



<https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2020.81.1.1>

Обзор на тетраедрити от български находища в светлината на промените в номенклатурата и класификацията на тези минерали, предприети през 2019 г.

Владислав Костов-Кутин

Институт по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София, ул. „Акад. Г. Бончев“, бл. 107

Review of tetrahedrites from Bulgarian deposits in the light of changes in nomenclature and classification of these minerals taken in 2019

Vladislav Kostov-Kytin

Institute of Mineralogy and Crystallography, BAS, 1113 Sofia, Acad. G. Bonchev str., bl. 107; E-mail: vkytin@abv.bg

Abstract. The crystal-chemical peculiarities of the minerals in the tetrahedrite group are considered as a prerequisite for their role as indicators of the formation environment. Particular attention is paid to the silver-containing representatives because they comprise more than 60% of the Bulgarian tetrahedrites and because the recently adopted by the International Mineralogical Association changes in the nomenclature and classification within this group affect most sensitively them and their relation to a given series, mineral species or variety. The achievements of the Bulgarian mineralogical science in the study of tetrahedrites are briefly presented, and various aspects are considered, illustrating the efforts of the researchers to cover the diversity of these minerals as well as the opportunity to derive from this various crystal-chemical, geochemical and other mineralogical information. In the light of the adopted changes, already published data from 450 electron-probe microanalyses of samples from 45 localities distributed in three metallogenic zones in the country have been processed. The established crystal-chemical trends in the spatial distribution of tetrahedrites in Bulgaria generally confirm and extend the observations of previous researchers. It has been shown that, by their chemical composition, these minerals can be carriers of typomorphic characteristics, both for individual deposits and for metallogenic zones. The information and data provided may serve to: (i) correctly determine the mineral species of the newly investigated tetrahedrites and their affiliation to a given series; (ii) what compositions may be sought or expected according to the location of the investigated localities; (iii) comparing the new results to previous ones to confirm, correct or reject established models and trends.

Keywords: tetrahedrite group, freibergite series, crystal chemistry, geochemistry.

Резюме. Разгледани са кристалохимичните особености на минералите от групата на тетраедрита като предпоставка за ролята им на индикатори за обстановката на образуване. По-специално внимание е обърнато на Ag-съдържащите представители, защото такива са над 60% от българските тетраедрити и защото наскоро възприетите от Международната минераложка асоциация промени в номенклатурата и класификацията на групата засягат най-чувствително именно тях и тяхното отнасяне към дадена серия, минерален вид или разновидност. Накратко са представени постиженията на българската минераложка наука в изучаването на тетраедритите, като са разгледани различни аспекти, илюстриращи усилията на изследователите да обхванат максимално добре многообразието на тези минерали и възможностите да извлекат от това разнообразна кристалохимична, геохимична и друга минераложка информация. В светлината на настъпилите промени са обработени вече публикувани данни от 450 електронно-сондови микроанализа на образци от 45 находища, разпределени в 3 металогенни зони в страната. Установените кристалохимични закономерности и тенденции в пространственото разпространение на тетраедритите в България като цяло потвърждават и разширяват наблюденията на предишните изследователи. Показано е, че според химичния си състав тези минерали могат да бъдат носители на типоморфни характеристики, както за отделни находища, така и за металогенни зони. Предложената информация и данни могат да послужат за: (i) правилното видово определяне на новоизследвани тетраедрити; (ii) това, какви състави могат да се търсят или очакват според местоположението на локалитетите; (iii) сравнение на новите резултати с предишни за потвърждаване, коригиране или отхвърляне на установени закономерности и тенденции.

Ключови думи: група на тетраедрита, серия на фрайбергита, кристалохимия, геохимия.

Въведение

През април 2019 г. до Комисията за нови минерали, номенклатура и класификация (CNMNC) към Международната минераложка асоциация (ИМА) постъпва предложение 18-К за промяна

в номенклатурата и класификацията на групата на тетраедрита (наричани нататък за краткост тетраедрити). В бюлетина на Комисията от м. юни (ИМА..., 2019) се съобщава, че предложението е прието, показана е новата обща структурна формула на минералите, които принадлежат

лежат на групата и са изброени следните 5 серии, на които тя е поделена: на тетраедрита, на тенантита, на фрайбергита, на хакита и на жиродита. Към днешна дата следните 11 минерала от групата на тетраедрита могат да бъдат смятани за достоверни видове: аргентотенантит-(Zn) – $\text{Ag}_6(\text{Cu}_4\text{Zn}_2)\text{As}_4\text{S}_{13}$, аргентотетраедрит-(Fe) – $\text{Ag}_6(\text{Cu}_4\text{Fe}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, кеноаргентотетраедрит-(Fe) – $\text{Ag}_6(\text{Cu}_4\text{Fe}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{12}\square$, жиродит-(Zn) – $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Zn}_2)\text{As}_4\text{Se}_{13}$, голдфилдит – $(\text{Cu}_4\square_2)\text{Cu}_6\text{Te}_4\text{S}_{13}$, хакит-(Hg) – $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Hg}_2)\text{Sb}_4\text{Se}_{13}$, рождественскаяит-(Zn) – $\text{Ag}_6(\text{Ag}_4\text{Zn}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, тенантит-(Fe) – $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Fe}_2)\text{As}_4\text{S}_{13}$, тенантит-(Zn) – $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Zn}_2)\text{As}_4\text{S}_{13}$, тетраедрит-(Fe) – $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Fe}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и тетраедрит-(Zn) – $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Zn}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. През септември 2019 г. IMA публикува актуализиран списък (<http://cnmnc.main.jp/>; посетен последно на 22.10.2019 г.) на валидните минерални видове с техните одобрени от CNMNC химични формули, сред които са и тези на крайните членове от групата на тетраедрита. В списъка не е включен фрайбергитът като самостоятелен минерален вид, включен е нов член на групата – кеноаргентотетраедрит-(Fe), а анивитът – Bi-съдържащият представител на тетраедритите, е маркиран в червено, вероятно като указание за дискредитирането му като действителен минерален вид. Реакциите на интересуващите се по този въпрос професионалисти са нееднозначни и могат да се проследят от коментарите по темата в специализираните интернет-сайтове, като този на mindat.org: <https://www.mindat.org/mesg-463628.html> (посетен последно на 22.10.2019 г.).

Минералите от групата на тетраедрита се характеризират със сложна кристалохимия, а съставите им се влияят силно от физикохимичните условия на минералообразуването и следователно могат да служат като индикатори за обстановката, при която са образувани те и парагенетните им минерали. Изучаването на измененията в състава им в пространството и времето на формиране на дадено находище дава възможност да се съди за геохимичното поведение на елементите, участващи в рудообразователните процеси. Много често представителите на групата се отлагат като изключително дребни зърна и агрегати и независимо от това те могат да обуславят промишлената ценност на рудите, в които са установени, както заради основните елементи, които ги изграждат (Cu, Ag, Sb), така и заради по-рядко срещаните и често в ограничени количества Hg, Te, Se и др.

Към днешна дата българската минераложка литература предлага изобилна фактология за химичния състав на представители на тетраедритовата група от различни наши находища, измененията им в пространството и времето на

образуване, проявени в различни мащаби – от единични зърна до цели находища, интерпретации на резултатите, засягащи геохимичната специфика на рудообразуването за конкретни локалитети, теоретични постановки, обзорни трудове. От публикуването на последната обобщаваща работа за специфичните особености на химичния състав на минералите от тетраедрит-тенантитовата серия от някои рудни находища в България (Bogdanov, 1992) обаче е натрупано съществено количество нови данни за членовете на групата.

С помощта на създадената, активно поддържана и развивана през последното десетилетие електронна библиографска база-данни на минералите в България (ЕББДМБ), са събрани над 270 литературни източника, съдържащи информация за представителите на групата на тетраедрита от български находища за периода от 1923 г. до сега (Kostov-Kytin et al., 2013). Специално внимание е обърнато на 70 публикации, съдържащи резултати от около 450 електронно-сондови микроанализа (ЕСМА) на членове на групата от 45 локалитета в България. След обработката им в светлината на настъпилите промени в номенклатурата и класификацията на групата на тетраедрита, резултатите са представени в настоящия обзор. Разгледани са и кристалохимични аспекти, засягащи по-чувствително Ag-съдържащите ѝ представители, за да се обясни тяхното обособяване като отделни минерални видове.

Кристалохимия на минералите от групата на тетраедрита

Съгласно бюлетина на CNMNC (IMA..., 2019) общата структурна формула на минералите, принадлежащи на групата е:

$M^2A_6M^1(B_4C_2)_{\Sigma 6}X^3D_4S^1Y_{12}S^2Z$, където

A = Cu^+ , Ag^+ , \square ; \square – вакантна (незаселена) атомна позиция

B = Cu^+ , Ag^+ ;

C = Zn^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Fe^{3+} ;

D = Sb^{3+} , As^{3+} , Bi^{3+} , Te^{4+} ;

Y = S^{2-} , Se^{2-} ;

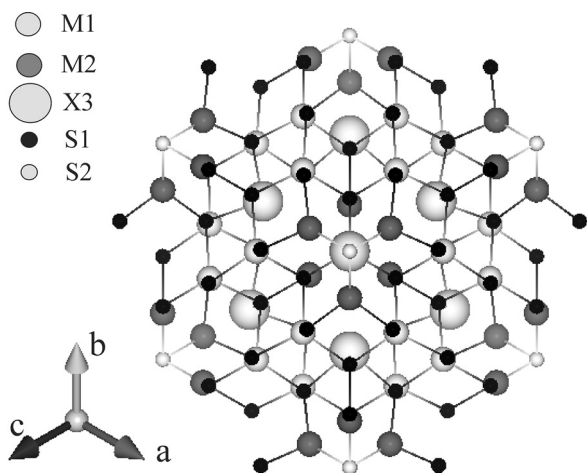
Z = S^{2-} , Se^{2-} , \square .

Фигура 1 онаглежда общата структурна формула и дава информация за вида и заряда на катионите и анионите в отделните позиции, както следва:

M1, M2 – позиции на металните катиони (A, B – едновалентни; C – дву-, тривалентни);

X3 – позиции на полуметалните катиони; Te^{4+} също влиза тук;

S1, S2 – позиции на анионите.



Фиг. 1. Обобщена кристална структура на членовете от групата на тетраедрита, представена в равнината (111) С различни размери и нюанси на сивото на кръгчетата са обозначени позициите на металните и на полуметалните катиони, както и тези на анионите от общата структурна формула.

Fig. 1. Generalized crystal structure of the members of the tetrahedrite group represented in the plane (111)

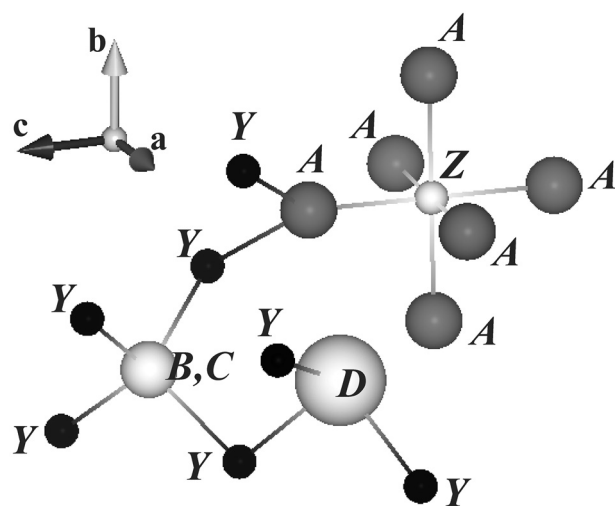
The different sizes and shades of the gray of the circles indicate the positions of the metal and semi-metal cations, as well as those of the anions of the general structural formula.

Следва да се отбележи, че А е планарна, координирана от 3 атома, кристалографска позиция, заета от едновалентен катион, а (В,С) е тетраедрично координирана позиция със средна заетост от две трети M^+ и една трета M^{2+} . Няма данни за близък или далечен порядък на подреждане на едновалентните и двувалентни метали в (В,С)-позицията. D-позицията е координирана от 3 атома S, заета от тривалентни катиони на полуметали със стереохимично активна единична електронна двойка и обикновено това са Sb^{3+} и As^{3+} ; Y е четворно координирана анионна позиция, заета изцяло от S и/или Se. Позиция Z е заета от октаедрично координирана S и/или Se и има кристалоструктурни доказателства, подкрепени с химични анализи, за частична заетост или пълно отсъствие на такава на това място (Welch et al., 2018). Конфигурациите на А, (В,С), D и Z позициите са показани на фигура 2.

При пълна заетост на всички възможни атомни позиции в кристалната структура на идеален тетраедрит една негова формулна единица би следвало да съдържа 16 катиона, разпределени в 3 кристалографски независими позиции и 13 аниона, заемащи 2 независими кристалографски позиции. В действителност, две от катионните позиции могат да съдържат едновременно и статистически пространствено неподредени хе-

теровалентни индивиди като например позиции (B_4C_2) и D_4 от общата структурна формула. Това е предпоставка за появата на компенсиращи общия заряд вакантни (незаселени) атомни позиции. Последните могат да се появят в позиция А, заселена само с едновалентни метали (както се случва при голдфилдита, при който в позиция D доминира Te^{4+} вместо тривалентен полуметал), но по-често са засегнати анионите в позиция Z, която при определени обстоятелства би могла да бъде изцяло пуста. Много пъти данните от ЕСМА показват вариации в съдържанието на S. В тази връзка е важно какъв метод ще бъде избран за преизчисляване на конкретната кристалохимична формула на изучаваното съединение. Като цяло съществуват две контрастни възможности за това: (а) $\Sigma(A, B, C, D)=16$ атома на формулна единица (арфу) или (б) $\Sigma S=13$ арфу. Втората възможност изглежда преобладава в литературата, а в българската – определено. В събраните тук източници формулите са преизчислени на общо 29 арфу, т.е. с включени 13 изцяло заселени позиции S(Se) арфу. В следващата част е показано, че последното допускане невинаги е оправдано, защото възпрепятства коректното определяне на мястото на конкретен минерален вид спрямо крайните членове на новоутвърдените серии в групата на тетраедрита и с особена сила важи за Ag-съдържащите фрайбергити.

Нестехиометричността на тези съединения е отдавна установен факт (Mozgova, Tsepin, 1983).



Фиг. 2. Координационно обкръжение на катионните позиции при минералите от групата на тетраедрита Обозначенията са както на фигура 1.

Fig. 2. Coordination environment of cationic positions in the minerals of the tetrahedrite group

The designations are as in Figure 1.

Фактическото натрупване на данни за това става с широкото навлизане на ЕСМА в изследователската дейност, защото прилагането им върху много малък обем от минералния обект минимизира ефективно възможността за онечистване поради тясното прорастване с други минерални фази. Последното е трудно постижимо при използване на методите на класическия (мокър) химичен анализ. Повече сведения за теоретичните постановки, експерименталната дейност, еволюцията в разбиранята и обясненията на учените, свързани с изучаването на нестехиометричността, както и с установените корелации между металите, полуметалите, металите и полуметалите, могат да се намерят в книгата „Блеклые руды“ (Mozgova, Tserpin, 1983) и цитираните там източници.

Важен напредък в изучаването на представителите от тетраедритовата група е осъществен с успешното получаване в лабораторни условия на техни изкуствени аналози, които, освен чистотата на образците за анализ, дават отговори на въпроси относно физикохимичните условия на образуването им, границите на тяхната изоморфна смесимост и др. (Mozgova, Tserpin, 1983).

Редица кристалохимични аспекти, свързани с представителите на групата, са изяснени с все по-широкото използване на монокристалната рентгенова дифракция. Методът предоставя убедителни кристалографски доказателства, които позволяват надеждно определяне на самостоятелни минерални видове сред тетраедритите съгласно новата номенклатура. Това има решаващо значение най-вече за среброносните членове на групата, както е показано в следващата част.

Серия на фрайбергита

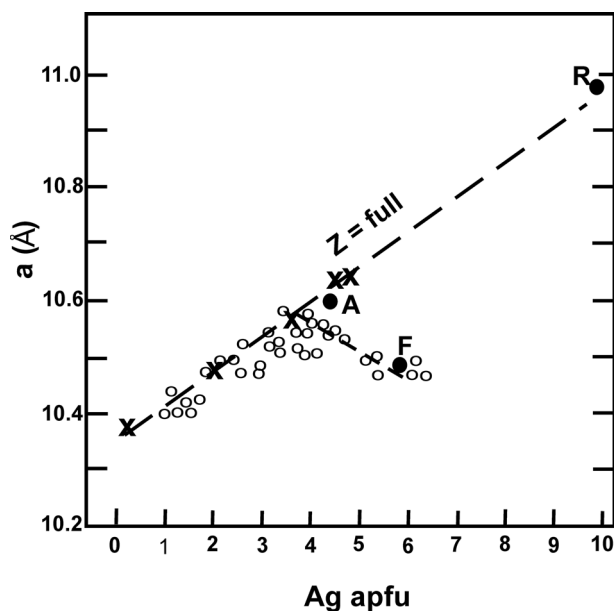
Към днешна дата фрайбергитът дава името си на серия, която обхваща със сигурност два от антимоновите Ag-съдържащи представители на групата на тетраедрита, а именно: аргентотетраедрит-(Fe) – $\text{Ag}_6(\text{Cu}_4\text{Fe}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, и кеноаргентотетраедрит-(Fe) – $\text{Ag}_6(\text{Cu}_4\text{Fe}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{12}\square$. Много близък до тях по състав е и откритият през 2016 г. в Мексико с максимално съдържание на Ag рождественската-(Zn) – $\text{Ag}_6(\text{Ag}_4\text{Zn}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, който носи името си в чест на руския минералог и кристалограф И. В. Рождественская в знак на признание за важните ѝ приноси в минералогията и в частност в изучаването на кристалохимията на групата на тетраедрита.

Като самостоятелен минерален вид фрайбергитът е установен и описан за първи път през 1853 г. в сребърните рудници край Фрайберг

(Саксония, Германия), откъдето произлиза и името му. До септември 2019 г. в редовно актуализираните от IMA списъци на действителните минерални видове статутът му е на минерал от типа „заварено положение“ (grandfathered), т.е. такъв, открит преди 1958 г., когато е основана Международната минераложка асоциация и приеман като цяло за валиден. Почти до края на 2017 г. в списъците на IMA е представян с формулата $\text{Ag}_6[\text{Cu}_4\text{Fe}_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}$, след което е заместен за кратко с $\text{Ag}_6[\text{Cu}_4\text{Fe}_2]\text{Sb}_4\text{S}_{12}$. На интернет страницата на mindat.org формулата може да се види изписана като $(\text{Ag}, \text{Cu}, \square)_{10}\text{Fe}^{2+}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}\square$ или изразена като $(\text{Ag}_{4+2x}\text{Cu}_{2-2x})[(\text{Cu}, \text{Ag})_4(\text{Fe}, \text{Zn})_2]\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{S}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) с уговорката, че при $x < 1$ не може да се постигне баланс на заряда. Вижда се, че това е изцяло антимонова сулфосол, неизменно съдържаща Ag, Cu и Fe, но допускаща и Zn в състава си. Нестехиометричността на този материал засяга количествено взаимоотношенията между S, едновалентното Ag и Cu, която може да бъде както едно-, така и двувалентна. Сумата на тези два метала не надвишава 10 apfu и някои от формулите указват възможността за изоморфно заместване между тях в определени кристалографски позиции. Минималното количество на Ag не пада под 4 apfu, а максималното е най-вероятно 6, но не се изключват и по-високи стойности.

Stapples & Warren (1946) посочват, че Ag може да замести Cu в структурата на тетраедрита до 25% или повече, независимо от значителната разлика в тетраедричните ковалентни радиуси и атомните радиуси на Ag и Cu. При еднаква координация на анионното обкръжение, Ag има йонен радиус, който винаги е по-голям от този на Cu, независимо от валентното ѝ състояние: $R^{\text{IV}}\text{Ag}^+ = 1.02 \text{ \AA}$, $R^{\text{IV}}\text{Cu}^+ = 0.6 \text{ \AA}$, $R^{\text{IV}}\text{Cu}^{2+} = 0.57 \text{ \AA}$ (Shannon, 1976). Това предполага, че заместване на Cu от Ag би довело до удължаване на връзките централен атом–лиганд в координационните обкръжения на тези метали и съответно до закономерно нарастване на параметъра на елементарната клетка като проява на закона на Вегард (Denton, Ashcroft, 1991 и литературата там). Riley (1974) установява първи, че това правило е валидно само за съдържания на Ag, не надвишаващи около 4 apfu ($1/3$ от сумарното число на металните атоми), след което тенденцията рязко се обръща (фиг. 3). По-ранните мнения и интерпретации на това явление са обобщени от Mozgova и Цепин (Mozgova, Tserpin, 1983).

Rozhdestvenskaya et al. (1993) докладват резултати от монокристални рентгеноструктурни изследвания на 4 образца от серията тетраедрит-фрайбергит, които съдържат съответно 0,06, 2,81, 3,64 атома Ag (изчислени на базата на 29 атома) и 5,82 (изчислени на базата на 12 ато-



Фиг. 3. Компилация (по Welch et al., 2018, с незначителни графични изменения) от данни за съставите и параметър a (Å) на елементарните клетки на Ag-съдържащи природни тетраедрити по: Riley (1974) – празни кръгчета и синтетични Zn-съдържащи тетраедрити по Patrick & Hall (1983) – X. Показани са още данни за аргентотетраедрит (A), рождественската (R) и фрайбергит (F) по Rozhdestvenskaya et al. (1993). Пунктирите онагледяват важни тенденции, обсъждани в текста.

Fig. 3. Compilation (after Welch et al., 2018, with minor graphical modifications) of composition data and parameter a (Å) of the unit cells of Ag-containing natural tetrahedrites by: Riley (1974) – blank circles and synthetic Zn-containing tetrahedrites by Patrick & Hall (1983) - X. Also plotted are the data for argentotetrahedrite (A), rozhdestvenskayaite (R) and freibergite (F) after Rozhdestvenskaya et al. (1993). Dotted lines are eye-guides highlighting important trends discussed in the text.

ма метали) на формулна единица. В тази работа са представени убедителни кристалографски доказателства, че Ag атоми заместват Cu атоми в тройно координираната позиция A(M2) (фиг. 2), като я заемат почти изцяло в пробата, съдържаща 5,82 Ag apfu. Това заместване се съпровожда с позиционен безпорядък и намаляване на съдържанието на S в позиция Z(S2) (фиг. 2), а при пълното заемане на M2 от среброто S2 практически отсъства и позиция Z остава вакантна, като по този начин една формулна единица остава с 28 атома. Около вакантната позиция започва да се образува октаедричен Ag-кълъстер при съдържание на Ag >3 атома на формула и този процес се съпровожда с промяна на почти всички междуатомни разстояния и намаляване на параметрите на елементарната клетка. Авторите указват за съществени изменения, които се наблюдават за разстоянието M2–M2, което се

явява ребро на октаедъра около позиция S2(Z) (фиг. 2). Първоначално, с увеличаване на Ag това разстояние нараства, но при образеца с максимално съдържание то достига до 2,847 Å, което почти съвпада с 2,85 Å, колкото е разстоянието между атомите в металното Ag.

Възможен е обаче и друг път в кристалохимичното развитие на Ag-съдържащите тетраедрити. Patrick & Hall (1983) докладват за успешно проведени твърдетелни (14 дни, 400 °C) синтези на Ag-съдържащи тетраедрити с Cd (до 7,02 Ag apfu), Fe (до 6,8 Ag apfu) или Zn (до 4,7 Ag apfu) като двувалентни катиони, които при това запазват висока заселеност на Z-позицията. Въз основа на натрупани към момента сведения Moëlo et al. (2008) заявяват, че обратната (отрицателна) тенденция, наблюдавана като увеличаване на Ag >4 apfu с едновременно намаляване на стойността на a -параметъра може да се смята за белег на принадлежност към определен вид фрайбергит, който се отличава от богатия на Ag тетраедрит. Същите автори отправят препоръка за това, че Ag-съдържащи представители с Ag <4 apfu би следвало да се наричат богати на Ag тетраедрити и отбелязват като цяло, че проблемът се нуждае от по-нататъшно проучване. Welch et al. (2017) правят две предложения за нови минерали: аргентотетраедрит – $\text{Ag}_6\text{Cu}_4(\text{Fe,Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и рождественската – $\text{Ag}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, които са приети от CNMNC при IMA и отразени в списъка за актуалните и признати минерални видове към 2017 г. Видно от формулите им е, че и двата съдържат Ag >4 apfu като съхраняват стойности на S равни или близки до 13. Welch et al. (2018) обобщават наличните данни за Ag-съдържащите тетраедрити и показват в графична форма корелацията между параметъра на елементарната клетка и съдържанието на Ag, която е възпроизведена на фигура 3. Пунктираната линия, която показва положителната корелативна връзка, е построена след екстраполация на данните за синтетичните Zn-съдържащи тетраедрити по Patrick & Hall (1983) и указва връзката на съставите им, както и на природни представители с Ag <4 apfu, с рождественската. Пунктирът на отрицателната корелативна връзка илюстрира сценария, установен от Rozhdestvenskaya et al. (1993), и е валиден засега само за природни образци. Важна характеристика на аргентотетраедрита на Welch et al. (2017, 2018) е размерът на реброто Ag–Ag в сребърния октаедър, образуван около Z-позицията. За него е измерена стойност от 3,24 Å, което е указание за това, че позиция Z е заселена от S и следователно не се предполага наличието на метална връзка $^4\text{Ag}-^4\text{Ag}$ (фиг. 2).

Вероятно именно установената за фрайбергита нестехиометричност, както и двата сценария в кристалохимичната еволюция на Ag-съдържащите тетраедрити, стават причина за обособяването на новия статут на фрайбергита, който сега дава името си на серия в групата на тетраедритите. В нея аргентотетраедрит-(Fe) – $\text{Ag}_6(\text{Cu}_4\text{Fe}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (29 арфу) отразява положителната корелация между съдържанието на Ag и размера на а-параметъра на елементарната клетка (фиг. 3), която достига през установеното засега прекъсване между 6 и 10 Ag арфу до състава на рождественскаяит-(Zn). При кеноаргентотетраедрит-(Fe) – $\text{Ag}_6(\text{Cu}_4\text{Fe}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{12}\square$ (28 арфу) е изразена обратната зависимост. Важен белег за диагностиката и на двата минерала е долната граница на съдържанието на Ag в съставите им. Експериментално е установено разклонение в двата тренда, което настъпва при съдържания Ag ~ 4 арфу (Welch et al., 2018). И преди промените в номенклатурата някои автори приемат, че коректното използване на името „тетраедрит“ се отнася до интервала $0 < \text{Ag} < 3,7$ арфу, а на „фрайбергит“ – $3,7 < \text{Ag} < 10$ (Dragov, 1997 и литературата там; Mladenova, 1999 и др.). Много често тетраедритите се срещат като микровключения в матриците на други минерали. Това затруднява силно тяхната видова идентификация само с методите на електронно-сондовия микроанализ особено при сходен химичен състав с прилежащите фази. Прилагането в допълнение на прецизна рентгенова дифракция (РД) върху микроколичества на минерала, там, където това е възможно, съществено би допринесло за правилната диагностика. Получените от РД резултати носят важна информация за стойността на параметър а на елементарната клетка, което би улеснило установяването на положението на изследвания образец на графични представяния, подобни на това от фигура 3. Така например при аргентотетраедрита на Welch et al. (2017), заместен сега от аргентотетраедрит-(Fe), стойността на $a=10,6116 \text{ \AA}$. При фрайбергита на Rozhdestvenskaya et al. (1993), заместен сега от кеноаргентотетраедрит-(Fe), $a=10,492 \text{ \AA}$. Още по-ниски стойности могат да се наблюдават с намаляване на Ag в тетраедритите (фиг. 3).

Изложеният в тази част материал указва важността на избора на метод за изчисляване кристалохимичните формули, особено на Ag-съдържащите тетраедрити. В това отношение Welch et al. (2018) са активни застъпници за преизчисляване спрямо 16 (A, B, C, D) арфу, отколкото към 13 S арфу или 29 атома на формулна единица. В подкрепа на позицията си авторите изтъкват и известния от кристалографските изследвания факт, че всяка от позициите A, B, C, D е напълно

заселена и това дава добра възможност за проверка на достоверността на пресметнатите формули чрез изчисляване баланса на зарядите им. Голдфилдитът е единственото изключение за групата, защото заради баланса съдържанията на Te^{4+} над определена стойност изискват появата на вакантни позиции за Cu^+ .

Изученост на тетраедритите в България

В тази част са представени: (i) кратки данни за първите находки на представители на групата, които към днешна дата се отнасят към сериите на тенантита, тетраедрита и фрайбергита, както и към самостоятелния минерален вид голдфилдит; (ii) без претенции за изчерпателност и в хронологичен ред са разгледани различни аспекти при изучаването на тетраедритите, които илюстрират усилията на изследователите да обхванат максимално добре многообразието на тези минерали и възможностите да извлекат от това кристалохимична, геохимична и друга информация; (iii) заедно с литературни източници са изброени находища и локалитети, за които има сведения от ЕСМА за химичния състав на членове от групата на тетраедрита, които впоследствие са обработени, а резултатите от това са представени в следващата част.

(i) Първи сведения за тетраедрит по нашите земи дава Г. Бончев (Bonchev, 1923), който изброява следните находища: „...селата Туроковци, Забел, Бусинци и около Трън (на пътя за Глоговица и до Пеевата воденица)... с. Милковци (Трънско)... в рудните жили на селата Лесков дол и Редина (източно от Своге)... В Врачанско тетраедритът е също малко; той там се намира в Плакалница и Медна планина... В Златишко той е в Челопешките рудни жили на края, но и там е в малки количества... Най-обилно находище на тетраедрит у нас е в Чепеларско, в землището на Павелско...“. Най-ранният запис за тенантит в ЕББДМБ е от публикация на Yanishevski (1942), който описва тенантит от Чипровско-Железничкия пояс (между местностите Сини дол и Струзина рупа), като съобщава, че той е в ограничено количество и доказва арсеновия характер на тази сулфосол по резултата от реакцията ѝ с $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN}_6)$. Най-ранното сведение, с което разполага ЕББДМБ за фрайбергит от България, е публикация на Velchev & Vassilev (1968), в която минералът само се споменава за мина „Злата“, Трънско. По-късно е установен и изследван от находище Седмочисленици, Врачанско (Atanasov, 1973). Първа находка на голдфилдит за страната ни е описана от Kovalenker et al. (1986) за находищата Елшица и Челопеч,

Централно Средногорие. Следва да се отбележи, че едва от началото на 80-те години на миналия век електронно-сондовият микроанализ (ЕСМА) навлиза чувствително в изследователската дейност на минералозите у нас. При него е възможно прецизно изследване на микрообекти, каквито често пъти се явяват тетраедритите в нашите находища. Това намалява чувствително грешките в крайните резултати, предизвикани от наличието на примеси. Получените химични формули са много по-точни от онези, изчислявани въз основа на другите химични методи, използвани дотогава. Това допринася съществено за правилната диагностика и за извеждането на корелации между химичните елементи в съставите на изследваните представители на групата.

(ii) Достижение за нашата минераложка наука е отбелязаният от Kostov (1957) антипаралелизъм в съдържанията на Fe и Zn в състава на представителите на тенантит-тетраедритовия изоморфен ред, който впоследствие многократно е потвърждаван при изследвания на образци от български находища. Mincheva-Stefanova (1960) описва кристален тетраедрит от Страшимир, образуващ „епитаксиални срастъци с галенит“. Atanasov (1973) отбелязва несъответствия, които се наблюдават в правилото на Вегард по отношение на Ag-съдържащи тетраедрити и в тази връзка разглежда въпроса какво е максималното количество Ag, което може да влезе в кристалната структура на тези съединения. Bonev (1973) описва следните ориентирани сраствания за Маданския руден район: халкопирит-тетраедрит, халкопирит-тенантит, тетраедрит-тенантит-халкопирит, тетраедрит-галенит, тенантит-пирит. Atanasov (1975) докладва данни за установен чрез електронно-сондови микроанализи Ag-Hg тетраедрит от Чипровци, Западна Стара планина. Авторът предлага следната кристалохимична формула за този необичаен по състав, и досега без аналог в света, представител, съдържащ 3 Ag и почти 2 Hg arfu – $\text{Cu}_6^+(\text{Cu}^+, \text{Ag}^+)_4(\text{Hg}, \text{Zn})_2(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$. Breskovska et al. (1984) изследват особеностите на химичния състав на представители от серията тенантит-тетраедрит от оловно-цинкови находища в Родопите. Въз основа на 30 електронно-сондови микроанализа на образци от Маджарово, Пчелояд, Страшимир, Печинско, Сполука, Персенк и Момчил юнак авторите показват, че находките са поравно тенантитови и тетраедритови. Отбелязано е повсеместното съдържание на Ag и Fe (рядко >1 arfu) и високо съдържание на Zn (90% от пробите съдържат Zn >1 arfu, изчислени на базата на 29 arfu), както и широкото разпространение на представители на серията с преобладаващо съдържание на As, което се смята за

отличителен белег на полиметалните находища в Родопите, в сравнение с подобни находища от други райони на света. При изследване на съдържанията на Au в минералите от Челопеч Todorov (1986) докладва 2,9 g/t Au за мономинерална проба на тенантит от този локалитет. Bogdanov (1992) публикува изследвания върху химичния състав на представителите на тетраедрит-тенантитовата серия (базирани на 56 рентгеноспектрални микросондови анализа, от които 38 са авторски). Резултатите са обобщени с цел да се изведат пространствените и генетичните закономерности и характеристики за тези минерали и техните разновидности според съдържанията на химичните елементи (основно металите), които ги изграждат. Изследванията обхващат Pb-Zn находища от Родопската област (Източни и Централни Родопи, Осогово), Cu (медно-порфирни и масивни медно-пиритни – Асарел, Радка, Елшица, Челопеч) и някои Au находища (Злата, Свищи плаз). Отбелязано е постоянното присъствие на Zn и Fe, като първият преобладава в съставите на изследваните тетраедрит-тенантити; съдържанията на Ag са посочени като типоморфен признак за пространственото разпределение на тези минерали; специално за Асарел е обърнато внимание на постоянното присъствие на Mn в изследвания състав. Резултатите от изследванията върху вариациите в състава на Bi-съдържащи представители на тенантит-тетраедритовата серия, базирани на 214 химични анализа (10 от България), докладват Breskovska & Tarkian (1994). Авторите отбелязват нарастване в размера на параметър *a* на елементарната клетка с увеличаването на съдържанието на Bi, което за тетраедритите, съдържащи от 0,2 до 1,8 Bi arfu се изменя от 10,340 до 10,540 Å. Разнообразието в химичния състав на представителите на групата на тетраедрита в Чипровското находище и в съдържанията на изграждащите ги от 7 до 9 химични елемента е изучено от Dragov (1997) в светлината на тогавашните разбирания за кристалохимичните и геохимичните ограничения на тези състави. В дискусиата, наред с различни кристалохимични закономерности и тенденции, авторът отбелязва, че при чипровските фрайбергити „се очертава явна обратна зависимост между Ag и S, която се изразява в това, че на интервала $\text{Ag}_{3,7-6,3}$ съответствува $\text{S}_{13,0-12,3}$ “. Bogdanov & Fillipov (2001) докладват резултати от термодинамични изследвания върху минералите от тенантит-тетраедритовата серия от Източните Родопи и въз основа на това обсъждат значението им като физикохимични индикатори за образуването на злато- и среброносните минерални асоциации в някои от находищата там.

Изследвания върху представителите на групата на тетраедрита от находище Чипровци публикуват Dimitrova et al. (2007). Авторите обръщат внимание, че в източната част на находището се формират бедни на Ag тетраедрити при относително ниски температури (170 °C), докато на запад, там, където температурите се увеличават между 200–250 °C и достигат 400–420 °C, в дълбоките нива се отлагат богати на Ag представители на фрайбергитите. Vassileva et al. (2013) публикуват резултати от подробни изследвания на зонални Zn тенантит-тетраедрити от находище Градище и зонални Zn тетраедрити от Петровица, Маданско рудно поле, с отсъствие на Ag в първия локалитет и минимално съдържание на този елемент във втория като правят изводи за времето и условията на отлагане на тези минерали.

(iii) ЕББДМБ разполага със сведения за 55 находища на тетраедрити от територията на България. За 45 от тях има данни от електронно-сондови микроанализи за химичния състав на представителите на групата и именно те са обект на настоящото изследване. За определянето на конкретните минерални видове, съобразно настъпилите промени в номенклатурата и класификацията на членовете от тази група, специално внимание е обърнато на преобладаващото съдържание на полуметалите (основно As и Sb, арфу) и на металите (основно Zn и Fe, арфу). Там, където не са представяни кристалохимични формули, изчисленията са правени върху обща сума от 16 атома на металите и полуметалите в съставите. След обработката на данните са получени резултати, които са разгледани в следващата част. По-долу са изброени локалитетите, които влизат в изследването. Те са разпределени в трите от обособените от Попов (2002) структурно-металогенни зони.

Западнобалканска металогенна зона (ЗБМЗ): Седмочисленици (Atanasov, 1973), Чипровци (Atanasov, 1975; Dragov, 1997; Dimitrova et al., 2007), Звездата, Ватия (Petrova, 1993), Венеца (Todorov, 1995), Говежда (Mladenova et al., 2003).

Средногорска металогенна зона (тук са включени и локалитетите от Странджанска металогенна зона – СМЗ): Бърдце (Jordanov et al., 1985), Зидарово (Kovachev, 1990), Доброселец (Kamenov et al., 1996; Strashimirov et al., 2009), Кремиковци (Atanasov, 1981), Студенец, Плана (Michael, 1981), Радка (Tokmakchieva, 1985; Kovalenker et al., 1986; Bogdanov, 1992; Kouzmanov et al., 2004), Челопеч (Tokmakchieva, 1985; Kovalenker et al., 1986; Bogdanov, 1992; Petrov et al., 2013), Елшица (Tokmakchieva, 1985; Kovalenker et al., 1986; Bogdanov, 1992;

Bogdanov, Kouzmanov, 1996), Мърчаево, Витоша (Petrusenko, Karov, 1993), Красен (Tokmakchieva, 1994), Елаците (Tarkian et al., 2003), Брезник-Бърдото (Stoykov et al., 2007), Милин камък, Брезник (Sabeva, Mladenova, 2016), Свищи плаз (Mladenova, Kerestedjian, 2002), Асарел (Petrunov et al., 1991; Bogdanov, 1992), Злата (Bogdanov, 1992).

Пирин-Родопска металогенна зона (ПРМЗ): Сполука, Печинско, Страшимир (Kol'kovski et al., 1978), Бахтерица (Mankov, Malinov, 1982), Маджарово (Breskovska et al., 1984; Tarkian, Breskovska, 1990), Голям палас (Kol'kovski et al., 1980), Момчил юнак (Breskovska et al., 1984), Персенк (Breskovska et al., 1984; Kol'kovski et al., 2001), Друмче (Breskovska et al., 1985), Пчелояд (Breskovska et al., 1985; Dobrev et al., 2002), Седефче (Breskovska et al., 1985; Mladenova, 1999; Tarassova, 1999), Ючора (Malinov, 1987), Пешовото (Malinov, Naftali, 1990), Кавалци (Malinov, 1990), Чала, Лозен, Света Марина, Руен (Bogdanov, 1992), Сърнак (Petrova, 1996), Спахиево СКМИ (Patrikova, et al., 2001), Еньовче (Dobrev et al., 2002), Четрока (Vangelova, Kol'kovski, 2007), Южна Петровица (Vassileva, Atanassova, 2009), Петровица, Градище (Vassileva et al., 2013).

Всяка от представените зони се характеризира със собствена геотектонска еволюция и геохимична специфика, подробности за които са представени от Попов (2002). В ЗБМЗ преобладават стратиформните Pb-Ag находища. В СМЗ, към която са отнесени и сравнително малкото на брой данни от Странджанската металогенна зона, преобладават масивно медно-сулфидните и медно-порфирните находища, а в ПРМЗ – жилните полиметални такива. И в трите зони са установени средно- до нискотемпературни златородни (жилни) находища.

Особености в разпространението на представителите на тетраедритите в България

Използвани са данни от близо 450 публикувани електронно-сондови микроанализа, въпреки че при някои от тях се установява чувствителен дисбаланс в заряда при преизчисляване на формулите на 16 (A, B, C, D) арфу. Регистрирани са вариации от -4,8 до +6,3 спрямо максимално допустимия положителен заряд от +26. За тетраедритовата и тенантитовата серия принадлежността към даден вид е определяна според доминиращия полуметал (As или Sb) и от доминиращия двувалентен метал (Zn или Fe). Към серията на фрайбергита са отнасяни само тетраедрити, кои-

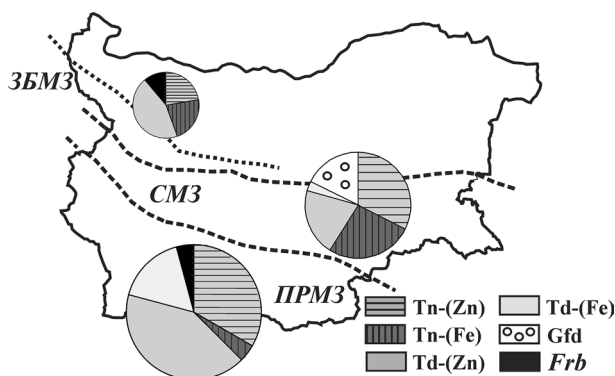
то съдържат $Ag > 4 \text{ apfu}$. Когато Ag е под тази стойност, съответните представители са отнасяни към горните две серии (най-често към тетраедритовата). В рамките на фрайбергитовата серия не навсякъде е определяна принадлежността на членовете към аргентотетраедрит-(Fe) или кеноаргентотетраедрит-(Fe), заради установен дисбаланс на зарядите във формулите за някои от тях, надхвърлящ понякога 20%. Същата причина води и до изкривяване на резултатите от потърсената корелация между съдържанията на Ag и S , там където това е било възможно да се направи. Голдфилдитът е единственият представител на тетраедритите, който се е съхранил като самостоятелен минерален вид в рамките на групата и методът за определяне на формулата му по данни от химични анализи се е запазил като преди.

При обработването на получените резултати не са прилагани тегловни схеми, отразяващи разпределението на видовете по локалитети, нито някакви други особености на измерванията (брой анализи от един шлиф, брой анализи от едно зърно, тип на находището и пр.). Този опростен подход при обработването на наличните данни и забелязаният дисбаланс на зарядите в някои от формулите безспорно дават отражение върху крайните резултати. Въпреки всичко статистиката позволява да се изведат някои най-общии тенденции в пространственото разпределение на тетраедритите на територията на България, които като цяло потвърждават наблюденията на предишни изследователи като ги разширяват и обогатяват с нови сведения.

След нормиране количественото разпределение на представителите на тетраедритите по металогеинни зони е представено на кръгови диаграми на фигура 4. Обозначенията на отделните видове в легендата са на латиница и както е указано в раздел резултати. Членовете на фрайбергитите са представени общо и обозначението е показано в курсив. Размерът на диаграмите е приблизително пропорционален на броя на анализите, а в цифрово изражение това изглежда така: Западнобалканска металогеинна зона – 5 локалитета (46 ЕСМА), Средногорска металогеинна зона – 17 локалитета (161 ЕСМА), Пирин-Родопска металогеинна зона – 24 локалитета (242 ЕСМА).

Резултати

След обработването на данните става ясно, че към днешна дата на територията на България са установени следните представители на групата: тенантит-(Fe) – Tn-(Fe), тенантит-(Zn) – Tn-(Zn),



Фиг. 4. Кръгови диаграми, отразяващи количествените взаимоотношения между членовете от групата на тетраедрита, установени за всяка от следните металогеинни зони: Западнобалканска (ЗБМЗ), Средногорска (СМЗ) и Пиринско-Родопска (ПРМЗ). Зоните са обособени с пунктир, съгласно Попов (2002).

Fig. 4. Pie charts showing the quantitative relationships between the members of the Tetrahedrite group established for each of the following metallogenic zones: West Balkan (WBMZ), Srednogorie (SMZ) and Pirin-Rhodopes (PRMZ). The zones are dotted according to Popov (2002).

тетраедрит-(Fe) – Td-(Fe), тетраедрит-(Zn) – Td-(Zn), голдфилдит – Gfd, както и представители на серията на фрайбергита – (Frb). Очаквано, представителите от сериите на тенантитите и тетраедритите преобладават количествено и се срещат повсеместно и в трите зони. Голдфилдит е докладван за находищата от Централното Средногорие Елшица, Челопеч (Kovalenker et al., 1986; Bogdanov, 1992) и Асарел (Petrunov, et al., 1991). Фрайбергити ($Ag \geq 4 \text{ apfu}$) са установени в Чипровци (Dragov, 1997), Бахтерица (Mankov, Malinov, 1982), Кавалци (Malinov, 1990) и Седефче (Mladenova, 1999). Dragov (1997) докладва резултати от химични анализи на фрайбергити от Чипровци, при един от които (анализ 13), след преизчисление на 16 (A, B, C, D) apfu кристалохимичната формулата става $Ag_{6.11}(Cu_{3.91}Fe_{1.70}Zn_{0.27})Sb_4S_{12}S_{0.34}$, което дава основание минералът да бъде определен като кеноаргентотетраедрит-(Fe). Дисбалансът в заряда е 5%. Допълнителен аргумент в подкрепа на това определение е обратната зависимост между съставите на Ag и S , установена от същия автор за фрайбергитите от находище Чипровци. Подобни изчисления, проведени за образец от Бахтерица (Mankov, Malinov, 1982), дават кристалохимична формула $Ag_{4.54}(Cu_{5.76}Zn_{0.45}Fe_{1.5})(Sb_{3.68}As_{0.07})S_{13}$. Дисбалансът в заряда е 10,5%. Количеството на S и съотношението ѝ към това на катионите в състава на изследвания образец дават възможност да го определим като аргентотетраедрит-(Fe).

Освен основните химични елементи – Sb, As, Cu, Ag, Zn, Fe, S, Te (последният само при голдфилдита), в българските тетраедрити са установени елементи-примеси: Hg, Te, Ag, Bi, Pb, Cd, Sn, Mn, Au, Ni, Se. В някои случаи съдържанията им са доста високи (например Hg-Ag тетраедрит от Чипровци, описан от Atanasov, 1975). Прави впечатление устойчивото присъствие на някои от тях в анализите на образци от даден локалитет. Примери за това са: Асарел с присъствие на Mn във всички анализирани проби (Bogdanov, 1992), Спахиево, където 75% от пробите съдържат Sn (Patrikova et al., 2001), Петровица и Градище, в които същият елемент се съдържа съответно в 100 и в 50% от анализираните образци (Vassileva et al., 2013), Персенк, с устойчиви съдържания на Te (Breskovska et al., 1984; Kol'kovski et al., 2001). Екзотични и засега единствени находки са тези на Ni-съдържащ тетраедрит от Сърнак (Petrova, 1996) и Au-съдържащ тенантит от Милин камък (Sabeva, Mladenova, 2016).

Дискусия

Обща характеристика на представителите от сериите на тенантита и тетраедрита и в трите металогенни зони е преобладаването на цинковите състави над железните (фиг. 4). Настоящите изследвания потвърждават и забелязаната по-рано обратна корелация между двата елемента в съставите на тези минерали. Челопеч е единственото находище, в което Fe-доминиращите тетраедрити преобладават над цинковите (3÷1). Любопитна особеност е установеното към този момент отсъствие на тетраедрит-(Fe) в ЗБМЗ.

Членове на двете серии са установени в равни количества в ЗБМЗ. В Средногорската металогенна зона, където най-съществено участие имат образците от масивно медно-сулфидните и медно-порфирните находища, тенантитите превишават трикратно броя на тетраедритите. Такава тенденция за този тип находища е установена по-рано от Mozgova & Tsepın (1983). Същите автори отбелязват преобладаването на членовете на тетраедритовата серия над тези от тенантитовата като характерна черта за полиметалните находища. Същото е установено и в това изследване за ПРМЗ, където тези находища имат най-широко разпространение (фиг. 4).

Съдържанието на Ag се оказва важна характеристика за българските тетраедрити, по която може да се определи принадлежността им към дадена серия или дори вид. Пролитчат обаче и отчетливи тенденции в пространственото раз-

пространение на среброносните представители на групата, които надхвърлят пределите на едно находище и дори рудно поле. Те са изразени както по отношение на броя им спрямо останалите тетраедрити, така и по количественото разпределение на Ag в състава им. Така например близо 92% от тетраедритите в ЗБМЗ са среброносни, като в преизчислените им формули Ag варира почти равномерно от следи до >6 арфу и следователно включва членове на фрайбергитовата серия (фиг. 4). Подобна тенденция в количественото разпределение на Ag в тези минерали се наблюдава и за ПРМЗ, само че Ag-съдържащите тетраедрити заедно с фрайбергитите са около 82% от общия брой. Поне в 10 от посочените за тази зона локалитети Ag в тетраедритите надхвърля значително 1 арфу. Едва 38% от анализираните образци от СМЗ съдържат Ag, като в не повече от 3–4 случая количеството му е >0,5 арфу, без да достигне 1 атом на формулна единица. Такива сведения за тази зона правят малко вероятно откриването на фрайбергити там. Челопеч отново се откроява като находище със собствена геохимична специфика по отношение на тетраедритите. От 33 анализа на минерали от този локалитет, събрани от 4 източника, в нито един не е открито Ag.

Голдфилдитът – $(\text{Cu}_4\Box_2)\text{Cu}_6\text{Te}_4\text{S}_{13}$, е телуровият представител на групата и засега е открит в 3 находища единствено в СМЗ (фиг. 4). В останалите зони Te е установен само като елемент-примес в някои локалитети.

Макар и рядко срещан в състава на Чипровските тетраедрити, Hg може да достига високи количества в тези минерали при определени условия (Hg тетраедрит на Atanasov, 1975, замества частично цинабарит). Това може да се приеме като предпоставка за намиране на нови членове на групата на тетраедритите в България със състави близки до този на хакит-(Hg) – $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Hg}_2)\text{Sb}_4\text{Se}_{13}$.

Разгледаните в настоящия обзор особености в разпространението на представителите на тетраедритите в България като цяло потвърждават, допълват и разширяват наблюденията на предишни изследователи за съществуващите закономерности. Още веднъж е илюстрирано как тези минерали, благодарение на капацитета си да допускат изоморфизъм в широки граници, могат да отразяват геохимичната специфика на средата, в която се образуват. Това ги превръща в ценни носители на типоморфни характеристики не само за отделни находища, но и за по-големи единици, каквито са например структурно-металогенните зони. Натрупаната информация може да послужи за начално ориентиране какви състави на новоизследвани тетраедрити могат

да се търсят или очакват за дадени локалитети, в зависимост от местоположението им, както и да се сравняват новополучените резултати с предишни, за да се потвърждават, допълват, коригират или отхвърлят установени закономерности и тенденции.

Наред с всичко останало, в работата е показана нарастващата роля и значение на прецизните рентгеноструктурни изследвания, които в бъдещи изследвания ще играят важна роля за точната диагностика на представителите на групата на тетраедрита и в частност на фрайбергитите.

Литература References

- Atanasov, V. 1973. Copper sulfosalts with compositions along the line tennantite-tetrahedrite-freibergite from Sedmochislenitsi ore deposit, Vratsa district. – *Ann. Ecole min. et géol.*, 17, 2–géol., géol. appliq. et hydrogéol., 247–265 (in Bulgarian with English abstract).
- Atanasov, V. 1975. Argentinian mercurian tetrahedrite a new variety from the Chiprovtsi ore deposit, Western Stara Planina Mountains, Bulgaria. – *Miner. Mag.*, 40, 11, 233–237.
- Atanasov, V. 1981. Minerals of the tetrahedrite-tennantite series in the Kremikovtsi complex polymetallic-barite-iron ore deposit, near Sofia. – *Ann. High. Inst. Mining and Geol.*, 27, 2–Geol., Geophys., Hydrogeol. and Eng. Geol., 183–197 (in Bulgarian with English abstract).
- Bogdanov, K. 1992. Tetrahedrite-tennantite series from some ore deposits in Bulgaria. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 83, 1–géol., 71–85.
- Bogdanov, K., A. Fillipov. 2001. Mineral chemistry and thermodynamics of tetrahedrite-tennantite series from the Eastern Rhodopes, Bulgaria. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 91, 1–géol., 109–116.
- Bogdanov, K., K. Kouzmanov. 1996. Mineral parageneses and genesis of Elshitsa gold and silver deposit, Panagyurishte ore region. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 89, 1–géol., 121–160.
- Bonchev, G. 1923. The minerals of Bulgaria. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. phys.-math.*, 19, 1, 1–212 (in Bulgarian).
- Bonev, I. 1973. Genesis of oriented intergrowths in the Madan ore region. – *Bull. Geol. Inst., Ser. Geochem., Mineral. and Petrogr.*, 22, 91–105 (in Bulgarian with English abstract).
- Breskovska, V., M. Tarkian. 1994. Compositional variation in Bi-bearing fahlores. – *N. Jb. Mineral. Mitth.*, 5, 230–240.
- Breskovska, V., N. Mozgova, N. Bortnikov, A. Tsepin. 1984. Peculiarities of the chemical composition of fahlores from the lead-zinc ore deposits from Rhodope Mountains, Bulgaria. – *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Geologicheskaya*, 1, 78–84 (in Russian).
- Breskovska, V., V. Mladenova, N. Mozgova, A. Tsepin, Y. Borodaev. 1985. Sulfosalts from the Zvezdel-Pcheloyad ore field, Eastern Rhodopes. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 79, 1–géol., 113–131 (in Bulgarian with English abstract).
- Denton, A. R., N. W. Ashcroft. 1991. Vegard's Law. – *Physical Review A*, 43, 6, 3161–3164.
- Dimitrova, D., T. Kerestedjian, M. Petrova, Ts. Iliev. 2007. Compositional variations in the tetrahedrite-tennantite fahlores and polybasite-pearceite series from the Chiprovtsi Ag-Pb deposit, Northwestern Bulgaria. – *Geologian tutkimuskeskus, Opas* 53. Geol. Surv. Finland, Guide 53, 39–44.
- Dobrev, S., S. Strashimirov, M. Vassileva, H. Dragiev. 2002. Silver and silver-containing minerals from the ore deposits Chala and Pcheloyad (Eastern Rhodopes) and Enyovche deposit (Central Rhodopes). – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 45, 1–Geol. and Geophys., 41–47.
- Dragov, P. 1997. Fahlores in the Chiprovtsi Ag-Pb deposit (NW Balkan). – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 58, 1, 3–14 (in Bulgarian with English abstract).
- IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) Newsletter 49. 2019. – *Eur. J. Mineral.*, 31, 653–658.
- Jordanov, J., I. Bonev, V. Ivanova-Panayotova. 1985. Quartz-molybdenite veins from the Burdtsse deposit, Malko Turnovo. – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 46, 1, 22–37 (in Bulgarian with English abstract).
- Kamenov, B., E. Tarassova, Z. Iliev, P. Petrov. 1996. The ore-magmatic system of the Granitovo pluton: 1. Ore mineralization. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 89, 1–géol., 107–120 (in Bulgarian with English abstract).
- Kol'kovski, B., G. Eskenazi, D. Dobrev. 1978. Mineralogy and geochemistry of the deposits along the fault Laykov Chukar, Madansko. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 69, 1–géol., 125–170 (in Bulgarian with English abstract).
- Kol'kovski, B., K. Bogdanov, S. Petrov. 1980. Mineralogy, geochemistry and genetic features of the Golyam Palace-Ribnitsa fault, Madan ore field. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 74, 1–géol., 97–136 (in Bulgarian with English abstract).
- Kol'kovski, B., I. Marinova, V. Nikolovski. 2001. New data on the composition and origin of the layered lead-zinc mineralization in the Persenk ore field, Central Rhodopes. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 94, 1–géol., 171–192 (in Bulgarian with English abstract).
- Kostov, I. 1957. On the issue of isomorphism among sulfosalts minerals. – *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva, part LXXXVI*, 3, 336–342 (in Russian).
- Kostov-Kytin, V., R. Kostov, P. Ivanova. 2013. The electronic bibliographic data base on minerals from Bulgaria: actual state, potentialities, and perspectives. – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 74, 1–3, 111–130 (in Bulgarian with English abstract).
- Kouzmanov, K., C. Ramboz, L. Bailly, K. Bogdanov. 2004. Genesis of high-sulfidation vincienite-bearing Cu–As–Sn (±Au) assemblage from the Radka epithermal copper deposit, Bulgaria: Evidence from mineralogy and infrared microthermometry of enargite. – *Canad. Mineral.*, 42, 1501–1521.
- Kovachev, V. 1990. Form of presence of rare and noble elements in the Zidarovsko ore field. – *Ann. High. Inst. Mining and Geol.*, 36, 1–Geol., 131–145 (in Bulgarian with English abstract).
- Kovalenker, V. A., D. Tsonev, V. Breskovska, V. S. Malov, N. V. Troneva. 1986. New data on the mineralogy of copper-pyrite deposits in the Central Srednogorie Zone, Bulgaria. – In: Korjinsky, D. S. (Ed.). *Metasomatism, Mineralogy, and*

- Genetic Features of Gold and Silver Deposits in Volcanic Series*. Moscow, Nauka, 91–110 (in Russian).
- Malinov, O. 1987. Concurrent deposition of zinc tetrahedrite and zinc tennantite in the lead-zinc deposit of Yuchora and the Kavalci ore occurrence, Madan ore field. – *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 23, 45–54 (in Bulgarian with English abstract).
- Malinov, O. 1990. Silver minerals in the lead-zinc mineralization from the faults structures Ribnitsa-Golyam Palas-Polkovnik Serafimovo and Kavaltsi-Divlensko, Madan ore field. – *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 26, 51–64 (in Bulgarian with English abstract).
- Malinov, O., L. Naftali. 1990. New found mineralization near Smolyan, Central Rhodope ore district. – *Geologica Rhodopica*, 2. 2nd Hellenic-Bulgarian Symposium, Thesaloniki, 1989, 436–445.
- Mankov, S., O. Malinov. 1982. Silver minerals in the lead-zinc deposit of Bakhtaritsa. – *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 15, 41–56 (in Bulgarian with English abstract).
- Michael, K. 1981. Notes on the mineralogy and genesis of the Studenets deposit (Plana Planina). – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 42, 1, 90–106 (in Bulgarian with English abstract).
- Mincheva-Stefanova, J. 1960. On epitactic intergrowths of galena and tetrahedrite. – *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, 89, 2, 213–219 (in Russian).
- Mladenova, V. 1999. Mineralogy and the problem of gold in the Sedefche deposit, Eastern Rhodopes. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 90, 1–géol., 101–130 (in Bulgarian with English abstract).
- Mladenova, V., T. Kerestedjian. 2002. The Svishti Plaz gold deposit, Central Balkan Mountain, Bulgaria. – *Geochem., Miner. and Petrol.*, 39, 53–66.
- Mladenova, V., T. Kerestedjian, D. Dimitrova. 2003. The Govezhda gold deposit, Western Balkan Mountains, Bulgaria. – *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 40, 109–121.
- Močlo, Y., E. Makovicky, N. Mozgova, J. Jambor, N. Cook, A. Pring, W. Paar, E. Nickel, S. Gräser, S. Karup-Møller, T. Balic-Zünic, W. Mumme, F. Vurro, D. Topa, L. Bindl, K. Bente, M. Shimizu. 2008. Sulfosalt systematics: a review. Report of the Sulfosalt Sub-Committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. – *Europ. J. Mineral.*, 20, 7–46.
- Mozgova N., A. Tsepin. 1983. *Fahlore (Features of Chemical Composition and Properties)*. Moscow, Nauka, 280 p. (in Russian).
- Patrikova, V., B. Kol'kovski, A. Zartova. 2001. Mineralogical-geochemical and genetic features of the north contact of monzonitoid intrusion (SCMI) deposit, Spahievsko ore field. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 93, 1–géol., 187–208 (in Bulgarian with English abstract).
- Patrick, R., A. Hall. 1983. Silver substitution into synthetic zinc, cadmium and iron tetrahedrites. – *Miner. Mag.*, 47, 441–451.
- Petrov, D., S. Strashimirov, S. Stoykov, M. Karakusheva. 2013. New data for the mineral composition of ores in the western sector of the gold-copper deposit Chelopech. – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 56, 1–Geol. and Geophys., 39–46.
- Petrova, E. 1993. Zincian tennantite-tetrahedrite from the polymetallic ore occurrence Zvezdata (Vatia ore field). – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 39, 1–Geol., 39–44 (in Bulgarian with English abstract).
- Petrova, K. 1996. Mineralogy of “Sarnak”. – *Geol. and Miner. Res.*, 9–10, 15–18 (in Bulgarian with English abstract).
- Petruson, R., P. Dragov, H. Nejkov. 1991. Polyelement (with As, Sn, V, Bi, Ag, Te, Ge, Se, etc.) mineralization in the copper-porphyry deposit Assarel. – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 52, 1, 1–7 (in Bulgarian with English abstract).
- Petrusenko, S., Ch. Karov. 1993. Tennantite from the pegmatites of Vitosha. – *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, 46, 1, 79–80.
- Popov, P. 2002. Alpine geotectonic evolution and metallogeny of the eastern part of the Balkan Peninsula. – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 45, 1–Geol., 33–38.
- Riley, J. 1974. The tetrahedrite-freibergite series, with reference to the Mount Isa Pb-Zn-Ag orebody. – *Miner. Deposita*, 9, 117–124.
- Rozhdestvenskaya, I. V., N. V. Zayakina, V. P. Samusikov. 1993. Crystal structure features of minerals from the series of tetrahedrite-freibergite. – *Mineralogiceskij Zhurnal*, 15, 9–17 (in Russian).
- Sabeva, R., V. Mladenova. 2016. Mineral composition of the epithermal gold-silver deposit Milin Kamak, Western Srednogie. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 104, 1–géol., 65–89 (in Bulgarian with English abstract).
- Shannon, R. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. – *Acta Crystal.*, A32, 751–767.
- Staples, A., H. Warren. 1946. Minerals from the Highland-Bell silver mine, Beavertell, British Columbia. – *Univ. Toronto Studies, Geol. Ser.*, 49, 27–33.
- Stoykov, S., S. Strashimirov, R. Mortiz, D. Dimitrov, J. Todorov. 2007. Mineral composition of the Breznik-Bardoto Au epithermal ore occurrence (preliminary data). – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 50, 1–Geol. and Geophys., 117–122.
- Strashimirov, S., S. Dobrev, S. Pristavova, M. Vassileva. 2009. Ore mineralisation and petrological features of the Au-bearing ore occurrence Dobroseletz (sector Mogilite), Sakar ore region. – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 52, 1–Geol. and Geophys., 103–110 (in Bulgarian with English abstract).
- Tarassova, E. 1999. Ni-Co-Fe sulfoarsenides and sulphides and their mineral parageneses from the Zvezdel-Pcheloyad ore field, Eastern Rhodopes. – *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 36, 137–147 (in Bulgarian with English abstract).
- Tarkian, M., V. Breskovska. 1990. Arsenic minerals and their genetic significance in the Madjarovo ore field, Eastern Rhodope, Bulgaria. – *N. Jb. Miner. Mh.*, 10, 433–442.
- Tarkian, M., U. Hünken, M. Tokmakchieva, K. Bogdanov. 2003. Precious-metal distribution and fluid-inclusion petrography of the Elatsite porphyry-copper deposit, Bulgaria. – *Mineral. Deposita*, 38, 261–281.
- Todorov, T. 1986. Gold content of the main ore minerals from the Chelopech ore field. – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 47, 3, 69–84 (in Bulgarian with English abstract).
- Todorov, T. 1995. Mineralogy of the copper deposit in sandstones Venetsa, Western Stara Planina. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 84, 1–géol., 149–179 (in Bulgarian with English abstract).
- Tokmakchieva, M. 1985. New data on the chemical composition of the major, secondary and more common rare ore minerals in copper-pyrite deposits in the Panagyurishte-Etropole ore region – *Minno Delo J.*, 8, 29–31 (in Bulgarian).
- Tokmakchieva, M. 1994. *Mineral Composition, Geochemical Characteristics and Genesis of Copper Mineralization from Panagyurishte-Etropole Region*. Sofia, ASI Ltd., 458 p. (in Bulgarian).
- Vangelova, V., B. Kol'kovski. 2007. Mineralogical-geochemical and genetic features of Chetroka deposit, Laki ore field. – *Ann. Univ. de Sofia, Fac. géol. et géogr.*, 100, 1–géol., 97–129 (in Bulgarian with English abstract).
- Vassileva, R., R. Atanassova. 2009. Zincian tetrahedrite from the deposit of Yuzhna Petrovitsa, Madan ore field. – *Proceedings of National Conference “GEOSCIENCES 2009”*. Sofia, Bulg. Geol. Soc., 31–32.
- Vassileva, R., R. Atanassova, K. Kouzmanov. 2013. Tennantite-tetrahedrite series from the Madan Pb-Zn deposits,

- Central Rhodopes, Bulgaria. – *Mineral. and Petrol.*, 108, 4, 515–531.
- Velchev, V., P. Vassilev. 1968. On the relationship between silver and gold in the ore deposits. – *Sbornik Nauchni Trudove, part II, Vish Minno-Geolozhki Institut – Nauchno-Izledovateliski Sektor*, 793–805 (in Bulgarian with English abstract).
- Welch, M., C. Stanley, J. Spratt, S. Mills. 2017. Argentotetrahedrite, IMA 2016-093; Rozhdestvenskayaite, IMA 2016-094. CNMNC Newsletter No. 35, February 2017. – *Europ. J. Mineral.*, 29, 1, 149–152.
- Welch, M., C. Stanley, J. Spratt, S. Mills. 2018. Rozhdestvenskayaite $\text{Ag}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and argentotetrahedrite $\text{Ag}_6\text{Cu}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: two Ag-dominant members of the tetrahedrite group. – *Europ. J. Mineral.*, 30, 1163–1172.
- Yanishevski, A. 1942. Metallogeny of the Chiprovtsi ore deposits. – *Godishnik Direkciya na Prirodnite Bogatstva, A*, 2, 109–144 (in Bulgarian).

Постъпила на 22.10.2019 г., приета за печат на 06.03.2020 г.

Отговорен редактор Михаил Тарасов