

韓國 將軍鑛山의 黃錫石에 對하여

—將軍 鉛·亞鉛·銀 鑛石鑛物의 知識에의 寄與 (3)—

李 鉉 具*·今 井 直 哉**

Stannite from the Janggun Mine, Republic of Korea

—Contributions to the Knowledge of Ore-Forming

Minerals in the Janggun Lead-Zinc-Silver (3)***—

Hyun Koo Lee and Naoya Imai

Abstract; In the Janggun mine, stannite occurs as anhedral grains, up to 500 micrometer in long dimension, closely associated with sphalerite, chalcopyrite, arsenopyrite, pyrrhotite, galena and rhodochrosite in the periphery of the South ore body.

In reflected light, stannite is grayish yellow green in color and exhibits moderate bireflectance and strong anisotropism without any intenal reflections. Reflection; $R_{max.}=29.0$, $R_{min.}=27.8$ percent at a wavelength of 560nm, and VHN; 219~244kg/mm at a 50g load. The chemical composition on the average from 35 spot analyses by electron microprobe is, Cu 28.0, Fe 12.7, Zn 2.9, Mn 0.2, Sn 25.8, S 30.3, sum 99.9 (all in weight percent); the corresponding chemical formula as calculated on the basis of total atoms=8 is, Cu 1.88 Fe 0.97 Zn 0.19 Mn 0.02 Sn 0.93 S 4.01, which fulfills approximately the ideal formula of Cu_2FeSnS_4 .

The strongest reflections on the X-ray diffraction patterns are; 3.10\AA (10) (112), 2.72\AA (5) (020, 004), 1.922\AA (5) (024), 1.642\AA (3) (132), 1.244\AA (3) (143, 136, 235), 1.111\AA (3) (244), 0.958\AA (1) (048, 422), the patterns are identical with those of literature.

From the textural evidence of the microscopic observation, the mineral is considered to have been formed at the middle stage of hydrothermal lead-zinc-silver mineralization.

序 言

黃錫石(stannite, Cu_2FeSnS_4)은 Cu-Fe-Sn-S系의 自然産 鑛物中에서 가장 흔히 發見되는 鑛物로서, 黃錫石의 鐵을 亞鉛이 置換한 亞鉛黃錫(kesterite, Cu_2ZnSnS_4)과의 사이에는 Fe-Zn置換에 의한 完全固溶體系

* 忠南大學校 理科大學 地質學科 韓國 忠南 大田 300-01

** 日本 早稻田大學校 理工大學 資源工學科 160 日本 東京 大久保 3-4-1

*** Presented at the annual meeting of the Society of mining Geologists of Japan, held in Tokyo on Jan. 27, 1979, and the preliminary announcement appeared in the mining Geolog Vol. 29 (1) p. 62 (Imai et al., 1979).

列이 存在하는 것으로 생각되어 왔으나 合成相(Springer, G., 1972) 및 自然相(Harris, D.C. and D.R. Owens, 1972)에 대해서 그 사이에 不混和領域의 存在가 確認되었다. 그리고, 兩側의 相이 等構造가 아닐 可能性도 合成相에 대한 X-線的 研究로 論議되었다(Springer, 1972). 그러나, 合成鑛物의 不混和領域의 2成分系 狀態圖上의 形態와 自然鑛物에서의 그것과의 不一致에 대해서는 아직 충분한 설명이 되어있지 않다. 이와같이 이系에 속하는 自然相에 관한 研究(Harris, D.C. and D.R. Owens, 1972; Imai, H. et al., 1975; Kato, A. and Y. Fujiki, 1969; Kissin, S.A. et al., 1978; Kissin, S.A. and D.R. Owens, 1979; Kato, A., 1974; Lee, M.S. et al., 1974; Markham, N.L. and L.J. Lawrence, 1965; Owen, I.S., 1970; Petruk, W., 1973;

Springer, G., 1968; Yajima, J., 1977등) 및 合成實驗에 의한 合成相의 實驗例(Bernhardt, H., 1972; Lee, J. Y., 1972; Lee, M.S. et al., 1975; Moh, G.H., 1969; Springer, G., 1972)와 結晶構造 및 鑛物共生關係에 관한 研究(Hall, S.R. et al., 1975; Hall, S.R. et al., 1978; Lee, M.S. et al., 1974) 등이 있으나 아직 많은 문제점이 남아 있다.

黃錫石은 페그마타이트 鑛床에서 接觸交代鑛床 및 xenothermal 鑛床까지 여러 形態의 鑛床에서 多樣한 產狀을 나타내며, 특히 深熱水型的 錫·텅스텐 鑛床에 많이 나타나는 것으로 알려져 있다. 韓國에서의 이 系列의 鑛物에 대한 報告는 富平銀鑛床(朴喜寅과 徐圭植, 1986)과 大華 및 敦山重石, 모리브덴 鑛床(朴喜寅外, 1985)에서의 產出이 확인되어 있고, 將軍鑛山에서의 產出은 이미 Kim, S.J. (1969, 1977)에 의해 報告되어 있으나 자세한 鑛物學的研究은 이루어져 있지 않다. 따라서 本研究에서는 鑛石顯微鏡, X-線回折裝置, EP-MA 등에 의한 鑛物學의 研究 結果를 報告하고자 한다.

地質 및 鑛床概要

將軍鑛山 地域의 廣域地質에 대하여는 金玉準(1962)에 의해, 또 鑛山周邊의 地質 및 鑛床에 대하여는 李大聲(1967), 黃仁典(1968), 黃德煥과 A.J. Reedman (1975) 및 Imai, N. et al. (1980a, 1982a) 등에 의한 자세한 報告가 있으므로 여기서는 간단히 그 概要만을 다루기로 한다.

地質概要

本鑛山 周邊의 地質은 先캄브리아紀의 始生界에 對比되는 遠南層과 原生界에 對比되는 栗里層群, 캄브로~오-도비스紀에 對比되는 壯山珪岩屬, 斗音里層 및 將軍石灰岩層, 石炭~三疊紀의 東水谷層과 才山層, 그리고 이들 變成堆積岩類를 後期 中生代 春錫花崗岩類가 貫入하고 있다. 또 監基性 安山岩質, 岩脈이 上紀의 岩層들을 貫입하여 있고 遠南層中에는 granophyre가 꽤 큰 規模로 貫입 발달되어 있다.

本地域의 地質構造를 規制하는 斷層에는 本鑛山 南쪽에 東西의 走向을 갖는 才山斷層과 山幕斷層이 平行하게 發達되어 있다. 才山斷層은 遠南層과 栗里層群, 東水谷層 및 才山層과의 境界를 이루며, 山幕斷層은 遠南層과 洛東層群의 上部層과의 境界를 이룬다. 또 N-S性, E-W性, NE-SW性, NW-SE性의 小斷層이 發達하고 있으며, 대부분 安山岩脈이 貫入하여 있다. 大褶曲構造로는 才山層 中央部에 E-W性의 軸을 갖는 軸面이 거의 直立에 가까운 才山向斜와 本鑛山 北側의 栗里層群의 南쪽에 NNW-SEE性의 軸과 北으로 傾斜

하는 軸面을 갖는 非對稱의 等斜背斜構造가 發達된 것으로 사료된다(Imai, N. et al., 1982).

鑛床概要

將軍鑛山은 망간鑛床과 鉛·亞鉛·銀鑛床으로 大別된다. 망간鑛床은 初生의 炭酸망간鑛床과 이것이 淺成變質(酸化作用)에 의해 富化된 酸化망간鑛床으로 구별되나 이들 망간鑛床에 대하여는 많은 연구결과가發表되어 있으므로 여기서는 생략하기로 한다(Kim, S.J., 1968, 1975, 1978; Imai, N. et al., 1980; Lee, H.K., 1985; Kim, K.H., 1986).

將軍鑛山の 鉛·亞鉛·銀鑛床은 中生代 花崗岩類(133m.y. 金玉準, 1971)의 貫入接觸面附近의 將軍石灰岩層中에 胚胎되는 熱水性 交代鑛床으로서 그 形成을 規制하는 地質構造 要素로는 將軍石灰岩層中에 發達하는 열극과 春陽花崗岩 pluton 및 이것으로 부터 波生된 岩株와 岩枝(aphophyses)의 不規則한 貫入接觸面 附近에 鑛床이 胚胎되어 있다. 本鑛床에는 南쪽에서 北쪽으로 向하여 차례로 A, B, C, D 및 北鑛體가 約 400m 內에 부존되어 있다. 各鑛體의 產狀을 간단히 요약하면, A鑛體는 가장 南쪽에 胚胎되는 鑛體로서 直徑이 約 30m, 下部延長이 約 150m에 달하는 파이프狀의 形態를 취하며 EW-NS性의 열극의 交叉線에 규제되어 石灰岩層中에 胚胎되어 있다. B鑛體와 C鑛體는 花崗岩 岩柱와 岩枝에 둘러싸인 大型의 石灰岩의 捕獲岩上部를 交代하여 鑛體가 形成되어 있으며, D鑛體와 北鑛體는 花崗岩의 岩枝와 石灰岩의 境界部의 石灰岩을 交代하여 形成된 板狀~렌즈狀의 鑛體로서 下部延長이 150m이상 확인되어 있다.

本 鉛·亞鉛·銀鑛床은 金·銀·銅·鉛·亞鉛·砒素 錫·안티몬·망간 및 鐵의 多金屬屬化作用에 의한 複雜한 硫化物·硫酸鑛石으로 構成되어 있다. 主成分鑛物로는 黃鐵石·硫砒鐵石·磁硫鐵石·閃亞鉛石·方鉛石· 및 黃銅石이 塊狀粗粒에서 細粒緻密한 것까지 組織의 變化가 심하고 複雜한 鑛物組合을 가지고 있으며 上記 主成分鑛物 以外에 現在까지 확인된 副成分鑛物로는 黃錫石·含銀四面銅石~프라이버자이트系 鑛物·車骨石·보우란저라이트(boulangerite), 濃紅銀石, 白鐵石·큐바나이트(cubanite), 銅藍, 알라반다이트(alabandite), 베테후치나이트(betekhtinite) 및 PbS-Ag₂S-Sb₂S₃系 未決定鑛物 등이 있다(Imai et al., 1980; Imai et al., 1982b; 李鉉具·尙基南, 1983).

上記의 鑛物들은 各鑛體에 따라, 또는 한 鑛體內에서 構成鑛物들의 量比와 產出頻도가 서로 달라 帶狀分布를 보이는 것이 특징적이다. 예를들면, 南쪽 A鑛體에서 北鑛體로 감에 따라 硫砒鐵石, 磁硫鐵石, 方鉛石, 黃

錫石, 含銀—안티몬鑛物 및 菱狀간石의 감소와 黃鐵石, 閃亞鉛石의 增加가 顯저하여 北鑛體는 主로 黃鐵石·閃亞鉛石 및 方鉛石으로 構成되어 있다. 한편 A, B, C鑛體에서는 鑛體의 上部에서 上部로 감에 따라 黃錫石, 含銀—안티몬鑛物 및 菱狀간石이 감소되며 A鑛體에서는 파이프狀鑛體의 中心部에서 周邊部에 감에 따라 早期에 晶出한 鑛物에서 後期에 晶出한 鑛物 즉, 黃鐵石·硫砒鐵石·磁硫鐵石→閃亞鉛石·黃銅石·黃錫石→方鉛石, 含銀—안티몬鑛物, 菱狀간石의 順으로 帶狀分布를 보이고 있다.

以上과 같이 本鑛床의 鑛石은 複雜한 鑛物組合을 갖고 있기 때문에 鑛石組織도 變化가 심하여 colloform 組織, 交代組織, 帶狀組織, 空間充填組織 및 包有組織 등이 鏡下에서 관찰된다.

上記의 鑛石鑛物 以外에 脈鑛物로는 炭酸鹽鑛物(方解石, 菱狀 方解石, 능망간石, 돌로마이트, 含망간 돌로마이트, 마그네슘 쿼트나호라이트등), 石英 및 粘土鑛物등이 있다.

母岩의 變質로는 熱水性 망간 交代作用, 熱水性 돌로마이트화作用, 綠泥石化作用, 絹雲母化作用, 珪化作用, 黃鐵石化作用 및 粘土化作用등이 있다.

產狀 및 共生關係

將軍鑛山의 黃錫石은 微小鑛物로서 硫化物·硫鹽鑛石中에 꽤 넓은 分布를 보이고 있지만, 특히 A鑛體와 B鑛體 上部에서 비교적 풍부하게 產出된다. 그러나 이 鑛體의 下部로 向함에 따라 점차 감소되며, 또 C→D→北鑛體로 감에 따라 그들이나 산출빈도가 현저히 감소된다. 이 鑛物은 매우 多樣한 產狀을 나타내나 크게 6가지로 분류할 수 있다. (a) 閃亞鉛石과 密接한 共生關係를 나타내는 것. (b) 硫砒鐵石中에 包有되어 있는 것. (c) 黃銅石中에 包有되어 있는 것. (d) 方鉛石中에 包有되어 있는 것. (e) 菱狀간석集合體(變質炭酸鹽岩)中에 多鑛物粒子의 構成員으로 산출되는 것 및 (f) 獨立의 粒子로서 菱狀간석 集合體中에 散點되어 있는 것. 그러나 이들중 產出頻도가 가장 높고, 또 量的으로도 탁월한 것은 (a)의 產狀을 나타내는 것이다.

(a)에 속하는 黃錫石의 產狀은 가장 變化가 심하다. 그들중에는 閃亞鉛石 粒子中에 徑수 μm ~100 μm 에 달하는 不規則한 形狀을 하여 나타나는 것(Fig. 1-c), 磁硫鐵石과 方鉛石과의 境界를 따라 帶狀의 閃亞鉛石과 黃銅石을 수반하여 帶狀으로 發達하는 것, 硫砒鐵石에 接하는 閃亞鉛石의 長徑 500 μm 에 달하는 비교적 大型 結晶의 가장자리를 교대하여 生成된 것, 磁硫鐵石, 黃鐵石, 黃銅石 및 閃亞鉛石과 共存하는 것(Fig. 2), 閃亞

鉛石을 둘러싸고 발달하는 것(이 경우 內核의 閃亞鉛石의 裂開에 따라 黃錫石의 微細脈이 發達함을 볼 수 있다). 閃亞鉛石中의 方鉛石 가장자리를 둘러싸고 film狀으로 發達하는 것, 閃亞鉛石中의 黃錫石가장자리를 黃銅石이 둘러싸고 film狀(幅수 μm)으로 發達하는 것 등이 관찰된다.

(b) 硫砒鐵石中에 包有된 것에는 長徑 100 μm 에서 200 μm 에 이르는 비교적 大型의 半自形 結晶을 이루는 것과 不規則한 모양 내지 脈狀을 이루는 것으로 區別된다. 前者는 먼저 晶出된 黃錫石이 硫砒鐵石에 捕獲된 包有組織을 나타낸 것으로 사료되나, 後者는 交代組織을 나타내는 것으로 사료된다. 또 (b)에 속하는 것중에는 磁硫鐵石中에 黃錫石이 單獨으로 產出되는 것과, 閃亞鉛石 및 黃銅石과 密接하게 共生하여 產出되는 것이 있다(Fig. 1-a, e, 및 h, a).

(c)의 黃錫石을 包有하는 黃銅石의 產出은 극히 희귀한 것으로서, 비교적 大型의 黃錫石과 갈록이 심한 境界로 接하는 黃銅石中에는 長徑이 50 μm (±)의 圓形 내지 不規則한 모양의 黃錫石이 發見된다.

(d)의 方鉛石에 包有되는 黃錫石은 때때로 관찰되지만, 어느것이나 徑 100 μm 이하의 小型인 微粒子로서, 타원형내지 不規則한 모양으로 產出된다(Fig. 1-g). 또 方鉛石內에 閃亞鉛石과 共生하여 產出되는 黃錫石도 관찰된다.

(e)에 속하는 黃錫石은 閃亞鉛石과 帶狀구조를 보이는 것(Fig. 1-f), 黃鐵石中에 圓形내지 不規則한 모양으로 나타나는 것(Fig. 1-d), 磁硫鐵石中에 黃銅石과 수반하여 산출되는 것, 黃銅石—方鉛石—含銀四面銅石—黃錫石·方鉛石—黃錫石, 閃亞鉛石주위를 ring狀으로 둘러싸고 발달하는 것등이 있다.

(f)에 속하는 黃錫石은 보통 100~200 μm 의 갈록이 심한 不規則한 형태로 관찰된다.

光學的·物理的性質

本鑛山의 黃錫石은 研磨性이 良好하고, 그 研磨硬度는 閃亞鉛石보다 낮고, 方鉛石보다 높다. 反射色은 grayish yellow green色을 띄며, 反射多色性은 약한 편이나 異方性은 현저하여 grayish yellow green色에서 greenish gray色으로 色調의 變化가 심하다. 油浸系에서는 空氣系에 그 反射多色性 및 異方性은 보다 명백해져 反射色은 grayish olive色을, 反射多色性은 grayish yellow green에서 pale turtle green色으로 變化하며 異方性은 light bluish gray에서 pale blue green色으로 變化한다. 內部反射는 관찰되지 않는다. 反射能의 測定에는 Olympus光學工業製 multi-photometric micr-

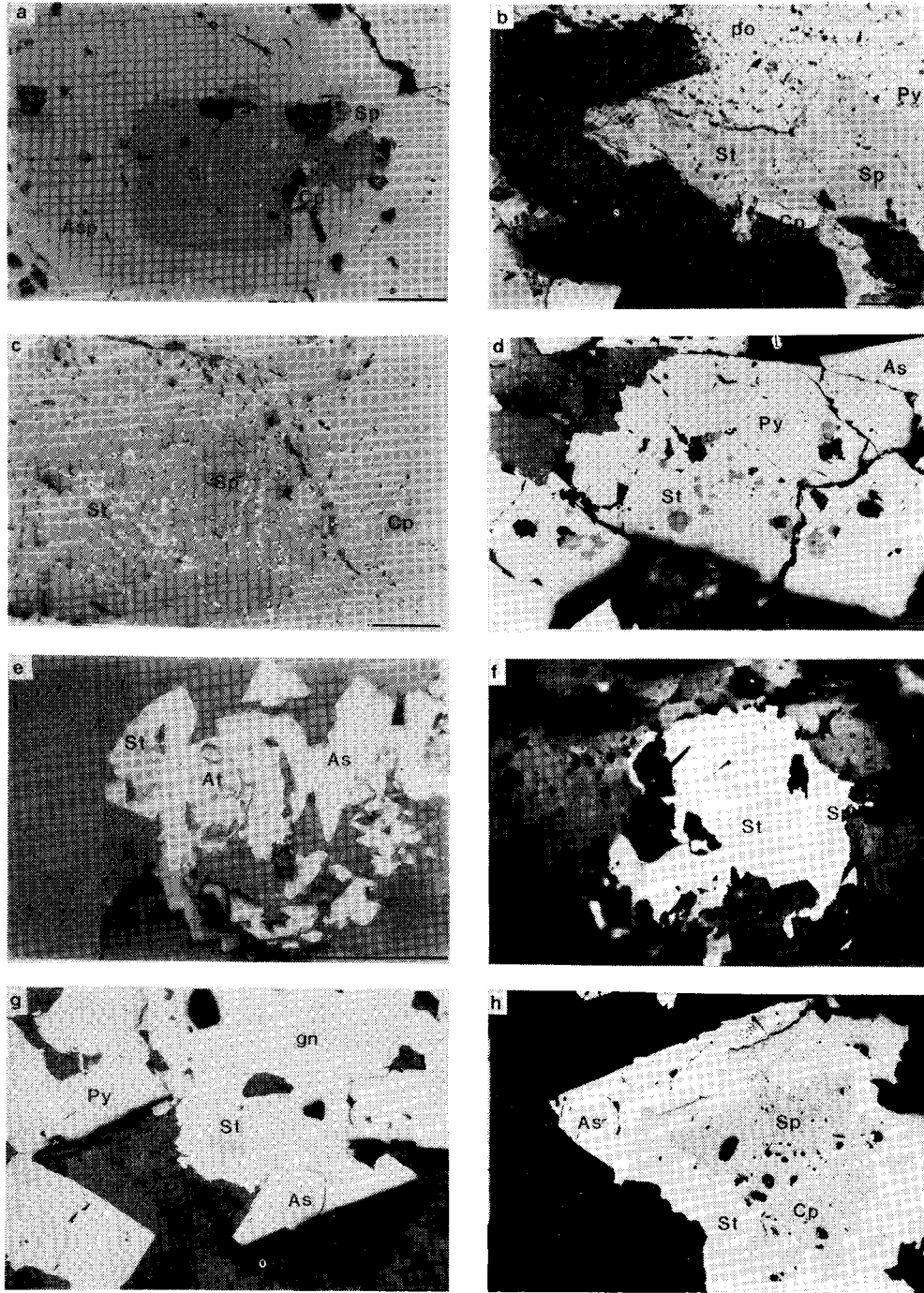


Fig. 1 Photomicrographs of polished section of the Janggun ores, showing the mode of occurrence of stannites. Specimen numbers; a:7608019, b:7808327, c:780822~3, d:780822~4, e:78083~26, f:7705161, g:7808327, h:780822~12-C, One polar in air system. The bar scale indicates 100 μ m in length. Abbreviations; As:arsenopyrite, Py:pyrite, Po:pyrrhotite, Sp:sphalerite, Gn:galena, Cp:chalcopyrite, St:stannite, At:argentic tetrahedrite. Dark area represents gangue minerals, almost all of which include rhodochrosite or magnesian kutnahorite.

Table 1 Reflectivities [%] of stannites.

		Wavelength [nm]														
		400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
(1)	Rp	22.2	23.0	24.4	25.5	26.6	27.3	27.9	28.3	28.4	27.8	27.7	27.6	27.3	27.3	28.0
	Rg	22.6	23.4	24.7	26.0	27.1	27.8	28.3	28.8	28.9	20.5	28.2	28.1	27.8	27.8	28.4
(2)	Rp	22.1	23.1	24.5	25.6	26.7	27.5	28.0	28.6	23.5	28.6	28.5	28.4	27.9	2.77	27.6
	Rg	22.7	23.8	25.0	26.0	27.3	28.1	28.7	29.0	29.1	29.0	28.9	28.9	28.4	28.3	28.2
(3)	Rp	20.9	22.7	23.7	24.8	25.7	26.5	27.1	27.4	27.6	27.3	27.4	27.1	26.9	26.9	27.0
	Rg	22.9	24.0	24.9	26.2	27.0	27.5	28.0	28.4	28.6	28.4	28.4	28.1	27.9	27.9	28.0
(4)	Rp	9.3	10.1	11.0	11.8	12.0	12.7	13.0	13.2	13.3	13.1	12.9	12.7	12.6	12.6	12.6
	Rg	10.9	11.6	12.3	13.1	13.5	13.9	14.0	14.1	14.2	13.9	13.7	13.7	13.6	13.5	13.6
(5)	Rp	7.9	8.7	9.4	10.3	11.0	11.6	12.6	12.6	12.5	12.5	12.3	12.2	12.2	12.1	12.1
	Rg	9.8	10.9	11.5	12.2	12.8	13.4	13.7	14.0	14.0	13.9	13.8	13.8	13.7	13.6	13.7
(6)	Rp									22.3*						
	Rg									23.2*						
(7)	Rp									23.3*						
	Rg									25.2*						
(8)	Ro					24.4~25.2**		27.4~28.2***		27.9~28.8****		27.9~29.5*****				
	Re					25.7~26.7**		27.4~29.3***		29.0~29.4****		28.0~29.8*****				

- (1)~(3) Janggum mine, sample No. 7808389(in air).
- (4) Janggum mine, sample No. 708389(in oil).
- (5) Janggum mine, sample No. 7808327(in oil).
- (6) Toyoha mine(Yajima, 1977)
- (7) Kutosan mine and Suttu mine(Yajima, 1977).
- (8) After Uytenbogaardt and Burke(1971).

* 546nm. ** 480nm. *** 540nm.
 **** 580nm. ***** 640nm.

The reflectivity measurements in air and oil were performed with an Olympus multi-photometric microscope(Model MNSP-RR).

All measurements were made against WTiC, standard.
 Beam spot 14μφ
 Magnification of the objective 40×
 Numerical aperture 0.65

oscope(MMSP-PK型)을 사용했으며 標準試料는 Carl Zeiss Jena製의 WTiC를 이용했다. 測定에 사용한 對物렌즈의 beam spot의 직경은 μmφ, 倍率은 40倍의 空氣系 對物렌즈를 사용했다. Fig. 2에 나타나는 反射能波長分散曲線은 560nm 附近에 頂點을 갖는 凸의 形態를 취한다. Table 1은 反射率測定結果이다. 그 反射率波長分散曲線은 Uytenbogaardt, W. and E.A.J. Burke(1971)가 측정 한 값과 比較해 短波長쪽에서는 약간 낮고, 長波長쪽에서는 약간 높은 값을 나타낸다. 그리고 日本 北海道의 豊羽鑛山의 黃錫石 및 Kutosan과 Sutter鑛山의 黃錫石(矢島淳吉, 1977)의 反射率測定值 보다 약간 높은 값을 나타낸다. Vickers hardness number(VHN)는 明石製作所製의 微小硬度計(MVK-C型)로 測定했다. 將軍鑛山 黃錫石의 VHN은 50g荷重下에

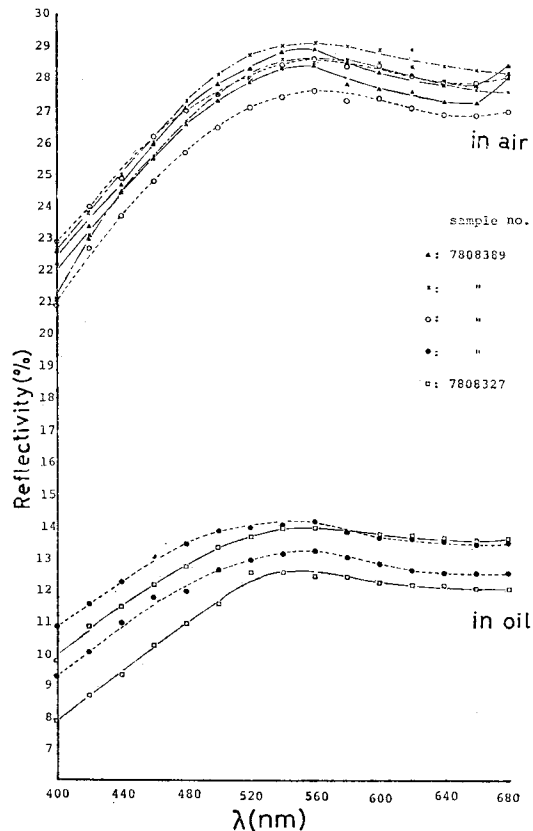


Fig. 2 Reflectivity curves for stannites.

서 219~244kg/cm²의 값을 나타내어, 日本 北海道の 豊羽鑛山の 黄錫石 및 Kutosan과 Sutter鑛山の 黄錫石 (矢島淳吉, 1977)보다 약간 낮은 값을 나타낸다. 腐蝕 試驗은 Short, M.N.(1940)이 指定한 標準濃度의 試藥을 使用했으며, HNO₃(1:1)와는 反應하여 靑色~紫色 또는 짙은 갈색으로 變하며 드디어는 黑色으로 變化한다. 그외의 HCl(1:1), KCN(20%), FeCl₃(20%), KOH(40%), HgCl₂(5%), H₂O₂ 및 aqua regia와는 反應하지 않았다.

化學組成

黄錫石의 定性·定量分析에 使用한 機器는 take-off angle이 35°이고 2 채널의 X-線檢出系를 갖는 JEDL JXA-50A이었다. 分光計의 走査에 의한 定性分析의 結果, 檢出된 元素로는 鐵·銅·錫·亞鉛, 망간 및 硫黃으로서 그것의 元素는 그 檢出限界以下였다. 黄錫石 粒子에 대해 線分析을 실시한 結果, 單一粒子內에서 亞鉛濃度分布의 不均一性이 發見되어 分析點의 位置選定에 특별한 注意를 기울였다. 定量分析의 實驗條件은 加速電壓 20KV, 試料電流 2.0×10⁻⁸A(MgO上에서),

시료上에서의 電子 beam徑은 1~5μm, 計測時間은 10秒, 各分析點에 대해 5회 반복측정하여 산출평균치를 구했다. 分光結晶은 CuKα, FeKα, MnKα, ZnKα線에 대해서는 LiF結晶을 SnLα와 SKα線에 대해서는 PET結晶을 使用했다. 各元素의 分析에 使用한 標準試料는 다음과 같다. S, Sn; 合成硫化物 SnS, Zn; 合成硫化物 ZnS, Cu; 自然產硫化物 CuFeS₂ Fe; 自然產의 硫化物 CuFeS₂와 合成硫化物 FeS 및 Mn; 純金屬 Mn을 사용했다. 示性·線強度는 대부분 定時計數法으로 測定되었고, 여기에 比例計數管의 不感時間에 의한 計數損失의 補正과 background補正을 실시해서 얻어진 標準試料의 示性·線과 被檢物質의 그것과의 相對強度比로부터 계산되었다. Casting의 第1近似值에 ZAF補正을 실시하였는데, 이 補正計算에는 東京大學 正路徹也에 의한 補正 programs(由井俊三, 正路徹也, 1976)을 이용했다. 이 補正 programs에는, 質量吸收, 原子番號, 螢光勵起效果, stopping power의 補正項이 포함되어 있으나, 連續螢光勵起效果의 項은 無視되어 있다. 29개 粒子의 35點의 定量分析結果는 Table 2와 같다. 이 表에는 全原子數를 8로 했을때의 化學式이 구해져있다.

Table 2 Electron microprobe analyses of stannites.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
Cu	29.56	27.4	27.7	27.6	28.0	29.2	28.3	30.0	29.7	27.7	28.6	29.3	26.4	26.0	28.0
Fe	12.99	12.9	13.8	13.7	13.0	12.4	12.6	9.8	12.2	12.6	12.5	10.7	12.8	13.4	12.7
Zn		1.4	1.1	3.5	3.4	2.7	3.2	4.5	1.9	3.4	2.8	2.8	3.7	3.9	2.9
Mn		0.6	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.4	0.0	0.3	0.2	0.2	0.2
Sn	27.61	27.4	26.9	24.7	25.5	25.7	25.6	24.9	25.9	25.5	25.3	26.0	26.8	26.6	25.8
S	29.83	29.8	30.1	30.8	30.2	30.6	30.0	30.3	29.9	30.4	30.4	30.6	30.7	31.1	30.3
Total	99.99	99.5	100.0	100.6	100.1	100.6	99.7	99.6	99.6	100.0	99.6	99.7	100.6	101.2	99.9

Atomic ratio to a total 8 atoms

Cu	2	1.86	1.86	1.82	1.87	1.94	1.91	2.02	2.00	1.85	1.91	1.97	1.76	1.72	1.88
Fe	1	0.99	1.05	1.03	0.99	0.94	0.97	0.75	0.94	0.96	0.95	0.82	0.97	1.01	0.97
Zn		0.09	0.07	0.23	0.22	0.18	0.21	0.29	0.12	0.22	0.18	0.18	0.24	0.25	0.19
Mn		0.05	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02
Sn	1	1.00	0.97	0.87	0.91	0.91	0.92	0.90	0.93	0.91	0.91	0.94	0.96	0.94	0.93
S	4	4.01	4.02	4.03	4.01	4.03	3.99	4.03	4.01	4.03	4.05	4.07	4.06	4.05	4.01

- (1) : Stoichiometric stannite(Cu₂FeSn₄)
- (2) : Specimen No. J78083-1-1(Sp-St)
- (4) : Specimen No. J7608008(Sp-Cp-St)
- (6) : Specimen No. J7808327-1-B(Py-St-Sp)
- (8) : Specimen No. J7705110-6(Sp-St)
- (10) : Specimen No. J7608009-1(Sp-St)
- (12) : Specimen No. J7808330-2(Gn-St)
- (14) : Specimen No. J7908441-1(Cp-St)
- (2)~(4) : Stannite from the Janggun mine
- (3) : Specimen No. J78083-1-7(in gangue)
- (5) : Specimen No. J780822-12-C(As-St-Cp)
- (7) : Specimen No. J7808389-1-B(Sp-St)
- (9) : Specimen No. J7608014-1(Cp-St)
- (11) : Specimen No. J7808327-2(Sp-St-Gn)
- (13) : Specimen No. J7908422-2(Sp-St)
- (15) : Mean value from the 35 spot analyses.

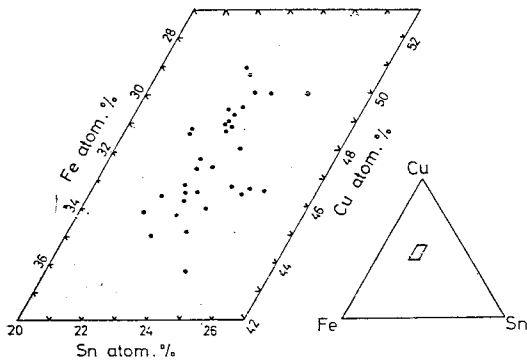


Fig. 3 Enlarged parallelogram in the triangle diagram of the Cu-Fe-Sn system showing the chemical compositions of stannites.

Fe=Fe+Zn+Mn

•Stannite from the Janggung mine.

◦Stoichiometric stannite(Cu₂FeSnS₄).

이 表에서 알 수 있듯이 ΣMetal/S(原子比)≅1, Cu/Sn≅2이고, 그 平均值(Wt. %)에서 計算된 化學式은 Cu_{1.88} Fe_{0.97} Zn_{0.19} Mn_{0.02} Sn_{0.93} S_{4.01}로서 黃錫石의 理想化學式 Cu₂(Fe, Zn) SnS₄에 거의 一致한다. 分析值에서 金屬原子의 atomic %를 구해, 이것을 Cu-Fe-Sn의 三角圖에 投入해 보면 Fig. 3과 같다. 단, Fe=Fe'+Zn'+Mn'이다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 그 組成범위는 理想的인 黃錫石에 비해 錫이 약간 낮은쪽에 있고, Cu-Fe線과 거의 平行하여 銅과 鐵의 含有量에 相當한 變化가 있음을 알 수 있다.

X線 向折

X線 回折에는 직경이 114.59mm의 표준 Debye-Scherrer 카메라를 사용했다. 回折分析에 사용한 試料는 현 미경下에서 鐵針으로 채워한 少量의 粉末 徑 50μm의 glass fiber끝에 메니큐어로 附着시킨 것을 사용했다. 사용한 X線은 Mn filter를 이용한 FeKα線(λ=1.9373Å)으로서 카메라의 필름 裝着法은 film의 現象에 의한 縮小에 기인하는 誤差를 피하기 위해 Straumanis의 非對稱法을 採用했다. 回折線의 強度의 測定에는 microphotometer法과 目測法과의 2가지 方法을 병용했다. 얻어진 粉末 data는 Berry, L.G. and R.M. Thompson (1962)이 發表한 Bolivia의 San Jose鑛山產 黃錫石의 그것과 良好한 一致를 보인다(Table. 3).

討論 및 結論

本研究에 의하면 將軍鑛山の 黃錫石은 亞鉛黃錫石分子를 약간 固溶하고 있음을 알 수 있다. Table 2와

Table 3 X-ray powder diffraction data on stannites.

Janggung mine		San Jose mine Oruro, Bolivia*	
hkl	I/I ₀ d(A) meas.	I/I ₀	d(A) meas.
002		1/2	5.37
011		1/2	4.85
112	10 3.10	10	3.12
020, 004	5 2.72	3	2.71
022		1/2	2.46
121		1/2	2.38
114		1/2	2.21
024	5 1.922	7	1.922
132	3 1.642	4	1.642
033, 116		3	1.626
224		1	1.570
040		2	1.368
008		2	1.347
143, 136, 235	3 1.244	3	1.245
244	3 1.111	3	1.114
228		1	1.105
343, 053, 336		2	1.048
1. 1. 10		1	1.037
440		1/2	0.967
048, 422	1 0.958	1	0.958
156, 255		2	0.921
1. 3. 10, 060		2	0.914
064		3	0.863
446, 0. 2. 12		3	0.852
453		2	0.831

* After Berry and Thompson (1962).

Standard camera(φ=114.59mm), Mn-filtered FeKα radiation, 25Kv, 8mA.

Fig. 3에 나타난 바와같이 將軍鑛山の 黃錫石(평균 Cu_{1.88} Fe_{0.97} Zn_{0.19} Mn_{0.02} Sn_{0.93} S_{4.01})의 化學組成은 理想的인 黃錫石(Cu₂FeSnS₄)과 比較해 보면 銅과 錫이 相當히 부족하고 鐵+亞鉛+망간의 含量이 높은 값을 가지고 있다. 이와같은 사실은 銅과 錫을 置換하여 다른 元素가 存在하는 것을 시사하고 있다.

먼저, 銅의 부족현상을 알아보기 위해 [Cu]-[Fe+Zn+Mn]* (atomic %)의 관계를 검토해 보면(Fig. 4), 兩者의 사이에 明瞭한 負의 相關關係에 있음을 알 수 있다. 이 圖表에는 比較를 위해 Canada Brunswick鑛山의 W-Mo-Bi-Sn鑛床에서 產出되는 黃錫石(Petruk, W., 1973)과 Cornwall, Bohemia, Bolivia의 여러鑛山에서 產出되는 黃錫石(Springer, G., 1968)의 分析值도

* []는 atomic %를 의미함.

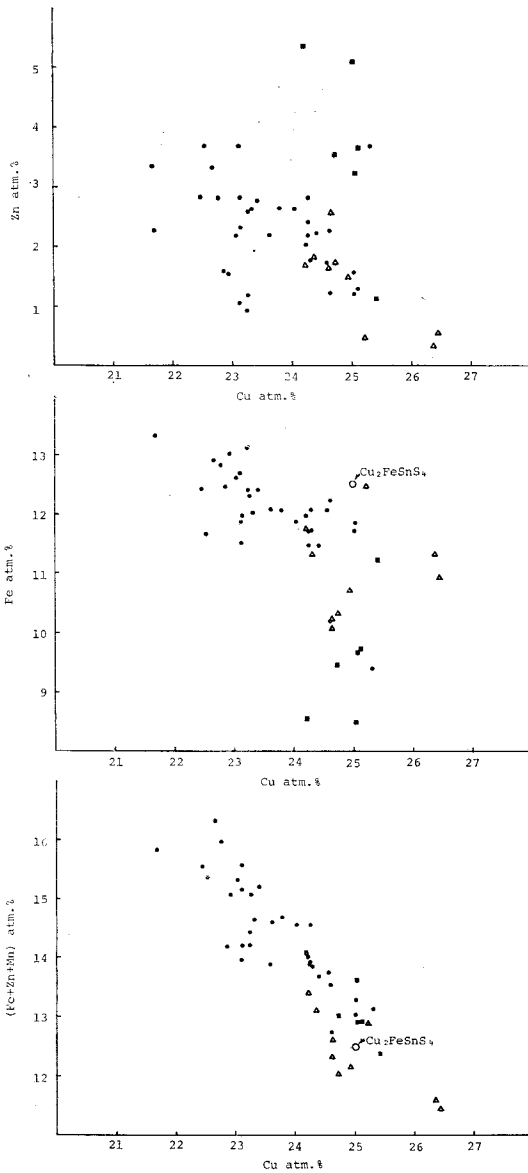


Fig. 4 Variation diagrams of Fe and (Fe+Zn+Mn) versus Cu in stannite (atomic percent).
 ●: Janggum mine(present work).
 ■: after Petruk(1973).
 ▲: after Springer (1968).

같이 plot되어 있는데將軍嶺山의黃錫石과 잘 조화되고 있다. 여기에서 망간은 그 함량이 微微하므로 무시하고,鐵과亞鉛中에서 어떤元素가銅置換이 기여하는가를알아보기 위해 [Cu]-[Fe]圖, [Cu]-[Zn]圖(Fig. 4)를 작성해 본 결과 不明瞭하지만 負의相關關係가 있음을 알 수 있었다. [Cu]-[Sn], [Cu]-[S] 및 [Fe]-

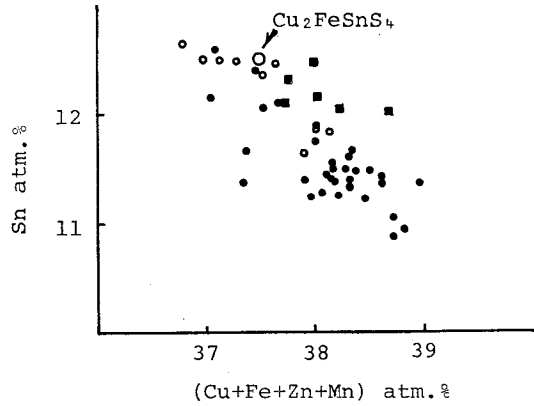


Fig. 5 Variation diagrams of Sn versus (Cu+Fe+Zn+Mn) in stannite (atomic percent).
 ●: Janggum mine(present work).
 ■: after Petruk(1973).
 ○: after Springer(1968).

[Zn]圖에서는 一定한 關係가 없었다. 따라서, 이와같은 結果는 鐵과亞鉛의 一部가銅을置換한 것임을 나타내고 있다.

한편, 錫의 부족현상을 알아보기 위해 [Sn]-[Zn], [Sn]-[Fe], [Sn]-[S], [Sn]-[Fe+Zn+Mn]圖를 작성해 보았으나 어떤 元素와도 一定한 關係가 認知되지 않았고 단지, [Sn]-[Cu+Fe+Zn+Mn]圖(Fig. 5)에서 明瞭한 負의 相關이 있음을 알 수 있었다. 이와같은 사실은 銅·鐵·亞鉛·망간의 一部가 錫을 置換한 것으로 사료된다.

將軍嶺山의 黃錫石은 Table 2와 Fig. 1에 提示되어 있는바와 같이 多模한 產出狀態와 共生關係를 가지고 있는 바, 이들과 黃錫石의 化學組成과 어떤 關係가 있는가를 綿密히 檢討해 보았으나 어떤 一定한 관계도 발견되지 않았다. 단, 脈石中에 單獨으로 產出되는 黃錫石에서는 다른 共生關係를 갖는 黃錫石보다 鐵이 높고 亞鉛이 가장 낮은 값을 가지고 있다. 또 深度別 黃錫石의 元素分布를 보면 大切坑(591m), 北鑛體(571m) 및 下1番坑(531m)에서 [Zn]의 含量은 各各 平均値가 27.5%, 3.0%, 2.1%로서, 深部에서의 黃錫石에 대한 分析値가 보완되면 地質溫度計(Spring, G., 1972; Harris and Owens, 1972)로서 利用 可能性도 排除할 수는 없다.

謝 辭

本研究를 수행하는 동안 많은 助言과 批判을 가해준 早稻田大學의 大塚良平教授, 日本國立公害研究所의 小川勝美博士, 延世大學의 李大聲教授, 서울大學의 金洙

鎮教授와 SnS의 標準試料를 合成해준 東京大學의 金田博彰博士에게 謝意를 드린다. 또 EPMA分析에 협조해준 早稻田大學의 木ノ内嗣郎氏, 飯野良一碩士, 本원고 작성에 협조해준 忠南大學의 김상중, 이은덕군에게 감사한다.

參 考 文 獻

- Bernhardt, H. (1972) Untersuchungen im pseudobinaren system stannit-kupferkies, N.Jb. Mineralogie Monat., v. 12, p. 553-556.
- Berry, L.G. and Thompson, R.M. (1962) X-ray powder data for ore minerals. The Peacock-Atlas, Geol. Soc. Amer. Mem., v. 85.
- Hall, S.R., Kissin, S.A. and Stewart, J.M. (1975) Stannite and kesterite; distinct minerals or components of a solid solution? Actacryst., 31A, S. 67 (abstr.)
- Hall, S.R., Szymanski, J.T. and Stewart, J.M. (1978) Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$ and Stannite, $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals. Can. Miner., v. 16, p. 131-137.
- Harris, D.C. and Owens, D.R. (1972) A stannite-kesterite exsolution from British Columbia. Can. Miner., v. 11, p. 531-534.
- 黃德煥, Reedman, A.J. (1975) 三韓將軍 調查報告書. 韓國地質鑛物研究所, 地質鑛物 調查報告書, p. 187-216.
- 黃仁典(1968) 三韓將軍鑛山 調查報告書. 大韓鑛山地質, v. 1, p. 9-30.
- Imai, H., Lee, M.S., Iida, K., Fujiki, Y. and Take-nouchi, S. (1975) Geologic structure and mineralization of the Xenothermal Vein-type deposits in Japan. Econ. Geol., v. 70, p. 647-676.
- Imai, N. and Lee, H.K. (1980a) Complex sulphide-sulphosalt ores from Janggun mine, Republic of Korea. In Complex Sulphide ores (Proc. Inter. Conf. for Complex Sulphide Ores. Rome. Oct. 5~8, 1980, p. 248-259.
- Imai, N., Lee, H.K. and Machida, M. (1980b) Vanadium-bearing green mica from the Jangsan Quartzite in the Janggun mine area, Republic of Korea. Clay Sci., v. 5, p. 221-236.
- Imai, N., Ogasawara, Y., Lee, H.K. and Saki, J. (1980c) Micromorphological features of exsolved dolomite from the host magnesian calcite in some metamorphic carbonate rocks, as revealed by scanning electron microscopy. Memoirs of the School of Science & Eng., No. 44, p. 71-89.
- Imai, N., Park, N.Y., Lee, H.K., Machida, M. and Higashihara, Y. (1982a) Geology and metamorphic rocks in the environs of the Janggun mine, Republic of Korea-with some comments relating to the Unazuki Metamorphic rocks in Japan Island Arc. In Geology of Japan Sea, p. 227-255, (in Japanese).
- Imai, N., Lee, H.K. and Sakai, T. (1982b) Bournonite from the Janggun mine, Republic of Korea-Contributions to the knowledge of ore-forming minerals in the Janggun lead-zinc-silver ores(1). J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., v. 77, p. 310-321.
- 자원총람 (1985) 한국동력자원 연구소.
- Kato, A. (1974) Sulphide minerals in the Cu-(Fe, n)-(Sn, In) System (in Japanese). Miner. Jour., v. 11, p. 145-153.
- Kato, A. and Fujiki, Y. (1969) The occurrence of stannoidites from the Xenothermal ore deposits of the Akenobe, Ikuno and Tada mines, Hyogo Prefecture, and the Fukoku mine, Kyoto Prefecture. Japan. Miner., v. 5, p. 417-433.
- Kim, K.H. (1986) Origin of manganese carbonates in the Janggun mine. South Korea. J. Korean Inst. Min. Geol., v. 19, p. 109-122.
- Kim, O.J. (1971) Study on the intrusion epochs of younger granites and their bearing to Orogenesis in South Korea. J. Korean Inst. Min. Geol., v. 4, p. 1-9.
- 金玉準·洪萬燮·金起泰·朴喜寅(1962) 1/50,000 三斤里地質圖幅. 韓國地質調查所.
- Kim, S.J. (1968) Manganese oxide minerals from Janggun mine, Korea. J. Geol. Soc. Korea, v. 4, p. 57-76.
- Kim, S.J. (1969) Mineralogical study on the sulfide minerals associated with manganese ores from Janggun mine, Korea. J. Geol. Soc. Korea, v. 5, p. 83-101.
- 金洙鎮 (1975) 將軍鑛山 망간鑛床에 관한 鑛物學의 研究. 學術院論文集, 14.
- 金洙鎮 (1977) 將軍鑛山 亞鉛精鑛 低品位 現象의 原因과 品位上昇方案에 대한 鑛物學의 研究. 大韓鑛山地質, v. 3, p. 99-106.

- Kissin, S.A. and Owens, D.R. (1979) New data on stannite and related tin sulfide minerals. *Can. Miner.*, v. 17, p. 125-135.
- Kissin, S.A., Owens, D.R. and Roberts, W.L. (1978) Cernýite, a copper-cadmium-tin sulfide with the stannite structure. *Can. Miner.*, v. 16, p. 139-146.
- 李大聲(1967) 將軍嶺鎳山の地質과 鑛床. 大韓地質學會誌, v. 3, p. 51-59.
- Lee, J.Y. (1972) Experimental investigation on stannite-sphalerite solid solution series. *N. Jb. Miner. Mh.*, v. 12, p. 556-559.
- Lee, M.S. Takenouchi, S. and Imai, H. (1974) Occurrence and paragenesis of the Cu-Fe-Sn-S minerals with reference to stannite, stannoidite and mawsonite (in Japanese). *J. Miner. Soc. Japan, Special No. 2*, p. 155-164.
- Lee, M.S., Takenouchi, S. and Imai, H. (1975) Syntheses of stannite and mawsonite and their genesis in ore deposit. *Econ. Geol.*, v. 70, p. 834-843.
- 李鉉具(1985) 將軍鎳山附近에 分布하는 將軍炭酸鹽岩의 熱水變質作用. 忠南科學研究誌, v. 12, No. 1, p. 99-114.
- 李鉉具 · 尙基南(1983) 將軍鎳山の 鉛 · 亞鉛 · 銀鑛石에 대한 鑛物學的 研究. 82-鑛物資源-2-12, 非金屬鑛床研究, p. 97-132. (動資研)
- Moh, G.H. (1969) The tin-sulfur system and related minerals. *N. Jb. Miner. Abh.*, v. 111, p. 227-263.
- Owens, I.S. (1970) Paragenetic relation of some Cu-Fe-Sn Sulphides in the Mangualde Pegmatite, North Portugal. *Merer. Deposita*, v. 5, p. 59-84.
- 朴喜寅 · 朴魯榮 · 徐圭植(1986) 富平鎳山の 銀鑛石과 選鑛產物. 大韓鎳山地質學會, v. 19, No. 2, p. 85-96.
- 朴喜寅 · 崔錫源 · 金惠來(1985) 大華 및 敦山重石 · 모리브덴鑛床의 鑛石과 鑛物共生關係. 大韓鎳山地質學會, v. 18, No. 1, p. 11-22.
- Petruck, W. (1973) Tin sulphides from the deposit of Brunswick tin mines Limited. *Can. Miner.*, v. 12, p. 46-54.
- Springer, G. (1968) Electronprobe of stannite and related tin minerals. *Miner. Mag.*, v. 36, p. 1045-1051.
- Springer, G. (1972) The pseudobinary system $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and its mineralogical significance. *Can. Miner.*, v. 11, p. 535-541.
- Uytenbogaardt, W. and Burke, E.A.J. (1971) Tables for microscopic identification of ore minerals. Elsevier. Public Co.
- Yajima, J. (1977) New occurrence of the tin minerals from the Toyoha mine. Hokkaido Japan. -Studies on the ore minerals from the Toyoha mine. Part I. *Min. Geol.*, v. 27, p. 23-30. (in Japanese)
- Yui, S. and Shoji, T. (1976) Computer programs used in the ZAF correction (in Japanese). *J. Miner. Soc. Japan*, v. 12, Spec. Issue, p. 70-81.

