

СТРОЕНИЕ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

УДК 553.43 : 552.08 (470.5)

Особенности вещественного состава первичных, смешанных и окисленных медных руд в габброидах Волковского массива (Средний Урал, Россия)**Морохин А. И.¹, Шумилова Т. Г.¹, Светов С. А.²**¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия² Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия

Аннотация. Магматические месторождения меди уральского типа в габбро относятся к особому типу медных месторождений, разработка которых существенно зависит от степени окисления руд, не всегда являющейся однозначной. На Волковском месторождении Cu-Fe-V руд (Средний Урал, Россия) известны три технологические сорта медных руд – первичные, окисленные и смешанные, выделенные по относительному содержанию Cu^{2+} в общем балансе меди в руде. В статье приводятся петрологические, петрохимические, геохимические и минералогические характеристики разновидностей сортов медных руд Северо-Западного участка Волковского месторождения. Показано, что критерий выделения сортов медных руд по относительному содержанию Cu^{2+} не отражает реальной степени гипергенного окисления в рамках выделенных технологических сортов. Результаты исследований указывают на необходимость более детального изучения минералогии сульфидов меди для выяснения специфики окислительно-восстановительных условий формирования и корректировки показателей первичной и гипергенной степени окисления меди, возможности установления новых критериев для определения границ технологических сортов медных руд на примере Волковского месторождения.

Ключевые слова: месторождения меди, Волковское месторождение, медная минерализация, медные руды, сульфиды меди, борнит, технологические сорта медных руд.

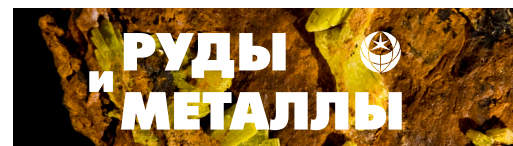
Для цитирования: Морохин А. И., Шумилова Т. Г., Светов С. А. Особенности вещественного состава первичных, смешанных и окисленных медных руд в габброидах Волковского массива (Средний Урал, Россия). Руды и металлы. 2024. № 3. С. 58–81. DOI: 10.47765/0869-5997-2024-10014.

Compositional peculiarities of the primary, mixed, and oxidized copper ores in gabbroids of the Volkovsky massif (Middle Urals, Russia)**Morokhin A. I.¹, Shumilova T. G.¹, Svetov S. A.²**¹ Institute of Geology of Komi SC UB RAS, Syktывkar, Russia² Institute of Geology KarRC RAS, Petrozavodsk, Russia

Annotation. The Ural type magmatic copper deposits in gabbro are assigned to a specific type of copper deposits which exploitation substantially depends on the oxidation degree of the ores, that is often not unambiguous. At the Volkovskoe Cu-Fe-V deposit (Middle Urals, Russia), three technological grades of the copper ores are known, the primary, oxidized, and mixed ones, that are distinguished based on the relative content of Cu^{2+} in the total copper balance. This paper presents petrological, petrochemical, geochemical, and mineralogical characteristics of natural varieties of the copper ores of the Northwestern zone of the Volkovskoe deposit. It is demonstrated that the criterion for distinguishing the technological grades of the copper ores by the relative Cu^{2+} content does not reflect the real degree of the supergene oxidation for the selected technological varieties. The results of our research suggest a necessity of studying the copper sulfides in more detail to clarify peculiarities of the redox conditions of the ore formation, to correct the indicators of the primary and supergene copper oxidation degree, which may provide new criteria to determine the boundaries between the technological grades of copper ores, using the Volkovskoe ore deposit as an example.

Keywords: copper deposits, Volkovskoe deposit, copper mineralization, copper ores, copper sulfides, bornite, technological grades of copper ores.

For citation: Morokhin A. I., Shumilova T. G., Svetov S. A. Compositional peculiarities of the primary, mixed, and oxidized copper ores in gabbroids of the Volkovsky massif (Middle Urals, Russia). Ores and metals, 2024, № 3, pp. 58–81. DOI: 10.47765/0869-5997-2024-10014.



Введение. Изучению медных руд и минералов меди в целях улучшения обогатимости руд в мире в целом уделяется большое внимание [24, 35]. Флотация является основным промышленным методом извлечения сульфидов меди, в связи с этим активно изучаются их поверхностные свойства, в том числе электрохимическая активность [35, 37]. Важную роль при флотационном обогащении играет степень окисленности сульфидов, которая определяет их гидрофобные свойства и характер взаимодействия с флотореагентами [24, 32], что в итоге отражается на показателях обогащения, таких как извлечение и выход полезного компонента. В связи с этим изучение степени окисленности медных руд имеет первостепенное значение при разработке сульфидных месторождений.

В настоящее время известно шесть основных типов промышленных месторождений меди – медно-никелевые магматические, медистые песчаники, медноколчеданные, медно-порфировые, скарновые, кварцево-сульфидные, – отличающиеся генетическими особенностями формирования оруденения [8]. Среди перечисленных медно-никелевые магматические месторождения, несущие, как правило, ещё и попутные существенные запасы благородных металлов, наиболее важны и широко эксплуатируются как за рубежом, так и в России (в том числе Бушвелд (ЮАР), Садбери, Томпсон (Канада), Стиллуотер (США), Камбалда (Австралия) и другие [11]). В России магматические месторождения меди находятся в Норильском районе, включая Талнахское, Октябрьское, Норильск-1, на Кольском полуострове – месторождения Печенгского, Мончегорского, Аллареченского рудных полей. Данный тип месторождений генетически связан с дифференцированными ультраосновными и основными магматическими массивами.

В группе месторождений меди магматического генезиса выделяются медно-железо-ванадиевые месторождения в габброидах, которые немногочисленны и обычно невелики по запасам меди. В то же время Волковское медно-железо-ванадиевое месторождение является наиболее типичным и одним из круп-

нейших на Урале [6], в нём находится 0,8 % общероссийских запасов меди.

Своеобразие руд волковского типа заключается в особенностях геохимической специализации и парагенетических ассоциаций рудной минерализации – в частности в отсутствии пирротина и пентландита, вместо магнетита обычно присутствует титаномagnetит, как правило, парагенетически связанный с апатитом, широко распространён гипогенный борнит. Руды в целом отличаются явно повышенными содержаниями железа, титана, ванадия и фосфора. Подобные руды довольно широко развиты на Урале, например, они были описаны на севере (от Серовского до Тагильского районов) и юге Урала (Верхне-Уральский район), около 20 месторождений в Баранчинском массиве, на Серебрянском и Золотом камне, в Павдинской даче, в Верхне-Уральском районе [6].

Волковское месторождение – крупный объект, обеспечивающий запасы и добычу меди на многие десятилетия. Объект, известный с 1812 г., изучался многими исследователями, сведения о геологическом строении месторождения, вещественном составе вмещающих пород и руд содержатся в работах [14, 23], петрология описывалась В. И. Маеговым, Д. С. Штейнбергом, М. В. Ерёминой [7, 21]. Выделяется четыре участка – Северо-Западный, Волковский, Промежуточный и Лаврово-Николаевский (рис. 1, б). Освоение месторождения началось с Лаврово-Николаевского карьера, разработка которого проводилась с 1981 по 2010 г. За этот период добыто 24,5 млн т руды. С 2010 г. ведётся эксплуатация 2-й очереди Волковского месторождения на Северо-Западном участке, добыча производится ОГГ ОАО «Святогор». В настоящее время ведутся подготовительные работы по вводу в эксплуатацию 3-й очереди, обеспеченной запасами до 2040 г.

Отработка медных руд проводится в соответствии с тремя промышленными технологическими сортами, выделенными в зависимости от степени окисления меди в руде, а именно – по относительному содержанию двухвалентной меди (Cu^{2+} , далее по тексту «окисленная медь» – термин, используемый на ме-

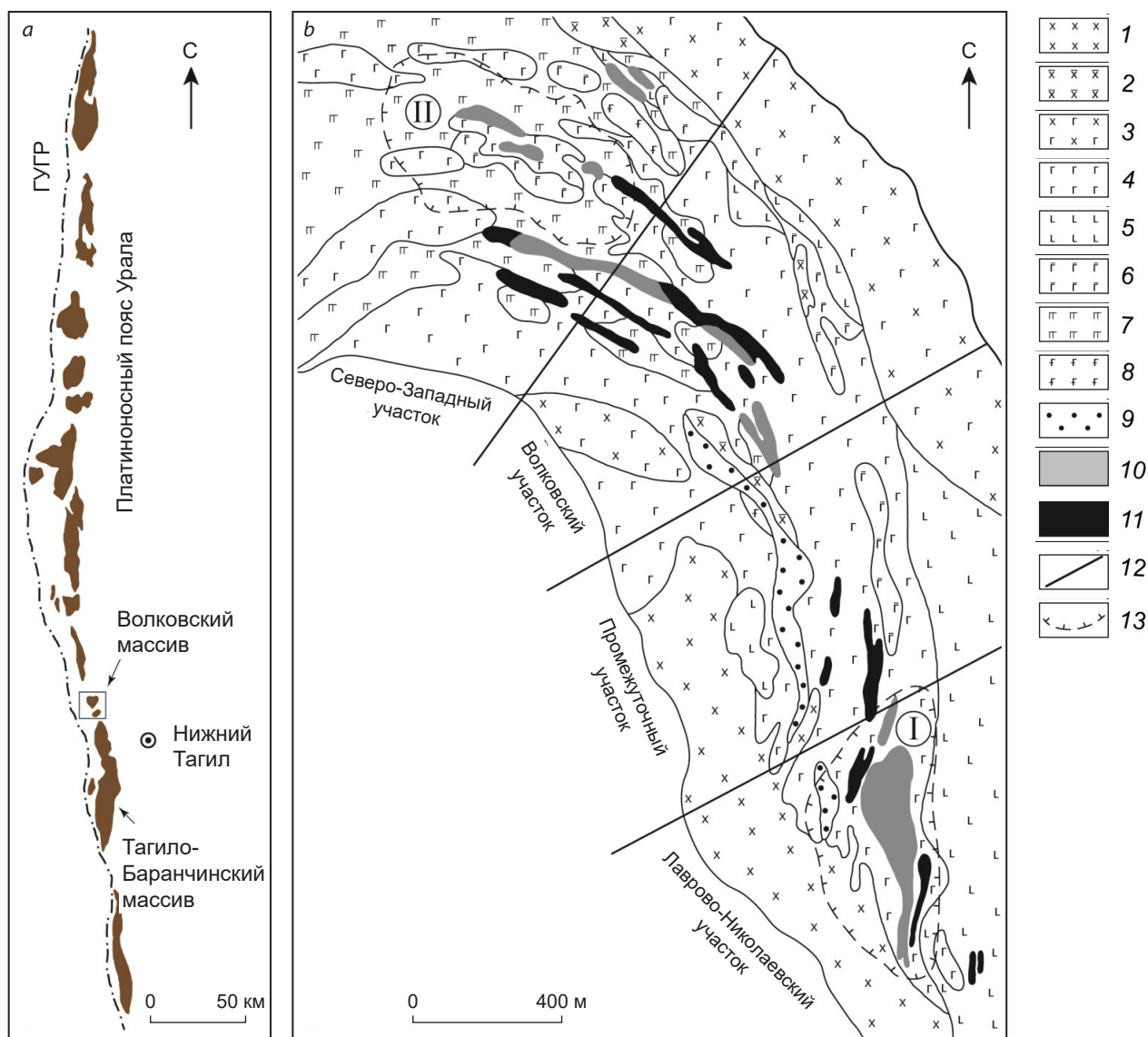
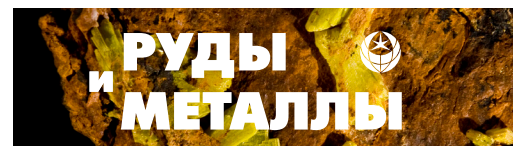


Рис. 1. Геологическая позиция Волковского месторождения: *a* – положение Волковского массива в Платиноносном поясе Урала; *b* – схема геологического строения Волковского месторождения, по [20] с дополнениями:

1 – диориты пироксеновые и роговообманковые; 2 – диориты кварцсодержащие; 3 – габбро-диориты; 4 – габбро пироксеновые габбровой структуры; 5 – габбро пироксеновые офитовой структуры; 6 – габбро биотитсодержащие; 7 – габбро оливинные и оливинсодержащие; 8 – габбро гиперстенсодержащие; 9 – комплекс мелкозернистых пород (ороговикованные габбро и диориты); 10 – ванадиево-железо-медные руды; 11 – ванадийсодержащие железные руды; 12 – границы между участками; 13 – карьеры: I – Лаврово-Николаевский, II – Северо-Западный; ГУГР – Главный Уральский глубинный разлом

Fig. 1. Geological position of the Volkovskoe deposit: *a* – position of the Volkovsky massif in the Ural Platinum Belt; *b* – schematic map showing the geological structure of the Volkovskoe deposit, modified after [20]:

1 – pyroxene and hornblende diorites; 2 – quartz-containing diorites; 3 – gabbro-diorites; 4 – pyroxene gabbro with gabbro structure; 5 – pyroxene gabbro with ophitic structure; 6 – biotite-containing gabbro; 7 – olivine and olivine-containing gabbro; 8 – hypersthene-containing gabbro; 9 – complex of fine-grained rocks (hornified gabbro and diorites); 10 – vanadium-iron-copper ores; 11 – vanadium-containing iron ores; 12 – boundaries between zones; 13 – open pits: I – Lavrovo-Nikolaevsky, II – Northwestern; ГУГР – Main Uralian Fault



сторождении), которая существенно влияет на показатели обогащения [3, 32]. Содержание Cu^{2+} (отн. %) определяется по формуле: $\text{Cu}^{2+} (\text{мас. \%}) \cdot 100 \% / \text{Cu}_{\text{общ}} (\text{мас. \%})$. По данному критерию на Волковском месторождении выделяются три технологические сорта медных руд: первичные – менее 20 %, смешанные – от 20 до 50 %, окисленные – с относительным содержанием Cu^{2+} более 50 %. Согласно данным показателям определены границы между сортами и рассчитаны соответствующие балансовые запасы. Обогащение смешанных и первичных медных руд осуществляется флотационным способом на обогатительной фабрике медеплавильного комбината АО «Святогор», окисленные руды в настоящее время складировются отдельно.

Описание минерального состава и структурно-текстурных особенностей руд Волковского месторождения в целом приводилось ранее в работах [14, 21]. Наиболее подробное первичное описание рудообразующих минералов было изложено в публикации С. А. Кашина [6], позднее медносульфидное оруденение изучалось К. Д. Тимоховым [20], данные о минералого-геохимических и структурно-морфологических особенностях рудных ассоциаций месторождения представлены в работах [6, 14, 15], минералого-технологические исследования медных руд месторождения были выполнены В. М. Изойтко [3]. При этом анализ состава и структуры борнита и более детальные минералогические исследования медной минерализации непосредственно по технологическим сортам руд в вышеуказанных работах не проводились, в то время как эти аспекты являются принципиально важными для решения имеющейся проблемы определения границы между первичными и смешанными сортами руд, что влияет на корректность отработки месторождения – добычу и выбор режимов обогащения.

Степень окисленности руд имеет принципиальное значение при оценке и отработке месторождений меди. Она оказывает большое влияние на показатели обогащения и учитывается при оконтуривании технологических сортов балансовых руд, так как от окисленно-

сти руд зависят поверхностные свойства сульфидов меди, определяющие флотационные свойства при обогащении. Окисленные руды на практике определяются по относительно-му содержанию окисленной меди (Cu^{2+}). Степень окисления медных руд, как правило, связывается с поверхностными процессами гипергенного изменения с образованием типичных медных минералов зоны окисления. Несмотря на сравнительно хорошую технологическую изученность медных руд, что было рассмотрено в работе [3], в настоящее время расположение границ рудоносных горизонтов в рамках выделенных разновидностей промышленных сортов медных руд Волковского месторождения по степени окисления меди остаётся неоднозначным, что оказывает влияние на ход отработки месторождения. Поскольку характер окисления медных руд имеет принципиальное значение для разработки всех сульфидных месторождений меди (магматических медно-никелевых, медно-порфировых, медистых песчаников, медноколчеданных), то изучение первичной и гипергенной окисленности борнитовых руд необходимо для геолого-технологической оценки и других медных месторождений Урала, и в целом для России и мира, включая разные генетические объекты.

Целью исследований на данном этапе является изучение минералогической, петро- и геохимической специфики борнитовых руд на примере сортов медных руд Волковского месторождения с применением комплекса современных методов для выяснения характера медной минерализации в рудах разной степени гипергенной окисленности и причины несоответствия границ балансовых сортов медных руд при использовании в качестве критерия содержания Cu^{2+} .

Геологическая позиция Волковского месторождения и общая характеристика руд. Волковское месторождение комплексных медно-железо-ванадиевых руд расположено в 26 км к северо-западу от г. Нижний Тагил (Средний Урал, Россия) и локализуется в северо-восточной части одноимённого Волковского дифференцированного габбро-диоритового массива

(O_3-D_1), входящего в состав Платиноносного пояса Урала (см. рис. 1).

В пределах месторождения выделяется непрерывный ряд пород [21]: битовнитовое габбро (An_{70-90}), лабрадорское габбро (An_{55-70}), габбро-диориты (An_{45-55}), диориты (An_{30-45}). Перечисленные виды пород располагаются симметрично по обе стороны от центра месторождения. Наиболее основные габбро слагают Северо-Западный, Волковский участки и центр Промежуточного. В направлении на запад и восток они постепенно сменяются лабрадорскими габбро, а затем габбро-диоритами и диоритами. Более всего на месторождении распространены пироксеновые габбро, на Северо-Западном участке преимущественно – оливковые и оливинсодержащие габбро.

Рудная минерализация в габбро представлена субпараллельными кулисообразно расположенными рудными телами протяжённостью 5 км, характеризующимися постепенно меняющимся простиранием от северо-западного на севере до субмеридионального на юге с углами падения от 75° до $30^\circ-50^\circ$ [14]. Тела не имеют резких границ, их контуры устанавливаются на основе химических анализов проб, бортовые содержания – 14 % железа и 0,4 % меди [15].

Руды месторождения – комплексные, основные полезные компоненты – медь, железо, ванадий, фосфор [17]. Главными носителями меди в рудах являются борнит (75–80 % от общего содержания меди в руде), халькопирит (20–25 %) и в незначительном количестве присутствует халькозин (2–3 %). Выделяются три рудные ассоциации, соответствующие природным типам руд – апатит-титаномagnetитовая (промышленный тип – железо-ванадиевые руды), борнит-халькопиритовая (промышленный тип – медно-железо-ванадиевые руды) и пирит-халькопиритовая минерализация, сформировавшаяся в зонах мелкой трещиноватости, преимущественно развитых только на Лаврово-Николаевском участке и частично наложенных на первые две ассоциации [14].

Собственно апатит-титаномagnetитовое и борнит-халькопиритовое оруденение приуро-

чено к мезо- и меланократовому габбро с такситовой текстурой [6, 20]. Эта разновидность габбро неоднородна как по составу, так и по структуре, характеризующейся неравномерным распределением цветных и бесцветных минералов; встречаются шпирообразные выделения (2–5 см) тонкозернистого сложения с отчётливыми границами.

Состав и петро-геохимические особенности пород месторождения, титаномagnetитовых и медно-титаномagnetитовых руд, а также условия их образования, приведены в статье [15]. Детальное изучение медной минерализации проводилось ещё в конце 40-х годов С. А. Кашиным [6], позднее работы сфокусировались на изучении благороднометалльной минерализации в медных рудах [9, 13] и генетических вопросов рудоносности в целом [1, 10]. Существенно меньше внимания уделялось непосредственно медным рудам и собственно сульфидам меди [3, 12].

Медная минерализация, по данным [12], связывается с тремя морфологическими типами оруденения: 1 – неравномерной халькопирит-борнитовой вкрапленностью в такситовом габбро; 2 – гнездовой и шпировой халькопиритовой, борнитовой и халькопирит-борнитовой минерализацией; 3 – прожилковой и жильной халькопиритовой и борнитовой минерализацией.

Основными носителями меди на Волковском месторождении являются борнит и халькопирит [3, 6, 12]. Причём в отличие от борнита других сульфидных месторождений колчеданного типа борнит уральских базитов имеет преимущественно гипогенную природу. В то же время, генезис медной сульфидной минерализации до сих пор обсуждается, хотя большинство исследователей полагает, что основная часть борнита на Волковском месторождении образовалась из остаточного обогащённого флюидом магматического расплава на эпигенетической стадии магматического процесса [6, 15]. Считается, что некоторая часть борнита сформировалась непосредственно на ранней магматической стадии, образуя единичные идиоморфные кристаллы в апатите и магнетите. Образование халь-

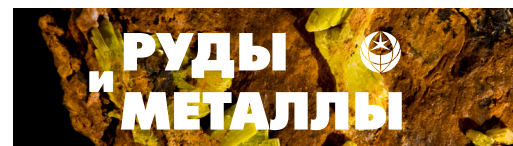


Рис. 2. Точки опробования сортов медных руд (показаны стрелками) в выделенных горизонтах балансовых первичных, смешанных и окисленных руд Северо-Западного карьера Волковского месторождения:

параметры карьера на момент опробования: средняя отметка поверхности – 310 м, глубина карьера – 60 м, высота уступа – 10 м, ширина карьера на поверхности – 450 м, длина карьера на поверхности – 1035 м. На рисунке показана северо-западная часть карьера, северный борт. Границы между сортами руд приняты согласно выделенным балансовым блокам, на рисунке обозначены условно

Fig. 2. Points of sampling of technological grades of copper ores (shown by arrows) in selected horizons of primary, mixed, and oxidized balance ores within the Northwestern open pit of the Volkovskoe deposit:

parameters of the open pit as for the sampling time: average surface mark, 310 m; open pit depth, 60 m; ledge height, 10 m; open pit width on the surface, 450 m; open pit length on the surface, 1035 m. The figure is for the northwestern portion of the open pit, northern side. The boundaries between the technological grades of the ores are accepted according to the allocated balance ore blocks and are figured conditionally

копирита происходит сразу после борнита, но в основном несколько позднее борнитовой минерализации [6].

Разновидности минералов меди и их взаимоотношения в породах месторождения описывались ранее в работе [6]. Были установлены некоторые типоморфные особенности медной минерализации, в частности, избыточное содержание железа в борните, твёрдые растворы борнита с халькопиритом, несколько генераций борнита, халькопирита и халькозина. В области технологической минералогии в целях повышения показателей обогащения медных руд Волковского месторождения в конце 80-х годов были проведены исследования сотрудниками МЕХАНОБР (г. Санкт-Петербург), предложены технологические решения для обогащения руд, выделены разновидности борнита, которые, впрочем, не были детально изучены [3]. Однако,

принимая во внимание слабую обнажённость руд, отсутствие в то время достаточного материала с глубоких горизонтов, а также учитывая несовершенство аналитических методов, вопросы многообразия разновидностей минералов меди и его причины не были до конца изучены.

Методы исследований. В настоящее время на Волковском месторождении из руд добывается только медь, поэтому в нашей работе приводятся результаты изучения медных руд в пределах Северо-Западного участка, относящихся к разным технологическим сортам в рамках выделенных балансовых границ: первичные, смешанные и окисленные (рис. 2). Зона окисленных медных руд выделяется в приповерхностной зоне со средней мощностью 25–30 м, ниже располагаются смешанные руды с мощностью около 20 м, ещё ниже – первичные руды.

Опробование проведено в границах выделенных горизонтов промышленных балансовых блоков первичных, смешанных и окисленных сортов медных руд по данным эксплуатационной разведки в действующем карьере на Северо-Западном участке Волковского месторождения (см. рис. 2). Для исследований было отобрано девять дубликатов проб эксплуатационной разведки промышленных сортов медных руд (по три штуфных образца массой 1 кг, объединённых в одну пробу; всего было изучено девять усреднённых проб – по три для каждого сорта руд). В целях получения представительных аналитических данных по валовым пробам отобранные образцы подвергались усреднению посредством дробления, перемешивания и квартования для анализа валового петрохимического состава, геохимической специализации, содержания общей и окисленной меди (Cu^{2+}). Кроме того, из дополнительно отобранных штуфных образцов с видимыми выделениями борнита были изготовлены двусторонне-полированные прозрачные шлифы (тонкие прозрачные срезы петрографической толщины, полированные с двух сторон, наклеенные на стекло с использованием эпоксидной смолы, без покровного стекла), аншлифы и полированные шайбы для сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектральных исследований.

Минераграфические исследования и анализ особенностей минерального состава сортов медных руд произведены в аншлифах и в двусторонне-полированных шлифах с помощью оптических поляризационных микроскопов ПОЛАМ Р-312 и Nikon Eclipse E400 POL в проходящем, отражённом и комбинированном свете.

Валовый элементный состав медных руд определён посредством мокрой химии по аттестованным методикам методом определения пороодообразующих элементов (силикатный анализ) согласно инструкции № 138-Х научного совета по аналитическим методам [4] и методом определения закисного железа (Инструкция № 50-Х по определению закиси железа объёмным бихроматным методом) [5]. Исследования проводились в лаборатории

химии минерального сырья ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (аналитик О. В. Кокшарова).

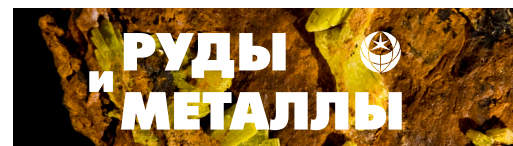
Определения окисленной меди (Cu^{2+}) и благородных металлов выполнены в ходе лабораторных испытаний проб эксплуатационной разведки в лаборатории Красноуральского медеплавильного комбината ОАО «Святогор», максимально экспрессно после опробования. Анализ содержания Cu^{2+} произведён с помощью йодометрического анализа методом титрования (ГОСТ 15934.1-91), погрешность определения составила от 3,5 отн. % для максимальных содержаний меди в руде (2,61 вес. %) до 11 отн. % для минимальных (0,38 вес. %). Определение Cu^{2+} проводилось максимально оперативно после измельчения проб. Определение содержаний благородных металлов и $\text{Cu}_{\text{общ.}}$ выполнены с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии. Степень окисленности медной руды ($\text{Cu}_{\text{ок.}}$) оценивалась по относительному содержанию Cu^{2+} по формуле: $\text{Cu}_{\text{ок.}} = \text{Cu}^{2+} (\text{мас. \%}) \cdot 100 \% / \text{Cu}_{\text{общ.}} (\text{мас. \%})$.

Содержание микроэлементов в сортах медных руд определено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на спектрометре ICP-MS X Series 2 (ЦКП ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск) по методике, детально описанной в работе [19].

Анализ особенностей элементного состава борнита и сопутствующих сульфидов был охарактеризован при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6400 Jeol (Япония) с энергодисперсионным спектрометром Link ISIS-200 (аналитик В. Н. Филиппов) и сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN (Tescan, Чехия) с энергодисперсионным спектрометром VEGA 3LMN, INCAENERGY 450 (аналитик Е. М. Тропников). Погрешность определения 2 σ (мас. %): Fe – 0,16, Cu – 0,39, S – 0,17. В качестве стандартов Cu и Fe использовались чистые металлы Cu и Fe. Для S в качестве стандарта использован FeS_2 . Исследования проводились в ЦКП «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

Результаты.

Петро- и геохимическая характеристика сортов медных руд. По данным силикатного анализа в первичных и смешанных рудах до-



ля кремнезёма составляет 26,90–29,56 мас. %, в окисленных рудах – 22,80 мас. %. По химическому составу первичные и смешанные руды достаточно однородны, содержат Al_2O_3 в количестве 8,48–10,03 мас. %. Сумма щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) составляет 0,55–0,79 мас. %. Концентрации CaO и MgO присутствуют в рудах в заметных количествах, CaO достигает 16,62 мас. %, на долю MgO приходится до 6,77 мас. %, в окисленных рудах доля окиси магнезия составляет 5,46 мас. %. Руды чётко различаются по содержанию Fe_2O_3 и TiO_2 : наиболее высокие содержания Fe_2O_3 и TiO_2 установлены в пробах окисленных руд – до 21,29 и 2,95 мас. % соответственно. По содержанию P_2O_5 первичные и смешанные руды мало отличаются (до 5,78 мас. %), в окисленных концентрация окиси фосфора составляет 7,47 мас. %. По содержанию золота и серебра руды практически аналогичны (Au – до 0,2 г/т, Ag до 8,13 г/т). В табл. 1 приведены усреднённые данные по девяти образцам для каждого типа руд.

Количество Cu^{2+} в смешанных рудах в среднем составляет 28,1 отн. %, а в окисленных – 84,8 отн. %. Такой показатель подтверждает, что исследованные пробы окисленных и смешанных руд однозначно соответствуют выделенным сортам медных руд месторождения. На долю окисленной меди в пробах из горизонта балансовых «первичных руд» приходится в среднем 34,4 отн. % Cu^{2+} , что существенно больше по сравнению с установленным требованием < 20 отн. % Cu^{2+} для балансовых первичных руд.

На диаграмме соотношения меди и железа по степени окисления ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{общ.}}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$) составы разновидностей медных руд отчётливо образуют две обособленные группы (рис. 3). Для первичных и смешанных руд характерно близкое расположение фигуративных точек, тогда как для окисленных руд они существенно дистанцированы. Помимо этого, в окисленных рудах наблюдаются значения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в пределах от 1,6 до 1,9, в первичных и смешанных рудах этот показатель составляет 0,8–1,3.

Результаты анализа РЗЭ в разновидностях медных руд представлены в табл. 1 и на

диаграмме (рис. 4), где они нормированы по отношению к средним значениям для примитивной мантии [30]. Разновидности медных руд характеризуются однотипным распределением РЗЭ и имеют общий отрицательный наклон кривой, что свидетельствует об их относительном обогащении лёгкими элементами по сравнению со средними и тяжёлыми ($\text{La/Yb} = 9,6\text{--}12,6$). По характеру наблюдаемого спектра распределения РЗЭ сорта медных руд в основном схожи, однако окисленные руды заметно отличаются повышенными значениями концентраций редкоземельных элементов. Тренд распределения РЗЭ на спайдерграмме (см. рис. 4) указывает на то, что сорта медных руд относятся к одному комплексу магматических пород, первичные и смешанные руды характеризуются аналогичными условиями образования.

В спектрах распределения нормированных содержаний высокозарядных элементов в разных сортах руд отмечаются явно выраженные минимумы для Zr, Nb, Ta, Hf, наиболее сильно проявленные в окисленных рудах (см. рис. 4). Медные руды обладают повышенными содержаниями Sr, Ba, Th и U (см. табл. 1), соответственно на спектрах распределения нормированных содержаний микроэлементов видны значительные отличия в топологии трендов (см. рис. 4). На спайдерграмме отчётливо фиксируются максимумы Th и U в окисленных рудах, что определяется большей инертностью этих элементов в гипергенных условиях.

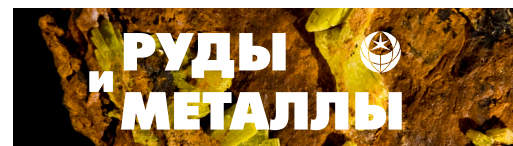
Минералого-петрологическая характеристика сортов медных руд. Ниже приводится макро- и микроскопическое описание сортов медных руд в пределах Северо-Западного участка месторождения, позволяющее установить характер преобразования минерального состава руд по мере увеличения степени вторичных изменений.

Первичные руды представлены меланократовой разностью рудоносного габбро с такситовой текстурой. Преобладающая часть габбро имеет неравномерно-среднезернистую интерстициальную структуру с встречающимися крупными кристаллами пироксена (диопсид) (рис. 5, а, б). Часто порода содержит мелкую

Табл. 1. Состав изученных сортов медных руд

Table 1. Composition of the studied technological grades of the copper ores

п/п	Компонент	Сорт медных руд								
		Первичные			Смешанные			Окисленные		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	SiO ₂	22,78	30,16	27,76	32,10	24,86	31,72	33,98	17,54	16,90
2	TiO ₂	2,54	1,92	2,07	1,97	2,12	1,88	1,75	3,35	3,77
3	Al ₂ O ₃	5,23	12,16	8,07	9,97	8,86	11,28	10,05	4,58	4,47
4	Fe ₂ O ₃	19,20	13,83	11,45	12,99	15,47	10,66	12,92	27,28	23,69
5	FeO	14,86	10,47	14,75	11,71	13,02	11,80	8,22	14,44	13,65
6	MnO	0,30	0,24	0,29	0,28	0,26	0,29	0,27	0,36	0,35
7	CaO	16,70	16,47	16,47	14,85	15,54	14,85	16,7	14,85	18,33
8	MgO	6,82	6,57	6,82	7,14	6,89	6,29	6,69	4,89	4,81
9	K ₂ O	0,12	0,12	0,1	0,16	0,05	0,14	0,18	0,05	0,05
10	Na ₂ O	0,31	0,51	0,51	0,76	0,38	0,91	0,9	0,26	0,22
11	P ₂ O ₅	6,58	4,57	6,21	4,29	7,27	4,44	5,06	7,54	9,82
12	ппп	0,67	1,06	1,07	1,10	2,14	2,02	1,28	1,52	0,58
13	Сумма	97,65	98,71	98,78	97,8	97,92	98,29	98,54	99,07	97,63
14	H ₂ O	0,21	0,34	0,23	0,22	0,5	0,22	0,48	0,59	0,34
15	CO ₂	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
16	Cu ²⁺	35,03	47,45	20,99	31,7	28,12	27,48	91,3	78,43	97,67
17	Cu _{общ.}	1,54	0,63	3,21	0,48	1,06	2,01	0,54	2,41	0,99
18	Cu ²⁺ /Cu _{общ.}	0,5	0,9	0,3	0,5	0,4	0,3	10,5	3,6	41,9
19	Au	0,13	0,21	0,21	0,07	0,09	0,15	0,04	0,13	0,10
20	Ag	7,4	4,1	12,9	3,3	5,7	8,2	2,8	8,1	8,8
21	Pd	<0,1	<0,1	>0,3	<0,1	<0,1	>0,3	0,1	0,1	0,1
22	Li	1,23	1,93	1,60	2,18	2,20	2,63	1,61	1,81	1,70
23	Be	0,01	0,09	0,01	0,18	0,13	0,15	0,16	0,01	0,07
24	Sc	31,02	29,43	33,98	33,07	25,88	32,17	48,19	30,05	25,04
25	Cr	3,92	3,06	6,76	2,66	6,00	7,28	4,27	10,18	8,53
26	Co	90,36	74,26	75,19	75,56	88,58	68,72	60,67	103,5	94,01
27	Ni	18,69	16,27	21,16	16,54	19,56	19,42	12,59	30,30	20,54
28	Zn	178,7	133,5	144,6	139,8	165,1	145,8	144,4	215,0	246,9
29	Rb	1,61	1,45	1,75	2,59	0,61	2,59	2,76	0,14	0,80
30	Sr	532	1041	759	804	742	1107	908	415	726
31	Y	25,78	17,92	25,15	18,52	27,95	20,56	22,84	36,11	43,06
32	Zr	9,09	6,39	9,43	9,93	8,21	11,49	8,71	4,36	3,41
33	Nb	0,57	0,35	0,48	0,59	0,52	0,66	0,42	0,21	0,24
34	Mo	0,39	0,35	0,48	0,41	0,32	0,90	0,27	0,30	0,43
35	Cd	0,21	<PO	0,39	0,17	0,17	0,37	0,16	0,26	0,15
36	Sn	0,24	0,23	0,22	0,28	0,30	0,34	0,29	1,27	1,18
37	Sb	0,03	0,05	0,07	0,06	0,05	0,10	0,14	0,13	0,09



Продолжение табл. 1

п/п	Компонент	Сорт медных руд								
		Первичные			Смешанные			Окисленные		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
38	Te	1,62	0,73	2,86	0,48	0,92	2,50	5,28	1,42	0,80
39	Se	13,48	4,48	25,92	2,48	8,45	16,40	<РО	4,59	<РО
40	Cs	0,09	0,06	0,24	0,12	0,08	0,20	0,09	0,09	0,03
41	Ba	24,42	39,2	38,32	55,50	22,25	79,02	58,67	11,80	30,26
42	La	19,11	12,89	17,68	13,61	21,97	14,53	14,65	24,57	34,36
43	Ce	50,05	34,36	47,63	34,93	56,68	37,70	39,04	64,44	89,08
44	Pr	7,98	5,53	7,47	5,51	8,99	6,03	6,28	10,50	13,74
45	Nd	43,85	30,76	41,73	30,15	48,04	32,71	35,26	58,15	75,24
46	Sm	11,78	8,32	11,40	8,20	12,71	8,83	9,88	15,74	19,73
47	Eu	3,17	2,37	3,17	2,29	3,41	2,49	2,76	4,14	5,03
48	Gd	11,14	7,89	10,73	7,53	11,98	8,38	9,20	15,54	18,61
49	Tb	1,33	0,96	1,27	0,93	1,43	1,02	1,12	1,76	2,12
50	Dy	6,42	4,50	6,24	4,56	6,83	4,97	5,47	8,63	10,31
51	Ho	1,10	0,78	1,07	0,78	1,15	0,85	0,96	1,49	1,75
52	Er	2,62	1,85	2,57	1,91	2,83	2,05	2,30	3,53	4,23
53	Tm	0,30	0,21	0,30	0,22	0,30	0,24	0,26	0,39	0,49
54	Yb	1,67	1,18	1,65	1,25	1,76	1,38	1,52	2,24	2,72
55	Lu	0,23	0,17	0,23	0,18	0,25	0,19	0,21	0,29	0,40
56	Hf	0,33	0,24	0,35	0,34	0,30	0,41	0,38	0,20	0,17
57	Ta	0,04	0,05	0,03	0,05	0,05	0,06	0,05	0,01	0,02
58	W	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,03	0,19	0,20
59	Tl	0,04	0,04	0,04	0,06	0,05	0,05	0,06	2,09	2,00
60	Pb	2,21	0,94	1,94	3,47	3,21	3,66	1,38	4,65	1,73
61	Bi	0,18	0,05	0,17	0,14	0,16	0,27	0,08	0,81	0,16
62	Th	0,54	0,33	0,49	0,45	0,54	0,51	0,38	0,48	0,74
63	U	0,19	0,10	0,17	0,16	0,17	0,18	0,14	0,24	0,39

Примечание. Компоненты 1–18 приведены в мас. %, 19–63 – в г/т; РО – предел обнаружения.

рассеянную вкрапленность титаномагнетита (0,14–0,6 см), иногда сплошные титаномагнетитовые участки. Сульфиды меди в габбро образуют неравномерную вкрапленность, сложенную борнитом, иногда в сростании с халькопиритом и дигенитом. Величина вкрапленников изменяется от долей миллиметра до 0,6 см в поперечнике.

В составе первичной руды преобладает рудная минерализация, представленная титаномагнетитом (30–40 об. %) и сульфидами меди (до 5 об. %). Породообразующие минералы –

пироксен (20–25 об. %), плагиоклаз (15–20 об. %), в единичных зёрнах присутствуют роговая обманка, биотит и оливин. Кроме того, в состав первичной руды входит большое количество апатита (10–15 об. %). Наблюдаются высокая степень вторичных изменений габбро – соскюритизация и серицитизация, а также значительные содержания хлорита, амфибола и эпидота.

Пироксен (диопсид) представлен зёрнами ксеноморфной, реже изометричной формы, размером 0,04–1,4 см, местами содержит вклю-

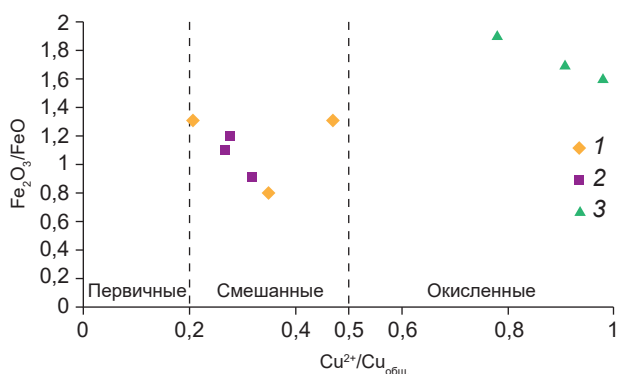


Рис. 3. Соотношение степени окисления меди и железа в промышленных технологических сортах медных руд Северо-Западного участка Волковского месторождения:

пунктиром показаны бортовые показатели по установленным критериям для сортов руд; фигуративные точки показателей опробования: 1 – первичные руды (в границах балансовых запасов), 2 – смешанные, 3 – окисленные

Fig. 3. Ratio of the copper and iron oxidation degree in the industrial technological grades of copper ores of the Northwestern zone of the Volkovskoe deposit:

the dotted line shows the border values for the established criteria for the technological grades of the ores; figurative points of the sampling indicators: 1 – primary ores (within the limits of the balance reserves), 2 – mixed ores, 3 – oxidized ores

чения апатита, единичные таблички плагиоклаза и титаномагнетита различной величины. Последний почти всегда окружён тонкой каймой амфибола. Некоторые зёрна пироксена обладают системой хорошо выраженных трещин. Минерал по краям, по трещинам или неравномерно (пятнами) замещается бледно-зелёным амфиболом, который сохраняет первичную ориентировку пироксена (рис. 6, а). В участках, обогащённых титаномагнетитом, пироксен обладает неровными, местами коррозионными очертаниями, там обычно прослеживаются тонкие каёмки хлорита или амфибола.

Плагиоклаз (битовнит) образует призматические, таблитчатые, реже изометричные зёрна размером от 0,02 до 1,6 см с ясно выраженным полисинтетическим двойникованием или без двойников (см. рис. 6, б). Зёрна, распо-

гающиеся вблизи титаномагнетита, часто приобретают неровные, местами корродированные очертания. Включения в плагиоклазе в основном представлены апатитом, реже титаномагнетитом и борнитом различной величины. Вокруг последнего почти всегда наблюдается кайма хлорита, повторяющая его очертания, и соссюрита с точечными выделениями сульфидов меди на границе с плагиоклазом. Местами плагиоклаз изменён до грязно-бурой полупрозрачной массы в результате развития процессов соссюритизации или серицитизации.

Апатит присутствует постоянно в заметных количествах, образуя удлинённо-призматические зёрна длиной 0,08–0,4 см, в том числе идиоморфные кристаллы размером 0,02–0,2 см, с характерными шестиугольными поперечными сечениями. Иногда апатит представлен ксеноморфными зёрнами. Кристаллы в разной степени обладают мелкой незакономерной трещиноватостью. Значительная часть апатита локализована в выделениях титаномагнетита в виде плотных скоплений. Реже апатит встречается вокруг титаномагнетита и в промежутках между породообразующими минералами.

Титаномагнетит преимущественно выделяется в виде ксеноморфных зёрен с преобладающим размером 0,2–0,5 см, выполняет промежутки между породообразующими минералами. При значительных его концентрациях появляется сидеронитовая структура, местами образуются сплошные титаномагнетитовые массы. В участках развития породообразующих минералов титаномагнетит изредка окружён каймой биотита или достаточно крупными зернистыми массами хлорита. Характерной чертой титаномагнетита является наличие решётчатых структур, образовавшихся в результате распада твёрдого раствора на магнетит и ильменит. Ильменит выделяется в титаномагнетите в виде тонких пластинок, располагающихся по кристаллографическим направлениям, иногда встречается в виде изометричных зёрен в интерстициях между титаномагнетитом и силикатной компонентой руды. В структурах распада изменению подвергаются только участки магнетита, заме-

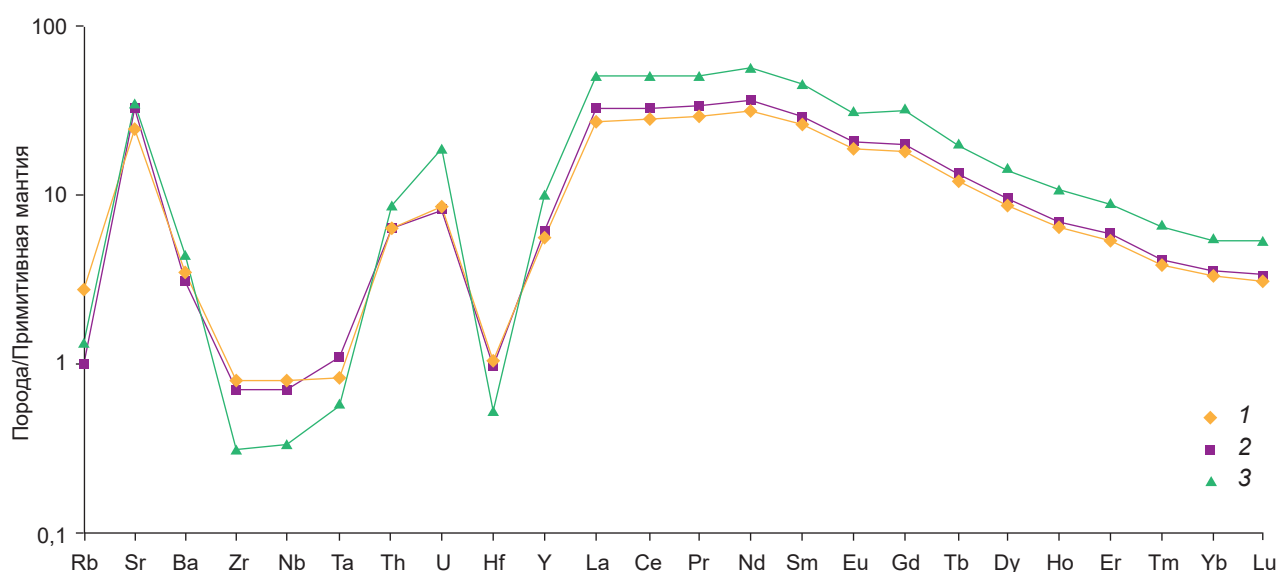
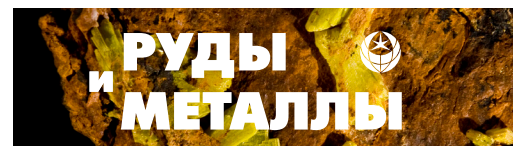


Рис. 4. Распределение редких и редкоземельных элементов в промышленных технологических сортах медных руд Северо-Западного участка Волковского месторождения, нормализованных на примитивную мантию, усреднённые значения [30]:

1 – первичные руды; 2 – смешанные; 3 – окисленные

Fig. 4. Primordial mantle normalized rare and rare-earth elements distribution in the industrial technological grades of copper ores of the Northwestern zone of the Volkovskoe deposit, the averaged values [30]:

1 – primary ores; 2 – mixed ores; 3 – oxidized ores

щение обычно происходит хлоритом, борнитом, реже амфиболом, оставляя пластинки ильменита нетронутыми.

Сульфиды меди – борнит и халькопирит – встречаются в относительно небольших количествах. Борнит является преобладающим среди сульфидов меди, преимущественно образуя ксеноморфные выделения размерами 0,08–0,5 см в промежутках между зёрнами породообразующих минералов и в местах, обогащённых титаномагнетитом и апатитом (рис. 7, а). Кроме того, борнит встречается в виде прожилковых выделений в ассоциации с дигенитом, наблюдается в виде хорошо образованных кристаллов и округлых зёрен, включённых в титаномагнетит, гораздо реже в апатит. Борнит почти повсеместно замещается хлоритом, он выполняет каймы вокруг ксеноморфных и прожилковых выделений, располагающихся между породообразующими минералами; включения борнита в зёрнах титаномагнетита и апатита также в разной

степени подвергаются хлоритизации. Характерной особенностью борнита является решётчатая структура распада твёрдого раствора (см. рис. 7, b).

Продукты распада широко распространены как в ксеноморфных зёрнах, так и в идиоморфных кристаллах борнита. Халькопирит образует обильные «пламевидные» выделения, пластинки в борните, а также зернистые и графические срастания с ним. Помимо этого, халькопирит формирует секущие прожилки в ассоциации с борнитом, а также встречается в форме неправильных выделений в промежутках между зёрнами породообразующих минералов. Так же, как и борнит, халькопирит обычно связан с хлоритизированными участками. В тесной ассоциации с борнитом находится дигенит, он развивается по периферии борнитовых зёрен, вдоль его трещинок и вокруг пластинчатых выделений халькопирита в структурах распада. Нередко он наблюдается в виде графических структур

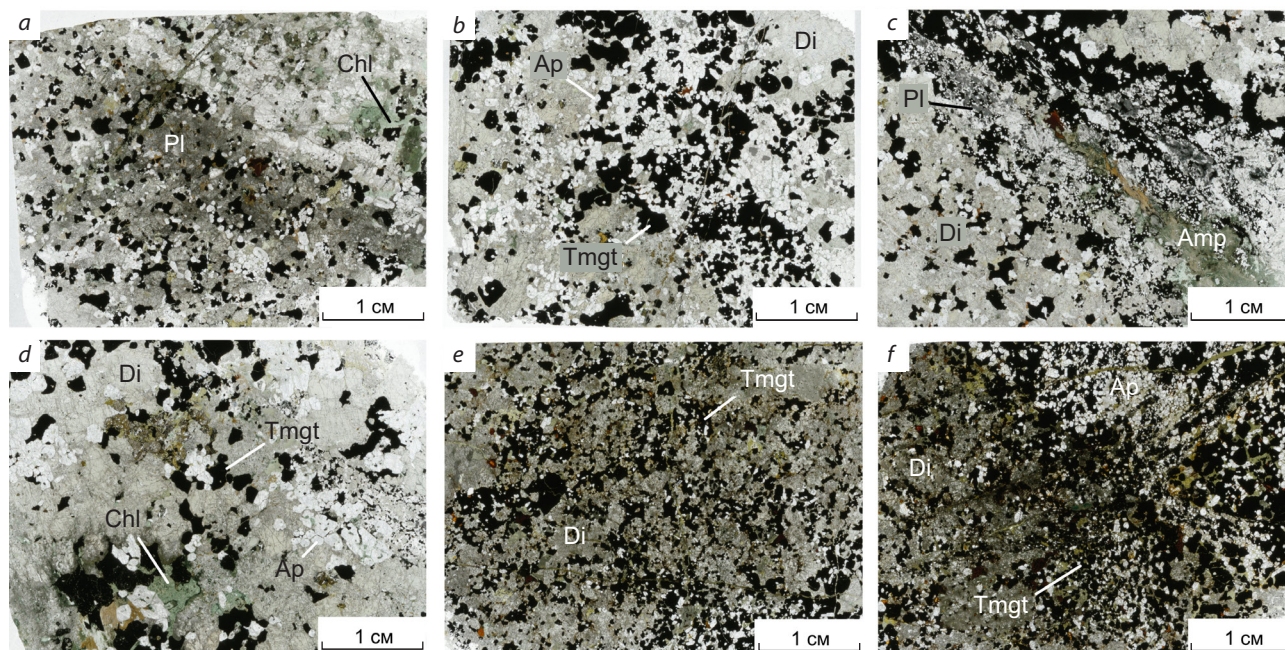


Рис. 5. Структурные особенности сортов медных руд (*a, b* – первичные; *c, d* – смешанные; *e, f* – окисленные). Изображения шлифов в проходящем неполяризованном свете (сканированные):

Di – диопсид; Pl – плагиоклаз; Chl – хлорит; Amp – амфибол; Ap – апатит; Tmgt – титаномagnetит

Fig. 5. Structural features of the technological grades of the copper ores (*a, b* – primary ores; *c, d* – mixed ores; *e, f* – oxidized ores). Microphotos of thin sections in transmitted unpolarized light (scanned):

Di – Diopside; Pl – plagioclase; Chl – chlorite; Amp – amphibole; Ap – apatite; Tmgt – titanomagnetite

в борните и зернистых сростаний с борнитом. Дигенит, как правило, замещается ковеллином, границы между минералами характеризуются неровными корродированными участками.

Смешанные руды. По структурно-текстурным признакам смешанные руды являются рудоносной разновидностью меланократового габбро такситовой текстуры. Вещающие рудную минерализацию габбро представляют собой в основном неравномерно-среднезернистую породу интерстициальной структуры, в которой наблюдаются более крупные кристаллы пироксена (см. рис. 5, *c, d*). Порода содержит повышенное количество мелких рассеянных вкраплений титаномagnetита (0,13–0,8 см), изредка сплошные титаномagnetитовые участки. Сульфиды меди, представленные борнитом и халькопиритом, редко их сростаниями, как правило, образуют в габбро

неравномерную вкрапленность с размерами зёрен от долей миллиметра до 0,8 см.

В целом минеральный состав и структурно-текстурные особенности смешанных руд на исследованном горизонте месторождения совершенно аналогичны описанным выше первичным рудам, с той разницей, что в рудах данного типа дополнительно отмечается кальцит и гидроокислы железа. Смешанная руда состоит в основном из пироксена (20–30 об. %), плагиоклаза (15–20 об. %), апатита (10–15 об. %), титаномagnetита (35–45 об. %) и сульфидов меди (до 5 об. %). В незначительных количествах присутствуют роговая обманка, биотит и оливин. Вторичные минералы представлены соссюритом и серицитом, в заметных количествах наблюдаются также хлорит и амфибол.

Сульфиды меди в смешанных рудах встречаются нечасто. Наиболее распространён бор-

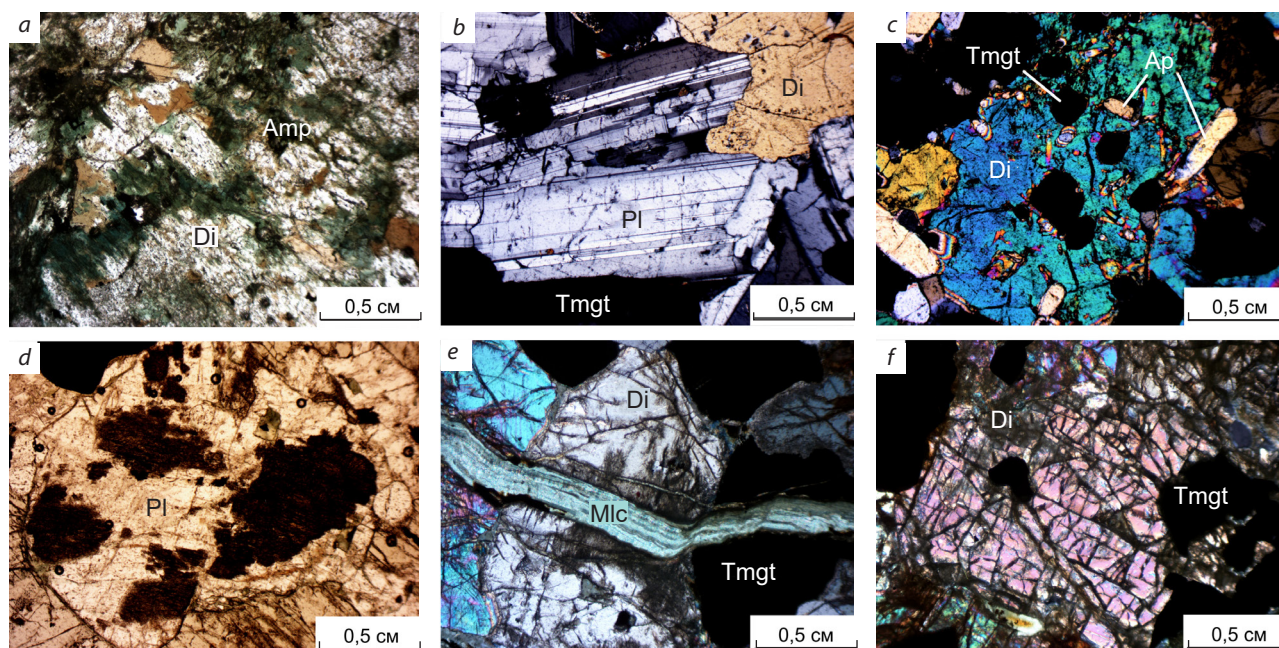


Рис. 6. Минералого-петрографические особенности сортов медных руд:

первичные руды: *a* – пироксен с участками развития амфибола, *b* – призматические зёрна плагиоклаза с полисинтетическим двойникованием; *смешанные руды:* *c* – пироксен с включениями апатита и титаномagnetита, *d* – плагиоклаз с участками развития вторичных минералов; *окисленные руды:* *e* – трещина, выполненная малахитом, *f* – пироксен с системой незакономерных трещин. Прозрачный шлиф: *b, c, e, f* – с анализатором, *a, d* – без анализатора; Mlc – малахит; остальные сокращения см. на рис. 5

Fig. 6. Mineralogical and petrographic features of the technological grades of the copper ores:

primary ores: *a* – pyroxene with zones of amphibole development, *b* – prismatic grains of plagioclase with polysynthetic twinning; *mixed ores:* *c* – pyroxene with inclusions of apatite and titanomagnetite, *d* – plagioclase with zones of development of secondary minerals; *oxidized ores:* *e* – crack filled with malachite, *f* – pyroxene with a system of irregular cracks. Thin section: *b, c, e, f* – with analyzer, *a, d* – without analyzer. Mlc – malachite; for other abbreviations, see Fig. 5

нит, который отмечается в виде ксеноморфных образований размером 0,06–0,4 см, местами в ассоциации с халькопиритом, формирующим структуры распада твёрдых растворов в борните. Выделения борнита располагаются в промежутках между зёрнами породообразующих минералов и в участках, обогащённых титаномagnetитом и апатитом (см. рис. 7, *c*), редко борнит в виде идиоморфных кристаллов или округлых зёрен входит в титаномagnetит. Замещается борнит обычно хлоритом, образующим каймы вокруг ксеноморфных выделений, расположенных между породообразующими минералами, а также хлорит замещает борнитовые включения в титаномagnetите. Халькопирит присутствует в виде ксеноморф-

ных агрегатов, тонких секущих прожилков и образует зернистые, решётчатые сростания с борнитом (см. рис. 7, *d*). В тесном сростании с борнитом встречается дигенит, развивающийся по трещинкам, вдоль халькопиритовых пластинок в структурах распада, а также образующий зернистые сростания и каймы обрастания по периферии борнитовых зёрен. Дигенит, в свою очередь, замещается ковеллином, при этом границы между минералами имеют неровные корродированные очертания.

Согласно результатам микрозондовых исследований (табл. 2) в борните первичных и смешанных руд, в отличие от стехиометрического (Cu_5FeS_4 , содержание компонентов: Cu – 63,33, Fe – 11,12, S – 25,55 мас. %), заметен из-

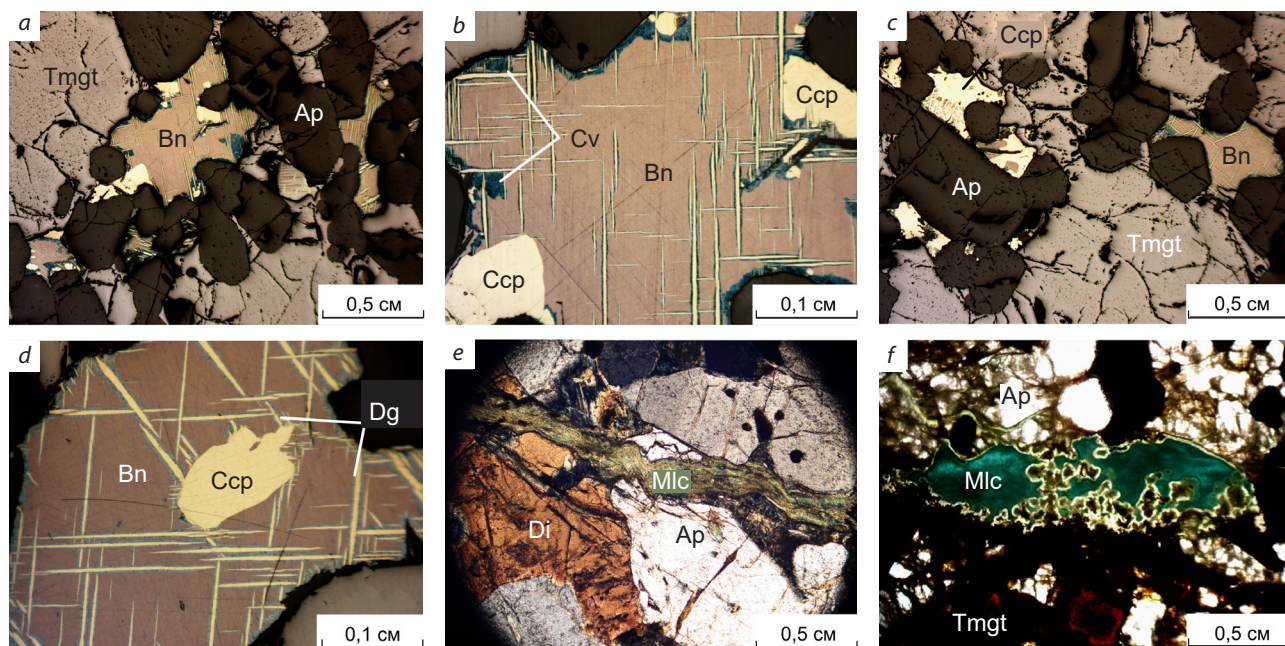


Рис. 7. Минералы меди в промышленных сортах медных руд:

первичные руды: *a* – ксеноморфные выделения борнита в участках, обогащённых титаномагнетитом и апатитом, *b* – структуры распада сульфидов меди в борните; по периферии борнитового выделения наблюдается развитие ковеллина; *смешанные руды:* *c* – выделения борнита и халькопирита со структурой распада твёрдого раствора в промежутках между титаномагнетитом и апатитом, *d* – зернистые срастания и решётчатые структуры распада халькопирита в борните; халькозин развивается вдоль пластинок халькопирита (отражённый свет, без анализатора); *окисленные руды:* *e* – трещина, выполненная малахитом, в участках развития апатита и пироксена, *f* – развитие малахита по сульфидам (прозрачный шлиф, с анализатором); Bn – борнит; Ccp – халькопирит; Dg – дигенит; Cv – ковеллин; остальные сокращения см. на рис. 5, 6

Fig. 7. Copper minerals in the industrial technological grades of the copper ores:

primary ores: *a* – xenomorphic bornite segregations in zones enriched in titanomagnetite and apatite, *b* – decay structures of copper sulfides in bornite; covellite is observed to develop along the bornite segregation periphery; *mixed ores:* *c* – bornite and chalcopyrite segregations with a solid solution decay structure in the interstitial space between titanomagnetite and apatite, *d* – granular intergrowths and lattice decay structures of chalcopyrite in bornite; chalcocite is developed along the chalcopyrite lamellae (reflected light, without analyzer); *oxidized ores:* *e* – crack filled with malachite in zones of the apatite and pyroxene development, *f* – malachite developed after sulfides (thin section, with analyzer); Bn – bornite; Ccp – chalcopyrite; Dg – digenite; Cv – covellite; for other abbreviations, see Figs. 5, 6

быток серы и железа при стабильно заниженном содержании меди (дефицит в первичных и смешанных рудах в среднем 1,76–1,83 мас. %, соответственно).

Обнаружено, что халькопирит в разных сортах медных руд по составу практически соответствует стехиометрическому, отвечая формуле CuFeS_2 (табл. 3). Выявляется некоторое повышение роли железа и серы при незначительном дефиците меди (в первичных рудах в

среднем – 1,25, в смешанных – 1,17, в окисленных – 1,12 мас. %).

Окисленные руды. Вмещающей породой для окисленных руд является меланократовое габбро такситовой текстуры, которое в зоне коры выветривания дезинтегрируется и характеризуется присутствием карбонатов меди и гидроокислов железа в виде корочек, примазок и натёков на плоскостях трещин в габбро (см. рис. 5, *e, f*). Титаномагнетит образует

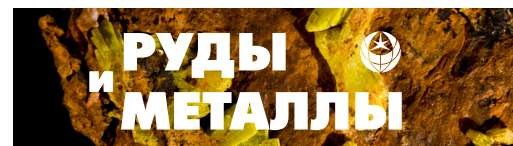


Табл. 2. Представительные составы борнита из трёх изученных сортов медных руд

Table 2. Representative compositions of bornite from the three studied technological grades of the copper ores

Сорт медных руд	Химический состав борнита, мас. %				Атомные соотношения компонентов		Эмпирическая формула
	Cu	Fe	S	Сумма	Cu/Fe	$\Sigma \text{Me/S}$	
Первичные	61,50	11,36	26,20	99,07	4,76	1,43	$\text{Cu}_{4,74}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_4$
	61,50	11,36	26,12	98,98	4,76	1,44	$\text{Cu}_{4,75}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_4$
	61,89	11,50	26,21	99,60	4,73	1,44	$\text{Cu}_{4,76}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_4$
	61,17	11,33	26,36	98,86	4,75	1,42	$\text{Cu}_{4,68}\text{Fe}_{0,98}\text{S}_4$
	61,79	11,43	26,04	99,27	4,75	1,45	$\text{Cu}_{4,78}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_4$
Смешанные	61,69	11,74	26,01	99,44	4,62	1,45	$\text{Cu}_{4,78}\text{Fe}_{1,03}\text{S}_4$
	61,40	11,41	26,03	98,97	4,73	1,44	$\text{Cu}_{4,76}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_4$
	61,59	11,39	25,99	98,97	4,75	1,45	$\text{Cu}_{4,78}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_4$
	61,64	11,35	26,10	99,09	4,77	1,44	$\text{Cu}_{4,76}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_4$
	61,37	11,97	26,22	99,55	4,51	1,44	$\text{Cu}_{4,73}\text{Fe}_{1,04}\text{S}_4$
Окисленные	59,88	12,74	26,73	99,34	4,14	1,40	$\text{Cu}_{4,52}\text{Fe}_{1,09}\text{S}_4$
	59,47	12,54	26,42	98,43	4,17	1,41	$\text{Cu}_{4,54}\text{Fe}_{1,09}\text{S}_4$
	60,04	12,76	26,83	99,63	4,13	1,41	$\text{Cu}_{4,51}\text{Fe}_{1,09}\text{S}_4$
	60,29	12,30	26,64	99,24	4,31	1,41	$\text{Cu}_{4,56}\text{Fe}_{1,06}\text{S}_4$
	60,67	12,44	26,69	99,93	4,28	1,42	$\text{Cu}_{4,59}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_4$

Табл. 3. Представительные составы халькопирита из трёх изученных сортов медных руд

Table 3. Representative compositions of chalcopyrite from the three studied technological grades of the copper ores

Сорт медных руд	Химический состав халькопирита, мас. %				Атомные соотношения компонентов		Эмпирическая формула
	Cu	Fe	S	Сумма	Cu/Fe	$\Sigma \text{Me/S}$	
Первичные	34,10	30,55	35,30	99,94	0,98	0,98	$\text{Cu}_{0,97}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_4$
	33,97	30,48	35,36	99,81	0,98	0,98	$\text{Cu}_{0,97}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_4$
	33,43	30,91	35,25	99,59	0,95	0,98	$\text{Cu}_{0,96}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_4$
	33,52	30,42	34,89	98,83	0,97	0,98	$\text{Cu}_{0,97}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_4$
Смешанные	34,27	30,82	35,25	100,34	0,97	0,99	$\text{Cu}_{0,98}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_4$
	33,66	30,63	35,60	99,89	0,96	0,97	$\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{0,98}\text{S}_4$
	33,76	30,96	35,03	99,75	0,96	0,99	$\text{Cu}_{0,97}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_4$
	33,64	30,71	35,30	99,65	0,96	0,98	$\text{Cu}_{0,96}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_4$
Окисленные	33,79	30,45	35,22	99,46	0,97	0,98	$\text{Cu}_{0,97}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_4$
	33,63	30,69	35,22	99,54	0,96	0,98	$\text{Cu}_{0,96}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_4$
	33,88	30,37	35,10	99,35	0,98	0,98	$\text{Cu}_{0,97}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_4$
	34,20	30,73	35,23	100,16	0,98	0,99	$\text{Cu}_{0,98}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_4$

мелкую рассеянную вкрапленность в габбро, сульфиды меди встречаются крайне редко.

Минеральный состав окисленных руд представлен пороодообразующими минералами, основными из которых являются пироксен (30–35 об. %) и плагиоклаз (10–15 об. %). Биотит и роговая обманка единичны. Из других минералов повышенные содержания имеют титаномагнетит (35–40 об. %) и апатит (10–15 об. %). В виде единичных знаков отмечаются сульфиды меди – борнит и халькопирит. Окисленные руды отличаются интенсивным развитием гидроокислов железа и карбонатов меди, представленных чаще всего малахитом, гораздо реже азуритом (10–15 об. %). Под микроскопом видно, что гидроокислы железа и малахит часто развиваются в виде прожилков (см. рис. 6, е; рис. 7, е). Наряду с ними в заметных количествах наблюдаются соссюрит, серицит, кальцит, хлорит и амфибол.

Пироксен (диопсид) представлен зёрнами неправильной или изометричной формы с размерами 0,07–1,6 см; нередко содержит неравномерно распределённые точечные выделения зёрен титаномагнетита и апатита различной величины. Пироксен редко сохраняется неизменённым, местами он бурый, непрозрачный, характеризуется системой незакономерных трещин, которые обычно заполнены выделениями гидроокислов железа (см. рис. 6, ф). Кроме этого, пироксен замещается бледно-зелёным амфиболом, замещение чаще идёт с периферии зёрен, наблюдаются также реликтовые остатки пироксена в амфиболе. В участках развития титаномагнетита пироксен обладает неровными, иногда коррозионными очертаниями, где часто прослеживаются каймы амфибола, хлорита или выделения гидроокислов железа.

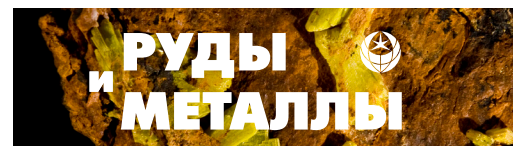
Плагиоклаз (битовнит) образует замутнённые призматические, таблитчатые или изометричные зёрна с размерами 0,06–1,4 см, полисинтетически сдвойникованные или без двойников. Плагиоклаз, располагающийся по краям ксеноморфных выделений титаномагнетита, часто характеризуется неровными, иногда коррозионными очертаниями, сис-

темой незакономерных мелких трещин, местами заполненных выделениями гидроокислов железа. Включения в плагиоклазе представлены зёрнами титаномагнетита и апатита различной величины, изредка в нём можно наблюдать мелкую сыпь рудного минерала. Соссюритизация плагиоклаза обнаруживается повсеместно, она развивается мелкими обособленными участками, замещает плагиоклаз полностью или его центральные части при совершенно незатронутой периферии. Довольно часто наблюдается серицитизация плагиоклазов, непосредственно захватывающая участки между соссюритом.

Апатит присутствует постоянно в разных количествах – в виде идиоморфных (0,02–0,34 см) и удлинённо-призматических кристаллов длиной 0,04–0,5 см, встречаются зёрна ксеноморфных очертаний. Апатит приурочен к тёмноцветным минералам, особенно к титаномагнетиту, причём кристаллы окружают титаномагнетит или встречаются как включения в нём. Почти постоянно в кристаллах апатита обнаруживается тонкая незакономерная трещиноватость, заполненная выделениями гидроокислов железа.

Титаномагнетит в зоне окисления нередко замещается гидроокислами железа, которые развиваются по периферии, по незакономерным трещинам, а иногда заполняют интерстиции между титаномагнетитом и пороодообразующими минералами. Изредка титаномагнетит окружён каймой биотита, тонкими оторочками хлорита или их зернистыми агрегатами. При значительных концентрациях титаномагнетит образует сидеронитовую структуру, местами переходящую в сплошные титаномагнетитовые массы. Преобладающий размер рудного минерала составляет 0,2–0,6 см. Некоторые зёрна титаномагнетита представлены решётчатыми структурами распада твёрдого раствора на магнетит и ильменит, в которых ильменит выделяется в виде тонких пластинок.

Сульфиды меди диагностируются в ничтожных количествах, они представлены ксеноморфными выделениями размером 0,02–0,14 см. В сульфидах меди часто обнаружи-



ваются выделения малахита и гидроокислов железа, которые обособляются по мелким трещинам в виде каёмок и образуют примазки на поверхности (см. рис. 7, f). В окисленных рудах содержание меди в борните значительно уменьшается по сравнению с первичными и смешанными рудами – до её дефицита (3,26 мас. % – среднее по пяти измерениям), а содержание железа и серы выше стехиометрического – завышение в среднем составляет почти 1,43 и 1,11 мас. % соответственно (см. табл. 2).

Обсуждение. Выделенные на Северо-Западном участке Волковского месторождения по степени окисления меди в руде сорта медных руд представлены меланократовой разностью габбро такситовой текстуры с разной степенью проявления элементов коррозионной структуры и вторичных процессов. Хотя вторичные изменения выражены во всех сортах медных руд, характер преобразования минералов, в том числе медных, наиболее заметно прослеживается в оконтуренных окисленных рудах. При этом минеральный состав и структурно-текстурные характеристики первичных и смешанных руд указывают на их сходство.

Содержание благородных металлов (Au, Ag, Pd) в разных сортах руд находится на сопоставимом уровне и составляет в среднем Au – 0,12, Ag – 6,8, Pd – < 0,1 г/т. Нормированные концентрации редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) показывают, что первичные и смешанные руды на исследованных горизонтах схожи по микрокомпонентному составу, что указывает на единый источник вещества и аналогичный характер условий их образования. В то же время окисленные руды заметно отличаются повышенными концентрациями редких земель, а также Th и U.

Медная минерализация в первичных и смешанных рудах представлена преимущественно борнитом и халькопиритом. Установлено, что стехиометрический состав и формы выделения борнита в первичных и смешанных рудах практически не различаются. При этом следует особо отметить, что содержа-

ние окисленной меди (Cu^{2+}) в первичных рудах (в среднем 34 отн. %) существенно выше предусмотренного балансового критерия (< 20 отн. %).

В окисленных рудах на Северо-Западном участке медь преимущественно находится в карбонатной форме – в виде малахита; борнит – в виде редких единичных знаков, в основном в качестве реликтовых образований при замещении вторичными минералами меди. Кроме того, наблюдается большое отличие реликтового борнита в окисленных рудах, связанное с существенным дефицитом меди. Окисленные руды по балансу меди в минералах-носителях и содержанию окисленной меди (> 50 отн. %) содержат в среднем 84 отн. % Cu^{2+} , что полностью отвечает балансовой окисленной руде.

Двухвалентная медь однозначно содержится в малахите и в ковеллине, может также в некоторой степени присутствовать в дигените. Что же касается валентности меди и железа в борните и халькопирите, то этот вопрос уже давно является дискуссионным. В связи с этим особый интерес вызывает специфика главных медных минералов в разных типах руд, в особенности борнита, который имеет разное соотношение содержаний меди и железа (см. табл. 2). Соотношение атомов Cu/Fe в борните первичных и смешанных руд мало различается и в среднем составляет 4,75 и 4,67 соответственно, а в окисленных рудах оно падает до 4,2 по сравнению со стехиометрическим соотношением 5,0. Следует отметить, что в борните исследованных сортов медных руд Волковского месторождения в целом наблюдается дефицит суммы металлов по отношению к сере относительно стехиометрического (1,5) – в окисленных рудах это соотношение составляет 1,4, в то время как в первичных и смешанных рудах в среднем – 1,43 и 1,44 соответственно.

В борните Волковского месторождения ранее отмечалось лишь слегка повышенное содержание железа – $\text{Cu}_5\text{Fe}_{1,1}\text{S}_4$, упоминалось также о редко встречающемся оранжевом борните, для которого не удалось установить состав [3, 6]. В работе [16] для борнита указыва-

лось некоторое превышение количества серы относительно стехиометрического. Однако генетического и технологического значения искажённому соотношению элементов в борните не придавалось, и более детальных исследований его выделенных разновидностей (фиолетового и оранжевого [6]) не проводилось, за исключением фрагментарных работ [22], где указывалось на существенный дефицит меди в волковском борните, достигающем 0,24–0,35 формульных единиц.

В то же время в литературе известно о высокожелезистом борните с существенным дефицитом меди [2, 18]. Подобный борнит получил название «оранжевый» или «х-борнит» и был отнесён к низкотемпературной кубической модификации, являющейся стабильной при температуре < 75 °C [2]. На основе анализа первичных, метаморфизованных, гипергенно-изменённых руд медистых песчаников, сланцев и гидротермальных объектов (в том числе Мансфельд, Джезказган, Удокан, Гравийское, Сухарихинское, Рейнбоу и др.) считается, что нестехиометрические сульфиды меди и «х-борнит» являются признаками экзогенных руд, в том числе зон вторичного сульфидного обогащения и окисления [2].

Что же касается борнита Волковского месторождения, то он относится к гипогенному [6, 12, 16], образовавшемуся из остаточных магматических флюидсодержащих расплавов. Это вполне согласуется с экспериментальными работами в системе Cu–Fe–S, убедительно показавшими, что такой борнит устойчив при высокой температуре [38]. При этом, если для стехиометрического борнита валентность минералообразующих элементов можно считать на данный момент установленной (медь в нём является одновалентной [34]), то для «х-борнита» вопрос о степени окисления меди остаётся нерешённым.

При этом состав халькопирита, второго по распространённости сульфида меди Волковского месторождения, остаётся практически постоянным во всех сортах руд. Атомные отношения Cu/Fe составляют в среднем 0,97, отношение $\Sigma\text{Me}/\text{S}$ в среднем 0,98, при стехи-

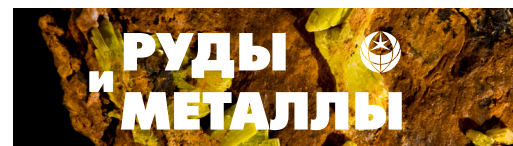
ометрическом соотношении равном единице (см. табл. 3).

Халькопирит, исходя из различных данных, характеризуется экспериментальной формулой $\text{Cu}_{1,00}\text{Fe}_{1,04}\text{S}_{2,01}$ [33], $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{1,02}\text{S}_{2,00}$ [28], $\text{Cu}_{0,98}\text{Fe}_{0,98}\text{S}_{2,00}$ [18], что показывает слабое отклонение от стехиометрического состава. Принято считать, что халькопирит представлен следующими валентными состояниями элементов $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}^{2-}$ [26, 29], однако в других работах, на основании рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) утверждается, что медь и железо в халькопирите являются двухвалентными – $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_2$ [31, 36].

Борнит, как и халькопирит, относится к высокомедистым минералам системы Cu–Fe–S. Выявление закономерностей распространения этих минералов в различных типах руд показало, что высокомедистые минералы не устойчивы в экзогенной обстановке, так как присутствие небольшого количества кислорода в рудообразующей системе приводит к их окислению [2, 27]. Можно предположить, что отклонение состава сульфидов меди от стехиометрии обусловлено частичным вхождением в кристаллическую структуру волковского борнита и халькопирита Cu^{2+} (окисленной) меди.

Таким образом, содержание окисленной меди может определяться не только вторичными изменениями, наблюдаемыми в окисленных рудах, но возможностью вхождения Cu^{2+} в сульфиды меди первичных руд. Это может вносить существенный вклад в используемый критерий разделения технологических сортов медных руд, искажая тем самым реальную картину степени гипергенного окисления руд. Проведённые исследования поднимают важную проблему недоизученности борнита и халькопирита как в рудах Волковского месторождения, так и в медных сульфидных рудах в целом.

Закключение. Проведённые нами исследования показали, что специфика медных руд Волковского месторождения в рамках принятых границ балансовых сортов определяется сходством вещественного состава первичных и смешанных руд. «Первичные» руды на ис-



следованных горизонтах в реальности относятся к смешанным рудам не только по содержанию окисленной меди Cu^{2+} , но и по всему комплексу описанных в работе характеристик. В связи с этим, при использовании содержания Cu^{2+} в качестве критерия определения сортов балансовых медных руд необходимо сместить границы между первичными и смешанными рудами Северо-Западного участка Волковского месторождения на более глубокие горизонты.

Установлено, что смешанные и «первичные» руды на исследованных горизонтах в целом не проявляют существенных признаков вторичных процессов, характерных для гипергенных изменений, кроме относительно повышенного содержания Cu^{2+} . Следовательно, высокое содержание окисленной меди в «первичной» руде может быть связано с особенностями первичного формирования руд. В связи с этим в перспективе целесообразно провести более детальное изучение природных типов медных руд, выяснить баланс распределения Cu^{2+} и уточнить корректность использования содержания окисленной меди в качестве критерия выделения сортов руд при дальнейшей отработке Волковского месторождения. Для выяснения причины высокого – для «первичных» руд относительного содержания окисленной меди, достигающего 34,5 мас. %, необходимы более детальные исследования типоморфных особенностей ос-

новных носителей меди – борнита и халькопирита – для установления характера окисления меди в составе данных минералов. Это может способствовать пересмотру критерия разделения первичных и смешанных сортов руд и позволит скорректировать методику подсчета балансовых руд по сортам. Данные мероприятия будут содействовать более корректной выемке медных руд и повышению извлечения меди при обогащении руд, что особенно важно при будущем переходе на подземную добычу.

На примере Волковского месторождения показана проблема недостаточной степени изученности природных сульфидов меди, оказывающая влияние на характер отработки медных руд. Продолжение исследований в данном направлении имеет принципиальное значение для фундаментального понимания типоморфизма сульфидной медной минерализации и важно для эксплуатации сульфидных месторождений меди в целом.

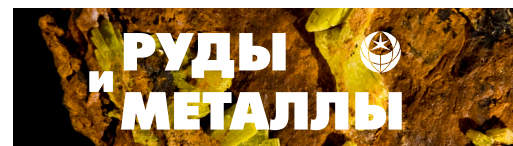
Авторы работы признательны руководству и сотрудникам АО «Святогор», Т. Н. Поликашиной, Н. Н. Шурыгиной и М. А. Азылову за содействие в отборе проб на Волковском месторождении, Е. А. Тропникову за помощь в проведении исследований с применением сканирующей электронной микроскопии, А. Е. Шмырову за помощь в пробоподготовке.

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИР № 122040600009-2.

Список литературы

1. Аникина Е. В., Алексеев А. В. Минералого-геохимическая характеристика золото-палладиевого оруденения в Волковском габбро-диоритовом массиве (Платиноносный пояс Урала) // Литосфера. – 2010. – № 5. – С. 75–100.
2. Габлина И. Ф. Сульфиды меди и меди-железа как индикаторы условий образования и преобразования руд // Федоровская сессия 2008 : Тезисы докладов Международной научной конференции. – СПб. : Изд-во СПбГУ, 2008. – С. 32–34.
3. Изоитко В. М. Технологическая минералогия и оценка руд. – СПб. : Наука, 1997. – 582 с.
4. Инструкция НСАМ № 138-Х «Ускоренные химические методы определения порообразующих элементов». – М. : ВИМС, 1976. – 58 с.
5. Инструкция НСАМ № 50-Х «Определение закиси железа объемным бихроматным методом». – М. : ВИМС, 1966. – 12 с.
6. Кашин С. А. Медно-титаномagnetитовое оруденение в основных интрузивных породах Урала // Труды ГИН АН СССР. – 1948. – Вып. 91, № 9. – 132 с.
7. Маегов В. И. К петрологии Волковского месторождения медносульфидных и апатит-титаномagnetитовых руд (Средний Урал) // Уральский геологический журнал. – 1999. – № 5 (11). – С. 57–73.
8. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископае-

- мых. Медные руды. – М. : МПР России, 2007. – 39 с.
9. Молошаг В. П., Коробейников А. Ф. Новые данные о платиноидной минерализации медно-железо-ванадиевых руд / Магматические и метаморфические образования Урала и их металлогения. – Екатеринбург : УрО РАН, 2000. – С. 90–101.
 10. Мурзин В. В., Пальянова Г. А., Аникина Е. В., Молошаг В. П. Минералогия благородных металлов (Au, Ag, Pd, Pt) Волковского Cu-Fe-Ti-V месторождения (Средний Урал) // Литосфера. – 2021. – № 21 (5). – С. 643–659.
 11. Налдретт А. Д. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых руд. – СПб. : СПбГУ, 2003. – 487 с.
 12. Нечкин Г. С., Полтавец З. И. Некоторые генетические особенности медных руд с благороднометалльной минерализацией на Волковском месторождении (Средний Урал) // Ежегодник-2002. – 2003. – Вып. 150. – С. 286–290.
 13. Нечкин Г. С., Шагалов Е. С. Позиция и состав теллуридов Pd в медных рудах Волковского месторождения (Средний Урал) // Ежегодник-2003. – 2004. – Вып. 151. – С. 316–319.
 14. Николайченков Ю. С. Условия размещения природных типов руд на Волковском месторождении : автореф. дис. на соискание учен. степ. канд. геол.-минерал. наук / Николайченков Юрий Сергеевич. – Свердловск : СГИ, 1981. – 21 с.
 15. Полтавец Ю. А., Полтавец З. И., Нечкин Г. С. Волковское месторождение титаномagnetитовых и медно-титаномagnetитовых руд с сопутствующей благороднометалльной минерализацией (Средний Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. – 2011. – Т. 53, № 2. – С. 143–157.
 16. Полтавец Ю. А., Сазонов В. Н., Полтавец З. И., Нечкин Г. С. Закономерности распределения благородных металлов в рудных парагенезисах Волковского габбрового массива (Средний Урал) // Геохимия. – 2006. – № 2. – С. 167–190.
 17. Самонов И. З., Пожариский И. Ф. Месторождения меди / Рудные месторождения СССР. Т. 2. – М. : Недра, 1978. – С. 100–168.
 18. Сатпаева М. К. Руды Дзержказгана и условия их формирования. – Алма-Ата : Наука, АН КазССР, 1985. – 207 с.
 19. Светов С. А., Степанова А. В., Чаженигина С. Ю., Светова Е. Н., Михайлова А. И., Рыбникова З. П., Парамонов А. С., Утицина В. Л., Колодей В. С., Эхова М. В. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Труды КарНЦ РАН. – 2015. – № 7. – С. 54–73.
 20. Тимохов К. Д. Связь медносульфидного и титаномagnetитового оруденения с вмещающими породами на Волковском месторождении / Магматизм, метаморфизм, металлогения Урала. Т. 1. – Свердловск, 1963. – С. 439–443.
 21. Штейнберг Д. С., Еремина М. В. Новые данные по петрологии Волковского месторождения / Магматизм, метаморфизм, металлогения Урала. Т. 1. – Свердловск, 1963. – С. 431–439.
 22. Шумилова Т. Г., Шевчук С. С., Макеев Б. А. Разновидности борнита Волковского месторождения – ключ к выявлению технологических сортов медных руд // Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения – 2014) : Материалы минералогического семинара с международным участием. – Сыктывкар : Геопринт, 2014. – С. 252–253.
 23. Anikina E. V., Malitch K. N., Pushkarev E. V., Shmelev V. R. The Nizhny Tagil and Volkovsky massifs of the Uralian Platinum Belt, and related deposits. Field trip guidebook // 12th International Platinum Symposium. – Ekaterinburg : IGG UB RAS, 2014. – 48 p.
 24. Bicak O., Ekmekci Z. Prediction of flotation behavior of sulphide ores by oxidation index // Minerals Engineering. – 2012. – V. 36–38. – P. 279–283.
 25. Dhar P., Thornhill M., & Kota H. Investigation of Copper Recovery from a New Copper Ore Deposit (Nussir) in Northern Norway: Dithiophosphates and Xanthate-Dithiophosphate Blend as Collectors // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2019. – V. 40, № 6. – P. 380–389.
 26. de Oliveira C., Duarte H. A. Disulphide and metal sulphide formation on the reconstructed surface of chalcopyrite: A DFT study // Applied Surface Science. – 2010. – V. 257. – P. 1319–1324.
 27. Gablina I. F. Copper sulfides as indicators of the Ore-forming environment // Doklady Earth Sciences. – 1997b. – V. 357 (8). – P. 1133–1137.
 28. Hall S. R., Stewart J. M. The crystal structure refinement of chalcopyrite CuFeS₂ // Acta Crystallographica Section B. – 1973. – V. 29. – P. 579–585.
 29. Llanos J., Buljan A., Mujica C., Ramírez R. Electron transfer in the insertion of alkali metals in



chalcopyrite // Materials Research Bulletin. – 1995. – V. 30, № 1. – P. 43–48.

30. McDonough W. F., Sun S. S. The composition of the Earth // Chemical Geology. – 1995. – V. 120. – P. 223–253.

31. Mikhlin Y., Tomashevich Y., Tauson V., Vyalikh D., Molodtsov S., Szargan R. A comparative X-ray absorption nearedge structure study of bornite, Cu_5FeS_4 and chalcopyrite, CuFeS_2 // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2005. – V. 142, № 1. – P. 83–88.

32. Moimane T., Huai Y., Peng Y. The critical degree of bornite surface oxidation in flotation // Minerals Engineering. – 2020. – V. 155. – P. 106445.

33. Pitt G. D., Vyas M. K. R. Metal–semiconductor transition in single crystal chalcopyrite // Solid State Communications. – 1974. – V. 15. – P. 899–902.

34. Shu Z., Shen C., Lu A., Gu X., Liu Z. The Crystal Structure of Bornite Cu_5FeS_4 : Ordered Fe and Split Cu // Crystals. – 2021. – V. 11. – P. 1495.

35. Tanaka Y., Miki H., Suyantara G. P. W., Aoki Y., Hirajima T. Mineralogical Prediction on the Flotation Behavior of Copper and Molybdenum Minerals from Blended Cu-Mo Ores in Seawater // Minerals. – 2021. – V. 11. – P. 869.

36. Todd E. C., Sherman D. M., Purton J. A. Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS_2) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2–10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2003. – V. 67. – P. 2137–2146.

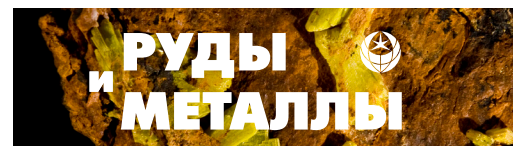
37. Woods R. Electrochemistry of sulphide flotation / In: Flotation : A. M. Gaudin Memorial Volume; Fuerstenau M. C., Ed. – New York : American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1976. – P. 298–333.

38. Yund R. A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu–Fe–S system // Journal of Petrology. – 1966. – V. 7. – P. 454–488.

References

1. Anikina E. V., Alekseev A. V. Mineralogo-geokhimicheskaya kharakteristika zoloto-palladievogo orudneniya v Volkovskom gabbro-dioritovom masive (Platinonosnyi poyas Urala) [Mineral-geochemical characteristic of gold-palladium mineralization in the Volkov gabbro massif (Platiniferous Urals Belt)], *Litosfera [Lithosphere]*, 2010, No 5, pp. 75–100. (In Russ.).
2. Gablina I. F. Sul'fidy medi i medi-zheleza kak indikator uslovii obrazovaniya i preobrazovaniya rud [Copper and copper-iron sulfides as indicators of conditions of formation and transformation of ores], *Fedorovskaya sessiya 2008. Tezisy dokladov Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii [Fedorov session 2008. Abstracts of reports of the International scientific conference]*, Sankt-Peterburg, SPbGU Publ., 2008, pp. 32–34. (In Russ.).
3. Izoitko V. M. Tekhnologicheskaya mineralogiya i otsenka rud [Technological mineralogy and ore evaluation], Sankt-Peterburg, Nauka Publ., 1997, 582 p.
4. NSAM Instruction No 138-X "Accelerated chemical methods for determining rock-forming elements", Moscow, VIMS Publ., 1976, 58 p.
5. NSAM Instruction No 50-X "Determination of ferrous oxide by the volumetric dichromate method", Moscow, VIMS Publ., 1966., 12 p.
6. Kashin S. A. Medno-titanomagnetitovoe orudnenie v osnovnykh intruzivnykh porodakh Urala [Copper-titanomagnetite mineralization in the basic intrusive rocks of the Urals], *Trudy GIN AN SSSR [Proceedings of the GIN AS USSR]*, 1948, Iss. 91, No 9, 132 p. (In Russ.).
7. Maegov V. I. K petrologii Volkovskogo mestorozhdeniya mednosul'fidnykh i apatit-titanomagnetitovykh rud (Srednii Ural) [On the petrology of the Volkovskoye copper-sulfide and apatite-titanomagnetite ore deposit (Middle Urals)], *Ural'skii geologicheskii zhurnal [Ural Geological Journal]*, 1999, No 5 (11), pp. 57–73. (In Russ.).
8. Metodicheskie rekomendatsii po primeneniyu Klassifikatsii zapasov mestorozhdenii i prognoznykh resursov tverdykh poleznykh iskopaemykh. Mednye rudy. [Methodological recommendations for the application of the Classification of reserves of deposits and forecast resources of solid minerals. Copper ores], Moscow, MNR Publ., 2007, 39 p.
9. Moloshag V. P., Korobeinikov A. F. Novye dannye o platinoidnoi mineralizatsii medno-zhelezo-vanadievyykh rud [New data on platinoid mineralization of copper-iron-vanadium ores], *Magmaticheskie i metamorficheskie obrazovaniya Urala i ikh metallogeniya [Magmatic and metamorphic formations]*

- of the Urals and their metallogeny], Ekaterinburg, UB RAS Publ., 2000, pp. 90–101. (In Russ.).
10. Murzin V. V., Pal'yanova G. A., Anikina E. V., Moloshag V. P. Mineralogiya blagorodnykh metallov (Au, Ag, Pd, Pt) Volkovskogo Cu-Fe-Ti-V mestorozhdeniya (Srednii Ural) [Mineralogy of noble metals (Au, Ag, Pd, Pt) in Volkovskoe Cu-Fe-Ti-V deposit (Middle Urals, Russia)], *Litosfera [Lithosphere]*, 2021, No 21 (5), pp. 643–659. (In Russ.).
 11. Naldrett A. D. Magmaticheskie sul'fidnye mestorozhdeniya medno-nikelevykh rud [Magmatic sulphide deposits of copper-nickel ores], Sankt-Peterburg, SPbGU Publ., 2003, 487 p.
 12. Nechkin G. S., Poltavets Z. I. Nekotorye geneticheskie osobennosti mednykh rud s blagorodnometal'noi mineralizatsiei na Volkovskom mestorozhdenii (Srednii Ural) [Some genetic features of copper ores with noble metal mineralization at the Volkovskoye deposit (Middle Urals)], *Ezhegodnik-2002 [Yearbook-2002]*, 2003, Iss. 150, pp. 286–290. (In Russ.).
 13. Nechkin G. S., Shagalov E. S. Pozitsiya i sostav telluridov Pd v mednykh rudakh Volkovskogo mestorozhdeniya (Srednii Ural) [Position and composition of Pd tellurides in copper ores of the Volkovskoye deposit (Middle Urals)], *Ezhegodnik-2003 [Yearbook-2003]*, 2004, Iss. 151, pp. 316–319. (In Russ.).
 14. Nikolaichenkov Yu. S. Usloviya razmeshcheniya prirodnkh tipov rud na Volkovskom mestorozhdenii : avtoref. dis. na soiskanie uchen. step. kand. geol.-mineral. nauk [Conditions of placement of natural ore types at the Volkovskoye deposit : candidate's thesis], Sverdlovsk, SGI, 1981, 21 p.
 15. Poltavets Yu. A., Poltavets Z. I., Nechkin G. S. Volkovskoe mestorozhdenie titanomagnetitovykh i medno-titanomagnetitovykh rud s soputstvuyushchei blagorodnometal'noi mineralizatsiei (Srednii Ural, Rossiya) [Volkovskoye deposit of titanomagnetite and copper-titanomagnetite ores with associated precious metal mineralization (Middle Urals, Russia)], *Geologiya rudnykh mestorozhdenii [Geology of ore deposits]*, 2011, V. 53, No 2, pp. 143–157. (In Russ.).
 16. Poltavets Yu. A., Sazonov V. N., Poltavets Z. I., Nechkin G. S. Zakonomernosti raspredeleniya blagorodnykh metallov v rudnykh paragenezisakh Volkovskogo gabbrovogo massiva (Srednii Ural) [Patterns of distribution of noble metals in ore parageneses of the Volkovskiy gabbro massif (Middle Urals)], *Geokhimiya [Geochemistry]*, 2006, No 2, pp. 167–190. (In Russ.).
 17. Samonov I. Z., Pozhariskii I. F. Mestorozhdeniya medi [Copper deposits], Rudnye mestorozhdeniya SSSR [Ore deposits of the USSR], Moscow, Nedra Publ., 1978, V. 2, pp. 100–168.
 18. Satpaeva M. K. Rudy Dzhezkazgana i usloviya ikh formirovaniya [Ores of Dzhezkazgan and conditions of their formation], Alma-Ata, Nauka Publ., AS KazSSR, 1985, 207 p.
 19. Svetov S. A., Stepanova A. V., Chazhengina S. Yu., Svetova E. N., Mikhailova A. I., Rybnikova Z. P., Paramonov A. S., Utitsina V. L., Kolodei V. S., Ekhoval M. V. Pretsizionnyi (ICP-MS, LA-ICP-MS) analiz sostava gornnykh porod i mineralov: metodika i otsenka tochnosti rezul'tatov na primere rannekembriiskikh mafitovykh kompleksov [Precision (ICP-MS, LA-ICP-MS) analysis of the composition of rocks and minerals: methodology and assessment of the accuracy of results using the example of early Precambrian mafic complexes], *Trudy KarNTs RAN [Proceedings of the KarNC RAS]*, 2015, No 7, pp. 54–73. (In Russ.).
 20. Timokhov K. D. Svyaz' mednosul'fidnogo i titanomagnetitovogo orudneniya s vmeshchayushchimi porodami na Volkovskom mestorozhdenii [Relationship of copper-sulfide and titanomagnetite mineralization with host rocks at the Volkovskoye deposit]. In: *Magmatizm, metamorfizm, metallogeniya Urala [Magmatism, metamorphism, metallogeny of the Urals]*, Sverdlovsk, 1963, V. 1, pp. 439–443.
 21. Shteinberg D. S., Eremina M. V. Novye dannye po petrologii Volkovskogo mestorozhdeniya [New data on the petrology of the Volkovskoye deposit]. In: *Magmatizm, metamorfizm, metallogeniya Urala [Magmatism, metamorphism, metallogeny of the Urals]*, Sverdlovsk, 1963, V. 1, pp. 431–439.
 22. Shumilova T. G., Shevchuk S. S., Makeev B. A. Raznovidnosti bornita Volkovskogo mestorozhdeniya – klyuch k vyyavleniyu tekhnologicheskikh sortov mednykh rud [Varieties of bornite from the Volkovskoye deposit – the key to identifying technological grades of copper ores], *Problemy i perspektivy sovremennoi mineralogii (Yushkinskie chteniya – 2014) [Problems and prospects of modern mineralogy (Yushkin readings – 2014)]*, Syktyvkar, Geoprint Publ., 2014, pp. 252–253. (In Russ.).
 23. Anikina E. V., Malitch K. N., Pushkarev E. V., Shmelev V. R. The Nizhny Tagil and Volkovsky massifs of the Uralian Platinum Belt, and related



- deposits. Field trip guidebook, 12th International Platinum Symposium, Ekaterinburg, IGG UB RAS Publ. 2014, 48 p.
24. Bicak O., Ekmekci Z. Prediction of flotation behavior of sulphide ores by oxidation index, *Minerals Engineering*, 2012, V. 36–38, pp. 279–283.
 25. Dhar P., Thornhill M., & Kota H. Investigation of Copper Recovery from a New Copper Ore Deposit (Nussir) in Northern Norway: Dithiophosphates and Xanthate-Dithiophosphate Blend as Collectors, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2019, V. 40, No 6, pp. 380–389.
 26. de Oliveira C., Duarte H. A. Disulphide and metal sulphide formation on the reconstructed surface of chalcopryrite: A DFT study, *Applied Surface Science*, 2010, V. 257, pp. 1319–1324.
 27. Gablina I. F. Copper sulfides as indicators of the Ore-forming environment, *Doklady Earth Sciences*, 1997b, V. 357 (8), pp. 1133–1137.
 28. Hall S. R., Stewart J. M. The crystal structure refinement of chalcopryrite CuFeS_2 , *Acta Crystallographica Section B*, 1973, V. 29, pp. 579–585.
 29. Llanos J., Buljan A., Mujica C., Ramírez R. Electron transfer in the insertion of alkali metals in chalcopryrite, *Materials Research Bulletin*, 1995, V. 30, No 1, pp. 43–48.
 30. McDonough W. F., Sun S. S. The composition of the Earth, *Chemical Geology*, 1995, V. 120, pp. 223–253.
 31. Mikhlin Y., Tomashevich Y., Tauson V., Vyalikh D., Molodtsov S., Szargan R. A comparative X-ray absorption nearedge structure study of bornite, Cu_5FeS_4 and chalcopryrite, CuFeS_2 , *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2005, V. 142, No 1, pp. 83–88.
 32. Moimane T., Huai Y., Peng Y. The critical degree of bornite surface oxidation in flotation, *Minerals Engineering*, 2020, V. 155, p. 106445.
 33. Pitt G. D., Vyas M. K. R. Metal-semiconductor transition in single crystal chalcopryrite, *Solid State Communications*, 1974, V. 15, pp. 899–902.
 34. Shu Z., Shen C., Lu A., Gu X., Liu Z. The Crystal Structure of Bornite Cu_5FeS_4 : Ordered Fe and Split Cu, *Crystals*, 2021, V. 11, p. 1495.
 35. Tanaka Y., Miki H., Suyantara G. P. W., Aoki Y., Hirajima T. Mineralogical Prediction on the Flotation Behavior of Copper and Molybdenum Minerals from Blended Cu-Mo Ores in Seawater, *Minerals*, 2021, V. 11, p. 869.
 36. Todd E. C., Sherman D. M., Purton J. A. Surface oxidation of chalcopryrite (CuFeS_2) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2–10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, V. 67, pp. 2137–2146.
 37. Woods R. Electrochemistry of sulphide flotation. In: Flotation : A. M. Gaudin Memorial Volume; Fuerstenau M. C., Ed. – New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1976, pp. 298–333.
 38. Yund R. A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu–Fe–S system, *Journal of Petrology*, 1966, V. 7, pp. 454–488.

Морохин Алексей Иванович (alexey.morokhin@gmail.com)

инженер¹

Шумилова Татьяна Григорьевна

доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией¹

Светов Сергей Анатольевич

доктор геолого-минералогических наук, директор²

¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

² Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия