

CURZIO CIPRIANI \*, LUCIANO GIANNINI \*, RENZA TROSTI FERRONI \*

## LE COLLEZIONI DEL MUSEO DI MINERALOGIA DI FIRENZE II: LE BORNITI

RIASSUNTO. — L'esame diffrattometrico di 85 borniti, per circa metà italiane e per l'altra metà provenienti da vari depositi dell'Europa e dell'America, ha permesso la ricatalogazione di questa importante specie mineralogica, che si può considerare di recente definizione, rispetto alla storia del Museo.

Circa un terzo dei campioni non contiene bornite, neppure in quantità subordinata, ma per lo più calcopirite, pirite, calcosina sensu lato, cioè le specie delle quali la bornite era considerata una varietà fino alla metà dell'800.

Lo studio al S.E.M. ha rivelato la presenza, oltre alla bornite, di 23 minerali a solfuri, alcuni molto rari. I minerali associati, molto diffusi, ma quasi sempre in quantità estremamente ridotta, rappresentano spesso fasi formate sfruttando gli elementi in tracce che non possono entrare senza disturbi nel reticolo della bornite e che sembrano caratterizzare con la loro presenza i campioni delle diverse provenienze.

Nell'ultima parte del lavoro è proposta una spiegazione a carattere cristallografico che inquadra i contraddittori dati ottenuti per le costanti reticolari — quasi sempre più grandi di quelle riportate in letteratura — e per il comportamento termico delle borniti.

ABSTRACT. — The study of 85 bornite samples has revealed that about a third does not contain the species in question, but chalcopyrite, pyrite, or chalcocite sensu lato.

The S.E.M. has revealed the presence, beside bornite, of 23 ore minerals, nearly always in traces. These represent the phases formed by the trace-elements, present in any environment, and perhaps might characterize the different deposits.

In the last part of paper a crystallochemical explanation for the values of lattice constants and thermal behaviour of bornite is proposed.

### Introduzione

Da qualche tempo è iniziato l'esame sistematico dei campioni del Museo con lo scopo di procedere, da un lato, ad un controllo dell'attribuzione dei campioni e, dall'altro, alla raccolta di dati su un consistente numero di esemplari. Il primo lavoro di questa serie ha trattato la calcosina (CIONI DONATO e TROSTI, 1975), proseguiamo ora con la bornite, minerale molto importante nel sistema Cu-Fe-S sia per l'ampio spettro di possibili genesi che per l'abbondanza dei ritrovamenti.

La bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) è un minerale noto, in senso minerario, fin dall'antichità (HINTZE, 1904), ma una più precisa caratterizzazione cominciò solo nel '700 con

\* Istituto di Mineralogia e Museo di Mineralogia dell'Università, via La Pira 4, 50121 Firenze.

gli studi di HENKEL (*Pyritologie*, 1725, edizione in francese del 1760), WALLERIUS e altri, che descrivono il minerale color fegato, dai ricchi colori di iridescenza, attribuendogli formule e nomi fantasiosi, come ad esempio *leuferslag*, *brun copparmalm*

e, nelle traduzioni francesi, *Cuivre vitreuse violette*. Nel 1976, WERNER la denomina *Buntkupererz*, nome sporadicamente usato tuttora, specialmente in senso minerario. HAÜY, nel 1801, usa il termine *cuivre pyriteux hépatique*, per distinguere la bornite dalla calcopirite (*cuivre pyriteux*). Senza tener conto che il nome era già stato usato dal LEVY nel 1825, per una zeolite di Aci Castello (Sicilia), BEUDANT, ridefinendo la specie nel 1832, la battezzò *Phillipsite*: di quel periodo è certamente l'attribuzione di un nostro campione che è accompagnato da un'etichetta con questa denominazione (cfr. Tab. 2).

Dopo gli studi di BEUDANT, comunque, la specie era definita e riconosciuta come indipendente, mentre prima (HENKEL, LEONHARD, lo stesso HAÜY, ecc.) era considerata un miscuglio di altri minerali, come calcosina e calcopirite, o una strana varietà di calcopirite, o di pirite.

Il nome moderno le fu attribuito nel 1845 da W. HAIDINGER, in una lettera al padre, in onore del mineralista tedesco Ignatius von Born; il nome non deve però aver avuto una grande diffusione, infatti l'anno successivo il DANA riporta il termine *erubescite*, sempre in allusione all'aspetto esterno del solfuro; resistevano le denominazioni di *Rame pavonazzo* e, in lingua tedesca, *Buntkuperkies*.

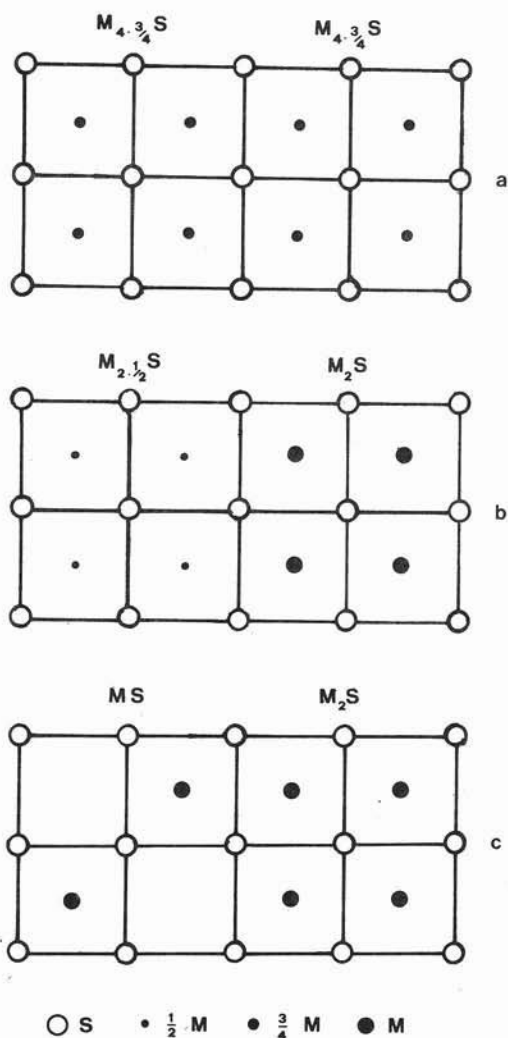


Fig. 1. — Schema strutturale di tre polimorfi della bornite: a) H-bornite, cubica, stabile sopra 235° C; b) I-bornite, cubica, stabile fra 235° e 170° C; c) L-bornite, rombica, stabile sotto 170° C.

Intanto buona parte dei campioni del nostro Museo era già ancora messa a collezione. Gli antichi cartellini risentono ancora delle incertezze e variazioni citate; i nomi che compaiono sono i più diversi ed anche la purezza della specie è dubbia, poichè, fino alla metà dell'800, almeno, qualunque minerale metallico a

Cu ed Fe, di colore bruno fegato, con riflessi di prncisbecco e possibilmente iridescente, era indicato come bornite.

È molto interessante seguire le diverse descrizioni date per uno stesso campione nei varî cataloghi che sono stati compilati dalla costituzione del Museo nel 1775. Un campione, che si presenta come un blocco informe, costituito in parte da minerali di ganga opachi, terrosi, grigi e beige e in parte da un minerale massiccio, senza cristalli evidenti, con viva lucentezza metallica, colore giallo ottone ed iridescenza gialla e blu, così è stato catalogato nel corso di due secoli (1):

TABELLA 1

n.	descrizione e provenienza	acquisizione	note
Catalogo del 1945			
1090/44	Bornite con calcopirite ecc. di Smelmnitz	Cat.1844, n.6603	Dai Duplicati
Catalogo del 1844 (Stanza II., Scaffale 41 superiore)			
6603	Rame piritoso giallo ed epatico, in massa col quarzo ed il talco grigio di Smelmnitz	Cat. Min., n.1335	Dal 1880 ai duplicati
Catalogo di Mineralogia (primo '800)			
1335	Rame piritoso giallo ed epatico, in massa col quarzo ed il talco grigio di Smelmnitz	n.1888	
Catalogo della fine del '700			
1888	Miniera di rame gialla solida e cangiante in più colori sopra uno strato di ferro spatoso me- scolato con quarzo e mica di Smelmnitz	vedi App. I del Catalogo degli aumenti	

(quest'ultima nota, che rimanda da un non meglio identificato Catalogo degli Aumenti, significa certamente che il campione era stato acquisito non da molto dalla collezione che ha dato origine all'attuale Museo).

Solo alla fine dell'800 ci furono studi di taglio più moderno. Agli inizi del '900 la specie è definitivamente stabilita e riconosciuta, con il nome datole da HAIDINGER e con la composizione chimica  $Cu_5FeS_4$ , accertata dopo molte incertezze (nel 1904, lo HINTZE riporta ancora  $Cu_3FeS_3$ ), sulla base delle analisi di ALLEN (1916).

L'estrema rarità di forme cristalline ha fatto molto discutere anche sull'attribuzione cristallografica, ma i più concordavano sul sistema cubico. Le attuali determinazioni strutturali indicano però che la bornite è cubica solo sopra  $240^\circ C$  e che, all'abbassarsi della temperatura, la simmetria diminuisce, con formazione di superstrutture; si hanno in totale tre modificazioni principali. Secondo KANAZAWA, KOTO

(1) Un vivo ringraziamento alla Dott. MARTA POGGESI, del Museo Zoologico di Firenze, per l'aiuto offerto nelle ricerche d'archivio.

e MORIMOTO (1978), la forma di alta temperatura (H-bornite, fig. 1 a), cubica con  $a_0 = 5,5 \text{ \AA}$  è basata su una struttura tipo antifuorite, con i metalli disposti in maniera disordinata e occupanti per i  $3/4$  le posizioni tetraedriche ( $M_{3/4}S_2$ ). La forma intermedia (I-bornite, fig. 1 b), con  $a_0 = 11 \text{ \AA}$ , possiede sempre una struttura tipo antifuorite, ma con due diversi cubetti alternantisi, uno con le posizioni tetraedriche completamente occupate, l'altro con queste posizioni occupate solo per metà ( $M_2S + M_{2/2}S = M_3S_2$ ). Si passa poi alla forma di bassa temperatura (L-bornite, fig. 1 c), rombica, data da un mosaico di cubetti tipo antifuorite e cubetti tipo blenda ( $M_2S + MS = M_3S_2$ ), con distribuzione dei metalli non più statistica, ma ordinata ( $Cu_5FeS_4$ ), il gruppo spaziale è *Pbca*, le costanti reticolari  $a_0 = 10,950 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 21,862 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 10,950 \text{ \AA}$  danno una cella pseudotetragonale che è esattamente  $2 \times 4 \times 2$  volte quella cubica di alta temperatura.

Il minerale (L-bornite) sembra avere composizione chimica molto costante, mentre ad alta temperatura forma un ampio campo di soluzione solida verso la digenite — completa sopra  $330^\circ \text{C}$  — e molto esteso anche verso la calcopirite. A temperatura ambiente non esiste bornite con eccesso di Cu, in pochi giorni i prodotti sintetici quencati smescolano digenite, mentre le costanti reticolari della bornite diminuiscono fino ad arrivare ai valori del composto teorico (MORIMOTO e KULLERUD, 1966). Eccesso di Fe e/o di S si può avere invece indefinitamente: caratteristico è il rapporto fra la costante  $a_0$  e le moli % di  $CuFeS_2$  sciolte in  $Cu_5FeS_4$  (BRETT, 1961 b). La condizione è però metastabile, un blando riscaldamento fornisce energia sufficiente a smescolare calcopirite dalla massa, mentre la costante  $a_0$  della bornite cresce fino al valore del composto teorico. Numerosi lavori condotti sia su materiale naturale, sia su composti sintetici confortano queste conclusioni (BRETT P. R., 1961, varie note; BRETT R. e YUND, 1964; MORIMOTO, GREIG e TUNELL, 1960).

Bornite di composizione spostata verso la calcopirite si trova in particolari formazioni — caratteristiche quelle dell'Utah — e viene detta anomala o S-ricca. Poichè basta riscaldarla a  $75^\circ \text{C}$  per poche ore perchè la bornite anomala smescoli calcopirite e divenga normale, BRETT (1961 c) conclude che essa non deve aver mai superato questa temperatura critica nella sua storia.

### Analisi diffrattometrica

I campioni del Museo sono stati studiati con i normali metodi mineralogici; la cernita del materiale è stata condotta per lo più manualmente al binoculare, ma, ove necessario, anche con liquidi pesanti o con il separatore isodinamico Frantz, per arricchire la frazione da analizzare in minerali metallici e possibilmente ottenere bornite pura. Sono stati fatti spettri di polvere con un diffrattometro GE XRD-5, radiazione  $CuK\alpha$ , filtrata con Ni.

Come ci si attendeva, visto che l'ultima revisione scientifica del Museo è più o meno coeva con la definizione della specie (Catalogo del 1844), non tutti i campioni contengono effettivamente bornite, neppure come minerale accessorio. Ad

TABELLA 2

n.	n.di inv.	località	descrizione	acquisizione	composizione mineralogica	
					Bornite	altri minerali
1	(1)	Filone Garibaldi, M.te Loreto, Chiavari, GE	Bornite, Calcopirite Calcite	Dono Ing. Larghi 4/agosto/1881		Calcopirite (+), Blenda
2	(2)	Monti Rognosi, AR	Erubescite	Dono eredi Ing. Capacci	✕	Covellina (-)
3	(3)	---	Bornite	---	✕	
4	(4)	---	Bornite	---		Djurleite, Digenite (-)
5	(5)	Cerbaiolo, Castelnuovo di Val Tiberina	Bornite	---	(tracce)	Quarzo, Calcopirite
6	(6)	"	Bornite	---	✕ (-)	Quarzo, Calcopirite
7	(13)	Montecatini Val di Cecina, FI	Bornite	---		Brochantite, Covellina
8	(14)	(Liguria?)	Bornite nella roccia	---	✕	Calcite (tracce)
9	(15)	"	Bornite	---	✕	
10	1088/44	Australia (?)	Bornite con Calcopirite, Quarzo, ecc.	---	✕	Calcopirite
11	1089/44	Copper Bay, Lake Superior, Canada	Bornite con Calcopirite	Dono Sig. Labardeon di Quebec	✕	
12	1090/44	Smelnitz (*)	Bornite con Calcopirite, ecc.	Cat.1844, n.6603		Calcopirite
13	1091/44	"	Bornite con Calcopirite	Cat.1844, n.6610		Calcopirite
14	1092/44	"	Bornite iridescente, Calcopirite, Quarzo	Cat.1844, n.6548		Calcopirite
15	1093/44	Chili (Cile, ?)	Bornite	Dal Consolato	✕ (-)	Galena, Blenda
16	1094/44	Las Palmas, Chili (Cile)	Bornite iridescente	Coll. Capacci	✕	
17	1095/44	Chili (Cile, ?)	Bornite con Nichelina	Coll. Magistero	✕	
18	1096/44	"	Bornite compatta, iridescente	Coll. Ciampi n.2630	✕	
19	1097/44	Transilvania (?)	Bornite con Calcopirite	Cat.1844, n.6606		Calcopirite
20	1098/44	Treveri (Triez, Renania-Palatinato)	Bornite con Quarzo, Limonite, ecc.	Cat.1844, n.6575		Calcopirite
21	1099/44	"	Bornite con Calcopirite e Quarzo	Cat.1844, n.6561		Calcopirite
22	1100/44	Herregrund (*)	Bornite ammassata nella Calcite	Cat.1844, n.6496		Calcopirite, Pirite
23	1101/44	"	Bornite con Calcopirite, Quarzo e Limonite	Cat.1844, n.6502		Tennantite
24	1102/44	Berggieshübel (Sassonia)	Bornite iridescente, con Calcopirite	Cat.1844, n.6581	✕ (-)	Calcopirite
25	1103/44	Brenthal (?)	Bornite nello scisto micaceo con Pirite	Cat.1844, n.6539		Calcopirite, limonite
26	1104/44	Sunresteg, Smolandia (Svezia)	Bornite compatta, con Malachite	---	✕	Calcopirite (tracce)
27	1105/44	Tirolo (?)	Bornite con Calcopirite, Quarzo, scisto taloso	Cat.1844, n.6574		Calcopirite, limonite

(continua)

segue Tab. 2

28	1106/44	Tirolo (?)	Bornite con Pirite e Quarzo	Calc.1844, n.6577		Calcopirite, Pirite
29	1107/44	Schneeberg (Sassonia)	Bornite compatta con Quarzo	Calc.1844, n.6782		Djurleite, Calcopirite, Quarzo (tracce)
30	1108/44	Nanföld, Turingia	Bornite con Azurrite	Coll. Ciampi n.5169		Calcopirite (-)
31	1109/44	Cornovaglia (?)	Bornite in cristalli	Calc.1844, n.4493		Calcosina
32	1110/44	"	Bornite	Dono Ist.Geologia		Calcopirite
33	1111/44	Russia (*)	Bornite (lavigata) con Calcopirite e Calcite	Calc.1944, n.6593		Calcopirite
34	1112/44	Salisburgo (Austria)	Bornite nel Quarzo con Galena e Calcite	Calc.1844, n.6600		Galena, Batechintite
35	1113/44	Temesvár (Tunsgaara, Romania)	Bornite con Calcite	Calc.1844, n.6572		Galena, Siderite
36	1114/44	Oravitz, Temesvár (*)	Bornite con Dolomite	Calc.1844, n.6618		Tennantite-tetraedrite
37	1115/44	Temesvár (Tunsgaara, Romania)	Bornite con Calcopirite e Calcite	---		Calcite (tracce)
38	1116/44	"	Bornite con Calcite	Calc.1844, n.6537		Calcopirite, Pirite (-)
39	1117/44	"	Bornite (lavigata) con Calcopirite	Calc.1844, n.6591		Calcopirite (tracce)
40	1118/44	"	Bornite nella Calcite e Calcopirite	Calc.1844, n.6521		Calcite (-)
41	1119/44	"	Bornite con Calcite e Calcopirite	Calc.1844, n.6611		Canstertite (tracce)
42	1120/44	"	Bornite con Granato e Quarzo	Calc.1844, n.6582		Calcopirite, Almandino
43	1121/44	"	Bornite compatta	Calc.1844, n.6612		Calcopirite (-)
44	1122/44	"	Bornite con Calcite	Calc.1844, n.6560		Andradite
45	1123/44	Ungheria (?)	Bornite compatta	Dono Ist.Geologia		Calcopirite (-)
46	1124/44	Temesvár (Tunsgaara, Romania)	Bornite con Calcopirite	Calc.1844, n.6585		Calcopirite, Bismite (-), Quarzo (tracce)
47	1125/44	"	Bornite con Calcite e Malachite	Calc.1844, n.6609		Calcite, Malachite, Cuprite
48	1126/44	"	Bornite, frammenti	Calc.1844, n.6490		Galena, Boulangerite
49	1129/44	---	Bornite (grosso camp.) con Calcopirite e Quarzo	---		Calcopirite, Calcosina, Bismite
50	1130/44	Pogio alla Carrara, Impruneta, FI	Bornite con Malachite e Azurrite	Coll. Ciampi n.4601		Calcopirite
51	1131/44	Galleria Jnabbi, Impruneta, FI	Bornite nella serpen-tina	Coll. Ciampi n.5028		Calcopirite (-)
52	1132/44	"	Bornite nella serpen-tina	Coll. Ciampi n.5029		Talco (-)
53	1398/44	Alghero, Sardegna	Bornite compatta	Dono eredi Racah		Djurleite, Pirite
54	1399/44	Caldoni, Alghero (Sardegna)	Bornite compatta	---		Calcosina
55	1395/44	Alghero, Sardegna	Bornite con Calcopirite e Covellina	Coll. Ciampi n.2633		Clorite, Fluopirite, Calcopirite (-)
56	1396/44	"	Bornite con venature di Chiscocchia e Malachite	Dono eredi Racah		Ilmonite
57	14291/44	Sanl, Sardegna	Bornite compatta, iridecente	Coll. Ciampi n.3024		Calcopirite, Canstertite

(continua)

segite Tab. 2

58	14881/44	Montecastelli, PI (miniere presso Castelnovo V. Cec.)	Bornite in massa compatta	Coll. Ciampi n.4770	✕	Blenda, Djurleite (-)
59	14900/44	Montaione, PI	Bornite con Crisocolla limonite, ecc.	Dono Colacicchi maggio 1880 (Maq.)		Magnetite
60	14931/44	Montecatini Val di Cecina, PI	Bornite compatta	Cat.1844, n.6556	✕	
61	14945/44	"	Bornite massiccia	Dai Magazzini	✕	
62	14946/44	"	Bornite con Malachite	"	✕	
63	14971/44	"	Bornite compatta	---	✕	Djurleite, Blenda (tr.)
64	14972/44	"	Bornite Compatta	Coll. Ciampi n.2629	✕	
65	14973/44	" -Miniera cuprifera-	Bornite con Cuprite -Filipsite-	Dono eredi Ing. Capacci	✕	
66	14974/44	"	Bornite	Dono eredi Ing. Capacci	✕	Calcopirite (tracce)
67	14975/44	"	Bornite nichelifera	Dai Magazzini	✕	Analcime, Blenda, Calcosina
68	15049/44	Campiglia Marittima, LI	Bornite compatta	"	✕	Blenda, Quarzo (tracce)
69	15326/44	Massa Marittima, GR	Bornite con Calcopirite e Covellina	Coll. Ciampi n.2632		Calcopirite
70	15328/44	"	Bornite compatta	Dono Colacicchi	✕	Quarzo (tracce)
71	15404/44	Roccatederighi, GR (min. presso Roccastrada)	Bornite con Malachite	Coll. Ciampi n.2631	✕	Calcopirite
72	15611/44	Framura, Liguria (SP) Min. formaz. ofiolitica	Bornite, Calcopirite, ecc.	---	✕	Calcopirite (tracce)
73	15612/44	"	Bornite e Calcopirite	---	✕	Calcopirite (-)
74	15613/44	"	Bornite e Calcopirite	---	✕	Calcopirite (-)
75	15614/44	"	Bornite e Calcopirite	---	✕	Calcopirite (-)
76	15615/44	"	Bornite e Calcopirite	---	✕	
77	15756/44	Bottino Serravezza (LU)	Bornite compatta	Dono eredi Ing. Capacci		Pirite, Galena
78	15842/44	Alpi Apuane, Carrara	Bornite con Calcopirite nella roccia	Dono eredi Ing. Capacci		Calcopirite
79	15852/44	Farnocchia, Alpi Apuane, (Carrara)	Bornite con Calcite e Quarzo	Dono Ing. Cocchi 1876	✕	
80	15854/44	"	Bornite ricoperta di Malachite	"	✕	Malachite
81	16000/44	"	Bornite	"	✕ (-)	Malachite, Calcopirite
82	16009/44	Bologna	Bornite con Calcosina	Coll. Magistero	✕	Calcopirite
83	16024/44	Min. Piazza, Deiva, SP	Bornite con roccia e Calcosina -Erubescite-	Coll. Ciampi n.3900	✕	
84	16065/44	Min. Valle Imperina, Agordo, BL	Bornite compatta	Acq. dalla Geologia		Pirite
85	16884/44	Pachuca, Messico	Bornite in cristalli	Acq. 1975	✕	Calcopirite

NOTE - Fra parentesi si sono indicate, quando è stato possibile, alcune specifiche sulle località di provenienza dei campioni. (✕) Queste località, un tempo rinomate, attualmente sono di difficile identificazione; si tratta probabilmente di zone minerarie della Cecoslovacchia, fra Catovice e i Carpazi. (★) Per le associazioni con la calcite si può presumere che questo campione provenga dagli Altai (cfr. HINTZE, 1904, pag. 912).

esempio proprio il campione 1090/44, la cui storia è stata descritta prima (cfr. Tab. 1), contiene, nella frazione metallica, solo calcopirite. Quasi tutti i pezzi però rispondono alla antica descrizione di « minerale metallico color fegato ». La classi-

ficazione deve quindi considerarsi relativamente accurata, secondo le conoscenze scientifiche dell'epoca in cui è stata fatta.

In Tab. 2 sono riportati, con qualche commento, gli estremi dell'inventario del Museo per i campioni studiati e le specie mineralogiche identificate ai raggi X.

Degli 85 campioni analizzati, una metà circa contengono bornite, spesso pura, od associata a piccole quantità di altri minerali; una dozzina degli altri contiene ancora la specie in questione, ma in minor quantità, accompagnata da minerali di ganga, ossidi, altri solfuri, fra cui predomina la calcopirite; in poco più di trenta campioni, invece, non è presente bornite (nei limiti almeno del nostro studio, cioè a meno di ca. l'1 %, risultante dalla sensibilità del diffrattometro e dalla relativa accuratezza della cernita preliminare).

Pur essendo di provenienza disparata, sulla base di queste analisi, i campioni risultano piuttosto uniformi; sono costituiti da più diffusi solfuri a Cu e/o a Fe, accompagnati sporadicamente da galena e blenda; come minerali di ganga si trovano quarzo, fillosilicati diversi, andradite, in un caso analcime, in cristalli leucitoedrici perfetti, in parte limpidissimi, di qualche mm e inoltre calcite, malachite, solfati e limonite. Solo due campioni contengono solfosali della serie tetraedrite-tennantite e un altro boulangerite.

Quasi tutti i campioni toscani non contengono nè calcopirite, nè pirite e i 7 campioni sardi non hanno bornite, ma sappiamo (CIONI, TROSTI, 1975) che questi minerali sono presenti in altri campioni delle stesse località, perciò la loro assenza deve considerarsi solo accidentale e non caratteristica dei depositi citati.

Infine, solo nel campione 1112/44 è stato identificato, dopo che la sua presenza era stata accertata al S.E.M., un minerale molto raro, la betechtinite ( $\text{Pb}_2(\text{Cu,Fe})_{21}\text{S}_{15}$ , secondo DORNBERGER-SCHIFF e HÖHNE, 1959).

### Analisi al S.E.M.

Abbiamo cercato di approfondire l'indagine sui campioni che contengono effettivamente bornite, e in buona quantità, alla ricerca di fasi minori ed elementi vicarianti che li caratterizzassero più completamente.

A questo scopo sono state fatte sezioni lucide di provini massicci ricavati dai blocchi per osservarli al microscopio elettronico a scansione (Jeol JSM U3). Il primo sguardo di insieme al microscopio metallografico ha mostrato una grande varietà di strutture anche nei campioni che sembravano più omogenei, come ad esempio il 16884/44, che si presenta come un aggregato a cavolfiore di cristallini cubici (ma già ai raggi X aveva mostrato di essere costituito per circa la metà da calcopirite); la sua sezione mostra un fitto intreccio di lamelle di smescolamento di calcopirite, orientate grosso modo secondo  $\{110\}$  della bornite (di alta temperatura). Altri campioni mostrano accrescimenti dendritici di solfuri di rame da cementazione o di malachite da alterazione superficiale lungo fratture microscopiche della massa.

Ma la cosa più interessante è la grande diffusione di minuti granuli e cristallini sparsi; la quantità assoluta di queste fasi associate è molto bassa, tanto che ai



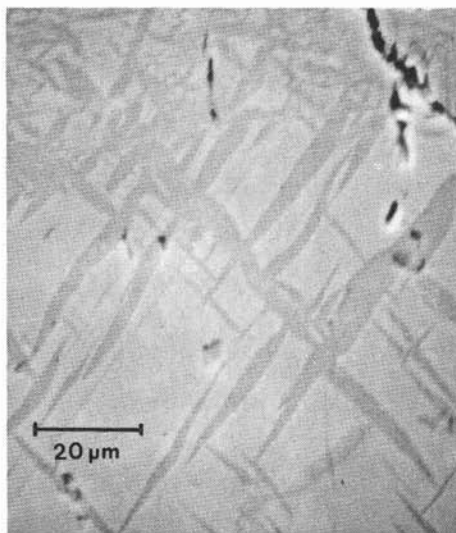


Fig. 2. — Campione 16884/24 (Pachuca, Messico): lamelle di smescolamento di calcopirite in bornite (microfotografia al S.E.M.).



Fig. 3. — Stesso campione della fig. 2: morfologia della superficie (id.).



Fig. 4. — Campione 1102 (Berggieshübel, Sassonia): wittichenite (bianca) smescolata da bornite (id.).

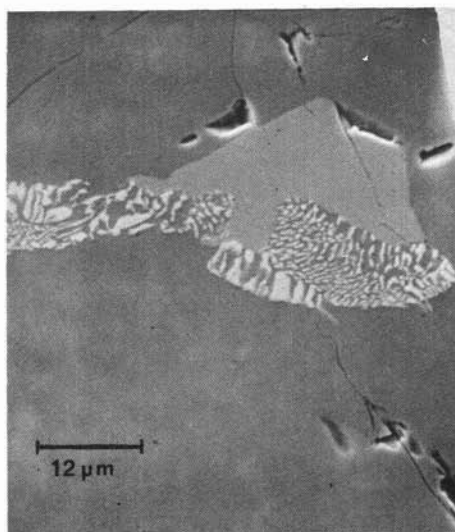


Fig. 5. — Campione 1112 (Salisburgo): bornite con granulo chiaro di betechtinite che mostra smescolamenti di galena (bianca) e bornite (id.).

raggi X non sono quasi mai rivelabili, valga ad esempio il campione 1122/44, esso sembrava costituito solo da bornite (con calcite spatica ed andradite in cristalli di alcuni mm come minerali di ganga), ma nella sua massa sono presenti allineamenti di tre diverse specie a solfuri.

Al S.E.M. le fasi minori associate erano ovviamente più visibili, per il maggior potere risolutivo dello strumento, e anche più facilmente identificabili grazie al

microanalizzatore (ORTEC 6200) ad esso collegato. È chiaro che non ci si attendeva di poter distinguere fra djurleite ( $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ ) e calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) sulla base di queste analisi, e che, dall'altro lato, la calcopirite e la bornite sono riconoscibili a vista, ma alcuni solfuri, come betechtinite ( $\text{Pb}_2(\text{Cu,Fe})_{21}\text{S}_{15}$ ) e wittichenite ( $3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Bi}_2\text{S}_3$ , STRUNZ, 1977), molto simili al microscopio metallografico, si distinguono facilmente per la loro composizione qualitativa. In ogni caso, per controllo, la composizione di tutte le fasi presenti è stata verificata per confronto con una serie di standard metallici e con la calcopirite, per lo zolfo, così da poter scegliere fra minerali con uguale composizione qualitativa; ad esempio, nel caso dei solfuri di rame e argento, presenti in alcuni campioni, i rapporti calcolati fra gli elementi consentono di escludere la jalpaite e la mckinstryite e di indicare la stromeyerite.

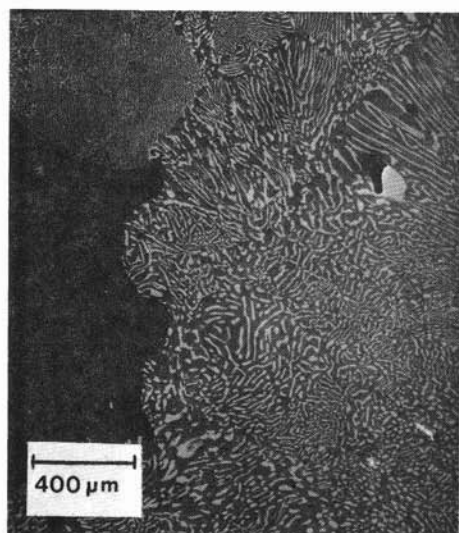


Fig. 6. — Campione 1093 (Cile): concrescimenti galena (bianca)-stromeyerite (grigia) accanto a bornite (nera) (id.).

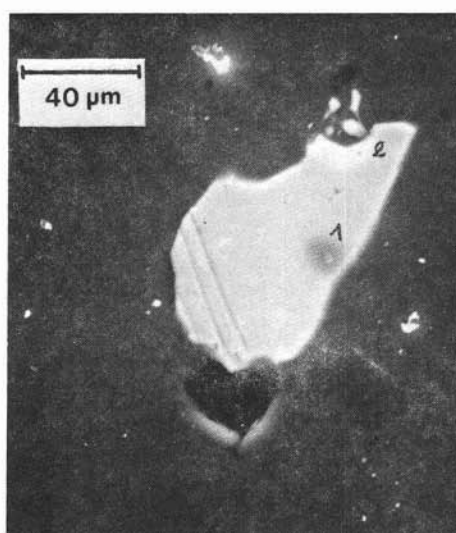


Fig. 7. — Campione 14 (Liguria?): granulo di hessite (1) con clausthalite (2) in bornite (id.).

Al microscopio sono osservabili diverse tessiture, delle quali, per semplicità, si citeranno solo alcuni casi particolarmente interessanti. Molto frequenti sono apparsi gli smescolamenti di calcopirite entro la bornite: quando le due fasi sono associate presentano ben di rado mutue strutture di equilibrio; tipico è l'aspetto presentato dalla fig. 2, che mostra il già citato campione 16884/44, con lamelle che testimoniano un raffreddamento relativamente rapido, abbastanza plausibile in questo campione, poiché è l'unico che si presenta con forme cristalline ben visibili e non come un blocco massiccio (fig. 3); ma tessiture di smescolamento si incontrano anche per altri minerali, quali la wittichenite (fig. 4): essa mostra talvolta granuletti sparsi senza ordine, ma più spesso sottili lamelle orientate che dovrebbero rappresentare una segregazione allo stato solido. Invece nelle figure succes-

sive sono evidenti tessiture mirmechitiche, riferibili a smescolamenti da un'unica fase liquida; in fig. 5, accanto a bornite e betechtinite, si nota un concrescimento bornite-galena (questa con una certa quantità di rame nella sua struttura, cfr. Tab. 3); e in fig. 6 è la stromeyerite ad accompagnare la galena, con zone di interdiggazioni a diverse dimensioni, così da suggerire momenti e condizioni diversi di formazione, la bornite accanto è massiccia e non mostra margini cristallografici.

Come esempio di granulo isolato riportiamo in fig. 7 l'associazione bornite-hessite-clausthalite, che verrà discussa più avanti.

Su tutti i campioni, oltre all'osservazione e identificazione delle fasi minori, sono state fatte analisi chimiche ripetute sulle plaghe di bornite. Anche se, per i limiti intrinseci dell'apparecchio, ogni singola analisi è difficilmente utilizzabile, la serie completa permette un confronto e una statistica dei rapporti fra le intensità registrate per il rame e lo zolfo e per il ferro e lo zolfo. Le distribuzioni dei Cu/S ed Fe/S suggeriscono che tutte le nostre borniti appartengano ad un'unica popolazione, cioè che la loro composizione, indipendentemente dalla provenienza, sia sempre la stessa.

Alcuni campioni si staccano di più dalla media dei rapporti; sono quelli che, per il colore più purpureo, o per qualche macchia iridescente sulle superficie lucidate, mostrano di essere ossidati. Abbiamo controllato che sia effettivamente così, sottoponendo ad un'alterazione rapida con il calore campioni con rapporti M/S in media perfetta. Le sezioni già analizzate sono state poste in stufa a 150° C (limite per il mantenimento delle proprietà meccaniche della resina che ingloba il provino di minerale) per tempi crescenti da tre ore a tre giorni; il risultato è stato un progressivo lieve innalzamento dei rapporti, fin oltre i limiti di variazione della popolazione. L'alterazione sembra quindi produrre una perdita di zolfo, senza che varino molto le caratteristiche ottiche del minerale.

Trasformazioni analoghe, con formazioni di superstrutture, sotto l'influenza del calore, sono state descritte per la calcopirite (PUTNIS e McCONNEL, 1976). La perdita in peso può arrivare al 6,2 %, per un riscaldamento a 650° per trenta minuti. Nel nostro caso la perdita, non determinata, dovrebbe essere più limitata.

Si può infine osservare che le borniti in plaghe omogenee non contengono altri elementi oltre a rame, ferro e zolfo, nei limiti di sensibilità del microanalizzatore.

In Tab. 3 sono riportati i risultati delle osservazioni al S.E.M.. I campioni considerati sono solo quelli in cui la bornite è abbondante e che, per le caratteristiche di compattezza si prestavano ad essere lucidati. In più ci sono i campioni n. 907/36, 913/36, 929/36, classificati nei cataloghi come calcosina, ma che contengono prevalentemente bornite. Le fasi minori associate sono indicate con la sigla del loro nome mineralogico (CHACE, 1956). Sono stati esclusi i minerali di alterazione (ossidi e carbonati) e i silicati.

L'esame del complesso dei risultati ottenuti al microscopio elettronico consente alcune considerazioni. Innanzi tutto è da segnalare l'elevato numero di fasi a solfuri riscontrate: 23, oltre alla bornite, alcune delle quali molto frequenti, altre rinvenute raramente, altre ancora una sola volta.

TABELLA 3

	cc	hs	strom	(Se-jl)	sp	ccp	stan	gn	(Se-gn)	(Cu-gn)	ct	cv	sg	car	bm	py	cob	asp	wit	bet	*	
14931																						
14945	‡																					
14946		‡																				
14970					‡																	
14971		‡			‡																	
14972																						
14973												‡										
14975	‡				‡																	
14	‡	‡				‡						‡										
15						‡																
15611						‡																
15612		‡				‡		‡								‡						
15613		‡				‡		‡								‡						
15614					‡	‡																
15615		‡														‡						
16024		‡			‡	‡																
2						‡																
6																	‡					
1131						‡																
1132	‡					‡																
14881		‡			‡								‡									
15328		‡				‡																
16009						‡							‡									
Altri campioni.																						
1116						‡			‡										‡		‡	
1117						‡			‡										‡		‡	
1118	‡	‡				‡			‡										‡		‡	
1119						‡			‡										‡		‡	
1120	‡					‡			‡						‡				‡		‡	
1121						‡			‡										‡		‡	
1122	‡					‡			‡							‡			‡		‡	
1102	‡		‡		‡	‡			‡										‡		‡	
1107	‡					‡			‡										‡		‡	
1108						‡			‡										‡		‡	
1112							‡	‡	‡					‡					‡		‡	
15049						‡							‡									
15854	‡													‡								
1093			‡			‡			‡													
1094						‡			‡													
1095						‡	‡		‡											‡		
1096			‡			‡	‡		‡					‡								
907	‡																					
913	‡																				‡	
1109	‡																‡				‡	
929	‡																					
1104	‡																					
1088							‡															
16884							‡															

NOTE - *asp* = arsenopirite; *bet* = betechinite; *bm* = bismutina; *car* = carrollite; *cc* = calcosina; *ccp* = calcopirite; *cob* = cobaltina; *ct* = clausthalite; *cv* = covellina; *gn* = galena; *hs* = hessite; *jl* = jalpaite; *py* = pirite; *sg* = siegenite; *sp* = blenda; *stan* = stannina; *strom* = stromeyerite; *wit* = wittichenite. — Fra parentesi sono indicate varietà, contenenti elementi vicarianti, non considerate minerali indipendenti. — Le sigle dei nomi mineralogici sono, per quanto possibile, ricavate da CHACE, 1956. — I campioni sono divisi in gruppi secondo la località di provenienza.

Le borniti del complesso ofiolitico appaiono più povere di minerali associati, solo nove, contro le ventuno fasi rinvenute in minerali di altra provenienza.

Fra i minerali comuni, calcosina in senso lato (presente in 17 campioni) e calcopirite (24 campioni) sono molto frequenti e, al pari della blenda (11), senza preferenze fra i due gruppi di provenienze, mentre galena (7) e pirite (5) sono poco rappresentate e in particolare nel complesso ofiolitico; al contrario, sono spesso presenti minerali poco comuni come hessite (8), clausthalite (4), wittichenite (8), stromeyerite (3). Questi sono caratteristici di certi depositi: la hessite di quelli ofiolitici, soprattutto liguri (5 campioni su 8), al pari della siegenite (3 su 8);

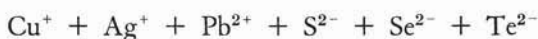
la clausthalite compare solo nei campioni italiani, la wittichenite è presente in tutti i campioni di Timisoara, dove peraltro la diffusione del bismuto si riflette anche nella presenza di bismutina e di un'altra fase simile alla tapalpite.

Il complesso dei dati consente quindi di riconoscere alcune caratteristiche nei campioni delle varie località, così da supplire, come criterio di riconoscimento della provenienza, all'assenza delle forme cristalline, sempre molto rare nella bornite.

Da segnalare il comportamento degli elementi minori, come Se e Te. In un solo caso, 1116/44 di Timisoara, questi elementi entrano insieme come sostituenti in strutture di solfuri (galena, proustite) e in un altro caso, 1102/44 della Sassonia, la vicarianza è del solo Se nella jalpaite. Negli altri casi si assiste alla formazione di fasi separate: hessite per il Te, clausthalite per il Se. Le differenze di comportamento vanno imputate soprattutto alla storia termica dei depositi: in generale, la bassa temperatura di formazione delle borniti ostacola le sostituzioni isomorfogene, tuttavia localmente si possono verificare condizioni diverse, come temperature di formazione relativamente alte e successivi rapidi raffreddamenti, che hanno consentito lo stabilirsi e il mantenersi di sostituzioni isomorfogene.

L'associazione hessite-clausthalite entro i solfuri a rame (bornite, calcopirite, calcosina) è interessante. Le minime quantità di Se e Te presenti si uniscono ad altrettanto piccole quantità di Pb e Ag, formando fasi separate e non diluendosi entro i solfuri.

Trascurando l'effetto dell'Fe, si possono considerare i reagenti:



che possono dar luogo a sei diverse associazioni fra i possibili composti binari (calcosina, galena, acantite, berzelianite, clausthalite, naumannite, weissite, altaite, hessite). Il calcolo delle variazioni dell'energia libera di Gibbs dimostra che proprio l'associazione riscontrata è quella che conduce alla minore energia seguita da quella galena-hessite-berzelianite; in effetti anche l'associazione galena-hessite è stata osservata, ma senza berzelianite, anche se si può pensare che piccole quantità di Se, non rilevate al S.E.M., siano presenti nelle fasi a solfuri di Cu.

### Indagine cristallografica

Per superare i limiti delle analisi al S.E.M., sulla scorta di alcuni lavori (BRETT P. R., 1961, ecc.), già citati nell'introduzione, abbiamo pensato di poter stabilire la composizione di almeno alcune borniti dalla misura della costante reticolare  $a_0$ . Per permettere il raffronto con i dati della letteratura, benchè gli ultimi studi assegnino simmetria rombica al minerale, abbiamo usato gli indici tetragonali di YUND e KULLERUD (1966) per calcolare le costanti di 10 borniti, scelte a rappresentare le più diverse località ed associazioni mineralogiche.

Le riprese sono state effettuate sulle polveri preparate per l'identificazione, con standard interno  $\alpha$ -quarzo (Riedel-De Häen, controllato su standard internazionale Si° SRM 640 del NBS). Il diffrattometro usato è un Philips PW 1050/25, alla mi-

nima velocità di rotazione del goniometro ( $1/8^{\circ}$  2  $\vartheta$  al min.), la radiazione  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$ ), filtrata con  $\text{Ni}^{\circ}$ .

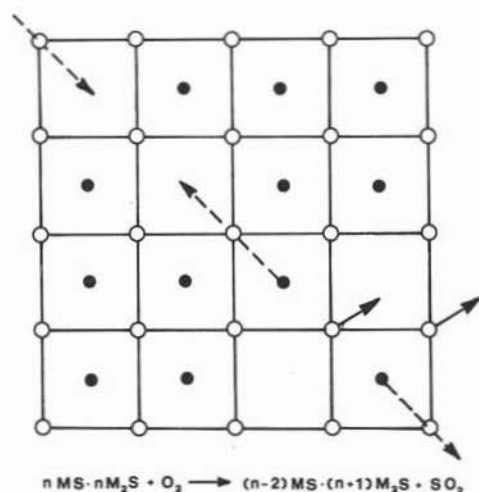
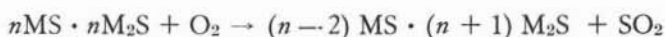


Fig. 8. — Schema di ossidazione di bornite, con perdita di zolfo come  $\text{SO}_2$  (freccie intere). Le frecce tratteggiate indicano la migrazione di atomi metallici (M) che trasformano alcune unità blenda in antifluorite (per la legenda cfr. fig. 1).

ha in parte confortato questa conclusione, infatti le nuove  $a_0$  dei campioni 14 e 14881/44 sono scese da  $10,975 \text{ \AA}$  a, rispettivamente,  $10,959 \pm 0,001$  e  $10,951 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , ma altri campioni, fra cui il già citato 14945/44, sono rimasti sui vecchi valori.

Evidentemente, un certo numero di campioni è alterato quasi completamente, come suggerisce la vistosa iridescenza. Essa è notoriamente sintomo di alterazione, poichè la bornite fresca è rosa-bruna, ma il colore cambia all'aria con tanta rapidità che è difficile credere che il processo interessi così profondamente la struttura.

In termini cristallografici si può proporre che l'ossidazione delle borniti comporti la distruzione di un cubetto blenda superficiale per allontanamento dello zolfo come  $\text{SO}_2$  e la migrazione dei metalli nelle posizioni tetraedriche libere di un cubetto blenda adiacente che viene a trasformarsi in un cubetto antifluorite (fig. 8):



con aumento delle costanti reticolari legato all'aumento del numero di coordinazione dello zolfo; ciò troverebbe conferma nelle variazioni dei rapporti M/S riscontrate dalle analisi al S.E.M. delle borniti.

È da tempo noto che alcune borniti, per riscaldamento, separano calcopirite e, a volte, digenite. Abbiamo perciò provato a scaldare i nostri campioni per controllarne il comportamento termico. Le polveri utilizzate per il calcolo delle costanti sono state chiuse in fialette di silice vetrosa, secondo la consueta tecnica della mineralogia sperimentale. I campioni così preparati sono stati posti in stufa a  $150^{\circ} \text{C}$ ,

Benchè sembri impossibile che possano esistere borniti naturali con  $a_0$  maggiore di  $10,95 \text{ \AA}$ , i valori da noi calcolati sono in molti casi sensibilmente maggiori, arrivando anche a  $10,977 \pm 0,002 \text{ \AA}$  per il campione 14945/44, mentre il valore più ricorrente è  $10,976 \text{ \AA}$  e in un solo caso, per il campione 14972/44, il valore si può considerare normale:  $a_0 = 10,956 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

Poichè le analisi chimiche già descritte escludono la presenza di elementi estranei, almeno in quantità tali da essere rivelate, e sotto questa soglia, secondo alcuni lavori (FRANZ, 1971), neanche il Se può far variare così la costante, sembra logico imputare all'ossidazione delle borniti le differenze osservate. Una seconda serie di costanti, misurate su polveri appena ricavate dagli stessi campioni,

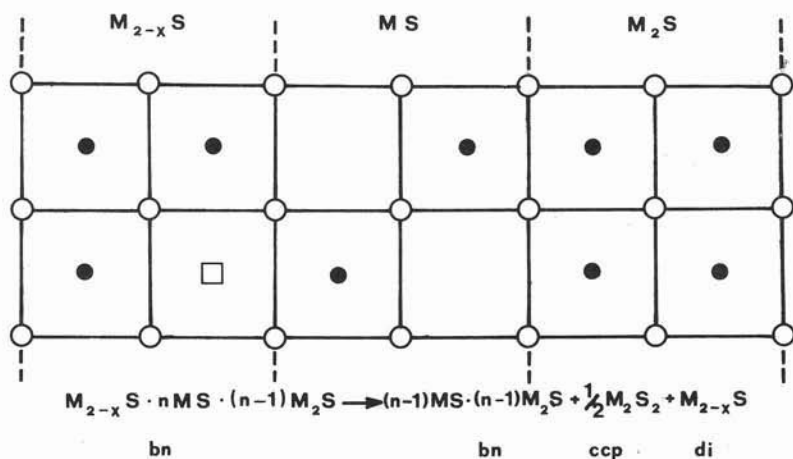


Fig. 9. — Schema strutturale di bornite S-ricca, con difetti  $p$  ( $\square$ ), che può smescolare calcopirite (*ccp*) e digenite (*di*) (per la legenda cfr. fig. 1).

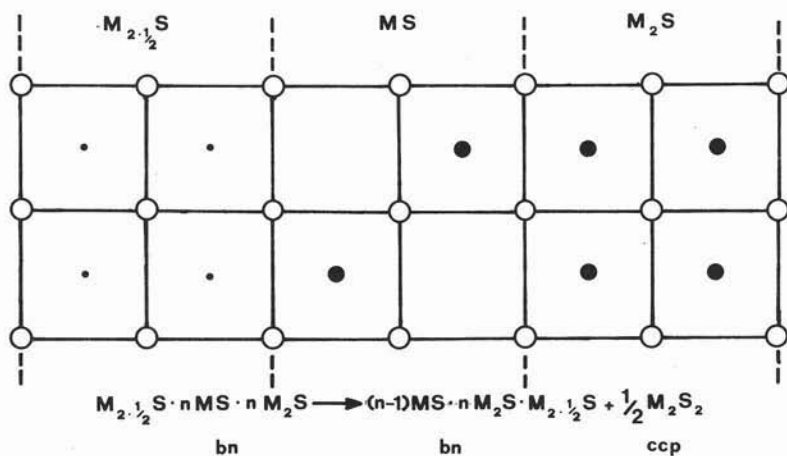


Fig. 10. — Schema strutturale di bornite, parzialmente intermedia, che può smescolare calcopirite (per la legenda cfr. fig. 1).

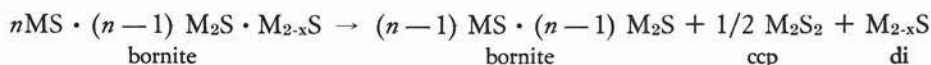
per tre ore, poi sono stati divisi in due serie, una è stata portata a  $150^\circ\text{C}$  per periodi crescenti: tre giorni, dieci giorni, trenta giorni; l'altra è stata scaldata a temperature via via più alte:  $200^\circ$ ,  $250^\circ$ ,  $300^\circ\text{C}$ , ma sempre per tre ore. Dopo ogni riscaldamento, le polveri sono state raffreddate lentamente e analizzate ai raggi X, prima di subire il trattamento successivo. Mentre alcuni campioni sono rimasti inalterati per tutto il processo (ad esempio il 15611/44), altri hanno mostrato cambiamenti subito dopo il primo trattamento: la djurleite, eventualmente presente, si è trasformata in digenite, ma questo è riconducibile alle relazioni di fase fra le « calcosine » e non è imputabile alla bornite; in alcuni campioni aumenta (o compare) la calcopirite, in altri, invece, diminuisce. Il proseguire degli esperimenti conferma per ogni

campione le tendenze mostrate alla prima analisi, creando un'estrema varietà di comportamento. Le costanti determinate alla fine dei riscaldamenti sono anch'esse le più varie. Alcune borniti con costanti grandi rientrano nella norma (ad esempio 15328/44, costante finale  $a_0 = 10,958 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ), altre restano invariate; l'unico campione con costante normale prima del trattamento, dopo presenta una  $a_0 = 10,973 \pm 0,001 \text{ \AA}$ .

La scelta dei dieci campioni, fatta ricercando la massima rappresentatività, si è dimostrata in certo qual modo felice, poichè essi presentano, in effetti, comportamenti diversi fra loro, ma anche rispetto a quelli descritti in letteratura. La spiegazione del comportamento di ciascun campione non è agevole, possiamo però proporre una spiegazione generale, su base strutturale, dei meccanismi di smescolamento di digenite e calcopirite dalla bornite.

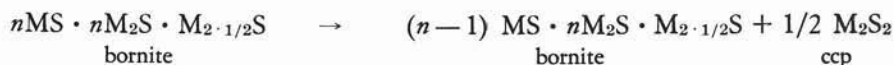
Tenuto conto che la calcopirite ha una struttura tipo blenda e la digenite una simile alla bornite, anzi identica ad alta temperatura, si può pensare che gli smescolamenti avvengano, una volta che, con il riscaldamento, si sia superata la soglia di attivazione necessaria, secondo questi schemi:

1) calcopirite + digenite: in alcuni cubetti antifuorite si hanno lacune reticolari (difetti  $p$ ), per cui la loro composizione sarebbe  $M_{2-x}S$



la struttura sarebbe sempre di bassa temperatura (fig. 9);

2) sola calcopirite: la struttura non è completamente di bassa temperatura, ma sussistono ancora cubetti «antifuorite statistica», tipici della bornite intermedia, con una composizione chimica ricca in zolfo



si passa così ad una bornite stechiometrica, con struttura sempre parzialmente intermedia (fig. 10).

## Conclusioni

Mentre il primo scopo di questo lavoro, l'aggiornamento cioè dei cataloghi del Museo, può dirsi raggiunto, infatti l'identificazione dei minerali presenti nei campioni è stata portata fino a livelli molto fini, rimangono ancora molti problemi per quanto riguarda la cristallochimica delle borniti. Alcuni dei limiti del lavoro sembrerebbero dipendere dagli strumenti scelti per lo studio. Un'analisi chimica tradizionale, o anche per fluorescenza X, dà, in linea teorica, un'accuratezza molto maggiore di quella che si può ottenere con il microanalizzatore accoppiato al S.E.M., anche se si correggono i risultati e si moltiplicano le analisi, ma il materiale da analizzare, nel nostro caso, è tale che sarebbe superfluo, anzi, senza significato, usare un metodo che garantisca l'accuratezza alle ppm., quando alcuni % del



campione sono dati da « impurezze » non eliminabili; i risultati chimici poco soddisfacenti ottenuti da varî AA. dipendono da questo.

L'uso del S.E.M. ha permesso di ottenere alcuni risultati di rilievo. Innanzitutto l'identificazione delle numerose fasi a solfuri che sembrano anche caratterizzare, con tipiche associazioni mineralogiche, i campioni di determinate località. Si sono poi potute osservare diverse strutture di « non equilibrio » che potrebbero meritare uno studio di dettaglio più approfondito.

Un ulteriore importante risultato è la scarsa presenza di sostituzioni isomorfogene nelle fasi a solfuri. A parte la blenda, interessata da piccole proporzioni di Fe, e la galena di due campioni, contenente modeste quantità di Cu e/o di Se, gli altri minerali, e segnatamente quelli più diffusi, appaiono costituiti solo dagli elementi teorici. Non a caso le sostituzioni isomorfogene sono state riscontrate solo in minerali, come blenda e galena, a struttura semplice. In questi casi le sostituzioni, con le conseguenti lievi distorsioni, sono facilmente accettate dalla struttura. Diverso è il caso di altri solfuri più complessi, come la bornite, che posseggono strutture a mosaico, i cui domini non possono essere alterati senza che l'intero edificio venga compromesso. Questi dati di fatto da un lato sono in accordo con le basse temperature di formazione della bornite, generalmente ammesse, e dall'altro pongono in risalto l'utilità delle indagini ad alta risoluzione per la corretta interpretazione dei rapporti cristallografici fra gli elementi globalmente presenti in un campione, tenuto conto che in particolare i costituenti chimici « minori » come Se e Te danno luogo a minerali propri, presenti in piccole quantità.

## BIBLIOGRAFIA

- ALLEN E. T. (1916) - *Composition of natural Bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>)*. Am. Journ. Sci., 41, 409.
- BRETT P. R. (1961 a) - *Exolution textures and rates in solid solutions involving Bornite*. Carn. Inst. Wash. Jearb., 61, 155-157.
- BRETT P. R. (1961 b) - *Chalcocite-Chalcocopyrite assemblages*. Carn. Inst. Wash. Jearb., 61, 157-159.
- BRETT P. R. (1961 c) - *Heating experiments on natural Bornites*. Carn. Inst. Wash. Jearb., 61, 159-160.
- BRETT R., YUND R. A. (1964) - *Sulphur-rich Bornites*. Am. Min., 49, 1084-1098.
- CIONI DONATO O., TROSTI R. (1975) - *Le collezioni del Museo di Mineralogia di Firenze: I. Le calcosine*. Rend. S.I.M.P., 31, 415-420.
- CHACE F. M. (1956) - *Abbreviations in field and mine geological mapping*. Econ. Geol., 51, 712-723.
- DORNBERGER-SCHIFF K. und HÖHNE E. (1959) - *Die Kristallstruktur des Betechtinit Pb<sub>2</sub>(Cu,Fe)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*. Acta Cryst., 12, 646-651.
- FRANZ E. D. (1971) - *Stöchiometrische Kupferkies stabilisiert durch Substitution von Schwefel durch Selen*. N. Jb. Miner. Mh., 1971, 11-18.
- HENKEL J. F. (1760) - *Pyritologie, ou l'Histoire naturelle de la Pyrite*. Jean-Thomas Hérissaut, Paris (trad. dal tedesco).
- HINTZE C. (1904) - *Handbuch der Mineralogie*. Leipzig, Verlag von Veit & Comp., Vol. I, 903-916.
- KANAZAWA Y., KOTO K., MORIMOTO N. (1978) - *Bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>): stability and crystal structure of the intermediate form*. Can. Miner., 16, 397-404.

- KOSTOV I. (1968) - *Mineralogy*. 1. ed. Oliver and Boyd, Edinburgh and London, pp. 150-151.
- MORIMOTO N., GREIG J. W., TUNELL G. (1960) - *Re-examination of a bornite from Carn Brea, Cornwall*. *Carn. Inst. Wash. Yearb.*, 59, 122-126.
- MORIMOTO N., KULLERUD G. (1961) - *Polymorphism in bornite*. *Am. Min.*, 46, 1270-1282.
- MORIMOTO N., KULLERUD G. (1966) - *Polymorphism on the  $Cu_3FeS_4$ - $Cu_3S_4$  join*. *Zeitsch. Krist.*, 123, 235-254.
- PUTNIS A., McCONNEL J.D.C. (1976) - *The transformation behaviour of metal-enriched Chalcopyrite*. *Contrib. Miner. Petrol.*, 55, 1-10.
- STRUNZ H. (1977) - *Mineralogische Tabellen*. 6. ed. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., p. 109.
- YUND R. A., KULLERUD G. (1966) - *Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system*. *Journ. Petrol.*, 7, 454-488.