

## 慶北 奉化郡 將軍鑛山産 新種鑛物 將軍石에 對한 鑛物學的 研究

金 洙 鎭\*

Soo Jin Kim

## Abstract

Janggunit, a New Mineral from the Janggum Mine, Bonghwa, Korea

Wet chemical analysis (for  $MnO_2$ ,  $MnO$ , and  $H_2O(+)$ ) and electron microprobe analysis (for  $Fe_2O_3$  and  $PbO$ ) give  $MnO_2$  74.91,  $MnO$  11.33,  $Fe_2O_3$  (total Fe) 4.19,  $PbO$  0.03,  $H_2O(+)$  9.46, sum 99.92%. Available oxygen determined by oxalate titration method is allotted to  $MnO_2$  from total Mn, and the remaining Mn is calculated as  $MnO$ . Traces of Ba, Ca, Mg, K, Cu, Zn, and Al were found. Li and Na were not found. The existence of (OH) is verified from the infrared absorption spectra. The analysis corresponds to the formula  $Mn^{4+}_{4.85}(Mn^{2+}_{0.90}Fe^{3+}_{0.30})_{1.20}O_{8.09}(OH)_{5.91}$ , on the basis of  $O=14$ , or ideally  $Mn^{4+}_{5-x}(Mn^{2+}, Fe^{3+})_{1+x}O_8(OH)_6$  ( $x \approx 0.2$ ).

X-ray single crystal study could not be made because of the distortion of single crystals. But the x-ray powder pattern is satisfactorily indexed by an orthorhombic cell with  $a$  9.324,  $b$  14.05,  $c$  7.956Å,  $Z=4$ . The indexed powder diffraction lines are 9.34(s) (100), 7.09(s) (020), 4.62(m) (200, 121), 4.17(m) (130), 3.547(s) (112), 3.212(vw) (041), 3.101(s) (300), 2.597(w) (013), 2.469(m) (331), 2.214(vw) (420), 2.098(vw) (260), 2.014(vw) (402), 1.863(w) (500), 1.664(w) (314), 1.554(vw) (600), 1.525(m) (601), 1.405(m) (0.10.0).

DTA curve shows the endothermic peaks at 250-370°C and 955°C. The former is due to the dehydration and oxidation forming  $(Mn, Fe)_2O_3$  (cubic,  $a$  9.417Å), and the latter is interpreted as the formation of a hausmannite-type oxide (tetragonal,  $a$  5.76,  $c$  9.51Å) from  $(Mn, Fe)_2O_3$ . Infrared absorption spectral curve shows Mn-O stretching vibrations at  $515cm^{-1}$  and  $545cm^{-1}$ , O-H bending vibration at  $1025cm^{-1}$  and O-H stretching vibration at  $3225cm^{-1}$ .

Opaque. Reflectance 13-15%. Bireflectance distinct in air and strong in oil. Reflection pleochroism changes from whitish to light grey. Between crossed nicols, color changes from yellowish brown with bluish tint to grey in air and yellowish brown to grey through bluish brown in oil. No internal reflections. Etching reactions:  $HCl$  (conc.) and  $H_2SO_4 + H_2O_2$  - grey tarnish;  $SnCl_2$  (sat.) - dark color;  $HNO_3$  (conc.) - grey color;  $H_2O_2$  - tarnish with effervescence.

It is black in color. Luster dull. Cleavage one direction perfect. Streak brownish black to dark brown. H. (Mohs) 2-3, very fragile. Specific gravity 3.59(obs.), 3.57(calc.).

It occurs as radiating groups of flakes, flower-like aggregates, colloform bands, dendritic or arborescent masses composed of fine grains in the cementation zone of the supergene manganese oxide deposits of the Janggum mine, Bonghwa-gun, southeastern Korea. Associated minerals are calcite, nsutite, todorokite, and some undetermined manganese dioxide minerals.

The name is for the mine, the first locality. The mineral and name were approved before publication by the Commission on New Minerals and Mineral Names, I.M.A.

\* 서울大 自然科學大學 地質學科

1. 序 言

筆者가 慶北 奉化郡 所在 將軍鑛山의 礬矽鑛床과 鑛物에 對한 研究를 하는 동안 表成酸化礬矽鑛石中에서 獨特한 光學的 性質을 가진 顯微鏡의인 微細한 鑛物을 發見하여 光學的 性質을 지금까지 알려진 40餘種의 酸化礬矽鑛物 및 다른 鑛物과 比較하여 본 結果 이들과 完全히 一致하지를 않아 X線 廻折分析을 하였던니 亦是 獨特한 結晶構造를 가지고 있을 뿐만 아니라 X-ray data file 에서도 찾아 볼 수 없어서 이 鑛物의 正體를 밝히기 위하여 이 鑛物에 對한 體系的인 研究를 하게 되었다.

筆者는 酸化礬矽鑛石의 生成機構에 關한 研究(Kim, 1974)에서 "Mineral X"라고 未知의 鑛物로 發表했었다. 그 후 電子顯微分析, 濕式分析, 分光分析, X線分析, 加熱實驗, 赤外線吸收分光分析, 顯微鏡의 研究 등 모든 最新研究方法를 使用하여 研究한 結果, 이 鑛物이 新種鑛物임을 確信하게 되었다. 그래서 1975年 2月 第 29次 大韓地質學會學術總會時에 "將軍石(Janggunitite)"으로 發表한바있다. 本 論文은 筆者가 將軍石에 對하여 國際鑛物學會聯合의 公認을 얻기 위하여 提出하였던 將軍石에 對한 鑛物學의 研究論文을 國譯한 것이다.

將軍石(Janggunitite)의 名稱은 本 鑛物의 初產地인 慶北 奉化郡 所在 將軍鑛山의 名稱을 따서 筆者가 부친 이름이다.

將軍石은 國際鑛物學會聯合(I. M. A.)의 "新種鑛物 및 鑛物名委員會(Commission on New Minerals and Mineral Names)"의 公認을 1975年 6月 17日字로 받았음을 付言한다.

2. 產 出 狀 態

將軍石이 發見된 將軍鑛山 地域의 地質은 古生代에 屬하리라 생각되는 結晶質石灰岩, 白雲岩, 薔薇岩(Kim, 1975), 片岩類, 珪岩으로 構成되어 있다(Fig. 1). 本地域의 一般地質은 李大聲(1967), 黃仁典(1968) 및 筆者(Kim, 1970, 1974)에 依하여 調査되었다.

將軍石은 將軍石灰岩層內에 있는 薔薇岩과 舍芒간白雲岩과 같은 炭酸礬矽岩이 酸化作用을 받아 生成된 表成酸化礬矽 鑛床(南鑛床)에 있어서 多孔質部分인 團塊狀 鑛石帶 下位의 cementation zone에서 發見된다. 將軍石은 表成鑛物의 共生系列에 있어서 後期에 屬하는 鑛物이다. 이 鑛物은 方解石을 含有하고 있는 塊狀 토도로카이트(todorokite) 鑛石中에 主로 含有되어 있다. 이 鑛物의 產出頻度는 cementation zone에서 約 5% 程度이다.

將軍石은 엔소타이트(nsutite), 토도로카이트 또는 將軍石으로 된 鑛石의 空洞에서 樹枝狀 또는 放射狀을 이루고 있는 葉片狀의 細粒 集合體(Fig. 2~5)로서 產出하는데 또는 거의 等方性인 膠質狀帶를 이루면서 產出한다. 粒子들은 劈開(1方向)에 平行하게 伸長되어

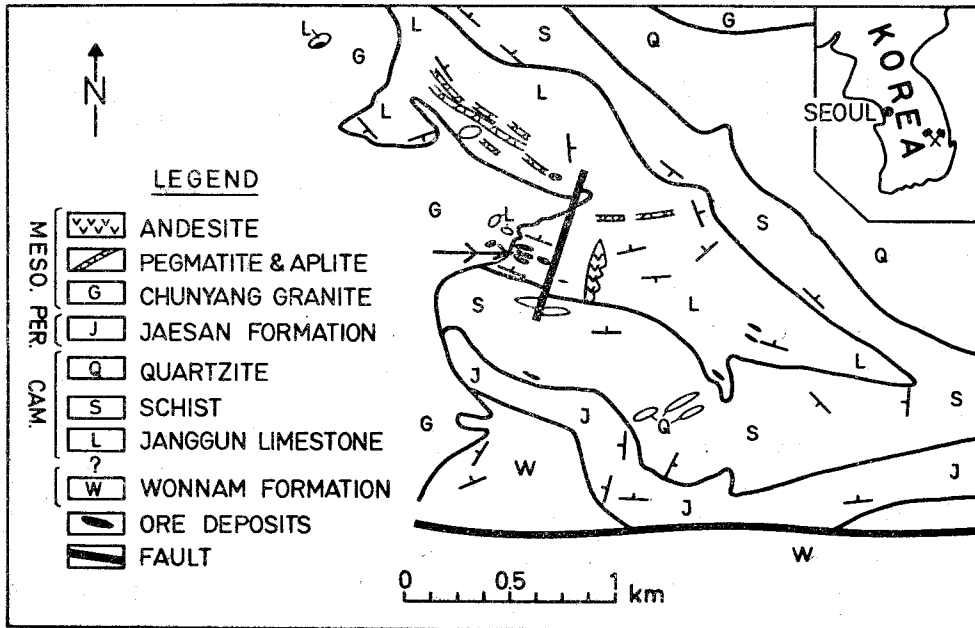


Fig. 1. Geological map of the Janggun mining area, Bonghwa-gun, Korea, where the janggunitite occurs. Arrow indicates the Nam ore deposit(Kim, 1974).

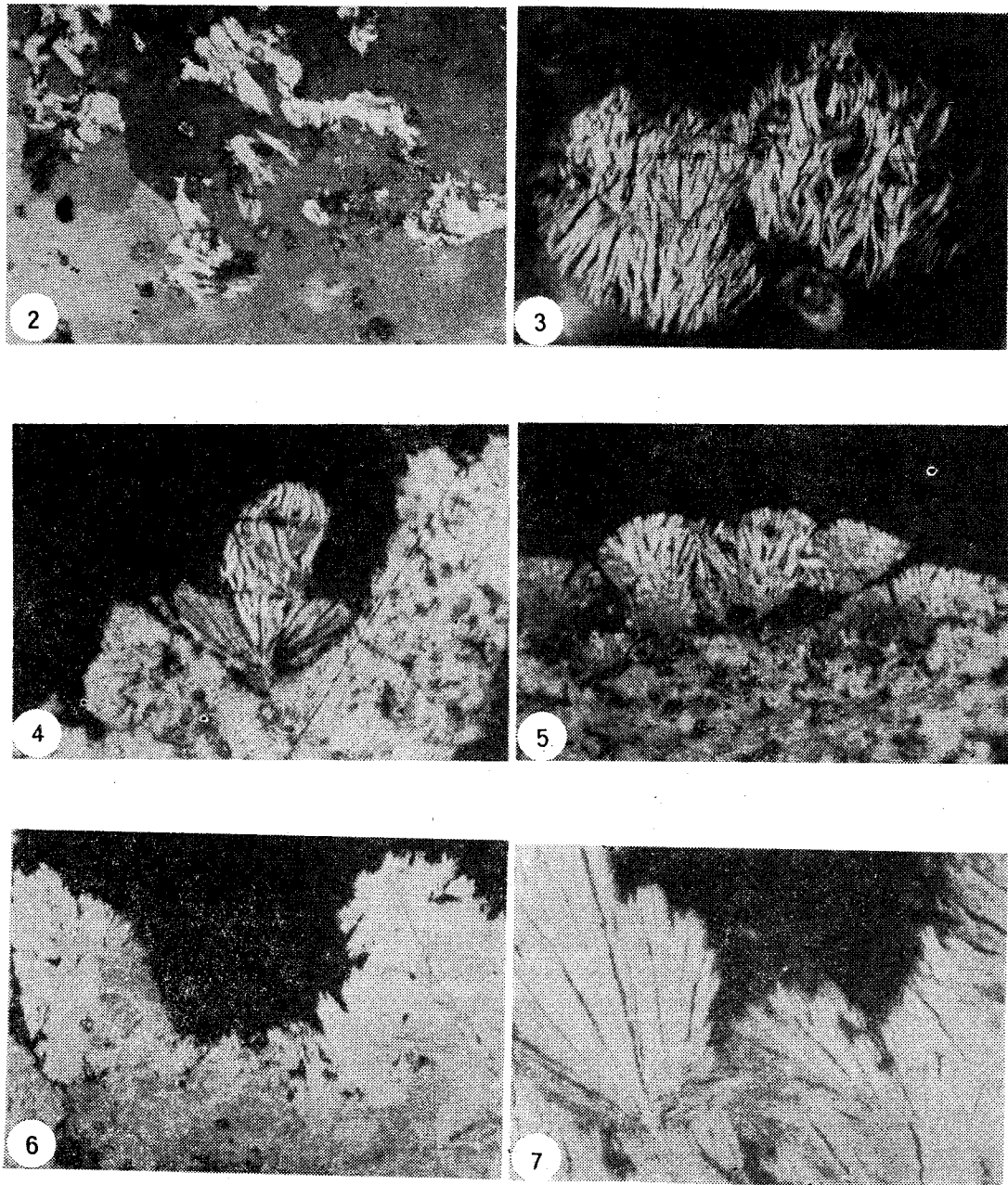


Fig. 2~7. Photomicrographs of janngunite in polished sections. Note the strong anisotropism and cleavage.

Fig. 2. Grey and black: calcite. Oil immersed,  $\times 160$ .

Fig. 3~6. Black: calcite. Oil immersed,  $\times 450$ .

Fig. 7. Grey: calcite. Oil immersed,  $\times 500$ .

있다. 어떤 將軍石의 放射狀 集合體는 꽃모양에 類似하다 (Fig 2). 顯微鏡下에서 測定한 將軍石 粒子的 크기는 가장 큰 것이 0.13mm 였고 보통 0.05mm 以下の 길이를 갖고 있다. 將軍石은 方解石, 엔소라이트와 密接히 隨伴된다.

### 3. 含將軍石鑛石의 特徵

將軍石을 含有하고 있는 酸化망간鑛石은 一般的으로 다른 類型의 鑛石보다 덜 多孔質이며 더 緻密하다. 그리고 將軍石으로 構成된 黑色 바탕에 크고 작은 褐色

Table 1. Comparison of janggunite, psilomelane and bixbyite.

	Janggunite	Psilomelane	Bixbyite
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	cubic
a(Å)	9.324	9.1	9.37
b(Å)	14.05	13.70	(Ramdohr, 1956)
c(Å)	7.956	2.86 (Vaux, 1937)	
Axial ratio	0.663 : 1 : 0.566	0.663 : 1 : 0.210	
Z	4	2	16
Chemical formula	$Mn^{4+}_{5-x}(Mn^{2+}Fe^{3+})_{1+x}O_8(OH)_6(x \approx 0.2)$	$(Ba, H_2O)_2Mn_5O_{10}$	$(Mn, Fe)_2O_3$
Megascopic Characters			
Habit	flakes, radiated, colloform	massive, fine, colloform	cube-shaped crystals
Luster	dull	submetallic	submetallic to metallic
Transparency	opaque	opaque	opaque
Color	black	iron black to black	black
Streak	brownish black to dark brown	brownish black to black	black with red brown tint
H.	2-3	5-6	6-6.5
G. (obs.)	3.59	4.71	4.95
(cal.)	3.58	4.5	
Microscopic Characters in Polished Section			
Color	Air: greyish white to grey Oil: much darker	bluish grey to greyish white	grey with creamy or yellowish tint
Bireflectance	Air: distinct Oil: strong //c: whitish ⊥c: light grey	strong //c: almost white ⊥c: dull grey or bluish grey	usually not present; sometimes very weak
Anisotropy	Air: strong (yellowish brown with bluish tint to grey) Oil: very strong (yellowish brown, bluish brown, grey)	strong, white to grey	weak to distinct
Extinction	parallel; occasionally undulatory	straight	undulatory
Internal reflection	not present	brown	not present
Reflectance	13-15	15-20	23

Table 1. (Continued)

	Janggunite	Psilomelane	Bixbyite
Etch Reaction			
HCl (conc.)	+	+	+
HNO <sub>3</sub> (conc.)	+	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc.)	-	+	+
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	-	+
SnCl <sub>2</sub> (sat.)	+	+	+
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	+	-
FeCl <sub>3</sub>	-	-	-
KCN	-	-	-

의 不規則한 形態의 方解石斑點을 가지고 있다. 그러나 이 鎂石은 어떤 部分에서는 肉眼으로 보아도 약간 多孔質이다. 將軍石을 含有하고 있는 鎂石은 대체로 不確實하거나 대략적인 帶 또는 렌즈狀 構造를 보여주는 境遇도 있으나 그렇지 않은 境遇도 있다. 그러나 어떤 境遇에는 아주 顯著하게 나타난다.

研磨片 또는 研磨碎片上에서 肉眼으로 觀察하면 將軍石을 含有하고 있는 部分은 낮은 反射度, 無艶光澤, 緻密組織 등이 特徵이다. 顯微鏡下에서는 이 部分에 있는 方解石內에 二次의인 菱狀鎂石이 存在하는 것이 特徵이 되기도 한다. 이 菱狀鎂石은 粒子的 變두리에 沿하여 部分的으로 酸化되어 있다.

將軍石을 含有하고 있지 않은 部分은 研磨片에서 反射度가 높고 燦光의 光澤을 가지고 있으며 緻密한 組織을 보여준다. 이 部分에 共存하는 方解石 粒자들은 將軍石을 含有하고 있는 部分의 것 보다 다소 粗粒質이며, 褐色을 顯著하게 띠고 있다. 이 部分의 酸化망간은 엔스타이트나 토도로카이트 또는 이 두 鎂物로 構成되어 있다. 그러나 이 두 部分의 接觸帶에서는 將軍石이 엔스타이트나 또는 토도로카이트와 같이 存在한다.

4. 物理的 및 光學的 性質

將軍石은 黑色이고 條痕은 褐黑~暗褐色이며 光澤은 無艶이다. H. (Mohs)=2-3. 不透明, 反射多色性은 白色에서 淡灰色으로 變한다. 異方性은 대단히 强하다. 偏光色은 空氣中에서 青色을 띠 黃褐~灰色으로 變하고 浸液中에서는 黃褐~靑褐~灰色으로 變한다. 複反射率과 異方性은 空氣中에서 보다는 浸液中에서 더 强하다. 將軍石은 劈開에 平行한 平行消光을 보여주나 때로는 結晶의 放射狀成長 때문에 波狀消光을 보여준다. 內部反射는 觀察되지 않는다. 反射度는 낮다(光電 cell에서 13~15%). 比重(G.)=3.59(測定值), 3.58(理論值)이다. 將軍石은 光學的 性質에 있어서 토도로

카이트나 硬망간石과 多少 類似하나 똑같지는 않다. 將軍石은 토도로카이트나 硬망간石보다 낮은 硬度和 反射度를 보여준다. Table 1은 將軍石과 硬망간石 및 빅스바이아이트(bixbyite)의 性質들을 比較하는 表이다.

5. 顯微化學的 實驗

顯微鏡下에서 研磨面에 對한 에칭實驗을 하였는데 그 結果는 다음과 같다.

正反應: HCl (conc.)—灰色 褪色

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>—灰色 褪色

SnCl<sub>2</sub>(sat.)—暗色

HNO<sub>3</sub>(conc.)—灰色

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>—거품을 내며 褪色

負反應: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(conc.), KCN, FeCl<sub>3</sub>.

6. 化學 組成

將軍石에 對한 化學分析은 電子顯微分析機와 濕式分析 및 分光分析에 依하여 이루어졌다(Table 2). Ba, Ca, Mg, K, Cu, Zn, Al과 같은 元素는 단지 痕跡으로만 存在했다. Li와 Na는 分光分析에서 나타나지 않았다. MnO<sub>2</sub>와 MnO의 含量을 알기 위해서 oxalate titration method로서 우선 available oxygen을 測定하여 總 Mn으로부터 MnO<sub>2</sub>를 計算하고 남은 Mn을 MnO로 計算했다. 電子顯微分析 結果 Si와 Ca가 不在했기 때문에 濕式分析에서 나온 不純物인 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 對해서는 이를 除外했다. 分析值는 또한 吸着水인 H<sub>2</sub>O(-)에 對해서도 補正을 했다. H<sub>2</sub>O(+)(OH)群으로 存在한다는 것은 赤外線吸收스펙트럼으로 確認되었다. Table 2의 分析值로부터 計算한 化學式은 O=14을 基準할때

Mn<sup>4+</sup><sub>4.85</sub>(Mn<sup>2+</sup><sub>0.90</sub> Fe<sup>3+</sup><sub>0.30</sub>)<sub>1.20</sub>O<sub>8.09</sub> (OH)<sub>5.91</sub>이다. 理想式은

Mn<sup>4+</sup><sub>5-x</sub>(Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)<sub>1+x</sub>O<sub>8</sub> (OH)<sub>6</sub> (x≈0.2)이다.

Table 2. Chemical analysis of janggunitite from the Janggung mine, Korea

	wt. %	mol. prop.		atom. prop.	when O=14
MnO <sub>2</sub>	74.91	0.8616	Mn <sup>4+</sup>	0.8616	4.851
MnO	11.33	0.1597	Mn <sup>2+</sup>	0.1597	0.899
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.19	0.0262	Fe <sup>3+</sup>	0.0524	0.295
PbO	0.03	0.0001	Pb	0.0001	0.000
H <sub>2</sub> O(+)	9.46	0.5251	H <sup>+</sup>	1.0502	5.913
Total	99.92		O <sup>2-</sup>	2.4867	14.000

## 7. X線 粉末廻折分析

將軍石은 대단히 細粒質인데다가 硬度가 낮은 鑛物 이어서 쉽게 變形되기 때문에 單結晶의 X線의 研究는 이루어지지 못했으며 顯微鏡下에서 조심하여 採取한 純粹한 微細粒자를 使用하여 粉末廻折寫眞을 撮影하였다. X線 寫眞은 Mn filter 를 한 Fe K $\alpha$  radiation 을 使用하여 57.3mm Debye-Scherrer camera 로 여러가지 晶癖을 가진 各 粒子에 對하여 多數의 X線寫眞을 撮影하였다. 將軍石의 粉末廻折值를 Q值 및 hkl 과 함께 Table 3에 收錄해 놓았다.

Table 3. X-ray powder pattern of janggunitite (Mn-filtered FeK $\alpha$  radiation)

I	d <sub>obs.</sub> (Å)	Q <sub>obs.</sub>	Q <sub>cal.</sub>	hkl	d <sub>cal.</sub> (Å)
s	9.34	0.0115	0.0115	100	9.33
s	7.09	0.0199	0.0203	020	7.02
m	4.62	0.0469	{0.0460 {0.0476	{200 {121	{4.66 {4.58
m	4.17	0.0575	0.0571	130	4.19
s	3.547	0.0795	0.0798	112	3.540
vw	3.212	0.0969	0.0969	041	3.212
s	3.101	0.1040	0.1035	300	3.108
w	2.597	0.1483	0.1473	013	2.606
m	2.469	0.1640	0.1649	331	2.463
vw	2.214	0.2040	0.2043	420	2.212
vw	2.098	0.2272	0.2284	260	2.092
vw	2.014	0.2465	0.2472	402	2.011
w	1.863	0.2881	0.2876	500	1.865
w	1.664	0.3612	0.3614	314	1.663
vw	1.554	0.4141	0.4141	600	1.554
m	1.525	0.4300	0.4299	601	1.525
m	1.405	0.5066	0.5066	0.10.0	1.406

將軍石의 X線 廻折值中 어떤 것은 토도로카이트, 켈코파나이트(chalcofanite) 또는 軟망간石(pyrolusite) 의 것과 多少 비슷한 것도 있으나 서로 어긋나는 點이

많다. 將軍石은 X線 廻折值를 indexing 한 結果 斜方 晶系에 屬하는 것으로 밝혀졌으며 單位胞(unit cell)는 다음과 같은 크기를 갖고 있는 것으로 計算 되었다.

$$a=9.324\text{Å}$$

$$b=14.05\text{Å}$$

$$c=7.956\text{Å}$$

單位胞의 體積은  $1042.25 \times 10^{-24} \text{cm}^3$  이다. 軸率은  $a:b:c=0.663:1:0.566$ . 單位胞의 含有數(Z)는 4이다. 將軍石의 a와 b의 값은 硬 망간石의 것과 상당히 비슷하나 c의 값은 完全히 다르다(Table 1). 將軍石의 것과 類似한 單位胞를 가진 鑛物은 지금까지 알려져 있지 않다. 모든 廻折線에 對한 指數에 있어서 (h0l)에서 h<sub>odd</sub>와 (0k0)에서 k<sub>odd</sub>가 不在하고 있다. 이는 將軍石의 空間群이 Pman (D<sub>2h</sub>)일 可能性이 있음을 示唆해 준다.

## 8. 加 熱 實 驗

將軍石에 對하여 Shimadzu, Thermal Analyzer DT-2B 를 使用하여 10°C/min 의 率로 示差熱分析(DTA) 을 施行하였다. 將軍石의 DTA 曲線은 멩가나이트(McLanghlin, 1967; Agiorgitis, 1969)의 것과 그 樣相이 비슷하게 나타났는데 250°C~370°C 와 955°C 에서 吸熱피크를 보여주었다(Fig. 8). 熱處理한 試料를 X線 廻折分析한 바에 依하면 250°C~370°C 의 吸熱피크는 將軍石이 脫水 및 酸化되어 (Mn, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (等軸晶系  $a=9.417\text{Å}$ )를 形成한데 基因하며 955°C 에서의 吸熱피크는 (Mn, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 로 부터 하우스마나이트(hausmannite) 型 酸化物(Mn, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (正方晶系  $a=5.76\text{Å}$ ,  $c=9.51\text{Å}$ )의 形成에 基因한다는 것이 밝혀졌다.

## 9. 赤外線吸收스펙트럼

將軍石에 對한 赤外線吸收分光分析은 JASCO IR-G Infrared Spectrometer 를 使用하여 KBr pellet 方法으로 施行했다. 將軍石의 赤外線吸收스펙트럼曲線(Fig. 9)은  $515\text{cm}^{-1}$ ,  $545\text{cm}^{-1}$  에서 Mn-O stretching 振動을,

1025 $\text{cm}^{-1}$ 에서 O-H bending 振動을, 그리고 3225 $\text{cm}^{-1}$ 에서 O-H stretching 振動을 보여주고 있다. 將軍石의 赤外線吸收스펙트럼은 化學分析值에서 나타난  $\text{H}_2\text{O}(+)$

가 將軍石의 構造內에서 (OH)群으로 存在한다는 것을 指摘해 주고 있다.

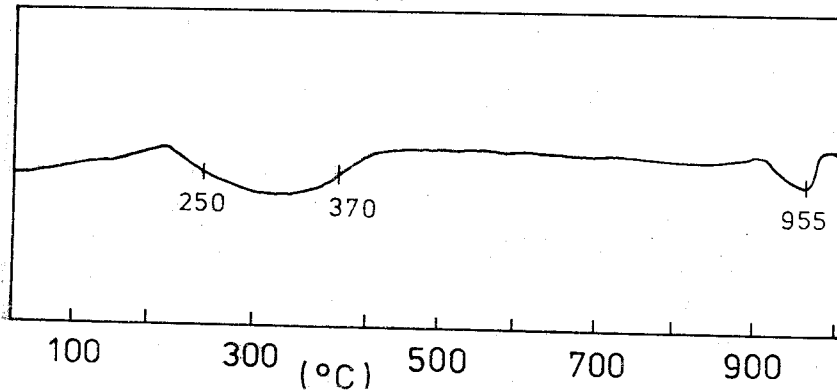


Fig. 8. DTA curve of the janggunite from the Janggun Mine, Korea.

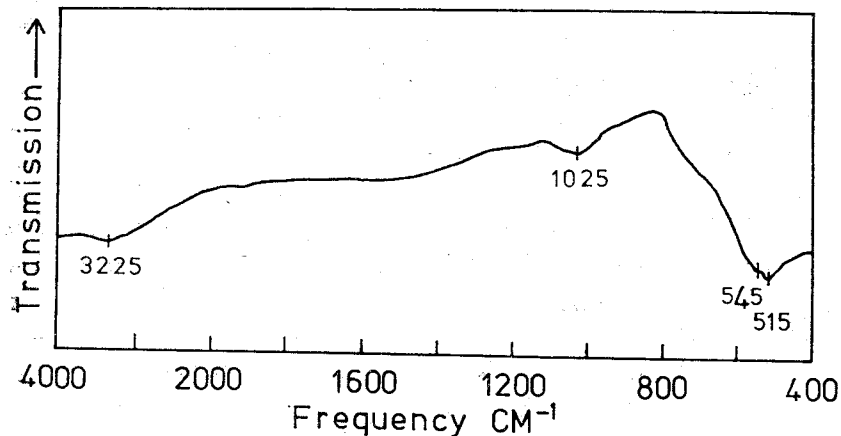


Fig. 9. Infrared absorption spectral curve of the janggunite from the Janggun Mine, Korea.

#### 10. 將軍石의 生成

將軍石은 將軍鎭山의 酸化망간鑛床內에서 産出된다. 그런데 酸化망간鑛石은 白雲岩內에 胚胎되어 있는 炭酸망간鑛石이 地表附近에서 地下水와의 反應에 依하여 酸化되어 生成되었기 때문에 將軍石도 表成起源 (supergene origin)이다.

將軍石은 보통 酸化망간鑛石內의 작은 空洞(肉眼的乃至 顯微鏡的인 크기)에서 放射狀 또는 平行狀의 集合體를 이루고 있는 것으로 보아(Fig. 4~7) 將軍石이 망간을 含有하는 溶液으로부터 晶出作用에 依하여 生成되었음을 指示해 준다. 한편 때로는 거의 光學的으로 等方性인 膠質狀으로 産出되는 境遇도 있는 것으로 보아 一部는 膠質溶液으로부터 沈澱에 依하여 生成되었음을 알 수 있다. 細粒의 將軍石의 集合體들은 顯微鏡的인 樹枝狀의 鑛石을 만들고 있는 境遇가 많다. 等方性 將軍石은 部分的으로 細粒 葉狀 粒子로 結晶

化되어 있다.

將軍石의 化學成分을 보면 상당히 純粹한 망간溶液으로부터 生成되었음을 알 수 있으며 將軍石의 組織과 化學組成은 將軍石이 酸化망간鑛石 生成의 마지막 時期에 상당히 높은 酸化電位の 表成環境에서 生成되었음을 指示해 준다.

#### 11. 要 約

慶北 奉化郡 所在 將軍鎭山의 表成酸化망간鑛石中에서 筆者에 依하여 發見命名된 新種鑛物 將軍石은 國際鑛物學會內聯合에 있는 “新種鑛物 및 鑛物名委員會”의 公認을 받았는바 이에 對한 鑛物學的인 研究結果를 要約하면 다음과 같다.

(1) 將軍石은 表成酸化망간鑛石中 cementation zone에서 産出되며, 엔소타이트, 토도로카이트, 方解石을 隨伴한다. 대체로 空洞에서 樹枝狀 또는 放射狀을 이루는 葉片狀 細粒集合體(粒子의 크기  $< 0.05\text{mm}$ )로 또

는 膠質狀帶로 產出한다.

(2) 色은 黑色이며 光澤은 無艶, 條痕은 褐黑~暗褐色이다. 劈開는 한方向으로 完全하다. 硬度(H)=2-3이며 易碎性이다. 比重(G)=3.59(實測值), 3.58(理論值)이다.

(5) 化學分析值로 부터 計算된 將軍石의 化學式은  $Mn^{4+}_{4.85} (Mn^{2+}_{0.90} Fe^{3+}_{0.30})_{1.20} O_{8.09} (OH)_{5.91}$ 이며, 理想式은  $Mn^{4+}_{5-x} (Mn^{2+}, Fe^{3+})_{1+x} O_8 (OH)_6$  ( $x \approx 0.2$ )이다.

(6) 將軍石은 斜方晶系에 屬하며 X線 粉末廻折分析 結果, 單位胞의 크기는  $a=9.324\text{\AA}$ ,  $b=14.05\text{\AA}$ ,  $c=7.956\text{\AA}$ 이며, 單位胞의 體積은  $1042.25 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ 이다. 軸率  $a:b:c=0.663:1:0.566$ . 單位胞含有數(Z)=4.

(7) 示差熱分析曲線은 250~370°C 와 955°C 에서 吸熱피크를 보여준다. 前者는 將軍石이 脫水 및 酸化를 받아  $(Mn, Fe)_2O_3$  이 生成된데 基因하며 後者는 hausmannite 型的 構造를 갖는  $(Mn, Fe)_3O_4$  의 生成에 基因하는 것이다.  $(Mn, Fe)_2O_3$  는 等軸晶系이고  $a=9.417\text{\AA}$  이었고  $(Mn, Fe)_3O_4$  는 正方晶系이고  $a=b=c=5.76\text{\AA}$  이었다.

(6) 將軍石의 赤外線吸收分光스펙트럼은  $515\text{cm}^{-1}$  와  $545\text{cm}^{-1}$  에서 Mn-O stretching 振動을,  $1025\text{cm}^{-1}$  에서 O-H bending 振動을 그리고  $3225\text{cm}^{-1}$  에서 O-H stretching 振動을 보여준다.

(3) 將軍石은 不透明鑛物이며 顯微鏡下에서 反射度는 13~15%이고 複反射率은 空氣中에서 顯著하며 浸液中에서 強하다. 反射多色性은 白色~淡灰色이다. 十

字니콜下에서의 偏光色은 空氣中에서 青色을 띤 黃褐~灰色이고 浸液中에서는 黃褐~靑褐~灰色이다. 內部反射는 없다.

(4) 研磨面에 對한 에칭反應은 HCl(conc.)와  $H_2SO_4 + H_2O_2$ : 灰色 褪色, SnCl(sat.): 暗色,  $HNO_3$ (conc.): 灰色,  $H_2O_2$ : 거품을 내며 褪色.

(9) 新種鑛物 將軍石은 獨特한 化學組成과 單位胞를 가지고 있어서 이의 發見은 酸化망간鑛物의 分類와 研究에 새로운 方向과 指針이 되었다.

## 12. 謝 辭

本 研究의 一部는 筆者가 西獨 洪볼트財團(Alexander von Humboldt Foundation)으로부터 研究費를 받아서 Heidelberg 大學校 鑛物學研究所에서 研究할 동안 이루어졌다. 本 研究를 爲하여 財政的 支援을 하여 준 洪볼트財團에 對하여 深甚한 謝意를 表하는 바이다. 또한 本 研究 遂行中 特別한 關心을 갖고 자주 助言과 討論을 아끼지 않은 Heidelberg 大學校 鑛物學研究所의 所長 Prof. Dr. G. C. Amstutz 와 Prof. Dr. P. Ramdohr 에게도 感謝의 뜻을 表하는 바이다. 將軍石의 新種鑛物로서의 完璧한 研究와 記述에 對하여 積極的으로 도와준 I. M. A. 新種鑛物 및 鑛物名委員會委員長인 日本 國立科學博物館 Dr. A. Kato 에게 深甚한 感謝의 뜻을 表한다. 筆者는 또한 將軍石의 電子顯微分析을 도와 준 Heidelberg 大學의 Dr. J. Ottemann, 그리고 親切하게 濕式分析을 하여 준 國立地質鑛物研究所 정종희先生, Li 의 不在를 分光分析으로 確認하여 준 地質鑛物研究所 성학재先生 諸氏에게도 深甚한 謝意를 表하는 바이다.

## 參 考 文 獻

- Agiorgitis, G. (1969): Über differential-thermoanalytische und infrarotspektroskopische Untersuchungen von Mangan-Mineralien. — *Tschermaks Miner. u. Petrogr. Mitt.*, 13, 273-283.
- 黃仁典(1968): 三韓將軍鑛山調查報文. — *鑛山地質* 1, 1~34.
- Kim, S. J. (1970): Mineralogy and genesis of the manganese ores from the Janggun Mine, Korea. — *J. Geol. Soc. Korea*, 6, 135-186.
- (1974): Mechanism of formation of surpergene manganese oxide ores at the Janggun Mine, Korea. — *N. Jb. Miner. Mh., Jg. 1974, H. 8*, 371-384, Stuttgart.
- Kim, S. J. (1975): Rhodochrostone - A new sedimentary rock from the Janggun Mine, Korea. — *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, 8, 63-71.
- 李大聲(1967): 將軍망간鑛山의 地質과 鑛床. *지질학회지*, 3, 51-59.
- McLanghlin, R. J. W. (1967): The thermal techniques. In: Zussman (Edit.) *Physical methods in determinative mineralogy*. — Academic press, 405-444.
- Moenke, H. (1962): *Spektralanalyse von Mineralien und Gesteine*. — Akademie Verlag.
- Ramdohr, P. (1956): Die Manganerze. — 20th Int. Geol. Congress, Mexico, Symposium on Manganese 1, 19-73.
- (1969): The ore minerals and their intergrowth. — Pergamon Press.
- Vaux, G. (1937): X-ray study on pyrolusite(including polianite) and psilomelane. — *Min. Mag.*, 24, 511-526.