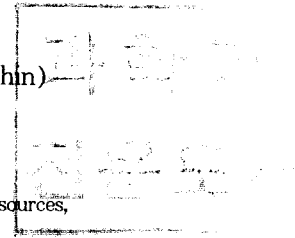


天然產 磁硫鐵石의 化學組成 및 熱的性質

Chemical Composition and Thermal Changes of Natural Pyrrhotite

金炆榮(Moon-Young Kim) · 申虹子(Hong-Ja Shin)

韓國動力資源研究所 鐵物研究室
(Mineralogical Research Section, Korea Institute of Energy and Resources,
Daedeok Science Town, Daejeon 302-343, Korea)



요약 : 大谷鑛山 및 蔚珍鑛山產 磁硫鐵石의 組成 및 熱的性質에 對한 研究 結果는 다음과 같다.

- 1) 六方型 磁硫鐵石의 組成은 大谷鑛山에서는 47.23-47.42 atom.% Fe, 蔚珍鑛山은 47.40-47.64 atom.% Fe의 範圍를 나타낸다.
- 2) 單斜型 lamellae와 共生하는 六方型 磁硫鐵石의 組成은 大谷鑛山에서는 47.35-47.50 atom.% Fe, 蔚珍鑛山에서는 47.15-47.40 atom.% Fe 範圍이다. 이러한 組成은 Nakazawa and Morimoto(1970) 및 Sugaki and Shima(1977)에 의한 Fe-S系에 나타난 安定된 組成 範圍와 一致하지 않는다.
- 3) DTA 曲線에서는 γ -異常, β -轉移에 對應하는 2個의 吸熱反應 피크가 나타난다. 中間型(NC type)-高溫型 磁硫鐵石의 構造的 變態는 六方型 磁硫鐵石의 경우 Fe含量이 增加할수록 300°C 以下の 溫度에서 생긴다.

ABSTRACT : Compositions and thermal changes of pyrrhotites from Ohtani and Uljin mines were examined by Arnold's method and DTA analysis. The results are as follow :

- 1) The compositions of hexagonal type pyrrhotite are in some range from 47.23-47.42 atom.% Fe in the Ohtani mine, and 47.40-47.64 atom.% Fe in the Uljin mine.
- 2) The compositions of hexagonal pyrrhotite with exsolved lamellae of monoclinic pyrrhotite are in 47.35-47.50 atom.% Fe in the Ohtani mine, and 47.15-47.40 atom.% Fe in the Uljin mine. This fact does not agree with phase diagrams of Fe-S system shown by Nakazawa and Morimoto(1970) and Sugaki and Shima(1977).
- 3) DTA data show two endothermic peak corresponding to γ and β transformation. Structural conversions from order(intermediate) to disorder(high) forms occur at about 300°C for hexagonal type and further lower temperature with increasing Fe-content

序 言

磁硫鐵石은 $Fe_{1-x}S$ 의 化學式으로 表示되어 오래전부터 不安定硫化鑛物로 많은 學者들에게 관심의 對象이 되어 왔다.

특히 X-線 廻折 分析에 依한 磁性的 變化에 관한 研究가 비교적 많이 기재되어 있다. (Grønvold and Haraldsen, 1952; Hihara, 1960; Hihara et al., 1962; Kang 1962; 鞠子, 1965; Nishihara and Kondo, 1958; 濟藤, 1956; 涉谷,

1966, 1974; 竹野 등, 1966; Ward, 1970). 最近에 와서는 低溫(320°C 以下)에서 存在하는 天然產 磁硫鐵石의 化學組成과 構造型의 關係 및 相平衡에 對한 研究가 언급된 바 있다 (Arnold, 1960; 1966, 1967, 1969; Bertaut, 1953, 1956; Carpenter and Desborough, 1964; Corlett, 1968; Desborough and Carpenter, 1965; Fleet, 1971; Kim, 1981; 金·中村威, 1986 Levison and Treves, 1968; Mukaiyama and Izawa, 1970; 南部·鹿野, 1965; Toulmin and Barton, 1964; Yund and

Hall, 1969). 또한 森本 等, (Morimoto and Nakazawa, 1968; 森本 等, 1969; Morimoto et al., 1970; 1971; 森本, 1976; Nakazawa and Morimoto, 1970, 1971; Tokonami et al, 1972)은 超格子構造의 解析에서 $Fe_{n-1}S_n$ 에서 n 이 偶數인 경우 $\frac{n}{2}C$ 型, 奇數인 경우 nC 型으로 하여 安定型으로서 $4C(Fe_7S_8)$, $5C(Fe_9S_{10})$, $11C(Fe_{10}S_{11})$, $6C(Fe_{11}S_{12})$ 및 $2C(FeS)$ 의 5型으로 區分하였다. 소위 $NiAs$ 型構造(六方晶系, $A = 3.45 \text{ \AA}$, $C = 5.80 \text{ \AA}$)를 基本構造로 하는 超格子構造는 C 軸 方向의 周期長과 基本構造의 C 와의 比를 利用하였으며, $4C$ 는 單斜型磁鐵石이고, $5C$, $11C$ 및 $6C$ 는 中間磁鐵石(NC type)으로서 非整數型 超格子構造를 보이며 六方晶系를 나타내 보통 六方型磁鐵石으로 칭하고 있다. 單斜型磁鐵石은 強磁性을 나타내는 반면에 六方型磁鐵石은 弱磁性을 나타내기 때문에 單·相인 경우 hand magnet에 의해 쉽게 識別할 수 있다. 特히 弱磁性을 가진 六方型磁鐵石은 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 로 加熱하면 쉽게 強磁性으로 變化하는 現象을 보인다. 따라서 이러한 熱的性質을 研究함으로써 磁鐵石의 生成過程이나 單斜型磁鐵石의 組成變化를 쉽게 理解할 수 있다 (Busek, 1964; Hayase et al., 1963; 鞠子, 1965; 齊藤, 1956; Schwarz, 1967, 1968; Schwarz and Vaughan, 1972).

本 論文에서는 天然產磁鐵石의 化學組成의 變化, 構造 및 磁性의 關係를 究明하기 위해 日本 大谷鑛山產 및 慶北 蔚珍鑛山產 磁鐵石을 對象으로 實驗을 實施하였다.

研究方法

本 實驗에 사용한 磁鐵石 試料는 日本 京都府 大谷鑛山 및 蔚珍鑛山產으로서 單斜型과 六方型的 識別은 主로 鏡下에서 oil lens를 사용하여 異方性의 差異, 또는 研磨面上에서 HI에 依한 腐蝕試驗 等으로 區分하였다.

粉末 X-線廻折은 内部 標集試料로서 高純度 SiO_2 를 사용하여 $FeK\alpha$ 로 $2\theta = 60^\circ \sim 53^\circ$ 의 範圍에 對하여 Scanning 및 Chart Speed를 各各 $1/4^\circ/\text{min}$, $1\text{cm}/\text{min}$ 의 條件으로 走査하였다.

化學組成은 Arnold(1960)의 方法으로 計算하였다. 즉 粉末 X-線廻折의 d_{102} 값을

$\text{Atom. \% Iron} = 44.90 + 69.23(d_{102} - 2.0355) + 329.7(d_{102} - 2.0355)^2$ 의 式에 代入하여 磁鐵石

의 組成을 求하였다.

示差熱分析實驗은 單斜型 및 六方型磁鐵石에 對해 理學電機製 自動記錄式 示差熱分析機器를 使用하였으며 加熱溫度 範圍는 常溫 $\sim 650^\circ\text{C}$, 昇溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 記錄速度 $150\text{mm}/\text{hr}$, 示差熱感度 $\pm 25\mu\text{V}$ 및 試料 重量 40mg 의 條件下에서 實施하였다.

共生關係 및 化學組成

大谷鑛山產 磁鐵石; 本 鑛山의 鑛床은 岩株狀 花崗閃綠岩 ($93.0 \pm 3.7\text{Ma}$)中에 存在하는 深成 텅스텐-錫-銅-石英脈鑛床이다. 鑛石鑛物은 磁鐵石, 灰重石, 錫石, 黃銅石, 閃亞鉛石, 스텐나이트, 黃鐵石, 큐바나이트, 自然蒼鉛, 輝蒼鉛石, 硫砒鐵石, 方鉛石 等이 수반되며, 脈石鑛物로는 石英을 위시한 白雲母, 少量의 螢石 및 方解石이 產出된다. 六方型 磁鐵石은 鑛化時期 I에서 主로 產出되며 黃銅石 및 閃亞鉛石과 共生한다.

鏡下에서 HI에 依한 腐蝕試驗 結果 六方型磁鐵石中에 單斜型的 溶離葉片狀 (exsolution lamellae)이 뚜렷하게 나타난다 (Fig. 1-B). 또한 鑛化時期 II 및 III에서는 主로 單斜型 磁鐵石이 우세하며 黃銅石, 閃亞鉛石, 黃鐵石, 硫砒鐵石과 共生되어 產出된다. 磁鐵石의 組成은 Table 1 및 Fig. 2와 같다. Table 1에 나타난 바와 같이 六方型 磁鐵石의 組成은 d_{102} 에서 $47.23 \sim 47.42$ atom. % Fe의 範圍를 보이고 單斜型 磁鐵石은 d_{102} 에서 $46.90 \sim 47.19$ atom. % Fe 範圍를 나타낸다.

Table 1. The value of d_{02} and compositions of hexagonal pyrrhotite.

Localities	d_{02}	Composition atom. % Fe	Associated minerals
Ohtani mine (stage I)	2.0669	47.40	cp, sl
	2.0650	47.23	cp, sl
	2.0659	47.31	cp, sl
	2.0671	47.42	cp
Uljin mine	2.0694	47.64	sl, gn, cp
	2.0669	47.40	sl, py, cp, gn

cp; chalcopyrite, sl; sphalerite, gn; galena, py; pyrite.

* Ohtani(大谷)

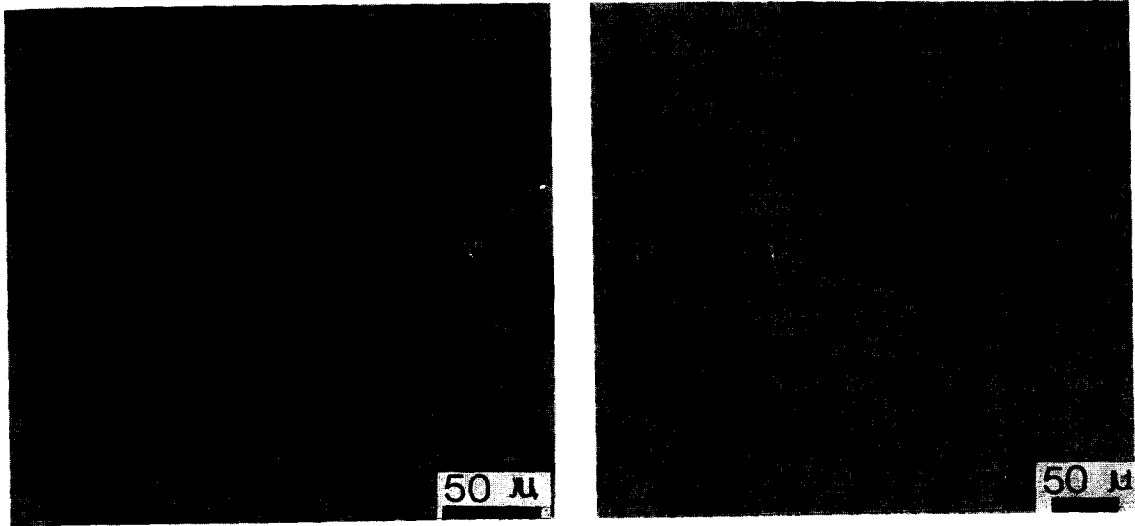


Fig. 1. Microphotographs of pyrrhotite group minerals. A. Hexagonal pyrrhotite(Hpo) with exsolution lamellae of monoclinic pyrrhotite(Mpo) from the Uljin mine. Under coating of HI. B. Exsolution lamellae of monoclinic pyrrhotite (Mpo) in the hexagonal pyrrhotite(Hpo) from the Ohtani mine.

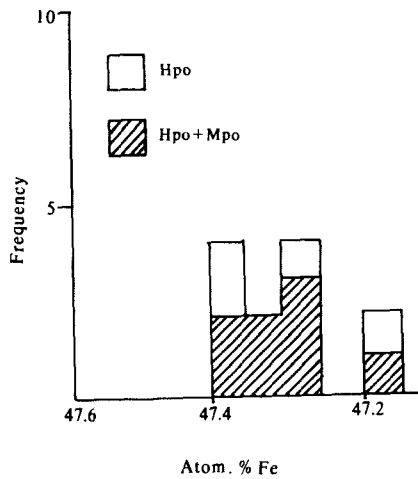


Fig. 2. Frequency histogram for chemical compositions of hexagonal pyrrhotites from the Ohtani mine. Hpo; hexagonal pyrrhotite, Hpo + Mpo; hexagonal pyrrhotite with exsolution lamellae of monoclinic pyrrhotite.

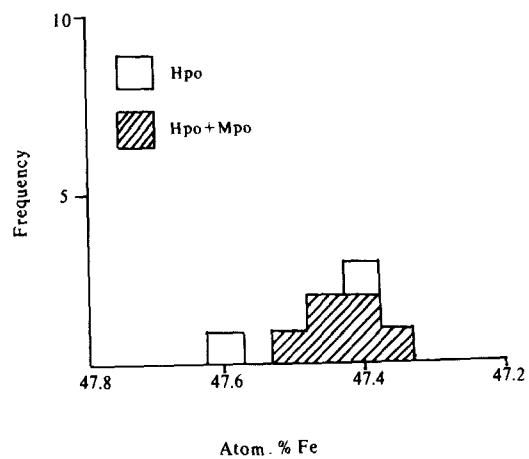


Fig. 3. Frequency histogram for chemical compositions of hexagonal pyrrhotites from Uljin mine. Hpo; hexagonal pyrrhotite. Hpo + Mpo; hexagonal pyrrhotite with exsolution lamellae of monoclinic pyrrhotite.

蔚珍鑛山産 磁硫鐵石; 本鑛山の鑛床은 猫峰-豊村石灰岩層 等を 交代한 柎榴石-單斜輝石을 主로 한 Skarn에 수반하는 磁硫鐵石, 閃亞鉛石, 黃銅石, 黃鐵石, 方鉛石 및 磁鐵石이 産出되는 接觸交代型이다.

磁硫鐵石의 組成은 Table 1 및 Fig. 3과 같다. 六方型 磁硫鐵石의 組成은 d_{102} 에서 47.40~47.64 atom. % Fe의 範圍이며 單斜型은 46.90~47.12 atom. % Fe 範圍를 나타낸다.

磁硫鐵石의 構造와 磁性

各鑛山産 試料中 六方型 및 單斜型 磁硫鐵石의 代表的 試料에 對해 示差熱分析을 實施한 結果는 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 300~310°C에서 吸熱反應이 시작되어 315~320°C에서 最大極點을 나타내는 吸熱曲線은 磁氣轉移 (β 轉移)를 나타낸 것이다 (Haraldsen, 1941; Grønvold and Haraldsen, 1952). 單斜型 磁硫鐵石의 吸熱은 300°C附近에서 시작되는데 이는 單斜型 磁硫鐵石은 이 溫度에서 六方晶系로의 變態가 Néel 點 보다도

낮은 溫度에서 생긴 것으로 본다 (Grønvold and Haraldsen, 1952; Sugaki and Shima, 1965; 澁谷, 1965, 1966). 六方型 磁硫鐵石은 220°C附近에서 吸熱反應이 시작되어 230°C에서 最大極點을 보여주는 吸熱曲線이 나타내는데, 이는 加熱溫度에 依해 磁性이 強하게 나타나는 γ 異常 溫度이다 (Michel et al., 1951; 澁谷·木奇, 1968; 澁谷; 1970). 澁谷(1968)은 常磁性 磁硫鐵石이 200°C以上の 空氣中 加熱에 의해 신속히 強磁化 現象을 보이는데, 이는 γ 異常에 關連되는 일종의 酸化 現象으로 FeS_{1+x} 가 $Fe(S_{1+x} \cdot O_y)$ 의 酸化磁硫鐵石 (oxidized pyrrhotite)이라는 六方晶系 物質의 生成에 起因한 것이라고 指適하고 있다. 이러한 現象은 大谷鑛山産 및 蔚珍鑛山産 試料에서도 볼 수 있다. 즉 230°C의 最大極點을 가진 吸熱曲線은 六方型 磁硫鐵石의 Fe 含量이 增加함과 同時에 吸熱曲線의 peak는 작아지며 吸熱溫度도 낮아 γ 異常 現象과 一致되는 것으로 보아 NC type의 超格子構造의 發達は Fe 含量과 밀접한 關係가 있는 것으로 생각된다.

大谷鑛山産 六方型 磁硫鐵石을 250°C 및 450°C에서 各各 1時間 加熱하여 X-線 廻折角 55~57°

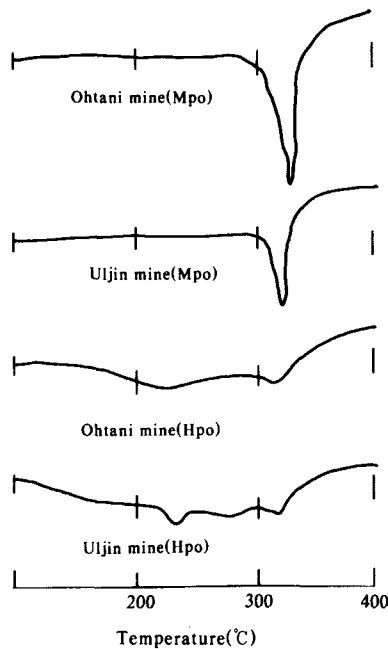


Fig. 4. Differential thermal analysis data of pyrrhotite from Ohtani and Uljin mines. Hpo; hexagonal pyrrhotite, Mpo; monoclinic pyrrhotite.

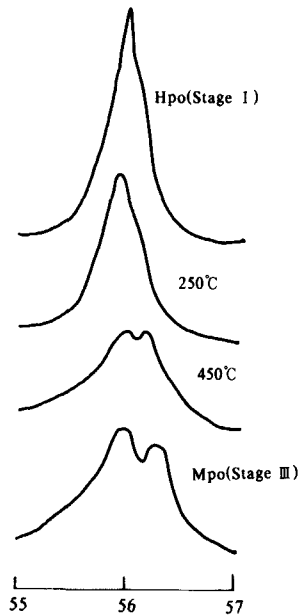


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of pyrrhotites when heated at 250°C and 450°C (Ohtani mine). Hpo; Hexagonal pyrrhotite, Mpo; monoclinic pyrrhotite.

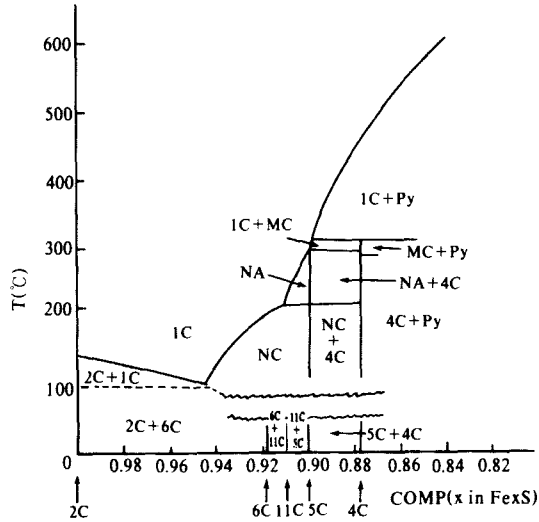


Fig. 6. The phase relations in the FeS-FeS₂ system, compiled from Arnold(1960, 1969) and Nakazawa and Morimoto(1970, 1971).

(2θ)의 範圍에서 走査하여 나타난 X-線 廻折像을 單斜型 磁硫鐵石과 比較하여 表示해 보면 Fig. 5와 같다.

Fig. 5에서 보여지는 바와 같이 250°C로 加熱한 後에는 거의 變化를 보이지 않고 그대로 六方型을 유지하고 있으나 450°C로 加熱한 後에는 廻折像이 2개로 분리되어 單斜型 磁硫鐵石과 상당히 유사한 曲線을 보여준다. 이는 六方型과 單斜型의 β轉移點이 320°C 附近에서 이루어진 것을 알 수 있다.

考 察

Arnold(1962) 方法에 의한 六方型磁硫鐵石의 組成은 d₁₀₂는 天然產 磁硫鐵石의 組成을 求하는데 應用된다. Arnold(1962) 方法에 의한 實驗 結果 六方型 磁硫鐵石의 組成은 大谷鑛山產 試料에서는 47.23~47.42 atom. % Fe範圍를 보이며, 蔚珍鑛山產에서는 47.40~47.64 atom. % Fe 範圍를 나타낸다. 또한 Fig. 1에서 나타난 單斜型 葉片狀(lamellae)과 共生하는 六方型 磁硫鐵石의 組成은 大谷鑛山產 試料에서는 47.20~47.40 atom. % Fe, 蔚珍鑛山에서는 47.35~47.50 atom. % Fe 範

圍를 보인다. 이는 Anold(1969)등에 의한 FeS-FeS₂ 二成分系相平衡圖(Yund and Hall, 19-69; 向山, 井澤, 1966; Nakazawa and Mori-moto, 1970, 1971; Sugaki and Shima, 1977)에 나타난 組成과 거의 一致함을 볼 수 있다. 또한 單斜型과 平衡關係에 있는 六方型의 組成은 47.3±0.1 atom. % Fe로써 거의 平衡에 達하고 있다. 따라서 Fig. 6의 狀態圖에서 나타난 바와 같이 單斜型 葉片狀(monoclinic lamellae)은 六方型의 組成에서 固溶體의 溶離(exsolution)에 의한 것으로 생각된다.

大谷鑛山產 및 蔚珍鑛山產 單斜型 磁硫鐵石의 組成은 46.90~47.19 atom. % Fe 範圍를 나타낸다.

單斜型 磁硫鐵石의 組成 및 安定溫度領域은 Kullerud et al., (1963), Moh and Kullerud (1964), Nakazawa and Morimoto (1970, 1971) 및 Sugaki and Shima (1977)의 論文에 나타난 組成 및 安定溫度領域과 잘 一致하지 않는다. Fe-S 系의 相平衡圖(Scott and Kissin, 1973; Sugaki and Shima, 1977)에서는 六方型 單斜型이 共生하는 Solvus가 수직에 가까운 急傾斜로 47.30~47.34 atom. % Fe의 극히 좁은 範圍에서 溫度 降下 만으로 單斜型의 溶離(exsolution)를 보인다는 것은 이해하기 어렵다.

大谷鑛山產 單斜型 磁硫鐵石은 鑛化時期 III에서 產出되며 이 鑛化時期에는 六方型 磁硫鐵石이 共生되지 않는다. 이는 六方型 磁硫鐵石의 組成이 Sulfur가 풍부한 組成으로 變化하기 때문에 單斜型 磁硫鐵石만이 形成된 것으로 생각할 수 있다. 그러나 앞으로의 研究에서 磁硫鐵石의 超格子構造 및 硫黃 fugacity組成과 관련시켜 검토해야 할 것이다.

磁硫鐵石의 示差熱分析에서 六方型 磁硫鐵石은 220°C에서 吸熱反應이 시작되어 230°C에서 最大의 極點을 보이며 240°C에서 끝난다. 이 極點은 γ 異常의 極大 溫度와 一致한다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 吸熱曲線의 強度는 Fe 含量의 增加와 超格子構造의 發達에 起因한 것이다. Haraldsen (1941) 및 Grønvd et al., (1952)은 γ異常이 發生되는 溫度 및 組成의 領域은 六方型 磁硫鐵石이 存在하는 領域과 거의 一致한다고 報告한 바 있다. 六方型磁硫鐵石은 特有한 NC type의 超格子構造를 가지고 있으며 이러한 超格子構造의 變化는 Fe 含量이 增加함에 따라 적어진다. γ異常

(吸熱曲線)도 Fe 含量이 增加함에 따라 작아진다. 이러한 現象은 γ 異常이 六方型 磁硫鐵石의 形成, 즉 結晶構造와 밀접한 관련이 있는 것으로 料된다.

參考文獻

- 金炫榮, 中村威 (1986) 日本 大谷鑛山産 pyrrhotite의 性質, 鑛山地質, 19, 57-66.
- 鞠子正 (1965) 2, 3의 鑛物의 磁性, 鑛物學會誌, 6特 2, 50-62.
- 南部松夫, 鹿野新乎 (1965) Fe-S系의 固相과 平衡(I), (II) 岩鑛學會誌, 53, 205-214, 242-256.
- 澁谷五郎 (1965) 磁性의 鑛物學的利用 鑛物學雜誌, 6特2, 63-77.
- 澁谷五郎 (1966) 磁硫鐵鑛地質溫度計에 關하여 2.3의 問題, 鑛物學雜誌, 7, 390-416.
- 澁谷五郎, 木崎甲子郎 (1968) 南極大陸地域東 Ongul島産 磁硫鐵鑛과 그 酸化現象, 鑛物學雜誌, 9, 115.
- 澁谷五郎 (1970) 岡山縣柵原鑛山의 磁硫鐵鑛과 黃鐵鑛의 生成環境에關하여 2.3의 考察, 鑛物學雜誌, 10, 137-138.
- 森本信男, 中澤弘基, 西口勝久, 澁谷五郎 (1969) 새로운 type의 天然産 磁硫鐵石, 岩鑛學會誌, 61, 171.
- 森本信男 (1976) pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$)의 不定比 組成과 構造不整 鑛物雜誌, 12, 326-338.
- 齊藤友三郎 (1956) 天然産磁硫鐵石의 磁氣的 性質에 대하여. 地調月報, 7, 131-138.
- 向山廣, 井澤英二 (1966) 磁硫鐵鑛의 相關係에 대하여. 九州鑛山學會誌, 33, 327-335.
- Arnold, R. G. (1960) Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325°C to 743°C. *Econ. Geol.*, 57, 72-90.
- Arnold, R. G. (1966) Mixtures of hexagonal and monoclinic pyrrhotite and the measurement of the metal content of pyrrhotite by X-ray diffraction. *Am. Min.*, 51, 1221-1227.
- Arnold, R. G. (1967) Range in composition and structure of 82 natural terrestrial pyrrhotites. *Canad. Min.*, 9, 31-50.
- Arnold, R. G. (1969) Pyrrhotite phase relations below $304 \pm 6^\circ C$ at < 1 atm total pressure. *Econ. Geol.*, 64, 405-419.
- Bertaut, E. F. (1953) Contribution a l'etude des structures lacunaires. *Acta. Cryst.*, 6, 537-561.
- Bertaut, E. F. (1956) Structure de FeS stiochiometrique. *Bull. Soc. franc. Miner. Crist.*, 79, 276-292.
- Buseck, P. R. (1964) Discussion of "pyrrhotite measurement" by Groves and Ford. *Am. Min.*, 49, 1491-1496.
- Carpenter, R. H. and Desborough, G. A. (1964) Range in solid solution and structure of naturally occurring troilite and pyrrhotite. *Am. Min.*, 49, 1350-1365.
- Corlett, M. (1968) Low-iron polymorphs in the pyrrhotite group. *Zeit. Krist.*, 126, 124-134.
- Desborough, G. A. and Carpenter, R. H. (1965) Phase relation of pyrrhotite. *Econ. Geol.*, 60, 1431-1450.
- Fleet, M. E. (1971) The crystal structure of a pyrrhotite (Fe_2O_9). *Acta. Cryst.*, B27, 1864-1867.
- Grønvold, F. and Haraldsen, H. (1952) On the phase relations of synthetic and natural pyrrhotites ($Fe_{1-x}S$). *Acta. Chem. Scand.*, 6, 1452-1469.
- Haraldsen, H. (1941) Über die Eisen (II)-Sulfidmischkristalle. *Zeit. norg. Allgem. Chem.*, 246, 169-194.
- Haraldsen, H. (1941) Über die Hochtemperaturumwandlungender Eisen (II)-Sulfidmischkristalle. *Zeit. anorg. allgem. Chem.*, 246, 196-226.
- Hayase, K., Otsuka, R. and Mariko, T. (1963) On the magnetic properties of natural pyrrhotite. *Miner. Jour.*, 4, 41-56.
- Kang, K. (1962) Role of pyrrhotite in rock magnetism. *Mem. Sci. Univ. Kyoto, Ser. B*, 28, 489-526
- Kim, M. Y (1981) Fluid inclusion studies relating to tungstern-tin-copper mineralization at the Ohtani mine, Japan. *Jour. Geoscience, Osaka City Univ.*, 24, 109-162.
- Kullerud, G., Doe. B. R., Buseck, P. R. and Troften, P. F. (1963) Heating experiments on

- monoclinic pyrrhotites. Carnegie Inst. Washington Year Book, 62, 210-213.
- Levinson, L. M. and Treves, D. (1968) Mössbauer study of magnetic structure of Fe_7O_8 . Jour. Phys. Chem. Solids, 29, 2227-2231.
- Makazawa, H. and Morimoto, N. (1970) Pyrrhotite phase relations and superstructures of pyrrhotite $Fe_{1-x}S$. Mater. Res. Bull., 6, 345-358.
- Michel, A., Chaudron, G. et Bénard, G. (1951) Propriétés des composés ferromagnétiques non métalliques. Jour. Phys. Radium, 12, 189-201.
- Moh, G. H. and Kullerud, G. (1964) Phase relations at low temperatures ; The Fe-S system. Carnegie Inst. Washington Year Book, 63, 207- 208.
- Morimoto, N. and Nakazawa, H. (1968) Pyrrhotite ; Synthetics having two new superstructures. Science, 192, 577-579.
- Morimoto, N., Nakazawa, H., Nishiguchi, K. and Tokonami, M. (1970) Pyrrhotite ; Stoichiometric compounds with composition $Fe_n-Sn(n \geq 8)$. Science, 168, 964-966.
- Morimoto, N., Nakazawa, H., Tokonami, M. and Nishiguchi, K. (1971) Pyrrhotites ; Structure type and composition. Soc. Mining Geol. Japan. Spec. Issue, 2, 15-21.
- Mukaiyama, H. and Izawa, E. (1970) Phase relations in the Cu-Fe-S system ; The copper deficient part. Volcanism and Ore Genesis, Edited by T. Tasumi, 339-335.
- Nishihara, K. and Kondo, Y. (1958) Studies on the oxidation of pyrite. Part 1. Thermal decomposition of pyrite. Mem. Fac. Eng. Univ. Kyoto, 20, 285-306.
- Scott, S. D. and Kissin, S. A. (1973) Sphalerite composition in the Zn-Fe-S system below 300 °C. Econ. Geol., 68, 1207-1214.
- Schwartz, E. J. (1967) Dependence of magnetic properties on the thermal history of natural polycrystalline pyrrhotite $Fe_{0.88}S$. Jour. Geomag. Geoelect., 19, 91-101.
- Schwartz, E. J. (1968) Magnetic phases in natural pyrrhotite $Fe_{0.88}S$ and $Fe_{0.91}S$. Jour. Geomag. Geoelect., 20, 67-74.
- Schwartz, E. J. and Vaughan, D. J. (1972) Magnetic phase relation of pyrrhotite. Jour. Geomag. Geoelect., 24, 441-458.
- Sugaki, A. and Shima, H. (1965) Synthetic sulfide minerals (I), Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ., 15, 15-31.
- Sugaki, A. and Shima, H. (1977) On the solvuses of solid solutions among troilite, hexagonal and monoclinic pyrrhotite below 300°C. Sci. Rept. Tohoku Univ., Ser. 3.13, 147-163.
- Tokomami, M., Nishiguchi, K. and Morimoto, N. (1972) Crystal structure of a monoclinic pyrrhotite (Fe_7S_8). Am. Min., 57, 1066-1080.
- Toulmin, P. III. and Barton, P. B. Jr. (1964) A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. Geochem. Cosmochim. Acta, 28, 641-671.
- Ward, J. C. (1970) The structure and properties of some iron sulfides Rev. Pure Appl. Chem., 20, 175-206.
- Yund, R. A. and Hall, H. T. (1969) Hexagonal and monoclinic pyrrhotite, Econ. Geol., 64, 420-423.