

日本 大谷鑛山産 Pyrrhotite의 性質

金 炆 榮*·中 村 威**

Polymorphic Variations of Pyrrhotite as related to Tungsten-Tin-Copper Mineralization at the Ohtani Mine, Japan

Moon Young Kim and Nakamura Takeshi

Abstract: The ore deposit of the Ohtani mine is one of representatives of plutonic tungsten-tin veins related genetically to acidic magmatism of Late Cretaceous in the Inner zone of Southwest Japan. Based on macrostructures of vein filling, three major mineralization stages are distinguished by major tectonic breaks. The constituents of ore minerals are scheelite, cassiterite, chalcopyrite, pyrrhotite, sphalerite, with small amounts of cubanite, stannite, galena, native bismuth, bismuthinite, arsenopyrite and pyrite. The relationship between the polymorphic variations of pyrrhotite and the kinds of the associated characteristic of ore mineral, in relation with hypogene mineralization, has been demonstrated. Pyrrhotite of stage I is predominantly of the hexagonal phase ($Hpo > Mpo$). Pyrrhotite of stage II is mainly of the monoclinic phase ($Hpo \leq Mpo$). Pyrrhotite of stage III is a single monoclinic phase ($Hpo < Mpo$). The compositions of the hexagonal pyrrhotite decrease in Fe content ranging from 47.44 atom % Fe in stage I to 46.88 atom % Fe in stage III.

序 言

Pyrrhotite에 대해서는 最近 數年間에 걸쳐 天然 및 合成試料에 對한 많은 研究結果가 報告되어 있다. Pyrrhotite의 合成實驗에 의하여 超格子構造 또는 相平衡關係가 밝혀짐에 따라 天然產 Pyrrhotite의 鑛物學的 性質 또는 生成過程에 對한 詳細한 資料가 要求되었으나, 天然產 pyrrhotite의 鑛物學的 性質을 產出狀態와 관련시킨 研究結果는 적다.

本 研究에서는 日本大谷鑛山産 pyrrhotite의 鑛物學的 性質을 鑛物共生關係, 鑛化作用時期의 特徵, 流體 包有物의 充填溫度 및 NaCl相當濃도와 關聯시켜, 天然產 pyrrhotite의 鑛物學的 性質의 變化를 考察한다.

大谷鑛山 地域의 地質 및 鑛床概要

大谷鑛山地域의 地質은 主로 丹波層群(Tanba Group)과 이것을 貫入한 岩株狀 花崗閃綠岩體 및 小規模의 岩脈으로 構成되어 있다(長原, 1969; 今井外等, 1972; 高田, 1978; Kim, 1981). 大谷鑛山の 鑛床은 岩株狀 花崗閃綠岩中에 存在하는 多數의 石英脈群으로 된 深成

팅스텐-錫-銅脈이며, 西南日本內帶의 白堊紀 後期の 花崗岩의 活動과 成因의 關係를 가지고 生成된 鑛床이다. K-Ar法에 의한 年代測定結果에 依하면 花崗閃綠岩中의 黑雲母는 93.0 ± 3.7 Ma, 變質帶의 白雲母는 90.0 ± 3.6 Ma, 또 脈石鑛物中의 白雲母는 91.4 ± 3.7 Ma이다 (Shibata and Ishihara, 1974).

大谷鑛山の 鑛脈群에는 $N20^{\circ}E$ 系 鑛脈群(走向 $N10 \sim 25^{\circ}E$, 傾斜 $70 \sim 80^{\circ}NW$)과 $N40^{\circ}E$ 系 鑛脈群(走向 $N40 \sim 45^{\circ}E$, 傾斜 $80 \sim 85^{\circ}NW$)이 있다. $N20^{\circ}E$ 系 鑛脈群은 03, 02, 6, 7, 9, 12, 15番脈等에, $N40^{\circ}E$ 系 鑛脈群은 主要脈인 11番脈을 위시하여 01, 1, 3, 4, 16番脈에 發達되어 있다(Fig.1). 鑛脈에는 單位鑛脈이 走向 및 傾斜方向에서 雁行狀으로 配列하는 경우가 있으나, 全體의 鑛脈의 走向延長은 約 1,000m이며, 脈幅은 0.3~5.5m이다. $N20^{\circ}E$ 系 鑛脈群은 粘土를 수반하지 않고, 또 슬리켄사이드 및 條線이 鑛脈쪽에서는 確認되지 않아, 張力斷裂이 鑛生生成의 자리로 되어 있는 것으로 생각되며, 한편 $N40^{\circ}E$ 系 鑛脈群은 多量의 粘土를 수반하여 粘土의 slip plane에 水平方向의 條線을 나타내는 wrench fault가 鑛脈側에 發達하여 wrench fault의 運動이 單位鑛脈이 賦存하는 裂隙의 形成에 큰 役割을 한 것으로 생각된다.

* 韓國動力資源研究所

** 大阪市立大學

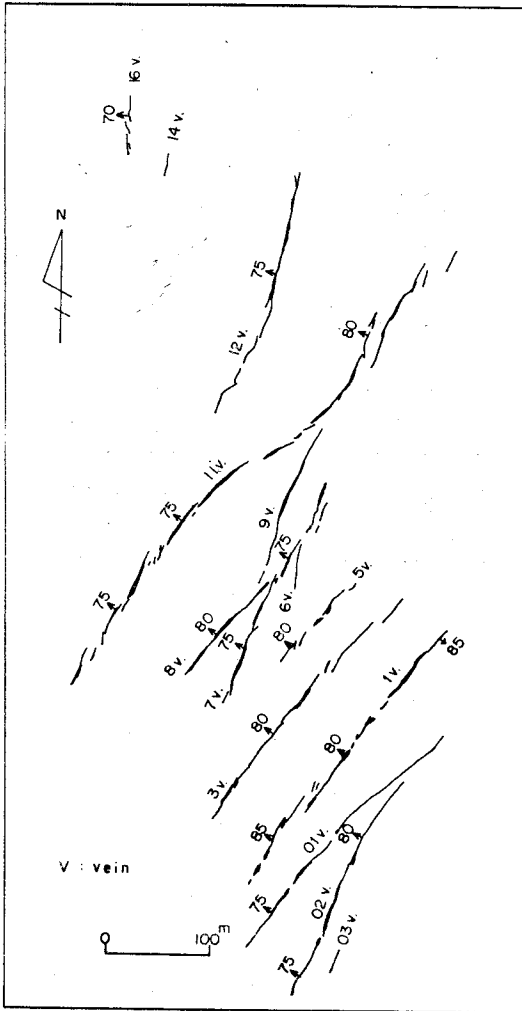


Fig. 1 Vein pattern of the Ohtani mine.

大谷鑛山에서 稼行對象으로 된 鑛石鑛物은 灰重石, 錫石 및 黃銅石이며, 이의 主要 鑛石鑛物은 磁硫鐵石, 閃亞鉛石, 스텐나이트, 黃鐵石, 큐버나이트, 自然蒼鉛, 輝蒼鉛石, 硫砒鐵石, 方鉛石 等이며, 脈石鑛物은 石英을 위시한 白雲母, 少量의 螢石, 方解石 等이다.

鑛化時期的 區分과 磁硫鐵石의 產狀

大谷鑛山の 鑛脈群의 macrostructure에 의한 鑛化時期的 區分과 各鑛化時期的 鑛物共生 및 磁硫鐵石의 產狀을 考察하면 다음과 같다.

12番脈의 一部 및 11番脈의 一部에 對한 各種石英脈의 相互關係를 表示한 地質圖를 各各 Figs. 2A, 2B에 12番脈의 產狀을 Figs. 3A-3C에, 12番脈에 對한 macrostructure에 의한 鑛化時期的 區分과 各鑛化時期

에 있어서 鑛物의 晶出順序를 Fig. 4에 表示하였다.

石英脈의 macrostructure로서 transecting, crushing (또는 brecciation), intersecting 等の tectonic boundary가 顯著하게 確認된다. 이러한 tectonic boundary의 規模를 100~200m 坑準(level)의 鑛脈群에 對한 調査結果 2개의 時期에 해당하는 tectonic break에 依해 鑛化時期的 早期로부터 I, II, III의 3개의 鑛化時期的 區分되며, 다시 局部的인 tectonic break에 依해 鑛化時期 I에서는 IA, IB, 鑛化時期 II에서는 IIA, IIB로 細分된다.

各鑛化時期的 石英에 對해서는, 早期의 鑛化時期 I의 石英은 Q I, 鑛化時期 II의 石英은 Q II, 鑛化時期 III의 石英은 Q III로, 各 鑛化時期的 石英을 記載했다. 各 鑛化時期的 特徵과 磁硫鐵石의 產狀은 다음과 같다.

鑛化時期 I : 石英(Q I)과 磁硫鐵石을 主要 하는 時期이다. 이 時期는 灰重石을 수반하지 않는다. 主要構成鑛物인 石英(Q I)은 白色, 粗粒으로 메로는 角礫化하여, 石英(Q I)의 角礫사이에 塊狀磁硫鐵石이 充填되어 있다. 이외의 鑛物로서는 약간의 閃亞鉛石, 黃銅石, 스텐나이트가 隨半된다. 石英(Q I)과 磁硫鐵石사이에는 tectonic break에 依해 鑛化時期 I을 IA와 IB로 細分할 수 있다. 鑛化時期 I의 石英(Q I)과 磁硫鐵石으로 된 鑛體는 鑛化時期 II 또는 III의 灰重石을 포함한 石英脈에 의하여 둘러 쌓여 있거나, 切斷되어 있다(Figs. 3B, 3C, Figs. 2A, 2B). 이들 사이에는 顯著한 tectonic boundary가 確認된다. 鑛化時期 I의 母岩의 變質作用으로는 綠泥石化作用이 顯著하다.

鑛化時期 II : 鑛化時期 II는 鑛化時期 III와 같이 灰重石의 富鑛部를 形成하는 石英脈의 時期로서 重要하다. 鑛化時期 II에는 灰重石, 錫石, 黃銅石을 수반하는 石英이 形成되며, 이외에 磁硫鐵石, 閃亞鉛石, 硫砒鐵石, 스텐나이트, 黃鐵石, 약간의 自然蒼鉛, 輝蒼鉛石, 큐버나이트, 方鉛石, 또 脈石鑛物로서 白雲母, 螢石, 方解石이 確認된다. 鑛化時期 II의 石英(Q II)은 鑛化時期 I의 石英(Q I)보다 약간 透明하다. 이 時期는 小規模의 tectonic boundary로 나타낸 tectonic break에 依해 IIA, IIB로 細分되는 경우도 있다(Fig. 2B). 鑛化時期 IIA의 石英(Q IIA) 脈에는 黃銅石, 閃亞鉛石, 磁硫鐵石, 硫砒鐵石, 黃鐵石 等の 硫化鑛物이 수반된다. 母岩의 變質作用으로서는 白雲母化作用이 顯著하다.

鑛化時期 III : 前述한 바와 같이 鑛化時期 III은 鑛化時期 II와 같이 灰重石의 富鑛部를 形成하는 石英脈의 時期로서 重要하다. 鑛化時期 III은 灰重石, 白雲母를 수반하는 石英(Q III)脈이 形成되며(Fig. 3A), 이 時期에

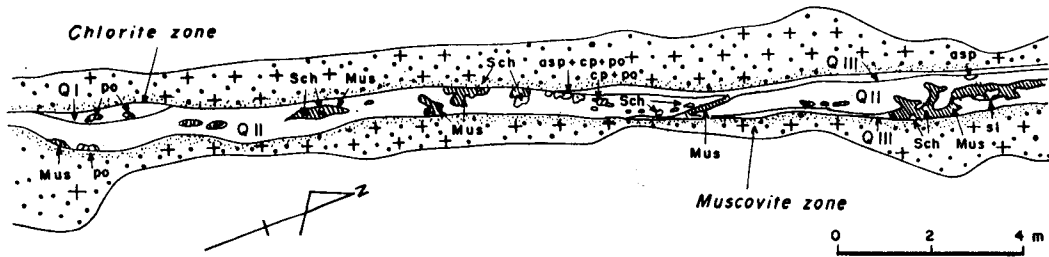


Fig. 2A Underground geological map in the No.12 vein on the 100m level. The vein filling consists of quartz I (Q I), quartz II (Q II), and quartz III (Q III) separated by tectonic boundaries. Sch: scheelite, Mus: muscovite, po: pyrrhotite, cp: chalcopyrite, sl: sphalerite, asp: arsenopyrite.

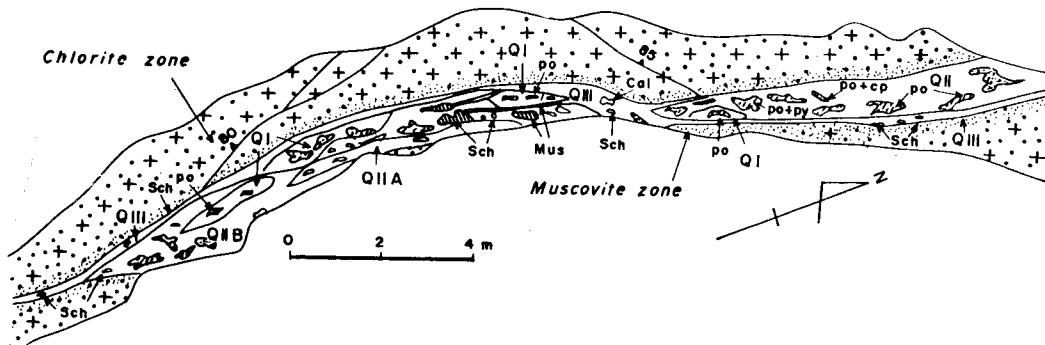


Fig. 2B Underground geological map in the No.11 vein on the 126m level. Tectonic boundaries are recognized among three quartz generations, quartz I (Q I), quartz II (Q II), and quartz III (Q III). In this case, quartz II is further subdivided into earlier quartz II A (Q II A) and later quartz II B (Q II B). Sch: scheelite, Mus: muscovite, po: pyrrhotite, cp: chalcopyrite, py: pyrite, Cal: calcite.

는 이외에 黃銅石, 閃亞鉛石, 磁硫鐵石, 黃鐵石 등이 確認된다. 鑛化時期Ⅲ의 石英(QⅢ)은 鑛化時期Ⅱ의 石英(QⅡ)보다 透明하다. Fig.3D의 灰重石石英脈에서는 石英脈의 兩盤에 따라 灰重石이 配列되며 典型的인 單位脈의 產狀을 나타낸다. 鑛化時期的 變質作用으로서의 白雲母化作用이 顯著하다.

100m坑準의 12番脈에 있어서 各鑛化時期에 對한 鑛物의 品出順序를 坑內調査 및 顯微鏡 觀察의 結果를 綜合하여 表示한 것이 Fig.4이다. 이 경우 鑛化時期 I, II, III의 各各의 鑛化時期內에서 同時에 生成된 鑛物의 集合體에 對해 鑛物共生的 概念을 適用하는 것이 妥當하다고 생각된다. 큐버나이트-黃銅石의 溶離組織, 스텐나이트-黃銅石-閃亞鉛石의 溶離組織은 鑛化時期Ⅱ에서만 볼 수 있는 特徵이다. 또 같은 種類의 鑛物의 性質이 鑛化時期에 따라 다르다. 예를 들면, 磁硫鐵石은 鑛化時期Ⅰ에서는 六方型>單斜型인 반면에 鑛化時期Ⅱ에서는 六方型≤單斜型 및 鑛化時期Ⅲ에서는 六方型<<單斜型 또는 單斜型만 나타난다(Table 1). 또 閃亞鉛石의 化學組成에 있어서도 各鑛化時期에 따라 FeS 함량이 變化하는 特徵을 나타내고 있다(Table 2).

灰重石의 富鑛部가 鑛化時期Ⅱ B 및 Ⅲ의 鑛化作用에 依해 形成되는 것은, 鑛化作用의 斷續性에 關聯된 것으로 보인다. 100m~200m坑準의 鑛脈群에 對한 調査結果로서, 이러한 鑛脈群에는 tectonic break에 의해 區分하는 3鑛化時期, I→II→III이 普遍的으로 確認되므로, 이러한 鑛脈群에서는 반복된 開裂 또는 再開裂한 張力裂隙에 斷續적으로 鑛化作用이 이루어져, 特別히 鑛化時期Ⅱ B, III에서 灰重石의 富鑛部가 形成된 것으로 생각된다.

各種의 石英 및 灰重石의 流體包有物

大谷鑛山産 鑛物中の 流體包有物에 對해서 加熱顯微鏡法에 依한 充填溫度(均質化溫度), 冷却顯微鏡法에 依한 NaCl相當濃度, decrepitation法에 依한 破裂溫度의 測定結果는 金外(1972), Imai et al (1978)에 의해 報告된 바 있다. Tectonic break에 의해 區分된 各鑛化時期的 石英(Q I, Q II A, Q II B, Q III) 및 鑛化時期Ⅱ B의 灰重石中の 流體包有物에 對하여 加熱 및 冷却顯微鏡法에 의한 充填溫度 및 NaCl相當濃度(wt. %)의 測定을 實施한 結果로 充填溫度의 範圍 및 NaCl相

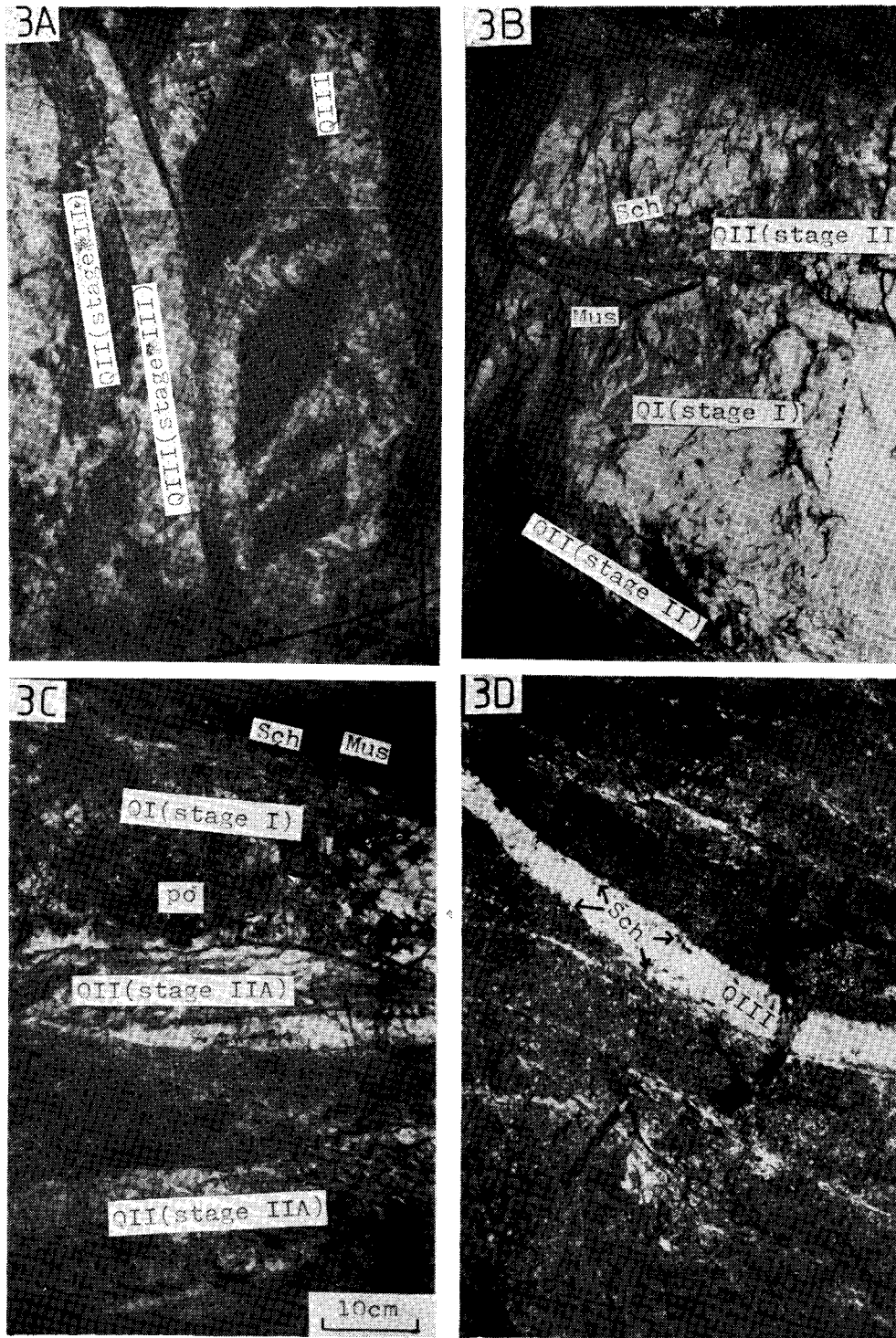


Fig. 3A Mode of occurrence of scheelite (Sch)-muscovite (Mus) quartz III (QIII) ore of stage III. Quartz II (QII) is cut by younger quartz III (QIII) with which scheelite and muscovite are associated. Loc.: No.12 vein, 100m level.

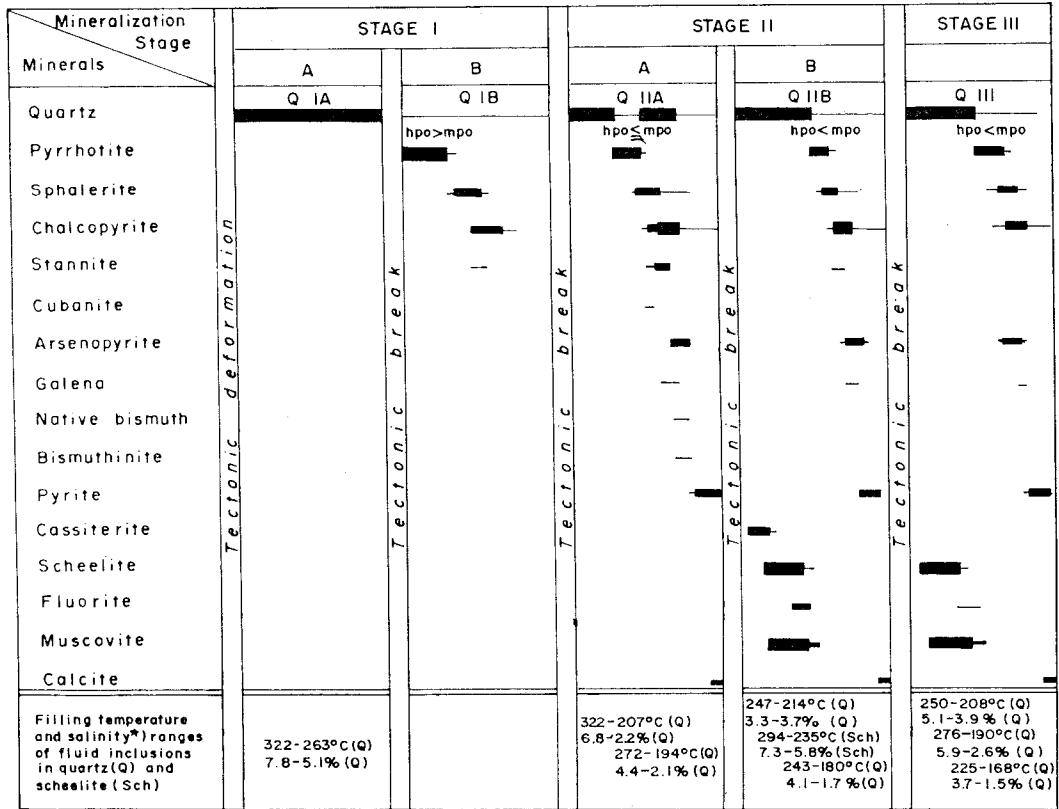


Fig. 4 Sequence of mineralization in the No.12 vein on the 100m level. Three major stages, I, II, and III, of mineralization are separated from one other by major tectonic breaks.

* Equivalent wt.% NaCl. hpo: hexagonal pyrrhotite, mpo: monoclinic pyrrhotite.

■ abundant ■ moderate — scarce

當濃度の 範圍를 나타낸 것이 Fig.4이다. 測定試料, 測定方法, 測定結果는 Kim(1981)에 의해 詳細하게 報告되었으므로, 여기에서는 省略한다. 全體的으로 鑛化時期 I의 石英(Q I)은 充填溫度가 높고(322~263°C), 또 NaCl 相當濃度(7.8~5.1wt.%)도 높으나, 鑛化時期 II, III 末期의 晶洞中の 石英(Q II B 末期, Q III 最末期)에서는 充填溫度도 낮고(Q II B 末期에서 243~180°C, Q III 最末期에서 225~168°C), NaCl 相當濃度도 낮은(Q II B 末期 4.1~1.7wt.%, Q III 最末期 3.7~1.5wt.%) 傾向을 나타낸다.

磁硫鐵石의 鑛物學的 性質

上記의 各鑛化時期의 鑛石中, 磁硫鐵石에 對한 同質多像의 變化를 X-線廻折 및 HI에 의한 反射顯微鏡下の 構造腐蝕(Etching Structure) 實驗을 實施하였다.

六方型 磁硫鐵石은 그 化學組成에 따라 格子定數가 連續的으로 變化함으로, Arnold(1962)의 方法에 의해 組成과 d(102)格子面隔과의 相關圖, 또는 實驗式을 利用한 計算에 의해 磁硫鐵石의 Fe含量을 求할 수 있다.

X-線廻折實驗에서는 各試料에서 純粹한 磁硫鐵石을 뽑아 내어, 酸化防止를 위해 acetone中에서 粉末로 만

Fig. 3B Transection of barren quartz I (Q I) vein of stage I by scheelite (Sch)-muscovite (Mus)-quartz III (Q III) vein filling of stage II. Loc.: No.12 vein, 100m level.

Fig. 3C Transection of crushed quartz I (Q I)-pyrrhotite (po) ore by quartz II (Q II) filling of stage II and scheelite (Sch) -muscovite (Mus)-quartz III (Q III) filling of stage III. Loc.: No.12 vein, 100m level.

Fig. 3D Typical monoascendent vein filling of scheelite (Sch) -quartz III (Q III) vein of stage III. Scheelite grains are arranged along the both sides of quartz III vein. Wall-rock is highly muscovitized. Loc.: No.8 vein, 150m level.

Table 1 X-ray data on pyrrhotites.

Location	Stage	Hexagonal $d(102)A$ Monoclinic $d(202)A$	Monoclinic $d(202)A$	Composition atom. % Fe	Structural type	Associated minerals
50mL-8V	II A	2, 0632	2, 0525	47. 07	Hpo Mpo	Cas, Sch. cp. st.
50mL-16V	II A	2, 0633	2, 0518	47. 08	Hpo Mpo	cp. sl. asp. py.
100mL-03V	II B	2, 0614	2, 0528	46. 91	Hpo Mpo	Sch. cp. sl. py.
100mL-03V	II A	2, 0617	2, 0520	46. 94	Hpo Mpo	cp. sl. st. py.
100mL-03	III	2, 0626	2, 0516	47. 02	Hpo Mpo	cp. py.
100mL-11V	II A	2, 0643	2, 0536	47. 17	Hpo Mpo	cp. st. sl
100mL-11V	I B	2, 0657	2, 0575	47. 29	Hpo Mpo	cp. sl.
100mL-11V	I B	2, 0652	2, 0503	47. 25	Hpo Mpo	cp. st. sl.
100mL-12V	I B	2, 0674	2, 0534	47. 44	Hpo Mpo	cp. sl.
100mL-12V	I B	2, 0661	2, 0522	47. 33	Hpo Mpo	cp. sl. st.
100mL-12V	II A	2, 0654	2, 0535	47. 27	Hpo Mpo	cp. sl. st. py.
100mL-12V	III	2, 0610	2, 0513	46. 88	Hpo Mpo	cp. sl. st. py.
100mL-16V	II A	2, 0661	2, 0542	47. 33	Mpo Hpo	cp. st. sl. asp.
100mL-16V	I B	2, 0669	—	47. 40	Hpo	
100mL-16V	I B	2, 0659	2, 0555	47. 31	Hpo Mpo	cp. st. sl. py.
100mL-16V	II A	2, 0643	2, 0539	47. 19	Hpo Mpo	cp. sl. py.
126mL-8V	II A	2, 0640	2, 0515	47. 14	Hpo Mpo	cp. sl. py.
126mL-8V	III	2, 0627	2, 0547	47. 03	Hpo Mpo	cp. py. sl.
126mL-11V	II A	2, 0633	2, 0540	47. 08	Hpo Mpo	cp. st. sl. py.
126mL-11V	III	2, 0605	2, 0523	46. 90	Hpo Mpo	cp. sl. py.
126mL-11V	II A	2, 0657	2, 0549	47. 29	Hpo Mpo	cp. sl. asp.
126mL-11V	II B	2, 0620	2, 0544	46. 97	Hpo Mpo	cp. sl. py. asp.
126mL-11V	I B	2, 0642	—	47. 17	Hpo	
150mL-8V	II A	2, 0637	2, 0514	47. 12	Hpo Mpo	cp. st. sl.
150mL-8V	I B	2, 0669	2, 0542	47. 40	Hpo Mpo	cp. sl.
150mL-8V	I B	2, 0650	—	47. 23	Hpo	cp. sl.
150mL-8V	II A	2, 0629	2, 0532	47. 40	Hpo Mpo	cp. sl. py.
150mL-8V	I B	2, 0663	2, 0514	47. 35	Hpo Mpo	cp. sl. py.
150mL-8V	I B	2, 0671	2, 0524	47. 42	Hpo Mpo	cp. sl.
150mL-12V	II B	2, 0626	2, 0512	47. 02	Hpo Mpo	Cas. cp. st. sl. Bi. bin.
150mL-12V	III	2, 0623	2, 0515	46. 99	Hpo Mpo	cp. sl. py.
150mL-12V	II A	2, 0619	2, 0521	46. 96	Hpo Mpo	cp. sl. py.
150mL-12V	I B	2, 0645	2, 0522	47. 19	Hpo Mpo	cp. st. sl.

Hpo: hexagonal pyrrhotite, Mpo: monoclinic pyrrhotite, Cas: cassiterite, Sch: scheelite, cp: chalcopyrite, st: stannite, sl: sphalerite, asp: arsenopyrite, py: pyrite, bin: bismuthinite, Bi: native bismuth.

들었다. 内部標準으로는 Arnold and Reichen(1962)에 따라 石英을 사용하여, FeK_{α} 로 $2\theta=60^{\circ}\sim 53^{\circ}$ 의 範圍에 대하여 scanning 및 chart speed를 各各 $1^{\circ}/4/min$, $1cm/min$ 條件으로 走査하였다. 石英의 $d(102)$ 와 $d(201)$ 을 標準으로서 六方型 磁硫鐵石의 $d(102)$ 와 單斜型 磁硫鐵石의 $d(202)$ 및 $d(202)$ 를 精密하게 決定하여 構造型과 組成(Fe-content)을 檢討하였다. 化學組成은 Arnold(1962)에 따른 實驗式을 利用하여 計算하였다.

粉末 X-線廻折線의 d_{102} 값을

$$\text{Atomic \% iron} = 44.90 + 69.23(d_{102} - 2.0355) + 329.7(d_{102} - 2.0355)^2$$

式에 代入하여 磁硫鐵石의 組成을 求하였으며, 六方型과 單斜型과의 量比는 Arnold(1966)의 方法으로 決定하였다.

各鑛化時期의 磁硫鐵石에 對한 X-線廻折分析結果는 Table 2 및 Fig. 5와 같다.

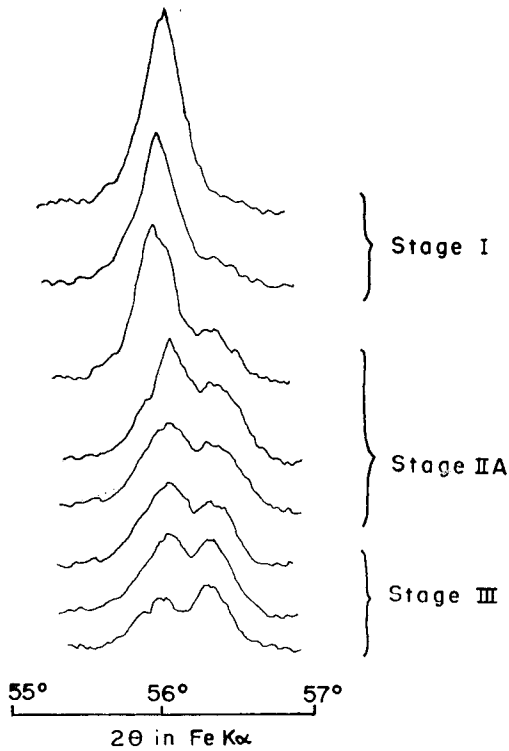


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of pyrrhotites.

六方型 및 單斜型의 磁硫鐵石은 反射顯微鏡下에서 兩者의 複雜한 組織과 共生關係때문에 識別이 곤란하므로, 이를 위해서는 化學試藥에 의한 構造腐蝕의 方法이 매우 效果的이다. 磁硫鐵石의 構造腐蝕은 研磨面에 크롬酸의 飽和溶液으로 腐蝕시키는 方法(Arnold, 1966)과 HI으로 腐蝕시키는 方法(Kiskyras, 1950)이 있으며, 어느 方法에 있어서도 單斜型 磁硫鐵石은 六方型 磁硫鐵石에 비해 強하게 腐蝕하기 때문에 兩者是 比較的 容易하게 識別된다. 本 研究에서는 HI에 의한 構造腐蝕을 實施하였다.

各 鑛化時期의 磁硫鐵石에 對한 構造腐蝕은 Fig. 6와 같다.

鑛化時期 I의 磁硫鐵石: 黃銅石, 閃亞鉛石, 스텐나이트를 수반하는 磁硫鐵石은 六方型 磁硫鐵石(hpo > mpo)을 主體로 하며, 약간의 單斜型 磁硫鐵石이 混合되어 있다(Fig. 5). $d(102)$ 에서 計算된 組成은 47.17~47.44 atom.% Fe 範圍이다. 腐蝕構造에서는 2相의 磁硫鐵石이 確認되었으며, 數 μ 程度의 單斜型 磁硫鐵石의 lamellae가 存在하고 있다(Fig. 6A). 위와 같이 構造腐蝕結果와 X-線廻折結果는 잘 一致하고 있다.

鑛化時期 II의 磁硫鐵石: 黃銅石, 閃亞鉛石, 스텐나

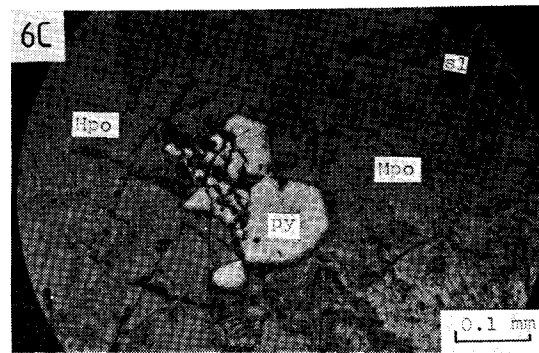
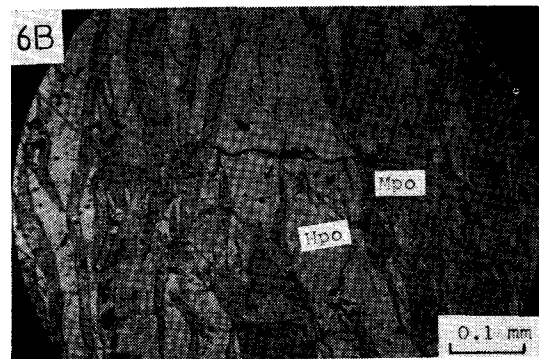
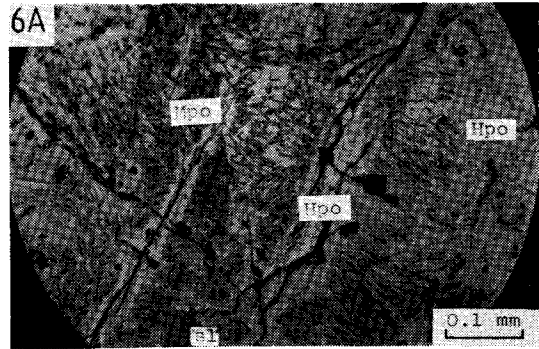


Fig. 6A Photomicrograph of polished section showing structure etching of pyrrhotite of stage I (open nicol). Etching with HI. Loc.: No. 12 vein, 100m level. Hpo: hexagonal pyrrhotite, Mpo: monoclinic pyrrhotite, sl: sphalerite.

Fig. 6B Photomicrograph of polished section showing structure etching of pyrrhotite of stage II A (open nicol). Etching with HI. Loc.: No. 03 vein, 100m level.

Fig. 6C Photomicrograph of polished section showing structure etching of pyrrhotite associated with pyrite (py) of stage III (open nicol). Etching with HI. Loc.: No.8 vein, 150m level.

이트, 黃鐵石 등의 硫化礦物을 주로 수반하는 鑛化期 II A의 磁硫鐵石은 六方型과 單斜型 磁硫鐵石이 거의 同量으로 存在하거나, 單斜型 磁硫鐵石이 조금 더 많이 存在한다($hpo \leq mpo$, Fig. 5), $d(102)$ 에서 計算된 組成은 46.94~47.33atom.% 範圍이며, 構造腐蝕에서는 六方型 磁硫鐵石中에 單斜型 磁硫鐵石이 強하게 腐蝕되어 腐蝕 lamellae에 의해 交代되어 있다(Fig. 6B). 灰重石 및 白雲母를 主體로 한 鑛化時期 II B의 磁硫鐵石은 單斜型 磁硫鐵石이 主體이나, 약간의 六方型 磁硫鐵石, 또는 單斜型 磁硫鐵石이 存在한다($hpo < mpo$, $hpo \ll mpo$). $d(102)$ 에서 計算된 組成은 46.91~47.02 atom.% 範圍이다.

鑛化時期 III의 磁硫鐵石: 灰重石 및 白雲母를 主體로 한 鑛化時期 III의 磁硫鐵石은 單斜型 磁硫鐵石으로만 存在하며($hpo \ll mpo$), $d(102)$ 에서 計算된 組成은 46.88~47.03 atom.% 範圍이다. 構造腐蝕에서 黃鐵石을 수반하는 磁硫鐵石은 주로 單斜型 lamellae가 存在하고 있다(Fig. 6C).

上記한 바와 같이 大谷鑛山의 磁硫鐵石은 各 鑛化時期에 따라 多形的인 變化(polymorphic variation)를 나타내며, 化學組成에 있어서도 變化를 보인다. 各 鑛化時期의 組成을 보면, Fig. 7과 같이 鑛化時期 I에서는 47.44~47.17atom.% Fe, 鑛化時期 II A에서는 47.33~46.94 atom.% Fe, II B는 47.02~46.91 atom.% Fe 및 鑛化時期 III는 47.03~46.88 atom.% Fe의 範圍에 屬하며, FeS-FeS₂系 平衡圖(Yund and Hall, 1968; Arnold, 1969; 向上井澤, 1966; Nakayawa and Morimoto, 1970, 1971, 및 Sugaki and Shima, 1977)에 나타난 安定된 組成範圍와 一致하지 않는다. 特히 鑛化時期 I, II에서 六方型 및 單斜型 磁硫鐵石이 混合되어 產出되는 데 지금까지의 Fe-S系의 相平衡圖(Scott & Kissin, 1973; Sugaki & Shima, 1977)에서는 六方型-單斜型 共生の solvus가 수직에 가깝게 急傾斜로

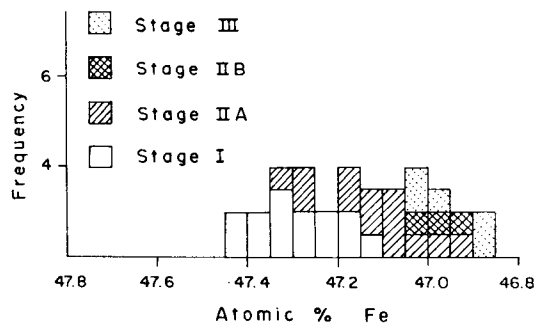


Fig. 7 Histogram for Fe content of hexagonal pyrrhotes.

47.30~47.34 atom.% Fe에서 대단히 좁은 範圍로부터 溫度降下만으로 單斜型이 溶離한다는 것은 理解하기 어렵다. 六方型 磁硫鐵石의 組成이 硫黃이 많은 組成으로 變化하기 때문에 單斜型 磁硫鐵石으로 形成된 것으로 생각할 수 있지만 앞으로 磁硫鐵石의 超構造 또는 fS₂ 등을 관련시켜서 檢討해야 한다.

閃亞鉛石의 組成과 各型 磁硫鐵石과의 關係

本 研究에서는 100m level의 12番脈에서 各 鑛化時期別로 採取한 試料에 對해 EPMA에 依한 閃亞鉛石中の Zn, Fe, Cd, Mn, S의 定量分析을 實施하였다. 그 結果는 Table 2 및 Fig. 8과 같다. 分析結果를 보면 閃亞鉛石中の Fe含量은 鑛化時期 I에서는 最大 12.5wt.% (21.6 FeS mol.%)에서 最小 9.3wt.%(16.2 FeS mol.%), 鑛化時期 II (주로 II A)에서는 最大 12.0wt.%(20.8 FeS mol.%)에서 最小 6.0wt.%(10.4 FeS mol.%), 鑛化時期 III에서는 最大 7.2wt.%(12.4 FeS mol.%)에서 最小 5.3wt.%(9.2 FeS mol.%)로 變化되고 있다.

이러한 閃亞鉛石中の Fe含量이 各 鑛化時期에 따라, 變化를 나타내는 것은 鑛體中에 空間의 位置 또는 鑛化時期에 있어서 어떠한 規則性이 있기 때문이다. 各 鑛化時期에 따라 共存하는 鑛石礦物, 特히 Fe-S, Cu-Fe-S, 및 Fe-Zn-S系 鑛物組合 사이에는 密接한 關係를 갖는 것으로 생각된다. 例를 들면, 주로 六方型 磁硫鐵石($HPo > MPo$)과 共生하는 鑛化時期 I의 閃亞鉛

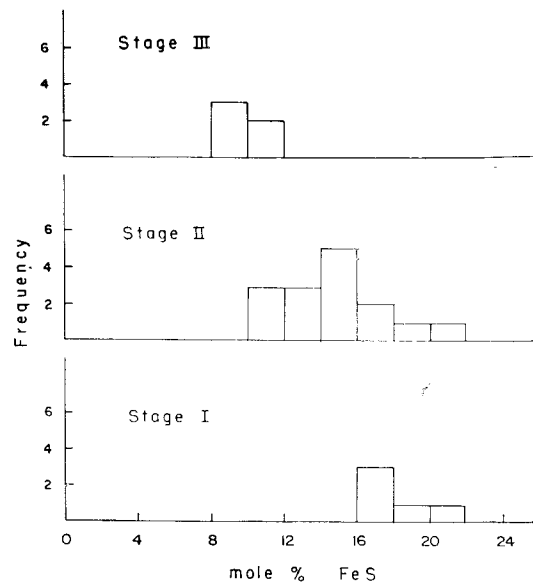


Fig. 8 Histogram for FeS content of sphalerites in the No.12 vein on the 100m level.

Table 2 Chemical compositions of sphalerite in the No.12 vein on the 100m level.

Stage	Weight per cent					Total	Atomic per cent					FeS
	Zn	Fe	Cd	Mn	S		Zn	Fe	Cd	Mn	S	Mol.%
I	51.5	12.5	3.0	0.1	32.8	99.9	38.2	10.8	1.3	0.1	49.6	21.6
	51.7	11.0	3.1	0.1	33.6	99.5	38.3	9.5	1.3	0.1	50.7	19.0
(I B)	55.2	10.0	1.8	0.1	33.4	100.5	40.5	8.6	0.8	0.1	50.0	17.2
	53.9	9.4	2.3	0.1	33.5	99.2	40.0	8.2	1.0	0.1	50.8	16.4
Tectonic break	54.6	9.3	2.4	0.2	33.3	99.8	40.4	8.1	1.0	0.2	50.3	16.2
II	51.3	12.0	3.1	0.1	33.2	99.7	38.0	10.4	1.4	0.1	50.1	20.8
	53.8	10.6	3.0	0.1	33.2	100.7	39.6	9.2	1.3	0.1	49.8	18.4
	53.5	10.0	3.0	0.1	33.5	100.1	39.5	8.6	1.3	0.1	50.5	17.2
	55.2	9.4	2.2	0.1	33.5	100.4	40.6	8.1	1.0	0.1	50.3	16.2
	54.9	9.2	2.9	0.2	33.2	100.4	40.6	8.0	1.3	0.2	50.0	16.0
	55.4	9.1	2.6	0.1	33.3	100.5	40.9	7.9	1.1	0.1	50.1	15.8
	55.6	9.1	2.6	0.1	33.5	100.9	40.8	7.8	1.1	0.1	50.1	15.6
	56.6	8.5	2.4	0.1	33.2	100.8	41.7	7.3	1.0	0.1	49.9	14.6
	56.0	8.3	2.6	0.1	33.4	100.4	41.3	7.2	1.1	0.1	50.3	14.4
	56.8	7.9	2.3	0.2	33.5	100.7	41.8	6.8	1.0	0.2	50.3	13.6
	56.8	7.4	2.2	0.2	33.6	100.2	41.9	6.4	0.9	0.2	50.6	12.8
	57.0	7.3	2.6	0.1	33.4	100.4	42.1	6.3	1.1	0.1	50.3	12.6
Tectonic break	58.2	6.8	2.4	0.1	33.5	101.0	42.8	5.9	1.0	0.1	50.2	11.8
	57.4	6.5	3.1	0.1	33.3	100.4	42.6	5.6	1.3	0.1	50.3	11.2
	58.3	6.0	3.0	0.1	33.4	100.8	43.2	5.2	1.3	0.1	50.2	10.4
	58.3	7.2	1.9	0.1	33.4	100.9	42.9	6.2	0.8	0.1	50.1	12.4
	58.7	6.2	2.8	—	33.1	100.8	42.3	5.5	1.2	—	50.9	11.0
III	57.9	5.5	3.6	—	33.4	100.4	43.1	4.8	1.6	—	50.6	9.6
	58.4	5.4	3.6	—	33.2	100.6	43.4	4.7	1.6	—	50.3	9.4
	58.5	5.3	3.3	—	33.5	100.6	43.4	4.6	1.4	—	50.6	9.2

石은 Fe含量이 가장 높고, 16.2mol.% FeS 以上이다. 또한 單斜型 磁硫鐵石이 우세한 鑛化時期Ⅱ 및 Ⅲ의 閃亞鉛石은 一般的으로 Fe含量이 낮고, 各各 20.8~10.4mol.% FeS 및 12.4~9.2mol.% FeS를 나타낸다.

閃亞鉛石의 Fe含量과 流體包有物의 充填溫度를 관련지어 볼때, Fe含量이 높은 鑛化時期Ⅰ에서는 充填溫度가 높고(322~263°C), Fe含量이 낮은 鑛化時期Ⅲ에서는 充填溫度가 낮다(250~208°C).

Scott 및 Barnes(1971)는 270°C以上的 溫度에서 磁硫鐵石과 共生하는 閃亞鉛石의 FeS含量이 20.6mol.% 以上이라고 指適하였고, 그 後 Fe-Zn-Sn系의 250°C 以上の 低溫에 있어서 相平衡實驗結果(Scott 및 Kissin, 1973)는 單斜型 또는 六方型 磁硫鐵石과 共生하는 閃亞鉛石의 組成은 各各 11~18mol.% FeS 및 18mol.% FeS 以上の 組成을 갖는다고 報告하였다. 大谷鑛山의

各鑛化時期에 있어서의 閃亞鉛石의 分析結果와 磁硫鐵石과의 關係에서도 相平衡實驗結果와 잘 一致되며, 六方型 磁硫鐵石은 高溫型 磁硫鐵石, 單斜型 磁硫鐵石은 低溫度 磁硫鐵石의 傾向이 있으며, 또 閃亞鉛石中の FeS含量은 相關적으로 變化된다.

結 言

1. 大谷鑛山의 磁硫鐵石은 鑛化時期의 早期로부터 鑛化時期(Ⅰ) 六方型 磁硫鐵石·약간의 單斜型 磁硫鐵石(HPo>MPo)→(Ⅱ) 單斜型 磁硫鐵石·同量 또는 약간의 六方型 磁硫鐵石(HPo≤MPo)→(Ⅲ) 單斜型 磁硫鐵石(HPo≪MPo)로 變化한다.

2. 六方型 磁硫鐵石의 組成은 鑛化時期에 따라 差異를 보이며, 早期의 鑛化時期(Ⅰ)의 47.44 atom.% Fe에서 (Ⅲ)의 46.88 atom.% Fe로 Fe가 減小되는 傾向을

나타낸다.

3. 閃亞鉛石의 組成과 共存하는 磁硫鐵石과의 關係는 相平衡實驗結果와 잘 一致되며, 六方型 磁硫鐵石은 高溫型이고, 單斜型 磁硫鐵石은 低溫型 磁硫鐵石이다.

謝 辭

本 研究를 遂行함에 있어서 大谷鑛山의 鑛床調査에 對해 便宜와 支援을 주신 大谷鑛山 藤井實氏, 金子盈氏, 長原正治氏, 井上修氏께 깊이 感謝드리며, 아울러 X-線廻折 및 EPMA分析에 誠心껏 도와주신 大阪市立大學 相川通之博士에게 고마움을 表합니다. 또한 本論文을 作成하는 데 配慮를 해주신 韓國動力資源研究所 朴肯植 所長님께 깊은 感謝를 드리는 바입니다.

參 考 文 獻

- Arnold, R.G. (1962) Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325°C to 743°C. *Econ. Geol.*, v.57, p.72-90.
- Arnold, R.G. and Reichen, L.E. (1962) Measurement of the metal content of naturally occurring, metal-deficient, hexagonal pyrrhotite by an X-ray spacing method. *Am. Min.*, v.47, p.105-111.
- 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.*, v.51, p.1221-1227.
- Arnold, R.G. (1969) Pyrrhotite phase relations below 304±6°C at <1 atm total pressure. *Econ. Geol.*, v.64, p.405-419.
- 今井秀喜·金紋榮·藤木良規 (1972) 京都府大谷および鐘打鑛山地域の地質構造と鑛化作用. *鑛山地質*, v.22, p.271-381.
- Imai, H., Kim, M.Y., Fujiki, Y. and Takenouchi, S. (1978) Geologic structure and fluid inclusion study at Ohtani and Kaneuchi mines, Kyoto Prefecture. *Geological Studies of the Mineral Deposits in Japan and East Asia* (H. Imai, ed), p.27-40.
- 金紋榮·藤木良規·武內壽久福·今井秀喜 (1972) 京都府大谷および鐘打鑛山産鑛物中の硫體包有物. *鑛山地質*, v.22, p.449-454.
- Kim, M.Y. (1981) Fluid inclusion studies relating to tungsten-tin-copper mineralization at the Ohtani mine, Japan. *Jour. Geoscience, Osaka City Univ.*, v.24, p.109-162.
- Kiskyras, DA (1950) Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften des Magnekieses bei verschiedenen Temperaturen in besonderen Hinblick auf seine Entstehung. *Neues Jahrbuch Mineral Geol Palaeontol. Abh Abt A80*; p.297-342.
- 長原正治 (1969) 京都府大谷鑛山の地質鑛床について. *水曜會誌*, v.16, p.697-700.
- Nakazawa, H. and Morimoto, N. (1970) Pyrrhotite phase relations below 320°C. *Proc. Japan Acad.*, v.46, p.678-683.
- Nakazawa, H. and Morimoto, N. (1971) Phase relation and superstructure of pyrrhotite Fe_{1-x}S. *Mater. Res. Bull.*, v.6, p.345-358.
- 向山廣·井澤英二 (1966) 磁硫鐵鑛の相關係について. *九州鑛山學會誌*, v.33, p.327-335.
- Scott, S.D. and Barnes, H.L. (1971) Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.*, v.66, p.653-669.
- Scott, S.D. and Kissin, S.A. (1973) Sphalerite composition in the Zn-Fe-S system below 300°C. *Econ. Geol.*, v.68, p.475-479.
- Shibata, K. and Ishihara, S. (1974) K-Ar ages of the major tungsten and molybdenum deposits in Japan. *Econ. Geol.*, v.69, p.1207-1214.
- Sugaki, A. and Shima, H. (1977) On the solvuses of solid solution among troilite, hexagonal and monoclinic pyrrhotite below 300°C. *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, Ser. 3, v.13, p.147-168.
- 高田雄介 (1978) 京都府行者山産鑛物報告 [1], 京都府龜岡市行者山の石英脈とそれに含まれる錫石について. *地學研究*, v.29, p.55-70.
- Yund, R.A. and Hall, H.T. (1969) Hexagonal and monoclinic pyrrhotite. *Econ. Geol.*, v.64, p.420-423.

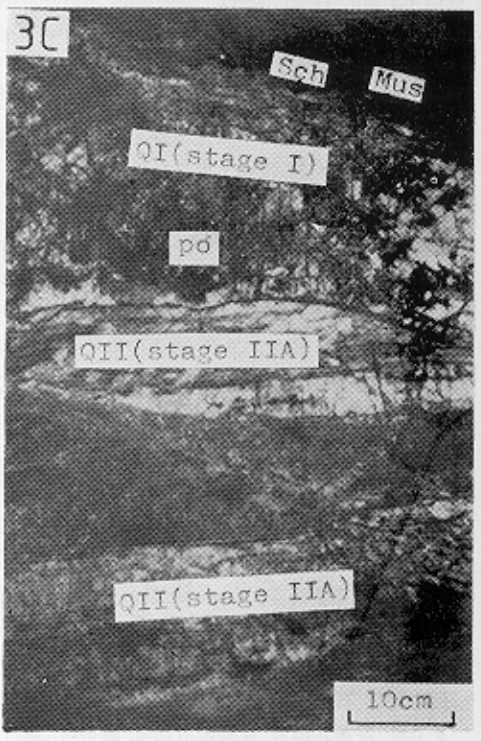
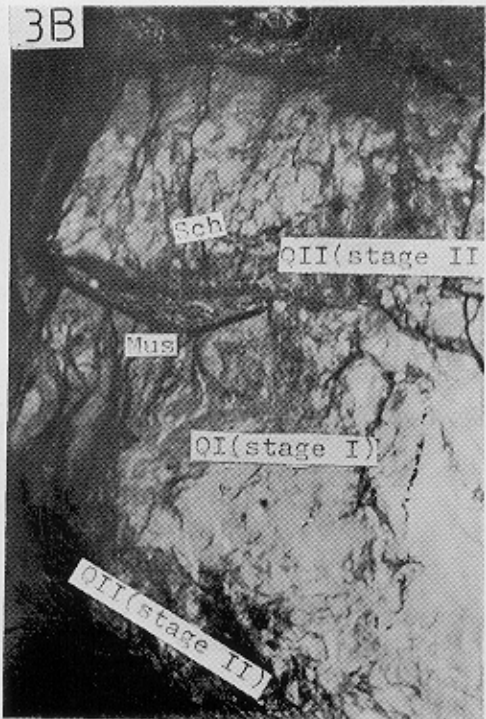
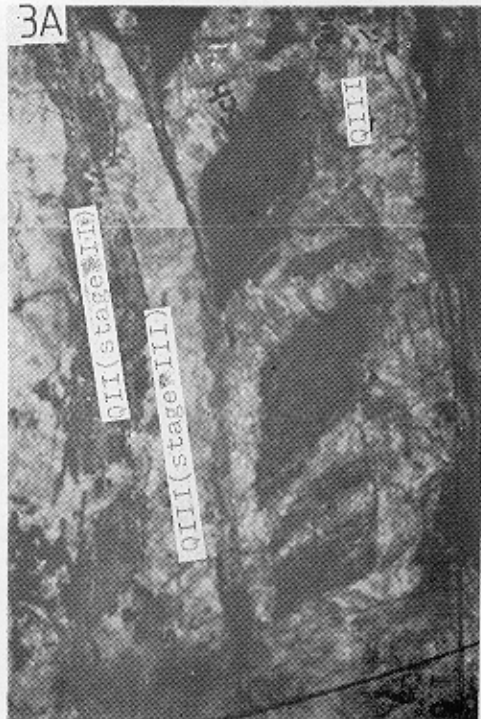


Fig. 3A Mode of occurrence of schelite (Sch)-muscovite (Mus) quartz II (QII) ore of stage II. QIII

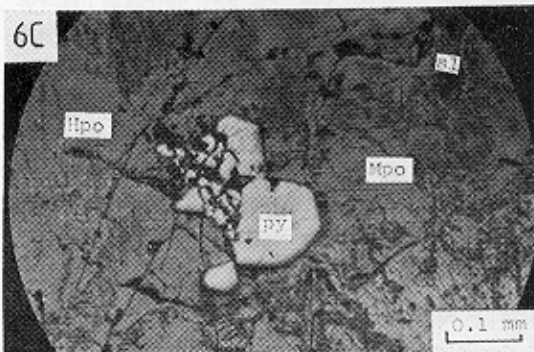
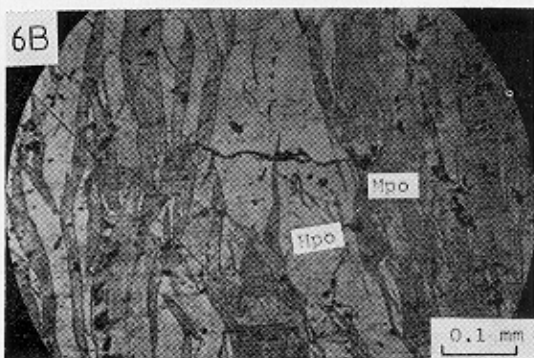
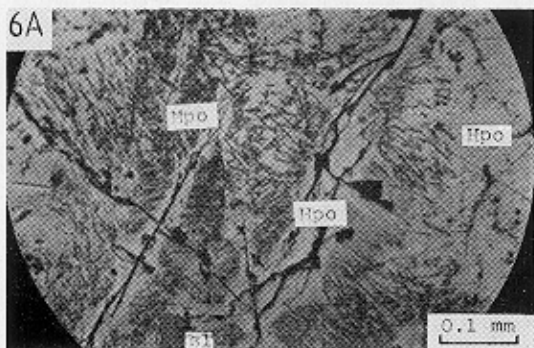


Fig. 6A Photomicrograph of polished section showing