

**Wanda BARZYK \***

## **SEGREGACJA DOMIESZEK SREBRA W ZIARNACH NIESTECHIOMETRYCZNEGO SIARCZKU MIEDZIAWEGO $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , DOPROWADZANYCH DO RÓWNOWAGI Z MIEDZIĄ $\text{Cu}^0$**

Przy zastosowaniu metod: skanningowej mikroskopii elektronowej wraz z analizą dyspersji promieniowania rentgenowskiego, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, a także pomiarów potencjometrycznych wykazano, że domieszki srebra zawarte w niestechiometrycznym siarczku miedziawym  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  mogą zostać wyparte z wnętrza ziarn na ich powierzchnię. Proces ten zachodzi samorzutnie podczas kontaktowania rozdrobnionego siarczku  $\text{Cu}_2\text{S}$  z metaliczną miedzią w odtlenionych, kwaśnych roztworach zawierających jony  $\text{Cu}^{2+}$ .

### **WPROWADZENIE**

Już we wczesnym etapie badań nad układami flotacyjnymi stwierdzono, że większość minerałów siarczkowych posiada zdolność wychwytywania z dużą szybkością jonów metali ciężkich z roztworów [Sato, 1957; Gaudin, 1963; Phillips i Kraus, 1963, 1965]. Minerale te w złożach odgrywają rolę efektywnych "pułapek" dla jonów wielu metali domieszkowych. Szczególną zdolność w tym kierunku wykazują niestechiometryczne siarczki miedziawe, co jest uwarunkowane ich wyjątkowo szerokim zakresem niestechiometryczności i specyficzną strukturą krystaliczną zapewniającą dużą ruchliwość miedzi w sztywnej podsięci siarki [Jellinek, 1968; Shuey, 1975; Vaughan i Craig, 1978; Vaughan, 1985].

Srebro jest jednym z najbardziej interesujących metali domieszkowych w siarczku miedziawym zarówno ze względu na właściwości fizykochemiczne rozważanego układu, jak i jego znaczenie praktyczne. Srebro znane jest w mineralogii z niezwykle dużej zdolności do migrowania w złożach [Gasparrini, 1984]. Pokażne ilości tego metalu szlachetnego towarzyszą siarczkom miedzi w rudach Zagłębia Lubińskiego-Głogowskiego [Bortel i wsp., 1985]. Jak wiadomo, odzyskiwanie metali domieszkowych z siarczku polimetalicznych należy obecnie do najtrudniejszych problemów przeróbki kopalin. Poznanie przebiegu przenikania srebra od i do powierzchni niestechiometrycznego siarczku miedziawego powinno przyczynić się do głębszego zrozumienia zachowania się domieszek srebra w niektórych etapach wzbogacania siarczku miedzi metodą flotacji, a także podczas hydrometalurgicznego ługowania.

Jak dotąd, w światowej literaturze naukowej można znaleźć jedynie nieliczne prace, w których podejmowano systematyczne badania nad reakcjami jonów  $\text{Ag}^+$  na powierzchni minerałów siarczkowych [Snell i wsp. 1977; Miller i Portillo, 1979;

---

\* Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 1, 30-239 Kraków

MacKinnon i Brannen, 1984; Beutier i wsp., 1987]. Przedstawiona praca stanowi kontynuację wcześniejszych badań własnych nad kinetyką reakcji wymiany jonów  $\text{Ag}^+$  na powierzchni ziarn niestechiometrycznego siarczku miedziawego [Barzyk i Pomianowski, 1983-5; Barzyk, 1989]. Przebieg tego procesu badano w odtlenionych roztworach rozcieńczonego kwasu siarkowego (w zakresie stężeń od  $10^{-3}$  do  $5 \times 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ). Rozważane reakcje przebiegały z dużą szybkością, odpowiadającą szacunkowo (w stosowanych warunkach doświadczalnych) osadzaniu na powierzchni siarczku od kilku do kilkunastu jednorodnych warstw atomowych srebra na minutę. Badania pod skanningowym mikroskopem elektronowym wykazały jednak, że w wyniku tych reakcji, na powierzchni ziarn  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  powstawał produkt niejednorodny. Metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego stwierdzono istotne zmiany składu fazowego siarczku po przereagowaniu z jonami  $\text{Ag}^+$ . W ziarnach, do których wprowadzono więcej niż 0.03 mol  $\text{Ag/mol Cu}_{2-x}\text{S}$ , wykrywano fazę stromajerytu  $\text{Cu}_{1.1}\text{Ag}_{0.9}\text{S}$ . Należy tu podkreślić, że nie wykryto nigdy srebra metalicznego na powierzchni ziarn  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  po przereagowaniu z jonami  $\text{Ag}^+$  w przebadanym zakresie zawartości od 0.01 do ok. 0.1 mol  $\text{Ag/mol Cu}_{2-x}\text{S}$ .

W niniejszej pracy wykazano, że domieszki srebra zawarte w ziarnach  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  (w postaci roztworu substytucyjnego, lub też fazy typu  $\text{Cu-Ag-S}$ ) mogą zostać wyparte na powierzchnię siarczku w wyniku prostego procesu elektrolitycznego.

#### MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiałem wyjściowym był niestechiometryczny siarczek miedziawy o składzie  $\text{Cu}_{1.86}0.02\text{S}$ , zsyntezowany z miedzi elektrolitycznej i siarki cz.d.a. Siarczek ten zawierał djurleit oraz pokązną ilość chalkozynu jednoskośnego. Obok tych faz głównych występowały również niewielkie domieszki metastabilnej fazy chalkozynu heksagonalno-tetragonalnego. Rozdrabnianie i klasyfikację siarczku przeprowadzono na sucho przy dostępie powietrza atmosferycznego. Próbkę ziarn 60-75  $\mu\text{m}$  (po ok. 1-5 g każda) przechowywano w zatopionych ampułkach szklanych.

Przebieg osiągnięcia równowagi z miedzią badano w zestawie aparatury cyrkulacyjnej stosowanej poprzednio [Barzyk, 1989]. Do prześledzenia przebiegu badanych procesów (zmieniających w sposób istotny skład stechiometryczny siarczku) wykorzystano pomiar potencjału elektrod platynowych: pierwszej,  $\text{Pt}_1$ , kontaktowanej z samym tylko roztworem cyrkulującym, oraz drugiej - zanurzonej w warstwie ziarn siarczku, utrzymywanej w stanie sfluidyzowania na skutek cyrkulacji roztworu. Tę ostatnią elektrodę nazywano dalej ziarnową siarczkową,  $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$ .

Wstępny etap (I) domieszkowania siarczku srebrem (w wyniku reakcji wymiany z jonami  $\text{Ag}^+$ ) prowadzono również w aparaturze cyrkulacyjnej, w sposób opisany szerzej w poprzedniej pracy [Barzyk, 1989]. W stosowanych warunkach doświadczalnych przereagowanie siarczku z jonami  $\text{Ag}^+$  z roztworów o stężeniu wyjściowym niższym od  $5 \times 10^{-4} \text{ M AgNO}_3$  było praktycznie zawsze ukończone już po ok. 15 min. kontaktowania. Jednak następny etap, tj. doprowadzanie siarczku do równowagi z miedzią,  $\text{Cu}^0$ , rozpoczynano zawsze po kilku-kilkunastu godzinach cyrkulowania roztworu poreakcyjnego przez próbkę ziarn. Przed przystąpieniem do drugiego etapu doświadczenia, do aparatu wprowadzano odtleniony roztwór  $10^{-1} \text{ M CuSO}_4$ , zawierający również  $5 \times 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . (Jak

wykazano wcześniej [Barzyk i wsp. 1987], podwyższenie stężenia jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w roztworze prowadziło do przyspieszenia osiągnięcia równowagi w układzie:  $\text{Cu}_{2-x}\text{S} / \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^0$ . Czas trwania drugiego etapu liczono od momentu zanurzenia w roztworze cyrkulującym spiralnie zwiniętej folii miedzianej o powierzchni ok.  $600\text{cm}^2$ . Próbkę ziarn  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  poddawano (przed i po etapie doprowadzania do równowagi z miedzią) badaniom składu fazowego, a mikrostrukturę ich powierzchni prześledzono pod skanningowym mikroskopem elektronowym (Jeol JXA 50a). Otrzymano obrazy elektronów wtórnych, SEI (Secondary Electron Image) oraz widma dyspersji fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego, EDS (Energy Dispersion Spectroscopy). Większość tych badań przeprowadzono dla ziarn naparowanych filmem złota, zgodnie z metodyką stosowaną w mikroskopii elektronowej.

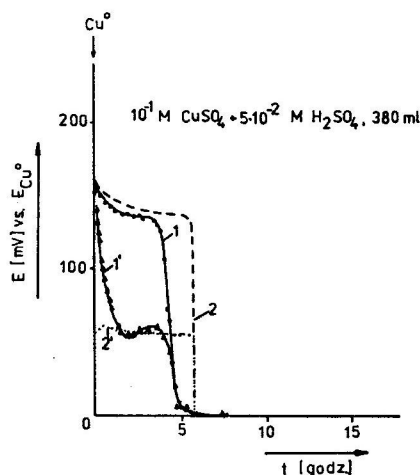
## WYNIKI

Zmiany potencjału w etapie doprowadzania ziarn  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  do równowagi z miedzią,  $\text{Cu}^0$ .

Na rys. 1 przedstawiono przykładowo zmiany potencjału ziarnowej elektrody siarczkowej,  $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$  - krzywa 1, oraz elektrody platynowej,  $\text{Pt}_1$  - krzywa 1', zarejestrowane podczas doprowadzania do równowagi z miedzią ( $\text{Cu}^0$ ) próbki siarczku zawierającej najniższą spośród przebadanych domieszek srebra, t.j. 0.01 mol  $\text{Ag}/\text{mol}$   $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , co odpowiada średniej zawartości 0.5% wagowych. (Próbkę tę otrzymano w wyniku przereagowania ziarn  $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$  z jonami  $\text{Ag}^+$  z odtlenionego roztworu  $1.5 \times 10^{-4}\text{M}$   $\text{AgNO}_3$ , zawierającego również  $5 \times 10^{-2}\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). W omawianym doświadczeniu, etap doprowadzania siarczku do równowagi z miedzią rozpoczęto po 15 godz. od momentu wprowadzenia do układu jonów  $\text{Ag}^+$ .

Rys.1. Zmiany potencjału ziarnowej elektrody siarczkowej,  $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$  oraz elektrody platynowej,  $\text{Pt}_1$ , w etapie doprowadzania 1g ziarn siarczku do równowagi z miedzią. Linie ciągłe odpowiadają próbce zawierającej średnio 0.01 mol  $\text{Ag}/\text{mol}$   $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , linie przerywane - próbce czystego siarczku,  $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$

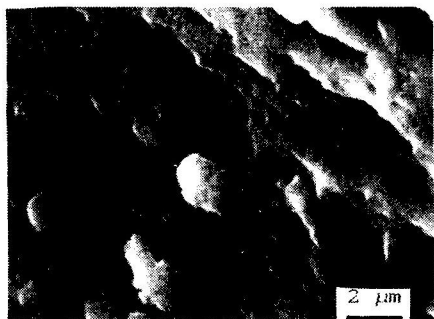
Fig.1. Variation of potential of the sulphide grain bed electrode,  $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$ , and the platinum electrode,  $\text{Pt}_1$ , vs. time of equilibration of 1g sulphide grains with copper. The solid and broken curves correspond to the sample containing the average amount of 0.01 mol  $\text{Ag}/\text{mol}$   $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  and to the sample of the pure sulphide,  $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ , respectively



Liniami przerywanymi na rys. 1 zaznaczono odpowiednio przebiegi potencjału elektrody ziarnowej  $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$  - krzywa 2, oraz elektrody platynowej  $\text{Pt}_1$  - krzywa 2', podczas doprowadzania ziarn czystego siarczku,  $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ , do równowagi z miedzią, w identycznych poza tym warunkach. (Przebieg procesów zachodzących w czystym układzie:  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^0$ , był już rozważany we wcześniejszych pracach [Nowak i wsp., 1984; Barzyk i wsp., 1988]).

### Zmiany składu i mikrostruktury powierzchni ziarn siarczku

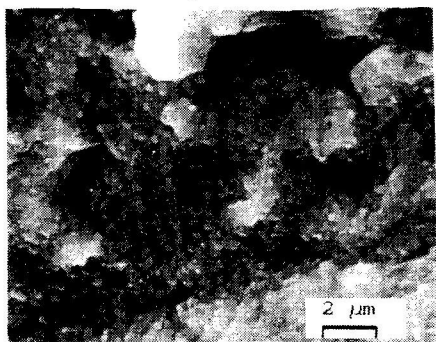
Przy określonych zawartościach srebra w siarczku przeprowadzono badania porównawcze składu i mikrostruktury powierzchni pod skanningowym mikroskopem elektronowym - zarówno dla próbek I typu (poddanych samemu tylko etapowi domieszkowania), jak też próbek II typu (które po zdomieszkowaniu srebrem zostały doprowadzone do równowagi z metaliczną miedzią). Obrazy SEI, typowe dla obu tych rodzajów próbek zawierających najniższą spośród przebadanych domieszkę srebra, tj. 0.01 mol Ag/mol  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , przedstawiono na rys. 2-5. Próbką, której mikrostrukturę pokazano na rys.2-3, została poddana tylko etapowi przereagowania z jonami  $\text{Ag}^+$  z roztworu  $1.5 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{AgNO}_3$ . Natomiast próbka, której mikrostrukturę przedstawiono na rys.4-5, została (po zdomieszkowaniu identyczną ilością srebra) doprowadzona do równowagi z miedzią. Zilustrowane na rys.1 zmiany potencjału w etapie doprowadzania do



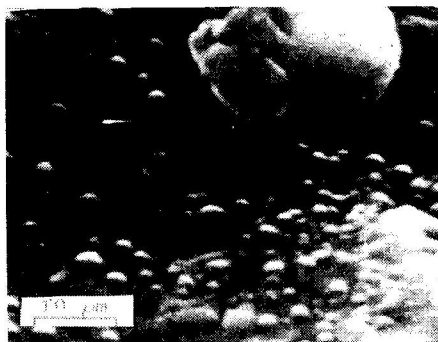
Rys. 2



Rys. 3



Rys. 4



Rys. 5

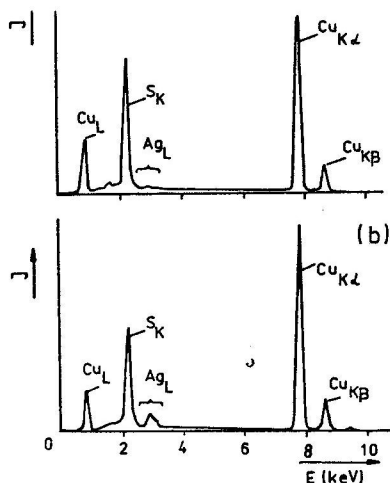
Rys.2-5. Mikrostruktury powierzchni siarczku zawierającego średnio 0.01 mol Ag/mol  $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$  - typowe dla obu rodzajów badanych próbek;

Rys.2-3 ilustrują powierzchnię ziarn poddanych samemu tylko etapowi domieszkowania, Rys.4-5 - ziarn, które po zdomieszkowaniu srebrem, zostały doprowadzone do równowagi z miedzią.

Figs.2-5. Surface microstructures of the grains containing the average amounts of 0.01 mol Ag/mol  $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$  - typical of the samples investigated; Figs.2-3 illustrate the surface of grains that have been just doped with silver, Figs.4-5 - the surface of doped grains equilibrated with copper

równowagi z miedzią dotyczą właśnie tej próbki. Należy tu dodać, że mikrostruktury powierzchni otrzymywane dla próbek poddanych samemu tylko zdomieszkowaniu tak niewielką ilością srebra jak 0.01 mol Ag/mol  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  (rys.2-3) nie różniły się praktycznie od otrzymywanych dla ziarn czystego siarczku.

Widma EDS, charakteryzujące średni skład atomowy powierzchni omawianych próbek, przedstawiono odpowiednio na rys.6a,b. Widmo EDS na rys.6a odpowiada próbce, której mikrostrukturę powierzchni pokazano na rys.2-3, natomiast widmo EDS na rys. 6b - próbce zilustrowanej rysunkami 4-5. W omawianych widmach można wyróżnić linię  $\text{Ag}_L$ , której intensywność jest jednak bliska dolnej granicy wykrywalności w pomiarach EDS. Granica ta odpowiada zawartości pierwiastka przy powierzchni w ilości ok. 0.5 % wagowych. Przy tak niskiej zawartości srebra nie było możliwe przebadanie rozkładu tego metalu domieszkowego na powierzchni. Stosunek intensywności linii  $\text{Cu}_{K\alpha}$  do  $\text{S}_K$  w widmach EDS ziarn zawierających 0.01 mol Ag/mol  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  nie odbiegał (w granicach dokładności pomiaru osiąganego dla powierzchni o tego typu szorstkości) od wartości obserwowanych dla ziarn czystego siarczku o tej samej zawartości miedzi.



Rys.6 a,b. Widma fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego (EDS) charakteryzujące średni skład atomowy przy powierzchni siarczku o zawartości 0.01 mol Ag/mol  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ . Rys.6a odpowiada próbce, której mikrostrukturę powierzchni pokazano na rys.2-3, rys.6b - próbce zilustrowanej rys.4-5.

Figs.6a,b. The X-ray microprobe fluorescence spectra (EDS) showing the average atomic composition in surface regions of the sulphide grains containing 0.01 mol Ag/mol  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ; Fig.6a corresponds to the sample for which the surface microstructures are shown in Figs.2-3, while Fig.6b - to the surface shown in Figs.3-4

Rysunki 7-12 ilustrują wyniki analogicznych badań przeprowadzonych dla obu typów rozważanych próbek, zawierających większą niż poprzednio domieszkę srebra, tj. 0.04 mol Ag/mol  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  co odpowiada średniej zawartości ok. 2% wagowych. Widma EDS, rejestrowane przy tej zawartości srebra w siarczku, wykazywały niezależnie od rodzaju próbki znaczne różnice intensywności linii  $\text{Ag}_L$  w zależności od położenia badanego mikroobszaru na powierzchni. Skrajne intensywności linii  $\text{Ag}_L$ , spotykane w widmach EDS omawianych próbek, zilustrowano odpowiednio na rys. 11a,b oraz 12a,b.

W obrazach SEI ziarn poddanych tylko etapowi zdomieszkowania tak znaczną już ilością srebra (0.04 mol Ag/mol  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ) obserwowano wyraźne zmiany mikrostruktury powierzchni w porównaniu z ziarnami czystego siarczku,  $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ . Zmiany te, widoczne na rys.7-8, polegały na pojawieniu się na powierzchni wyraźnie wyodrębniających się

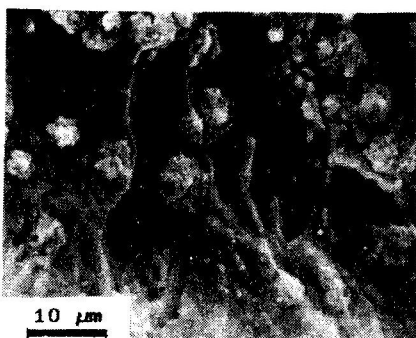
nieregularnych mikroobszarów charakteryzujących się względnie dużą jasnością. Obszary te były usytuowane przeważnie w obrębie fragmentów ziarna wysuniętych w kierunku zewnętrznym. W rozważanych mikroobszarach powierzchni rejestrowano zawsze najwyższe dla danej próbki intensywności linii  $Ag_L$ . Równocześnie w przyległych mikroobszarach, ukazujących się w obrazach SEI jako względnie ciemne, mierzono znacznie niższe,



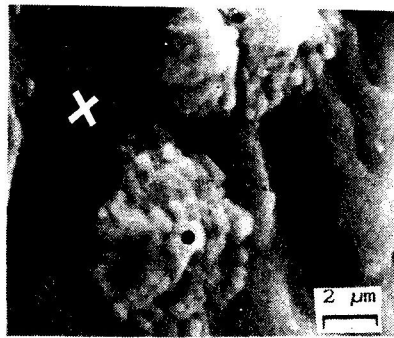
Rys. 7



Rys. 8



Rys. 9



Rys. 10

Rys. 7-10. Mikrostruktury powierzchni ziarn zawierających średnio 0.04 mol Ag/mol  $Cu_{1.86}S$  (typowe dla obu rodzajów badanych próbek). Rys. 7-8 ilustrują powierzchnię próbki poddanej samemu tylko etapowi zdomieszkowania srebrem, rys. 9-10 - próbkę, która po zdomieszkowaniu srebrem została doprowadzona do równowagi z miedzią

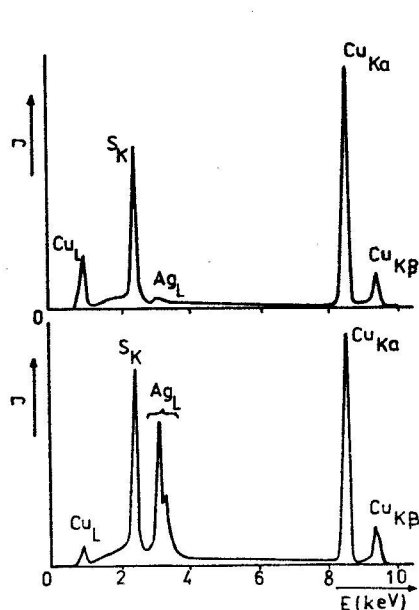
Figs. 7-10. Surface microstructures of the grains containing the average amount of 0.04 mol Ag/mol  $Cu_{1.86}S$  (typical picture of the two the investigated samples). Figs. 7-8 represent the surface of grains that have been only doped with silver, Figs. 9-10 - the sample of grains that after the doping stage have been equilibrated with copper

co najmniej o rząd wielkości, intensywności linii  $Ag_L$  (por. rys. 11a i 11b). Można zatem sądzić, że względna jasność rozważanych mikroobszarów w obrazach SEI była przede wszystkim wynikiem zwiększonego stężenia lokalnego srebra przy powierzchni, które jako pierwiastek cięższy w porównaniu z miedzią i siarką, efektywniej uczestniczyło w rozpraszaniu elektronów.

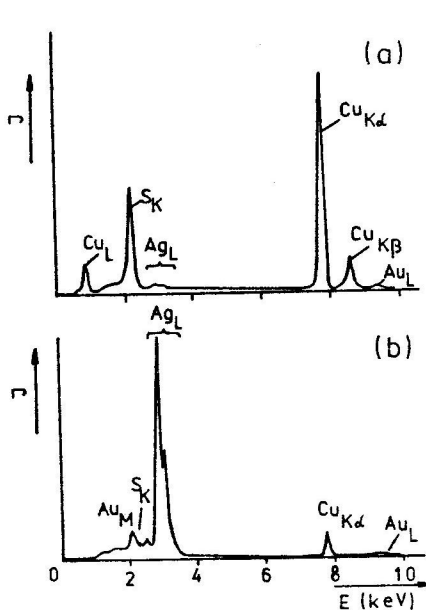
W obrazach SEI otrzymanych dla próbki, do której w pierwszym etapie doświadczenia wprowadzono 0.04 mol Ag/mol siarczku, po czym w drugim etapie doprowadzono do równowagi

z miedzią, obserwowano większe niż poprzednio skupiska produktu rozproszonego na powierzchni w sposób niejednorodny (rys. 9-10; por. z rys. 4-5). Produkt ten tworzył agregaty o wielkości dochodzącej do ok. 5  $\mu\text{m}$  zbudowane z wyraźnie odróżnialnych fragmentów o wymiarach ok. 0.5  $\mu\text{m}$ . Obok rozważanych agregatów na powierzchni tej próbki można zaobserwować również mniejsze cząstki rozproszonego produktu o wymiarach ok. 0.5  $\mu\text{m}$  (rys. 10).

Widma EDS, rejestrowane dla omawianej próbki w mikroobszarach powierzchni nie pokrytych agregatami produktu (rys. 12a), wykazywały zaledwie śladowy sygnał pochodzący



Rys. 11 a, b



Rys. 12 a, b

Rys. 11a,b oraz 12a,b. Widma fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego (EDS) ilustrujące maksymalne różnice intensywności linii  $\text{Ag}_L$  przy zawartości 0.04 mol Ag/mol  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ; Rys. 11a,b odpowiada próbce, której typowe mikrostruktury powierzchni pokazano na rys. 7-8, natomiast rys. 12a,b - próbce zilustrowanej rysunkami 9-10. Widma "a" i "b" zarejestrowano w mikroobszarach powierzchni zaznaczonych odpowiednio punktami "x" i "o" na rys. 8 i 10

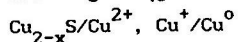
Figs. 11a,b and 12a,b. The X-ray microprobe fluorescence spectra (EDS) showing the maximum difference in intensities of  $\text{Ag}_L$  line measured for the samples containing 0.04 mol Ag/mol  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ; Figs. 11a,b correspond to the sample for which the typical surface microstructures are shown in Figs. 7-8, while Figs. 12a,b to the sample illustrated with Figs. 9-10. Spectra "a" and "b" have been taken in the surface microregions denoted as "x" and "o" in Figs. 8 and 10, respectively

od atomów srebra, a stosunek intensywności linii  $\text{Cu}_{K\alpha}$  do  $S_K$  w tych widmach był tylko nieznacznie niższy (o ok. 20%) w porównaniu z mierzonym dla ziarn czystego siarczku  $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ . Natomiast widma EDS rejestrowane w obrębie agregatów produktu (rys. 12b) charakteryzowały się wysokimi intensywnościami linii  $\text{Ag}_L$  przy równocześnie drastycznym obniżeniu intensywności linii  $\text{Cu}_{K\alpha}$  i  $S_K$ , aż o 80-90 % w porównaniu z rejestrowanymi dla ziarn czystego siarczku  $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ .

Należy tu podkreślić, że w obrazach SEI siarczku poddanego samemu tylko etapowi domieszkowania srebrem nie zaobserwowano nigdy tego typu rozproszonego produktu, jak widoczny na rys. 9-10 lub też na rys. 4-5. Również zmiany obserwowane w widmach EDS ze wzrostem zawartości srebra w siarczku miały odmienny charakter w przypadku próbek przed i po wyrównawaniu z miedzią,  $\text{Cu}^0$ . W widmach EDS ziarn poddanych samemu tylko zdomieszkowaniu srebrem, wzrostowi intensywności linii  $\text{Ag}_L$  towarzyszyło nieznaczne obniżenie intensywności linii  $\text{Cu}_{K\alpha}$ , podczas gdy intensywność linii  $S_K$  w tych widmach pozostawała praktycznie bez zmian (por. rys. 11a i 11b). Natomiast w przypadku próbek po doprowadzeniu do równowagi z metaliczną miedzią wzrostowi intensywności linii  $\text{Ag}_L$  w widmach EDS towarzyszyło drastyczne obniżenie zarówno intensywności linii miedzi jak i siarki (por. rys. 12a i 12b). Te zmiany obserwowane w widmach EDS pozwalają sądzić, że produkt powstały w wyniku zdomieszkowania ziarn  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  srebrem był utworzony z atomów miedzi, srebra i siarki. Natomiast produkt utworzony w wyniku doprowadzenia siarczku zawierającego domieszkę srebra do równowagi z miedzią był zbudowany praktycznie z samych tylko atomów srebra. Ten ostatni wniosek potwierdzają wyniki badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wskazujące na obecność srebra metalicznego tylko w próbkach, które po zdomieszkowaniu srebrem zostały doprowadzone do równowagi z miedzią. Należy tu dodać, że metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykrycie fazy  $\text{Ag}^0$  było możliwe dopiero przy zawartości powyżej 0.02 mol/mol  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ .

#### DYSKUSJA WYNIKÓW

Przebieg osiągania równowagi w układzie zawierającym czysty siarczek:



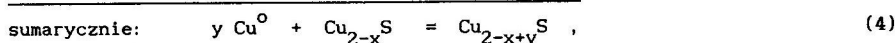
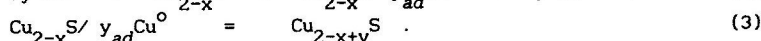
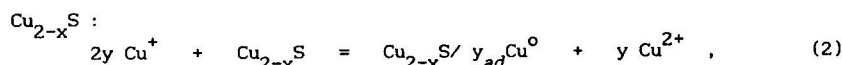
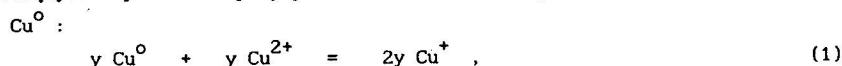
Przebieg doprowadzania czystych ziarn  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  do równowagi z metaliczną miedzią był już przedmiotem wcześniejszych prac [Nowak i wsp. 1984; Barzyk i wsp. 1987]. Ponieważ procesy ustalające tę równowagę wywołają równocześnie segregację domieszkowych atomów srebra w ziarnach  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  [Barzyk i wsp., 1991], warto podsumować najważniejsze wnioski z badań nad czystym układem:  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ .

Przeprowadzone analizy składu chemicznego i fazowego siarczku wykazały, że w momencie zrównania potencjału elektrody ziarnowej  $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$  oraz elektrody  $\text{Pt}_1$  z potencjałem elektrody miedziowej skład ziarn odpowiadał stechiometrii  $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ , a zawartą w nim fazę główną stanowił chalkozyn jednoskośny. Wyniki te wskazują jednoznacznie, że w etapie kontaktowania czystych ziarn  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  z metaliczną miedzią następowało uzupełnianie niedoboru miedzi w siarczku, aż do osiągnięcia maksymalnej zawartości miedzi przy składzie  $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ .

Pokazane na rys. 1 przebiegi potencjału ziarnowej elektrody siarczkowej

Pt(Cu<sub>2-x</sub>S) oraz elektrody Pt<sub>1</sub> podczas doprowadzania czystych ziarn Cu<sub>1.86</sub>S. Jak też ziarn zdomieszkowanych srebrem do równowagi z miedzią są typowe dla przemiany w układzie 2-fazowym. Obszar względnie powolnego spadku potencjału ziarnowej elektrody siarczkowej (od 150 do ok. 130 mV vs. Cu<sup>0</sup>) odpowiada współistnieniu djurleitu i chalkozynu jednoskośnego. Natomiast obszar względnie szybkiego spadku potencjału tej elektrody (od ok. 100 do 0 mV vs. Cu<sup>0</sup>) należy przypisać zmianom składu stechiometrycznego siarczku w wąskim zakresie odpowiadającym chalkozynowi jednoskośnemu, Cu/S = 1.98-2.00 [Potter i Evans, 1976]. Jak wiadomo, minimalne nawet zmiany składu siarczku w pobliżu maksymalnej zawartości miedzi wywołują zmiany potencjału dochodzące do ok. 100 mV.

Przebieg procesów ustalających równowagę w układzie: Cu<sub>2-x</sub>S/ Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>/ Cu<sup>0</sup>, nie zawierającym metalu domieszkowego, można przedstawić w postaci następujących reakcji zachodzących odpowiednio przy powierzchni metalicznej miedzi (Cu<sup>0</sup>) i siarczku Cu<sub>2-x</sub>S:



gdzie  $y_{ad}\text{Cu}^0$  oznacza atom miedzi zaadsorbowany na powierzchni siarczku.

Zgodnie z reakcją dysproporcjonowania (1), przy powierzchni metalicznej miedzi następuje wysycanie roztworu jonami Cu<sup>+</sup>, aż do osiągnięcia równowagowej aktywności tych jonów względem fazy Cu<sup>0</sup> i równocześnie względem aktywności jonów Cu<sup>2+</sup> w roztworze. W momencie, gdy przy powierzchni ziarn Cu<sub>2-x</sub>S kontaktowanych z tym samym roztworem aktywność jonów Cu<sup>+</sup> przekroczy wartość równowagową względem fazy niedomiarowego siarczku (zawsze niższą od ilości równowagowej względem faz Cu<sup>0</sup> i Cu<sub>2.00</sub>S), przy powierzchni ziarn Cu<sub>2-x</sub>S zostaje uruchomiona reakcja dysproporcjonowania miedzi (2), przebiegająca w odwrotnym kierunku niż reakcja (1) przy powierzchni metalicznej miedzi. W reakcji (2) zużywany jest nadmiar jonów Cu<sup>+</sup>, wykraczający ponad ilość równowagową względem fazy stanowiącej aktualnie wewnątrz ziarn Cu<sub>2-x</sub>S. Równocześnie, przy powierzchni elektrody miedziowej następuje ciągle wysycanie roztworu jonami Cu<sup>+</sup>, w wyniku reakcji (1).

Należy sądzić, że reakcja (2) przebiega wprost na powierzchni ziarn Cu<sub>2-x</sub>S, a wydzielane w niej ad-atomy Cu<sup>0</sup> są, zgodnie z reakcją (3), włączane w sieć niedomiarowego siarczku, po czym łatwo w niej dyfundują. Przebieg reakcji (1) i (2) w rozważanym układzie beztlenowym, ustaje dopiero w momencie osiągnięcia maksymalnej zawartości miedzi w siarczku. Tylko w tym stanie układu możliwe jest ustalenie w roztworze składu równowagowego równocześnie względem miedzi Cu<sup>0</sup> i siarczku Cu<sub>2.00</sub>S. Wówczas elektroda Pt(Cu<sub>2-x</sub>S) przyjmuje potencjał chalkozynu jednoskośnego o składzie Cu<sub>2.00</sub>S (stanowiącego w tym etapie wewnątrz ziarn), który jest równy potencjałowi miedzi metalicznej. Równocześnie potencjał elektrody Pt<sub>1</sub> przyjmuje identyczną wartość,

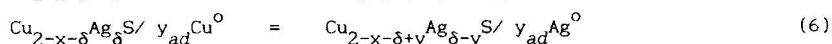
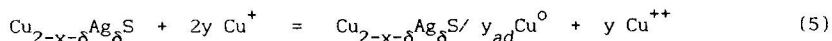
odpowiadającą potencjałowi red-ox układu  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  w roztworze pozostającym w równowadze równocześnie z siarczkiem o składzie  $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$  i miedzią. Aktywności miedzi w obu tych fazach są sobie równe.

Efektom reakcji (1)-(3), zgodnie z równaniem (4), jest przeniesienie w sposób elektrolityczny określonej ilości miedzi ( $y$  moli) z metalu do wnętrza niedomiarowego siarczku. Maksymalna ilość wprowadzonej miedzi osiąga wartość równą jej niedoborowi w wyjściowej próbce ziarn  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ,  $\Delta x = 2.00 - x$ . Zgodnie z bilansem reakcji (1) i (2) skład roztworu nie ulega zmianie pod warunkiem, że w układzie doprowadzanym do równowagi nie zachodzą dodatkowo jeszcze inne procesy.

#### Przebieg osiągania równowagi w układzie: $\text{Cu}_{2-x-\delta}\text{Ag}_\delta\text{S}/\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$

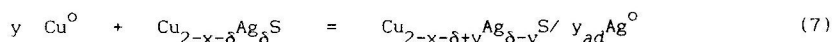
Jak widać z rys.1 obecność śladowej domieszki srebra w ziarnach siarczku w ilości odpowiadającej  $\delta < 0.01$  nie wpływa zasadniczo na charakter zmian potencjału mierzonych w etapie doprowadzania siarczku do równowagi z miedzią (por. krzywe 1 i 2 na rys.1). W obecności tak niskiej jeszcze domieszki srebra w ziarnach  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  obserwowano jednak wyraźne skrócenie (o ok. 30%) czasu osiągania równowagi z miedzią w porównaniu z przebiegiem dla czystego siarczku. Należy tu podkreślić, że ten efekt był znacznie większy niż błąd możliwy do popełnienia w wyznaczaniu czasu przebiegu procesu.

Analizy składu fazowego próbek ziarn domieszkowanych srebrem, które doprowadzono do równowagi z miedzią wykazały obecność w nich tylko dwóch faz: chalkozynu jednoskośnego  $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$  i srebra metalicznego  $\text{Ag}^0$ . Zgodnie z otrzymanymi wynikami oraz danymi o strukturze krystalicznej niestechiometrycznych siarczków miedzi [Potter i Evans, 1976] przebieg doprowadzania ziarn  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  domieszkowanych srebrem do równowagi z miedzią można przedstawić również w postaci sumy reakcji zachodzących odpowiednio przy powierzchni miedzi ( $\text{Cu}^0$ ) i siarczku o składzie  $\text{Cu}_{2-x-\delta}\text{Ag}_\delta\text{S}$ :



gdzie  $/_{ad}\text{Ag}^0$  oznacza atom srebra zaadsorbowany na powierzchni siarczku.

Sumę reakcji (1) + (5) + (6) można zapisać następująco:



Atomy miedzi, wydzielane w wyniku reakcji (5) na powierzchni siarczku domieszkowanego srebrem, wnikają w jego sieć krystaliczną, zgodnie z reakcją (6). Należy sądzić, że ten etap następuje równie łatwo jak w przypadku czystego siarczku (reakcja 3). Jednak zapełnianie miedzią sieci niedomiarowego siarczku miedziawego domieszkowanego srebrem musi w konsekwencji prowadzić do wypierania metalu domieszkowego.

Dyfuzja domieszkowych atomów srebra w ziarnach  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  może przebiegać poprzez węzły metaliczne sieci, lub także (w polikrystalicznym siarczku) wzdłuż granic międzyziarnowych. Ten ostatni sposób dyfuzji, w porównaniu z pozostałymi, cechuje się najwyższymi szybkościami. Jednak sumaryczny strumień dyfuzyjny atomów przenoszonych tą

drogą zależy silnie od struktury polikrystalicznej ciała stałego i może być niewielki w przypadku, gdy powierzchnia granic międzyziarnowych jest mała w porównaniu z objętością ciała stałego. Ze względu na większy promień atomowy srebra w porównaniu z miedzią (o ok. 10-15 %), dyfuzja domieszkowych atomów srebra w sieci siarczku miedziawego musi w konsekwencji doprowadzić do znacznego jej zdefektowania. Wzrost ilości defektów sieciowych przyspiesza dyfuzję atomów w kryształach. Jak należy sądzić ten właśnie efekt zadecydował o szybszym wypełnieniu miedzią ziarn siarczku domieszkowanego srebrem w porównaniu z ziarnami czystego siarczku (por. krzywe 1 i 2 na rys. 1).

Analiza rozkładu skupisk fazy rozproszonej na powierzchni siarczku prowadzi do wniosku, że zarodki srebra tworzyły się w pierwszej kolejności w obrębie najbardziej nieregularnych mikroobszarów powierzchni jak naroża, krawędzie i szczeliny. Jak można sądzić, w tego typu mikroobszarach zawierających zwykle najwięcej defektów strukturalnych, znajdowały się liczne zakończenia dróg szybkiej dyfuzji, którymi na powierzchnię wydostawały się domieszkowe atomy srebra wypierane z sieci siarczku. Na podstawie otrzymanych obrazów SEI można też sądzić, że pierwotne skupiska srebra (mniej lub bardziej wykrystalizowane) narastały tylko do określonej wielkości (ok. 0.5  $\mu\text{m}$ ). W mikroobszarach powierzchni szczególnie uprzywilejowanych dla wydzielania metalu domieszkowego z sieci siarczku dochodziło do nagromadzenia szeregu krystalitów srebra, które w dalszym etapie przebiegu procesu ulegały rekrytalizacji.

#### LITERATURA

1. Barzyk, W., *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 21 : 141-156 (1989).
2. Barzyk, W., Pomianowski, A., *Sprawozdania IK i FP PAN z prac w problemie PR-2/N. 2.1. / 1983, 1984, 1985*.
3. Barzyk, W., Wandzilak, P., Pomianowski, A., *Proc., Xth International Congress on Metallic Corrosion, Madras (India), 7-11 November 1987 (sponsored by International Corrosion Council - ICC), vol. 1 : 299-317 (1987)*.
4. Barzyk, W., Nowak, P., Pomianowski, A., *Materials Science Forum*, 25-26 : 565-568 (1988).
5. Barzyk, W., Bobrowska, B., Hamankiewicz, M., "Surface segregation of silver admixtures in  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  grains as a result of electrolytic processes", poster presented at 33rd IUPAC Congress, Budapest, August 1991; *Proc. of the Congress*, p.101, Abstract No 3017.
6. Beutier, D., Gabis, V., Ildefonse, J.P., Predali, J.J., Ricalens, F., "Precipitation of Silver on Natural and Synthetic Sulphides. Theory and Prospects of Industrial Use", [w:] *Crystallization and Precipitation* (Ed., G.L. Strathdee, M.O. Klein, L.A. Melis; Pergamon Press, 1987), p p.285-295.
7. Bortel, R., Kubacz, N., Grzebieluch, Z., *Materiały z III Sympozjum "Stan i Perspektywy Rozwoju Przeróbki Rud Miedzi w Polsce"*. Wisła, kwiecień 1985, p p.75-81.
8. Gasparrini, C., *CIM Bull.*, 77 [No 866]:99-110 (1984).
9. Gaudin, A.M., *Flotacja*, Wyd. Śląsk, Katowice 1963, rozdz. 10 : 313-324.
10. Jellinek, F., *Sulphides*, [w:] G. Nickless. *Inorganic Sulphur Chemistry*, Els. Publ. Co., Amsterdam, 1968, rozdz.19 : str.726.

11. MacKinnon, D.J., Brannen, J.M., "The Reaction of Dissolved Silver with Various Sulphide Minerals in Sulphate and Chloride Media", Div. Report MRP/MSL 84-128 (1984), p p. 28.
12. Miller, J.D., Portillo, H.Q., Proc., XIII IMPC, Warsaw, 1979, vol. 1 (Ed., J. Laskowski).
13. Nowak, P., Barzyk, W., Pomianowski, A., J. Electroanal. Chem., 171: 355-358 (1984).
14. Phillips, H.O., Kraus, K.A., J. Am. Chem. Soc., 85 : p.486 (1963).
15. Phillips, H. A., Kraus, K.A., J. of Chromatography, 17 : 549-557 (1965).
16. Potter II, R.W., Evans, H.T, Jr., U.S. Geol. Survey Jour. Research, 4 : 205-212 (1976).
17. Sato, R., Proc., II International Congress of Surface Activity, London 1957 (Ed., J.H. Schulman; Butterworths Publ. Sci. Ltd., London 1957), vol.3, p.p. 349-354.
18. Shuey, R.T., "Semiconducting Ore Minerals", Els. Sci. Publ., Amsterdam, 1975, rozdz.: 10, 12, 18.
19. Snell, C.J., Morgan, C. Min. Eng., 178 [10] : 100-105 and 167 (1977).
20. Vaughan, D.J., Craig, J.R., "Mineral Chemistry of Metal Sulphides", Cambridge University Press, 1978.
21. Vaughan, D.J., "Spectroscopy and Chemical Bonding in the Opaque Minerals", [w:] Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry (Ed., F.J. Berry, D.J. Vaughan; Chapman and Hall, Ltd, 1985), rozdz.7, p.p. 251-292.

Panu Prof. dr. hab. Andrzejowi Pomianowskiemu składam serdeczne podziękowania za cenne uwagi udzielone mi w trakcie wykonywania części doświadczalnej. Panu mgr. Mieczysławowi Hamankiewiczowi dziękuję za wykonanie zdjęć pod mikroskopem elektronowym.

Barzyk, W., 1992. Displacement of silver admixtures in grains of non-stoichiometric cuprous sulphide,  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , as a result of equilibration with copper,  $\text{Cu}^0$ . *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 25, 139-150 (Polish text)

Scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, X-ray diffraction methods as well as potentiometric measurements have been used to show that the silver admixtures can be displaced from the bulk to the surface of grains of non-stoichiometric cuprous sulphide,  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ . The process proceeds spontaneously as a result of equilibration of the sulphide grains with metallic copper, in oxygen-free acidic solutions, containing  $\text{Cu}^{2+}$  ions.