

Sulfetos de Cobre (Sistema Cu-S e Cu-Fe-S)

Lena Virgínia Soares Monteiro
Rafael Rodrigues de Assis

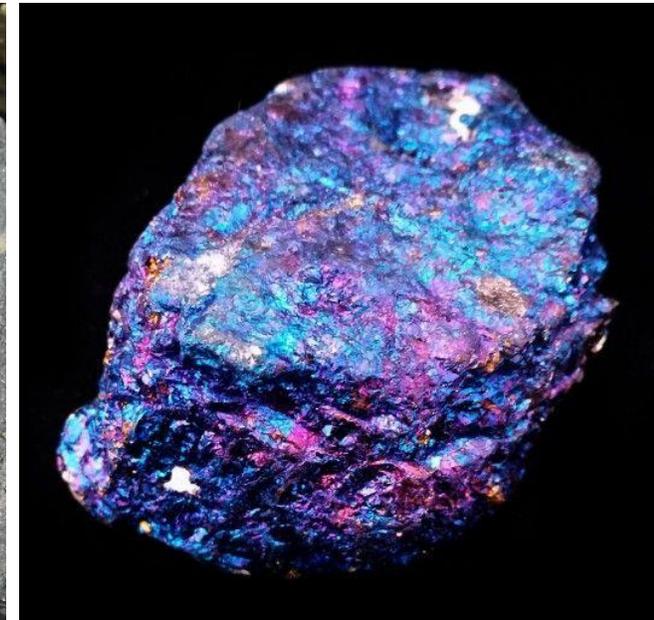
<https://br.pinterest.com/pin/476466835558237363/>



Película de iridescência em calcopirita



Calcopirita (Mina do Sossego, Carajás)

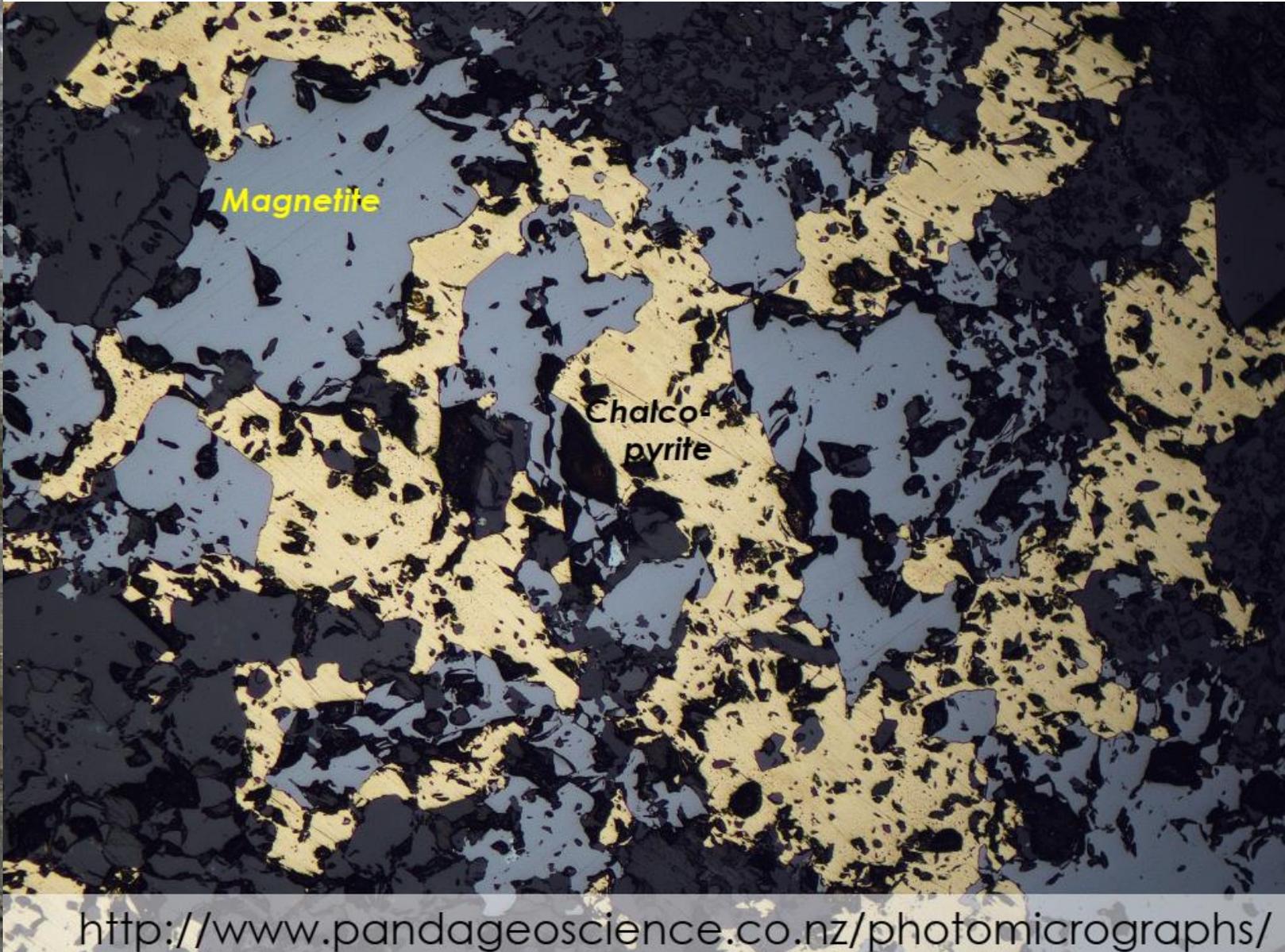


Bornita

Propriedades Ópticas dos Principais Sulfetos de Cobre

Mineral	Formula	Cor	Anisotropia	Dureza	Outras
calcopirita	CuFeS_2	Amarelo forte	Fraca	3,5 a 4,0	Dúctil
calcosita	Cu_2S	Cinza claro	Fraca	2,5 a 3,0	Baixa dureza, dúctil
bornita	Cu_5FeS_4	Marrom rosado	Isótropa	3,0	Iridescência púrpura
covelita	CuS	Tons do azul	Muito forte (laranja intenso ao vermelho)	2,0 a 2,5	Forte pleocroísmo e anisotropia
digenita	Cu_9S_5	Cinza azulado/azul	Isótropo	2,5 a 3,0	Reflectância baixa
cubanita	CuFe_2S_3	Creme	Distinta (azul claro a marrom escuro)	3,5	
idaíta	$\text{Cu}_{5.5}\text{FeS}_6$	Laranja claro	Forte (anisotropia turquesa a cinza acastanhada)	2,5 a 3,5	

Calcopirita CuFeS_2



<http://www.pandageoscience.co.nz/photomicrographs/>

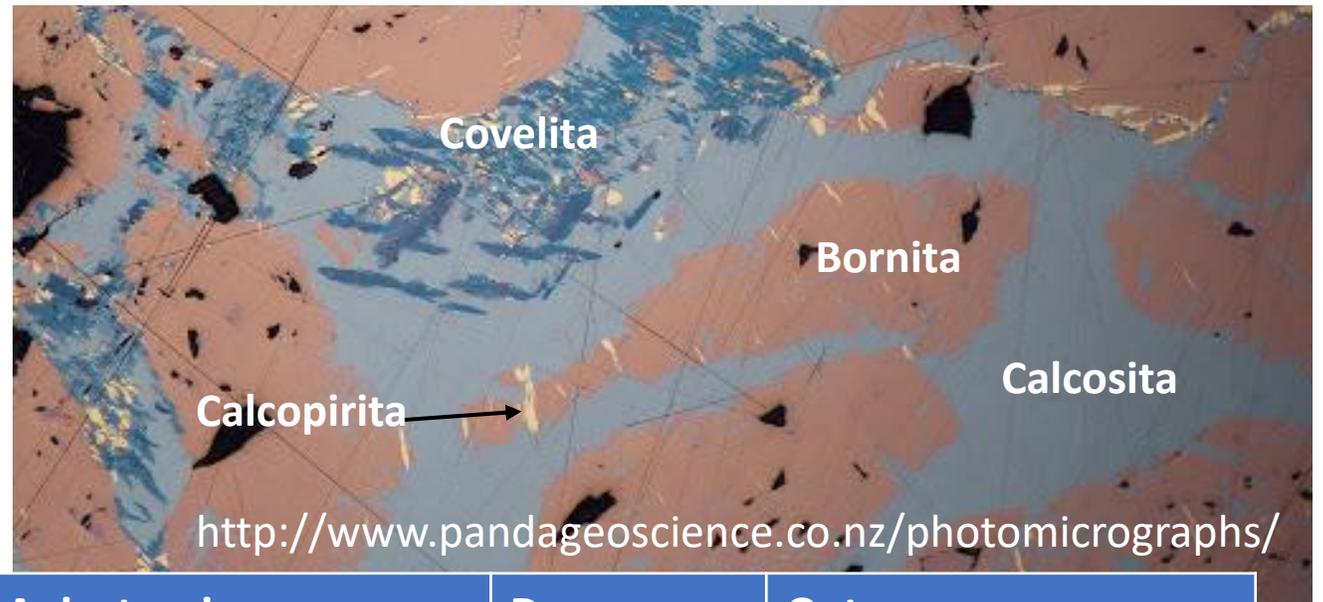
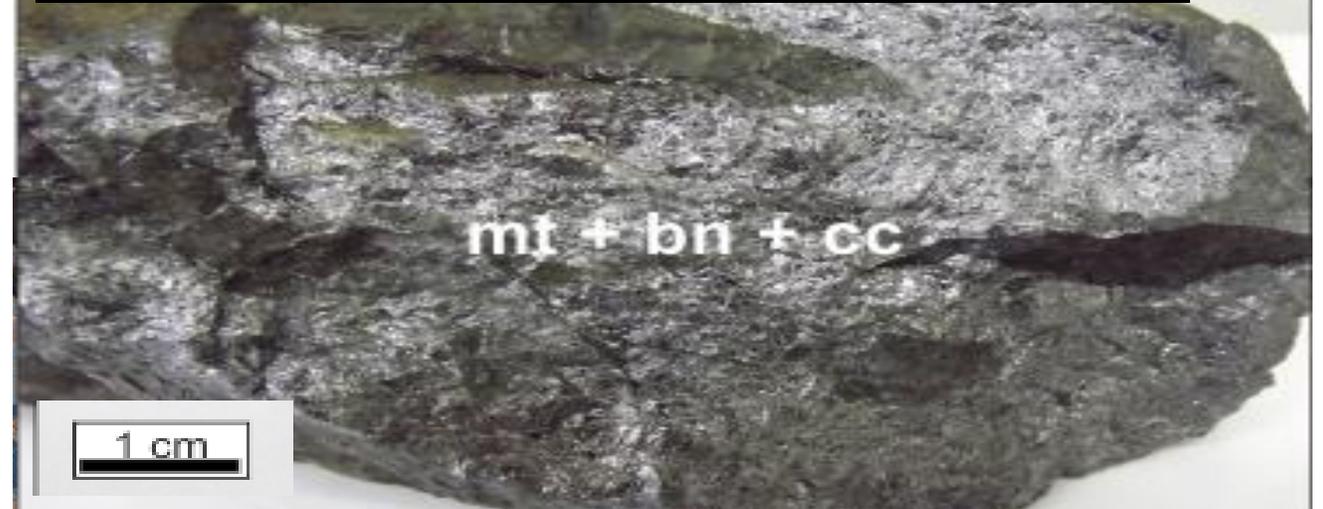
Mineral	Formula	Cor	Anisotropia	Dureza	Outras
calcopirita	CuFeS_2	Amarelo forte	Fraca	3,5 a 4,0	Dúctil

Calcosita Cu_2S



<https://www.crystalclassics.co.uk/product/cc11522/>

Minério de cobre da Mina do Salobo (Melo, 2014)



<http://www.pandageoscience.co.nz/photomicrographs/>

Mineral	Formula	Cor	Anisotropia	Dureza	Outras
calcosita	Cu_2S	Cinza claro	Fraca	2,5 a 3,0	Baixa dureza, dúctil

Bornita Cu_5FeS_4

Magnetita

Bornita

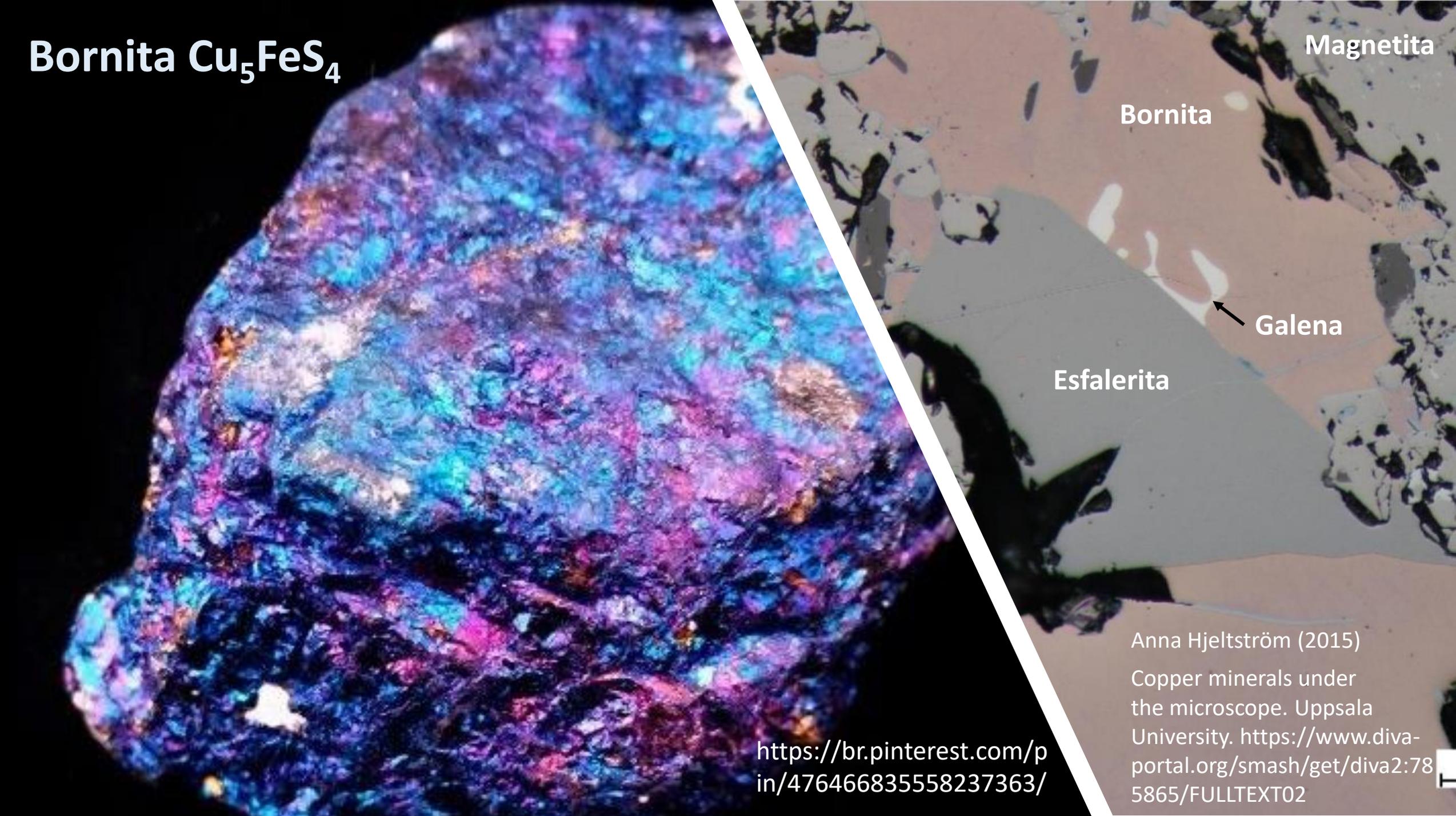
Galena

Esfalerita

Anna Hjelström (2015)

Copper minerals under
the microscope. Uppsala
University. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:785865/FULLTEXT02>

<https://br.pinterest.com/pin/476466835558237363/>



Anna Hjeltström (2015)
Copper minerals under
the microscope. Uppsala University.
<https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:785865/FULLTEXT02>

100 μm

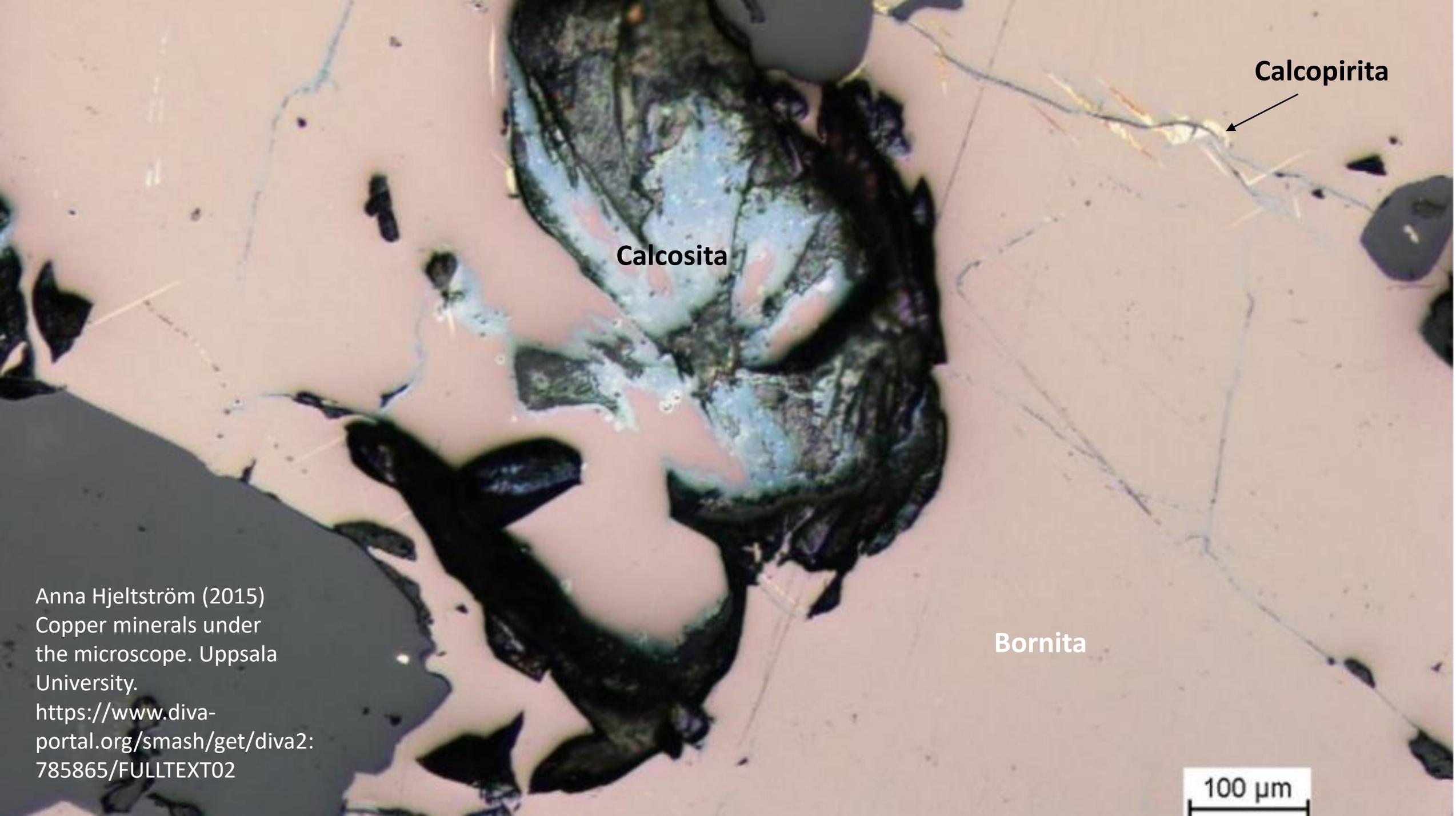
Silicatos/carbonatos

Calcosita

Bornita

Magnetita

Mineral	Formula	Cor	Anisotropia	Dureza	Outras
bornita	Cu_5FeS_4	Marrom rosado	Isótropa	3,0	Iridescência púrpura



Calcopirita



Calcocita

Bornita

Anna Hjeltström (2015)
Copper minerals under
the microscope. Uppsala
University.
<https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:785865/FULLTEXT02>

100 μm

Covelita CuS

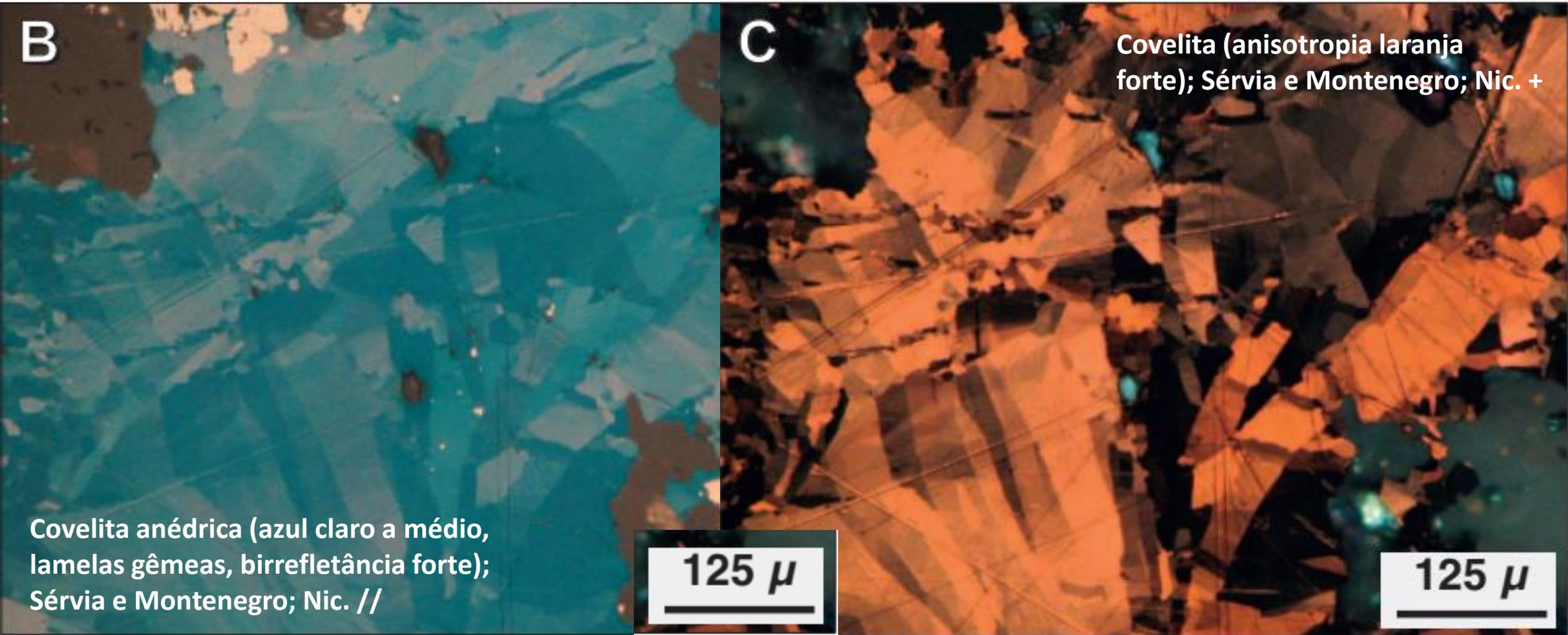


Covelita da Mina de Chuquicamata,
Antofagasta, Chile

<https://www.dakotamatrix.com/products/2596/covellite#!prettyPhoto>

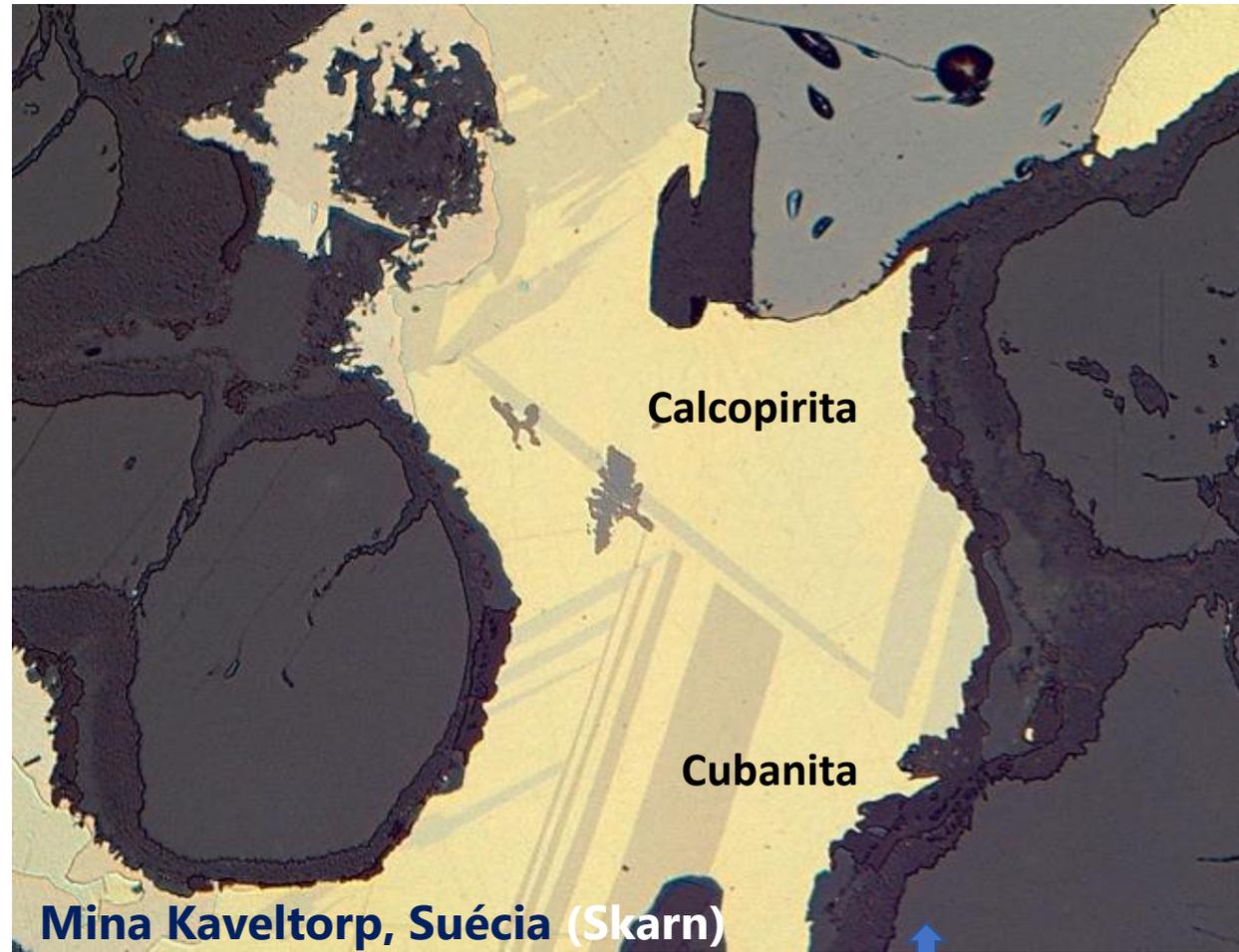
Covelita CuS

Pracejus (2008)



Mineral	Formula	Cor	Anisotropia	Dureza	Outras
covelita	CuS	Tons do azul	Muito forte (laranja intenso ao vermelho)	2,0 a 2,5	Forte pleocroísmo e anisotropia

Cubanita CuFe_2S_3

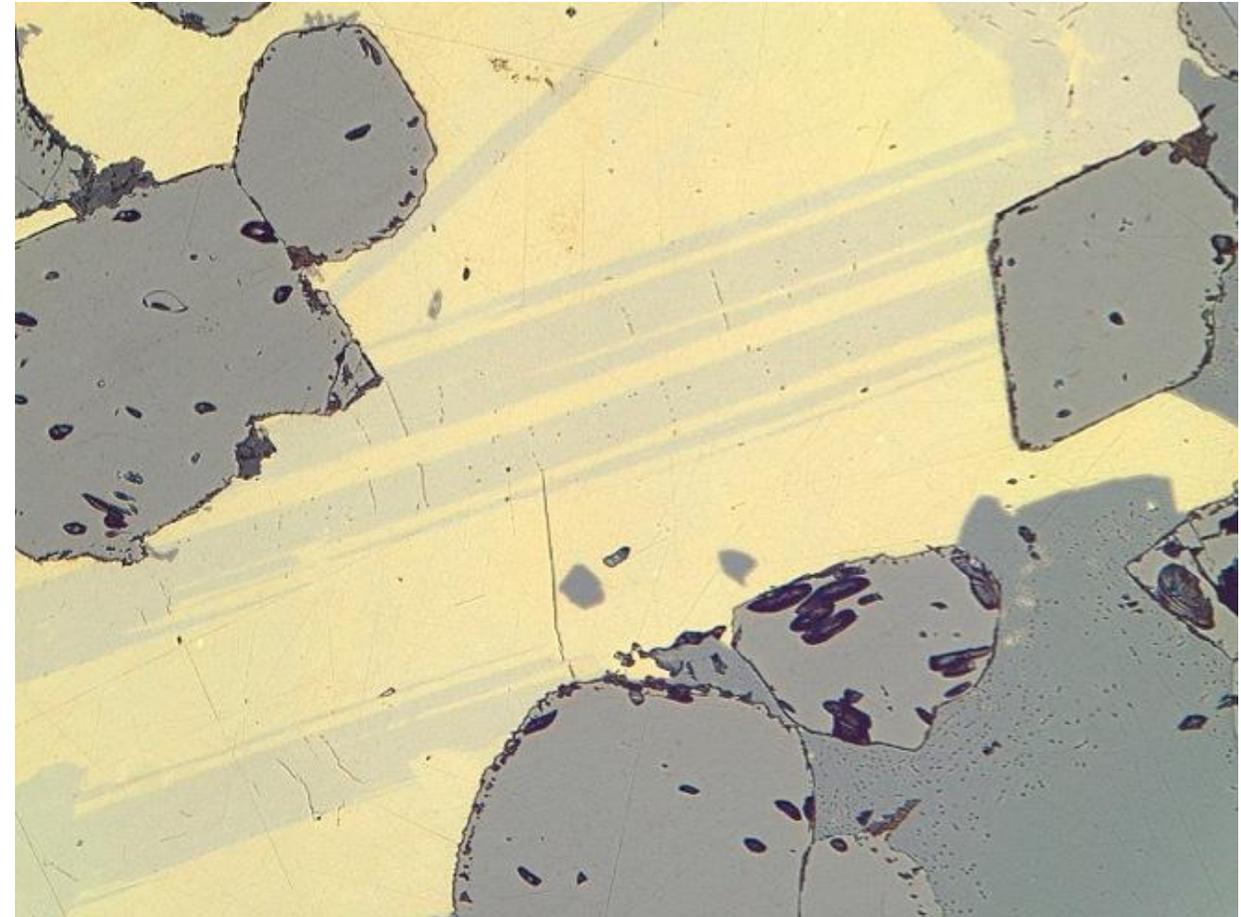
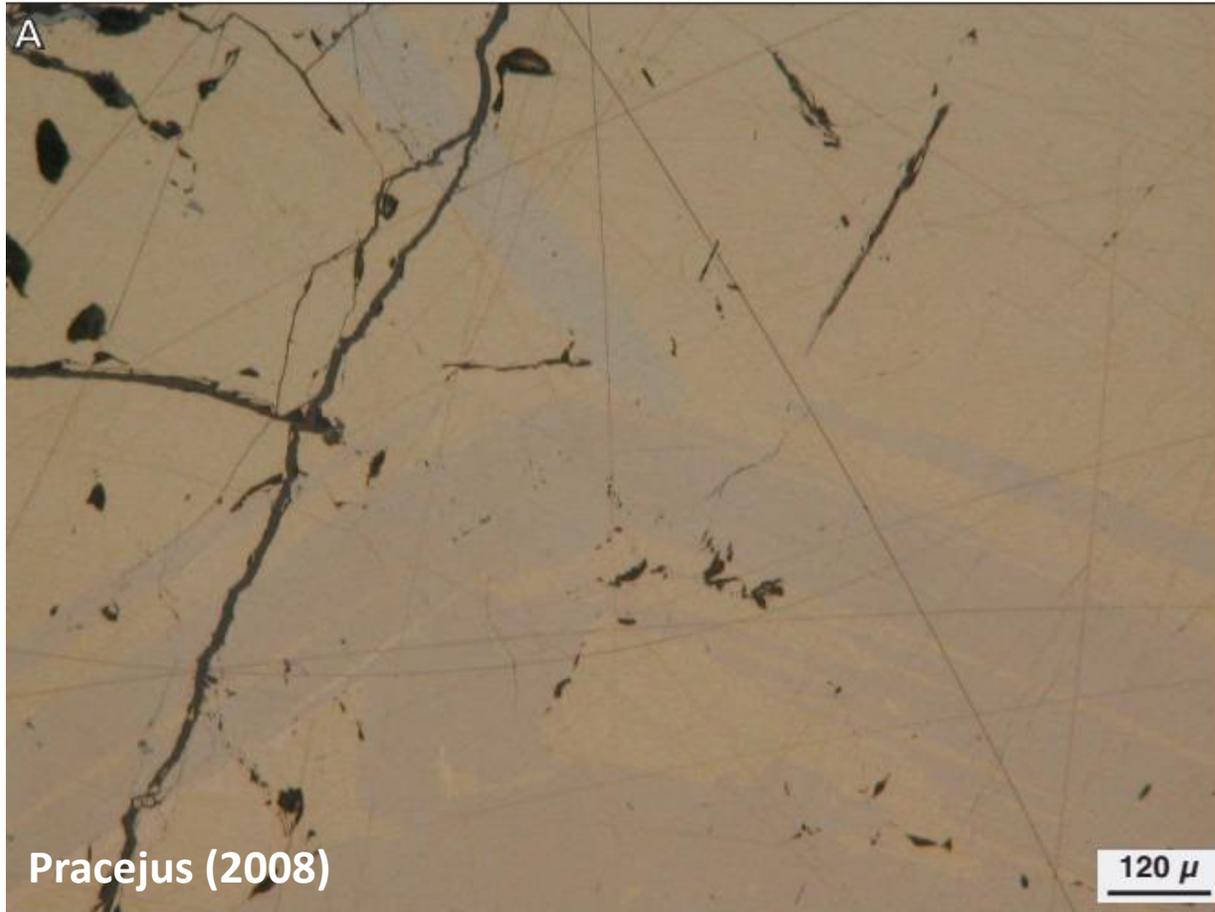


https://www.fabreminerals.com/search_results.php?LANG=&MineralSpeciment=Cubanite

Mineral	Formula	Cor	Anisotropia
cubanita	CuFe_2S_3	Creime	Distinta (azul claro a marrom escuro)

http://www.uranglasuren.com/ores/index_S/Example_S02/index.html

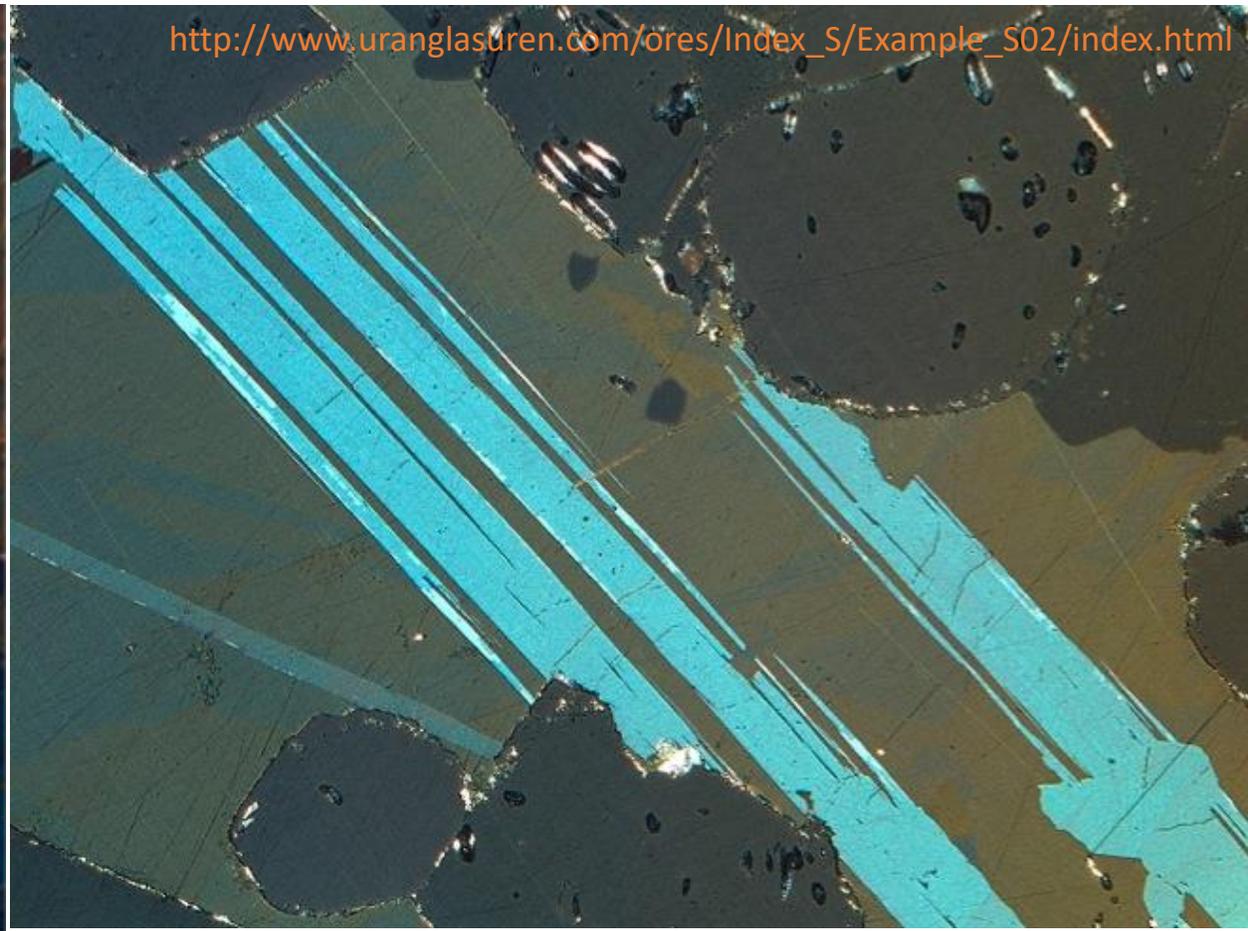
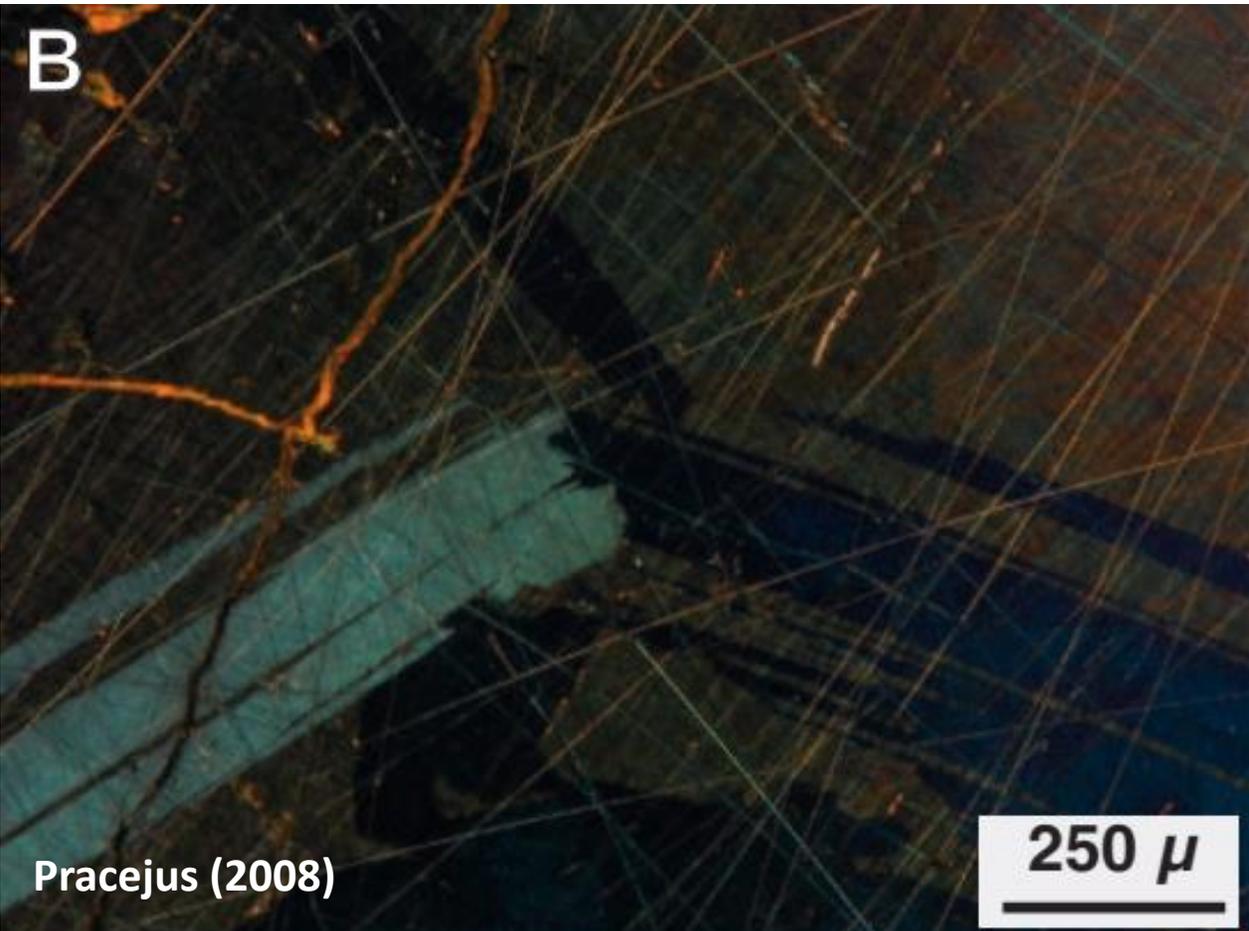
Cubanita CuFe_2S_3



Mineral	Formula	Cor	Anisotropia
cubanita	CuFe_2S_3	Creme	Distinta (azul claro a marrom escuro)

(Esquerda) Lamelas de cubanita (tons de creme, birrefletância) em calcopirita (azeitona amarelada); Strathcona mine, Sudbury, Canadá; Nic. //; (Direita) Lamelas de cubanita (tons de creme, birrefletância) em calcopirita; Mina Kaveltorp, Suécia

Cubanita CuFe_2S_3



Mineral	Formula	Cor	Anisotropia
cubanita	CuFe_2S_3	Creme	Distinta (azul claro a marrom escuro)

(Esquerda) Nic. # mostrando forte anisotropia (tons verdes) na cubanita; Strathcona mine, Sudbury, Canadá; (Direita) Mina Kaveltorp, Suécia, Nic. #, aumento de 20x.

60 μ

Digenita Cu_9S_5

cobre nativo

digenita



<https://www.dakotamatrix.com/products/19816/digenite>

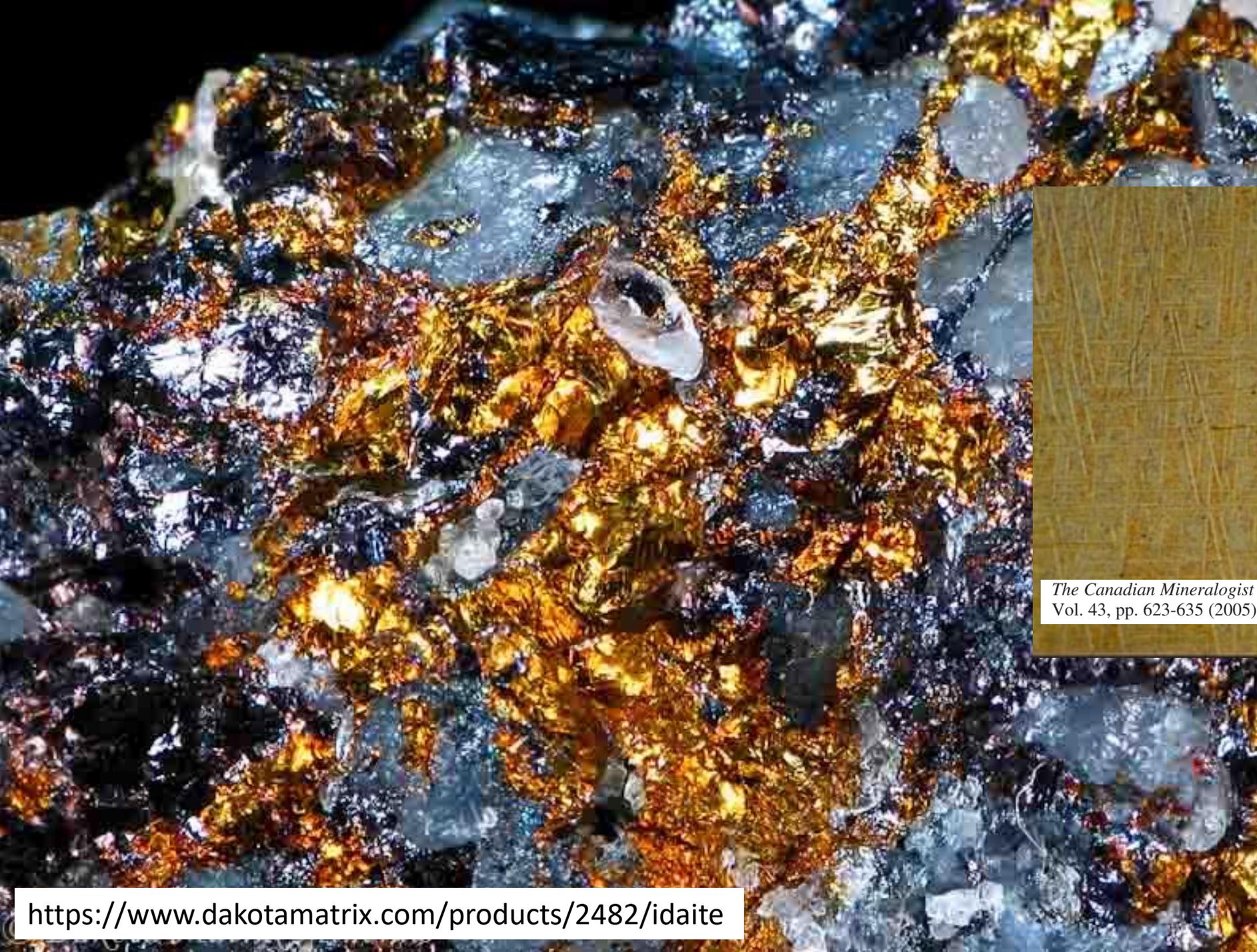
Digenita anédrica (cinza azulado) em cobre nativo (rosa); Broken Hill, Austrália [c]; Nic. //

Mineral	Formula	Cor	Anisotropia	Comentários
digenita	Cu_9S_5	Cinza azulado/azul	Isótropo	Origem hipógena e secundária

Pracejus (2008)

Idaita

$\text{Cu}_{5.5}\text{FeS}_{6.5}$



The Canadian Mineralogist
Vol. 43, pp. 623-635 (2005)

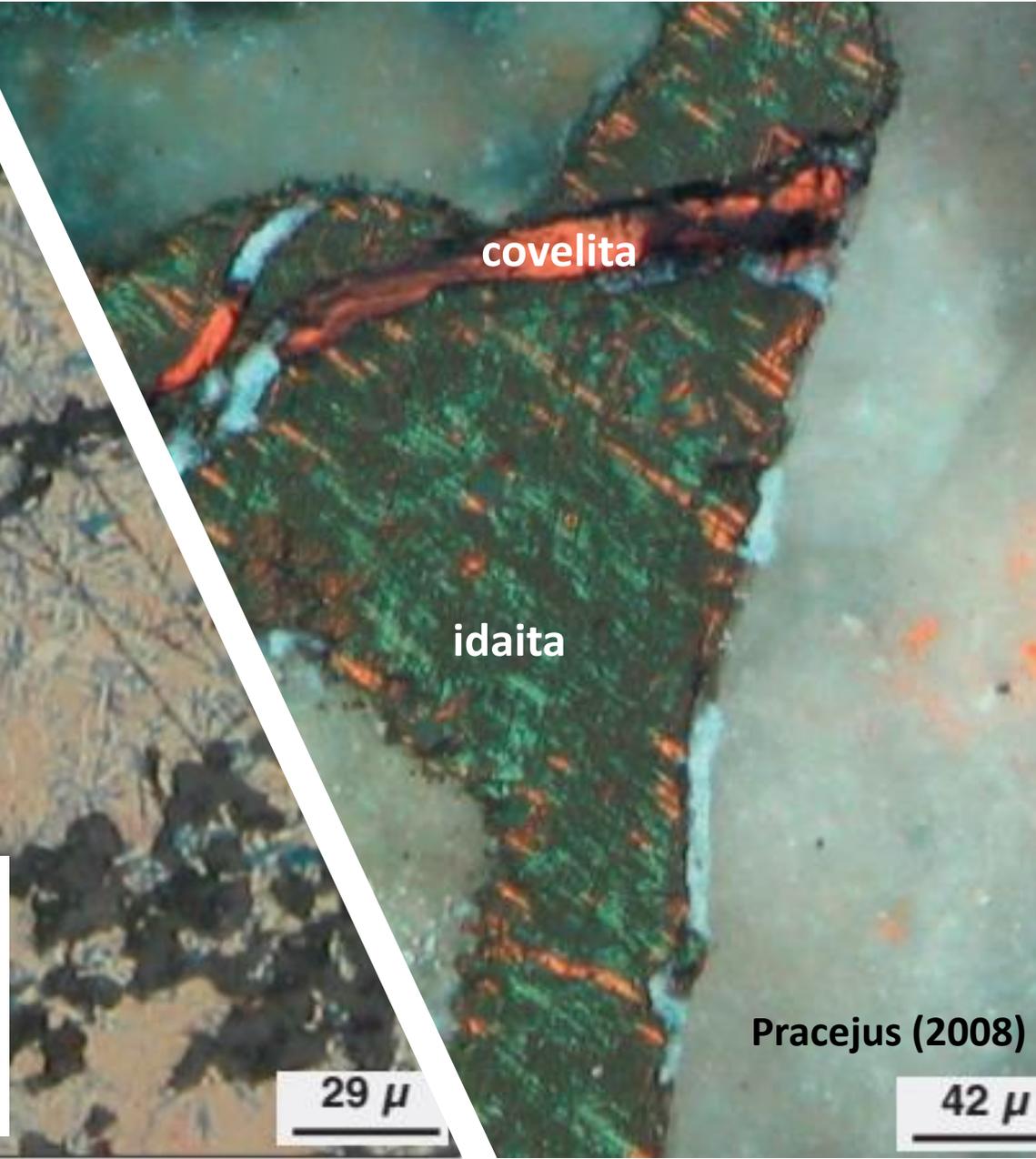
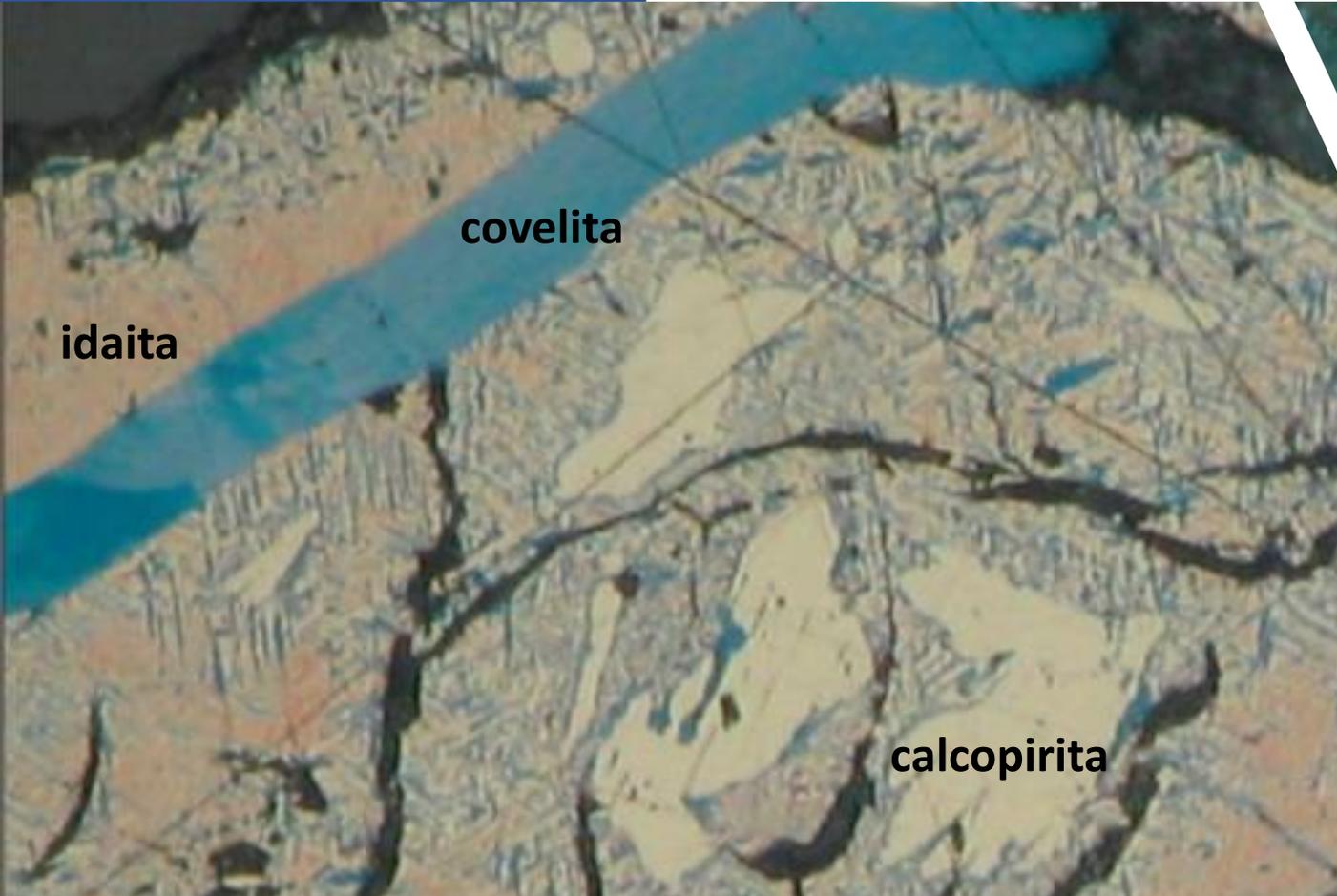
25 μm

Idaite (laranja a acastanhado) contendo pequenas lamelas de calcopirita (amarelo) alinhadas ao longo do {100} e {111}, direções de clivagem da bornita parental. Luz refletida microscopia, luz plana polarizada

<https://www.dakotamatrix.com/products/2482/idaite>

Idaita $\text{Cu}_{5.5}\text{FeS}_{6.5}$

Mineral	Formula	Cor	Anisotropia
idaíta	$\text{Cu}_{5.5}\text{FeS}_{6.5}$	Laranja claro	Forte (anisotropia turquesa a cinza acastanhada)



(Esquerda) Substituição lamelar de idaíta (laranja claro) por covelita (azul), relíquias de calcopirita (amarelo); Mina Cerro Huemul, Argentina; Nic. //

(Direita) Idaíta (anisotropia turquesa a cinza acastanhada), calcopirita (escura), covelita (laranja); Cerro Mina Huemul, Argentina; Nic. +

Pracejus (2008)

29 μ

42 μ

Sulfetos de Cobre (Sistema Cu-S e Cu-Fe-S)

Mineral	Fórmula	Estrutura	T máxima (°C)	T mínima (°C)
solução sólida calcosita-digenita	Variável $\text{Cu}_{9\pm x}\text{S}$ a Cu_2S	cúbica	1129	83-435
calcosita (cc_h)	Cu_2S	hexagonal	435	103
calcosita (cc _m)	Cu_2S	monoclínica	103	
djurleita (dj)	$\text{Cu}_{1.93-1.97}\text{S}$	ortorrômbica	93	
digenita (dg)	Cu_9S_5	cúbica	83	
anilita	Cu_7S_4	ortorrômbica	70	
covelita (bcv)	Cu_{1+x}S	hexagonal	157	
Covelita (cv)	CuS	hexagonal	507	
solução sólida calcosina-bornita (cc-bn_{ss})	Variável $\text{Cu}_{9\pm x}\text{S}_5$ - Cu_2S a $\text{Cu}_{5\pm x}\text{FeS}_{4\pm y}$	cúbica	1100	83-228
solução sólida intermediária (iss)	CuFeS_{2-x} c/ Cu/Fe e Cu+Fe/S variável	cúbica	960	20-200
bornita (bn)	Cu_5FeS_4	tetragonal	228	
bornita x (bn-x)	$\text{Cu}_5\text{FeS}_{4+x}$	tetragonal	125	
Idaíta (id)	$\text{Cu}_{5.5}\text{FeS}_{6.5}$	tetragonal	501	
calcopirita (cp)	CuFeS_2	tetragonal	557	
cubanita (cb)	CuFe_2S_3	ortorrômbica	200-210	

Sistema Cu-S

> **813 °C**: fusão sulfetada;
< **813 °C**: solução sólida calcosina-digenita
< **507 °C**: Nas composições mais ricas em enxofre, forma-se a covelita hexagonal
< **435 °C**: Nas composições mais ricas em cobre, ocorre a inversão para calcosina hexagonal.
< **103,5 °C**: calcosina monoclínica

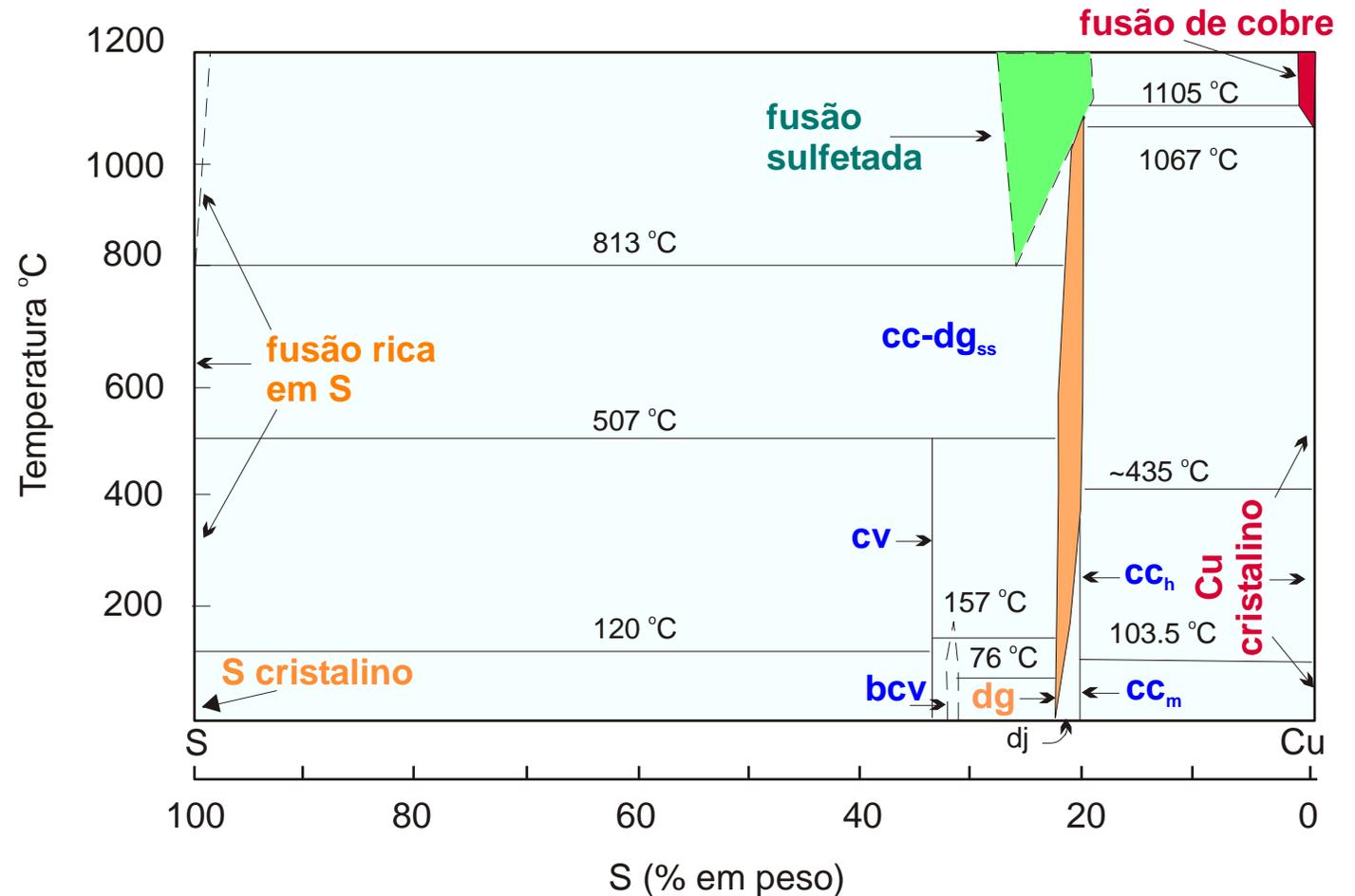


Diagrama de composição versus temperatura e as relações de fases no sistema Cu-S (Vaughan e Craig, 1978)

Sistema Cu-S

< **813 °C**: solução sólida calcosina-digenita

< **507 °C**: Nas composições mais ricas em enxofre, forma-se a covelita hexagonal

< **435 °C**: Nas composições mais ricas em cobre, ocorre a inversão para calcosina hexagonal.

< **103,5 °C**: calcosina monoclinica

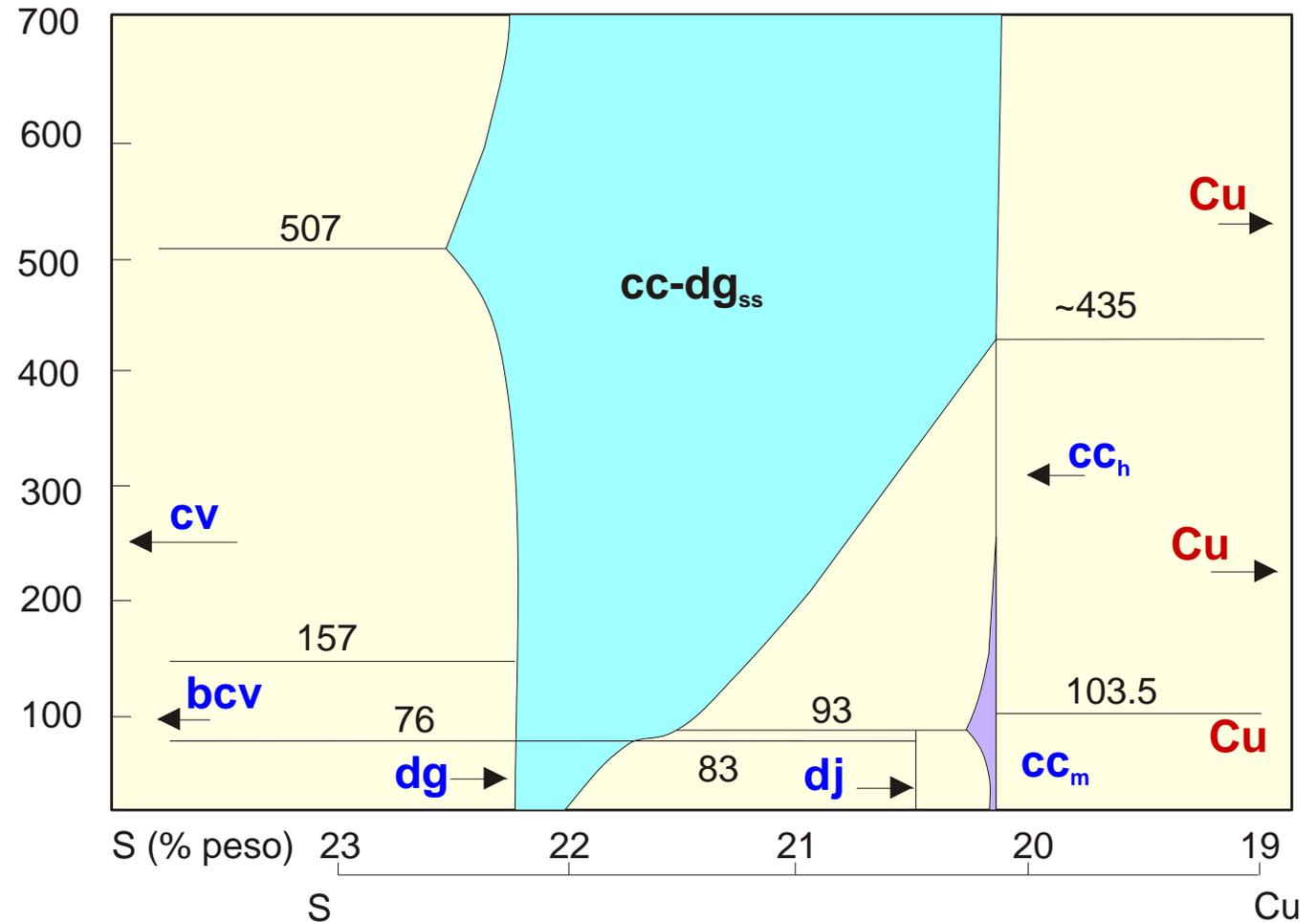
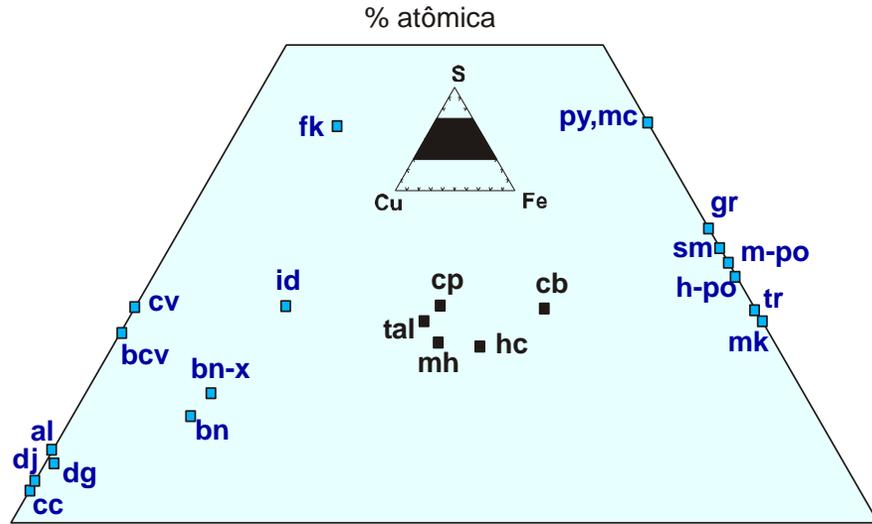


Diagrama de composição versus temperatura e as relações de fases no sistema Cu-S a T < 700 °C (Vaughan e Craig, 1978)

Sistema Cu-Fe-S

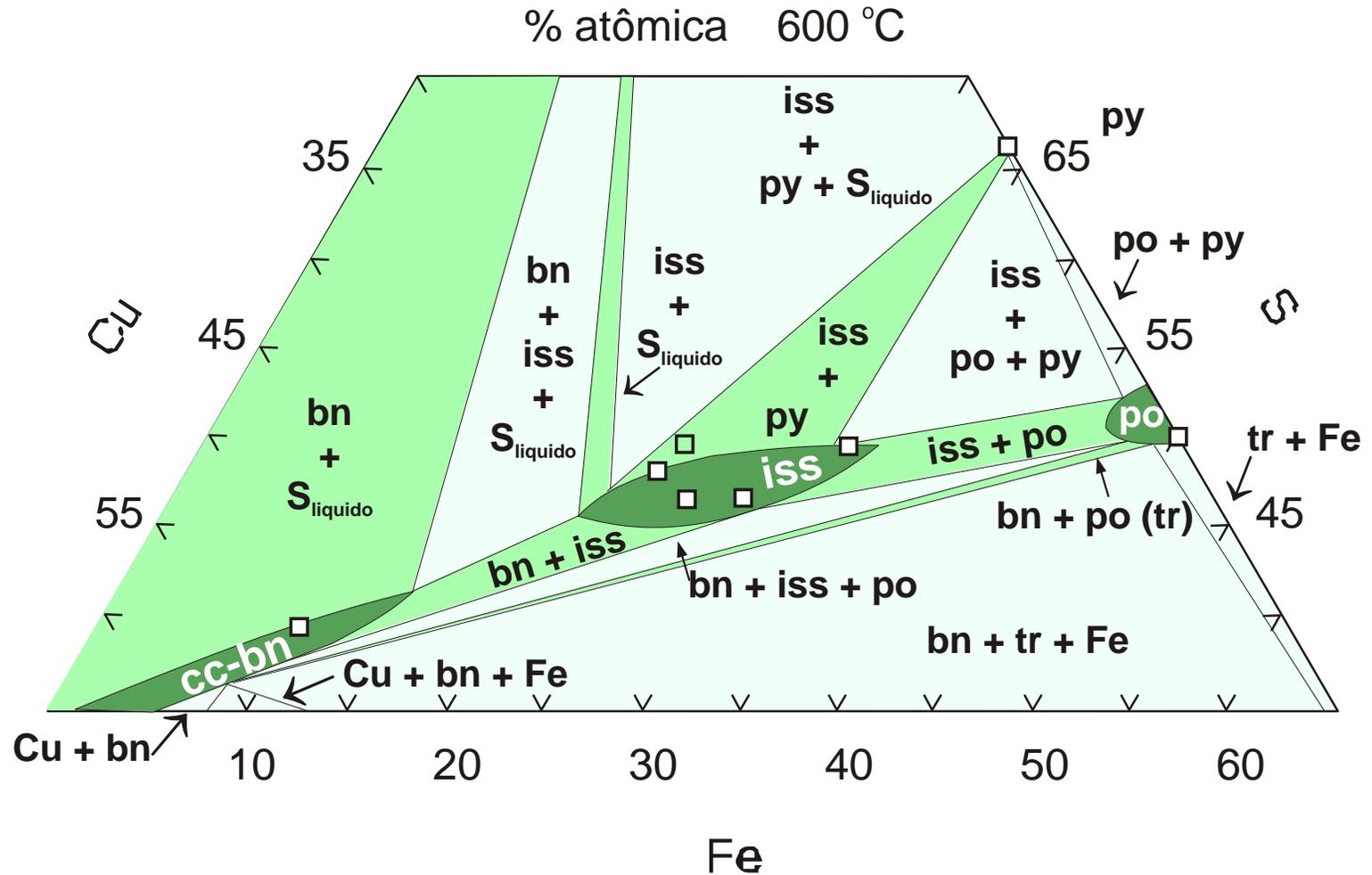


1000 °C: soluções sólidas

- (1) Pirrotita hexagonal rica em cobre (ss)
- (2) Calcocita-bornita (ss)

600 °C: soluções sólidas

- (1) Pirrotita (po ss)
- (2) Calcocita-bornita (ss)
- (3) Solução sólida intermediária (iss)



Seção isotérmica do sistema Cu-Fe-S a 600 °C (Craig e Scott, 1974)

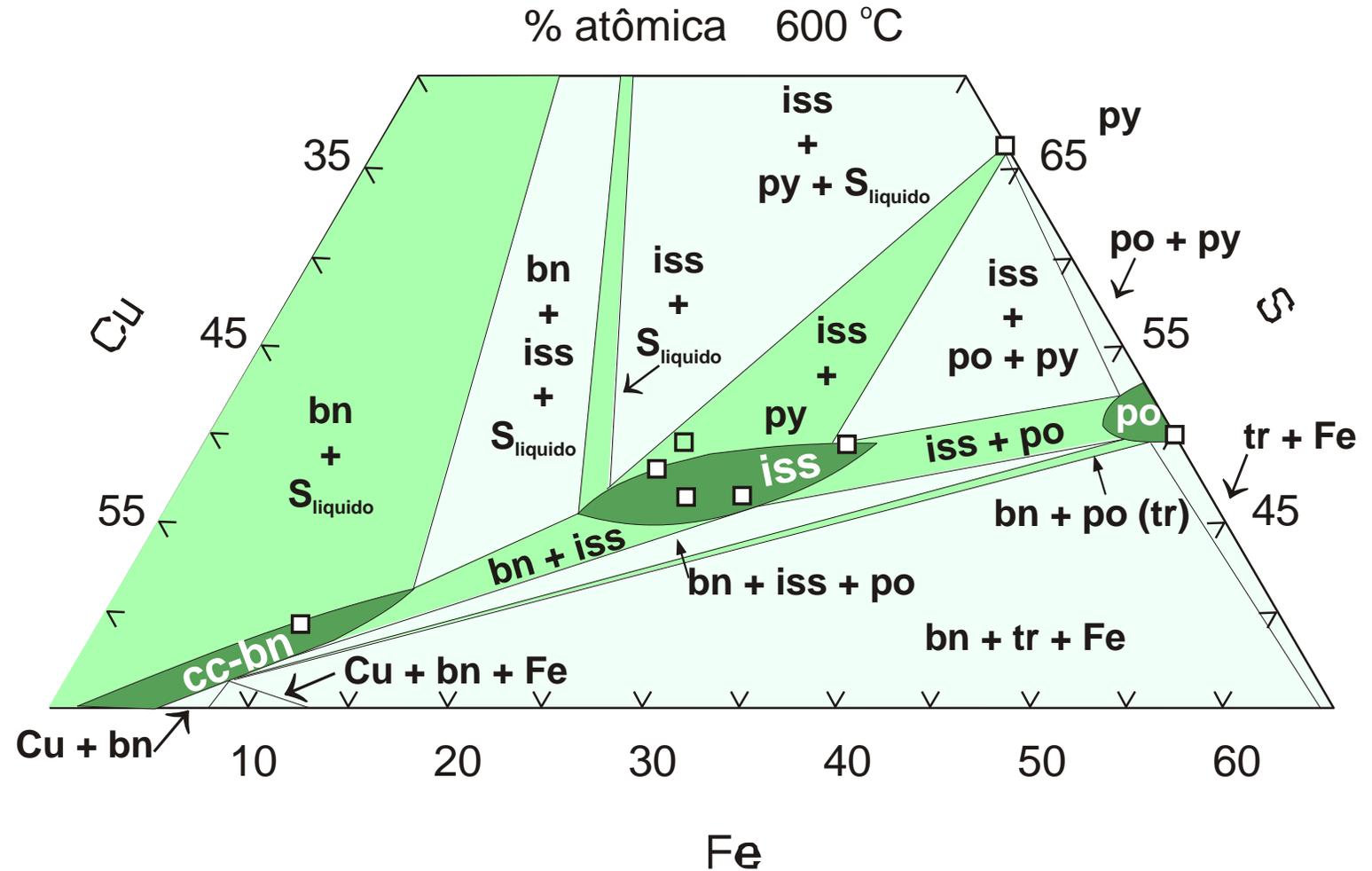
Sistema Cu-Fe-S

600 °C: soluções sólidas

- (1) Pirrotita (po ss)
- (2) Calcocita-bornita (ss)
- (3) Solução sólida intermediária (iss)

Fases em equilíbrio:

- Pirrotita rica em cobre e iss rica em ferro e pobre em S;
- Pirita e iss rica em S;
- Enxofre (liq), pirita e iss;
- Enxofre (liq), iss rica em cobre e solução sólida bn-cc;
- Solução sólida cc-bn e S líquido
- Solução sólida cc-bn e iss
- Solução sólida cc-bn, iss e po



Seção isotérmica do sistema Cu-Fe-S a 600 °C (Craig e Scott, 1974)

MINÉRIO DE NÍQUEL-COBRE-(EGP)

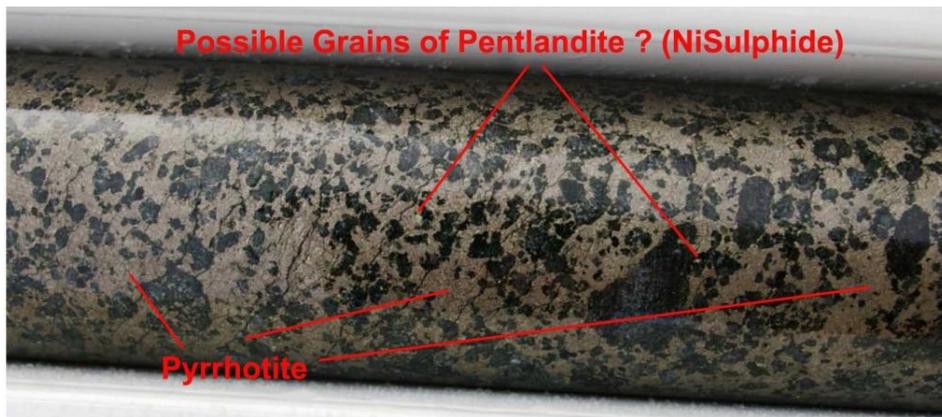
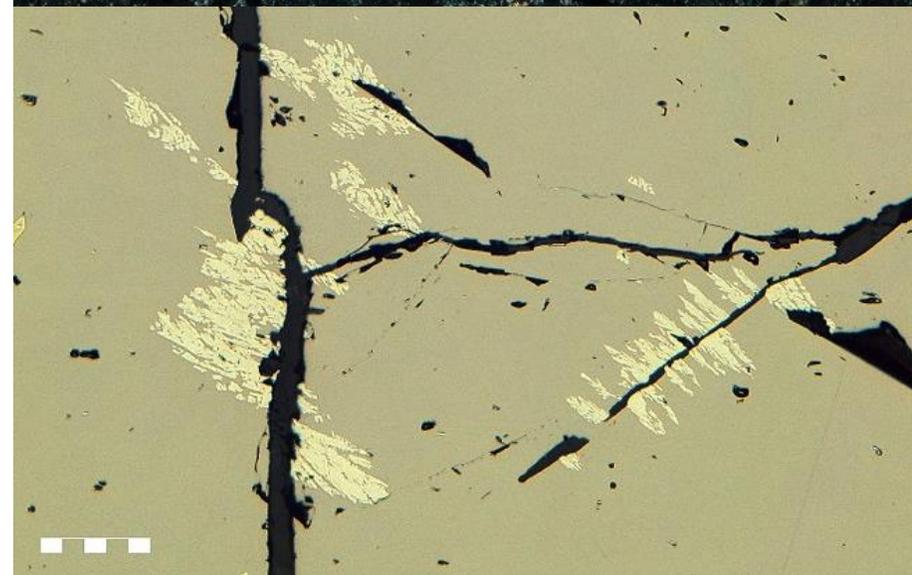


Figure 1. Photo of sulphide intercept from SFRD0064 at conductor 2.

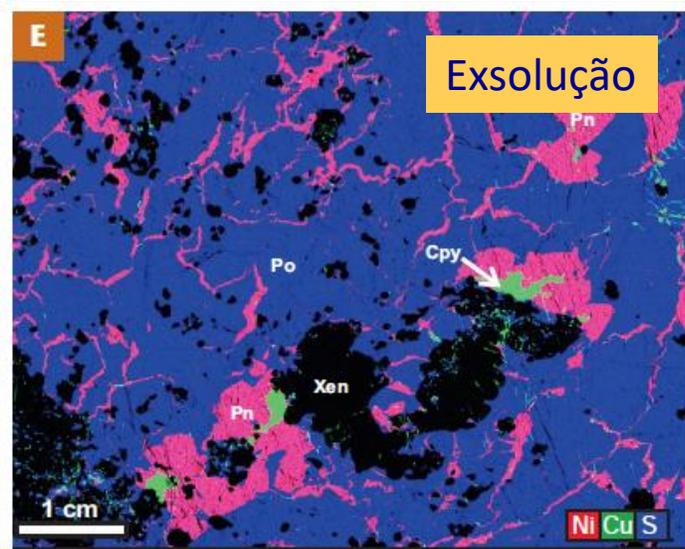
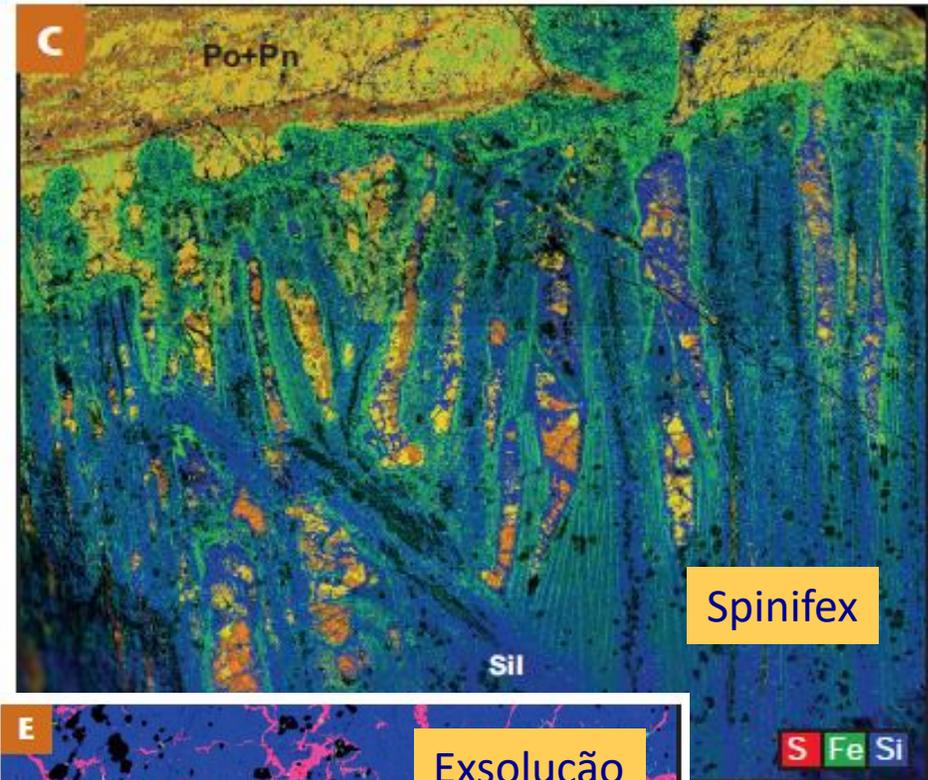
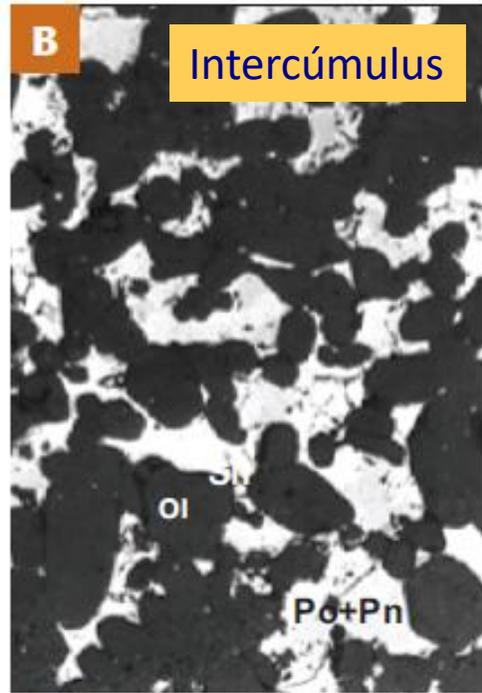
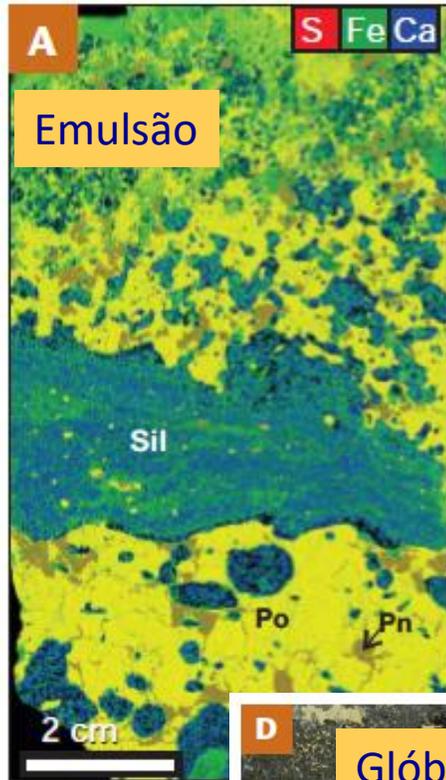
Pirrotita com inclusões ou “flames” de pentlandita



Associação de minério:
pirrotita, pentlandita
[(Fe,Ni)₉S₈], Co-
pentlandita, millerita
(NiS), vaesita,
calcopirita, magnetita



Texturas indicativas da origem magmática dos sulfetos

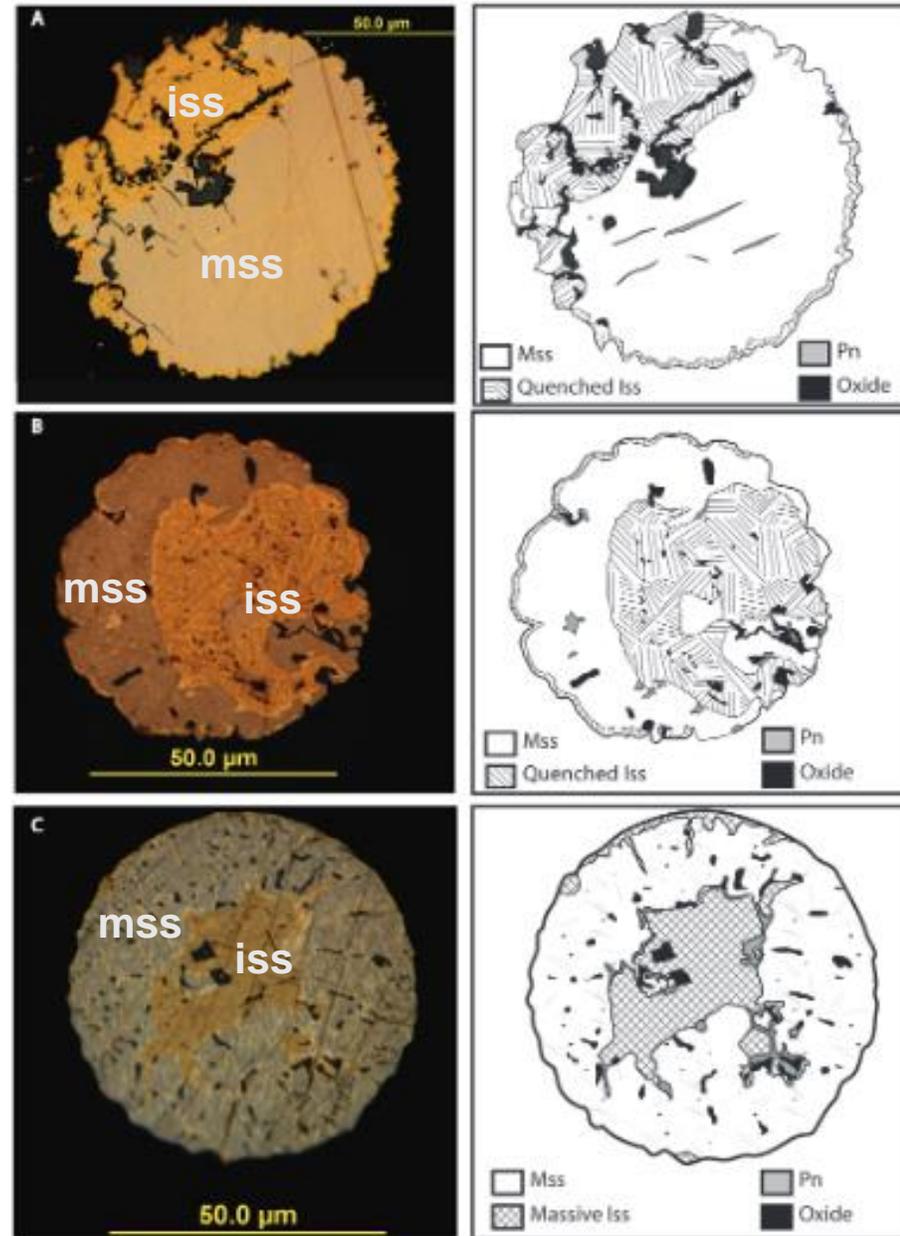


Variações texturais em gotas de sulfeto (basalto de dorsais meso-oceânicas)

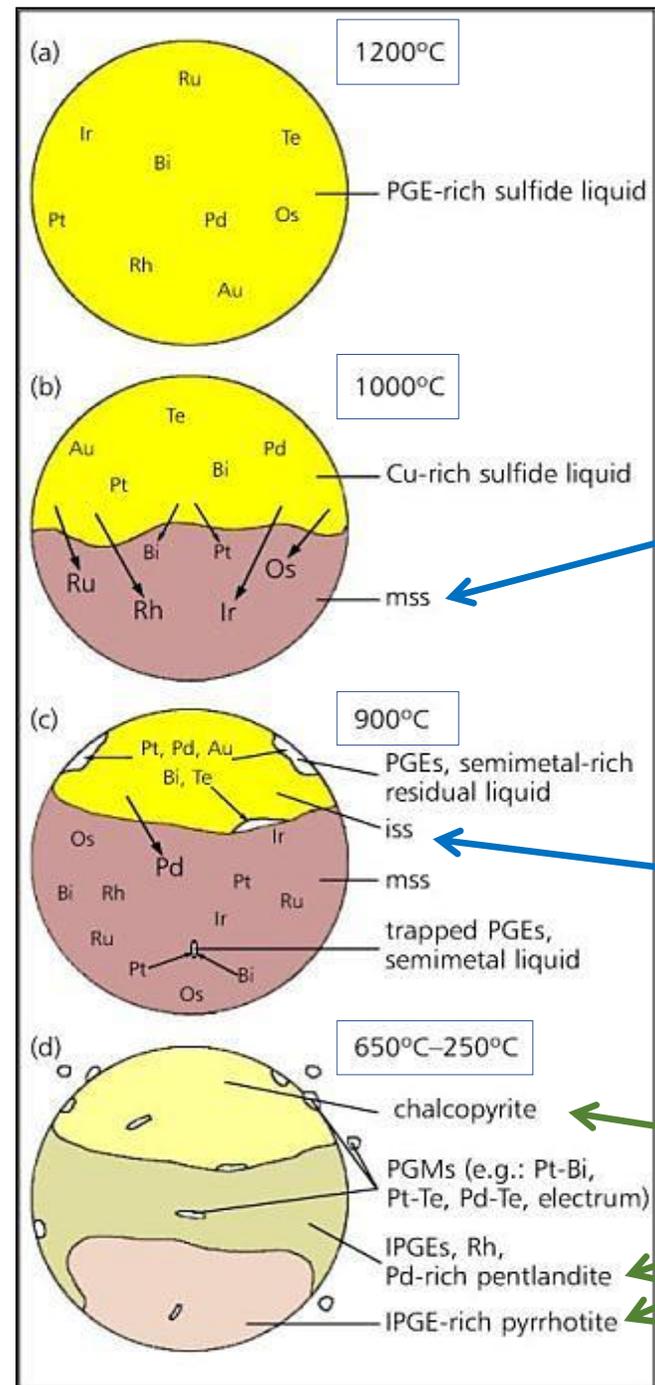
textura zonada: grãos segregados de mss e iss

MSS = monosulfide solid solution
(Ni, Fe)S

ISS = intermediate solid solution
 FeCuS_2



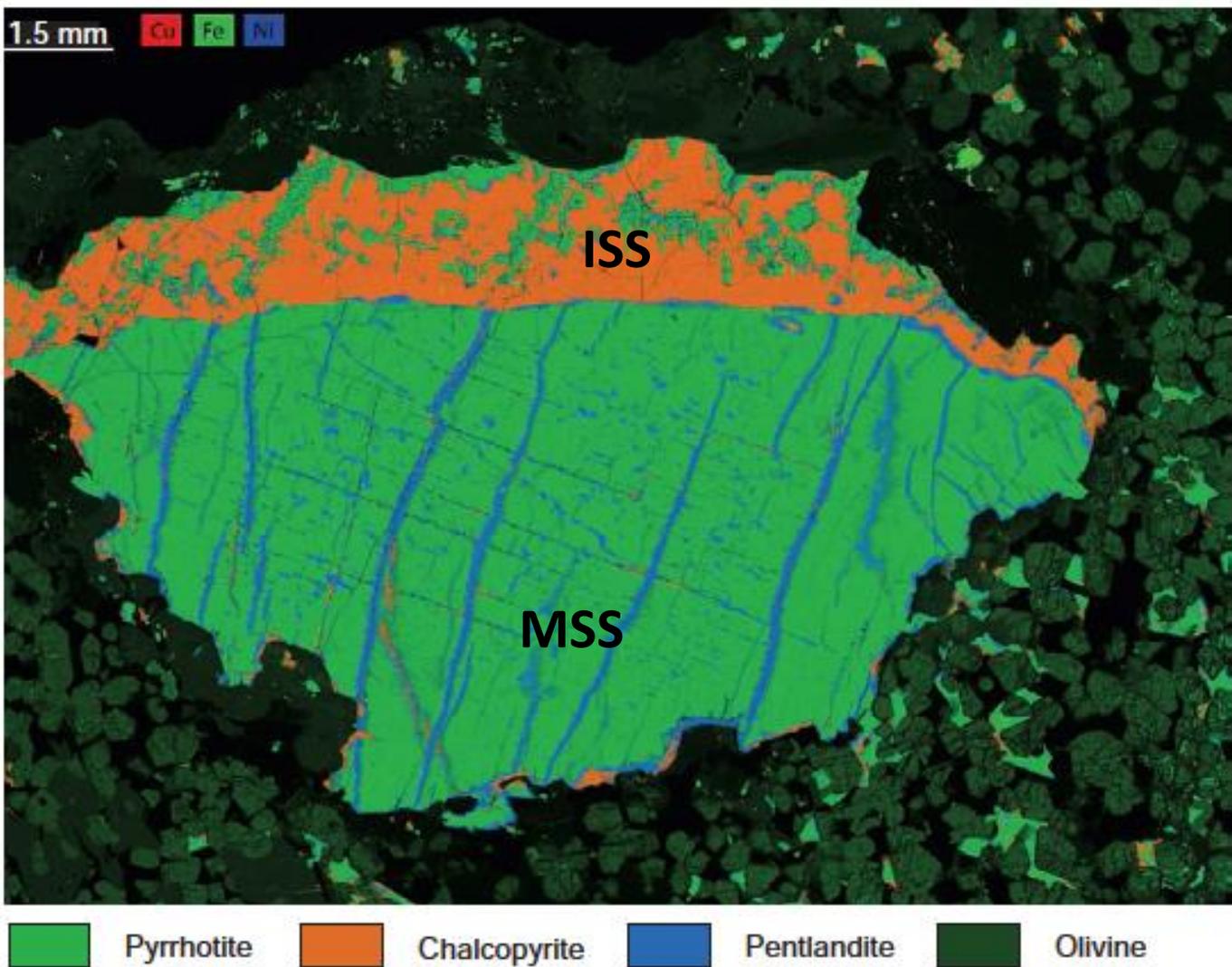
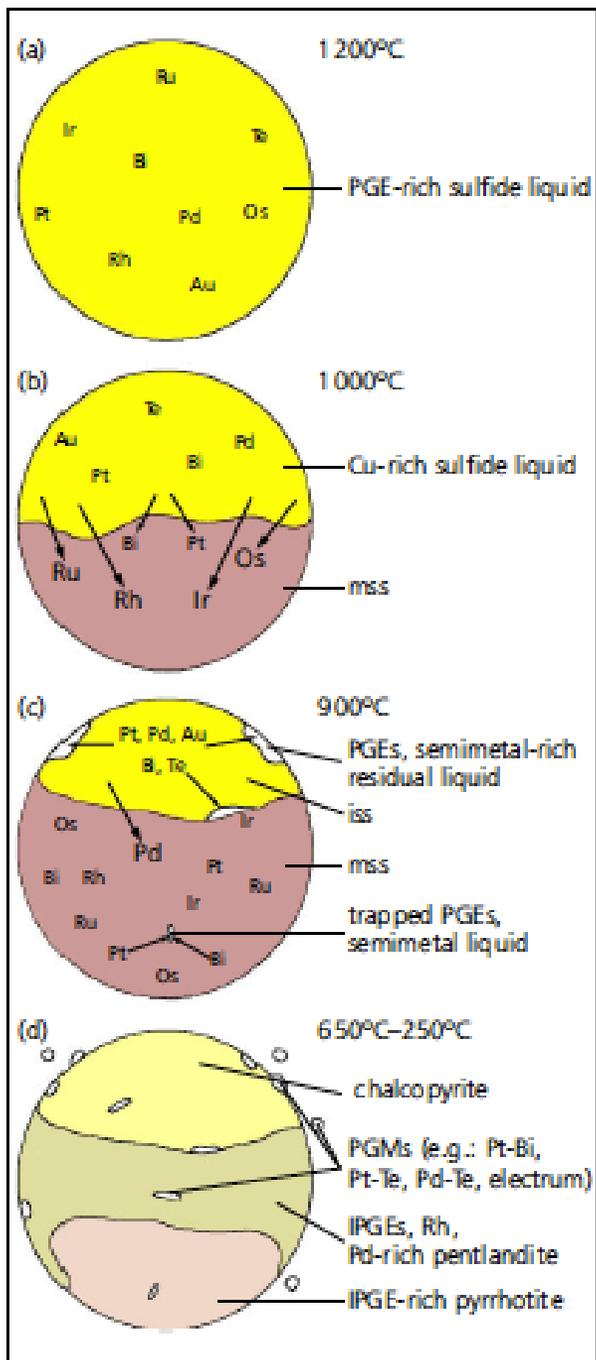
Representação esquemática do fracionamento de um glóbulo de sulfeto com ênfase no comportamento dos EGP em temperaturas magmáticas



Fe, Ni, Cu, EGP, Co, Au, Bi, Te, etc., dissolvidos na fusão imiscível de sulfeto

fases minerais cristalizadas

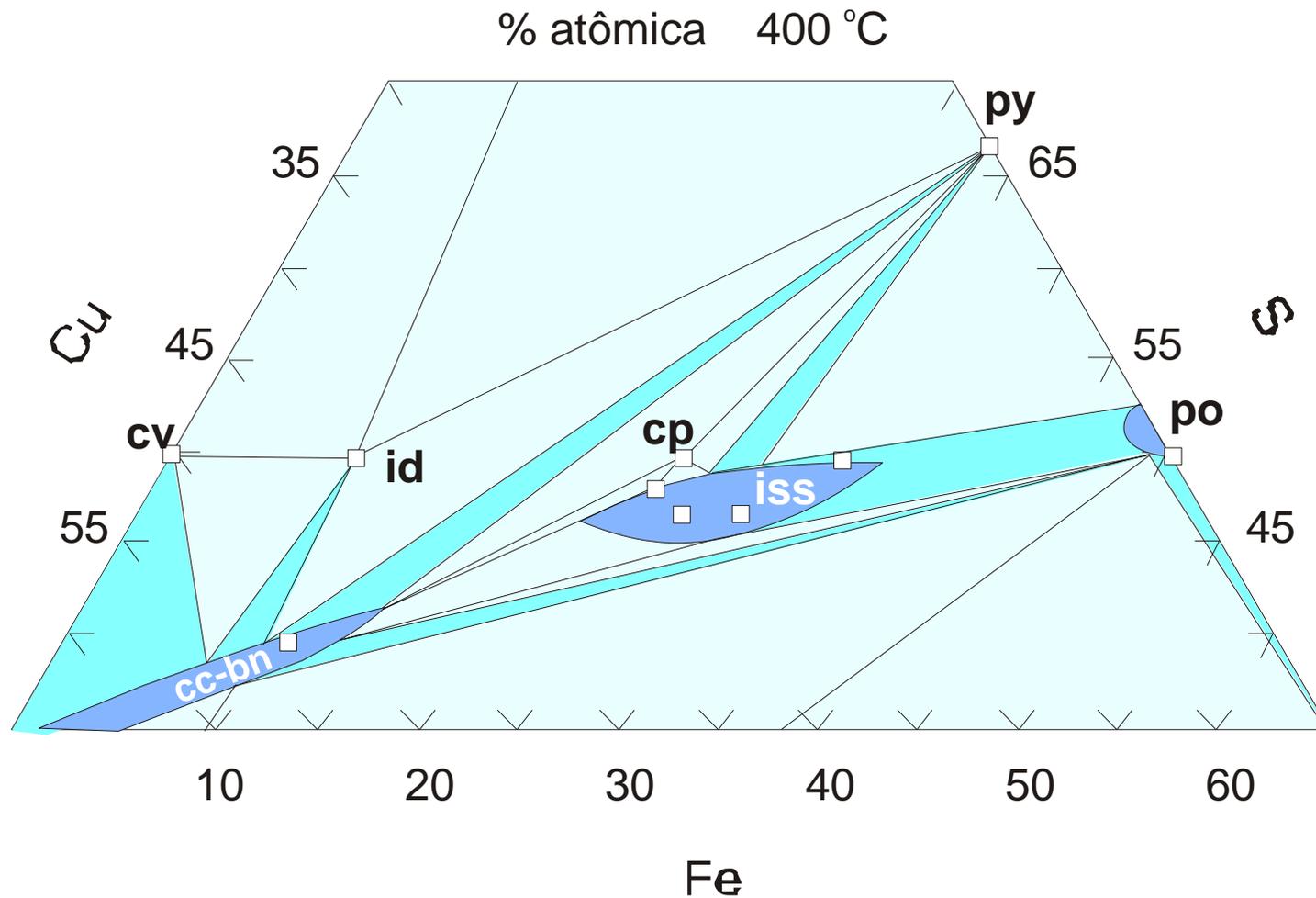
Holwell, D.A., McDonad, I. 2010. A review of Platinum Group Elements within Natural Sulfide Ore systems. Platinum Metals Rev., 54: 26-36.



Barnes, S.J., Holwell, D.A., Le Vaillant, M. 2017. Magmatic Sulfide Ore Deposits. Elements, 13:89-95.

Holwell, D.A., McDonad, I. 2010. A review of Platinum Group Elements within Natural Sulfide Ore systems. Platinum Metals Rev., 54: 26-36.

Sistema Cu-Fe-S



400 °C: covellita, idaíta e calcopirita tornam-se estáveis;

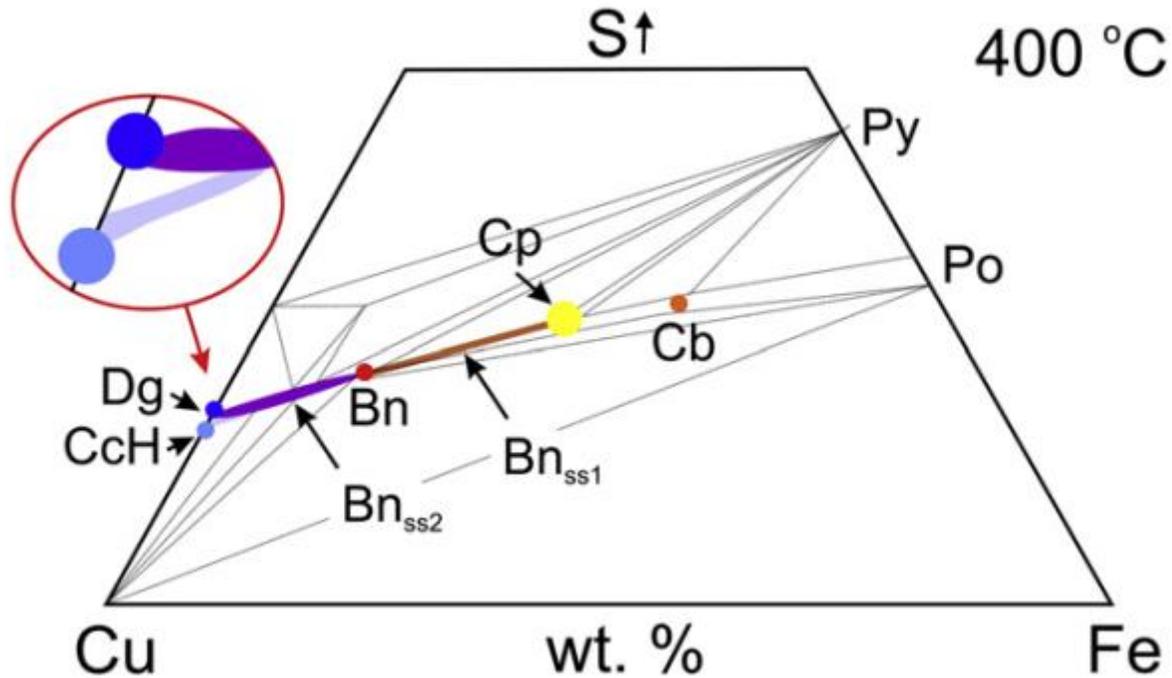
Fases em equilíbrio

- Covellita-idaíta-solução sólida cc-bn;
- Pirita-daíta-solução sólida cc-bn;
- Pirita-solução sólida cc-bn ($T < 568 \text{ °C}$);
- Pirita-calcopirita-solução sólida cc-bn;
- Pirita-iss
- Pirrotita-iss
- Pirrotita-pirita e iss
- Pirrotita, iss e solução sólida cc-bn;

Seção isotérmica do sistema Cu-Fe-S a 400 °C (Craig e Scott, 1974)

Calcocita-Bornita no Depósito IOCG Olympic Dam na Austrália

Exsolução de Calcopirita



Seção simplificada do sistema Cu-Fe-S a 400 ° C (Yund e Kullerud, 1966). As duas soluções sólidas de bornita são marcadas como Bn_{ss1} (marrom, pobre em Cu) e Bn_{ss2} (roxo, rico em Cu). O campo (diminuído) de iss é mostrado em amarelo. A inserção mostra a divisão de Bn_{ss2} em direção a digenita (Dg) e calcocita hexagonal (CcH). Outras fases mostradas são pirita (Py), pirrotita (Po), calcopirita (Cp) e cubanita (Cb).

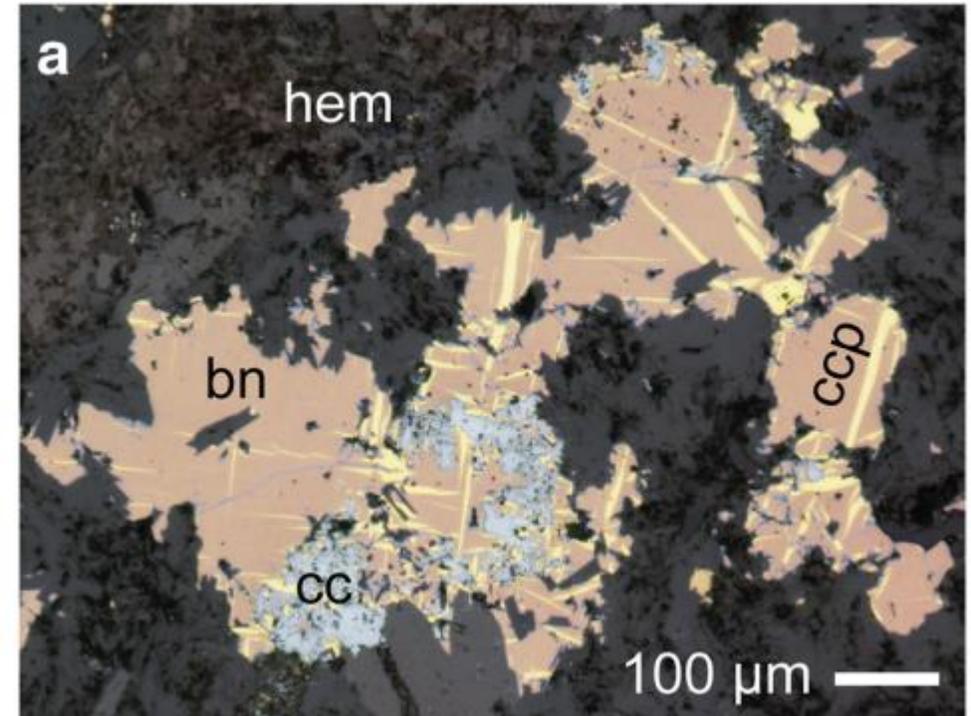


Imagem ótica de exsolução de calcopirita em bornita de Olympic Dam, Austrália. Parte da bornita está sendo substituída por calcocita. Fotomicrografia de K. Ehrig.

Exsolução de calcopirita em bornita no Depósito IOCG Olympic Dam na Austrália

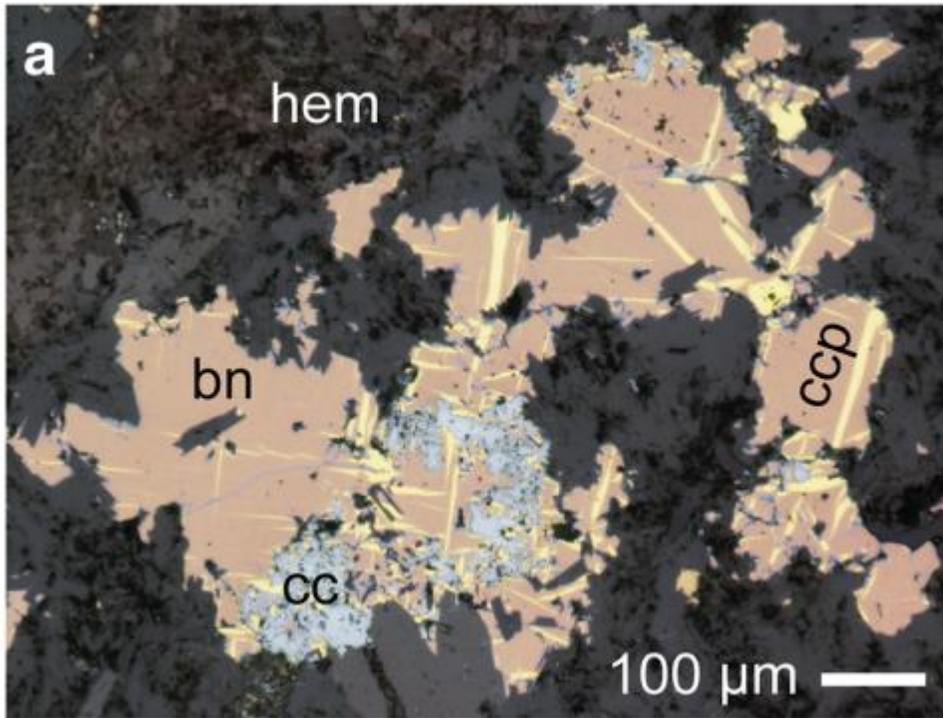


Imagem ótica de exsolução de calcopirita em bornita de Olympic Dam, Australia. Parte da bornita está sendo substituída por calcocita. Fotomicrografia de K. Ehrig.

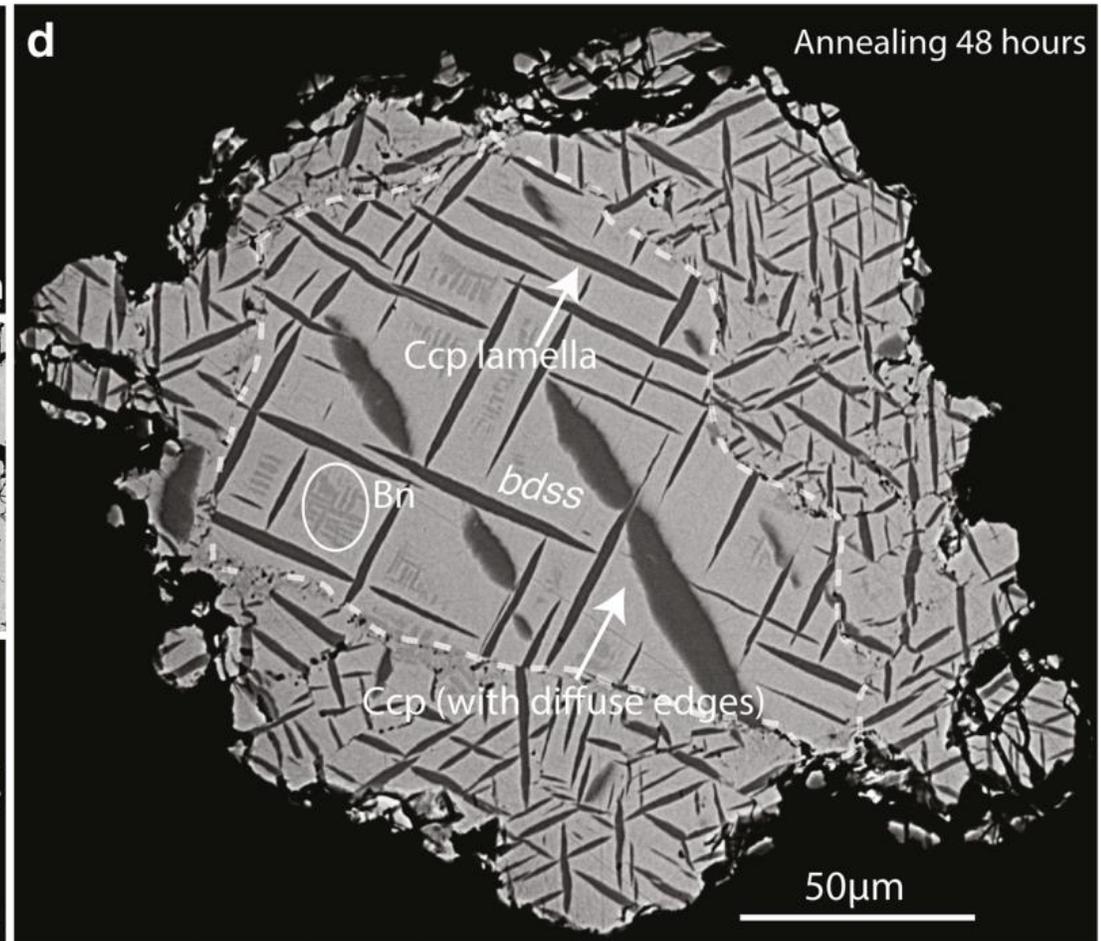
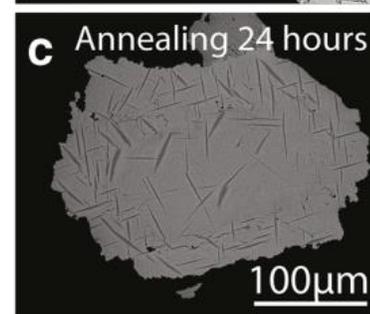
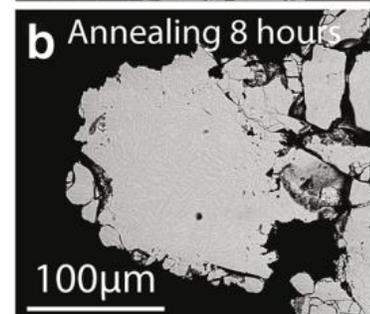
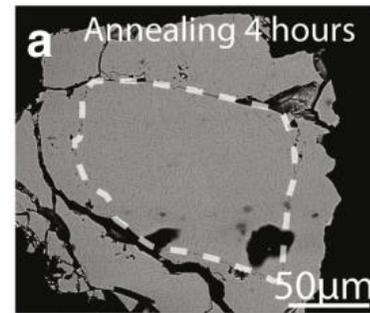
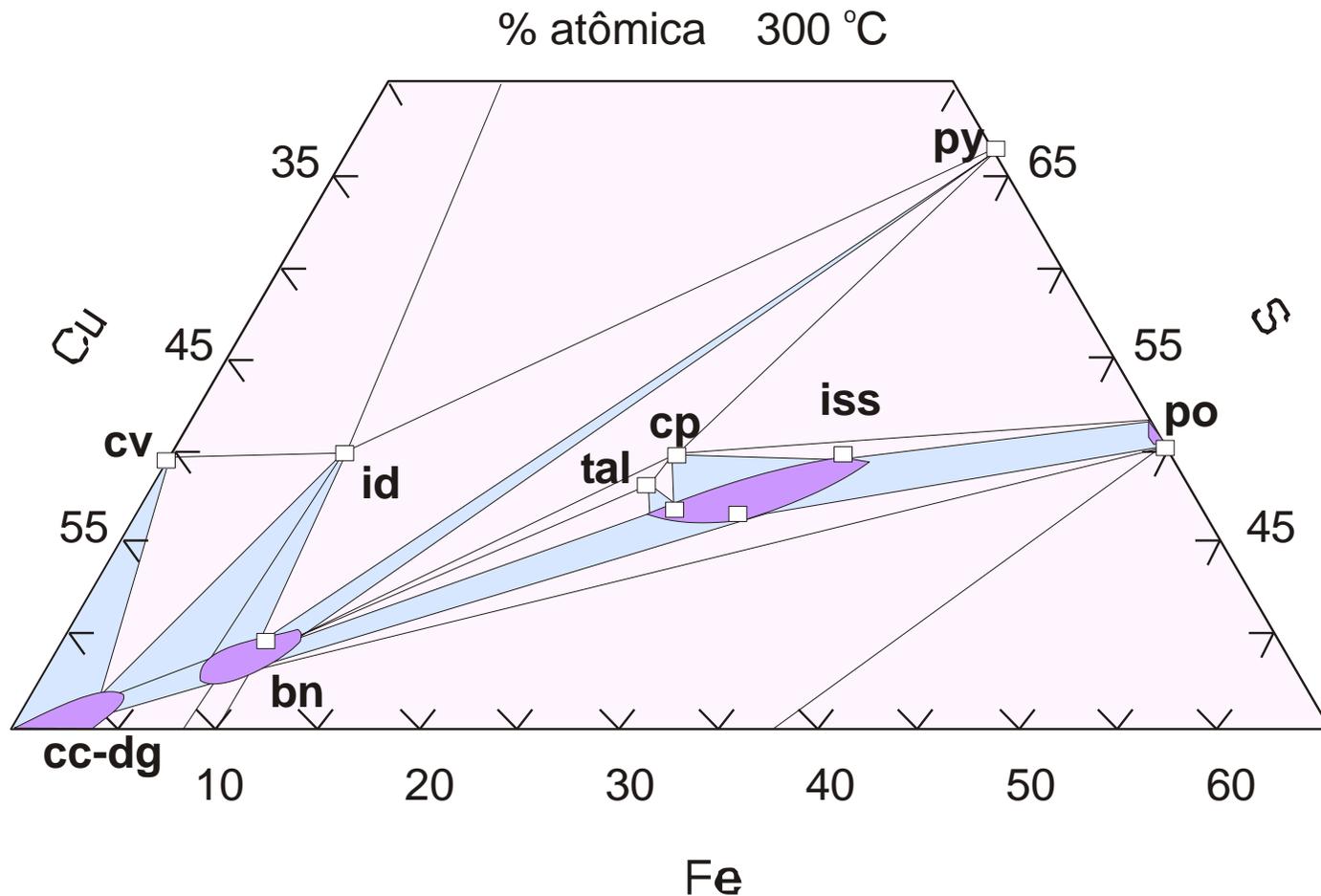


Imagem de elétrons retroespalhados em MEV do produto de reação da calcopirita. A reação foi conduzido em um tampão de acetato (pH 25 ° C = 6) contendo 1 m NaCl em 300 ° C por 4 dias, seguido de recozimento a 150 ° C por (a) 4 horas, (b) 8 horas, (c) 24 horas e (d) 48 horas. As linhas pontilhadas em (a) e (d) realçam o limite do grão de calcopirita original. A elipse em (d) destaca uma região contendo finas lamelas (até ~ 10 μm de comprimento) de bornita (tom mais escuro de cinza) em uma matriz digenita (cinza mais claro)

Sistema Cu-Fe-S



335 °C: quebra da solução sólida cc-bn em duas soluções sólidas cc_{ss} e bn_{ss}

228 °C: bornita é formada

Fases em equilíbrio

- Pirita-calcopirita-pirrotita;
- Pirita-bornita-calcopirita;
- Pirita-idaíta-bornita
- Pirrotita-iss;
- Pirrotita-iss-calcopirita;
- Pirrotita-iss-bornita;
- Idaíta-covelita-calcosita-digenita ss
- Idaíta-bornita ss-calcocita-digenita ss

Seção isotérmica do sistema Cu-Fe-S a 300 °C (Craig e Scott, 1974)

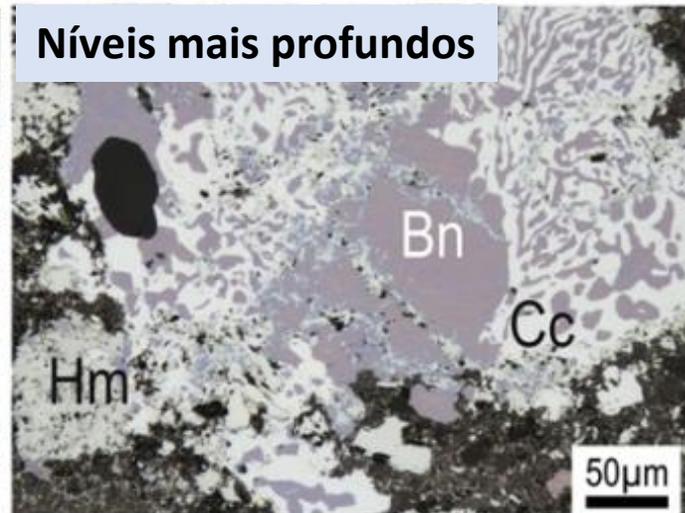
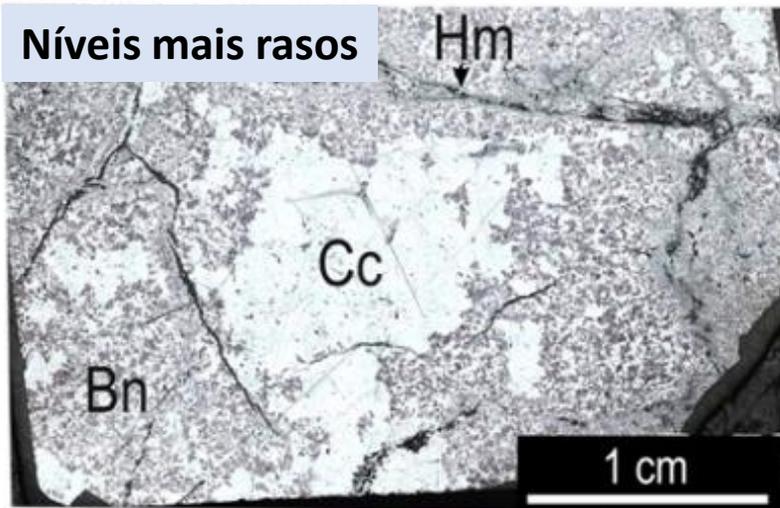
Texturas
simplectíticas

CC

bn

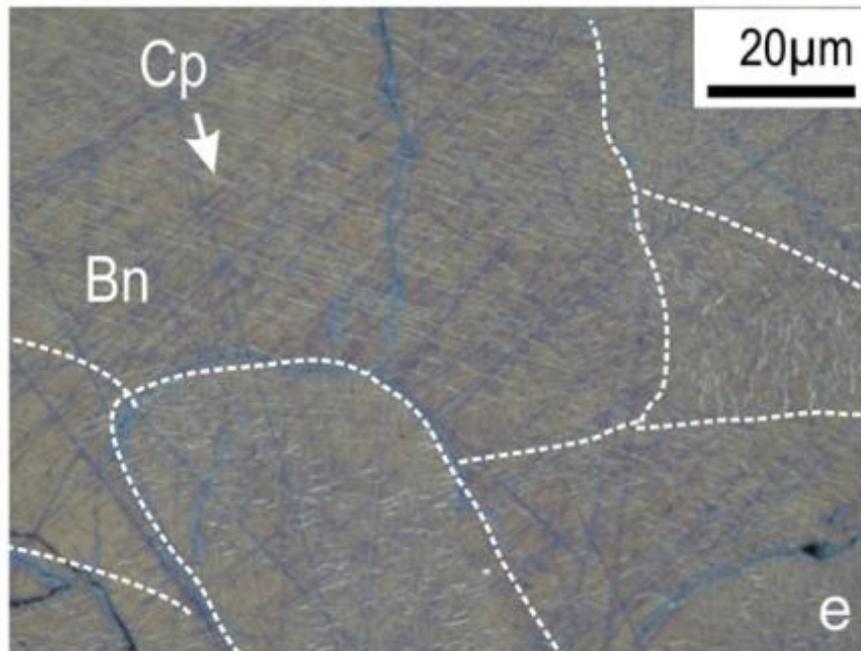
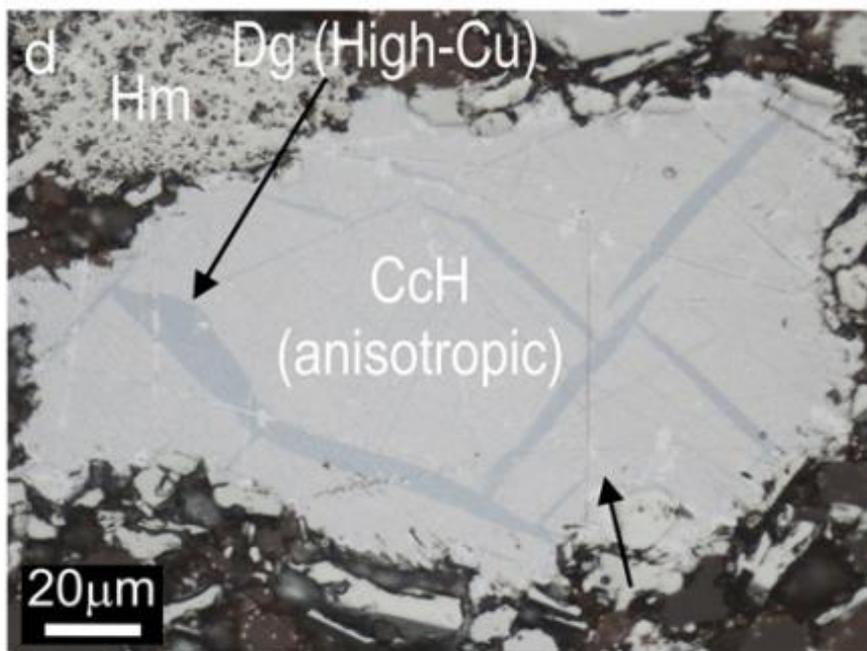
20 um

Calcocita-Bornita no Depósito IOCG Olympic Dam na Austrália



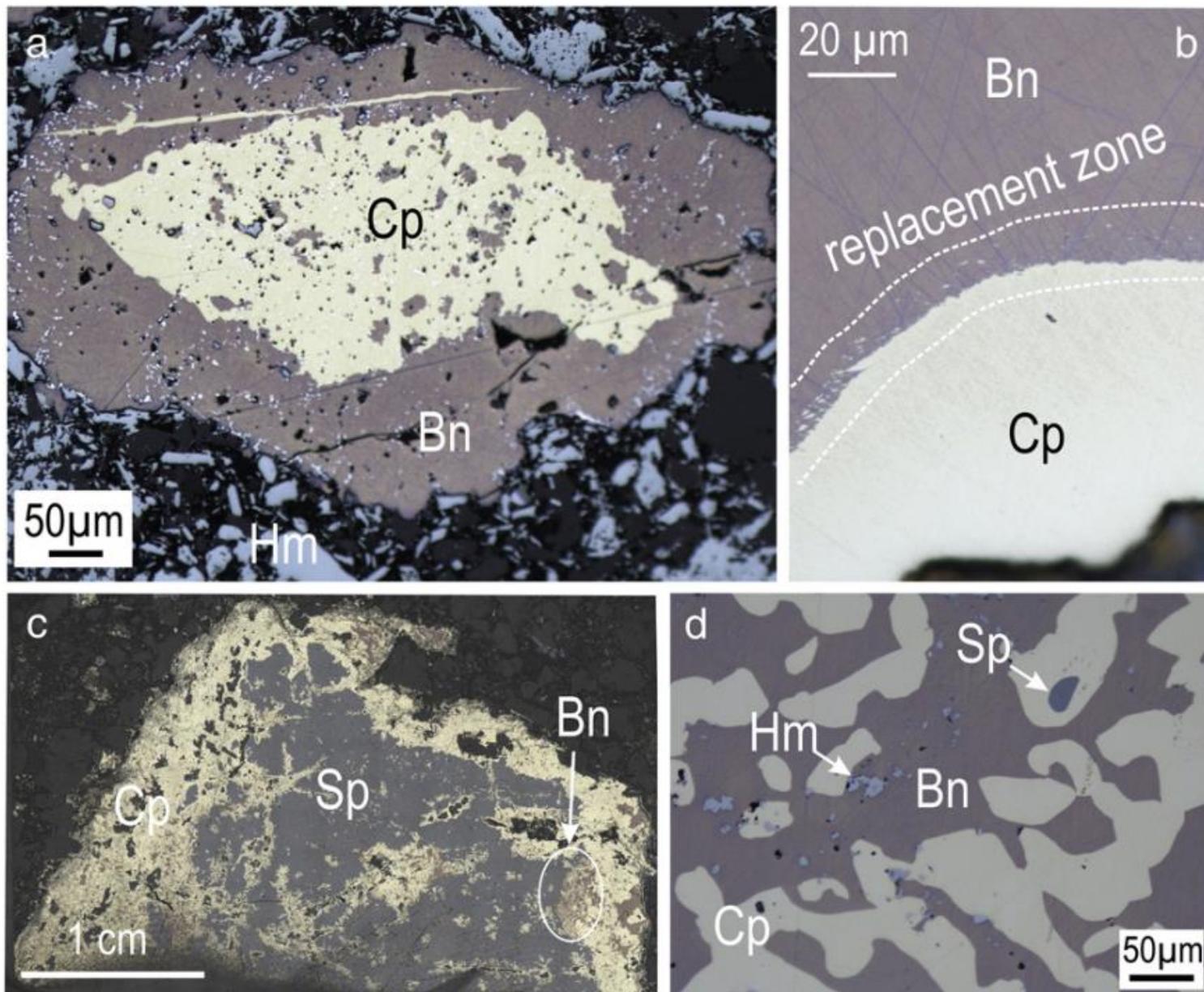
- > Cc em níveis mais rasos
- Bornita-Cpy em profundidade

**T > 300 °C e resfriamento
a < 120 °C**



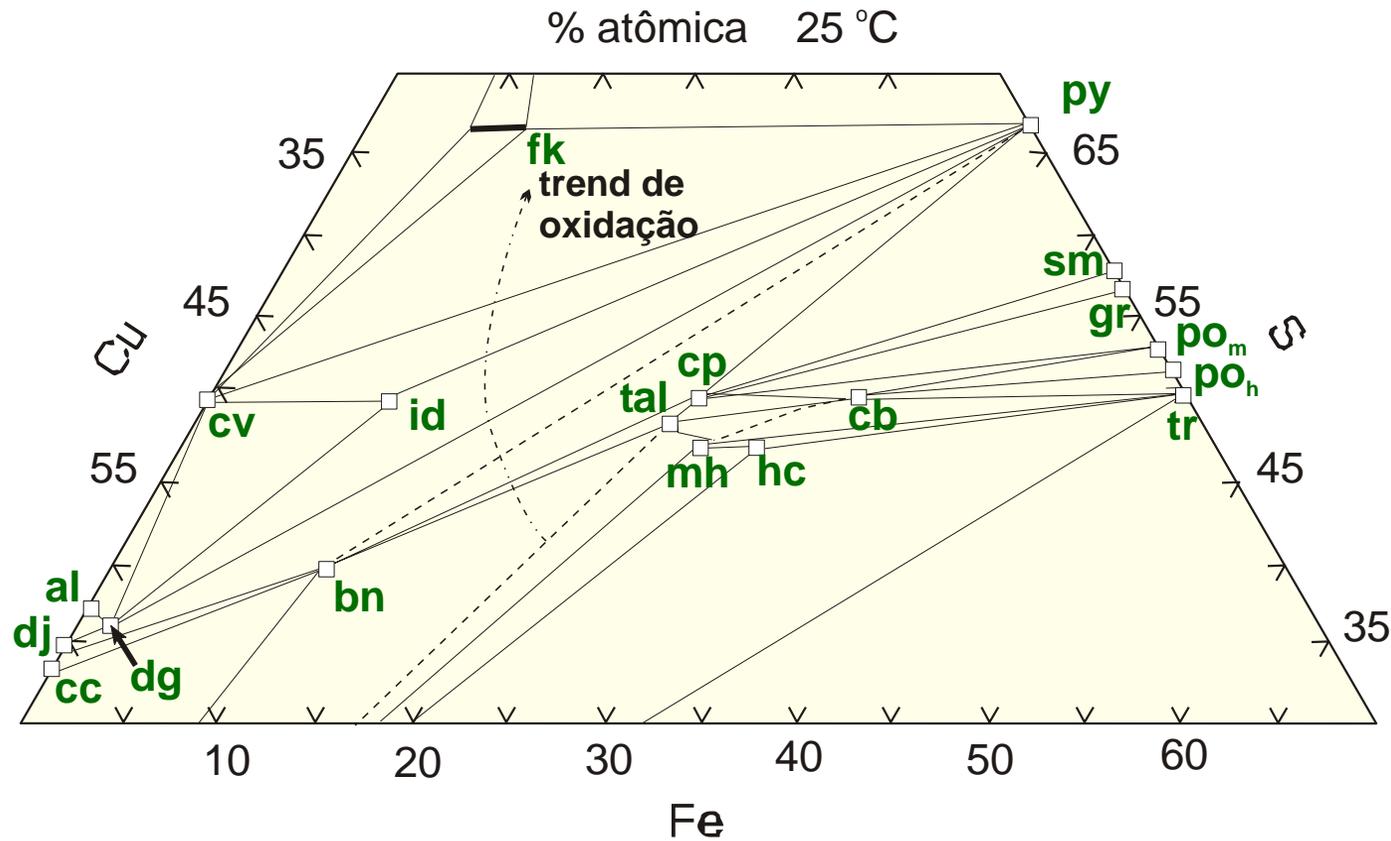
Fotomicrografias em luz refletida destacando aspectos da petrografia de sulfetos de Cu-(Fe). Amostras de zonas superiores (a) e mais profundas (b) mostrando variação na distribuição, proporção e tamanho de bornita (Bn) e calcocita (Cc). (c) 'Blaubleibender covellin', compreendendo intercrescimentos de espécies, incluindo anilita. (d) Calcocita hexagonal anisotrópica (CcH) contendo lamelas de digenita (Dg). (e) Bornita 'marrom' contendo lamelas de exsolução de calcopirita (Cp). A linha tracejada mostra os limites de grãos de Bn com base na orientação das lamelas Cp. Hm: hematita.

Calcocita-Bornita no Depósito IOCG Olympic Dam na Austrália

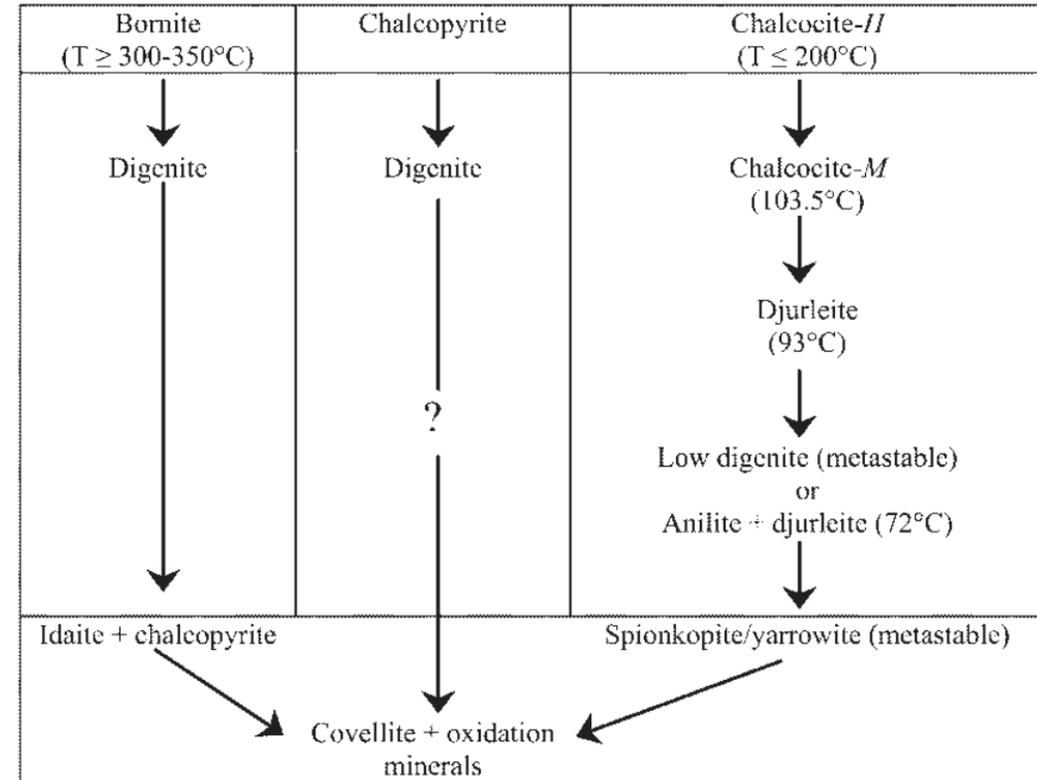


Fotomicrografias em luz refletida destacando aspectos da petrografia de sulfeto de Cu-(Fe). (a) Calcopirita grossa (Cp) envolvida por bornita (Bn); (b) Detalhe, mostrando estreita zona de substituição ao redor da calcopirita. (c) Intercrescimento de calcopirita e esfalerita (Sp), com bornita subordinada. (d) Detalhe do intercrescimento simplectítico de calcopirita e bornita com esfalerita e hematita subordinadas.

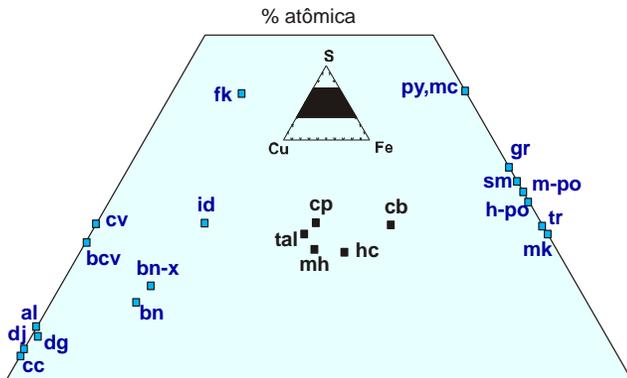
Sistema Cu-Fe-S



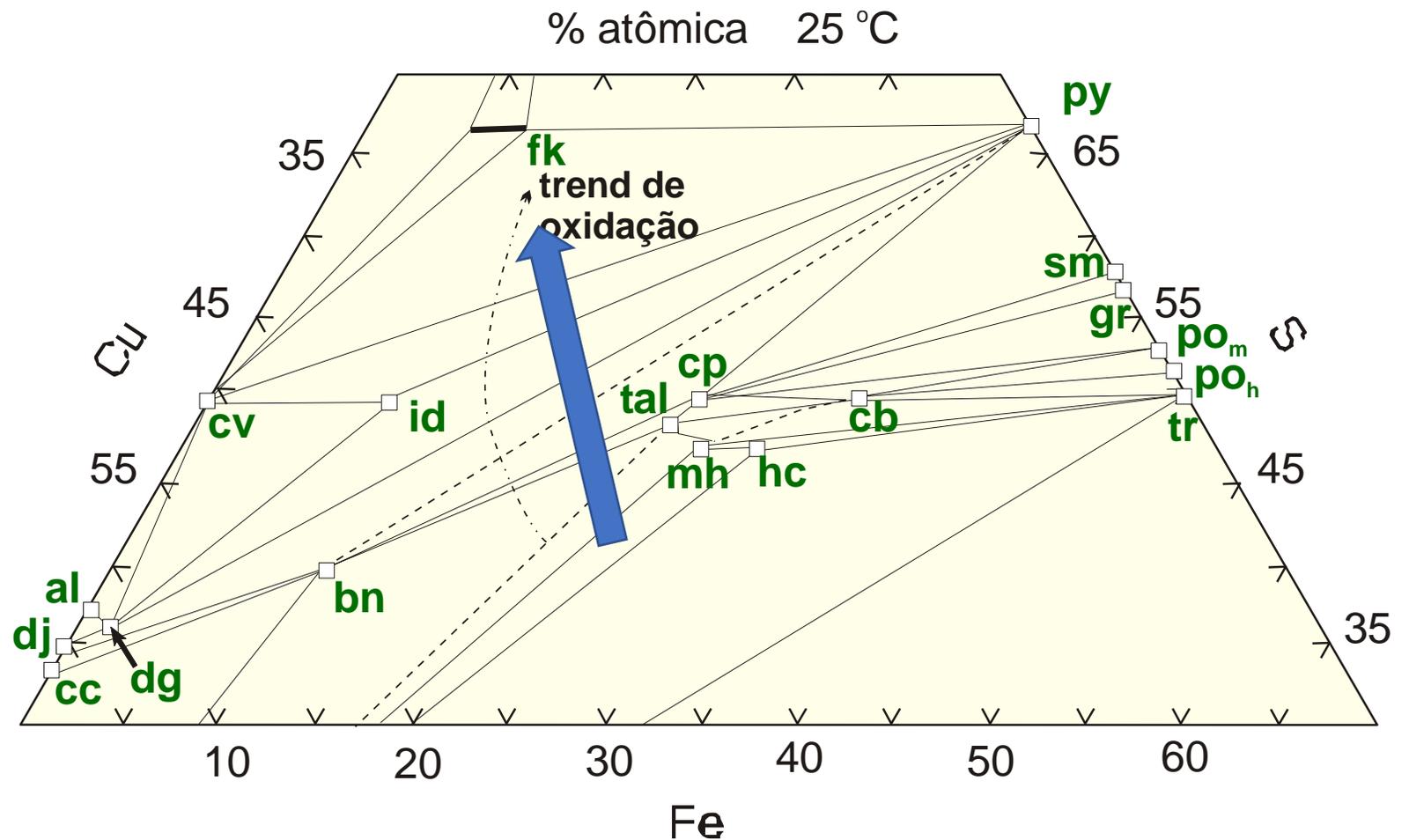
Seção isotérmica do sistema Cu-Fe-S a 25 °C (Craig e Scott, 1974)



Sistema Cu-Fe-S (Intemperismo)



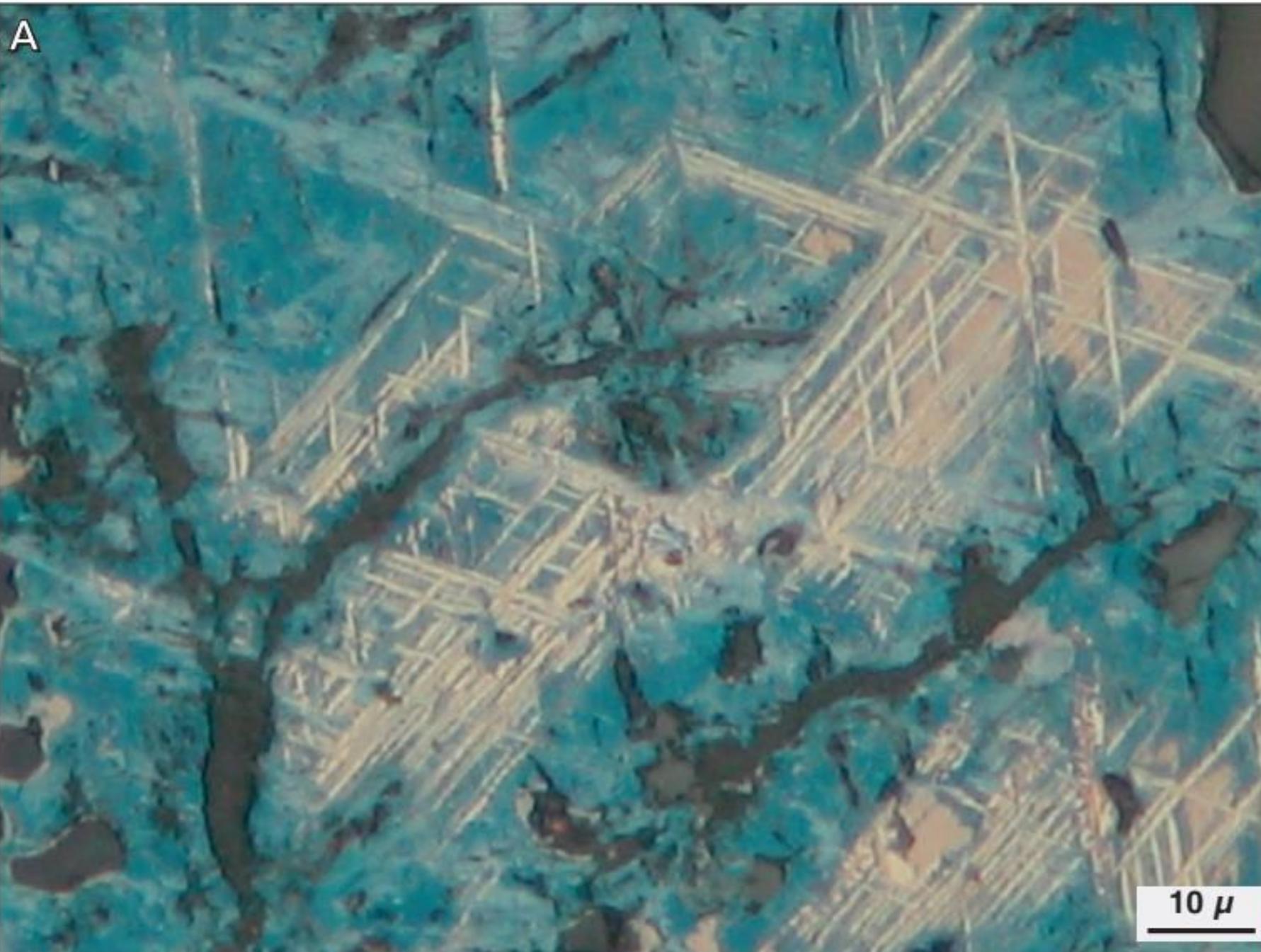
Substituição da calcopirita por bornita, digenita e covellita



O intemperismo dos sulfetos de cobre-ferro é mostrado esquematicamente pelo seta no sistema Cu-Fe-S.

O ferro é preferencialmente removido da calcopirita (**cp**), formando bornita (**bn**) e, em última instância, digenita (**dg**) e/ ou covellita (**cv**). A pirita pode se formar, mas geralmente está ausente devido à dificuldade de nucleação pirita em baixas temperaturas

Seção isotérmica do sistema Cu-Fe-S a 25 °C (Craig e Scott, 1974)



Textura de Substituição

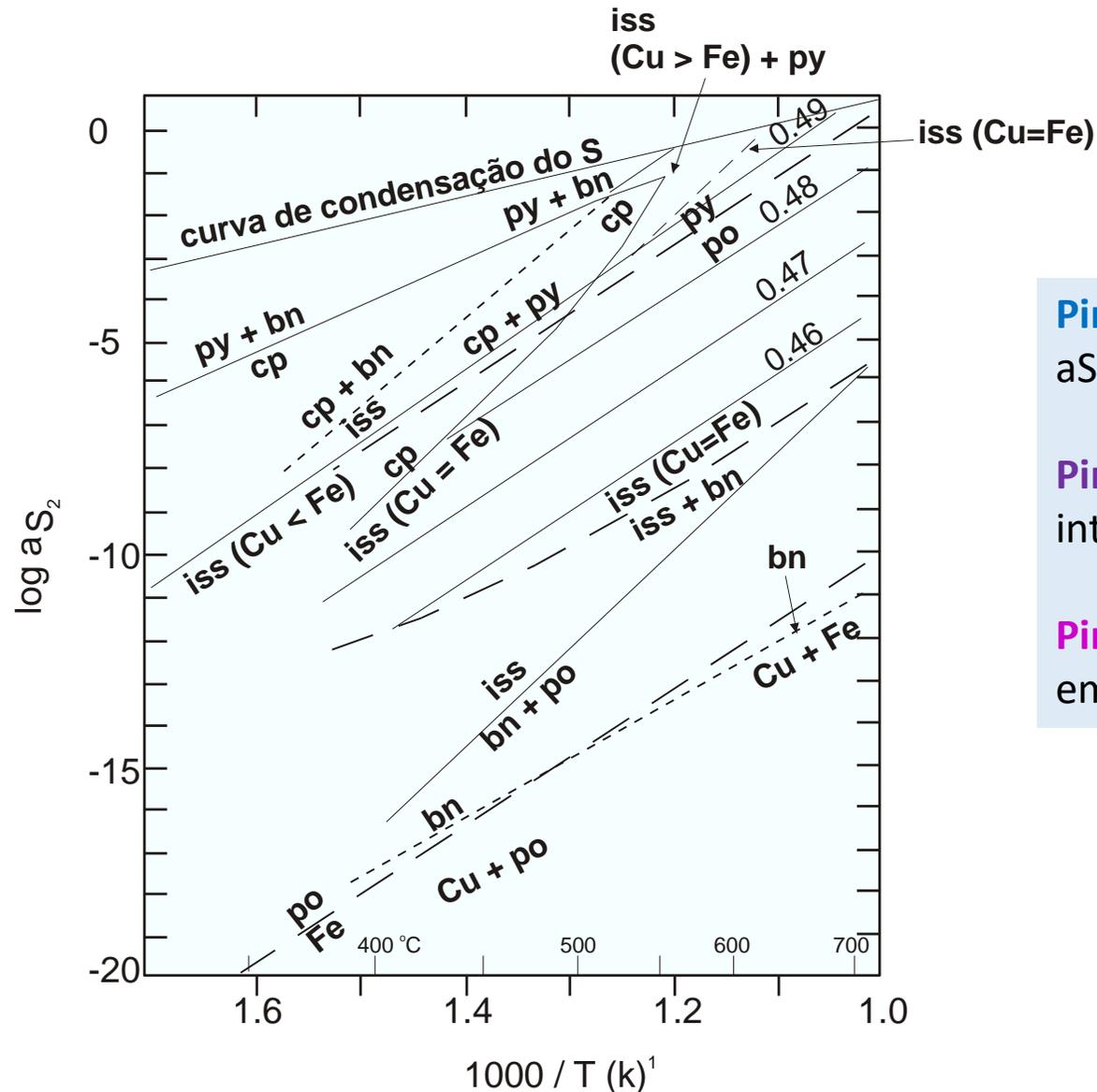
Estágio Avançado

Luz refletida,
polarizadores //

Covellita (azul,
birrefletância forte)
substituindo bornita
(relictos acastanhados) e
calcopirita (lamelas
amarelas); Avila,
Salamanca, Espanha; Nic. //

Pracejus (2008)

Sistema Cu-Fe-S



Pirrotita é estável apenas a baixos valores de $\log a_{S_2}$, em equilíbrio com **bornita**;

Pirrotita pode coexistir com **iss** em $\log a_{S_2}$ intermediárias;

Pirita é estável em condições de $\log a_{S_2}$ maiores, em equilíbrio com **calcopirita** ou com **bornita**.

Diagrama $\log(a_{S_2})$ versus $1000/T$ com os campos de estabilidade de fases no sistema Cu-Fe-S (Barnes, 1973)