СРАВНИТЕЛНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ЕНДОГЕНЕН КУТНАХОРИТ ОТ НАХОДИЩЕ РИБНИЦА И ЕКЗОГЕНЕН КУТНАХОРИТ ОТ НАХОДИЩЕ КРЕМИКОВЦИ

Маргарита Василева

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски" София 1700, България E-mail: marvas@mgu.bg

Сергей Добрев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски" София 1700, България sergey@mgu.bg

Желязко Дамянов

ЦЛМК - БАН ул. "Ак. Г. Бончев", бл. 107 София 1113, България E-mail: zdamyanov@mail.bg

РЕЗЮМЕ

Кутнахоритът се счита за рядък минерал с преобладаващо хидротермален или метаморфен генезис. Обект на изследване и сравнение в настоящата работа са два генетични типа кутнахорит: ендогенен - от оловно-цинковата минерализация в находище Рибница, Маданско рудно поле, и екзогенен - от лимонитите в находище Кремиковци. В находище Рибница минералът е установен в централната част на кварц-галенит-сфалеритови жили или под формата на самостоятелни жилни образувания с кремав до бледорозов цвят. В находище Кремиковци кутнахорит, асоцииращ със супергенни карбонати (сферосидерит, родохрозит, калцит), неотокит, гьотит и супергенен барит, се среща в най-ниските нива на окислителната зона под формата на коломорфни млечнобели до бледокремави или снежнобели финоиглести агрегати. За изучаването на минерала са извършени рентгеноструктурни и химични изследвания, ДТА-анализи, СЕМ и ТЕМ. Получените резултатите показват, че двата генетични типа кутнахорит се различават по химичен състав и структурна подреденост. Ендогенният кутнахорит е представен от подредени Fe-Mg разновидности, а екзогенният – от Са разновидности с частично подредена структура.

ВЪВЕДЕНИЕ

Кутнахоритът се счита за рядък минерал с преобладаващо хидротермален или метаморфен генезис. В литературните източници се съобщава за единични находки на екзогенен кутнахорит, асоцииращ с арагонит в седиментни отложения и карстови образувания в Италия (Bini and Menchetti, 1985; Cancian and Princivalle, 1991). В България минералът е установен в находищата Руен (Драгов, 1965), Рибница (Кольковски *и* др., 1980) и Мартиново (Dragov and Neykov, 1991).

Обект на изследване и сравнение в настоящата работа са два генетични типа кутнахорит: ендогенен - от оловноцинковата минерализация в находище Рибница, Маданско рудно поле, и екзогенен - от лимонитите в находище Кремиковци. Проведените изследвания имат за цел изучаване на техния химичен състав, морфоструктурни особености и термично поведение.

Рb-Zn находище Рибница е разположено в западната част на Маданското рудно поле, Централни Родопи. Кольковски *и др.* (1980) отделят 6 стадия на минерализация в него, като кутнахорит е установен в петия – кутнахорит-родохрозит-манганокалцитов стадий. Минералът се среща обикновено в централните части на рудните жили в асоциация с манганокалцит. Според Кольковски *и др.* (1980) карбонатните фази от този стадий са отложени в температурния интервал 275-220°С.

Находище Кремиковци е комплекснорудно и се характеризира с наличието на 3 типа железни руди (сидеритова, хематитова и лимонитова), значителна по запаси баритова суровина и некондиционна полиметална минерализация (Панайотов, 1974; Атанасов, 1977; Damyanov, 1998). То е разположено във Врачанско-Кремиковския руден район от Старопланинската металогенна зона. Локализирано е сред доломитизираните варовици на Искърската карбонатна група (Т2). Почти 2/3 от обема на находището заемат лимонитите, които са формирани през продължителен екзогенен етап, включващ 3 стадия: предплиоценски, плиоценски и постплиоценски. Плиоценският стадий на супергенеза протича в сравнително редукционни условия при заливането на окислените руди от водите на езеро. През този стадий се извършва отлагането на вторични карбонатни минерали, барит и сулфиди. Кутнахоритът е установен в най-ниските нива на окислителната зона в асоциация със супергенни карбонати, неотокит, гьотит и барит. Среща се под формата на коломорфни и сталактитовидни млечнобели бледокремави образувания или снежнобели до финоиглести агрегати, отложени в кухини в лимонитите.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

Изследвани са химичният състав, структурните характеристики и термичното поведение на различаващи се по морфоложки особености представителни образци от двата генетични типа кутнахорит. Количествените химични анализи са проведени в ЦНИЛ "Геохимия", МГУ "Св. Ив. Рилски" и в СУ "Св. Кл. Охридски". Изследвано е разпределението на главните минералообразуващи елементи (Са и Мп) в характеристични рентгенови лъчи и са направени количествени рентгеноспектрални анализи на кутнахорит с микроанализатор JEOL JSM-35-CF (Tracor Northem TH 2000) във фирма "EBPOTECT" АД. Рентгенографските изследвания са осъществени с

Василева М. и др. СРАВНИТЕЛНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ЕНДОГЕНЕН ...

дифрактометър "ДРОН-1" (СиК_а лъчение, Ni филтър) и с апарат TUR-M-62 (камера с d = 57,3 mm) в МГУ "Св. Ив. Рилски" и СУ "Св. Кл. Охридски". ДТА-кривите са регистрирани на апаратура "Derivatograph" при следните условия: a) DTA = 1/10, DTG = 1/15, TG = 500, изходно тегло на пробата - 1g, скорост на нагряване 10°/min, и b) DTA = 1/10, DTG = 1/10, TG = 1000, изходно тегло на пробата - 1g, скорост на нагряване 5°/min. Морфоложките особености и фазовата нееднородност на минерала са изследвани със сканиращ електронен микроскоп "JSM-T 20" и трансмисионен електронен микроскоп "EMB 100Л" в МГУ "М. В. Ломоносов", Русия.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Форми на срещане

В находище Рибница кутнахоритът е установен в пониските нива на рудните жили в асоциация с манганокалцит. Образува бледорозови до кремави зърнести агрегати и на места споява или пресича сулфидни минерали. Най-често заема централната част на рудните жили. Отложен е след основните продуктивни парагенези - кварц-галенитовата и кварц-сфалеритгаленитовата.

В находище Кремиковци кутнахоритът се среща в найниските нива на окислителната зона, на границата с неокисления сидерит. Образува коломорфни, на места сталактитовидни, млечнобели до бледокремави порцелановидни агрегати с диаметър до 3-4 mm и дължина до 15 mm. В напречен пререз агрегатите показват фин концентрично-зонален строеж, а по периферията финоиглест (фиг. 1а). Най-често кутнахоритът е отложен върху супергенен сидерит (сферосидерит) в кухини в лимонитите и асоциира с плътен и влакнест гьотит, неотокит, супергенен барит и калцит. Установяват се и снежнобели финоиглести или радиалнолъчести агрегати, на места с охрестожълта до кафява повърхностна пигментация. Финоиглест бял кутнахорит, нарастнал върху родохрозит се среща в по-редки случаи. При изучаване морфологията на минерала със СЕМ се наблюдават агрегати от ромбоедрични индивиди (фиг. 1b).

Химичен състав

В табл. 1 и на фиг. 2 са представени данни за състава на кутнахоритите от находищата Рибница и Кремиковци, както и от други находища от страната и чужбина – Руен и Мартиново; Франклин, САЩ; Кутна Хора и Хвалетице, Чехия; Япония (Драгов, 1965; Dragov and Neykov, 1991; Frondel and Bauer, 1955; Trdlička, 1963; Žak and Povondra, 1981; Tsusue, 1967). Показани са и съставите на сравнително малобройните находки на Са-кутнахорити, отбелязани досега в литературата (Gabrielson and Sundius, 1966; Tanida and Kitamura, 1982; Bini and Menchetti, 1985).

Ендогенният кутнахорит от находище Рибница се характеризира с повишено съдържание на Mg (14,64–19,34 mol.% MgCO₃) и съгласно класификацията на Минчева-Стефанова, Горова (1967) е представен от Fe-Mg разновидности на минерала. Според същите автори с наименованието кутнахорит следва да бъдат обозначавани само карбонатите със съдържание на $CaMn(CO_3)_2$ от 70 до 100%. Карбонатите с по-ниски съдържания на този компонент и съответно по-високи на $CaMg(CO_3)_2$ и $CaFe(CO_3)_2$ е по-уместно да бъдат разглеждани като Fe-Mg разновидности на минерала, което по-точно отразява особеностите в техния химизъм.

Таблица 1. Химични състави (mol.%) на кутнахорити от различни находища в страната и чужбина

* Количествен рентгеноспектрален микроанализ.

1 - Рибница; 2 - Рибница (Кольковски *и др.*,1980); 3 - Руен (Драгов, 1965); 4 - Мартиново (Dragov and Neykov, 1991); 5 – Франклин, САЩ (Frondel and Bauer, 1955); 6, 7 - Кутна Хора, Чехия (Trdlička, 1963); 8 - Хвалетице, Чехия (Žak and Povondra, 1981); 9 - Ryûjima, Япония (Tsusue, 1967); 10 -Лонгбан, Швеция (Gabrielson and Sundius, 1966); 11 - Г. Валдарно, Италия (Bini and Menchetti, 1985); 12 - Fujikura, Япония (Tanida and Kitamura, 1982); 13 - Кремиковци.

Единият от анализираните образци е сравнително близък по състав до кутнахорита от Хвалетице, Чехия (Žak and Povondra, 1981), а другият показва известно сходство с Мд-кутнахорит от Япония (Tsusue, 1967). Валовите анализи на изследваните от нас карбонати са с малки отклонения от теоретичния състав на минерала и лек излишък на Са (табл. 1). Нестехиометричният състав на кутнахорита е коментиран нееднократно в литературата, като е отбелязано наличието на природни фази както с известен дефицит (Ca < Mn+Mq+Fe), така и с излишък на Ca (Reeder, 1983; Goldsmith, 1983; Essene, 1983; Янчук и др., 1991). Счита се, че в нестехиометричните карбонати с доломитов тип структура и Са > 1 част от катионите на Са се разполагат в В-позициите. Някои изследователи независимо от предпочитателното приемат, че разполагане на Mn²⁺ в относително по-малките В-позиции, част от него е възможно да замества Ca²⁺ в структурна позиция А, което се реализира при по-високи температури.

Василева М. и др. СРАВНИТЕЛНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ЕНДОГЕНЕН



Фигура 1. Морфоструктурни особености на кутнахорит от находище Кремиковци: а) иглести агрегати от кутнахорит, СЕМ; b) агрегати от ромбоедрични кутнахоритови микрокристали, СЕМ; c) изображение на кутнахоритово зърно в обратно отразени електрони; d) растрово изображение на кутнахоритово зърно в МпКα-лъчи, СЕМ; е) растрово изображение на кутнахоритово зърно в СаКα-лъчи, СЕМ; f, g) микронееднороден строеж на кутнахоритова повърхност, реплики, TEM; h, i) микрорелеф на свежо отчупена кутнахоритова повърхност, реплики,



Фигура 2. Състави на кутнахорити (mol. %) на триъгълната диаграма CaMn(CO₃)₂-CaMg(CO₃)₂-СаFe(CO₃)₂. Номерата на точките съответстват на анализите представени в табл. 1. Възможността за разполагане на Mn²⁺ и в двете катионни позиции (А, В) се обуславя от междинния

TEM.

размер на йонния радиус на Mn²⁺ в сравнение с този на катионите Ca²⁺ и Mg²⁺ (Lumsden and Lloyd, 1984; Reeder, 1983; Goldsmith, 1983). С това обстоятелство се обяснява наличието на природни фази с нестехиометричен състав, с известен дефицит на Са, както и обичайната, често срещана частична структурна неподреденост на минерала.

Кутнахоритът от находище Кремиковци е представен от калциева разновидност (табл. 1). Съдържанието на Са в него е по-ниско, отколкото в калциевия кутнахорит от Лонгбан, Швеция. По състав анализираният минерал е твърде близък до екзогенния кутнахорит, асоцииращ с арагонит в седиментните отложения от Леван, Г. Валдарно, Италия (Bini and Menchetti, 1985). При изследване на площното разпространение на главните елементи (Са и Мп) в характеристични рентгенови лъчи се наблюдава ясно изразена зоналност в минерала (фиг. 1d, e). В някои участъци се установява еднакво разпределение на Са и Мп, докато в други са налице високи концентрации на Са и почти пълно отсъствие на Мп (вж. долния десен ъгъл на кадрите от фиг. 1d, е). Характерът на разпределението на елементите Са и Мл свидетелства за фазова нееднородност. Проведените

ГОДИШНИК на Минно-геоложкия университет "Св. Иван Рилски", том 46 (2003), свитък I, ГЕОЛОГИЯ И ГЕОФИЗИКА

изследвания с ТЕМ по метода на въглеродните реплики потвърждават наличието на микронееднороден строеж в изучавания екзогенен кутнахорит. В някои от образците се наблюдават микропукнатини и отчетливо изразена цепителност, по която на места са локализирани ъгловати по форма микровключения с дължина до около 1 µm (фиг. 1f, g). Ясно изразен микрорелеф се установява и в репликите от свежо отчупена повърхност на минерала (фиг. 1h, i). Фазовата микронееднородност е характерна за кутнахорита и е отбелязана от редица изследователи (Žak and Povondra, 1981; Goldsmith, 1983; Peacor *et al.*, 1987).

Рентгенографски и термографски особености

Прахови рентгеноструктурни данни на кутнахорити от находищата Рибница и Кремиковци са показани в табл. 2. Те са сравнени с еталонните за подреден кутнахорит и Са-разновидности на минерала. Получените резултати показват, че анализираният минерал от находище Рибница се отличава с малко по-ниски значения на dстойностите в сравнение с еталона от Франклин, Ню Джърси, САЩ, поради различията в химичния състав и по-високото съдържание на Mg²⁺.

Данните за кутнахорита от находище Кремиковци се съгласуват добре с тези на Са-разновидности на минерала, описани досега в литературата (Gabrielson and Sundius, 1966: Tanida and Kitamura, 1982: Bini and Menchetti, 1985). Рентгенографската картина на анализираните карбонатни фази свидетелства за частично подредена структура. Редица автори отбелязват, че на дебаеграмите и дифрактограмите на подредените природни кутнахорити, както и на синтетичните фази със състав CaMn(CO₃)₂ често не се проявяват рефлекси, показващи подреденост от далечен порядък (Winter et al., 1981; Essene, 1983; Reeder, 1983; Goldsmith, 1983; Peacor et al., 1987; Янчук и др., 1991). В този смисъл възникват терминологични затруднения, доколкото наименованието "кутнахорит" е въведено за пръв път за подредена фаза с доломитова структура и Mn > Mg. През последните години е възприето това наименование да бъде използвано за всички състави, близки до CaMn(CO₃)₂, като за разграничаване на неподредените природни фази със същия състав се добавя прилагателното "калциев" или "неподреден" (Essene, 1983; Peacor et al., 1987).

Тъй като рентгеновите данни и химичният състав в случаи са недостатъчни за надеждното някои разграничаване на кутнахорита от други карбонати, диагностиката на минерала може да бъде облекчена чрез прилагането на ДТА-анализ (Павлишин, Сливко, 1962; Янчук и др., 1991). Кутнахоритът притежава доломитов тип структура и неговата термична крива, подобно на доломитовата, се характеризира с наличието на два ендоефекта, съответстващи на двата етапа на разлагане на двойните карбонати (Павлишин, Сливко, 1962). Според Янчук и др. (1991) при термичните изследвания на Ca-Mn карбонати във въздушна среда е възможно усложняване на формата на термичните криви поради едновременното протичане на два процеса дисоциация на карбонатите и окисление на получените продукти. Затова тези автори препоръчват регистрацията на термограмите да се извършва в среда от хелий.

В публикуваните в литературата ДТА-криви на различаващи се по химичен състав природни кутнахорити се наблюдават известни различия, като в някои случаи термограмите са от доломитов тип, а в други - от анкеритов (Frondel and Bauer, 1955; Trdlička, 1963; Tsusue, 1967; Tanida and Kitamura, 1982; Bini and Menchetti, 1985; Драгов, 1965; Костов, 1993). Химичният състав оказва влияние върху характера на термичните криви на кутнахорита. Според Trdlička (1963) по-високите съдържания на Mn²⁺ водят до проява на първия ендоефект при по-ниски температури, а по-ниските съдържания на Fe²+ - до по-слаба интензивност на характерните за минерала два ендоефекта. За разлика от природните фази термичните криви на хидротермално синтезиран кутнахорит показват само един ендоефект при 862°С, съответстващ на един етап на разлагане на минерала при нагряване съгласно реакцията:

 $CaMn(CO_3)_2 + O_2 \rightarrow CaMnO_3 + 2CO_2$ (Fazeli and Tarean, 1982). Вероятно изследваната от същите автори синтетична фаза притежава неподредена структура от калцитов тип.



Фигура 3. ДТА-криви на кутнахорити от находищата Рибница (а) и Кремиковци (b).

Термограмата на кутнахорит от находище Рибница (фиг. 3) показва два интензивни ендоефекта при 760° и 900°С и много слабо загатнат ендоефект при 820°С, което я прави близка до тази на стандартния образец от Франклин, Ню Джърси, САЩ, (Frondel and Bauer, 1955) и на публикуваната от Костов (1993) еталонна ДТА-крива на минерала. Термичната крива на екзогенния кутнахорит от находище Кремиковци (фиг. 3) е от доломитов тип и се характеризира с наличието на два ендоефекта при 760° и 850°С, първият от които е послабо изразен. Наблюдава се и много слабо загатнат ендоефект при 800°С. Тя се съгласува добре с термограмите на минерала от класическото находище в Кутна Хора, Чехия (Trdlička, 1963).

Таблица	а 2. Прахо	ови рен	тгенови дан	ни на кут	нахорити о	т находищат	га Рибница и Кр	емиковци						,	
Кутнахорит			Феромагнезиев		Феромагнезиев		Калциев кутнахорит,			Калциев		Калциев		Калциев	
Франклин, САЩ			кутнахорит,		кутнахорит,		Лонгбан, Швеция			кутнахорит,		кутнахорит,		кутнахорит,	
(ASTM 11-345)			Рибница		Рибница		(ASTM 19-234)			Кремиковци		Кремиковци		Кремиковци	
hkl	d (Å)	1/lo	d (Å)	l/lo	d (Å)	1/10	hkl	d (A)	I/lo	d (A)	1/10	d (A)	1/lo	d (A)	Mo
101	4.27	6					101	4.13	10						
012	3.75	20	3.73	1	3.74	2	012	3.78	40	3.80	88	3.8	4	3.75	2
104	2.94	100	2.902	10	2.916	10	104	2.981	100	2.986	100	2.96	10	2.96	10
006	2.73	6					006, 015	2.771	10	2.786	2				
015	2.59	4													
110	2.44	14	2.429	2	2.475	3	110	2.462	40	2.464	9	2.44	5	2.46	3
113	2.23	20	2.210	2	2.210	5	113, 021	2.248	50	2.253	10	2.25	6	2.24	4
021	2.10	4													
107	2.04	20	1.982	3	2.030	4	202	2.062	50	2.067	10	2.06	6	2.05	5
024	1.876	10			1.870	1	024	1.896	20	1.899	4				
018	1.837	25	1.828	5			018	1.869	50	1.875	12	1.878	6	1.867	2
009	1.814	30	1.803	5	1.813	7ш									
							116	1.840	60	1.844	12	1.839	7ш	1.831	3
211	1.588	6					211	1.601	20	1.606	2				
122	1.566	4	1.556	2	1.556	3	122, 1010	1.578	30	1.584	4	1.586	4	1.575	1
212	1.540	4													
214	1.486	8	1.477	2	1.482	1	214	1.501	20	1.503	3	1.500	3	1.499	1
028	1.469	4					208	1.487	10	1.492	3				
119	1.465	4					119	1.478	10						
125	1,409	6	1.394	3	1.397	2	125, 10 <u>11</u>	1.448	10						
							300	1.418	30	1.422	3	1.424	2	1.414	1
0.0.12	1.363	6	23		1.358	1	0012; 217	1.386	20	1.391	2				
2.0.10	1.294	4					02 <u>10</u>	1.311	10						
128	1.258	4	1.246	1	1.246	1	128	1.273	20						
2.0.11	1,189	4					2011	1.229	10						
2.1.10	1.145	4							-						
	1.141	4			1.137	1						1.138	1		
134	1.126	6	1,119	2	1.119	2									
0.0.15	1.089	4			1.108	1									
2.0.14	1.022	6	1.016	5	1.013	2						1.033	1	1.029	1
nuchi	nucho FeK. (Ni)		FeK. (Mn)		FeK, (Mn)		дифр. СоКа			дифр. CuK _α (Ni)		CuK _a (Ni)		CuK _a (Ni)	

Василева М. и др. СРАВНИТЕЛНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ЕНДОГЕНЕН ...

ИЗВОДИ

Резултатите от проведените изследвания показват, че двата генетични типа кутнахорит се отличават по степен на структурна подреденост и химичен състав. Ендогенният кутнахорит от находище Рибница е представен от Fe-Mg разновидности с висока структурна подреденост. Екзогенният кутнахорит от находище Кремиковци е отложен в условията на подводна супергенеза в асоциация предимно с вторични карбонатни фази. Минералът притежава частично подредена структура, микронееднороден строеж и е представен от Саразновидности.

ЛИТЕРАТУРА

- Атанасов, В. 1977. Особености на полиметалната минерализация в находище Кремиковци. – В: Проблеми на комплексното използване на кремиковската руда, IV национална конференция по черна металургия, С., 1, 20-32.
- Драгов, П. 1965. Минераложки и геохимични изследвания в Осоговските оловно-цинкови находища. – Трудове върху геологията на България, серия геохимия, минералогия и петрография, 5 (бълг., резюме на немски), 209-265.
- Кольковски, Б., Богданов, К., Петров, С. 1980. Минералогия, геохимия и генетични особености на находищата по разлома Голям Палас – Рибница, Маданско рудно поле. – Годишник на Софийския университет ,,Се. Кл. Охридски", ГГФ, 1, Геология, 74 (бълг., резюме на англ.), 97-139.

- Минчева-Стефанова, Й., Горова, М. 1967. Смесимост и номенклатура на карбонатите с доломитов тип структура. – Известия на Геологически институт, серия геохимия, минералогия и петрография, 16, 95-118 (бълг., резюме на немски).
- Панайотов, В. 1974. Железорудное месторождение Кремиковцы. – В: Двенадцать рудных месторождений Болгарии. IV симп. IAGOD, пътеводител, С., 254-263
- Павлишин, В., Сливко, М. 1962. Об изоморфной смесимости в ряду CaCO₃–MnCO₃. – Минералогический сборник Львовского геологического общества, 16, 445-449 (руски, резюме на англ.).
- Янчук, Е., Ляшенко, В., Балабаева, С. 1991. Об изоморфизме в кальций-марганцевых карбонатах. Минералогический журнал, 13, 2, 29-36 (руски, резюме на англ.).
- Bini, B., Menchetti, S. 1985. Kutnohorite from Levane Upper Valdarno (Italy). *Periodico di Mineralogia, 54*, 61-66.
- Cancian, G., Princivalle, F. 1991. Kutnahorite from Caverna Pocala Soil (Trieste Karst, Italy). – *Periodico di Mineralogia*, 60, 15-20.
- Damyanov, Z. 1998. Ore petrology, whole-rock chemistry and zoning of the Kremikovtsi carbonate-hosted sedimentary exhalative iron(+Mn)-barite-sulfide deposit, Western Balkan, Bulgaria. – Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 174, 1, 1-42.
- Dragov, P., Neykov, H. 1991. Carbonate petrology of the Čiprovci ore zone. – *Geologica Balcanica, 21,* 1, 69-98.
- Essene, E. 1983. Solid solutions and solvi among metamorphic carbonates with applications to geologic thermobarometry.
 In: Carbonates: Mineralogy and Chemistry, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 11, 77-96.
- Костов, И. 1993. Минералогия. С., Техника, 734 с.

ГОДИШНИК на Минно-геоложкия университет "Св. Иван Рилски", том 46 (2003), свитък I, ГЕОЛОГИЯ И ГЕОФИЗИКА

- Fazeli, A., Tareen, J. 1992. Thermal decomposition of rhombohedral double carbonates of dolomite type. – *Journal of Thermal Analysis*, 38, 2459-2465.
- Frondel, C., Bauer, L. 1955. Kutnahorite: A manganese dolomite: CaMn(CO₃)₂. – American Mineralogist, 40, 748-760.
- Gabrielson, O., Sundius, N. 1966. Ca-rich kutnahorite from Långban, Sweden. – Arkiv för Mineralogi och Geologi, 4, 287-289.
- Goldsmith, J. 1983. Phase relations of rhombohedral carbonates. In: Carbonates: Mineralogy and Chemistry, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 11, 49-76.
- Lumsden, D., Lloyd, R. 1984. Mn (II) partitioning between calcium and magnesium sites in studies of dolomite origin. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1861-1865.
- Peacor, D., Essene, E., Gaines, A. 1987. Petrologic and crystal-chemical implications of cation order-disorder in kutnahorite [CaMn(CO₃)₂]. – *American Mineralogist*, 72, 319-328.
- Reeder, R. 1983. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. In: Carbonates. Mineralogy and Chemistry,

Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 11, 1-47.

- Tanida, K., Kitamura, T. 1982. Mineralogy and thermal transformation of kutnahorite from Fujikura mine, Iwate Prefecture, with the subsolidus relation of system CaO-manganese oxide at 1100°C and 1400°C in air. *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists,* 77, 227-234.
- Trdlička, Z. 1963. Mineralogický vyzkum českých kutnohoritu. – Sbornik narodniho muzea v Praze, 19, 4, 163-174.
- Tsusue, A. 1967. Magnesian kutnahorite from Ryûjima mine, Japan. – American Mineralogist, 52, 11-12, 1751-1761.
- Winter, G., Essene, E., Peacor, D. 1981. Carbonates and pyroxenoids from the manganese deposit near Bald Knob, North Carolina. *American Mineralogist*, *66*, 278-289.
- Žak, L., Povondra, P. 1981. Kutnohorite from the Chvaletice pyrite and manganese deposit, East Bohemia. – Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 28, 55-63.

Препоръчана за публикуване от катедра "Геология и проучване на полезни изкопаеми", ГПФ

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF ENDOGENIC KUTNAHORITE FROM RIBNITSA DEPOSIT AND EXOGENIC KUTNAHORITE FROM KREMIKOVTSI DEPOSIT

Margarita Vassileva

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski" Sofia 1700, Bulgaria E-mail: marvas@mgu.bg

Sergey Dobrev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski" Sofia 1700, Bulgaria E-mail: sergey@mgu.bg

Zhelyazko Damyanov

Central Laboratory of Mineralogy and Crystallography Bulgarian Academy of Sciences Acad. G. Bonchev St., Bl. 107 Sofia 1113, Bulgaria E-mail: zdamyanov@mail.bg

ABSTRACT

The kutnahorite is considered to be a rare mineral with dominant hydrothermal or metamorphic origin. Two genetic types of kutnahorite (endogenic – from the Pb-Zn mineralization in Ribnitsa deposit, Madan ore field, and supergene – from the limonite ore in Kremikovtsi deposit) are objects of examination and comparison in the present paper. The mineral was found in the central parts of the quartz-galena-sphalerite veins, or as creamy to pale rose coloured monomineral veinlets in the Ribnitsa deposit. Kutnahorite, associated with supergene carbonates (spherosiderite, rhodochrosite, calcite), neotocite, goethite and supergene barite, was established at the lowermost levels of the oxidation zone in the Kremikovtsi deposit as colloform milk-white to pale creamy coloured, or snow-white fine needle-like aggregates. The mineral was studied by XRD, chemical and thermal analyses, SEM and TEM. The data obtained show that the two genetic types of kutnahorite studied are distinguished by their chemical composition and structural ordering. The endogenic kutnahorite is represented by ordered Fe-Mg varieties and the exogenic kutnahorite – by partially ordered Ca varieties.

INTRODUCTION

The kutnahorite is considered to be a rare mineral with dominant hydrothermal or metamorphic origin. Single finds of exogenic kutnahorite, associated with aragonite in sediments and karst terrains in Italy were reported by Bini and Menchetti (1985), Cancian and Princivalle (1991). In Bulgaria this mineral was found in several deposits: Ruen (Dragov, 1965), Ribnitsa (Kolkovski *et al.*, 1980) and Martinovo (Dragov and Neykov, 1991).

The morphology, structure, chemical composition and thermal behaviour of two genetic types of kutnahorite (endogenic – from the Pb-Zn mineralization in Ribnitsa deposit, Madan ore field, and exogenic – from the limonite ore of Kremikovtsi deposit) are objects of examination and comparison in the present paper.

The Ribnitsa Pb-Zn deposit is located in the western part of Madan ore field, Central Rhodopes. Kolkovski *et al.* (1980) distinguished 6 mineralization stages in the deposit describing the kutnahorite as developed in kutnahorite-rhodochrosite-Mn-calcite stage. The mineral has been found in the central parts of the ore veins in association with Mn-calcite. According to Kolkovski *et al.* (1980) the carbonates from this stage are formed in the 275-220°C temperature interval.

The Kremikovtsi complex-ore deposit is composed of three types of iron ores (siderite, hematite and limonite), large reserves of barite ore and low-grade polymetallic sulphide mineralization (Panayotov, 1974; Atanassov, 1977; Damyanov, 1998). It is situated in the Vraca-Kremikovtsi ore district from the Stara planina metallogenic zone. It is hosted in the dolomitic limestones of the Iskar Carbonate Group (T₂). A large part of the deposit is occupied by limonite formed during a prolonged three-stage (Pre-Pliocene, Pliocene and Post-Pliocene) secondary alteration. The Pliocene stage of supergene alteration took place under relatively reducing conditions, when secondary ores were overflowed by lake water. During these stages secondary carbonates, barite and sulphides were formed. The kutnahorite was established at the lowermost levels of the oxidation zone in association with supergene carbonates, neotocite, goethite and barite as colloform and stalactite-shaped milk-white to pale creamy

coloured or snow-white fine needle-like aggregates in cavities within the limonite.

MATERIALS AND METHODS

The chemical composition, structural characteristics and thermal behaviour of morphologically different representative samples from the two genetic types of kutnahorite were studied. The quantitative chemical analyses were performed in CNIL "Geochemistry" (UMG "St. I. Rilski") and SU "St. K. Ohridski". The distribution of the major elements (Ca and Mn) in characteristic X-rays and the microprobe data were obtained using a JEOL JSM-35-CF device (Tracor Northem TH 2000) in "EUROTEST" Plc. X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained with a DRON-1 diffractometer (CuKa radiation, Ni filter) and a 57.3 mm Debye-Scherrer TUR-M-62 camera in UMG "St. I. Rilski" and SU "St. K. Ohridski". DTA curves were recorded with a Derivatograph apparatus in static air at the following conditions: (a) DTA = 1/10, DTG = 1/15, TG = 500, sample weight -1 g, rate of heating -10° /min, and (b) DTA = 1/10, DTG = 1/10, TG = 1000, sample weight - 1 g, rate of heating - 5°/min. The morphology and the phase inhomogeneity of the mineral were studied by a SEM "JSM-T 20" and TEM "EMV 100L" in MSU "M. Lomonosov", Russia.

RESULTS AND DISSCUSSION

Mode of occurrence

Kutnahorite, associated with Mn-calcite, has been established at the lower levels of the ore veins in the Ribnitsa deposit. It forms pale rose to creamy coloured grain aggregates and partially cements or crosscut sulphide minerals. As a rule, the mineral occupies the central parts of the ore veins. It is formed after the main ore parageneses (quartz-galena and quartz-sphalerite-galena).

The kutnahorite from the Kremikovtsi deposit has been found at the lowermost levels of the oxidation zone near the boundary with the primary siderite. It forms colloform, rarely stalactite–shaped, milk-white to pale creamy coloured aggregates (3-4 mm in diameter and up to 15 mm in length). In cross-sections these aggregates show fine concentric-zonal structure and are needle-like at the periphery (Fig. 1a). The kutnahorite is deposited most often over supergene siderite (spherosiderite) in cavities within the limonite and associates with massive or fibrous goethite, neotocite, supergene barite and calcite. Snow-white fine needle-like or radial-fibrous aggregates with rare yellowish to brown surface pigmentation were also found. Fine fibrous white kutnahorite overgrowths over rhodochrosite have been observed rarely as well. SEM observations show rhombohedral habit of kutnahorite individuals (Fig. 1b).

Chemical composition

Chemical compositions of kutnahorite from the present study as well, as from other deposits – Ruen (Dragov, 1965) and Martinovo (Dragov and Neykov, 1991), Franklin, USA (Frondel and Bauer, 1955), Kutna Hora (Trdlička, 1963) and Chvaletice, Czech Republic (Žak and Povondra, 1981), Ryûjima, Japan (Tsusue,1967), are presented in Table 1 and Fig. 2. The compositions of some rare finds of Ca-rich kutnahorite (Gabrielson and Sundius, 1966; Tanida and Kitamura, 1982; Bini and Menchetti, 1985) are also shown.

The endogenic kutnahorite from Ribnitsa deposit is characterised by increased Mg contents (14,64–19,34 mol% MgCO₃) and according to the classification, proposed by Mincheva-Stefanova and Gorova (1967), should be described as Fe-Mg variety of this mineral. According to these authors, only carbonates containing CaMn(CO₃)₂ in the range 70-100% have to be denoted by the name "kutnahorite". Carbonates with lower contents of this component and respectively with higher CaMg(CO₃)₂ and CaFe(CO₃)₂ content should be considered as Fe-Mg varieties of kutnahorite that reflects more appropriately their chemical features.

The analysed samples from Ribnitsa deposit show compositions relatively close to the kutnahorite from Chvaletice (Žak and Povondra, 1981) and Ryûjima, Japan (Tsusue, 1967). The bulk analyses of the carbonates studied have insignificant deviations from the standard composition of this mineral and a slight excess of Ca (Table 1). The kutnahorite compositional non-stoichiometry has been debated many times in the literature. It has been noted presence in nature of both phases with Ca deficiency (Ca < Mn+Mg+Fe) and Ca excess (Reeder, 1983; Goldsmith, 1983; Essene, 1983; Yanchuk et al., 1991). A part of Ca cations in the non-stoichiometric carbonates with dolomite-type structure and Ca >1 is considered to be in Bpositions. Some authors accepted that instead of the preferable disposition of Mn²⁺ in the relatively smaller Bpositions, a part of it at least is possible to substitute Ca²⁺ in the A-position at higher temperatures.

The possibility of Mn^{2+} disposition in both cationic positions (A and B) is determined by the Mn^{2+} ionic radius, the size of which is between those of Ca²⁺ μ Mg²⁺ (Lumsden and Lloyd, 1984; Reeder, 1983; Goldsmith, 1983). This fact explains the presence of natural phases with non-stoichiometric compositions and some Ca deficiency as well, as the conventional and often established partial structural disorder of the mineral.

Table 1. Chemical compositions (mol%) of kutnahorite from different deposits.

* Microprobe data.

1 - Ribnitsa; 2 - Ribnitsa (Kolkovski *et al.*,1980); 3 - Ruen (Dragov, 1965); 4 - Martinovo (Dragov and Neykov, 1991); 5 – Franklin, USA (Frondel and Bauer, 1955); 6, 7 – Kutna Hora, Czech Republic (Trdlička, 1963); 8 - Chvaletice, Czech Republic (Žak and Povondra, 1981); 9 - Ryûjima, Japan (Tsusue, 1967); 10 - Långban, Sweden (Gabrielson and Sundius, 1966); 11 – Levane, Upper Valdarno, Italy (Bini and Menchetti, 1985); 12 - Fujikura, Japan (Tanida and Kitamura, 1982); 13 - Kremikovtsi.



Figure 1. Morphological features of kutnahorite from Kremikovtsi deposit. a) needle-like aggregates of kutnahorite, SEM; b) aggregates of rhombohedral kutnahorite microcrystals, SEM; c) backscattered electron image of kutnahorite grain, SEM; d) MnKα image of kutnahorite, SEM; e) CaKα image of kutnahorite, SEM; f, g) heterogeneous fabric of kutnahorite surface, TEM; h, i) microrelief of fresh-broken kutnahorite surface, TEM.





The kutnahorite from the Kremikovtsi deposit is represented by Ca-rich varieties (Table 1). The Ca content is lower than that in the Ca-rich kutnahorite from Långban, Sweden. Compositionally, the mineral studied is very similar to the supergene kutnahorite, associated with aragonite in sediments from Levane, Upper Valdarno, Italy (Bini and Menchetti, 1985). The observed area distribution of the major elements (Ca and Mn) in the mineral is characterised by welldeveloped zoning (Fig. 1d, e). In some areas the Ca and Mn distribution is almost equal, whereas in other areas high Ca concentration and absence of Mn are apparent (see lower right corners in Fig. 1d, e).

The Ca and Mn distribution is an indication of phase inhomogeneity in the exogenic kutnahorite studied that was supported by the TEM examinations. In some of the samples micro-fissures and well-expressed cleavage planes were observed, along which irregular micro-inclusions about 1 μ m in length (Fig. 1f, g) were observed. Well-expressed microrelief is visible also in Fig. 1h, i (fresh broken kutnahorite surface). The phase micro-inhomogeneity is typical for the kutnahorite and has been noted by many authors (Žak and Povondra, 1981; Goldsmith, 1983; Peacor *et al.*, 1987).

XRD and thermal data

XRD data of kutnahorite from Ribnitsa and Kremikovtsi deposits are presented in Table 2. They are compared with standards for ordered kutnahorite and Ca-rich kutnahorite. The data obtained show that the mineral from Ribnitsa deposit is distinguished by slightly lower d-values in comparison with the standard from Franklin, USA, because of the differences in chemical composition and higher Mg²⁺ content.

The XRD data of kutnahorite from Kremikovtsi deposit are similar to those of Ca-rich varieties, described in the literature (Gabrielson and Sundius, 1966; Tanida and Kitamura, 1982; Bini and Menchetti, 1985). The XRD patterns are an indication of partially ordered structure. Many authors noted that very often there are no reflexes of distant order on the XRD patterns of ordered natural kutnahorite and synthetic phases with $CaMn(CO_3)_2$ composition (Winter *et al.*, 1981; Essene, 1983; Reeder, 1983; Goldsmith, 1983; Peacor et al.. 1987; Yanchuk et al., 1991). This resulted in terminological difficulties, because the term "kutnahorite" was used the first time for an ordered phase with dolomite-type structure and Mn > Mg. Recently it has been adopted, this term to be applied for all the compositions close to the end member CaMn(CO₃)₂. Distinguishing of disordered natural phases with the same composition is complete by appending an adjective "calcian" or "disordered" (Essene, 1983; Peacor et al., 1987).

As the XRD data and chemical composition are not good enough to distinguish adequate kutnahorite from other carbonates mineral diagnostics can be substantially improved by means of the DTA analysis (Pavlishin and Slivko, 1962; Yanchuk *et al.*, 1991). The kutnahorite has a dolomite-type structure and its DTA curve is characterised by two endothermic peaks related to the two stages of double carbonate decomposition (Pavlishin and Slivko, 1962). According to Yanchuk *et al.* (1991) at thermal examinations of Ca-Mn carbonates in air complication of shape of the thermal curves, because of the practically simultaneous development of two processes – carbonate dissociation and oxidation of the products obtained is possible. Therefore these authors recommend registration of DTA curves in helium.

Published DTA curves of chemically different natural kutnahorites show some differences: in some cases they are of dolomite-type, in other – of ankerite-type (Frondel and Bauer, 1955; Trdlička, 1963; Tsusue, 1967; Tanida and Kitamura, 1982; Bini and Menchetti, 1985; Dragov, 1965; Kostov, 1993). The chemical composition of kutnahorite reflects on the character of the DTA curves. According to Trdlička (1963) the higher Mn^{2+} contents leads to appearance of the first endothermic effect at lower temperatures, whereas the lower Fe²⁺ contents – decreases intensity of the typical for the mineral two endothermic effects. In contrast of the natural phases, the thermal curves of hydrothermally synthesised kutnahorite show an endothermic peak at 862°C only, corresponding to one-stage decomposition at heating following the reaction:

 $CaMn(CO_3)_2 + O_2 \rightarrow CaMnO_3 + 2CO_2$ (Fazeli and Tarean, 1982). It is possible, that the synthetic phase studied by these authors was with disordered structure of calcite-type.



Figure 3. DTA curves of kutnahorite from Ribnitsa (a) and Kremikovtsi (b) deposits.

The DTA curve of kutnahorite from Ribnitsa deposit (Fig. 3a) shows two intensive endothermic peaks (at 760° and 900°C) and very slightly expressed another one (at 820°C) greatly resembling both the standard curve from Franklin, USA (Frondel and Bauer, 1955), and the curve published by Kostov (1993).

The DTA curve of exogenic kutnahorite from Kremikovtsi deposit (Fig. 3b) is of dolomite-type. It is characterised by the presence of two endothermic peaks at 760° and 850°C, the first one being slightly expressed. It is also scarcely visible endothermic peak 800°C. This DTA curve is very similar to the curve from the classic deposit Kutna Hora, Czech Republic (Trdlička, 1963).

CONCLUSIONS

The results from the present study show that the two genetic types of kutnahorite examined differ in their chemical composition and structural ordering. The endogenic kutnahorite from Ribnitsa deposit is represented by Fe-Mg varieties with high structural ordering. The supergene kutnahorite from Kremikovtsi deposit is formed under subaqueous supergene conditions in association with secondary carbonates. The mineral has partially ordered structure and is represented by calcian varieties.

Table 2. XI	RU data of	Kuthan	onte trom R	ibnitsa an		si deposits.			-	<u> </u>	ich	C	ich	Car	ich
Kutnahorite,			Fe-Mg		Fe-Mg		Ca-rich kuthanorite,			Ca-rich		Ud-IICI		kutnahorite	
Franklin, USA			kutnahorite,		kutnahorite,		Langban, Sweden			kutnanorite,		Kuthanonte,		Kuthanonte,	
(ASIM 11-345)			Ribnitsa		Ribnitsa		(ASTM 19-234)								
hkl	d (A)	1/10	d (A)	1/1o	d (A)	1/10	hki	d (A)	1/10	d (A)	1/10	0 (A)	I/Ip	u (A)	1/10
101	4.27	6					101	4.13	10	0.00				2.75	
012	3.75	20	3.73	1	3.74	2	012	3.78	40	3.80	8	3.8	4	3.75	
104	2.94	100	2.902	10	2.916	10	104	2.981	100	2.986	100	2.96	10	2.96	10
006	2.73	6					006, 015	2.771	10	2.786	2				
015	2.59	4													
110	2.44	14	2.429	2	2.475	3	110	2.462	40	2.464	9	2.44	5	2.46	3
113	2.23	20	2.210	2	2.210	5	113, 021	2.248	50	2.253	10	2.25	6	2.24	4
021	2.10	4													
107	2.04	20	1.982	3	2.030	4	202	2.062	50	2.067	10	2.06	6	2.05	5
024	1.876	10			1.870	1	024	1.896	20	1.899	4				
018	1.837	25	1.828	5			018	1.869	50	1.875	12	1.878	6	1.867	2
009	1.814	30	1.803	5	1.813	7d									
							116	1.840	60	1.844	12	1.839	7d	1.831	3
211	1 588	6					211	1.601	20	1.606	2				
122	1 566	4	1 556	2	1.556	3	122, 1010	1.578	30	1.584	4	1.586	4	1.575	1
212	1.540	4													
214	1.010	8	1 477	2	1 482	1	214	1.501	20	1.503	3	1.500	3	1.499	1
028	1 469	A			1		208	1 487	10	1,492	3				
110	1.405	4					119	1 478	10						
125	1.400	6	1 30/	3	1 307	2	125 1011	1 448	10						A
125	1.405	0	1.004	- J	1.007	<u> </u>	300	1 418	30	1 422	3	1.424	2	1.414	1
0.0.12	1 262	6			1 358	1	0012 217	1 386	20	1 391	2			1	
20.10	1.303	4			1.000		0210	1 311	10						
120.10	1.234	4	1 246	1	1 246	1	128	1 273	20						
120	1.200	4	1.240		1.240		2011	1 220	10						
2.0.11	1.189	4					2011	1.223	10						
2.1.10	1.145	4			4 4 9 7	1						1 1 3 8	1		
	1.141	4	1 110		1.13/	<u> </u>						1.100			
134	1.126	6	1.119	2	1.119	2					·				(r
0.0.15	1.089	4			1.108	1		┝───┤				1.022		1.020	1
2.0.14	1.022	6	1.016	5	1.013	2		L			(11)	1.033	1	1.029	(NE)
FeK _α (Ni)		FeK _a (Mn)		FeK _a (Mn)		СоК			CuK _u (NI)		CuK _a (NI)		\Box CuK _a (Ni)		

REFERENCES

Atanassov, V. 1977. Peculiarities of the polymetallic mineralization in Kremikovtsi deposit. – In: Problems of the complex utilisation of the Kremikovtsi ore, IV national conference of ferrous metallurgy, Sofia, *Vol.* 1; 20-32 (in Bulgarian).

Bini, B., Menchetti, S. 1985. Kutnohorite from Levane Upper Valdarno (Italy). – *Periodico di Mineralogia*, 54, 61-66.

- Cancian, G., Princivalle, F. 1991. Kutnahorite from Caverna Pocala Soil (Trieste Karst, Italy). – *Periodico di Mineralogia*, 60,15-20.
- Damyanov, Z. 1998. Ore petrology, whole-rock chemistry and zoning of the Kremikovtsi carbonate-hosted sedimentary exhalative iron(+Mn)-barite-sulfide deposit, Western Balkan, Bulgaria. – Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 174, 1, 1-42.
- Dragov, P. 1965. Mineralogical and geochemical study of the Osogovo Pb-Zn deposits. – Works on the geology of Bulgaria, Series Geochemistry, Mineralogy and Petrography, 5, 209-265 (in Bulgarian with abstract in German).
- Dragov, P., Neykov, H. 1991. Carbonate petrology of the Čiprovci ore zone. – *Geologica Balcanica, 21, 1*, 69-98.
- Essene, E. 1983. Solid solutions and solvi among metamorphic carbonates with applications to geologic thermobarometry.
 In: Carbonates: Mineralogy and Chemistry, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 11, 77-96.
- Fazeli, A., Tareen, J. 1992. Thermal decomposition of rhombohedral double carbonates of dolomite type. – *Journal of Thermal Analysis*, 38, 2459-2465.
- Frondel, C., Bauer, L. 1955. Kutnahorite: A manganese dolomite: CaMn(CO₃)₂. – American Mineralogist, 40, 748-760.
- Gabrielson, O., Sundius, N. 1966. Ca-rich kutnahorite from Långban, Sweden. – Arkiv för Mineralogi och Geologi, 4, 287-289.
- Goldsmith, J. 1983. Phase relations of rhombohedral carbonates. In: Carbonates: Mineralogy and Chemistry, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 11, 49-76.
- Kolkovski, B., Bogdanov, K., Petrov, S. 1980. Mineralogy, geochemistry and genetic features of the deposits along Goljam Palas-Ribnica fault, Madan ore field. – Annual of the Sofia University "St. K. Ohridski", Faculty of Geology and Geography, Vol. 1 - Geology, 74, 97-139 (in Bulgarian with abstract in English).
- Kostov, I. 1993. Mineralogy. Sofia, *Technika*, 734 pp. (in Bulgarian).
- Lumsden, D., Lloyd, R. 1984. Mn (II) partitioning between calcium and magnesium sites in studies of dolomite origin. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1861-1865.

- Mincheva-Stefanova, J., Gorova, M. 1967. Miscibility and nomenclature of the carbonates with dolomite-type structure. – Bulletin of the Geological Institute, series Geochemistry, Mineralogy and Petrography, 16, 95-118 (in Bulgarian with abstract in German).
- Panayotov, V. 1974. The Kremikovtsi iron ore deposit. In: Dragov, P. & Kolkovski, B. (eds.): *Twelve ore deposits in Bulgaria*, 4th IAGOD Symposium, Varna. - Sofia, *Publ. House Bulg. Acad. Sci.*, pp. 257-266 (in Russian).
- Pavlishin, V., Slivko, M. 1962. The isomorphic miscibility in the CaCO₃–MnCO₃ row – *Mineralogicheskii sbornik Lvovskogo* geologicheskogo obshtestvo, 16, 445-449 (in Russian with abstract in English).
- Peacor, D., Essene, E., Gaines, A. 1987. Petrologic and crystal-chemical implications of cation order-disorder in kutnahorite [CaMn(CO₃)₂]. – *American Mineralogist*, 72, 319-328.
- Reeder, R. 1983. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. – In: Carbonates. Mineralogy and Chemistry, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 11, 1-47.
- Tanida, K., Kitamura, T. 1982. Mineralogy and thermal transformation of kutnahorite from Fujikura mine, Iwate Prefecture, with the subsolidus relation of system CaOmanganese oxide at 1100°C and 1400°C in air. – Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists, 77, 227-234.
- Trdlička, Z. 1963. Mineralogický vyzkum českých kutnohoritu. – Sbornik narodniho muzea v Praze, 19, 4, 163-174.
- Tsusue, A. 1967. Magnesian kutnahorite from Ryûjima mine, Japan. – American Mineralogist, 52, 11-12, 1751-1761.
- Winter, G., Essene, E., Peacor, D. 1981. Carbonates and pyroxenoids from the manganese deposit near Bald Knob, North Carolina. *American Mineralogist*, *66*, 278-289.
- Yanchuk, E., Lyashenko, V., Balabaeva, S. 1991. On the isomorphism in the Ca-Mn carbonates. – Mineralogicheskii journal, 13, 2, 29-36 (in Russian with abstract in English).
- Žak, L., Povondra, P. 1981. Kutnohorite from the Chvaletice pyrite and manganese deposit, East Bohemia. – *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 28, 55-63.

Recommended for publication by Department of Economic Geology, Faculty of Geology and Prospecting