

ЦЕННИ СЪПЪТСТВАЩИ КОМПОНЕНТИ В СЪСТАВА НА БЪЛГАРСКИТЕ МЕДНО-ПОРФИРНИ НАХОДИЩА

Маргарита Токмакчиева

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София 1700, България, E-mail: tokmakchievi@mgu.bg

РЕЗЮМЕ

Медно порфирните находища у нас са основен източник за добив на мед. В добиваните руди се съдържат ценни съпътстващи компоненти като: злато, сребро, молибден, платина, паладий, селен, телур, бисмут, кобалт, никел. Предмет на настоящата статия е тяхното разпределение и форма на присъствие. Съдържанията на съпътстващите елементи в минералните типове руди от медно-порфирните находища е различна. Повечето от тези елементи се срещат със собствена минерална форма. Главни техни носители са сулфидните минерали, което благоприятства концентрирането им в крайния продукт- флотационния концентрат. Корелационните коефициенти на разпределение на съпътстващите елементи спрямо медта са: 0,77 за златото; 0,71 за среброто; 0,48 за паладия; 0,12 за платината; 0,54 за телура; 0,94 за бисмута и 0,82 за селена. При сегашния добив и преработка на медни руди от тези находища главно внимание се обръща на съдържанията на мед и злато. Нашите изследвания показват, че останалите съпътстващи компоненти са потенциал за повишаване промишлената ценност на находищата и конкурентноспособността на минния продукт. Резултатите от тях могат да бъдат използвани за важни технологични решения за комплексното оползотворяване на рудите.

ВЪВЕДЕНИЕ

Медно-порфирният генетичен тип находища са основният източник за добив на мед. Характерно за тях са ниските съдържания на този полезен компонент-под 0,50%. В състава им се съдържат редица съпътстващи компоненти, които по цени неколккратно надвишават тези на медта. Независимо от ниските съдържания на мед, медно-порфирните находища в света са рентабилни именно поради това, че от тях се добива значителната част от златото, среброто, молибдена и редица други полезни компоненти.

Предмет на настоящата статия са съдържащите се в медно-порфирните находища у нас съпътстващи компоненти, тяхното разпределение в минералните типове руди по смисъла на Б. Богданов (1987) и форма на срещане. Върху този проблем в литературата са публикувани откъслечни данни (Димитров, 1974; 1975; Bogdanov et al., 2000; Dragov et al., 1996; Strashimirov et al., 1994), които не дават възможност за цялостна оценка на минералните находища.

МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНИЯТА

В сега действащите открити рудници "Елаците" и "Асарел" са отбрани късови проби от добиваната през последната година руда. Проведени са изследвания на ниво минерални агрегати и минерал. За находище "Елаците" са анализирани проби от основните минерални

типове руди: халкопирит-пирит-молибденитова и от магнетит-борнит-халкопиритовата с жилково впръснат характер на агрегатите и от компактните борнитови минерализации, които се срещат локално в приразломни зони (Токмакчиева, 1999). За находище "Асарел" са анализирани проби от халкоцит-ковелиновия минерален тип. Химичните и микросондови анализи са проведени в Химична лаборатория при МГУ, Научно-изследователския център "Евротест" и Хамбургския университет, Института по минералогия и петрография. Повечето от анализите са проведени със съдействието на проф. М. Таркиан от Хамбургския университет, департамент по минералогия и петрография, за което сърдечно му благодаря.

PGE и Au са анализирани в лабораторията Мадингтон, Австралия. Границата на чувствителност на анализите на Pd, Pt и Au е 1 ppb (1 mg/t). Повечето от анализите на Ag, Te, Bi, Se, Mo, Ni, Co са провеждани в лабораторията Онтарио, Канада на ICP метод. Границата на чувствителност е: 0,2 mg/t (за Te, Bi, Se); 0,5 g/t (за Ag); 1g/t (за Ni, Co); 2 g/t за Mo. Част от микросондовите анализи са извършени на апарат Cameca Camebax Microbeam wavelength-dispersive electron microprobe в Департамента по Минералогия и петрография при Хамбургския университет. Операционният режим е 20 kv и 21-22 nA при използвани стандарти: самородни елементи за злато, сребро, паладий, бисмут, телур; пирит за желязо; халкопирит за мед и сяр; синтетичен PdSb.

По значимост съпътстващите елементи можем да подредим така: злато, сребро, молибден, платина, паладий, селен, телур, бисмут, кобалт, никел. При сегашната си дейност минните предприятия отчитат и контролират добива на мед, злато и сяра. Целта на настоящите изследвания е да се обърне внимание и на останалите съпътстващи компоненти, чието комплексно извличане и оползотворяване дава възможност да се повиши промишлената ценност на находищата и ефективността на миннодобивната дейност.

РЕЗУЛТАТИ ОТ ИЗСЛЕДВАНИЯТА

Химичният състав на добиваните от медно-порфирните находища руди е различен. За находище "Елаците" е характерно високото съдържание на SiO_2 (между 59,16 и 61,98%), на Al_2O_3 (между 17,18 и 18,45%); съдържанието на K_2O (между 4,12 и 5,62) е по-високо от това на Na_2O (между 3,87 и 4,29%). В рудата се установява цяла серия от редки елементи: V, W, Sr, Rb (между 100 и 700 g/t), Ce, Ga, La, Y, Zn, Zr (между 10 и 85 g/t) Cr, Cs, Pb, Th, U, Yb Ta (между 0,5 и 4 g/t). За находище "Асарел" съдържанието на SiO_2 е от 60,97 до 78,65 %, на Al_2O_3 - от 6,27 до 24,31 %, на K_2O - от 0,14 до 5,11% и за Na_2O - от 0,18 до 3,95%. Съдържанията на посочените редки елементи са десетократно по-ниски в сравнение с тези за находище "Елаците". За находище "Асарел" главните рудни минерали са халкоцит, ковелин, вторичен борнит и джърлеит (супергенни), които във вид на псевдоморфози заместват първичните халкопирит и пирит. Други рядко срещани хидротермални минерали са: бравоит, тенантит, тетраедрит, молибденит, зигенит, сфалерит, галенит, арсенопирит, злато, сребро, електрум (Токмакчиева, 1994) В състава на добиваните руди от находище "Елаците" участват следните главни рудни минерали: халкопирит, пирит (никелов пирит, кобалтов пирит), молибденит, борнит и в по-малки количества тенантит, тетраедрит, пиротин, зигенит, арсенопирит, марказит, сфалерит, галенит, бурнонит, електрум, платина, хематит (спекуларит), линеит, каролит, клаусталит, злато, хесит, науманит, меренскиит. (Токмакчиева, 1999). Според количеството на натрупване на главните рудни минерали са отделени два минерални подтипа: халкопирит-пирит-молибденитов и магнетит-борнит-халкопиритов. Халкопирит-пирит-молибденитовият минерален тип руда има повсеместно разпространение в площта на рудното тяло, докато магнетит-борнит-халкопиритовия се концентрира предимно в югозападната му част. На фона на тези най-общии данни за веществения състав на рудите ще разгледаме разпределението на съпътстващите компоненти.

Златото в състава на находище "Елаците" е 0,14 g/t. Неговите съдържания за халкопирит-пирит-молибденитовия минерален тип руди са от 0,2 до 0,8 g/t, а за магнетит-борнит-халкопиритовите- от 0,7 до 1,5 g/t (табл.1). Във флотационния концентрат съдържанията на злато са между 10 и 14 g/t (при 25% мед). Коефициентът на

корелация на златото спрямо медта е 0,77. Златото се установява с микросондовите анализи в състава на халкопирита, пирита и борнита (табл.2) То се наблюдава със собствена минерална форма: злато ($\text{Au}=90,45$ g/t и $\text{Ag}=9,49$ g/t) и електрум ($\text{Au}=57,7$ g/t и $\text{Ag}=41,8$ g/t). Размерите на зърната е от 1 до 10 микрона, рядко 50 микрона. В добитата руда от находище "Асарел" съдържанието на злато е 0,06 g/t, а във флотационния концентрат то е 2,5 g/t (при 20% мед). С микросондовите анализи то се установява единствено в халкопирита (0,5 g/t). Концентрацията на халкопирита и борнита в състава на жилково-впръснатите руди определя и вариациите в съдържанията на злато. Най-високи са съдържанията от злато - 50 и 120 g/t в компактните борнитови минерализации, които имат локално разпределение (табл.1) и са незначителна част от рудната маса.

Таблица 1 Съдържания на ценни съпътстващи компоненти в състава на българските медно-порфирни находища - минерални типове: 1-халкопирит-пирит-молибденитов (от 98 анализа); 2-магнетит-борнит-халкопиритов (от 21 анализа); 3- компактни борнитови минерализации (от 18 анализа); халкоцит-ковелинов (от 35 анализа)

Елемент	1	2	3	4
Au	от 0,2 g/t до 0,8 g/t	от 0,7 g/t до 1,5 g/t	от 10 g/t до 12 g/t	от 0,06 g/t до 1 g/t
Ag	от 1 g/t до 12 g/t	от 1 g/t до 5 g/t	от 10 g/t до 100 g/t	от 5g/t до 20g/t
Mo	от 50 g/t до 760 g/t	2 g/t	2 g/t	под 10 g/t
Pt	от 1 mg/t до 16 mg/t	от 11 mg/t до 55 mg/t	28 mg/t	-
Pd	от 6 mg/t до 27 mg/t	от 5 mg/t до 87 mg/t	73 mg/t	-
Se	от 20 g/t до 410 g/t	от 250 g/t до 600 g/t	800 g/t	от 3 g/t до 40 g/t
Te	от сл. до 0,8 g/t	от 20 g/t до 106 g/t	380 g/t	от 0,5 g/t до 20 g/t
Bi	от сл. до 1,5 g/t	79 g/t до 291 g/t	не е опр.	0,9 g/t
Co	от 21 g/t до 90 g/t	37-120 g/t	120 g/t	-
Ni	от 10 g/t до 48 g/t	47-100 g/t	260 g/t	-

От медно-порфирните находища се добиват и преработват милиони тонове руда и независимо, че съдържанията на злато са ниски, те са важен източник за неговия добив. При оценка на промишлената ценност на перспективни медно-порфирни находища у нас съдържанията на злато задължително следва да се отчитат. Тези препоръки се отнасят и за други находища и рудопроявления от различен генетичен тип, които не са обект на настоящите изследвания, като: "Правешка лъкавица"- 0,10 g/t Au; "Карлиево"- 0,06 g/t Au; "Горна Каменица"- 0,15 g/t Au; "Петелово"-1,31 g/t (М.Токмакчиева, 1994).

Среброто е другият съпътстващ компонент. Съдържанията му в състава на халкопирит-пирит-молибденитовия минерален тип от находище "Елаците" варира от 1 до 12 g/t, в магнетит-бирнит-халкопиритовия - от 1 до 5 g/t и в компактните боритови минерализации - от 10 до 100 g/t (табл.1). Коефициентът на корелация спрямо медта е 0,71. Разпределението му в рудното тяло е с коефициент на натрупване 40, като във външните зони и в ореолите на разсейване достига до 1. Количественото му разпределение е в пряка зависимост от разпространението на халкопирита и на борнита, в които се установява с високи съдържания (табл.2). В състава на компактните боритови минерализации се наблюдават богдановичит, науманит (Ag=73,93%; Fe=0,53%, S=22,83%), хесит (Ag=63,61%; Cu=1,25%; Fe=0,12%; Sb=0,23%; Te=36,71%), евкайрит.

Таблица 2. Микросондови анализи на:1-халкопирит-15 анализа;2-пирит-12 анализа; 3-борнит-9 анализа- от нах. "Елаците"; 4-халкоцит-8 анализа и 5- ковелин-12 анализа- от нах. "Асарел"

Размерите на включенията са от 10 до 60 микрона. Във флотационния концентрат съдържанието на сребро е 34 g/t.

В минералния състав на находище "Асарел" джърлеитът е един от главните рудни минерали. Той се смесва с халкоцита и ковелина и е основният носител на сребро, чиито концентрации са в пряка зависимост от количеството на натрупване на този хипергенен минерал. Коефициентът на натрупване на сребро в рудното тяло е 100, а във външните зони и в ореолит - от 0 до 1. Средните съдържания на сребро в добиваната халкоцит-ковелинов минерален тип руда е 10 g/t, а във флотационния концентрат са между 30 и 70 g/t.

Среброто е елемент, който не се отчита в балансвите руди на медно-порфирните находища, независимо че е сред характерните елементи за този генетичен тип находища. Независимо, че съдържанията му са много по-ниски в сравнение с оловноцинковите и стратиформени находища, при голямото количество добивана руда (милиони тонове) можем да разглеждаме медно-порфирните находища като важен източник за добив на този благороден метал.

Молибденът е съпътстващ компонент с промишлено значение за медно-порфирните находища. Според П. Василев (2001) находище "Елаците" е молибденоносно, а Б. Богданов (1987) го причислава към медно-молибденово-порфирен субформационен тип. Средното съдържание на молибден в балансвите руди на находище "Елаците" е 0,005%. Съдържанието на молибден в извънбалансовите запаси на други находища от този субформационен тип са: "Карлиево"-0,005%, "Студенец"- 0,005%, "Горна Каменица" 0,004%. (П. Василев, 2001). За находище "Елаците" молибденитът е второстепенен минерал в състава на орудяването. Поради това и коефициентите на концентрации на молибден в рудното тяло в сравнение със съдържанията му в ореолите са между 80 и 90. Молибденът се установява от 50 до 760 g/t в състава на халкопирит-пирит-молибденитовия минерален тип руда и около 1 g/t в магнетит-борнит-халкопиритовия (табл.1). Съдържанието му във флотационния концентрат е 1300 g/t. Наред с молибдена молибденита се явява и носител на друг ценен компонент- рений, чието съдържание в минерала е 200 g/t. Цените на тези два елемента са неколккратно по-високи от тези на добиваните от находището метали. Тяхното отчитане и оползотворяване ще допринесе за повишаване ефективността на минната дейност.

За находище "Асарел" и находищата от меднопорфирно-алунитов субформационен тип (Б.Богданов,1987) молибденът не е характерен елемент. Коефициентът му на натрупване в рудното тяло спрямо концентрациите му в ореолите е 30. Съдържанията на молибден в халкоцит-ковелиновия минерален тип руди е под 10 g/t.

Платината и паладият доскоро не се отчитаха за характерни елементи на този генетичен тип находища. Минераложките изследвания през последните години показаха, че в състава на находище "Елаците" се съдържат значителни количества от тези ценни съпътстващи компоненти. В халкопирит-пирит-молибденитовия минерален тип руди съдържанието на платината е от 1 до 16 mg/t, а това на паладия- от 6 до 27,5 mg/t. В магнетит-борнит-халкопиритовия минерален тип съдържанията на платината са от 11 до 55 mg/t, а на паладия - от 5 до 87,5 mg/t. В състава на компактните борнитови минерализации съдържанието на платината е 28 mg/t и на паладия- 73,3mg/t (табл.1) Платината и паладият се установяват главно в състава на халкопирита (табл.2). Сред халкопирита се наблюдават включения от платина, меренскиит (Pd=17,66%; Pt=13,73%; Cu=1,82%;Ag=1,40%; Te=60,77%; Bi=3,33%; Sb=0,37%), паладоарсенит, паладий, рамелсбергит (М.Токмакчиева, 1999). Корелационните коефициенти на разпространение в орудяването спрямо медта са съответно за паладия- 0,48 и за платината-0,12. Във флотационния концентрат се установява платина 6,1 mg/t и паладий- 28,9mg/t. По -раншните изследвания на М. Tarkian and al. (1999) показват , че количествата платина във флотационния концентрат от находище "Елаците" са 0,23 g/t за 1996 г. и 0,15 g/t за 1998 г., а тези на паладия съответно 1,0 и 0,74 g/t. Според същия автор те са сред най-високите в сравнение с други медно-порфирни находища в света, от които се добиват тези два благородни метала. Цените на тези два компонента са два пъти по-високи от тези на златото и многократно по-високи от тези на медта. За сега те не се отчитат в балансните запаси и в състава на крайния продукт. Тяхното оползотворяване ще позволи да се повиши неговата конкурентноспособност.

Селенът и телурът са характерни съпътстващи компоненти за медно-порфирните находища. Според П. Василев(2001) у нас балансните запаси от селен са изчислени в находище "Елаците", където се водят 1463,5 тона селен метал в балансните и 243,2 тона селен метал при средно съдържание 6g/t за извънбалансовите запаси. Нашите изследвания показват, че в халкопирит-пирит-молибденитовия минерален тип руда се съдържа селен от 20 до 410 g/t и телур от следи до 0,8 g/t, а за магнетит-борнит-халкопиритовия тези съдържания са съответно между 250 и 600g/t за селена и от 20 до 106 g/t за телура. (табл.1). Корелационните коефициенти на разпределение спрямо медта са 0,82 за селена и 0,54 за телура. В състава на компактните борнитови минерализации съдържанията на селен достигат до 800g/t и тези на телура- 380 g/t. Селенът се установява със собствени минерали форми- науманит, богдановичит, евкайрит, клаусталит (Pb=77,45%; S=5,07%; Se=17,48%), а за телура- телур, вайсит, хесит, меренскиит (Токмакчиева, 1999). За находище "Асарел" съдържанията на селен са от 3 до 40 g/t, а тези на телура- от 0,5 до 20 g/t. Селенът и телурът се установяват в състава на сулфидните минерали пирит, борнит, тенантит, тетраедрит, сфалерит, молибденит, халкоцит, ковелин със

съдържания от следи до 100 g/t и до2400 g/t за халкопирита (Токмакчиева,1994). Р. Петрунов и др. (1991) описват за находище "Асарел" голдфилдит. Разпределението на главните рудни минерали за нах. "Елаците" пирит и халкопирит и за нах. "Асарел"- халкопирит, пирит,халкоцит и ковелин определя и концентрациите от селен и телур в добиваната руда. Тези съпътстващи компоненти се концентрират във флотационните концентрати.

Бисмутът се съдържа в по-високи съдържания в състава на магнетит-борнит-халкопиритовия минерален тип руди от находище "Елаците", като съдържанията му варират от 79 до 291 g/t. За халкопирит-пирит-молибденитовия минерален тип съдържанията са от следи до 1,5 g/t. Във флотационния концентрат се съдържа средно 20 g/t бисмут. За находище "Асарел" съдържанията на бисмут са от следи до 0,9 g/t (табл.1). Бисмутът се установява в състава на главните сулфидни минерали: в халкопирита- 0,0001% (нах. Асарел) и 0,001 % (нах. Елаците); в пирита - 0,0001 %; в тетраедрита-от 1,34 до 2,03%, в ковелина и халкоцита- 0,0001 % (табл.2). Вариациите на неговото съдържание в рудната маса зависи от концентрирането на сулфидните рудни минерали. Поради това корелационният му коефициент спрямо медта е висок - 0,94. В халкопирита се наблюдават включения от айкинит, витихенит, меренскиит, бисмут, богдановичит, които са характерни за състава на късните борнитови минерализации.

Кобалтът и никелът са характерни елементи за медно-порфирното находище "Елаците". Съдържанията им в халкопирит-пирит-молибденитовия минерален тип руда са от 21 до 90 g/t за кобалта и от 10 до 48 g/t за никела, а за магнетит-борнит-халкопиритовия- от 37 до 120 g/t за кобалта и за никела- от 47 до 100 g/t (табл.1). Във флотационния концентрат съдържанията на кобалта са 94 g/t и на никела- 151 g/t. Във рудното тяло коефициентите на концентрация на кобалта достигат 50, а тези на никела- 20. Към външните зони и в ореолите тези стойности намаляват от 1 до 3 (М. Токмакчиева, 1994). Според С.Страшимиров (1982) и П. Драгов (1972) повишените концентрации от кобалт и никел са характерни за медно-порфирните находища от Средногорието.

Кобалтът и никелът се установяват в състава на халкопирита и пирита (табл.2) В отделни микросондови анализи се откриват в тетраедрита , тенантита, борнита и сфалерита. В състава на компактните борнитови минерализации, където съдържанията им достигат до 260 g/t-Ni и 120 g/t Co, се наблюдават сред халкопирита включения от милерит, рамелсбергит, кобалтин, линеит (Ni=9,53%; Fe=0,73%; Co=32,62%; Cu=15,40%; S=41,85%), каролит,зигенит (Ni=41,14%; Fe=1,76%; Co=15,13%; Cu=0,38%; S=41,82%) кобалтов пирит (Fe=29,73%; Cu=0,32%; Co=14,90%; Ni=0,11%; S=53,65%) и никелов пирит (Fe=38,43%; Cu=0,05%; Co=0,09; Ni=6,72%; S=53,96%).

От останалите **редки елементи** при химичните анализи на добиваните руди с по-високи съдържания се разкриват: германий- от следи до 0,6 g/t живак - от 1 до 8 g/t (за борнитовите минерализации); антимон- 0,6 до 5 g/t (270 g/t за флотационния концентрат). Арсенът е в границите от 1,3 до 3 g/t в рудите и 30 g/t във флотационния концентрат. Концентрациите във флотационния концентрат на олово са 204 g/t и на цинк 128 g/t. Те не са предмет на настоящата статия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Българските медно-порфирни находища са източник не само на мед и сяр, но и на цяла серия ценни компоненти като злато, сребро, молибден, рений, платина, паладий, селен, телур, кобалт, никел и бисмут.

Средните съдържания на злато, сребро, платина и паладий в сулфидни (табл.3) и във флотационни (табл.4) концентрати са сред най-високите в сравнение с други медно-порфирни находища в света. В потвърждение на това в таблиците 3 и 4 са посочени резултатите от изследванията на други изследователи. По непубликувани данни (Tarkian and al.) в добиваната руда от нах. "Елаците" златото е 14,2g/t, среброто- 72g/t, платината -0,16 g/t и паладия-0,55g/t. Съпътстващите елементи се съдържат в главните сулфидни минерали, поради което техните съдържания са особено високи в състава на орудяванията с концентрация на сулфиди. Според публикуваните данни от M.Tarkian и B. Stribny (1999) те са:

- за нах. Елаците: Au = 27000 mg/t, Pd = 1900 mg/t; Pt = 72 mg/t; Cu = 25,9 %; Au/Pd = 14; Pd/Pt = 26,4; Silicate content (vol%) = 20

- за нах. Медет: Au = 5600 mg/t; Pd = 160 mg/t; Pt = 8 mg/t; Cu = 14,9%; Au/Pd = 35; Pd/Pt = 20; Silicate content (vol%)=40

- за нах."Цар Асен: Au = 130 mg/t; Pd = 8 mg/t; Cu = 15,9%; Au/Pd = 16; Silicate content (vol%) = 20;

-за нах."Прохорово": Au = 200 mg/t; Cu = 4,3 %; Silicate content (vol%) = 25.

Подобни резултати са публикувани от автора на тази статия за борнитовите компактни минерализации (Токмакчиева, 1999). Публикуваните от R.Petrunov et al. (1992) данни за PGE-минерализация, която в настоящата статия е обозначена като магнетит-борнит-халкопиритов минерален тип съответстват на нашите резултати.

Флотационните концентрати от Елаците и Асарел съдържат тези ценни съпътстващи компоненти. Посочените в статията резултати съответстват на публикуваните от M.Tarkian et al. (1999), резултати за флотационните концентрати от:

- "Елаците": Au = 7600 mg/t; Pd = 760 mg/t; Pt = 170 mg/t Cu = 19,0%; Au/Pd = 10; Pd/Pt = 4,5;

- "Асарел": Au = 4800 mg/t; Pd = 54 mg/t; Pt = 14 mg/t; Cu = 27,9%; Au/Pd = 88; Pd/Pt = 3,8.

Таблица 3. Средни съдържания на злато, сребро, платина и паладий в сулфидни концентрати от български и някои чужди медно-порфирни находища

Име	Средни съдържания на:			
	злато	сребро	платина	паладий
страна				
находище				
България				
*Елаците	27000mg/t	-	72mg/t	1900mg/t
Елаците	14,2g/t	72g/t	0,16g/t	0,55g/t
*Асарел	8g/t	-	12mg/t	160mg/t
Асарел	2,5g/t	70g/t	-	-
Гърция				
*Скоури	7300mg/t	-	8mg/t	160mg/t
Сърбия				
*Майданпек	7000mg/t	-	24mg/t	240mg/t
Филипините				
*Санто Томас II	40g/t	45g/t	1,85mg/t	2,67mg/t
*Бига	2350mg/t	-	8mg/t	56mg/t
САЩ				
*Бют	310mg/t	-	-	-
*Бигман	1350mg/t	-	-	-
Армения				
*Каджаран	3400mg/t	-	84mg/t	24mg/t
Казахстан				
* Саяк	25000mg/t	-	-	-
Канада				
*Гибралтар	280mg/t	-	-	-
Узбекистан				
*Алмалик	9800mg/t	-	-	20mg/t
Забележка: *по данни на M. Tarkian and B. Stribny (1999)				
(-) няма данни				

Таблица 4 Средни съдържания на злато, сребро, платина и паладий във флотационни концентрати от български и някои чужди медно-порфирни находища

Име	Средни съдържания на:			
	злато	сребро	платина	паладий
Страна				
находище				
България				
*Елаците	7600mg/t	-	170 mg/t	760mg/t
Елаците	14g/t	34 g/t	155mg/t	740mg/t
*Асарел	4800mg/t	-	14mg/t	54mg/t
Асарел	2,5g/t	70g/t	10mg/t	50mg/t
Сърбия				
* Бор	1700mg/t	-	19mg/t	40mg/t
*Майданпек	7,8g/t	-	0,03g/t	0,27g/t
Малайзия				
*Мамут	18,7g/t	-	0,57g/t	1,7g/t
Папуа				
*Октеди	17g/t	-	0,02g/t	0,62g/t
Чили				
*Чуквикамата	470mg/t	-	-	36mg/t
*Ел Салвадор	1250mg/t	-	8mg/t	16mg/t
Аржентина				
*Елумбрепа	31000mg/t	-	8mg/t	35mg/t
Иран				

*Сар чешме	840mg/t	-	-	24mg/t
Индонезия				
*Грезбиг	1800mg/t	-	15mg/t	58mg/t
Забележка: * по данни на М. Tarkian and В. Stribny (1999)				
(-) няма данни				

Съдържанията на съпътстващите компоненти са високи (табл.3 и 4) в сравнение с медно-порфирните находища Бор, Майданпек (Югославия), Сар Чешме(Иран), Саяк (Казахстан), Ел Салвадор(Чили), Бют(САЩ) и др. (Tarkian and Stribny, 1999).

Настоящите изследвания показват, че е наложително да се отчитат в баланса на запасите на медно-порфирните находища, в добиваната руда и във флотационните концентрати съдържанията на съпътстващите компоненти. Това дава възможност да се направят разчети за технологията на извличане и нейната стойност с цел повишаване ефективността на минно-добивната дейност и комплексно използване на рудите. Проведените изследвания подпомагат предприемането на практически стъпки за извличане на тези ценни съпътстващи компоненти в процеса на металургичната преработка на добиваните концентрати.

ЛИТЕРАТУРА

- Богданов Б., 1987, Медните находища в България, С, изд. *Техника*, 387.
- Василев П., 2001, Съпътстващи промишлени полезни компоненти в българските медни находища, *сп. Геология и минерални ресурси*, кн. 1, 26-27.
- Димитров С., 1974, Разпределение на елементите примеси в главните рудни минерали от находище Елаците, Етрополско, *Рудн. и нер. пол. изк.*, № 23, 259-273.

- Димитров С., Е. Колева, 1975, Върху наличието на платиноиди в някои медни находища в България, *Рудообр. проц. и минер. нах.*, №3, 15-19.
- Драгов П., 1972, Върху генетичното значение на концентрациите на кобалт, никел, селен и телур в медните находища от Средногорската зона, *Изв. Ги БАН*, 21, 171-177.
- Петрунов Р., П. Драгов, Хр. Нейков, 1991, Полиелементни (с As, Sn, V, Bi, Ag, Te, Ge, Se и др.) минерализации в меднопорфирното находище Асарел, *сп. БГД*, год. LII, кн.1, 1-7.
- Страшимиров С., 1982, Кобалт-пирит, никелов пирит и каролит от молибденовото находище Медет, *сп. БГД*, год XLIII, кн.2, 117-127.
- Токмакчиева М., 1994, Минерален състав, геохимични особености и генезис на медните минерализации от Панагюрско-Етрополския район С., 458.
- Токмакчиева М., 1999, Борнитовите минерализации в състава на медните находища у нас, *сп. Геология и минерални ресурси*, кн. 8-9, 40-44.
- Bogdanov K., R. Kechaeov, A. Filipov, 2000, Pd and Au mineralization on in the porphyry-copper deposit Elatsite, Bulgaria, *ABCD-GEODE*, Bulgaria, 11-79.
- Dragov P., R. Petrunov, 1996, Elatsite porphyry copper-precisions metals and PGE deposit, *UNESCO-IGCP Projekt №356*, volume 1, 171-174.
- Petrunov R, P.Dragov, G. Ignatov, H. Neykov, Ts. Illiev, N .Vadsileva , V. Tsatsov, S. Dyunakov, K. Doncheva (1992) Hydrothermal PGE-mineralisation in the Elacite porphyry copper Deposit (the SrednaGora metallogenic zone, Bulgaria). *Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences* 454; 37-40.
- Strashimirov S., V. Kovachev, 1994, Gold in copper deposits From Srednogorie zone, Bulgaria, *Proceedings of the 7 Congress*, Tesseloniki, May.
- Tarkian M. and B. Stribni., 1999, Platinium-group elements in porphyry copper deposits: a reconnaissance study. mineralogy and petrology, Springer-Verlag, Austria, 56-63.

Препоръчана за публикуване от
катедра "Минералогия и петрография" на ГПФ

VALUABLE MINOR COMPONENTS IN THE COMPOSITION OF PORPHYRY COPPER DEPOSITS

Margarita Tokmakchieva

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia 1700, Bulgaria; E-mail: tokmakchievi@mgu.bg

ABSTRACT

Porphyry copper deposits in Bulgaria are the main source for copper production. There are valuable minor components in the mined ores such as: gold, silver, molybdenum, platinum, palladium, selenium, tellurium, bismuth, cobalt, nickel. The subject of the present paper is to study their distribution and form of occurrence. The contents of minor elements in the mineral ore types in porphyry copper deposits are different. Most of these elements form their own minerals. Their main bearers are sulphide minerals which favors the concentration of these elements in the final product - the flotation concentrate. The correlation coefficients of the distribution of minor elements as compared to copper are: 0,77 for gold; 0,71 for silver; 0,48 for palladium; 0,12 for platinum; 0,54 for tellurium; 0,94 for bismuth and 0,82 for selenium. At present, in the process of production and processing of copper ores from these deposits, the attention is focused on the content of copper and gold. Our studies show, that the rest of minor components are a great potential for increasing the industrial value of the deposits and the competitive power of the mining product. The results obtained can be used for important technological solutions in the complex utilization of the ores.

INTRODUCTION

Porphyry copper deposits are the main source for copper production. Low contents of this useful component - less than 0,50 % are typical for them. They contain a number of minor components that exceed many times the price of copper. In spite of the low copper contents, porphyry copper deposits in the world are profitable due to the fact that a considerable amount of gold, silver, molybdenum and other useful components is being produced from them.

The object of the present paper are the minor components in porphyry copper deposits in Bulgaria, their distribution in mineral type of ores according to B. Bogdanov (1987) and form of occurrence. Scattered data have been published on this problem in the literature (Dimitrov, 1974-1975; Bogdanov et.al.,2000; Dragov et.al.,1996; Strashimirov et.al.,1994), but they do not allow to make a complete appraisal of the mineral deposits.

Methods

The samples were collected from ore that was produced during the last year from the working open pit mines "Elatzite" and "Assarel". Investigations at the level of mineral aggregates and

minerals have been carried out. In "Elatzite" deposit, samples from the main mineral ore types have been analyzed: chalcopyrite - pyrite - molybdenum and from magnetite - bornite - chalcopyrite with vein-impregnated character of the aggregates and compact bornite mineralizations locally met in fault zones (Tokmakchieva, 1999). In "Assarel" deposit, samples from the chalcocite - covellite mineral type have been analysed. Chemical and microbeam analyses have been carried out at the chemical Laboratory of the Mining and Geology University, Scientific and Research Center "Eurotest" and Hamburg University, Institute of Minerology and Petrography. Most of the analyses have been made with the help of Prof. M. Tarkian from the Hamburg University, Department of mineralogy and petrography for which I personally thank him.

PGE and Au have been analysed in Madington Laboratory, Australia. The sensitivity limit for Pd, Pt and Au is 1 ppb (1 mg/t). Most of the Ag, Te, Bi, Se, Mo, Ni, Co analyses have been carried out at the Ontario Laboratory, Canada by ICP method. The sensitivity limit is: 0,2 mg/t (for Te, Bi, Se); 0,5 g/t (for Ag); 1 g/t (for Ni, Co); 2 g/t for Mo. Part of the microbeam analyses have been made by Cameca Camebax Microbeam wavelength - dispersive electron microprobe at the Department of Mineralogy

and Petrography at Hamburg University. The operational regime is 20 kV and 21-22 nA at used standards: native elements for gold, silver, palladium, bismuth, tellurium; pyrite for iron; chalcopyrite for copper and sulphur; synthetic PdSb.

Minor elements can be ranged according to their importance as follows: gold, silver, molybdenum, platinum, selenium, tellurium, bismuth, cobalt, nickel. At present, mining companies control only copper, gold and sulphur. The aim of the present study is to draw attention to the rest of the minor components. Their complex processing and utilization increases the value of the deposits and the efficiency of mining.

Results

The chemical content of the produced porphyry copper ores is different. High content of SiO₂ (between 59,16 and 61,98 %), of Al₂O₃ (between 17,18 and 18,45 %) is typical for "Elatzite" deposit. The content of K₂O (between 4,12 and 5,62 %) is higher than the content of Na₂O (between 3,87 and 4,29 %). A series of rare elements was established in the ore: V, W, Sr, Rb (between 100 and 700 g/t), Ce, Ga, La, Y, Zn, Zr (between 10 and 85 g/t) Cr, Cs, Pb, Th, U, Yb, Ta (between 0,5 and 4 g/t). In "Assarel" deposit, the SiO₂ content is between 60,97 and 78,65 %, Al₂O₃ - between 6,27 and 24,31 %, K₂O - between 0,14 and 5,11 % and Na₂O - between 0,18 and 3,95 %. The contents of these rare elements are 10 times smaller in comparison with those of "Elatzite" deposit. In "Assarel" deposit, the main ore minerals are: chalcocite, covellite, secondary bornite and djurleite (suppergenic) which replace the primary chalcopyrite and pyrite in the form of pseudomorphoses. Other rarely met hydrothermal minerals are: bravoite, thenite, tetrahedrite, molybdenite - 2H, siegenite, sphalerite, galena, arsenopyrite, gold, silver, electrum (Tokmakchieva, 1994). The produced ores from "Elatzite" deposit contain the following main ore minerals: chalcopyrite, pyrite (nickel pyrite, cobalt pyrite), molybdenum, bornite, and in smaller amount tennantite, tetrahedrite, pyrrhotite - 1C, siegenite, arsenopyrite, marcasite, sphalerite, galena, bournonite, electrum, platinum, hematite, linnaeite, carrollite, clausthalite, gold, hessite, naumannite, merenskyite (Tokmakchieva, 1999). According to the concentration of the main ore minerals, two mineral subtypes can be divided: chalcopyrite - pyrite - molybdenum and magnetite - bornite - chalcopyrite. The chalcopyrite - pyrite - molybdenum mineral ore type is widespread on the surface of the ore body while the magnetite - bornite - chalcopyrite mineral ore type is concentrated mainly in its southwestern part. The distribution of the minor components will be discussed on the background of these general data

In "Elatzite" deposit, the content of **gold** is 0,14 g/t. Its contents in the chalcopyrite - pyrite - molybdenum mineral ore type are from 0,2 to 0,8 g/t and for magnetite - bornite - chalcopyrite mineral type from 0,7 to 1,5 g/t (Table 1). In the concentrate from the processing plant, the contents of gold are between 10 and 14 g/t (at 25 % Cu). The coefficient of correlation of gold to that of copper is 0,77. Gold was established by microbeam analyses in the content of chalcopyrite, pyrite and bornite (Table 2). It was observed in its own mineral form: gold (Au = 90,45 g/t and Ag = 9,49 g/t) and electrum (Au = 57,7 g/t and Ag = 41,8 g/t). Grain

sizes are from 1 to 10 microns and rarely 50 microns. In the ore produced from "Assarel" deposit, gold content is 0,06 g/t while in the concentrate it is 2,5 g/t (at 20 % Cu). By microbeam analyses it can be established only in chalcopyrite (0,5 g/t). Chalcopyrite and bornite concentration in the vein - impregnated ores determines the variations in gold contents. The highest contents of gold 50 and 120 g/t are in compact bornite mineralizations having local distribution (Table 1) and being insignificant part of the ore mass.

Millions of tons of ore are being produced and processed from porphyry copper deposits. Although gold content is low, these deposits are an important source for its production. Gold content should be calculated at estimating the industrial value of perspective porphyry copper deposits. These recommendations concern other deposits of different genetic type that are not being discussed in this paper, such as: "Praveshka Lukavitza" - 0,10 g/t Au; "Karlievo" - 0,06 g/t Au; "Gorna Kamenitza" - 0,15 g/t Au; "Petelevo" - 1,31 g/t (M. Tokmakchieva, 1994).

Silver is another minor component. Its content in the chalcopyrite - pyrite - molybdenum mineral type from "Elatzite" deposit varies from 1 to 12 g/t in magnetite - bornite - chalcopyrite - from 1 to 5 g/t and in compact bornite mineralizations - from 10 to 100 g/t (Table 1). The coefficient of correlation compared to Cu is 0,71. Its distribution in the ore body has a coefficient of accumulation 40 reaching 1 in the outer zones. Its quantitative distribution directly depends on the chalcopyrite and bornite distribution reaching high contents (Table 2). In compact bornite mineralizations bohdanowiczite, naumannite (Ag = 73,93 %; Fe = 0,53 %, S = 22,83 %), hessite (Ag = 63,61 %; Cu = 1,25 %; Fe = 0,12 %; Sb = 0,23 %; Te = 36,71 %) can be found.

Table 1 Contents of valuable minor components in the composition of Bulgarian porphyry copper deposits - mineral types: 1 - chalcopyrite-pyrite-molybdenite (98 analyses); 2 - magnetite-bornite-chalcopyrite (21 analyses); 3 - compact bornite mineralizations (18 analyses); chalcocite (35 analyses)

Element	1	2	3	4
Au	from 0,2 g/t to 0,8 g/t	from 0,7 g/t to 1,5 g/t	from 10 g/t to 12 g/t	from 0,06 g/t to 1 g/t
Ag	from 1 g/t to 12 g/t	from 1 g/t to 5 g/t	from 10 g/t to 100 g/t	from 5 g/t to 20 g/t
Mo	from 50 g/t to 760 g/t	2 g/t	2 g/t	под 10 g/t
Pt	from 1 mg/t to 16 mg/t	from 11 mg/t to 55 mg/t	28 mg/t	-
Pd	from 6 mg/t to 27 mg/t	from 5 mg/t to 87 mg/t	73 mg/t	-
Se	from 20 g/t to 410 g/t	from 250 g/t to 600 g/t	800 g/t	from 3 g/t to 40 g/t
Te	from traces to 0,8 g/t	from 20 g/t to 106 g/t	380 g/t	from 0,5 g/t to 20 g/t
Bi	from traces to 1,5 g/t	from 79 g/t to 291 g/t	-	0,9 g/t
Co	from 21 g/t to 90 g/t	37-120 g/t	120 g/t	-
Ni	from 10 g/t to 48 g/t	47-100 g/t	260 g/t	-

Table 2. Microprobe analyses of: 1 - chalcopyrite (15 analyses); 2 - pyrite (12 analyses); 3 - bornite (9 analyses) from "Elatzite" deposit; 4 - chalcocite (8 analyses) and 5 - covellite (12 analyses) from "Assarel" deposit

Elem %	1	2	3	4	5
Cu	33,33	-	60,68	79,83	66,39
Fe	30,69	46,60	11,66	-	-
Au	0,09	0,03	0,09	-	-
Ag	0,003	0,001	0,11	0,001	0,001
Pt	0,0003	-	-	-	-
Pd	0,0001	-	-	-	-
Co	1,61	0,10	-	-	-
Ni	0,22	0,01	-	-	-
Bi	0,001	0,001	-	-	0,0001
Se	0,001	0,001	0,001	0,0001	0,0001
Te	0,001	0,001	0,001	0,0001	0,0001
S	33,61	53,28	26,85	19,85	33,45
Total sum	99,56	100,92	99,39	99,68	99,84

The dimensions of the inclusions are between 10 and 60 microns. The content of silver in the processed concentrate is 34 g/t. Djurleite is one of the main ore minerals in the mineral content of "Assarel" deposit. It is mixed with chalcocite and covellite and is the main silver-bearer. Its concentrations depend directly on the quantity of accumulation of this hypergenic mineral. The coefficient of silver accumulation in the ore body is 100 and in the outer zones and aureoles – from 0 to 1. The average silver contents in the produced chalcocite – covellite mineral ore type is 10 g/t and between 30 and 70 g/t in the concentrate from the processing plant.

Silver has not been calculated as an element in the balanced ores of porphyry copper deposits in spite of being a typical element for such genetic type deposits.

Irrespective of the low silver content as compared to lead-zinc and stratiform deposits, porphyry copper deposits can be an important source for production of this precious metal if we take into account the large amounts of mined ore (millions of tons).

Molybdenum is a minor component of industrial importance for porphyry copper deposits. According to P. Vassilev (2001), "Elatzite" is a molybdenum – bearing deposit, while B. Bogdanov (1987) considers it a copper – molybdenum – porphyry type. The average molybdenum content in the balanced ores of "Elatzite" deposit is 0,005%. Molybdenum content in outbalanced reserves of other deposits of this type is: "Karlievo – 0,005%, "Studenetz" – 0,005%, "Gorna Kamenitza" – 0,004% (P. Vassilev, 2001). For "Elatzite" deposit, molybdenum is a mineral of secondary importance. That is why the concentration coefficients of molybdenum in the ore body compared to its contents in the aureoles are between 80 and 90. Molybdenum is from 50 to 760 g/t in the chalcopyrite – pyrite – molybdenum mineral ore type and about 1 g/t in magnetite – in the bornite – chalcopyrite type (Table 1). Its content in the processed concentrate is 1300 g/t. Apart from molybdenum, molybdenite is a bearer of another valuable component – rhenium (up to 200 g/t in this mineral). The prices of both elements are several times higher than those of

the metals produced from the deposit. Their calculation and utilization will contribute to a more efficient mining activity.

Molybdenum is not a typical element for "Assarel" deposit as well for the porphyry copper – allunite subtype (B. Bogdanov, 1987). The coefficient of accumulation in the ore body, compared to its concentrations in the aureoles, is 30. Molybdenum content in the chalcocite – covellite mineral ore type is less than 10 g/t.

Until recently **platinum and palladium** have not been considered as typical elements of this genetic type of deposits. Mineralogical studies in the last few years proved that considerable quantities of these valuable minor components can be found in the content of "Elatzite" deposit. The content of platinum in the chalcopyrite – molybdenum mineral ore type is between 1 and 16 mg/t and that of palladium – between 6 and 27,5 mg/t. In the magnetite – bornite – chalcopyrite mineral type, the content of platinum is between 5 and 87,5 g/t. In the compact bornite mineralizations, the quantity of platinum is 28 mg/t and that of palladium – 73,3 mg/t. (Table 1). Platinum and palladium are related mainly to chalcopyrite (Table 2). Inclusions of platinum, merenskyite (Pd = 17,66%; Pt = 13,73%; Cu = 1,82%; Ag = 1,40%; Te = 60,77%; Bi = 3,33%; Sb = 0,37%), palladium–arsenite, palladium, ramelsbergite (M. Tokmakchieva, 1999) can be found in chalcopyrite. Correlation coefficients of its distribution in the mineralization, as compared to copper, are 0,48 for palladium and 0,12 for platinum, respectively. Platinum 6,1 mg/t and palladium – 28,9 mg/t have been determined in the flotation concentrate. Earlier studies of M. Tarkian et al. (1999) show that platinum quantities in the flotation concentrate of "Elatzite" deposit are 0,23 g/t for 1996 and 0,15 g/t for 1998, and palladium quantities – 1,0 and 0,74 g/t, respectively. According to the same author, these values are among the highest as compared to other porphyry copper deposits in the world that produce both precious metals. The prices of both components are twice higher than those of gold and many times higher than those of copper. For the time being they have not been considered in the balanced reserves and in the content of the final product. Their utilization will contribute to its higher competitive power.

Selenium and tellurium are typical minor components in porphyry copper deposits. According to P.Vassilev (2001) balanced reserves have been calculated for "Elatzite" deposit containing 1463,5 tons of selenium metal in balanced and 243,2 tones selenium metal at average content 6 g/t in outbalanced reserves. Our studies prove that selenium from 20 to 410 g/t and tellurium to 0,8 g/t can be found in the chalcopyrite – pyrite – molybdenum mineral ore type. Selenium between 250 and 600 g/t and tellurium between 20 and 106 g/t can be found in the magnetite – bornite – chalcopyrite mineral ore type (Table 1). Correlation coefficients of distribution compared to copper are 0,82 for selenium and 0,54 for tellurium. The contents of selenium reach 800 g/t and those of tellurium – 380 g/t in the composition of compact bornite mineralizations. Selenium is found by in own mineral form in aumannite, bohdonowiczite, eucryte, clausthalite (Pb = 77,45%; S = 5,07%; Se = 17,48%) and for tellurium – tellurium, weissite, hessite, merenskyite (Tokmakchieva, 1999). For "Assarel" deposit, selenium contents

are from 3 to 40 g/t and those of tellurium – from 0,5 to 20 g/t. Selenium and tellurium are found in the composition of sulphide minerals as pyrite, bornite, taenite, tetrahedrite, sphalerite, molybdenite, chalcocite, covellite with trace contents to 100 g/t and 2400 g/t for chalcopyrite (Tokmakchieva, 1994). R. Petrunov et al. (1991) described goldfieldite in “Assarel” deposit. The distribution of the main ore minerals in “Elatzite” deposit (pyrite and chalcopyrite) and in “Assarel” (chalcopyrite, pyrite, chalcocite and covellite) controls the selenium and tellurium concentrations in the produced ore. These minor components are concentrated in the flotation concentrates.

Bismuth occurs in higher concentrations in the magnetite – bornite – chalcopyrite mineral ore type in “Elatzite” deposit in the limits 79 to 291 g/t. For the chalcopyrite – pyrite – molybdenum mineral type the contents are up to 1,5 g/t. About 20 g/t bismuth is contained in the concentrate. For “Assarel” deposit bismuth contents are up to 0,9 g/t (Table 1). Bismuth is related to the main sulphide minerals: in chalcopyrite – 0,0001% (“Assarel” deposit) and 0,001 % (“Elatzite” deposit); in pyrite – 0,0001 %; in tetrahedrite – from 1,34 to 2,03 %; in covellite and chalcocite – 0,0001% (Table 2). The variations of its content in the ore depends on the concentration of the sulphide ore minerals. For this reason the bismuth coefficient compared to copper is high – 0,94. There are inclusions of aikinite, wittichenite, merenskyite, bismuth, bohdanowiczite that are typical for late bornite mineralizations in chalcopyrite.

Cobalt and nickel are typical elements for the porphyry copper deposit of “Elatzite”. Their contents in the chalcopyrite – pyrite – molybdenum mineral ore type are from 21 to 90 g/t for cobalt and from 10 to 48 g/t for nickel, and in the magnetite – bornite – chalcopyrite type – from 37 to 120 g/t for cobalt and from 47 to 100 g/t for nickel (Table 1). Cobalt contents in concentrates are 94 g/t and nickel contents – 151 g/t. In the ore body the concentration coefficients of cobalt reach 50 and those of nickel – 20. Towards the outer zones in the aureoles these values decrease from 1 to 3 (Tokmakchieva, 1994). According to Strashimirov (1982) and P. Dragov (1972), the higher concentrations of cobalt and nickel are typical for porphyry copper deposits in the middle part of the Balkan Mountain. Cobalt and nickel occur in chalcopyrite and pyrite (Table 2). In separate microbeam analyses, cobalt and nickel are found in tetrahedrite, tennantite, bornite and sphalerite. In compact bornite mineralizations, in which the content of cobalt reaches 120 g/t and that of nickel – 260 g/t, inclusions of millerite, rammelsbergite, cobaltite, linnaeite can be observed (Ni = 9,53%; Fe = 0,73%; Co = 32,62%; Cu = 15,40%; S = 41,85%), carrollite, siegenite (Ni = 41,14%; Fe = 1,76%; Co = 15,13%; Cu = 0,38%; S = 41,82%) cobalt pyrite (Fe = 29,73%; Cu = 0,32%; Co = 14,90%; Ni = 0,11%; S = 53,65%) and nickel pyrite (Fe = 38,43%; Cu = 0,05%; Co = 0,09; Ni = 6,72%; S = 53,96%).

Other **rare elements** with higher contents can be also found in the mined ores: germanium – up to 0,6 g/t; mercury – from 1 to 8 g/t (in bornite mineralizations); antimony – 0,6 to 5 g/t (270 g/t in concentrates). Arsenic is in the limits of 1,3 to 3 g/t in ores and 30 g/t in concentrate. The contents of lead in the flotation

concentrate are 204 g/t and those of zinc – 128 g/t. We are not concerned with them in the present paper.

CONCLUSION

Bulgarian porphyry copper deposits are a source not only of copper and sulphur but also of a series of valuable components such as gold, silver, molybdenum, rhenium, platinum, palladium, selenium, tellurium, cobalt, nickel and bismuth.

The average contents of gold, silver, platinum and palladium in sulphides (Table 3) and in concentrates are among the highest as compared to other porphyry copper deposits in the world. Table 3 and 4 prove that fact giving results of other researchers. Unpublished data (Tarkian et al.) show that in the produced ore from “Elatzite” deposit gold is 14,2 g/t, silver – 72 g/t, platinum – 0,16 g/t and palladium – 0,55 g/t. Minor elements can be found in the main sulphide minerals due to which their contents are extremely high in the ores with concentration of sulphides. According to published data by M. Tarkian and B. Stribny (1999) they are:

for “Elatzite” deposit: Au = 27000 mg/t, Pd = 1900 mg/t; Pt = 72 mg/t; Cu = 25.9 %; Au/Pd = 14; Pd/Pt = 26,4; Silicate content (vol %) = 20

for “Medet” deposit: Au = 5600 mg/t; Pd = 160 mg/t; Pt = 8 mg/t; Cu = 14,9 %; Au/Pd = 35; Pd/Pt = 20; Silicate content (vol%) = 40

for “Tzar Assen” deposit: Au = 130 mg/t; Pd = 8 mg/t; Cu = 15.9 %; Au/Pd = 16; Silicate content (vol%) = 20

for “Prohorovo” deposit: Au = 200 mg/t; Cu = 4,3 %; Silicate content (vol%) = 25.

Table 3. Average contents of gold, silver, platinum and palladium in sulphide concentrates from Bulgarian and some foreign porphyry copper deposits.

Name	Average contents of:			
country	gold	silver	platinum	palladium
Deposit				
Bulgaria				
*Elatzite	27000 mg/t	–	72 mg/t	1900 mg/t
Elatzite	14,2 g/t	72 g/t	0,16 g/t	0,55 g/t
*Assarel	8 g/t	–	12 mg/t	160 mg/t
Assarel	2,5g/t	70 g/t	–	–
Greece				
*Scouri	7300 mg/t	–	8 mg/t	160 mg/t
Serbia				
*Midanpeck	7000 mg/t	–	24 mg/t	240 mg/t
The Phillipins				
*Santo Thomas II	40 g/t	45 g/t	1,85 mg/t	2,67 mg/t
*Biga	2350 mg/t	–	8 mg/t	56 mg/t
USA				
*Bute	310 mg/t	–	–	–
*Bigman	1350 mg/t	–	–	–
Armenia				
*Kadjaran	3400 mg/t	–	84 mg/t	24 mg/t
Kazakhstan				
*Sayak	25000 mg/t	–	–	–

Canada				
*Gibraltar	280 mg/t	–	–	–
Uzbekistan				
*Almalik	9800 mg/t	–	–	20 mg/t
Notes: * according to data of M. Tarkian and B. Stribny (1999) (–) no data				

Table 4. Average contents of gold, silver, platinum and palladium in concentrates from Bulgarian and some foreign porphyry copper deposits

Name	Average contents of:			
	gold	silver	platinum	palladium
Country				
Deposit				
Bulgaria				
*Elatzite	7600 mg/t	–	170 mg/t	760 mg/t
Elatzite	14 g/t	34 g/t	155 mg/t	740 mg/t
*Assarel	4800 mg/t	–	14 mg/t	54 mg/t
Assarel	2,5 g/t	70 g/t	10 mg/t	50 mg/t
Serbia				
*Bor	1700 mg/t	–	19 mg/t	40 mg/t
*Midanpeck	7,8 g/t	–	0,03 g/t	0,27 g/t
Malaysia				
*Mamut	18,7 g/t	–	0,57 g/t	1,7 g/t
Papua				
*Oktedi	17 g/t	–	0,02 g/t	0,62 g/t
Chile				
*Chukvikamata	470 mg/t	–	–	36 mg/t
*El Salvador	1250 mg/t	–	8 mg/t	16 mg/t
Argentina				
*Elumbrella	31000 mg/t	–	8 mg/t	35 mg/t
Iran				
*Sar cheshme	840 mg/t	–	–	24 mg/t
Indonesia				
*Gresbig	1800 mg/t	–	15 mg/t	58 mg/t
Notes: * according to data of M. Tarkian and B. Stribny (1999) (–) no data				

Similar results have been published by the present author about bornite compact mineralizations (Tokmakchieva, 1999). The data published by R. Petrunov et al. (1992) about a mineralization referred to as magnetite – bornite – chalcopyrite mineral type correspond to our results.

Flotation concentrates from "Elatzite" and "Assarel" deposits contain these valuable minor components. The results presented in this paper correspond to published data by M. Tarkian et al. (1999) as follows:

"Elatzite" deposit: Au = 7600 mg/t; Pd = 760 mg/t; Pt = 170 mg/t; Cu = 19,0 %; Au/Pd = 10; Pd/Pt = 4,5;

"Assarel" deposit: Au = 4800 mg/t; Pd = 54 mg/t; Pt = 14 mg/t; Cu = 27,9 %; Au/Pd = 88; Pd/Pt = 3,8.

The contents of minor components are higher (Table 3 and 4) as compared to the porphyry copper deposits Bor, Midanpeck (Serbia), Sar Cheshme (Iran), Sayak (Kazachstan), El Salvador (Chile), Bute (USA) and others (Tarkian and Stribny, 1999).

The present studies show that the contents of minor components should be taken into consideration in the balance of

the reserves of porphyry copper deposits, in the produced ore and in the flotation concentrates. This will allow to plan in advance the extraction technology and its value in order to increase the efficiency of mining works and to utilize the ores more completely. The studies carried out will help to undertake practical steps to extract these valuable minor components during the metallurgical processing of the produced concentrates.

REFERENCES

- Bogdanov B. 1987. Copper deposits in Bulgaria. S., Technica, 387.
- Vassilev P. 2001. Attendant industrial valuable components in Bulgarian copper deposits. *Geological and mineral resources*, № 1, 26-27.
- Dimitrov S. 1974. Distribution of elements mixtures in the mine ore minerals from "Elatzite" deposit, *Etropolsko Dresand ... minerals*, № 23, 259-273.
- Dimitrov S. and Koleva E. 1975. On the presence of platinoids in some copper deposits in Bulgaria. *Ore processes and mineral deposits*, № 3, 15-19.
- Dragov P. 1972. On the genetic significance of the concentrations of cobalt, nickel, selenium and tellurium in copper deposits of Srednogorska zona. *Proceedings fo Bulgarian Academy of Science*, v. 21, 171-177.
- Petrunov R., Dragov P. and Neikov Ch. 1991. Polyelement (As, Sn, V, Bi, Ag, Te, Ge, Se etc.) mineralizations in copper "Assarel" porphyritic deposit. *Bulgarian geographical society*, v. LII, № 1, 1-7.
- Strashimirov S. 1982. Cobalt-pyrite, nickel-pyrite and carolite of "Medet" molibdenum deposit. *Bulgarian geographical society*, v. XLIII, № 2, 117-127.
- Tokmakchieva M. 1994. Mineral content, geochemical special features and genesis of copper mineralizations in Panagiursko-Etropolski region. S., 458.
- Tokmakchieva M. 1999. Bornite mineralizations in the content of copper deposits in our country. *Geology and mineral resources*, № 8-9, 40-44.
- Bogdanov K., Kechaeov R., Filipov A. 2000. Pd and Au mineralization on in the porphyry- copper deposit Elatsite, Bulgaria, ABCD-GEODE, Bulgaria, 11-79.
- Dragov P. and Petrunov R. 1996. Elatsite porphyry copper-precious metals and PGE deposit, UNESCO-IGCP Projekt № 356, v. 1, 171-174.
- Petrunov R, Dragov P., Ignatov G., Neykov H., Iliev Ts., Vassileva N., Tsatsov V., Dyunakov S., Doncheva K. 1992. Hydrothermal PGE-mineralization in "Elatzite" porphyritic-copper deposit (the Sredna Gora metallogenic zone, Bulgaria). *Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences*, v. 454; 37-40.
- Strashimirov S., Kovachev V. 1994. Gold in copper deposits from Srednogorie zone, Bulgaria. *Proceedings of the 7 Congress, Tessaloniki, May*.
- Tarkian M. and Stribni B. 1999. Platinum-group elements in porphyritic copper deposits: a reconnaissance study. *Mineralogy and petrology*, Springer-Verlag, Austria, 56-63.

*Recommended for publication by Department
of Mineralogy and Petrography, Faculty of Geology*