

屯田金鑛山 南鑛床에서 産出되는 Sb, Bi 硫鹽鑛物の 産出狀態와 生成環境

朴喜寅* · 李讚熙*

Mode of Occurrences and Depositional Conditions of Sb, Bi Sulfosalt Minerals from South Ore Deposits, Dunjeon Gold Mine

Hee-In Park* and Chan Hee Lee*

ABSTRACT : South ore deposits of the Dunjeon gold mine is a fissure-filling vein emplaced in the Cretaceous granodiorite, skarnized and/or hornfelsified Ordovician Dumudong Formation. Mineralization can be divided into three distinct depositional stages on the basis of vein structure and mineral assemblages. Sb, Bi sulfosalts minerals, such as tetrahedrite, bournonite, boulangerite, cosalite, lillianite, heyrovskyite, unknown Pb-Bi-Sb-S mineral, native Sb, native Bi and Au-Ag minerals are mainly deposited in stage II.

The formation temperature and sulfur fugacities of Sb, Bi minerals in the stage II deduced from thermodynamic considerations are from 172° to 378°C and from $10^{-10.6}$ to $10^{-19.4}$ atm. Those temperatures are good agreement with temperature data obtained by fluid inclusion study which has reported already.

序 言

江原道 三陟郡 下長面 屯田里와 旌善郡 東面 栢田里의 경계 지역에 분포하는 易屯 花崗岩體 주변에는 屯田금광산 남광상과 북광상, 栢田금광상, 王帝안티모니광상 등이 부존한다. 이들 광상에서는 Sb 광물이 다량 산출되며 특히 屯田광산 남광상에서는 여러 종류의 Sb, Bi 유염광물과 Sb 유화광물, 자연 Sb, 자연 Bi 등이 산출된다. 이들 광상에서 산출되는 Sb, Bi 광물들은 Au-Ag 광물과 밀접히 공생하며 산출되고 있어 Sb, Bi 광물들의 생성조건을 밝히면 Au-Ag 광물의 생성조건을 알 수 있게 된다. 특히 이 광상에서 산출되는 Pb-Bi-Sb-S계 광물 중에는 화학조성에 있어서 현재까지 보고된 天然産 鑛物이나 合成實驗에서 보고된 것과는 상이한 것들이 있다.

역둔화강암체 주변의 지질과 광상에 대하여는 필자들이 의하여 보고된 바 있다(박희인 등, 1987; 박희인, 이찬희, 1990; 1991). 그러나 이들 광상에서 산출되는 Sb, Bi 광물의 산출상태와 성질에 대하여는 보고되지 않았다.

이 연구는 屯田광산 남광상에서 산출되는 Sb, Bi 광물의 산출상태와 화학조성을 기재하고 이들의 생성조건을 검토한 다음, 이미 발표된 바 있는 자료와 종합하여 광상의 생성환경을 고찰하여 본 것이다. 이 연구에서 각 광물의 EPMA 분석을 하여준 日本 東京學藝大學의 本間久英 교수와 中田正隆 선생에게 심심한 사의를 표한다.

地質 및 鑛床의 概要

광산부근의 지질과 광상에 대하여는 이미 상세히 보고된 바 있으므로 여기서는 그 개요만을 간략히 기술하고자 한다. 이 지역의 지질은 朝鮮累層群에 속하는 지층과 이를 후기에 관입한 易屯花崗岩體와 脈岩類로 구성되어 있다. 화강암체 주변의 石灰質岩은 스카른화 또는 호온펠스화되어 있다. 이 화강암체는 閃綠岩, 石英閃綠岩, 花崗閃綠岩, 斑狀花崗岩의 순으로 관입한 複合岩體로서 비교적 早期貫入相인 석영섬록암의 全岩 K-Ar 年齡은 106 ± 1.7 Ma 이다(박희인, 이찬희, 1990).

屯田광산 남광상은 朝鮮累層群의 斗務洞層과 이를 관입한 화강암 체내에 발달한 열극을 충전한 하나의 脈狀

*서울대학교 지질과학과(Department of Geological Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

鑛床이다. 광맥은 스키르화 또는 혼운펠스화된 두무동층 내에 발달한 열극을 충진하여 배태되어 있고, 광맥 주변의 모암은 珪化, 絹雲母化, 粘土鑛物化 등으로 變質되어 있다. 따라서 광화작용은 스키르화작용 이후에 있었던 것이 분명하다. 광맥의 走向은 N15-20°E에 80NW-90°으로 傾斜하며 脈幅은 1~120 cm로 膨縮이 심하다. 이 광상은 과거에 노두 부근에서 Sb와 Au를 대상으로 채광한 바 있으며 최근에는 노두 探掘跡의 수직 60 m 하부(南開2坑)와 100 m 하부(南開1坑)에 각각 600 m 길이의 沿脈坑道를 개설하고 남개2갱에서는 고품위부를 따라 선택적으로 上向探鑛한 바 있다.

이 광산의 지표에는 광맥의 주향을 따라 과거 Sb와 Au를 채광한 노두 채굴적이 여러개 點在한다. 노두광체에서는 소량의 황철석, 자류철석, 옥수질석영과 함께 거정질 방해석에 수반되는 塊狀의 스티브나이트(stibnite), 미량의 자연 Sb, 알라겐텀(allargentum)이 산출된다. 이 부분의 모양은 심하게 몬토릴로나이트(montmorillonite) 또는 일라이트(illite)화 되어 있다.

남개2갱에서는 옥수질석영, 스티브나이트, 자연 Sb는 발견되지 않으며 base-metal 유화광물과 함께 Sb, Bi계 유염광물인 테트라헤드라이트(tetrahedrite), 보오노나이트(bourbonite), 보우란저라이트(boulangierite), 코사라이트(cosalite)와 그 밖의 Pb-Bi-Sb-S계 미상광물, 자연 Sb, Bi 등이 에렉트럼(electrum)과 함께 산출되는 특징이 있다. 남개1갱에서는 base-metal 유화광물 이외에 미량의 테트라헤드라이트만 산출될 뿐 다른 종류의 Sb, Bi계 광물의 산출이 없으며 base-metal 유화광물을 교대한 미량의 Au-Ag 광물이 산출된다. 이 밖에 티탄철석, 금홍석, 자철석, 적철석 등의 산화광물이 소량 산출된다.

광석은 육안적으로 보아도 조기에 정출한 광석의 파쇄된 틈을 후기에 정출한 광물이 充填하거나 細脈狀으로 절단한 것들이 흔히 관찰된다. 이를 근거로 하여 이 광산의 鑛化時期는 3시기로 나누어 진다(박희인 등, 1987, Fig. 1.D). I기는 석영, 碳酸鹽鑛物과 함께 소량의 산화광물, base-metal 유화광물, Au-Ag 광물의 침전기이다. II기는 광석의 구조와 鑛物共生群에 따라 初期, 中期, 末期로 세분된다. 초기는 base-metal 유화광물의 침전기, 중기는 base-metal 유화광물, Sb, Bi 유염광물, Au-Ag 광물의 침전기이고 말기는 Sb 유화광물, 자연 Sb, Bi, Ag-Sb계 광물의 침전기이다. 이 시기에 침전한 맥석광물은 석영과 탄산염광물이다. III기는 광석광물의 수반이 없는 탄산염광물만의 정출기이다.

이 광상은 전술한 바와 같이 노두부에서 수직으로 100 m 사이가 개발되어 있다. 지형적으로 보아 가장 높은 위치의 노두 광석은 스티브나이트, 자연 Sb 등이 우세한 광화 II기의 말기에 침전한 광석으로 구성되어 있는데 반하여 이의 60 m 하부인 남개2갱에서는 중기의 base-metal 유화광물, Sb, Bi 유염광물이 우세하다. 한편 남개2갱의 40 m 하부에 개설된 남개1갱에서는 I기의 광석과 II기의 초기 공물군이 우세하여 광맥은 수직적으로 짧은 거리에서 정출시기를 달리하고 Sb, Bi계 광물의 帶狀分布가 현저하다.

Sb, Bi 광물

이 광장에서 산출되는 Sb, Bi 광물은 테트라헤드라이트, 보오노나이트, 보우란저라이트, 코사라이트, 릴리아나이트(lillianite), 헤이로브스카이트(heyrovskyite), 스티브나이트, 알라겐텀, 자연 Sb, 자연 Bi와 광물명이 확인되지 않은 Pb-Bi-Sb-S계 광물 등이 있다. 이 광물들은 모두 II기의 중-말기에 정출된 것으로 에렉트럼과 밀접히 공생한다. 이 광물들의 產出狀態, 光學的 性質, 化學組成에 대하여 기술하면 아래와 같다.

테트라헤드라이트

II기의 중기광석에서 산출되며 조기에 정출한 광석을 細脈으로 절단하거나 교대한(Fig. 1A). 이 광산에서 산출되는 硫鹽鑛物 중에서 산출빈도가 제일 높으며 육안 관찰이 가능한 것에서부터 수 μ 까지 다양하다. 주로 황동석, 보오노나이트, 섬아연석과 공생하며 산출된다. 주로 암회색을 띠나 内部反射와 異方性은 없다.

EPMA 분석에 의한 화학조성은 Table 1과 같다. 24점에 대한 평균화학조성은 Cu; 37.49, Sb; 26.54, S; 24.73(wt %)이며 Ag; 2.34, Fe; 3.75, Zn; 3.74, Cd; 0.14, As; 0.90 (wt %)로서 Ag+Fe+Zn+Cd의 평균 함량은 9.97 wt % 정도나 된다. 위의 화학조성을 Sb+As=4.0을 기준으로 하여 구한 화학식은 $(Cu, Ag)_{10.4} \cdot (Fe, Zn, Cd)_{22} \cdot (Sb, As)_{40} \cdot S_{12.8}$ 로서 Sb+As와 S의 양이 부족한 반면 Ag, Fe, Zn, Cd 등의 미량원소가 많이 포함되어 있다(Table 1).

보오노나이트

테트라헤드라이트, 보우란저라이트와 함께 I기 또는 II

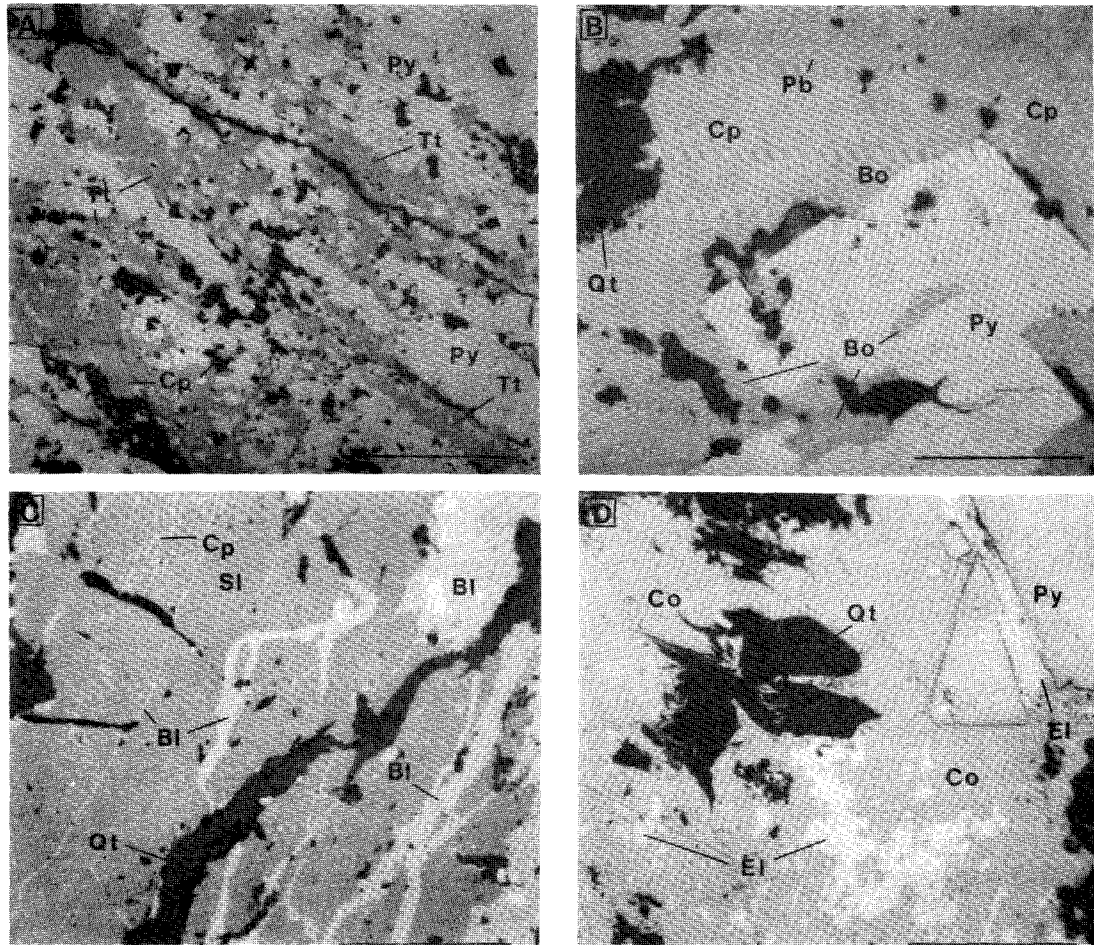


Fig. 1. Microphotographs of Sb, Bi sulfosalt minerals from south ore deposits, Dunjeon gold mine. A=Pyrite replaced and/or cut by tetrahedrite and chalcopyrite. B=Bournonite intergrown with Pb-Bi-Sb-S mineral replaced pyrite and chalcopyrite. C=Chalcopyrite dot-bearing sphalerite are replaced and veined by bournonite. D= Intergrowth of electrum and cosalite from middle in stage II ores. Scale bar represents 150 micron. Py=pyrite, Tt=tetrahedrite, Cp=chalcopyrite, Qt=quartz, Pb=Pb-Bi-Sb-S mineral, Bo=bournonite, Bl=boulangerite, Sl=sphalerite, El=electrum, Co=cosalite.

기의 조기에 정출한 광석의 파쇄된 틈을 충전하거나 석영에 수반되어 황동석, 황철석을 교대하여 산출된다(Fig. 1 B). 다양한 크기를 가지나 보통 200 μ 정도이다. 테트라헤드라이트보다 研磨硬度가 낮으며 회색에 약한 청색 tint를 보인다. 중간 정도의 이방성에 내부반사는 없다.

EPMA 분석결과는 Table 1에서 보는 바와 같다. 분석한 19점의 평균조성은 Pb ; 44.31, Sb ; 21.87, Bi ; 1.37, Cu ; 12.52, S ; 19.74(wt %)로서 미량의 Bi를 함유하는 보오노나이트이다. S=3을 기준으로 구하여 본 이 광물의 화학식은 $Cu_{1.0} \cdot Pb_{1.1} \cdot (Sb, Bi)_{0.9} \cdot S_{3.0}$ 이다. 화학분석 자료를 $2PbS-Cu_2S-Sb_2S_3$ 의 三角圖에 표시하면 (Fig. 2) 둔전광산

남광상에서 산출되는 보오노나이트는 이상화합식에 비하여 Pb의 양이 많은 반면, Sb와 Cu의 함량은 작다.

보우란저라이트

이 광물은 II-중기의 것으로서 보오노나이트, 코사라이트와 함께 방연석을 交代하거나 이미 정출한 황철석을 교대하며 산출된다. 또한 석영에 수반되어 황동석의 점적을 가지고 있는 섬아연석을 교대하거나 파쇄된 틈을 채워 세맥을 이루는 경우가 많다(Fig. 1C). 보통 불규칙한 모양 또는 針狀의 형태를 가지며 크기는 200~500 μ 정도이다.

Table 1. Representative analytical data by EPMA for Sb, Bi minerals from south ore deposits, Dunjeon gold mine.

No.	Weight percent										Total
	Cu	Ag	Fe	Zn	Cd	As	Pb	Bi	Sb	S	
1	37.49	2.34	3.75	3.74	0.14	0.90	—	—	26.54	24.73	99.63
2	12.52	—	—	—	—	—	44.31	1.37	21.87	19.74	99.81
3	—	—	—	—	—	—	55.48	6.37	19.76	18.22	99.83
4	—	—	—	—	—	—	—	—	99.54	0.05	99.59

No.	Atomic percent										Total
	Cu	Ag	Fe	Zn	Cd	As	Pb	Bi	Sb	S	
1	34.01	1.26	3.88	3.34	0.08	0.70	—	—	12.63	44.10	100.00
2	16.39	—	—	—	—	—	17.87	0.53	14.41	50.80	100.00
3	—	—	—	—	—	—	26.04	3.02	15.67	55.27	100.00
4	—	—	—	—	—	—	—	—	99.80	0.20	100.00

1=Average composition of 24 points analyses for tetrahedrite, 2=average composition of 19 points analyses for bournonite, 3=average composition of 16 points analyses for boulangerite, 4=average composition of 10 points analyses for native antimony.

회백색에 靑色 tint를 보이며 강한 異方性이 있다. 내부 반사는 없으나 波動消光과 함께 lamellar twinning을 보인다. 연마경도는 보오노나이트보다 낮으나 코사라이트보다 높다.

EPMA로 분석한 16점에 대한 화학조성의 평균치는 Pb; 55.48, Sb; 19.76, Bi; 6.37, S; 18.22(wt %)이다 (Table 1). S=11을 기준으로 구한 이 광물의 화학식은 $Pb_{5.2} \cdot (Bi_{0.6} \cdot Sb_{3.1})_{3.7} \cdot S_{11.0}$ 이다. 분석자료를 $2PbS \cdot Sb_2S_3 \cdot Bi_2S_3$ 의 삼각도에 표시하면 (Fig. 3) Sb의 일부를 Bi가 치환하고 있음을 잘 보여주며 그 범위는 7.67~5.15 wt %로서 Bi-보우란저라이트임을 알 수 있다. Born and Hellner

(1960)에 의하면 單斜晶系와 斜方晶系の 보우란저라이트가 있다고 하나 둔전광산의 경우는 아직 X-선 회절분석이 실시되지 않았다.

Pb-Bi-Sb-S계 광물

둔전광산 남광상에서 산출되는 Pb-Bi-Sb-S계 광물로는 코사라이트, 릴리아나이트, 헤이로브스카이트, 미상광물 등이 있다. 이들은 천연산 광물이나 합성상에서 보고된 광물들과는 화학조성과 X-ray 회절값에 차이가 있다. 이들을 광물별로 기술하여 보면 아래와 같다.

코사라이트: II기 중기의 주로 Au-Ag 광물, 방연석, 황동석과 intergrowth하며 I기에 정출한 광물의 파쇄된 틈을 충전하거나 석영에 수반되어 보우란저라이트와 함께 조기의 방연석, 섬아연석을 교대하며 산출된다. 또한 에렉트럼과 intergrowth하여 I기에 정출한 황철석을 교대한다 (Fig. 1D). 크기는 육안관찰이 가능한 것에서부터 수 μ 까지 다양하다. 현미경하에서는 밝은 회색에 청색 tint를 띠며 약한 이방성, 파동소광, lamellar twinning을 한다. 내부 반사는 없으며 연마경도는 보우란저라이트보다 낮으나 에렉트럼보다 높다.

이 광물은 국내에서 巨濟 銅鑛床, 蔚山 鐵-重石鑛床에서 보고되었을 뿐(김찬중, 박희인, 1984; Choi et al., 1986) 그 산출의 예가 드물며 화학조성은 巨濟鑛床에서 산출되는 것만이 보고되었을 뿐이다. 이 광물의 화학조성은 Table 2에서 보는 바와 같이 Pb의 함량 변화가 심하고 Bi의 일부를 Sb가 치환하였으며 Ag(1.59 wt %), Cu(0.87 wt %)가 미량 존재한다. 또한 Pb의 함량은 42~46 wt %의 범

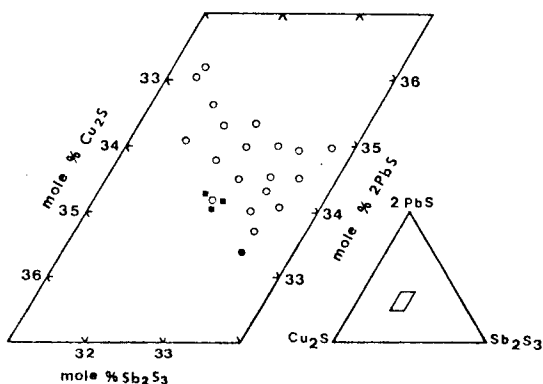


Fig. 2. Enlarged parallelogram in the triangle diagram for $2PbS \cdot Sb_2S_3 \cdot Cu_2S$ system, showing the chemical compositions of bournonites from south ore deposits, Dunjeon gold mine. Full circle=stoichiometric bournonite, Open circles=composition of bournonite from the Dunjeon mine, Full squares=composition of bournonite from the Janggun mine (Imai et al., 1982).

Table 2. Representative analytical data by EPMA for Pb-Bi-Sb-S minerals from south ore deposits, Dunjeon gold mine.

No.	Weight percent								Atomic percent						
	Pb	Bi	Sb	Ag	Cu	Fe	S	Total	Pb	Bi	Sb	Ag	Cu	Fe	S
1	41.75	42.02	—	—	—	—	16.15	100.00	22.22	22.22	—	—	—	—	55.56
2	42.30	30.27	6.99	1.97	0.88	—	16.78	99.19	21.12	15.08	5.98	1.90	1.44	—	54.48
3	43.61	32.08	5.14	1.44	1.11	—	16.94	99.87	21.79	15.90	4.37	1.39	1.82	—	54.73
4	44.70	30.57	5.93	1.71	0.80	—	16.63	100.34	22.53	15.27	5.09	1.65	1.31	—	54.15
5	46.17	29.59	5.66	1.09	0.95	—	16.62	100.08	23.36	14.83	4.86	1.06	1.54	—	54.35
6	50.64	26.71	4.04	1.25	0.79	—	15.98	99.34	26.35	13.78	3.57	1.24	1.34	—	53.72
7	63.76	16.82	2.46	0.85	0.51	—	15.21	99.61	34.25	8.94	2.25	0.87	0.89	—	52.80
8	47.81	17.79	12.16	1.02	1.64	1.35	17.97	99.74	22.28	8.22	9.64	0.91	2.49	2.32	54.14
9	47.99	17.41	12.40	0.93	1.82	1.43	17.94	99.92	22.60	8.13	9.93	0.84	2.79	2.50	53.21
10	48.06	17.64	12.40	1.03	1.59	1.28	17.72	99.72	22.55	8.21	9.90	0.93	2.43	2.23	53.75

1=stoichiometric cosalite (Pb₂Bi₂S₅), 2-5=cosalite, 6=lillianite, 7=heyrovskyite, 8-10=unknown phase of Pb-Bi-Sb-S mineral.

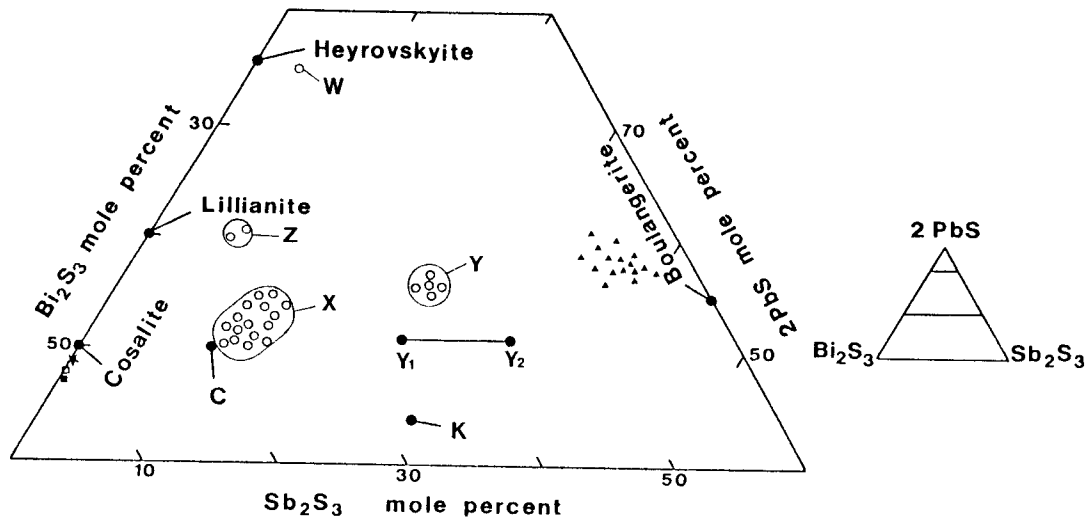


Fig. 3. Enlarged quadrangle in the triangle diagram for 2PbS-Bi₂S₃-Sb₂S₃ system, showing the chemical compositions of Pb-Bi-Sb-S minerals from south ore deposits, Dunjeon gold mine. Open circles=composition of Pb-Bi-Sb-S minerals from the Dunjeon mine (W=heyrovskyite, X=Sb-cosalite, Y=uncertain Pb-Bi-Sb-S mineral, Z=Sb-lillianite), Full triangles=composition of boulangerite from the Dunjeon mine, Full star=composition of cosalite from the Geoje mine (Kim and Park, 1984), Open square=composition of cosalite from the Hurky mine (Klominsky et al., 1971), Full square=composition of cosalite from the Agenosawa mine (Nedachi et al., 1973), C=composition of Sb-cosalite from the synthetic phase (Chang et al., 1980), Y₁₋₂=composition of Y₁ to Y₂ solid solution phase by synthesis (Chang et al., 1980), K=composition of kobellite from the synthetic phase (Chang et al., 1980).

위로서 理想化學組成(stoichiometric composition)에 비하여 높은 반면 Sb+Bi의 양은 Pb가 적을수록 많아지는 관계를 보인다. 이 광물의 평균조성의 화학식은 Pb_{2.1}·(Ag·Cu)_{0.3}·(Bi_{1.4}Sb_{0.5})_{1.9}·S_{5.0}이다. 이 코사라이트를 현미경하에서 순수하게 분리하여 Debye-Scherrer camera (114.59 mm)로 촬영한 X-ray 회절분석치는 Table 3과 같다. 분

석조건은 Fe-target, Co-filter를 사용하였고, 30 kv, 10 mA에 노출시간은 26시간이었다. 둔전광산 남광상에서 산출되는 코사라이트의 XRD값은 천연산으로 보고된 것이나 합성 Sb-코사라이트와 약간 차이가 있다. 위에서 정해진 d(Å) 값으로는 이 광물의 結晶系나 單位胞 크기를 계산하기는 어렵다. 이 광물의 화학조성과 결정구조에 관

Table 3. X-ray powder diffraction data for Sb-cosalite from south ore deposits, Dunjeon gold mine.

This study <i>d</i> (Å)	Cosalite*		Sb-cosalite**		<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)			
3.90	40	4.46	40	4.43	4	2	0
	10	4.11	10	4.10	4	3	0
	50	3.95	50	4.01	0	6	0
			10	3.92	1	6	0
3.42	20	3.72	20	3.73	4	4	0
	10	3.62	10	3.56	2	2	1
	100	3.44	100	3.44	5	3	0
3.32	50	3.36	50	3.39	3 6 0,	4 5 0	
	20	3.22	20	3.30	1	4	1
2.99	20	3.07	20	3.07	6	2	0
2.86	50	2.82	50	2.82	1	6	1
	30	2.25	30	2.26	7	0	1
2.15	60	2.15	60	2.13	8 5 0,	7 7 0	
2.04	50	2.04	50	2.06	8 6 0,	8 0 1	

*Berry and Thompson(1962), **Synthetic phase by Chang et al. (1980). Standard camera ($\Phi=114.59$ mm), Fe-filtered CoK α -radiation, 30 kv, 10 mA, 26 hours.

하여는 앞으로 계속 검토하고자 한다.

Chang et al. (1980)의 연구에 의하면 Pb-Bi-Sb-S계 광물은 몇 개의 homologous series를 가지며 자연계에서는 순수한 코사라이트($2\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$)가 산출된 예는 있으나 아직까지 합성에 성공한 예가 없다고 한다. Salanci and Moh(1969)는 PbS, Bi_2S_3 를 합성하여 코사라이트와 비슷한 Phase X를 보고한 바 있다. Craig(1967)에 의하면 코사라이트는 425°C 이하에서 릴리아나이트와 갈레노비스무타이트(galenobismuthite)로 상의 분리가 일어난다고 하였다. Chang et al. (1980)은 2PbS , Bi_2S_3 에 Sb를 첨가하여 $2\text{PbS}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{S}_3$ $x=0.2(715^\circ\text{C})$ 의 화학식으로 표시되는 조성을 가지는 Sb-코사라이트를 합성하였고 이는 천연산 코사라이트와 비슷한 X-ray 회절값을 가진다고 보고하였다. 그러나 자연상태의 Sb-코사라이트는 보고된 예가 없다고 하였다. 이 광상에서 산출되는 코사라이트의 구조식은 $2\text{PbS} \cdot (\text{Bi}_{0.73}\text{Sb}_{0.27})_2 \cdot \text{S}_3$ 로서 Sb-코사라이트이다(Fig. 3).

릴리아나이트 : 이 광물은 코사라이트 내부에 크기는 10 μ 미만으로서 용리상으로 산출된다. 코사라이트에 비하여 밝은 회색을 띠고 강한 이방성이 있으나 연마경도는 낮다. 그러나 다른 광학적 성질을 관찰하기가 어렵다. 화학조성은 Table 2의 No. 6과 같이 코사라이트에 비하여 Pb 함량이 높고 Bi+Sb의 함량이 낮다. 또한 Bi를 치환하여 Sb가 약 4.0 wt % 가량 포함되어 있다. 이 광물은 화학식은

$\text{Pb}_{2.9} \cdot (\text{Ag}, \text{Cu})_{0.3} \cdot (\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.4})_{1.9} \cdot \text{S}_{6.0}$ 로서 이 광물의 이상 화학식($\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$)에 비하여 Pb와 Bi+Sb의 함량이 조금씩 부족하다(Fig. 3).

헤이로브스카이트 : 이 광물의 산출상태는 릴리아나이트와 비슷하나 릴리아나이트보다 밝은 회색을 띠며 이방성이 약한 특징이 있다. 화학조성은 Table 2의 No. 7과 같이 릴리아나이트에 비하여 Pb의 양은 높고 Bi+Sb의 양은 낮다. 이 광물의 화학식은 $\text{Pb}_{5.8} \cdot (\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.4})_{1.9} \cdot (\text{Ag}, \text{Cu})_{0.3} \cdot \text{S}_{9.0}$ 으로서 이상화학식($\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$)에 비하여 Pb와 Bi+Sb의 양이 약간 부족하다.

기타 Pb-Bi-Sb-S계 미상광물 : 이 광물은 코사라이트와 보우란저라이트의 내부에 5~20 μ 정도로서 溶離組織을 보이며 산출되는 경우와 보오노나이트와 공생하며 조기의 황동석을 교대하여 산출되는 것이 있다(Fig. 1B). 보우란저라이트보다 밝은 회색을 보이며 강한 이방성이 있다. 연마경도는 보우란저라이트보다 낮으나 파동소광과 lamellar twinning은 인지할 수 없다.

화학조성은 Table 2의 No. 8~10에서 보는 것처럼 코사라이트와 비슷하나 Pb와 S의 양이 높은 반면 Sb+Bi의 양은 작다. 이 광물의 화학식은 $\text{Pb}_{2.0} \cdot (\text{Bi}, \text{Sb})_{1.60} \cdot (\text{Ag}, \text{Cu})_{0.32} \cdot \text{Fe}_{0.20} \cdot \text{S}_{4.8}$ 로서 Fig. 3에서 보듯이 Sb-코사라이트와 보우란저라이트의 중간에 해당하는 조성을 가진다. 또한 Bi/Sb가 약 1.46으로서 Chang et al. (1980)의 합성상인 Y₁-Y₂ 고용체에 가깝다. 이 Y₁-Y₂ 고용체는 천연산의 것에서는 보고된 바 없는 광물이다.

현재까지는 천연산으로 $2\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ 계 광물에서는 Bi와 Sb의 양쪽 單種(end member)에서 미량의 치환이 있는 것으로만 보고되어 왔다(Chang et al., 1980). 이 연구에서는 Bi와 Sb가 상호치환하여 $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ 이성분계에서 Bi/Sb atom ratio=0.73(코사라이트), Bi/Sb=0.46(phase x), Bi/Sb=0.18(보우란저라이트)에서와 같이 Bi와 Sb는 고용체를 형성할 수 있을 것으로 추정된다(Fig. 3).

기타, Sb, Bi 광물

자연 Sb, Bi : 자연 안티모니는 광맥의 지표 노두부에서 散點狀으로 미량 산출되며 스티브나이트, 황철석, 자류철석과 밀접히 공생한다. EPMA 분석결과 거의 순수한 Sb로 되어 있다(Table 1). 자연 Bi는 코사라이트, 황동석, 방연석을 교대하여 미량 산출된다.

Ag-Sb계 광물 : 자연 안티모니, 스티브나이트와 공존하며 EPMA 정성분석결과 Ag, Sb만 검출되었을 뿐 크기가

Table 4. Sulfidation reactions and free energy of reaction for selected minerals from south ore deposits, Dunjeon gold mine.

*No.	Sulfidation reaction	Δ Gr (cal)	Temperature (°C)	References
1	2FeS + S ₂ = 2FeS ₂	-70470 + 69.04 T	138~742	Barton (1971)
2	4/3Sb + S ₂ = 2/3Sb ₂ S ₃	-55430 + 40.10 T	25~518	Barton (1971)
3	2/3Cu ₂ S + 4/3PbS + 4/3Sb + S = CuPbSbS ₃	-55684 + 32.96 T	104~435	Craig & Barton (1973)
4	5/3PbS + 4/3Sb + S ₂ = 1/3Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	-55430 + 36.17 T	25~610	Barton (1971)
5	2/3Pb ₈ Bi ₆ S ₁₇ + 4/3Bi + S ₂ = 8/3Pb ₂ Bi ₂ S ₅	-51854 + 38.99 T	25~425	Craig (1967)
6	4PbS + 4/3Bi + S ₂ = 2/3Pb ₆ Bi ₂ S ₉	-52121 + 33.60 T	25~829	Craig (1967)
7	4/3Bi + S ₂ = 2/3Bi ₂ S ₃	-52121 + 36.20 T	25~760	Barton & Skinner (1967)

*Each numbers indicate those of sulfidation curves in Fig. 4.

5μ 미만으로서 정량분석이 불가능하였다. 이는 광학적 성질로 보아 알라젠텀(allargentum)일 가능성이 많다.

스티브나이트 : 광맥의 지표노두에서 괴상으로 다량 산출되어 과거에는 이를 대상으로 채광한 바 있다. 주상결정의 형태를 잘 보여주며 황철석, 자류철석, 자연 안티모니를 수반한다. 광화 II기의 말기에 침전하였으며 현미경 하에서 회백색의 강한 이방성이 있다. 또한 파동소광과 함께 lamellar twinning을 한다.

Sb, Bi 鑛物의 生成環境에 대한 考察

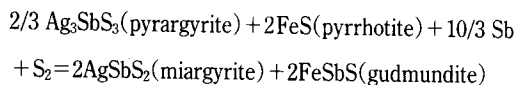
둔전광산 남광상의 II기의 중-말기 광석에는 황철석-자류철석, 테트라헤드라이트-보오노나이트-보우란저라이트-코사라이트, 자연 안티모니-황철석-스티브나이트 등이 공생군을 이루며 산출되는 것이 많다. 각각의 공생광물들을 Craig(1967), Barton(1971), Craig and Barton(1973) 등에 의한 熱力學資料를 이용하여 sulfidation reaction과 그에 따른 free energy의 변화(Δ Gr)를 구하면 Table 4와 같다. 이 자료를 가지고 각각의 반응에 대한 sulfidation curve를 그리면 Fig. 4와 같다. 이 curve는 sulfidation reaction에 따른 반응물과 생성물이 공존하는 變數曲線(univariant line)으로서 이들의 交點은 반응물과 생성물의 不變點(invariant point)이 된다. 따라서 Fig. 4에 표시된 13개의 교점은 上記한 鑛物共生群의 生成溫度와 fs₂ 조건을 지시한다. 이상의 자료를 바탕으로 하여 위 교점들의 온도와 fs₂의 범위를 구하면 172~378°C, 10^{-10.6}~10^{-19.4} atm이 된다.

이들 광물과 공존하는 석영에 포함된 流體包有物의 均一溫度는 182~340°C이며 200°C와 310°C에서는 부분적인 沸騰證據가 있었다(박희회 등, 1987). 따라서 이 유체포유물의 균일화온도(T_h)는 그 광물의 생성온도로 보아도

될 것이다. 온도의 下限을 설정함에 있어 위 공생광물쌍 중에 최후기 산물이며 광체의 노두부에서만 산출되는 황철석-자류철석-자연안티모니-스티브나이트쌍의 교점온도는 185~200°C이고 이 시기에서 비등증거를 갖는 유체포유물의 균일화온도의 하한은 182°C이다. 그러나 황철석과 보우란저라이트가 공존할 수 있는 반응식(Table 4, Fig. 4의 No. 1과 No. 4)의 온도는 172°C로서 유체포유물의 T_h보다는 조금 낮은 값을 보인다.

박희회 등(1987)에 의하면 II기 초기의 공생광물쌍인 황철석-자류철석-황동석-큐바나이트의 교점 온도는 340~360°C이다. 이 공생군과 공존하는 유비철석의 As 함량은 31.02 at %로서 유비철석의 相安定關係로 보아 위의 온도범위에 잘 부합한다. 또한 이 시기 유체포유물의 T_h는 상한이 275~348°C이며 T_h 310°C 정도에서 비등증거가 있었다(박희회 등, 1987; Fig. 10). 그러나 보오노나이트와 코사라이트가 생성될 수 있는 반응식 (Table 4, Fig. 4, No. 3, No. 5)의 온도는 378°C로서 위에서 추정된 값보다는 약간 높다.

이 광상의 최말기의 광석에서는 자연안티모니-스티브나이트-황철석-자류철석 공생군이 관찰되며 이 공생군의 생성 온도(185~210°C 정도)로 보아 거드먼다이트(gudmundite, FeSbS)의 산출이 예상되나 이번 연구에서는 거드먼다이트를 관찰할 수 없었다. Barton(1971)은 세계의 여러 지역에서 산출되는 거드먼다이트를 共生鑛物群과 熱力學 資料를 검토하여 200°C 이하의 낮은 온도와 비교적 낮은 fs₂ 조건에서 아래와 같은 반응으로 산출됨을 보고하였다.



또한 Ag-Fe-S계의 stenbergite와 Ag-Sb-S계의

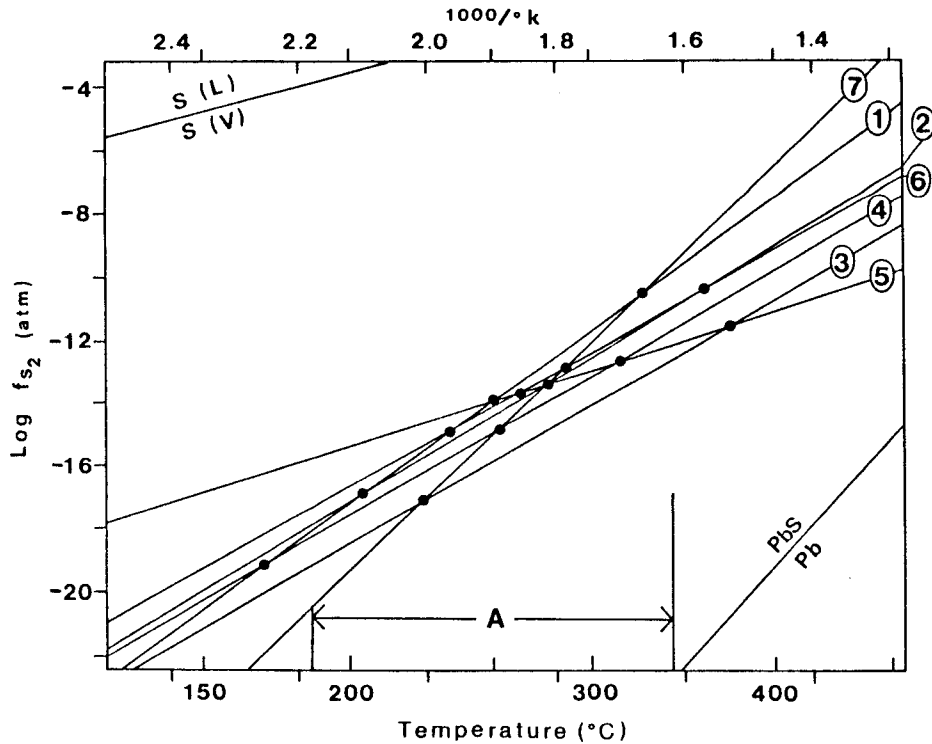


Fig. 4. Sulfur fugacity-temperature diagram showing the possible range of depositional conditions for Sb, Bi sulfosalt minerals from south ore deposits, Dunjeon gold mine. Data used are from the Table 4. A=Range for homogenization temperature of fluid inclusions in quartz associated with Sb, Bi sulfosalt minerals.

stephanite들이 산출할 수 있는 온도범위는 155~197°C로서 매우 낮으며 아주 낮은 f_{S_2} 조건임을 보고하였다 (Taylor, 1970; Keighin et al., 1969). 둔전광산 남광상에서는 Ag-Sb계 유염광물 중에 농홍은석(10 μ 정도)이 한개의 입자만 관찰되었을 뿐이며 거드먼타이트, Ag-Fe-S, Ag-Sb-S계 광물이 전혀 산출되지 않는다. 따라서 이 광상에서 산출되는 Sb, Bi계 광물의 생성온도의 하한은 Ag-Sb계 유염광물의 안정온도(155°C)보다는 다소 높은 170°C 정도로 추정함이 타당할 것이다.

박희인, 김덕래(1988)는 大藏鑛山에서 산출되는 안티모니 광물의 산출상태와 생성환경을 연구하여 온도 140~281°C, f_{S_2} 10^{-12.8}~10^{-21.3} atm으로 보고하였다. 이 결과를 유체포유물 자료 및 기존의 相平衡資料와 비교할 때 잘 부합된다고 한다. 대장광산의 자료와 둔전광산의 자료를 비교하면 둔전광산에서 산출되는 Sb, Bi계 광물의 경우가 온도와 f_{S_2} 가 약간 높다. 이는 둔전광산에서는 Sb, Bi계 유염광물이 다량 산출되는 반면 대장광산에서는 비교적 낮은 온도에서 생성되는 Ag-Sb계 유염광물이 산출되는 등 鑛物組合에 차이가 있는 것으로 해석할 수 있다.

둔전광산의 남광상에서 산출되는 유체포유물의 균일화 온도는 I기의 402°C에서 III기의 148°C까지 아주 넓은 범위를 보이나 NaCl 相當鹽濃度는 0.4~5.0 wt %로서 광화 시기에 따른 차이를 보이지 않는다. 이 광상의 광물공생 관계로 보아 II기의 중기와 말기에는 Sb, Bi 유염광물과 유화광물, 원소광물 및 금-은광물의 주요 정출기이다. 따라서 위에서 고찰한 Sb, Bi 광물의 생성온도와 f_{S_2} 조건은 곧 에렉트럼을 비롯한 금, 은광물의 생성조건으로 간주할 수 있다. 생성온도에 있어서 유체포유물 지질온도계로 구한 온도가 광물상평형관계에서 구한 온도와 잘 일치한다는 것은 두 가지의 독립적인 방법으로 구한 온도자료의 신뢰성을 입증하는 것으로 생각된다.

結 言

1. 屯田鑛山 南鑛床은 화강암류의 스킨 또는 호온펠스화된 斗務洞層의 암석내에 발달한 열극을 충전한 脈狀鑛床이다.
2. 광화작용은 3기에 걸쳐 이루어 졌으며 테트라헤드

라이트, 보오노나이트, 보우란저라이트, Sb-코사라이트, Sb-릴리아나이트, 헤이로브스카이트, 미상 Pb-Bi-Sb-S계 광물, 스티브나이트, 자연 Sb, 자연 Bi 등의 Sb, Bi계 광물은 II기의 중-말기에 금-은 광물과 함께 침전하였다.

3. 광물공생군의 상평형관계에서 추정된 Sb, Bi계 광물의 생성온도와 f_{S_2} 는 $172\sim 378^\circ\text{C}$, $10^{-10.6}\sim 10^{-19.4}$ atm이다. 이 온도는 이 광상의 금-은광물의 주요 침전기간의 온도로 간주되며 동일시기 석영 중에 유체포유물의 균일화온도 ($182\sim 348^\circ\text{C}$)와 대체로 일치한다. 독립적인 두 가지의 방법으로 구한 온도가 일치한다는 것은 온도자료의 신뢰성을 입증하는 것이라 할 수 있다.

參考文獻

김찬중, 박희인 (1984) 거제 동광상의 광물공생관계와 유체 포유물. 광산지질, 17권, p. 245-258.
 박희인, 김덕래 (1988) 대장광산 북광상에서 산출되는 안티모니 광물의 산출상태와 생성환경. 지질학회지, 24권, p. 251-266.
 박희인, 우영균, 이찬희 (1987) 둔전금광산 남광상의 광석과 유체포유물. 광산지질, 20권, p. 107-118.
 박희인, 이찬희 (1990) 둔전금광산 북광상의 금-은 광화작용. 지질학회지, 26권, p. 358-370.
 박희인, 이찬희 (1991) 둔전금광산 북광상에서 산출되는 다상포유물내의 고상. 광산지질, 24권, p. 1-8.
 Barton, P.B.Jr. (1971) The Fe-Sb-S system. Econ. Geol., v. 68, p. 493-506.
 Barton, P.B.Jr and Skinner, B.J. (1967) Sulfide mineral stabilities. In Barnes, H.L. ed., Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New York, Holt, Rinehart, and Winston. p. 236-333.
 Berry, L.G. and Thompson, R.M. (1962) X-ray powder data for ore minerals. Geol. Soc. Am., Memoir, v. 85, 281 p.
 Born, L. and Hellner, E. (1960) A structural proposal for

boulangerite. Am. Min., v. 45, p. 1266-1271.
 Chang, L.L.Y., Walia, D.S. and Knowles, C.R. (1980) Phase relations in the system $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ and $\text{PbS-FeS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$. Econ. Geol., v. 75, p. 317-328.
 Choi, S.G. Chung, J.I. and Imai, N. (1986) Compositional variation of arsenopyrite in arsenic and polymetallic ores from the Ulsan mine, Republic of Korea, and their application to a geothermometer. Jour. Kor. Inst. Mining Geol., v. 19, p. 199-218.
 Craig, J.R. (1967) Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system. Min. Dep., v. 1, p. 278-306.
 Craig, J.R. and Barton, P.B.Jr. (1973) Thermochemical approximations for sulfosalts. Econ. Geol., v. 68. p. 493-506.
 Imai, N. and Lee, H.K. (1980) Complex sulphide-sulfosalt ores from Janggun mine, Republic of Korea. In complex sulfide ores. (Proc. Inter. Conf. for complex sulfide ores, Rome, Oct. 5-8, 1980, p. 248-259.
 Imai, N., Lee, H.K., Sakai, T. and Park, N.Y. (1982) Bouronite 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 Asso. Min. Petr. Econ. Geol., v. 77, p. 310-321.
 Keighin, C.W. and Honea, R.M. (1969) The system Ag-Sb-S from 600 to 200°C. Min. Dep., v. 4, p. 153-171.
 Klominsky, T., Rieder, M., Kieft, C. and Marz, L. (1971) Heyrovskite, $6(\text{Pb, Bi, Ag, Cu})\text{S, Bi}_2\text{S}_3$ from Hurkey, Czechoslovakia, a new mineral of genetic interest. Min. Dep., v. 6, p. 133-147.
 Nedachi, M., Takeuchi T., Yamaoka, K. and Taniguchi, M. (1973) Bi-Ag-Pb-S minerals from Agenosawa mine, Akita Prefecture, northeastern Japan. Min. Jour., v. 49, p. 69-80.
 Salanci, B. and Moh, G.H. (1969) An experimental study of the pseudo-binary join $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3$ of the system Pb-Bi-S and its relations to natural lead-bismuth sulfosalts. Neues Jahrb. Min. Abh., v. 112, p. 68-96.
 Taylor, L.A. (1970) The system Ag-Fe-S; phase equilibria and mineral assemblages. Min. Dep., v. 5, p. 41-58.

1991년 12월 21일 원고접수

