

## Химичен състав на халкопирита от Маданския руден район

*Анелия Радулова*

Radulova, A. S. 1996. Chemical composition of chalcopyrite from the Madan ore district. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 31, 41—49

The study is based on 218 microprobe analyses and semiquantitative spectral analyses of chalcopyrites from 25 deposits, including specimens of different mineral associations.

Microprobe analyses within the limits of one chalcopyrite grain, one specimen, one deposit and the whole ore district show a non-stoichiometry of the chemical composition, expressed in the ratios  $Cu/Fe < 1$  and  $(Cu+Fe)/S > 1$ . The variation of the non-stoichiometry is in the same range. As a result of the statistics a massif of 185 analyses was formed, being representative for most of the deposits. The average composition of chalcopyrite is (at. %): Cu  $25,01 \pm 0,23$ , Fe  $25,31 \pm 0,06$ , S  $49,69 \pm 0,16$ ;  $Cu/Fe = 0,988$  and  $(Cu+Fe)/S = 1,013$ . The excess of metals, especially of Fe, is characteristic for the mineral of the region.

The chalcopyrite composition varies from the first to the third generation. The trend is towards an increase of Fe, simultaneously with a less pronounced decrease of Cu.

The trace elements established in the chalcopyrite are: Ag, Co, Cd, Pb, Zn, Mo, Mn, Ni, In, Ge, As, Sb, Sn, Be, B, Ga. Mo replaces Cu in the structure and is considered as specifically connected with this mineral. A part of Ag, Sn, As and Zn probably also occur in the form of isomorphous trace elements. The presence of the other elements is explained with mineral inclusions.

*Key words:* chalcopyrite, non-stoichiometry, trace elements.

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

*Ключови думи:* халкопирит, нестехиометрия, елементи-примеси

*Геологически институт, Българска академия на науките, 1113 София*

### Въведение

Публикуваните анализи на състава на халкопирита показват отклонения от стехиометрията, достигащи 2,4 ат. % (Lafitte, Maury, 1982). Вариациите са както в отношението  $Cu/Fe$ , така и в отношението метали/сяра. Новгорова (1972) съобщава за халкопирити от Южен Урал със серен дефицит, достигащ 11 % (!).

Възможностите за нестехиометрия на халкопирита се разглеждат от редица автори. Смята се, че халкопиритът губи сяра над  $200^{\circ}C$  (Dopova, Reichenbaum, 1958, цитирано по Шуй, 1979), като интензивността на про-

цеса зависи от парното налягане и вероятно от условията на образуване. Количеството отделена сяра обаче е твърде малко — при около 550°C то е все още значително под 1 % (H a b a s h i, 1986). Високотемпературната кубична фаза на халкопирита се характеризира с излишък на метали (C a b r i, 1973; B a r t o n, 1973).

Изследванията на K u l l e r u d, D o n n a y (1971) на размерите на клетки от обеднени на сяра синтетични образци показват, че интерстициалните атоми на металите преобладават над серните ваканции. При изучаване на електропроводимостта на съединения от типа I—III—VI (рокезит  $\text{CuInS}_2$ , галит  $\text{CuGaS}_2$ ) тяхното поведение се определя именно от този излишък (T e l l e t a l., 1971 — по Ш у й, 1973). Халкопиритът се характеризира с електропроводимост p-тип, което е обусловено от излишъка на метал.

Близките до халкопирита минерали талнахит  $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$  и мойхукит  $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$  са със сходни структури. Значителната прилика позволява формулите им да се запишат съответно като  $8\text{CuFeS}_2 + \text{Cu}$  и  $8\text{CuFeS}_2 + \text{Cu} + \text{Fe}$ . „Деветите“ метални атоми заемат празните (в халкопирита) тетраедрични пространства (Б е л о в, 1976). Структурите на тези минерали могат да се определят като „производни чрез внедряване“ на халкопиритовата (В о г а н, К р е й г, 1981).

Възможността в свободните интерстиции на халкопиритовата структура да се заселват допълнителни метални атоми дава известно основание нестехиометричните отношения метали/сяра да се обясняват по-скоро с колебание на металното съдържание, отколкото на сярата. Въпреки данните за загуба на сяра при нагряване на халкопирита, може да се предположи, че анионният скелет в кубична най-плътна опаковка е относително стабилен. Публикуваните в литературата кристалохимични формули на халкопирита са изчислявани на база  $\text{S}_2$ , независимо от стойността на количествените анализи. Така H a l l, S t e w a r t (1973) за халкопирит със състав (в ат. %): Cu — 25,10, Fe — 25,27, S — 49,63, дават формула  $\text{Cu}_{1,01(1)}\text{Fe}_{1,02(1)}\text{S}_2$ . M a s L e a n e t a l. (1972) при изследване на продуктите на разпад вследствие нагряване на халкопирит изчисляват кристалохимични формули, в които сярата е винаги с коефициент 2, дори при съдържания от количествени анализи (в ат. %): 49,25, 49,21, 49,41. По същия начин са представени и кристалохимичните формули на халкопирити в изследванията на J a n s e n, S i e m e s (1993), въпреки че техните експерименти са провеждани при 400—450°C, температура, при която би трябвало да се очаква недостиг на сяра.

Очевидно въпросите на стехиометрията на халкопирита не са решени докрай. Все пак, изложените съображения и данни, както и фактът, че температурата на отлагане на сулфидните руди в Маданските находища не надвишава 350°C, дават основание при обработката на количествените анализи на халкопирити да се приеме за константа съдържанието на сяра.

Данните за химичния състав на халкопирита от Маданския руден район в литературата са оскъдни. Публикувани са отделни анализи от Градище и Страшимир (Д и м и т р о в, 1963, 1971; Б о н е в, 1974, 1977), като само част от тях са микросондови. Все пак, макар и малко на брой, те очертават някои проблеми, очевидно характерни за този минерал — вариациите на отношенията метал/метал и метали/сяра са указание за нестехиометрия.

По данни от литературата елементите-примеси в халкопирита от Маданския руден район са: As, Ni, Ag, Sb, Ti, Co, Cd, Au, Pb, Zn, Mo, Mn, In, Ge, Sn (Б о г д а н о в, 1960; К и р о в, М и н ч е в а - С т е ф а н о в а, 1962; М и н ч е в а -

Стефанова, Горова, 1965; Димитров, 1963; Герзиев, 1963; Кольковски и др., 1978). Последните три елемента са открити само в единични проби в находищата по разлома Голям Палас — Рибница (Кольковски и др., 1981).

Задачата на предлаганата работа е систематично изследване на основните елементи и примесите в халкопирита от Маданските находища, с цел да се установи има ли нестехиометрия в химичния състав и да се потърсят закономерностите в разпределението на елементите в различни мащаби — в рамките на отделно халкопиритово зърно, по генерации, находища, групи находища в района.

## Материали и методика

Основният химичен състав е изследван в 37 образца от 25 находища (табл. 1). Навсякъде, където бе възможно, са анализирани халкопирити от различни дълбочини и парагенези от едно и също находище. Всеки образец е анализиран най-малко в четири точки.

Анализите са направени на микросондов апарат „САМЕСА: 8,0—3,1“ със система WDS при работни параметри: ускоряващо напрежение 15,0 kV, ток  $\approx 20$  nA, времетраене на точковия анализ — 100 s (Лаборатория за рентгенови микроанализи, Лозански университет). Като стандарт е използван синтетичен халкопирит със състав (тегл. %): Cu 34,62, Fe 30,42, S 34,65 ( $\Sigma = 99,69$ ).

Таблица 1

Химичен състав (главни елементи) на халкопирита от Маданския руден район (ат.%)

Table 1

Chemical composition (main elements) of the chalcopyrite from the Madan ore district (at.%)

Находище	Анализ	Образци	Cu	$\sigma$	Fe	$\sigma$	S	$\sigma$	Cu/Fe	Met/S
Голям Палас	14	2	25,17	0,13	25,23	0,13	49,58	0,01	1,006	1,017
Димов дол	14	2	25,28	0,16	25,23	0,13	49,58	0,08	0,993	1,017
Дрянков дол	6	1	24,86	0,10	25,42	0,13	49,65	0,11	0,971	1,014
Изворите	8	2	24,85	0,19	25,37	0,11	49,66	0,09	0,975	1,014
Рибница	10	2	24,97	0,24	25,03	0,28	49,81	0,16	0,996	1,008
Мързян	19	3	24,97	0,22	25,42	0,13	49,72	0,12	0,986	1,011
Върба	5	1	24,90	0,06	25,35	0,08	49,73	0,06	0,984	1,011
Батанци	7	1	24,81	0,12	25,26	0,09	49,86	0,16	0,988	1,006
Крушев дол	11	2	24,88	0,22	25,27	0,08	49,98	0,23	0,978	1,001
Стратиев камък	19	2	24,83	0,28	25,24	0,21	49,84	0,23	0,994	1,007
Шумачевски дол	5	1	24,92	0,19	25,48	0,06	49,56	0,18	0,980	1,018
Могилата	12	2	24,86	0,15	25,25	0,11	50,00	0,18	0,978	1,003
Осиково	6	1	24,83	0,15	25,47	0,08	49,68	0,03	0,970	1,013
Караалиев дол	7	1	24,74	0,12	25,31	0,07	49,89	0,02	0,979	1,005
Южна Петровица	12	2	25,12	0,07	25,00	0,13	50,09	0,47	1,000	0,996
Ерма	7	1	24,84	0,08	25,44	0,07	49,69	0,16	0,978	1,011
Бориева	5	1	24,59	0,32	25,41	0,13	49,99	0,50	0,970	1,001
Градище	15	3	24,93	0,21	25,20	0,22	49,75	0,08	0,983	1,010
Гюдюрска	11	2	24,96	0,23	25,24	0,16	49,92	0,23	0,985	1,003
Печинско	6	1	25,12	0,06	25,23	0,12	49,59	0,06	0,995	1,017
Страшимир	5	1	25,11	0,16	25,18	0,11	49,78	0,05	0,994	1,009
Лайков чукар	5	1	25,00	0,09	25,04	0,19	50,01	0,21	0,996	1,000
Крив габър	5	1	24,92	0,07	25,35	0,11	49,68	0,10	0,976	1,013
Юрукови колиби	4	1	24,86	0,11	25,37	0,08	49,82	0,01	0,976	1,008

Постигната е точност 0,1 % за всеки от елементите чрез предварително набирание на импулси от еталона в продължение на 20 s едновременно за трите елемента и последваща статистическа обработка и корекции. Възможностите на апаратурата позволиха едновременна работа с четири детектора (поради честото присъствие на сфалеритови включения винаги е мерено и съдържанието на цинк). При наличие на цинк анализите са преизчислявани след изваждане на съответното количество ZnS.

Броят анализи — 218, позволи прилагането на статистически методи, които включват: критерий на Фишер за сравняване на стандартните отклонения по формулата:  $F = s_1^2/s_2^2$ ; критерий на Стюdent за сравняване на средни стойности по формулата:  $|t| = |x - y| / \sqrt{\sigma_n^2 + \sigma_y^2}$  и  $\tau$ -критерий за принадлежност към група. Статистическата обработка е направена с помощта на програма EXCEL 5,0. Нивото на значимост на получените резултати е  $\alpha = 0,05$ . За повишаване точността са изключени анализи със сума под 98,00 и над 102,00 %.

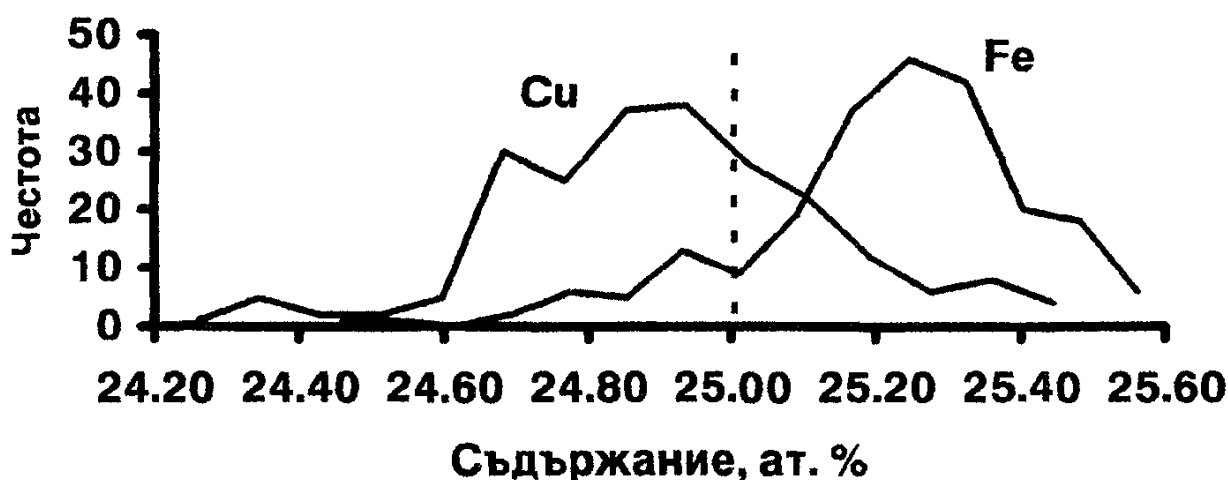
Елементите-примеси са изследвани с полуколичествен спектрален анализ в Геологическия институт, БАН (аналитик Емилия Цоловска).

## Резултати

### Главни елементи

Анализите в рамките на изолирано халкопиритово зърно, отделен образец, едно находище и района като цяло показват нестехиометрия на химичния състав, изразяваща се в отношения  $Cu/Fe < 1$  и  $(Cu + Fe) > 1$  (табл. 1). Вариациите на нестехиометричните отношения са в едни и същи граници в рамките на отделни кристали, по типове рудни тела — жилни и метасоматични, по групи находища.

За да се направи сравнение по находища бе извършена статистическа обработка с цел проверяване на принадлежността към група и установяване на статистически значимите разлики. В резултат се оформи масив от 185 анализа, обхващащ по-голямата част от находищата на Маданския руден район. Със-



Фиг. 1. Разпределение на съдържанието на Cu и Fe в халкопирита от Маданския руден район  
Fig. 1. Distribution of Cu and Fe content in the chalcopyrite from the Madan ore district

Таблица 2

Статистически данни за химичния състав на халкопирита по генерации

Table 2

Statistics data for the chemical composition of chalcopyrite in the generations

	I генерация			II генерация			III генерация		
	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S
Стойност, x	24,94	25,17	49,89	24,97	25,27	49,76	24,85	25,30	49,83
Стандартна грешка, s	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
Медиана, med	24,95	25,19	49,91	24,95	25,30	49,74	24,82	25,34	49,82
Стандартно отклонение, $\sigma$	0,18	0,18	0,18	0,24	0,20	0,24	0,12	0,11	0,13
Вариация, v	0,03	0,03	0,03	0,06	0,04	0,06	0,02	0,01	0,02
Ранг, range	0,91	0,83	0,93	1,27	1,18	1,49	0,39	0,43	0,45
Минимум, min	24,56	24,70	49,33	24,26	24,46	49,13	24,71	25,07	49,63
Максимум, max	25,47	25,53	50,26	25,53	25,64	50,62	25,10	25,50	50,08
Сума, $\Sigma$	947,86	956,35	1895,77	4344,30	4396,38	8659,08	447,26	455,35	896,98
Брой, n	33,00	33,00	33,00	174,00	174,00	174,00	18,00	18,00	18,00
	Cu/Fe	0,991		Cu/Fe	0,988		Cu/Fe	0,982	
	Met./S	1,004		Met./S	1,009		Met./S	1,006	

тавът на халкопирита има средни стойности по елементи (в ат. %): Cu  $25,01 \pm 0,23$ , Fe  $25,31 \pm 0,06$ , S  $49,69 \pm 0,16$ .

От графиката на разпределението на медта и желязото (фиг. 1) ясно се виждат отместванията на кривите съответно вляво и вдясно от стехиометричното съдържание (25,00 ат. %). Отношението Cu/Fe=0,988, а (Cu+Fe)/S = 1,013. Следователно, като цяло халкопиритът се характеризира с излишък на метали и известно отклонение от стехиометрията на отношението метал/метал.

Статистически различаващи се са следните находища:

— по Cu — Бориева. Съдържанието на мед в халкопирита е по-ниско —  $24,59 \% \pm 0,53$ , със статистическа значимост.

— по Fe — Градище. Съдържанието на желязо —  $25,20 \%$  — е близо до средното, но данните се отличават по критерия на Фишер за средните квадратични отклонения.

— по Cu и Fe — Стратиев камък и Печинско. Съдържанието на мед и желязо в халкопирита от Стратиев камък са статистически различни по критерия на Фишер, въпреки че съдържанията са близки по стойност до средните за района ( $24,83 \%$  за медта и  $25,24 \%$  за желязото). Халкопиритът от Печинско се характеризира с повишено съдържание на медта ( $25,12 \%$ ).

Анализите бяха групирани по генерации с цел да се провери има ли закономерности в разпределението на основните елементи на минерала в зависимост от еволюцията на рудообразователния процес (табл. 2). Въпреки че при средните стойности няма статистическа разлика, стандартните отклонения за трите групи се отличават и това дава основание да се приеме, че се обособяват три съвкупности.

Очертава се тенденция на увеличаване съдържанието на желязо и намаляване на медта от ранната към късната генерация. Намаляването на медта в състава на халкопирита протича успоредно на количественото му участие в рудните парагенези — то е най-голямо в халкопирит-галенитовата (халкопирит I), по-малко в галенит-сфалеритовата (халкопирит II) и много малко в късната кварц-карбонатна парагенеза (халкопирит III).

С изключение на посочената тенденция, закономерност в разпределението на установената нехомогенност на халкопиритовите състави в отделните кристали, находища, типове рудни тела и района като цяло, не бе установена.

### *Елементи-примеси в халкопирита*

Определянето на положението на елементите-примеси обикновено е трудно, но е възможно, ако се отчитат следните фактори: кристалохимията на кристала-приемник; експерименталните изследвания на разтворимостта на елементите в минерала-приемник; наличието или отсъствието на минерали, съдържащи големи концентрации от съответните елементи в рудите; вариации в нивото на елементите между и в образците. От определящо значение е и аналитичният метод. При обработката на данните от използвания полуколичествен спектрален анализ е взета предвид голямата вероятност от присъствие на включения от други минерали.

В халкопирити от Маданските находища бяха установени: Ag, Co, Cd, Pb, Zn, Mo, Mn, Ni, In, Ge, As, Sb, Sn, Be, Bi, V, Ga (фиг. 2).

Наличието на големи количества (най-често  $>1\%$ ) Pb и Zn се обяснява с включения от галенит и сфалерит. Не се изключва част от Zn да е изоморфен примес, заместващ Fe. Експериментално е доказано, че халкопиритът може да разтваря до 0,6 ат. % (2000 ppm) Zn при  $300^\circ\text{C}$  (Kojima, Sugaki, 1985). Вероятно на сфалерита се дължат Mn, Cd, Co, In, Ga, Ge, Sn, As, Sb, Bi, които са негови елементи-примеси — или от присъствието на микроскопични изоструктурни минерални фази, или включени изоморфно (Минчева-Стефанова, 1974). Възможно е някои от тези елементи — In, Sn да са включени изоморфно и в структурата на халкопирита на мястото на Fe (Huston et al., 1995), но In се открива само в една проба от Голям Палас.

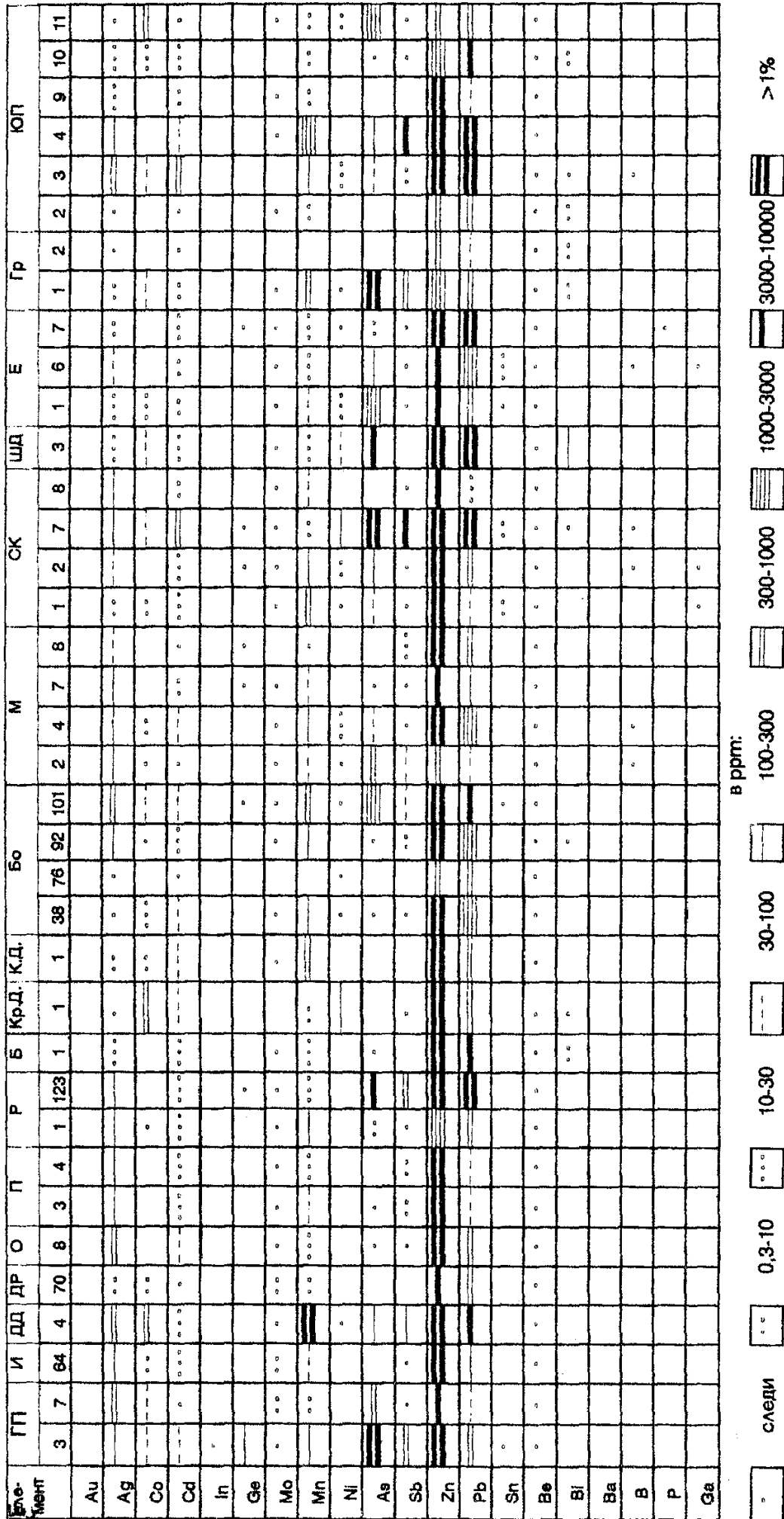
Част от мангана може да идва и от карбонатни минерали, а той е и типоморфен за провинцията. Ga се открива в Стратиев камък и Ерма, а Ge — в Голям Палас, Рибница, Бориева, Мързян, Стратиев камък и Ерма. Количеството и на двата елемента е следи, с изключение на това на Ge в Голям Палас ( $n \times 10^2$ ).

Бисмутът показва малко по-високи съдържания — от  $n \times 10^0$  до  $n \times 10^2$  ppm. Характерен е за Бориева, Градище, Южна Петровица и Шумачевски дол, където количеството му е най-голямо.

Молибден се установява като следи в халкопирита от всички находища, освен в Крушев дол. Най-вероятно той замества изоморфно медта в структурата.

Богданов (1960) посочва, че Ni е характерен за I генерация халкопирит, но според настоящото изследване той присъства в много от образците от халкопирит II, а също и III (Крушев дол). С изключение на една проба от Димов дол (следи), Ni се установява предимно в находищата от югоизточната част на Маданския руден район (табл. 3), като най-високите съдържания —  $n \times 10^1$  до  $n \times 10^2$  ppm са от Крушев дол, Стратиев камък, Шумачевски дол.

Среброто е характерно за халкопирита от всички находища в количества от следи до  $n \times 100$  ppm. Възможно е част от него да идва с включения от сребро, съдържащи тетраедрит и тенантит или от сфалерит, а останалото да е изоморфен примес на мястото на Cu, тъй като не са намерени сребърни минерали. Тази възможност обаче не може да се изключи, имайки предвид редица-



Фиг. 2. Елементи-примеси в халкопирита от Маданските рудни находища: ГП — Голям Палас; И — Изворите; ДД — Димов дол; ДР — Дранов дол; О — Осиково; П — Печинско; Р — Рибница; Б — Батанци; К. Д. — Крушев дол; Кр. Д. — Кралев дол; Бо — Бориева; М — Мъзрян; СК — Стратиев камък; ШД — Шумачевски дол; Е — Ерма; Гр — Градище; ЮП — Южна Петровица

Fig. 2. Trace elements in the chalcopyrite from the Madan ore deposits

та редки минерали на среброто, открити в халкопирита от Ардинските находища, независимо от някои различия в характеристиката на рудите там, в сравнение с Маданския район (Б о н е в и др., 1990).

Примесите от As и Sb, освен на сфалерита, се дължат и на включения от тетраедрит и тенантит. Завишените съдържания на As в някои проби (Градище, Стратиев камък) — над 1 %, вероятно са свързани с присъствието на арсенопирит, но е възможно елементът да замества тривалентното Fe в решетката.

Специфично свързани с халкопирита са Se, Ag, In, Sn, Zn (H u s t o n et al., 1995). В изследваните находища In е установен само в една проба и не може да се приеме, че е изоморфен примес. Mo, откриващ се повсеместно в халкопирита от Маданските находища, е включен изоморфно в решетката му. Същото може да се предположи и за част от Ag, Sn, As и Zn.

Прави впечатление значително по-малкият брой елементи в сравнение със сфалерита. Освен това, практически всички елементи, включени в халкопирита са в минимални количества — от следи до няколко ppm, докато в сфалерита съдържанието на някои елементи достига до няколко процента. Както е известно, двата минерала се характеризират с голяма структурна близост и би трябвало приемането на чужди елементи в структурите им да е съпоставимо. Вероятното обяснение е свързано с включването в сфалерита не толкова на елементи-примеси, колкото на изоструктурни с него минерали (М и н ч е в а - С т е ф а н о в а, 1974).

## Изводи

От изложените резултати могат да се направят следните заключения:

1. Халкопиритът от Маданския руден район е със състав, отличаващ се с известен излишък на метали, най-вече на желязо. Средните съдържания на Cu, Fe и S са, съответно (в ат. %):  $25,01 \pm 0,23$ ,  $25,31 \pm 0,06$ ,  $49,69 \pm 0,16$ .

2. Съставите варират в еднакви граници в рамките на едно и също зърно, едно находище, морфогенетични типове рудни тела. По-голямата част от пробите (185 анализа от 20 находища) не се отличават статистически помежду си и оформят представителна за района група. Не се откриват закономерности в разпределението на нехомогенностите в състава. Потвърждават се изводите на L a f f i t e, M a u g y (1982).

3. Съставът на халкопирита в Маданския руден район показва изменения с времето — от I към III генерация, като тенденцията е към увеличаване количеството на желязото, успоредно с по-слабо изразено намаляване количеството на медта. Халкопиритът от II генерация има най-голямо отношение метали/сяра, което е характерно за района като цяло.

4. От установените в халкопирита от района елементи-примеси най-вероятно Mo е включен изоморфно в решетката на минерала. Той се открива като следи в почти всички образци (с изключение на тези от Крушев дол) и може да се приеме като специфично свързан с халкопирита. Възможно е част от Ag, Sn, As и Zn също да е под формата на изоморфни примеси. Присъствието на останалите елементи се обяснява с минерални включения.

Изследването е подкрепено от проект НЗ-434 на НФНИ.



## Литература

- Белов, Н. 1976. Очерки по структурной минералогии. Москва, Недра, 344 с.
- Богданов, Б. 1960. Разсеяни елементи в оловно-цинковите руди от Маданския руден район. Сп. БГД, 21, 1—27.
- Бонев, И. 1974. Скелетные включения сфалерита в халькопирите и их генезис. — В: Минерогенезис. С., БАН, 199—209.
- Бонев, И. К. 1977. Метасоматични пиритови сфероиди и порьозни агрегати в халкопирита. — Геохим., минерал. и петрол., 7, 35—46.
- Бонев, И. К., Х. Н. Нейков. 1990. Минерали на среброто, бисмута и телура от полиметалното находище Ардино. — Геохим., минерал. и петрол., 26, 3—19.
- Воган, Д., Д. Крейг. 1981. Химия сульфидных минералов. М., Мир, 576 с.
- Димитров, Д. 1963. Редки и разсеяни елементи в сульфидните руди на Маданските полиметаллически месторождения. — Труд. геол. Бълг., сер. геохим., минерал. и петрогр., 4, 137—148.
- Димитров, Д. 1971. Минералогия и геохимични особености на метасоматичните залежи в Маданското рудно поле. — Изв. Геол. инст., сер. рудни и нерудни пол. изк., 19-20, 49—63.
- Киров, Г., Й. Минчева-Стефанова. 1962. Минераложки и геохимични изследвания върху оловно-цинковото находище рудник Бориева, Маданско. — Труд. геол. Бълг., сер. геохим. и пол. изк., 3, 129—178.
- Кольковски, Б., Г. Ескенази, Д. Добрев. 1978. Минералогия и геохимия на находищата по разлома Сполука—Лайков чукар, Маданско. — Год. СУ, Геол.-геогр. фак., 69, № 1, 125—168.
- Кольковски, Б., К. Б. Богданов, Ср. Петров. 1981. Минералогия, геохимия и генетични особености на находищата по разлома Голям Палас — Рибница, Маданско рудно поле. — Год. СУ, Геол.-геогр. фак., 74, № 1, Геология, 97—139.
- Минчева-Стефанова, Й. 1974. Върху зоналността на сфалеритовите кристали. — В: Минерогенезис. С., БАН, 171—188.
- Минчева-Стефанова, Й., М. Горова. 1965. Минералогия и геохимия на оловно-цинковото находище Градище, Маданско. — Труд. геол. Бълг., сер. геохим., минерал. и петрогр., 5, 117—191.
- Новгородова, М. И. 1972. Типоморфные особенности халькопирита из меднокольчеданных месторождений Южного Урала и Северных Мугоджар. — В: Чухров, Ф. В. (ред.). Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., Недра, 92—100.
- Терзиев, Г. 1963. Минералогия на оловно-цинковите находища по разлома Димов дол—Голям Палас. — Труд. геол. Бълг., сер. геохим., минерал. и петрогр., 4, 93—124.
- Шуй, Р. Т. 1979. Полупроводниковые рудные минералы. Л., Недра, 178 с.
- Warton, P. V., Jr. 1973. Solid solutions in the system Cu-Fe-S. Part I: The Cu-S and CuFe-S joins. — Econ. Geol., 68, 455-465.
- Cabri, L. J. 1973. New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. — Econ. Geol., 68, 443-454.
- Nabashi, F. 1986. Chalcopyrite: Its Chemistry and Metallurgy. Toronto, McGraw-Hill, p. 134.
- Hall, S. R., J. M. Stewart. 1973. The crystal structure refinement of chalcopyrite,  $\text{CuFeS}_2$ . — Acta Cryst., B 29, 3, 579-585.
- Huston, D., S. Sie, G. Suter, D. Cooke, R. Both. 1995. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits: Part I. Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II. Selenium levels in pyrite: comparison with  $\delta^{34}\text{S}$  values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. — Econ. Geol., 90, No 5, 1167-1169.
- Jansen, E. M., H. Siemes. 1993. Phase reaction between chalcopyrite and pyrrhotite during axial compression experiments at 400°C and 450°C, 300 Mpa confining pressure and different strain rates. — N. Jb. Miner. Mh, 7, 325-336.
- Kullerud, G., G. Donnay. 1971. Chalcopyrite solid solution. — Carnegie Inst. Yearbook, 69, 306-309.
- Lafitte, M., R. Maury. 1982. Variations de stoechiométrie de chalcopyrites naturelles. — Bull. Mineral., 105, 57-61.
- MacLean, W. H., L. J. Cabri, J. E. Gill. 1972. Exsolution products in heated chalcopyrite. — Canad. J. Earth Sci., 9, 1305-1317.

Одобрена на 22.03.1996 г.

Accepted March 22, 1996