

백금-안티모니-비스머스계의 합성실험적 연구: 상관계 및 광물학적 의의

Synthetic Experiment on the Pt-Sb-Bi System: Phase Equilibria and Mineralogical Significance

김원사 (Won-Sa Kim)

충남대학교 지질학과

(Department of Geology, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea)

요약 : 백금과 안티모니 및 비스머스를 함유하는 광화마그마 내에서 백금광물의 정출 거동 및 생성 광물의 광물학적 특성을 밝히기 위해 백금-안티모니-비스머스 3성분계를 선택하여 1,000°C에서의 상평형 연구를 실시하였다. 고순도의 원소 시료를 출발물질로 하였고 석영관을 반응용기로 사용하였다. 반응물은 반사현미경, X-선회절분석, 전자현미분석, 미경도측정기 등을 통해 연구하였다. 1,000°C에서 안정한 광물은 백금, stumpflite (PtSb), geversite (PtSb₂)이며 이들과 함께 액상이 존재하고 있다. 원소광물인 백금은 안티모니를 7.5 at.% 만큼 고용하는데 비해 비스머스는 최대 0.9 at.%로 극히 미미하다. 순수한 성분의 stumpflite (PtSb)는 육방정계 (P6₃/mmc)이며 단위포상수는 a=4.1318(6), c=5.483(1) Å이며, VHN₅₀=417 (296~473)이다. Geversite는 등축정계 (Pa3)로서 순수할 경우 단위포상수는 a=6.4373(2) Å이다. 미경도 측정값은 VHN₅₀=663.5 (566~766)이다. 3성분계 내에서 stumpflite와 geversite 역시 고용체를 형성하는데, 그 단종의 성분은 각각 Pt_{18.8}Sb_{40.7}Bi_{10.5}, Pt_{33.7}Sb_{59.8}Bi_{6.5}이다. Stumpflite (m.p. 1,043°C)와 unnamed PtBi (m.p. 765°C)는 1,000°C에서는 완전고용체를 형성하지 않지만, 결정구조가 동일하여 관찰 온도인 600°C에서는 완전고용체를 형성하고 있음이 밝혀졌다. Geversite (m.p. 1,226°C)도 동일한 결정구조를 하고 있는 insizwaite (m.p. 660°C)와 완전고용체를 형성하는 것으로 확인이 되었다. 안티모니를 치환하는 비스머스의 양이 증가할수록 단위포상수가 증가한다.

ABSTRACT : Crystallization behavior of platinum minerals within Pt-Sb-Bi bearing ore magmas and mineralogical properties of the existing minerals were investigated at 1,000°C by synthetic experiment. High purity reagents were used as starting materials and silica tubings as containers. Reaction products were analysed by reflecting microscopy, X-ray diffraction, electron probe microanalysis, and micro-hardness test. Stable minerals at 1,000°C are platinum, stumpflite (PtSb) and geversite (PtSb₂). They are in equilibrium with liquid (ore magma). Platinum contains considerable amount of Sb of 7.5 at.%, whereas Bi only up to 0.9 at.%. Pure stumpflite is hexagonal with space group P6₃/mmc, and unit cell parameters are a=4.1318(6), c=5.483(1) Å. VHN₅₀=417 (296~473). Geversite has cubic structure with space group Pa3. Cell parameters are a=6.4373(2) Å and Vicker hardness values VHN₅₀=663.5 (566~766). Both stumpflite and geversite show solid solution and their end-members are Pt_{18.8}Sb_{40.7}Bi_{10.5}, and Pt_{33.7}Sb_{59.8}Bi_{6.5}, respectively. Although stumpflite (m.p. 1,043°C) and unnamed PtBi (m.p. 765°C) do not form a complete solid solution at 1,000°C, they are known, at 600°C, to form a continuous solid solution. Geversite (m.p. 1,226°C) also forms complete solid solution with insizwaite (m.p. 660°C). Unit cell dimensions of the minerals above increases with the amount of Bi substituting for Sb.

서 언

백금 (Pt)은 백금족원소 (platinum-group elements)에 속하는 원소의 하나로서 염기성 또는 초염기성암체내에 발달하는 황화광물 또는 크롬철석과 같은 산화광물로 이루어진 광체내에서 원소 광물뿐만 아니라 안티모니 (Sb), 테루리움 (Te), 비스머스 (Bi), 비소 (As) 등과 금속간 화합물 형태로서 산출되는 것이 일반적이다. 백금과 안티모니 및 테루리움의 상관계 및 이 삼성분계에 존재하는 광물에 대해서는 이미 연구 발표된 바가 있으며 (Kim, 1990, 1997). 이번 연구에서는 아직까지 연구된 바가 없는 백금-안티모니-비스머스계를 선택하여 염기성 마그마의 정출환경과 근사한 온도인 1,000°C에서의 상관계를 합성실험을 통해 정립하고, 이 온도에서 안정한 백금계 광물공생군을 밝히며, 안정하게 존재하는 광물에 대해 원소치환에 따른 고용한계 규명 및 이에 따른 결정학적 연구를 수행하고자 하였다.

현재까지 정립된 Pt-Sb-Bi계 광물은 stumpflite (PtSb) (Stumpfl, 1961; Johan and Picot, 1972), geversite (PtSb₂) (Stumpfl, 1961), insizwaite (PtBi₂) (Cabri and Harris, 1972) 등이며, 그 밖에도 광물로 명명되지 않은 PtBi (Rudashevsky et al., 1992), (Pt, Pd)(Bi, Sb) (Tarkian and Stumpfl, 1974), Pt₃(Sb, Sn, Bi)₄, (Pt, Pd)₃Sb₂ (Stumpfl, 1961), Pt₂(Sb, Bi)₃ (Shcheka et al., 1991), Pt(Sb, Bi) (Stumpfl, 1961), Pt(Bi, Pb)₂ (Bhatt, Y. C. and Schubert, 1980) 등이 보고된 바가 있으나 대부분 고용한계의 불확실성 때문에 미확인 상태에 있다.

실 험 방 법

합성실험에 사용된 시료는 고순도의 백금선 (99.99%), 안티모니 및 비스머스 (spec. pure)를 원료로 사용하였으며, 이들 원소는 정밀화학저울을 이용하여 전체 무게가 약 500~800mg이 되도록 조정하였다. 측정된 시료 혼합물은 고순도 석영관에 넣고 진공하에서 밀봉하였으며 전기로에 넣어

1,000°C에서 가열하였다. 충분하고 균질한 화학반응의 촉진을 위해 일부 시료의 반응물은 아게이트 몰탈을 이용하여 미세하게 분말화한 다음 펠렛을 만들어 재가열하였다. 반응이 완료된 시료는 얼음물에 넣어 급냉하였다.

반응시료의 일부는 반사현미경 관찰을 위한 연마편 제작에 사용하였으며, 또 그 일부는 결정구조를 통한 각 광물 및 화합물 파악을 위해 X-선회절분석에 사용하였다. X-선회절분석에 사용된 방사선은 CuK α 이었다. 광물에 대한 단위포상수와 격자지수를 산출하기 위해 최소자승법을 이용한 프로그램을 사용하였다. 합성물질의 화학성분을 결정하기 위하여 전자현미분석을 실시하였으며, 사용된 표준시료는 Pt, PtSb, PtSb₂, Sb, PtBi₂, Bi 등을 사용하였다. 미경도측정기를 사용하여 광물에 대한 미경도값을 측정하였다.

실 험 결 과 및 고 찰

백금-안티모니, 백금-비스머스, 비스머스-안티모니계의 상평형

백금-안티모니-비스머스 3성분계의 상평형관계를 정립하기 위해서는 3성분계의 기초가 되는 백금-안티모니, 백금-비스머스, 안티모니-비스머스 등의 2성분계의 상관계를 확인하는 것이 중요하다.

백금-안티모니계의 상관계에 대해서는 다수의 연구결과가 문헌에 발표된 바가 있으며 (Friedrich and Leroux, 1909; Nemilow and Woronow, 1936; Bhan et al., 1969; Kim, 1988, 1990) 저온에서 안정한 합성 물질로는 Pt, Pt₅Sb, Pt₃Sb, Pt₃Sb₂, PtSb, PtSb₂, Sb이다. 1,000°C에서 안정한 합성 물질은 PtSb와 PtSb₂이며 이들은 자연에서 각각 stumpflite와 geversite로 산출된다.

백금-비스머스계의 상평형다이어그램에 의하면 (Hansen and Anderko, 1958; Moffatt, 1979) Pt, PtBi, PtBi₂, Bi가 안정한 화합물로 존재하며, 이중 PtBi₂는 insizwaite로 산출되고 PtBi도 Bushveld Complex의 감람암내에서 발견된 바가 있다 (Rudashevsky et al., 1992). 이 연구의 설정

Table 1. Experimental data for the system Pt-Sb-Bi at 1,000°C.

Run no.	Bulk Compositions (at.%)			Phases identified	Compositions (probe analysis) (at.%)		
	Pt	Sb	Bi		Pt	Sb	Bi
5001	85.0	6.0	9.0	Pt L	b a		
5002	85.0	10.0	5.0	Pt L	93.4 a	6.0	0.6
5003	80.0	20.0	0.0	Pt L	99.9 57.0	0.1 0.0	0.0 43.0
5004	80.0	3.0	17.0	Pt L	96.7 a	2.4	0.9
5005	80.0	17.0	3.0	Pt L	92.5 a	7.2	0.3
5006	51.0	43.0	6.0	St L	48.2 a	44.2	7.6
5007	45.0	51.0	4.0	St Gv	48.7 33.9	46.6 63.8	4.7 2.3
5008	45.0	47.0	8.0	St Gv L	48.2 33.5 a	43.3 62.4	8.5 4.1
5009	35.0	55.0	10.0	St Gv L	48.2 34.0 a	43.3 62.4	8.5 3.6
5010	30.0	60.0	10.0	Gv L	33.2 3.6	66.1 8.0	0.7 88.4
5011	25.0	70.0	5.0	Gv L	33.1 a	66.9	0.0
5012	40.0	55.0	5.0	St Gv	48.8 33.7	45.3 63.5	5.9 2.8
5013	55.0	35.0	10.0	L	54.1	36.0	9.9
5014	50.0	30.0	20.0	L	50.7	29.6	19.7
5015	45.0	35.0	20.0	St L	48.8 a	40.7	10.5
5016	45.0	25.0	30.0	L	a		
5017	40.0	35.0	25.0	St Gv L	48.2 34.0 a	42.2 60.2	9.6 5.8
5018	30.0	45.0	25.0	Gv L	34.0	60.8	5.2

Table 1.

Run no.	Bulk Compositions (at.%)			Phases identified	Compositions(probe analysis) (at.%)		
	Pt	Sb	Bi		Pt	Sb	Bi
5019	30.0	35.0	35.0	Gv L	33.7 a	59.8	6.5
5020	20.0	45.0	35.0	Gv L	33.3 a	66.0	0.7
5021	15.0	55.0	30.0	Gv L	33.3 a	66.4	
5022	10.0	65.0	25.0	Gv L	33.2 a	66.6	0.2
5023	5.0	75.0	20.0	Gv L	33.2 a	66.6	0.2
5024	55.0	20.0	25.0	L	a		
5025	50.0	15.0	35.0	L	a		
5026	40.0	20.0	40.0	L	a		
5027	30.0	20.0	50.0	L	a		
5028	15.0	35.0	50.0	Gv L	33.3 a	66.3	0.4
5029	45.0	10.0	45.0	L	a		
5030	30.0	10.0	60.0	L	a		
5031	15.0	20.0	65.0	Gv L	b a		
5032	10.0	30.0	60.0	Gv L	33.3 a	66.6	0.1
5034	5.0	55.0	40.0	Gv L	b a		

a : No precise analyses analyses possible due to exsolution during quenching.

b : Phases identified by optical and X-ray diffraction methods.

온도인 1,000°C에서는 백금을 제외하면 모두 액상만이 안정할 뿐이다.

안티모니와 비스머스계는 안티모니와 비스머스간의 치환에 의한 완전고용체가 형성이 되고 또 용융점이 안티모니가 630.5°C, 비스머스가 271°C로 낮으므로 1,000°C에서는 역시 액상만이 안정하게 존재한다 (Hansen and Anderko, 1958 ; Moffatt, 1979).

백금-안티모니-비스머스 3성분계 상평형

합성실험에 사용되었던 시료에 대한 전체 화학조

성과 반응물에서 관찰된 화합물의 종류 및 화학성분은 Table 1에 정리하였으며, 이를 토대로 작성한 이 3성분계의 상평형 다이어그램은 Fig. 1과 같다. 1,000°C에서 상다이어그램의 특징은 백금-안티모니계의 26~44 at.% 영역에서 시작되어 백금-비스머스계의 27~100 at.% Bi에 걸치는 넓은 액상영역이 존재하며, 이와 함께 안정한 고체 물질은 백금, stumpflite (PtSb), geversite (PtSb₂)이다. 이 상다이어그램에는 3개의 상 (phase)이 공존하는 영역이 1개 있는데, stumpflite + geversite + liquid이다. 액상은 급냉시 액상 물질이 균질하게 고화되지 않고 준안정한 여러 개의 상으로 분리

가 일어나 정확한 화학성분은 측정할 수 없었다. 그러나 열역학적인 개념과 아울러 액체만이 안정하게 존재하는 시료 5013, 5014, 5016, 5026, 5027 등과, 고체와 액체 등 2개의 상이 안정한 시료인 5003, 5004, 5005, 5006, 5011, 5015, 5018, 5019, 5020, 5023, 5028, 5032 등의 결과를 종합하면 Fig. 1에 표시한 경계선이 타당함을 알 수 있다. 2개의 상이 공존하는 경우중 고체와 액상이 공존하는 것은 백금(Pt) + liquid, stumplite + liquid, geversite + liquid이며, 고체 광물 2개가 안정한 경우는 stumplite + geversite이다. 원소 광물 백금은 안티모니를 7.5 at.% 만큼 상당량 고용체로 함유하는데 반해 비스머스는 최대 0.9 at.% 만큼 함유하는 등 안티모니와는 큰 차이를 나타낸다. Stumplite와 geversite는 안티모니와 비스머스간의 치환에 의해 고용체를 이룬다.

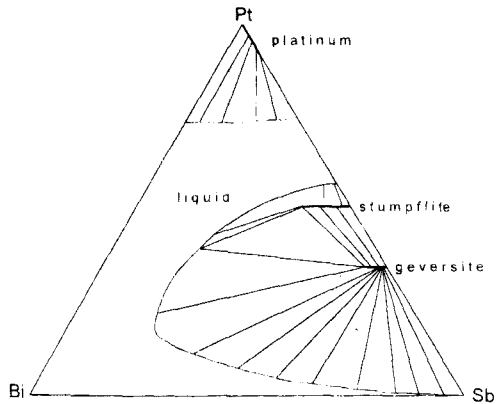


Fig. 1. Phase relations in the system Pt-Sb-Bi at 1,000°C.

Stumplite와 Geversite의 광물학적 특징

Stumplite (PtSb)는 현미경하에서 옅은 황색을 띠며 다색성은 약하지만 이방성은 강하다. 결정구조는 육방정계의 공간군 $P6_3/mmc$ (Thomassen, 1929)의 격자지수로 잘 설명이 되며, 이로부터 계산한 단위포 상수는 $a=4.1318(6)$, $c=5.483(1)$ Å이며, 이 값은 Thomassen (1929)이 제시한 단위

포상수($a=4.130(4)$, $c=5.472(5)$ Å)와 잘 일치한다 (Table 2). 그러나 천연 stumplite의 $a=4.175$, $c=5.504$ Å와는 다소 차이가 있는데 이것은 이 천연 stumplite는 이상적 화학조성이 아닌 Pt (57.0 wt.%), Sb (26.1 wt.%), Bi (16.3 wt.%) 이기 때문일 것으로 해석된다 (Table 2). 미경도 측정치는 $VHN_{50}=417$ (296~473)으로서, 천연 stumplite의 $VHN_{50}=385$ 와 잘 일치한다.

Sb는 Bi에 의해 치환되는데 그 부분고용체의 단종 (end-member)의 성분은 $Pt_{48.8}Sb_{40.7}Bi_{10.5}$ 이다. 한 가지 특이한 것은 stumplite의 화학성분이 800°C까지는 일정성분비(Pt:Sb=1:1)이지만 1,000°C에서는 약 1.2 at.% 만큼 Pt 함량이 감소하는 사실이다. 이러한 사실은 백금-안티모니계의 연구 결과와도 일치한다. 이러한 사실은 비스머스가 안티모니를 치환하더라도 Pt의 함량 축소는 그대로 유지가 된다는 것을 의미한다.

Geversite ($PtSb_2$)는 현미경하에서 역시 밝은 노란색을 띠지만, 다색성 및 이방성이 없다. 등축정계의 공간군 $Pa3$ 에 속하는 결정구조를 하고 있으며, 단위포상수는 $a=6.4373(2)$ Å이다 (Table 3). 이 값은 천연 geversite의 $a=6.440$ Å (Tarkian and Stumpl, 1975)과 잘 일치한다. 미경도 측정값은 합성 geversite가 $VHN_{50}=663.5$ (566-766)으로서, Tarkian and Stumpl (1975)의 $VHN_{50}=726\sim766$ 과는 잘 일치하고 있으나 Johan and Picot (1972)의 $VHN_{50}=435$ 과는 큰 차이를 나타낸다.

Geversite는 안티모니가 비스머스의 치환에 의해 고용체를 이루며, 단종의 성분은 $Pt_{33.7}Sb_{59.8}Bi_{6.5}$ 이다.

Stumplite - unnamed PtBi 고용체

합성 stumplite와 아직 광물로 명명되지 않은 상태로 있는 PtBi (Rudashevsky *et al.*, 1992) 사이의 완전고용체 형성 유무도 큰 중요성을 지닌다. 비록 이 연구의 설정 온도인 1,000°C에는 PtBi가 존재하지는 않지만 두 광물의 결정구조가 동일하고 ($P6_3/mmc$) 또 자연에서 두 광물의 중간성분

Table 2. X-Ray powder diffraction data for stumpflite.

h k l	1			2		
	$d_c(\text{\AA})$	$d_o(\text{\AA})$	I/I_o	$d_o(\text{\AA})$	I/I_o	
1 0 0	3.578	3.576	60	3.62	60	
1 0 1	2.996	2.995	36	3.03	100	
1 0 2	2.176	2.174	100	2.192	100	
1 1 0	2.065	2.065	66	2.088	80	
2 0 0	1.789	1.789	11			
2 0 1	1.700	1.700	12	1.720	40	
1 0 3	1.627	1.627	7	1.653	30	
2 0 2	1.498	1.497	23	1.512	50	
004, 113	1.370	1.370	10			
2 1 0	1.352	1.352	9			
2 1 1	1.313	1.313	10	1.328	20	
2 0 3	1.2801					
1 0 4	1.2785	1.2787	5	1.289	30	
2 1 2	1.2129	1.2130	21	1.224	40	
3 0 0	1.1927	1.1929	10	1.205	20	
1 1 4	1.1422	1.1419	22	1.149	50	
2 1 3	1.0881	1.0872	7			
2 2 0	1.0329	1.0329	5			

1. Stumpflite (PtSb) synthesized in this study at 1,000°C. $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda=1.54059\text{\AA}$) used. $a=4.1318(6)$. $c=5.483(1)\text{\AA}$.
2. Stumpflite ($\text{Pt}_{0.498}\text{Sb}_{0.767}\text{Bi}_{0.134}$) from Driekop mine, South Africa (Johan and Picot, 1972).

을 지나는 광물이 발견되고 있기 때문에 이들의 고용체 형성 여부가 매우 흥미로워 별도로 실험하였다. Stumpflite의 용융점은 1,043°C이고 PtBi는 765°C이므로 이를 위해 600°C 조건에서 관찰하였으며 반응물에서 균질한 하나의 광물만이 존재하는 것으로 보아 완전고용체를 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 비스머스의 함량이 많아짐에 따라 X-선 회절선이 2θ 가 작아지는 방향으로 이동하는 사실

Table 3. X-ray powder diffraction data for geversite.

h k l	1			2		
	$d_c(\text{\AA})$	$d_o(\text{\AA})$	I/I_o	$d_o(\text{\AA})$	I/I_o	
1 1 1	3.716	3.714	18			
2 0 0	3.218	3.215	61	3.26	30	
2 1 0	2.878	2.876	66	2.92	40	
2 1 1	2.628	2.626	46	2.65	40	
2 2 0	2.275	2.275	32	2.29	40	
3 1 1	1.940	1.941	100	1.94	100	
2 2 2	1.858	1.858	10	1.86	30	
3 2 0	1.785	1.784	21	1.78	40	
3 2 1	1.720	1.720	29	1.72	60	
3 3 1	1.476	1.477	8	1.48	30	
4 2 0	1.439	1.439	20	1.44	40	
4 2 1	1.404	1.404	14	1.40	40	
3 3 2	1.372	1.372	6	1.37	40	
4 2 2	1.314	1.314	14	1.31	60	
511, 333	1.2388	1.2391	31	1.24	120	
4 3 2	1.1953	1.1956	12	1.19	70	
5 2 1	1.1753	1.1753	10	1.17	60	
4 4 0	1.1379	1.0379	16	1.14	100	
5 3 1	1.0881	1.0879	5	1.09	30	
4 4 2	1.0728	1.0728	8			
611, 532	1.0442	1.044	7			
6 2 0	1.0178	1.0179	7			
5 3 3	0.9816	0.9816	8			

1. Geversite synthesized in this study at 1,000°C. $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda=1.54059\text{\AA}$) used. $a=6.4373(2)\text{\AA}$.
2. PDF 14-141.

로부터 단위포의 크기가 커지는 것이 확인된다 (Fig. 2). 이것은 실제로 순수한 PtSb는 $a=4.1318(6)$,

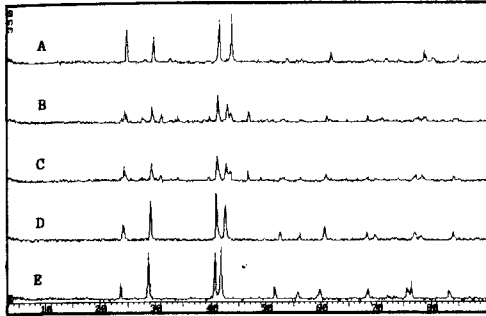


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for stumpflite (A)-unnamed PtBi (F) solid solutions. X-ray reflection lines shift systematically towards low 2θ position with increasing amount of Bi in substitution for Sb (A→F).

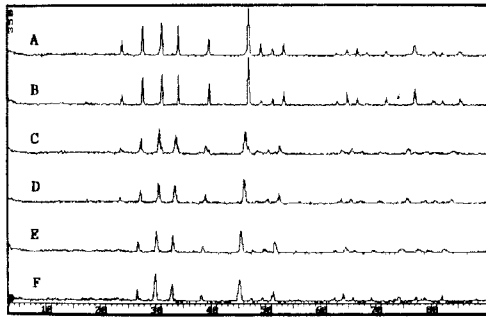


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for geversite (A)-insizwaite (E) solid solutions. X-ray reflection lines shift systematically towards low 2θ position with increasing amount of Bi in substitution for Sb (A→E).

$c=5.483(1)\text{\AA}$ 이며, PtBi는 $a=4.324(1)$, $c=5.501(2)\text{\AA}$ (Shunk, 1969)인 것과 잘 일치한다.

Geversite - insizwaite 고용체

Geversite와 insizwaite는 저온에서 모두 황철석의 구조인 Pa3의 구조를 하고 있는 광물로서 이 역시 완전고용체를 형성할 가능성이 높다. 다만 insizwaite (α -PtBi₂)가 420°C와 640°C에서 상전

이를 일으켜 각각 삼방정계 (β -PtBi₂)와 구조 미상의 화합물 (γ -PtBi₂)로 변하는 문제점이 있다. 따라서 두 광물의 고용체 형성 여부는 420°C 이하의 온도에서만 측정이 가능하다.

그러나 이 온도에서의 화학반응 속도가 매우 느리므로 순수한 PtBi₂ 성분인 것을 제외하고 600°C에서 관찰하였다. 반응물에서 균질한 하나의 고체 물질만 관찰되고 또 X-선회절분석 결과도 연속적이어서 (Fig. 3) 이 역시 완전고용체를 형성하는 것으로 해석할 수 있다. 단위포상수는 순수한 geversite (PtSb₂)인 경우 $a=6.4373(2)\text{\AA}$ 이며, 순수한 insizwaite (PtBi₂)인 경우 $a=6.691(2)\text{\AA}$ (Cabri and Harris, 1972)로 비스머스의 함량이 증가할수록 단위포상수도 증가한다.

광물·광상학적 의의

염기성 내지 초염기성 마그마 내에는 규산염 성분이 많은 마그마에 비해 백금족 원소의 함량이 풍부하며, 황화물이 존재하는 마그마 내에서는 백금족 원소가 친화력이 큰 황화광물 내에 고용체 형태로 우선 포함하게 된다. 그리고 황화물을 함유하고 있는 마그마 내에 있는 백금족 원소의 절대량은 어느 정도의 맨틀기원인 페리도타이트가 마그마에 부분 용융되었는지, 그리고 규산염광물과 황화물이 분별정출작용에 의해 어느 정도 분리가 되었는지에 따라 결정된다 (Naldrett and Duke, 1980). 또한 Noril'sk 광상에 대한 연구 결과에 의하면 (Genkin *et al.*, 1980) 광화마그마 내에 황, 안티모니, 테루리움, 비스머스, 비소 등의 원소가 존재할 경우 이들 원소는 백금족 원소와의 결합을 통해 백금족 광물을 정출하게 하는 역할을 한다고 보고되었다. 백금-안티모니-비스머스계는 원소 백금이 포함되어 있는 광화마그마 내에 안티모니와 비스머스가 포함되어 있는 경우로 단순화 할 수 있으며, 온도가 하강함에 따라 마그마로부터 원소광물인 백금과 stumpflite, geversite가 직접 정출한다는 사실을 실험결과로부터 알 수 있다. 특히, 원소광물 백금이 정출되는 마그마에는 stumpflite와 geversite를 정출시키는 마그마에 비해 비스머스와 안티모니의

함량이 적다. 또한 동일 성분의 마그마로부터 광물 백금과 stumpflite가 동시 정출될 수는 있어도 geversite는 정출될 수가 없다. 그러나 stumpflite와 geversite는 동일 마그마로부터 정출되어 안정하게 공생할 수가 있다. 만약 백금, stumpflite, geversite가 공생하고 있다면 이것은 비스머스와 안티모니의 함량이 균질하지 않은 마그마로부터 독립적으로 정출된 것임을 알 수 있으며, 불혼화 광화마그마 (immiscible ore magma)가 그 예가 될 수 있다. Johan and Picot (1972)은 남아프리카 공화국 Bushveld Complex에 있는 Driekop mine에서 $Pt_{0.498}Sb_{0.367}Bi_{0.134}$ 의 성분을 지나는 stumpflite를 보고하였는데, 이 고용체에서의 비스머스 치환정도가 $1,000^{\circ}C$ 에서 밝혀진 치환한계인 $Pt_{48.8}Sb_{40.7}Bi_{10.5}$ 단종보다 비스머스의 치환정도가 더 많다. 이러한 사실은 이 광상에서 발견된 stumpflite의 생성온도가 적어도 $1,000^{\circ}C$ 미만이라는 사실을 암시한다. Tarkian and Stumpfl (1974)이 보고한 (Pt, Pd)(Bi, Sb)와 Rudashevsky (1992)의 Pt(Bi, Sb)는 unnamed PtBi-stumpflite 완전 고용체의 한 member로서 Bi>Sb이므로 unnamed PtBi (Bi-analogue of stumpflite)가 되며 앞으로 이 광물에 대한 X-선회절분석을 실시하여 정식 광물명을 부여할 필요가 있다. 한편 Stumpfl (1961)이 보고한 Pt(Sb, Bi) 역시 stumpflite-unnamed PtBi 고용체의 하나로서 Sb>Bi이므로 슝비스머스 stumpflite (bismuthian stumpflite)라 할 수 있다.

Stumpfl (1961)이 발견한 $Pt_3(Sb, Sn, Bi)_4$ 와 $(Pt, Pd)_3Sb_2$ 는 $1,000^{\circ}C$ 에서 존재하지 않음이 밝혀졌다. 따라서, 이 광물의 생성 온도는 $1,000^{\circ}C$ 보다 낮았음을 암시하고 있다. Bhatt and Schubert (1980)이 보고한 $Pt(Bi, Pb)_2$ 는 납을 함유한 insizwaite라고 할 수 있다.

사 사

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 자유공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 연구비 지

원에 감사한다. 실험과정과 자료 정리에 도움을 준 충남대학교 지질학과 광물학 연구실의 신현숙, 이대준 대학원생에게도 감사를 표한다. 이 논문을 읽어주시고 조언을 해 주신 한국자원연구소 장영남 박사님께도 감사드린다.

참 고 문 헌

- Bhan, S., Godecke, T. and Schubert, K. (1969) Konstitution einiger Mischungen des Platins mit B-Elementen (B=Sn, Sb, Te). *J Less-Common Metals*, 19, 121-140.
- Bhatt, Y. C. and Schubert, K. (1980) Kristallstruktur von $PtPb_{0.7}Bi_{1.3}$. *J Less-Common Metals*, 70, 39-45.
- Cabri, L. J. and Harris, D. C. (1972) The new mineral insizwaite ($PtBi_2$) and new data on niggliite ($PtSn$). *Mineral. Mag.*, 38, 794-800.
- Cabri, L. J., Stewart, J. M., Laflamme, J. H. G., and Szymanski, J. M. (1977) Platinum-group minerals from Onverwacht. III. Genkinite, $(Pt, Pd)_4Sb_3$, a new mineral. *Can. Mineral.*, 17, 389-394.
- Genkin, A. D., Zhuravlev, N. N. and Smirnova (1980) Moncheite and kotulskite - new minerals - and the composition of michenerite. *Zap. Vses. Miner. Obshchest.* 92, 33-50.
- Hansen, M. and Anderko, K. (1958) Constitution of Binary Alloys. Metallurgical Engineering Series, McGraw-Hill Book Co., New York, p. 1305.
- Johan, Z. and Picot, P. (1972) La stumpflite, $Pt(Sb, Bi)$, un nouveau mineral. *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 95, 610-613.
- Kim, W. S. (1988) New data on the synthetic $Pt_{31}Sb_7$ and Pt_3Sb phases. *J. Miner. Soc.*

- Korea. 1. 1. 15-19.
- Kim, W. S. (1990) Phase relations in the system Pt-Sb-Te. *Can. Miner.*, 28, 675-685.
- Kim, W. S. (1997) Solid state phase equilibria in the Pt-Sb-Te system. *J. Alloys and Compounds*, 252, 166-171.
- Moffatt, W. G. (1979) *The Handbook of Binary Phase Diagrams*. General Electric Company, New York.
- Naldrett, A. J. and Duke, J. M. (1980) Platinum metals in magmatic sulfide ores. *Science*, 208, 1417-1428.
- Nemilow, W. A. and Woronow, N. M. (1936) Uber Platins mit Antimon. *Z. Anorg. Chem.*, 226, 177-184.
- Rucklidge, J. C. and Gasparri, E. L. (1969) Electron microprobe analytical data reduction EMPADR VII. Dept. Geol. Univ. Toronto.
- Rudashevsky, N. S., Ardontsev, S. N. and Dneprovskaya, M. B. (1992) Evolution of PGE mineralization in hortonolitic dunites of the Mooihoek and Onverwacht pipes, Bushveld Complex. *Miner. Petrology*, 47, 37-54.
- Shcheka, S. A., Vrzhosek, A. A., Sapiu, V. I. and Kiryukhina, N. I. (1991) Transformation of platinum-group minerals from Primorye placers. *Mineral. Zhurnal*, 13, 1, 31-40.
- Shunk, F. A. (1969) *Constitution of Binary Alloys*. Materials Science and Engineering Series, McGraw-Hill Book Co., New York, p. 720.
- Stumpfl, E. F. (1961) Some new platinoid-rich minerals, identified with the electron microanalyser. *Mineral. Mag.*, 32, 833-847.
- Tarkian, M. and Stumpfl, E. F. (1974) (Pt, Pd)(Bi, Sb), a new mineral. *N. Jb. Mineral. Mh.*, 11, 514-517.
- Tarkian, M. and Stumpfl, E. F. (1975) Platinum mineralogy of the Driekop mine, South Africa. *Mineralium Deposita*, 10, 71-85.
- Wallbaum, H. J. (1943) Die Kristallstrukturen von Bi_2Pt und Sn_2Pt . *Zeits. Metallkunde*, 35, 200-201.