자원환경지질, 제39권, 제6호, 643-651, 2006
Econ. Environ. Geol., 39(6), 643-651, 2006

낙동 비소-비스무스 광상의 Pb-Ag-Bi-S계 광물의 산출양상과 화학조성

신동복*
공주대학교 지질환경과학과

Occurrence and Mineral Chemistry of Pb-Ag-Bi-S System Minerals in the Nakdong As-Bi Deposits, South Korea

Dongbok Shin*
Department of Geoenvironmental Sciences, Kongju National University, Kongju, 314-701, South Korea

The Pb-Ag-Bi-S system minerals such as galena-matildite solid solutions, cosalite and heyrovskyite occur in the Nakdong As-Bi deposits. Galena-matildite solid solutions commonly coexisting with native bismuth fill in microfractures of pyrite grains and form irregular shapes. Cosalite forms composite grains including native bismuth, heyrovskyite and Bi-Te-S system minerals in the matrix of quartz vein. Matildite from the Nakdong deposits has an end member composition, $Ag_{1.07\sim1.11}Bi_{1.12\sim1.20}S_2$, and an excess concentration of 0.3~2.4 mole % Bi_2S_3 compared to the stoichiometric value. PbS concentrations in PbS-$AgBiS_2$ solid solutions do not exceed 54 mole %. The average chemical composition of cosalite in the study area is $Pb_{1.79}Bi_{2.29}Ag_{0.12}S_5$. Pb is slightly depleted compared to the ideal composition, but the concentrations of Ag and Cu reach as much as 1.47 wt.% and 0.27 wt.%, respectively. Heyrovskyite has the chemical formula of $Pb_{5.01}Ag_{0.26}Bi_{2.70}S_9$ suggesting that there occurs the coupled substitution of $2Bi^{3+}$ for $3Pb^{2+}$ as well as that of $Ag^{+}+Bi^{3+}$ for $2Pb^{2+}$. The genetic condition of Pb-Ag-Bi-S system minerals can be confined to the temperature of 220~270°C and the pressure below 200 bars.

Key words : Nakdong deposits, Pb-Ag-Bi-S system minerals, matildite, cosalite, heyrovskyite

낙동 비소-비스무스 광상에서 산출되는 Pb-Ag-Bi-S계에 광물로는 방연석-마틸다이트(matildite) 고용체, 코살라이트(cosalite) 및 헤이로브스카이트(heyrovskyite)가 있다. 방연석-마틸다이트 고용체의 경우 자연비스무스와 더불어 황철석 내의 틈을 채우면서 산출되는데, 불규칙한 모양을 이룬다. 코살라이트는 석영맥내에서 자연비스무스, 헤이로브스카이트 및 Bi-Te-S계 광물들을 포함하며, 타형의 독립된 결정으로 산출된다. 낙동광상에서 산출되는 마틸다이트는 $Ag_{1.07\sim1.11}Bi_{1.12\sim1.20}S_2$의 단성분 조성을 이루는 것으로 이상화학조성에 비해 0.3~2.4 mole %의 Bi_2S_3가 초과함유되어 있다. PbS와 $AgBiS_2$를 단성분하는 고용체의 경우 PbS는 약 54 mole % 이하의 함량을 나타내고, 그 이상의 경우는 관찰되지 않는다. 연구지역 코살라이트의 평균화학조성은 $Pb_{1.79}Bi_{2.29}Ag_{0.12}S_5$로서 순수한 코살라이트에 비하여서는 Pb가 결핍되어 있으며, Ag와 Cu를 각각 최대 1.47 wt.%와 0.27 wt.% 함유하고 있다. 헤이로브스카이트는 $Pb_{5.01}Ag_{0.26}Bi_{2.70}S_9$의 조성을 보이는데 $2Pb^{2+}$에 대한 $Ag^{+}+Bi^{3+}$의 쌍치환과 더불어 $3Pb^{2+}$에 대한 $2Bi^{3+}$의 치환이 함께 일어난 것으로 여겨진다. 낙동광상의 Pb-Ag-Bi-S계 광물들의 생성 조건은 대략 220~270°C온도와 200 bar 미만의 압력인 것으로 해석된다.

주요어 : 낙동광상, Pb-Ag-Bi-S계 광물, 마틸다이트, 코살라이트, 헤이로브스카이트

1. 서 언

강원도 정선에 위치한 낙동 비소-비스무스 광산은 일제시대 개발 초기에 비소를 주로 개발하다가 비스무스의 산출이 확인되면서 1970년대까지 함께 개발되다가 현재는 휴광중인 광산이다.

광상부근의 광역지질에 관하여는 태백산지구 지하자원조사단(1962)에 의한 지질도가 만들어져 있으며, Kim

*Corresponding author: shin@kongju.ac.kr

et al.(1973)에 의한 층서, 그리고 Jeong(1995)에 의한 지질구조 및 변형사에 관한 연구가 보고되었다. 광상과 관련하여서는 Koh and Masao(1966)과 KMPC (1974), Lee *et al.*(1983)에 의해 광산현황 및 기초자료가 제시된 바 있으며, Hur(1997)는 연구지역 북부에 인접한 정선화강암체를 중심으로 한 연, 아연 및 동광상의 성인에 대한 연구를 수행한 바 있다. Shin *et al.*(2004)은 유체포유물 및 안정동위원소연구를 중심으로 낙동광상에서의 광화유체의 진화 및 생성 환경에 대한 심도 있는 고찰을 하였고, 특히, 비스무스 계열 광물 중에 세계적으로 산출이 비교적 드문 인고다이트 (ingodite), 조세아이트(joséite) 및 미확인상의 Bi-Te-Se-S계 광물들을 보고하여 이들 광물들의 화학조성 및 생성환경을 밝힌 바 있다(Shin *et al.*, 2005). 이 연구에서는 낙동광상에서 산출되는 Pb-Ag-Bi-S계 광물들의 산상과 화학조성에 대해 알아보고 이들의 생성환경을 살펴보고자 한다.

2. 지 질

낙동광상 일대에는 캠브로-오르도비스기의 두위봉형 조선누층군이 분포하며, 연구지역 북서쪽으로 정선형 조선누층군이 단층으로 접하고 있다. 조선누층군은 남동부로부터 화절층, 동점규암, 두무골층, 막골층으로 구성되어 있으며, 백악기 화성암체가 이들을 관입하였다. 연구지역 대부분을 차지하고 있는 막골석회암은 암회색의 판상석회암이 우세하며, 간간이 돌로마이트가 협재한다.

연구지역 북서쪽의 정선화강암체는 암주상으로 분포하며, 석영몬조니섬록암, 석영몬조니암, 화강암과 암맥상의 화강반암, 반상화강암 등으로 구성된 복합관입암체이다. 이 암체 주변에는 주향이 NS~N10°W계의 많은 암맥들이 평행암맥군을 형성하며 연구지역내로 연장 발달하는데, 이들은 대부분 화강암질 암맥으로서 규모가 큰 것은 폭이 수 십 m에 이르고, 남북방향으로 8 km나 연장된다. 이들은 사장석과 석영으로 된 뚜렷한 반정조직을 보이며, 소량의 정장석과 각섬석을 포함한다. 정선화강암체를 구성하는 석영몬조니섬록암의 흑운모에 대한 K-Ar 연령은 105±2Ma이며, 화강반암 전암시료의 K-Ar 연령은 74Ma로서 백악기말에 해당된다. 각섬석 지온-지압계를 이용한 정선화강암체의 정치온도와 압력은 각각 611~645°C와 <1 km으로 계산되었다(Hur, 1997). 한편, 석영몬조니섬록암의 조성을 갖는 암맥이 연구지역 중앙부와 동부에 NS~N30 °W 방향으로 수 m 내외의 폭으로 발달한다. 이들의 주구성 광물로는 석영, 정장석, 사장석, 흑운모, 각섬석 등이며, 부수광물로 휘석, 녹니석, 녹염석 및 금홍석 등을 포함한다.

Jeong(1995)은 연구지역은 네 차례에 걸친 변형 및 변성작용을 받았으며, 전기 백악기에 발생했던 네 번째 변형작용인 NS-방향의 중규모의 인장단열과 주향이동단층운동이 기존의 단층을 재활성시킴으로써 남북방향의 암맥을 포함한 정선화강암체의 관입을 촉진시킨 것으로 해석하였다.

3. 광 상

낙동광상의 광화작용은 광석광물군의 조합과 교대조직에 의해 두 시기로 나눌 수 있는데, 광화 I기의 암맥은 막골석회암의 층리면을 따라 교대하여 형성된 괴상이나 렌즈형의 광체를 형성하고, 주광체의 경우 폭이 3~5 m, 길이는 200 m까지 이르며, 유비철석, 황철석, 섬아연석 및 황동석으로 구성되어 있다.

유비철석은 200 μm 내지 수 mm의 크기의 결정들이 자형내지 반자형을 이루며, 다양한 크기의 결정집합체를 보여주는 황철석과 공존하기도 한다. 섬아연석에는 황동석이 점적(點滴)으로 산출되기도 하는데 이들은 섬아연석의 성장대에 평행하게 배열되어 있다. 석영, 방해석, 및 녹니석 등이 맥석광물을 이룬다.

광화 II기의 석영맥은 막골석회암내 파쇄대나 석회암과 화성암체의 접촉부를 따라 관입하였다. 약 10~50cm의 폭을 보이며, 석영과 방해석 결정과 더불어 공동을 형성하기도 한다. 맥석광물로는 석영이 약 80% 이상을 차지하며, 방해석과 프리즘이나 침상의 투각섬석, 그리고 판상의 금운모가 소량 포함된다. 광석광물은 대략 5% 미만을 차지한다. 광화 II기에는 자류철석, 황동석, 방연석, 에렉트럼, 침은석, 자연비스무스, 휘창연석 및 Bi-Te-Se-S계 광물들과 Pb-Ag-Bi-S계 광물들이 광화 I기의 유비철석과 황철석을 교대하며 정출되었다. 자류철석은 강한 이방성과 자성을 보이며, 부분적으로 백철석으로 변질되어 조안상 구조(bird's eye texture)를 형성하기도 한다(Ramdohr, 1985). 황동석은 자류철석, 방연석 및 자연비스무스와 더불어 산출된다. 에렉트럼은 자연비스무스와 더불어 황철석의 균열을 충진하며, 약 30~80 μm, 최대 200 μm의 크기에 이른다. 이들은 놋쇠질 내지 연한 노란색을 띠는데 이는 조성상의 변화를 나타낸다. 자류철석과 공존하는 침은석은 미량 산출되는데 마찬가지로 황철석의 균열

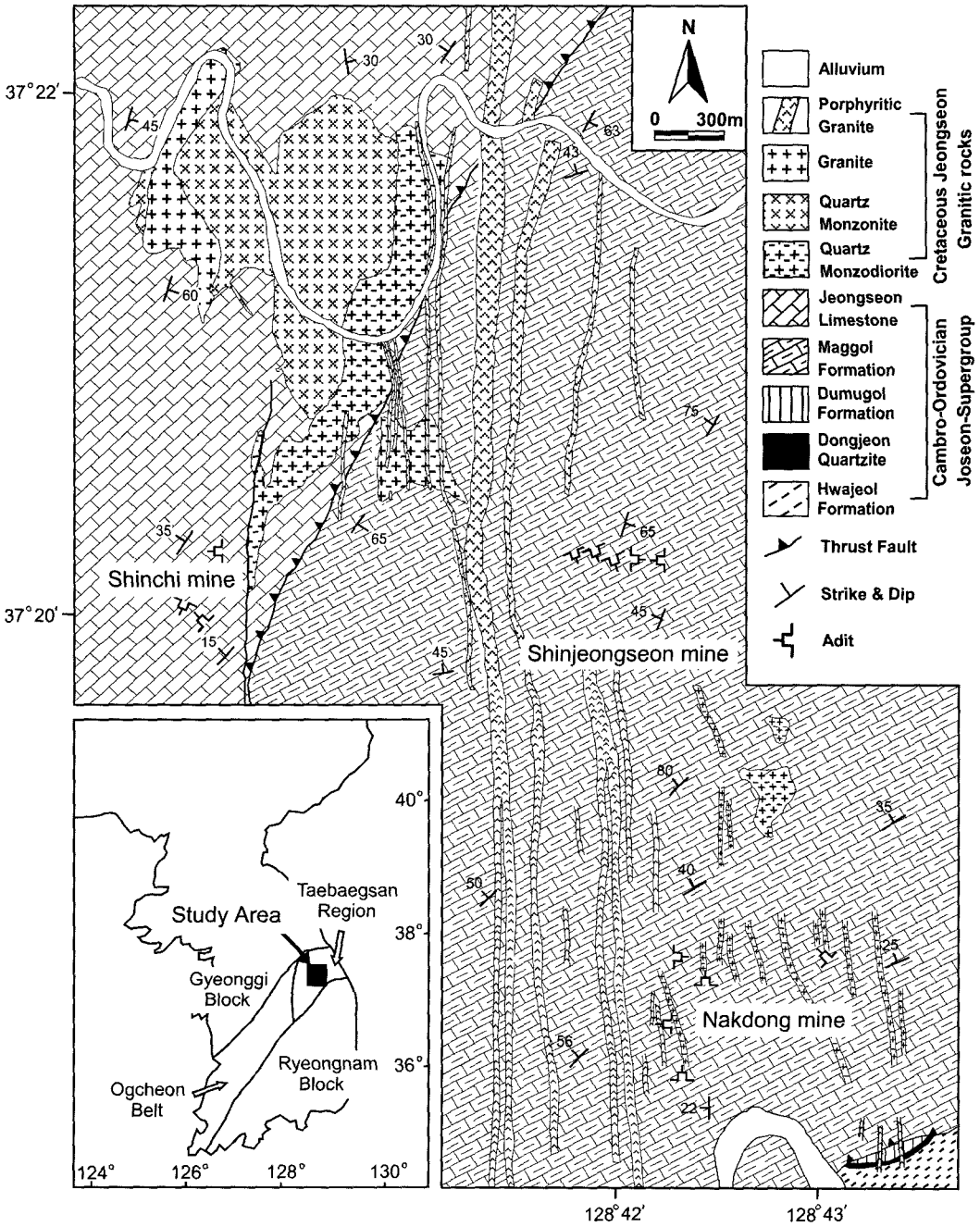

Fig. 1. Geologic map of the Nakdong mine area (from Shin *et al.*, 2004).

을 충진하고 있다.

자연비스무스는 세맥상으로 산출되며, 대개 자류철석, 방연석, 황동석, 휘창연석 및 비스무스 텔루라이드(telluride)-셀레나이드(selenide)계 광물들과 연관되어 나타난다. 이들의 크기는 30 내지 50 μm에 이르고, 600 μm에 이르는 경우도 관찰되며, 강한 이방성을 보인다. 회색내지 주석질 백색을 띠는 휘창연석은 미약한 엽상의 쌍정조직을 보이며, 타형을 이룬다. 반투명의 방해석과 석영이 마지막 시기에 침전되었으며, 이들은 광석광물을 수반하지 않았다.

4. 연구방법

비스무스 광물들과 다른 유화광물들은 반사현미경과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 산출상태와 조직을 관찰하였고, 서울대학교 공동기기원의 전자현미분석기(EPMA) JXA 8900R을 이용하여 광물의 정량분석을 실시하였다.

분석조건은 20 kV 전압과 10 nA 전류, 그리고 빔 직경은 2 μm로 하였고, 수치보정은 ZAF 수정식을 이용하였다. 표준물질로서 Cu, Fe 및 S는 황동석, Bi는 휘창연석, Pb는 방연석, Sb는 휘안석, Ag는 휘은석, 그리고 Te와 Se는 순수 원소를 사용하였다. 이에 따른 분석결과는 Table 1에 제시되었다.

5. 연구결과 및 토의

5.1. 산출상태

Pb-Ag-Bi-S계에 속한 광물로는 이제까지 약 20 여 개의 상이 존재하는 것으로 알려져 있다(Van Hook, 1960; Craig, 1967; Chang and Bever, 1973; Hoda and Chang, 1975; Shimizu *et al.*, 1993). 이 중 낙동광상에서 산출되는 것으로는 방연석-마틸다이트 고용체, 코살라이트 및 헤이로브스카이트가 있다.

방연석-마틸다이트 고용체 광물은 국내에서는 아직까지 보고된 바가 없는 것으로 황철석내에서 자연비스무스와 공존하는 점적으로 산출되거나(Fig. 2A, B), 황철석내의 틈을 채우면서 선상배열하기도 한다(Fig. 2C). 또한, 자연비스무스 결정내에서 Pb-Ag-Bi-S계의 수 μm 미만의 미립자들이 집합체를 형성하기도 한다(Fig. 2C). 이 고용체 광물은 불규칙한 모양을 나타내고, 청색조를 수반하는 백색을 띤다. 특징적으로 강한 이방성을 나타내고, 내부반사는 관찰되지 않으며, 크기는 100 μm 미만으로 산출된다.

석영맥내에서 산출되는 코살라이트는 자연비스무스, 헤이로브스카이트 및 조세아이트-A 등을 포함하는 독립된 결정을 이루는 경우가 대부분으로 모양은 매우

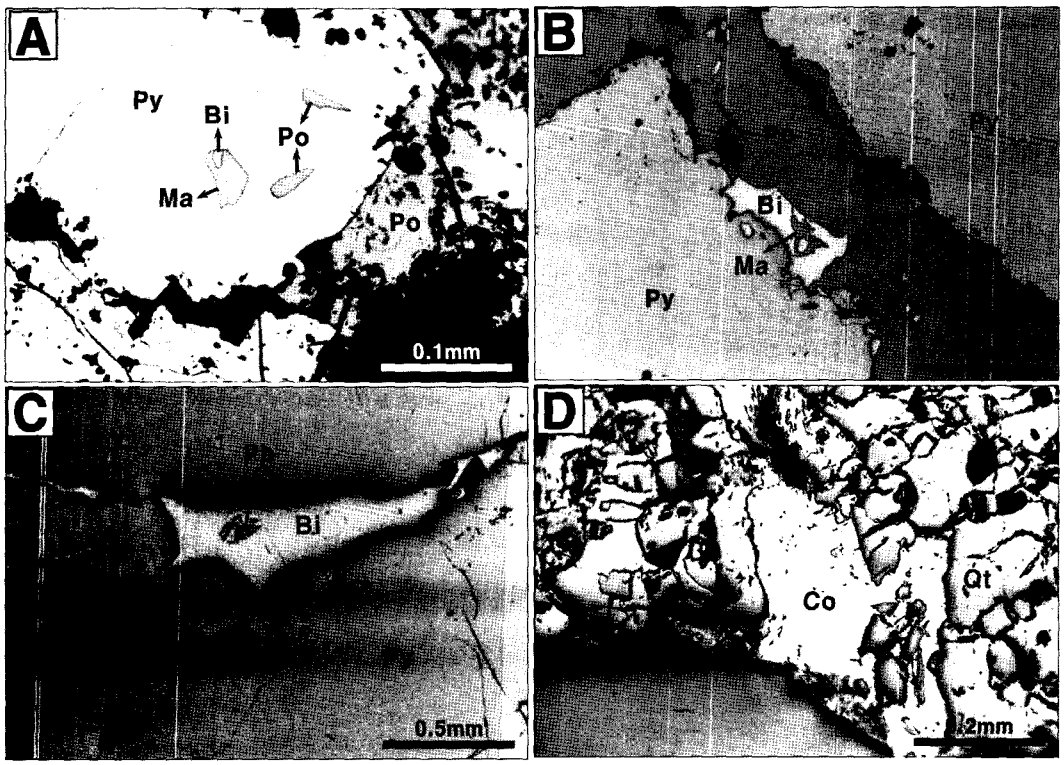

Fig. 2. Microphotographs of Pb-Ag-Bi-S system minerals from the Nakdong deposits. A. Matildite coexisting with native bismuth in pyrite; B. Pyrrhotite veining into pyrite contains native bismuth and matildite; C. Galena-matildite solid solution phases along the microfractures in pyrite and Pb-Ag-Bi-S aggregates within native bismuth; D. Cosalite in quartz vein. Abbreviations: Py: pyrite, Po: pyrrhotite, Ma: matildite, G-M: galena-matildite solid solution, Bi: native bismuth, Pb: Pb-Ag-Bi-S system minerals, Co: cosalite, Qt: quartz.

Table 1. Microprobe analyses of Pb-Ag-Bi-S+(Te) system minerals from the Nakdong deposits.

Phases	galena-matildite solid solution												cosalite					heyrovskyite			josćite-A	
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
weight %																						
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	21.62	19.94	36.68	17.10	32.67	13.57	10.75	20.18	36.06	36.99	35.59	36.20	36.54	53.78	54.32	54.91	1.50	1.21
Ag	28.65	27.58	27.87	28.02	22.08	21.16	16.13	21.98	17.70	22.80	22.04	19.06	1.22	0.94	1.21	1.47	1.24	1.37	1.49	1.56	0.02	0.00
Bi	56.16	58.71	56.68	57.10	39.71	41.78	31.83	44.14	33.23	45.68	46.42	41.95	46.67	46.07	46.50	45.69	46.01	30.15	30.06	28.54	81.80	81.41
Cu	0.10	0.06	0.00	0.02	0.01	0.04	0.09	0.01	0.04	0.01	0.07	0.05	0.27	0.19	0.19	0.16	0.21	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.00	0.00	0.08	0.01	0.68	0.26	0.14	0.37	0.17	0.99	0.36	0.22	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	-	-	-	-	-
Fe	0.18	0.26	0.23	0.21	0.39	1.85	1.07	0.29	0.94	1.26	3.02	1.91	0.05	0.02	0.13	0.12	0.12	0.13	0.41	0.26	0.00	0.01
Te	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.02	0.02	10.67	11.69
Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16	0.17	0.14	0.26	0.27
S	15.38	15.07	15.51	15.12	14.67	15.41	14.40	15.10	14.19	15.96	16.53	16.22	14.68	15.18	15.70	15.05	15.46	15.21	15.06	15.05	6.48	6.22
Total	100.47	101.68	100.37	100.48	99.16	100.44	100.34	98.99	98.94	100.27	99.19	99.59	98.95	99.39	99.34	98.69	99.58	100.83	101.52	100.48	100.72	100.81
atomic %																						
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	10.77	9.54	18.64	8.45	16.74	6.40	4.93	9.57	19.97	20.19	19.07	19.83	19.69	28.98	29.16	29.71	1.05	0.85
Ag	26.07	25.26	25.38	25.75	21.12	19.45	15.75	20.86	17.42	20.64	19.42	17.37	1.30	0.99	1.25	1.55	1.28	1.42	1.54	1.62	0.02	0.00
Bi	26.38	27.75	26.64	27.09	19.60	19.82	16.04	21.62	16.88	21.35	21.11	19.73	25.62	24.92	24.71	24.82	24.58	16.11	16.00	15.31	56.91	56.89
Cu	0.15	0.09	0.00	0.03	0.02	0.06	0.15	0.02	0.07	0.02	0.10	0.08	0.49	0.34	0.33	0.29	0.37	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.00	0.00	0.06	0.01	0.58	0.21	0.12	0.31	0.15	0.79	0.28	0.18	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	-	-	-	-	-
Fe	0.32	0.46	0.40	0.37	0.72	3.28	2.02	0.53	1.79	2.20	5.14	3.36	0.10	0.04	0.26	0.24	0.24	0.26	0.81	0.53	0.01	0.03
Te	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01	0.02	12.16	13.38
Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.22	0.24	0.19	0.47	0.50
S	47.08	46.43	47.51	46.75	47.20	47.64	47.29	48.21	46.97	48.61	49.00	49.72	52.52	53.53	54.37	53.28	53.83	52.97	52.25	52.61	29.38	28.34
mole%																						
PbS	0.00	0.00	0.00	0.00	34.59	32.70	53.98	28.46	49.39	23.35	19.57	34.04	59.73	60.91	59.51	60.07	60.36	76.78	76.88	77.82	-	-
Ag_2S	49.71	47.65	48.79	48.74	33.92	33.33	22.80	35.13	25.70	37.68	38.54	30.88	1.94	1.49	1.94	2.34	1.97	1.88	2.03	2.13	-	-
Bi_2S_3	50.29	52.35	51.21	51.26	31.49	33.97	23.22	36.41	24.91	38.97	41.89	35.08	38.32	37.60	38.54	37.59	37.67	21.34	21.09	20.05	-	-

-: not analyzed

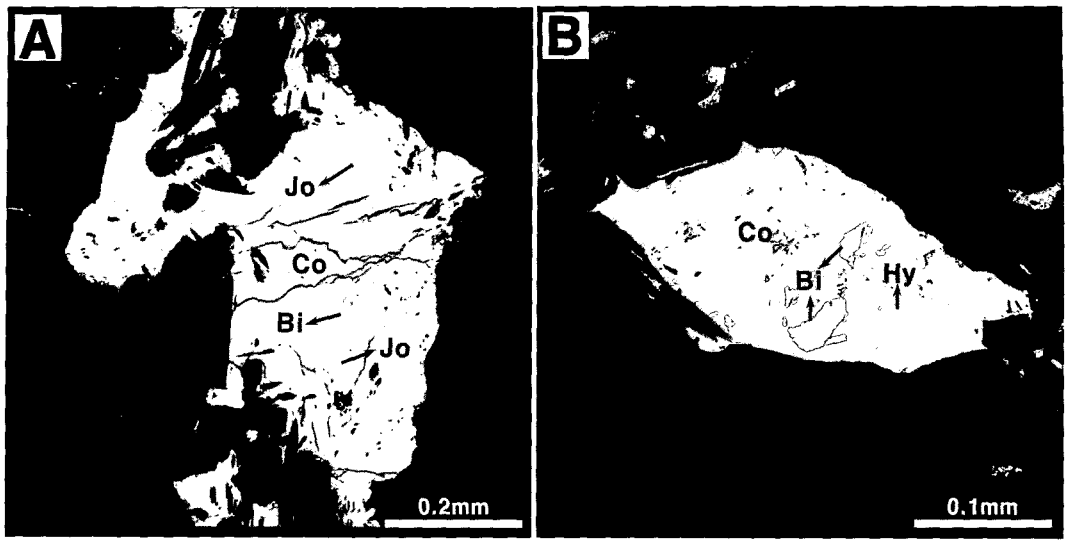

Fig. 3. Backscattered electron images for cosalite. Note that the cosalite grains include joséite-A and native bismuth (A), and heyrovskyite and native bismuth (B). Native bismuth is the brightest phase, and joséite-A and heyrovskyite is slightly brighter than cosalite. Abbreviations: Co: cosalite, Jo: joséite-A, Bi: native bismuth, Hy: heyrovskyite.

불규칙하며, 크기도 수 μm에서 수 백 μm에 이르기까지 다양하다(Fig. 3). 반사현미경하에서 푸른 색조를 수반하는 크림질의 회백색을 띠며, 내부반사는 관찰되지 않는다(Fig. 2D). 연마편의 회전시 청회색부터 회갈색까지 변하는 강한 이방성을 띠며, 드물게 엽상의 쌍정조직도 나타난다. 이 광물은 국내에서는 이제까지 거제 동광상, 울산 철-중석광상, 둔전 금광상에서 그 산출이 보고되었으며, 이 가운데 화학조성은 거제광산과 둔전광산의 것이 보고된 바 있다(Kim and Park, 1984; Choi *et al.*, 1986; Lee and Park, 1995).

코살라이트 결정내에 포함되어 100 μm 미만의 크기로 산출되는 헤이로브스카이트는 푸른 색조의 회백색을 띠고 있어서 이와 유사한 색깔을 띠는 모광물인 코살라이트의 간섭으로 인해 반사현미경하에서의 구분이 쉽지 않다. 이들을 후방산란전자의 조성상(BSE)에서 확인한 결과, 헤이로브스카이트는 코살라이트보다 약간 밝은 색을 띠고, 자연비스무스보다는 어둡게 나타난다(Fig. 3B). 국내에서는 강원도 둔전광산에서 Sb-헤이로브스카이트가 보고된 바 있다(Lee and Park, 1995).

5.2. 광물화학

낙동광상에서 산출되는 마틸다이트의 화학조성은 $Ag_{1.07\sim1.11}Bi_{1.12\sim1.20}S_2$를 나타내는데(Table 1, No. 1~4), 고용체와는 별개로 단성분 조성을 이루는 것으로 Pb가 거의 검출되지 않는 것들이다. Antunes *et al.* (2002)이 보고한 마틸다이트의 경우 Pb 함량은 약 1.3 wt.%에 이른다. 방연석과 마틸다이트 산출 양상을 근거로 Ramdohr(1938)는 PbS-$AgBiS_2$ 간에 고용체가 형성됨을 제시하였는데, 낙동광상의 경우 PbS는 약 54 mole % 이하의 함량을 나타내고, 그 이상의 경우는 관찰되지 않는다(Table 1, No. 5~12; Fig. 4). 각각 등축정계와 육방정계의 서로 다른 결정형을 가지는 방연석과 마틸다이트의 고용체로서 이들은 무질서한 NaCl형 구조를 이루면서 연속적인 성분변화를 나타내는 것으로 여겨진다(Hoda and Chang, 1975). 자연비스무스 결정내에서 미립의 Pb-Ag-Bi-S계 집합체의 경우 개개 입자 크기가 극미립으로 함유되어 정량분석이 불가능하였다(Fig. 2C).

Hoda and Chang(1975)은 이상적 화학치로부터 마틸다이트가 Bi_2S_3와 Ag_2S를 500°C에서는 각각 5 mole %와 8 mole % 까지를, 400°C에서는 모두 5 mole %까지를 초과 함유할 수 있음을 밝힌 바 있는데 연구지역의 경우 0.3~2.4 mole %의 Bi_2S_3가 초과 함유되어 있다. Ag:Bi 비가 1:1이 아닌 경우에 $2Pb^{2+}$에 대한 Ag^+와 Bi^{3+}의 치환은 설명하기가 쉽지 않으나, 이러한 고용체 현상은 양이온이나 음이온의 결핍, 혹은 이들이 전하의 균형을 맞추기 위해 층간 삽입하는 기작으로 나타날 수 있다. 만약, 커다란 S^{2-} 이온이 견고한 결정구조를 형성하고, 이 구조 내에 비교적 유동

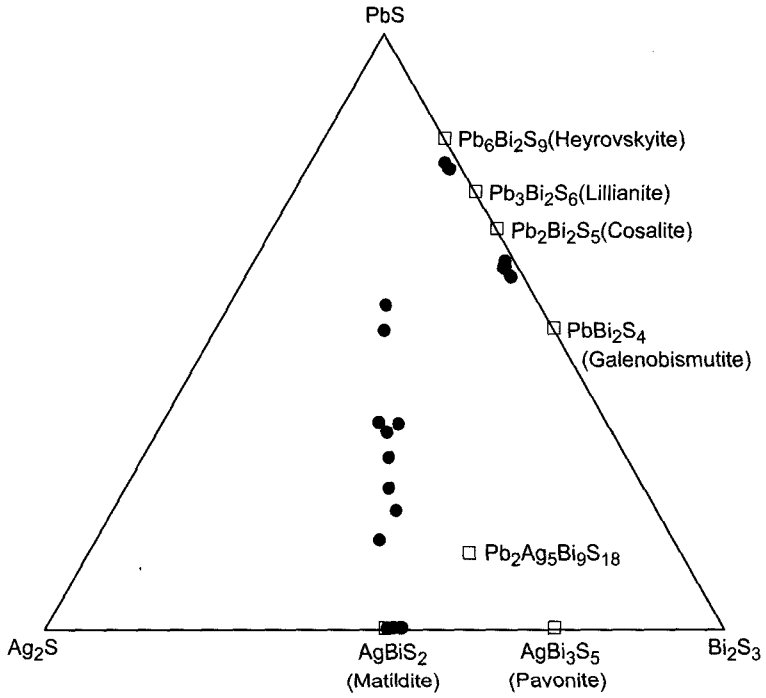

Fig. 4. Phases in the system of PbS-Ag_2S-Bi_2S_3 from the Nakdong deposits.

적인 금속이온이 팔면체 자리를 차지하는 경우라면, 이들 고용체에서 Ag 함량이 큰 경우 사면체 자리를 차지하는 현상이 일어날 수 있고, Bi가 풍부한 경우에는 양이온 자리가 비게 될 수 있다.

연구지역 코살라이트의 평균화학조성은 $Pb_{1.79}Bi_{2.29}Ag_{0.12}S_5$을 나타내는데(Table 1, No. 13~17), 순수한 코살라이트($Pb_2Bi_2S_5$)에 비하여서는 Pb가 결핍되어 있으며, Ag와 Cu를 각각 최대 1.47 wt.%와 0.27 wt. % 함유하고 있다. 코살라이트는 Pb-Bi-S계 광물 가운데 비교적 흔하게 산출되나 자연계에서 순수한 조성을 갖는 경우는 드물고, Sb, Ag, Cu 등의 성분을 포함하는 경우가 대부분이다. 둔전광상에서 산출되는 코살라이트는 Sb가 Bi를 치환하여 $Pb_{2.08}(Bi11_{1.41}Sb_{0.47})_{1.88}(Ag_{0.15}Cu_{0.15})_{0.27}S_5$의 Sb-코살라이트를 형성하기도 하고(Lee *et al.*, 1995), 그린란드(Greenland)의 이비그툿(Ivigtut) 광상에서 산출되는 코살라이트는 Cu와 Ag가 풍부한 형태로 $Cu_{1.2}Ag_{0.9}Pb_{6.7}Bi_{8.2}S_{20}$의 조성을 보인다(Pring and Etschmann, 2002). 낙동광상의 경우 Sb 함량은 대부분 검출 한계 미만이다(Table 1).

낙동광상에서 산출되는 헤이로브스카이트의 평균화학조성은 $Pb_{5.01}Ag_{0.26}Bi_{2.70}S_9$로서(Table 1, No. 18~20) Fleischer and Mandarino(1991)에 의해 제시된 이상화학조성($Pb_{10}AgBi_5S_{18}$)에 비교적 근접한 값을 보이나, Shimizu *et al.*(1993)이 제시한 이상화학조성 $Pb_6Bi_2S_9$에 비하면 Pb가 상대적으로 결핍되고, 각각 평균 1.48 wt. %와 29.58 wt. %의 Ag와 Bi를 함유하고 있다. 이에 따라 낙동광상의 헤이로브스카이트는 Karup-Møller and Makovicky(1981)가 제시한 Ag가 결핍된 $Pb_6Bi_2S_9$와 $Pb_2Ag_5Bi_9S_{18}$ 사이에 발달한 고용체와 유사한 조성을 보이고 있으나 제한된 분석자료로 인해 이번 연구결과만으로는 단정하기 어렵다(Fig. 4).

일반적으로 헤이로브스카이트나 릴리아나이트와 같은 PbS-Ag_2S-Bi_2S_3계 광물군에서는 $2Pb^{2+}$에 대한 $Ag^+ + Bi^{3+}$의 쌍치환이 일어나며(Hoda and Chang, 1975; Shimizu *et al.*, 1993), 이러한 현상은 Ag에 의해 치환된 헤이로브스카이트의 결정구조의 경우 $Ag^+ + Bi^{3+}$가 특정 팔면체자리를 차지하는 것을 통해서도 확인된 바 있다(Makovicky *et al.*, 1991). 그러나 낙동광상의 경우 $2Pb^{2+}$에 대한 $Ag^+ + Bi^{3+}$의 쌍치환으로서는 Bi 초과함량을 설명하기 어려우며, 이 경우 $3Pb^{2+}$에 대한 $2Bi^{3+}$의 치환도 함께 일어난 것으로 해석할 수 있다. 그러나 이들 광물들에 대한 정확한 치환 관계는 X-선 회절분석을 통해서만 가능한 것으로 판단되지만(Shimizu *et al.*, 1993), 낙동광상의

헤이로브스카이트의 경우 제한된 산출상태로 인해 이번 연구에서는 실시하지 못하였다. 한편, Large and Mumme(1975)에 의해 Se-헤이로브스카이트의 산출이 보고된 바 있는데, 낙동광상의 경우 Se 함량은 0.14~0.17 wt. %로서 미미한 편이다.

이 밖에 코살라이트 및 자연 비스무스와 공존하며 산출하는 Bi-Te-S계의 조세아이트-A의 평균화학조성은 $Bi_{3.93}Pb_{0.07}Te_{0.88}Se_{0.03}S_{1.99}$로서 Shin *et al.*(2005)이 제시한 조성과 유사하나 Pb가 평균 1.35 wt. % 가량 포함된 특징이 있다.

5.3. 생성환경에 대한 고찰

Shin *et al.*(2004)은 낙동광상의 As-Bi 광화작용과 관련된 유체포유물 연구를 통하여 비소 광화작용이 주를 이루는 광화 I기의 균일화온도는 416~283°C, 비스무스광물의 침전이 이루어진 광화 II기의 경우 395~222°C의 범위를 제시하였다. 광화 II기에 11 wt.% NaCl의 염농도를 가지는 초기 유체가 단층, 암맥경계, 석회암 층리 혹은 열극과 같은 개방공간을 만나 야기된 압력감소에 의해 약 40 wt.% 고염농도 유체와 기상이 풍부한 저염농도 유체로 분리되는 기작이 일어나면서 비스무스 광화작용이 일어난 것으로 여겨지는데, 이러한 유체의 불혼화작용에 의해 구한 압력조건은 200 bar 미만으로 해석되었다.

한편, 자연비스무스-josèite-B-Bi_2(Te,Se)(미확인광물) 광물군의 산출과 관련하여 Bi-Te계의 자연비스무스는 271°C 이하에서 정출되며, 약 30 at. %나 그 미만의 Te를 함유하는 josèite-B나 Bi_2(Te,Se) 광물들과 266°C 이하의 온도에서만 공존하는 것으로 해석되었다(Brown and Lewis, 1962; Shin *et al.*, 2005). 이번 연구에서 방연석-마틸다이트 고용체나 코살라이트 광물들은 앞서 언급한 광화 II기의 비스무스 광물들과 상호 밀접한 산출 양상을 보여주고 있어서 이들 광물의 생성환경과 유사한 것으로 해석하였다. 기존에 발표된 유체포유물 자료와 Bi-Te 광물들의 정출 조건을 근거로 낙동광상의 Pb-Ag-Bi-S계 광물들의 생성 온도는 대략 220~270°C의 범위를 가지는 것으로 해석된다.

사 사

이 논문을 세심하게 심사하고 유익한 비평을 주신 고려대학교 최선규 교수님과 한국지질자원연구원 이미정 박사님께 깊은 사의를 드린다.

참고문헌

Antunes, I.M.H.R., Neiva, A.M.R. and Silva, M.M.V.G. (2002) The mineralized veins and the impact of old mine workings on the environment at Segura, central Portugal. Chem. Geol., v. 190, p. 417-431.

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, v. 23 p. 1597-1604.

Chang, L.L.Y. and Bever, J.E. (1973) Lead sulfosalt minerals: Crystal structure, stability relations, and paragenesis. Mineral. Sci. Eng., v. 5, p. 181-191

Choi, S.G., Chung, J.I. and Imai, N. (1986) Compositional Variation of Arsenopyrites in Arsenic and Polymetallic Ores from the Ulsan Mine, Republic of Korea, and their Application to a Geothermometer. Jour. Kor. Ins. Minging Geol., v. 19, p. 199-218.

Craig, J.R. (1967) Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system. Mineral. Deposita., v. 1, p. 493-506.

Fleischer, M. and Mandarino, J.A. (1991) Glossary of Mineral Species 1991. The Mineralogical Record Inc., Tucson, 256p.

Hoda, S.N. and Chang, L.Y. (1975) Phase relations in the systems PbS-Ag_2S-Sb_2S_3 and PbS-Ag_2S-Bi_2S_3. Am. Mineral., v. 60, p. 621-633.

Hur, S.D. (1997) Petrochemistry of the Jeongseon granitoids and genesis of associated Pb, Zn, Cu deposits. Ph. D. thesis, Seoul National University, Seoul, Korea. 197p.

Jeong, U.J. (1995) Geological structures and deformational sequences of Jeongseon area, Kangwon-do, Korea. Ms. thesis, Seoul National University, Seoul, Korea. 127p.

Karup-Møller and Makovicky (1981) Ag- and Bi-rich heyrovskyite from the Bi-W-Mo mineralization at Castlegar, British Columbia. Can. Mineral., v. 19, p. 249-253.

Kim, C.J. and Park, H.I. (1984) Mineral paragenesis and fluid inclusions of Geoje copper ore deposits. J. Korean Inst. Mining Geol., v. 17, p. 245-258.

Kim, O.J., Lee, H.Y., Lee, D.S., and Yun, S. (1973) The stratigraphy and geologic structure of the Great Limestone Series in South Korea. J. Korean Inst. Mining Geol., v. 6, p. 81-114.

KMPC(Korea Mining Promotion Corporation) (1974) Ore Deposits of Korea. v. 6, p. 89-90.

Koh, S.J. and Masao, S. (1966) Investigation report on the Nakdong bismuth deposits. Youngpoong Mining Corporation.

Large, R.R. and Mumme, W.G. (1975) Junoite, "wittite", and related seleniferous bismuth sulfosalts from the Juno mine, Northern Territory, Australia. Econ. Geol., v. 70, p. 369-383.

Lee, C.H. and Park, H.I. (1995) Some Pb-Bi-Sb-S minerals from the Dunjeon gold mine, northern Taebaegsan Mining District, Korea. Resource Geol., v. 45, p. 323-329.

Lee, Y.H., You, W.K., Kim, T.H., You, I.K., Kim, Y.H., Ji, K.R., Han, J.K., Moon, Y.H. and Kwon, S.S. (1983)

Investigation report on the Jeongseon and Samcheog area. Korea Mining Promotion Corporation, p. 72-76.

Makovichy, E., Mumme, W.G. and Hoskins, B.F. (1991) The crystal structure of Ag-Bi-bearing heyrovskyite. Can. Mineral., v. 29, p. 553-560.

Pring, A. and Etschmann, B. (2002) HRTEM observations of structural and chemical modulations in cosalite and its relationship to the lillianite homologues. Mineral. Mag., v. 66, p. 451-458.

Ramdohr, P. (1938) Uber schapbachit, matildit und den silver und wismuthgehatt mancher bleiglanze. Stizungsben. Preuss. Akad. Wiss. Phys. Math. Kl., v. 6, p. 71-91.

Ramdohr, P. (1985) The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press, 1204 p.

Shimizu, M., Kato, A. and Sakurai, K. (1993) Heyrovskyite, lillianite solid solution and galena from the Yakuki mine, Fukushima Prefecture, Japan. Resource Geol., v. 43, p. 283-290.

Shin, D.B., Lee, C.H. and Lee, K.S. (2005) Occurrence and mineral chemistry of bismuth sulfide-telluride-selenide solid solutions (ingodite, joséite, and unnamed phase) in the Nakdong deposit, South Korea. Neues Jahr. Mineral. Mon., v. 181, p. 293-302.

Shin, D.B., Park, H.I., Lee, I.S., Lee, K.S. and Hwang, J. (2004) Hydrothermal As-Bi mineralization in the Nakdong deposits, South Korea: Insight from fluid inclusions and stable isotopes. Can. Mineral., v. 42, p. 1462-1485.

Van Hook, H.J. (1960) The ternary system Ag_2S-Bi_2S_3-PbS. Econ. Geol., v. 55, p. 759-788.

2006년 7월 13일 원고접수, 2006년 12월 4일 게재승인.