

G. P. BERNARDINI, G. TANELLI, R. TROSTI

RELAZIONI DI FASE NEL SISTEMA Cu_3AsS_4 - Cu_3SbS_4

RIASSUNTO. — Il sistema pseudobinario Cu_3AsS_4 - Cu_3SbS_4 è stato studiato mediante esperienze di sintesi, eseguite in fialette di silice vetrosa, alle temperature di 180°, 280°, 330° e 380°C, e con analisi diffrattometriche e termiche.

Le fasi presenti nel sistema sono l'enargite (Cu_3AsS_4 , rombia) contenente fino a un massimo di circa 10% moli di Cu_3SbS_4 , e i vari termini della soluzione solida luzonite-famatinite ($\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_4$, tetragonale) dei quali sono stabili, alle basse pressioni di sintesi, solo quelli con un contenuto in antimonio maggiore di circa 12% moli di Cu_3SbS_4 . La luzonite pura, invece, e i termini della soluzione solida con contenuti in antimonio inferiori sono metastabili e, presumibilmente, trovano il loro campo di stabilità ad alta pressione.

SUMMARY. — The phase relations in the pseudobinary system Cu_3AsS_4 - Cu_3SbS_4 have been studied by quenching experiments at 180°, 280°, 330° and 380°C, low and high temperature X-ray analyses and differential thermal analyses.

The phases present in the system are: enargite, with a maximum content of 10% moles of Cu_3SbS_4 ; and luzonite-famatinite solid solution of which only the terms with a Sb content higher than 12% moles of Cu_3SbS_4 are stable at low pressure. Pure luzonite, however, and the solid solution terms with a lower Sb content are presumably stable at higher pressure.

Introduzione.

Nel quadro delle ricerche sui minerali del gruppo dell'enargite (Cu_3AsS_4 : enargite e luzonite; Cu_3SbS_4 : famatinite), la cui presenza è frequentemente segnalata nei depositi cupriferi idrotermali, è stato intrapreso un lavoro di sintesi allo scopo di chiarire le relazioni di fase nel sistema pseudobinario Cu_3AsS_4 - Cu_3SbS_4 , già indicato dallo Skinner (1960) quale potenziale indicatore geoambientale.

Barton e Skinner (1967) forniscono un diagramma delle relazioni di fase, in presenza di vapore, che mostra un campo a due fasi fra enargite e famatinite. La prima, stabile per temperature superiori a

circa 320°C, può avere un contenuto massimo di circa 10% moli di Cu_3SbS_4 mentre la seconda può contenere fino a un massimo di circa 75% moli di Cu_3AsS_4 . Questi AA. ipotizzano, inoltre, una relazione peritettoïdica fra enargite, luzonite e famatinitite per una temperatura intorno ai 340°C e, per temperature inferiori, un campo a due fasi fra luzonite e famatinitite. Questi risultati sono in contraddizione con quanto rilevato precedentemente da Gaines (1957) e Cambi ed Elli (1966) i quali, eseguendo esperienze di sintesi in ambiente idrotermale, trovarono una soluzione solida completa fra luzonite e famatinitite.

Più recentemente Maske e Skinner (1971) e Skinner, Luce e Makovicky (1972) hanno studiato le relazioni di fase nei due ternari Cu - As - S e Cu - Sb - S determinando i campi di stabilità dei diversi composti ternari. In particolare, per temperature superiori o uguali a 300°C, è stato trovato che l'unica fase stabile del composto Cu_3AsS_4 è l'enargite, che fonde incongruentemente (666°C) in una enargite deficiente in As più liquido, e quella del composto Cu_3SbS_4 è la famatinitite, che fonde congruentemente (627°C).

L'esame di alcuni prodotti naturali (Springer, 1969; Tanelli, 1969, 1970) ha mostrato l'esistenza sia di associazioni di due termini distinti delle serie luzonite-famatinitite che di termini intermedi aventi una composizione indicativa di una soluzione solida completa. Questi ultimi dati, che fanno presumere la possibilità di condizioni geoambientali diverse che rendano ragione dell'esistenza sia di un campo di completa miscibilità che di un campo a due fasi, hanno indotto a studiare mediante esperienze di sintesi le relazioni di fase nel sistema: Cu_3AsS_4 - Cu_3SbS_4 , in particolare per temperature inferiori ai 400°C. Infatti i minerali di questo gruppo si riscontrano in tipiche associazioni idrotermali e, d'altra parte, gli studi di laboratorio precedenti avevano fatto intravedere la possibilità che in questo campo di temperatura si verificassero le più importanti relazioni di fase.

Metodi di studio e condizioni sperimentali.

Le relazioni di fase nello pseudobinario Cu_3AsS_4 - Cu_3SbS_4 sono state studiate mediante esperienze di raffreddamento rapido (quenching) dalle temperature di 180°, 280°, 330° e 380°C, analisi a raggi X in temperatura e analisi termica differenziale.

I composti sono stati sintetizzati, a partire dai costituenti elementari, in fialette di silice vetrosa saldate sotto vuoto nelle quali venivano inserite bacchette di silice allo scopo di minimizzare il volume libero a disposizione della fase vapore (Bernardini, 1966). Gli elementi puri (Alfa Inorganics, Inc., Beverly, Mass. U.S.A.; titoli: $\text{Cu} = 99,99 + \%$; $\text{S} = 99,99 + \%$; $\text{As} = 99,99 + \%$; $\text{Sb} = 99,99 + \%$) erano pesati direttamente nelle fialette con un'approssimazione di 0,05 mgr. Sono state così preparate tre serie di undici cariche aventi composizioni intervallate di 10 in 10% moli fra Cu_3AsS_4 e Cu_3SbS_4 . Lo zolfo è stato posto in tutte le cariche in leggero eccesso rispetto al suo rapporto stechiometrico con gli altri elementi sia per compensare le inevitabili perdite nella fase vapore durante la sintesi iniziale dagli elementi ai solfuri semplici sia per evitare la desolfurazione dei solfuri doppi $[\text{Cu}_3(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_4]$, che già a 380°C porta alla formazione di termini della serie tetraedrite-tennantite. E' inteso, quindi, che tutte le associazioni riportate in Tab. I sono state ottenute in presenza di zolfo in eccesso.

Le tre serie di cariche sono state sottoposte a un primo periodo di riscaldamento alle temperature di $180^\circ \pm 3^\circ$, $280^\circ \pm 3^\circ$ e $380^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ protratto fino alla totale scomparsa visiva dei costituenti elementari di partenza. Previa macinazione sotto acetone dei prodotti così ottenuti, soprattutto solfuri semplici, le cariche venivano scaldate di nuovo per un periodo circa doppio di quello iniziale. Dopo questo secondo riscaldamento i prodotti erano costituiti dai solfuri doppi della serie $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 - \text{Cu}_3\text{SbS}_4$. I prodotti di sintesi ottenuti a 280°C sono stati suddivisi, previa macinazione e omogeneizzazione, in due aliquote utilizzate l'una per le successive esperienze a 280°C e l'altra per quelle a 330°C . Le cariche sono state mantenute alle temperature sopraindicate per diversi periodi di riscaldamento, raffreddandole rapidamente (quenching) in acqua e ghiaccio al termine di ogni periodo finché i prodotti di due quenching successivi non portavano agli stessi risultati diffrattometrici riguardo alla posizione angolare e al profilo dei riflessi (112) per i termini della serie luzonite-famatinite, e (120) per l'enargite.

Le riprese diffrattometriche, eseguite su di un apparecchio G.E. XRD-5, anticatodo di Cu, filtro Ni, standard NaF, velocità angolare $1/2^\circ 2\theta$ al minuto, sono state effettuate in doppio, verso gli alti e i bassi angoli, su due diverse lastre per ciascuna carica. Così operando, la

posizione angolare degli effetti di diffrazione era determinata con una precisione di $\pm 0,02^\circ 2\theta$ corrispondente a $\pm 0,002 \text{ \AA}$ nelle distanze interplanari considerate. A temperature diverse da quella ambiente le riprese ai raggi X sono state eseguite in una camera Debye Rigaku-Denky controllata termicamente mediante termocoppia Pt/Pt-Rd calibrata sulla dilatazione termica del silicio metallico. L'approssimazione di

TABELLA I. — *Caratteristiche delle esperienze di quenching.*

lu = luzonite, fa = famatinita, en = enargite, lu_{s.s.} = luzonite contenente antimonio, fa_{s.s.} = famatinita contenente arsenico, en_{s.s.} = enargite contenente antimonio, (lu, fa)_{s.s.} = termine della soluzione solida luzonite-famatinita.

n.	Sb/(As + Sb)	Tempo riscaldamento in giorni	Fasi identificate
180°C			
1.0	0	85	lu
1.1	0,091	85	lu _{s.s.}
1.2	0,174	80	lu _{s.s.} + fa _{s.s.}
1.3	0,292	80	lu _{s.s.} + fa _{s.s.}
1.4	0,391	85	lu _{s.s.} + fa _{s.s.}
1.5	0,500	85	lu _{s.s.} + fa _{s.s.}
1.6	0,609	85	lu _{s.s.} + fa _{s.s.}
1.7	0,727	85	lu _{s.s.} + fa _{s.s.}
1.8	0,819	85	lu _{s.s.} + fa _{s.s.}
1.9	0,905	85	fa _{s.s.}
1.10	1	85	fa
280°C			
2.0	0	102	lu + en
2.1	0,100	39(*)	lu _{s.s.} + fa _{s.s.} (?) + en _{s.s.}
2.2	0,187	102	lu _{s.s.} + fa _{s.s.} + en _{s.s.}
2.3	0,306	102	lu _{s.s.} + fa _{s.s.} + en _{s.s.}
2.4	0,393	102	lu _{s.s.} + fa _{s.s.} + en _{s.s.}
2.5	0,500	102	lu _{s.s.} + fa _{s.s.} + en _{s.s.}
2.6	0,605	102	lu _{s.s.} + fa _{s.s.} + en _{s.s.}
2.7	0,696	39(*)	lu _{s.s.} (?) + fa _{s.s.}
2.8	0,808	39(*)	lu _{s.s.} (?) + fa _{s.s.}
2.9	0,911	102	fa _{s.s.}
2.10	1	102	fa

n.	Sb/(As + Sb)	Tempo riscaldamento in giorni	Fasi identificate
330°C			
3.0	0	83	en
3.1	0,100	83	lu _{s.s.} + en _{s.s.} + fa _{s.s.} (?)
3.2	0,187	83	lu _{s.s.} + en _{s.s.} + fa _{s.s.}
3.3	0,306	55	lu _{s.s.} + en _{s.s.} + fa _{s.s.}
3.4	0,393	83	lu _{s.s.} + en _{s.s.} + fa _{s.s.}
3.5	0,500	55	lu _{s.s.} + en _{s.s.} + fa _{s.s.}
3.6	0,605	83	fa _{s.s.}
3.7	0,696	—	—
3.8	0,808	83	fa _{s.s.}
3.9	0,911	83	fa _{s.s.}
3.10	1	83	fa
380°C			
4.0	0	65	en
4.1	0,100	65	(lu, fa) _{s.s.} + en
4.2	0,204	65	(lu, fa) _{s.s.} + en
4.3	0,292	65	(lu, fa) _{s.s.} + en
4.4	0,396	65	(lu, fa) _{s.s.}
4.5	0,489	65	(lu, fa) _{s.s.}
4.6	0,583	65	(lu, fa) _{s.s.}
4.7	0,702	65	(lu, fa) _{s.s.}
4.8	0,800	65	(lu, fa) _{s.s.}
4.9	0,909	54	(lu, fa) _{s.s.}
4.10	1	65	fa

(*) Non raggiunta la fine della reazione.

(?) Probabile presenza.

lettura sul registratore potenziometrico è di $\pm 10^\circ\text{C}$. I materiali erano posti in capillari di silice vetrosa, del diametro interno di 0,3 mm, successivamente riempiti di silicio metallico e saldati.

Le riprese A.T.D. sono state eseguite con una velocità di riscaldamento di $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ponendo il materiale in esame in fiale di silice vetrosa saldate sotto vuoto con la tecnica usata da Bernardini (1966).

Risultati sperimentali.

In Tab. I sono riportati, per le diverse isoterme studiate, il numero della carica, il relativo rapporto $Sb/(As + Sb)$ e il tempo totale di riscaldamento per giungere alla fine apparente della reazione stabilita sulla base delle analisi diffrattometriche dei prodotti raffreddati rapidamente, i cui risultati sono indicati nell'ultima colonna.

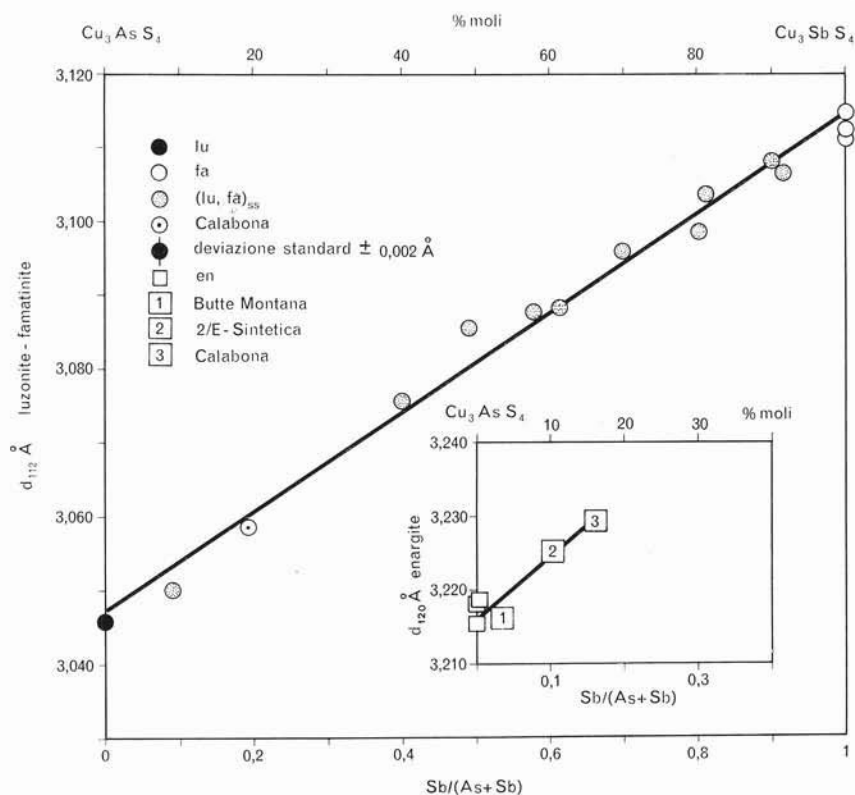


Fig. 1. — Variazioni del d_{112} della soluzione solida luzonite-famatinitite e del d_{120} dell'enargite, in funzione del rapporto $Sb/(As + Sb)$.

Nella fig. 1 sono state riportate, in funzione della composizione della carica di partenza, le distanze d_{112} per la serie luzonite-famatinitite e d_{120} per l'enargite, per tutti i termini che sono stati ritrovati come unica fase nelle esperienze di sintesi eseguite, unitamente a quelle di

alcuni prodotti naturali precedentemente analizzati alla microsonda elettronica (Tanelli, 1970). Le rette che mettono in evidenza l'aumento dei valori delle distanze interplanari e, in particolare, la possibilità di una soluzione solida completa per la serie luzonite-famatinitite, sono state

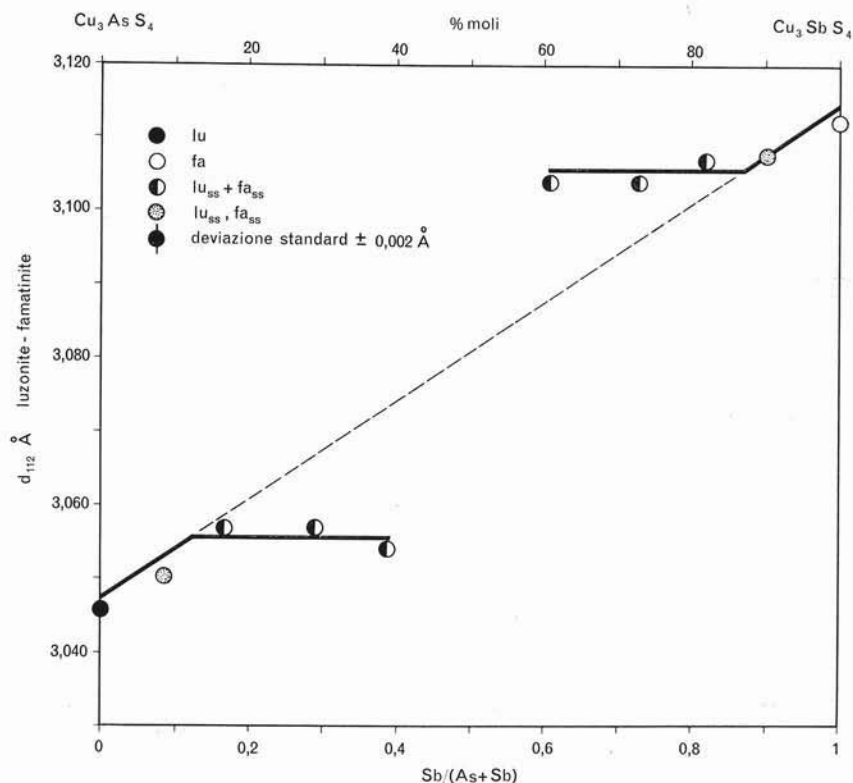


Fig. 2. — Variazione del d_{112} della soluzione solida luzonite-famatinitite, in funzione del rapporto $\text{Sb}/(\text{As} + \text{Sb})$ della carica di partenza, per l'isoterma a 180°C .

utilizzate per determinare la composizione delle fasi associate nelle diverse esperienze di quenching. Si noti come l'enargite di Calabona costituisca, per quanto ci è dato di conoscere, il prodotto naturale a massimo contenuto di antimonio.

Per l'isoterma a 180°C si nota, dalla Tab. I, la presenza dell'associazione di due termini della serie luzonite-famatinitite per le cariche

comprese fra 1.2 e 1.8. Nella fig. 2 è riportata la variazione della distanza interplanare (112), in funzione della composizione globale delle singole cariche, solo per quei termini per i quali era possibile ottenere una precisione dei valori angolari entro i limiti precedentemente in-

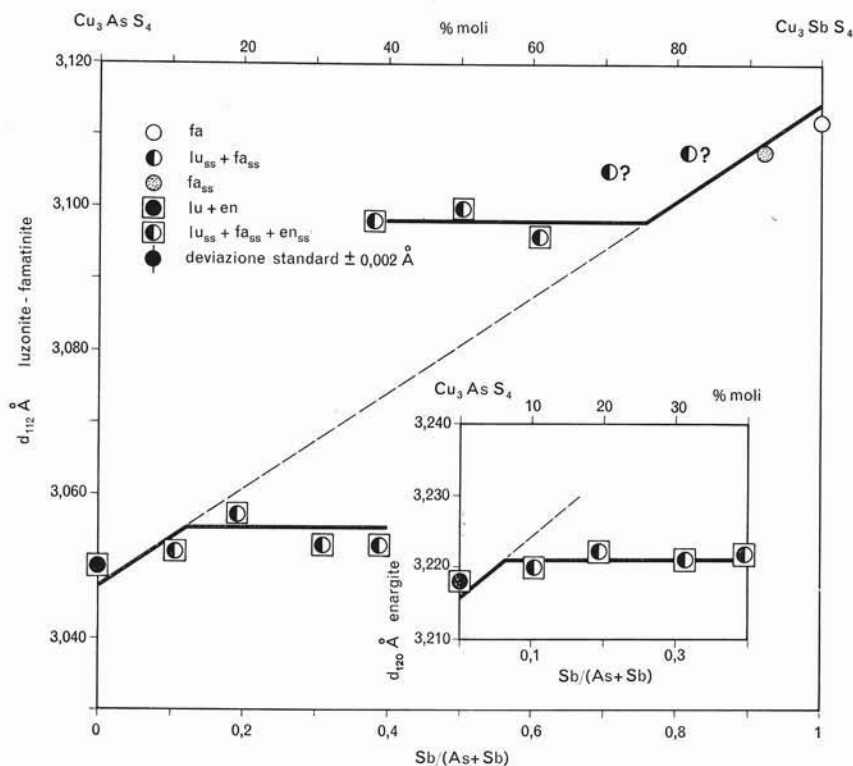


Fig. 3. — Variazioni del d_{112} della soluzione solida luzonite-famatinitite e del d_{120} dell'enargite, in funzione del rapporto $Sb/(As + Sb)$ della carica di partenza, per l'isoterma a 280°C.

dicati. Nello stesso diagramma (come in quelli delle figg. 3, 4 e 5) è riportata anche la retta della fig. 1 relativa alla serie luzonite-famatinitite. La composizione media dei termini luzonitico e famatinitico associati: $Cu_3(As_{0,87}Sb_{0,13})S_4$ e $Cu_3(As_{0,14}Sb_{0,86})S_4$, si può ottenere dalla intersezione della retta di fig. 1 con le due rette parallele all'asse delle ascisse.

Per l'isoterma a 280°C , come si rileva dalla Tab. I, si ha la comparsa, nelle cariche più ricche in arsenico, dell'enargite sia in associazione con la luzonite che con due termini ($\text{lu}_{\text{s.s.}}$ e $\text{fa}_{\text{s.s.}}$) della soluzione solida. Si noti come le associazioni riportate in tabella per le cariche

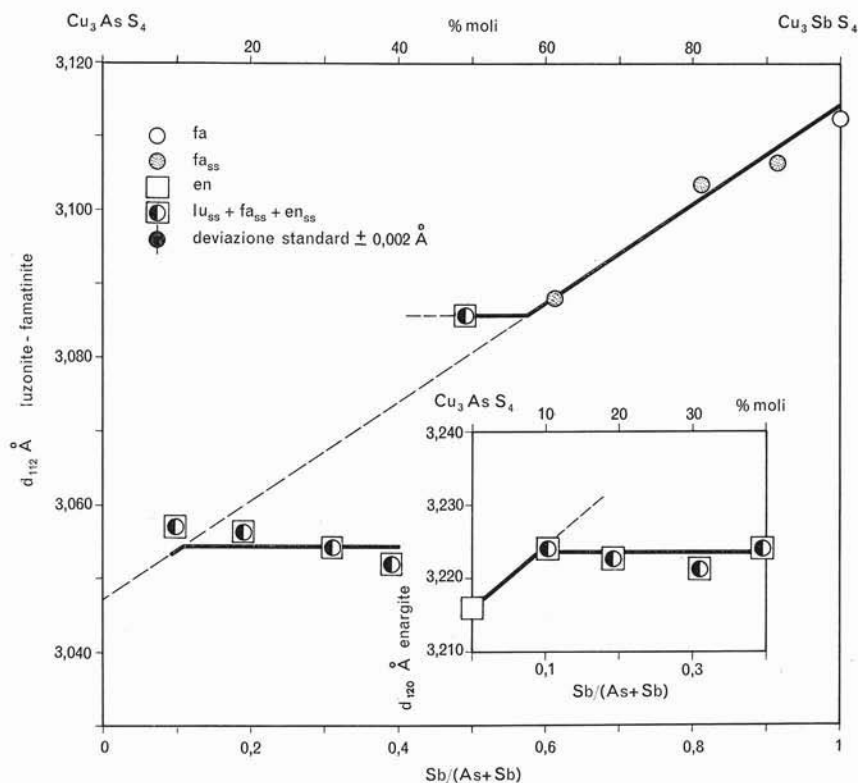


Fig. 4. — Variazioni del d_{112} della soluzione solida luzonite-famatinitite e del d_{120} dell'enargite, in funzione del rapporto $\text{Sb}/(\text{As} + \text{Sb})$ della carica di partenza, per l'isoterma a 330°C .

2.1, 2.7 e 2.8 non siano da ritenere quelle finali non essendo stato possibile protrarre il tempo di riscaldamento causa la rottura delle relative fiale nel corso dell'esperienza. Tale situazione si riflette nella fig. 3, in particolare per le cariche 2.7 e 2.8 i cui punti rappresentativi non giacciono su alcuna retta riportata. Si può ragionevolmente presumere che se le cariche di cui sopra avessero raggiunto la « fine della rea-

zione » i punti si sarebbero allineati, per la carica 2.8, con i punti delle cariche più ricche in antimonio, con conseguente scomparsa di luzonite, e, per la carica 2.7, con i punti delle cariche più ricche in arsenico, con conseguente comparsa di enargite. Non considerando ov-

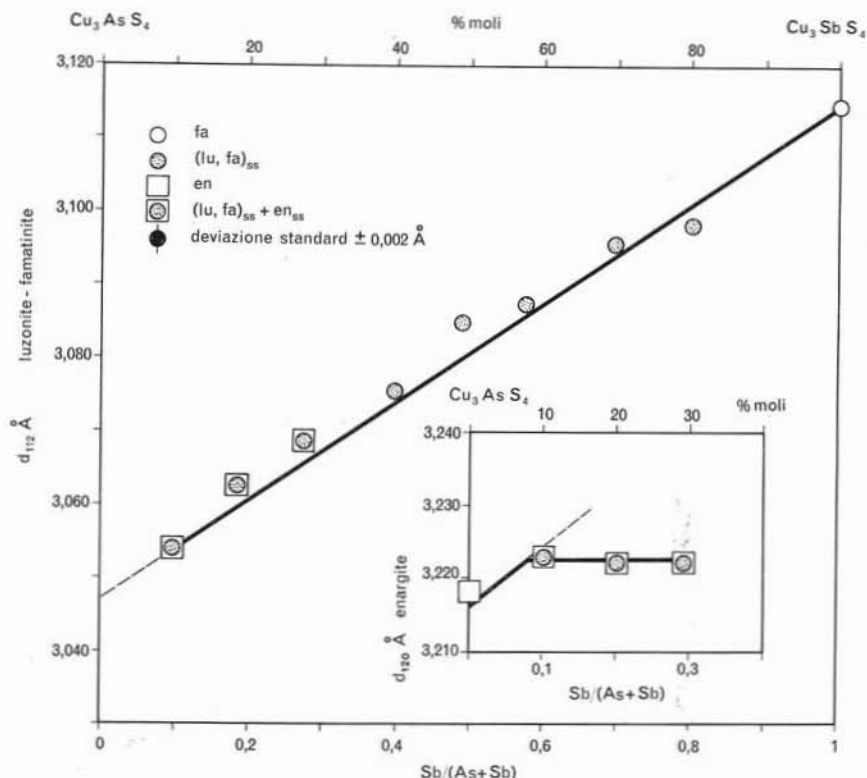
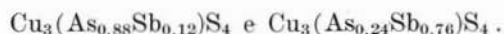


Fig. 5. — Variazioni del d_{112} della soluzione solida luzonite-famatinite e del d_{120} dell'enargite, in funzione del rapporto $Sb/(As+Sb)$ della carica di partenza, per l'isoterma a 380°C.

viamente queste cariche, si ricavano le seguenti composizioni per i termini luzonitico e famatinitico associati:



Nella fig. 3 (come nelle successive 4 e 5) è riportato anche l'andamento del d_{120} dell'enargite in funzione della composizione globale della carica e la curva d_{120} - composizione ricavata dalla fig. 1. Usando

i criteri precedentemente esposti possiamo fissare la composizione dell'enargite associata ai due termini della soluzione solida luzonite-famatinite come segue: $\text{Cu}_3(\text{As}_{0,94}\text{Sb}_{0,06})\text{S}_4$.

Per l'isoterma a 330°C , a meno della carica 3.0 per la quale si riscontra solo enargite, si ritrova una situazione qualitativamente analoga a quella dell'isoterma a 280°C con un allargamento del campo della soluzione solida luzonite-famatinite. Dall'andamento della variazione del d_{112} per questa serie e del d_{120} per l'enargite, riportati nella fig. 4, possiamo fissare le composizioni dei termini estremi della serie in: $\text{Cu}_3(\text{As}_{0,89}\text{Sb}_{0,11})\text{S}_4$ e $\text{Cu}_3(\text{As}_{0,42}\text{Sb}_{0,58})\text{S}_4$ e quella dell'enargite a massimo contenuto di antimonio in: $\text{Cu}_3(\text{As}_{0,91}\text{Sb}_{0,09})\text{S}_4$.

Per l'isoterma a 380°C (ved. Tab. I) è stata riscontrata in tutte le cariche la presenza di una sola fase della soluzione solida luzonite-famatinite. La relativa distanza interplanare, come riportato nella fig. 5, sembra indicare una soluzione solida completa che si estende fino a un termine avente una composizione leggermente più ricca in arsenico di $\text{Cu}_3(\text{As}_{0,90}\text{Sb}_{0,10})\text{S}_4$. Per il composto Cu_3AsS_4 è stabile la forma enargite. Si può notare altresì come nelle cariche più ricche in arsenico (4.1, 4.2 e 4.3) sia stata riscontrata la presenza di piccole quantità di enargite a contenuto massimo in antimonio corrispondente a $\text{Cu}_3(\text{As}_{0,92}\text{Sb}_{0,08})\text{S}_4$.

Interpretazione dei risultati.

La Tab. I mette in evidenza la presenza di un'associazione a tre fasi (enargite e due termini della soluzione solida luzonite-famatinite) che, essendo stata riscontrata a due diverse temperature (280° e 330°C), non può ovviamente corrispondere a un'associazione peritettoidea. Rileviamo, inoltre, che la diffrazione X di alta temperatura ha mostrato che luzonite ed enargite sono associate nell'intervallo di temperatura fra i $215^\circ \pm 15^\circ$ e i $315^\circ \pm 15^\circ\text{C}$. Pertanto la temperatura di 280°C , alla quale abbiamo rilevato nelle esperienze di quenching l'associazione luzonite-enargite, non può essere ritenuta il punto di trasformazione di una fase nell'altra. Anche Gaines (1957), Skinner (1960) e Cambi ed Elli (1967) avevano riscontrato che queste due fasi erano associate in un certo intervallo di temperatura.

Le esperienze di analisi termica differenziale eseguite su luzonite pura sintetizzata a 180°C e su luzoniti naturali non hanno mostrato

alcun effetto termico in relazione alla trasformazione in enargite in accordo con le analisi del Levy (1968). Quest'autore, peraltro, usando tecniche più raffinate, come la microanalisi differenziale di Mazières, segnala la presenza di una banda esotermica fra i 400° e i 500°C che attribuisce dubitativamente alla trasformazione luzonite → enargite. In tal caso troverebbe conferma il carattere monotropo di tale trasformazione come da noi verificato mantenendo a 200°C, per 30 giorni, enargite pura sintetizzata a 380°C e come già rilevato in condizioni idrotermali di sintesi da Gaines (1957) e Cambi ed Elli (1967).

Le informazioni chimico-strutturali sui prodotti naturali (Pauling e Weinbaum, 1934; Marumo e Nowacky, 1967; Levy, 1968; Springer, 1969; Adiwidjaja e Löhn, 1970; Tanelli, 1970) indicano che enargite e luzonite sono da considerarsi forme polimorfe di un composto che, talvolta, presenta un leggero eccesso di zolfo rispetto alla formula stechiometrica o, come riportato da Maske et al. (1971) per prodotti sintetici, un lievissimo deficit in arsenico in prossimità della temperatura di fusione.

In accordo con quanto sopra esposto quindi, riteniamo corretto, stante le conoscenze attuali, interpretare i nostri dati secondo un modello che vede nella luzonite ed enargite due forme polimorfe. La presenza della luzonite nei prodotti ottenuti per quenching da basse temperature può essere spiegata alla luce della regola di Ostwald e ipotizzando la presenza di un'alta barriera energetica fra luzonite ed enargite. Dai costituenti elementari si avrebbero, pertanto, le seguenti trasformazioni:



La luzonite persisterebbe al di sotto di 315°C per una bassa velocità di trasformazione nell'enargite che è la forma a minimo contenuto di energia libera.

Tenuto conto della densità delle due fasi: luzonite = 4,438 (Gaines, 1957); enargite = 4,400 (Palache et al., 1946) è da ritenere probabile che il campo di stabilità della luzonite sia favorito dalle alte pressioni. La condizione di metastabilità riscontrata per la luzonite può essere estesa anche ai termini luzonitici, almeno per temperature inferiori ai 380°C, rilevando che il loro contenuto massimo di antimonio (12-13% moli di Cu_3SbS_4) è indipendente dalla temperatura di sintesi come si può notare dalle figg. 2, 3 e 4. Ciò sarebbe in accordo anche con le osservazioni sulle associazioni fra i prodotti naturali che

mostrano, come già messo in evidenza da Levy (1968), che l'enargite è di regola successiva alla luzonite.

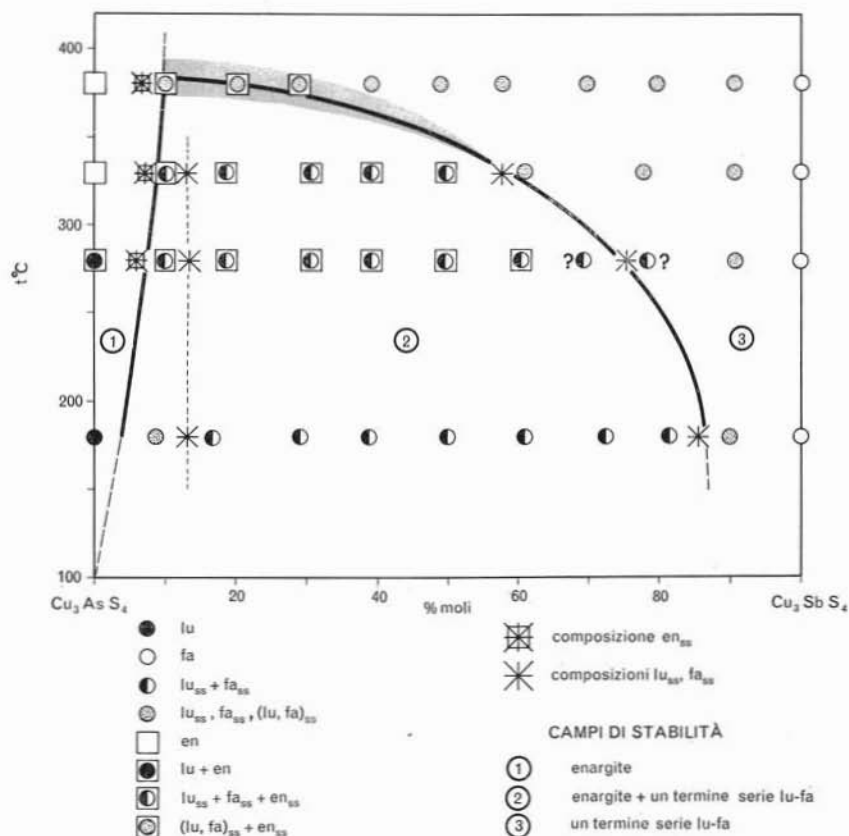


Fig. 6. — Relazioni di fase nel sistema Cu_3AsS_4 - Cu_3SbS_4 . Tutte le fasi sono determinate in presenza di vapore.

Per quanto riguarda il composto Cu_3SbS_4 abbiamo notato la presenza della sola famatinite in tutto l'intervallo di temperature studiato in accordo con i recenti studi dello Skinner et al. (1972). Questi autori citano anche due diversi polimorfi ottenuti da autori russi per deposizione di film sottili su NaCl.

Nella fig. 6 sono riportati, alle varie temperature, i punti rappresentativi delle associazioni identificate in tutte le esperienze di quen-

ching in funzione della composizione globale della carica nonché i limiti dei campi di stabilità delle varie fasi sulla base delle composizioni ricavate volta volta dai diagrammi delle figg. 2, 3, 4 e 5.

Date le condizioni di metastabilità ipotizzate non solo per la luzonite pura ma anche per i termini luzonitici, le associazioni $lu_{3,s}$ e $lu_{s,s} + fa_{s,s}$ a 180°C e $lu_{3,s} + fa_{s,s} + en_{s,s}$ a 280°C devono essere ritenute instabili a favore dell'associazione $en_{s,s} + fa_{s,s}$, aventi una composizione variabile, in funzione della temperatura, come indicato in fig. 6. Si può notare inoltre come l'ingresso di antimonio nella luzonite ne aumenta l'apparente stabilità come rilevabile dall'isoterma a 330°C dove per la carica 3.0 si ha solo enargite mentre dalla 3.1 alla 3.5 comprese persiste la $lu_{s,s}$ associata con le fasi ritenute stabili $en_{s,s}$ e $fa_{s,s}$. Ciò sta a indicare che la velocità di trasformazione luzonite \rightarrow enargite è, a parità di temperatura, superiore a quella $lu_{s,s} \rightarrow en_{s,s} + fa_{s,s}$. Per quest'ultima trasformazione il contenuto in antimonio dell' $en_{s,s}$ risulta, come si può osservare dalla fig. 6, inferiore a quello della $lu_{s,s}$, ancora in accordo con le osservazioni sui prodotti naturali che mettono in evidenza, nelle associazioni $lu_{3,s} + en_{s,s}$, un contenuto in antimonio dell'enargite sempre inferiore a quello della luzonite associata (Barton e Skinner, 1967; Levy, 1968; Tanelli, 1970).

Alla temperatura di 380°C , come è già stato notato, si sono ritrovati tutti i termini della soluzione solida luzonite-famatinite aventi un contenuto in Cu_3SbS_4 maggiore di 10% moli. Per la carica avente una composizione globale del 10% si è rilevata l'associazione, in quantità analoghe, di $en_{s,s} + lu_{3,s}$ aventi composizioni praticamente identiche: $\text{Cu}_3(\text{As}_{3,91}\text{Sb}_{0,09})\text{S}_4$ e $\text{Cu}_3(\text{As}_{0,89}\text{Sb}_{0,11})\text{S}_4$. Pertanto, come riportato nella fig. 6, l'intersezione fra le due curve delimitanti i campi rispettivamente dell' $en_{s,s}$ e della $fa_{s,s}$ si ha per una composizione globale corrispondente a circa 10% moli di Cu_3SbS_4 . In realtà la porzione della curva delimitante il campo della soluzione solida luzonite-famatinite a bassi contenuti di antimonio è definibile solo con una certa approssimazione data l'apparente contraddizione fra i dati analitici: variazione lineare della composizione come risulta dalla fig. 5 e presenza di enargite, anche se in minime quantità, nelle cariche al 20 e 30% moli di Cu_3SbS_4 . Tale contraddizione può essere spiegata con le oscillazioni della temperatura del forno ($380^\circ \pm 10^\circ\text{C}$) per cui le cariche vengono a trovarsi alternativamente nel campo a

due fasi (enargite + famatinitite) o in quello in cui è stabile una sola fase della soluzione solida luzonite-famatinitite. D'altra parte le piccole quantità di enargite non influenzano, entro i nostri limiti di precisione, la composizione globale delle cariche come si può osservare dalla fig. 5.

Conclusioni.

Mediante esperienze di quenching alle temperature di 180°, 280°, 330° e 380°C, sono state stabilite le relazioni fra le fasi nel sistema Cu_3AsS_4 - Cu_3SbS_4 . I dati ottenuti confermano l'esistenza di tre fasi: due modificazioni del composto Cu_3AsS_4 (enargite, rombica e luzonite, tetragonale) e una del composto Cu_3SbS_4 (famatinitite, tetragonale) nonché la possibilità di vicarianza completa fra arsenico e antimonio nella struttura tetragonale. Tale struttura è stabile alle basse pressioni (definite dalle nostre condizioni sperimentali) per contenuti superiori a circa 10% moli di Cu_3SbS_4 , mentre, per contenuti inferiori, è da ritenersi stabile solo a più alte pressioni. L'enargite, sintetizzata con contenuti massimi di antimonio di circa 10% moli di Cu_3SbS_4 , è l'unica fase ricca in arsenico stabile a bassa pressione.

Uno dei risultati più interessanti è l'indipendenza dalla temperatura del contenuto massimo di antimonio della luzonite, che è stata interpretata come indizio della sua metastabilità a bassa pressione. D'altra parte l'ipotizzata stabilità ad alta pressione potrebbe far intravedere l'utilizzazione dell'associazione luzonite-famatinitite come indicatore geobarometrico previa conoscenza della cinetica delle trasformazioni: luzonite \rightarrow enargite e luzonite \rightarrow enargite + famatinitite, che condiziona peraltro anche la possibile utilizzazione dell'associazione enargite-famatinitite come termometro geologico. Non è possibile, pertanto, usare direttamente le associazioni dei minerali del gruppo dell'enargite quali reali indicatori geoambientali e solo uno studio comparato chimico-tessiturale delle associazioni naturali può portare, alla luce dei risultati ottenuti nel presente lavoro, un certo contributo alle conoscenze genetico-evolutive delle associazioni dove compaiono i minerali di questo gruppo.

BIBLIOGRAFIA

- ADIWIDJAJA G. und LÖHN J. (1970) - *Strukturverfeinerung von Enargit, Cu_2AsS_4* . Acta Cryst., B 26, 1878-1879.
- BARTON P. B. jr. and SKINNER B. J. (1967) - *Sulfide mineral stabilities*, in «*Geochemistry of hydrothermal ore deposits*». Ed. Barnes, Holt, Reinhart and Wiston, New York, 236-333.
- BERNARDINI G. P. (1966) - *Studio diffrattometrico e piro-sintetico della serie $CuS-CuSe$* . Period. Min., 35, 897-923.
- CAMBI L. e ELLI M. (1966) - *Processi idrotermali. Nota VIII: Solfoarseniati, solfoantimoniati e solfovanadati*. Chimica e Industria, 48, 219-223.
- CAMBI L. e ELLI M. (1967) - *Processi idrotermali. Nota X: Sintesi di solfoarseniti e di solfoarseniati cuprosi: tennantiti, sinnerite, luzonite, enargite*. Chimica e Industria, 49, 606-619.
- GAINES R. V. (1957) - *Luzonite, famatinite and some related minerals*. Am. Mineral., 42, 766-779.
- GAUDIN A. M. and DICKE G. (1939) - *The pyrosynthesis, microscope study and iridescent filming of sulphide compounds of copper with arsenic, antimony and bismuth*. Econ. Geol., 34, 48-81 and 214-232.
- LEVY C. (1968) - *Contribution a la mineralogie des sulfures de cuivre du type Cu_2XS_4* . Thèses, Mem. B.R.G.M., Paris.
- MARUMO F. and NOWACKI W. (1967) - *A refinement of crystal structure of luzonite, Cu_2AsS_4* . Zeitsch. für Krist., 124, 1-8.
- MASKE S. and SKINNER B. J. (1971) - *Studies of sulfosalts of copper. I. Phases and phase relations in the system $Cu-As-S$* . Econ. Geol., 66, 901-918.
- PALACHE C., BERMAN H. and FRONDEL C. (1946) - *The system of Mineralogy*. Vol. I, John Wiley and Sons, New York.
- PAULING L. and WEINBAUM S. (1934) - *The crystal structure of Enargite, Cu_2AsS_4* . Zeitsch. für Krist., 88, 48-53.
- SKINNER B. J. (1960) - *Assemblage enargite-famatinite, a possible geologic thermometer*. (Abs.), Bull. Geol. Soc. Am., 71, 1975.
- SKINNER B. J., LUCE F. D. and MAKOVICKY E. (1972) - *Studies of sulfosalts of copper. III. Phases and phase relations in the system $Cu-Sb-S$* . Econ. Geol., 67, 924-938.
- SPRINGER G. (1969) - *Compositional variations in enargite and luzonite*. Min. Dep., 4, 72-74.
- TANELLI G. (1969) - *Ricerche sulla luzonite-famatinite di Calabona (Sardegna)*. Rend. Acc. Naz. Lincei, serie VIII, 46, 196-207.
- TANELLI G. (1970) - *Ricerche sui minerali del gruppo dell'enargite*. Period. Min., 39, 561-583.