

날드렛타이트와 합성 Pd₂Sb의 광물학적 비교연구

Mineralogical Comparison of Naldrettite and Synthetic Pd₂Sb phase

김 원 사 (Won-Sa Kim)*

충남대학교 자연과학대학 지질환경과학과

(Department of Geology and Earth Environmental Sciences, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

요약 : 최근 캐나다 퀘벡주 운가바 지역의 메사맥스 노스웨스트광상에서 발견된 신종광물인 날드렛타이트(naldrettite)의 광물학적 성질 중 이 광물의 이상화학생분이 Pd₂Sb인 것으로 발표되었다. 따라서 이 연구에서는 순수한 Pd₂Sb성분의 화합물을 합성한 후 천연 및 합성 물질간의 광학적 성질, 화학조성, 결정구조, 미경도 등의 자료를 비교하여 두 물질의 일치성 여부를 확인하고자 하였다. 합성 Pd₂Sb는 공기 및 오일 속에서 밝은 백색에 옅은 노란색이 곁들여 있는 것으로 관찰되며, 복반사가 미약하게 관찰된다. 이방성이 강하며, 회갈색으로부터 녹색색으로 변한다. 미경도 측정값은 VHN₁₀₀=293(242-322)이다. 화학성분은 Pd가 63.7~64.3 wt.%, Sb가 36.4~36.8 wt.%로 매우 일정하다. 합성 Pd₂Sb의 결정구조는 사방정계의 공간군 Cmc₂₁에 속하며, 510°C에서 합성한 물질의 경우 단위포 상수는 a=3.366(1), b=17.523(3), c=6.929(2) Å이다. 이와 같은 합성 Pd₂Sb의 광물학적 자료는 날드렛타이트의 자료와 잘 일치하며, 이로부터 naldrettite가 합성 Pd₂Sb의 천연산 광물임을 알 수 있다.

주요어 : 날드렛타이트, 합성 Pd₂Sb, Pd-Sb 광물, 메사맥스 노스웨스트광상, 운가바

ABSTRACT : Naldrettite, recently discovered in the Mesamax Northwest deposit, Ungava region, northern Quebec, Canada, was reported as a new mineral. In order to confirm whether it is a natural equivalent of synthetic Pd₂Sb phase or not, the pure Pd₂Sb phase has been synthesized and investigated by reflected microscope, electron microprobe analyser, X-ray diffractometer, and micro-indentation hardness tester. Under reflected light synthetic Pd₂Sb phase is white with a creamy tint in both air and oil and weakly bireflectant. Anisotropism is strong, from brownish gray to greenish blue in air. Micro-indentation hardness test gives VHN₁₀₀=293(242-322). Composition of the phase is 63.7~64.3 wt.% Pd and 36.4~36.8 wt.% Sb, and is entirely consistent. The phase, quenched from 500°C, is orthorhombic with space group Cmc₂₁, and the cell parameters are a=3.366(1), b=17.523(3), c=6.929(2) Å. All mineralogical properties of synthetic Pd₂Sb compare very well with those of naldrettite, confirming that naldrettite is the natural analogue of the synthetic Pd₂Sb phase.

Key words : naldrettite, synthetic Pd₂Sb, Pd-Sb mineral, mesamax northwest deposit, ungava

*교신저자: kimw@cnu.ac.kr

서 언

날드렛타이트(Pd_2Sb)는 캐나다 퀘벡주 북부에 있는 Ungava 지역의 Mesamax Northwest 광장에서 2003년에 처음 발견되었으며, 2004년에 국제 광물학회연합(International Mineralogical Association, I.M.A.)의 신종광물 및 광물명 위원회(Commission on New Minerals and Mineral Names, CNMMN)로부터 신종광물임을 인증받은 후, 최근 그 광물학적 특징이 논문으로 보고되었다(Cabri *et al.*, 2005). 날드렛타이트(naldrettite)란 광물명은 캐나다 토론토대학교 지질학과의 Anthony J. Naldrett 교수의 이름을 기념하여 명명되었다. 날드렛타이트는 sudburyite (PdSb), spherulite (PtAs_2), michenerite (PdSbBi), electrum, petzite (Ag_3AuTe_4), hessite (Ag_2Te), chalcopyrite (CuFeS_2), pyrrhotite (Fe_{1-x}S) 등과 공생하는 것으로 밝혀졌다.

자연계에 존재하는 광물은 거의 모두 이상화학적에 나타나는 원소 외에 타 원소를 다소간 치환 형태로 함유하고 있는 고용체(solid solution)로 산출된다. 이러한 현상으로 인해 심지어 한 광장에서 산출되는 동일 광물이라도 각각의 화학성분은 엄밀한 의미에서 모두 다르다. 이 때문에 천연 광물의 광물학적 성질을 보다 잘 규명하기 위해서는 이상화학적 성분을 가지는 순수한 물질을 합성한 후 이를 대상으로 광물학적 연구를 실시하여 천연 광물의 정체성(identity)을 판단하고 보완도 하게 된다. 특히 백금족광물(Platinum group mineral)인 경우 일반적으로 천연에서 산출되는 광물의 입자가 매우 작고, 타 원소와 상당한 치환을 하고 있으며, 흔히 공생광물과 혼정하고 있는 등 결정구조, 화학조성 등을 연구하기 위한 단일 결정을 확보하는데 많은 어려운 점이 있다. 이런 이유 때문에, 천연 광물과 동일한 성분의 합성 물질을 제조하여 보조적인 연구를 실시하는 것이 일반적인 추세이다.

이제까지 Pd-Sb 2성분계에서 안정하게 존재하는 물질로 밝혀진 $\text{Pd}_{20}\text{Sb}_7$ (Wopernow and Schubert, 1977), Pd_8Sb_3 (El-Boragy and Schubert, 1971), $\text{Pd}_{31}\text{Sb}_{12}$ (El-Boragy *et al.*, 1970), Pd_5Sb_2 (Bälz and Schubert, 1969), Pd_3Sb_3 (Schubert *et al.*, 1953), Pd_2Sb (Bälz and Schubert, 1969), PdSb (Sander, 1912), PdSb_2 (Thomassen, 1928) 등 8개 중에서 Pd_8Sb_3 (mertieite II) (Desborough

et al., 1973), Pd_5Sb_2 (stibiopalladinite) (Cabri and Chen, 1976), PdSb (sudburyite) (Cabri and Laflamme, 1974), PdSb_2 (unnamed PdSb_2) (Graham, 1978) 등이 현재까지 천연에서 광물로 발견되었다.

한편, 저자는 지난 2004년 초경에 캐나다 광물 에너지연구소의 Louis J. Cabri 박사로부터 Pd_2Sb 에 해당하는 광물을 발견하였다는 소식(personal communication, 2004)과 아울러 소량의 천연광물 시료를 제공받게 되어 이 연구를 수행하게 된 계기가 되었다. 한편 독일 Max Planck Institute의 Bälz and Schubert (1969)는 Pd_2Sb 를 처음으로 합성하여 이에 대한 결정적 자료만을 발표하였다. 한편 이 화합물에 대한 안정영역, 공생물질, 광학적 성질, 물성자료 등 중요한 광물학적 내용에 대해서는 Kim and Chao (1991)의 연구 발표가 있다. 따라서 이 논문에서는 이상화학적 Pd_2Sb 를 가지는 날드렛타이트가 천연에서 발견됨을 계기로 그동안 Pd, Sb 원소의 2성분계에서만 존재하는 것으로 알려져 있던 Pd_2Sb 화합물과 최근 자연계에서 발견된 날드렛타이트가 동일한 물질인지의 여부에 대해 재확인하는 연구의 필요성을 느끼게 되었다. 이를 해결하기 위해 우선 이상적인 화학조성을 가지는 순수한 Pd_2Sb 를 재합성하여 이에 대한 광물학적 특징을 보다 상세히 연구하고, 합성물질에서 얻어진 자료가 천연 광물과 어느 정도로 잘 일치하는지를 연구해 봄으로서, 두 화합물 사이의 일치성 여부를 보다 신뢰성 있게 확인하려는 데 연구목적을 두었다.

실험 방법

천연 광물에서 원소 Pd는 Pt 혹은 Fe 등에 의해 다소간 치환이 되며, Sb 역시 As, Bi, S, Te, Se 등에 의해 치환되는 것이 일반적인 현상이다. 그런데, 날드렛타이트는 Pd와 Sb가 주요 구성원소이고 기타 원소에 의한 치환정도는 매우 미미하여 Pd-Sb 2성분계를 중점적으로 재검토하였으며, 아울러 기존에 발표된 Pd-Sb-Te계(Kim and Chao, 1991) 및 Pd-Pt-Sb계(Kim and Chao, 1996) 등 3성분계의 상평형 자료와도 비교하였다. 이번 추가 실험에 사용된 원료 물질은 99.99% 순도를 지닌 팔래덤 세선과 99.999% 순도의 안티모니 덩어리였으며, 모두 Pd-Sb 2성분계에 속하는 9개의 시료를 제작하였다. 또한 시료의 전체 화학성분은 그림 1(Kim and Chao, 1996)의 30~50 at.%

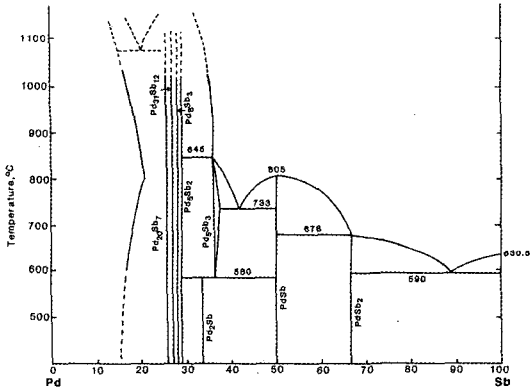


Fig. 1. Revised phase diagram of the system Pd-Sb.

에서 분말화 한 다음 펠렛(pellet)으로 제작하여 석영관에 다시 넣고 진공하에서 밀봉하여 재가열하였다. 반응물은 얼음물 속에 넣어 급냉시켰으며, 실체현미경 및 반사현미경을 이용하여 평형 상태에 도달하였는지를 확인하였으며, 반응물 내에 존재하는 합성 물질(synthetic phase)은 전자현미분석기 및 X선분말회절분석기를 사용하여 화학성분 및 결정구조를 확인하였다. 또한 합성 물질을 대상으로 미경도를 측정하였다. 이와는 별도로 캐나다에서 보내온 광물 시료를 연마편으로 제작하였으며, 반사현미경을 통해 광학적 특징을 관찰하였다.

Sb 범위로 한정하였다. 실험방법은 의도된 화학성분이 되도록 두 원료 물질을 전자저울을 사용하여 정밀하게 측정된 다음, 고순도 석영관에 넣었으며, 이를 다시 진공상태에서 밀봉한 후 고온로에 넣어 반응시켰다. 합성 Pd₂Sb가 580°C에서 비조화용융(incongruent melting)을 일으키기 때문에 반응 온도는 580°C에 근접한 510~600°C 범위로 하였다. 고온 반응은 시료의 원소간의 충분한 반응을 촉진하기 위해 2주일 이상 가열한 후 석영관을 깨고 아세톤이 담긴 아게이트 몰탈

연구결과 및 고찰

이 실험을 위해 사용된 9개의 반응시료에 대한 화학성분과 그 반응물에서 확인된 합성 물질 및 화학성분은 표 1과 같다.

날드렛타이트와 합성 Pd₂Sb와의 비교

광학적 및 물리적 성질

본 연구에 사용된 날드렛타이트의 입자는 크기

Table 1. Experimental data of the system Pd-Sb

Sample No.	Composition (at.%)		Heating Temp. (°C)	Heating Period (days)			Phases present	Composition (at.%)	
	Pd	Sb		1 h	2 h	3 h		Pd	Sb
1	67.03	32.97	510	16	14	18	Pd ₅ Sb ₂	71.1	28.9
2	63.16	36.84	510	14	14	18	Pd ₂ Sb	66.7	33.3
							PdSb	50.0	50.0
3	60.03	39.97	510	17	10	18	Pd ₂ Sb	66.7	33.3
							PdSb	49.9	60.1
4	54.06	45.94	510	16	10	18	Pd ₂ Sb	66.5	33.5
							PdSb	50.0	50.0
5	66.67	33.33	500	22	19	22	Pd ₂ Sb	66.7	33.3
6	58.01	41.99	570	30	10		Pd ₂ Sb	66.3	33.7
							PdSb	50.0	50.0
7	62.50	37.50	600	19	19	20	Pd ₅ Sb ₃	62.9	37.1
							PdSb	52.0	48.0
8	58.00	42.00	620	21	20		Pd ₅ Sb ₃	62.7	37.3
							PdSb	50.0	50.0
9	68.01	31.99	600	21	15		Pd ₅ Sb ₂	71.5	28.5
							Pd ₅ Sb ₃	63.6	36.4
10	66.70	33.40	510	18	10		Pd ₂ Sb	66.70	33.30

1 h=initial heating, 2 h=second heating, 3 h=third heating.

가 약 60 μm 으로 매우 작은 편이며, 이 광상에서 산출되고 있는 날드렛타이트의 크기인 10~239 μm 와 비교하면 비교적 작은 편에 속한다(Cabri *et al.*, 2005). 날드렛타이트는 반사현미경 하에서 밝고 옅은 노란색을 띠며, 내부반사(internal reflection)는 거의 나타나지 않는다. 복반사(bireflectance)가 약간 나타나며, 다색성은 관찰되지 않는다. 이 방성은 강하여 광물을 회전할 때 짙고 밝은 청색으로부터 옅은 분홍색까지로 변한다. 날드렛타이트의 미경도 측정값은 $\text{VHN}_{50} = 393$ (358-418)이며, 모스 경도계로는 4~5 정도에 해당한다(Cabri *et al.*, 2005).

한편, 이번 연구에서 합성한 Pd_2Sb 는 공기 중은 물론 오일 속에 침적한 상태에서 옅은 노란색이 가미한 백색으로 관찰된다. 그리고 복반사가 약하게 나타난다. 공기 중에서는 물론 오일 속에 침적된 조건에서도 뚜렷한 이방성을 나타내며, 회갈색으로부터 녹색으로 변한다. 따라서 천연 및 합성 물질의 광학적 성질이 잘 일치함을 알 수 있다. Cabri 등(2005)에 의하면 일부 날드렛타이트는 기계적 작용에 의한 polysynthetic twinning을 나타낸다고 하였으나, 이 실험에서 사용된 날드렛타이트 입자에서는 쌍정이 관찰되지 않았다. 합성 Pd_2Sb 의 미경도 값은 $\text{VHN}_{100} = 293$ (242-322)를 나타내었다.

화학적 성분

이번 실험 중에는 저자가 입수한 날드렛타이트에 대해서는 별도의 화학분석을 실시하지 않았으며, Cabri 등(2005)이 제시한 69개에 달하는 날드렛타이트 화학분석 결과를 인용하였다. 그 분석 자료에 의하면, Pd의 함량 범위는 62.61~64.37 wt.%이며, 평균값은 63.49 wt.%임을 알 수 있다. 또한 Sb는 34.96~39.63 wt.% 범위값을 가지며, 평균 함량은 35.75 wt.%이다. Pd를 치환하는 Fe의 함량은 약 0.11 wt.%, 그리고 Sb를 치환하는 As 및 S의 함량은 각각 0.31 wt.%, 0.02 wt.%로 비교적 미미하다. 따라서 이러한 화학조성으로부터 날드렛타이트의 화학식은 $(\text{Pd}_{1.995}\text{Fe}_{0.007})_{\Sigma 2.002}(\text{Sb}_{0.982}\text{As}_{0.014}\text{S}_{0.002})_{\Sigma 0.998}$ 로 나타내었으며, 이상화학식은 Pd_2Sb 이다 (Cabri *et al.*, 2005).

합성 Pd_2Sb 의 화학적 성분은 Pd가 63.7~64.3 wt.%, Sb가 36.4~36.8 wt.%의 범위를 나타냄으로서 전자현미분석기의 분석 오차범위 내에서 거의 일정한 화학양론(stoichiometry) 현상을 보여

Table 2. Electron microprobe analysis (wt.%) of naldrettite*

element	av. wt.%	range	ideal wt.%
Pd	63.49	62.61~64.37	63.61
Sb	35.75	34.96~39.63	36.39
Fe	0.11	0.00~0.61	
As	0.31	0.00~0.59	
S	0.02	0.00~0.04	
Total	99.68	98.30~101.29	

* Cabri *et al.* (2005)

주고 있다. 이러한 화학조성은 날드렛타이트의 이상적인 중량%(ideal wt.%)인 Pd 63.61 wt.%, Sb 36.39 wt.%와 매우 잘 일치하고 있음을 나타낸다.

X선 결정구조 자료

Cabri 등(2005)은 날드렛타이트가 매우 작을 뿐만 아니라 기타 광물과 밀접하게 공생하고 있기 때문에 일반적인 X선분말회절분석기를 사용하는 대신에 직경이 114.6 mm인 Ganolfi 카메라를 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418$)를 이용하여 분석하였다. 날드렛타이트의 X선회절분석 자료는 표 3과 같으며, Bälz and Schubert (1969)가 합성 Pd_2Sb 에 대해 보고한 사방정계의 공간군 $\text{Cmc}2_1$ 의 결정구조에 잘 일치함을 알 수 있다. 날드렛타이트의 단위포 크기를 최소자승법을 이용하여 계산하면 $a = 3.3906(1)$, $b = 17.5551(5)$, $c = 6.957(2)$ Å 이라고 보고되었다.

이번 실험에서 510°C에서 합성한 단일 Pd_2Sb 집합체는 각 결정의 크기가 1.2 mm 정도로 매우 크며, 이를 분말로 만든 다음 $\text{CuK}\alpha_1 = 1.4059$ Å 을 사용하여 X선분말회절분석을 실시하였다(표 2). 분석 자료에 따르면, Bälz and Schubert (1969)가 보고한 모든 회절선의 d (Å)값에 비해 일률적으로 다소 클 뿐 전체적으로 잘 일치한다(표 2). 이번 연구에서 얻어진 X선 회절선을 사용하여 계산된 단위포 상수는 $a = 3.366(1)$, $b = 17.523(3)$, $c = 6.929(2)$ Å 이며, Bälz and Schubert (1969)의 $a = 3.354$, $b = 17.444$, $c = 6.909$ Å 보다 다소 크다. 합성 Pd_2Sb 의 X선회절선과 날드렛타이트를 비교해 보면, 합성물질에서의 강도가 큰 d (hkl)인 2.233(132), 2.982(111), 2.087(081), 2.427(150), 2.690(131) 등이 천연 광물의 2.2426(132), 3.003

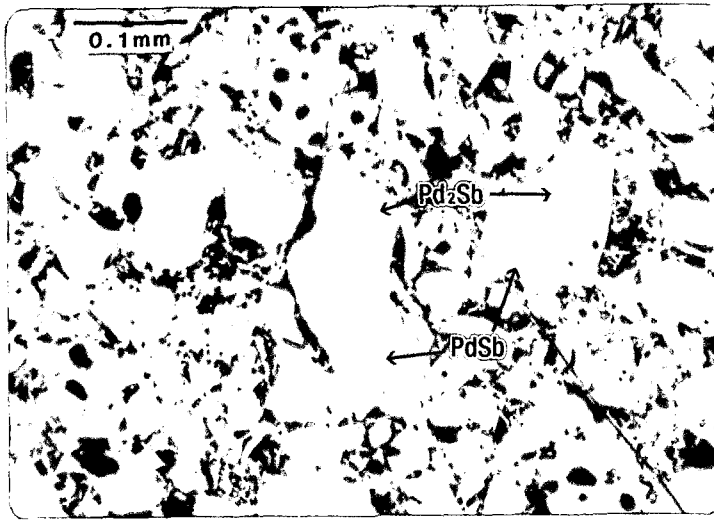


Fig. 2. Pd₂Sb (naldrettite, light color) intergrown with PdSb (sudburyite, dark color). Sample No. 6. Plane polarized light.

Table 3. Powder X-ray diffraction data for synthetic Pd₂Sb and naldrettite

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	1			2	
			<i>d_o</i> (Å)	<i>d_s</i> (Å)	<i>hkl</i> _o	<i>d_o</i> (Å)	<i>hkl</i> _o
0	2	0	8.761	8.732	6		
0	0	2	3.464	3.474	6	3.496	2
1	1	1	2.983	2.982	15	3.006	6
1	3	1	2.691	2.690	21	2.712	21
1	5	0	2.427	2.427	48	2.441	17
1	1	2	2.391	2.393	27	2.406	34
1	5	1	2.291	2.291	87	2.302	35
1	3	2	2.231	2.233	100	2.245	100
0	8	0	2.190	2.192	16	2.197	27
0	8	1	2.088	2.087	48	2.097	28
0	4	3	2.043	2.044	30	2.056	52
1	5	2	1.988	1.987	18	2.000	40
1	7	1	1.929	1.929	18	1.941	14
1	1	3	1.893	1.895	9	1.905	30
0	8	2	1.851	1.850	6	1.862	11
1	3	3	1.810	1.810	6	1.822	22
2	0	0	1.685	1.686	18	1.685	11
2	0	2	1.514	1.514	9	1.522	22

1. Pd₂Sb synthesized at 510°C in this study. *a* = 3.366(1), *b* = 17.523(3), *c* = 6.929(2) Å.

2. Naldrettite (Cabri *et al.*, 2005). *a* = 3.3906(1), *b* = 17.5551(5), *c* = 6.957(2) Å.

(111), 2.0927(081), 2.441(150), 2.7032(131) 등과 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 합성 Pd₂Sb와 날드렛타이트의 단위포 상수인 *a* = 3.3906(1), *b* =

17.5551(5), *c* = 6.957(2) Å를 비교해 보면 날드렛타이트가 합성 Pd₂Sb에 비해 다소 크다는 점을 알 수 있다. 이러한 현상은 Pd과 Fe, 그리고 Sb

와 As, S와의 치환, 냉각 속도의 차이 등에 의한 결과일 가능성이 있다.

Pd-Sb계 상평형

이번 실험에서 Pd₂Sb의 안정영역을 재확인하기 위해 Pd₂Sb의 용융점인 580°C 상하 조건인 510~570°C 및 600~620°C에서 합성실험을 하였다. Pd₂Sb는 580°C 이하의 조건에서 마그마의 화학조성에 따라 PdSb (sudburyite) 또는 Pd₅Sb₂와 공생하며, 580°C에서는 Pd₅Sb₂ 및 PdSb로 비조화용융(incongruent melting)하여 분리된다(그림 1). 이러한 사실로부터 64 at.% Pd의 성분을 가지고 있는 광화용액은 580~845°C 범위에서 Pd₅Sb₂와 Pd₃Sb₃로 존재하다가, 580°C로 냉각되면 Pd₂Sb로 변함을 알 수가 있다. 그리고 Pd₂Sb (naldrettite)는 광화용액 내의 Pd 성분이 64~69 wt.% Pd인 경우 Pd₅Sb₂ (stibiopalladinite)와 공생하며, 46~64 wt.% Pd인 경우에는 PdSb (sudburyite)와 공생이 가능하다(그림 1). 합성 Pd₂Sb와 PdSb와의 공생관계는 run #2, 3, 4, 6 등의 반응물에서 모두 관찰되며(그림 2), 이와 동일한 천연 날드렛타이트와 서드베리아이트(sudburyite)의 공생현상도 Ungava 지역의 광상에서 실제로 발견되었음이 밝혀졌다(Cabri *et al.*, 2005). 따라서 퀘벡주 메사맥스 노스웨스트 광상의 날드렛타이트가 서드베리아이트와 공생하고 있는 사실이 밝혀진 점, 그리고 Pd-Sb-Te, Pt-Pd-Sb 등의 3성분계에서 600~1000°C 범위에서 존재하지 않는 점 등으로 미루어 날드렛타이트가 고온의 광화마그마의 냉각 중에 형성된 일차광물(primary mineral)이라기보다는 스티비오파라다이트(stibiopalladite) 혹은 서드베리아이트(sudburyite)와 공생하던 고체상태의 Pd₅Sb₂가 날드렛타이트의 최고 안정화 온도(580°C) 이하에서 subsolidus reaction 혹은 변성작용에 따른 원소 재이동과정 중에 형성된 것으로 추측할 수 있다. 이러한 가능성은 날드렛타이트가 퀘벡주 메사맥스 노스웨스트 광상의 황화물광체(massive sulfide body) 상부에서 변성작용을 받은 염기성암체에서 주로 산출된다는 사실과 잘 부합된다.

결 론

이 연구에서 합성한 Pd₂Sb는 Bälz and Schubert (1969)가 처음으로 합성한 동일 성분의 화합물과 결정구조적으로 일치하며, 이 화합물의 결

정구조, 화학성분, 광학적 특성 등이 날드렛타이트의 광물학적 자료와 매우 잘 일치한다. 따라서 날드렛타이트는 합성 Pd₂Sb에 대응하는 천연 광물임이 확인되었으며, 날드렛타이트의 이상화학식도 Pd₂Sb임을 확인하였다.

사 사

이 연구를 위해 날드렛타이트(naldrettite) 시료를 보내주신 Louis J. Cabri 박사께 감사를 드린다. 이 연구는 충남대학교 학술연구비의 지원으로 이루어 졌으며, 화학분석 및 결정구조 분석은 충남대 공동실험실습관의 분석 장비를 사용하였으며 이에 감사드린다.

참 고 문 헌

- Bälz, U. and Schubert, K. (1969) Kristallstruktur von Pd₂As (r) und Pd₂Sb. *J. of Less-Common Metals*, 19, 300-304.
- Cabri, L.J. and Chen, T.T. (1976) Stibiopalladinite from the type locality. *Amer. Mineral.*, 13, 117-126.
- Cabri, L.J. and Laflamme, J.H.G. (1974) Sudburyite, a new palladium-antimony mineral from Sudbury, Ontario. *Can. Mineral.*, 12, 275-279.
- Cabri, L.J., McDonald, A.M., Stanley, C.J., Rudashevsky, N.S., Poirier, G., Durham, B.R., Mungall, J. E., and Rudashevsky, V.N. (2005) Naldrettite, Pd₂Sb, a new intermetallic mineral from the Mesamax Northwest deposit, Ungava region, Quebec, Canada. *Mineralogical Magazine*, 69(1), 89-97.
- Desborough, G.A., Finney, J.J., and Leonard, B.F. (1973) Mertieite, a new palladium mineral from Goodnews Bay, Alaska. *Amer. Mineral.*, 58, 1-10.
- El-Boragy, M., Bhan, S., and Schubert, K. (1970) Kristallstruktur von Pd₅Sb₂ und Ni₅As₂ und einigen Varianten. *J. of Less-Common Metals*, 22, 445-458.
- El-Boragy, M. and Schubert, K. (1971) Über einige Varianten der NiAs-Familie in Mischungen des Palladiums mit B-Elementen. *Z. Metallkunde*, 62, 314-323.
- Graham, J. (1978) Manganochromite, palladium antimonide, and some unusual mineral associations at the Nairne pyrite deposit, South Australia. *Amer. Mineral.*, 63, 1166-1174.
- Kim, W.S. and Chao, G.Y. (1991) Phase relations in the system Pd-Sb-Te. *Can. Mineral.*, 29(3), 401-409.
- Kim, W.S. and Chao, G.Y. (1996) Phase relations in the system Pd-Pt-Sb. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*

- Monatshefte, 8, 351-364.
- Sander, W. (1912) Über die Legierungen des Palladiums mit Antimon. Z. Anorg. Chem., 75, 97-106.
- Schubert, K., Anderko, K., Kluge, M., Beeskow, H., Ilshner, M., Dorre, E., and Esselinger, P. (1953) Strukturuntersuchung der Legierungsphasen Cu₂Te, CuTe, Cu₃Sb, InTe, Bi₂Se₃, Pd₅Sb₃ und Pd₅Bi₃. Naturwissenschaften, 40, 269.
- Thomassen, L. (1928) Über Darstellung und Kristallstrukturen des Mono- und Diantimonides von Palladium. Z. Phys. Chem., 135, 383-392.
- Wopersnow and Schubert (1977) Kristallstruktur von Pd₂₀Sb₇ und Pd₂₀Te₇. J. of Less-Common Metals, 51, 35-44.
-

2005년 8월 10일 원고접수, 2005년 8월 17일 게재승인.