

## IL SISTEMA «NATURALE» As-Sb: RISULTATI PRELIMINARI

GIAN PIERO BERNARDINI, CURZIO CIPRIANI,  
FERNANDO CORSINI, GIUSEPPE MAZZETTI

Dip. di Scienze della Terra e Museo di Mineralogia dell'Univ., Via La Pira 4, 50121 Firenze

**RIASSUNTO.** — L'esame sistematico di numerosi campioni di «allemontite», di diverse località di ritrovamento caratteristiche, ha messo in evidenza la necessità di completare le informazioni sul sistema «naturale» As-Sb allo scopo di chiarire la genesi del relativo gruppo di minerali.

La composizione chimica e mineralogica dei campioni esaminati, determinata attraverso analisi diffrattometriche, ottiche in luce riflessa e al microscopio elettronico a scansione, ha permesso di correlare la composizione stessa con i diversi tipi tessiturali.

Lo studio sintetico delle relazioni fra le fasi nel sistema As-Sb è stato effettuato a partire dagli elementi puri in presenza di elementi in tracce, in particolare di U; per ora solo con un'isoterma a 500°C che ha confermato l'esistenza di una soluzione solida completa e con un raffreddamento lento da 750°C che ha permesso di osservare un inizio di smescolamento da una unica fase di alta temperatura grazie alla presenza di U che svolgerebbe un ruolo di catalizzatore.

Mentre l'esistenza di un'unica campana di smescolamento nel sistema «naturale» As-Sb, alle basse temperature, dovrà essere confermata dagli esperimenti tuttora in corso, la rilevata metastabilità delle condizioni sperimentali delle sintesi suggerisce lo studio della cinetica della reazione di smescolamento.

**ABSTRACT.** — The systematic investigation of numerous «allemontite» samples from different occurrence localities has evidenced the need to acquire more information on «natural» As-Sb system in order to clarify the genesis of the relative mineral group.

The chemical and mineralogical composition of the investigated samples, established by X-ray powder diffraction, reflected light microscope methods of analysis, allowed to correlate their compositions to the different textural types.

The synthetic investigation of phase relations in the As-Sb system in presence of trace elements, namely U, performed so far only through the 500°C isotherm and with a slow cooling treatment from 750°C, while confirming the presence of a complete solid solution at 500°C, made it possible to notice the beginning of an exsolution process

from an homogeneous high-temperature phase, due to the catalyzing role played by U.

Whereas the existence of an unique solvi curve at low temperatures is to be confirmed by the low temperature work underway, the detected metastability of experimental conditions suggests investigation in the kinetics of the unmixing reaction.

### Introduzione

In un recente lavoro sulle collezioni del Museo di Mineralogia dell'Università di Firenze, BERNARDINI et al. (1981) hanno messo in evidenza la necessità di completare le informazioni sul sistema «naturale» As-Sb, allo scopo di portare un contributo alla soluzione del problema delle «allemontiti». Tale termine, infatti, ormai discredito per indicare un'unica fase mineralogica, è tuttora usato per le associazioni di As e Sb con il composto intermetallico al 50% at. dei due elementi, riconosciuto come fase mineralogica da WRETBLAD (1941) e indicato come stibarsen. Tuttavia nella letteratura corrente c'è ancora una certa confusione nella nomenclatura dei prodotti naturali del sistema As-Sb. LEONARD et al. (1971), nel loro lavoro sul ritrovamento della paradocrasite (lega intermetallica all'80% at. di Sb), usano il termine stibarsen per indicare la fase omogenea costituita dalla lega (As,Sb) a composizione circa del 50% at. STRUNZ (1977) riporta il termine allemontite per i miscugli eutettoidici di stibarsen con As o Sb ai quali EMBREY & FULLER (1980), riprendendo la terminologia di WRETBLAD (1941), assegnano rispettivamente i nomi di allemontite III e allemontite I. EDWARDS (1965) e RAMDOHR (1980) mantengono, invece, i tre termini allemontite I, II e III, per i tre diversi tipi di pro-

TABELLA 1  
«Allemontiti» naturali del Museo di Mineralogia di Firenze

Località di ritrovamento	associazioni As-Sb identificate	tipo tessiturale	numero di catalogo
Allemont, Isère, Francia	paradocrasite	omogeneo	631/20
" " "	Sb <sub>ss</sub>	omogeneo	617/19
" " "	As + stibarsen	A o B - III	618/19
" " "	paradocrasite ? + + stibarsen	B - I ?	630/20
Andreasberg, Harz, Germania Ovest	As + stibarsen	B - III	596/18
" " " "	As + stibarsen	B - III	597/18
" " " "	As + stibarsen	B - III	598/18
" " " "	As + stibarsen	B - III	599/18
" " " "	As + stibarsen	B - III	600/18
" " " "	As + stibarsen	B - III	601/18
" " " "	As + stibarsen	B - III	602/18
" " " "	stibarsen + As	A - III ?	621/19
" " " "	As + stibarsen	A - III	660/21
Pzribam, Boemia, Cecoslovacchia	stibarsen + As	B - II	622/19
Sassonia, Germania Est	As + stibarsen	B - III	607/18
Ignota	As + stibarsen	A - III	632/20

A - da fase omogenea: A-I = tessitura mirmechitica di Sb e stibarsen; A-II = stibarsen omogeneo; A-III = tessitura mirmechitica di As e stibarsen.

B - da gel: B-I = Sb con inclusioni «drop-like» di stibarsen; B-II = stibarsen con inclusioni «drop-like» di As; B-III = «As scherbenkobalt» con venette vermiformi di stibarsen.

dotti naturali: associazione mirmechitica di Sb e stibarsen, stibarsen omogeneo e associazione mirmechitica di As e stibarsen. SKINNER (1965) chiama semplicemente allemontite la lega naturale (As, Sb) mentre CĚRNY & HARRIS (1973) mantengono il termine generico allemontite per le leghe naturali (As,Sb) che contengono comunemente «blebs of arsenian antimony or antimonian arsenic».

Nel presente lavoro, seguendo le indicazioni più correnti riportate anche nell'ultima edizione del «Glossary of Mineral Species» del FLEISCHER (1983), si indicano con allemontite I e III i miscugli eutettoidici rispettivamente di Sb e As con lo stibarsen, mentre si mantengono, ovviamente, i termini paradocrasite e stibarsen per le leghe intermetalliche naturali rispettivamente all'80% e 50% at. di Sb. Per quello che riguarda i tipi tessiturali delle diverse associazioni naturali è stata adottata una classificazione sulla base della loro descrizione fornita dal RAMDOHR (1980).

SKINNER (1965) ha definito completamente le relazioni fra le fasi nel sistema sintetico

As-Sb, studiato fin dal 1912 da Parravano e De Cesaris, confermando i risultati di questi AA. Nel sistema sintetico esiste una soluzione solida completa, con un minimo all'80% at. di Sb, senza alcuna campana di smescolamento alle basse temperature, contrariamente a quanto ipotizzato da WRETBLAD (1941) per il sistema naturale. Questo A., effettuando degli esperimenti di riscaldamento sulle allemontiti di Varuträsk, suppose la presenza di due campane di smescolamento che potevano spiegare le caratteristiche tessiture eutettoidiche osservate sui campioni naturali e suggerì che elementi in tracce, quali Fe, Co, Ni, potessero fungere da catalizzatori della reazione di smescolamento da un'unica fase omogenea di alta temperatura, senza peraltro portare nessuna prova sperimentale a supporto di tale ipotesi.

Allo scopo quindi, di chiarire le differenze fra le osservazioni sui prodotti naturali e su quelli sintetici, si è intrapreso uno studio che si sviluppa secondo due indirizzi fondamentali. Da una parte, infatti, l'analisi di numerosi campioni di «allemontiti» naturali provenienti da diverse località di ritro-

vamento caratteristiche, gentilmente forniti da alcuni Musei di Mineralogia italiani, potrà consentire di controllare l'andamento delle relazioni fra le fasi nel sistema naturale già individuato da BERNARDINI et al. (1981); dall'altra le esperienze di sintesi effettuate a diverse temperature su cariche ottenute dagli elementi puri in presenza di elementi in tracce, potranno permettere di chiarire se questi ultimi riescono a determinare lo smescolamento fungendone da catalizzatori.

### Prodotti naturali

Su questi prodotti, in aggiunta alle determinazioni diffrattometriche e termiche che hanno costituito l'oggetto della precedente nota (BERNARDINI et al., 1981), sono state compiute ulteriori indagini ottiche e la loro composizione è stata determinata al Cambridge Stereoscan 250 dotato di uno spettrometro a dispersione di energia LINK con rivelatore Si/Li, usando elementi puri come standards.

Nella tabella 1 sono elencati, per i campioni finora studiati, le località di ritrovamento, le fasi identificate con l'analisi diffrattometrica, il tipo tessiturale ricavato dalle osservazioni microscopiche in luce riflessa e il numero di catalogo del Museo. La classificazione adottata per il tipo tessiturale prevede due categorie fondamentali (A e B) a seconda che l'osservazione suggerisca, come indicato da RAMDOHR (1980), rispettivamente una fase omogenea di alta temperatura o un gel non meglio specificato. All'interno delle due categorie si possono distinguere i diversi tipi tessiturali elencati nella nota della tabella 1, che tentano di classificare, con qualche modifica, le descrizioni a suo tempo fatte da RAMDOHR (1980).

Nelle figg. 1 e 2 sono riportati i diagrammi: volume della cella-composizione e temperatura di fusione-composizione per il sistema sintetico As-Sb. Su questi diagrammi sono stati riportati i risultati delle indagini effettuate sui campioni di cui alla tabella 1.

Nel primo diagramma i punti rappresentativi si addensano a formare i tre gruppi fondamentali corrispondenti rispettivamente ad arsenico praticamente puro, allo stibarsen e alla paradocrasite rappresentata dai campioni 631 e 630, oltre a un campione isolato con un contenuto del 10% at. di As.

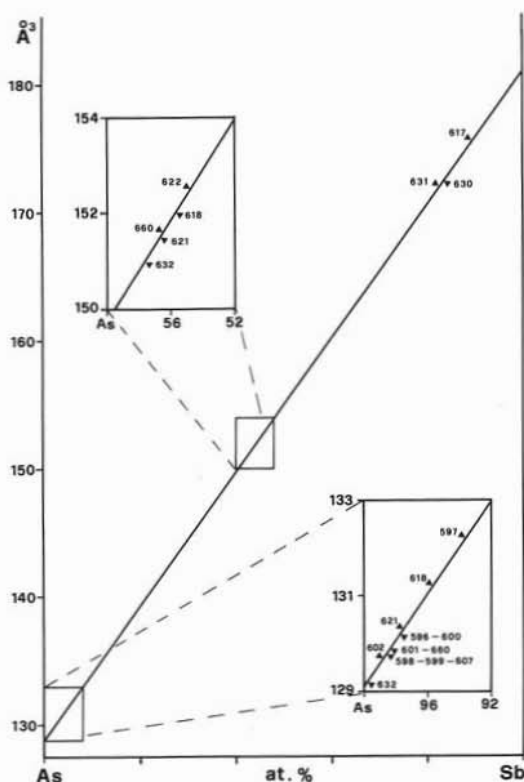


Fig. 1. — Diagramma volume della cella-composizione (modificata da BERNARDINI et al., 1981).

Nella fig. 2 sulla curva del liquidus del diagramma di stato sono riportati i punti di fusione dei campioni esaminati, che si distribuiscono a seconda della composizione globale. È interessante notare la stretta corrispondenza fra posizione dei punti sulla curva e tipi tessiturali che appaiono nei riquadri della figura.

La successione indicata dei tipi tessiturali dal classico « As scherbenkobalt » (tipo B-III, campione 607) alla perfettamente omogenea paradocrasite pura (campione 631) sta a indicare che queste tessiture caratteristiche sono funzione anche della composizione globale e non solo della natura dell'unica fase di alta temperatura, come supposto dal Ramdohr.

I campioni a diversa composizione globale risultano tutti dall'associazione, in diverse proporzioni, di due fasi a composizione praticamente costante: arsenico con minori quantità di antimonio e stibarsen con composizione prossima a quella teorica. Nella tabella 2 sono confrontate le composizioni del-

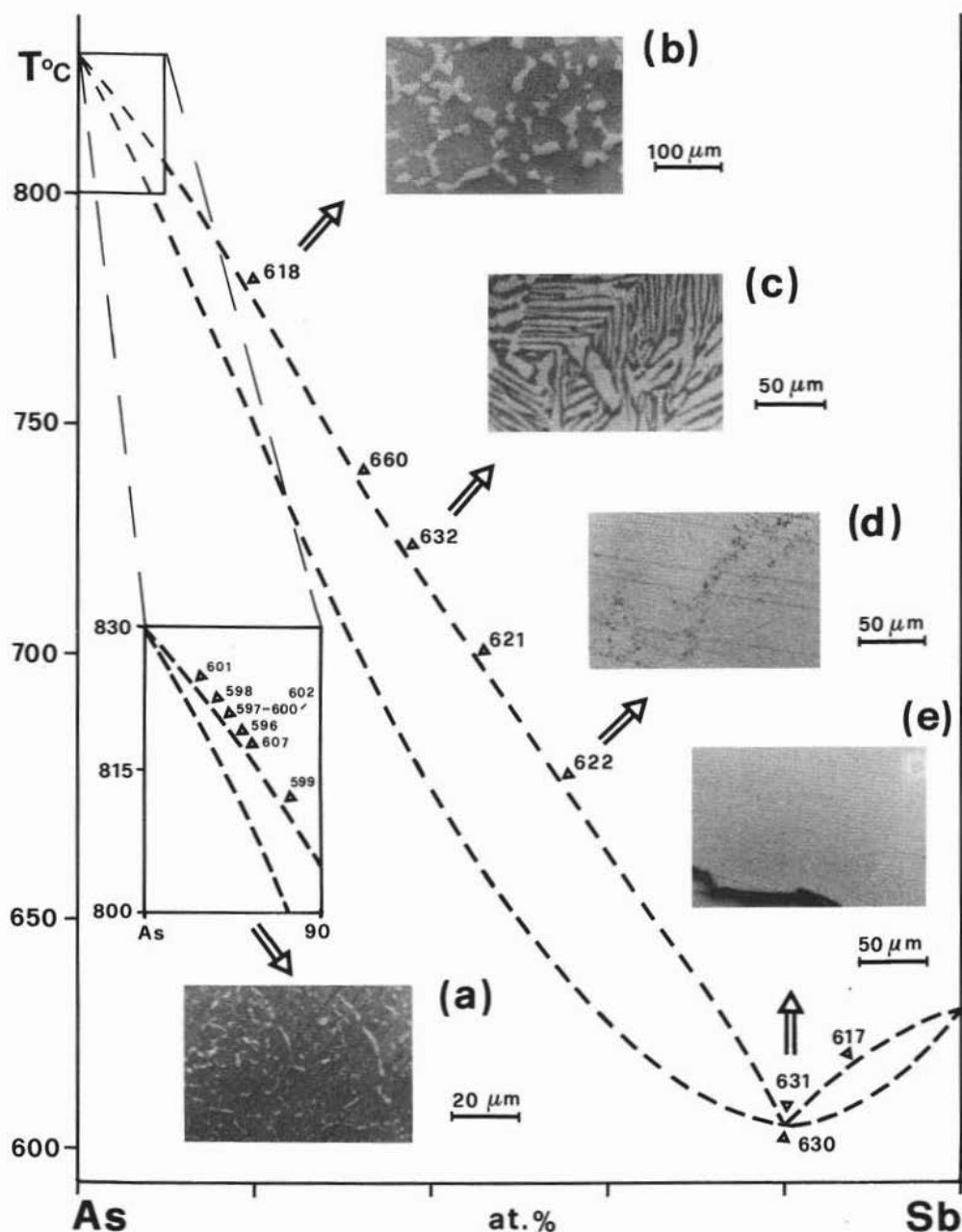


Fig. 2. — Diagramma temperatura di fusione-composizione (le linee tratteggiate sono riprese da HANSEN & ANDERKO, 1958). Nei riquadri sono riportate le microfotografie dei principali tipi tessuturali di « allemonititi » naturali: *a*) « As scherbenkobalt » con venette vermiformi di stibarsen; *b*) As con « coronelle » di stibarsen; *c*) smescolamento mirmechitico di As e stibarsen; *d*) stibarsen con inclusioni « drop like » di As; *e*) paradocrasite omogenea.

le fasi ricavate dal diagramma della fig. 1 con quelle ottenute dalle analisi puntuali al SEM e quelle globali dei campioni ricavate dal diagramma della fig. 2 con quelle otte-

nute dalle analisi « raster ». Il confronto fra queste coppie di dati porta in qualche caso a differenze sensibili che in parte possono essere imputate al metodo ana-

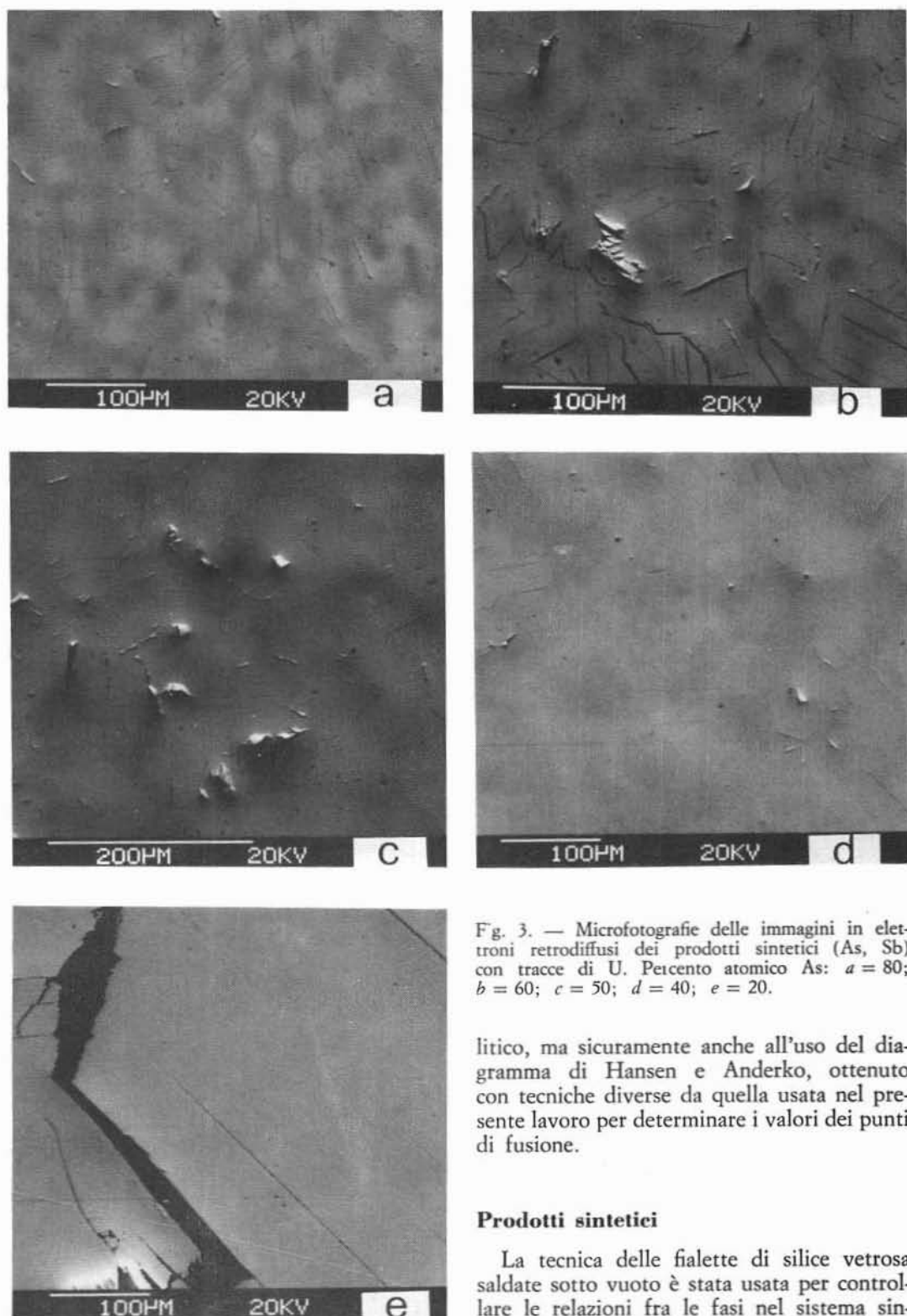


Fig. 3. — Microfotografie delle immagini in elettroni retrodiffusi dei prodotti sintetici (As, Sb) con tracce di U. Percento atomico As:  $a = 80$ ;  $b = 60$ ;  $c = 50$ ;  $d = 40$ ;  $e = 20$ .

litico, ma sicuramente anche all'uso del diagramma di Hansen e Anderko, ottenuto con tecniche diverse da quella usata nel presente lavoro per determinare i valori dei punti di fusione.

#### Prodotti sintetici

La tecnica delle fiale di silice vetrosa saldate sotto vuoto è stata usata per controllare le relazioni fra le fasi nel sistema sin-

TABELLA 2

Composizione globale, e delle fasi componenti, di alcune « allemontiti » naturali

Campione	As/(As+Sb) · 100			tipo tessiturale	
	(1)	(2)	(3)		
596/18	94,0	95,4	98,1	B - III	
599/18	91,5	94,1	98,8	B - III	
600/18	95,5	97,0	98,1	B - III	
601/18	96,5	95,7	98,6	B - III	
602/18	95,5	93,2	98,9	B - III	
607/18	94,0	94,1	98,8	B - III	
617/19	12,0	12,3	10,5	omogeneo	
618/19	80,5	90,5	96,0 55,7	95,4 56,3	A o B - III
621/19	55,5		56,7 97,9	51,0 67,5 ?	A - III ?
622/19	47,0	55,9	54,8	53,0	B - II
631/20	20,0	13,9	17,0	20,7	omogeneo
632/20	62,0	73,4	99,7 57,6	97,5 49,9	A - III
660/21	68,5	70,5	98,6 56,4	96,6 49,9	A - III

(1) dedotta dal diagramma temperatura di fusione-composizione (fig. 2); (2) analisi « raster » al SEM; (3) dedotta dal diagramma volume della cella-composizione (fig. 1); (4) analisi puntuali al SEM.

tetico As-Sb a 25°, 100°, 350°, 500° e 750° C. Sono state preparate, a partire dagli elementi puri, cinque serie di altrettante cariche sperimentali rispettivamente con 80 %, 60 %, 50 %, 40 % e 20 % at. di As. Le cariche sono state scaldate fino a 800° C e raffreddate lentamente fino alle temperature di tempera. Su ogni serie sono stati effettuati due o tre cicli di raffreddamento rapido (quenching), riscaldamento e nuovo raffreddamento per favorire le reazioni di sintesi.

Come fatto a suo tempo per i campioni naturali anche i prodotti sintetici sono stati studiati con tecniche diffrattometriche a raggi X e con osservazioni al microscopio metallografico. Il loro comportamento termico è stato esaminato tramite A.T.D. con un apparecchio Tem-Press D.T. 712 e velocità di riscaldamento e raffreddamento di 3° C/min. In conformità con le caratteristiche del comportamento termico osservato, sono state effettuate esperienze di quenching su

campioni naturali e cariche presintetizzate, saldate in fialette di silice vetrosa, portate alle temperature desiderate, raffreddate rapidamente e analizzate con le tecniche di cui sopra.

Le esperienze di sintesi, a partire dagli elementi puri, hanno confermato i risultati ottenuti da SKINNER (1965), cioè nel sistema sintetico As-Sb, al di sotto della curva del solidus, esiste solo una soluzione solida completa fino a temperatura ambiente. È stata tentata allora, sulla base dei suggerimenti di WRETBLAD (1941), la sintesi delle « allemontiti » in presenza di altri elementi in tracce.

Le analisi qualitative al SEM delle lamelle di stibarsen delle associazioni tipo A-III, di numerosi campioni naturali, avevano rivelato la presenza di U in tracce e non di altri elementi tipo Fe, Co e Ni, come riportato da Wretblad. In particolare le analisi quantitative effettuate sul campione 638 alla microsonda elettronica ARL SEMQ del Centro di Microscopia di Modena, hanno permesso di stabilire che l'uranio era presente, anche se in quantità inferiori all'1 % in peso, nelle lamelle omogenee di stibarsen.

Pertanto si è proceduto alla sintesi dell'« allemontite » in presenza di questo elemento preparando cinque serie di cariche all'80 %, 60 %, 50 %, 40 % e 20 % at. di As, in presenza dell'1 % in peso di U, e trattate nello stesso modo di quelle senza U.

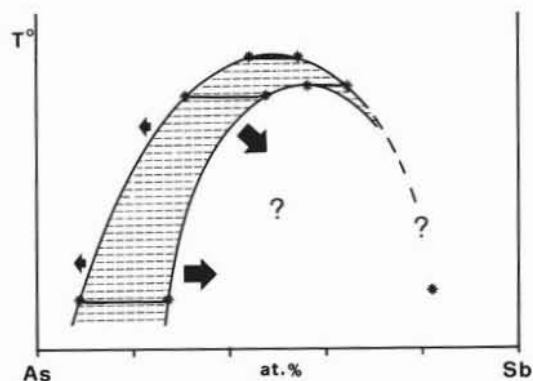


Fig. 4. — Composizioni delle fasi associate, nelle condizioni di esperienza di « allemontiti » sintetiche, che individuano una tendenza a una curva di smescolamento. Sull'asse delle ordinate, a causa delle condizioni di metastabilità delle esperienze, non è riportata la scala della temperatura.

Attualmente si è in grado di fornire i risultati preliminari delle prime due serie analizzate. Per la serie a 500° C è stato effettuato un regolare quenching, mentre per le serie a 750° C non è stato possibile effettuare un vero quenching, ma solo un raffreddamento moderatamente lento fino a temperatura ambiente. Tutte le cariche di entrambe le serie mostrano sempre termini di un'unica soluzione solida. Al diffrattometro le distanze interplanari variano con continuità con la composizione, così come al microscopio variano le caratteristiche ottiche. Solo in due casi si nota, diffrattometricamente, la presenza di tracce minime di As testimoni di una non completa reazione. Un'attenta osservazione al SEM, peraltro, evidenziava, nelle cariche della prima serie (U-75), caratteristiche tessiturali diverse come mostrato dalle fotografie delle immagini a elettroni retrodiffusi (fig. 3) che permettono una distinzione quantomeno qualitativa fra le fasi componenti l'associazione, individuando un incipiente smescolamento, rivelato da una tessitura ancorché non molto evidente. Tale evidenza diminuisce gradatamente con il contenuto di As fino a scomparsa totale della tessitura di smescolamento per la carica con il 20 % di As. Si può pertanto confermare l'ipotesi del WRETBLAD (1941), che il ruolo giocato dagli elementi in tracce, nel nostro caso dall'U, sia quello di funzionare da catalizzatore della reazione di smescolamento.

Le analisi puntuali effettuate sulle cariche della serie U-75 hanno mostrato indicativamente che le composizioni delle fasi associate variano di conserva anziché restare costanti come nei prodotti naturali (fig. 4).

La variazione delle composizioni dei prodotti sintetici, confrontata con la costanza di quelle dei prodotti naturali, è sicuro indizio di condizioni di metastabilità.

Nelle microfotografie delle immagini a elettroni retrodiffusi delle cariche che hanno subito quenching da 500° C, non si nota nessun accenno di smescolamento confermando che le eventuali campane ipotizzate da WRETBLAD (1941) si trovano al di sotto di tale temperatura.

I differenti risultati fra le esperienze a 500° e 750° C possono essere imputati al diverso modo di raffreddamento che nel primo caso ha bloccato la situazione alle condizioni esistenti alla temperatura di 500° C e nel secondo potrebbe aver permesso, con un raffreddamento lento, l'avvicinamento alle condizioni di equilibrio alle basse temperature configurando l'esistenza di una campana di smescolamento.

Per poter individuare, pertanto, l'andamento delle relazioni fra le fasi nel sistema naturale As-Sb, in particolare alle basse temperature, sarà necessario procedere preliminarmente allo studio della cinetica della reazione di smescolamento. Tale studio potrebbe consentire, con la costruzione di diagrammi T-T-T (trasformazione-tempo-temperatura), di individuare l'andamento della relativa curva non altrimenti determinabile.

*Ringraziamenti.* — Si ringrazia la dr. VEZZALINI dell'Istituto di Mineralogia di Modena per i preziosi consigli forniti durante l'analisi delle tracce di U e la dr. BECAGLI e il dr. INNOCENTI del Laboratorio Chimico della «Nuovo Pignone S.p.A.» dove, grazie a una generosa ospitalità, sono state eseguite le analisi spettrochimiche.

## BIBLIOGRAFIA

- BERNARDINI G.P., CIPRIANI C., CORSINI F., MAZZETTI G., PARRINI P. (1981) - *Le collezioni del Museo di Mineralogia di Firenze: II) arsenico, antimonio, bismuto*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 38 (1), 177-189.
- CĚRNY P., HARRIS D.C. (1973) - *Allemontite and its alteration products from the Odd West Pegmatite, Southeastern Manitoba*. Canadian Mineralogist, 11, 978-984.
- EDWARDS A.B. (1965) - *Textures of the Ore Minerals and their significance*. The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 50-54.
- EMBREY P.G., FULLER J.P. (1980) - *A manual of new mineral names (1892-1978)*. University Press, Oxford.
- FLEISCHER M. (1983) - *Glossary of mineral species*. The Mineralogical Record, Tucson, Arizona.
- HANSEN N., ANDERKO K. (1958) - *Constitution of*

- binary alloys*. 2<sup>a</sup> ed., Mc Graw-Hill, New York, 155, 178, 322.
- LEONARD B.F., MEAD C.W., FINNEY S.S. (1971) - *Paradocrasite, Sb<sub>2</sub>(Sb,As)<sub>2</sub>, a new mineral*. *Am. Min.*, 56, 1127-1146.
- RAMDOHR P. (1980) - *The ore minerals and their intergrowths*. 2<sup>a</sup> ed., 2, Pergamon Press, Oxford, 365-374.
- SKINNER B.J. (1965) - *The system Arsenic-Antimony*. *Econ. Geol.*, 60, 228-239.
- STRUNZ H. (1977) - *Mineralogische Tabellen*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig.
- WRETBLAD P.E. (1941) - *Minerals of the Varuträsk pegmatite*. XX. *Die Allemontite und das System As-Sb*. *Geol. För. Förh.* Stockholm, 63, 19-48.