

# 광화마그마내에서의 Pt, Sb, Bi 거동에 관한 연구

김원사

충남대학교 지질학과 (kimw@cnu.ac.kr)

## 1. 서론

백금(Pt)은 백금족원소 (platinum-group elements)에 속하는 원소의 하나로서 염기성 또는 초염기성암체내에 발달하는 황화광물 또는 크롬철석과 같은 산화광물로 이루어진 광체내에서 원소 광물 뿐만 아니라 안티모니 (Sb), 테루리움 (Te), 비스머스 (Bi), 비소 (As) 등과 금속간 화합물 형태로 산출되는 것이 일반적이다. 백금과 안티모니 및 테루리움의 상관계 및 이 삼성분계에 존재하는 광물에 대해서는 이미 연구 발표된 바가 있으며 (Kim, 1990, 1997), 이번 연구에서는 아직까지 연구된 바가 없는 Pt-Sb-Bi계를 선택하여 염기성 마그마의 정출환경과 근사한 온도인 1000°C 및 그 이하 온도에서 안정하게 존재하는 광물을 대상으로 원소치환에 따른 고용한계 규명 및 이 계의 광물·광상학적 의의에 대해 연구하였다.

현재까지 정립된 Pt-Sb-Bi계 광물은 stumpflite (PtSb) (Stumpfl, 1961; Johan and Picot, 1972), geversite (PtSb<sub>2</sub>) (Stumpfl, 1961), insizwaite (PtBi<sub>2</sub>) (Cabri and Harris, 1972) 등이며, 그 밖에도 광물로 명명되지 않은 PtBi (Rudashevsky et al., 1992), (Pt,Pd)(Bi,Sb) (Tarkian and Stumpfl, 1974), Pt<sub>3</sub>(Sb,Sn,Bi)<sub>4</sub>, (Pt,Pd)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> (Stumpfl, 1961), Pt<sub>2</sub>(Sb,Bi)<sub>3</sub> (Shcheka et al., 1991), Pt(Sb,Bi) (Stumpfl, 1961), Pt(Bi,Pb)<sub>2</sub> (Bhatt, Y. C. and Schubert, 1980) 등이 보고된 바가 있으나 대부분 고용한계의 불확실성 때문에 미확인 상태에 있다.

## 2. 실험방법

합성실험에 사용된 시료는 고순도의 백금선(99.99%), 안티모니 및 비스머스 (spec. pure)를 원료로 사용하였으며, 시료 혼합물은 고순도 석영관에 넣고 진공하에서 밀봉하였으며 전기로에 넣어 1000°C에서 가열하였다. 반응이 완료된 시료는 얼음물에 넣어 급냉하였다.

반응시료의 일부는 반사현미경 관찰을 위해 연마편을 제작하였으며, 또 일부는 합성 물질 파악을 위해 X-선 회절분석에 사용하였다. 합성물질의 화학성분은 전자현미분석으로 측정하였으며, 이때 사용된 표준시료는 Pt, PtSb, PtSb<sub>2</sub>, Sb, PtBi<sub>2</sub>, Bi 등을 사용하였다. 미경도측정기를 사용하여 미경도값을 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. 백금-안티모니, 백금-비스머스, 비스머스-안티모니계의 상평형

백금-안티모니계의 상관계에 대해서는 다수의 연구결과가 문헌에 발표된바가 있으며 (Friedrich and Leroux, 1909; Nemilow and Woronow, 1936; Bhan et al., 1969, Kim, 1988, 1990) 저온에서 안정한 합성 물질로는 Pt, Pt<sub>5</sub>Sb, Pt<sub>3</sub>Sb, Pt<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, PtSb, PtSb<sub>2</sub>, Sb이다. 1000°C에서 안정한 합성 물질은 PtSb와 PtSb<sub>2</sub>이며 이들은 자연에서 각각 stumpflite와 geversite로 산출된다.

백금-비스머스계의 상평형다이어그램에 의하면 (Hansen and Anderko, 1958; Moffatt, 1979) Pt, PtBi, PtBi<sub>2</sub>, Bi가 안정한 화합물로 존재하며, 이중 PtBi<sub>2</sub>는 insizwaite로 산출되고 PtBi도 Bushveld Complex의 감람암내에서 발견된 바가 있다 (Rudashevsky et al., 1992).

안티모니와 비스머스계는 안티모니와 비스머스간의 치환에 의한 완전고용체가 형성이 되

고 또 용융점이 안티모니가 630.5°C, 비스머스가 271°C로 낮으므로 1000°C에서는 역시 액상만이 안정하게 존재한다 (Hansen and Anderko, 1958; Moffatt, 1979).

### 3.2. 백금-안티모니-비스머스 3성분계 상평형

합성실험에 사용된 시료의 화학조성과 반응물에서 관찰된 화합물의 종류 및 그 화학성분을 토대로 3성분계의 상평형 다이어그램을 작성하였다. 1000°C에서 상다이어그램의 특징은 백금-안티모니계의 26~44 at.% 영역에서 시작되어 백금-비스머스계의 27~100 at.% Bi에 걸치는 넓은 액상 영역이 존재하며, 이와 함께 안정한 고체 물질은 백금, stumpflite (PtSb), geversite (PtSb<sub>2</sub>)이다. 원소광물 백금은 안티모니를 7.5 at.% 만큼 상당량 고용체로 함유하는데 반해 비스머스는 최대 0.9 at.%만큼 함유하는 등 안티모니와는 큰 차이를 나타낸다. Stumpflite와 geversite는 안티모니와 비스머스간의 치환에 의해 고용체를 이룬다.

### 3.3. Stumpflite와 Geversite의 광물학적 특징

Stumpflite (PtSb)는 현미경하에서 옅은 황색을 띠며 다색성은 약하지만 이방성은 강하다. 결정구조는 육방정계의 공간군 P6<sub>3</sub>/mmc (Thomassen, 1929)의 격자지수로 잘 설명이 되며, 이로부터 계산한 단위포 상수는 a=4.1318(6), c=5.483(1)Å이며, 이 값은 Thomassen (1929)이 제시한 단위포상수(a=4.130(4), c=5.472(5)Å)와 잘 일치한다. 그러나 천연 stumpflite의 a=4.175, c=5.504Å와는 다소 차이가 있는데 이것은 이 천연 stumpflite는 이상적 화학조성이 아닌 Pt (57.0 wt.%), Sb (26.1 wt.%), Bi (16.3 wt.%)이기 때문일 것으로 해석된다. 미경도 측정치는 VHN<sub>50</sub>=417 (296~473)으로서, 천연 stumpflite의 VHN<sub>50</sub>=385와 잘 일치한다.

Sb는 Bi에 의해 치환되는데 그 부분고용체의 단종의 성분은 Pt<sub>48.8</sub>Sb<sub>40.7</sub>Bi<sub>10.5</sub>이다. 한가지 특이한 것은 stumpflite의 화학성분이 800°C까지는 일정성분비(Pt:Sb=1:1)이지만 1000°C에서는 약 1.2 at.% 만큼 Pt 함량이 감소하는 사실이다. 이러한 사실은 백금-안티모니계의 연구 결과와도 일치한다. 이러한 사실은 비스머스가 안티모니를 치환하더라도 Pt의 함량 축소는 그대로 유지가 된다는 것을 의미한다.

Geversite (PtSb<sub>2</sub>)는 현미경하에서 역시 밝은 노란색을 띠지만, 다색성 및 이방성이 없다. 등축정계의 공간군 Pa3에 속하는 결정구조를 하고 있으며, 단위포상수는 a=6.4373(2)Å이다. 이 값은 천연 geversite의 a=6.440Å (Tarkian and Stumpfl, 1975)과 잘 일치한다. 미경도 측정값은 합성 geversite가 VHN<sub>50</sub>=663.5 (566-766)으로서, Tarkian and Stumpfl (1975)의 VHN<sub>50</sub>=726~766과는 잘 일치하고 있으나 Johan and Picot (1972)의 VHN<sub>50</sub>=435과는 큰 차이를 나타낸다.

Geversite는 안티모니가 비스머스의 치환에 의해 고용체를 이루며, 단종의 성분은 Pt<sub>33.7</sub>Sb<sub>59.8</sub>Bi<sub>6.5</sub>이다.

### 3.4. Stumpflite - unnamed PtBi 고용체

합성 stumpflite와 아직 광물로 명명되지 않은 상태로 있는 PtBi (Rudashevsky et al., 1992) 사이의 완전고용체 형성 유무와 1000°C에는 PtBi가 존재하지는 않지만 두 광물의 결정구조가 동일하고 (P6<sub>3</sub>/mmc) 또 자연에서 두 광물의 중간성분을 지니는 광물이 발견되고 있기 때문에 이들의 고용체 형성 여부가 매우 흥미롭다. Stumpflite의 용융점은 1043°C이고 PtBi는 765°C이므로 이를 위해 600°C 조건에서 관찰하였으며 반응물에서 균질한 하나의 광물만이 존재하는 것으로 보아 완전고용체를 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 비스머스의 함량이 많아짐에 따라 X-선 회절선이 2θ가 작아지는 방향으로 이동하는 사실로부터 단위

포의 크기가 커지는 것이 확인된다. 이것은 실제로 순수한 PtSb는  $a=4.1318(6)$ ,  $c=5.483(1)$  Å이며, PtBi는  $a=4.324(1)$ ,  $c=5.501(2)$  Å (Shunk, 1969)인 것과 잘 일치한다.

### 3.5. Geversite - insizwaite 고용체

Geversite와 insizwaite는 저온에서 모두 황철석의 구조인  $Pa\bar{3}$ 의 구조를 하고 있는 광물로서 이 역시 완전고용체를 형성할 가능성이 높다. 다만 insizwaite ( $\alpha$ -PtBi<sub>2</sub>)가 420°C와 640°C에서 상전이를 일으켜 각각 삼방정계 ( $\beta$ -PtBi<sub>2</sub>)와 구조 미상의 화합물 ( $\gamma$ -PtBi<sub>2</sub>)로 변하는 문제점이 있다. 따라서 두 광물의 고용체 형성 여부는 420°C 이하의 온도에서만 측정이 가능하다.

그러나 이 온도에서의 화학반응 속도가 매우 느리므로 순수한 PtBi<sub>2</sub> 성분인 것을 제외하고 600°C에서 관찰하였다. 반응물에서 균질한 하나의 고체 물질만 관찰되고 또 X-선 회절 분석 결과도 연속적이어서, 이 역시 완전고용체를 형성하는 것으로 해석된다. 단위포상수는 순수한 geversite (PtSb<sub>2</sub>)인 경우  $a=6.4373(2)$  Å이며, 순수한 insizwaite (PtBi<sub>2</sub>)인 경우  $a=6.691(2)$  Å (Cabri and Harris, 1972)로 비스머스의 함량이 증가할수록 단위포상수도 증가한다.

## 4. 참고문헌

- Bhan, S., Godecke, T. and Schubert, K. (1969) Konstitution einiger Mischungen des Platins mit B-Elementen (B=Sn, Sb, Te). *J. Less-Common Metals*, 19, 121-140.
- Bhatt, Y. C. and Schubert, K. (1980) Kristallstruktur von PtPb<sub>0.7</sub>Bi<sub>1.3</sub>. *J. Less-Common Metals*, 70, 39-45.
- Cabri, L. J. and Harris, D. C. (1972) The new mineral insizwaite (PtBi<sub>2</sub>) and new data on niggliite (PtSn). *Mineral. Mag.*, 38, 794-800.
- Cabri, L. J., Stewart, J. M., Laflamme, J. H. G., and Szymanski, J. M. (1977) Platinum-group minerals from Onverwacht. III. Genkinite, (Pt,Pd)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, a new mineral. *Can. Mineral.*, 17, 389-394.
- Genkin, A. D., Zhuravlev, N. N. and Smirnova (1980) Moncheite and kotulskite - new minerals - and the composition of michenerite. *Zap. Vses. Miner. Obshchest.* 92, 33-50.
- Hansen, M. and Anderko, K. (1958) Constitution of Binary Alloys. Metallurgical Engineering Series, McGraw-Hill Book Co., New York, p.1305.
- 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. (1988) New data on the synthetic Pt<sub>34</sub>Sb<sub>7</sub> and Pt<sub>3</sub>Sb phases. *J. Miner. Soc. Korea*, 1, 1, 15-19.
- Kim, W. S. (1990) Phase relations in the system Pt-Sb-Te. *Can. Miner.*, 28, 675-685.
- Kim, W. S. (1997) Solid state phase equilibria in the Pt-Sb-Te system. *J. Alloys and Compounds*, 252, 166-171.
- Moffatt, W. G. (1979) The Handbook of Binary Phase Diagrams. General Electric Company, New York.

- 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) Uber Platins mit Antimon. *Z. Anorg. Chem.*, 226, 177-184.
- Rucklidge, J. C. and Gasparini, E. L. (1969) Electron microprobe analytical data reduction EMPADR VII. Dept. Geol. Univ. Toronto.
- Rudashevsky, N. S., Ardontesev, S. N. and Dneprovskaya, M. B. (1992) Evolution of PGE mineralization in hortonolitic dunites of the Mooihoek and Onverwacht pipes, Bushveld Complex. *Miner. Petrology*, 47, 37-54.
- Shcheka, S. A., Vrzhosek, A. A., Sapiu, V. I. and Kiryukhina, N. I. (1991) Transformation of platinum-group minerals from Primorye placers. *Mineral. Zhurnal*, 13, 1, 31-40.
- Shunk, F. A. (1969) Constitution of Binary Alloys. *Materials Science and Engineering Series*, McGraw-Hill Book Co., New York, p. 720.
- Stumpfl, E. F. (1961) Some new platinoid-rich minerals, identified with the electron microanalyser. *Mineral. Mag.*, 32, 833-847.
- Tarkian, M. and Stumpfl, E. F. (1974) (Pt,Pd)(Bi,Sb), a new mineral. *N. Jb. Mineral. Mh.*, 11, 514-517.
- Tarkian, M. and Stumpfl, E. F. (1975) Platinum mineralogy of the Driekop mine, South Africa. *Mineralium Deposita*, 10, 71-85.
- Wallbaum, H. J. (1943) Die Kristallstrukturen von  $\text{Bi}_2\text{Pt}$  und  $\text{Sn}_2\text{Pt}$ . *Zeits. Metallkunde*, 35, 200-201.