

600°C에서의 백금-안티모니-비스머스계 상평형 관계 및 광물학적 의의

Phase Relations in the System Pt-Sb-Bi at 600°C and Their Mineralogical Implication

김원사 (Won-Sa Kim)* · 이석훈 (Seok-Hoon Lee)**

*충남대학교 지질학과

(Department of Geology, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea, E-mail: kimw@hanbat.chungnam.ac.kr)

**기초과학지원연구소

(Korea Basic Science Institute, Taejon 305-333, Korea)

요약 : 천연에서 발견되는 geversite (PtSb₂), stumpflite (PtSb), insizwaite (PtBi₂), unnamed PtBi 등의 광물에 대한 안정영역과 원소치환에 따른 고용체 존재를 규명하기 위해 백금-안티모니-비스머스 등 3성분계에 대한 합성실험적 연구를 실시하였다. 이번 연구에서 설정된 600°C 온도의 실험결과에 의하면, 등축정계의 geversite와 insizwaite 사이에 완전고용체가 형성되며, Sb를 치환하는 Bi의 함량에 따라 단위포 상수는 6.4415 (0 at.%), 6.4361 (15 at.%), 6.5204 (30 at.%), 6.5411 (51 at.%), 6.6261 (70 at.%), 6.6540 (85 at.%), 6.728 Å (100 at.%)로 증가함을 알 수 있었다. 육방정계인 stumpflite와 unnamed PtBi 사이에도 완전고용체가 형성되며, Sb를 치환하는 Bi의 함량이 증가함에 따라 a 단위포 상수의 크기는 4.1388 (0 at.%), 4.2118 (20 at.%), 4.2118 (40 at.%), 4.2485 (80 at.%), 4.3243 Å (100 at.%) 등 연속적으로 증가하지만, c 단위포 상수는 각각 5.4902, 5.4799, 5.508, 5.4817, 5.5045 Å 등 불규칙하게 변함을 알 수 있었다. 0~33.33 at.% Pt 영역에서의 상평형 관계는 액체가 Pt(Sb,Bi)₂ 고용체와 공존하고 있고, Sb가 많이 함유된 액체에서는 geversite+원소광물 안티모니+백금이 거의 함유되지 않은 액체와 공생하는 3-phase assemblage를 형성한다. 자연계에서는 geversite와 insizwaite 및 stumpflite와 unnamed PtBi 사이의 화학조성을 가지는 광물이 발견되고 있는데, 이들은 각각 독립적인 광물종이 아니라 위 광물들의 고용체에 속하는 것임을 알 수 있어서, 이들 광물을 명명하고 해석하는데 매우 세심한 주의가 필요함을 알 수 있었다. 또한 단위포 상수를 측정을 통해 해당 고용체 광물의 Sb ↔ Bi 치환 양을 추정할 수 있다는 점과 광물 공생관계를 통해 생성온도를 추정할 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

주요어 : 백금, 안티모니, 비스머스, 상평형, 합성실험

ABSTRACT : Phase relations and crystallization behavior of platinum minerals within Pt-Sb-Bi bearing ore magmas existing at 600°C were investigated by synthetic experiment. Geversite has a cubic structure with space group Pa3. Cell parameters are a=6.4415 Å. Unit cell dimensions of the minerals above increases with the amount of Bi substituting for Sb, for example, a=6.4361, a=6.5204, a=6.5411, a=6.6261, a=6.6540, a=6.728 Å for the phases containing Bi of 15 at.%, 30 at.%, 51 at.%, 70 at.%, 85 at.%, and 100 at.%, respectively for the geversite-insizwaite solid solution. Pure stumpflite is hexagonal with space group P6₃/mmc, and unit cell parameters are a=4.1388, c=5.4902 Å. However, for the stumpflite-unnamed PtBi series, cell parameter a increases with Bi amount, but parameter c varies irregularly. The isothermal

section is characterized by the presence of mineral antimony and geversite-insizwaite solid solution and stumpflite-unnamed PtBi solid solution. The former of the two solid solutions is always in equilibrium with liquid (ore magma) with Bi content higher than that of the co-existing solid solution phase. Careful examination of the mineral composition and unit cell parameters may indicate chemical and crystallographical data and thus may be used as a geothermometry.

Keyword : platinum, antimony, bismuth, phase relation, synthetic experiment

서 언

백금족원소 (platinum-group elements)의 하나인 백금 (Pt)은 주로 원소광물 또는 안티모니 (Sb), 테루리움 (Te), 비스머스 (Bi), 비소 (As) 등과의 화합물 형태로 산출되는 것이 일반적이다. 이들 광물은 자연계에서 염기성 또는 초염기성 암체내에 발달하는 황화광물 또는 크롬철석과 같은 산화광물로 이루어진 광체내에 주로 존재하며, 간혹 열수맥에서도 발견된다. 백금-안티모니-테루리움 3성분계의 상관계 및 이계에 존재하는 광물에 대해서는 이미 연구결과가 발표된 바가 있다 (Kim, 1990, 1997). 현재 백금-안티모니-비스머스계에 대한 상평형 관계 자료는 Kim (1998)에 의해 보고된 1,000°C에서의 상관계 자료가 유일하며, 이외의 온도에 대한 연구 자료는 아직 보고된 바가 없다.

현재까지 광물로 정립된 Pt-Sb-Bi계 화합물은 stumpflite (PtSb) (Stumpfl, 1961; Johan and Picot, 1972), geversite (PtSb₂) (Stumpfl, 1961), insizwaite (PtBi₂) (Cabri and Harris, 1972) 등이며, 그 밖에도 고용한계의 불확실성 때문에 아직 독립된 광물로 인정받지 못하고 있는 천연 광물로는 PtBi (Rudashevsky *et al.*, 1992), (Pt,Pd) (Bi,Sb) (Tarkian and Stumpfl, 1974), Pt₃(Sb,Sn,Bi)₄, (Pt,Pd)₃Sb₂ (Stumpfl, 1961), Pt₂(Sb,Bi)₃ (Shcheka *et al.*, 1991), Pt(Sb,Bi) (Stumpfl, 1961), Pt(Bi,Pb)₂ (Bhatt, and Schubert, 1980) 등이 있다.

현재 Pt-Sb-Bi계에 대한 가장 흥미로운 사실은 이 계에 존재하는 geversite와 insizwaite, 또는 stumpflite와 unnamed PtBi가 서로 완전고용체를 형성하는지에 대한 것이다. 그 이유는 자연계에서는 위 광물의 중간 성분을 지니는 광물이 자주 발견되고 동시에 이들 사이의 치환

한계에 대한 연구자료가 없어 상당수의 광물이 아직 명료한 평가를 하지 못하고 있기 때문이다.

따라서 이번 연구에서는 600°C 온도에서 합성 실험을 통해 이 온도에서의 상평형 다이어그램 (phase diagram)을 정립하고, 이 온도에서 안정한 백금계 광물 공생군을 밝히며, 특히 원소치환에 따른 광물 내에서의 고용한계 규명 및 이에 따른 결정학적 연구를 수행하고자 하였다.

실험 방법

이번 합성실험에 사용된 시료는 고순도의 백금선 (99.99%)과 안티모니 및 비스머스 잉곳 (spec. pure ingot)을 원료로 사용하였으며, 이들 원소는 정밀화학저울을 이용하여 전체 무게가 약 500~800 mg이 되도록 조정하였다. 측정된 시료 혼합물은 고순도 석영관에 넣고 진공하에서 밀봉하였으며 전기로에 넣어 600°C에서 가열하였다. 충분하고 균질한 화학반응의 촉진을 위해 수일 또는 수주일 동안 반응을 시킨 후 일부 시료의 반응물은 아게이트 몰탈을 이용하여 미세하게 분말화한 다음 펠렛을 만들어 재가열하였으며, 재가열 기간은 최대 2달 정도였다. 반응이 완료된 시료는 얼음물에 넣어 급냉하였다.

반응시료는 반사현미경 관찰을 위한 연마편 제작과 결정구조를 통해 각 광물 및 화합물을 파악하는 X-선 회절분석, 그리고 화학성분 규명을 위해 실시된 전자현미분석에 사용되었다. 이 분석에 사용된 표준 시료는 순수한 성분의 백금 (Pt), 합성 PtSb, PtSb₂, Bi 등이다. X선회절분석에 사용된 방사선은 Ni-filtered CuK α 이었으며, 이로부터 얻은 자료를 통해 단위포상수와 격자지수를 결정하기 위해 최소자승법을 이용

한 프로그램 및 시행착오법으로 계산하였다. 전자현미분석에 사용된 표준시료는 Pt, PtSb, PtSb₂, Sb, PtBi₂, Bi 등이었다.

실험 결과 및 고찰

백금-안티모니, 백금-비스머스, 비스머스-안티모니계의 상평형

백금-안티모니, 백금-비스머스, 안티모니-비스머스 등의 2성분계 상관계는 백금-안티모니-비스머스 3성분계의 상평형관계를 정립하기 위한 기초 연구자료이므로, 이들에 대한 정확한 검토가 매우 중요하다.

백금-안티모니계의 상관계에 대해서는 다수

의 연구결과가 문헌에 발표된 바가 있으며 (Friedrich and Leroux, 1909; Nemilow and Woronow, 1936; Bhan *et al.*, 1969, Kim, 1988, 1990) 이 성분계에 안정한 합성 물질로는 Pt, Pt₃Sb, Pt₃Sb, Pt₃Sb₂, PtSb, PtSb₂, Sb이다. 1,000℃에서 안정한 합성 물질은 PtSb와 PtSb₂이며 이들은 자연에서 각각 stumpflite와 geversite로 산출된다.

백금-비스머스계의 상평형다이어그램에 의하면 (Hansen and Anderko, 1958; Moffatt, 1979) Pt, PtBi, PtBi₂, Bi가 안정한 화합물로 존재하며, 이중 PtBi₂는 insizwaite로 산출되며, PtBi도 Bushveld Complex의 감람암내에서 발견된 바가 있다 (Rudashevsky *et al.*, 1992). 그러나, 이들은 1,000℃에서 백금을 제외하면 모두 액상

Table 1. Experimental data of the system Pt-Sb-Bi at 600℃.

Run no.	Initial Composition (at%)			Phases identified	EPMA data (at%)		
	Pt	Sb	Bi		Pt	Sb	Bi
4001	50.0	50.0	-	St	50.0	50.0	-
4002	50.0	40.0	10.0	Pt(Sb, Bi)	50.0	40.0	10.0
4003	50.0	30.0	20.0	Pt(Sb, Bi)	50.0	30.0	20.0
4004	50.0	20.0	30.0	Pt(Bi, Sb)	50.0	20.0	30.0
4006	50.0	-	50.0	PtBi	50.0	-	50.0
4007	33.1	66.9	-	Gv	33.1	66.9	-
4008	33.3	60.4	6.30	Pt(Sb, Bi) ₂	33.3	60.4	6.30
4009	33.4	46.6	20.0	Pt(Sb, Bi) ₂	33.4	46.6	20.0
4010	32.9	33.7	33.4	Pt(Sb, Bi) ₂	32.9	33.7	33.4
4011	33.1	20.2	46.7	Pt(Sb, Bi) ₂	33.1	20.2	46.7
4012	33.2	10.1	56.7	Pt(Sb, Bi) ₂	33.2	10.1	56.7
4013	33.2	-	66.8	In	33.2	-	66.8
4015	25.0	10.0	65.0	Pt(Sb,Bi) ₂	33.7	17.5	48.8
				L	-	-	-
4016	25.0	21.0	54.0	Pt(Sb, Bi) ₂	33.6	34.0	32.4
				L	-	-	-
4017	25.0	31.0	44.0	Pt(Sb, Bi) ₂	33.4	39.1	27.5
				L	-	-	-
4019	24.0	55.0	21.0	Gv	32.9	66.9	0.10
				L	-	-	-
4020	10.0	85.0	5.00	Gv	33.1	66.8	0.10
				Sb	-	97.9	2.10
				L	-	-	-

St: stumpflite, Gv: geversite, In: insizwaite, L: liquid, Pt(Sb,Bi): stumflite-unnamed PtBi solid solution, Pt(Sb,Bi)₂: geversite-insizwaite solid solution.

으로만 안정하다.

안티모니와 비스머스계의 연구 결과에 의하면 (Hansen and Anderko, 1958; Moffatt, 1979), 안티모니와 비스머스의 용융점이 각각 630.5℃, 271℃이며, 두 원소간에는 연속적인 완전 치환 고용체가 형성이 되는 것으로 알려져 있다.

백금-안티모니-비스머스 3성분계 상평형

이번 합성실험에 사용되었던 시료에 대한 전체 화학조성과 반응물에서 관찰된 안정한 화합물의 종류 및 그들의 화학성분은 Table 1에 정리하였으며, 이를 토대로 작성한 Pt-Sb-Bi 3성분계의 상평형 다이어그램은 Fig. 1과 같다. 이번 연구에서 밝힌 점은 51 at.% Pt 이상인 영역에서는 반응이 너무 느리게 진행되어 2달 정도의 가열 기간에도 불구하고 완전한 반응이 일어나지 않는다는 사실이다. 600℃에서 상다이어그램의 특징은 stumpflite와 unnamed PtBi 사이에는 Sb와 Bi간의 완전한 치환에 의해 연속 고용체가 형성될 뿐만 아니라, geversite와 insizwaite 사이에도 동일한 현상이 일어남을 알 수 있었다.

이 상다이어그램에는 열역학적인 개념과 아울러 액체만이 안정하게 존재하는 영역은 Pt-Bi와 Pt-Sb, Sb-Bi계 등 2성분계의 상평형 자료를 통해 유추할 수 있었다. 시료 4015, 4016, 4017, 4019에는 고체와 액체 등 2개의 상이 안정하게 존재하였으며, 시료 4020의 경우에는 3개의 상(phase)이 공존하는 영역이 1개 있는데, geversite + antimony + liquid이다. 액상은 급냉시 액상 물질이 균질하게 고화되지 않고 준안정한 여러 개의 상으로 분리가 일어나 정확한 화학성분은 측정할 수 없었다. 이때 준안정상(metastable phase)으로의 해석의 기준은 공생하는 합성상(synthetic phase)의 수효가 Phase Rule에 어긋나며, 동일한 화학성분을 가지는 합성상이 반복실험과정에서 다시 출현하지 않는 경우를 대상으로 하였다.

2개의 상이 공존할 것으로 추정되는 stumpflite-unnamed PtBi 및 geversite-insizwaite 고용체 사이인 33.3~50.0 at.% Pt 영역에서는 시료의 반응이 역시 완전히 일어나지 않아 이 영역에서의 상평형 관계는 이 연구 논문에서는 제외하였다.

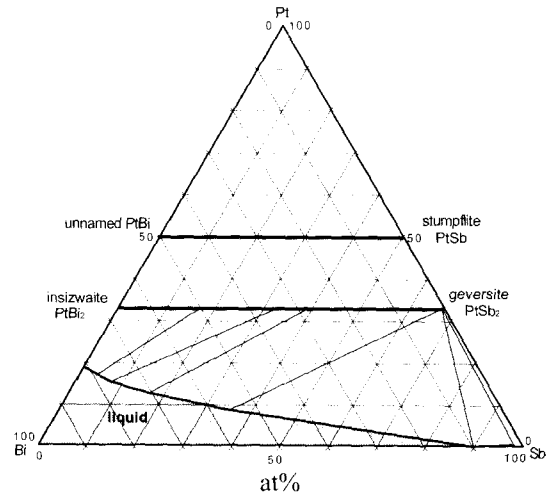


Fig. 1. Phase diagram of Pt-Sb-Bi system at 600℃. Thick lines indicate formation of complete solid solution between two end-members. Phases relations in the region 50~100 at.% Pt not determined.

Stumpflite, Geversite, Insizwaite, Unnamed PtBi의 광물학적 특징

Stumpflite (PtSb)는 반사현미경하에서 얼은 황색을 띠고 다색성은 매우 약하지만 이방성은 강하다. 순수한 성분의 이 광물의 결정구조는 육방정계의 공간군 $P6_3/mmc$ (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 단위포 상수 ($a=4.130(4)$, $c=5.472(5)$ Å)와 잘 일치한다. 그러나 천연 stumpflite의 $a=4.175$, $c=5.504$ Å와는 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 $VHN_{50}=417$ (296~473)으로서, 천연 stumpflite의 $VHN_{50}=385$ 와 잘 일치한다 (김원사, 1998).

등축정계인 geversite (PtSb₂)도 반사현미경하에서는 밝은 노란색을 띠지만, 다색성 및 이방성이 없다. 이 광물은 등축정계의 공간군 $Pa3$ 에 속하는 결정구조를 하고 있으며, 단위포 상수는 $a=6.4415$ Å이다 (김원사, 1998). 이 값은 천연 geversite의 $a=6.440$ Å (Tarkian and Stumpfl,

1975)과 매우 잘 일치한다. 미경도 측정값은 합성 geversite가 $VHN_{50}=663.5$ (566-766)으로서, Tarkian and Stumpfl (1975)의 $VHN_{50}=726 \sim 766$ 과는 잘 일치하고 있으나 Johan and Picot (1972)의 $VHN_{50}=435$ 과는 큰 차이를 나타낸다.

Insizwaite ($PtBi_2$)는 현미경하에서 거의 백색을 띠며, 다색성 및 이방성이 없다. 이 광물에 대한 연구 자료에 의하면 3가지의 등질이상체가 존재하고, 저온형 (α - $PtBi_2$)인 경우 등축정계의 Pa3 구조를 하며 단위포상수는 $a=6.7022(6)$ Å이고, 중온형 (β - $PtBi_2$)은 삼방정계이면서 단위포상수는 $a=6.60(2)$, $c=6.18(2)$ Å, 그리고 고온형 (γ - $PtBi_2$)은 아직 결정구조가 밝혀지지 않은 상태이다 (Shunk, 1969). Cabri and Harris (1972)는 α - $PtBi_2$ 는 적어도 600°C까지 안정하다고 하였다. 이번 실험 결과에 의하면 600°C에서 급냉시킨 $PtBi_2$ 는 $a=6.728$ Å인 등축정계의 격자에 의해 지수화할 수 있었다 (Table 2). 다만 $d=1.232$ Å인 회절선은 격자지수화 하기가 매우 곤란하였다. 따라서 이번 실험으로부터 합성된 $PtBi_2$ 는 저온형인 insizwaite에 해당함을 알 수 있었다.

Unnamed $PtBi$ 는 육방정계의 NiAs-type 구조를 가지고 있으며, 격자상수는 $a=4.324(1)$, $c=5.501(2)$ Å인 것으로 알려져 있으며, 용융점은 765°C이다 (Shunk, 1969). 이번 실험으로부터 합성된 $PtBi$ 는 옅은 노란색을 띠며, 다색성과 이방성이 뚜렷하게 관찰된다. 이번 연구에서 도출된 X선 분말회절자료를 사용하여 계산한 단위포 상수는 $a=4.3243$, $c=5.5045$ Å로서 (Table 3) 이미 발표되어 있는 기존의 자료와 잘 일치함을 알 수 있다.

Stumpflite-unnamed $PtBi$ 고용체

Stumpflite와 아직 광물로 명명되지 않은 상태로 있는 $PtBi$ (Rudashevsky *et al.*, 1992)가 완전고용체를 형성하는지 여부는 광물학적으로 매우 큰 중요성을 지니고 있는 부분이다. 그 이유는 두 광물의 결정구조가 동일하고 ($P6_3/mmc$) 또 자연에서 두 광물의 중간성분을 지니는 광물이 다수 발견되고 있기 때문이다.

Stumpflite의 용융점은 1,043°C이고 $PtBi$ 는 765°C이므로 두 광물이 고체로 존재할 수 있는

Table 2. X-ray diffraction data of synthetic $PtBi_2$ quenched from 600°C.

h k l	I/I0	d(Å)
1 0 0	100	6.17
2 1 0	48	3.08
3 1 1	45	2.055
4 2 0	37	1.543
-	9	1.232

Ni-filtered CuK_{α} radiation used. Reflections except for 1.232 Å can be indexable based on a cubic cell with $a=6.728$ Å

Table 3. X-ray diffraction data of synthetic $PtBi$ quenched from 600°C.

hkl	1		2	
	I/I0	d (Å)	I/I0	d (Å)
100	28	3.74	60	3.62
101	81	3.10	100	3.03
102	53	2.219	100	2.192
110	100	2.162	80	2.088
200	14	1.875		
201	20	1.771	40	1.720
103	9	1.642	30	1.635
202	10	1.543	50	1.512
211	16	1.367	20	1.328
203	11	1.311	30	1.289
212	33	1.259	40	1.224
114	11	1.161	50	1.149
213	11	1.120		

Ni-filtered, CuK_{α} radiation used.

- 1: Synthetic $PtBi$. Hexagonal symmetry, $a=4.3243$, $c=5.5045$ Å (4006)
- 2: Stumpflite JCPDS-Card 25-1482. Hexagonal symmetry, $a=4.175$, $c=5.504$ Å

환경인 600°C 조건에서 관찰한 결과는 stumpflite와 unnamed $PtBi$ 중간 성분을 가지는 반응물에서 균질한 하나의 합성상만이 존재하고 X선 회절선 양상의 변화가 점이적인 것으로 보아 두 합성상 사이에는 완전고용체를 형성되고 있음을 확인할 수 있다. 한편, 비스머스의 함량이 많아짐에 따라 X-선 회절선이 2θ 가 작아지는 방향으로 이동하는 사실로부터 단위포의 크기가 커지는 것이 확인된다 (Table 4). 즉, 순수한

Table 4. X-ray powder diffraction data of synthetic stumpflite-unnamed PtBi solid solutions.

h k l	d (Å)				
	4001	4002	4003	4004	4006
100	3.59	3.65	3.67	3.68	3.74
	3.18	3.22	3.23	-	-
101	3.00	3.03	3.05	3.06	3.10
	-	2.88	-	-	-
	2.74	2.74	-	-	-
	2.69	2.67	-	-	-
	-	2.63	2.63	-	-
	-	2.276	2.277	-	-
102	2.179	2.191	2.199	2.203	2.219
110	2.069	2.106	2.106	2.124	2.162
	-	1.942	1.947	-	-
	-	1.858	-	-	-
200	1.795	-	1.834	1.837	1.875
	-	-	1.786	-	-
	-	-	1.741	-	-
201	1.704	1.723	1.721	1.744	1.771
103	1.630	1.638	1.636	1.640	1.642
202	1.497	1.520	1.520	1.526	1.543
	-	1.440	1.444	-	-
004, 113	1.370	1.373	1.405	-	-
210	-	1.336	1.349	1.348	1.367
211	1.313	1.328	1.323	-	1.311
212	1.213	1.229	1.239	1.238	1.259
300	1.194	1.214	1.221	1.225	1.249
114	1.144	1.147	1.152	1.152	1.161

Ni-filtered CuK α radiation used.4001 : Pt_{0.5}Bi_{0.5}, 4002 : Pt_{0.5}Bi_{0.1}Sb_{0.4}, 4003 : Pt_{0.5}Bi_{0.2}Sb_{0.3}, 4004 : Pt_{0.5}Bi_{0.3}Sb_{0.2}, 4006 : Pt_{0.5}Bi_{0.5}.

stumpflite의 단위포 상수가 a=4.1388, c=5.4902 Å이고, Sb를 치환하는 Bi의 함량이 20 at.%인 경우 a=4.2118, c=5.4799, 40 at.%인 경우 a=4.2118, c=5.508 Å, 80 at.%인 경우 a=4.2485, c=5.4817 Å, 순수한 PtBi인 경우 a=4.3243, c=5.5045 Å 등으로 변한다. 즉, Bi의 함량이 증가함에 따라 a 단위포 상수는 거의 연속적으로 증가하는 반면, c 단위포 상수의 크기는 불규칙한 변화를 보인다. 이러한 연구 결과는 순수한 stumpflite가 a=4.1318(6), c=5.4318(6) Å이며, PtBi는 a=4.324, c=5.501 Å이란 Shunk (1969)의

Table 5. X-ray powder diffraction data of synthetic stumpflite-insizwaite solid solutions.

h k l	d (Å)						
	4007	4008	4009	4010	4011	4012	4013
1 0 0	-	-	-	-	-	-	6.17
1 1 1	3.72	3.72	3.74	3.79	3.83	-	-
2 0 0	3.22	3.22	3.22	3.28	3.32	3.33	-
2 1 0	2.88	2.88	2.87	2.93	2.97	2.99	3.08
2 1 1	2.63	2.63	2.66	2.67	2.70	2.72	-
2 2 0	2.276	2.275	2.310	2.311	2.34	2.354	-
3 1 1	1.942	1.940	1.966	1.971	1.999	2.006	2.055
2 2 2	1.859	1.858	1.878	1.887	1.914	1.922	-
3 0 2	1.787	1.785	1.811	1.815	1.830	1.844	-
3 2 1	1.722	1.721	1.739	1.748	1.771	1.778	-
2 2 0	-	-	-	1.636	-	-	-
3 3 1	1.476	1.477	-	-	-	-	-
4 2 0	1.442	1.440	1.457	1.462	1.483	1.487	-
4 2 1	1.406	1.402	1.422	1.427	1.448	1.452	1.537
3 3 2	-	-	-	1.403	-	1.418	-
4 2 2	-	-	-	-	1.352	1.358	-
3 3 2	1.372	1.370	1.389	-	-	-	-
4 2 2	1.315	1.315	1.331	1.334	-	-	-
5 0 0	-	-	-	1.301	-	-	-
511,333	1.240	1.239	1.255	1.259	1.275	1.279	-
4 3 2	1.196	1.196	1.211	1.215	1.232	1.236	-
5 2 1	1.177	1.175	1.191	1.192	1.208	1.214	1.232
4 4 0	1.139	1.139	1.151	1.157	1.171	1.176	-
4 4 2	-	-	-	-	-	1.108	-

Ni-filtered CuK α -radiation used.4007 : Pt_{0.33}Sb_{0.67}, 4008 : Pt_{0.33}Sb_{0.61}Bi_{0.06},
4009 : Pt_{0.33}Sb_{0.47}Bi_{0.20}, 4010 : Pt_{0.33}Sb_{0.34}Bi_{0.33},
4011 : Pt_{0.33}Bi_{0.47}Sb_{0.20}, 4012 : Pt_{0.33}Bi_{0.57}Sb_{0.10},
4013 : Pt_{0.332}Bi_{0.668}

자료와 잘 일치한다.

Geversite-insizwaite 고용체

Geversite와 insizwaite는 저온에서 모두 황철석의 구조인 등축정계의 Pa3의 구조를 하고 있는 광물로서 이 역시 완전고용체를 형성할 가능성이 높다.

600°C에서 가열시킨 반응물을 관찰한 결과 균질한 한 종류의 고체 물질만 존재하고 있음이 관찰되었고 또 X-선 회절분석 결과도 연속적으로 변화하는 경향을 나타내고 있으며 (Fig. 2)

동시에 중간 시료의 화학성분 역시 점이적으로 변하는 사실로 보아 이 역시 완전고용체를 형성하는 것으로 해석할 수 있다. 단위포상수는 순수한 geversite (PtSb_2)인 경우 $a=6.4415 \text{ \AA}$ 이며, Sb를 치환하는 Bi의 함량이 15 at.%일 때 $a=6.4361 \text{ \AA}$, 30 at.%일 때 $a=6.5204 \text{ \AA}$, 51 at.%일 때 $a=6.5411 \text{ \AA}$, 70 at.%일 때 $a=6.6261 \text{ \AA}$, 그리고 85 at.%일 때 $a=6.6540 \text{ \AA}$, 그리고 100 at.%인 때는 $a=6.728 \text{ \AA}$ 이다 (Table 5). 이러한 결과로부터 Bi의 함량이 증가함에 따라 단위포상수의 크기가 증가한다는 사실을 알 수 있었다. 이러한 값은 순수한 geversite의 단위포상수가 $a=6.4373(2) \text{ \AA}$ 이며, 순수한 insizwaite인 경우 $a=6.691(2) \text{ \AA}$ 라는 Cabri and Harris (1972)의 자료와도 잘 일치하고 있다. 그러나, insizwaite ($\alpha\text{-PtBi}_2$)가 420°C 와 640°C 에서 상전이를 일으켜 각각 삼방정계 ($\beta\text{-PtBi}_2$)와 구조 미상의 화합물 ($\gamma\text{-PtBi}_2$)로 변하는 문제점이 있다고 보고되어 있으나, 이번 연구에서 얻은 600°C 에서의 insizwaite의 X선 분말회절선 (Fig. 2, 4013)은 등축 정계의 구조로 격자지수화 할 수 있다 (Table 5).

광물·광상학적 의의

염기성 내지 초염기성 마그마 내에는 산성 마그마에 비해 백금족 원소의 함량이 풍부하며, 황화물이 존재하는 마그마 내에서는 백금족 원소가 친화력이 큰 황화광물내에 고용체 형태로 우선 포함하게 된다. 그리고 황화물을 함유하고 있는 마그마내에 있는 백금족 원소의 절대량은 어느 정도의 맨틀기원인 페리도타이트가 마그마에 부분 용융되었는지, 그리고 규산염광물과 황화물이 분별정출작용에 의해 어느 정도 분리가 되었는지에 따라 결정된다 (Naldrett and Duke, 1980). 또한 Noril'sk 광상에 대한 연구 결과에 의하면 (Genkin *et al.*, 1980) 광화 마그마내에 황, 안티모니, 테루리움, 비스머스, 비소 등의 원소가 존재할 경우 이들 원소는 백금족 원소와의 결합을 통해 함백금 광물을 정출하게 하는 역할을 한다고 보고되었다. 백금-안티모니-비스머스계는 원소 백금이 포함되어 있는 광화 마그마내에 안티모니와 비스머스가 포함되어 있는 경우로 단순화 할 수 있으며, 온도가 하강

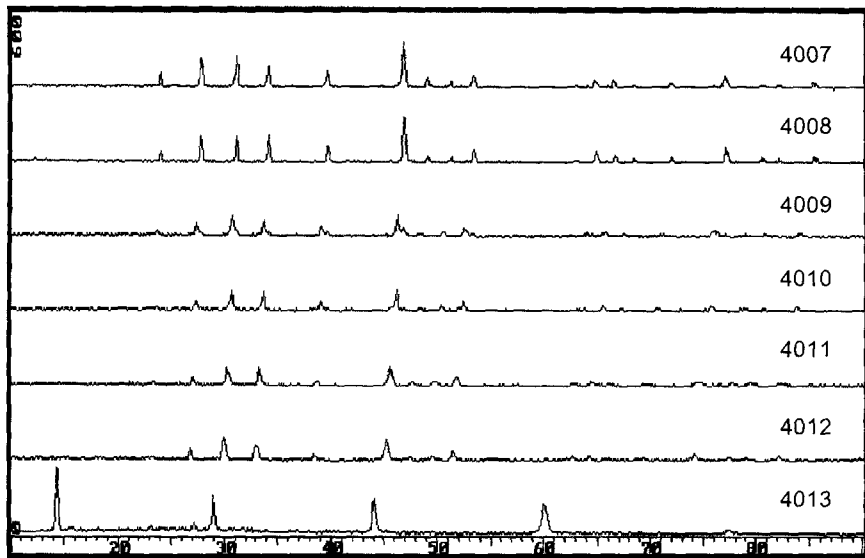


Fig. 2. X-ray powder patterns of geversite-insizwaite solid solutions. Peak positions of given members of the series move gradually towards low 2θ value with increasing amount of Bi substituting Sb. 4007 : $\text{Pt}_{0.33}\text{Sb}_{0.67}$, 4008 : $\text{Pt}_{0.33}\text{Sb}_{0.61}\text{Bi}_{0.06}$, 4009 : $\text{Pt}_{0.33}\text{Sb}_{0.47}\text{Bi}_{0.20}$, 4010 : $\text{Pt}_{0.33}\text{Sb}_{0.34}\text{Bi}_{0.33}$, 4011 : $\text{Pt}_{0.33}\text{Bi}_{0.47}\text{Sb}_{0.20}$, 4012 : $\text{Pt}_{0.33}\text{Bi}_{0.57}\text{Sb}_{0.10}$, 4013 : $\text{Pt}_{0.332}\text{Bi}_{0.668}$

함에 따라 마그마로부터 원소광물인 백금과 stumpflite, geversite가 직접 정출한다는 사실이 이미 보고된 바가 있다 (Kim, 1998). 즉, 원소광물 백금이 정출되는 마그마에는 stumpflite와 geversite를 정출시키는 마그마에 비해 비스머스와 안티모나의 함량이 적으며, 동일 성분의 마그마로부터 광물 백금과 stumpflite가 동시 정출될 수는 있어도 geversite는 정출될 수가 없다. 그러나 stumpflite와 geversite는 동일 마그마로부터 동시에 정출되어 안정하게 공생할 수가 있다. 그러나, 남아프리카공화국의 Bushveld Complex에 있는 Driekop mine 등지에서 발견된 $Pt_{0.498}Sb_{0.367}Bi_{0.134}$ 의 성분을 지니는 stumpflite (Johan and Picot, 1972)는 600°C에서의 stumpflite-unnamed PtBi 고용체로 해석될 수 있으며, $Sb > Bi$ 이기 때문에 고용체에 적용하는 광물학적 명명법에 의하면 bismuthian-stumpflite에 해당함을 알 수 있다.

또한 위와 기술한 geversite-insizwaite 고용체는 600°C인 환경에서 Pt가 매우 결핍된 광화 마그마로부터 정출될 수 있음도 밝혀졌다. 이러한 사실은 만약 원소 백금광물과 geversite-insizwaite 고용체가 자연에서 공생하고 있다면 이것은 비스머스가 안티모나보다 많이 포함되고 백금 원소가 9 at.% 이하 들어 있는 마그마로부터 독립적으로 정출된 것임을 알 수 있다. 이러한 연구 결과는 Johan and Picot (1972)이 발표한 남아프리카공화국 Bushveld Complex에 있는 Driekop mine에서의 stumpflite ($Pt_{0.498}Sb_{0.367}Bi_{0.134}$)의 생성온도가 1,000°C에서 밝혀진 stumpflite의 치환한계인 $Pt_{48.8}Sb_{40.7}Bi_{10.5}$ 단종보다 비스머스의 치환정도가 더 많다는 사실로부터 이 광상의 생성 온도가 적어도 1,000°C 미만이라는 추정(Kim, 1999)과 일치한다. 또한 Tarkian and Stumpfl (1974)이 보고한 (Pt,Pd)(Bi,Sb)와 Rudashevsky (1992)의 Pt(Bi,Sb)는 unnamed PtBi-stumpflite 완전고용체의 한 member로서 $Bi > Sb$ 이므로 unnamed antimonian PtBi (Bi-analogue of stumpflite)가 되며 앞으로 위 천연 광물에 대한 X-선 회절분석 자료가 발표되면 보다 확실하게 증명될 것이다. 한편 Stumpfl (1961)이 보고한 Pt(Sb,Bi) 역시 stumpflite-unnamed PtBi 고용체의 하나로서 $Sb > Bi$ 이므로 bismuthian-stumpflite라 할 수 있다.

Stumpfl (1961)이 발견한 $Pt_3(Sb,Sn,Bi)_4$ 와 $(Pt,Pd)_3Sb_2$ 는 1,000°C에서 존재하지 않는 것으로 보고된 바가 있으나 (Kim, 1998), 이번 600°C에서의 연구에서는 시료의 충분한 반응이 결여되었으므로 그 안정성이 증명되지 않는다. 그리고, Bhatt and Schubert (1980)이 보고한 $Pt(Bi,Pb)_2$ 는 Pb를 함유한 insizwaite라고 할 수 있다.

또한, 연구한 Pt-Sb-Bi계 내에 존재하는 두 광물 고용체에서 원소 치환 정도에 따라 나타나는 단위포 상수의 변화는 미세한 크기가 일반적인 천연 합 백금광물의 화학분석 분석자료만 있으면, 그 단위포 상수의 크기를 추정할 수 있으며, 반대로 단위포 상수의 값만 있을 경우라도 그 화학성분을 추정할 수 있게 해 준다. 만약 자연에서 geversite, insizwaite 및 stumpflite가 나타내는 치환 정도가 온도별로 측정된 치환한계 이상일 경우, 그 생성온도는 오히려 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 사실은 고온에서 원소간의 치환이 활발하다는 광물 대부분에서 관찰되는 현상과 매우 대조가 되는 결과이다.

결론

이번 Pt-Sb-Bi계에 대한 600°C 온도에서 실험한 연구 결과는 다음과 같이 요약될 수 있다.

1. 이 온도 조건중 0~50 at.% Pt 영역에서 안정한 광물은 원소광물인 안티모나와 Pt(Sb,Bi) 고용체, 그리고 Pt(Sb,Te)₂ 고용체이며, Bi-Sb 2 성분계사이에는 100~90 at.% Sb까지 액상으로 존재한다.

2. geversite와 insizwaite, stumpflite와 unnamed PtBi는 Sb와 Bi의 치환에 따른 완전고용체를 각각 형성한다.

3. geversite-insizwaite 고용체와 공존하는 액체의 성분은 항상 그 광물의 성분보다 Bi의 함량이 많다. 이러한 사실은 백금의 함량이 매우 적은 광화마그마의 경우, 그 마그마 내에 들어 있는 백금과 화합물을 형성하려는 친화력이 비스머스보다 안티모나가 매우 큼을 알 수 있다.

4. Sb를 치환하는 Bi의 함량이 증가할수록, 등축정계인 geversite-insizwaite 고용체에서는 단위포 상수가 일정하게 증가한다. 그러나 육방정계인 stumpflite-unnamed PtBi 고용체인 경우는 a 단위포 상수는 증가하지만 c 단위포 상수

값은 증가와 감소를 반복하는 등 일정하지 않다. 이러한 사실은 전자인 등축정계 광물인 경우 원소의 치환량을 측정하면 그 광물의 단위포 상수를 추정할 수 있게 되며, 후자인 육방정계 광물인 경우 a 단위포 상수 크기를 통해 원소 치환량을 추정할 수 있게 된다. 이러한 사실은 반대로 단위포 상수를 계산할 수 있는 경우 원소간의 치환량을 추정할 수 있음을 나타낸다.

사 사

이 연구는 전략광물자원연구센터의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이 논문에서 사용된 전자현미분석 자료는 기초과학지원연구소 1999 연구기자재 공동활용사업에 의한 결과이다. 이 논문을 위한 합성 실험 과정 및 자료 정리에 도움을 준 충남대학교 지질학과 광물학 연구실의 신현숙, 이대준, 김홍기, 배종진, 김수정, 박선주에게도 감사를 표한다.

참 고 문 헌

- Bhan, S., Godecke, T. and Schubert, K. (1969) Konstitution einiger Mischungen des Platins mit B-Elementen (B=Sn, Sb, Te). *Jour. Less-Common Metals*, 19, 121-140.
- Bhatt, Y.C. and Schubert, K. (1980) Kristallstruktur von $PtPb_{0.7}Bi_{1.3}$. *Jour. Less-Common Metals*, 70, 39-45.
- Cabri, L.J. and Harris, D.C. (1972) The new mineral insizwaite ($PtBi_2$) 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, $(Pt,Pd)_4Sb_3$, a new mineral. *Can. Mineral.*, 17, 389-394.
- Friedrich, K. and Leroux (1909) Über das Schmelzdiagramm der Platin. *Metallurgie*, 6, 1-3.
- 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 $Pt_{34}Sb_7$ and Pt_3Sb phases. *Jour. 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. *Jour. Alloys and Compounds*, 252, 166-171.
- Kim, W.S. (1998) Synthetic experiment on the Pt-Sb-Bi system: Phase equilibria and mineralogical significance. *Jour. Mineral. Soc. of Korea*, 11, 117-125 (in Korean).
- 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) 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.
- Rudashevsky, N.S., Ardontsev, 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., Vrzhosok, 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 platinoïd-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.
- Thomassen, L. (1929) Über Kristallstrukturen einiger binarer Verbindungen der Platimetalle. *Z. Phys. Chem.*, 2, 349-379.
- Wallbaum, H.J. (1943) Die Kristallstrukturen von Bi_2Pt und Sn_2Pt . *Zeits. Metallkunde*, 35, 200-201.

2000년 1월 24일 원고접수, 2000년 3월 2일 게재승인.