

ORGANICZNE ZWIĄZKI MIEDZI W ŁUPKACH MIEDZIONOŚNYCH
OBSZARU LUBINA I POLKOWIC

UKD 547.992.2:542.957.1:546.56:553.434(438 – 35 legnickie, Lubin – 0 + Polkowice – 0)

W 1963 r. z inicjatywy i pod kierunkiem prof. dra inż. Huberta Gruszczyka podjęto po raz pierwszy w Polsce badania substancji organicznej w złożach rud miedzi strefy przedsudeckiej i jej związku z mineralizacją miedziową. Wyboru tematu dokonano ze względu na znaczenie substancji organicznej oraz jej roli w mineralizacji miedziowej dla prawidłowego pod względem technologicznym wykorzystania rud, ich wzbogacania, a także właściwej oceny stosunków genetycznych. Zamierzono ustalić czy substancja organiczna ma charakter allochtoniczno-humusowy, czy jest substancją powstałą w wyniku bituminizacji, czy wreszcie reprezentuje inne rodzaje bituminów. Podjęte badania miały na celu rozwiązanie określonych problemów naukowych, a także konkretnych zagadnień praktycznych, interesujących gospodarkę narodową. Realizację badań rozpoczęto w określonym etapie udostępnienia złóż rud miedzi strefy przedsudeckiej.

Specyficzny i wyjątkowy charakter badanej substancji wykluczał możliwość użycia klasycznych metod petrograficznych dla rozwiązania zagadnienia, zmuszając do zastosowania specjalnych metod, jak destylacja termiczna, analiza elementarna, ekstrakcja chloroformowa, chromatograficzny rozdział ekstraktów chloroformowych, oznaczenie współczynników refrakcji ekstraktów, analizę spektrograficzną i inne.

Próbki do badań na zawartość substancji organicznej pochodziły z rdzeni wiertniczych oraz ze zgłębionych

szybów, dostępnych w chwili podjęcia badań. Wytyczną dla wyboru próbek były wysokie zawartości miedzi i węgla organicznego w łupkach miedzionośnych, określone w analizach chemicznych. Podstawę zaś dla tego rodzaju doboru stanowiła stwierdzona korelacja między zawartością miedzi i węgla organicznego w cechsztyńskich łupkach miedzionośnych (1, 2).

Przyjmując powyższe kryteria przebadano na zawartość substancji organicznej 22 próbki, w tym 16 próbek łupków miedzionośnych, 3 próbki rudy węglanowej, 1 próbkę rudy piaskowcowej, 1 próbkę rudy uśrednionej oraz 1 próbkę koncentratu rudy z laboratoryjnych badań przerobczych. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w kolejnych publikacjach, a wynikające z nich wnioski były następujące:

1. Próbki rudy łupkowej charakteryzują się podwyższeniem procentowej zawartości Cu, C org., Fe, Cr, Ni, V, Mo, Sn, Ga i Ag w stosunku do stwierdzonych zawartości tych pierwiastków w próbkach rud – węglanowej i piaskowcowej. Wyniki te potwierdzają obserwacje badaczy, że główna ilość węgla organicznego i pierwiastków metalicznych związaną jest z utworami łupkowymi.

2. Substancja organiczna łupków miedzionośnych badanego obszaru zawiera pirobituminy w ilości 0,0 + 3,4% oraz bituminy rozpuszczalne w chloroformie w ilościach 0,07 + 1,8%. Średnia zawartość oleju łupkowego w próbkach rudy łupkowej wynosi 1,31%. Zawartość bituminów

SKŁAD CHEMICZNY PRÓBEK RUD MIEDZI OBSZARU LUBINA I POLKOWIC

Tabela I

Składniki chemiczne w % wag. i równoważ- nikach mol* × 10 ⁴	Lp.													
	1		2		3		4		5		6		7	
	Symbol próbki													
	S-63		S-85		S-86		S-177		S-182		S-185		S-194	
Cu/CuS	1,31	205	13,40	2108	35,67	5611	7,07	1112	3,97	625	6,27	986	11,00	1730
CuO	0,01	1	0,67	84	1,35	170	0,50	63	0,47	69	0,50	63	1,83	230
FeS ₂	1,35		0,54		0,36		0,77		0,35		0,63		1,08	
S _s	1,46	455	3,64	1135	8,55	2698	2,24	699	1,18	368	1,90	593	3,31	1032
Spir.	0,71	222	0,28	87	0,19	59	0,41	128	0,18	56	0,33	103	0,56	175
Scu (S _s - Spir)		233		1048		2639		571		312		490		857
CaO	14,95	2666	10,65	1899	11,71	2088	14,20	2532	13,83	2466	20,57	3668	7,60	1355
MgO	8,32	2064	5,20	1290	0,56	139	7,82	1940	7,69	1905	4,61	1143	3,90	967
Suma:		4730		3189		2227		4472		4371		4811		2322
CO ₂	20,03	4552	14,05	3193	9,46	2150	18,64	4236	18,70	4250	21,00	4793	10,02	2277
SO ₃	1,42	177	0,90	112	0,62	77	1,89	236	0,97	121	0,14	18	0,35	44
Suma:		4729		3305		2227		4472		4371		4811		2321
Cu/Scu	0,90		2,01		2,10		1,93		2,00		2,01		2,02	

* wg tablic Philipsborna

c.d. tabeli I

Składniki chemiczne w % wag. i równoważ- nikach mol* × 10 ⁴	Lp.													
	16		17		18		19		20		21		22	
	Symbol próbki													
	L-III piaskowiec		L-III łupek		L-III ruda węglowa		L-III koncentrat		L-III 1K		L-III 2K		L-III 3K	
Cu/CuS	1,12	176	3,06	481	0,54	85	10,02	1576	3,40	549	3,24	510	4,14	651
CuO	0,37	47	0,50	63	0,21	26	1,75	220	0,25	31	0,27	34	0,27	34
FeS ₂	0,46		1,53		1,50		4,14		1,50		1,72		1,61	
S _s	0,70	218	1,60	499	0,94	293	5,73	1787	1,90	592	1,73	540	2,20	686
Spir.	0,24	75	0,81	253	0,79	246	2,19	905	0,84	262	0,91	284	0,85	265
Scu (S _s - Spir)		163		246		47		882		331		256		421
CaO	5,73	1022	15,03	2728	19,11	3408	11,04	1969	15,00	2675	14,52	2589	14,08	2511
MgO	0,82	203	9,56	2371	11,11	2756	5,71	1416	9,62	2386	9,69	2403	8,93	2215
Suma:		1225		5099		6164		3385		5061		4992		4726
CO ₂	5,21	1184	22,12	5027	26,32	5982	14,51	3298	21,00	4779	21,22	4823	19,37	4402
SO ₃	0,30	38	0,25	31	0,67	84	0,76	95	0,14	18	0,17	21	0,17	21
Suma:		1222		5058		6066		3393		4791		4843		4423
Cu/Scu	1,1		1,95		1,80		1,80		1,65		2,00		1,54	

rozpuszczalnych w chloroformie z reguły jest niższa od 1%. Średnia zawartość tego składnika dla próbek łupków miedzionośnych wynosi 0,45%.

3. W badanej substancji organicznej stwierdzono w analizie elementarnej obecność węgla, wodoru, siarki i azotu. Zawartości tych składników w poszczególnych próbkach wahały się w granicach: C org. - 0,00 ± 11,88%, H₂ - 0,18 ± 2,02%, S org. 0,001 ± 0,10%, N₂ - 0,017 ± 0,61%.

Wyliczony stosunek C/H odpowiada w większości przypadków obliczonym dla olejów łupkowych uzyskanych z łupków bitumicznych przywęglowych.

4. Chromatograficzny rozdział ekstraktów chloroformowych i oznaczenie współczynników refrakcji węglowodorów wyeluuowanych dioxanem wskazują na obecność w badanych próbkach substancji organicznej obniżającej współczynnik załamania n_D²⁰ dioxanu.

5. W procesie pirolizy następuje rozkład węglowodorów z wydzieleniem produktów analogicznych do otrzymanych w tych warunkach podczas destylacji ropy naftowej, benzyny, nafty, olejów wrzących powyżej 300°C, parafiny, asfaltu, żywicy, składników kwaśnych i zasadowych. Uzyskana wydajność tych składników jest zbliżona do wydajności produktów pirolizy łupków bitumicznych oraz utworów sapolowych.

6. Spektrograficzne stwierdzenie obecności w ekstrakcie chloroformowym szeregu pierwiastków, tj.: Cu, Ag, Zn, Co, Ni, Fe, Al, Ca, Mg, Si, V w ilości 0,0008 ± 0,8% dla poszczególnych elementów nasuwa przypuszczenie, że metale te mogą tworzyć połączenia z substancją organiczną, na co wskazują podwyższone zawartości pierwiastków towarzyszących wyższym koncentracjom węgla organicznego.

7. Oznaczony dodatni (+15,3) wskaźnik lepkości olejów wrzących powyżej 300°C informuje o mieszanym składzie sapolowo-humusowym substancji organicznej.

8. Potwierdzono wzrost zawartości bituminów i wodoru ze wzrostem koncentracji węgla organicznego i miedzi w badanych próbkach.

W nawiązaniu do wniosku 6 poddano badane próbki rud miedzi z obszaru Lubina i Polkowic szczegółowej analizie składu chemicznego oraz stosunków ilościowych poszczególnych składników. Spowodowało to postawienie tezy o obecności nadmiaru miedzi w stosunku do siarki i jej ewentualnym wiązaniu w związkach organicznych.

W tabeli I, ilustrującej skład chemiczny próbek rud miedzi z obszaru Lubina i Polkowic, zestawiono wyniki procentowych zawartości składników chemicznych, niezbędnych dla obliczeń nadwyżki miedzi w stosunku do siarki. Założono, że siarka siarczkowa (S_s) po odjęciu

Lp.													
8		9		10		12		13		14		15	
Symbol próbki													
S-196		S-197		S-201		S-267		S-284 (węgl.)		S-284 (tup.)		L-III ruda miedzi	
1,67	263	6,58	1035	11,10	1760	8,67	1364	0,98	154	10,95	1723	1,95	307
0,18	23	0,65	82	0,30	38	0,39	49	0,14	18	0,71	89	0,44	55
0,60		0,24		0,92		1,61		0,21		1,84		1,01	
0,73	228	1,76	549	3,28	1023	3,04	948	0,51	159	3,70	1154	1,11	346
0,32	100	0,13	41	0,40	153	0,85	265	0,11	34	0,97	303	0,53	165
	128		508		870		683		125		851		181
23,03	4108	15,68	2796	11,71	2088	15,21	2712	29,20	6207	5,56	991	10,90	1944
12,96	3212	7,93	1967	4,76	1181	5,15	1277	15,30	3795	1,60	397	4,90	1215
	7320		4763		3269		3989		9002		1388		3159
30,05	6830	20,32	4618	12,18	2768	17,40	3955	37,88	8609	5,25	1193	13,80	3136
3,95	493	1,15	144	4,01	501	0,28	35	1,33	166	1,86	232	0,32	40
	7323		4762		3269		3990		8775		1425		3176
2,05		2,04		2,02		2,00		1,23		2,02		1,70	

siarki pirytowej (S_{pir}) stanowi siarkę związaną z miedzią (S_{cu}). Dla uproszczenia obliczeń pominięto siarkę związaną z pierwiastkami występującymi w próbkach w ilościach śladowych. Nie mają one bowiem znaczenia dla końcowych efektów obliczeń. Ewentualne związanie miedzi w węglanach i siarczanach wykluczono stwierdzając, że ich aniony występują w badanych próbkach w ilości niezbędnej dla związania tlenków wapnia i magnezu. Przyjęte założenia przedstawiono w tabeli I.

Wyliczono stosunek zawartości miedzi do zawartości siarki związanej z miedzią. W 11 próbkach na 22 przebadanych stosunek ten wynosi od 2,0 do 2,1; w 5 – od 1,7 do 1,9. Otrzymane wyniki mogą więc sugerować, że w większości badanych próbek miedź jest związana wyłącznie w chalkozynie. Na podstawie badań makroskopowych (tabela II) oraz mikroskopowych stwierdzono jednak, że w próbkach rud miedzi z obszaru Lubina i Polkowic miedź jest związana nie tylko w chalkozynie, – lecz również w bornicie i chalkopirycie, które to minerały przeważają w niektórych obszarach (np. w okolicach Lubina). Stosunek miedzi do siarki w jej trzech głównych minerałach, występujących na omawianym obszarze, przedstawia się następująco:

w chalkozynie $Cu_2S-2:1$

w bornicie $Cu_3FeS_4-1,25:1$

w chalkopirycie $CuFeS_2-0,5:1$

Tylko w chalkozynie na 1 atom siarki przypada 2 atomy miedzi, natomiast w bornicie i chalkopirycie stosunek ten wynosi 1,25 lub 0,5. W dwóch ostatnich minerałach związanie miedzi jest dwukrotnie i czterokrotnie mniejsze niż w chalkozynie.

Wyliczone wartości stosunku Cu/S_{cu} są wyższe dla próbek pochodzących z obszaru Sieroszowic i Polkowic, natomiast niższa dla obszaru Lubina. Jest to zgodne z obserwacjami mikroskopowymi w świetle odbitym stwierdzającymi, że rudy z obszaru Sieroszowic i Polkowic są zasobniejsze w chalkozyn a rudy z obszaru Lubina – w bornit i chalkopiryt. Wysoka wartość stosunku Cu/S_{cu} , np. równa 2,0 wskazuje na udział w okruszcowaniu tylko chalkozynu. Niższe wartości tego stosunku dowodzą istnienia w badanych próbkach domieszki bornitu i chalkopiryty, zaś wyższe od 2,0 sugerują, że pewna część miedzi jest związana w rudzie w inny sposób niż w fazach siarczkowych. Gdyby ruda w badanych próbkach składała się wyłącznie z bornitu, wówczas stosunek Cu/S_{cu} wynosiłby 1,25, w przypadku chalkopiryty zaś – 0,5. Domieszka tych minerałów wpływa obniżająco na wartość stosunku

Cu/S_{cu} . Przy stałej wartości stosunku Cu/S_{cu} , np. równej 2,0, stwierdzenie udziału bornitu czy chalkopiryty stwarza podstawy do przypuszczenia, że część miedzi nie może być związana w fazach siarczkowych.

Ilustracja tego problemu na danych próbkach nr 7 z otworu S-194 przedstawia się następująco: przy założeniu czysto chalkozynowego charakteru rudy S_{cu} wiąże całą miedź z wyjątkiem 0,14%, co wynika z tabeli I. Jeżeli w rudzie będzie np. 10% siarki związanej w bornicie, wówczas nadwyżka miedzi okaże się jeszcze większa:

$$S_{Cu_2S} 2,47 \quad 771 \quad 2,0 \quad 1542 \quad 9,80\% \quad Cu$$

$$10\% S_{Cu_3FeS_4} \frac{0,28}{2,47} \frac{86}{8,57} - 1,25 \quad 107 \quad 0,68\% \quad Cu$$

Miedź związana z siarką w chalkozynie i bornicie wynosi $(9,80+0,68)\% Cu = 10,48\% Cu$. W próbce tej stwierdzono analitycznie 11,00% Cu/CuS , zatem nadwyżka miedzi nie związanej w fazach siarczkowych wynosi w tym przypadku 0,52% Cu . Wyższy udział bornitu a jeszcze w większym stopniu udział chalkopiryty powoduje większy deficyt siarki względem miedzi i wynikającą stąd konieczność związania jej w innych związkach.

Oznaczony w analizie pełnej próbek rud miedzi jej tlenek zawiera dodatkową nadwyżkę tego pierwiastka. Jest to ta część miedzi, która (po urobieniu w kopalni) wiąże się z tlenem i wpływa ujemnie na wydajność w procesie flotacji. Może być w stanie rodzimym lub związana, np. w związkach organicznych. W tym przypadku powiększy nadwyżkę miedzi, którą stanowić będzie suma miedzi będącej nadwyżką w stosunku do S_2 oraz miedzi oznaczonej jako CuO . W świetle powyższych stwierdzeń nadwyżka miedzi wydaje się bezsporna.

Stwierdzony w pracy (3, 4) wzrost zawartości węgla organicznego wraz ze wzrostem zawartości miedzi w badanych próbkach rud miedzi oraz nadwyżka miedzi w stosunku do siarki sugerują związanie tej miedzi w związkach organicznych. Oznaczony w pracy dodatni (+15) wskaźnik lepkości dla olejów wrzących powyżej 300°C (4, 6), charakterystyczny dla substancji organicznej o mieszanym składzie spropelowo-humusowym, wskazuje na obecność w badanych próbkach rud miedzi związków humusowych. Mogą to być kwasy humusowe wiążące miedź w postaci ich soli (huminów miedzi). Związki te, jako nierozpuszczalne

Lp.	Otwór	Rodzaj rudy	Głębokość badanego interwału w m	Opis próbek
1	S-63	łupkowa	460,4–460,99	Łupek marglisty, bitumiczny, czarny, średnio zwięzły. Różnokierunkowe spękania wypełnione kalcytem. Słabo widoczne okruszczowanie chalkozynem.
2	S-85	„	858,11–858,69	Łupek marglisto-dolomityczny, bitumiczny, popielatoczarny, średnio zwięzły. Całość laminowana gipsem. Okruszczowanie chalkozynem.
3	S-86	„	940,01–940,24	Łupek dolomityczny, bitumiczny, czarny. Okruszczowany chalkozynem.
4	S-177	„	502,51–503,06	Łupek dolomityczny, bitumiczny, czarny, kruchy. Okruszczowany chalkozynem, w spągu chalkopirytem i bornitem.
5	S-182	„	615,49–616,08	Łupek dolomityczny, bitumiczny, czarny. Wyraźne okruszczowanie chalkozynem w formie punkcików i soczewek.
6	S-184	„	787,66–787,88	Łupek dolomityczny, bitumiczny, ciemnoszary. Dobrze okruszczowany chalkozynem w formie żyłek lub soczewek.
7	S-194	„	918,64–918,88	Łupek dolomityczny, bitumiczny, czarny. Dobrze okruszczowany chalkozynem w formie żył i soczewek.
8	S-196	węglanowa	924,80–927,11	Dolomit kryptokrystaliczny z poziomymi płaszczyznami pęknięć, poprzecinany żyłkami gipsu.
9	S-197	łupkowa	772,52–773,31	Łupek dolomityczno-marglisty, bitumiczny, czarny, bogato okruszczowany chalkozynem.
10	S-201	„	867,06–867,58	Łupek dolomityczno-ilasty, bitumiczny, ciemnoszary, wyraźnie okruszczowany chalkopirytem, rzadziej chalkozynem.
11	S-243	„	806,42–806,66	Łupek dolomityczny, bitumiczny, czarny, dobrze okruszczowany chalkozynem i chalkopirytem.
12	S-257	„	584,14–584,52	Łupek dolomityczny, bitumiczny, bogato okruszczowany chalkozynem w postaci pyłku i soczewek.
13	S-284	węglanowa	887,79–888,51	Wapień dolomityczny ze smugami itu i skupieniami kalcytu, okruszczowany nierównomiernie kowelinem.
14	S-284	łupkowa	888,51–888,90	Łupek dolomityczny, bitumiczny, czarny, bogato okruszczowany chalkozynem w formie soczewek.
15	L-III	ruda miedzi uśredniona	610,50–612,36	
16	L-III	piaskowcowa	612,36	Piaskowiec drobnoziarnisty, jasnoszary, zbity, o lepisczu wapienno-ilastym, okruszczowany siarczkami miedzi w postaci drobnych, ciemnych skupień.
17	L-III	łupkowa	611,40	Łupek dolomityczny, ilasty, bitumiczny, czarny, twardy, zbity, o podzielności płytowej, silnie okruszczowany chalkozynem, bornitem i chalkopirytem.
18	L-III	węglanowa	610,50	Dolomit wapnisty, ciemnoszary, okruszczowany siarczkami miedzi w postaci cienkich żyłek i nalotów.
19	L-III 1K	łupkowa	611,40	Łupek dolomityczny, ilasty, bitumiczny, czarny, twardy, zbity, o podzielności płytowej, silnie okruszczowany chalkozynem, bornitem i chalkopirytem.
20	L-III 2K	„		
21	L-III 3K	„		

w chloroformie (pirobituminy), nie zostały wyekstrahowane w przeciwieństwie do bituminów, które wyluowane z ekstraktu chloroformowego dioksanem, poddano chromatograficznemu rozdzielaniu i określeniu grup węglowodorów za pomocą współczynnika załamania światła (4, 5, 6). Spektrograficzne oznaczenie w chromatogramach nieorganicznych mikroelementów doprowadziło do stwierdzenia obecności miedzi do zawartości 0,03%. Tę miedź wiąże się w połączeniach organometalicznych.

W podsumowaniu przeprowadzonych badań oraz z otrzymanych wyników nasuwa się wniosek, że w badanych próbkach rud miedzi z obszaru Lubina i Polkowic pewna część miedzi jest związana w związkach humusowych i organometalicznych.

LITERATURA

- Harańczyk C. — Correlation between organic carbon, copper and silver content in Zechstein copper-bearing shales from the Lubin — Sieroszowice region (Lower Silesia). Bull. Acad. Pol. Sc., Sér. Sc. geol., géogr., 1961 vol. 9 nr 4.
- Harańczyk C. — Wysycenie siarki siarczkowej (S²) miedzią w kruszczach osadowych. Rudy i Met. Niezł. 1966 nr 4.
- Szczepkowska-Mamczarczyk I. — Organic substance in Zechstein cupriferous rocks of Lower Silesia (Poland). Bull. Acad. Pol. Sc., Sér. Sc. geol., géogr., 1969 vol. 17 nr 2.

4. Szczepkowska - Mamczarczyk I. — Matière organique dans les roches cuprifères de Basse Silesie, XV Colloquium spectroscopicum internationale, Madrid 1969.
5. Szczepkowska - Mamczarczyk I. — Le méthode spectrale de la détermination des rares éléments dans la chromatographie des bitumineux XV colloquium spectroscopicum internationale, Madrid 1969.
6. Szczepkowska - Mamczarczyk I. — Substancja organiczna w łupkach miedzionośnych cechsztynu strefy przedsudeckiej. Kwart. Geol. 1971 nr 1.

SUMMARY

The studies on organic matter in copper ore deposits in the Fore-Sudetic Monocline and its relations to copper mineralization showed that elements such as Cu, Ag, Zn, Co, Ni, Fe, Al, Ca, Mg, Si and V occur in amounts from 0.0008 to 0.8% in extracts of chloroform hydrocarbons obtained from copper ore samples. This suggested that these metals and organic matter may here form some chemical compounds. Such possibility was also suggested by increased content of these elements in samples enriched in organic coal. In order to test the hypothesis, chemical composition of copper ore samples and quantitative ratios of individual components were carefully established. Excess of copper in relation to sulfur was evaluated (Table 1). It was assumed here that sulfide sulfur (S_s) after subtracting pyrite sulfur (S_{pir}) should represent sulfur bound with copper (S_{cu}). The possibility of presence of copper in carbonate and sulfate compounds was rejected as the relevant anions are here present in amounts indispensable for binding calcium and magnesium oxides. Macro- (Table 2) and microscopic studies of the samples showed that copper in bound in chalcocite, bornite and chalcopyrite which corresponds to the copper-to-sulfur ratios 2:1, 1.25:1 and 0.5:1. The obtained values of the ratios for individual samples, especially those over 2.0, suggest that a part of copper is bound in the ore in other ways than in the sulfid phases.

The established positive (± 15) index of viscosity for oils boiling at temperature over 300°C (4, 6) is typical of organic matter with mixed sapropel-humus composition. This suggests the possibility of occurrence of humus compounds, e.g. humus acids which bind copper in the form of their salts — copper humins — in the ore.

Bitumens obtained from chloroform extracts with the use of dioxane, were chromatographically separated

and, subsequently, hydrocarbon groups were identified (4, 5, 6) and spectrographic analysis of inorganic elements made. The bitumens were found to yield up to 0.03% of copper, present in organometallic compounds.

РЕЗЮМЕ

В ходе исследований органического вещества месторождений медных руд предсудетской зоны и его связи с медным оруденением, в хлороформовых экстрактах углеводородов полученных из образцов меди, было определено наличие ряда элементов, таких как: Cu, Ag, Zn, Co, Ni, Fe, Al, Ca, Mg, Si, V в количестве 0,0008—0,8%. Это может указывать на образование этими металлами химических соединений с органическим веществом, о чём свидетельствует также повышенное содержание элементов сопутствующих высшим содержаниям органического угля. Для проверки этого тезиса точно определено химический состав исследованных образцов медных руд, а также количественные отношения отдельных компонентов. Вычислено избыток меди по отношению к сере (таб. 1). Принято, что сульфидная сера (S_s) после отнятия пиритовой серы (S_{pir}) составляет собой серу связанную с медью (S_{cu}). Исключена возможность связывания меди в карбонатах и сульфатах, так как количество их анионов необходимо для связывания окисей кальция и магния. Макроскопическими (таб. 2) и микроскопическими исследованиями выказано, что в исследованных образцах медь связана в халькозине, борните и халькопирите, что соответствует отношениям меди к сере как: 2:1; 1,25:1; 0,5:1. Вычисленные величины отношения Cu/S_{cu} для отдельных образцов, особенно высшие чем 2,0 указывают на то, что часть меди связана в руде другим образом, чем в сульфидных фазах.

Определённый положительный (± 15) показатель вязкости для масел кипящих в температуре свыше 300°C (4,6) характеристических для органического вещества имеющего смешанный состав (сапропель-гумус) и указывает на возможность нахождения в образцах медных руд гумусовых соединений нпр. гумусовых кислот связывающих медь в форме их солей — гуминов меди.

Битумы полученные из хлороформового экстракта, хроматографически разделенные и подвергнуты определению групп углеводородов (4, 5, 6) а также спектрографическому анализу неорганических микроэлементов содержали до 0,03% меди связанной в органометаллических соединениях.