

## Поверхностные свойства маломедистого борнита в динамике

А. И. Морохин<sup>1</sup>, М. С. Королева<sup>2</sup>, Т. Г. Шумилова<sup>1</sup>, С. И. Исаенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, e-mail: alexey.morokhin@gmail.com  
<sup>2</sup>Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48  
Поступила в редакцию 04.12.2024 г., принята к печати 04.03.2025 г.

**Объект исследования.** Маломедистый борнит Северо-Западного участка Волковского месторождения (Средний Урал). **Материалы и методы.** Образцы медных руд с борнитом отобраны из промышленных сортов медных руд в Северо-Западном карьере Волковского месторождения. Изучены свойства маломедистого борнита в динамике с использованием оптической микроскопии в отраженном свете, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света; оптические свойства анализировались с помощью спектроскопии диффузного отражения. **Результаты.** Показано отсутствие диффузных процессов в поверхностный слой из объема борнита с течением времени после механического воздействия, при изменении поверхности выявлено, что содержание элементов в приповерхностном слое борнита сохраняется в пределах погрешности измерений методом энергодисперсионной спектроскопии. С помощью спектроскопии диффузного отражения установлена динамика изменения свойств поверхности маломедистого розового борнита. **Выводы.** На основании выполненных исследований предложен методический подход для разработки количественного параметра для выделения разновидностей борнита при минералого-технологическом картировании и прогнозировании показателей переработки медных руд.

**Ключевые слова:** сульфиды меди, борнит, оптические и электрические свойства, динамика изменения свойств, сульфидные месторождения меди

### Источник финансирования

Работа выполнена в рамках темы НИР ГР № 122040600009-2

## Surface properties of Cu-poor bornite in dynamics

Alexey I. Morokhin<sup>1</sup>, Mariia S. Koroleva<sup>2</sup>, Tatyana G. Shumilova<sup>1</sup>, Sergey I. Isaenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>N.P. Yushkin Institute of Geology, FRC Komi SC UB RAS,  
54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar 167982, Russia, e-mail: alexey.morokhin@gmail.com  
<sup>2</sup>Institute of Chemistry, FRC Komi SC UB RAS, 48 Pervomaiskaya st., Syktyvkar 167000, Russia  
Received 04.12.2024, accepted 04.03.2025

**Research subject.** Cu-poor bornite from copper ores of Volkovskoye deposit (Middle Urals). **Materials and methods.** Specimens with bornite have been sampled from the industrial copper ores at the North-West quarry of the Volkovskoye deposit. Properties of the bornite have been studied in dynamics with optical microscopy in reflected light, energy dispersive spectroscopy, Raman spectroscopy; optical properties have been analyzed using diffusion reflectance spectroscopy. **Results.** Absence of elements diffusive processes into the subsurface layer from bulk bornite during mechanical treatment has been demonstrated, at the surface changing the bornite composition stays be saved in the limits of the measurements accuracy by energy dispersive spectroscopy. The dynamics of surface properties changes for the Cu-poor pink bornite using diffusion reflectance spectroscopy has been established. **Conclusions.** On the basis of the study results a new approach to develop a quantitative criterion for bornite varieties determination for mineralogical-technological mapping and prediction of processing indicators of copper ores has been proposed.

**Keywords:** copper sulfides, bornite, optical and electrical properties, dynamics of property changes, copper sulfide deposits

### Funding information

The work has been carried out in the frames of the project No. 122040600009-2

**Для цитирования:** Морохин А.И., Королева М.С., Шумилова Т.Г., Исаенко С.И. (2025) Поверхностные свойства маломедистого борнита в динамике. *Литосфера*, **25**(2), 251-262. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-251-262>. EDN: YJUAQW

**For citation:** Morokhin A.I., Koroleva M.S., Shumilova T.G., Isaenko S.I. (2025) Surface properties of Cu-poor bornite in dynamics. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 251-262. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-251-262>. EDN: YJUAQW

### Acknowledgements

The authors are grateful to the management of Svyatogor JSC, T.N. Polikashina and N.N. Shurygina, M.A. Azylov for assistance in sampling at the Volkovskoye deposit, E.A. Tropnikov for help in conducting studies using scanning electron microscopy and energy dispersive analysis, and A.E. Shmyrov for assistance in sample preparation.

## ВВЕДЕНИЕ

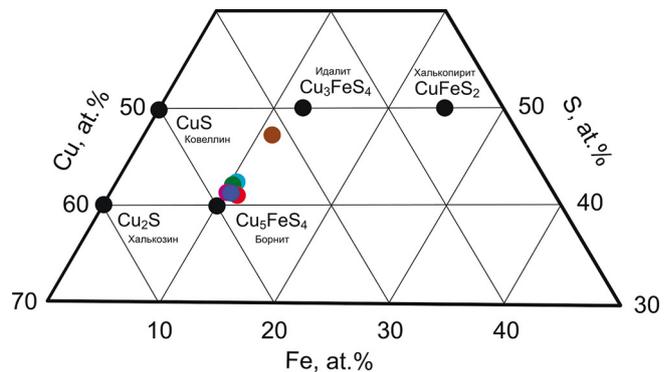
Парагенетические ассоциации минералов меди систем Cu-Fe-S и Cu-S широко распространены в различных типах месторождений меди. Флотация является основным промышленным методом извлечения сульфидов меди, для которой первостепенное значение имеет степень окисления минералов, в ходе которого изменяются свойства их поверхности, влияющие на эффективность флотации (Tanaka et al., 2021; Tafirenyika et al., 2022; Алексеев и др., 2023). Также, весьма интенсивно развиваются технологии бактериального выщелачивания, для которых степень окисления руд также является весьма значимой. В связи с этим активно изучаются поверхностные свойства сульфидных минералов (Fullston et al., 1999; Bicak, Ekmekci, 2012; Chimonyo et al., 2017; Long et al., 2018; Moimane et al., 2020; Varotsis et al., 2020).

В имеющихся справочных материалах (Минералы..., 1960; Рамдор, 1962; Справочник..., 1988; Handbook of Mineralogy, 2023) указывается, что стехиометрический борнит характеризуется формулой  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ . Однако, в действительности, минералообразующие элементы в нем часто характеризуются существенными вариациями содержаний (мас. %): Cu – от 52 до 65, Fe – от 8 до 18, S – от 20 до 27. Согласно более ранним работам (Сатпаева и др., 1974; Ciobanu et al., 2011, 2017) значительные колебания состава могут быть обусловлены микроскопическими включениями других сульфидов меди. Диапазоны вариаций возможных составов борнита объясняются также довольно широким полем возможных составов твердых растворов, показанных на диаграмме Cu-Fe-S (рис. 1), что было установлено экспериментально (Yund, Kullerud 1966; Carbi, 1973; Sugaki et al., 1975). Вариации исходно разного химического состава борнита, по всей видимости, и определяют разный характер окраски при изменении поверхности и образование хорошо известных пленок с так называемой “радужной побелостью”.

В литературе описываются разновидности борнита, при описании которых используются “цветовые” характеристики. Для медных месторождений красноцветных формаций в зоне борнитовых руд различают розовые (с избытком Cu), оранжевые (с дефицитом Cu) и коричневые борниты, образующие устойчивые парагенетические ассоциации

с сульфидами меди. Коричневые борниты по данным одних исследователей близки к стехиометрическому составу (Лурье, Габлина, 1976), другие же указывают на очень существенный дефицит меди (Large et al., 1995).

Оранжевый борнит, или “аномальный борнит”, описанный в ряде работ по медистым песчаникам (Brett, Yand, 1964; Gehlen, 1964; Sillitoe, Clark, 1969; Сатпаева, 1985), считается признаком экзогенных руд, в том числе зон окисления и вторичного сульфидного обогащения (Габлина, 2008). В рудном районе Купершифер (Польша) описан аномальный борнит с промежуточным составом между стехиометрическим борнитом ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ ) и идаитом ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ ). В зависимости от состава в порядке увеличения содержания меди различают бор-



**Рис. 1.** Положение состава волковского розового борнита на диаграмме Cu-Fe-S в сравнении с другими борнитами.

Синий – свежеполированный волковский борнит; зеленый – дзержказганский “х-борнит” (Сатпаева, 1985); голубой – природный “аномальный борнит” (Sillitoe, Clark, 1969); красный – синтезированный “аномальный борнит” (Brett, Yand, 1964); фиолетовый – “аномальный борнит” (Gehlen, 1964); коричневый – “аномальный борнит” (Large et al., 1995).

**Fig. 1.** Position of volkovsky pink bornite composition on the Cu-Fe-S diagram in comparison with other bornites.

Blue – freshly polished volkovsky bornite; green – Dzhezkazgan “x-bornite” (Satpaeva, 1985); light blue – natural “anomalous bornite” (Sillitoe, Clark, 1969); red is synthesized “anomalous bornite” (Brett, Yand, 1964); purple is “anomalous bornite” (Gehlen, 1964); brown – “anomalous bornite” (Large et al., 1995).

ниты оранжевой и розовой, вплоть до фиолетовой, окраски. Борниты с более высоким содержанием меди характеризуются быстрой окисляемостью, маломедистые – медленно изменяются (Large et al., 1995). В работе (Косяк, 1981) приводятся данные экспериментального изучения “аномального борнита” из руд Джезказгана, предполагается, что халькопирит выделяется не в результате распада твердых растворов борнита и халькопирита при нагревании, а является следствием воздействия водных растворов на “нормальный” борнит. На Волковском месторождении, приуроченном к габбро магматического комплекса, встречаются 3 аномальные разновидности борнита, имеющие разную окраску – оранжевый, розовый и фиолетовый (Изоитко, 1997; Шумилова и др., 2014), названия которых связывают с разной скоростью изменений и конечной окраской поверхности (Шумилова и др., 2014). При этом, указывалось, что оранжевый борнит характеризуется наибольшим дефицитом меди (соотношение формульных единиц –  $Cu/Fe = 4.65$ ), в то время как фиолетовый и розовый борнит хотя и являются тоже медь-дефицитными, но имеют более высокое соотношение меди и железа ( $Cu/Fe = 4.76$ ). Положение данных разновидностей борнита относительно уровней зоны окисления пока является недостаточно понятным, да и в целом, зона окисления медных руд “волковского” типа в габбро является слабо изученной.

Борнит относится к одному из важных промышленных минералов меди, для ряда месторождений он является одним из ведущих концентраторов меди, включая крупнейшее в России Удоканское и Волковское месторождения, а также Джезказганское в Казахстане (Сатпаева, 1985; Изоитко, 1997; Алексеев и др., 2023) и другие. Помимо промышленного значения, борнит используется в ряде высокотехнологичных материалов, благодаря особым полупроводниковым и магнитным свойствам (Qiu et al., 2014; Borgheresi et al., 2018). Проведенные ранее исследования (Buckley, Woods 1983; Vaughan et al., 1987; Harner et al., 2005; Yang et al., 2018; Varotsis et al., 2020) были направлены на изучение процессов изменения (окисления) поверхности борнита и его влияние на эффективность переработки минерального сырья. Было показано, что борниту свойственно быстрое окисление поверхности в атмосфере воздуха с изменением его окраски от коричнево-оранжевого до темно-синего цвета. Например, в работах (Vaughan et al., 1987; Yang et al., 2018) с применением ожэ-, Мессбауэровской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, было показано, что в ходе окисления на поверхности борнита близкого к стехиометрическому составу ( $Cu_{4.93}Fe_{1.01}S_4$ ) образуется пленка оксигидроксида железа за счет более активного окисления железа в структуре борнита. Также отмечалось о возможности преобразования борнита в халь-

копирит и минералы ряда  $Cu_2S-CuS$  (Yang et al., 2018).

Несмотря на всем известную сильную окисляемость борнита даже в атмосфере кислорода воздуха (Yang et al., 2018), следует отметить некоторые результаты экспериментов, которые указывают на неоднозначность понимания характера окисляемости борнита. Так, например, В. Стефанова с соавторами (Stefanova et al., 2004) провели сравнительный анализ интенсивности окисления разных сульфидов в зависимости от температурного воздействия в диапазоне от 733 до 1473 К, в данной работе было показано, что борниту по сравнению с халькопиритом свойственно менее активное окисление. В то же время, при нормальных условиях борнит, наоборот, характеризуется существенно более активной окисляемостью.

В целом, анализ современного состояния проблемы показывает, что несмотря на существенную важность характера изменения поверхностных свойств борнита, на данный момент нет фундаментального понимания закономерностей поверхностного окисления борнита для известных его разновидностей. Большая часть работ, посвященных свойствам борнита выполнена на основе изучения стехиометрического минерала (Mikhlin et al., 2005). В то же время, широко известно об “оранжевом” или, так называемом, “х-борните”, который имеет аномально низкое содержание меди. Нестехиометрический борнит встречается в Джезказганском, Удоканском, Сухарихинском, Волковском месторождениях, рудном поле Рейнбоу и др. (Изоитко, 1997; Габлина, 2008; Шумилова и др., 2014). Поверхностные свойства аномального борнита остаются неясными, при изучении этого минерала все исследователи сталкиваются с его сильной изменчивостью, что затрудняет даже сам процесс его изучения с применением разных методов.

В связи с вышеобозначенной проблемой в данной работе мы впервые приводим результаты изучения поверхностных изменений аномального (маломедистого) борнита на примере так называемого “розового борнита” – одной из наиболее распространенных разновидностей на Волковском месторождении (Средний Урал, Россия). Целью данной работы является анализ поверхностных свойств маломедистого борнита для выяснения временного интервала изменений с использованием комплекса современных спектроскопических и микроскопических исследований.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований образцы с видимой борнитовой минерализацией в рудоносном габбро были отобраны в действующем карьере на Северо-Западном участке Волковского месторождения (Средний Урал). Для изучения характера и динамики изме-

нения поверхности из штучных образцов были изготовлены полированные пластины (аншлифы), которые были изучены с применением комплекса методов.

Первичная полировка поверхности проводилась в течение 1 мин с помощью абразива  $Al_2O_3$  крупностью частиц 0.3 мкм, затем образец помещался в ультразвуковую ванну для очистки поверхности от остатков абразива и минеральной крошки (время обработки 15 с). Далее, при проведении аналитических исследований в динамике производилась зачистка поверхностного слоя полированной поверхности всухую непосредственно перед стартовыми измерениями путем ручной полировки в течение 1 мин с помощью абразива  $Al_2O_3$  крупностью 0.3 мкм. Изучение свойств борнита производилось в динамике, выбор временного интервала аналитических инструментальных исследований был сделан с учетом результатов предварительных визуальных наблюдений изменения характера окраски свежеполированной поверхности борнита с постепенным увеличением интервалов измерений. Между измерениями соблюдались стабильные условия температуры и влажности (стандартные условия – атмосферное давление, температура 20°C, влажность воздуха 20–25%).

Структурные особенности анализируемых образцов изучены с применением рентгенофазового анализа мономинеральных фракций борнита на дифрактометре Shimadzu 6000 (Япония) на медном излучении при 20°C в диапазоне 2–70° (шаг – 0.05°, время экспозиции – 5 с), (аналитик Б.А. Макеев). Для определения структурных особенностей борнита обработка рентгенограмм проведена по методу Ритвельда с помощью пакета программ FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993).

Элементный состав борнита определен с использованием энергодисперсионного спектрометра VEGA 3LMN, INCAENERGY 450, совмещенного со сканирующим электронным микроскопом VEGA 3 TESCAN (Tescan, Чехия). Условия энергодисперсионного микроанализа: ускоряющее напряжение – 20 кВ, сила тока – 0.25 нА, интенсивность пучка – 16, рабочее расстояние – 15 мм, погрешность определения состава 2σ составляет (мас. %): Fe – 0.16, Cu – 0.39, S – 0.17. Используемые стандарты – самородные металлы Cu и Fe, в качестве стандарта S использован сульфид железа  $FeS_2$ . Микроанализ проводился на свежеполированной и измененной поверхности борнита в той же точке анализа. Углеродное напыление наносилось сразу после полировки при анализе свежеполированной поверхности, при исследовании измененной поверхности – на измененную поверхность.

Анализ фазового состояния свежеполированной и измененной поверхности борнита изучался с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света на спектрометре LabRam HR 800

(Horiba Jobin Yvon). Мощность возбуждающего излучения He-Ne лазера (633 нм) на образце составляла 0.15 мВт, решетка монохроматора – 600 ш/мм, спектральный диапазон – 100–1000  $cm^{-1}$ , спектральное разрешение – около 1  $cm^{-1}$ , конфокальное отверстие – 500 мкм, щель – 100 мкм, время экспозиции – 20 с, количество циклов накопления сигнала – 30 (суммарное время накопления сигнала – 5 мин). При обработке рамановских спектров (определение положения максимумов, приведение к базовой линии, нормализация) использовалась стандартная программа LabSpec 5.36.

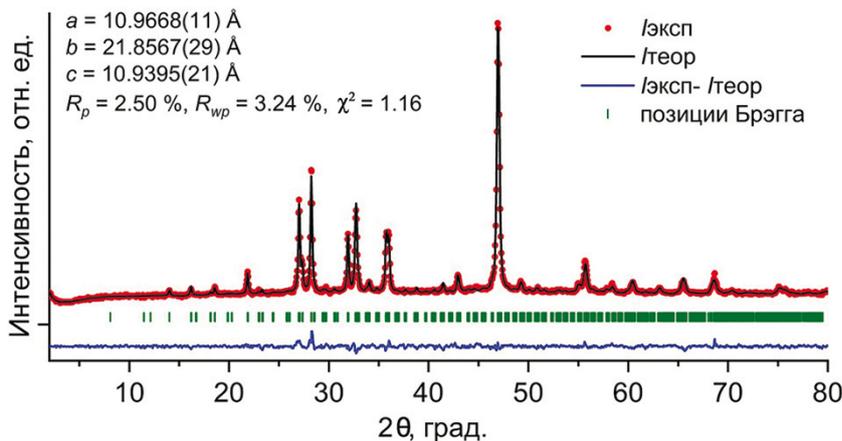
Предварительная характеристика пленок изменения борнита выполнена с помощью оптической микроскопии в отраженном свете (микроскоп ПОЛАМ-215, ЛОМО, г. Санкт-Петербург, Россия). Для детальных исследований поверхности были выбраны аншлифы площадью около 1  $cm^2$  (размер пластин около 10 мм × 10 мм), состоящие из сплошных (массивных) мономинеральных выделений борнита “розовой” разновидности. Оптические свойства борнита исследовались на спектрофотометре Shimadzu UV 2600i, оснащенном интегрирующей сферой ISR-2600, съемка производилась при нормальных условиях (при комнатной температуре, влажность воздуха 20–25%), спектры снимались спустя заданный период времени, отсчет времени производился с момента полировки поверхности, между съемками соблюдались стабильные условия хранения образцов. Спектры диффузного отражения снимались в диапазоне длин волн 200–900 нм с шагом 0.5 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Рентгенофазовый анализ.** Методом порошковой рентгеновской дифрактометрии установлено, что “розовая” разновидность борнита представлена низкотемпературной орторомбической модификацией. Экспериментальная рентгенограмма описывается пространственной группой *Pbca*. Структурные параметры определены методом Ритвельда, представлены на рис. 2.

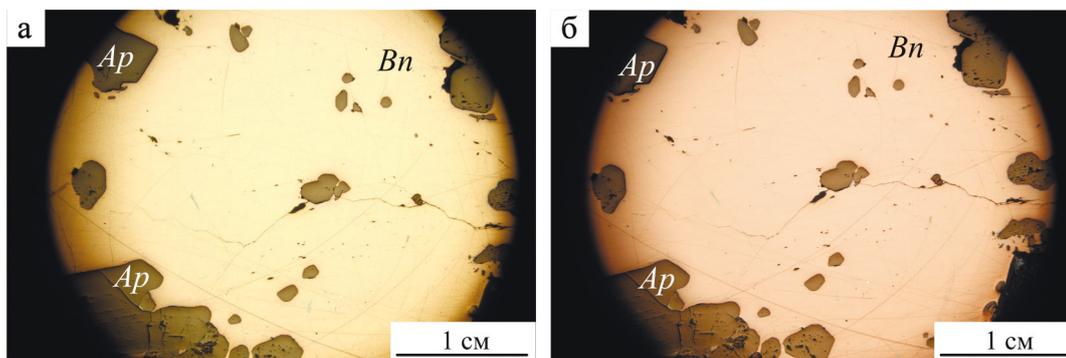
**Видимые изменения поверхности борнита.** В ходе исследований обнаружено, что полированная поверхность борнита в нормальных условиях достаточно быстро изменяется от оранжевого до розового цвета. Сразу после полировки поверхность в отраженном свете имеет оранжевую окраску (рис. 3а), которая в течение суток начинает тускнеть, а спустя 3 суток изменение окраски приобретает наиболее интенсивные изменения, проявляется заметно розовый цвет поверхности (рис. 3б).

**Оптические свойства.** Анализ влияния поверхностных изменений борнита на оптические свойства в динамике произведен с помощью спектроскопии диффузного отражения. Для выяснения оптимального периода выявления начала осязательного



**Рис. 2.** Экспериментальная и теоретическая рентгенограммы борнита и результирующая кривая их сравнения (образец СЗК-17).

**Fig. 2.** Experimental and calculated X-ray diffraction patterns and their difference profile for Cu-poor bornite (sample SZK-17).



**Рис. 3.** Микрофотографии полированной поверхности борнита (без анализатора), образец СЗК-17.

а – свежеполированная поверхность сразу после полировки (оранжевая окраска); б – измененная поверхность, спустя 3 суток после полировки (розовая окраска). Отраженный свет. *Bn* – борнит, *Ap* – апатит.

**Fig. 3.** Microphotographs of the polished surface of bornite (without analyzer), sample SZK-17.

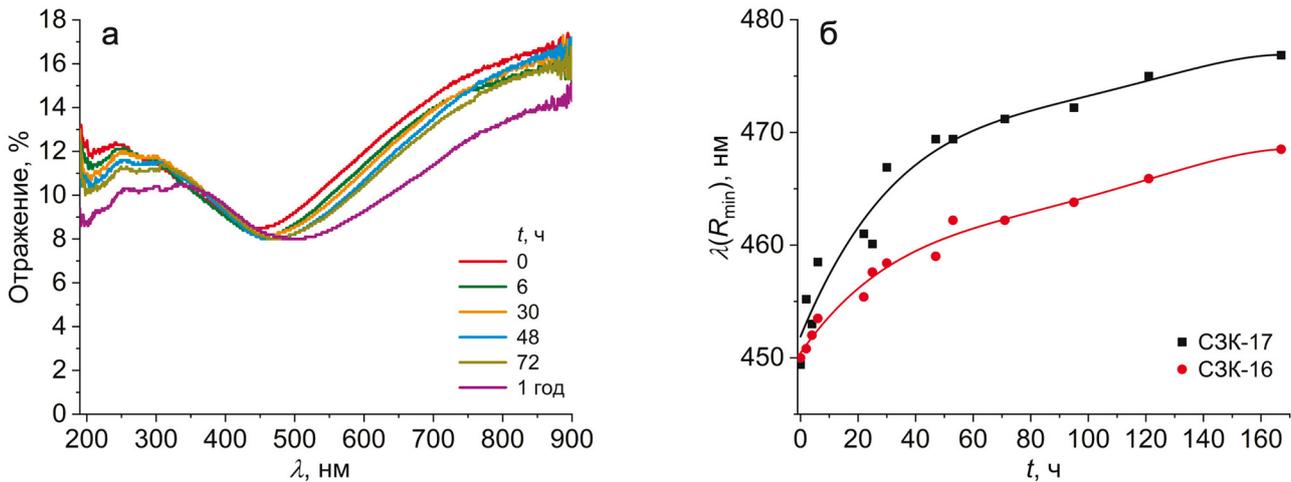
а – freshly polished surface immediately after polishing (orange coloring); б – modified surface, 3 days after polishing (pink coloring). Reflected light. *Bn* – bornite, *Ap* – apatite.

окисления борнита анализ поверхности проводился с постепенным увеличением временного интервала после полирования. По спектрам диффузного отражения видно, что маломедистый борнит поглощает во всей области исследуемых длин волн 200–900 нм (рис. 4а). Минимум отражения, соответствующий максимальному поглощению, для свежеполированного борнита находится при 450 нм и постепенно смещается в длинноволновую область до 465 нм по истечении 3 суток. Спустя 1 год смещение происходит существенно медленнее до 500–510 нм (рис. 4б).

**Состав приповерхностного слоя борнита.** Ранее считалось, что при полировке происходит вынос меди и ее последующая диффузия к поверхно-

сти из глубины образца к нарушенной поверхности, что должно отражаться на измеряемом составе (Левин, 1986; Левин, Котельников, 1986).

Согласно полученным нами данным энергодисперсионной спектроскопии волковский борнит характеризуется существенным дефицитом меди  $\text{Cu}_{4.81-4.88}\text{Fe}_{1.02-1.03}\text{S}_4$  (стехиометрический состав отвечает формуле  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) и слабо заметными вариациями данных анализа элементного состава в ходе изменения приповерхностного слоя борнита (табл. 1). Свежеполированный борнит содержит немного меньше меди (в среднем до 62.09 мас. %) по сравнению с измененным – в среднем 62.57 мас. %. Наблюдается небольшой, но устойчивый, избыток железа во всех проведенных анализах



**Рис. 4.** Спектры диффузного отражения для маломедистого борнита (образец СЗК-17) в зависимости от времени после полирования  $t$  (а), зависимости длины волны при минимуме диффузного отражения ( $R_{\min}$ ) для образцов СЗК-16 и СЗК-17 после полирования (б).

**Fig. 4.** Experimental diffusion reflectance spectra for Cu-poor bornite (sample SZK-17) as a function of time  $t$  after polishing (а), Wavelength at minimum diffusion reflectance ( $R_{\min}$ ) as a function of time after polishing for SZK-16 and SZK-17 (б).

**Таблица 1.** Характеристика состава борнита по данным энергодисперсионного микроанализа

**Table 1.** Characterization of bornite composition according to energy dispersive microanalysis data

Поверхность образца борнита (количество анализов)	Химический состав борнита, мас. %					Эмпирическая формула
	Cu	Fe	S	O	Сумма	
Свежеполированная (8)	$\frac{61.71-62.81}{62.09}$	$\frac{11.42-11.58}{11.54}$	$\frac{25.64-26.26}{26.05}$	$\frac{0.27-0.46}{0.36}$	$\frac{99.47-100.45}{100.05}$	$\text{Cu}_{4.81}\text{Fe}_{1.02}\text{S}_4$
Измененная поверхность, спустя 72 часа после полировки (8)	$\frac{62.28-62.95}{62.57}$	$\frac{11.45-12.03}{11.64}$	$\frac{25.55-26.04}{25.85}$	$\frac{0.25-0.45}{0.34}$	$\frac{100.10-100.64}{100.41}$	$\text{Cu}_{4.88}\text{Fe}_{1.03}\text{S}_4$
Измененная поверхность, спустя 1 год (8)	$\frac{62.27-63.38}{62.70}$	$\frac{11.20-11.72}{11.47}$	$\frac{25.86-26.07}{25.94}$	$\frac{0.45-0.72}{0.55}$	$\frac{100.20-101.39}{100.67}$	$\text{Cu}_{4.88}\text{Fe}_{1.02}\text{S}_4$

Примечание. В числителе указаны пределы содержаний, в знаменателе – среднее значение.

Note. In the numerator are the content limits, in the denominator – the average value.

борнита – 0.3–0.5 мас. %. При проведении микроанализа на измененной поверхности спустя 1 год не было обнаружено существенных изменений в измеряемом составе, в среднем содержание меди составляет 62.70 мас. %, при этом, избыток железа находится в пределах 0.1–0.6 мас. %. Также в химическом составе борнита постоянно обнаруживается присутствие небольшого количества кислорода, сразу после полировки – в среднем 0.36 мас. %. При изменении поверхности спустя 72 часа содержание кислорода практически не меняется (в среднем 0.34 мас. %), тем не менее, спустя 1 год борнит характеризуется несколько большим содержанием кислорода – в среднем 0.55 мас. %. Таким образом, исходя из полученных данных методом ЭДС, несколько заметными вариациями в приповерхност-

ном слое борнита отличается содержание меди, но оно практически укладывается в погрешность измерений; относительные содержания железа и серы остаются практически неизменными.

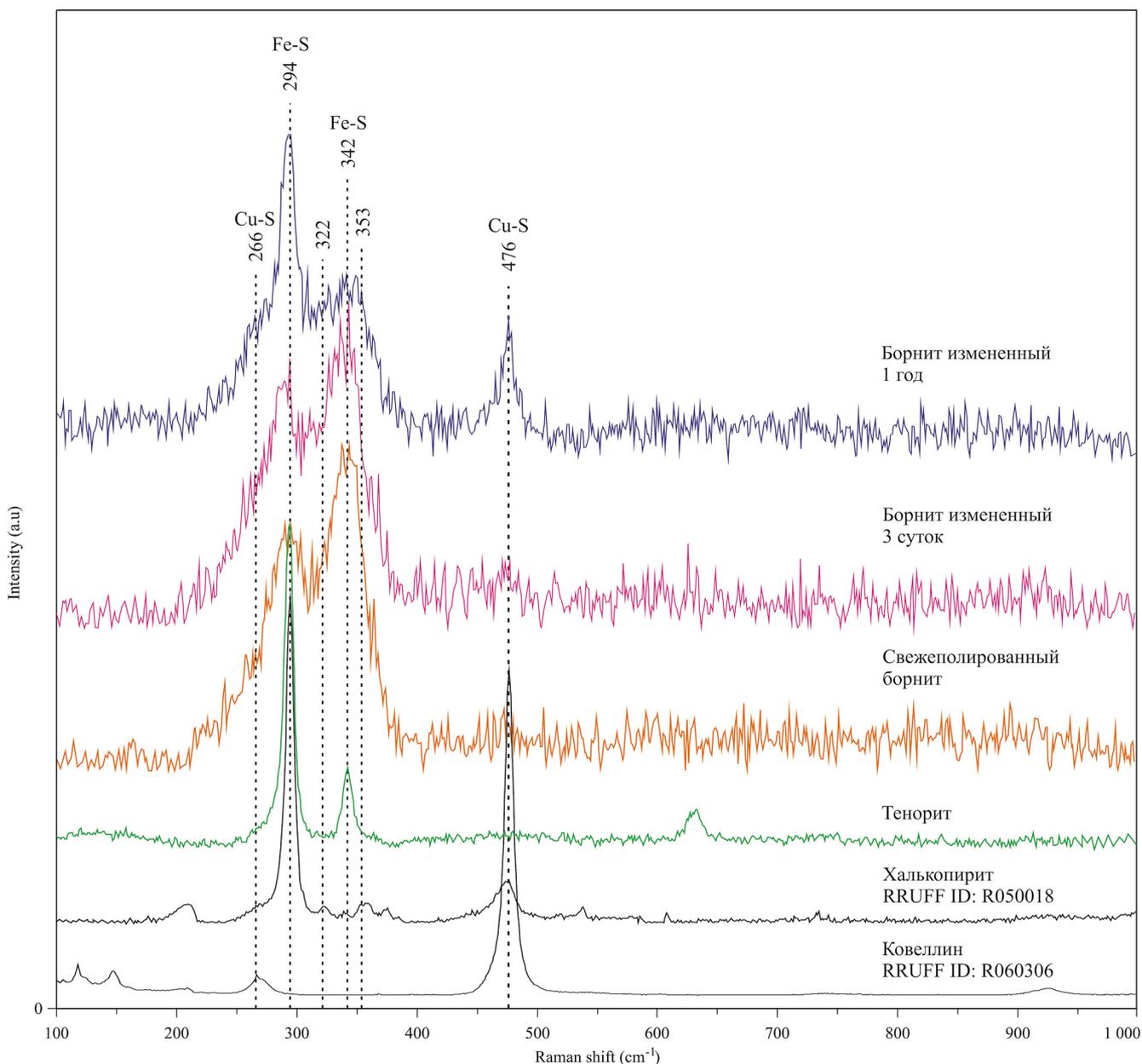
Следовательно, на основе энергодисперсионного микроанализа, имеющего глубину проникновения излучения и сбора сигнала порядка 5 мкм, с течением времени в ходе поверхностных изменений маломедистого борнита миграции меди или железа не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что в более ранних работах, в которых описывался миграционный эффект (Левин, 1986; Левин, Котельников, 1986) использовалось существенно более мощное облучение образцов электронным пучком, на 2 порядка интенсивнее по сравнению с использованным в нашей работе.

**Фазовый анализ приповерхностного слоя.**

В спектре свежеполированной поверхности борнита (рис. 5) наблюдаются главные моды 294 и 342  $\text{cm}^{-1}$ , которые так же хорошо согласуются с измененной поверхностью спустя 3 суток. Полученный КР-спектр измененной поверхности борнита спустя 1 год характеризуется полосами 294 (самая интенсивная), 266, 322, 353 и 476  $\text{cm}^{-1}$ . Колебания при 476  $\text{cm}^{-1}$  и небольшая полоса при 266  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют колебательной моде полосы Cu-S ковеллина. Полосы 294, 322 и 353  $\text{cm}^{-1}$  приписыва-

ют халькопириту (Mernagh, Trudu, 1993; Parker et al., 2008, база данных RRUFF), в частности колебательной моде Fe-S халькопирита (White, 2009).

Для выявления фазового состояния измененного поверхностного слоя нами проведено сравнение КР-спектров оксидов меди  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , оксидов железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и гидроксидов железа  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\text{FeOOH}$  со спектром борнита. Полученные спектры КР-спектра борнита мы сопоставили со спектрами оксидов меди. Как видно на рис. 5, наиболее интенсивная полоса в спектре тенорита 294  $\text{cm}^{-1}$



**Рис. 5.** Рамановский спектр свежеполированного (оранжевый) и измененного (розовый, фиолетовый) борнита (образец СЗК-17).

**Fig. 5.** Raman spectra of freshly polished (orange) and altered (pink, purple) bornite (samples SZK-17).

по положению совпадает с одной из основных полос в спектре свежеполированного борнита. Из чего нельзя исключить, что в приповерхностном слое маломедистого борнита может присутствовать  $\text{CuO}$ , однако, точная диагностика фазового состояния поверхностного слоя не представляется возможной с применением КР спектроскопии ввиду очень тонкой пленки изменения.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Изменение поверхности борнита.** Приповерхностные процессы изменения борнита связывают с разными возможными причинами – окислением поверхности, механической дезинтеграцией при пробоподготовке и диффузией в приповерхностном слое (Buckley, Woods, 1983; Левин, 1986; Vaughan et al., 1987).

Предполагается, что одним из факторов, влияющих на скорость окисления борнита, является его химический состав (Vaughan et al., 1987), в частности, было отмечено, что быстрый эффект изменения поверхности борнита наблюдался при небольшом избытке катионов, чем при их дефиците. Оранжевый цвет поверхности “аномального борнита” является результатом замедленного эффекта изменения (окисления) поверхности по сравнению со стехиометрическим борнитом (Vaughan et al., 1987). Этот эффект также отмечался у волковского “оранжевого” борнита (Шумилова и др., 2014). Согласно данным (Large et al., 1995), эффект быстрого изменения окраски поверхности борнита до фиолетового цвета обусловлен избытком меди, в то время как борнит с дефицитом меди изменяется медленнее, практически сохраняет первичный оранжевый цвет. Кроме того, предполагалось (Vaughan et al., 1987), что высокая скорость изменения (окисления) борнита может быть следствием быстрой диффузии железа к поверхности. В работе (Buckley, Woods, 1983) указывается, что проявление пленки изменения обусловлено присутствием  $\text{Cu}^{2+}$ , а разница в цвете зависит от толщины окисленного слоя.

Ранее В.Л. Левиным (1986) на примере минералов ряда халькозин-анилит, была показана изменчивость состава приповерхностного слоя и сложность корректного определения минеральной фазы микронзондовым анализом, были приведены экспериментальные данные, указывающие на вероятную диффузию меди в сульфидах в результате различных воздействий, в том числе при шлифовании. Помимо этого, были проведены аналогичные эксперименты с “розовым” борнитом Джезказганского месторождения, где указывается, что изменение окраски борнита обусловлено миграцией меди из халькозина (Левин, Котельников, 1986). Е.А. Косяк (1981) сообщает, что в результате воздействия влажности атмосферы воздуха в поверхностном

слое содержание меди и железа становится в 5 раз выше, чем в борните. Таким образом, можно было бы предположить, что в ходе проведенных экспериментов при изменении поверхности могут происходить диффузионные процессы. Однако, в ходе проведенных нами измерений, исходя из уровня чувствительности использованных методов, видно, что железо и сера в маломедистом борните демонстрируют достаточно стабильное поведение (при глубине ЭДС анализа порядка 5 мкм) (см. табл. 1). Поведение меди может показаться не очень стабильным, но ее содержание меняется в пределах погрешности измерений, поэтому, на основании энергодисперсионного микроанализа нельзя сделать вывод о диффузии меди в нарушенный слой из объема образца с течением времени после нарушения поверхности поверхностного слоя.

Наблюдаемый в нашей работе эффект изменения (окисления) поверхности маломедистого борнита от оранжевой до розовой окраски, происходящий в течение 3 суток, показывает постепенное смещение в длинноволновую область от 450 до 465 нм.

**Фазовая диагностика пленок изменения.** Согласно проведенным ранее исследованиям с использованием рентгеновской фотоэлектронной (XPS), ожэ-электронной (AES) и Месбауэровской спектроскопии (Vaughan et al., 1987) было показано, что в ходе окисления борнита в течение 198 суток на поверхности возникает пленка  $\text{FeOOH}$ . Было показано, что разные борниты (слабо медь-дефицитный и слабо медь-избыточный) достигают одинаковой окраски только через несколько лет. Такой длительный период свидетельствует об очень большом различии поверхностных свойств данных разновидностей борнитов. Описанные технические трудности (Vaughan et al., 1987) вызывают большие сложности в изучении фазового состава поверхностной пленки изменений борнита ввиду слишком малой толщины измененного слоя. Кроме того, ранее изучались разноокрашенные разновидности со слабыми отклонениями составов данных борнитов от стехиометрического, что не позволило корректно соотнести особенности состава и поверхностные изменения для аномальных борнитов. При этом, выявленные (Vaughan et al., 1987) тенденции по кинетике изменений в зависимости от состава борнита нужно принять во внимание при дальнейших исследованиях. Однако, необходимо отметить, что сильно аномальные борниты Волковского месторождения, все, будучи существенно более медь-дефицитными, характеризуются разной кинетикой изменений (Шумилова и др., 2014), что не соответствует вышеупомянутым результатам Д. Вогана с соавторами.

В работе (Mikhlin et al., 2005) на основе высококоразрешающей рентгеновской спектроскопии поглощения излучения вблизи краевой зоны (XANES)

показано образование на поверхности стехиометрического борнита оксидов меди  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  и сорбированной воды.

Изучение окисленных пленок аномального борнита Волковского месторождения в динамике с применением спектроскопии комбинационного рассеяния на данный момент не позволило получить убедительные данные о фазовом состоянии измененного поверхностного слоя. Показать однозначно нахождение на поверхности борнита  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  с помощью рамановской спектроскопии не представляется возможным ввиду перекрытия их наиболее интенсивных рамановских полос полосами борнита. Возможно, это связано с очень тонким слоем окисления и слабой интенсивностью колебаний. Таким образом, фазовая диагностика пленок окисления для разновидностей волковского борнита пока остается невыясненной и требует прецизионных исследований с помощью высокоразрешающей рентгеновской спектроскопии. При этом наиболее перспективными объектами для решения проблемы пленок изменения являются сильно аномальные по составу борниты.

Тем не менее, результаты проведенных исследований на данном этапе позволили впервые установить оптические свойства маломедистого борнита. Полученные данные показали, что динамика изменения спектров диффузного отражения от поверхности борнита может быть использована для разработки независимого количественного критерия и метода оценки изменчивости борнита на основе использования спектрофотометрии в комплексе с микронзондовым анализом. Последнее имеет важное практическое значение поскольку степень и скорость изменения (окисления) поверхности борнита является важным фактором для выявления разновидностей борнита, проведения лабораторных испытаний, прогнозирования показателей переработки медных руд, выделения и оконтуривания технологических сортов медных руд, учитывая, что степень окисления поверхности минералов меди существенно повышается в процессе опробования, лабораторной пробоподготовки, а также в ходе добычи, складирования, транспортировки и технологических процессов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ поверхностных изменений борнита в динамике с количественной оценкой физических свойств борнита на примере маломедистой разновидности борнита Волковского месторождения демонстрирует важность применения количественных измерений физическими методами, способствующими выяснению минералого-технологических особенностей борнитовой минерализации.

В результате проведенных исследований нами установлена динамика изменения поверхностных

свойств маломедистого борнита состава  $\text{Cu}_{4.81-4.88}\text{Fe}_{1.02-1.03}\text{S}_4$ . Наиболее интенсивные изменения оптических характеристик наблюдаются в течение 72 часов, происходит смещение максимума поглощения от 450 до 510 нм, далее поверхностные свойства меняются незначительно.

По сравнению с ранее опубликованными данными миграционный эффект меди и железа в борните при возбуждении электронным пучком в диапазоне условий 17–21 кВ (0.315–0.160 нА) не наблюдается. Таким образом, анализ спектров диффузного отражения может использоваться для разработки независимого критерия при оценке динамичности и интенсивности изменений поверхностного слоя борнита с целью выделения его разновидностей, прогноза технологических свойств и, в перспективе, для совершенствования технологий и режимов обогащения медных руд.

Выяснение минералого-технологических особенностей борнита с использованием предложенного подхода имеет актуальное значение для повышения эффективности отработки сульфидных месторождений меди, включая крупнейшее в России Удоканское месторождение. Для Волковского месторождения уточнение особенностей поверхностных свойств разновидностей борнита и их пространственного распространения на месторождении имеет особое значение в связи с планирующимся в перспективе переходом на подземную добычу. Предложенный подход с применением спектроскопии диффузного отражения к изучению свойств и динамики изменений поверхности на примере борнита может быть распространен и на другие сульфиды меди.

Для анализа фазового состава поверхностного слоя аномального борнита наиболее перспективным методом исследований является высокоразрешающая рентгеновская спектроскопия, которая также позволит установить особенности электронного состояния катионов в борните, что дает возможность выяснить характер не только конечных продуктов окисления, но и установить причину разной окисляемости разновидностей минерала.

Учитывая явно выраженный высокий дефицит меди, борнит Волковского месторождения представляет собой весьма перспективный объект для дальнейших исследований с целью изучения свойств аномальных борнитов, что может быть использовано не только для повышения эффективности освоения природных медных руд, но и при разработке современных полупроводниковых материалов.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность руководству АО "Святогор", Т.Н. Поликашиной и Н.Н. Шурыгиной, М.А. Азылову за содействие в отборе проб на Волковском месторождении, Е.А. Тропникову за помощь в проведении исследований с применением сканирующей

электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, А.Е. Шмырову за помощь в пробоподготовке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев Е.Е., Якуньков Е.А., Сиверин О.О., Бахманов Д.Я., Кутергин А.В. (2023) Технология обогащения меди из руды Удоканского месторождения с возможностью извлечения благородных металлов. *Вестн. Южно-Уральского госуд. ун-та. Сер.: Металлургия*, **23**(3), 5-15.
- Государственный доклад “О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2021 году”. (2022) Москва.
- Габлина И.Ф. (2008) Сульфиды меди и меди-железа как индикаторы условий образования и преобразования руд. Федоровская сессия 2008: Междунар. научн. конф. Тез. докладов. СПб.: Изд-во СПбГУ, 32-34.
- Изоитко В.М. (1997) Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 582 с.
- Кашин С.А. (1948) Медно-титаномагнетитовое оруденение в основных интрузивных породах Урала. Т. 9. М.: Тр. ГИН АН СССР.
- Косяк Е.А. (1981) О так называемом “аномальном” борните. *Изв. АН СССР. Сер.: Геологическая*, (7), 77-85.
- Левин В.Л. (1986) О диагностике сульфидов меди от халькозина до анилита. *Изв. АН СССР. Сер.: Геологическая*, (9), 131-133.
- Левин В.Л., Котельников П.Е. (1986) Розовый борнит Джекказгана: причины изменения окраски. *Изв. АН КазССР. Сер.: Геологическая*, (5), 63-67.
- Лурье А.М., Габлина И.Ф. (1976) Зональный ряд сульфидов на месторождениях меди красноцветных формаций. *Геохимия*, (1), 109-115.
- Минералы. Справочник. (1960) (Ф.В. Чухров, Э.М. Бронштейн-Куплетская и др.). Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 618 с.
- Нечкин Г.С., Полтавец З.И. (2003) Некоторые генетические особенности медных руд с благороднометалльной минерализацией на Волковском месторождении (Средний Урал). *Тр. ИГГ УрО РАН*, вып. 150, 286-290.
- Полтавец Ю.А., Сазонов В.Н., Полтавец З.И., Нечкин Г.С. (2006) Закономерности распределения благородных металлов в рудных парагенезисах Волковского габбрового массива (Средний Урал). *Геохимия*, (2), 167-190.
- Рамдор П. (1962) Рудные минералы и их сростания. М., 1123 с.
- Сатпаева М.К., Дара А.Д., Полканова Е.В., Курмакаева Ф.А. (1974) Разноокрашенные борниты и халькозины из руд Джекказгана – твердые растворы халькопирит-борнит-дигенитового ряда. *Вестн. АН КазССР*, (11), 41-50.
- Сатпаева М.К. (1985) Руды Джекказгана и условия их формирования. А.-А.: Наука, Каз. ССР.
- Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. (1988) Л.: Недра, 503 с.
- Шумилова Т.Г., Шевчук С.С., Макеев Б.А. (2014) Разновидности борнита Волковского месторождения – ключ к выявлению технологических сортов медных руд. *Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения–2014)*. Мат-лы Минер. Семинара с междунар. участием. Сыктывкар: Геопринт, 252-253.
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (2010) Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. <http://www.handbookofmineralogy.org>
- Bicak O., Ekmekci Z. (2012) Prediction of flotation behavior of sulphide ores by oxidation index. *Minerals Engineering*, **36–38**, 279-28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.05.012>
- Borgheresi M., Di Benedetto F., Romanelli M. et al. (2018) Mössbauer study of bornite and chemical bonding in Fe-bearing sulphides. *Phys. Chem. Minerals*, **45**, 227-235. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0911-4>
- Brett R. (1962) Heating Experiments on Natural Bornites – Year Book, 1961. Carnegie institution of Washington.
- Brett R., Yand R. (1964) Sulphur-rich bornites. *Amer. Mineral.*, **49**(7–8), 1084-1098.
- Buckley A.N., Woods R. (1983) An X-ray photoelectron spectroscopic investigation of the tarnishing of bornite. *Aust. J. Chem.*, **36**, 1793-1804
- Cabri L.J. (1973) New Data on Phase Relations in the Cu–Fe–S System. *Econ. Geol.*, **68**, 443-454.
- Chimonyo W., Corin K.C., Wiese J.G., O’Connor C.T. (2017) Redox potential control during flotation of a sulphide mineral ore. *Minerals Engineering*, **110**, 57-64. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.011>
- Ciobanu C.L., Cook N.J., Ehrig K. (2017) Ore minerals down to the nanoscale: Cu-(Fe)-sulphides from the iron oxide copper gold deposit at Olympic Dam, South Australia. *Ore Geol. Rev.*, **81**, 1218-1235.
- Ciobanu C.L., Cook N.J., Utsunomiya S., Pring A., Green L. (2011) Focussed ion beam–transmission electron microscopy applications in ore mineralogy: Bridging micro and nanoscale observations. *Ore Geol. Rev.*, **42**, 6-31.
- Fullston D., Fornasiero D., Ralston J. (1999) Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids Surf., A*, **146**, 113-121.
- Gehlen K. von. (1964) Anomaler Bornit und seine Umbildung zu Idait und Chalkopyrit in deszendenden Kupfererzen von Sommerkahl (spessart.). *Fortschr. Mineral.*, **41**(2), 163.
- Harmer S.L., Pratt A.R., Nesbitt H.W., Fleet M.E. (2005) Reconstruction of fracture surfaces on bornite. *Can. Mineral.*, **43**, 1619-1630.
- Koto K., Morimoto N. (1975) Superstructure investigation of bornite, Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, by the modified partial Patterson function. *Acta Cryst. B*, **31**, 2268-2273.
- Large D.J., MacQuaker J., Vaughan D.J. et al. (1995) Evidence for Low-Temperature Alteration of Sulfides in the Kupferschiefer Copper Deposits of Southwestern Poland. *Econ. Geol.*, **90**, 2143-2155.
- Long S.O.J., Powell A.V., Vaqueiro P., Hull S. (2018) High Thermoelectric Performance of Bornite through Control of the Cu(II) Content and Vacancy Concentration. *Chem. Mater.*, **30**(2), 456-464. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04436>
- Losch W., Monhemius A. (1976) An AES study of a copper-iron sulphide mineral. *Surf. Sci.*, **60**, 196-210.
- Mernagh T.P., Trudu A.G. (1993) A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals. *Chem. Geol.*, **103**, 113-127.
- Mikhlin Y., Tomashevich Y., Tauson V., Vyalikh D., Мо-

- Iodtsov S., Szargan R. (2005) A comparative X-ray absorption near-edge structure study of bornite,  $\text{Cu}_2\text{FeS}_4$ , and chalcopyrite,  $\text{CuFeS}_2$ . *J. Electron Spectr. Related Phen.*, **142**(1), 83-88. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.09.003>
- Moimane T., Huai Y., Peng Y. (2020) The critical degree of bornite surface oxidation in flotation. *Miner. Eng.*, **155**, 106445. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106445>
- Parker G.K., Woods R., Hope G.A. (2008) Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng.*, **318**, 160-168.
- Qiu P., Zhang T., Qiu Y., Shi X., Chen L. (2014) Sulfide bornite thermoelectric material: A natural mineral with ultralow thermal conductivity. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 4000-4006.
- Rodríguez-Carvajal J. (1993) Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Phys. Condens. Matter.*, **192**, 55-69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
- Sillitoe R., Clark A. (1969) Copper and copper-iron sulphides as the initial products of supergene oxidation, Capiapo Mining District, Northern Chile. *Amer. Mineral.*, **54**(11-12), 1684-1710.
- Stefanova V., Genevski K., Stefanov B. (2004) Mechanism of Oxidation of Pyrite, Chalcopyrite and Bornite During Flash Smelting. *Canad. Metallurg. Quart.*, **43**(1), 78-88. <https://doi.org/10.1179/cm.2004.43.1.78>
- Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., Harada H. (1975) Isothermal Phase Relations in the System Cu-Fe-S under Hydrothermal Conditions at 350°C and 300°C. *Econ. Geol.*, **70**, 806-823.
- Tafirenyika T.P., O'Connor C.T., Corin K.C. (2022) Investigating the Influence of the Electrochemical Environment on the Flotation of Bornite and Chalcocite. *Minerals*, **12**, 1527. <https://doi.org/10.3390/min12121527>
- Tanaka Y., Miki H., Suyantara G.P.W., Aoki Y., Hirajima T. (2021) Mineralogical Prediction on the Flotation Behavior of Copper and Molybdenum Minerals from Blended Cu-Mo Ores in Seawater. *Minerals*, **11**, 869. <https://doi.org/10.3390/min11080869>
- Varotsis C., Papageorgiou M., Tselios C., Yiannakos K.A., Adamou A., Nicolaidis A. (2020) Application of Raman Micro Spectroscopy and MicroFTIR Mapping in the Bio-Hydrometallurgy of Copper Sulfide-Minerals. *Aspects Min. Miner. Sci.*, **5**(1), 000603. <https://doi.org/10.31031/AMMS.2020.05.000603>
- Vaughan D.J., Tossell J.A., Stanley C.J. (1987) The surface properties of bornite. *Mineral. Mag.*, **51**, 285-293.
- White S.N. (2009) Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chem. Geol.*, **259**, 240-252.
- Yang C.-R., Jiao F., Qin W.-Q. (2018) Cu-state evolution during leaching of bornite at 50°C. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **28**, 1632-1639.
- Yund R., Kullerud G. (1966) Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *J. Petrol.*, **7**(3), 454-488.
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (2010) Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. <http://www.handbookofmineralogy.org>
- Bicak O., Ekmekci Z. (2012) Prediction of flotation behavior of sulphide ores by oxidation index. *Minerals Engineering*, **36-38**, 279-28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.05.012>
- Borgheresi M., Di Benedetto F., Romanelli M. et al. (2018) Mössbauer study of bornite and chemical bonding in Fe-bearing sulphides. *Phys. Chem. Minerals*, **45**, 227-235. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0911-4>
- Brett R. (1962) Heating Experiments on Natural Bornites – Year Book, 1961. Carnegie institution of Washington.
- Brett R., Yand R. (1964) Sulphur-rich bornites. *Amer. Mineral.*, **49**(7-8), 1084-1098.
- Buckley A.N., Woods R. (1983) An X-ray photoelectron spectroscopic investigation of the tarnishing of bornite. *Aust. J. Chem.*, **36**, 1793-1804
- Cabri L.J. (1973) New Data on Phase Relations in the Cu-Fe-S System. *Econ. Geol.*, **68**, 443-454.
- Chimonyo W., Corin K.C., Wiese J.G., O'Connor C.T. (2017) Redox potential control during flotation of a sulphide mineral ore. *Minerals Engineering*, **110**, 57-64. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.011>
- Chukhrov F.V., Bronstedt-Kupletskaia E.M. et al. (1960) Minerals. *Akad. Nauk SSSR*, 618 p. (In Russ.)
- Ciobanu C.L., Cook N.J., Ehrig K. (2017) Ore minerals down to the nanoscale: Cu-(Fe)-sulphides from the iron oxide copper gold deposit at Olympic Dam, South Australia. *Ore Geol. Rev.*, **81**, 1218-1235.
- Ciobanu C.L., Cook N.J., Utsunomiya S., Pring A., Green L. (2011) Focussed ion beam-transmission electron microscopy applications in ore mineralogy: Bridging micro- and nanoscale observations. *Ore Geol. Rev.*, **42**, 6-31.
- Fullston D., Fornasiero D., Ralston J. (1999) Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids Surf., A*, **146**, 113-121.
- Gablina I.F. (2008) Copper and copper-iron sulfides as indicators of the conditions of ore formation and transformation. Fedorov's session 2008: Int. Scientific Conference. Abstract. St.Petersburg, St. Petersburg State University Publishing House, 32-34. (In Russ.)
- Gehlen K. von. (1964) Anomaler Bornit und seine Umbildung zu Idait und Chalkopyrit in deszendente Kupfererzen von Sommerkahl (spessart.). *Fortschr. Mineral.*, **41**(2), 163.
- Harmer S.L., Pratt A.R., Nesbitt H.W., Fleet M.E. (2005) Reconstruction of fracture surfaces on bornite. *Can. Mineral.*, **43**, 1619-1630.
- Izoitko V.M. (1997) Technological mineralogy and ore evaluation. St.Petersburg, Nauka, 582 p. (In Russ.)
- Kashin S.A. (1948) Copper-titanomagnetite mineralization in basic intrusive rocks of the Urals. V. 9. Moscow, Trudy GIN Akad. Nauk SSSR. (In Russ.)
- Kosyak E.A. (1981) About the so-called "anomalous" bornite. *Izv. AS USSR. Ser. Geologic*, (7), 77-85. (In Russ.)
- Koto K., Morimoto N. (1975) Superstructure investigation of bornite,  $\text{Cu}_2\text{FeS}_4$ , by the modified partial Patterson function. *Acta Cryst. B*, **31**, 2268-2273.
- Large D.J., MacQuaker J., Vaughan D.J. et al. (1995) Evidence for Low-Temperature Alteration of Sulfides in the Kupferschiefer Copper Deposits of Southwestern Poland. *Econ. Geol.*, **90**, 2143-2155.

## REFERENCES

Alekseyev E.E., Yakunkov E.A., Siverin O.O., Bakhmanov D.Ya., Kutergin A.V. (2023) The technology of copper enrichment from the ore of the Udokan deposit with the possibility of extracting precious metals. *South Ural State University Journal*, **23**(3), 5-15. (In Russ.)

- Levin V.L. (1986) About diagnostic of copper sulfides from chalcocine to anilite. *Izv. AS USSR. Ser. Geologic*, (9), 131-133. (In Russ.)
- Levin V.L., Kotelnikov P.E. (1986) Dzhezkazgan pink bornite: Causes of color change. *Izv. Kaz. SSR. Ser. Geologic*, (5), 63-67. (In Russ.)
- Long S.O.J., Powell A.V., Vaquero P., Hull S. (2018) High Thermoelectric Performance of Bornite through Control of the Cu(II) Content and Vacancy Concentration. *Chem. Mater.*, **30**(2), 456-464. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04436>
- Losch W., Monhemius A. (1976) An AES study of a copper-iron sulphide mineral. *Surf. Sci.*, **60**, 196-210.
- Lurie A.M., Gablina I.F. (1976) A Zonal Series of Sulfides at Copper Deposits Hosted in Red Beds. *Geokhimiya*, **14**(1), 109-115. (In Russ.)
- Mernagh T.P., Trudu A.G. (1993) A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals. *Chem. Geol.*, **103**, 113-127.
- Mikhlin Y., Tomashevich Y., Tauson V., Vyalikh D., Molodtsov S., Szargan R. (2005) A comparative X-ray absorption near-edge structure study of bornite,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , and chalcopyrite,  $\text{CuFeS}_2$ . *J. Electron Spectr. Related Phen.*, **142**(1), 83-88. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.09.003>
- Moimane T., Huai Y., Peng Y. (2020) The critical degree of bornite surface oxidation in flotation. *Miner. Eng.*, **155**, 106445. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106445>
- Nechkin G.S., Poltavets Z.I. (2003) Genetic features of copper ore with noble metal mineralization at the Volkovsky Deposit, the central Urals. *Tr. IGG UrO RAN*, vyp. 150, 286-290. (In Russ.)
- Parker G.K., Woods R., Hope G.A. (2008) Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng.*, **318**, 160-168.
- Poltavets Yu.A., Sazonov V.N., Poltavets Z.I., Nechkin G.S. (2006) Distribution of noble metals in ore mineral assemblages of the Volkovsky gabbroic pluton, central Urals. *Geochem. Int.*, **44**(2), 143-163 (translated from *Geokhimiya*, (2), 167-190). (In Russ.)
- Qiu P., Zhang T., Qiu Y., Shi X., Chen L. (2014) Sulfide bornite thermoelectric material: A natural mineral with ultralow thermal conductivity. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 4000-4006.
- Ramdohr P. (1962) The Ore Minerals and their Intergrowths. Moscow, 1123 p. (In Russ.)
- Reflected light ore mineral identification. (1988) Handbook. Leningrad, Nedra Publ., 503 p. (In Russ.)
- Rodríguez-Carvajal J. (1993) Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Phys. Condens. Matter.*, **192**, 55-69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
- Satpayeva M.K. (1985) Ores of Dzhezkazgan and conditions of their formation. Alma-Ata, Nauka. Kaz. SSR. (In Russ.)
- Satpayeva M.K., Dara A.D., Polkanova E.V., Kurmaeva F.A. (1974) Different-colored bornites and chalcocines from ores of Dzhezkazgan – solid solutions of chalcopyrite-bornite-digenite series. *Vestnik Akad. Nauk Kaz. SSR*, (11), 41-50. (In Russ.)
- Shumilova T.G., Shevchuk S.S., Makeev B.A. (2014) Varieties of bornite from the Volkovsky deposit are the key to identifying technological type of copper ores. *Problems and prospects of modern mineralogy (Yushkin Readings–2014)*. Conf. proceedings. Mineralogical seminar with international participation. Syktyvkar, Geoprint, 252-253. (In Russ.)
- Sillitoe R., Clark A. (1969) Copper and copper-iron sulfides as the initial products of supergene oxidation, Capapo Mining District, Northern Chile. *Amer. Mineral.*, **54**(11-12), 1684-1710.
- State report “On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2021”. (2022) Moscow. (In Russ.)
- Stefanova V., Genevski K., Stefanov B. (2004) Mechanism of Oxidation of Pyrite, Chalcopyrite and Bornite During Flash Smelting. *Canad. Metallurg. Quart.*, **43**(1), 78-88. <https://doi.org/10.1179/cmq.2004.43.1.78>
- Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., Harada H. (1975) Isothermal Phase Relations in the System Cu-Fe-S under Hydrothermal Conditions at 350°C and 300°C. *Econ. Geol.*, **70**, 806-823.
- Tafirenyika T.P., O'Connor C.T., Corin K.C. (2022) Investigating the Influence of the Electrochemical Environment on the Flotation of Bornite and Chalcocite. *Minerals*, **12**, 1527. <https://doi.org/10.3390/min12121527>
- Tanaka Y., Miki H., Suyantara G.P.W., Aoki Y., Hirajima T. (2021) Mineralogical Prediction on the Flotation Behavior of Copper and Molybdenum Minerals from Blended Cu-Mo Ores in Seawater. *Minerals*, **11**, 869. <https://doi.org/10.3390/min11080869>
- Varotsis C., Papageorgiou M., Tselios C., Yiannakos K.A., Adamou A., Nicolaidis A. (2020) Application of Raman Micro Spectroscopy and MicroFTIR Mapping in the Bio-Hydrometallurgy of Copper Sulfide-Minerals. *Aspects Min. Miner. Sci.*, **5**(1), 000603. <https://doi.org/10.31031/AMMS.2020.05.000603>
- Vaughan D.J., Tossell J.A., Stanley C.J. (1987) The surface properties of bornite. *Mineral. Mag.*, **51**, 285-293.
- White S.N. (2009) Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chem. Geol.*, **259**, 240-252.
- Yang C.-R., Jiao F., Qin W.-Q. (2018) Cu-state evolution during leaching of bornite at 50°C. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **28**, 1632-1639.
- Yund R., Kullerud G. (1966) Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *J. Petrol.*, **7**(3), 454-488.