Società Italiana Mineralogia e Petrologia - Milano, 1974, Vol. XXX (2): pp. 495-515

FRANCESCO ABBONA (*), DINO AQUILANO (*), FEDERICO BEDARIDA (**), CATERINA RINAUDO (*)

MICROMORFOLOGIA SUPERFICIALE DELLA FORMA {111} DELLA PIRITE

RIASSUNTO. — Vengono descritti fenomeni di superficie su facce {111} di cristalli di pirite, in particolare bande di scorrimento, spirali e terrazze di crescita. L'interpretazione delle figure di crescita viene discussa secondo la teoria della Periodic Bond Chain di Hartman e Perdok.

ABSTRACT. — Surface structures on {111} faces of pyrite crystals are studied. Slip bands, growth spirals and other growth patterns are described. An interpretation of growth features is given according to the Periodic Bond Chain theory of Hartman and Perdok.

Le prime descrizioni di figure superficiali di cristalli di pirite sono riportate da Wacker (1933); anche Seager (1953) se ne occupò, illustrando la struttura della superficie di qualche cristallo e segnalando per primo spirali di crescita sulle facce {100}. Più recentemente Sunagawa (1955) e Sunagawa e Endo (1968), dall'esame di morfologie superficiali di numerosi cristalli di pirite di giacimenti giapponesi, avanzarono ipotesi sui meccanismi di crescita non che sulla variazione dell'abito cristallino. Kleber (1955) fu il primo che tentò di interpretare le figure di crescita sulle facce {100} in termini della teoria delle catene periodiche di legame (PBC) di Hartman e Perdok. Fenomeni di superficie collegati con dislocazioni furono segnalati da Amoròs et al. (1955) e Font-Altaba (1963).

^(*) Istituto di Mineralogia, Cristallografia e Geochimica dell'Università, Via San Massimo 24, 10128 Torino.

^(**) Istituto di Mineralogia dell'Università, Corso Europa 30, 16132 Genova.

Nonostante i contributi portati dai predetti Autori, la fenomenologia superficiale dei cristalli di pirite è ben lungi dall'essere esaurita, così come sono tuttora aperte le questioni relative alla modalità di crescita e alla dinamica reticolare. Obiettivo della nostra ricerca è, da una parte, di contribuire con uno studio sistematico ad una conoscenza più approfondita della micromorfologia di superficie delle più importanti forme della pirite e, dall'altra, di tentare una interpretazione della stessa sulla base delle attuali teorie che collegano fenomeni di superficie con struttura dei cristalli reali.

In questa Nota vengono presentati alcuni risultati preliminari delle osservazioni effettuate su facce {111} di cristalli di pirite. I campioni esaminati provengono dai giacimenti dell'isola d'Elba, di Gavorrano, di Brosso e di Traversella e fanno per lo più parte delle collezioni dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Genova e del museo di mineralogia annesso all'Istituto di Mineralogia dell'Università di Torino.

Metodi di osservazione.

Le facce {111}, di dimensioni variabili da frazioni di millimetri a un massimo di 30, furono esaminate al microscopio metallografico munito di dispositivo per l'osservazione in contrasto di fase. Quando si ritenne necessario, si effettuarono osservazioni al microscopio elettronico sia in replica che a scansione.

Risultati delle osservazioni.

I numerosi fenomeni che abbiamo sinora notato sulle facce {111} sono stati raggruppati, per ragioni di chiarezza, in alcune categorie che saranno trattate separatamente.

I. - Fenomeni collegati con le dislocazioni.

La pirite è sempre stata considerata un tipico minerale clastico, come anche recenti prove sperimentali sembrano confermare (Graf e Skinner, 1970). Tuttavia Mookherjee (1971) e Natale (1971) hanno fatto osservazioni su grani di pirite metamorfica che inducono a ritenere che la pirite si può comportare anche come materiale plastico. I ri-



Fig. 1. — Sistema di bande di scorrimento su (111) di un cristallo di pirite di Brosso. Direzione delle bande: [1T0]. (Contrasto di fase; 150 \times).



Fig. 2. — Serie di bande di scorrimento che si intersecano con angoli di 60°. Direzione delle bande: [110]. (Contrasto di fase: $400 \times$).

sultati dei nostri esami confermano la loro interpretazione. Abbiamo infatti notato su alcuni campioni, costituiti dalla combinazione del cubo con l'ottaedro, tipici fenomeni plastici sotto forma di bande di scorrimento (slip bands). Queste si presentano spesso incrociate sotto angoli di 60° a formare sistemi di bande che riflettono la simmetria ternaria della faccia (111) e che rappresentano lo slittamento di blocchi della struttura (figg. 1, 2).



Fig. 3. — Due serie di bande di scorrimento parallele che si intersecano nella parte centrale con angoli di 60°. L'esistenza di una sola serie di bande indica l'inomogeneità delle forze applicate. (Contrasto di fase: 100 ×).

La faccia (111) di alcuni cristalli appare costituita da granuli attraversati o da una sola serie o da due serie di bande che si incrociano a 60° (fig. 3); questo fenomeno indica una distribuzione non omogenea delle forze applicate: una sola componente, quella contenuta nel piano di scorrimento, ha raggiunto il valore sufficiente per determinare lo scorrimento stesso.



Fig. 4. — Sere di piramidi di corrosione associate a bande di scorrimento e corrispondenti all'emergenza di dislocazioni. (Contrasto di fase; $250 \times$).



Fig. 5. — Serie di figure di corrosione, la maggior parte delle quali rivela la simmetria ternaria, mentre alcune appaiono asimmetriche (cfr. testo). $(350 \times)$.



Fig. 6. — Successione di figure di corrosione che manifesta la concentrazione di dislocazioni alla superficie limite tra due parti della stessa faccia leggermente disprientate. (Contrasto di fase; $200 \times$).



Fig. 7. — Porzione di faccia (111) costituita da domini distorti rivelati dalle figure di corrosione. Si noti l'andamento quasi parallelo tra la successione delle figure di corrosione e il lato [1T0] della faccia (111). (Contrasto di fase; $100 \times$).

Le bande di scorrimento sono in direzione $\langle 110 \rangle$. La presenza di altre bande sulla faccia (001) dello stesso cristallo in direzione $\langle 010 \rangle$ ha permesso di stabilire che il piano di scorrimento è il piano (100), che è il piano di massima densità reticolare della pirite. Questo risultato conferma la previsione teorica secondo cui il piano di scorrimento è generalmente definito dal reticolo del cristallo.



Fig. 8. — Figure di corrosione che rivelano l'esistenza di dislocazioni distribuite secondo la simmetria della faccia (111) e che delimitano porzioni diversamente orientate della struttura. (Contrasto di fase; $350 \times$).

La direzione di scorrimento non è ancora stata definita; la sua determinazione come lo sviluppo di altri aspetti rientrano nel programma di studio ulteriore.

Altri fenomeni di superficie che si possono collegare con la presenza di dislocazioni sono le figure di corrosione. Queste rappresentano il risultato di un'azione chimica dovuta a soluzioni di opportuna concentrazione e temperatura che agiscono selettivamente in corrispondenza dell'emergenza della dislocazione. Sulle facce {111} di alcuni campioni abbiamo trovato figure di corrosione causate da agenti naturali.

Nella figura 4 le figure di corrosione si manifestano come piccole piramidi di chiara simmetria triangolare allineate di preferenza lungo



Fig. 9. — Spirale di crescita a gradini rettilinei di evidente simmetria ternaria. (Microscopio elettrico, replica; $18000 \times$).

le bande di scorrimento. Appare evidente in questo caso come le figure di corrosione rappresentino l'emergenza di dislocazioni e la loro distribuzione geometrica sia correlata con la presenza delle bande di scorrimento.

Nella figura 5 si osserva un'altra serie di piramidi di corrosione, alcune delle quali non mostrano simmetria ternaria, ma appaiono eccentriche, cioè il vertice della piramide non coincide con il centro della figura triangolare, ma ne è spostato in una direzione. Secondo Patel (1961) l'eccentricità può indicare l'emergenza di dislocazioni inclinate rispetto alla faccia in esame.

Le figure di corrosione possono rivelare, oltre che la simmetria della faccia e l'emergenza di dislocazioni, la presenza di giunti di grano. Quando infatti due parti della stessa faccia crescono leggermente disorientate ($\ll 2^{\circ}$), la superficie di contatto diventa luogo di



Fig. 10. — Spirale pseudoesagonale a sei lati rettilinei. L'immagine appare deformata a causa dell'inclinazione della faccia in esame rispetto al fascio di cettroni incidenti. (Microscopio elettronico a scansione; $10000 \times$).

concentrazione di dislocazioni che una corrosione chimica o termica può rivelare. Nelle figure 6 e 7 una successione di figure di corrosione allineate manifesta l'esistenza di domini leggermente disorientati. La figura 8 mette in evidenza un sistema di giunti di grano a simmetria ternaria; poichè sulla stessa faccia sono presenti altri sistemi equivalenti isoorientati, è plausibile ritenere che nel cristallo esista un reticolo di dislocazioni che rispetta la simmetria strutturale.

La determinazione dei vettori di Burgers delle dislocazioni, come lo studio di altri aspetti collegati, costituisce l'oggetto di ricerche in corso.



Fig. 11. — Spirale inizialmente a tre lati curvi che gradualmente poligonalizza mantenendo sempre la simmetria ternaria. L'altezza dei gradini è dell'ordine della distanza d_{m} . (Contrasto di fase; immersione in olio; 2600 ×).

II. - Spirali di crescita.

L'interesse per il ritrovamento di spirali di crescita è giustificato dal fatto che esse stanno a indicare un processo di crescita elicoidale collegato generalmente all'emergenza di dislocazioni a vite sulla faccia in esame. L'osservazione di una sola spirale può già dare informazioni preziose sulla morfologia e la cinetica della sua crescita, in quanto lo sviluppo spaziale della spirale da un'immagine di tappe della crescita. Dall'esame delle spirali si possono ricavare informazioni anche di carattere strutturale e ambientale, come ad es. simmetria dello strato di crescita, dimensioni del germe critico, temperatura di formazione, grado di sovrassaturazione dell'ambiente, ecc.

Scarsi esempi di spirale non risolvibili sulla faccia (100) della pirite furono segnalati da Seager (1952) e successivamente da Sunagawa e Endo (1968) anche su facce {111} e {210}. La ricerca di spi-



Fig. 12. — Interazione tra due spirali dello stesso segno con vettori di Burgers uguali. I fronti emessi dalle due spirali si incontrano formando parti concave che vengono prontamente riassorbite per rapido accrescimento. (Contrasto di fase; immersione in olio; $2600 \times$).

rali da noi effettuata sulle facce {111} di cristalli di Brosso, Gavorrano e Traversella non ha finora dato esito positivo, mentre un ammasso di minuti cristallini, costituiti dalla combinazione del pentagonododecaedro con l'ottaedro e provenienti dall'isola d'Elba, si è rivelato molto ricco di spirali. Tutte le faccette {111} di questi cristalli appaiono ricoperte da una o più spirali, che si distinguono da quelle sinora segnalate, oltre che per il numero e l'insolita perfezione, anche per la varietà delle forme, dei tipi e delle interazioni. Alcune delle spirali più significative sono riprodotte nelle figure 9, 10, 11; è evidente in tutte la simmetria ternaria. Alcune interazioni tra le spirali stesse sono riportate nelle figure 12 e 13. Come si può dedurre dall'osservazione delle figure, alcune spirali sono curve, almeno relativamente alle prime spire, altre sono poligonalizzate, cioè le spire appaiono rettilinee.



Fig. 13. –- Interazione di due spirali di segno opposto con uguali vettori di Burgers e formazione di una terrazza elicoidale. I fronti di crescita incontrandosi si annullano formando una unica terrazza piana che cresce successivamente per diffusione laterale come nella nucleazione bidimensionale. (Contrasto di fase; immersione in olio; $2600 \times$).

La diversa curvatura dei gradini è in relazione con la temperatura di cristallizzazione: i cristalli che presentano spirali con elevato grado di poligonizzazione si sono formati a una temperatura inferiore rispetto a quelli le cui spirali sono curve (Dekeyser e Amelinckx, 1955).

Le spirali osservate presentano uno sviluppo notevolmente diversificato; esse si possono comunque suddividere in gruppi a seconda delle direzioni dei gradini di crescita:

a) Spirali poligonali a forma di triangolo equilatero; direzione dei gradini (110).



Fig. 14. — Terrazze di crescita su (111) di un cristallo di pirite di Gavorrano. Direzione dello spigolo della faccia e dei gradini: [110]. Si osservi, nella parte sinistra, come dalla combinazione dei segmenti di spezzata paralleli a (110) risulti la direzione media dei gradini [112] normale a [110] (efr. testo). (50 \times).



Fig. 15. — Figure di crescita bidimensionali limitate da (110) con tracce debolissime di gradini (211). Cristallo di Gavorrano. $(450 \times)$.

b) Spirali poligonali pseudoesagonali; direzione dei gradini $\langle \overline{2}11 \rangle$.

c) Spirali geometricamente analoghe alle precedenti, ma ruotate di 5º rispetto alle direzioni $\langle \overline{2}11 \rangle$; i gradini in questo caso non si sviluppano secondo direzioni cristallografiche semplici.

d) Spirali a gradini misti, cioè parte rettilinei e parte curvi, che poligonizzano completamente a grande distanza dal centro della spirale. Come nel caso c), le direzioni dei gradini non corrispondono a direzioni cristallografiche semplici; l'intera spirale infatti appare ruotata di 5º rispetto alle direzioni $\langle \overline{2}11 \rangle$ e $\langle \overline{3}21 \rangle$.



Fig. 16. — Figure di crescita delimitate dalle direzioni (1I0) e $(\Xi11)$ con simmetria inferiore a quella della faccia. Nella figura centrale sono presenti anche due gradini in direzione (321) con andamento leggermente segmentato. (Contrasto di fase; 300 ×).

Sulla base di misure effettuate con un interferometro a doppio raggio si è ricavato che l'altezza dei gradini deve essere dell'ordine di grandezza delle dimensioni della cella elementare ($a_0 = 5,417$ Å).

Conoscendo il passo della spirale, che risulta essere dell'ordine del micron, si può calcolare la pendenza della piramide di crescita formata dalla spirale; questo parametro, come è noto (Dekeyser e Amelinckx, 1955), è proporzionale al grado di sovrassaturazione. Nei casi da noi esaminati si ricava che il grado di sovrassaturazione deve essere stato compreso tra 1 e 4%.

III. - Terrazze di crescita.

Le facce {111} dei cristalli di pirite appaiono ricche di numerose figure superficiali costituite da isole triangolari o poligonali, a lati diritti e anche curvi (figg. 14, 15, 16, 17). Dallo studio delle direzioni,



Fig. 17. — Due piramidi di crescita isoorientate su (111) di un cristallo di Brosso. La direzione di maggiore sviluppo corrisponde a (321), l'altra a (110). I gradini a fianco presentano le stesse direzioni. (260 ×).

delle forme e delle relazioni di queste figure si possono trarre importanti informazioni sulle modalità di genesi e di sviluppo delle facce (Sunagawa e Endo, 1968).

509

Rendiconti S.I.M.P. - 36

In particolare noi abbiamo voluto verificare, in questa prima fase del nostro studio, se le direzioni dei gradini di crescita sulle facce {111} corrispondono a direzioni cristallografiche e in quale relazione stanno con la struttura secondo la teoria dei vettori PBC di Hartman e Perdok.

Un primo esame sistematico condotto su oltre duecento facce $\{111\}$ ha rivelato che le terrazze di crescita sono limitate esclusivamente da queste direzioni: $\langle 1\overline{10} \rangle$, $\langle \overline{211} \rangle$, $\langle \overline{321} \rangle$ (fig. 19).



Fig. 18. — Figura di crescita triangolare con i lati in direzione (321) costituiti da segmenti di spezzata paralleli a (I10) e (211). (Contrasto di fase; 1800 ×).

L'interpretazione di queste direzioni come gradini di crescita è stata tentata cercando di applicare, come si è detto, la teoria PBC.

Secondo Hartman, per definire le catene di legami PBC che spieghino la morfologia osservata dei cristalli di pirite (Hartman, 1953),



Fig. 19. — Schema riassuntivo delle direzioni dei gradini di crescita su (111) con i relativi valori angolari.

è necessario fare due ipotesi sullo stato degli atomi di zolfo, considerati come « building units », al momento della cristallizzazione: o esistono singoli atomi (o ioni) S, o preesistono raggruppamenti S-S. Nella prima ipotesi sono direzioni PBC le direzioni $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 211 \rangle$, $\langle 210 \rangle$, mentre nella seconda solo la direzione $\langle 100 \rangle$ è da considerarsi direzione PBC. In ogni caso, dunque, alla direzione $\langle \overline{321} \rangle$ non corrisponde una catena PBC.



Fig. 20. — Proiezione su (111) di uno strato d_{111} della struttura della pirite con indicazione dei vettori PBC [170] e [171].

L'interpretazione di direzioni di crescita che non sono direzioni PBC è stata affrontata da Hartman e Kern (1964), i quali proposero l'ipotesi, successivamente verificata, che la presenza di impurezze può stabilizzare forme energeticamente sfavorite che non sarebbero comparse tra le forme di equilibrio. Noi abbiamo esteso questa ipotesi ai gradini di crescita sulla (111). Ora, poichè la teoria di Hartman è valida per un modello di crescita in cui si suppone che una faccia F



Fig. 21. — Proiezione su (111) di uno strato d_{in} della struttura della pirite con indicazione delle quote frazionarie degli atomi e della direzione [231] che appare costituita dalla combinazione lineare di [110] e [121].

di indice hkl cresca per strati di spessore d_{hkl} (o sottomultipli), si rende necessario analizzare uno strato d_{111} . Da questa analisi, e tenendo conto delle ipotesi fatte sulle « building units », risulta:

1° Le direzioni $\langle 1\overline{10} \rangle$ e $\langle \overline{211} \rangle$, che sono direzioni PBC secondo la prima ipotesi (fig. 20), sarebbero consentite anche nella seconda ipotesi, ma sarebbero in questo caso stabilizzate da impurezze. Queste considerazioni trovano conferma in recenti lavori di Chapon e Bonissent (1973), secondo cui la direzione $\langle 1\overline{10} \rangle$ dei gradini di crescita trovata su facce {100} di salgemma dovrebbe la sua stabilizzazione a impurezze.

2° La direzione $\langle \overline{3}21 \rangle$ richiede in ogni caso l'ipotesi della presenza di impurezze e non è una direzione autonoma (fig. 21). Su un campione; costituito dalla combinazione {111} + {321}, abbiamo infatti osservato che le figure di crescita sono quasi esclusivamente rappresentate da triangoli equilateri a lati segmentati: la direzione media dei lati corrisponde a $\langle \overline{3}21 \rangle$, mentre le direzioni dei segmenti di spezzata corrispondono a $\langle 1\overline{10} \rangle$ e $\langle \overline{2}11 \rangle$ (vedi fig. 18).

Le precedenti considerazioni sembrano trovare conferma ulteriore nel fatto che la direzione (321) è presente solo su campioni di certi giacimenti (Brosso, Traversella), mentre è del tutto assente, ad esempio, nei cristalli di Gavorrano. In questi ultimi, inoltre, che sono costituiti dalla combinazione $\{100\} + \{111\}$, le figure di crescita sono limitate esclusivamente, o quasi, dalle direzioni (110). Questo risultato è tanto più significativo in quanto in questi cristalli predomina nettamente la forma $\{100\}$, che è la forma di equilibrio prevista teoricamente.

Concludendo, le osservazioni che abbiamo sinora effettuato sembrano indicare che non solo la direzione $\langle \bar{3}21 \rangle$, ma anche la direzione $\langle \bar{2}11 \rangle$ non abbia esistenza autonoma. Alla luce di queste considerazioni la seconda ipotesi di Hartman sui raggruppamenti S-S come « building units » appare più plausibile, almeno per la spiegazione delle figure di crescita bidimensionali. Un dato che confermerebbe ulteriormente questa ipotesi, almeno per la cristallizzazione da fase gassosa, consiste nel fatto che, anche in un campo di basse pressioni, attorno ai 600°C, oltre il 90% dello zolfo si trova nello stato S_2 , mentre solo lo 0,1% si trova nello stato S (Pascal, 1960).

Conclusioni.

I primi risultati osservazionali che emergono dallo studio morfologico delle facce {111} della pirite consentono la conferma di ipotesi già avanzate da altri autori e la formulazione di nuovi aspetti degni di approfondimento: — Il carattere plastico della pirite viene confermato definitivamente dall'osservazione, su diversi cristalli, di «slip bands» di geometria univocamente determinata.

— La presenza sistematica di spirali di crescita su campioni dello stesso giacimento conferma che anche la forma {111} può crescere mediante il meccanismo a spirale, oltre che mediante la nucleazione bidimensionale. La perfezione delle spirali osservate e la loro risolvibilità costituiscono un elemento indispensabile, ora disponibile, per la determinazione delle condizioni termodinamiche associate alla cristallizzazione.

— L'interpretazione delle direzioni associate ai fronti di crescita bidimensionale e ai gradini delle spirali consente una verifica dell'applicabilità della teoria di Hartman e Perdok nel caso della nucleazione bidimensionale e per alcune spirali osservate; nel caso delle spirali i cui gradini sono ruotati di 5º rispetto alle direzioni cristallografiche $\langle 211 \rangle$ e $\langle 321 \rangle$, non sembra invece possibile, al momento, una interpretazione secondo la teoria PBC.

Ringraziamenti.

Desideriamo esprimere i nostri più vivi ringraziamenti al professor Funiciello e al dottor Cavarretta dell'Istituto di Geologia dell'Università di Roma, e al dottor Cortese e al signor Rocco dell'Istituto Elettrotecnico G. Ferraris di Torino per il valido aiuto offertoci negli esami in microscopia elettronica. Ringraziamo inoltre i signori Carlone, Fassino e Thöni per i campioni che gentilmente ci hanno messo a disposizione.

BIBLIOGRAFIA

- AMORÒS J. L., BRANDOLY M. A., PEREZ PEÑASCO M. (1955) Investigación de la superficie de un cristal de pirita. P. Dep. Crist. Min. de CSIS, 2, 89-100.
- (2) CHAPON C., BONISSENT A. (1973) Morphologie et distance entre les fronts de croissance d'une spirale poligonisée. Journal of Crystal Growth, 18, 103-106.
- (3) DEKEYSER W., AMELINCKX S. (1955) Les dislocations et la croissance des cristaux. Masson, Paris.
- (4) FONT-ALTABA M. (1963) A study of distorted pyrite crystals from Spain. Min. Soc. Am., Spec. Paper 1, 186-189.
- (5) GRAF J. L., SKINNER B. J. (1970) Strength and deformation of pyrite and pyrthotite. Econ. Geol., 65, 206-215.

- (6) HARTMAN P. (1953) Relations between structure and morphology of crystals. Tesi, Gröningen.
- (7) HARTMAN P., KERN R. (1964) Le changement de faciès par adsorption et la théorie des « PBC » C. R. Acad. Sc. Paris, 258, 4591-4593.
- (8) KLEBER W. (1955) Über die Entstehung von Mikrostufen und Vizinalhügeln beim Kristaliwachstum. N. Jahrb. fur Min., Mon., 251-263.
- (9) MOOKHERJEE A. (1971) Deformation of pyrite. Econ. Geol., 66, 200.
- (10) NATALE P. (1971) Prima segnalazione di strutture di deformazione plastica nella pirite. Rendiconti SIMP, 27, 537-550.
- (11) PASCAL P. (1960) Nouveau traité de chimie minérale. XIII, Masson, Paris.
- (12) PATEL A. R. (1961) Structure of etch pits on diamond surfaces. Physica, 27, 1097-1100.
- (13) SEAGER A. F. (1952) Screw Dislocations in Pyrite. Nature, 170, 425.
- (14) SEAGER A. F. (1953) The surface structure of crystals. Min. Mag. 30, 1-25.
- (15) SUNAGAWA I. (1955) Growth conditions and crystal morphology of natural minerals. Coll. Int. du CNRS: Adsorption et croissance cristalline. 152, Ed. du CNRS.
- (16) SUNAGAWA I., ENDO Y. (1968) Macro- and micromorphology of quartz and pyrite. Papers and Proc. of Vth General Meeting IMA on 1966. The Miner. Soc., London (1968).
- (17) WACKER H. (1933) Uber Pyrit. N. Jahr., Beil-Bd 67, A, 273-321.