

UN CONTRIBUTO AL «PROBLEMA DELLA STANNITE»: LA «STANNITE» DEI GIACIMENTI A Sn-Cu-Zn(Ag) DI DACHANG, GUANGXI, REPUBBLICA POPOLARE CINESE

FERNANDO CORSINI, GIUSEPPE TANELLI

Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, via La Pira 4, 50121 Firenze

RIASSUNTO. — Sono riportate le caratteristiche ottiche, spettrochimiche, diffrattometriche dei « minerali del gruppo della stannite » individuati nelle mineralizzazioni a Sn-Cu-Zn(Ag) di Dachang (RPC). I minerali analizzati sembrano costituiti dalla stretta associazione di stannite e isostannite, presenti in inclusi, spesso isorientati, nella sfalerite. Il più probabile campo di formazione o riformazione dell'associazione può essere caratterizzato dai seguenti parametri medi: $T \approx 250^\circ \text{C}$; $fS_2 \approx 10^{-14}$ atm.

ABSTRACT. — The optical, chemical, X-ray diffraction features of the « minerals of stannite group » from the Sn-Cu-Zn(Ag) deposits of Dachang (PRC), has been reported. The minerals seem to be represented by the assemblage of stannite and isostannite, strictly associated with Fe-rich sphalerite. The stability field of the assemblage can be characterized by the following average parameter: $T \approx 250^\circ \text{C}$; $fS_2 \approx 10^{-14}$ atm.

Introduzione

La stannite e le altre fasi del sistema Cu-Fe-Zn-Sn-S (mawsonite, stannoidite, isostannite, rhodostannite e kesterite), normalmente indicate come « minerali del gruppo della stannite », sono molto spesso presenti nei giacimenti a cassiterite e solfuri polimetallici. Giacimenti tipici sono quelli a cassiterite della Cornovaglia, quelli a Sn-Ag di Oruro in Bolivia, quelli a Sn-Pb-Zn-Ag di Snowflake nella Columbia Britannica (RAMDOHR, 1980) e quelli a Sn-W-Cu-Pb-Zn di Akenobe in Giappone (IMAI, 1983).

Stannite e minerali del suo gruppo sono

peraltro presenti in altre giaciture come, ad es., le mineralizzazioni a W-Mo-Bi-Sn di Brunswick, nel New Brunswick (PETRUK, 1973), alcuni giacimenti a Ni-Cu-Pt del Distretto di Sudbury, ancora in Canada (KISSIN & OWENS, 1979) e le pegmatiti a Be-Li di Mangualde, in Portogallo (OEN, 1970).

La larga diffusione dei minerali del gruppo della stannite, la loro presenza in un ampio spettro di tipologie giacimentologiche e le loro caratteristiche cristallografiche li rendono dei potenziali indicatori geoambientali, anche se numerose informazioni devono ancora essere acquisite, in particolare per quanto riguarda le relazioni fra le fasi naturali e sintetiche dello pseudobinario: $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (cfr. KISSIN & OWENS, 1979; RAMDOHR, 1980; WANG, 1982).

In questa nota, che fa parte di un programma di ricerca sui distretti minerali di Dayu e Dachang nella R.P.C. (TANELLI, 1981, 1982), sono riportati e discussi i risultati di uno studio ottico, spettrochimico e diffrattometrico sulla « stannite » presente nelle mineralizzazioni a Sn-Cu-Zn(Ag) di Dachang. Queste sono costituite da corpi minerali lentiformi e stockwork a cassiterite e solfuri polimetallici incassati in formazioni carbonatiche del Devoniano, in stretta associazione spaziale con manifestazioni granitiche del Creta (LI & ZHANG, 1980; ZHANG & LI, 1981).

TABELLA 1
*Composizione chimica e associazione mineralogica
 della « stannite » di Dachang (R.P.C.)*

Campione	% in peso							Rapporto in atomi					
	Cu	Fe ¹⁾	Zn ²⁾	Cd	Sn	S	Totale	Cu	Fe	Zn	Cd	Sn	S
DC 95/27	28,46	11,16	2,52	0,10	28,58	29,74	100,56	1,93	0,86	0,17	0,00	1,04	4,00
CP/1	26,91	9,82	4,56	0,29	29,08	28,71	99,37	1,87	0,78	0,31	0,01	1,08	3,95

DC 95/27: pirrotina monoclina, arsenopirite, sfalerite (FeS = 19,05 % moli; MnS = 2,68 % moli), galena; tracce di calcopirite, tetraedrite, marcasite, pirrotina esagonale; ganga quarzosa.

CP/1 : pirite, sfalerite (FeS = 15,21 % moli; MnS = 1,23 % moli), jamesonite; tracce di cassiterite, arsenopirite; ganga quarzosa con tracce di fluorite e calcite.

1) Valori estremi del contenuto in Fe: DC 95/27 = 10,98-11,35% in peso; CP/1 = 8,78-10,14% in peso.

2) Valori estremi del contenuto in Zn: DC 95/27 = 2,32-2,78 % in peso; CP/1 = 4,18-4,72 % in peso.

Descrizione dei campioni, metodi di indagine e risultati

I campioni di « stannite » studiati provengono dal livello +595 della miniera di Chang Po dove vengono coltivate mineralizzazioni stockwork a cassiterite e solfuri polimetallici, e dalle carote del sondaggio DC 95 che, sempre nella zona di Chang Po, ha attraversato, alla quota di circa +100 m s.l.m., delle mineralizzazioni lentiformi a solfuri massivi con tenori economici di Cu, Zn e Sn.

Nei campioni di Chang Po e del sondaggio DC 95 sono stati individuati in associazione con la « stannite » i seguenti minerali: a Chang Po, pirite, sfalerite, jamesonite e minori quantità di cassiterite, arsenopirite, calcopirite, in ganga prevalentemente quarzosa con tracce di calcite e fluorite; nel sondaggio DC 95, pirrotina monoclina con tracce di pirrotina esagonale, arsenopirite, sfalerite, tetraedrite e tracce di galena, calcopirite e marcasite in ganga prevalentemente quarzosa. In entrambi i tipi di mineralizzazioni la « stannite » è strettamente associata alla sfalerite, normalmente in inclusi isoorientati e in alcuni casi in plaghe che possono raggiungere le dimensioni dell'ordine delle centinaia di micrometri.

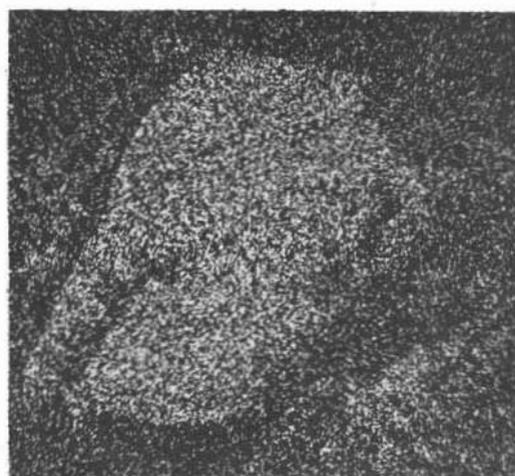
In sezione lucida la maggior parte dei granuli di « stannite » presenta un colore bruno-grigio con tonalità verdi, una debole biriflettenza e una distinta anisotropia con colori da bruno-verdastri a nocciola-giallastri. In alcuni granuli si osservano delle plaghe

che hanno una marcata tendenza all'isotropia e alla scomparsa delle tonalità verdi.

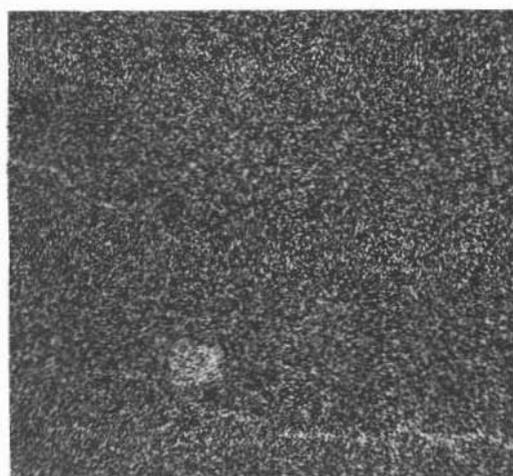
La « stannite » di due sezioni lucide preparate dai campioni CP/1 di Chang Po e DC 95/27 del sondaggio DC 95, è stata analizzata con un Cambridge Stereoscan 250, munito di spettrometro a dispersione di energia LINK con rivelatore Si/Li. Come standards sono stati usati i metalli puri e una pirite per lo zolfo, correggendo le intensità emergenti per numero atomico, assorbimento e fluorescenza.

Nella tabella n. 1 sono riportate le composizioni della « stannite », l'associazione mineralogica e il contenuto in ferro e manganese nella sfalerite dei campioni analizzati. Dalla tabella possiamo rilevare come le « stanniti » dei due campioni presentino una composizione media sensibilmente diversa, che rientra nei limiti forniti dalla letteratura (PETRUK, 1973; KISSIN & OWENS, 1979). Rileviamo inoltre come le analisi puntuali non abbiano mostrato alcuna palese variazione composizionale all'interno dello stesso campione (tab. 1), in particolare fra granuli di « stannite » aventi caratteristiche ottiche di anisotropia e tonalità di colore diverse. Nella figura 1 sono riportate l'immagine ottica e le immagini a raggi X per Cu, Fe, Zn e Sn per uno dei granuli analizzati dal campione DC 95/27.

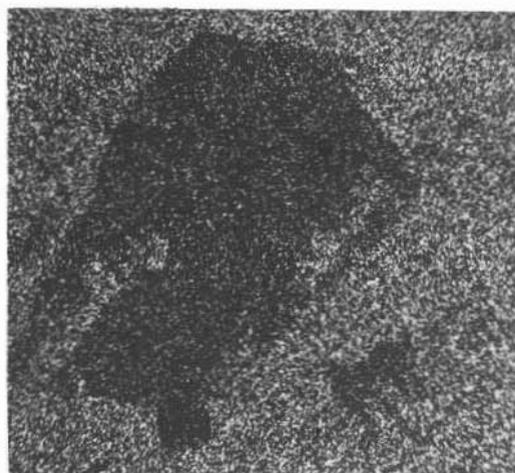
La « stannite » del campione DC 95/27 è stata studiata diffrattometricamente e il suo spettro di polvere, ottenuto mediante



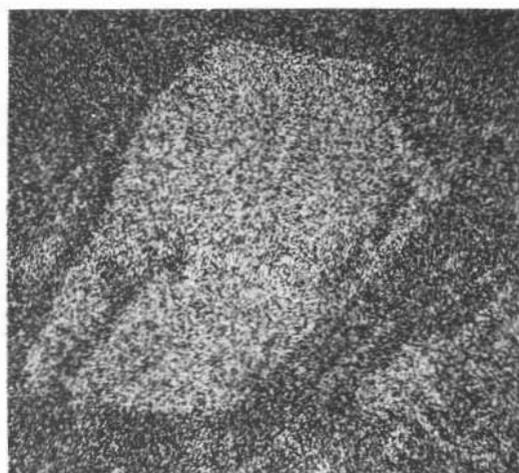
Cu



Fe



Zn



Sn



Fig. 1. — Campione DC 95/27. « Stannite » inclusa nella sfalerite: immagine in elettroni secondari (a lato) e immagini a raggi X per Cu, Fe, Zn, Sn.

diffratometro Philips PW 1130 con radiazione $\text{CuK}\alpha$, è riportato nella tabella n. 2.

Come già detto la « stannite » è presente nel campione DC 95/27 associata a sfalerite, caratterizzata da un contenuto in $\text{FeS} = 19,05\%$ moli (tab. 1), e a pirrotina monoclina con tracce di pirrotina esagonale. Posto che « stannite », sfalerite e pirrotina monoclina ed esagonale rappresentino un'associazione in equilibrio, come appare lecito ritenere in base alla tessitura del campione, nella

TABELLA 2

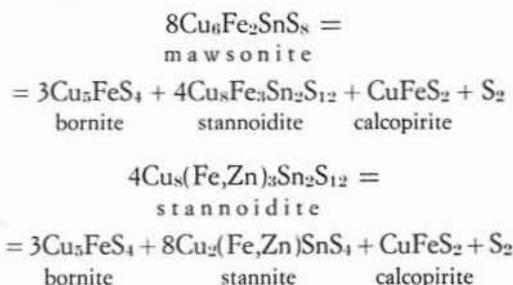
Confronto fra gli spettri di polvere della « stannite » di Dachang, quella di Oruro (KISSIN & OWENS, 1979) e la « fase cubica » di FRANZ (1971)

"stannite" (Dachang)			stannite (Oruro)			"fase cubica" (JCPDS 24-366, isostannite)		
d_{oss}	I/I_0	hkl	d_{oss}	I/I_0	hkl	d_{oss}	I/I_0	
5,36	5	-	-	-	002	5,42	10	
4,85	5	011	4,89	20	-	-	-	
3,84	5	-	-	-	022	3,82	10	
3,13	100	012	3,13	100	222	3,12	100	
-	-	013	3,01	10	-	-	-	
2,720	15	020	2,718	5	004	2,70	30	
2,683	15	004	2,681	20	-	-	-	
2,425	5	-	-	-	024	2,42	20	
2,373	5	121	2,336	20	-	-	-	
2,201	5	114	2,202	5	224	2,21	10	
-	-	015	2,001	10	-	-	-	
1,923	10	-	-	-	-	-	-	
1,913	70	024	1,914	70	044	1,917	80	
-	-	-	-	-	006	1,802	10	
-	-	-	-	-	244	-	-	
-	-	-	-	-	026	1,715	5	
1,640	30	132	1,642	50	226	1,663	50	
1,625	25	116 033	1,627	40	-	-	-	
1,565	5	224	1,563	10	444	1,562	10	
-	-	-	-	-	046	1,504	2,5	
-	-	-	-	-	246	1,447	5	
1,360	5	040	1,363	10	-	-	-	
1,350	5	-	-	-	008	1,355	20	
1,342	5	008	1,342	20	-	-	-	
-	-	127	1,303	5	028	1,312	5	
-	-	118	1,279	5	228 066	1,277	5	
1,247	5	332	1,250	10	-	-	-	
1,241	10	136 143	1,242	60	266	1,243	30	

figura 2 sono indicate le condizioni di f_{S_2} - T , relative all'associazione in oggetto, tenuto conto del contenuto in Fe nella sfalerite e delle relazioni di fase nel sistema Zn-Fe-S (cfr. CORSINI et al., 1980).

Per il campione CP/1 la presenza della sola pirite, fra i solfuri di ferro, in associa-

zione con la sfalerite non permette di individuare un punto teorico di invarianza come è stato fatto per il campione DC 95/27. Peraltro se si suppongono analoghe condizioni termiche di formazione è possibile indicare anche per la « stannite » CP/1 il più probabile valore di f_{S_2} come indicato nella figura 2. Nella stessa figura sono altresì riportate le curve relative alle seguenti reazioni:



come riportato da IMAI (1983). La prima curva è stata ottenuta sperimentalmente, mentre la seconda è fortemente speculativa e sostenuta soltanto da esperienze di riscaldamento sulla stannoidite. Possiamo osservare come le condizioni di f_{S_2} e T indicate per le « stanniti » di Dachang si trovino nel campo in cui dovrebbe essere stabile la stannoidite. Questo scostamento risente chiaramente delle approssimazioni con cui le curve di solforazione vengono costruite, pur potendo risentire di effettive cause mineralogiche e cristallografiche peculiari delle « stanniti » di Dachang.

Discussioni e conclusioni

Come accennato nell'introduzione esiste un'ampia problematica inerente i « minerali del gruppo della stannite ». Riferendosi in particolare alle fasi dello pseudobinario Cu_2FeSnS_4 - Cu_2ZnSnS_4 , e in accordo con KISSIN & OWENS (1979), i prodotti naturali del sistema sono rappresentati dalla stannite: $Cu_2(Fe,Zn)SnS_4$, dalla kesterite: $Cu_2(Zn,Fe)SnS_4$ e dall'isostannite, polimorfo cubico della stannite. Stannite e kesterite sono entrambe tetragonali, ma non isostrutturali essendo la stannite attribuita al gruppo spaziale $I\bar{4}2m$ e la kesterite a quello $I\bar{4}$ con una struttura pseudocubica con $a_0 \approx c_0/2$ (HALL et al., 1978). L'isostannite, ritrovata

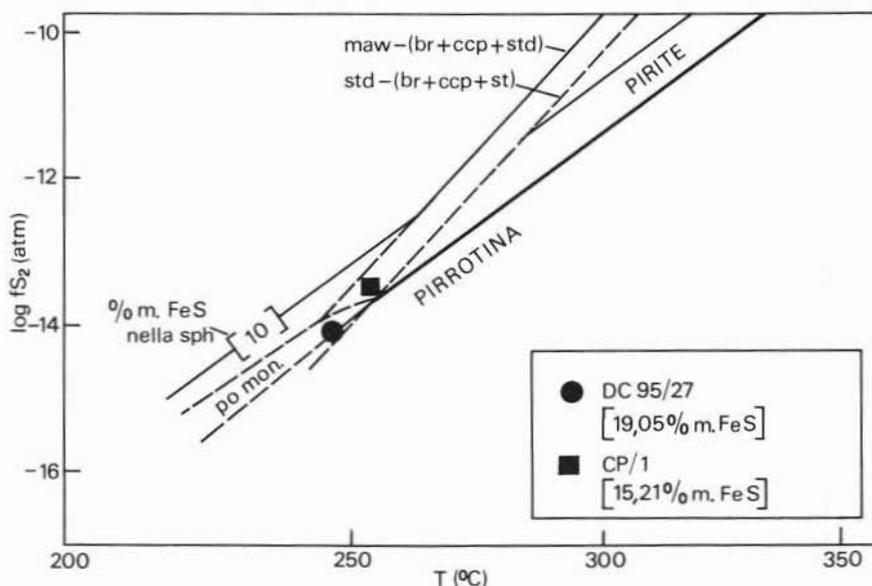


Fig. 2. — Diagramma $\log f_{S_2}$ - T (1 bar) (cfr. CORSINI et al., 1980), in cui è stato riportato il possibile campo di formazione della « stannite » di Dachang. Le curve *mawsonite* = *bornite* + *stannoidite* + *calcopirite* e *stannoidite* = *bornite* + *stannite* + *calcopirite* sono state riportate da IMAI (1983). - *sph* = sfalerite; *maw* = mawsonite; *std* = stannoidite; *st* = stannite; *br* = bornite; *ccp* = calcopirite.

in natura da CLARINGBULL & HEY (1956) è ritenuta da RAMDOHR (1980) il polimorfo di alta temperatura della stannite, e viene comunemente identificata con la « fase cubica » sintetizzata a 420° C da FRANZ (1971). Lo stesso Franz sintetizzò a 600° C una « fase tetragonale » indicata a composizione: $Cu_2(Fe,Sn)_2S_{3,9}$ e caratterizzata da proprietà ottiche e da spettro di diffrazione diversi dalla stannite e attribuita al gruppo spaziale $I\bar{4}2d$. SPRINGER (1972) ritiene che nel sistema Cu_2FeSnS_4 - Cu_2ZnSnS_4 si abbia al di sopra di 680° C un campo completo di miscibilità i cui termini, indicati come β - $Cu_2(Zn,Fe)SnS_4$, presentano uno spettro di polveri largamente confrontabile con quello della kesterite. Al di sotto dei 680° C, si determina un campo a due fasi e diviene stabile una fase indicata come α - $Cu_2(Fe,Zn)SnS_4$, il cui spettro di polvere non è riconducibile a quello della stannite e in accordo con PETRUK (1973) è riconducibile alla « fase tetragonale » di Franz. WANG (1982) sintetizzò a 600° C una fase di composizione: $Cu_2SnFeS_{3,95}$ e dallo stesso, sia pur dubitativamente, ritenuta corrispondente alla « fase tetragonale » di Franz. Nello spettro della

« fase tetragonale » pubblicato da Wang compaiono dei riflessi a bassi valori angolari tipici della « fase cubica » di Franz, ma interpretati da Wang come effetti superstrutturali della stessa « fase tetragonale ». Peraltro nello spettro di Wang compare un riflesso con un 2θ attorno a 41° che è incompatibile con il gruppo spaziale $I\bar{4}2d$ attribuito da Franz alla sua « fase tetragonale ». Infatti il calcolo delle distanze interplanari dei piani reticolari consentiti per questo gruppo spaziale, effettuato usando le costanti reticolari di Franz, esclude la presenza di riflessi nell'intervallo in 2θ ($CuK\alpha$) fra circa 38° e 45°. Lo spettro appare indicizzabile con il gruppo spaziale $I42m$ della stannite, così come, limitando le nostre considerazioni al sistema tetragonale, con tutti i gruppi spaziali per i quali sono compatibili riflessi con $h + k + l = 2n$ ($I4$, $I\bar{4}$, $I4/m$, $I422$, $I4mm$, $I4m2$, $I4/mmm$) dovuti al reticolo a corpo centrato. Del resto il confronto fra lo spettro del composto di Wang con quello della stannite naturale riportato da KISSIN & OWENS (1979) evidenzia come nel primo siano fra l'altro mancanti i riflessi 011, 013, 121, 015 e si abbia la presenza dello sdop-

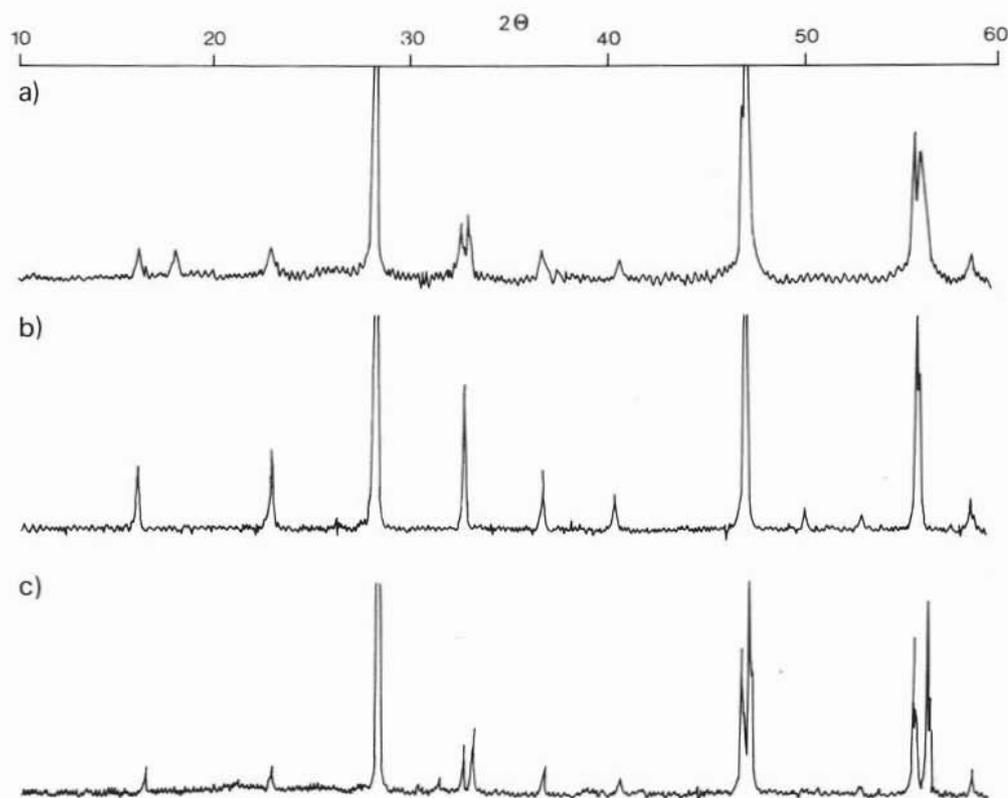


Fig. 3. — Spettri di diffrazione ($\text{CuK}\alpha$) della « stannite » di Dachang (a), della isostannite (b) e del composto $\text{Cu}_2\text{SnFeS}_{3,95}$ a 600°C di WANG (1982).

piamento del picco con valori in 2θ ($\text{CuK}\alpha$) attorno a $47^\circ,50$.

Premesso ciò sembra che il composto di Wang non sia identificabile nè con la stannite, nè con la « fase tetragonale » di Franz, e che il suo spettro possa essere associato o a un miscuglio di « fase tetragonale » e « fase cubica », o a una nuova fase dello pseudobinario $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Il confronto fra lo spettro della « stannite » di Dachang con quelli relativi alla stannite di Oruro (KISSIN & OWENS, 1979), alle fasi cubica e tetragonale di FRANZ (1971), e al prodotto $\text{Cu}_2\text{SnFeS}_{3,95}$ sintetizzato da WANG (1982), evidenzia una marcata somiglianza fra quest'ultimo spettro e quello di Dachang, che sembra discostarsene soltanto per la presenza di deboli riflessi con $d = 4,85$ e $d = 2,373$. Nella figura 3 sono confrontati gli spettri di diffrazione della « isostannite » e del composto $\text{Cu}_2\text{SnFeS}_{3,95}$, come riportati

da WANG (1982), con la « stannite » di Dachang.

Del resto, come è possibile rilevare dalla tabella n. 2, lo spettro di Dachang può essere imputato ad un miscuglio di stannite e isostannite. Questa ipotesi sembra avvalorata dal fatto, come detto in precedenza, che la « stannite » del campione DC 95/27 presenta, accanto a una marcata omogeneità chimica, una apprezzabile « disomogeneità ottica » con prevalenza di granuli, o plaghe di granuli, nettamente anisotropi accanto ad un minor numero che presentano una marcata tendenza all'isotropia.

L'analogia con lo spettro di Wang del resto, e le considerazioni svolte a tale riguardo evidenziano come nella « stannite » di Dachang possa essere presente il corrispettivo naturale di fasi già sintetizzate in laboratorio, e come lo « Zinkkiesproblem » aperto nel 1944 da RAMDOHR rappresenti un problema attuale.

Ringraziamenti. — Gli AA. ringraziano, per la lettura critica del manoscritto e per le utili discussioni, il Prof. C. CIPRIANI; ringraziano altresì il Dott. C. SABELLI per la collaborazione nell'elaborazione e interpretazione dei dati diffrattometrici. Un vivo ringraziamento alla Dott.ssa M. BECAGLI e al Dott. M. INNOCENTI del Laboratorio Chimico del

Nuovo Pignone, presso il quale sono state eseguite le analisi spettrochimiche.

Lavoro eseguito con i fondi del M.P.I. (60%), Università di Firenze, relativi al Progetto di Ricerca: G. TANELLI, *Relazioni fra mineralizzazioni e rocce granitiche nel Distretto a Sn di Dachang nella Repubblica Popolare Cinese.*

BIBLIOGRAFIA

- CLARINGBULL G.F., HEY M.H. (1956) - *Stannite and isostannite*. Miner. Abstract, 13, 31.
- CORSINI F., CORTECCI G., LEONE G., TANELLI G. (1980) - *Sulfur isotope study of the skarn-(Cu-Pb-Zn) sulfide deposits of Valle del Temperino, Campiglia Marittima, Tuscany, Italy*. Economic Geology 75, 1, 83-96.
- FRANZ E.D. (1971) - *Kubischer zinkies und tetragoner zinkies mit kupfer-kiesstruktur*. N. Jb. Miner. Monat., 5, 218-223.
- HALL S.R., SZYMANSKI J.T., STEWART J.M. (1978) - *Kesterite, $Cu_{1-x}(Zn,Fe)SnS_4$, e stannite, $Cu_{1-x}(Fe,Zn)SnS_4$, structurally similar but distinct minerals*. Canadian Mineralogist, 16, 151-137.
- IMAI H. (1983) - *Environment of ore deposition at the Akenobe Mine, Central Japan*. Mining Geology, 33 (3), 177-183.
- KISSIN S.A., OWENS D.R. (1979) - *New data on stannite and related tin sulfide minerals*. Canadian Mineralogist, 17, 125-135.
- LI X., ZHANG Z. (1980) - *Sulphosalt minerals in an ore field in Guangxi province - a restudy*. Geochimica, 172-185. (In cinese con riassunto in inglese).
- OEN S. (1970) - *Paragenetic relations of some Cu-Fe-Sn sulphides in the Mangualde pegmatite, North Portugal*. Mineral. Deposita, 5, 59-84.
- PETRUK W. (1973) - *Tin sulphides from the deposit of Brunswick tin mines limited*. Canadian Mineralogist, 12, 46-54.
- RAMDOHR P. (1944) - *Zum Zinnkiesproblem*. Abh. Preuss Akad. Wiss., 4, 1-30.
- RAMDOHR P. (1980) - *The ore minerals and their intergrowths*, 2^a ed., 2, Pergamon Press, Oxford.
- SPRINGER G. (1972) - *The pseudobinary system Cu_2FeSnS_4 - Cu_2ZnSnS_4 and its mineralogical significance*. Canadian Mineralogist, 11, 535-541.
- TANELLI G. (1981) - *Le risorse minerarie della Cina*. Energia e Materie Prime, 19, 13-25.
- TANELLI G. (1982) - *Geological setting, mineralogy and genesis of tungsten mineralization in Dayu District, Jiangxi (PRC): an outline*. Mineral. Deposita, 17, 279-294.
- WANG N. (1982) - *A contribution to the stannite problem*. Ore genesis; The State of the Art, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 726-734.
- ZANG Z., LI X. (1981) - *Studies on mineralization and composition of DC ore field, Guangxi, China*. Geochimica, 74-86. (In cinese con riassunto in inglese).