

МИНЕРАЛОЖКИ ОСОБЕНОСТИ НА Zn-Mn ШПИНЕЛ (ХЕТЕРОЛИТ) ОТ Au-ПОЛИМЕТАЛНОТО НАХОДИЩЕ МАДЖАРОВО, ИЗТОЧНИ РОДОПИ

Маргарита Василева¹, Илия Вергилов², Сергей Добрев¹, Борис Кольковски²

¹Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София 1700; marvas@mgu.bg; sergey@mgu.bg

²Софийски университет "Св. Климент Охридски", София 1164

РЕЗЮМЕ. Хетеролитът е Zn-Mn оксид с тетрагонално деформирана шпинелов тип структура и химичен състав, съответстващ на формулата $ZnMn_2O_4$. Минералът е твърде рядко срещан. При изследване на образци от окислени руди от находище Маджарово, участък Патронка, рудна жила 5, хетеролит е установен в асоциация с кварц, халкофанит, коронадит, пиролузит, гьотит и други Fe и Mn оксиди и хидроксиди. За изучаване на морфологията, структурните особености и химизма на минерала са проведени микроскопски изследвания в отразена светлина, рентгеноструктурни, количествени рентгеноспектрални анализи, инфрачервена и раманова спектроскопия и др. В окислителната зона на находище Маджарово хетеролитът тясно асоциира с халкофанит и има супергенен произход. Като източник на Zn за образуването на двете Zn-съдържащи минерални фази е послужил сфалеритът от първичните полиметални руди в находището.

MINERALOGICAL FEATURES OF Zn-Mn SPINEL (HETAEROLITE) FROM THE Au-BASE-METAL MADJAROVO DEPOSIT, EASTERN RHODOPES

Margarita Vassileva¹, Ilija Vergilov², Sergey Dobrev¹, Boris Kolkovski²

¹University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia 1700; marvas@mgu.bg; sergey@mgu.bg

²Sofia University "St. Kliment Ohridski", Sofia 1164

ABSTRACT. Hetaerolite is a Zn-Mn oxide with a tetragonal distorted spinel structure and composition corresponding to the formula $ZnMn_2O_4$. The mineral is quite rare. Hetaerolite was identified in samples from the oxidizing zone of quartz-sulphide veins from Madjarovo deposit, Patronkaya section, ore vein N 5, in association with quartz, chalcophanite, coronadite, pyrolusite, goethite and other Mn and Fe oxides and hydroxides. The morphology, structural features and chemical composition of hetaerolite was studied by reflected light microscopy, X-ray powder diffraction analyses, quantitative electron microprobe analyses, infrared and Raman spectroscopy and other. Hetaerolite associates closely with chalcophanite and it has secondary origin in the oxidizing zone of Madjarovo deposit. The source of Zn for both minerals is ZnS from the primary sulphide mineralization in the deposit.

Въведение

Шпинеловите оксиди $A^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ имат важни съвременни технически приложения като електроди, катоди, сензори и др. През последните няколко години се извършват изследвания предимно на синтетични тетрагонални манганови шпинели $A^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ ($A = Zn, Mg, Mn$) за определяне валентното състояние на катионите и разпределението им в различни структурни позиции, изучаване на фазовите трансформации, вибрационните спектри и други (Asbrink et al., 1999; Malavasi et al., 2002). Данните за изследвания на техните природни аналози са твърде ограничени.

Обект на изследване в настоящата работа е Zn-Mn шпинелов оксид – хетеролит ($ZnMn_2O_4$) от находище Маджарово, с цел изучаване на неговите морфоложки и структурни особености, химичен състав и спектроскопски характеристики.

Хетеролитът се счита за много рядък минерал. За пръв път е открит в Стерлинг Хил, Ню Джърси, а по-късно е установен и във Франклин, Ню Джърси и Ледвил, Колорадо

(Fronde, Heinrich, 1942), както и в няколко други находища в САЩ (Bevins et al., 1987). В Европа находките на минерала са сравнително немногочислени: Родна, Румъния (Udubasa et al., 1973); Мореснет, Белгия (Fransolet, Melon, 1975); Истърн Клиф, Корнуел, Великобритания (Bevins et al., 1987) и Мон Шмен, Швейцария (Meisser, Perseil, 1993).

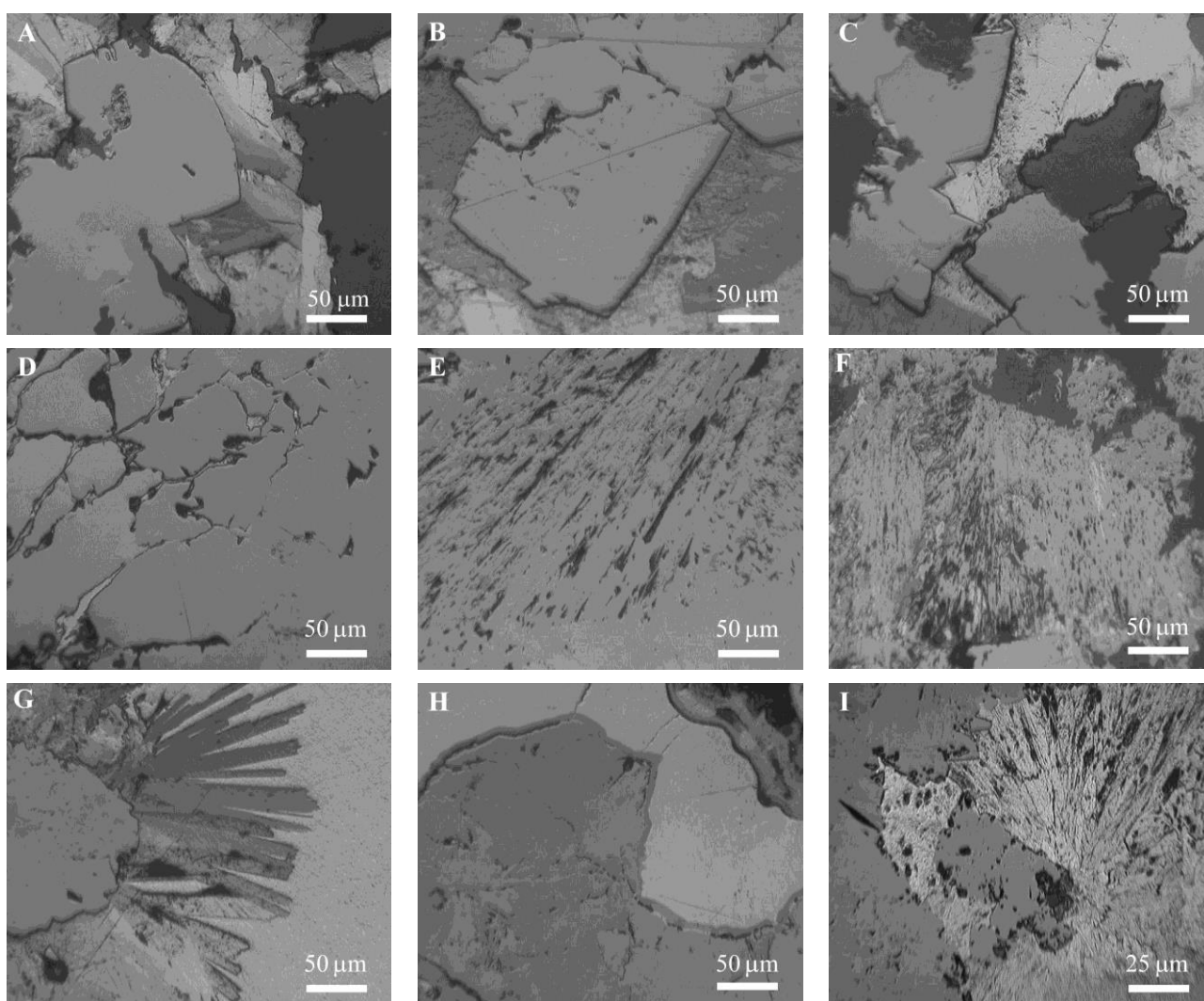
В страната ни хетеролит е диагностициран в оловно-цинковите находища Кечи кая (данни на Н. Зидаров – по Костов и др., 1964) и Върба (Кольковски, 1966), Маданско рудно поле, Централни Родопи. Присъствие на хетеролит бе установено и в Au-полиметалното находище Маджарово, Източни Родопи (Vassileva et al., 2004; Dobrev et al., 2004). Минералът е диагностициран в образци от зоната на окисление на кварц-сулфидни жили (участък Патронка, рудна жила 5), в тясна асоциация с кварц, халкофанит, коронадит, гьотит, пиролузит и други железни и манганови оксиди и хидроксиди.

Au-полиметалното находище Маджарово е разположено по долината на река Арда в Източните Родопи и е привързано към централната част на олигоценска вулканоплутонична структура. Вместващите скали са представени

от вулкани, среднобазични и с повишена алкалност, с преобладаване на латитите. Орудяването е жилно, епитермално, нискосулфиден тип и е локализирано по радиални разломи. По минерален състав жилите са кварцови, кварц-баритови и кварц-калцитови с различно съдържание на сулфиди. Сулфидите са представени главно от галенит, сфалерит, халкопирит, пирит, съпътствани от подчинено количество сулфосоли на Se, Bi, Pb, Ag, самородно злато и сребро (Breskovska, Tarkian, 1993). Минералообразователният процес е многостадийн. Различните изследователи на находището разграничават различаващи се по състав и брой стадии на хипогенната минерализация (Радонова, 1960; Атанасов, 1962; Кольковски, 1971 – по Бресковска и др., 1976; Кольковски и др., 1974; Бресковска, Гергелчев, 1988; Breskovska, Tarkian, 1993). В зоната на окисление са установени над 50 на брой супергенни минерални фази, представени от железни и манганови оксиди и хидроксиди, фосфати, карбонати, сулфати и др.

Материал и методика

Проведени са изследвания за изучаване на морфоложките и структурни особености и химичния състав на минерала. За изучаване на спектроскопските характеристики е извършена раманова и инфрачервена спектроскопия, като за пръв път е регистриран раманов спектър на хетеролит. Рентгеноструктурните изследвания са направени с помощта на апарат TUR – M-60 (камера с $d = 57.3 \text{ mm}$) и дифрактометър "ДРОН-1" ($\text{CuK}\alpha$ лъчение, Ni филтър) в МГУ "Св. Иван Рилски". Количествените рентгеноспектрални микроанализи са проведени на сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 35 CF с рентгенов микроанализатор Tracor Northern TN-2000 във фирма "Евротест-контрол", АД, София. Използвани са



Фиг. 1. Морфоложки особености на хетеролит от находище Маджарово. Отражена светлина, N II. А) Хетеролит (сив, с висок релеф) – хипидиоморфни индивиди и зърнести агрегати в основна маса от халкофанит и кварц (тъмносив); В) Хипидиоморфен хетеролит (сив, с висок релеф) сред халкофанит; С) Хетеролит, кородиран от кварц (тъмносив) в основна маса от халкофанит; D) Хетеролит – зърнести агрегати, кородирани от фини халкофанитови прожилки; Е) Две морфоложки разновидности хетеролит – радиалнолъчести агрегати и масивен хетеролит (в долната част на кадъра); F) Хетеролит с влакнест строеж; G) Нарастване на удължени, призматични халкофанитови индивиди (прерези II оста с) върху подложка от хетеролит (сив, с висок релеф); H) Отлагане на по-късен коронадит (бял) върху хетеролит (сив); I) Корозия на хетеролит (сив) от пиролузитови радиалнолъчести агрегати

следните еталони: за Mn, Fe, Zn – чисти метали, за Mg, Ca, Si – диопсид, за K – биотит, за Al – корунд; за Pb – оловен телурид. Инфрачервени спектри на хетеролит са регистрирани с инфрачервен спектрофотометър Perkin Elmer FTIR PE-1600 в диапазона 400 – 1600 cm⁻¹. Рамановата спектроскопия е проведена с раманов спектрометър Spectrum ONE ISA HORIBA на фирмата Jobin Yvon – Spex с възбуждане от удвоената честота на Nd-YAG лазер (532.2 nm) с мощност 38 mW. Спектрометърът е оборудван с микроскоп Olympus BX 40. Спектрите са заснети при стайна температура от повърхността на минерала в аншлифи, при обектив на микроскопа X100. Сигналят е регистриран със CCD-матрица с полупроводниково охлаждане и е обработван последващо с фирмен софтуер. Рамановата спектроскопия е извършена в Института по геология в университета в г. Льобен, Австрия.

Резултати и дискусия

Форми на срещане

Хетеролитът е установен в образци от зоната на окисление на кварц-сулфидни жили, в участък Патронка, рудна жила 5. Образците имат шуплест, порест строеж и са съставени главно от кварц, гьотит, тъмни на цвят ивичести и лещовидни агрегати от манганови оксиди и хидроксиди. Хетеролитът образува масивни, радиалнолъчести или влакнести агрегати с черен до чернокафяв цвят, с полуметален блясък и тъмнокафява черта. Характеризира се с висока твърдост (6 по Моос). В отразена светлина под микроскоп минералът е сив, с висок релеф, отчетливо анизотропен. Показва червени вътрешни рефлексии. Отделните самостоятелни хетеролитови индивиди имат изометрична, заоблена или ъгловата форма, правоъгълни, квадратни или ромбични очертания (Фиг. 1 А, В, С). Размерите им достигат до около 250 µm. Минералът се среща и под формата на зърнести, перести, радиалнолъчести, иглести до влакнести агрегати (Фиг. 1 D, Е, F). На места по краищата на иглестите агрегати се наблюдават развити кристални стени. Хетеролитът асоциира предимно с кварц, гьотит, халкофанит, коронадит, пиролизит, полуаморфни нееднородни манганови хидроксиди, често с пукнатини на дехидратация. В някои от изследваните микроскопски препарати в асоцииращия с минерала гьотит, присъстват реликти от първични сулфиди, предимно пирит. Проведените наблюдения показват, че в повечето случаи в зоната на окисление хетеролитът се отлага непосредствено след гьотита. Минералът представлява по-ранно образуване в сравнение със съпътстващите го манганови оксиди и хидроксиди – халкофанит, коронадит, пиролизит (Фиг. 1 G, H, I) и е застъпен в сравнително ограничено количество. Преобладаващата тенденция в последователността на отлагане на фазите е следната: гьотит → хетеролит → коронадит → халкофанит → пиролизит → халкофанит. Тя свидетелства за минералообразуване при променливи физикохимични условия в зоната на окисление, с първоначално увеличаване степента на аерация и последващо известно ограничение в достъпа на кислород.

Химичен състав

Данни за химизма на хетеролита от находище Маджарово са представени в табл. 1. Съставът на анализиранията фаза е много близък до този на хетеролита от Истърн Клиф, Корнуел, Великобритания (Bevins et al., 1987) и от класическото находище в Стерлинг Хил, Ню Джърси, САЩ (Frondele and Heinrich, 1942). В сравнение с теоретичния състав на минерала (Mn₂O₃ – 65.98 %, ZnO – 34.02 %), химизмът на хетеролита от находище Маджарово показва неголям дефицит на Zn²⁺, компенсиран вероятно от присъствието на известно количество структурен примес от Mn²⁺ (Frondele, Heinrich, 1942; Дзана, 1951; Frenzel, 1980; Bosi et al., 2002). Малките отклонения в стехиометрията са характерни за природните образувания на минерала и са отбелязвани в литературата. Детайлни изследвания на фази от хаусманит-хетеролитовата серия (Mn²⁺Mn³⁺O₄ – Zn²⁺Mn³⁺O₄), са проведени от Bosi et al. (2002). Същите автори установяват, че изоморфните замествания в тези фази се осъществяват главно между двувалентните катиони Mn²⁺ ↔ Zn²⁺, като при това съдържанието на Mn³⁺ остава почти постоянно. С увеличаване на съдържанието на Zn в серията хаусманит-хетеролит закономерно намаляват стойностите на параметъра *c/a* на елементарната клетка и отношението *c/a* (Bosi et al., 2002). Според литературните източници, освен наличие на структурен примес от Mn²⁺, в някои природни хетеролити е възможно присъствието на изоморфни примеси от Pb²⁺ (Udubasa et al., 1973; Tanida et al., 1983) и Cu²⁺ (Meisser, Perseil, 1993).

Таблица 1

Представителни рентгеноспектрални микроанализи на хетеролит от находище Маджарово

Оксиди	Образец (тегл. %)				
	1	2	3	4	5
Mn ₂ O ₃	64.21	67.20	66.99	67.89	68.37
MnO	1.86	-	-	-	-
ZnO	32.46	32.60	31.99	31.77	31.07
Fe ₂ O ₃	0.24	0.17	0.57	0.05	-
CaO	-	-	0.01	-	0.12
MgO	0.49	-	-	-	-
SiO ₂	0.18	-	0.44	0.21	0.41
TiO ₂	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	0.07	0.02
CuO	-	-	-	-	-
H ₂ O	0.19	-	-	-	-
Σ	99.63	99.97	100.00	99.99	99.99
Катиони	Формулни коефициенти				
Mn ³⁺	1.97	2.03	2.02	2.05	2.06
Mn ²⁺	0.06	-	-	-	-
Fe ³⁺	0.01	0.01	0.02	-	-
Zn ²⁺	0.97	0.95	0.94	0.93	0.91
Cu ²⁺	-	-	-	-	-
Σ	3.01	2.99	2.98	2.98	2.97

1. Хетеролит, Стерлинг Хил, Ню Джърси, САЩ (Frondele and Heinrich, 1942); 2. Хетеролит, Истърн Клиф, Корнуел, Великобритания (Bevins et al., 1987); 3, 4, 5. Хетеролит, находище Маджарово, Източни Родопи

Рентгеноструктурни и спектроскопски особености

Хетеролитът представлява цинков аналог на хаусманита ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$) и се характеризира с шпинелов тип структура $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$, където Zn^{2+} заема **A** позиция в тетраедрична координация, а Mn^{3+} - **B** позиция в октаедрична координация спрямо кислородните атоми (Frenzel, 1980; Asbrink et al., 1999; Bosi et al., 2002; Malavasi et al., 2002). Структурата на минерала е тетрагонално деформирана ($c/a > 1$), вследствие на т.н. Ян-Телеров ефект, дължащ се на присъствието на катионите Mn^{3+} в октаедрите MnO_6 . Изследванията на синтетичен ZnMn_2O_4 с теоретичен състав, извършени от Asbrink et al. (1999) показват, че Ян-Телеровата деформация на октаедрите MnO_6 е ясно изразена и те са отчетливо удължени в направление успоредно на $[001]$. Две от разстоянията $\text{Mn}-\text{O}$ (2.264 Å), в октаедрите са по-големи, в сравнение с останалите 4 разстояния $\text{Mn}-\text{O}$ (1.925 Å), разположени в хоризонталната равнина на кристалографските оси **a**, **b** (**a** = **b**). Според Bosi et al. (2002) в шпинелите с хаусманитов тип структура освен главната структурна деформация, свързана с Ян-Телеровия ефект на Mn^{3+} , влияние оказват също и видът и количеството на катионите, заемащи тетраедрична позиция. Изоморфното заместване $\text{IVZn}^{2+} \leftrightarrow \text{IVMn}^{2+}$ води до промяна в обема на тетраедрите ZnO_4 и способства също за деформацията на структурата.

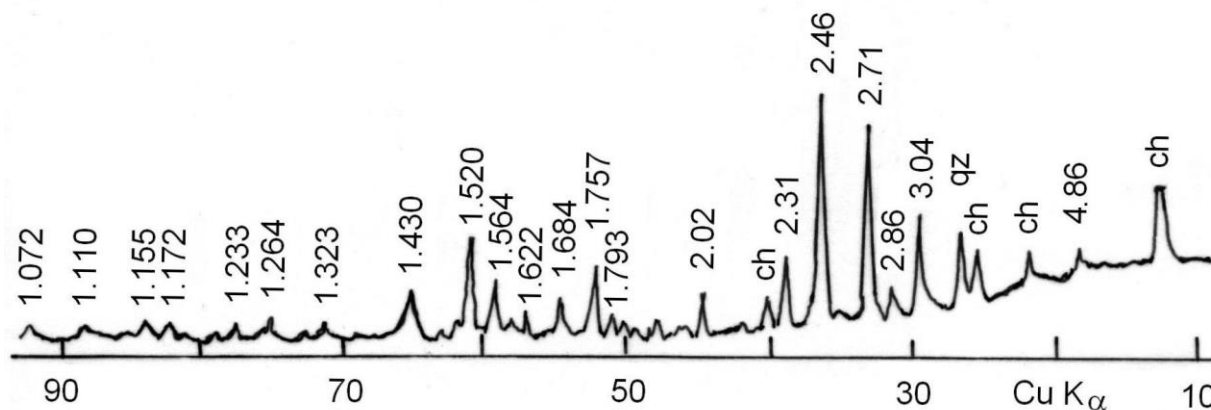
Резултатите от проведените **рентгеноструктурни дифрактометрични и с фотографска регистрация анализи** показват, че праховите рентгенови данни на хетеролита от находище Маджарово съответстват на еталонните (JCPDS 24-1133). Параметрите на елементарната клетка на минерала са следните: $a_0 = 5.72$ Å; $c_0 = 9.24$ Å. На фиг. 2 е представена дифрактограма на хетеролит от находището. В регистрираната дифрактограма присъстват и няколко допълнителни, по-слабо интензивни рефлексии, свързани с наличието на примесни компоненти от халкофанит и кварц.

Проведените изследванията върху фазовите превръщания на $\text{Zn}-\text{Mn}$ оксиди показват, че хетеролит се образува при нагряването на халкофанит. Според Post

(2004) при нагряване на халкофанита до температура 175-200°C се извършва отделяне на междуслоевата вода от минерала и образуване на безводен ZnMn_3O_7 . При температура около 500°C се осъществява редукция на Mn^{4+} до Mn^{3+} и започва фазовия преход в хетеролит. При температура около 700°C преходът в $\text{Zn}-\text{Mn}$ шпинел ($\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Mn}_2\text{O}_4$) е напълно завършен.

Рентгеноструктурният анализ, проведен на нагрят до 900°C халкофанит, асоцииращ с хетеролита в находището, потвърждават образуването на тетрагонална, шпинелов тип фаза с параметри на елементарната клетка $a_0 = 5.72$ Å; $c_0 = 9.28$ Å. Повишените стойности на параметъра c_0 вероятно са свързани с нестехиометричния състав и присъствието на Mn^{2+} в нагрялата фаза.

Според Malavasi et al., (2002) **рамановата спектроскопия** е твърде подходящ метод за изучаване на структурните особености, изоморфизма и фазовите превръщания на шпинеловите оксиди. За пръв път раманов спектър на синтетичен ZnMn_2O_4 е регистриран от споменатите по-горе автори (Malavasi et al., 2002). При проведените настоящи изследвания за пръв път е извършена раманова спектроскопия на природен хетеролит, като спектрите са заснети при стайна температура, в аншлифи под микроскоп. Представителен раманов спектър на хетеролит от находище Маджарово е показан на фигура 3, а рамановите характеристики на минерала – в таблица 2. В регистрирания раманов спектър присъстват всички основни пикове, характерни за тетрагоналните манганови шпинелови оксиди. По общия си вид и относителния интензитет на отделните ивици, спектърът съответства на публикувания в литературата раманов спектър на синтетичен ZnMn_2O_4 (Malavasi et al., 2002). В сравнение със спектъра на синтетичната фаза, в този на хетеролита от находище Маджарово се наблюдава отместване на честотите към по-високите стойности, вероятно поради нестехиометричния състав на анализираната фаза и присъствието на Mn^{2+} .



Фиг. 2. Дифрактограма на хетеролит от находище Маджарово. ch – рефлекс на халкофанит; qz – рефлекс на кварц

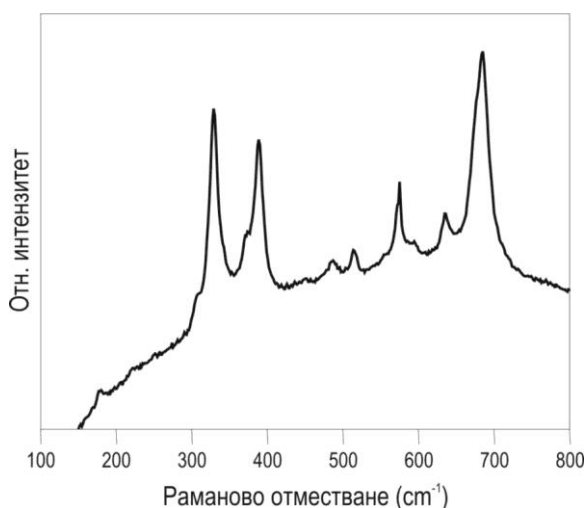
Таблица 2

Раманови честоти (cm^{-1}) и относителен интензитет на ивиците на хетеролит от находище Маджарово

Раманови честоти (cm^{-1})		Означения по Malavasi et al. (2002)
Хетеролит н-ще Маджарово	*Синтетичен ZnMn_2O_4	
309.3 - р	300.2	ивица 5
329.1 - с	320.5	ивица 4
373.5 - р		
388.1 - с	381.9	ивица 3
487.0 - сл	475.5	ивица 2
514.8 - сл		
574.0 - ср	~ 580	
594.5 - р		
636.7 - ср	~ 630	
684.2 - с	677.6	ивица 1

(с – силна ивица, ср – средна, сл – слаба, р – рамо)

* по Malavasi et al. (2002)



Фиг. 3. Раманов спектър на хетеролит от находище Маджарово

В **инфрачервения спектър** на хетеролита от находище Маджарово се наблюдават две много интензивни ивици на поглъщане с максимуми при 534 и 627 cm^{-1} и две по-слабо изразени абсорбционни ивици при около 422 и 405 cm^{-1} , характерни според литературните източници за минерала (Kulig, 1972, 1973; Udubasa et al., 1973). В регистрирания спектър се установяват и няколко допълнителни, по-слабо изразени ивици, свързани с наличието на примесни компоненти от халкофанит и кварц в анализирания минерал.

В окислителната зона на находище Маджарово хетеролитът се среща в тясна асоциация с кварц, гьотит, халкофанит, коронадит, пиролизит и други Mn оксиди и хидроксиди. Наблюдаваната последователност в отлагането на минералите: гьотит → хетеролит → коронадит → халкофанит → пиролизит → халкофанит, отразява първоначалното нарастване на степента на аерация в зоната на супергенеза, с последващо известно ограничение в достъпа на кислород. Като източник на Zn за отлагането на хетеролита и съпътстващия го

халкофанит е послужил ZnS от първичните полиметални руди в находището.

Литература

- Бресковска, В., З. Илиев, Б. Маврудчиев, И. Валцаров, И. Велинов, П. Ножаров. 1976. Маджаровское рудное поле. – *Геохимия, минералогия и петрология*, 5, 23-57.
- Бресковска, В., В. Гергелчев. 1988. Маджаровско рудно поле. – В: *Оловно-цинковите находища в България*, С., Техника, 114-127.
- Дэна, Дж. Д., Е. С. Дэна, Ч. Пэлач, Г. Берман, К. Фрондель. 1951. *Система минералогии. Окислы и гидроокислы*. М., Иностранная литература, 1, 2, 287-289.
- Кольковски, Б. 1966. Вторична зоналност в оловно-цинковото месторождение Върба (Мадански руден район) – *Трудове върху геологията на България, Серия Геохимия, минералогия и петрография*, 6, 293-313.
- Кольковски, Б., Б. Маврудчиев, Здр. Илиев, В. Гергелчев. 1974. Полиметаллическое месторождение Маджарово. – В: *Дванадцать рудных месторождений Болгарии*. IV симп. IAGOD, пътеводител, С., 187-211.
- Костов, И., В. Бресковска, Й. Минчева-Стефанова, Г. Н. Киров. 1964. *Минералите в България*. С., БАН, 540 с.
- Asbrink, S., A. Waskowska, L. Gerward, J. S. Olsen, E. Talik. 1999. High-pressure phase transition and properties of spinel ZnMn_2O_4 . – *Phys. Rev.*, B 60, 18, 12651-12656.
- Bevins, R. E., R. F. Symes, J. M. Horak, V. Holyer. 1987. Hetaerolite from Eastern Cliff, Kennack Sands, Cornwall: the first British occurrence. – *Mineral. Mag.*, 51, 1, 172-173.
- Bosi, F., S. Lucchesi, A. Della Giusta. 2002. Structural relationships in $(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.26$): The “dragging effect” of the tetrahedron on the octahedron. – *Am. Mineral.*, 87, 1121-1127.
- Breskovska, V., M. Tarkian. 1993. Mineralogy and fluid inclusion study of polymetallic veins in the Madjarovo ore field, Eastern Rhodopes, Bulgaria. – *Mineralogy and Petrology*, 49, 103-118.
- Dobrev, S., M. Vassileva, B. Kolkovski. 2004. Hetaerolite from Madjarovo Au-base-metal deposit, Eastern Rhodopes. – *Annual Scientific Conference of the Bulgarian Geological Society “Geology 2004”*, Sofia, December 16-17, 2004, Proceedings, 15-17.
- Fransolet, A. M., J. Melon. 1975. Données nouvelles sur des minéraux de Belgique. – *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, 44, 157-160.
- Frenzel, G. 1980. The manganese ore minerals. – In: *Geology and Geochemistry of Manganese* (Eds. Varentsov, I. M. and Gy Grasselly), Akademiai Kiado, Budapest, 1, 25-158.
- Frondel, C., E. W. Heinrich. 1942. New data on hetaerolite, hydrohetaerolite, coronadite, and hollandite. – *Am. Mineral.*, 27, 48-56.
- Kulig, M. 1972. Hydrohetaerolite from the Orzel Bialy mine (Upper Silesia) and the problem of zincdibraunite. – *Mineral. Polonica*, 3, 55-64.
- Kulig, M. 1973. Chalcophanite from the Silesian-Cracovian Zn-Pb deposits. – *Mineral. Polonica*, 4, 23-36.
- Malavasi, L., P. Galinetto, M. C. Mozzi, C. B. Azzoni, G. Flor. 2002. Raman spectroscopy of AMn_2O_4 (A = Mn, Mg and

- Zn) spinels. – *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 15, 3876-3880.
- Meisser, N., A. Perseil. 1993. Présence de woodruffite, $(\text{Zn}, \text{Mn}^{+2})\text{Mn}^{+4}_3\text{O}_7 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$, d'hetaerolite, ZnMn_2O_4 , et d'hydrohetaerolite, $\text{HZnMn}_{2-x}\text{O}_4$, dans un skarn du Mont Chemin (Valais, Suisse). – *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 73, 11-19.
- Post, J. 2004. High-temperature synchrotron XRD studies of Zn/Mn-oxides. A comparison of dehydration mechanisms in chalcophanite and woodruffite – *2004 Denver Annual Meeting (November 7-10, 2004). Geol. Soc. America, Abstracts with Programs*, 36, 5, 112.
- Tanida, K., T. Kitamura, M. Nambu, E. Kato. 1983. Mineral composition of oxide ore from Maruyama mine, Hokkaido, with special reference to hetaerolite and coronadite. – *Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University*, 39, 51-60.
- Udubasa, G., J. Ottemann, G. Agiorgitis. 1973. Hetaerolite from the Rodna Base Metal Ore Deposit: A new occurrence. – *Am. Mineral.*, 58, 1065-1068.
- Vassileva, M., S. Dobrev, B. Kolkovski. 2004. Chalcophanite and coronadite from Au-polymetallic Madjarovo deposit, Eastern Rhodopes. – *Annual of University of Mining and Geology, Part I, Geology and Geophysics*, 47, 57-62.

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