

ORNELLA CIONI DONATO *, RENZA TROSTI **

LE COLLEZIONI DEL MUSEO DI MINERALOGIA DI FIRENZE I: LE CALCOSINE

RIASSUNTO. — Durante il lavoro di riordinamento delle collezioni del Museo allo scopo di renderle didatticamente più efficaci si è iniziato lo studio sistematico dei campioni, per aggiornare anche scientificamente le antiche raccolte.

Come primo gruppo sono stati scelti i 92 campioni classificati come « calcosina », poichè in anni recentissimi si sono riconosciute alcune specie nuove molto simili a questo minerale e sono state studiate le loro relazioni di fase.

I risultati delle analisi röntgenografiche e ottiche hanno mostrato l'abbondanza della djurleite, Cu_{11}S , confermando le ipotesi avanzate da alcuni AA. stranieri all'atto delle prime segnalazioni.

Gli altri solfuri non stechiometrici di rame sono molto più rari, nonostante che ad almeno uno, la digenite, competa un vasto campo di esistenza nei diagrammi di stato, tanto che si parla di soluzione solida ad alta e bassa temperatura.

ABSTRACT. — The systematic study of some mineral species in the Museum was begun with the purpose of reviewing the old collections both from a scientific and museological point of view.

The « calcocite » group was the first investigated, because on recent years many new minerals of this group have been recognized.

The results of optical and X-ray investigations showed djurleite to be one of the most abundant and widespread types in the samples studied.

Other non-stoichiometric copper-sulfide minerals, such as digenite, are less abundant despite of its large stability field in the Cu-S system.

Introduzione

L'esame sistematico dei campioni costituenti una collezione di ragguardevole entità, quale quella del Museo di Mineralogia dell'Università di Firenze, risponde bene a due scopi precisi, quali il possibile rinvenimento di specie rare (o, in casi particolarmente fortunati, addirittura nuove) ed il controllo dell'esattezza delle determinazioni fatte dai vecchi raccoglitori, ciò che è particolarmente importante nel nostro caso, avendo a disposizione collezioni molto antiche (alcuni campioni risalgono certamente al XVII secolo).

* Museo di Mineralogia e Litologia dell'Università degli Studi di Firenze.

** Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università degli Studi di Firenze.

Il catalogo del Museo è stato riordinato ed aggiornato per l'ultima volta nel 1945, ma solo per scopi amministrativi. Era infatti importante stabilire che cosa era stato salvato dal passaggio della guerra, più che determinare le specie mineralogiche. Dopo di allora ci sono stati solo studi sporadici, per lo più non divulgati, su alcuni campioni che presentavano particolari aspetti.

Lo studio sistematico, condotto con precisi e moderni metodi di indagine, si presenta naturalmente lungo e complesso, poichè i campioni catalogati sono, a tutt'oggi, oltre 20.000.

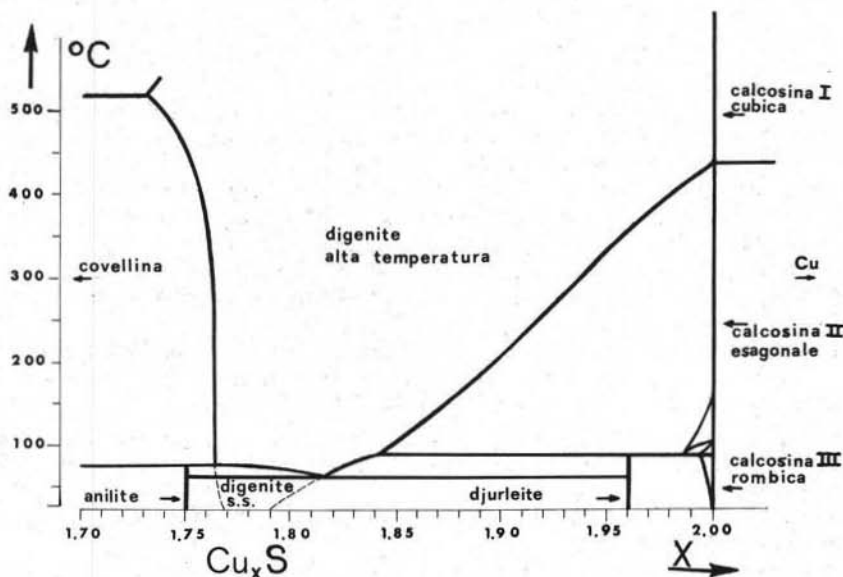


Fig. 1. — Il sistema Cu-S (da ROSEBOOM, 1966 e MORIMOTO e KOTO, 1970).

Anche se l'esame di questo primo gruppo di minerali — le *calcosine* — per un totale di un centinaio di campioni, non ha offerto risultati appariscenti, si è voluto ugualmente rendere conto del lavoro svolto per rispondere ai due interrogativi sopra indicati.

Oggi si può infatti parlare di gruppo delle « calcosine » comprendendovi, oltre alla classica calcosina Cu_2S , anche altre fasi a composizione molto vicina, Cu_{2-x}S , che sono state riscontrate e descritte solo da poco tempo.

Il diagramma di fig. 1 riporta le relazioni fra queste fasi, così come sono state chiarite da ROSEBOOM (1966) e da MORIMOTO e KOTO (1970).

Si nota dal diagramma che, in pratica, solo in eccesso di rame la fase stabile è quella stechiometrica, la calcosina classica, con i suoi vari polimorfi. La fase stabile a bassa temperatura, l'unica che si ritrova come minerale, è quella rombica (forma III secondo DJURLE, 1958). Per composizioni più povere in rame la fase stabile ad

TABELLA 1

n.	n. inv.	descrizione	località	coll. di provenienza
1	904/36	Calcosina con pirite	Chili (Cile)	Dono Ist. Sup. Magistero
2	905/36	Calcosina compatta grigio lucente	Butte- Montana (U.S.A.)	Coll. Ing. Ciampi n.2610
3	906/36	Calcosina in bei cristalli	Redruth- Cornovaglia (GB)	Dono eredi Ing. Capacci
4	907/36	Calcosina in cristalli verdastri	" "	***
5	908/36	Calcosina in bei cristalli bleu-verdastri	" "	Dono eredi Ing. Capacci
6	909/36	Calcosina in cristalli e in parte compatta	" "	***
7	910/36	Calcosina in cristalli verdastri	" "	Coll. Ing. Ciampi n.2604
8	911/36	Calcosina compatta con calcite sull'argilla, verdastra	Stiria (Austria)	Catalogo 1844 n.6754
9	912/36	Calcosina con quarzo, limonite, ecc.	Groscaindoz (?)	" n.6777
10	913/36	Calcosina in cristalli {001}, {110}, {010}, con limonite	Redruth- Cornovaglia (GB)	Acquisto Soc. Tecnica, 1873 Sig. Stürtz
11	914/36	Calcosina nello schisto talcoso, con calcopirite	Falun- Svezia	Catalogo 1844 n.7699
12	915/36	Calcosina compatta con pirite	" "	" n.6790
13	916/36	Calcosina verdastra in massa, con calcite	Temeswar (Timișoara, Romania)	" n.6797
14	917/36	Calcosina compatta e malachite	Russia (?)	" n.6788
15	918/36	Calcosina ricoperta di limonite	Nijne Taguisk- Perm (U.R.S.S.)	Dono A. Demidoff 1852 n.13178
16	919/36	Calcosina compatta	" "	" " n.13171
17	920/36	Calcosina compatta con malachite	" "	" " n.13176
18	921/36	Calcosina ricoperta di malachite	" "	" " n.13177
19	922/36	Calcosina compatta con malachite, ematite	" "	" " n.13175
20	923/36	Calcosina compatta con malachite	" "	" " n.13179
21	924/36	Calcosina con malachite, ematite	" "	" " n.13174
22	925/36	Calcosina con malachite e limonite	" "	" " n.13172
23	926/36	Calcosina nella roccia	" "	" " n.13170
24	927/36	Calcosina in cristalli {001}, {113}, {011}, in parte compatta e quarzo	Småland- Svezia	Catalogo 1844 n.6783
25	928/36	Calcosina con malachite	Nögosborosery (?)	" n.6753
26	929/36	Calcosina compatta con straterello di malachite	Swappari- Lapponia (Svappavara- Svezia)	" n.6793
27	930/36	Calcosina	Botro Ramello- Lunigiana (Toscana)	Acquistato da G. Begni
28	931/36	Calcosina con quarzo e malachite	Keimbredibac (?)	Catalogo 1844 n.6763
29	932/36	Calcosina con malachite e blenda	Ekaterinburg (Perm, URSS)	" n.6767
30	933/36	Calcosina con quarzo	Transilvania (Romania)	" n.6615
31	934/36	Calcosina con quarzo	Churprinz (?)	" n.6729
32	935/36	Calcosina con mica, malachite, etc.	Niclasberg (?)	" n.6766
33	936/36	Calcosina con calcite	Temeswar (Timișoara, Romania)	" n.6786
34	937/36	Calcosina con cuprite	" "	" n.6616

continua

segue Tab. 1

n.	n. inv.	descrizione	località	coll. di provenienza
35	938/36	Calcosina nella tremolite e malachite	Dognatska (Dognacska, Rom)	Catalogo 1844 n.6787
36	939/36	Calcosina nella quarzite con limonite e malachite	Hundsorf (Austria)	" n.6789
37	940/36	Calcosina ricoperta da calcite	Seska Temeswar (Timișoara Romania)	" n.6765
38	941/36	Calcosina con limonite ed ematite	Temeswar (Timișoara, Rom)	" n.6762
39	942/36	Calcosina con calcopirite e calcite	" "	" n.6764
40	943/36	Calcosina con limonite e malachite	" "	" n.6759
41	944/36	Calcosina con limonite	" "	" n.6780
42	945/36	Calcosina con malachite e limonite	" "	" n.6775
43	946/36	Calcosina su breccia quarzifera	" "	" n.6759
44	947/36	Calcosina con malachite	" "	" n.6755
45	948/36	Calcosina con malachite, limonite, az zurrite	" "	" n.6791
46	949/36	Calcosina con malachite e limonite	" "	" n.6770
47	950/36	Calcosina con limonite e malachite	" "	" n.6779
48	951/36	Calcosina con limonite e malachite	" "	" n.6769
49	952/36	Calcosina nella calcite	" "	" n.6796
50	953/36	Calcosina nella quarzite	" "	" n.6772
51	954/36	Calcosina con azzurrite e malachite	Tirolo (?)	" n.6794
52	955/36	Calcosina con azzurrite e malachite	" "	" n.6774
53	956/36	Calcosina con azzurrite	" "	" n.6776
54	957/36	Calcosina compatta	" "	" n.6795
55	958/36	Calcosina grigia lucente, compatta	M.ra di Calabona- Alghero (Sardegna)	Coll. Ing. Ciampi n.3893
56	959/36	Calcosina compatta	" "	" " n.3895
57	960/36	Calcosina compatta	" "	" " n.3090
58	961/36	Calcosina compatta	" "	" " n.3894
59	962/36	Calcosina compatta con malachite	" "	" " n.2605
60	963/36	Calcosina compatta	" "	" " n.2611
61	964/36	Calcosina in cristalli iridescenti	" "	" " n.2615
62	965/36	Calcosina in cristalli	" "	" " n.2603
63	966/36	Calcosina lamellare	" "	" " n.2612
64	967/36	Calcosina in cristalli	" "	" " n.2614
65	968/36	Calcosina in cristalli su pirite. Grandi lamelle	" "	" " n.2602
66	969/36	Calcosina in cristalli lamellari su pirite	" "	" " n.2609
67	970/36	Calcosina in cristalli lamellari su pirite	" "	" " n.2601
68	971/36	Calcosina in cristalli lamellari	" "	" " n.2600
69	972/36	Calcosina lamellare con pirite	" "	" " n.2599
70	973/36	Calcosina granulare, con malachite, su trachite	Bosa - Sardegna	" " n.3539
71	974/36	Calcosina lamellare iridescente	M.ra di Calabona- Alghero (Sardegna)	" " n.3140
72	975/36	Calcosina in cristalli e in minute lamelle	" "	" " n.2613
73	976/36	Calcosina in cristalli su pirite	" "	" " n.3533

continua

segue Tab. 1

n.	n. inv.	descrizione	località	coll. di provenienza
74	977/36	Calcosina in cristalli su pirite	M.ra di Calabona- Alghero (Sardegna)	Coll. Ing. Ciampi n.3535
75	978/36	Calcosina incrostante, con pirite in cristalli	" "	" " n.2616
76	979/36	Calcosina concrezionata	" "	" " n.2607
77	980/36	Calcosina in cristalli lamellari su pirite	" "	" " n.2598
78	981/36	Calcosina, nodulo allungato nella pirite	" "	" " n.4164
79	982/36	Calcosina in masserella di malachite	Thomson River (Br.Col. Canada)	***
80	983/36	Calcosina nella baritina con tracce di azzurrite	*** (forse Alpi Occidentali)	***
81	14963/36	Calcosina compatta	Montecatini V.Cecina distretto di Firenze	Coll. Ing. Ciampi n.2608
82	14964/36	Calcosina	" "	Dono eredi Ing.Capacci
83	14965/36	Calcosina con bornite e calcopirite a nodulo	" "	Coll. Ing. Ciampi n.4769
84	14966/36	Calcosina in cristalli	" "	Dono eredi Ing.Capacci
85	14967/36	Calcosina con rame nativo	Giacimento di Filone Montecatini V.Cecina Fi.	Dono Prof. Manasse
86	14968/36	Calcosina con calcopirite	Montecatini V.Cecina Fi.	Coll. Magistero
87	14969/36	Calcosina compatta	" "	" "
88	14970/36	Calcosina e bornite	" "	Coll. Ing. Ciampi n.4768
89	15001/36	Calcosina compatta	" "	Dono eredi Ing.Capacci
90	15313/36	Calcosina con malachite	Il Forno- Massa M.ma distretto di Firenze	Dono Ing. Conti
91	15334/36	Calcosina compatta con malachite	Massa Marittima distretto di Firenze	Coll. Ing. Ciampi n.2026
92	15413/36	Calcosina con malachite ecc.	Selvena- Grosseto distretto di Firenze	Coll. Magistero

Fra parentesi () sono state indicate, quando è stato possibile, specificazioni sulle località di provenienza dei campioni.

alta temperatura è la digenite (MORIMOTO e GYOBU, 1971), eventualmente associata a calcosina esagonale, ma sotto $\sim 95^{\circ}$ compare la fase djurleite di composizione quasi costante $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$. La digenite invece ha composizione variabile, tanto che si parla di soluzione solida, sia a bassa che ad alta temperatura.

L'ultima fase che si incontra è l'anilite, $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ (MORIMOTO et al., 1969).

Nonostante che una di queste fasi, la djurleite, sia stata ritrovata in un campione del Museo (n. 14003/66, BERNARDINI, CORSINI, TANELLI, 1973) attribuito ad un'altra specie, dalle premesse esposte, la specie potenzialmente più interessante appariva essere la calcosina.

In tab. 1 sono riportati gli estremi del catalogo per i campioni considerati.

Metodi di studio

I campioni si presentano per lo più come masse formate da diversi minerali; presupposto per lo studio è quindi la separazione, condotta sfruttando le diverse proprietà fisiche delle specie presenti (BERNARDINI, 1960).

Queste separazioni sono state condotte con liquidi pesanti (principalmente ioduro di metilene $d_{20} = 3,25$), con vari trattamenti al separatore magnetico isodinamico (ROSENBLUM, 1958) ed infine manualmente, nel caso che una specie reputata interessante si presentasse in piccola quantità.

Le diverse frazioni ottenute sono state identificate con un diffrattometro GE XRD-5, o, in certi casi, con riprese di Debye. Un certo numero di campioni sono anche stati analizzati chimicamente per fluorescenza ai raggi X con un apparecchio GE XRD-6, sia in aria, per gli elementi metallici, sia in vuoto per stabilire o meno la presenza, accanto allo zolfo, del selenio; ma questo elemento non è stato mai posto in evidenza, per cui si può affermare che, se è presente, la sua abbondanza non supera le 10-15 ppm, poichè questo è il limite di sensibilità per il selenio, nelle nostre condizioni di analisi.

Ulteriori informazioni si sono ottenute con osservazioni al microscopio di sezioni lucide.

Risultati sperimentali

Le analisi diffrattometriche dei 92 campioni hanno confermato la necessità di controllare l'esattezza delle attribuzioni. Infatti ben la metà dei campioni non contengono il solfuro semplice di rame nelle sue varie fasi, ma una gran varietà di minerali: da altri solfuri (pirite, blenda, galena, bornite, cinabro), a solfosali, a minerali di alterazione ed argillosi.

È emblematico il gruppo di nove campioni provenienti da Nijne Taguisk, sugli Urali, donati dal principe Anatolio Demidoff nel 1852. Il primo di questi campioni (918/36) contiene effettivamente un po' di calcosina stechiometrica, assieme a malachite ed ematite, ma gli altri contengono solo questi due ultimi minerali, oppure (919/36) magnetite, o, infine, (922/36) cinabro. Evidentemente l'allora curatore del Museo ne analizzò uno, trovò effettivamente della calcosina, sia pur scarsa, e catalogò tutti i campioni, relativamente simili di aspetto, sotto la stessa specie.

Il discorso si può allargare ai campioni di cui non è ben nota la collezione di provenienza, mentre quelli che facevano parte delle collezioni dell'ing. Ciampi o dell'ing. Capacci, mineralisti esperti, a parte un paio di disgraziate eccezioni, hanno tutti l'attribuzione esatta, comprendendo ovviamente sotto il nome « calcosina » anche le fasi non stechiometriche ricordate all'inizio.

Il discreto numero e le varie provenienze dei campioni permettono di riprendere in esame l'ipotesi avanzata da ROSENBOOM (1962) e da MORIMOTO (1962) a propo-

sito della frequenza in natura della djurleite. Questi autori, avendola ritrovata in parecchi campioni, suggeriscono che possa essere un minerale molto diffuso, anche se non si hanno moltissime segnalazioni di ritrovamento.

In effetti, dai nostri risultati sembra essere più frequente della calcosina stechiometrica, poichè in ben 15 campioni è presente come unica fase del sistema Cu-S, accompagnata da minerali di alterazione, da pirite, bornite, soli o variamente combinati, mentre la calcosina da sola si ritrova in 12 campioni. Altrove le due fasi si trovano associate, con relazioni tessiturali varie, portando ad un totale di 27 le segnalazioni di djurleite e 23 quelle di calcosina.

Molto più rara appare la digenite: appena in tre campioni si rinviene da sola. È stata ritrovata in totale sei volte, naturalmente in associazione con la djurleite, mai con la calcosina, a parte il campione 15001/36, di Montecatini Val di Cecina, in cui pare che le tre fasi coesistano; non lo si può affermare con ogni sicurezza data l'ambiguità dei diffrattogrammi. A questo proposito bisogna ricordare che in almeno un campione (909/36) c'è la possibilità della presenza, con, o al posto della digenite, di anilite; quest'ultimo minerale sembra essere veramente raro perchè in nessun campione è stato riscontrato sicuramente.

Quanto alla distribuzione delle fasi, nulla di molto particolare si può dire, in quanto non pare ci siano differenze sostanziali fra i gruppi di campioni di diverse località.

Tutti presentano gli stessi tipi di associazioni riscontrate nelle mineralizzazioni di Calabona, che abbiamo studiato più in dettaglio; nelle zone si riconoscono tre tipi di paragenesi (VENERANDI-PIRRI, 1974):

- a) zona di ossidazione con malachite, azzurrite, cuprite, ecc.;
- b) zona di cementazione con arricchimento secondario di «calcosina» che sostituisce più o meno totalmente i solfuri e i solfosali primari, o, se è primaria, viene sostituita da bornite o pirite quando l'abbondanza di ferro nelle acque circolanti permette di invertire il normale andamento della reazione di cementazione;
- c) zona dei minerali primari con enargite, tetraedrite, bornite, pirite, galena, blenda e naturalmente «calcosina» primaria, che, secondo le indicazioni dei diffrattogrammi di stato (cfr. fig. 1) dovrebbe essere o stechiometrica, se c'è abbondanza di rame, o sotto la forma digenite.

Quest'ultimo tipo di associazione si riscontra nel gruppetto di campioni di Redruth, Cornovaglia, fra i quali è interessante il 909/36, con galena, blenda, un po' di millerite e, appunto, digenite. I minerali di alterazione che accompagnano il campione devono essersi formati per alterazione susseguente la raccolta.

Ai campioni di Nijne Taguisk si è già accennato: vista la grande abbondanza di minerali di ossidazione, che costituiscono la quasi totalità dei campioni, questi devono provenire dalle parti più superficiali, dai cappellacci del deposito.

I campioni romeni sembrano invece provenire dalle tre zone: alcuni contengono tetraedrite, bornite, pirite, oppure blenda e galena; altri malachite, azzurrite,

magnetite, oppure idrossidi di ferro più o meno cristallizzati, a volte rivelati quasi soltanto dalla fluorescenza del ferro. Quelli della zona di cementazione mostrano una certa preponderanza della djurleite, rispetto alla calcosina; non si riscontra mai digenite.

I campioni italiani, per i quali c'è meno varietà, sono stati scelti e messi a collezione con più accuratezza. Provengono principalmente da due distretti, quello sardo, con ben 23 campioni, e quello di Firenze.

Le «calcosine» sarde sono tutte dei dintorni di Alghero, la 973/36 di Bosa, le altre di Calabona e provengono dalla collezione dell'ing. Ciampi, che intorno al 1922 studiò il deposito.

Come già detto, a Calabona si riconoscono tre diverse zone, ma i nostri campioni provengono tutti dalla zona di cementazione.

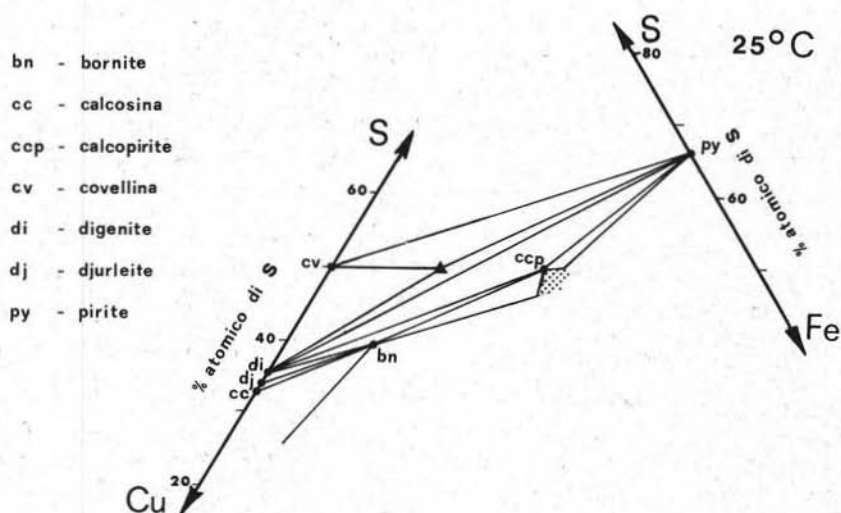


Fig. 2. — Ipotetiche relazioni di fase nel sistema Cu-Fe-S (CABRI, 1967, semplificato: sono indicati solo i solfuri identificati nei nostri campioni, più l'idaite (▲) che, situandosi al centro del sistema, limita la possibilità di coesistenza fra fasi a rame e fasi a ferro).

Le sezioni lucide dei campioni hanno mostrato complesse tessiture di sostituzioni e cristallizzazioni a più stadi; solitamente la successione genetica sembra partire da pirite, o pirite e calcopirite, poi queste fasi sono sostituite o incrostate da bornite e infine cominciano a formarsi le «calcosine».

Nei nostri campioni sono rappresentati i diversi stadi di questo processo: in alcuni c'è ancora l'associazione primaria e calcosina o djurleite come minerali accessori, in altri le quantità di pirite e djurleite si equivalgono e infine, come in 960/36, solo l'osservazione ottica di un frammento scelto appositamente mette in evidenza le fasi a ferro.

In un paio di campioni (976/36 e soprattutto 979/36) il processo descritto si deve essere interrotto per una nuova mineralizzazione primaria, infatti i solfosali presenti risultano successivi alla bornite da cementazione.

Tutto l'insieme dei campioni, per la profonda ossidazione che essi mostrano, deve provenire da porzioni abbastanza superficiali del deposito; il non equilibrio delle fasi presenti, secondo i diagrammi di stato (fig. 2, CABRI, 1967) e la mancanza assoluta di digenite fanno supporre che anche la formazione delle associazioni sia avvenuta a poca profondità, cioè in condizioni molto blande di temperatura.

Appartenenti a zone più profonde sembrano invece essere almeno alcuni dei campioni del distretto di Firenze. In essi non si notano mai le associazioni « proibite » djurleite-bornite o djurleite-pirite, ma i solfuri di ferro, se presenti, sono accompagnati dalla digenite, stabile anche ad alte temperature, che si trova in equilibrio con essi.

La djurleite è piuttosto scarsa, si osserva solo in tre campioni; per lo più si riscontra calcosina stechiometrica e ci sono anche alcuni esempi di tetraedrite, minerale che è spesso di genesi primaria. Inoltre la malachite è raramente presente e sempre in piccole quantità e mal cristallizzata.

Conclusioni

La tab. 2 riassume i risultati sperimentali raggiunti; l'ordine con cui sono indicate per ogni campione le singole specie rispetta l'abbondanza relativa di esse, rilevata, grosso modo, per confronto delle intensità degli effetti di diffrazione da un diffrattogramma all'altro o dall'esame delle sezioni lucide; un'ulteriore specificazione, quando sono presenti molte fasi diverse, è data dai simboli, di facile interpretazione, posti fra parentesi dopo il nome.

Le « calcosine » del Museo appaiono, come si può notare, falcidiate: esse rappresentano poco meno del 50 % dei campioni, nelle varie forme; ma è probabile che, continuando il riordino e l'analisi, se ne identifichi la presenza in campioni altrimenti classificati, come è già avvenuto.

Quanto alla frequenza relativa dei diversi solfuri di rame, come si è già accennato, la djurleite risulta essere la forma più diffusa, nonostante il ristretto campo di esistenza che le è attribuito dai diagrammi di stato.

Per quanto concerne l'abbondanza, invece, la djurleite è risultata solo in due campioni preponderante rispetto alla calcosina; mentre negli altri casi in cui le due fasi si trovano associate è quest'ultima a trovarsi in maggiori quantità. La djurleite, inoltre, si osserva spesso solo in tracce. La digenite è rara e mai estremamente abbondante.

Pertanto, tenendo conto di questi due fattori, si può stimare che nei nostri campioni calcosina e djurleite siano praticamente in uguali proporzioni, confermando così l'ipotesi di ROSEBOOM e MORIMOTO sull'abbondanza in natura del composto non stechiometrico.

TABELLA 2

n. Specie identificate

	"Calcosine"	Altri solfuri	Altri minerali
1	Calcosina, Djurleite		
2	Calcosina		
3	Calcosina, Djurleite, Digenite (tracce)	Pirite (-), Bornite (tracce)	
4		Bornite	Calcite (-)
5	Calcosina	Bornite (tracce)	
6		Blenda, Galena, Millerite (tracce)	Malachite (-), Antlerite (-), Calcite e Nickelsaedrite (tracce)
7	Calcosina	Bornite (tracce)	
8		Tetraedrite, Cinabro	Calcite, Malachite, Azzurrite (tracce)
9		Calcopirite	Clorite (+)
10	Djurleite, Digenite (tracce)	Bornite (-)	
11		Bornite	Clorite (-), Quarzo (tracce)
12	Djurleite (-)	Blenda, Bornite (-)	
13		Bornite	Calcite (-)
14		Calcopirite, Bornite	Malachite (++)
15	Calcosina (tracce)		Malachite, Ematite (tracce)
16			Magnetite
17			Malachite, Clorite (-), Ematite (tracce)
18			Malachite, Clorite, Cuprite
19		Cinabro	Malachite (+), Clorite
20			Cuprite, Malachite, Limonite *
21			Cuprite, Malachite
22			Cuprite, Malachite
23			Cuprite, Goethite
24	Calcosina	Bornite (tracce)	
25			Cuprite, Malachite
26	Digenite	Bornite (+)	Malachite (-)
27		Bornite	
28		Galena, Pirite, Blenda (tracce)	
29	Digenite, Djurleite		
30		Tetraedrite, Tennantite	
31		Freibergite	Quarzo (-)
32		Bornite	Clorite (-)
33		Bornite	Calcite
34		Pirite (tracce)	Magnetite, Malachite (-)
35			Magnetite, Malachite, Tremolite
36			Quarzo, Limonite *
37	Calcosina (++)	Bornite (tracce), Pirite (tracce)	
38	Calcosina, Djurleite (tracce)		Cuprite (++)
39		Calcopirite, Bornite	Calcite (+)
40	Djurleite (+)		Malachite, Limonite *
41		Bornite, Pirite, Tetraedrite	Quarzo (-)
42			Malachite, Goethite
43		Tetraedrite (+), Calcopirite (-)	Quarzo

continua

segue Tab. 2

n.	specie identificate		
	"Calcosine"	Altri solfuri	Altri minerali
44	Djurleite (-)		Malachite, Quarzo
45			Malachite, Limonite *, Azzurrite (-)
46		Tetraedrite (+)	Malachite, Antlerite, Azzurrite (tr)
47			Limonite *, Malachite, Azzurrite (-)
48	Djurleite (-)		Limonite *, Malachite
49	Djurleite (-)	Bornite (+)	Calcite, Malachite (tracce)
50		Galena, Blenda, Pirite (-)	Quarzo (++)
51		Tetraedrite	Malachite, Antlerite (-)
52		Tetraedrite	Malachite, Azzurrite (-), Limonite * (tracce)
53			Goethite (+), Malachite, Azzurrite
54		Bornite (++)	Azzurrite, Cuprite
55	Calcosina		
56	Calcosina	Pirite (tracce)	
57	Calcosina (+)	Pirite, Bornite (tracce)	
58	Calcosina	Pirite (-)	Quarzo (tracce)
59	Djurleite (++) , Calcosina (-)	Pirite (+), Covellina (tracce)	Quarzo
60	Djurleite (++)	Covellina, Pirite (tracce)	Quarzo
61	Djurleite	Bornite, Calcopirite, Pirite (tracce)	
62	Calcosina (+)	Calcopirite (tracce)	Limonite *
63	Djurleite	Pirite (tracce)	
64	Calcosina (++)	Bornite, Pirite, Calcopirite (tracce)	
65	Djurleite, Calcosina		Goethite
66	Djurleite (++)	Pirite	Calcite, Limonite *
67	Calcosina, Djurleite (tracce)	Pirite	
68	Calcosina		
69	Djurleite (++)	Pirite, Calcopirite (tracce)	
70	Djurleite (-)		Malachite, Limonite * (tracce)
71	Calcosina (-)	Pirite	Ematite (-)
72	Djurleite (+)		Limonite *, Malachite (tracce)
73	Djurleite (++)	Pirite, Bornite, Covellina (tr)	
74		Pirite, Bornite	
75	Djurleite (tracce)	Pirite	
76		Enargite (+), Tetraedrite, Bornite, Pirite, Calcopirite (-)	
77		Pirite	
78		Pirite	Quarzo (tracce)
79	Djurleite (++)	Calcopirite, Pirite, Bornite	Ematite, Malachite (tracce)
80		Tetraedrite (-)	Baritina, Azzurrite (tracce)
81	Calcosina, Djurleite	Pirite (tracce)	Cuprite (tracce)
82	Calcosina (+)		Rame, Cuprite, Calcite (tracce)
83	Calcosina	Bornite (+), Calcopirite	
84	Calcosina (++)		Malachite, Gesso (tracce)
85		Tetraedrite, Pirite (tracce)	

continua

segue Tab. 2

n.	specie identificate		
	"Calcosine"	Altri solfuri	Altri minerali
86	Digenite (-)	Calcopirite, Bornite, Pirite (tracce)	
87	Calcosina, Djurleite		Enatite (-)
88		Bornite	
89	Calcosina, Djurleite e/o Digenite		
90		Tetraedrite	Malachite (tracce)
91		Tetraedrite (-)	Malachite, Limonite * (-)
92		Tetraedrite	Malachite (tracce)

* con il termine Limonite si è inteso indicare ossidi di ferro non identificabili perché troppo scarsi o mal cristallizzati, messi in evidenza solo dal colore ocra e dallo spettro di fluorescenza continuo sui diffratogrammi.

BIBLIOGRAFIA

- BARTHOLOMÉ P. (1958) - *On the paragenesis of copper ores*. Studia Universitatis « Lovanium » Fac. Sciences, 4, Leopoldville.
- BERNARDINI G. P. (1960) - *Differential thermal analysis of some copper sulphides*. M. A. Thesis, Columbia University (non pubblicata).
- BERNARDINI G. P., CORSINI F., TANELLI G. (1973) - *Djurleite from Calabona, Sardinia*. Min. Mag., 39, 25-29.
- CABRI L. J. (1967) - *A new copper-iron sulfide*. Econ. Geol., 62, 910-925.
- CIAMPI A. (1922) - *I giacimenti ramiferi di Calabona*. Boll. Soc. Geol. Ital., 41, 352.
- DJURLE S. (1958) - *X-ray study of the system Cu-S*. Acta Chem. Scand., 12, 1415.
- MORIMOTO N. (1962) - *Djurleite, a new copper sulfide mineral*. Min. Jour. (Sapporo), 3, 338-344.
- MORIMOTO N., GYOBU A. (1971) - *The composition and stability of digenite*. Am. Min., 56, 1889-1909.
- MORIMOTO N., KOTO K. (1970) - *Phase relations of the Cu-S system: stability of anilite*. Am. Min., 55, 106-117.
- MORIMOTO N., KOTO K., SHIMAZAKI Y. (1969) - *Anilite, Cu_7S_4 , a new mineral*. Am. Min., 54, 1256-1268.
- ROSEBOOM E. H. jr. (1962) - *Djurleite, $Cu_{1.75}S$, a new mineral*. Am. Min., 47, 1181-1184.
- ROSEBOOM E. H. jr. (1966) - *An investigation of the system Cu-S and some natural copper sulfide, between 25° and 700° C*. Econ. Geol., 61, 641-672.
- ROSENBLUM S. (1958) - *Magnetic susceptibilities of minerals in the Frantz isodynamic magnetic separator*. Am. Min., 43, 170.
- SILLITOE R. H., CLARK A. H. (1969) - *Copper and copper-iron sulfides as the initial products of supergene oxidation, Copiapó Mining District, Northern Chile*. Am. Min., 54, 1684-1710.
- VENERANDI-PIRRI I. (1974) - *Paragenesi dei minerali di rame di Calabona, Alghero*. Rend. Soc. It. Miner. Petr., 30, 191-203.