

## 광화마그마내에서의 백금, 안티모니, 테루리움 거동에 관한 연구 (I)

### Behavior of Pt, Sb, Te during Crystallization of Ore Magma (I)

김원사 (Won-Sa Kim)

충남대학교 자연과학대학 지질학과

(Department of Geology, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea)

**요약** : 백금족 원소의 광화 마그마 내에서의 지화학적, 결정학적 거동을 밝히기 위하여 백금, 안티모니, 테루리움계를 선택하여 합성실험을 실시하였다. 600°C에서 안정한 광물의 종류와 이들의 공생광물군, 원소간의 고용관계 등에 대해 주로 연구하였다. 순도가 높은 각 원소를 초기 반응 물질로 하였으며, 고순도 석영관을 용기로 사용하였으며, 화학 반응 생성물은 반사현미경, X선회절분석기, 전자현미분석기, 미경도 측정기 등을 사용하여 분석하였다. 600°C에서 안정한 화합물로는, 백금 (Pt), Pt<sub>3</sub>Sb, Pt<sub>3</sub>Te, Pt<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, stumpflite (PtSb), geversite (PtSb<sub>2</sub>), PtTe, Pt<sub>3</sub>Te, Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, moncheite (PtTe<sub>2</sub>), tellurantimony (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>), 안티모니 (Sb)이다. 가장 현저한 원소간의 치환을 일으키는 광물은 geversite로서, 안티모니가 테루리움에 의해 약 27 at.%정도 치환된다. 이 연구 결과 600°C에서의 상평형다이아그램을 정립하였다. 특히 백금 광물은 stumpflite나 geversite와는 공존할 수 없으며, stumpflite와 공생하는 geversite의 화학성분을 측정함으로써 이들 광물의 생성온도를 추정할 수 있는 지질온도계 역할이 가능할 것이다.

**ABSTRACT** : Behavior of platinum group elements during crystallization within ore magma is of interest. In this study platinum is selected and its mineralogical and geochemical behavior in the presence of antimony and tellurium is investigated at 600°C. High purity Pt, Sb, and Te are used as starting material and silica quartz tubings are as container. Reaction products have been examined by use of ore microscope, X-ray diffractometer, electron microprobe analyser and micro-indentation hardness tester. Stable phases at 600°C are platinum (Pt), Pt<sub>3</sub>Sb, Pt<sub>3</sub>Te, Pt<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, stumpflite (PtSb), geversite (PtSb<sub>2</sub>), PtTe, Pt<sub>3</sub>Te, Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, moncheite (PtTe<sub>2</sub>), tellurantimony (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>), and antimony (Sb). Geversite is the mineral showing the most significant extent of solid solution by up to 27 at% between Sb and Te elements. Isothermal section of 600°C is established in this study. It is noted that platinum cannot coexist with stumpflite or geversite under equilibrium condition, and stumpflite composition in equilibrium with geversite may be used as geothermometer.

### 서 언

광화(鑛化)마그마내에서의 백금족 원소(白金族元素, platinum-group element)의 지화학적인 거동에 관한 지식은 매우 적다. 그 이유는 황화물이나 산화물 같은 광석광물에 비하여 백금족원소를 주 성분으로 하고 있는 백금족광물(白金族鑛物, platinum-group mineral)의 산출이 매우 드물 뿐만 아

니라 광물의 크기가 매우 미세한 점, 또한 황화물과 같은 타 광물과 혼정하고 있는 점, 원소간의 치환이 현저한 점 등의 산출 특징 때문에 천연광물에 대한 결정학적, 지화학적, 성인적 연구가 비교적 미진한 상태에 있다.

이러한 이유 때문에 백금족 광물을 연구할 때는 천연 광물을 직접 연구함과 동시에, 가능할 경우 합성 실험을 통해 천연 광물과 동일한 화학조

성을 가지는 화합물을 직접 실험적으로 합성하는 연구를 병행하는 것이 일반적인 연구 경향이다. 특히 광화 마그마로 부터 백금족 광물이 정출하는 과정을 연구하기 위해서는 다원소 성분계(多元素成分系)를 선택하여 마그마가 냉각하기 시작할 때의 환경과 유사한 온도 조건을 선택하여 단계적으로 실험 연구를 실시한다.

규산염 성분이 많은 마그마 내에는 일반적으로 백금족 원소의 함량이 비교적 적으며, 초염기성 마그마 내에는 전자(前者)의 경우보다 풍부하다. 한편, 황화물이 존재하는 마그마 내에서는 백금족 원소가 황화물과 친화력이 매우 크기 때문에 황화광물 내에 고용체 형태로 우선 포함되게 된다. 그리고 황화물을 함유하고 있는 마그마 내에 있는 백금족 원소의 절대량은 어느 정도의 맨틀 기원인 페리도타이트가 마그마에 부분 용융되었는지, 그리고 규산염 광물과 황화물이 분별정출작용에 의해 어느 정도 분리가 되었는지에 따라 결정된다 (Naldrett and Duke, 1980). Genkin et al. (1980)은 Noril'sk 광상을 연구한 결과, 광화 마그마 내에 황, 안티모니, 테루리움, 비스머스, 비소 등의 원소가 존재할 경우 이들 원소는 백금족 원소와의 결합을 통해 백금족 광물을 정출하게 하는 역할을 한다고 주장하였다. 특히 백금족 원소는 산소와는 친화력이 없을 뿐만 아니라 원자 반경이 크기 때문에 마그마 정출시 만들어 지는 규산염 광물내에는 거의 함유되지 않는다고 보고하였다.

이번 연구에서는 천연의 백금족 광물중 그 산출 빈도와 광물학적·광상학적 측면에서 중요한 위치를 차지하고 있는 안티모니와 테루리움을 함유하고 있는 광화 마그마 내에서 백금족 원소의 하나인 백금(Pt)의 어떠한 지화학적 및 성인적 거동을 나타내는지 연구 대상으로 하였으며, 이 논문은 전체적인 연구 과정의 일환으로서, 마그마 내의 모든 용액이 거의 모두 소진되는 상태로 해석되는 600℃를 선택하여 이 온도 조건에서 이들 원소들로 이루어 지는 광물 종류는 어떠한 지, 그리고 이들 광물간의 평형적인 공생관계, 원소간의 치환 한계 등에 대해 얻어 진 실험적 자료를 정리하였다.

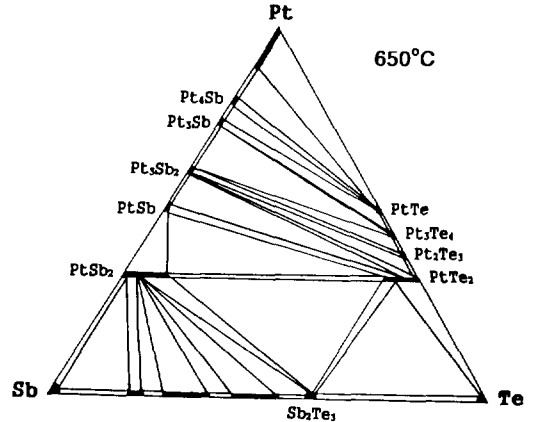


Fig. 1. Isothermal section of the system Pt-Sb-Te at 650°C (El-Boragy and Schubert, 1971).

백금-안티모니-테루리움 삼성분계에 대한 실험적 연구는 El-Boragy and Schubert(1971)에 의해 650℃에서 수행된 바가 있을 뿐(Fig. 1), 그 외 온도에서의 상평형 연구 자료는 없다. 이 삼성분계를 구성하는 3개의 2성분계 상다이어그램들은 여러 연구자들의 발표에 의해 비교적 잘 알려져 있다. 우선, 백금-안티모니계의 상평형 관계는 Friedrich and Leroux (1909), Nemilow and Woronow (1936), Bhan et al. (1969), Bhan and Schubert (1969), Durussel and Feschotte (1991), Kim (1993) 등에 의해 거듭 연구된 바가 있으며, 20-100 at.% Sb 영역에서는  $Pt_3Sb$ ,  $Pt_3Sb_2$ , stumpflite ( $PtSb$ ), geversite ( $PtSb_2$ )가 존재함이 확인되었다. 한편, Durussel and Feschotte (1991)과 Kim (1993)는  $Pt_3Sb$  (Friedrich and Leroux, 1909; Nemilow and Woronow, 1936; Bhan et al., 1969),  $Pt_{4+}Sb$  (Bhan and Schubert, 1969) 대신  $Pt_5Sb$ 가 존재함을 발견하였으며, Durussel and Feschotte (1991)은 추가로  $Pt_7Sb$ 가 존재한다고 보고한 바가 있다. 백금-테루리움계의 상평형 관계는 Gimpl et al. (1963)에 의해 처음 연구된 이후, Bhan et al. (1969)에 의해 재 연구가 이루어져 많이 수정된 바가 있고 Kim (1996)에 의해 재 확인된 바가 있다. 이 계에는  $Pt_3Te_4$ ,  $PtTe$ ,  $Pt_2Te_3$ , moncheite ( $PtTe_2$ )가 안정한 화합물로 존재한다. 안티모니-테루리움계에 대한 상평형 관계는 연구자들에 따

라 많은 차이점을 나타내고 있다. 즉, Hansen and Anderko (1958)는 안티모니와 tellurantimony ( $Sb_2Te_3$ ) 사이에는 어떤 화합물도 존재하지 않는다고 하였으나, Abrikosov et al. (1959)은  $\beta$ 와  $\lambda$ 라는 두 화합물이 존재한다고 하였으며, Brown and Lewis (1962)는 11-60 at.% Te의 성분을 지니는 고용체 ( $\delta$ )가 존재한다고 하였다.

따라서 이번 연구에서는 이들 세 2성분계의 안정한 화합물에 대해 600°C에서 점검해 가면서 600°C에서의 백금-안티모니-테루리움 상평형 다이어그램을 완성하기로 하였다.

### 연구방법

합성실험에 사용될 시료는 순도가 매우 높은 백금선 (99.99%)과 순수한 안티모니와 테루리움 원소를 원료로 사용하였으며, 이들 원소는 정밀 화학저울을 이용하여 전체 무게가 약 200-300mg 이 되도록 성분비에 따라 측정하여 고순도 석영

관에 넣어 진공하에서 밀봉하였다. 이렇게 제작된 시료는 전기로에 넣어 약 2개월 정도 까지 가열 하였으며, 화학반응을 촉진시키기 위해 아게이트 몰탈을 이용하여 한 차례 미세하게 분말화를 한 후, 펠렛을 만들어 재 가열시켰다. 반응이 완료된 시료는 얼음물에 넣어 급냉시켰다.

반응시료는 일부 제거하여 연마편을 제작하여 반사현미경을 통해 공생조직과 화합물의 종류, 광학현상 등을 관찰하였으며, 화합물의 결정구조를 파악하기 위하여 X선 회절분석을 실시하였다. 분말법은 물론 114.6mm 갠돌피 카메라법도 사용하여 화합물의 X선 회절분말 양상을 관찰하였다. X선 회절분석에 사용한 방사선은  $CuK\alpha$ 이었다. 화합물에 대한 단위포 상수와 격자지수는 least-squares refinement program (Rucklidge and Gasparriani, 1969)을 사용하여 결정하였다. 화합물의 화학성분을 결정하기 위해서 전자현미분석을 실시하였으며, 전자현미분석에 사용된 standard는 순수한 Pt, PtSb, PtSb<sub>2</sub>, Sb, PtTe, PtTe<sub>2</sub>, Te 이었

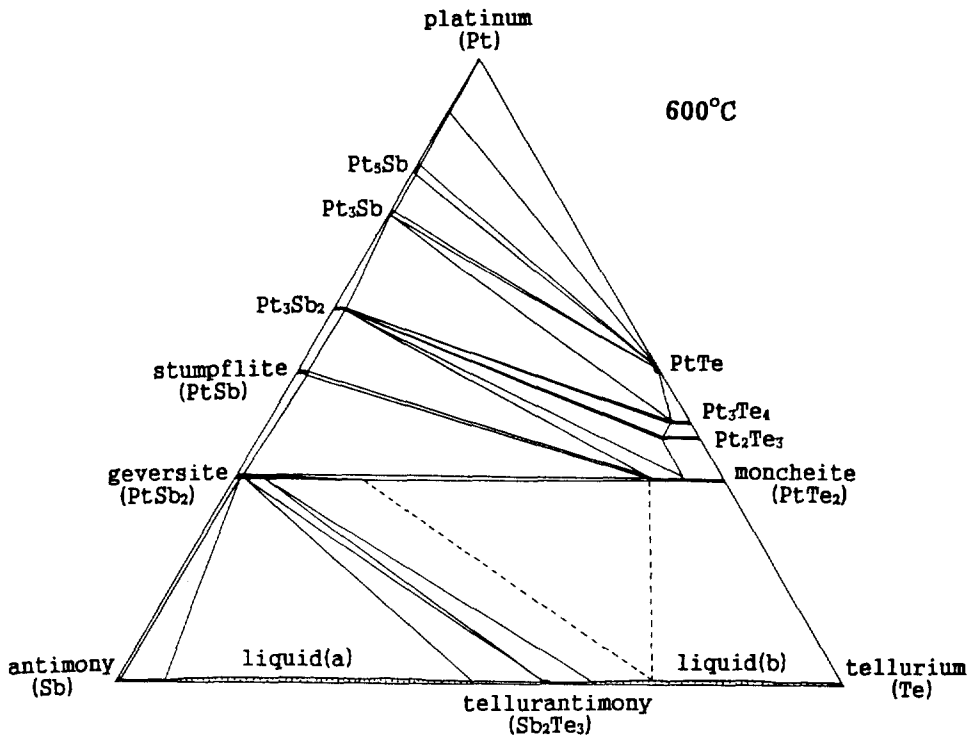


Fig. 2. Phase relations of the system Pt-Sb-Te at 600°C.

Table 1. Run compositions, phases identified and compositions of phases determined at 600°C.

Run No.	Composition (at.%)			Phases	Phase Composition (at.%)			Run No.	Composition (at.%)			Phases	Phase Composition (at.%)			
	Pt	Sb	Te		Pt	Sb	Te		Pt	Sb	Te		Pt	Sb	Te	
601	10.00	80.00	10.00	Gv	32.6	0	67.4	0.0	618	40.03	49.98	9.98	Gv	33.8	65.8	0.4
				L	0.4	84.7	14.9					St	49.3	49.8	0.9	
602	9.97	69.78	20.25	Gv	32.6	66.8	0.6					Mc				
				L	0.4	71.3	28.3	619	40.00	10.01	49.99	Mc				
603	9.98	59.95	30.06	Gv	33.5	65.6	0.9					Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>				
				L	0.3	56.9	42.8					Pt <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>				
604	10.00	49.97	40.03	Gv	33.3	65.3	1.4	620	44.98	5.03	49.99	Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	43.0	1.8	55.2	
				Ta	0.1	41.1	58.8					Pt <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	60.6	37.4	2.0	
				L								Pt <sub>3</sub> Sb	75.4	24.2	0.4	
605	10.00	40.00	50.00	Gv	32.3	59.4	8.3	621	49.92	40.04	10.04	Pt <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	60.2	39.3	0.5	
				L								St	50.3	49.1	0.6	
606	9.99	29.96	60.04	Gv	31.1	50.1	18.8					Mc				
				Mc	32.7	9.9	57.4	622	49.97	30.04	19.99	Pt <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	60.7	38.1	1.2	
				L								St				
607	9.97	20.04	69.99	Mc	32.5	9.9	57.6					Mc				
				L				623	49.90	19.94	30.16	Pt <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>				
608	10.00	10.00	80.00	Mc	32.5	0.4	63.1					Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>				
				L								Mc				
609	20.00	19.99	60.01	Gv	31.7	50.2	18.1	624	49.72	10.02	40.26	Pt <sub>3</sub> Sb	74.8	24.8	0.4	
				Mc								Pt <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	59.5	38.3	0.5	
				L								Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	43.6	5.4	0.6	
610	25.00	69.96	5.04	Gv	33.2	66.6	0.2	625	60.03	29.99	9.97	Pt <sub>3</sub> Sb	74.7	25.1	0.2	
				L								Pt <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	59.4	39.4	1.2	
611	24.99	57.51	17.50	Gv	33.1	66.3	0.6					Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>				
				Ta	0.0	40.0	60.0	626	59.95	20.04	20.01	Pt <sub>3</sub> Sb	74.3	25.4	0.3	
				L								Pt <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>				
612	24.97	44.97	30.04	Gv	31.3	50.6	18.3					Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	42.6	3.5	53.9	
				Mc	33.1	11.6	56.3	627	59.94	5.05	35.01	Pt	91.6	8.0	0.4	
				L								PtTe	50.0	1.1	48.9	
613	24.98	24.98	50.14	Gv								Pt <sub>3</sub> Sb				
				Mc				628	69.98	18.52	11.50	PtTe				
				L								Pt <sub>3</sub> S	74.9	24.7	0.4	
614	24.96	10.04	65.00	Mc	33.3	5.7	61.0					Pt <sub>3</sub> S	81.8	17.7	0.5	
				L				629	79.78	10.03	10.19	Pt				
615	33.01	60.02	6.96	Gv	33.1	66.8	0.1					Pt <sub>3</sub> Sb				
				St	49.8	50.0	0.2					PtTe				
				Mc				631	72.93	14.00	13.07	Pt <sub>3</sub> Sb	82.0	17.1	0.9	
616	32.01	32.09	35.90	Gv	31.7	53.0	15.3					Pt <sub>3</sub> Sb	74.8	24.8	0.4	
				Mc	32.9	10.5	56.6					PtTe	50.1	0.8	49.1	

Table 1. (continued)

Run No.	Composition (at.%)			Phases	Phase Composition (at.%)			Run No.	Composition (at.%)			Phases	Phase Composition (at.%)		
	Pt	Sb	Te		Pt	Sb	Te		Pt	Sb	Te		Pt	Sb	Te
632	74.96	21.05	3.99	Pt <sub>3</sub> Sb				641	15.00	3.54	81.47	Mc			
				PtSb	75.2	1.0	24.7					Mc	33.2	1.9	64.9
				PtTe	50.3	1.0	48.7					L	0.4	5.0	94.6
634	64.75	29.81	5.44	Pt <sub>3</sub> Sb	75.1	24.9	0.0	642	9.98	87.51	2.51	Gv	33.2	66.7	0.1
				Pt <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	60.1	37.8	2.1					Sb	0.1	99.4	0.5
				Pt <sub>3</sub> Te	43.2	1.4	55.4					L			
635	37.00	6.00	57.00	Pt <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	60.0	38.3	1.7	643	75.01	10.01	14.98	Pt	91.4	8.6	0.0
				Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	40.0	4.7	55.3					Pt <sub>3</sub> Sb	83.0	17.0	0.0
				Mc	33.3	5.7	61.0					PtTe	50.4	1.1	48.5
636	39.97	55.03	5.00	St	50.0	49.5	0.5	644	42.46	4.98	52.56	Pt <sub>3</sub> Sb			
				Gv	33.3	66.0	0.7					Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	43.0	2.0	55.0
				Mc								Pt <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>			
637	55.01	40.00	4.98	Pt <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	60.1	38.8	1.1	645	72.95	17.00	10.05	Pt <sub>3</sub> Sb			
				St	50.0	49.0	1.0					Pt <sub>3</sub> Sb	74.8	24.9	0.3
				Mc	33.4	8.9	57.7					PtTe	50.0	0.9	49.1
638	40.01	39.97	20.01	St	50.0	49.0	1.0	646	9.99	53.49	36.52	Gv	33.5	66.2	0.3
				Gv	34.2	64.9	0.9					Ta			
				Mc	33.3	9.1	57.6					Gv	33.4	65.3	1.3
639	40.00	45.03	14.97	St				647	10.01	45.01	44.99	Ta	0.1	40.8	59.1
				Gv								L	0.0	35.0	65.0
				Mc								Pt <sub>3</sub> Sb	75.3	24.7	0.0
640	37.48	32.48	30.04	St				648	53.02	6.99	39.99	PtTe	50.2	1.1	48.7
				Gv								Pt <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	44.0	1.7	54.3

Abbreviations :Gv=geversite, Mc=moncheite, St=stumpflite, Ta=tellurantimony, L=quenched former liquid.

다. 합성 화합물의 경도는 Vickers hardness를 측정하였으며, 국제광물학연맹(International Mineralogical Association)에서 마련한 기준인 100gf를 채택하였다. 그러나 화합물의 입자 크기가 매우 미세하여 100gf 하에서의 측정이 불가능할 경우에는 보다 작은 중량하에서 측정하였다.

### 실험결과

#### 백금-안티모니-테루리움 삼성분계 상평형

합성실험에 사용되었던 시료의 전체 화학조성과 반응물에서 확인된 화합물의 종류 및 화학성

분은 Table 1에 정리하였다. 이 실험 결과자료에 의해 도식된 상 다이어그램(phase diagram)은 Fig. 2와 같다. 이 온도에서 안정한 화합물은 백금, Pt<sub>3</sub>Sb, Pt<sub>3</sub>Sb, Pt<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, stumpflite (PtSb), geversite (PtSb<sub>2</sub>), PtTe, Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, moncheite (PtTe<sub>2</sub>), tellurantimony (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>), 안티모니 (Sb)이다. 특히 안티모니-테루리움연결선을 따라서 성분 범위가 7-50 at.% Te인 액체 (liquid a)와 66.6-100 at.% Te인 액체(liquid b)가 존재한다. geversite와 moncheite와 공존하고 있는 liquid (b)는 tellurantimony의 성분을 가지는 준안정한 화합물을 포함하고 있는데 이는 급냉시키는 과정에서 생긴 것으로 판단된다.

**Table 2.** X-ray powder data of synthetic and natural stumpflite.

		syn. stumpflite <sup>1</sup>			stumpflite <sup>2</sup>	
		a=4.1318(6)			a=4.175	
		c=5.483(1)Å			c=5.504Å	
h k i	d(Å)	d(Å)	1/1 <sub>o</sub>	d(Å)	1/1 <sub>o</sub>	
1 0 0	3.578	3.576	60	3.62	60	
1 0 1	2.996	2.995	36	3.03	100	
1 0 2	2.176	2.174	100	2.192	100	
1 1 0	2.065	2.065	66	2.088	80	
2 0 0	1.789	1.789	11			
2 0 1	1.700	1.700	12	1.720	40	
1 0 3	1.627	1.627	7	1.635	30	
2 0 2	1.498	1.497	23	1.512	50	
004, 113	1.370	1.370	10			
2 1 0	1.352	1.352	9			
2 1 1	1.313	1.313	10	1.328	20	
2 0 3	1.2801	1.2787	5	1.289	30	
1 0 4	1.2785					
2 1 2	1.2129	1.2130	21	1.224	40	
3 0 0	1.1927	1.1929	10	1.205	20	
1 1 4	1.1422	1.1419	22	1.149	50	
2 1 3	1.0881	1.0872	7			
2 2 0	1.0329	1.0329	5			

1. This study. CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.54059$ Å) radiation used.
2. PDF 25-1482.

이 상다이어그램에는 3개의 상(phase)이 공존하고 있는 12개의 영역이 있다. 즉, Pt + Pt<sub>5</sub>Sb + PtTe, Pt<sub>5</sub>Sb + Pt<sub>3</sub>Sb + PtTe, Pt<sub>3</sub>Sb + PtTe + Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Pt<sub>5</sub>Sb + Pt<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> + Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Pt<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> + Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> + Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + Pt<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> + moncheite, Pt<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub> - stumpflite + moncheite, stumpflite + geversite + moncheite, geversite + Sb + liquid (a), geversite + liquid (a) + tellurantimony, geversite + tellurantimony + liquid (b), geversite + moncheite + liquid (b).

2개의 고체상이 공존하고 있는 경우는 Pt<sub>5</sub>Sb + PtTe, Pt<sub>5</sub>Sb + Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Pt<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> + Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Pt<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> + Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, geversite + PtTe 이다.

**Table 3.** X-ray powder data of synthetic and natural geversite.

		syn. geversite <sup>1</sup>			geversite <sup>2</sup>	
		a=6.4373(2)Å			a=6.44Å	
h k i	d(Å)	d(Å)	1/1 <sub>o</sub>	d(Å)	1/1 <sub>o</sub>	
1 1 1	3.716	3.714	18			
2 0 0	3.218	3.215	61	3.26	30	
2 1 0	2.878	2.876	66	2.92	40	
2 1 1	2.628	2.626	46	2.65	40	
2 2 0	2.275	2.275	32	2.29	40	
3 1 1	1.940	1.941	100	1.94	100	
3 2 2	1.858	1.858	10	1.86	30	
3 2 0	1.785	1.784	21	1.78	30-40	
3 2 1	1.720	1.720	29	1.72	60	
3 3 1	1.476	1.477	8	1.48	30	
4 2 0	1.439	1.439	20	1.44	40	
4 2 1	1.404	1.404	14	1.40	40	
3 3 2	1.372	1.372	6	1.37	40	
4 2 2	1.314	1.314	14	1.31	60	
511, 333	1.2388	1.2391	31	1.24	120	
4 3 2	1.2953	1.1956	12	1.19	70	
5 2 1	1.2753	1.1753	10	1.17	60	
4 4 0	1.1379	1.1379	16	1.14	100	
5 3 1	1.0881	1.0879	5	1.09	30	
4 4 2	1.0728	1.0728	8			
611, 532	1.0442	1.0444	7			
6 2 0	1.0178	1.0179	7			
5 3 3	0.9816	0.9816	8			

1. This study. CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.54059$ Å) radiation used.
2. PDF 14-141.

### 화합물의 특징

백금(Pt)은 PtTe와, 또는 PtTe 및 Pt<sub>5</sub>Sb와 공생한다. 특히 Pt<sub>5</sub>Sb와 공생하는 경우 백금은 최대의 Sb를 고용체로 함유하는데 그 한계는 약 8.6 at.% 이다. 백금은 Te를 최대 0.4 at.% 정도 함유하여 Sb인 경우와 좋은 대조를 나타낸다. 순수한 백금의 단위포 상수는 a=3.9226(2)Å이다. 미경도는 VHN<sub>100</sub>=113.8 (107-120)이며 이 수치는 Craig and Vaughan (1980)의 수치와 잘 일치한다.

이번 실험과정에서도 82-83 at.% Pt인 화합물

이 얻어 졌는데 이는  $Pt_4Sb$ 와  $Pt_{4+}Sb$ 와는 화학조성에 있어 약간 차이를 나타낸다. 또한 결정구조에 있어서도 Bhan and Schubert(1969)가  $Pt_{4+}Sb$ 의 결정구조라고 제시한 등축정계의 단위포 상수 ( $a=3.99 \text{ \AA}$ )로는 격자지수화가 불가능하다. 그러나 정방정계의  $a=3.948(3)$ ,  $c=16.85(1) \text{ \AA}$  단위포 격자로는 격자지수화가 가능하다. 따라서 이 화합물을  $Pt_4Sb$ 로 결정하였다. 현미경하에서의 특징으로는 열은 갈회색 내지 황회색을 띠며, 다색성은 거의 관찰되지 않는다. 미경도 값은  $VHN_{100}=225$  (206-243)이다.

$Pt_2Sb_2$ 는 화학성분이 60 at.% Pt인 화합물로서, 사방정계의  $a=6.414(7)$ ,  $b=10.941(6)$ ,  $c=5.28(1) \text{ \AA}$ 인 결정구조로 해석이 된다. 현미경하에서는 열은 황색을 띠며 다색성이 매우 미약하게 관찰된다. 이 화합물과 일치되는 천연 광물이 아직 정확히 확정된 바는 없지만, 남아프리카공화국의 Driekop mine에서 발견된 미명명광물인 ( $Pt_{1.76-1.73}Pd_{1.24-1.22}Sb_{2.05-2.09}$ 와  $Pt_{1.69}Pd_{1.19}Sb_{1.96}Bi_{0.06}Sn_{0.09}As_{0.01}$  (Tarkian and Stumpfl, 1975)이 이 화합물의 천연 광물일 가능성이 높다. 그러나 아직 이 천연 광물에 대한 결정학적 자료가 연구된 바가 없기 때문에 현재로서는 단정할 수는 없다. 또한 ( $Pt,Pd$ ) $Sb_3$  (Cabri et al., 1977) 역시 이 화합물의 천연 광물일 가능성이 높다.

Stumpflite ( $PtSb$ )는 현미경하에서 황색을 띠며 약한 다색성과 강한 이방성을 나타낸다. 결정구조는 육방정계의 공간군  $P6_3/mmc$ 인  $a=4.130(4)$ ,  $c=5.472(5) \text{ \AA}$ 의 격자로 잘 설명이 되고 있으며, X선 회절자료는 Table 2와 같다. 미경도 값은  $VHN_{50}=417$  (296-473)로 측정이 되었다. Johan and Picot (1972)이 제시한 천연 stumpflite와 광학적, 결정학적, 물리적 성질이 잘 일치하고 있다.

Geversite ( $PtSb_2$ ) 역시 현미경하에서 황색을 띠는데, 결정구조는 등축정계를 하고 있으며, X선 분말회절 자료는 Table 3과 같다. 단위포 상수는  $a=6.4373(2) \text{ \AA}$ 이다. 미경도 값은  $VHN_{50}=664$  (566-766),  $VHN_{100}=701$  (681-724)이다. 천연 geversite는 남아프리카공화국의 Driekop mine에서 처음 발견되었으며, 합성 광물과 모든 광물학적 성질이 잘 일치하고 있다.

Table 4. X-ray powder data of synthetic and natural moncheite.

h k l	syn. moncheite <sup>1</sup>			moncheite <sup>2</sup>		
	d(Å)	d(Å)	1/I <sub>o</sub>	d(Å)	1/I <sub>o</sub>	
0 0 1	5.220	5.206	100	5.32	60	
1 0 0	3.485	3.482	5			
1 0 1	2.898	2.895	85	2.93	100	
0 0 2	2.610	2.607	6	2.66	10	
1 0 2	2.089	2.088	65	2.11	80	
1 1 0	2.012	2.011	15	2.02	70	
1 1 1	1.877	1.877	5	1.888	40	
0 0 3	1.740	1.739	15			
2 0 1	1.652	1.652	13	1.664	60	
1 0 3	1.556	1.556	25	1.575	50	
2 0 2	1.449	1.449	10	1.462	70	
1 1 3	1.316	1.316	8	1.324	40	
0 0 4	1.305	1.305	12			
2 1 1	1.2772	1.2772	5	1.282	70	
2 0 3	1.2313	1.2314	7	1.242	30	
2 1 2	1.1759	1.1759	5	1.182	50	
3 0 0	1.1616	1.1617	3	1.164	30	
1 1 4	1.0949	1.0949	15	1.106	50	
2 1 3	1.0502	1.0506	6	1.054	40	
0 0 5	1.0446	1.0445	8			
1 0 5	1.0002	1.0004	12			

1. This study.  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$ ) radiation used.
2. PDF 15-392.

Moncheite ( $PtTe_2$ )는 현미경하에서 노란색을 띠며, 다색성이 매우 약하게 관찰된다. 특징적인 현상은 합성 광물의 연마 표면이 경우에 따라서 요철현상을 나타낸다. 이 현상은 광물의 배열 방향에 따른 물리적 변화로 생각되고 있다. 미경도 측정값은 매끈한 연마면을 보이는 위치에서  $VHN_{10}=84.2$  (76.2-90.7),  $VHN_{100}=50.7$  (44.7-54.9)이며, 요철현상을 나타내는 보이는 광물의 방향에서는  $VHN_{10}=83.2$  (70.7-92.0),  $VHN_{100}=66.8$ 이었다. 합성시킨 moncheite와 천연 moncheite의 X선회절자료는 Table 4와 같으며, 육방정계의 결정구조를 지니고 있다.

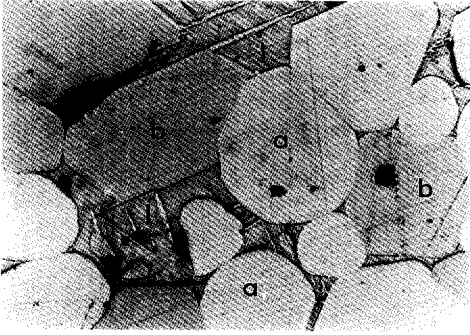


Fig. 3. Assemblage of geversite(a) + moncheite(b) + former liquid(1).

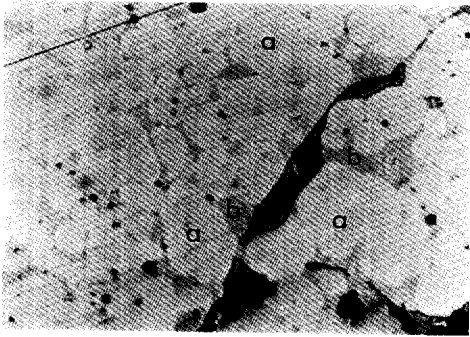


Fig. 4. Crystallization of platinum(a) and PtTe(b) from the former liquid.

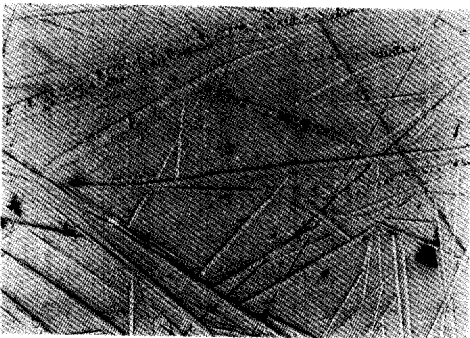


Fig. 5. Thin and platy crystals of tellurantimony in former liquid.

Tellurantimony ( $Sb_2Te_3$ )는 현미경하에서 노란색을 띠며, 매우 약한 다색성을 나타낸다. 이방성은 중간 정도이다. Tellurantimony는 연마편을 제작한 경우 거의 모든 경우 얇은 판상체로 나타나는데,

이것은 이 광물의 결정형태가 얇은 6각형태를 취하기 때문인 것으로 판단된다. 미경도값은  $VHN_{15} = 33.4$  (28.6-41.8)로 측정이 되었다. X선 분말회절 자료와 광물학적 성질이 천연의 경우 (Thorpe and Harris, 1973)와 잘 일치한다.

### 고 찰

600°C에서의 실험 결과와 650°C (El-Boragy and Schubert, 1971)에서의 결과를 비교하면, 33.3-100 at. % Pt인 영역은 상관계가 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 차이점으로는,  $Pt_4Sb_6$ 가  $Pt_5Sb_7$ 로 교체되는 점, moncheite와 tellurantimony와 공존하는 geversite의 성분에서 geversite의 Te 고용량이 650°C인 경우보다 약 2배가 된다는 점이다. 또한 stumpflite와 moncheite와 공존하는 geversite인 경우는 650°C에서 Te을 거의 함유하지 않고 있다는 차이점이 있다. 한편, 0-33.3 at.% Pt 영역에서는 많은 차이점을 나타낸다. 즉, El-Boragy and Schubert (1971)는 Sb-Te 이성분계를 나타내는 직선에 19-21, 25-37, 40-52, 100 at% Te인 성분을 지니는 고체 상(phase)을 표시하였으나, Sb와 Te의 용융점이 각각 630.5°C, 450°C인 것을 감안하면 650°C에서는 이 Sb-Te tie line을 따라 액체만 존재하는 것이 타당하며, 따라서 Fig. 1에 표시된 고체 phase 들은 metastable phases인 것으로 판단된다. 실제로 이러한 metastable phase는 급냉시킨 반응물에서 흔히 관찰된다.

백금(Pt)은 stumpflite, moncheite, geversite, tellurantimony 등과 평형상태에서는 공존할 수가 없으며, 아직 천연에서 발견된 바가 없는  $Pt_4Sb_6$  및 PtTe와 공존이 가능하다. Stumpflite는 geversite 및 moncheite와 공생할 수 있으며, tellurantimony와는 공존할 수가 없다. 이러한 사실로부터 남아 프리카공화국의 Driekop mine에서 발견된 백금 + stumpflite + geversite 공생군은 평형상태에서 형성된 것이 아님을 알 수가 있다. 한편, stumpflite 또는 moncheite와 공생하고 있는 geversite의 경우, 그 화학성분에 따라 생성 온도를 결정할 수 있다. 즉, stumpflite와 공존하는 geversite는 Sb가 Te에 의해 거의 치환이 되지 않으나, geversite와 공존



하는 moncheite는 27 at.% 만큼의 Sb와 Te 간의 치환이 일어난다. 따라서 geversite의 화학성분을 조사하여 공생광물군의 생성 온도를 추정할 수 있는 지질온도계로서의 역할이 가능할 것으로 판단된다. 광화 마그마내에서 Pt, Sb, Te 원소들의 지화학적인 거동은 600°C보다 더 높은 온도에서의 상평형 자료가 앞으로 확보되면 이를 연구하면 더 잘 이해가 될 수 있을 것으로 기대된다.

## 사 사

이 연구는 전략광물자원연구센터의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사한다. 실험연구 및 자료 처리기간 동안 많은 도움을 주신 캐나다 광물연구소의 Louis J. Cabri 박사와 Carleton University의 George Y. Chao교수께 감사를 드린다.

## 참 고 문 헌

Abrikosov, N. and Poretskaya, L. V., and Ivanova, I. P. (1959) The antimony-tellurium system. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 4, 1163-1166.

Bhan, S. and Schubert, K. (1969) Über die Struktur von Phasen mit Kupfer Unterstruktur in einigen T-B Legierungen (T= Ni, Pd, Pt; B= Ga, In, Tl, Pb, Sb, Bi). *J. Less-Common Metals*, 17, 73-90.

Bhan, S., Godecke, T., and Schubert, K. (1969) Konstitution einiger Mischungen des Platin mit B-Elementen (B= Sn, Sb, Te). *J. Less-Common Metals*, 19, 121-140.

Brown, A. and Lewis, B. (1962) The systems bismuth-tellurium and antimony-tellurium and the synthesis of the minerals hedleyite and wehrlite. *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1597-1604.

Cabri, L. J., Stewart, J. M., Laflamme, J. H. G., and Szymanski, J. T. (1977) Platinum-griuvite minerals from Onvertwacht. III. Genkinite, (Pt,Pd)  $4Sb_3$ , a new mineral. *Can. Mineral.*, 15, 389-675.

Craig, J. R. and Vaughan, D. J. (1980) *Ore microscopy and ore petrography*. John Wiley & Sons. 406.

El-Boragy, M. and Schubert, M. (1971) Kristallstrukturen einiger ternäre Phasen in T-B-B'

Systemen. *Z. Metallkunde*, 62, 667-675.

Friedrich, K. and Leroux, A. (1909) Über das Schmelzdiagramme der Platin-Antimonlegierungen. *Metallurgie*, 6, 1-3.

Genkin, A. D., Zhuravlev, N. N., and Smirnova, E. M. (1980) Moncheite and kotulskite - new minerals - and the composition of michenerite. *Zap. Vses. Mineral. Obschest.* 92, 33-50.

Gimpl, M., Nelson, C. E., and Fuschillo, N. (1963) The Pt-Te system. *Trans. Am. Soc. Metals*, 56, 209-213.

Gronvold, F., Haraldsen, H. and Kjekshus, A. (1960) On the sulfide, selenides, and tellurides of platinum. *Acta Chem. Scand.*, 14, 1879-1893.

Hansen, M. and Anderko, K. (1958) *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill, New York.

Johan, Z. and Picot, P. (1972) La stumpflite, Pt(Sb, Bi), un nouveau mineral. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 95, 610-613.

Kim, W. S. (1993) Phase relation of the system Pt-Sb. *Kor. J. Crystalligr.* 4, 18.

Kim, W. S. (1996) Reinvestigation of the phase constitution of the Pt-Te system. *Metals and Materials*.

Kracek, F. C. (1960) The melting point of tellurium. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1989-1990.

Naldrett, A. J. and Duke, J. M. (1980) Platinum metals in magmatic sulfide ores. *Science*, 208, 1417-1428.

Nemilow, W. A. and Woronow, N. M. (1936) Über Platins mit Antimon. *Z. Anorg. Chem.*, 226, 177-184.

Rucklidge, J. C. and Gasparrini, E. L. (1969) Electron microprobe analytical data reduction EMPADR VII. Dept. Geol. Univ. Toronto.

Tarkian, M. and Stumpfl, E. F. (1975) Platinim mineralogy of the Driekop mine, South Africa. *Miner. Deposita*, 10, 71-85.

Thorpe, R. I. and Harris, D. C. (1973) Mattagamite and tellurantimony, two new telluride minerals from Mattagami Lake mine, Mattagami area, Quebec. *Can. Mineral.*, 12, 55-60.