

## 석회석의 품위 및 품질 개념과 그 평가방안

노진환·최진범

강원대학교 지구과학부  
경상대학교 지구환경과학과

### 요약

국내에서 석회석 산업은 대규모의 시장이 형성되어 있는 국가적 기간산업이고, 석회석의 부존자원으로서의 잠재성도 크다는 것은 주지의 사실이다. 그러나 값싼 소재자원으로서 대규모 개발 및 수요 특성을 가졌던 종래의 석회석 산업에서는, 품위 및 품질 개념의 인식이나 구분도 없이 단순히 화학분석 자료에만 의존하여 개발과 가공이 이루어질 수밖에 없었다. 최근에 대두되는 환경문제와 생산원가의 상승으로 인해서 국내 석회석 산업계에는 국내 석회석 자원의 효율적 개발과 부가가치의 증진이 절실히 요구되는 상황이다. 이를 위해서는 종래의 화학분석치 일변도의 석회석 평가방식을 지양하고, 보다 합리적인 응용광물학적 광석평가 방식이 적용되어야 할 것이다. 석회석의 광물상, 광물 조성 및 광물특성을 그 용도별로의 품위 및 품질 개념을 적용해서 평가함으로써, 우리의 소중한 자연의 기반물질이자 부존자원인 국내산 석회석을 효율적으로 개발 및 가공하는 지혜가 필요할 것으로 여겨진다. 이에 따라 석회석에 대한 새로운 관점에서의 평가 개념을 국내산 주요 고품위 석회석을 대상으로 논의하였다. 또한 이를 토대로 국내산 석회석의 효율적 개발과 부가가치 제고를 위한 새로운 광물특성 평가방안을 제시하였다.

### 서언

좁은 국토 여건에도 복잡한 지질을 이루는 우리나라는 광물자원의 부존 양상 측면에서 비교적 광종은 다양하지만 그 부존 양은 충분치 못한 것으로 평가된다. 국내에서의 광물자원 개발은 높은 생산원가와 날로 심화되는 환경보존에 관한 일반 인식의 제고로 인해서 많은 어려움을 겪고 있다는 것은 주지의 사실이다. 앞으로 국내에서의 광물산업은 개발에 따른 경제적 가치만으로 그 당위성을 주장할 수 없고, 환경보존 가치와 첨예하게 갈등을 빚는 상황에 놓일 것으로 보인다. 그렇지만 우리나라는 각종 제품 및 가공품의 생산과 수출에 의존하는 공업국이고, 여기에 필요한 대부분의 광물소재를 수입으로 충당하고

있는 대표적인 광물소비 대국이라는 사실도 직시해야 할 것이다.

따라서 우리나라는 광물자원에 관한 한 그 부가가치를 제고시키는데 필요한 개발 및 가공 기술의 필요성이 그 어떤 국가보다도 절실히 필요한 입장에 있는 것으로 판단된다. 이 같은 상황에서 국내산 산업광물(industrial mineral) 자원의 효용성을 제고하기 위한 노력이 우선 이루어져야 할 것이다.

한정된 광물자원의 부가가치를 높이기 위해서는 용도개발과 정제기술도 중요하지만, 우선 광석의 광물조성과 특성을 정확히 파악하여 이를 다양한 용도에서 요구되는 품질요건에 대비하여 평가하는 것이 보다 기본적인고도 중요한 사안이다. 또한 각종 산업광물들에 대한 응용광물학

적 광석 평가기술은 국내외 부존자원의 부가가치 향상을 도모하고 해외 광물자원을 개발하는데 필수적일 뿐만 아니라, 현재 시장가격 위주의 평가기준으로 수입·유통되는 광물소재들의 효율성을 제고시키는 결과를 가져다 줄 것으로 생각된다.

석회석은 국내외에 대규모의 시장이 형성되어 있는 주요 산업광물이고 국내의 부존자원으로도 잠재성이 큰 자원임에도 불구하고, 그 동안 너무 화학성분 조성 위주의 단순한 광물특성 평가기준에 의존해 개발 및 가공되어온 경향이 있었다. 비교적 값싼 자원으로서 대규모 개발 및 수요 특성을 가졌던 종래의 석회석 산업에서는, 광석에 대한 이 같은 단순평가 방식이 크게 문제되지 않았고 그 적용에 있어서 별다른 무리가 없었다. 따라서 그 동안 석회석 산업분야에서는 광석의 품위(grade)와 품질(quality) 개념의 인식이나 구분도 없이 개발과 가공이 이루어져 왔다고도 과언이 아니다.

그러나 최근 들어 국내에서 많은 관심을 끌고 있는 소위 '고품위 석회석'의 효율적 개발 및 가공과 석회석의 부가가치 향상이라는 목표를 달성하는 데에는, 종래의 광석평가 방식으로는 그 효율성을 기대하기 어려울 것으로 보인다. 여기에는 용도에 따른 새로운 품위 및 품질의 개념을 적용하는 것이 필요하고 이를 뒷받침하는 광석의 광물상, 광물조성 및 광물학적 특성에 대한 이해가 필수적일 것으로 여겨진다. 또한 이를 바탕으로 국내산 주요 '고품위 석회석'의 광물특성 규격표준과 용도별 품위 및 품질 요건도 마련되어야 할 것이다.

그렇지만 국내에서는 이에 대한 산·학·연간의 정보교류가 원활치 못하고 석회석의 광물특성에 대한 인식부족으로, 석회석관련 산업이 기술적으로 다소 정체되어 있는 실정인 것으로 보인다.

따라서 이 논문에서 우선 석회석의 용도 및 개발기술과 관련된 탄산염 광물들의 광물학적 특징과 석회석에서의 품위 및 품질 개념의 중요성을 논술하고자 한다. 특히 석회석의 품위 및 품질 평가에서의 광물상, 광물조성, 광물특성 및 용도간의 상호 연계성을 검토하는 것에 주안점을 두었다. 또한 이를 토대로, 국내산 석회석의 효율적 개발과 부가가치 향상을 위해서, 석회석의 광물 조성 및 특성에 대한 합리적이고도 새로운 평가방안을 제시하고자 한다.

## 석회석의 유형과 탄산염 광물상

석회석(carbonates 또는 carbonate rocks)은 일반적으로 탄산염 광물의 함유도가 높은 석회암(limestone)의 광석(ore) 형태를 지칭한다. 석회암은 주로 생물기원인 탄산염 퇴적물이 대개 50% 이상 포함되어 퇴적분지에서 형성된 대표적인 비쇄설성 퇴적암이다. 탄산염 퇴적물은 퇴적과정이나 그 후에 필연적으로 겪게되는 속성작용의 영향으로 고결되어 석회암으로 전이된다. 이 같은 석회암이 2차적인 속성변질, 열수변질 및 변성작용의 영향으로 탄산염 광물의 부화, 상전이 및 재결정 등이 수반됨으로써 개발 가능한 석회석의 형태로 산출된다. 이 외에 변성된 석회암의 형태인 대리암(marble)을 비롯해서 트레버틴(travertine), 화성탄산염암(carbonatite), 열수기원의 방해석 변질대나 암맥상의 방해석(vein calcite)도 넓은 의미의 석회석 범주에 포함된다.

석회석의 주성분을 이루는 탄산염 광물들은 탄소 3개와 산소 3개와 삼각형(carbon triangle)으로 매우 강한 결합을 이루는 탄산염기( $(\text{CO}_3)^{2-}$ )를 공통적으로 갖는 광물이다(Fig. 1).

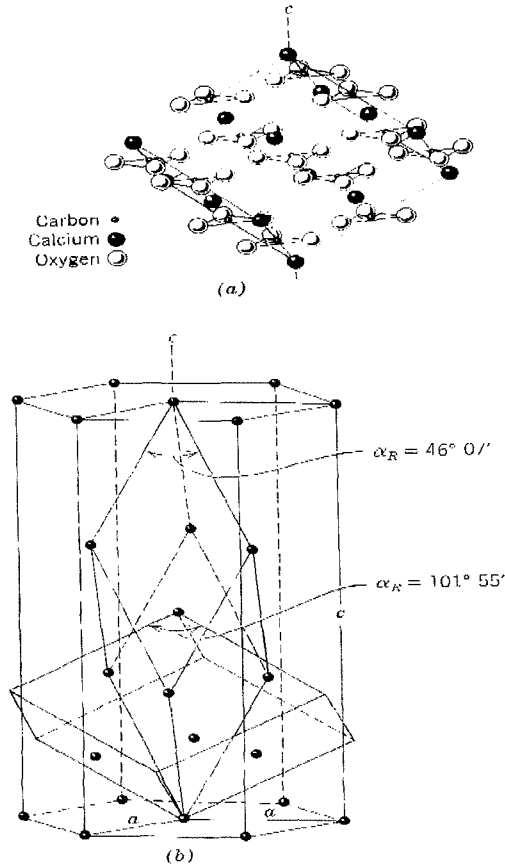


Fig. 1. (a) Structure of calcite, (b) the relation of true, steep unit cell to the cleavage rhombhedron (Klein and Hurlbut, 1985).

석회석에서 이런 구조를 갖는 대표적인 탄산염 광물상으로는 방해석(calcite:  $\text{CaCO}_3$ ), 백운석(dolomite:  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) 및 아라고나이트(aragonite:  $\text{CaCO}_3$ )가 있다.

이 외에 베이터라이트(vaterite:  $\text{CaCO}_3$ )는 방해석의 고온상으로서 탄산염 광물의 합성과정에서 볼 수 있는 탄산염 광물상이다. 방해석과 백운석은 삼방정계(trigonal system)에 속하며, 아라고나이트는 사방정계(orthorhombic system), 그리고 베이터라이트는 육방정계(hexagonal system)로서 구분된다.

방해석과 아라고나이트 및 베이터라이트는 화학성분은 같으나 결정계가 다른 동질이상(polymorphism)의 관계를 이룬다. 방해석은 흔히 부분적 고용체(partial solid solution) 상태를 이루며, 경우에 따라 약 30 mol% 정도의  $\text{MgCO}_3$  성분이 혼재되기도 한다.

방해석은 함유된 Mg의 양에 따라 소위 'high-Mg calcite' (혹은 Mg calcite)과 'low-Mg calcite' (혹은 calcite)로 나뉘며, 전자는 Mg 함량( $\text{MgCO}_3$ )이 5 mol% 이상이며 후자는 그 이하이다. 또한 속성작용으로 생성된 방해석은  $\text{Fe}^{2+}$ 를 함유하기도 한다. 특히 방해석과 백운석 내에 철이 많이 포함된 경우 함철(ferroan) 방해석 또는 백운석이라 부른다.

이들 석회석을 구성하는 광물들의 화학식은 매우 단순한 편이나, 화학분석을 하면 상당한 미량 원소들을 함유하고 있으며 각 광물에 따라 치환되는 원소들의 종류나 양에 차이가 난다.

미량원소들이 광물 내에 들어가는 기구로는 (1)  $\text{CaCO}_3$  구조 내에  $\text{Ca}^{2+}$  양이온을 치환하거나, (2) 결정면 내의 간극을 치환하거나, (3) 구조 내의 결손으로 인한 빈 공간을 차지하거나, (4) 이온전하의 균형을 맞추기 위해 흡착하는 형태로 이루어진다. 방해석의 경우 미량성분으로  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  등이 있으며, 간혹  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  등을 함유하기도 한다. 백운석의 경우  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  등을 함유하며, 아라고나이트는  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  등이 우세하고, 경우에 따라  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2$  등을 함유하기도 한다(Fig. 2).

방해석의 결정형은 기본적으로 3종류의 정벽(habit)을 이룬다: (1) 주상(柱狀, prismatic), (2) 능면체(菱面體, rhombohedral), (3) 편삼각면체(偏三角面體, scalenohedral) (Fig. 3).

이들이 다양한 조합을 이루면서 수많은 취형 결정형(combination form)을 만든다. 쌍정은 2차

적 기원에 의해서 2종류의 쌍정 면, 즉 {0121}과 {0001} 방향으로 형성된다.

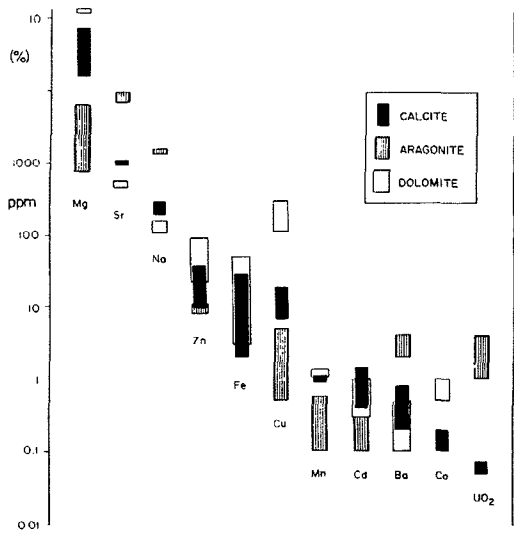


Fig. 2. Trace elements concentration in calcite, aragonite, and dolomite (Veizer, 1983).

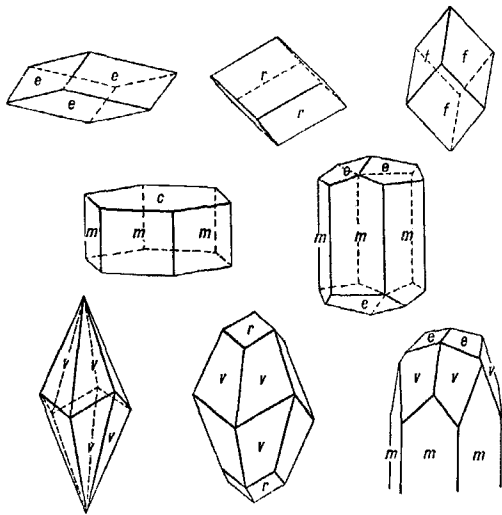


Fig. 3. Calcite crystal forms: c. {0001}, m. {1010}, e. {0112}, r. {1011}, f. {0221}, v. {2131} (Klein and Hurlbut, 1985).

흔히 결정질 석회암이나 대리암에서 반복적으로 발달하여 엽리쌍정 (twining lamellae)을 이루기도 한다. 방해석은 대부분 조립의 결정으로 산출되지만, 경우에 따라 세립질의 집합체로서 토상 및 중유석 상으로 산출되기도 한다. 아라고나이트의 결정형은 흔히 3종류의 정벽을 이루며 산출된다: (1) 침상의 추(錐, pyramid), (2) 판상(板狀, tabular)과 단주(短柱, low prism) 및 (3) 유사육방주(類似六方柱, hexagonal-like prism) (Fig. 4).

수직 방향의 주는 예각을 이루는 양추(dipyramid)와 {110} 주상의 취형과 경계를 이루고, 이런 정벽을 가진 작은 결정들이 모여 방사상 집합체로 흔히 산출된다.

쌍정은 {110} 면을 따라 판상과 단주의 취형으로 발달되거나, 육방가상 쌍정을 만들기도 한다. 이때 육방가상 윤좌쌍정(cyclic twin)은 각기 세 개의 독립된 쌍정이 {110}면을 따라 투입되어 이루어진 것이다. 그 외에, 아라고나이트는 콩팥 형태나 원주상 및 중유석상 집합체로 산출되기도 한다. 백운석의 결정형은 방해석처럼 능면체가 특징적이다(Fig. 5).

결정 면들은 경우에 따라 만곡되는 경우가 자주 관찰되며, 일부가 심하게 만곡되어 말안장 형태(saddle-shaped)로 산출되기도 한다(Fig. 5b).

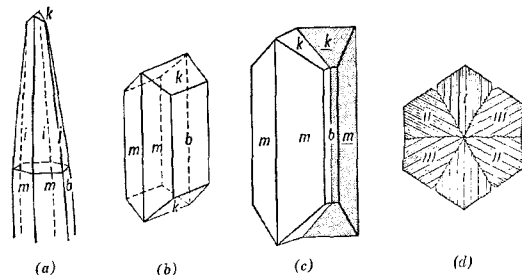


Fig. 4. Aragonite crystal forms (a, b) and aragonite twins (c, d) (Klein and Hurlbut, 1985).

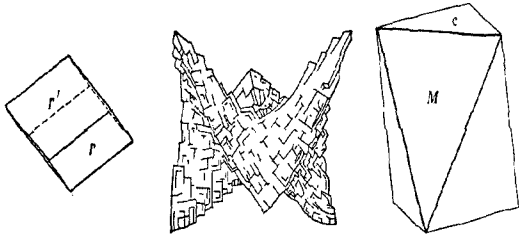


Fig. 5. Dolomite crystal forms: (a) and (c) rhombohedron, (b) saddle-shaped aggregate(Klein and Hurlbut, 1985).

석이나 아라고나이트로 쉽게 상전이 되는 성향을 보인다.

베이트라이트의 결정형은 침상 결정들이 구형 또는 타원형의 집합체를 이루거나, 원반형을 이루며 관찰된다. 그러나 그림 6에서 보듯이, 실험적으로 시뮬레이션된 모델에서는 평형상태의 결정은 침상이나 원반형은 많지 않고, 성장시켰을 때 다소 타원형에 가까우며, 수화반응 후의 결정은 원반형을 보여준다.

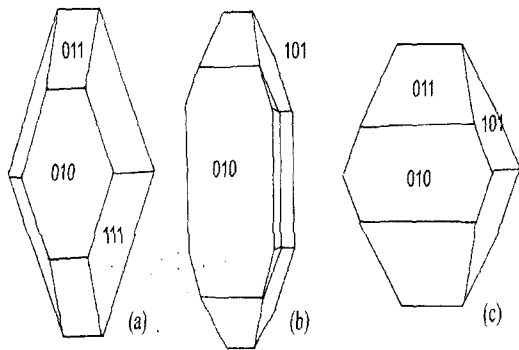


Fig. 6. Vaterite crystal form: (a) equilibrium habit, (b) growth habit, (c) equilibrium of hydrated crystal (Leeuw and Parker, 1989).

그 외에는 조립질의 입상 또는 벽개면이 발달한 집합체로 산출되거나, 세립질의 치밀한 조직을 보여주시기도 한다. 쌍정은 주로 {001} 면을 따라 발달하며, 엽리쌍정은 {0221} 면의 발달을 보여준다.

베이트라이트는 방해석이나 아라고나이트의 고온상으로 관찰되며, 자연상태에서는 불안정하여 산출되지 않는다. 이 탄산염 광물은 최근 결정성장 제어나 인공합성시 결정형의 변화와 관련하여 주목을 받고 있는 광물이다 (Leeuw and Parker, 1998). 주로 실험적으로 성장시켜 상온에서 안정상으로 만들기도 하지만, 방해

### 석회석에서의 품위 및 품질 개념과 용도별 품질요건

일반적으로 산업광물에서 품위(grade)라는 것은 유용광물과 불순물의 함유 수준이나 등급, 즉 유용광물의 절대적 함유량에 의거한 광석의 경제성 평가의 기준수치를 의미한다. 이에 비해서 품질(quality)은 각종의 용도 및 제품의 가공 과정과 결과에 영향을 주는 원광의 제반 응용광물학적 요소, 즉 불순물의 내용, 입도 및 결정도, 조직 등의 사항을 지칭한다.

따라서 동일한 품위의 광석일지라도 품질 면에서는 현격한 차이를 가질 수 있고, 특히 용도별로 그 품질기준은 얼마든지 달라질 수 있는 것이다. 국내에서는 안타깝게도 이 같은 광석의 품위와 품질 개념의 인식이 희박하여, 심지어는 연구 개발 부문에서까지 이를 혼동해서 적용하는 경우가 허다한 실정이다.

일반적으로 특정한 화학성분이 광물자원 개발의 대상일 경우에는 그 광석의 화학조성이 품위 평가의 기준이 될 수 있다. 그러나 특정한 광물의 광물특성이나 물성적 특성이 산업에 응용되는 산업광물의 경우에는 화학분석 자료는 단지 품위와 품질을 평가하는 주요항목들 중에 하나일 뿐이지, 당연히 절대적인 품위산정의 기준

이 될 수는 없는 것이다. 품위의 증가는 대개 품질의 제고를 가져다 주기는 하지만, 실제의 광물 산업공정에서는 이들 간의 상관관계를 일률적인 성향으로 간주할 수 있을 만큼 그렇게 단순한 것이 아니다. 또한 대부분 특정한 유용광물(ore mineral)과 불필요한 맥석광물(gangue mineral)들의 물리적 혼재 상태인 광석의 평가에서, 유용광물 단위로 그 품위를 산정하는 것은 정교하고도 매우 까다로운 실험분석 과정을 거쳐야 하는 어려움이 뒤따른다. 그럼에도 불구하고 특정한 화학성분이 아닌 광물 그 자체가 산업에 응용되는 산업광물의 품위 산정에서도 화학분석 결과만으로 그 평가기준을 삼으려는 오류가 아직도 국내에서는 개선되지 않고 있는 상황이다.

특정한 화학 성분, 즉 CaO를 필요로 하는 용

용 부문이 많은 석회석 산업에서, 석회석의 품위 평가는 기본적으로 화학조성에 의거하지만, 그 용도에 따라 화학적 기준사양(chemical specifications)이 현격히 다르게 적용되는 것으로 알려져 있다 (Table 1).

상대적으로 저품위 광석이 쓰이는 시멘트 및 골재(concrete aggregate) 부문으로부터 고품위 용도인 석회제조(lime manufacture) 분야에 이르기까지, 석회석의 품위를 가름하는 화학성분상의 주요 기준은 CaCO<sub>3</sub>(또는 CaO)의 함량이다. 또한 화학조성 자료를 토대로 석회석의 광물 조성도 개략적으로 추산할 수 있다. 즉, CaCO<sub>3</sub>(또는 CaO)의 함량은 방해석(CaCO<sub>3</sub>)의 품위를 의미하고, SiO<sub>2</sub>, MgO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분은 각각 석영, 백운석, 점토광물 등의 함유 정도를 간접적으로 지시하는 것으로 간주될 수 있다.

Table 1. Chemical specifications for various uses of calcium carbonate rocks(modified from Harben, 1999).

Chemical Composition (wt%)	Major Application Fields				
	Concrete aggregate	Environmental uses	Fillers	Glass (Flat glass)	Lime manufacture
CaCO <sub>3</sub>	>65%	85-95%	>98%	>54.85% (CaO)	>98.6%
MgO	<4%	<5%	0.5-1.5% (MgCO <sub>3</sub> )	<0.8%	
SiO <sub>2</sub>	<4%	<2%			<1%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		<1%		<0.35%	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		<1%	<0.1%	<0.075%	
Others	F: <0.5%, P, Zn & Pb: <3% with low alkalis	MnO <sub>2</sub> : <0.02%, Cl: <1,000ppm	very low in Cu, Pb & Mn contents	sulfate: <0.05%, free carbon: <0.1%	For sugar refining: <1% in MgO, clays, sulfates & organic contents

그렇지만 엄밀히 말해서 화학분석 결과로는 석회석의 광물조성, 특히 불순물의 내용을 정확히 파악할 수 없다.

예를 들면,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 의 화학조성을 이루는 백운석은 이론적으로 방해석의 절반 수준(mole% 기준)의 CaO 함유 정도를 보이고, 방해석은 경우에 따라 상당량의 Mg을 함유하는 유형(예: high-Mg calcite)으로 산출되기도 한다. 또한 백운석에도 Fe와 Mn 성분들이 미량으로 흔히 함유되기 때문에, 이 같은 화학분석 자료로서 석회석의 광물조성을 정량적으로 추론하는 것은 원천적으로 불가능한 일이다.

석회석 내의 미량 화학성분들(trace elements)도 경우에 따라 중요한 품질기준이 될 수 있다. 예를 들어 플라스틱 제품의 충전재(filler)로서 석회석이 이용될 경우에는, 인체에 대한 안전성과 제품공정상의 저해요인이 될 수 있는  $\text{CuO}$ ( $<0.005\%$ ),  $\text{PbO}$ ( $<0.01\%$ ) 및  $\text{MnO}$ ( $0.02\%$ )같은 중금속 원소들의 허용 농도는 지극히 낮은 값으로 엄격히 제한되어야 한다(Harben, 1999). 또한 분체상 석회석 제품의 경우, 제품공정 과정에서의 작업환경상의 안전성을 고려하여, 미국의 보건환경 당국(OSHA) 기준으로 석영 등과 같은 소위 'crystalline silica'의 함유수준 허용치가 0.1% 이하로 제한된다.

석재나 전자재로 석회석이 이용될 경우에는 화학적 성분요건이 아닌 물성적 품질요건이 보다 중요하다. 즉, 대리석의 품질을 규제하는 것은 석회석의 광물상, 입도, 조직, 색상, 강성(toughness), 균열대 등과 같은 물성적 사항이고 화학조성은 주요 평가기준이 되지 않는다. 전자재로 사용될 경우에도 황산염 광물(sulfates)이나 용출이 가능한 불순광물들의 함유 정도, 파쇄면의 형상, 경도 및 강성과 같은 물성적 요소들이 주요 품질평가 기준이 된다. 여기서는 석회

석의 화학조성이나 화학조성상의 특징은 품질요건상 다른 용도의 경우와 비교해서 상대적으로 중요하게 취급되지 않는다.

## 석회석의 광물특성과 품위 및 품질 평가

국내 석회석 산업부문에서 가장 소홀히 취급되고 있는 사안은 '석회석의 광물특성과 품위 및 품질과의 연계성에 대한 지식부족과 인식결여'의 문제일 것으로 여겨진다. 소위 '고품위 석회석'의 광석 평가에서 Mg, Fe, Mn 등과 같은 품질저해 성분들의 함유도는 매우 중요하고 민감한 문제로 인식되어 왔다.

그렇지만 정작 이들 불순 성분들이 석회석 내에 어떤 광물상으로 얼마만큼 함유되어 있는지에 대한 사안은 매우 소홀히 다루어져 왔다. 석회석의 품위 및 품질 개선을 위한 제반 분리 및 정제 공정은 모두 이에 대한 이해를 전제로 시행되어야 보다 효율성을 기할 수 있다는 것은 너무도 자명하다.

예를 들어 1 wt%의 Fe이 어떤 상태로 석회석 내에 존재하는지에 대한 내용이 소위 '탈철공정'에서는 중요한 정보가 될 수 있다. 같은 양의 철분이 함유된 광석들의 경우라도 이것이 단체로 분리가 가능한 단위 광물상(황철석, 적철석, 유비철석 등)으로 섞여있는 것인지(physical locking), 아니면 광석의 풍화작용이나 이차적인 변질작용에 의한 철의 수산화물 형태로서 혼재되어 있는 상태인지(chemical locking)에 따라 사안의 중대성이 달라질 수 있다. 왜냐하면 전자는 적절한 선풍법을 적용하면 광물마다 차이는 있지만 비교적 쉽게 단체로 분리되어 제거될 수 있는 반면에, 후자의 경우에는 원천적으로 Fe의 분리 공정이 효율적으로 이루어질 수 없기 때문이다.

석회석의 탄산염 광물상과 불순광물들의 존재는 편광현미경 관찰을 통해서 인지되지만, 이들의 정확한 광물감정과 정량분석을 하는 데에는 많은 어려움이 뒤따른다. 특히 현미경 하에서 방해석과 백운석의 구분이 용이하지 않을 뿐만 아니라, 미립상으로 존재하는 합철광물(iron mineral)을 비롯한 불순광물들의 존재를 감정하는 것도 쉬운 일이 아니다(Fig. 7). 따라서 이들의 정확한 감정을 위해서는 필요하면 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: SEM) 관찰과 X-선회절(XRD) 분석도 시행되어야 한다(Fig. 8, 9).

석회석의 광물상 및 조성이 같을지라도 경우에 따라서는 이를 구성하는 방해석이나 백운석

의 입도, 결정형, 쌍정의 발달 상황 등에 따라 분리 및 정제 과정은 물론 그 품질에도 영향을 줄 수 있다. 탄산염 광물의 입자 크기와 쌍정은 석회석의 마광 및 단체분리(grinding and liberation) 효과에 영향을 미친다. 또한 석회석 내의 방해석이 능면체(rhombohedron)와 편삼각면체(scalenohedron) 중에서 어떤 결정형을 이루는 지에 따라, 같은 품위의 석회석일지라도 분체상의 체표면적에 있어서 차이가 생겨 궁극적으로 그 품질면에서 달리 평가될 수도 있다(Table 2). 최근 들어 X-선회절 분석법은 전산처리 기술과 기기적 성능의 발달에 힘입어 광물 감정은 물론 광물조성을 정량적으로 분석할 수 있는 단계로 발전되기에 이르렀다. 여기에는

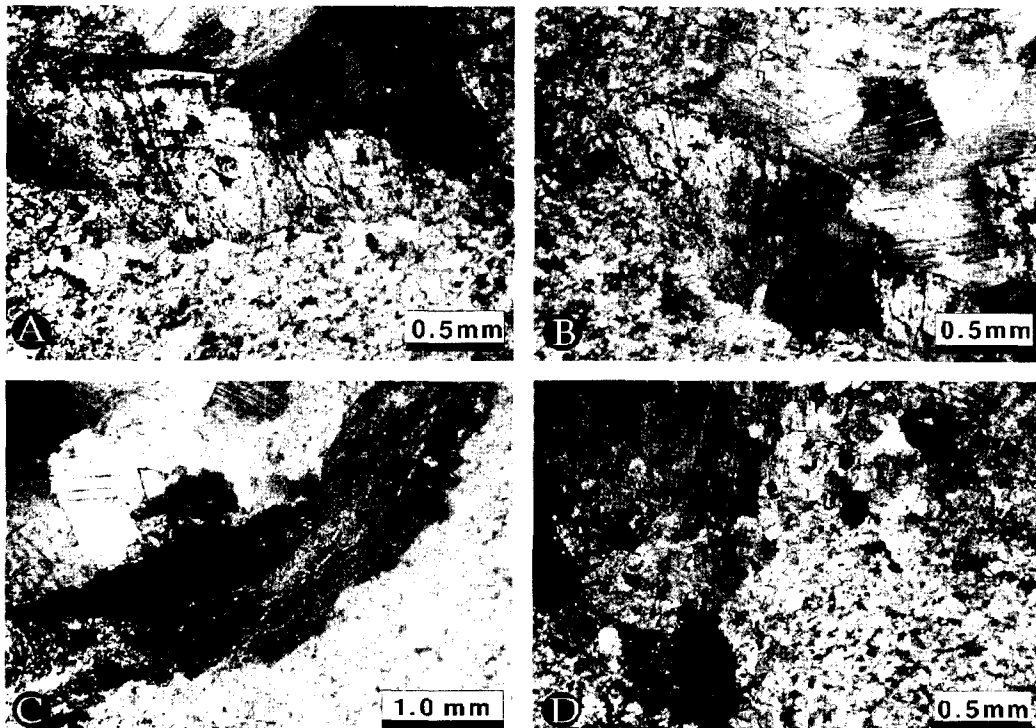


Fig. 7. Polarizing micrographs indicating some impurities in some domestic low-grade carbonate rocks (crossed nicols). A. B. Coarse-grained dolomite rhombs tarnished with hematite stains, C. Crystalline aggregates of graphite and illite, D. Pyrite impurities disseminated in equigranular calcite matrix.



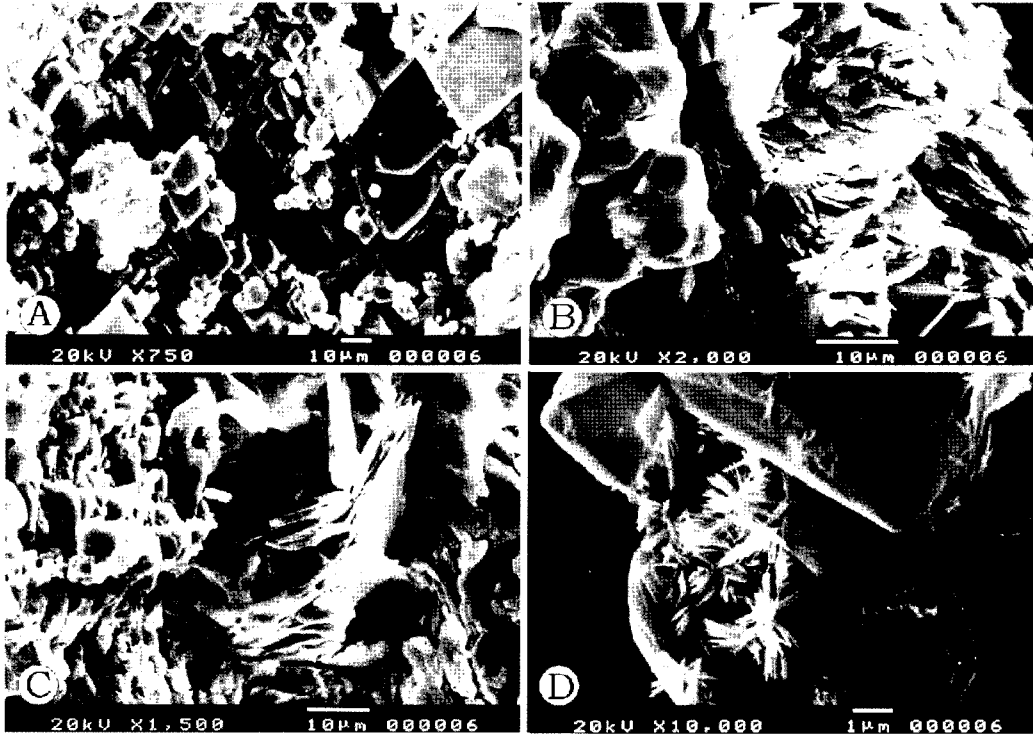


Fig. 8. SEM micrographs showing the occurrence of mineral impurities found in some domestic low-grade carbonate rocks. A. Microcrystalline dolomite rhombs, B. Illite aggregates, C. Tabular graphite flakes, D. Radiating bundles of fibrous goethite.

Table 2. Physical properties of calcium carbonate fillers (Trivedi and Hagemeyer, 1994).

	Rhombohedral calcite (PCC)	Scalenohedral calcite (PCC)	Orthorhombic aragonite (PCC)	Fine-ground limestone	Ultrafine-ground limestone	
Refractive index	1.58	1.58	1.63	1.58	1.58	
Specific gravity	2.71	2.71	2.92	2.71	2.71	
Brightness(%)	99	99	99	95	95	
Surface area(m <sup>2</sup> /g)	6-8	9-15	9-13	5-7	10-12	
Abrasion(mg)	3	3-5	4-8	8	4	
Particle size	-2µm(%)	99	45	75	70	90
	Mean, µm	0.7	1.0-3.0	0.5-1.0	2.0	0.8

PCC: precipitated calcium carbonates

리트벨트(Rietveld) 법에 의한 정량분석법(Quantitative Phase Analysis: QPA)이 가장 효과적인 것으로 여겨진다. 실험과정이 다소 까다롭기는 하지만, 시료의 편향성(preferred orientation) 효과, 결정도, 및 회절선 배경치 등을 보정하여 적용하면 석회석 내의 탄산염 광물들의 정량분석 결과를 얻을 수 있다.

강원도 정선 지역의 풍촌석회암 층에서 산출되는 석회석에 대해서 XRD 정량분석법으로 석회석 광석 중의 주요 광물성분인 방해석과 백운석의 함량을 구해 보았다(Fig. 9).

이 분석법에 의한 탄산염 광물들의 정량은 비교적 신뢰할만한 오차와 재현성 있는 분석결과를 도출한 것으로 해석되었다. 그러나 극미량 함유되는 함철광물과 같은 불순물의 정량에는 회

절선이 너무 미약하여 배경치와의 구분이 어렵기 때문에 적용하기 어려운 것으로 나타났다.

석회석의 화학분석 자료는, 전술한 바와 같이 이것에만 전적으로 의존해서 판단하지 않는다 면, 석회석의 품위와 품질을 평가하는데 있어서 주요기준이 된다는 것은 두말할 나위 없는 사실이다. 주요 화학성분들의 분석에는 대개 신속하고 정확한 분석이 이루어지는 것으로 알려져 있는 X-선형광분석(XRF)이 적용되고, 미량성분들에 대해서는 플라즈마 유도 방출 분광분석(ICPS)으로 그 분석치가 효과적으로 구해진다. 미량으로 수반되는 불순광물들의 화학조성 파악을 통한 감정에는 전자현미분석(EPMA)이 효과적이다. 이 같은 기기적 화학분석 과정에서 검출될 수 없는 CO<sub>2</sub>의 함량은 통상 작열감량(LOI: Loss on Ignition)의 값으로 추산한다. 그러나 소위 'free carbon'이라고 일컬어지는 흑연 성분이 있을 경우에는 이 같은 방식으로 추산할 수 없고, 직접 이 고체상 탄소량을 측정하거나 간접적으로 기존의 화학분석치의 해석과 재계산 과정을 통해서 보정해야만 한다. 석재로 활용될 석회석의 경우에는, 풍화에 의한 석재의 색상 변화 가능성을 고려하여, Fe의 함량과 광물상으로서의 고정상태뿐만 아니라 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>의 조성비도 그 품질평가에서 주요 착안사항이 될 수도 있다.

대개 1 wt% 미만의 미량 또는 극미량 함유되는 불순광물들의 감정과 정량에는 X-선회절법보다는 편광현미경이나 주사전자현미경이 유용할 것으로 여겨진다. 편광현미경을 사용할 경우에는 함철광물이나 흑연과 같은 불투명 광물의 관찰이 용이한 투사 및 반사 검출 편광현미경을 이용하는 것이 편리하다. 주사전자현미경은 콜로이드 상의 수산화 철과 같은 형태로 수반되는 불순물의 감정과 탄산염 광물들의 결정형, 벽개 및 쌍정 발달상황 등을 감정하는데 유용하다.

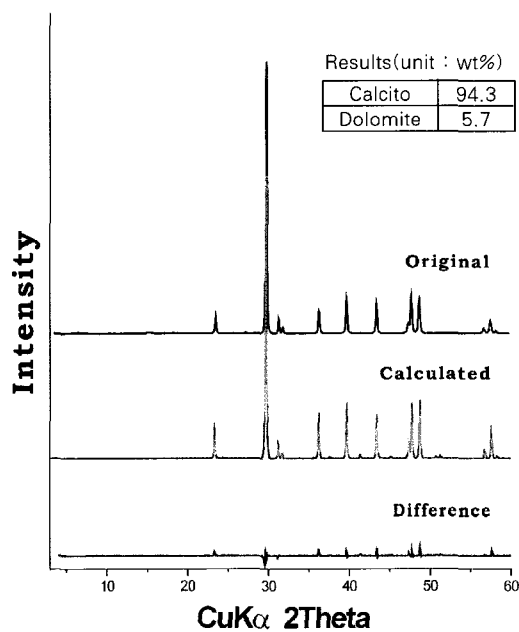


Fig. 9. XRD quantitative phase analyses using by the Rietveld method for some low-grade carbonate rock.

### 국내산 석회석의 부가가치 증진을 위한 효율적 광석평가 방안

석회석의 효율적 개발을 도모하고 그 부가가치를 증진시키기 위해서는 석회석의 품위 및 품질을 합리적으로 평가할 수 있는 응용광물학적 기준과 용도별 표준규격의 설정이 필수적이다. 이를 위해서는 현재 통용되고 있는 화학분석치와 분체상에서의 백색도 위주의 평가기준에서 탈피하여, 좀더 정확하고 세밀한 평가 기준이 마련되어야 할 것으로 여겨진다.

이에 대한 기초자료를 도출하기 위해서 대표적인 국내산(정선 지역의 성신광산, 상동 지역의 삼도광산, 안동 지역의 오대광산 등) 소위 고품

위 석회석들의 광물상, 광물조성, 불순물 내용, 화학조성, 백색도 등을 조사 및 분석하였다.

강원도 정선 지역의 성신석회석 광산에서 산출되는 석회석은 풍촌석회암 층준에 부존되는 것으로 비교적 높은 CaO 함량(53-55 wt%)을 보이지만, 층위에 따라 불순물의 함유를 지시하는 MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 화학성분들의 함량은 다소 큰 차이를 보이는 것으로 알려져 있다(김태수, 1999). 이 지역의 석회석은 방해석의 단위 결정의 크기가 1mm 이상에 이르는 조립결정질을 이루기도 하지만, 대부분 0.1mm 내외의 입도를 보이는 방해석으로 구성된다(Fig. 10).

그렇지만 대략 50 m 정도의 두께를 보이는 광체 상의 하부 층준에서는 백운석이 흔히 수반되

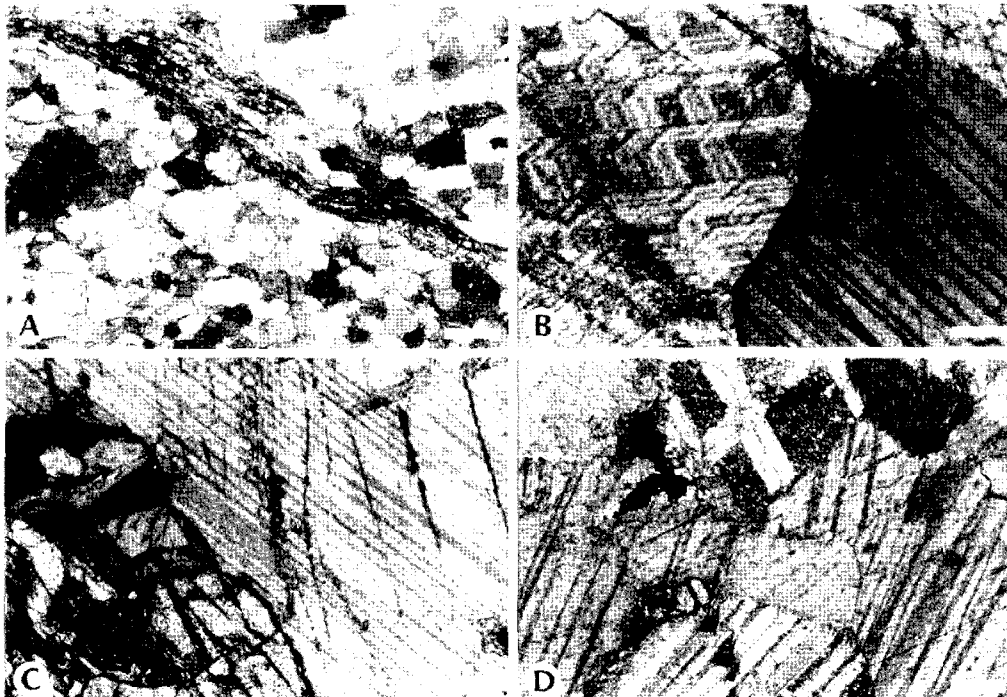


Fig. 10. Polarizing micrographs exhibiting crystallinity of calcite and associated impurities in some carbonate rocks(crossed nicols, scale bar = 0.1 mm). A. Impurities of graphite and illite found in granular calcite aggregates, B. Large twinned calcite crystals tarnished with iron hydroxides, C. Diopside and epidote crystals included in a large twinned calcite, D. Various twinning patterns of calcite crystals accompanying graphite impurity.

는 것이 특징이다. 상대적으로 큰(1-2 mm) 결정  
을 이루는 백운석은 방해석에 의해서 치환되  
어 잔류된 형태로 수반된다. 이와 같은 탄산염  
광물들 사이의 조직적 관계는 탈돌로마이트화  
작용(dedolomitization)이 정선 지역의 고품위  
석회석 생성에 관여되었을 개연성을 시사하는  
것으로 여겨진다. 또한 이 지역 석회석의 탄산염  
광물들은 대개 등립상의 반자형 내지 타형의 결  
정질 집합체를 이루고, 곳에 따라 봉합상으로  
치밀한 조직을 보이는 대리석의 조직과 암상을  
보이는 것이 특징이다(Fig. 10). 불순물로는 일  
라이트(illite)가 흔히 관찰되고 그밖에 황철석,  
흑연, 석영 등이 미량 수반된다. 광석의 취약대  
를 따라 적철석 내지 침철석의 극미립 집합체가  
관찰되기도 한다.

상동 지역산 석회석은 상동 중석 광체 주변의  
방해석 변질대에서 산출되는 것으로서, 단위 결  
정의 크기가 수 cm에 이를 정도로 거정질을 이  
루는 아주 특이한 산출상태와 광물상을 보인다.  
이 석회석은 특징적인 취편쌍정(polysynthetic  
twin) 양상을 나타내는 방해석으로 구성된 고품  
위 광석을 이룬다(Fig. 10). 쌍정 편의 폭이 특  
이하게 넓게 나타나고 흔히 2개의 방향으로 발  
달하는 쌍정 양상을 편광현미경 하에서 잘 관찰  
할 수 있다. 방해석 거정 내에는 유체포유물  
(fluid inclusion)도 많이 포함되고, 적철석으로  
사료되는 철의 극미립질 산화물이 2차적으로 균  
열부를 따라 충전된 양상을 나타낸다. 함철광물  
이외의 불순물로서 투휘석(diopside), 투각섬석  
(tremolite), 녹립석(epidote) 등과 같은 석회  
규산염(calc-silicates) 광물들이 간혹 수반되는  
것이 특징이다.

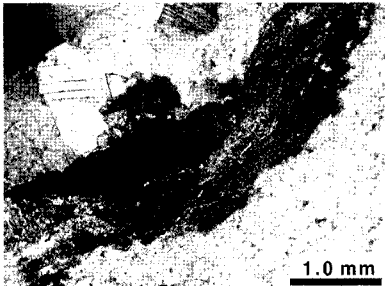
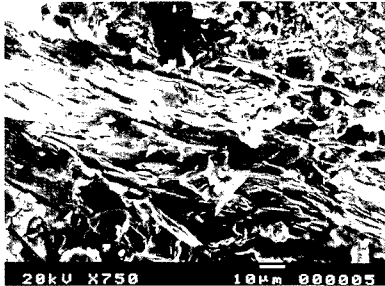
안동 지역산 석회석은 선캠브리아기 변성퇴적

암류에서 산출되는 광석으로 대부분 재결정된  
조립질 방해석의 고품위의 탄산염 광물상을 이  
룬다. 소위 'free carbon'으로 불리우는 흑연의  
함유량이 상대적으로 높다는 점을 제외하고는  
비교적 순수한 방해석 조성을 이룬다. 흑연의 함  
유량 때문에 X-선형광(XRF) 분석법으로 화학  
분석할 경우에 작열감량(LOI)의 수치와 분석치  
합계가 상대적으로 낮게(분석치 합계: 대개  
95wt% 이하) 계산되는 경향이 있다. 이 석회석  
의 방해석은 대개 1mm 내외의 입상으로 산출  
되고 다양한 쌍정형을 보여주는 것이 특징이다.  
불순물로는 흑연 이외에 적철석 내지 침철석 상  
의 함철광물들을 미량 함유하고 저품위 광석에  
서는 투휘석과 같은 석회규산염 광물들이 미량  
수반된다.

위에서 언급한 바와 같이 국내산 고품위 석회  
석들은 그 산지에 따라 고유한 광물상, 광물조성  
및 광물특성을 나타낸다. 이 같은 석회석 원광석  
이 지니는 광물학적 특징을 (1) 품위 및 품질 평  
가, (2) 분체 및 정제 과정 그리고 (3) 용도개발  
등과 관련시켜 적용함으로써, 석회석 산업과 관  
련된 연구개발을 효율적으로 시행할 수 있을 것  
으로 믿어진다. 이를 위해서 국내산 석회석의 산  
출지별로 각 원광석에 대한 광물분석 자료를 정  
리한 광물특성 표준규격(mineralogical  
specification)이 마련되어야 할 것이다. 다음의  
표 3의 예시는 성신 석회석광산 광석들 중에서  
가장 저품위인 광석을 대상으로 필자들이 설정  
한 것으로서, 이와 유사한 원광의 품위와 품질을  
합리적으로 평가할 수 있는 광석 분석자료 규격  
표의 확립이 공신력 있는 관계기관에 의해서 이  
루어져야 할 것으로 여겨진다.

Table 3. A mineralogical specification for some low-grade carbonate rock.

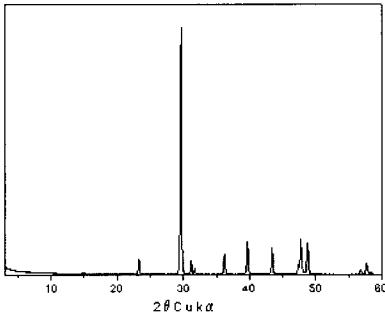
1. Ore type: Carbonate rock    2. Mineral name: Calcite    3. Catalogue No: Ca2241-3  
 4. Location and Occurrence: Occurs as beds at the lower part of the Pungchon Limestone Formation in the Jeongseon area(강원도 정선군 성신석회석 광산).  
 5. Polarizing and SEM micrographs.

6. Chemical composition (wt%).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	LOI	Total
3.79	0.48	0.07	0.77	50.87	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	43.24	99.25
3.79	0.48	0.07	0.77	51.01	0.00	0.01	0.00	0.06	0.01	43.24	99.44

7. X-ray diffraction pattern and XRD quantitative phase analyses.



〈Major constituents〉

	Calcite	Dolomite
wt(%)	94.7	5.3

Impurities: graphite, illite, pyrite,  
Fe-hydroxides(goethite?)

8. Whiteness.

L*(lightness)	a*(chromaticity: green-red)	b*(chromaticity: yellow-blue)
88.89	-0.87	2.64

9. References.

김태수, 1999, 성신석회석 광산의 지질광상 및 생산공정. '99년도 한국광물학회 추계답사 및 석회 석주제 학술발표 논문집, 한국광물학회, 3-12.  
 Harben, P.W. and Kuzvart, M., 1996, Industrial Minerals: A Global Geology. Industrial Minerals Information LTD., 462 p.

## 결 언

일반적으로 석회석에서 품위와 품질은 다른 산업광물들의 경우처럼 엄밀히 구분되어 있지 않을 뿐만 아니라, 그 개념조차도 정확히 인식되지 않고 있는 실정이다. 이는 석회석의 응용부문에서 특정한 화학성분(Ca, Mg 또는 Fe)들의 함유정도를 기준으로 이 광석의 품위와 품질을 가늠하는 방식이 대규모의 수요 및 공급 체계를 갖는 종래의 석회석 산업에서는 별다른 무리 없이 통용되고 있기 때문이다.

현재 국내 석회석 업계가 겪고 있는 개발여건의 악화와 환경복구 비용 상승 등의 문제로 인해서, 채산성과 개발경제성이 저하되고 있는 실정이고 앞으로는 좀더 심각해질 것으로 예견된다. 이를 극복하기 위해서는 석회석의 효율적 개발과 부가가치 향상을 꾀할 수밖에 없다. 석회석의 부가가치 향상을 도모하기 위해서는 효율적인 분체 및 정제 기술개발이 이루어져야하고 원광의 특성에 따른 용도개발이 이루어져야 할 것이다.

이 같은 기술개발을 뒷받침하기 위해서는 종래의 화학분석 결과에 의존하여 이루어지던 광석평가 방식으로는 한계가 있고 보다 정밀한 광물학적 평가방식이 적용되어야 할 것이다. 이를 위해서는 석회석의 품위 및 품질 개념에 대한 인식을 바탕으로, 화학분석 자료는 물론 그 광물상, 광물조성 및 광물특성에 대한 이해와 이에 관련된 응용광물학적 지식기반 하에서 이루어져야 할 것이다. 또한 국내의 부존자원의 효율적이고도 체계적인 관리를 위해서 주요 석회석 산지별로 원광석의 품위 및 품질을 평가할 수 있는 광물특성 표준규격의 확립도 관계 당국이나 학계에 의해서 시급히 이루어져야 할 것으로 믿어진다.

## 참고 문헌

- 김태수, 1999, 성신석회석 광산의 지질광상 및 생산공정. '99년도 한국광물학회 추계답사 및 석회석주제 학술발표 논문집, 한국광물학회, 3-12.
- Harben, P.W. and Kuzvart, M. (1996) Industrial Minerals: A Global Geology. Industrial Minerals Information LTD., 462 p.
- Klein, C. and Hurlburt, C. S. (1985) Manual of Mineralogy. 20th edition, John Wiley & Sons, New York, 596 p.
- Leeuw, N. H. and Parker, S. C. (1998) Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: an atomic approach. J. Phys. Chem. B, 102, 2914-2922.
- Meyer, H. J. (1960) Ueber Vaterit und seine Struktur. Fortschr. Mineralogie, 38, 186-187.
- Meyer, H. J. (1969) Struktur und Fehlordnung des Vaterits. Zeits. Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 128, 183-212
- Trivedi, N.C. and Hagemeyer, R.W., 1994, Fillers and coatings. Industrial Minerals & Rocks, 6th. ed., D.D. Carr, ed. SME, Littleton, CO, 483-495.
- Turekian, M.E. (1972) Chemistry of the Earth. Holt, Rinehart & Winston, 131 p.
- Veizer, J. (1983) Chemical diagenesis of carbonates: theory a application of trace element technique. Chap 3. (Arthur, M.A. et al. eds.) Stable Isotopes in Sedimentary Geology, SEPM Short Course Notes 10.