

Халкопиритови игловидни кристали от метасоматичните руди на находище Могилата, Мадански руден район

Иван Бонев, Анелия Радулова

Bonev, I. K., A. S. Radulova. 1998. Chalcopyrite needle-like crystals from the metasomatic ores of the Mogilata deposit, the Madan ore district. — *Geochem., Mineral., and Petrol.*, 33, 15-24

In the rhythmic-laminated and coarse cavernous galena-sphalerite ores of the Mogilata skarn-ore deposit extremely anisometric chalcopyrite crystals of needle-like morphology have been found. The needles reaching up to 3-4 cm long and 1-2 mm wide, have a cross or oblique orientation in relation to the sulphide layers, and show a trend to radial disposition in the separate needle groups.

The following morphological types of needle-like crystals have been found: (1) Needles elongated along the pseudotrifold polar [221] axes. They represent specific trillings with three {102} twin planes gathered in the longitudinal central axes of the needles, and are bounded by six heavily striated pseudorhombododecahedral {102} faces and steep or cross tetrahedral {112}±{-112} faces. (2) Needles elongated along the fourfold [001] axes consisting of pseudooctahedral {112} + {-112} small crystals in parallel position. (3) Needles along [001] bounded by four {102} side faces of pseudotetragonal habit and tetrahedral {112}±{-112} terminals. (4) Rare larger [221] elongated prismatic crystals of hexagonal outlines.

It has been assumed that the needles inherited the radial structure of primary radiate manganoan pyroxene skarns and formed in several stages: (1) Replacement of skarns by manganoan amphiboles and manganocalcite and formation of single crystal whiskers in radial pores of capillary width formed during the process. (2) Deposition of rhythmic or cavernous galena-sphalerite ores. (3) Dissolution of the interlayer carbonates. (4) Overgrowing in free space the existing nuclei, both isometric and needle-like, the latter transformed to elongated thicker chalcopyrite needles-trillings. (5) A final partial overgrowing of needles by late very fine-grained chalcopyrite.

Key words: chalcopyrite, crystal morphology, needle-like crystals, Madan ore district.

Address: Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia; e-mail: bonev@geology.acad.bg

Ключови думи: халкопирит, кристална морфология, игловидни кристали, Мадански руден район.

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

Увод

Тетрагоналната кристална структура на халкопирита, както е известно (Hall, Stewart, 1973), е производна от сфалеритовата и се базира на кубична най-плътна опаковка на серните атоми и подредено заселване на 1/2 от тетраедричните празнини с Cu и Fe катиони. При удвоена по *c* елементарна клетка (*a* 5,289 и *c* 10,423 Å) и осно отношение *c/2a* 0,985, много близко до 1, структурата за-

пазва псевдоизометричния си характер (Kostov, 1977). Понижаването на структурната симетрия води до трансформиране на сфалеритовите РВС-вериги от силни връзки [110] в две групи такива вериги при халкопирита: [110] и [021], с различаващо се катионно подреждане, но с близки метрични отношения. Морфологията и хабитусите на халкопиритовите кристали, определени от тези структурни особености, са също изометрични. Характерно проявено е и миметично срастване по равнини {102}, повишаващо външната симетрия на кристалните срастъци до псевдокубична. Както беше показано за оловно-цинковите находища от Маданския руден район (Радулова, Бонев, 1993), халкопиритовите кристали действително нормално се характеризират с изометрична морфология, в която двойниците на срастване по {102} играят важна роля. Срастванията по {112}, аналогични на сфалеритовите по {111}, имат доста по-ограничено проявление.

В литературата се срещат някои данни за халкопиритови кристали с анизометрично развитие. Така в обзора на старата литература Hintze (1904) съобщава за тънки игловидни кристали, удължени по трите ръба на тетраедъра, т.е. по [110], образуващи сложна триъгълна решетка. Удължени по [110] кристали с копиевидна връхна част установява и Sunagawa (1970) за японски находища.

ТАБЛИЦА I

1. Дребнозърнеста порьозна ритмично-слоеста сфалерит-галенитова руда с финоиглест халкопирит (предимно вляво)
2. Грубозърнеста сфалерит-галенитова руда със снопчета от едри халкопиритови игловидни кристали с коса щриховка. Национален музей „Земята и хората“, образец No 21548
3. Едрозърнеста порьозна ритмично-ивичеста руда с единични халкопиритови игловидни кристали, пресичащи косо слоевете със сфалерит-галенитов състав. Нерудни минерали: изобилен финоиглест кварц (особено долу-ляво) и едрокристален калцит (горе)
4. Извита игловидна халкопиритова игла, съставена от обособени паралелни псевдооктаедрични ($p \approx -p$) кристалчета, постепенно променяща посоката си от [001] към [221]. SEM

PLATE I

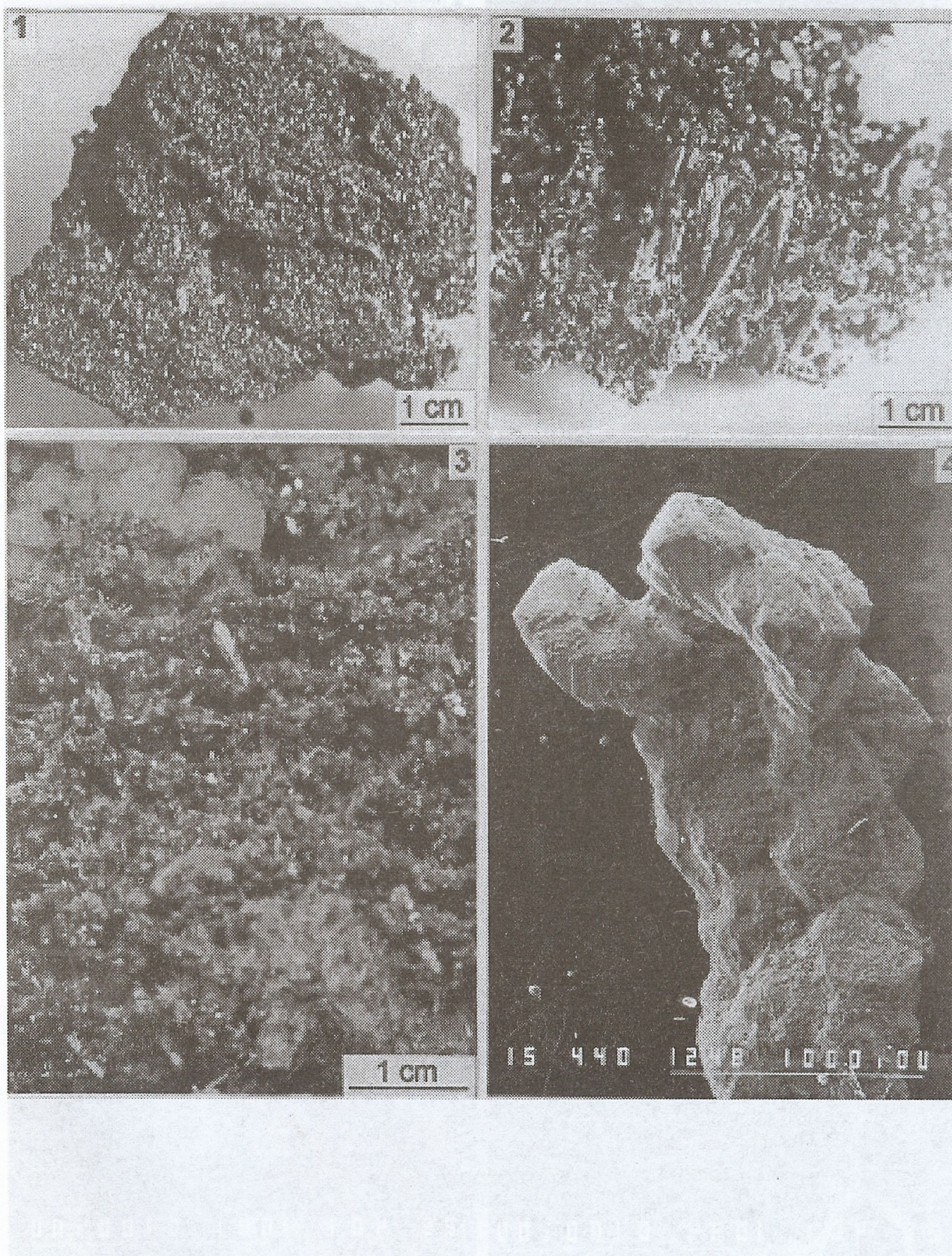
1. Fine-grained porous rhythmic-laminated sphalerite-galena ore with thin needle-like chalcopyrite (mostly on the left side)
2. Coarse-grained sphalerite-galena ore with bundles of large, cross-striated, needle-like chalcopyrite crystals. National Museum "Earth and Man", hand specimen No 21548
3. Coarse-grained rhythmic-banded sphalerite-galena ore with single oblique needle-like chalcopyrite crystals cross-cutting the sulphide layers
4. An arched chalcopyrite needle composed of small parallel pseudo-octahedral ($p \approx -p$) crystals with direction changing from [001] to [221]. SEM

ТАБЛИЦА II

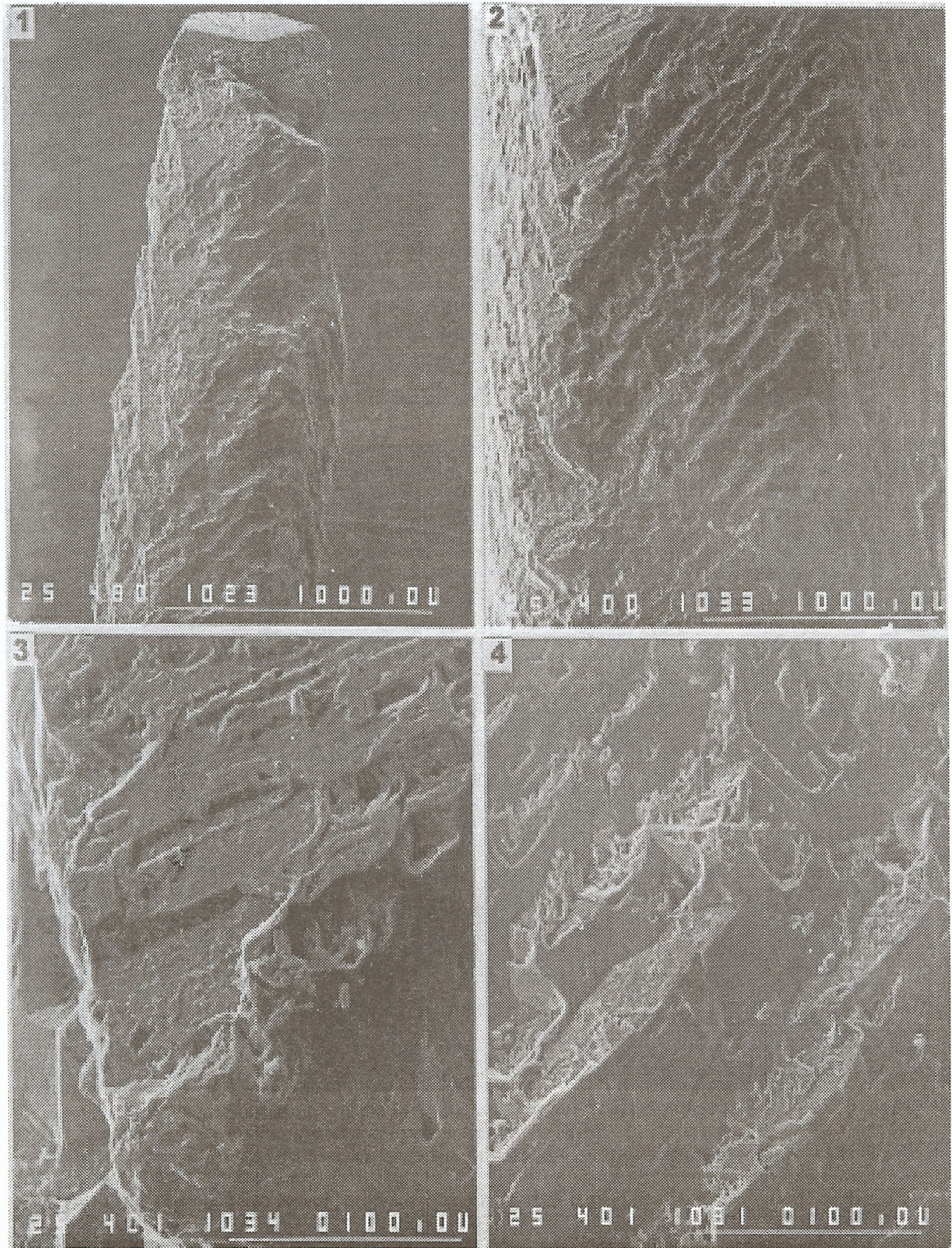
1. Типичен игловиден халкопиритов кристал, удължен по псевдотройната [221] ос. Връхната му част е блокирана от ромбоедричен калцитов кристал. SEM
2. Околна повърхност на игловиден кристал, остенена от стъпаловидни бипирамидални $e\{102\}$ и наклонени $p\{111\}$ стени
- 3, 4. Детайли от огрубена повърхност на стените $e\{102\}$ и $p\{111\}$

PLATE II

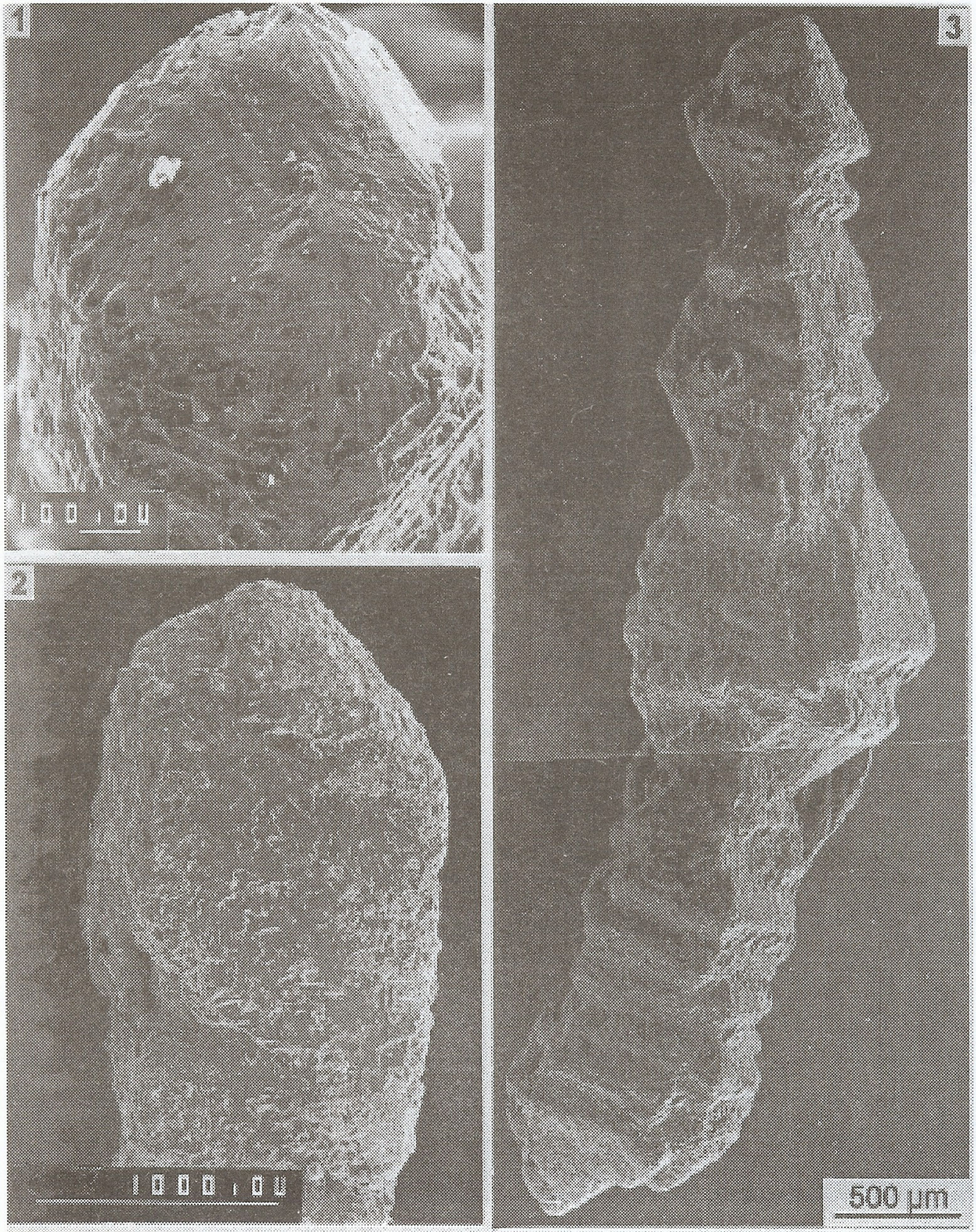
1. A typical needle-like chalcopyrite crystal with elongation along the pseudothreefold [221] axis. Its apex is blocked by a rhombohedral calcite crystal. SEM
2. The side surface of a needle-like crystal bounded by stepped bipyramidal $e\{102\}$ and oblique $p\{111\}$ faces
- 3, 4. Details of the rough surface of $e\{102\}$ and $p\{111\}$ faces



Иван Бонев, Анелия Радулова — Халкопиритови игловидни кристали...



1. A typical needle-like chalcocyanite crystal with elongation along the pseudohexagonal $\{110\}$ face. The crystal is twinned by a rhombohedral calcite crystal. SEM.
 2. The side surface of the crystal. SEM.
 3, 4. Details of the rough surface of the crystal. SEM.



1. A radial group of three large prismatic chalcopyrite crystals elongated along (111) with (110) cleavage on the side faces.
 2. Calcite-sulphide pseudomorph after a pyroxene skarn showing its radial fibrous structure. Thin specimen.
 3 and 4. Fibrous structure of an amphibole-sulphate aggregate pseudomorphously replacing skarn pyroxene and inheriting its original radial fibrous structure. Microscopic images are made in transmitted light (1-2) and in back-scattered electron mode, respectively. Black — sphalerite.



В находище Градище от Маданския руден район ние установихме халкопиритови вискери, удължени по [111], както и срастъчни игли по [110] (Bonev, Radulova, 1991; Радулова, Бонев, 1993).

В последните години, сред поръозните и кавернозни сулфидни метасоматични руди на находище Могилата, също от Маданския район, бяха наблюдавани и групи от своеобразни игловидни кристали на халкопирит, достигащи на дължина до 3–4 cm при дебелина до 1–2 mm, вече отбелязани от нас (Радулова, Бонев, 1993). Цел на настоящата статия е морфоложкото характеризиране на тези екстремно анизометрични кристали и обсъждането на особенния механизъм на образуването им.

Геоложка обстановка и характеристика на образците

Хидротермалните метасоматични рудни залежи в двете съседни еднотипни находища Могилата и Осиково са формирани в т. нар. трети мраморен хоризонт на метаморфния гнайсов комплекс, като основната им вместила среда са скарновите тела от манганови клинопироксени, развити около рудоносните разломни структури. Орудяванията са формирани при взаимодействието на киселите рудообразуващи разтвори с алкалната среда на скарните, съчета-

ТАБЛИЦА III

1. Напречна терминална $p\{111\}$ стена на игловиден [221] кристал с шевове, очертаващи тройниковия срастъчен строеж. SEM
2. Халкопиритова игла по [221], съставена от псевдооктаедрични субиндивиди (виж фиг. 1b)
3. Призматичен [001] кристал, остенен от четири околни $e\{102\}$ стени и от две терминални нееднакви двойки тетраедрични стени (виж фиг. 1c)

ПЛАТЕ III

1. The cross terminal $p\{111\}$ face of a [221] needle-like crystal with sutures tracing the trilling structure. SEM
2. A [221] chalcopyrite needle composed of pseudooctahedral ($p \approx -p$) subindividuum (see Fig. 1b)
3. A prismatic [001] crystal bounded by four $e\{102\}$ side faces and two pairs of non-equal tetrahedral terminal faces (see Fig. 1c)

ТАБЛИЦА IV

1. Радиална група от три големи призматични халкопиритови кристала, удължени по [221], с косо штриховани околни стени
2. Калцитно-сулфидна псевдоморфоza по скарнов пироксенов агрегат, унаследяваща радиалнолъчестия му строеж
- 3 и 4 — Лъчест строеж на амфибол-калцитов агрегат, псевдоморфозиращ скарнов клинопироксен и унаследяващ първичния му радиален строеж — микроскопски изображения, съответно в проходяща светлина ($// N$) и при катодна луминесценция. Черно — сфалерит

ПЛАТЕ IV

1. A radial group of three large prismatic chalcopyrite crystals elongated along [221] with oblique striation on the side faces
2. Calcite-sulphide pseudomorph after a pyroxene skarn inheriting its radial-fibrous structure. Hand specimen
- 3 and 4. Fibrous structure of an amphibole-calcite aggregate pseudomorphly replacing skarn pyroxene and inheriting its original radial-fibrous structure. Microscopic images are made in transmitted light ($// N$) and under cathode luminescence, respectively. Black — sphalerite

вайки кристализацията в твърда среда и в открито пространство, при значителния обем на вторично възникнали отворени пори и празнини (Bonev, 1984). Разнообразните и специфични текстури отразяват условията на кристалния растеж.

В скарново-рудните залежи на Могилата игловидният халкопирит се наблюдава заедно със сфалерит, галенит, кварц и карбонатни минерали, в две характерни обстановки: в ритмично ивичести и в грубо кавернозни богати сулфидни руди.

1) Ритмично-ивичестите метасоматични руди от находището са формирани от тънки субпаралелни тъмни, сулфидни ивици, алтерниращи с бели кварцови или карбонатни ивици, или със съответни празнини. Дебелината на ивиците и разстоянията между тях са от порядъка на mm (например 1—2 или 4—5 mm) и в определен участък са постоянни. В съседни области те понякога изменят мащаба си или преминават в масивни руди. Халкопиритовите игли се срещат в ритмично-ивичестите руди с порьозна текстура (табл. I, 1—3), но само в отделни участъци на рудните залежи.

Сфалеритът в тези руди е преобладаващ минерал, представен от дребни, до 1—3 милиметрови кристалчета с тъмнокафяв цвят. Обликът им е тетраедричен, с развити предимно позитивен $p\{111\}$ и неголям негативен тетраедър $-p\{-111\}$, $d\{110\}$, $n\{211\}$ $z\{101\}$, и $a\{100\}$. Галенитът е в кубични кристали с много малки октаедрични стени и на места със скелетно развитие.

Халкопиритовите иглести кристали са разположени напречно или косо на слоевете в ивичестите руди, понякога преминавайки през два или три слоя (табл. I, 3). Те имат обща насоченост, но не са паралелни помежду си. В отделни групи от по няколко игли се забелязва тенденция към радиално разположение по отношение на общ център (табл. I, 2—3). Едновременно с иглите се срещат и единични изометрични кристали на халкопирита. Понякога върху сулфидните кристалчета, включително и върху халкопирита, нараства финоиглест кварц.

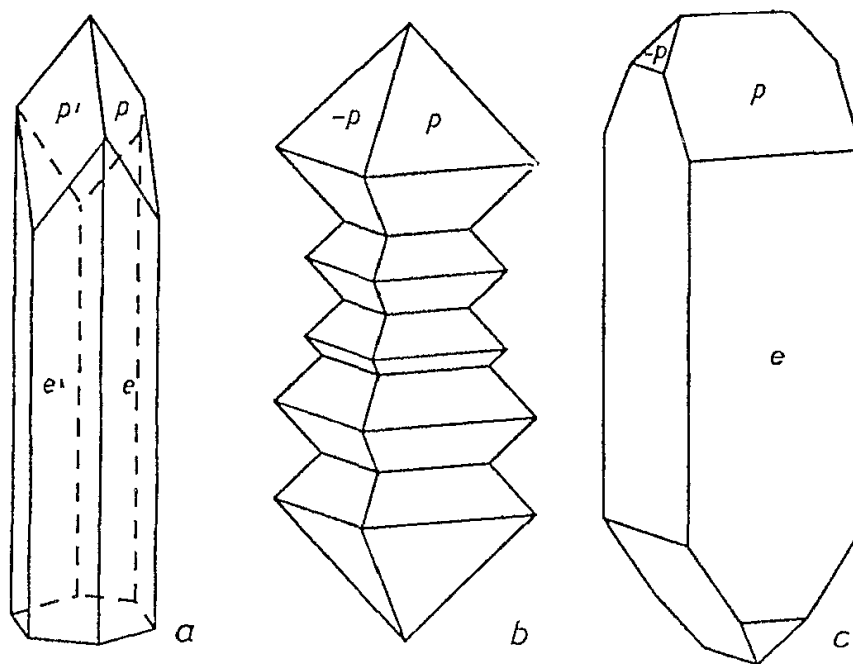
2) Кавернозните образци, в които също понякога се наблюдават халкопиритови иглести кристали имат своеобразен концентрично-слоест строеж. Съставени са предимно от дребнозърнести кварцови или карбонатни (предимно доломитови) слоеве с полусферична форма и с празнини между тях. В съседните участъци ориентацията им не е еднаква. Върху кварцовите кори на места нарастват малки сулфидни кристалчета. Халкопиритовите игли също образуват радиални групи. В тези образци понякога се срещат и аметистови тънкопризматични кристали.

Морфология на халкопиритовите кристали

Игловидните халкопиритови кристали се отнасят към няколко морфоложки типа, като най-често са удължени по $[221]$, по-рядко — по $[001]$.

1) Удължени по псевдотройната ос на халкопирита $[221]$ са най-често срещаните игловидни кристали (фиг. 1а, табл. II). Върхните им окончания са оформени от стръмни тетраедрични стени $p\{112\}$, понякога отъпени от малки $m\{110\}$. Напречното сечение е шестоъгълно. Околните им стени са представени от тетрагонална бипирамида $e\{102\}$ (псевдоромбододекаедър), с интензивна коса шриховка от диагоналното им пресичане с многократно повтарящи се наклонени тетраедрични стени (табл. II, 1—4).

Всички игли от този тип представляват сложни тройници по три $\{102\}$ плоскости, пресичащи се под ъгъл $\sim 120^\circ$ в централната ос на кристалния срес-



Фиг. 1. Три морфоложки типа игловидни халкопиритови кристали: а) удължен по $[221]$; б) удължен по $[001]$ и съставен от псевдооктаедри; в) удължен по $[001]$ с призматичен хабитус. Основни кристални форми са: $e\{102\}$, $p\{112\}$ и $-p\{-112\}$

Fig. 1. Three morphological types needle-like chalcopyrite crystals: a) elongated along $[221]$; b) elongated along $[001]$ and composed of small pseudo-octahedral crystals; c) elongated along $[001]$ with prismatic habit. The main crystal forms are: $e\{102\}$, $p\{112\}$ and $-p\{-112\}$

тък. На повърхността срастъчните шевове се проследяват надлъжно по три от ръбовете (или много близо до тях) по цялото протежение на иглата. Срастъчният строеж на анизотропния халкопирит се разкрива ясно и в полирани сечения на кристала в отражателен микроскоп.

Иглите са двустранно развити и не нарастват върху някаква повърхност. В края, обратен на острия връх, се наблюдава обикновено напречна триъгълна тетраедрична стена (112) с ясно очертаващи се срастъчни шевове, звездовидно събиращи се в центъра ѝ (табл. III, 1). Тази морфология подчертава полярния характер на псевдотройната ос $[221]$, аналог на полярната сфалеритова ос $[111]$, насочена към върха на катионните тетраедри. Миметичният характер на срастването имитира по-високата външна тройна симетрия по надлъжната ос на сфалеритовата игла.

При някои от халкопиритовите игли в косо отразена светлина се наблюдават и допълнителни двойникови области, развити само в отделни срастъчни секторни индивиди от сложния кристал. Върху околните стени те образуват косо ориентирани ламели под ъгъл спрямо оста и с шевове перпендикулярни на стената. Това са всъщност вторични $\{102\}$ срастъци, повърхностите на които образуват незначителен вдлъбнат ъгъл (от няколко минути) с основните повърхности. Техните двойникови шевове се проследяват ясно и по симетрично пресичащите се в тях косо ориентирани щрихи.

Ориентацията и двойниковият строеж на халкопиритовите игловидни кристали се доказват също гониометрично и рентгенографски. На лауеграмата ясно се фиксира тройно разцепване на рефлексите, които на прецесионната снимка обаче са слети в удължени общи рефлекси.

2) Удължени по четворната ос игловидни кристали с псевдооктаедрично остеняване се срещат значително по-рядко. Поради косата ориентация на сте-

ните на двата тетраедъра тези игли не могат да оформят призматична околна повърхност и игловидният кристал се развива като надлъжен паралелен срастък от повече или по-малко обособени псевдооктаедрични кристалчета (фиг. 1b, табл. I, 4, табл. III, 2). Понякога върховете на субиндивидите са отъпени от малки псевдокубични стени $a\{100\}$ и $c\{001\}$.

3) Удължени по четворната ос игловидни кристали, остенени от $\{102\}$, с квадратно или понякога правоъгълно сечение, се срещат също рядко. Върхната им част е оформена от косо разположени две малки стени на положителния тетраедър $\{112\}$, понякога и с още две по-малки стени на отрицателния тетраедър $\{-112\}$. Околните стени са набраздени напречно на удължението от комбинационна щриховка $\{102\}:\{112\}$. Понякога се наблюдават и надлъжни двойникови плоскости $\{102\}$, преминаващи по оста на тези кристали и разделящи ги на две почти равни части.

4) Още по-рядко се срещат и единични удължени кристали със значителни размери (дължина до 3—5 cm и ширина до 1—1,5 cm) с по-сложни форми. Такъв е например радиалният незакономерен срастък от три призматични удължени по $[221]$ кристала с вътрешен срастъчен строеж по $\{102\}$ (табл. IV, 1). Призматичната форма на някои от тези кристали е модифицирана в остро пирамидална, поради проявата на скаленоедъра $y\{136\}$.

Размер на кристалите

При сравнително изучаване на различните образци се установява интересна зависимост между едрината на халкопиритовите игли и кристалите на другите сулфиди. За изясняване на тези отношения беше използван статистическият подход: измерени бяха размерите на изометричните сфалеритови, галенитови и халкопиритови кристали, както и ширината и дължината на халкопиритовите игли. Резултатите от измерванията за два контрастни образца са представени графично на фиг. 2. Средните стойности за изометричните кристали на отделните минерали и за игловидния халкопирит са съпоставени в табл. 1, заедно с данните и за групата от много едри призматични халкопиритови кристали от находището (обр. 3), които изглежда имат същия генезис.

Т а б л и ц а 1

Среден размер на сулфидните кристали в mm

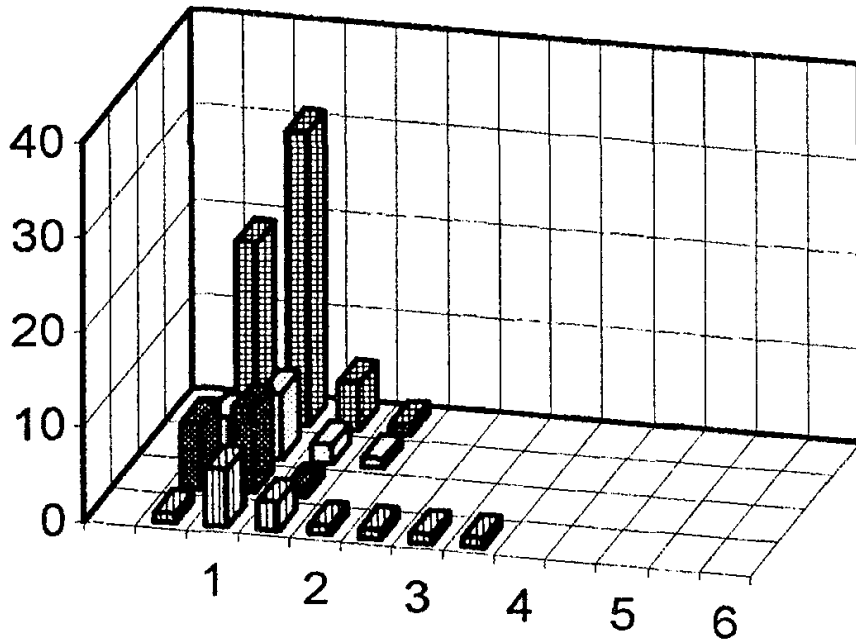
Table 1

Mean size of sulphide crystals in mm

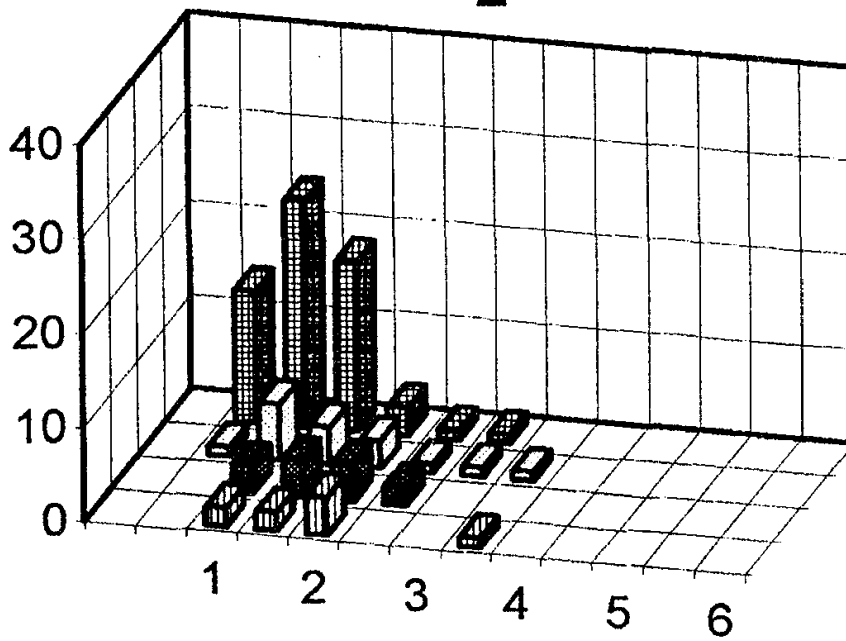
Минерал	Образец 1 финозърнест	Образец 2 грубозърнест	Образец 3 друза
Сфалерит	0,9(3)	1,0(4)	—
Галенит	1,0(3)	1,6(8)	—
Халкопирит:			
— изометричен	0,8(3)	1,8(5)	—
— игловиден			
ширина	1,3(6)	1,9(7)	12,8(9)
дължина	5,5(25)	14,4(7)	47,0(4)
дължина:ширина	4,2	7,6	3,7
Общ брой измерени кристали	180	120	4

В скобите — стандартна грешка

1



2



Фиг. 2. Размери на кристалите от сфалерит (Sph), галенит (Ga), изометричен халкопирит (Cp) и игловиден халкопирит (Cp I) (ширина на иглите) във финозърнест (1) и грубозърнест (2) образец
 Fig. 2. Size distribution of crystals of sphalerite (Sph), galena (Ga), isometric chalcopyrite (Cp), and needle-like chalcopyrite (Cp I) (the width of the needles) in a finegrained (1) and in a coarsegrained (2) sample

Ясно се забелязва, че за конкретните случаи размерите на изометричния халкопирит и другите асоцииращи сулфиди са сравними с ширината на игло-видните кристали, докато дължината на халкопиритовите игли е рязко различна. При финозърнестия образец 1 (показан на табл. I, 1) средният размер на сулфидните кристали е 0,9—1 mm и ширината на халкопиритовите игли е 1,3 mm; при едрокристалния образец 2 (табл. I, 2) сулфидните кристали са с размер между 1,0 и 1,8 mm, а ширината на иглите е 1,9 mm. Отношението на дължината към ширината на иглите варира от 3,7 до 7,6. Много по-едрите призматични халкопиритови кристали (образец 3 — виж табл. IV, 1) запазват морфологичните особености и пропорциите на тънките игли.

Генезис

Странната морфология на игло-видните халкопиритови кристали, образувани и асоцииращи и с изометрични кристали на минерала, свидетелства за особения им генезис. Едва ли разшифроването му е възможно в един изолиран образец. Нашите заключения се основават на изучаването на повече от 15 представителни образца, с които разполагаме, или ни бяха предоставени от музейни и частни колекции, а също и на детайлни наблюдения върху строежа на рудните тела и рудните текстури в находището.

Единствените обекти с радиални геометрични мотиви в рудните залежи са лъчестите агрегати на предрудните скарни и това дава основание да се счита, че радиалната ориентация на отделните групи от халкопиритови игли е заимствана от скарните, с които те са непосредствено пространствено и генетично свързани.

Лъчестата текстура не може да бъде резултат от някакъв особен сфероли-тов растеж, тъй като иглите в отделните групи въпреки радиалната си ориентация обикновено са изолирани и не се сливат в общ център.

Разнообразните радиално-лъчести, концентрично-зонални и ритмично-ивичести рудни текстури са съществена характеристика за метасоматичното орудяване от Могилата и Осиково. Установява се, безспорно, че тези текстурни мотиви са унаследени от пироксеновите скарни, като най-благоприятна рудовместваща среда (Бонев, 1966, и непубликувани данни).

За жилните рудни находища от района, образувани в отворено пространство, дори и когато имат високо съдържание на халкопирит, подобни кристали не са известни.

Формирането на халкопиритовите иглести кристали изглежда става в няколко последователни стадия в тясна връзка със заместването и разлагането на скарните и с тяхното орудяване.

1) При интензивното начално хидротермално изменение на радиалните пироксенови агрегати и псевдоморфното им заместване от манганов амфибол и манганокалцит възниква пористост, също с радиална ориентация. Ширината на порите в интергрануларните пространства има капилярни размери. На места, при локално повишена концентрация на мед, в тези пори се образуват монокристални вискери на халкопирит от ранната генерация, удължени по псевдотройната или по-рядко — по четворната кристалографска ос. Главните рудни минерали, галенитът и сфалеритът, образуват такива лъчести агрегати значително по-често (табл. V, 1). Псевдоморфният лъчест строеж на карбонатизираните пироксенови агрегати, отбелязан от Бонев (1967), се проследява и мик-

роскопски (табл. V, 2), и особено ясно с катодна луминесценция, когато реликтовата амфибол-карбонатна маса луминесцира с ярки червено-виолетови цветове. За съжаление, черно-белите снимки (табл. V, 3) не предават достатъчно добре този строеж.

2) Образуване на ритмично-слоести рудни текстури в резултат от реакция на разтворите с изменените скарни, възникване на пресищане и периодична кристализация на фини сулфидни слоеве (Бонев, непубликувани данни).

3) Извличане и разтваряне на междуслоевия карбонатен минерал и образуване на послойни, също ритмични празнини. В някои участъци разтварянето е много интензивно и води до формиране на груби кавернозни текстури.

4) Осъществяване на основната сулфидна кристализация. Началните зародиши доизрастват в по-едри изометрични кристали на сфалерит и галенит, както и на изометричен халкопирит. При разрастването на финоиглестите халкопиритови зародиши-лидери се формират и значително по-дебелите халкопиритови игли. Както беше отбелязано (табл. 1 и фиг. 2), тяхната дебелина е сравнима с тази на изометричния халкопирит и на другите изометрични сулфиди, а дължината им зависи от дължината на зародишите (респективно на порите, в които са образувани). В отделните участъци на рудното тяло, съобразно с локалното пресищане, средните размери на сулфидните кристали, включително и на халкопиритовите игли, се отличават. При най-ниско пресищане и малък брой зародиши възникват най-едрите удължени кристали.

При обрастването на лидерите — удължени по псевдотройната ос [221] монокристални вискери — възниква надлъжният срастъчен тройников по {102} строеж на халкопиритовите игли. Това миметично срастване компенсира понижената хемиедрична структурна симетрия на минерала.

5) В крайния, карбонатен стадий на хидротермалния процес, незначително количество късен халкопирит обраства игловидните кристали и огрубява тяхната повърхност. Понякога той обраства епитаксично и някои повърхности на галенита и сфалерита.

Халкопиритовите игловидни кристали са един от твърде разнообразните и особени типове кристализация на минералите в рудните находища от Маданския руден район.

Благодарности. Авторите изказват благодарността си към ръководството на Националния музей „Земята и хората“, както и към Исмаил Джамбазов, Ясен Абазов и Александър Диков за предоставени образци за изследване и оказано съдействие. Настоящата работа е финансирана от Националния фонд „Научни изследвания“, като част от проект НЗ-434.

Л и т е р а т у р а

- Бонев, Ив. 1967. Псевдоморфозиране на клинопироксените от скарново-рудните залежи в Маданския руден район. — *Изв. Геол. инст, сер. геох., минер. и петрогр.*, 17, 221—240.
- Радулова, А. С., И. К. Бонев. 1993. Кристална морфология на халкопирита от Маданския руден район. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, 54, 3, 79—97.
- Bonev, I. 1984. Mechanisms of the hydrothermal ore deposition in the Madan lead-zinc deposits, Central Rhodopes, Bulgaria. — *Proc. Sixth Quadrennial IAGOD Symp., Tbilisi, '82*. Stuttgart, Schweizerbartsche Verlagsbuchh. 69-73.
- Bonev, I. K., A. S. Radulova. 1971. Chalcopyrite whiskers. — *N. Jb. Miner. Mh.*, 12, 559-568.
- Hintze, C. 1904. *Handbuch der Mineralogie*. Erster Band, Erste Abteilung, Elemente und Sulfide. Verl. Von Veit, Leipzig, 1208 S.
- Hall, C. V., J. M. Stewart. 1973. The crystal structure refinement of chalcopyrite, CuFeS_2 . — *Acta Cryst.*, B29, 579-585.
- Kostov, I. 1977. Crystal chemistry of the minerals: relationships between crystal structure, conditions of crystallization and growth morphology. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 7, 8-21.
- Sunagawa, I. 1970. Characteristic minerals of Japan. Chapter 5. In: *Introduction of Japanese minerals*. Geol. Survey Japan, 135-202.