

Cu-Fe-Sn-S系 鑛物의 産出狀態와 相安定關係

李 旼 成*

Occurrences and Phase Stability Relations of Minerals of the Cu-Fe-Sn-S System

Min Sung Lee*

Abstract: Stannite is mainly found in hypothermal ore deposits, whereas mawsonite and stannoidite occur characteristically with bornite and chalcopyrite in subvolcanic (xenothermal) ore deposits. Mawsonite always shows the replacement on the rims of stannoidite grains or along the grain boundaries of stannoidite, bornite and chalcopyrite.

In the Tada mine, Japan, the following mineral assemblages of the Cu-Fe-Sn-S minerals were observed. 1) bornite-stannoidite; 2) stannoidite-chalcopyrite; 3) stannite-chalcopyrite; 4) bornite-mawsonite-stannoidite; 5) bornite-stannoidite-chalcopyrite; 6) mawsonite-stannoidite-chalcopyrite; 7) stannoidite-stannite-chalcopyrite; 8) bornite-mawsonite-stannoidite-chalcopyrite

The heating and D.T.A. experimental results indicate that natural stannoidite containing 3 weight percent of zinc decomposes to bornite, stannite and chalcopyrite at above 500°C, whereas zinc-free synthetic stannoidite is stable up to 800°C. The stability temperature of zincian stannoidite depends on the zinc content. Mawsonite is stable at temperatures below 390°C and decomposed to stannoidite, bornite and chalcopyrite above it.

According to the sulfur fugacity determination by the electromotive force method the univariant assemblage of mawsonite, bornite, stannoidite and chalcopyrite requires a higher sulfur fugacity than that of bornite, stannoidite and chalcopyrite assemblage.

1. 序 言

Cu-Fe-Sn-S系의 天然産 鑛物로서는 現在까지 스텐나이트(stannite), 스타노이다이트(stannoidite), 모소나이트(mawsonite) 그리고 스텐나이트(Cu_2FeSnS_4)의 Fe를 Zn가 置換한 케스테라이트(kesterite) (Cu_2ZnSnS_4)가 알려져 있다.

스텐나이트는 페그마타이트鑛床으로부터 接觸交代鑛床 그리고 亞火山型 鑛床에 이르기까지 多様な 産出狀態를 나타내고 있으나 특히 深熱水 鑛床의 Sn-W 石英脈中에 그 産出이 잘 알려져 있다. 스타노이다이트와 모소나이트는 亞火山型 鑛床에서 主로 産出되고 있지만은 此外에 페그마타이트 鑛床, 層狀含銅硫化鐵鑛床과 接觸交代鑛床에서도 약간의 産出이 알려져 있다. 특히 스타노이다이트와 모소나이트의 世界的인 産地로서는 南美的 Bolivia 地方 日本의 近畿地方등을 들 수 있다.

이들 鑛物種은 이들이 新種鑛物로서 記載되기 이전까지는 헉사스텐나이트(Ramdohr, 1960) 또는 褐色스텐나이트로 記載되어온 것과 同種의 것이라고 생각되며 日本에서는 Yamaguchi(1939)에 의해 生野(Ikuno) 鑛山에서 처음 褐色스텐나이트로 記載되었으며 그後 Yamae (1955), Nakamura (1961, 1973), Shimizu, Kato and Matsuo (1966), Imai, Fujiki and Tskagoshi (1967), Kato(1969), Kato and Fujiki (1969) 그리고 Hirowatari and Soeda (1972) Soeda and Hirowatari (1973) 들에 의하여 記載報告 되었다.

스텐나이트의 組成은 Cu_2FeSnS_4 로 代表되지만, 合成相을 包含한 數種의 類似鑛物이 報告 되어있다 (Claringbull and Hey, 1955; Franz, 1971; Harris and Owens, 1972; Springer, 1972 등).

모소나이트는 Markham and Lawrence (1965)에 의해서 $Cu_7Fe_2SnS_{10}$ 의 組成式을 갖는 擬等軸晶系의 新種鑛物로서 그리고 스타노이다이트는 Kato (1969)에 의해서 $Cu_5Fe_2SnS_8$ 의 組成式을 갖는 斜方晶系에 屬하

*서울대학교 師範大學 地球科學科
Dept. of Earth Science, Seoul Nat. Univ.

Table 1. Natural assemblages of Cu-Fe-Sn-S system

| Mineral assemblages | Localities |
|---|--|
| 1. Chalcopyrite-stannite | Mangualde (Portugal) Obira (Japan), etc. |
| 2. Chalcopyrite-stannoidite | Konjo, Ashio (Japan) Mangualde (Portugal) |
| 3. Bornite-mawsonite | Ashio (Japan) Mt. Lyell (Australia) |
| 4. Chalcopyrite-stannoidite-stannite | Ikuno, Konjo, Ashio, Tada (Japan) |
| 5. Chalcopyrite-mawsonite-stannoidite | Fukoku (Japan) Mangualde (Portugal) |
| 6. Bornite-chalcopyrite-stannoidite | Akenobe, Tada, Yanahara, Tsumo (Japan) Mangualde (Portugal) |
| 7. Bornite-mawsonite-stannoidite | Tada (Japan) Tingha (Australia) |
| 8. Bornite-chalcopyrite-mawsonite-stannoidite | Tada, Akenobe (Japan) |

Table 2. Observed ore minerals from the Hyotan and Gochaku vein

| Vein | Level | py | cas | sp | std | mw | st | cp | bn | ga | tet | cc, dg | Ag- cc | stm | mk | Ag | cv | | |
|--------------|---------|---------|-----|----|-----|----|----|----|----|----|-----|-----------|-----------|-----|----|----|----|---|---|
| Hyotan vein | North | -120 mL | | + | + | + | | + | + | + | + | + | | + | | + | | | |
| | | -150 mL | | + | + | + | + | | + | + | + | | | | + | | | + | |
| | | -180 mL | | | + | + | + | + | | + | + | | | | + | | | | + |
| | | -210 mL | + | | + | + | + | | + | + | + | + | | | + | | | | |
| | | -240 mL | | + | + | + | + | | + | + | + | + | + | | | | | + | |
| | South | -120 mL | | | + | + | + | | + | + | + | | | | + | | | | + |
| Gochaku vein | -120 mL | | | + | + | | | + | | + | | | | | | | | | |
| | -180 mL | | | + | + | | + | + | | + | | | | | | | | | |

+++ abundant, ++ common, + rare

Abbreviation: py=pyrite, cas=cassiterite, std=stannoidite, mw=mawsonite, st=stannite, cp=chalcopyrite, bn=bornite, ga=galena, tet=tetrahedrite, cc=chalcocite, dg=digenite, Ag-cc=Ag-bearing cc, stm=stromeyerite, mk=mckinstryite, Ag=native silver, cv=covellite

는 新種鑛物로서 각각 記載되었다. 그러나 이들 組成에 대해서는 Boorman and Abbott (1967), Springer (1968) 그리고 Petruk (1973)들에 의해서 報告된 모스나이트(Cu₆Fe₂SnS₈) 및 스타노이다이트(Cu₈Fe₃Sn₂S₁₂)의 組成이 옳은 것으로 認定되었다. 이와같은 研究에 의하여 스타노이다이트로 命名된 鑛物은 Ramdohr(19

60)가 헥사스텐나이트라고 記載한 鑛物에 해당됨이 밝혀졌다. 現在까지 알려진 Cu-Fe-Sn-S 系의 天然에서 出現하는 鑛物組合은 table 1 과 같다.

2. Cu-Fe-Sn-S 系 鑛物의 産出狀態

亞火山型 鑛床으로 分類되는 日本 兵庫(Hyogo) 縣에

存在하는 多田(Tada) 鑛山(Lee, 1978)의 瓢箪(Hyotan) 脈과 五着(Gochaku)脈의 鑛石鑛物의 產出狀態는 table 2와 같다. 이 表에서 보여지는 바와 같이 下部의 카시테라이트-칼코파이라이트帶에서는 칼코파이라이트-스타노이다이트-모소나이트가, 上部의 보오나이트帶에서는 보오나이트-모소나이트-스타노이다이트 또는 보오나이트-칼코파이라이트-모소나이트-스타노이다이트의 組合이 一般的이다.

2-1. 스텐나이트, Cu_2FeSnS

스텐나이트는 Hyotan 脈中에서는 드물게 產出되며 칼코파이라이트의 離溶體를 含有하는 경우가 많으며 主로 칼코파이라이트 또는 스타노이다이트中에 存在하지만 方鉛石등을 隨伴할때도 있다(Plate 1). 칼코파이라이트의 離溶體를 갖는 스텐나이트가 스타노이다이트中에 둘러싸여있는 경우는 둘러싸고 있는 스타노이다이트中에는 칼코파이라이트의 離溶體가 存在하지 않는다(Plate 2).

2-2. 스타노이다이트, $Cu_8(Fe, Zn)_3Sn_2S_{12}$

스타노이다이트는 Hyotan 脈中에 比較的 多量 存在한다. 스타노이다이트는 一般的으로 모소나이트를 隨伴하여 보오나이트 또는 칼코파이라이트 中에 存在하는 경우가 많다. 또한 보오나이트中에 等粒狀 組織을 보이며 產出되는 경우가 많으며 모소나이트를 隨伴하는 경우는 항상 모소나이트에 의하여 스타노이다이트 粒子의 周邊 또는 그 一部가 交代된 것 같은 組織을 보인다(Plate 3, 4). 때로는 既存의 카시테라이트나 閃亞鉛石粒子의 周邊部 또는 그 一部를 交代한 것과 같은 特徵的인 組織을 보이며, 한편 보오나이트 또는 後期の 硫化鑛物에 의하여 스타노이다이트 粒子가 細脈狀으로 끊긴 경우가 觀察된다(Plate 5, 6). 스타노이다이트는 이외에 方鉛石 및 tetrahedrite를 隨伴하는 경우가 때때로 있다. Gochaku 脈에서 產出되는 스타노이다이트中에는 黃銅石의 離溶體를 갖는 것이 觀察된다. 이러한 경우는 黃銅石의 離溶體를 갖는 스타노이다이트가 모소나이트에 의해서 둘러싸여 있고 모소나이트中에는 黃銅石의 離溶體는 보여지지 않는다(Plate 7).

2-3. 모소나이트, $Cu_6Fe_2SnS_8$

모소나이트는 그 存在量이 스타노이다이트에 比較하여 적으며 항상 스타노이다이트, 보오나이트 및 黃銅石등과 隨伴되어 產出된다. 따라서 모소나이트가 單獨 粒子로서 存在하는 경우는 매우 드물며 多田鑛山에서는 지금까지 이와같은 單獨 粒子의 存在는 알려지지 않고 있다. 모소나이트는 항상 스타노이다이트 粒子의 周邊 또는 스타노이다이트, 보오나이트 및 黃銅石이 共存하는 粒子의 境界에 隣해서 또는 이들의 一部를

交代하여 生成된 것과 같은 組織을 보이고 때때로 雙晶 組織을 보인다(Plate 3, 4, 8).

모소나이트의 產狀과 組織에 있어서는 다음과 같은 特徵들을 들 수가 있다.

- (1) 모소나이트의 單獨 粒子의 存在는 매우 드물다.
- (2) 모소나이트는 항상 스타노이다이트, 보오나이트 및 黃銅石에 隨伴되어 產出되고 스타노이다이트의 周邊部 또는 이들의 一部를 交代한 것과 같은 組織을 나타낸다.
- (3) 모소나이트는 그 產狀과 組織으로 부터 判斷할 때 스타노이다이트 보오나이트 및 黃銅石의 反應에 의해 生成됐을 可能性이 생각된다.

3. Cu-Fe-Sn-S 系 鑛物의 組成

天然產 스텐나이트 및 스타노이다이트는 通常 Zn를 含有하지만 모소나이트는 含有하지 않는다. 스텐나이트, 스타노이다이트 및 모소나이트는 이들의 組成이 直線상에 놓이므로 table 3에 보여지는 바와 같이 스텐나이트로 부터 모소나이트로 감에 따라 金屬: 硫黃 및 Cu: Sn의 比가 함께 커지는 組成變化가 보여진다(Table 3).

多田鑛山의 Hyotan 脈中에서 產出되는 스타노이다이트와 모소나이트의 產狀別의 EPMA (Electron Probe Micro Analyser)에 의한 分析值의 組成을 table 4에 表示하였다.

多田鑛山 Hyotan 脈과 Gochaku 脈中에서 觀察된 Cu-Fe-Sn-S 系 鑛物의 鑛物 組合은 다음과 같다.

- (1) 三變系組合 (trivariant assemblage)
 - i. 보오나이트-스타노이다이트
 - ii. 스타노이다이트-칼코파이라이트
 - iii. 스텐나이트-칼코파이라이트

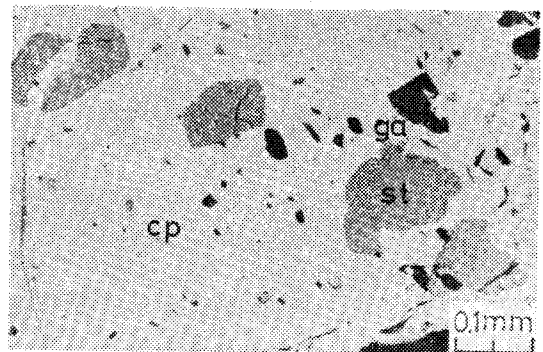


plate 1

-nicol

cp: chalcopyrite, st: stannite, ga: galena
cp 中에 cp의 離溶體를 含有하는 st가 粒子狀으로 存在한다.

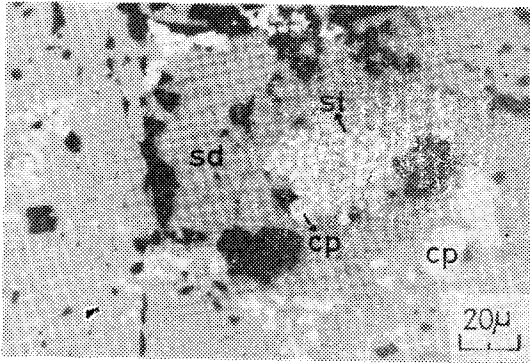


plate 2 -nicol
 st: stannite sd: stannoidite cp: chalcopyrite
 sd 中에 cp의 離溶物을 含有하는 st의 粒子가 存在한다.

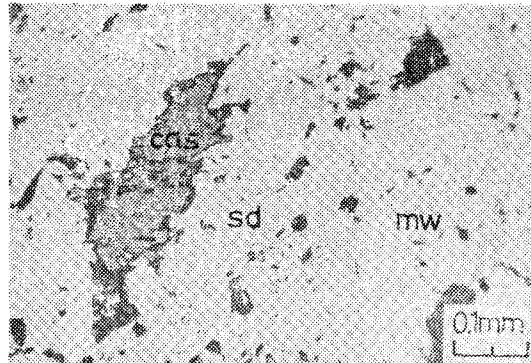


plate 5 -nicol
 cas: cassiterite sd: stannoidite mw: mawsonite
 cas를 sd가 交代하고있으며 sd의 外緣帶에 mw가 存在한다

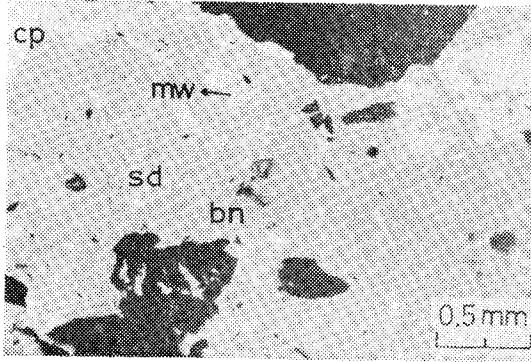


plate 3 -nicol
 sd: stannoidite, mw: mawsonite,
 bn: bornite, cp: chalcopyrite.
 bn, mw, sd, cp의 univariant 組合
 bn 中에 sd가 equigranular texture를 나타내며 存在하고
 mw는 sd의 周邊部 또는 그 一部를 交代한 組織을 보인다.

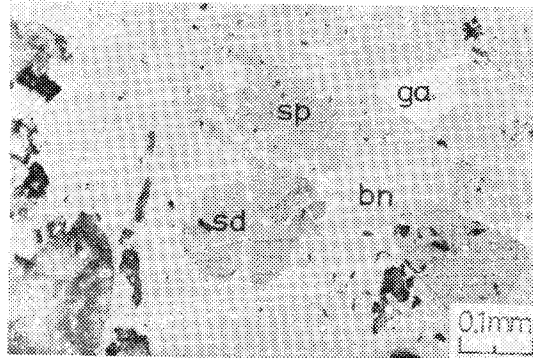


plate 6 -nicol
 sp: sphalerite, sd: stannoidite,
 ga: galena, bn: bornite
 sp의 一部를 sd가 交代하고 있으며 sd는 bn에 의해서 끊
 거있다.

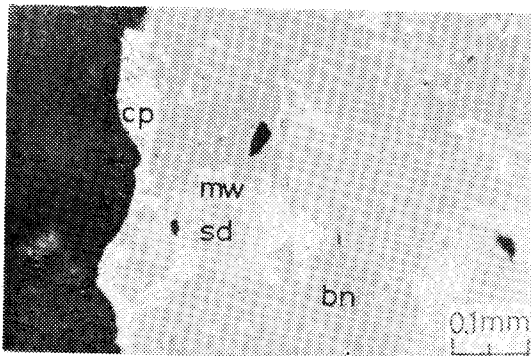


plate 4 -nicol
 sd: stannoidite, mw: mawsonite,
 bn: bornite, cp: chalcopyrite
 bn, mw, sd, cp의 univariant 組合.
 mw가 sd粒子的 周邊 또는 그 一部를 交代한 組織을 보인다.

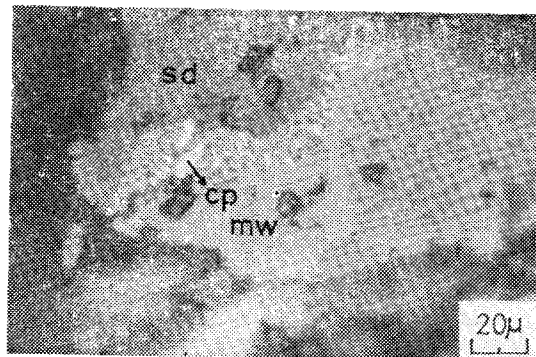


plate 7 -nicol
 sd: stannoidite, mw: mawsonite, cp: chalcopyrite
 sd의 外緣帶에 cp의 離溶物이 存在하지만 mw 中에는 存
 在하지 않는다.

Table 3. Chemical composition of Cu-Fe-Sn-S minerals

| Mineral names | Crystal systems | Chemical formula | Cu/Sn | Metal/Sulfur |
|---------------|-----------------|---|-------|--------------|
| Chalcopyrite | tetragonal | CuFeS ₂ | | 1 |
| Stannite | tetragonal | Cu ₂ FeSnS ₄ | 2/1 | 1 |
| Stannoidite | orthorhombic | Cu ₈ Fe ₃ Sn ₂ S ₁₂ | 4/1 | 13/12 |
| Mawsonite | pseudocubic | Cu ₆ Fe ₂ SnS ₈ | 6/1 | 9/8 |
| bornite | tetragonal | Cu ₅ FeS ₄ | | 6/4 |

Table 4. EPMA data of stannoidite and mawsonite of the Hyotan vein

| Sample No. | Cu | Fe | Zn | Sn | S | Total | Occurrence |
|---------------------|-------|-------|------|-------|-------|--------|---|
| 1 TI20L-N20-2-1 std | 39.21 | 8.71 | 4.73 | 18.05 | 29.31 | 100.01 | stannoidite without mawsonite replaced sphalerite |
| 2 TI20L-N20-2-2 std | 39.01 | 8.78 | 4.51 | 19.84 | 29.86 | 100.00 | stannoidite without mawsonite replaced sphalerite |
| 3 TI20L N20-2-3 mw | 44.67 | 12.47 | 0.05 | 13.48 | 29.34 | 100.01 | mawsonite with stannoidite replaced sphalerite |
| 4 THyotan std | 38.50 | 8.82 | 4.63 | 17.89 | 30.17 | 100.01 | stannoidite without mawsonite |
| 5 72061606-1 std | 39.07 | 9.26 | 3.88 | 18.14 | 29.65 | 100.00 | stannoidite with mawsonite |
| 6 72061606-2 mw | 43.20 | 12.75 | 0.01 | 13.58 | 30.46 | 100.00 | mawsonite in stannoidite |

Atomic ratios to a total 25 atoms in stannoidite and 17 in mawsonite

| | Cu | Fe | Zn | Sn | S | Metal/Sulfur | |
|---|------|------|------|------|-------|--------------|-----------------------------------|
| 1 | 8.07 | 2.04 | 0.94 | 1.99 | 11.95 | 13.0/12.0 | |
| 2 | 8.29 | 2.12 | 0.93 | 2.02 | 12.06 | 13.4/12.6 | *Take off Angle: 52.5° |
| 3 | 6.11 | 1.94 | | 0.99 | 7.96 | 9.0/8.0 | Specimen Current: 0.02/μA |
| 4 | 7.86 | 2.05 | 0.92 | 1.96 | 12.21 | 12.8/12.2 | on Al ₂ O ₃ |
| 5 | 8.02 | 2.16 | 0.77 | 1.99 | 12.06 | 13.0/12.1 | Accelerating Voltage: 15 kV |
| 6 | 5.86 | 1.97 | | 0.98 | 8.19 | 8.8/8.2 | |

(2) 二變系組合(bivariant assemblage)

iv. 보오나이트-모소나이트-스타노이드라이트

v. 보오나이트-스타노이드라이트-칼코파이라이트

vi. 모소나이트-스타노이드라이트-칼코파이라이트

vii. 스타노이드라이트-스텐나이트-칼코파이라이트

(3) 一變系組合 (univariant assemblage)

viii. 보오나이트-모소나이트-스타노이드라이트-칼코파이라이트

天然에 있어서는 Cu-Fe-Sn-S系 鑛物과 Fe-S系 鑛物 즉 파이라이트 또는 피로타이트등과의 共生關係는 Tasmania의 Mt. Lyell (Markham and Lawrence, 1965)의 例를 除外하고는 그 報告가 없다. 또한 스텐나이트와 보오나이트의 共生關係도 알려져 있지 않다. 이에 대해서는 後述하는 Cu-Fe-Sn-S系 鑛物의 相安定關係에서 考察하기로 한다.

4. Cu-Fe-Sn-S系 鑛物의 相安定關係

Cu-Fe-Sn-S系의 相安定關係에 關한 實驗研究는 Lee et al, (1975)에 의해서 이루어져 있다. 이 研究結果에 의하면 모소나이트는 390°C(±10°C) 以下에서 安定하며 300°C에서의 合成實驗 結果의 相關係는 亞火山型 鑛床에서 보여지는 天然의 鑛物組合과 매우 類似하다. 이 溫度條件下에 있어서의 重要한 鑛物組合은

i. 보오나이트-모소나이트-스타노이드라이트

ii. 모소나이트-스타노이드라이트-칼코파이라이트

iii. 스타노이드라이트-스텐나이트-칼코파이라이트

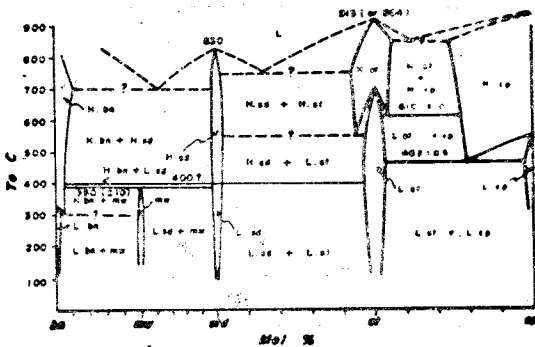
iv. 보오나이트-모소나이트-스타노이드라이트-칼코파이라이트이며 iv의 보오나이트-모소나이트-스타노이드라이트-칼코파이라이트는 一變系組合이 된다.

加熱實驗 및 示差熱分析(DTA)에 의하면 天然産 스타노이드라이트(Zn 3%)는 500°C 以上에서 보오나이트+

Table 5. EPMA data of heating products of natural stannoidite and mawsonite at 700°C

| samples | decomposed | | analyzed composition (wt.%) | | | |
|---------------------|------------|-------|-----------------------------|-------|-------|--------|
| | products | Cu | Fe | Sn | S | total |
| natural stannoidite | phase-1 | 31.83 | 9.16 | 25.64 | 33.37 | 100.00 |
| | phase-2 | 56.84 | 13.81 | 0.51 | 28.84 | 100.00 |
| natural mawsonite | phase-1 | 39.34 | 12.33 | 15.09 | 33.23 | 99.99 |
| | phase-2 | 55.93 | 12.67 | 0.69 | 30.75 | 100.00 |

Take off Angle: 52.5°; Specimen Current: 0.02μA on Al₂O₃; Accelerating Voltage: 15kV

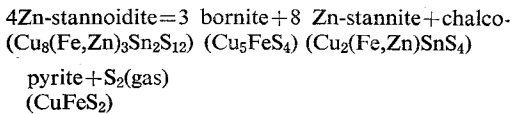


The phase relations between stannoidite and mawsonite were referred to the data of Livinardi (1978).

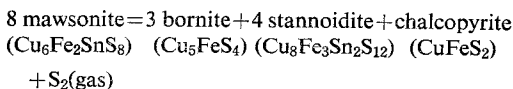
Fig. 1 Phase relation along the bornite-mawsonite-stannoidite-stannite-chalcopyrite. The phase relations between stannite and chalcopyrite were referred to the data of Bernhardt (1972).

스텐나이트+칼코파이라이트로 분해된다는 것이 확인되었고 Zn를 함유하지 않는純粹한 合成相은 830°C까지 安定하다는 것이 확인되었다(Fig. 1).

이러한 相安定關係로 부터 天然產 스타노이다이트의 分解反應은 다음의 化學式으로 表現된다.



위의 分解反應은 Zn의 存在量이 增加함에 따라 그 溫度가 낮아지는 傾向이 認定된다. 한편 天然產 모소나이트는 390°C(±10°C)以上에서는 보오나이트+스타노이다이트+칼코파이라이트로 分解되는 것이 確認되었고 그 反應은 다음과 같이 表現된다.



위의 分解產物에 대한 EPMA에 의한 定量分析 結果는 Table 4에 실려있다.

合成實驗結果에서는 500°C 이상의 乾式合成法에 의하면 Cu₆Fe₂SnS₈ 組成의 出發物質로 부터는 모소나이트

相은 合成되지 않으며 보오나이트+스타노이다이트+칼코파이라이트의 3相의 組合이 出現한다. 熱水 및 플럭스(flux)法에 의한 合成實驗結果 200-380°C에서 모소나이트相이 合成되었지만은 항상 보오나이트, 스타노이다이트 및 칼코파이라이트가 共存한다. 이들 合成相의 共存關係와 組織은 天然產의 그것과 매우 類似하다. 모소나이트의 分解反應關係는 天然의 產狀과 組織 및 實驗結果로 부터 判斷할때 이미 晶出된 보오나이트 스타노이다이트 및 칼코파이라이트의 組合이나 이와같은 組成의 鑛化溶液으로 부터 硫黃의 供給에 의해서 모소나이트가 生成될 수 있음을 示唆한다.

Cu-Fe-Sn-S 系의 相關係에 있어서 天然에 있어서나 合成實驗에 있어서나 스타노이다이트와 모소나이트는 항상 보오나이트와 칼코파이라이트와 密接하게 共存하고 있음이 알려져 있다. 한편 스텐나이트는 칼코파이라이트와는 隨伴되지마는 보오나이트 또는 모소나이트와의 組合은 報告되어있지 않다.

天然에서는 Cu-Fe-Sn-S 系의 一變系 4相組合은 보오나이트-모소나이트-스타노이다이트-칼코파이라이트만이 알려져 있지만 Fig. 2의 相關係圖에서 보여지는 바와 같이 이 組合외에

보오나이트-스타노이다이트-스텐나이트-칼코파이라이트

보오나이트-스타노이다이트-스텐나이트-칼코사이트(digenite)

스타노이다이트-스텐나이트-칼코파라이트-파이라이트

모소나이트-스타노이다이트-칼코파이라이트-파이라이트(또는 피로타이트)

보오나이트-모소나이트-스타노이다이트-파이라이트(또는 피로타이트)

가 安定相으로 出現될 수 있다고 생각할 수 있다. 그러나 다음 4相 組合의 安定相으로서의 出現은 생각할 수 없다.

보오나이트-스텐나이트-칼코파이라이트-파이라이트

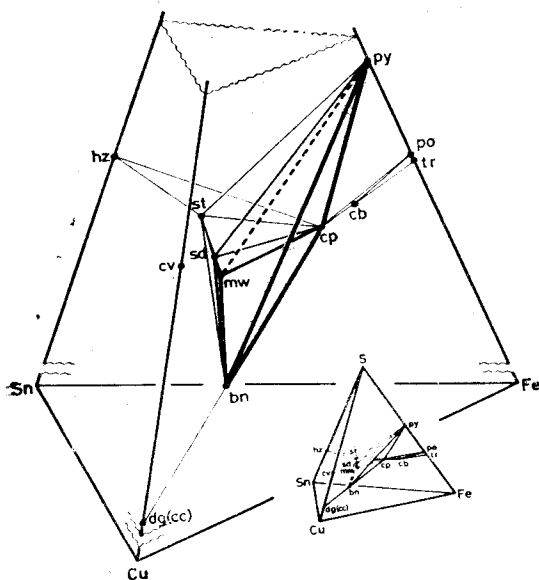


Fig. 2 Phase diagram of the Cu-Fe-Sn-S system at 300°C

트

보오나이트—스타노다이트—칼코파이라이트—파이라이트(모소나이트의 生成溫度 以下の 경우)

그 理由는 칼코파이라이트—스타노다이트의 共結線(tie line)은 보오나이트—스텐나이트—파이라이트의 三角面을 뚫으며 또한 칼코파이라이트—모소나이트의 共結線은 보오나이트—스타노다이트—파이라이트의 三角面을 뚫게 되므로 칼코파이라이트—스타노다이트 및 칼코파이라이트—모소나이트의 組合이 安定한 以上 上記 두개의 4相 組合은 存在할 수 없게 된다. 그리고 모소나이트—스텐나이트의 組合은 이들의 組成의 直線上的 中間에 스타노다이트가 安定相으로서 出現하므로 非共生組合(incompatible assemblage)으로 된다. 한편 보오나이트—스텐나이트 또는 보오나이트—스타노다이트—피로타이트 및 보오나이트—모소나이트—피로타이트 등의 組合은 Cu-Fe-Sn-S系의 相關關係圖로부터 생각할때 낮은 硫黃의 蒸氣壓下에서 生成될 것으로 推定된다.

硫化鑛物の 物理的 生成條件을 推定하는데 硫黃의 fugacity (f_{S_2})를 구하는 것은 매우 重要하다. 多田鑛山 Hyotan 脈에서 觀察되고 또한 300°C의 熱水合成 및 풀렉스法 合成實驗에 있어서 얻어진 모소나이트—보오나이트—스타노다이트—칼코파이라이트의 一變系組合의 f_{S_2} 를 electrometer tarnish法 (Barton and Tourmin, 1964)을 使用하여 구하였다. 그 結果 Fig. 3에서 보여지는 바와 같이 모소나이트+보오나이트+스타노다이트

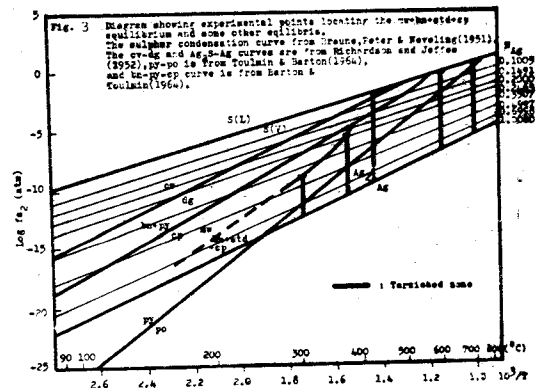


Fig. 3 Diagram showing experimental points locating the mw+bn+std+cp equilibrium and some other equilibria. The sulphur condensation curve from Braune, Peter & Neveling (1951). The cv-dg and Ag₂S-Ag curves are from Richardson & Jeffes (1952), py-po is from Toulmin & Barton (1964), and bn-py-cp curve is from Barton & Toulmin (1964).

이트+칼코파이라이트의 一變系組合이 平衡下에서 共存할 때의 溫度· f_{S_2} 의 關係는 보오나이트+파이라이트+칼코파이라이트와 파이라이트+피로타이트의 두개의 一變系曲線의 中間領域에 位置하고 보오나이트+모소나이트+스타노다이트+칼코파이라이트의 一變系曲線의 傾斜는 兩者의 그것과 거의 平行한 關係를 나타낸다. 이러한 事實은 天然에 있어서의 共生關係를 잘 說明해 주고 있다.

그리고 Fig. 2의 相關關係圖에서 보여지는 것과 같이 모소나이트는 보오나이트—스타노다이트—칼코파이라이트의 三角面에 떠 있으므로 앞의 3相 共存面보다 약간 높은 sulfur portion에 位置하고 있다. 또한 Fig. 3의 $f_{S_2} \cdot 1/T$ diagram에서 보여지는 것과 같이 모소나이트의 安定領域은 보오나이트+스타노다이트+칼코파이라이트 組合보다 높은 f_{S_2} 條件下에서 安定하다는 것을 나타내고 있다.

5. 結 論

Cu-Fe-Sn-S의 天然產 鑛物로서는 現在까지 스타노다이트 ($Cu_2(Fe, Zn)SnS_4$), 스타노다이트 ($Cu_8(Fe, Zn)_3Sn_2S_{12}$), 모소나이트($Cu_6Fe_2SnS_8$)가 알려져 있다.

스텐나이트는 페그마타이트鑛床으로부터 亞火山鑛床에 이르기까지 比較의 多樣한 產出狀態를 나타내나 특히 深熱水 鑛床의 Sn-W 石英脈中에 그 產出이 잘 알려져 있다. 그리고 스타노다이트와 모소나이트도 여러種의 鑛床으로부터 產出이 알려져 있으나 주로 亞火山型鑛床에서 多量 產出된다.

亞火山型鑛床으로 分類되는 日本 兵庫縣 多田鑛山에 있어서 스테나이트는 그 存在量은 적지마는 주로 칼코파이라이트 또는 스타노이다이트와 共存한다. 스타노이다이트와 모소나이트는 보오나이트 및 칼코파이라이트와 密接히 隨伴되고 특히 모소나이트는 반드시 보오나이트, 스타노이다이트 및 칼코파이라이트와 隨伴되며 스타노이다이트의 一部 또는 이들 鑛物들의 接觸境界部에 沿해서 交代한 것과 같은 組織을 보이면서 産出되며 單獨 粒子로서는 存在하지 않는다.

天然産 스타노이다이트는 通常 數%의 Zn를 含有하지마는 모소나이트中에는 Zn의 存在가 確認되지 않는다.

加熱實驗 및 DTA 結果에 의하면 天然産 스타노이다이트(Zn 3% 含有)는 500°C 以上에서 보오나이트+스타노이다이트+칼코파이라이트로 分解하지마는 Zn를 含有하지않는 純粹한 合成相은 830°C 까지 安定하다. 따라서 이 分解溫度는 Zn의 存在量이 增加하면 낮아질것이 推定된다. 한편 모소나이트는 390°C 以上에서는 보오나이트+스타노이다이트+칼코파이라이트로 分解되므로 390°C 以下에서 만이 安定하다.

合成實驗 結果에 의하면 390°C 以下에서 모소나이트가 새로운 安定相으로서 存在하며 亞火山型鑛床에서

보여지는 天然의 鑛物組合과 類似한 組合이 出現한다. 300°C 에 있어서의 重要한 組合은 보오나이트-모소나이트-스타노이다이트, 모소나이트-스타노이다이트-칼코파이라이트, 스타노이다이트-스테나이트-칼코파이라이트와 一變系組合인 보오나이트-모소나이트-스타노이다이트-칼코파이라이트이다.

合成實驗 및 多田鑛山에서 얻어진 보오나이트+모소나이트+스타노이다이트+칼코파이라이트의 一變系組合에 대한 溫度·fs₂의 關係를 實驗的으로 구하였다. 그 結果에 의하면 모소나이트+보오나이트+스타노이다이트+칼코파이라이트의 一變系曲線은 보오나이트+파이라이트+칼코파이라이트와 파이라이트+피로타이트의 두개의 一變系曲線의 中間領域에 位置하고 그 傾斜가 兩者와 거의 平行하여 天然의 産狀을 잘 說明하고 있다. 특히 모소나이트는 보오나이트+스타노이다이트+칼코파이라이트의 3相 總合보다 약간 높은 fs₂ 條件下에서 安定하다는 것을 나타내고 있다.

모소나이트는 天然의 産狀과 組織 및 實驗結果로 부터 判斷할때 既晶出된 보오나이트, 스타노이다이트, 칼코파이라이트의 組合(또는 同一組成의 鑛化溶液)으로부터 fs₂가 多少 增大한 條件下에서 이들의 反應에 의해서 生成된 것으로 생각된다.

References

- Boorman, R. S. and D. Abbott, 1967. Indium in co-existing minerals from the Mount Pleasant Tin deposit. *Can. Mineralogist*, 9, pp. 166-179.
- Claringbull, G. F. and M. H. Hey, 1955. Stannite and isostannite. *Miner. Soc. London, Notice* 91, (2)
- Franz, E. D., 1971. Kubischer zinnkies und tetragonaler zinnkies mit Kuper-Kiesstruktur. *N. Jb. Miner. Monat.* 5., pp. 218-223.
- Harris, D. C. and D. R. Owens, 1972. A stannite-kesterite exsolution from British Columbia. *Can. Mineralogist*, v. 11, pp. 531-534
- Hirowatari, F. and A. Soeda, 1972. Investigation of Stannoidite and mawsonite by EPMA(abstract). (in Japanese). *Mining Geol.*, v. 22, 79,
- Imai, H., Y. Fujiki and S. Tukagoshi, 1967. The Metallogenetic Province of the Western Kinki District (abstract). *Mining Geol.*, v. 17, 50, (in Japanese).
- Kato, A., 1969. Stannoidite, Cu₅(Fe, Zn)₂SnS₈ a new stannite-like mineral from the Konjo mine, Okayama Prefecture, Japan. *Bull. Nat. Sci. Museum*, v. 12, pp. 165-172.
- Kato, A. and Y. Fujiki, 1969. The Occurrence of stannoidite from the xenothermal ore deposits of the Akenobe, Ikuno and Tade mines, Hyogo Prefecture, and the Fukoku mine, Kyoto Prefecture, v. 5, pp. 417-433.
- Lee, M. S. 1978. Studies on the Cu-Ag-S Minerals from Tada Mine, Japan. *J. Geol. Soc. Korea*, v. 14, pp.5-16.
- Lee, M. S., S. Takenouchi and H. Imai, 1974. Occurrence and paragenesis of the Cu-Fe-Sn-S minerals with reference to stannite, stannoidite and mawsonite. (in Japanese). *J. Mineral. Soc. Japan*, 2, Special No. 2, pp. 155-164.
- Lee, M. S., S. Takenouchi and H. Imai, 1975. Syntheses of stannoidite and mawsonite and Their Genesis in Ore Deposits. *Econ. Geol.*, v. 70, pp. 834-843.
- Markham, N. L. and L. J. Lawrence, 1965. Mawsonite, a new copper-iron-tin sulfide from Mt. Ly-

- ell, Tasmania and Tingka, New South Wales. *Amer. Mineralogist*, v. 50, pp. 900-908.
- Nakamura, T., 1961. Mineralization and Wall-rock alteration at the Ashio copper mine, Japan. *J. Inst. Polytech, Osada City Univ.*, Ser. G, 5, pp. 53-127.
- Nakamura, T. and N. Aikawa, 1973. Stannoidite-cannfieldite as related to vein mineralization at the Ashio copper mine, Japan. *J. Geosci., Osaka Univ.*, 16, Art 1, pp. 1-10.
- Petruk, W. 1973. Tin sulfides from the deposit of Brunswick Tin Mines Limited. *Can. Mineralogist*, v. 12, pp. 46-54.
- Ramdohr, P. 1960. *Die Erzminerale und ihr Verwachsungen*. Akademik-Verlag, Berlin.
- Shimizu, T., A. Kato and G. Matsuo, 1966. Minerals from the Fukoku mine, Kyoto Prefecture, with a special reference to cosalite, boulangerite, hexastannite and some secondary arsenic minerals. *Chikagu Kenkyu (Earth Sci. Stud.) Matsutomi Vol.*, pp. 201-209 (in Japanese).
- Soeda, A. and F. Hirowatari, 1973. Origin of tin in association with Metallic Deposits in Chugoku District-Stannoidite from Pyrometasomatic Deposits: Kabe mine, Hiroshima Prefecture and Tsu-mo mine, Shimane Prefecture (abstract) (in Japanese). *Mining. Geol.*, v. 23, pp. 63-64, (in Japanese).
- Springer, G. 1972. The Pseudobinary system $\text{Cu}_2\text{Fe-SnS}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and its mineralogical significance. *Can. Mineralogist*, v. 11, pp. 535-541.
- Yamae, N. 1955. Microscopic study for ore minerals from the Ashio copper Mine, (1) Stannite and Bornite. (in Japanese). *J. Jap. Assoc. Min. Petr. and Econ. Geol.*, v. 39, pp. 21-30.
- Yamaguchi, K. 1939. Zonal distribution of mineral deposits at the Ikuno mine, Japan (Pt. 2). *J. Jap. Assoc. Min. Petr. and Econ. Geol.*, v. 22, pp. 25-36.