

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

GIUSEPPE TANELLI

**Ricerche sulla luzonite—famatinite di Calabona  
(Sardegna)**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 46 (1969), n.2, p. 196–207.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1969\\_8\\_46\\_2\\_196\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_46_2_196_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Mineralogia.** — *Ricerche sulla luzonite-famatinite di Calabona (Sardegna)* (\*). Nota di GIUSEPPE TANELLI, presentata (\*\*) dal Socio G. CAROBBI.

SUMMARY. — Some minerals of the enargite group, the optical features of which suggest them to be luzonite or famatinite (which cannot be told apart optically), were studied by electron probe microanalysis. Two separate and closely associated terms of the luzonite-famatinite series were evidenced, containing in mean 6,49% of Sb and 13,86% of As (luzonite) and 17,25% of Sb and 4,10% of As (famatinite) respectively. The association of the two terms would prove that between these two minerals there is no complete miscibility in their whole field of stability.

#### INTRODUZIONE.

La presenza di minerali del gruppo dell'enargite (enargite, famatinite e luzonite, di formula generale  $\text{Cu}_3(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_4$ ) è segnalata in numerosi depositi cupriferi, poveri di ferro, di genesi idrotermale. Di regola questi minerali, aventi caratteristiche ottiche in luce riflessa molto simili, si presentano intimamente associati con dimensioni medie dei singoli individui dell'ordine del centinaio di micron. Questo ha portato una notevole incertezza sulla natura e sulla composizione chimica dei singoli minerali e di conseguenza, data la mancanza di un completo studio di laboratorio, non sono molto chiare le relazioni di fase esistenti fra i minerali del gruppo.

Nella presente Nota sono esposti i risultati di uno studio alla microsonda elettronica <sup>(1)</sup> di cristalli misti di due di questi minerali (luzonite e famatinite) presenti insieme a covellina e pirite nella miniera cupriferà di Calabona presso Alghero (Sardegna). L'uso della microsonda elettronica ha rilevato che il solfoarseniato in esame, avente caratteristiche ottiche che lo indicano quale luzonite o famatinite, è costituito da due fasi, indistinguibili otticamente, l'una ricca in As (luzonitica) e l'altra in Sb (famatinitica).

#### STUDI PRECEDENTI SUI MINERALI DEL GRUPPO DELL'ENARGITE.

Un solfoarseniato di Cu contenente Sb (Enargite) venne descritto per la prima volta da Breithaupt [1] nel 1850; successivamente lo Stelzner [2], studiando campioni provenienti da Sierra di Famatina (Argentina), rilevò, associata all'enargite la presenza di un solfoantimoniato di Cu contenente intorno al 4 % di As e che dalla località tipica prese il nome di famatinite. Weisbach [3] studiando campioni di enargite provenienti da Mankaian,

(\*) Lavoro eseguito nel Centro di geochimica e mineralogia del C.N.R. presso l'Istituto di mineralogia, petrografia e geochimica dell'Università di Firenze.

(\*\*) Nella seduta dell'8 febbraio 1969.

(1) Philips Norelco AMR/3.

Luzon (Filippine) segnalò la presenza di un minerale (luzonite) che pur avendo una composizione chimica simile a quella dell'enargite, presentava delle caratteristiche ottiche prossime a quelle della famatinite, per cui l'Autore lo ritenne isomorfo con questo minerale.

Negli anni successivi vari autori studiarono questi minerali, provenienti da diversi giacimenti, riportando dei risultati spesso in netto disaccordo, finché nel 1931 Schneiderhöhn e Ramdohr [4] sulla base di una serie di spettri di polveri condotti su varie associazioni di minerali del gruppo presenti in diverse località conclusero che in natura esistono due serie isomorfe ben distinte: la prima enargite-famatinite rombica, caratterizzata da una piccola miscibilità allo stato solido fra i due componenti, la seconda luzonite-stibiolumenite tetragonale che presenterebbe invece una quasi completa miscibilità allo stato solido. Successivamente l'Harcourt [5] sulla base di studi a raggi X e spettrochimici, concluse che in natura esistono due soli minerali del gruppo dell'enargite: l'enargite e la famatinite nei cui reticoli possono entrare rispettivamente piccole quantità di As ed Sb quali sostituenti isomorfogeni; l'Autore quindi ritiene che la luzonite non rappresenti una valida specie mineralogica e che fra i minerali del gruppo non esiste nessuna possibilità di soluzione solida parziale o totale. Il Gaines [6] sulla base di studi strutturali e chimici effettuati su luzonite tipica, famatinite tipica ed un campione proveniente da Goldfield (Nevada) contenente il 13 % di Sb conclude che i tre minerali tutti tetragonali, rappresentano tre termini della soluzione solida in tutte le proporzioni fra luzonite e famatinite. Lo Skinner [7] presenta un diagramma delle relazioni di fase intercorrenti fra i minerali del gruppo in funzione della temperatura. Questo diagramma che riassume i dati forniti dalla letteratura è in gran parte basato, in mancanza di dati di laboratorio sulle osservazioni naturali. Interpretando il diagramma dell'Autore (ved. fig. 6) rileviamo che a basse temperature (inferiori ai 320°C) sono stabili i vari termini della soluzione solida parziale luzonite-famatinite (tetragonale); ad alte temperature il reticolo tetragonale non è stabile per i termini ricchi in As (luzonitici) i quali si trasformano nella modificazione rombica (enargite) mentre per i termini ricchi in Sb (famatinitici) sembra permanere il reticolo tetragonale.

#### ANALISI QUANTITATIVA CON LA MICROSONDA ELETTRONICA.

Date le recenti ed importanti applicazioni che la microsonda elettronica ha avuto nel campo della mineralogia, ritengo utile dare alcune notizie di carattere generale, con particolare riguardo ai problemi dell'analisi quantitativa, rimandando alla bibliografia citata per l'approfondimento delle varie questioni.

I grandi vantaggi della microsonda elettronica si basano sulla possibilità di analizzare, in modo non distruttivo, delle aree dell'ordine di una decina di micron quadri, di sezioni lucide o sottili opportunamente preparate. Ciò viene realizzato bombardando l'area in esame con elettroni accelerati e analizzando quindi le radiazioni X caratteristiche che vengono emesse dagli elementi presenti. Particolari dispositivi meccanici ed elettronici permettono inoltre di studiare, mediante diverse modalità: raggi X emessi, conducibilità elettrica del campione (sample-current) e elettroni retrodiffusi (back-scatter), la distribuzione degli elementi su di

una linea (scanning) od entro un'area (raster) del campione. Dettagliate notizie di carattere generale sono fornite dal Birks [8] e dallo Heinrich [9].

La microsonda offre la possibilità di una analisi quantitativa, determinando la concentrazione di un elemento presente nel campione per confronto con la concentrazione nota di quell'elemento in uno standard esterno, il quale deve necessariamente garantire, date le ridotte dimensioni dell'area analizzata, una perfetta omogeneità alla scala delle dimensioni del pennellino di elettroni. Solo in casi particolari è possibile costruire una retta di taratura che dia sufficienti garanzie di linearità; pertanto, di regola, le concentrazioni vengono determinate per confronto diretto del campione con un solo standard, apportando delle « correzioni » che tengano conto delle variazioni del numero atomico medio ( $\bar{Z}$ ), del coefficiente medio di assorbimento di massa ( $\mu/\rho$ ) nel campione e nello standard e degli eventuali effetti di fluorescenza. Infatti, in conseguenza del bombardamento elettronico sul campione (targhetta), avremo l'emissione della radiazione X caratteristica dell'elemento analizzato la cui « intensità primaria generata » ( $I_{pg}(K_\alpha)$ ) è data, indicando con  $C_A$  la concentrazione dell'elemento A, analizzato in funzione di una sua radiazione  $K_\alpha$ , dall'espressione:

$$I_{pg}(K_\alpha) = k C_A R \int_{E_0}^{E_k} \frac{Q(E)}{dE/d(\rho x)} dE$$

dove  $k$  riunisce varie costanti;  $Q(E)$ , sezione efficace di ionizzazione, indica una variabile, funzione delle caratteristiche dell'elemento analizzato e dell'energia  $E_0$  degli elettroni incidenti; il fattore  $R$  rappresenta la frazione percentuale di elettroni incidenti che effettivamente provocano la ionizzazione. Questo fattore è funzione sia del numero atomico medio dell'anticatodo  $\bar{Z}$ , sia del rapporto  $E_0/E_k$  (coefficiente di supervoltaggio).

Il fattore  $dE/d(\rho x)$ , indicante la perdita di energia che subiscono gli elettroni incidenti nel percorso  $x$  entro l'anticatodo di densità  $\rho$  nella sua espressione più generale dovuta al Bothe è funzione di  $E_0$  e  $\bar{Z}/A$  (rapporto fra pesi e numeri atomici medi). L'integrale viene definito fra  $E_0$  ed  $E_k$  limite utile di ionizzazione. È da questi due fattori  $R$  ed  $dE/d(\rho x)$ , legati alla intera composizione dell'anticatodo, che nasce il così detto « effetto interelemento » od « effetto di numero atomico », il fatto cioè che a parità di concentrazione « l'intensità di radiazione generata » varia, in funzione del numero atomico medio del campione.

Nel bombardamento elettronico, accanto all'emissione della radiazione X caratteristica degli elementi, avremo l'emissione di una radiazione X di frenamento la cui intensità è dipendente da  $\bar{Z}$  ed il cui limite quantico  $\lambda_0$  è funzione di  $E_0$ . Le radiazioni X dello spettro continuo dotate di una energia compresa fra quella del limite quantico  $\lambda_0$  e quella caratteristica della radiazione analizzata, ecciteranno quest'ultima per fluorescenza, determinando l'emissione di una radiazione X secondaria (intensità secondaria dello spettro continuo).

Alla emissione dovuta alla radiazione X primaria e a quella di fluorescenza dello spettro continuo si potrà sommare, quando nel campione è presente un elemento una cui radiazione può eccitare per fluorescenza la radiazione analizzata, una nuova emissione secondaria di fluorescenza (intensità secondaria del caratteristico).

Tutte le radiazioni che così si generano subiranno lungo il loro cammino attraverso il campione un certo assorbimento che è funzione sia dell'angolo formato dall'asse del collimatore che raccoglie i raggi con la superficie del campione (angolo di take-off), sia dal coefficiente medio di assorbimento di massa del campione ( $\mu/\rho$ ). È perciò chiaro che una relazione diretta fra intensità misurata nel campione e nello standard può essere effettuata (l'approssimazione di Castaing) solo nei casi in cui standard e campione presentino una certa similitudine chimica e fisica; in tutti gli altri casi dovremo apportare delle « correzioni »: di numero atomico, di fluorescenza dello spettro continuo e delle radiazioni caratteristiche e di assorbimento. (Per una completa ed ottima trattazione sul problema delle correzioni rimandiamo al Philibert [10]).

Vari autori hanno derivato empiricamente ed analiticamente delle formule che permettono di apportare tutti questi tipi di correzioni. Alcune di queste sono applicabili solo in determinate condizioni operative (angolo di take-off, angolo di incidenza, etc.) o per certi elementi, mentre

altre hanno un carattere universale e sono applicabili a qualsiasi apparecchio e per qualsiasi composizione chimica. (Castaing [11], Thomas [12], Archard e Mulvey [13], Theisen [14], Wittry [15], Colby [16], Smith [17]).

Il calcolo delle concentrazioni ottenute, correggendo i dati secondo le diverse metodologie porta a dei risultati con errori assoluti dell'ordine dell'1-5% (Smith [17], Keil [18], Birks [8]) per costituenti essenziali con Z maggiore di 12. Questo errore aumenta sensibilmente per gli elementi più leggeri soprattutto se presenti in basse concentrazioni.

Oltre alle correzioni sopra dette e che nella pratica vengono direttamente applicate al rapporto delle intensità misurate (sul campione e sullo standard), vi sono delle correzioni che vengono effettuate direttamente sulle intensità misurate; tempo morto del contatore e delle apparecchiature ad esso associate (dead-time), fondo (back-ground), deriva nell'emissione del filamento (drift), differenza di lunghezza d'onda della radiazione analizzata nello standard e nel campione per eventuali variazioni di stato chimico (shift) e per le quali rimandiamo a Keil [18] e Wittry [15].

#### PREPARAZIONE DEI CAMPIONI.

Ciascuno dei campioni esaminati è stato inglobato, sotto vuoto, assieme agli standard in un cilindretto di alluminio mediante resina (Araldite My-Indurente Hy 951). Quindi il provino è stato prelevigato con carte abrasive da "300", "400" e "600" e lucidato con paste diamantate (9-3-0,25  $\mu$ ). I lavaggi dei provini fra i vari stadi di lavorazione sono stati effettuati in vaschetta ad ultrasuoni (Strues Metason 400).

Successivamente le parti della superficie lucidata costituite dalla resina sono state ricoperte fino al bordo di alluminio con Acquadag (sospensione acquosa di grafite). Quindi è stato deposto, su tutta la superficie del provino uno strato di carbone dello spessore di circa 100 Å, stimato secondo il metodo del disco di ottone (Smith [17]). Lo strato di carbone otticamente trasparente ha reso possibile la perfetta individuazione dei singoli minerali del campione e d'altra parte una ottima conducibilità superficiale è stata realizzata con gli accorgimenti seguiti (strato di carbone, Acquadag e bordo di alluminio).

#### CONDIZIONI OPERATIVE ALLA MICROSONDA E CORREZIONI.

I campioni sono stati studiati relativamente agli elementi Cu, Fe, As, Sb e S, utilizzando le radiazioni  $K\alpha$  per Fe, Cu, As ed  $L\alpha$  per Sb. Il potenziale accelerante è stato di 20 KV per Cu, Fe e As e 15 KV per S ed Sb.

Le concentrazioni sono state determinate utilizzando standard puri per Cu, As, Sb e Fe ed una calcopirite chimicamente analizzata per lo S. Le intensità nei campioni e negli standard (ottenute dalla media di tre conte di 40 secondi ciascuna) sono state corrette per il dead-time, fondo, drift, numero atomico ed assorbimento. La correzione per il dead-time è stata effettuata calcolando il suo valore (varie volte nel corso delle analisi) secondo il metodo del Wittry [15]. Il valore del fondo in corrispondenza della riga analizzata è stato calcolato per interpolazione di due valori misurati ai piedi del picco. La correzione per il drift è stata effettuata contando all'inizio ed alla fine di ogni misura l'intensità nello standard ed interpolando i due valori ottenuti.

Le correzioni di numero atomico ed assorbimento sono state eseguite utilizzando la formula del Theisen [14], che tiene conto contemporaneamente dei due effetti. Questa formula è sostanzialmente simile alla formula del Philibert [10] e ne differisce solo per il diverso modo di calcolare alcuni parametri in modo da tenere più rigidamente conto dei fattori che regolano l'intensità primaria generata. Il valore dei fattori  $R$  e  $\sigma$  che compaiono nella formula del Theisen sono stati presi dalla pubblicazione già citata dello stesso autore, mentre per i valori dei coefficienti di assorbimento di massa sono state utilizzate le tavole recentemente pubblicate da Theisen e Vollath [19]. I calcoli sono stati eseguiti utilizzando un programma per elaboratore elettronico IBM 1620, espressamente scritto.

#### I MINERALI DEL GRUPPO DELL'ENARGITE NELLA MINIERA DI CALABONA.

La prima segnalazione di minerali del gruppo dell'enargite nella miniera di Calabona è dovuta al Manasse [20] il quale identificò come energite dei cristallotti che, associati a covellina e pirite, furono rinvenuti nella zona di cementazione della miniera (Ciampi [21]). L'Autore identificando come enargite il minerale in esame, rileva come l'alto contenuto in Sb e alcune caratteristiche fisiche lo avvicinassero molto alla famatinite tipica di Sierra di Famatina. Successivamente l'Abbolito [22], studiando al microscopio metallografico la paragenesi covellina-pirite-enargite rilevò come la colorazione rosa e la misura del potere riflettente del minerale lo indicassero più come famatinite che come vera e propria enargite. Lo stesso autore indica nella successione covellina-pirite-enargite l'ordine di cristallizzazione dei minerali presenti in questa zona.

Il presente lavoro si riferisce ad alcune sezioni preparate da campioni donati al Museo dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze dall'ing. Ciampi e provenienti dalla suddetta miniera di Calabona. Su tali sezioni i minerali del gruppo dell'enargite associati, in quantità nettamente subordinata, a covellina e pirite si presentano in aggregati, con dimensioni dei singoli individui da pochi  $\mu$  fino a 200-300  $\mu$ , che costituiscono dei filoncelli nella massa di covellina o lungo il contatto pirite-covellina. I singoli individui costituenti l'aggregato, presentano le stesse caratteristiche ottiche e normalmente una geminazione polisintetica che viene messa ben in evidenza a nicol incrociati, non si osservano indizi di strutture zonate o di sostituzione. In luce ordinaria presentano una colorazione grigio-rosa e con il solo polarizzatore si osserva un debole ma evidente pleocroismo che varia in toni più o meno chiari del grigio rosa. I colori anisotropi vanno dal verde-grigio al giallo-violaceo con toni più o meno scuri da individuo ad individuo. Queste caratteristiche che coincidono con quelle osservate dall'Abbolito, ed in particolare la geminazione polisintetica e la colorazione grigio-rosa, che costituiscono i caratteri diagnostici per la distinzione fra enargite rombica e famatinite-luzonite tetragonali (i due minerali presentano le stesse caratteristiche ottiche) (Hamcourt [5], Gaines [6], Uytenbogaardt [23]), indicano i minerali

presenti nelle sezioni esaminate, come appartenenti alla serie luzonite-famatinitite con assenza di enargite.

I minerali del gruppo presenti in questi campioni sono stati studiati mediante microsonda elettronica eseguendo una serie di raster, scanning ed analisi puntuali. Un'immagine di una tipica associazione è rappresentata

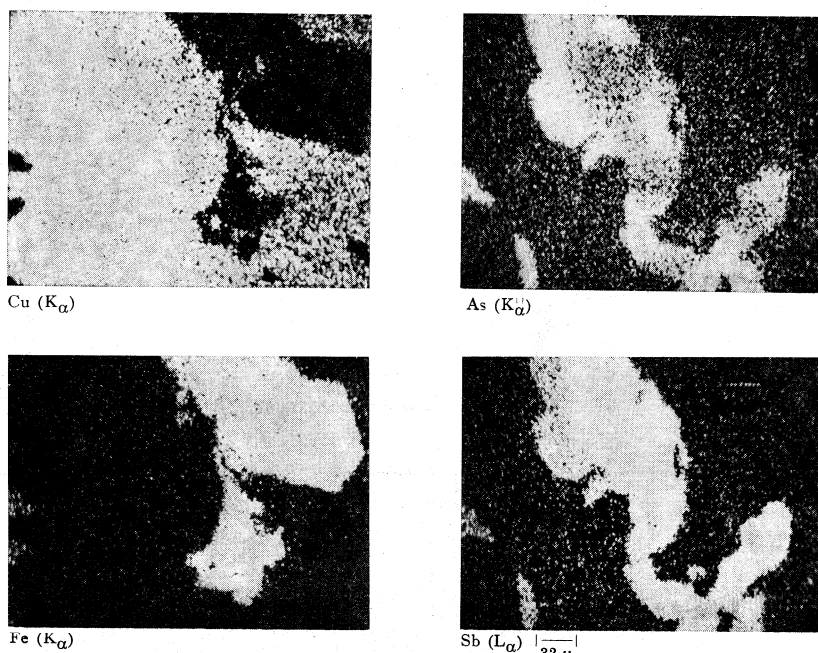


Fig. 1. – Immagini a raggi X dell'associazione tipica (covellina, pirite, luzonite e famatinitite) presente nei campioni esaminati (camp. CB).

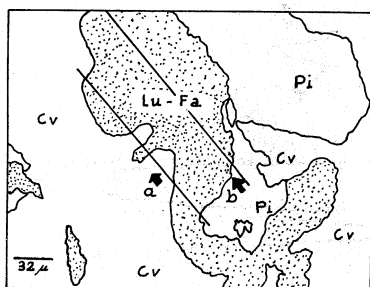


Fig. 2. – Riproduzione dell'area rappresentata in fig. 1, con indicati i diversi minerali dell'associazione e le tracce degli scanning riportati nelle figg. 3 e 4. Cv = covellina; Pi = pirite; Lu = luzonite; Fa = famatinitite.

in fig. 1 che mostra un raster in funzione delle radiazioni  $K\alpha$  dell'As, Cu e Fe ed  $L\alpha$  dell'Sb. Dall'esame delle quattro immagini si può localizzare perfettamente la pirite, la covellina e i minerali del gruppo dell'enargite. In particolare dalle immagini ad As ed Sb si può rilevare che nei minerali del gruppo dell'enargite vi sono zone ricche in As e rispettivamente in Sb. Ciò risulta ancor più evidente dall'esame dei due scanning (figg. 3-4) corrispondenti alle direzioni indicate in fig. 2.

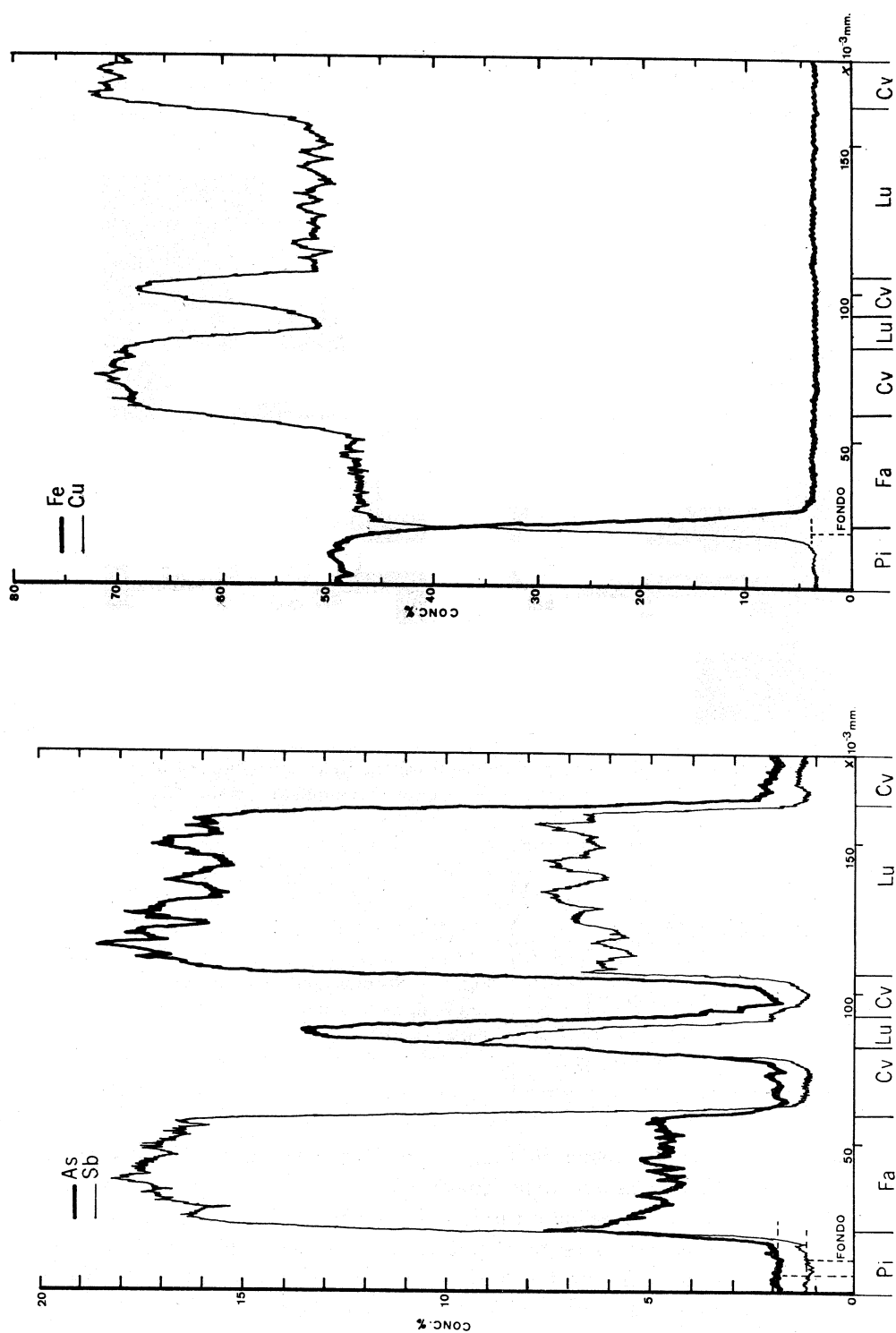


Fig. 3. - Distribuzione dell'As, Sb, Cu e Fe lungo la traccia  $\alpha$  indicata in fig. 2. Le abbreviazioni dei minerali sono le stesse di fig. 2.



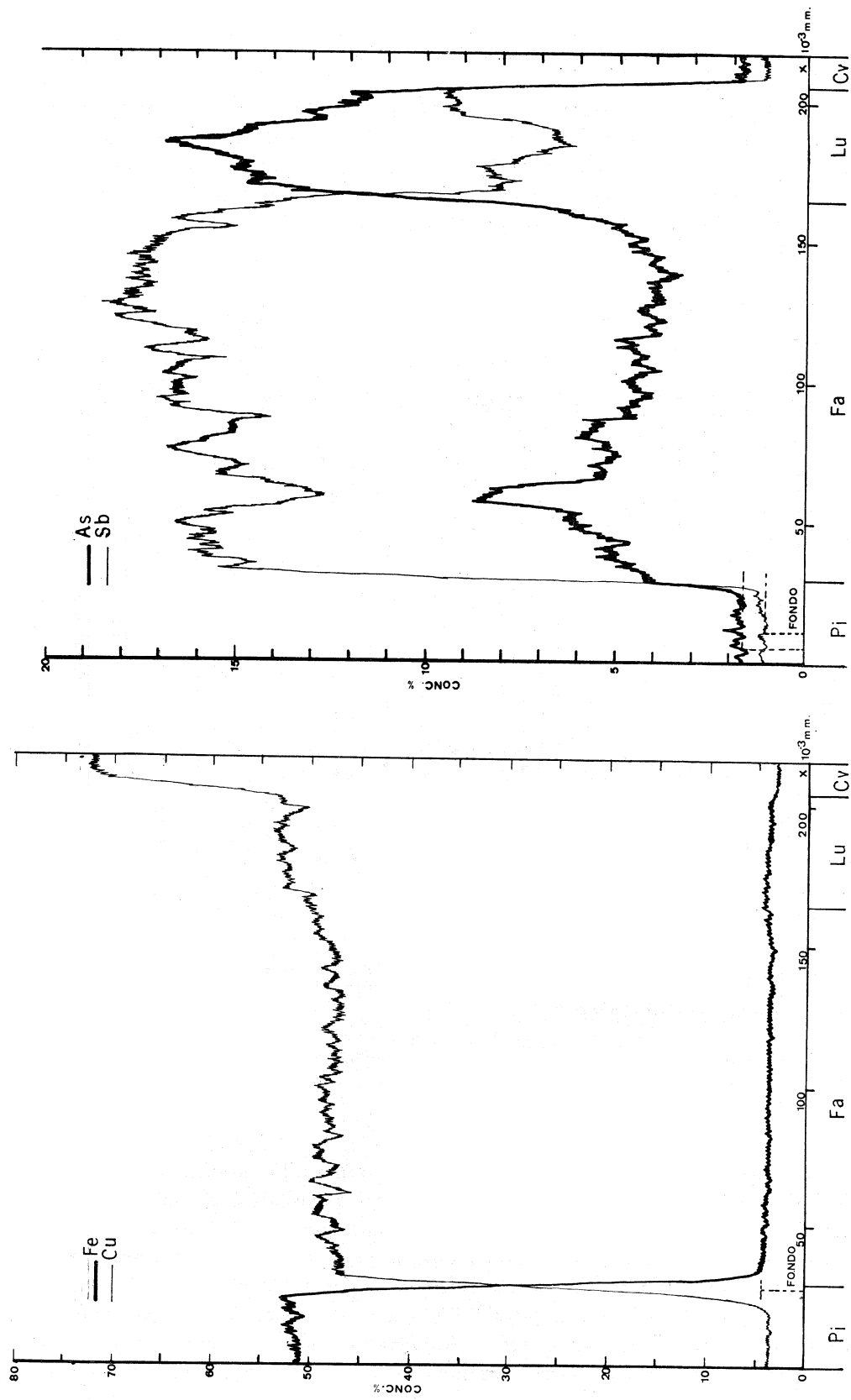


Fig. 4. - Distribuzione dell'As, Sb, Cu e Fe lungo la traccia  $\delta$  indicata in fig. 2.

Le figg. 3 e 4 sia pure ad un livello semiquantitativo mettono bene in evidenza il contenuto in Cu, Fe, As ed Sb nei minerali dell'associazione in esame. La serie di raster e scanning effettuati su un gruppo di cinque campioni ha permesso quindi di accertare la presenza in questi di due termini ben distinti della serie luzonite-famatinitite.

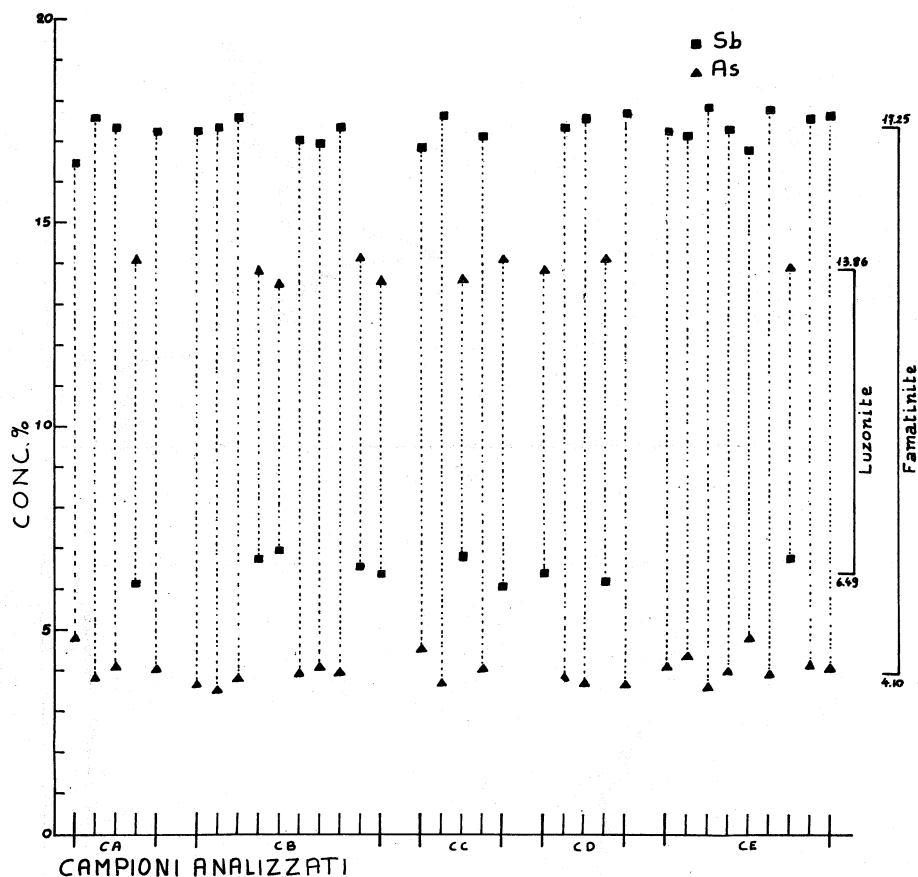


Fig. 5 - Contenuto in As ed Sb delle luzoniti (10 individui) e delle famatinititi (24 individui) presenti nei campioni esaminati in dimensioni superiori a 50 micron.

Su tutta una serie di individui luzonitici e famatinitici di dimensioni superiori ai 50  $\mu$  (per escludere interferenze fra fasi a contatto) presente nei vari campioni sono state effettuate delle analisi puntuali per stabilire le concentrazioni di Cu, As, Sb e Fe, S. Nella tabella sono riportate le concentrazioni medie e i limiti estremi di ciascun elemento, per la luzonite (10 individui analizzati) e la famatinite (24 individui analizzati). I singoli valori determinati per As ed Sb sono riportati in fig. 5. Nonostante che le concentrazioni di As ed Sb presentino in uno stesso campione delle sensibili differenze, l'assenza

TABELLA I.

| %         | Luzonite            | Famatinite          |
|-----------|---------------------|---------------------|
| Cu . . .  | 47,14 (46,19-48,54) | 45,79 (43,72-46,74) |
| As . . .  | 13,86 (13,56-14,12) | 4,10 (3,65-4,78)    |
| Sb . . .  | 6,49 (6,11-6,96)    | 17,25 (16,83-17,90) |
| Fe . . .  | 0,09 (0,08-0,11)    | 0,10 (0,09-0,12)    |
| S . . . . | 32,64 (30,12-33,50) | 31,83 (31,12-32,24) |

di strutture zonate, di fenomeni di sostituzione e di variazioni continue nella composizione chimica fanno pensare che i due termini siano in condizioni molto prossime all'equilibrio chimico.

## CONCLUSIONI.

L'individuazione di due termini coesistenti della serie luzonite-famatinite, l'uno con un contenuto medio del 6,49 % in Sb e 13,86 % in As e l'altro del 17,25 % in Sb e 4,10 % in As, indicherebbe che la miscibilità allo stato solido fra i due minerali non è completa in tutto il loro campo di stabilità.

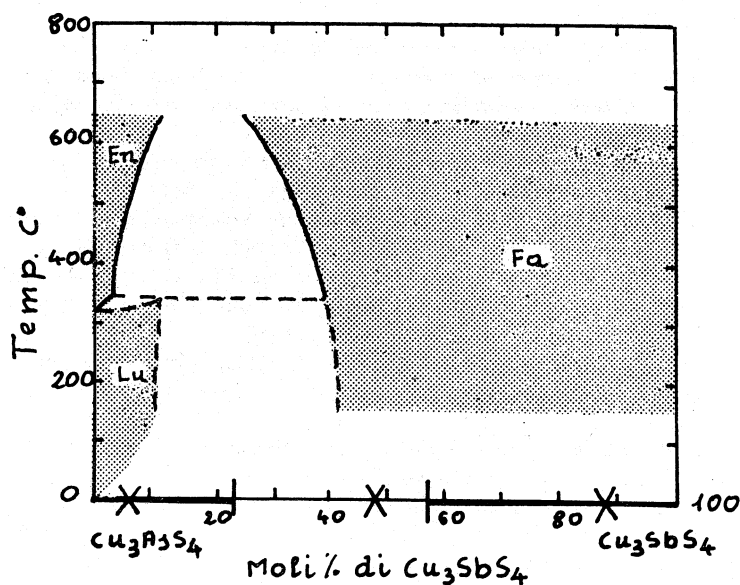


Fig. 6. - Diagramma composizione-temperatura del sistema binario  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ - $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ . Il vapore coesiste con tutti gli assemblamenti (Skinner). Le sbarrette indicano la composizione dei due termini (luzonitico e famatinitico) associati a Calabona. Le crocette indicano la composizione della luzonite tipica, della famatinite tipica, e di un termine intermedio proveniente da Goldfield come riportato dal Gaines.

Questo fatto sembra quindi confermare, rappresentandone la prima verifica sperimentale diretta, l'ipotesi dello Skinner [8] il quale come precedentemente accennato, ritiene che luzonite e famatinite non formino una soluzione solida in tutte le proporzioni.

Nella fig. 6 che riporta il diagramma di fase dello Skinner [7], sono tracciate con sbarrette i limiti delle composizioni riscontrate nei campioni di Calabona e con crocette le composizioni riportate dal Gaines [6]. Non conoscendo l'esatta temperatura di formazione dei prodotti di Calabona non è possibile fissare la coppia di punti all'equilibrio nel diagramma; tuttavia è probabile che la lacuna di miscibilità indicata dai valori riscontrati dal presente lavoro si verifichi per temperature dell'ordine di 200° C <sup>(2)</sup>.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] BREIHAUPT in DANA E. S., *The system of mineralogy*, 7<sup>a</sup> ed., New York 1946.
- [2] STELZNER A., *Mineralogische Beobachtungen in Gebite der argentinischen Republik*, «Mineral. Mitt.», 4, 219 (1873).
- [3] WEISBACH A. e LUZONIT, «Mineral. Mitt.», 3, 257 (1874).
- [4] SCHNEIDERHOHN H. e RAMDOHR P., *Lehrbuch der Erzmikroskopie*, 2, Berlin 1931.
- [5] HARCOURT G. A., *The distinction between enargite and famatinite (luzonite)*, «Am. Min.», 22, 517 (1937).
- [6] GAINES R. V., *Luzonite, famatinite and some related minerals*, «Am. Min.», 42, 766 (1957).
- [7] SKINNER B. J. in «Geochemistry of hydrothermal ore deposits», Ed. Barnes H. L., New York 1967.
- [8] BIRKS L. S., *Electron probe microanalysis*, Ed. Wiley J. e Sons, New York 1963.
- [9] HEINRICH K. F., *Advances in X-ray analysis*, V. 7, Plenum Press, New York 1964.
- [10] PHILIBERT J., *L'analyse quantitative en microanalyse par sonde eletronique*, Ed. Metaux, Saint Germain en Laye 1965.
- [11] CASTAING R., *Application des Sondes Electroniques à une Methode d'analyse Ponctuelle Chimique et Cristallographique*, «Bol. Onera», 55, 27 (1952).
- [12] THOMAS P. M., *A Method for correcting for Atomic Number Effects in electron probe microanalysis*. Atomic Energy Research Estab. Harwell, Berkshire, R 4593 (1964).
- [13] ARCHARD G. D. e MULVEY T., *The effect of Atomic Number in X-Ray Microanalysis*, Proc. 3th Int. Symp. X-Ray Opt. and X-Ray Microan., «Academic Press», Ed. Pattee H. H., Cosslett V. E. and Engström, 393 (1963).
- [14] THEISEN R., *Quantitative electron microprobe analysis*, Springer, Berlin 1965.
- [15] WITTRY D. B., *Methods of quantitative electron probe analysis*, V. 7, Plenum Press, New York 1964.
- [16] COLBY J. W., *The correction for fluorescence by characteristic radiation in microprobe analysis*, «Natl. Lead Comp.», Ohio, Rep, 917 (1964).
- [17] SMITH J. V., *X-ray emission microanalysis of rock-forming mineral*, «The Jour. of Geol.», 73, 830 (1966).

(2) Attualmente nell'Istituto di Mineralogia si stanno conducendo una serie di ricerche su campioni naturali e su prodotti sintetizzati dei minerali di questo gruppo, con la speranza di portare un certo contributo per una maggior conoscenza delle relazioni di fase esistenti fra i minerali del gruppo.

- [18] KEIL K., *The electron microprobe X-Ray analyzer and its application in mineralogy*, « Fortscar. der Mineral. », January 1967.
- [19] THEISEN R. e VOLLATH D., *Tabellen der Massenschwächungskoeffizienten von Röntgenstrahlen*, « Stahleisen M.B.H. », Düsseldorf 1967.
- [20] MANASSE E., *Enargite di Calabona*, « Mem. Soc. Tosc. Sc. Nat. », 32 (1918).
- [21] CIAMPI A., *I giacimenti cupriferi nella regione di Alghero (Sardegna)*, « La miniera italiana », 264 (1922).
- [22] ABBOLITO E., *Studio micrografico di alcuni minerali cupriferi di Calabona (Sardegna)*, « Per. di Min. », 6, 447 (1937).
- [23] UYTENBOGAARDT W., *Tables for Microscopic Identification of ore Minerals*, Princeton University Press, Princeton 1951.