

Особенности анализа состава сульфидов меди Волковского месторождения (Средний Урал, Россия)

©2024 А. И. Морохин[✉], Т. Г. Шумилова

*Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
ул. Первомайская 54, 167000, Сыктывкар, Российская Федерация*

Аннотация

Введение: Волковское месторождение является крупным объектом на Урале по запасам меди, разработка которого в существенной мере зависит от степени окисления руд. Главным источником меди является борнит, а также сопутствующие халькопирит и минералы ряда халькозин-ковеллин. Особенностью сульфидов меди данного месторождения является отличие соотношения элементов от стехиометрического, при этом, считалось, что медь в сульфидах мигрирует под воздействием электронного пучка, что может искажать получаемые данные о составе минералов. Для выявления достоверного отклонения соотношений элементов проведено изучение сульфидов меди в энергетически разных условиях накопления энергодисперсионных спектров (ЭДС).

Методика: для исследований в действующем карьере на Северо-Западном участке Волковского месторождения (Средний Урал, Россия) были отобраны образцы руд с борнитом, халькопиритом и дигенитом. Химический состав разновидностей борнита и сопутствующих сульфидов меди был проанализирован с применением микронзондового анализа при разной энергии электронного пучка, построены графики экспериментально полученных составов, по которым определены оптимальные условия накопления энергодисперсионных спектров.

Результаты и обсуждение: результаты микронзондового анализа борнита, халькопирита и «дигенита» показали, что величина соотношения элементов, определяемого по энергодисперсионным спектрам, зависит от энергии возбуждающего излучения. Определенные нами оптимальные условия для анализа состава сульфидов меди в данной работе составляют 17÷21 кВ (при силе тока 0.315÷0.160 нА) для борнита, для халькопирита – 17÷25 кВ (0.315÷0.125 нА) и 15÷25 кВ (0.235÷0.125 нА) для «дигенита». Изучение состава борнита в оптимальных условиях подтвердило существенный дефицит меди. Химический состав «дигенита» может указывать на новую минеральную фазу.

Заключение: в оптимальных условиях энергодисперсионного анализа определено корректное соотношение элементов в сульфидах меди Волковского месторождения, доказан существенный дефицит меди в борните, розовая разновидность – $\text{Cu}_{4.55}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_4$, оранжевая – $\text{Cu}_{4.57}\text{Fe}_{0.98}\text{S}_4$. В ходе исследований выявлен сульфид меди состава $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$, фазовая диагностика которого требует дополнительных исследований.

Ключевые слова: разновидности борнита, аномальный борнит, сульфиды меди, микронзондовый анализ.

Источник финансирования: Исследования проведены в ЦКП «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН в рамках НИР госзадания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 122040600009-2.

Для цитирования: Морохин А. И., Шумилова Т. Г. Особенности состава сульфидов меди Волковского месторождения (Средний Урал, Россия) // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*. 2024. № 4. С. 51–60. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2024/4/51–60>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

✉ Морохин Алексей Иванович, e-mail: alexey.morokhin@gmail.com

Введение

Главными Cu-содержащими минералами на Волковском месторождении медно-железо-ванадиевых руд являются – борнит и халькопирит, меньшее значение имеют дигенит и ковеллин. Первые детальные исследования сульфидов меди на месторождении были выполнены С. А. Кашиным [1], который подробно описал некоторые типоморфные особенности медной минерализации, в частности впервые указал на избыточное содержание железа в борните, а также упоминал о редко встречающемся оранжевом борните, для которого не удалось определить состав. В области технологической минералогии с целью повышения показателей обогащения медных руд сотрудниками института МЕХАНОБР в 90-х годах XX века (г. Санкт-Петербург) были выделены разновидности сульфидов меди и их составы, однако весьма противоречивые [2]. Сведения о составе волковского борнита и дигенита приводятся в работах [3, 4]. Авторы отмечают о некотором превышении количества серы относительно стехиометрического для борнита. При более детальном изучении сульфидов меди, направленных для выделения технологических сортов медных руд, установлен существенный дефицит меди в волковском борните, достигающий 0.24–0.35 формульных единиц [5].

В настоящее время существует необходимость в уточнении состава волковского борнита, включая его

выделенные разновидности, так как «искаженное» соотношение в нем элементов может отражать степень гипергенного окисления руд и иметь технологическое значение при отработке Волковского месторождения.

В ходе предварительного изучения медной минерализации нами было отмечено, что при определении состава сульфидов меди методом энергодисперсионного анализа наблюдаются разные отклонения от стехиометрических составов, выходящие за пределы погрешности измерений, полученных на разных приборах (Tescan, Axia), характеризующихся разными техническими параметрами возбуждающего излучения (табл. 1). Сканирующие микроскопы разных фирм и моделей характеризуются разной интенсивностью электронного пучка, интенсивность его может различаться на порядки (сила тока, подаваемая на катод, исчисляется величиной от пико- до микроампер). Даже использование так называемых «прошитых» параметров не дает надежно сопоставимых результатов измерений (табл. 1). В связи с этим, вполне вероятно, что наблюдаемые различия в показаниях могут быть связаны с отличием в условиях возбуждения вещества, особенностями накопления и программной обработки спектров, что делает проблематичным не только сопоставление данных, но и ставит под вопрос анализируемые результаты, имеющиеся в разных работах, полученные на разных приборах.

Табл. 1. Результат предварительных измерений элементного состава розовой разновидности борнита по данным энергодисперсионного анализа, полученные при рекомендованных условиях
[Table 1. Result of preliminary measurements of elemental composition of pink bornite by energy dispersive analysis obtained under recommended conditions]

Марка электронного микроскопа и ЭДС детектора [Model of electron microscope and detector EDS]	Ускоряющее напряжение [Accelerating voltage]	Сила тока [Amperage]	Химический состав борнита, мас.%* [Chemical composition of bornite, wt.%*]				Эмпирическая формула [Empirical formula]
			Cu	Fe	S	Сумма [Sum]	
Vega 3 TESCAN, Tescan, Чехия, Vega 3 LMN, INCAENERGY 450	20 кВ [20 kV]	0.215 нА [0.215 nA]	60.23÷61.35 60.92 (0.39)	11.88÷12.28 11.83 (0.16)	26.66÷27.41 26.98 (0.17)	99.43÷100.46 99.74	Cu _{4.55} Fe _{1.01} S ₄ (7)**
Axia ChemiSEM, Thermo Fisher Scientific, США		1.2 нА [1.2 nA]	61.90÷62.40 62.14 (0.8)	11.50÷12.00 11.71 (0.3)	25.70÷26.66 26.10 (0.2)	100	Cu _{4.80} Fe _{1.03} S ₄ (7)

Примечание: * в числителе указаны пределы содержаний, в знаменателе – среднее значение, в скобках указаны погрешности определения содержания элемента (2σ). ** Количество анализов.

[Note: * the numerator shows the content limits, the denominator shows the mean value, the value in parentheses shows the errors in determining the content of the element (2σ). ** Number of analyses.]

Кроме того, учитывая вероятность нагрева образцов под электронным пучком, в ходе выполнения анализа возможна миграция меди в сульфидах, которая происходит уже при небольшом нагреве – порядка 75–140 °С [6–9]. Таким образом, до сих пор остается неопределенность не только в минералогической характеристике разновидностей сульфидов меди Волковского месторождения, но и при выборе условий для корректного выполнения микронного анализа борнитов и сопутствующих сульфидных минералов, что требует прецизионных методических исследований при изучении элементного состава сульфидов меди.

В связи с обозначенной проблемой, задачами данной работы являются выяснение влияния энергии возбуждающего излучения (электронного пучка) при изучении борнита, халькопирита и дигенита с применением микронного анализа (энергодисперсионной спектроскопии) и определение оптимальных условий накопления энергодисперсионных спектров. Конечной целью работы является выяснение достоверного отклонения соотношений между катионами и серой от стехиометрических значений в сульфидах меди Волковского месторождения.

Объекты и методы исследований

Материалом для исследования являлись медно-железо-ванадиевые руды с видимой вкрапленностью сульфидов меди, отобранные в действующем карьере на Северо-Западном участке Волковского месторождения (Средний Урал, Россия). Первичная диагностика минералов и анализ их микроскопических особенностей выполнены методом оптической микроскопии в отраженном свете (микроскоп ПОЛАМ-215, ЛОМО, Санкт-Петербург, Россия). Химический состав борнита и сопутствующих сульфидов был охарактеризован при помощи сканирующего электронного микроскопа (VEGA 3 TESCAN, Tescan, Чехия) с энергодисперсионным спектрометром VEGA 3LMN, INCAENERGY 450 (аналитик Е. М. Тропников). Элементный анализ сульфидов меди проводился накоплением сигнала на однородных участках по площади около 5 мкм² (стандартный локальный анализ), глубина возбуждаемой области анализа составляла около 5 мкм от поверхности аншлифов, покрытых углеродным напылением, которое наносилось на поверхность сразу после полирования (в течение 5–10 минут). Для выяснения оптимальных условий накопления энергодисперсионных спектров в проведенных экспериментах диапазон ускоряющего напряжения составлял от 5 до 25 кВ (с шагом 2 кВ), ток пучка электронов постепенно уменьшался (0.800 нА) до минимального значения (0.125 нА), затем анализ повторялся в том же месте для контроля возможной миграции меди в области воздействия электронного пучка. В качестве стандартов Cu и Fe использовались самородные металлы Cu и Fe. В качестве стандарта S использован сульфид железа FeS₂. Погрешность определения состава 2 σ (мас. %): Fe – 0.16, Cu – 0.39, S – 0.17. Калибровка спектрометра проводилась по кобальту. При проведении предва-

рительных исследований был использован сканирующий электронный микроскоп Axia ChemiSEM с энергодисперсионной приставкой Thermo Fisher Scientific (США) (аналитик В. А. Радаев). Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

Результаты

Общая характеристика сульфидов меди. Сульфиды меди в рудах Волковского месторождения представлены вкрапленностью от долей миллиметра до 1 см в поперечнике. Борнит является преобладающим. Он всегда ксеноморфен по отношению к породообразующим минералам, титаномagnetиту и апатиту. Характерной чертой борнита является разнообразная окраска, встречаются розовая и оранжевая разновидности, ранее на Лаврово-Николаевском участке также описывался фиолетовый борнит. Разноокрашенные разновидности борнита образуют устойчивые парагенетические ассоциации с медьсодержащими минералами. Розовый борнит характеризуется мономинеральными образованиями или ассоциирует с халькопиритом и дигенитом. В борните халькопирит образует обильные «пламневидные» выделения, решетчатые структуры распада твердого раствора и зернистые сростания, окруженные дигенитом (рис. 1). В участках, насыщенных включениями дигенита, «розовый» борнит приобретает более интенсивную окраску – до фиолетовой. Оранжевый борнит находится в подчиненном количестве и редко представлен мономинеральными выделениями, чаще всего он ассоциирует с халькопиритом в виде зернистых сростаний округлой или неправильной формы (рис. 1). Местами самостоятельные обособления халькопирита содержат мелкие каплевидные и прожилковые включения борнита.

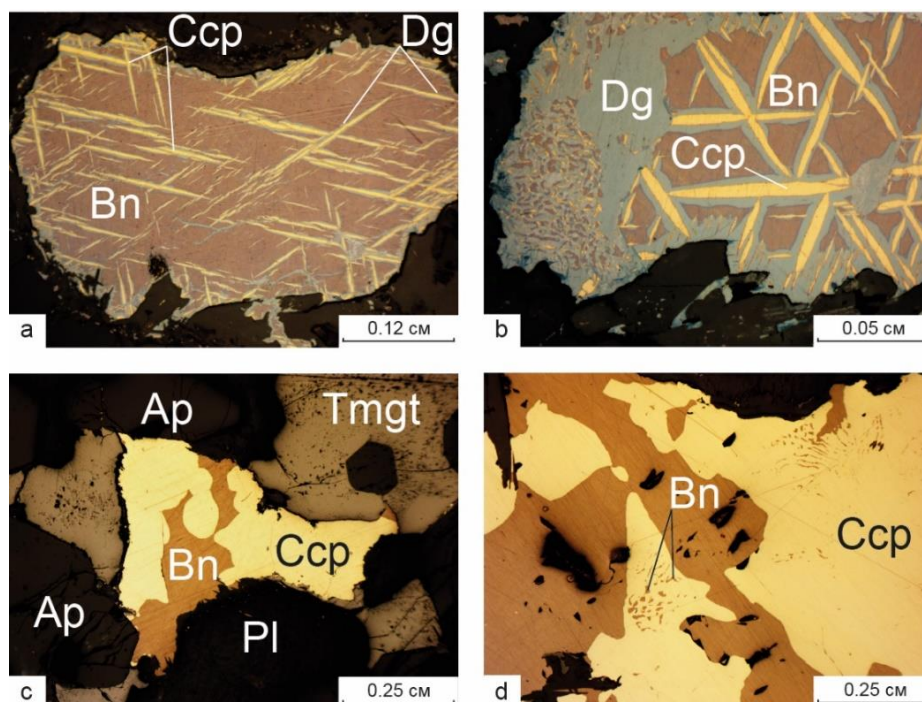


Рис. 1. Микрофотографии сульфидной минерализации в габброидах Волковского месторождения (отраженный свет, без анализатора): Борнит – Bn, халькопирит – Ccp, дигенит – Dg, титаномagnetит – Tmgt, апатит – Ap, плагиоклаз – Pl.

[Fig. 1. Microphotographs of sulfide mineralization in gabbroids of the Volkovskoye deposit (reflected light, without analyzer): Bornite – Bn, chalcopyrite – Ccp, digenite – Dg, titanomagnetite – Tmgt, apatite – Ap, plagioclase – Pl.]

Борнит. Согласно результатам микрозондовых исследований розового борнита установлено, что при постепенном увеличении напряжения от 5 до 15 кВ и при уменьшении интенсивности тока от 0.8 до 0.24 нА, измеренные значения содержаний Cu и S, существенно варьируют в следующих пределах: Cu от 54.39 до 49.77 ат. % и S от 33.22 до 39.67 ат. % (табл. 2).

Измеренные показания содержаний Fe, напротив, остаются практически постоянными во всем диапазоне условий съемки (рис. 2). Данные по содержанию Cu и S в борните приобретают постоянные значения при напряжении выше 17 кВ (0.315 нА), которые не меня-

ются до 21 кВ (0.160 нА), при повышении напряжения до 25 кВ (0.125 нА) немного возрастают значения содержаний Cu и снижается содержание серы. Соотношения $\Sigma\text{Me}/\text{S}$ в условиях проведенного эксперимента остаются практически постоянными (1.38 ± 1.43), с разницей в пределах погрешности микрозондового анализа. При повторном накоплении сигнала в той же области анализа с постепенным уменьшением напряжения (от 25 до 5 кВ) соотношение компонентов соответствует начальному, что указывает на отсутствие миграции меди в борните при энергетическом воздействии электронным пучком.

Табл. 2. Результаты измерений элементного состава розового борнита по данным микрозондового анализа при разных условиях, ат. %
[Table 2. Results of measurements of elemental composition of the pink bornite according to microprobe analysis at different conditions, at. %]

Ток, нА [Amperage, nA]	Ускоряющее напряжение, кВ [Accelerating voltage, kV]	Химический состав, ат. % [Chemical composition, at. %]			Атомные соотношения компонентов [Atomic ratios of components]		Эмпирическая формула [Empirical formula]
		Cu	Fe	S	Cu/Fe	$\Sigma\text{Me}/\text{S}$	
0.8	5	54.39	12.39	33.22	4.39	2.01	$\text{Cu}_{6.55}\text{Fe}_{1.49}\text{S}_4$
0.59	7	52.26	11.43	36.31	4.57	1.75	$\text{Cu}_{5.76}\text{Fe}_{1.26}\text{S}_4$
0.39	9	51.35	10.80	37.85	4.75	1.64	$\text{Cu}_{5.42}\text{Fe}_{1.14}\text{S}_4$
0.4	11	51.11	10.93	37.97	4.67	1.63	$\text{Cu}_{5.38}\text{Fe}_{1.15}\text{S}_4$
0.32	13	50.41	10.23	39.35	4.93	1.54	$\text{Cu}_{5.12}\text{Fe}_{1.04}\text{S}_4$
0.24	15	49.77	10.56	39.67	4.71	1.52	$\text{Cu}_{5.02}\text{Fe}_{1.06}\text{S}_4$
0.315	17	47.75	10.21	42.04	4.67	1.38	$\text{Cu}_{4.54}\text{Fe}_{0.97}\text{S}_4$
0.21	19	47.80	10.38	41.82	4.60	1.39	$\text{Cu}_{4.58}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_4$
0.16	21	47.77	10.42	41.81	4.58	1.39	$\text{Cu}_{4.57}\text{Fe}_{0.99}\text{S}_4$
0.19	23	48.13	10.53	41.34	4.57	1.42	$\text{Cu}_{4.65}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_4$
0.125	25	48.38	10.48	41.14	4.61	1.43	$\text{Cu}_{4.70}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_4$

Примечание: жирным шрифтом показаны условия и результаты корректного анализа.
[Note: the conditions and results of correct analysis are shown in bold font.]

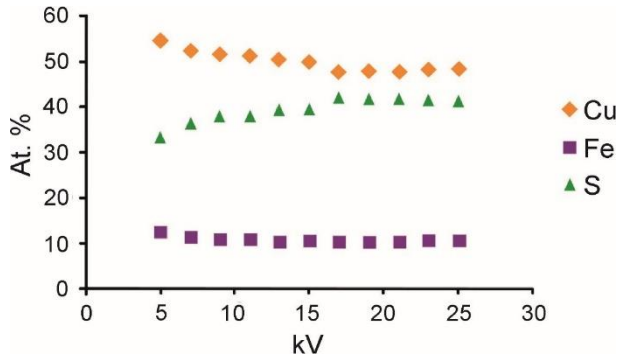


Рис. 2. Соотношение Cu, Fe и S в борните в зависимости от энергии возбуждающего излучения.
[Fig. 2. The ratio of Cu, Fe, and S in bornite depending on the excitation emission energy.]

Результаты микрозондовых исследований состава розового борнита Волковского месторождения при использовании напряжения в диапазоне 17÷21 кВ на основе 7 измерений подтверждают дефицит волковского розового борнита по меди, кристаллохимическая формулы – $\text{Cu}_{4.55}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_4$.

Соотношение количества атомов Cu/Fe в розовом и оранжевом борнитах в среднем составляет 4.53 и 4.67 соответственно, по сравнению со стехиометрическим

значением 5.0. В волковских борнитах наблюдается относительный дефицит суммы металлов по отношению к сере – 1.39 (среднее), при стехиометрическом соотношении 1.5. Сравнение состава разновидностей волковского борнита и «аномальных» джезказганского и синтезированного борнитов [9, 10] (табл. 3), обнаруживает их сходство (считая, что определение составов борнитов в этих работах выполнено корректно).

Халькопирит. Аналогичные особенности энергодисперсионного анализа в зависимости от энергии возбуждающего электронного излучения были выявлены для халькопирита – содержания Cu и S достигают 33.1 ат. % и 47.57 ат. % соответственно, при возрастании напряжения от 5 до 15 кВ и при понижении интенсивности тока от 0.800 до 0.240 нА (табл. 4). Измеренные содержания элементов в халькопирите становятся стабильными при напряжении выше 17 кВ (0.315 нА) и не меняются до 25 кВ (0.125 нА), с разницей в пределах погрешности микрозондового анализа (рис. 3). При повторном накоплении сигнала в той же области анализа с постепенным уменьшением энергии пучка наблюдается первичный состав, что указывает на отсутствие миграции меди в халькопирите при энергетическом воздействии электронным пучком в использованном диапазоне условий.

Табл. 3. Характеристика элементного состава борнита из руд Волковского месторождения в сравнении с «аномальными борнитами»
[Table 3. Characterization of elemental composition of bornite from ores of the Volkovskoye deposit in comparison with "anomalous bornites"]

Минерал [Mineral]	Химический состав борнита*, мас. % [Chemical composition of bornite*, wt. %]				Атомные соотношения компонентов (усредненные) [Atomic ratios of components (average)]		Эмпирическая формула [Empirical formula]
	Cu	Fe	S	Сумма [Sum]	Cu/Fe	ΣMe/S	
Волковский розовый борнит (7) [Volkovskoye pink bornite]	<u>60.23÷61.35</u> 60.92	<u>11.88÷12.28</u> 11.83	<u>26.66÷27.41</u> 26.98	<u>99.43÷100.46</u> 99.74	4.53	1.39	Cu _{4.55} Fe _{1.01} S ₄
Волковский оранжевый борнит (10) [Volkovskoye orange bornite]	<u>60.90÷61.90</u> 61.35	<u>11.21÷11.90</u> 11.53	<u>26.23÷27.43</u> 27.07	<u>99.30÷100.44</u> 99.95	4.67	1.39	Cu _{4.57} Fe _{0.98} S ₄
Джезказганский х-борнит по Сагпаева, 1985 (19) [Dzhezkazgan x-bornite]	<u>58.66÷61.70</u> 60.86	<u>11.19÷12.94</u> 11.64	<u>26.00÷27.94</u> 27.05	<u>99.00÷100.54</u> 99.53	4.67	1.37	Cu _{4.53} Fe _{0.96} S ₄
Природный «аномальный борнит» по Sillitoe, Clark, 1969 (3) [Natural "anomalous bornite"]	<u>60.80÷61.20</u> 61.04	<u>11.40÷12.63</u> 12.03	<u>26.20÷27.80</u> 27.16	<u>98.40÷101.32</u> 100.23	4.56	1.37	Cu _{4.51} Fe _{0.98} S ₄
Синтезированный «аномальный борнит» по Brett, Yand, 1964 (5) [Synthesized "anomalous bornite"]	<u>59.60÷61.89</u> 60.87	<u>12.28÷13.62</u> 12.96	<u>25.62÷26.76</u> 26.15	<u>99.98÷100.00</u> 99.99	4.18	1.45	Cu _{4.70} Fe _{1.12} S ₄
«Аномальный борнит» по Gehlen, 1964 ["Anomalous Bornite"]	61.50	11.50	26.50	99.50	4.80	1.41	Cu _{4.68} Fe _{0.97} S ₄

Примечание: в скобках указано количество анализов. * В числителе указаны пределы содержаний, в знаменателе – среднее значение. Ускоряющее напряжение для волковских борнитов – 20 кВ, сила тока – 0.215 нА.

[Note: the number of analyses is given in parentheses. * The numerator shows the content limits and the denominator shows the mean value. Accelerating voltage for the Volkovskoye bornites – 20 kV, amperage – 0.215 nA.]

Табл. 4. Результаты измерений элементного состава халькопирита по данным микрозондового анализа при разных условиях, ат. %
[Table 4. Results of measurements of elemental composition of chalcopyrite according to microprobe analysis at different conditions, at. %]

Ток, нА [Amperage, nA]	Ускоряющее напряжение, кВ [Accelerating voltage, kV]	Химический состав, ат. % [Chemical composition, at. %]			Атомные соотношения компонентов [Atomic ratios of components]		Эмпирическая формула [Empirical formula]
		Cu	Fe	S	Cu/Fe	ΣMe/S	
0.8	5	32.30	28.31	39.39	1.14	1.54	Cu _{1.64} Fe _{1.43} S ₂
0.57	7	31.51	25.96	42.53	1.21	1.35	Cu _{1.48} Fe _{1.22} S ₂
0.36	9	30.65	24.58	44.77	1.24	1.23	Cu _{1.37} Fe _{1.09} S ₂
0.37	11	29.60	23.82	46.57	1.22	1.15	Cu _{1.27} Fe _{1.02} S ₂
0.315	13	29.25	23.89	46.87	1.22	1.13	Cu _{1.25} Fe _{1.02} S ₂
0.24	15	28.40	24.05	47.54	1.18	1.10	Cu _{1.19} Fe _{1.01} S ₂
0.315	17	24.46	25.03	50.50	0.98	0.98	Cu_{0.97}Fe_{0.99}S₂
0.22	19	24.38	25.00	50.63	0.97	0.97	Cu_{0.96}Fe_{0.99}S₂
0.165	21	24.36	25.13	50.51	0.97	0.98	Cu_{0.96}Fe_{0.99}S₂
0.19	23	24.43	25.25	50.31	0.97	0.99	Cu_{0.97}Fe_{1.00}S₂
0.125	25	24.43	25.35	50.22	0.96	0.99	Cu_{0.97}Fe_{1.00}S₂

Примечание: жирным шрифтом показаны условия и результаты корректного анализа.

[Note: the conditions and results of correct analysis are shown in bold font.]

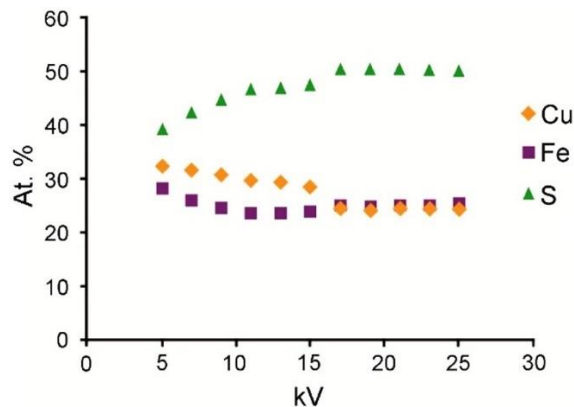


Рис. 3. Соотношение Cu, Fe и S в халькопирите в зависимости от энергии возбуждающего излучения.
[Fig. 3. The ratio of Cu, Fe, and S in chalcopyrite depending on the excitation emission energy.]

Состав халькопирита в рамках проведенных исследований был установлен как стехиометрический, отве-

чающий формуле CuFeS_2 с незначительным дефицитом меди (около 0.60 ат. %), атомные соотношения Cu/Fe и $\Sigma\text{Me/S}$ практически равны единице (6 измерений).

«Дигенит». Состав сульфида меди ряда халькозин-ковеллин («дигенита»), изученный в аналогичных условиях, в отличие от борнита и халькопирита «стабилизируется» при энергии пучка выше 15 кВ и далее едва заметно изменяется до 25 кВ (при интенсивности тока от 0.235 нА до 0.125 нА, соответственно) (табл. 5). Распределение фигуративных точек Cu и S на диаграмме для «дигенита» в зависимости от энергии электронного пучка представлены на рис. 4.

Выявлено, что химический состав «дигенита» (среднее по четырем измерениям) отвечает формуле $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$. Соотношение атомов Cu/S ощутимо выше по сравнению со стехиометрическим для дигенита (1.80), что может указывать на другую, возможно, новую минеральную фазу. Фазовая диагностика данного медного сульфида требует более детальных структурных исследований для выяснения природы минерала.

Табл. 5. Результаты измерений элементного состава «дигенита» по данным микрозондового анализа при разных условиях, ат. %
[Table 5. Results of measurements of elemental composition of «digenite» according to microprobe analysis at different conditions, at. %]

Ток, нА [Amperage, nA]	Ускоряющее напряжение, кВ [Accelerating voltage, kV]	Химический состав, ат. % [Chemical composition, at. %]		Атомные соотношения компонентов [Atomic ratios of components] Cu/S	Эмпирическая формула [Empirical formula]
		Cu	S		
0.8	5	72.52	27.48	2.67	$\text{Cu}_{2.64}\text{S}$
0.53	7	69.49	30.51	2.28	$\text{Cu}_{2.27}\text{S}$
0.38	9	67.96	32.04	2.12	$\text{Cu}_{2.12}\text{S}$
0.37	11	67.00	33.00	2.03	$\text{Cu}_{2.03}\text{S}$
0.315	13	66.21	33.79	1.96	$\text{Cu}_{1.96}\text{S}$
0.235	15	65.25	34.75	1.88	$\text{Cu}_{1.87}\text{S}$
0.31	17	65.06	34.94	1.86	$\text{Cu}_{1.86}\text{S}$
0.215	19	65.03	34.97	1.86	$\text{Cu}_{1.86}\text{S}$
0.16	21	65.07	34.93	1.86	$\text{Cu}_{1.86}\text{S}$
0.195	23	65.44	34.56	1.89	$\text{Cu}_{1.89}\text{S}$
0.125	25	65.55	34.45	1.90	$\text{Cu}_{1.90}\text{S}$

Примечание: жирным шрифтом показаны условия и результаты корректного анализа.
[Note: the conditions and results of correct analysis are shown in bold font.]

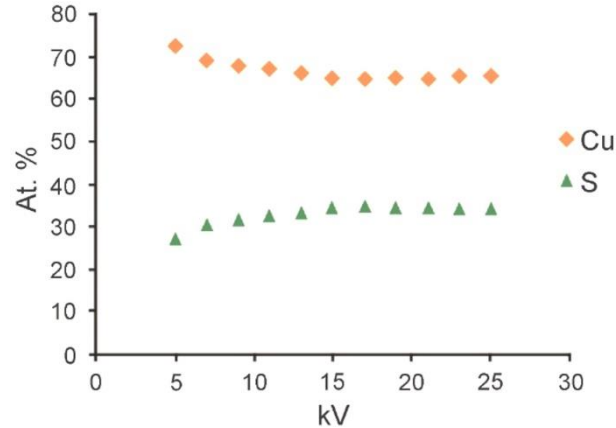


Рис. 4. Соотношение Cu и S в «дигените» в зависимости от энергии возбуждающего излучения.

[Fig. 4. The ratio of Cu and S in "digenite" depending on the excitation emission energy.]

Обсуждение

Проведенные исследования показали, что условия микрозондового анализа заметно влияют на «поведение» элементного состава борнита и сопутствующих сульфидов меди. Для выяснения вероятной возможности термической диффузии меди в ходе экспериментов нами постепенно повышалась энергия электронного пучка, соответственно при этом усиливалось энергетическое воздействие на образец, что должно привести к его нагреву. Если под пучком миграция меди происходит, то сразу же после «прогрева» должен измениться состав в этой же области. Однако, согласно проведенным нами экспериментам в указанных условиях изменения состава в одной и

той же области по сравнению с исходным измерением не наблюдается, значит, в использованном диапазоне энергии пучка миграции меди не происходит, и данные условия можно уверенно использовать для определения состава сульфидов меди.

Из приведенных выше данных следует, что нестабильность измерений состава борнита и сопутствующих сульфидов меди связана не с миграцией меди, а определяется техническими особенностями накопления энергодисперсионных спектров при разной энергетической интенсивности пучка электронов. Исходя из проведенных исследований, следует, что, по всей видимости, нет общеприемлемых условий для получения корректных анализов борнита и минералов ряда халькозин-ковеллин для разных электронных микроскопов, в каждом случае необходимо выяснять корректный диапазон условий.

При использовании оборудования Tescan значительные искажения содержания Cu и S в борните и в халькопирите наблюдаются при низком напряжении – 5÷15 кВ (при силе тока – 0.8÷0.24 нА), недостаточно стабильные показания отмечены для борнита при напряжениях более 21 кВ (сила тока 0.160 нА), для «дигенита» – 5÷13 кВ (0.8÷0.315 нА). Достаточно стабильные измерения составов реализуются в диапазоне напряжений 17÷21 кВ (0.315÷0.160 нА) для борнита, для халькопирита – 17÷25 кВ (0.315÷0.125 нА) и 15÷25 кВ для «дигенита» (0.235÷0.125 нА).

Использование корректных условий энергодисперсионного анализа позволило подтвердить наличие ощутимого дефицита меди в волковском борните розовой и оранжевой разновидностей. В целом, исследованные разноокрашенные борниты Волковского месторождения практически не отличаются по составу (табл. 3), однако в оранжевом борните заметен ощутимый избыток серы по отношению к металлам (около 1.57 мас. %).

Ранее в литературе рассматривались разноокрашенные борниты, отличающиеся соотношением элементов в составе [11, 12], которые могут указывать на условия образования месторождений меди красноцветных формаций [7]. Оранжевый борнит, или «х-борнит», является признаком экзогенных руд, в том числе зон окисления и вторичного сульфидного обогащения [10]. Борнит Волковского месторождения является гипогенным [13, 4], образовавшимся из остаточных магматических флюидсодержащих расплавов. Полученные нами данные показывают (табл. 3), что волковские борниты обладают близким химическим составом с «аномальными борнитами», описанными в литературе [12, 14–16].

Во всех рассчитанных кристаллохимических формулах волковских борнитов (розовые борниты – $\text{Cu}_{4.55}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_4$; оранжевые борниты – $\text{Cu}_{4.57}\text{Fe}_{0.98}\text{S}_4$) наблюдается существенный дефицит меди в отличие от стехиометрического (Cu_5FeS_4). При этом, отношение $\sum \text{Me}/\text{S}$ для волковских борнитов составляет – 1.39, что существенно отличается от стехиометрического – 1.5. Этот факт может быть обусловлен особенностями

структуры или частичным вхождением в кристаллическую решетку борнита Cu^{2+} (окисленной) меди. Таким образом, на данном этапе возникает острая необходимость изучения структурных особенностей и характера валентного состояния меди в борните с целью возможности выявления новых критериев оценки степени гипергенного окисления руд, что может внести существенный вклад для пространственного разделения технологических сортов медных руд и повышения эффективности отработки медных руд Волковского месторождения.

Заключение

Проведенные исследования показали, что борнит на Северо-Западном участке Волковского месторождения представлен разноокрашенными разновидностями с характерными минеральными ассоциациями. Экспериментально установлено, что на корректность анализа химического состава сульфидов меди существенно влияет выбор условий получения энергодисперсионных спектров. При использовании оптимальных условий накопления ЭДС спектров нами доказано наличие ощутимого дефицита меди в волковском борните, что может быть связано со структурными особенностями или вызвано частичным вхождением Cu^{2+} (окисленной) меди в структуру минерала. Дальнейшие детальные исследования по изучению состава и структуры борнита будут способствовать выяснению причины нестехиометричности борнита. Кроме того, в исследованных рудах установлен существенно искаженный состав «дигенита» ($\text{Cu}_{1.87}\text{S}$), что требует более детальных (структурных) исследований для корректного определения минеральной фазы. Выяснение характера окисления меди в составе сульфидов меди может способствовать совершенствованию критериев выделения технологических сортов медных руд и, как следствие, усовершенствовать эффективность выемки руд и повысить извлечение меди при обогащении.

Благодарности: Авторы выражают благодарность руководству и сотрудникам АО «Святогор», Т. Н. Поликашиной, Н. Н. Шурыгиной и М. А. Азылову за оказанное всестороннее содействие в опробовании медных руд Волковского месторождения, Е. М. Тропникову за помощь в проведении микрозондовых исследований, В. А. Радаеву за содействие в предварительных измерениях. Работа выполнена в рамках государственного задания темы НИР ГР № 122040600009-2, аналитические исследования проведены на аналитическом оборудовании ЦКП «Геонаука».

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кашин С. А. Медно-титаномагнетитовое оруденение в основных интрузивных породах Урала. Труды ГИН АН СССР, 1948. № 9. 132 с.
2. Изюмко В. М. Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997. 582 с.

3. 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.
4. 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.
5. 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 семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2014. С. 252–253.
6. Левин В. Л. О диагностике сульфидов меди от халькозина до анилита. *Известия АН СССР серия геологическая*. 1986. № 9. С. 131–133.
7. Лурье А. М., Габлина И. Ф. Зональный ряд сульфидов на месторождениях меди красноцветных формаций. *Геохимия*. 1976. № 1. С. 109–115.
8. Mernagh T. P.; Trudu A. G. A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals // *Chem. Geol.* 1993. Vol. 103. P. 113–127.
9. Yund R., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system // *J. Petrol.* 1966. Vol. 7. Pt. 3. P. 454–488.
10. Габлина И. Ф. Сульфиды меди и меди-железа как индикаторы условий образования и преобразования руд // *Федоровская сессия 2008*: тезисы докладов. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2008. С. 32–34.
11. Сатпаева М. К., Дара А. Д., Полканова Е. В., Курмакаева Ф. А. Разноокрашенные борниты и халькозины из руд Джезказгана – твердые растворы халькопирит-борнит-дигенитового ряда // *Вестник АН КазССР*. 1974. № 11. С. 41–50.
12. Сатпаева М. К. Руды Джезказгана и условия их формирования. А.-А.: Наука, 1985. 207 с.
13. Нечкин Г. С., Полтавец З. И. Некоторые генетические особенности медных руд с благороднометальной минерализацией на Волковском месторождении (Средний Урал) // *Ежегодник, 2002*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2003. С. 286–290.
14. Brett R., Yand R. Sulphur-rich bornites // *Amer. Mineral.* 1964. Vol. 49. No. 7–8, P. 1084–1098.
15. Gehlen K. von. Anomaler Bornit und seine Umbildung zu Idait und Chalkopyrit in deszendenden Kupfererzen von Sommerkahl (spessart.) // *Fortschr. Mineral.* 1964. Vol. 41. No. 2. 163 p.
16. Sillitoe R., Clark A. Copper and copper-iron sulphides as the initial products of supergene oxidation, Capiapo Mining District, Northern Chile // *Amer. Mineral.* 1969. Vol. 54. No. 11–12. P. 1684–1710.

Features of composition measurements of copper sulfides of the Volkovskoye deposit (Middle Urals, Russia)

©2024 A. I. Morokhin[✉], T. G. Shumilova

*Institute of Geology of Komi SC UB RAS
Pervomayskaya str., 54, Syktyvkar, 167000, Russian Federation*

Abstract

Introduction: the Volkovskoye deposit is an important copper deposit in the Urals those exploitation depends on the degree of ore oxidation. A main source of copper is bornite and the associated minerals, such as chalcopyrite and digenite. The feature of copper sulfides of this deposit is the difference of elements ratio from stoichiometric minerals composition and it is considered that copper in sulfides migrates under the influence of electron beam, which can distort obtained data of minerals compositions. To identify the reliable deviation of element ratios, in the frames of the present study copper sulfides have been studied under energetically different conditions of energy dispersive spectra (EDS) by excitation.

Methodology: ore samples with bornite, chalcopyrite and digenite have been sampled at the exploited quarry of the North-West section of the Volkovskoye deposit (Middle Urals, Russia). The chemical composition of bornite varieties and associated copper sulfides have been analyzed using microprobe analysis at different electron beam energies, graphs of experimentally obtained compositions have been built and optimal conditions of EDS accumulation have been determined.

Results and discussion: the results of microprobe analysis of bornite chalcopyrite and "digenite" show that the ratio of elements value analyzed by energy-dispersive spectra depends on an excitation energy. The determined optimal conditions for the study of the copper sulfide composition are 17-21 kV (at current 0.315 ± 0.160 nA) for bornite, 17 ± 25 kV (0.315 ± 0.125 nA) for chalcopyrite, and 15-25 kV (0.235 ± 0.125 nA) for «digenite». A study of the Volkovsky bornite composition under optimal conditions have confirmed a significant copper deficiency. It is revealed that the chemical composition of «digenite» may indicate a new mineral phase.

Conclusion: by using a range of optimal conditions of EDS spectra excitation the correct elements relations in sulfides of the Volkovskoye deposit have been obtained, the significant copper deficiency in bornite has been identified, the pink variety – $\text{Cu}_{4.55}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_4$ and the orange variety – $\text{Cu}_{4.57}\text{Fe}_{0.98}\text{S}_4$. During the study the copper sulfide $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ has been revealed, which requires additional studies for its phase diagnostics.

Key words: varieties of bornite, anomalous bornite, copper sulfides, microprobe analysis.

Funding: The work has been done in the Center for Collective Use "Geoscience" through the project of the Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, NIR # 122040600009-2.

For citation: Morokhin A. I., Shumilova T. G. Features of composition of copper sulfides of the Volkovskoye deposit (Middle Urals, Russia) // *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya – Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2024, no. 4, pp. 51–60. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2024/4/51-60>

Conflict of interests: The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

[✉] Alexey I. Morokhin, e-mail: alexey.morokhin@gmail.com

REFERENCES

1. Kashin S. A. *Medno-titanomagnetitovoye orudeneniye v osnovnykh intruzivnykh porodakh Urala* [Copper-titanomagnetite mineralization in basic intrusive rocks of the Urals]. Trudy GIN Akademii Nauk SSSR [The work of the USSR Academy of Sciences], Moscow, GIN USSR publ., 1948, vol. 9. 132 p. (In Russ.)
2. Izotko V. M. *Tekhnologicheskaya mineralogiya i otsenka rud* [Technological mineralogy and ore evaluation]. Saint-Petersburg, Nauka publ., 1997. 582 p. (In Russ.)
3. Moloshag V. P., Korobeinikov A. F. Novyye dannyye o platinoidnoy mineralizatsii medno-zhelezo-vanadiyevykh rud [New Data on PGM in Copper-Iron-Vanadium Ores]. *Magmaticheskiye i metamorficheskiye obrazovaniya Urala i ikh metallogeniya – Igneous and Metamorphic Complexes of the Urals and Their Metallogeny*, 2000, pp. 90–101 (In Russ.)
4. Poltavets Yu. A., Sazonov V. N., Poltavets Z. I., Nechkin G. S. Zakonomernosti raspredeleniya blagorodnykh metallov v rudnykh paragenezisakh Volkovskogo gabbrovogo massiva (Sredniy Ural) [Distribution of noble metals in ore mineral assemblages of the Volkovsky gabbroic pluton, central Urals]. *Geokhimiya – Geokhimiya*, 2006, vol. 44, no. 2, pp. 167–190 (In Russ.)
5. 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 Volkovsky deposit are the key to identifying technological type of copper ores]. *Problemy i perspektivy sovremennoy mineralogii (Yushkinskiye chteniya – 2014): materialy seminarov* [Problems and prospects of modern mineralogy (Yushkin Readings – 2014): coll. materials of the seminar]. Syktyvkar, Geoprint publ., 2014, pp. 252–253 (In Russ.)
6. Levin V. L. O diagnostike sul'fidov medi ot khal'kozina do anil'ita [About diagnostic of copper sulfides from chalcocite to anilite]. *Izvestiya AN SSSR seriya geologicheskaya – Izvestiya AS USSR seriya geologicheskaya*, 1986, no. 9, pp. 131–133 (In Russ.)
7. Lurie A. M., Gablina I. F. Zonal'nyy ryad sul'fidov na mestorozhdeniyakh medi krasnotsvetnykh formatsiy [A Zonal Series of Sulfides at Copper Deposits Hosted in Red Beds]. *Geokhimiya – Geokhimiya*. 1976, vol. 14, no. 1, pp. 109–115 (In Russ.)
8. Mernagh T. P.; Trudu A. G. A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals. *Chem. Geol.*, 1993, no. 103, pp. 113–127.
9. Yund R., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *J. Petrol.*, 1966, vol. 7, no. 3, pp. 454–488.
10. Gablina I. F. Sul'fidy medi i medi-zheleza kak indikator usloviy obrazovaniya i preobrazovaniya rud [Copper and copper-iron sulfides as indicators of the conditions of ore formation and transformation]. *Fedorovskaya sessiya 2008: tezisy dokladov* [Fedorov's session 2008: coll. abstracts of reports]. Saint-Petersburg, PSU publ., 2008, pp. 32–34 (In Russ.)
11. Satpayeva M. K., Dara A. D., Polkanova E. V., Kurmakaeva F. A. Raznookrashennyye bornity i khal'koziny iz rud Dzhezkazgana – tverdyye rastvory khal'kopirit-bornit-digenitovogo ryada [Different-colored bornites and chalcocines from ores of Dzhezkazgan – solid solutions of chalcocopyrite-bornite-digenite series]. *Vestnik AN KazSSR – Vestnik Akad. Nauk Kaz. SSR*, 1974, no. 11, pp. 41–50 (In Russ.)
12. Satpayeva M. K. *Rudy Dzhezkazgana i usloviya ikh obrazovaniya* [Ores of Dzhezkazgan and conditions of their formation]. Moscow, Nauka Kaz. SSR publ., 1985. 207 p. (In Russ.)
13. Nechkin G. S., Poltavets Z. I. Nekotoryye geneticheskiye osobennosti mednykh rud s blagorodnometal'noy mineralizatsiyey na Volkovskom mestorozhdenii (Sredniy Ural) [Genetic features of copper ore with noble metal mineralization at the Volkovsky Deposit, the central Urals]. *Yezhegodnik-2002 – Ezhegodnik-2002*, Yekaterinburg, Inst. Geol. Geochem., 2003, pp. 286–290 (In Russ.)
14. Brett R., Yand R. Sulphur-rich bornites. *Amer. Mineral.*, 1964, vol. 49, no. 7–8, pp. 1084 – 1098.
15. Gehlen K. von. Anomaler Bornit und seine Umbildung zu Idait und Chalkopyrit in deszendenden Kupfererzen von Sommerkahl (spessart). *Fortschr. Mineral.*, 1964, vol. 41, no. 2, 163 p.
16. Sillitoe R., Clark A. Copper and copper-iron sulphides as the initial products of supergene oxidation, Capiapo Mining District, Northern Chile. *Amer. Mineral.*, 1969, vol. 54, no. 11–12, pp. 1684–1710.

Морохин Алексей Иванович, м.н.с., ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Российская Федерация; e-mail: alexey.morokhin@gmail.com; ORCID 0009-0008-7770-474X

Шумилова Татьяна Григорьевна, д.г.-м.н., гл.н.с., ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Российская Федерация; e-mail: shumilova@geo.komisc.ru; ORCID 0000-0002-1772-3606

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Alexey I. Morokhin, Research fellow, Institute of Geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russian Federation; e-mail: alexey.morokhin@gmail.com; ORCID 0009-0008-7770-474X

Tatyana G. Shumilova, Dr. habil. in Geol.-Min., Main research fellow, Institute of Geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russian Federation; e-mail: shumilova@geo.komisc.ru; ORCID 0000-0002-1772-3606

Authors have read and approved the final manuscript