
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

AMLETO FLAMINI, GIORGIO ORAZIANI, ODINO GRUBESSI

**Il comportamento dei solfuri di rame in soluzioni
acquose**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 55 (1973), n.6, p. 736–746.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_55_6_736_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Mineralogia. — *Il comportamento dei solfuri di rame in soluzioni acquose.* Nota di AMLETO FLAMINI, GIORGIO GRAZIANI e ODINO GRUBESSI, presentata (*) dal Corrisp. C. LAURO.

SUMMARY. — The Authors have examined the transformations of natural and synthetic copper sulphides, that they have treated with chloridric solutions (different pH) and with distilled water heated at various temperatures.

These solutions produce some changes of the chemical composition and some modifications of the structure.

INTRODUZIONE

In natura il trasporto dei metalli in importanti quantità è notoriamente limitato ai fluidi acquosi che solubilizzano i minerali metallici in modo notevole. Studi sul meccanismo del loro trasporto dimostrano l'importanza che riveste il problema sia dal punto di vista giacimentologico che economico.

Tra le concentrazioni metalliche utili sono stati presi in esame quelle a solfuri: Lindgren, infatti, già nel 1933, pose in risalto il problema della loro solubilità.

Successivamente Verhoogen (1938) calcolò la solubilità di alcuni solfuri in soluzioni acquose a pH 7, mentre Czamanske (1959), basandosi sul lavoro di Verhoogen, ma usando valori calcolati per il rame da Garrel (1944), estese il campo di ricerca, dando un'interpretazione del fenomeno sotto il profilo termodinamico. Egli prese in esame la reazione $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--}$, importante per calcolare la solubilità dei solfuri e la concentrazione degli ioni S^{--} , operò a temperature tra 25° e 600°C a pH 3-7-11 e confermò che la sola solubilità è insufficiente a giustificare il trasporto dei metalli. Le conclusioni cui pervenne consentirono pertanto di formulare solo delle generalizzazioni sulla solubilità dei solfuri.

Barton *et al.* (1967) affermarono peraltro che, se la termodinamica può costituire un mezzo efficace per giungere alla spiegazione degli aspetti qualitativi dei diagrammi di fase non lo è altrettanto per gli aspetti quantitativi.

Dagli studi di Czamanske, in ogni caso, si può dedurre che, ad una data temperatura, soluzioni più acide solubilizzano più ioni metallici che non le soluzioni basiche. Nelle regioni alcaline, inoltre, la percentuale di ioni metallici in soluzione è maggiormente influenzata da variazioni di pH che non da aumenti di temperatura.

Da quanto sopra esposto, risulta evidente che le maggiori attenzioni sono state rivolte particolarmente allo studio delle caratteristiche delle soluzioni quale mezzo trasportatore.

(*) Nella seduta del 15 dicembre 1973.

Nel quadro di una più approfondita conoscenza dei solfuri in genere e di quelli di rame in particolare, si è ritenuto opportuno esaminare le modificazioni che i solfuri di rame subiscono per azione di soluzioni acquose, al fine di stabilire quanto alcuni fattori influiscano sulla formazione e sulla stabilità delle diverse fasi del sistema $\text{CuS}-\text{Cu}_2\text{S}$.

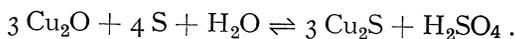
È stato preso in esame il comportamento di calcociti e djurleiti, naturali e sintetiche, e di $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ II sintetico, in soluzioni cloridriche a pH 3,0-1,0-0,5 ed in acqua distillata, pH 5,5, a temperature differenti.

Si è constatato che tali ambientazioni producono modificazioni sulla composizione chimica e sulle proprietà fisiche delle fasi dei solfuri di rame presi in esame. I controlli delle fasi sono stati eseguiti mediante diffrazione a raggi X ed analisi chimiche.

MATERIALE IMPIEGATO NELLE ESPERIENZE

Il materiale sintetico utilizzato è costituito da calcocite (Cu_2S rombica), da djurleite ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ III) e dalla « fase tetragonale » metastabile a temperatura ambiente ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ II).

La *calcocite* è stata ottenuta per reazione di Cu_2O con S in ambiente idrotermale secondo lo schema



Si è operato in fiale « Carius », di vetro pyrex da 22 cc., riempite al 60 % con H_2O distillata, saldate e mantenute ad una temperatura di 350°C per tempi variabili da 6 h a 24 h in autoclavi ruotanti (12 giri/min¹) (1).

Alla calcocite così ottenuta è associata però una piccola quantità di djurleite ($\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ III) che è stata eliminata trattando la miscela in H_2O distillata ed in autoclave a 350°C per 3 h. Il controllo della soluzione acquosa ha permesso di constatare che si ha una parziale dissoluzione dei solfuri di rame ed uno spostamento del pH verso valori acidi (pH = 3,8-4,0).

La *djurleite* ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ III) è stata sintetizzata per reazione di Cu_2O e S in rapporto 3 : 4, in presenza di 0,5 FeSO_4 , a 350°C per 3 h. Esaminata alla microsonda elettronica la sostanza risulta contenere lo 0,1% in ferro.

La « fase tetragonale » ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ II) è stata sintetizzata con un procedimento già vantaggiosamente sperimentato da due di noi in precedenti studi sui solfuri di rame sintetici (Flamini A. e Grubessi O., 1970). Con la medesima apparecchiatura usata per la sintesi della calcocite si è fatto reagire in acqua distillata S con CuCl nel rapporto 3 : 7 a 300°C per 3 h.

La purezza della calcocite, della djurleite e della fase tetragonale è stata controllata oltre che mediante analisi diffrattometriche e chimiche anche

(1) Secondo Kennedy (1950) la pressione sviluppata da H_2O pura, in autoclavi riempite al 60% ed a 350°C, è di 200 atm.

al SEM. Lo studio ha permesso di evidenziare che sia la calcocite che la djurleite sono costituite da granuli globulari con dimensioni comprese tra 2 e 5 μ , mentre la « fase tetragonale » si presenta in cristalli regolari sempre delle stesse dimensioni. I campioni naturali utilizzati per le esperienze sono stati messi a disposizione dal Museo di Mineralogia dell'Università di Roma.

La calcocite, campione n. 22903/61, proviene dai giacimenti di Calabona (Sardegna-Italia) e contiene lo 0,18% di Fe.

La djurleite, campione n. 72475/78, proviene dai giacimenti di Tsumeb (Congo). Alla microsonda mostra tracce di Co, Ni ed un contenuto in Fe pari a 0,11 %.

RISULTATI SPERIMENTALI

Le esperienze con la calcocite sintetica, ottenuta come sopra riportato, sono state realizzate trattando la sostanza in soluzione cloridrica a pH 3,0-1,0-0,5 ed in H₂O distillata a 42°, 65° e 100° C.

La calcocite di Calabona, la djurleite di Tsumeb e la fase tetragonale sintetica sono state invece trattate solo in soluzione cloridrica a pH 0,5 ed in H₂O distillata a 100° C, in quanto si è constatato che le trasformazioni ottenute in queste condizioni, sono le più significative ai fini di un confronto del comportamento delle varie fasi sottoposte ad analoghi parametri ambientali.

Trasformazioni a pH diversi del CuS ottenuto per sintesi.

a) Trattando la calcocite sintetica in ambiente acido, a pH 3, si nota, dopo qualche minuto (5'), una trasformazione in djurleite (Cu_{1,97}S III). Aumentando gradualmente i tempi si ottiene, dopo 40', digenite III (Cu_{1,79}S) pura. È questa la nuova fase di cui abbiamo ottenuto altri campioni trattando, con soluzioni acide, calcociti e djurleiti naturali e sintetiche in polvere.

In precedenza una fase molto simile era stata segnalata da Cavallotti *et al.* (1969) che la ottennero per trattamento anodico di calcociti in soluzioni acquose. Tale fase, nei cui diffrattogrammi si riscontrano un minor numero di effetti che non in quelli ottenuti per il nostro prodotto di sintesi, avrebbe la composizione Cu₇S₄ ed un reticolo tetragonale. Cook *et al.* (1970) per scambio cationico di cristalli singoli di CdS in soluzioni di CuCl hanno ottenuto una fase cristallograficamente simile alla digenite III a cui hanno attribuito però una composizione C_xS, con x variabile tra 1,80 e 1,96; pertanto nel diagramma di stato Cu-S questa fase assumerebbe una posizione intermedia tra le digeniti e le djurleiti. Solo recentemente Clark (1972) ha reperito in natura, a Roncagua (Cile), un campione riferibile cristallograficamente alla digenite III, in stretta associazione con djurleite, ed a cui assegna una composizione Cu_{1,83}S.

È da osservare, peraltro, che nelle sostanze con composizioni superiori a Cu_{1,80}S sono ancora presenti effetti della djurleite che scompaiono quando la digenite III ha una composizione pari a Cu_{1,788}S. I diffrattogrammi che le corrispondono sono indicizzabili in perfetto accordo con un reticolo esagonale. La digenite III si trasforma in digenite II per riscaldamento in aria a 50°

per 24 h o ad 80° per 1 h. Proseguendo il trattamento ad 80° C per altre due ore non si notano sostanziali differenze nel diffrattogramma, se si accetta un progressivo, ma contenuto, aumento d'intensità degli effetti di diffrazione della digenite II durante la prima ora.

Dai dati suesposti si deduce che la nuova fase può essere considerata uno dei polimorfi della digenite per la quale abbiamo proposto il nome di digenite III (Flamini A., Graziani G. e Grubessi O., 1973).

b) Trattando la calcocite sintetica in ambiente acido a pH 1, dopo 5' si ha la trasformazione in djurleite, ma si passa molto più rapidamente (10') che non a pH 3, alla digenite III. Proseguendo il trattamento, dopo 1 h e 30', cominciano a comparire gli effetti dell'anilite ($\text{Cu}_{1,74}\text{S}$).

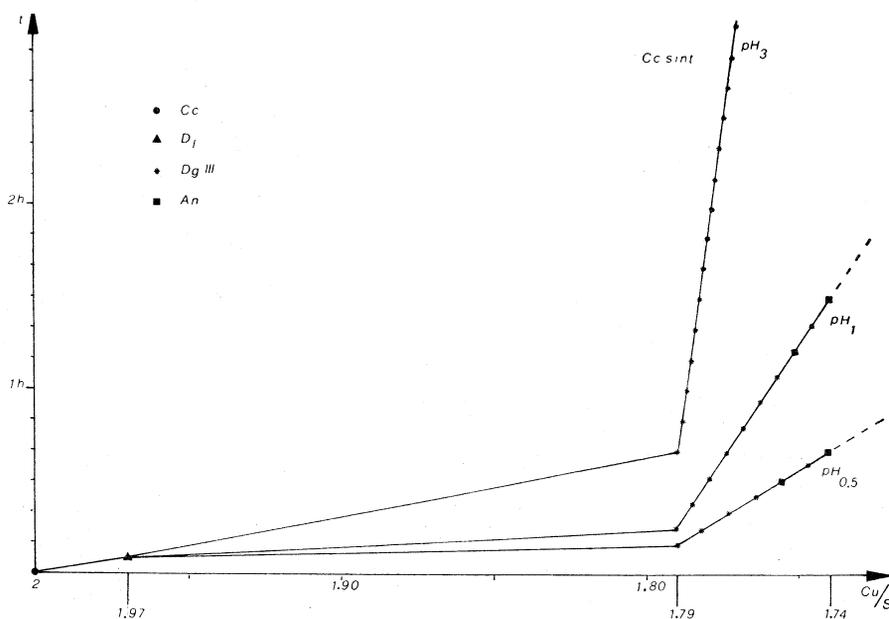


Fig. 1.

Come hanno potuto constatare Morimoto e coll. (1969), l'anilite dà spettri di diffrazione diversi a seconda dei trattamenti subiti pertanto, in questa sede, si fa riferimento per la sua identificazione ai caratteri riconosciuti dai suddetti Autori. Nel diffrattogramma dell'anilite da noi ottenuta, l'intensità del riflesso (2.2.4), corrispondente ad un $d = 1,965 \text{ \AA}$, è molto più bassa di quanto non rilevi Morimoto. Tale riflesso, d'altra parte, coincide con quello (0.0.10) con intensità 100 della digenite II, in cui sembra che l'anilite si trasformi per macinazione.

c) L'adozione di una soluzione a pH 0,5 comporta tempi di trasformazione ancora più ridotti. Dopo appena 9' infatti la sostanza di partenza si è completamente trasformata in djurleite ($\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ III) e quindi in digenite III ($\text{Cu}_{1,79}\text{S}$). Se il trattamento è prolungato per 40' si nota la comparsa dell'ani-

lite. Prolungando le esperienze per oltre 2 h si ha un progressivo allargamento degli effetti di diffrazione dell'anilite che presuppongono un incipiente disordine nel reticolo cristallino.

Questi risultati delle esperienze a pH diversi sono schematizzati in fig. 1.

Trasformazioni in H₂O a temperature diverse del Cu₂S ottenuto per sintesi.

a) La calcocite sintetica, in H₂O a 42° C, si trasforma in djurleite (Cu_{1,97}S III) dopo 2 h. Dopo complessive 5 h si ha una miscela di djurleite e di digenite III. Trattando la sostanza ancora per 1 h, si ottiene la digenite III mista a piccole quantità di digenite II.

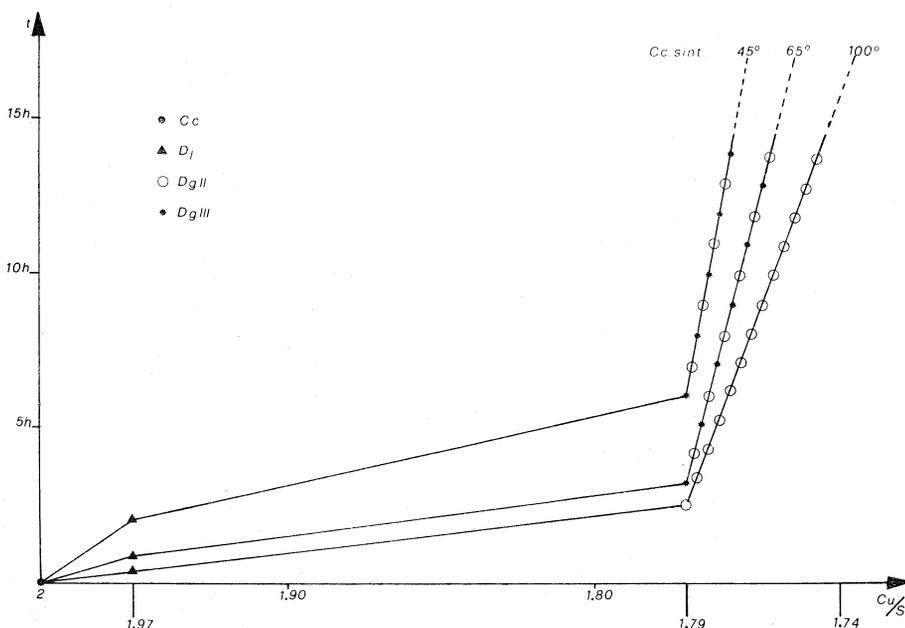


Fig. 2.

b) Trattando la calcocite sintetica, in H₂O a 65° C, dopo 40' si ha la trasformazione in djurleite (Cu_{1,97}S III). Prolungando il trattamento per altre 2 h e 30' si nota la coesistenza della digenite II con piccole quantità di digenite III e per 10 h complessive si ha la totale scomparsa della digenite III. Il prodotto ultimo è una digenite II a basso contenuto in rame (Cu_{1,76}S).

c) La calcocite sintetica, trattata in H₂O a 100° C, si trasforma dopo 40' in djurleite. Dopo 2 h e 30' complessivi si ha la digenite II. Prolungando il trattamento non compare l'anilite mentre, nel corso delle esperienze, si nota un allargamento dei riflessi; presumibilmente (Morimoto e coll., 1971) tale comportamento è dovuto ad un incipiente disordine del reticolo come già constatato nelle esperienze a pH diversi.

I risultati delle trasformazioni a temperature differenti sono schematizzati in fig. 2.

Trasformazione della calcocite naturale.

La calcocite di Calabona, polverizzata in particelle da $5\ \mu$, è stata trattata sia con soluzioni a pH 0,5 sia in acqua distillata a 100°C ; si sono evidenziate le stesse trasformazioni constatate nelle corrispondenti esperienze condotte

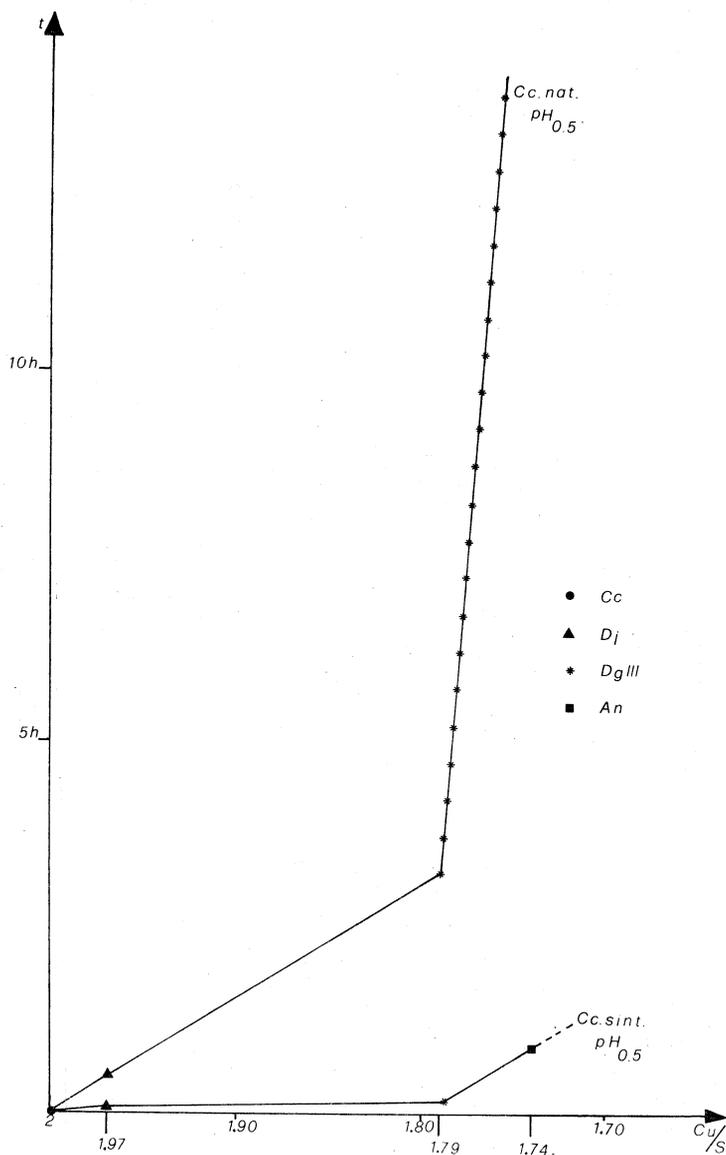


Fig. 3.

sulla calcocite sintetica. I tempi di trasformazione, come si vede in figg. 3 e 4, sono però più lunghi. Si ritiene che tale comportamento possa essere attribuito alle differenti condizioni sperimentali che influenzerebbero la cristallinità

del materiale. Infatti per trasformare calcociti sintetiche, ottenute in 24 ore a 350°C , sono stati necessari tempi pressoché doppi di quelli impiegati per trasformare le calcociti ottenute per riscaldamento a 350°C per 6 ore.

Nel corso delle nostre esperienze si è anche osservato che le calcociti sintetiche, non contenenti ferro, si trasformano in 6 mesi dapprima in

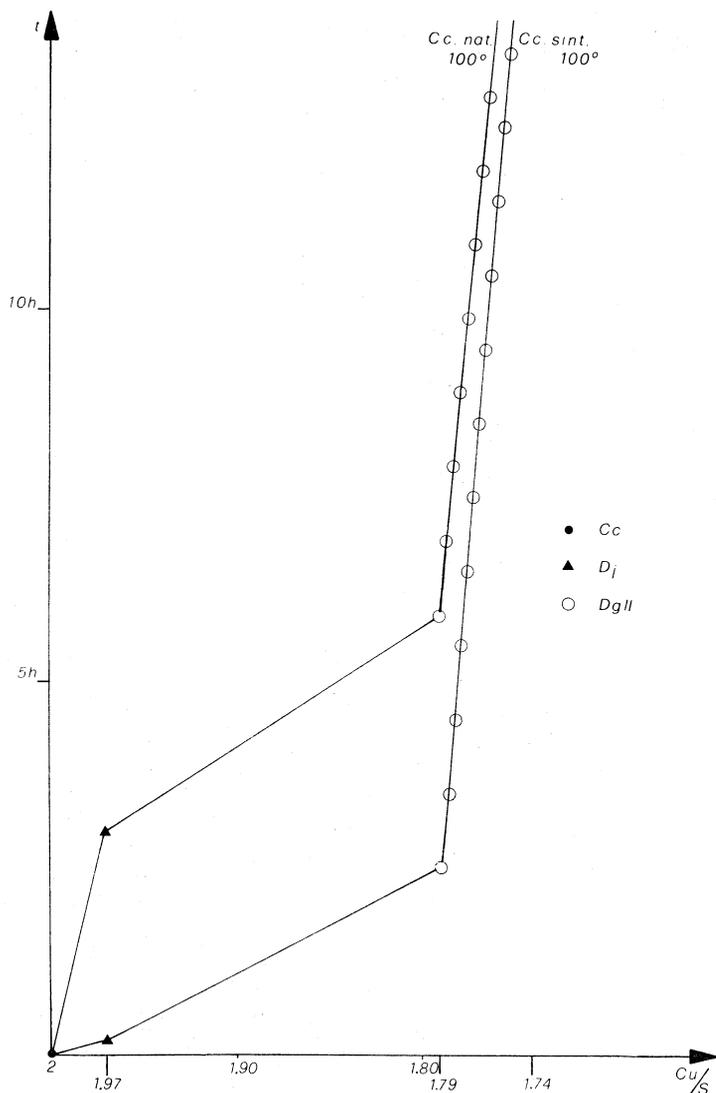


Fig. 4.

djurleite e quindi in digenite III. Un analogo comportamento hanno le djurleiti sintetiche, non contenenti ferro, che si trasformano direttamente in digenite III.

Le calcociti e le djurleiti sintetiche contenenti ferro non hanno presentato nello stesso periodo di tempo alcuna trasformazione.

La capacità del ferro di conferire una maggiore stabilità ai solfuri di rame era stata per altro già riscontrata da Morimoto e coll. (*loc. cit.*) nelle loro indagini sulle digeniti e da Coock e coll. (1970) che hanno studiato il comportamento in aria e ossigeno di calcociti sintetiche.

Trasformazioni del termine $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ III (Djurleite).

La djurleite sintetica si trasforma a pH 0,5 in digenite III, dopo 4' in assenza di ioni ferro, mentre in presenza di tale metallo i tempi aumentano e la digenite III si ottiene dopo 2 h (fig. 5).

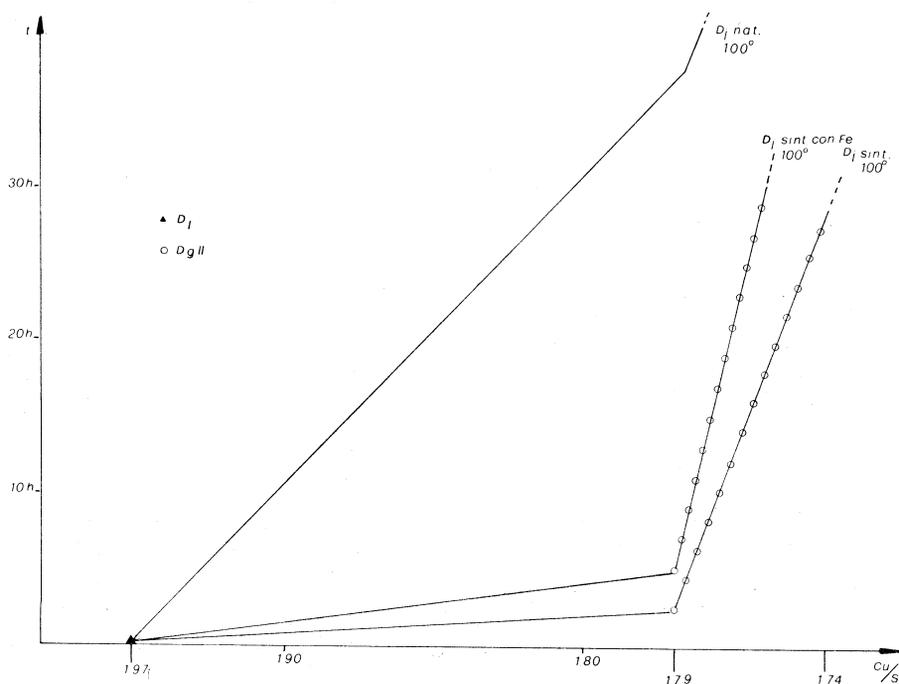


Fig. 5.

In acqua distillata a 100°C la djurleite pura si trasforma in digenite II in 2 h e 30', mentre con ferro si trasforma in digenite II dopo 5 h (fig. 6).

La djurleite naturale si trasforma a pH 0,5 in digenite III dopo 12 h ed in acqua distillata a 100°C si trasforma in digenite II dopo 30 h.

Trasformazioni della fase tetragonale sintetica ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ II).

La fase tetragonale, metastabile a temperatura ambiente, a pH 0,5, dopo 20 min. di trattamento, si trasforma completamente in digenite II a basso contenuto in rame ($\text{Cu}_{1,76}\text{S}$ II). Prolungando il trattamento per altre due ore non si notano sensibili variazioni.

In acqua distillata a 100°C la fase tetragonale si trasforma, dopo due ore, in digenite II che rimane invariata anche dopo 15 ore di ulteriore trattamento.

Da queste prove si deduce che dalla fase tetragonale non si ottiene nè anilite nè digenite III, bensì una digenite II, più stabile di quella prodotta dalla calcocite.

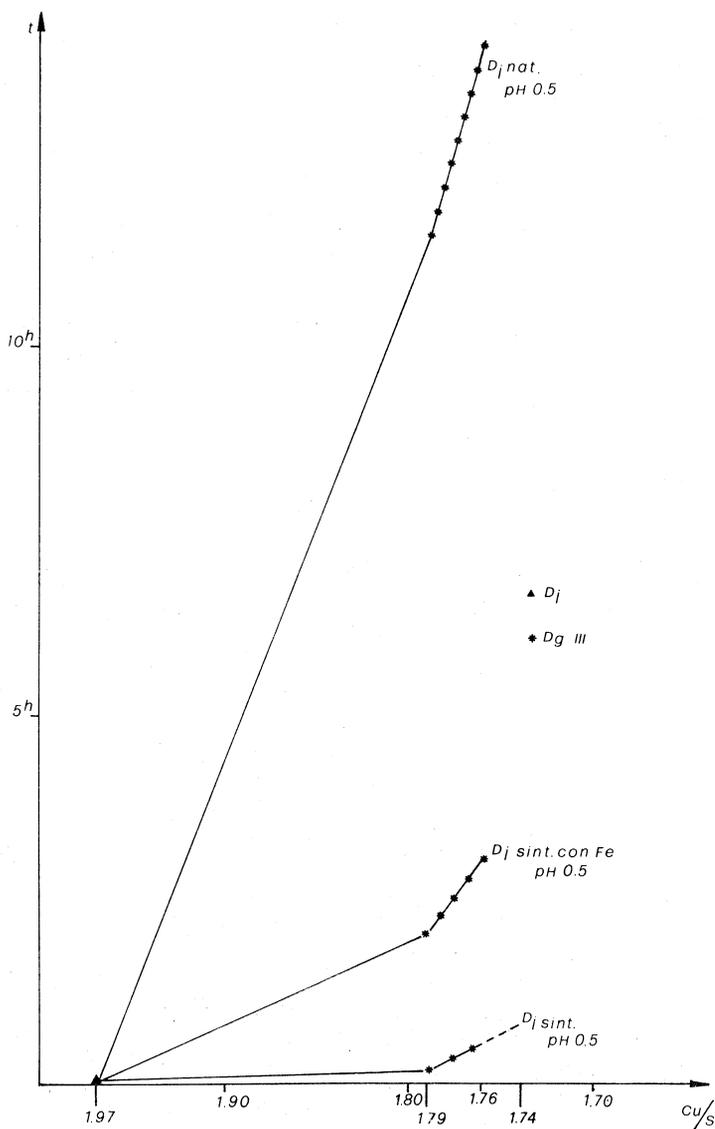


Fig. 6.

CONCLUSIONI

I risultati delle esperienze sopra riportate permettono di asserire che, trattando calcociti, djurleiti sintetiche e naturali e fase tetragonale sintetica, con soluzioni acide a pH diverso, si ottengono fasi a minor contenuto in rame. I tempi di trasformazione risulterebbero relazionati alle caratteri-

stiche chimiche e fisiche delle soluzioni ed alla cristallinità del solfuro di rame trattato.

Si è osservato, inoltre, che la digenite III, la nuova fase recentemente sintetizzata nel quadro delle nostre indagini sui solfuri di rame, può essere ottenuta anche dalla calcocite naturale.

La difficoltà di rinvenimento in natura della digenite III è, presumibilmente, in parte legata alle modalità genetiche dei solfuri di origine primaria, la cui temperatura di formazione è notevolmente superiore al limite di stabilità della fase; ed è in parte legata ai processi di ossidazione propri dei giacimenti di origine secondaria, che comportano sviluppo di notevoli quantità di calore, specie se i solfuri di rame sono in associazione con la pirite.

Si è constatato che la digenite II e la digenite III sono le fasi meno trasformabili nelle soluzioni acquose e che la digenite II e l'anilite sono le ultime fasi sufficientemente ordinate ottenibili con i procedimenti adottati. Per tempi più lunghi di trattamento si ha una progressiva degenerazione del reticolo cristallino resa evidente dall'allargamento degli effetti di diffrazione riscontrabile negli spettri della digenite II.

Operando in H₂O a 100°C, ed a temperatura ambiente in soluzione di HCl a pH 0,5 si constata che dalla fase tetragonale sintetica Cu_{1,96}S II non si ottiene né anilite né digenite III, bensì una digenite II più stabile di quella derivata dalla calcocite.

Considerato che la digenite III si trasforma in digenite II sia con un riscaldamento a 45-50°C, sia se sottoposta ad una pressione di 25 tons/cm² e che anche l'anilite se riscaldata a 70°C o semplicemente macinata in un mortaio dà origine a digenite II, si può affermare che quest'ultima è la fase che presenta maggiori possibilità e modalità di formazione.

Gli Autori ringraziano il dott. Patrizio Balducci ed il sig. Guidi Giolj per la fattiva collaborazione nelle prove di sintesi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BARTON P. B. e SKINNER B. J. (1967) - *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 236-326, Ed. H. L. Barnes.
- [2] CAVALLOTTI P. e SALVAGO G. (1969) - *Electrode behaviour of copper solutions in aqueous solutions*, « *Electrochimica Metallorum* », 3, 181-210.
- [3] CLARK A. H. (1972) - *A natural occurrence of hexagonal Cu_{1,83}S in Roncagua, Chile*, « *Nature phys. Sci.* », 238, 123-124.
- [4] CZAMANSKE G. K. (1959) - *Sulfide solubility in aqueous Solutions*, « *Econ. Geol.* », 54, 57-63.
- [5] DONNAY G., DONNAY J. D. H. e KULLERUD G. (1958) - *Crystal and twin structure of digenite Cu₉S₅*, « *Am. Mineralogist* », 43, 230-242.
- [6] FLAMINI A. e GRUBESSI O. (1970) - *Sintesi di solfuri di rame in ambiente idrotermale: Nota II*. « *Periodico Mineral. Roma* », 39 A, 243-263.
- [7] FLAMINI A., GRAZIANI G. e GRUBESSI O. (1973) - *A new synthetic phase in the Cu-S system*, « *Periodico Mineral. Roma* », 42, 257-266.

- [8] GARREL R. M. (1944) – *The Mississippi Valley type lead–zinc deposits and the problem of mineral zoning*, «Econ. Geol.», 36, 729–744.
- [9] MAUREL C. (1967) – *Contributions a l'étude des transformations idrotermal des mineraux surfureés*, «Bull. soc. fr. Mineral. Cristallogr.», 90, 66–76.
- [10] MORIMOTO N. e GYOBU A. (1971) – *The composition and stability of digenite*, «Am. Mineralogist», 56, 1889–1909.
- [11] MORIMOTO N. e KOTO K. (1969) – *Anilite, Cu₇S₄, a new mineral*, «Am. Mineralogist», 54, 1256–1267.
- [12] MORIMOTO N. e KULLERUD G. (1960) – *Crystallography of the Cu₉S₅–Cu₅FeS₄*, «Carnegie Inst. Wash. year book», 59, 116–122.
- [13] MORIMOTO N. e KULLERUD G. (1963) – *Polymorphism in digenite*, «Am. Mineralogist», 48, 110–123.
- [14] MORIMOTO N. e KULLERUD G. (1966) – *Polymorphism on the Cu₅FeS₄–Cu₉S₅ join*, «Zeit. Krist.», 123, 235–254.
- [15] ROBERTS W. M. e BUCHANAN A. S. (1971) – *The effects of temperature, pressure and oxygen on copper and iron Sulphides synthesised in aqueous solutions*, «Mineral Deposita, Berlin», 6, 23–33.
- [16] ROSEBOOM E. H. (1966) – *An investigation of the system Cu–S and some natural copper sulfides between 25° and 75° C*, «Econ. Geol.», 61, 641–672.
- [17] VERHOOGEN J. (1938) – *Thermodynamic calculation of the solubility of some important sulfides up to 400° C*, «Econ. Geol.», 33, 34–51.