

대리암형 백운석의 분체 특성과 충전재로서의 응용성 평가

Characterization and assessment of the dolomite powder for application as fillers in the marble-type ore

노진환 (Jin Hwan Noh)* · 이나경 (Na-Kyoung Lee)

강원대학교 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

요약: 접촉변성과 열수변질 작용이 중첩되어 형성된 자성 광산의 대리암형 백운석은 대개 98 wt.% 이상의 매우 높은 백운석 함유도를 보이는 고품위백운석으로서 부수적으로 석영, 백운모, 황철석과 같은 불순물을 미량 함유한다. 열수변질 산물로 여겨지는 황철석으로 인해 0.4 wt.% 정도의 상당히 높은 철분 함유 수준을 보이는 것이 특징이다. 대체로 백색을 띠는 이 백운석은 0.35~0.46 mm의 결정 입도를 보이며 반자형의 등립상 조직을 이룬다. 이 백운석의 분체 특성은 전형적인 고품위석회석인 풍춘층 석회석에 비해 분쇄 효율, 미분체의 형성 및 입도 분포 면에서는 다소 우수한 것으로 나타난다. 또한 철분 함량을 제외하고는 기타 충전재로서의 품질상의 주요 요소들 즉, 백색도, 흡유율 및 비표면적은 물론 신장비, 형상비, 구형도와 같은 형상 특성 면에서도 결코 뒤떨어지지 않는 분체 특성을 보인다. 이 같은 자성 백운석의 양호한 분체 특성은 원광에서의 기본적으로 높은 백운석 함유도와 비교적 높은 결정도에 기인한 것으로 여겨진다. 이 백운석은 비교적 높은 철분 함량과 황화광물의 혼재로 인해서 금속제련용을 제외한 소성용 용도로는 적합하지 않은 것으로 판단된다. 그렇지만 적절한 선광 공정이 적용된다면 현재 중탄용 석회석이 차지하고 있는 대부분의 충전재 응용 부문에서는 고품위석회석의 대체재로서 충분히 활용이 가능할 것으로 평가된다.

주요어: 대리암형 백운석, 고품위백운석, 백운석, 황철석, 분체 특성, 형상 특성, 충전재

ABSTRACT: The marble-type dolomite from the Jasung Mine, which was formed by duplicated affects of contact metamorphism and subsequent hydrothermal alteration, corresponds to a high-purity dolomite ranging up to above 98 wt.% in dolomite contents. The dolomite contain minor impurities such as quartz, muscovite, and pyrite. It is characteristic that the dolomite is fairly Fe-rich corresponding to 0.4 wt.% due to the presence of pyrite of possible hydrothermal origin. The dolomite is nearly white-colored and constituting with subhedral crystals ranging 0.35~0.46 mm in size, forming equigranular texture. Compared to the typical high-Ca limestone from the Pungchon Formation, the powder characteristics of dolomite is rather superior in milling efficiency, yields of fine particles, and size distribution. In addition, except for iron contents, the dolomite powder is no less superior than the limestone in quality and characteristics as fillers with respects to not only whiteness, oil absorption, and specific surface area but also shape characters such as elongation ratio, aspect ratio, and sphericity. This good characteristics of dolomite powder seem to be originated basically from com-

*교신저자: jhnoh@kangwon.ac.kr

paratively higher grade and crystallinity of dolomite. Higher iron contents and the presence of sulfides prevents the dolomite from application for uses by thermal treatment, except for metallic manufacture. However, if proper ore separation procedure is available, the dolomite can be sufficiently utilized as substitutes for high-Ca limestone in most fields of filler industries.

Key words : marble-type dolomite, high-purity dolomite, dolomite, pyrite, powder characteristics, shape characters, filler

서 언

석회암과 백운암으로 주로 구성되는 탄산염 암석은 지각 상에서 대략 15% 정도를 점유하여 지질환경을 이해하는데 중요할 뿐만 아니라 산업응용 면에서도 다른 어떤 암석 유형들보다 유용한 부존자원이다. 석회석(limestone)과 백운석(dolomite)은 각각 방해석(calcite, CaCO_3)과 백운석(dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)을 주된 유용 광물성분으로 함유하는 광석 유형을 지칭한다. 개념상 분명히 달라야 될 암석과 광석의 영문 명칭이 동일할 뿐만 아니라 백운석의 경우에는 암석, 광석 및 단위 광물의 명칭이 영문으로는 전부 같고 국문으로는 광석과 광물명이 동일하여 용어상의 다소간의 혼란이 야기되는 상황이다. 이들이 거의 단일 광물상을 이룰 정도로 순수한 조성을 이룰 경우에는 소위 ‘고품위석회석(high-Ca limestone)’과 ‘고품위백운석(high-purity dolomite)’이라고 부른다. 국내에서는 아직 용어조차도 생소한 고품위백운석은 고품위석회석과 마찬가지로 국내외를 막론하고 아직 학계에서조차도 정확한 개념이 설정되지 않고 있는 상황이다. 단지 백운석의 산업 응용 측면을 체계적으로 다루었던 일부 학자들(Hershey and Maher, 1985; O’Driscoll, 1988)에 의해 고품위 백운석은 “MgO가 20% 이상(MgCO_3 기준으로는 40% 이상) 함유되면서 탄산염 성분($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$)의 총 함량이 97% 이상에 이르는 백운석 유형”으로 설정된다.

백운석과 석회석 모두 건설재료용, 농업용으로 쓰이는 등 일부 부문에서는 구분 없이 쓰이기도 하지만 대부분의 사용 부문에 있어서는 큰 차이를 나타낸다. 그러나 백운석이 석회석과 비교하여 산업응용 측면에서 어떻게 달리 적용되고 품질 규격 면에서 어떤 차이와 제한이 있는지에 대해서는 문헌상에서 분명히 제시된 바가 없어 업계에서도 이러한 부분에서 상당한 혼란을 겪고 있는 실정이다. 또한 충전재(filler)

응용 부문에서 석회석과 백운석의 적용 한계와 상대적 품질 우월성 등이 원광의 어떤 광물학적 요소와 연관되는 문제인지도 아직 잘 연구되어 있지 않은 상황이다.

따라서 본 연구에서는 국내의 대표적인 고품위백운석인 충청북도 자성 광산에서 산출되는 대리암형 백운석을 대상으로 그 광석 및 분체 특성간의 연계성을 규명하고 백운석의 응용광물학적 특성을 평가하고자 한다. 이를 국내의 대표적인 풍촌층 고품위석회석과 대비하여 해석함으로써 궁극적으로는 석회석과 백운석의 충전재 응용 부문에서의 응용성 순위 평가에 관한 학술적 근거를 밝히고자 한다.

연구 방법

(주)성신이 경영하는 자성 백운석 광산(충청북도 충주시 산척면)에서 백운석의 산출상태를 조사하고 두 종류의 광석을 대표 시료로서 채취하였다. 편광현미경과 통상적인 X-선 회절분석(XRD: model RIGAKU D/Max 2200)을 통해 광물조성, 광물상, 광물의 결정형을 확인하였다. 원광의 결정도와 입도 분석을 위해서 영상분석 시스템(image analysing system)으로 최근 개발된 소프트웨어(i-solutionTM)를 사용하였고, 입도 분포를 파악하기 위해서는 백운석 결정을 총 500점 이상 측정하여 통계적으로 처리하였다. 백운석의 화학분석은 주요 원소를 기초과학연구원 연구원에 의뢰하여 X-선형광(XRF) 분석법으로 시행되었다. 광석 중의 백운석과 방해석의 함량은 10% 염산에 용해시켜 정량하는 영국 지질조사소의 표준방식으로 구하였다(Harrison, 1992).

백운석의 분쇄는 조크리셔(jaw crusher), 콘크리셔(cone crusher) 및 펄버라이저(pulverizer)를 순차적으로 적용하는 조분쇄 과정을 거쳤다. 미분쇄 과정은 3600 mL의 용적을 가지는 볼밀을 사용하였다. 조분쇄한 후 투입 시료의 입자 크

기를 1 mm 이하로 조절하여 불밀 실험을 시행하였다. 시료의 장입량은 500 g이고, 30 mm의 알루미늄 재질의 불을 사용하여 장입량 7.6 kg 그리고 밀의 회전속도는 80 rpm의 조건에서 수행되었다.

백운석의 분체상 시료들에 대해서 입도분석기(Malvern, Mastersizer 2000)를 이용하여 입도 및 그 분포를 측정하였다. 분체의 형상 관찰 및 형상비(aspect ratio)의 측정에는 조분쇄 입자의 경우에는 굴절액에 백운석 분체를 침잠(immersion)시켜 관찰하는 방식으로 편광현미경을 통해 이루어졌다. 편광현미경 하에서 관찰이 어려운 미분체 산물에 대해서는 주사전자현미경(HITACHI, model S-4300)을 사용하여 관찰하였다. 신장비(elongation ratio)는 총 500 개의 입자들을 대상으로 영상분석 장치를 사용하여 그 값을 측정하였다. 백운석 분체의 비표면적(specific surface area)은 BET 분석법(Quantachrom, model NOVA Ver. 2.1)으로 구하였다. 흡유량의 측정에는 미국의 표준측정법(ASTM D281)으로 이루어졌고, 백색도와 색도의 측정에는 실험용 색도측정기(MINOLTA, model CR-300)와 관련 프로그램(Croma Magic™)을 사용하였다. 미분체의 굴절률은 표준굴절액을 이용하여 베케선법(Becke-line method)으로 측정하였다. 백운석 분체의 pH는 미분체를 증류수에 20 g/100 mL의 조성으로 현탁시켜 측정하였다.

백운석의 산출 상태 및 광석 유형

대리암형 백운석이 산출되는 자성 광산 일대는 선캠브리아기의 흑운모 화강암질 편마암을 기반으로 하여 오르도비스기의 삼태산층, 시대미상의 서창리층이 분포한다. 흑운모 화강암질 편마암은 부분적으로 호상편마암 및 안구상 편마암으로 전이되며 서창리층에 의해 부정합으로 피복된다(제천도폭 1:50,000, 1967).

백운석 광상은 삼태산층 내에 협재하는 백운암층 내에 부존되며, 이 층은 단층에 의해 일부 절단되면서 편암을 사이에 두고 이중으로 분포한다. 심한 변성작용에 의해 백운암질 대리암의 양상을 나타내고 회색 내지 백색을 나타낸다. 본 연구에서는 백운석의 결정도에 따라 채취된 두 가지 광석이 사용되었다(하부 사항 막장(DSS05071, D1)과 대리석 막장(DSS05072, D2)).

백운석 광체는 기존의 백운석질 대리암이 열수 변질된 형태로서 특징적으로 백색의 세립 내지 중립질의 결정질 암체를 이룬다. 기존의 백운암 층준을 따라 규제된 변질 양상을 보이지만, 국지적으로는 상대적으로 세립질인 암회색의 원암과 층준 부조화적(discordant) 산출상태를 이루기도 한다. 황철석(pyrite)을 비롯한 자류철석(pyrrhotite) 등과 같은 황화금속 광물들을 흔히 수반하고 이질부에서는 일라이트(illite)와 단사 녹니석(clinocllore)을 함유하는 것과 같은 열수 변질 양상이 현저하다. 열수변질 작용에 의해 광체의 균열대를 따라 수반된 미립의 황철석 내지 황동석이 산점상으로 분포하고 소량의 방해석이 관찰되기도 한다.

백운석의 광물 특성

백색 내지 유백색을 띠는 조립질 대리암의 암상을 나타내는 백운석은 편광현미경 관찰과 X-선회절 정량분석 결과에 의하면 99% 이상의 순수한 백운석으로 구성되는 것으로 파악되었다(그림 1). 이는 백운석의 분류 체계(Hershey and Maher, 1985)에 의하면 고품위백운석에 해당된다(그림 2). 전체적으로 등립상(equigranular)을 이루고 대개 0.2~1.0 mm 범위의 결정 입도를 보이는 반자형 내지 타형으로 제결정된 백운석 결정들은 대리암과 같은 치밀한 조직을 나타내는 것이 특징적이다. 영상 분석시스템으로 백운석 원광의 결정 입도 분포를 500 점 이상 계수하여 통계 처리한 결과, 2개의 시료가 모두 1 mm 이하의 입도 범위에 속하며 0.4 mm 또는 0.5 mm 정도의 값에서 정상부를 이루는 단순 분포 양상을 보였다. 또한 D2 광석은 D1보다 입도 분포가 넓으며 분포 곡선이 정점보다 작은 입자 쪽으로 치우친 비대칭 분포 경향을 나타낸다(그림 3).

백운석은 일반적으로 세 방향의 벽개면을 갖지만, 단면상에서는 주로 한 방향 내지 두 방향의 벽개가 관찰된다. 탄산염 광물 내의 벽개는 분쇄 과정에서 취약대로 작용하여 입자의 형상과 분쇄 효율성에 영향을 줄 수 있는 물리적 특징이다. 벽개의 발달 정도는 그 방향, 발달 정도 및 벽개면 사이의 간격으로 설명된다. 백운석 결정 내 벽개의 발달 정도인 간격은 각각 25 μm 와 20 μm 로 측정되었다. 상대적으로 D2 광

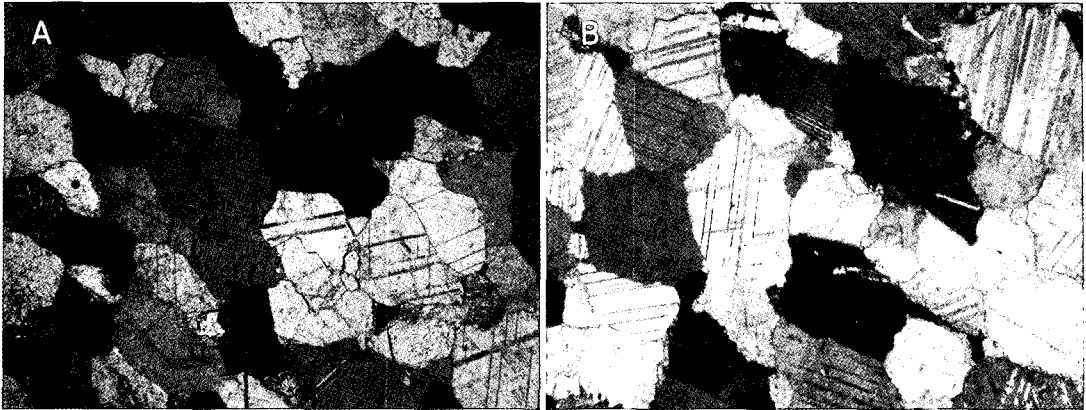


Fig. 1. Photomicrographs of high-purity dolomite showing the various crystallinity and texture (crossed nicols). A. High-purity dolomite ore showing equigranular texture (D1). B. Cleavage and twin pattern of dolomite found in high-purity dolomite ore.

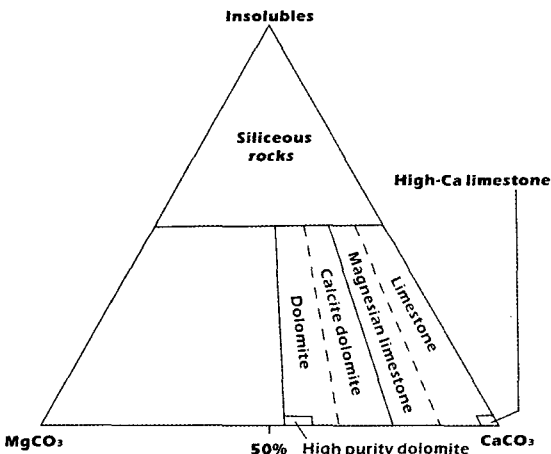


Fig. 2. Classification of limestone and dolomite (Hershey and Maher, 1985).

석의 백운석 내 벽계가 D1 광석에 비해 더 뚜렷이 관찰된다.

쌍정도 분쇄 과정에서 선택적인 취약대로 작용할 개연성이 있기 때문에 이 같은 연구를 위한 현미경 관찰 과정에서 주요 착안 사항이다. 백운석 내에서 관찰되는 쌍정은 주로 역학적 쌍정으로 소광과 발광 부위가 마치 띠 모양으로 반복해서 발달하는 엽리쌍정(lamella twin)이 특징적이다. 2개의 백운석 광석 내의 백운석 결정들의 쌍정의 발달 양상을 관찰한 결과, 쌍정의 폭이 다소 불규칙하지만 대개 15~29 μm 값을 가지며 발달하는 것으로 나타난다. 결정형은 결정 단면으로 표현되는 편광현미경에서는 파

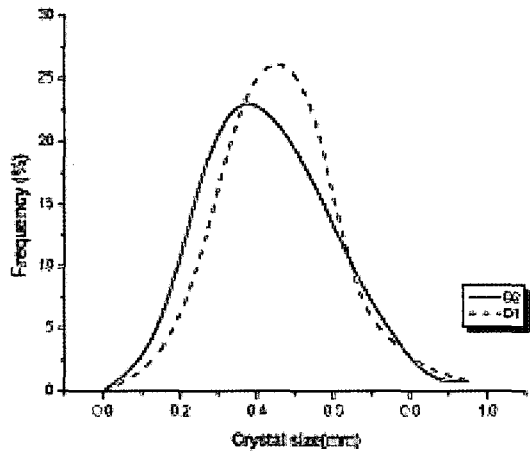


Fig. 3. Crystal size distribution curves of high-purity dolomite. A. D1, B. D2.

악하기가 어려우나 대체로 능면체형(rhombohedral)의 결정형을 갖는 것으로 파악되었다.

X-선형광 분석법(XRF)으로 분석된 백운석의 주요 성분인 CaO와 MgO의 함량은 각각 D1 광석이 31.33, 20.68 wt.%, D2 광석은 30.89, 20.23 wt.%로써 매우 높은 함유수준을 나타낸다(표 1). 이론치보다 다소 높게 분석된 CaO 값은 분석상의 오차뿐만 아니라 미량 존재하는 방해석의 혼재에 기인한 것으로 여겨진다. 순도 높은 탄산염 광석의 경우에는 불순물의 X-선회절 강도가 너무 미약하여 광물 성분을 정량하는데 많은 어려움과 오차가 수반된다. 따라서 10% 염산으로 가열처리하여 잔류된 성분(in-

Table 1. Mineralogical characteristics and chemical composition of high-purity dolomite (wt.%)

Ore No.	Color	Mean Crystal Size (mm)	Cleavage Interval (μm)	Twin		Crystal Shape						
				width (μm)	interval (μm)							
D1	white	0.46	30	20	28	subhedral to anhedral						
D2	white	0.35	25	29	15	anhedral						

Ore No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total
D1	0.33	0.16	0.01	0.45	0.02	20.68	31.33	0.10	0.05	0.04	46.49	99.66
D2	1.44	0.37	0.02	0.33	0.00	20.23	30.89	0.10	0.08	0.05	45.72	99.23

Table 2. Grade of dolomite and associated mineral estimated by rock-chip method and X-ray diffraction of insoluble residue (wt.%)

Ore No.	dolomite	calcite	quartz	muscovite (+ illite)	clinochlore	pyrite
D1	98.88	-	0.90	0.17	-	0.05
D2	97.44	0.20	1.24	1.03	0.01	0.07

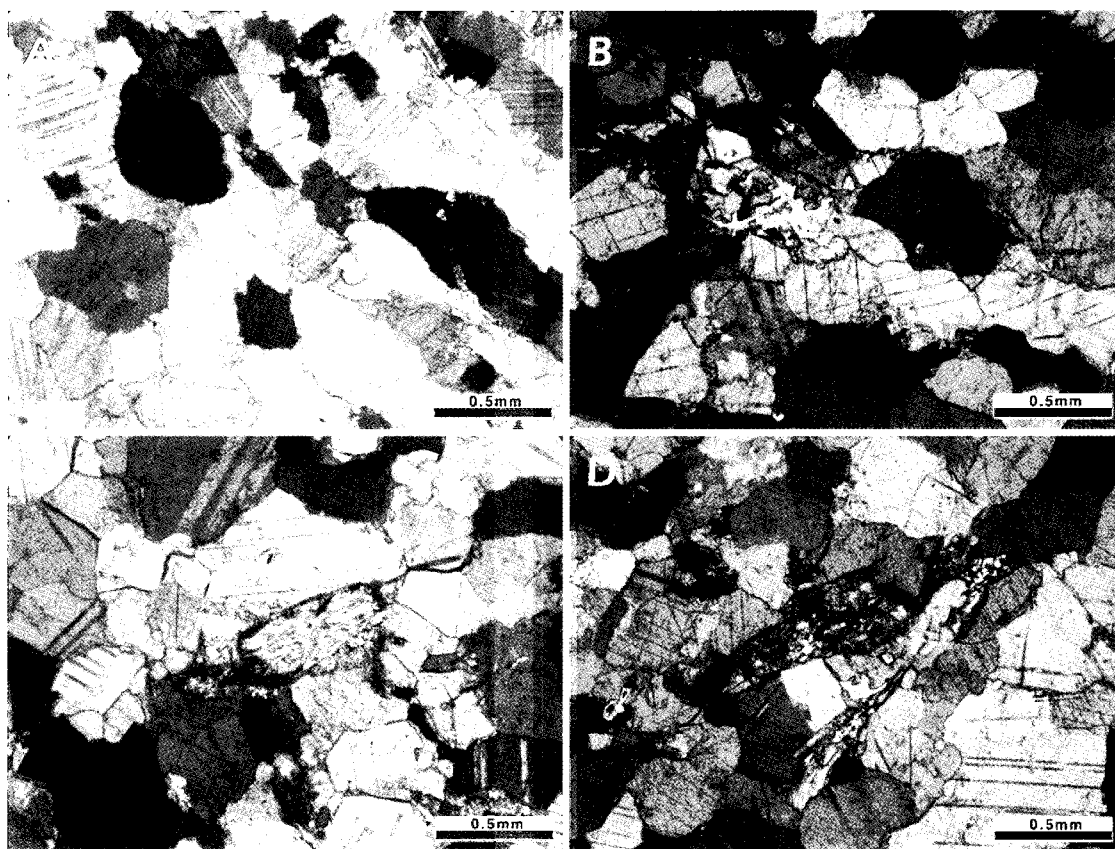


Fig. 4. Photomicrographs of impurities found in high-purity dolomite (crossed nicol). A. A muscovite crystals in dolomite ore. B. Quartz and muscovite admixture found in dolomite ore. C. Muscovite crystal associating in dolomite ore. D. Illite, clinochlore and quartz is found in dolomite ore.

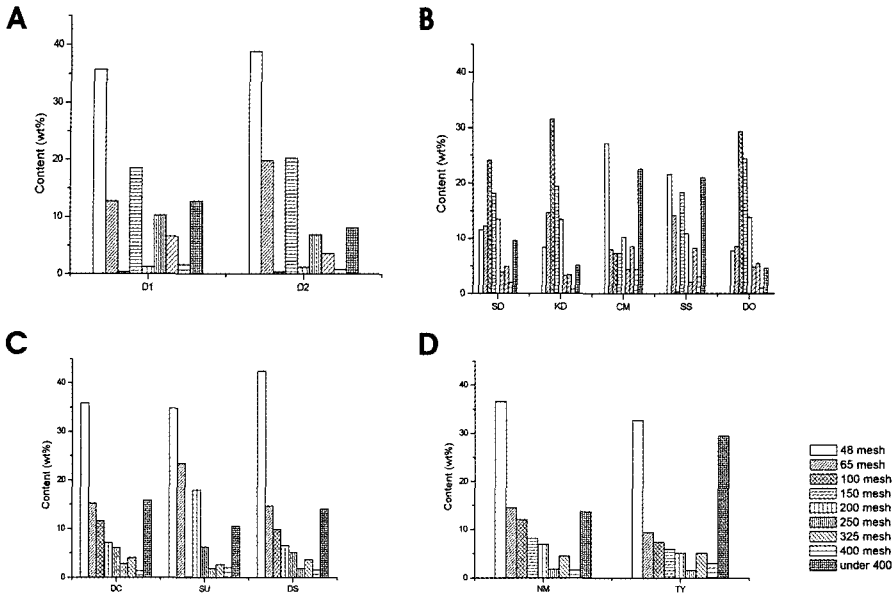


Fig. 5. Wet-sieving results of crushed samples of dolomite and limestone. A. Dolomite, B. Micro-crystalline calcite type, C. Mega-crystalline calcite type, D. Micro-crystalline marble type and Coarse-crystalline marble type.

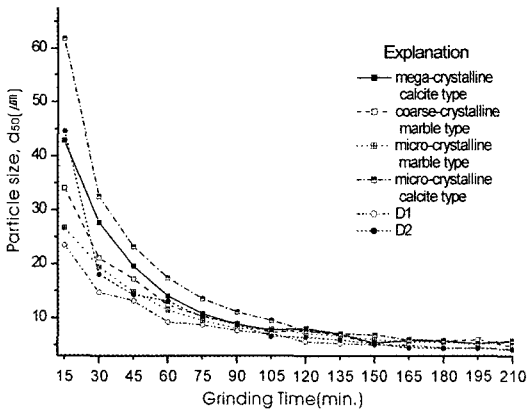


Fig. 6. Change of median (d_{50}) of carbonates powder with increasing of milling time.

soluble residues)의 양을 근거로 용해된 탄산염 성분을 계량하고, 이를 X-선회절 분석 결과와 비교 검토하여 품위를 산정하는 방법을 사용하였다(Harrison, 1992). 이 측정법으로 산정된 백운석의 품위는 미량 존재하는 방해석을 포함하여 D1과 D2가 각각 98.88, 97.64 wt.%에 해당된다(표 2). 이 결과를 단위 성분 단위로 재계산한 결과에 의하면 D1, D2 광석의 $MgCO_3$ 와 $CaCO_3$ 의 함량은 각각 53.12, 53.12 wt.%와

45.42, 45.21 wt.%로 분석되었다. 여과 후에 남은 잔류물의 함유량은 D1의 경우 1.02 wt.%이고 D2는 2.07 wt.%이다. 잔류물에 대한 X-선회절 정량 분석 결과 및 편광현미경 관찰 결과 단사녹니석, 석영, 황철석 및 백운모가 소량 함유되어 있음을 확인하였다(표 2, 그림 4).

백운석 분체의 입도 및 형상 특성

볼밀을 통한 미분쇄를 시행하기 전에, 우선 1 mm 이하의 입도로 조분쇄된 분쇄물을 습식 체가름 방법을 사용하여 그 입도를 분석하였다(그림 5). 백운석은 상대적으로 다소 넓은 입도 분포를 보이고 높은 조분체(100 mesh 이상의 함량) 함유 수준을 나타낸다. 이에 비해서 석회석은 광석의 유형에 따라 다양한 입도분포 양상을 보인다.

백운석의 분쇄 효율*을 검증하기 위해서 입

* 이 논문에서 언급된 ‘분쇄효율’은 일정한 분쇄 공정 체계와 처리 시간 하에서 이루어진 미분체의 형성 정도를 의미하는 단순 기술적 용어(descriptive term)로써 사용되었다.

Table 3. Powder characteristics of high-purity dolomite and limestone (MI: Micro-crystalline calcite type, ME: Mega-crystalline calcite type, CM: Coarse-crystalline marble type, MM: Micro-crystalline marble type)

Properties	Dolomite		Limestone			
	D1	D2	MI	ME	CM	MM
mean particle size (d_{50} , μm)	4.16	4.21	5.32~5.61	5.17~5.27	5.97	4.96
top cut (d_{98} , μm)	45	45	60~69	64~79	91	57
sub-micron fraction (%)	20	21	19~23	22~27	23	25
surface area (m^2/g)	2.95	3.21	2.83~3.26	2.96~3.26	2.97	3.14
oil absorption ($\text{mL}/100 \text{ g}$)	18	18	18~20	19~21	20	20
elongation ratio (PPL)	1.67	1.81	1.49~1.60	1.72~1.78	1.66	1.58
aspect ratio	1.9	2.0	1.9~2.1	2.1~2.3	2.0	1.8
refractive index	1.575	1.560	1.580	1.570	1.598	1.572
	-1.672	-1.672	-1.650	-1.654	-1.658	-1.646
pH	9.23	9.17	9.72~9.88	9.85~9.91	9.77	9.87
whiteness	95	96	93~95	94~95	94	96

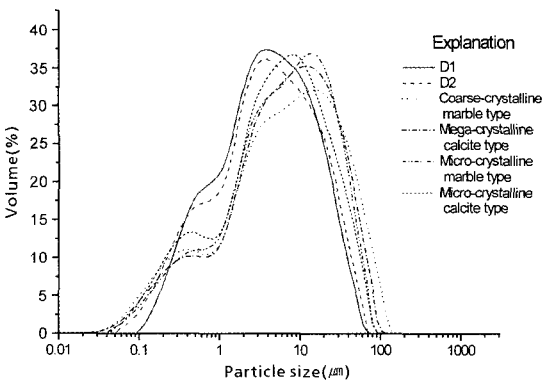


Fig. 7. Particle size distribution of carbonates powder by ball-milling with grinding time. A. D1, B. D2.

도분석기를 사용하여 분쇄 시간의 경과에 따른 d_{50} (즉, 누적 빈도수가 50%에 해당되는 입도)을 측정하였다. 또한 같은 방식으로 구해진 풍춘층 고품위석회석의 경우와 대비하여 분쇄 효율성을 나타내었다(노진환과 이나경, 2007; 그림 6). 백운석의 중간경(median, d_{50})은 $4.61 \sim 4.21 \mu\text{m}$ 으로 측정되어 상대적으로 석회석보다 분쇄 효율이 높게 나타난다. 이러한 분쇄 효율성은 백운석들 간에도 약간의 차이가 인지된다. 분쇄 공정이 15분 경과 한 후에는 D1 광석의 중간경(d_{50})은 $44.61 \mu\text{m}$, D2 광석은 $23.46 \mu\text{m}$ 의 값으로 현격한 차이를 보이지만, 105분 정도 분쇄가 경과된 후에는 거의 비슷한 입도 수준을 보이

고, 210분 경과한 후의 최종 분쇄산물의 중간경(d_{50})은 D1 광석이 $4.16 \mu\text{m}$ 그리고 D2 광석의 경우에는 $4.21 \mu\text{m}$ 로써 약간의 차이를 보였다. 따라서 대체적으로는 D2 광석이 D1에 비해 분쇄 효율이 다소 높은 것으로 볼 수 있다(그림 6). 자성 백운석 최종 분쇄산물의 입도 분포는 폭이 좁고 단순한 양상을 나타낸다. 이에 비해서 풍춘층 석회석은 단순한 분포와 이원적인 분포를 갖는 광석으로 구분된다. 두 종류의 백운석 광석들을 비교하면, 그 분포 범위는 서로 유사하게 나타지만 상대적으로 D2 광석이 D1 광석에 비하여 입도 분포가 다소 넓고 미분체의 양이 더 많은 경향을 보인다(그림 7).

백운석의 미분체 형상을 분석하기 위해서 편광현미경과 주사전자현미경은 물론 영상 분석 시스템과 형상 분석기를 적용하여 세밀히 조사하였다. 이 같은 다양한 측정 장치를 이용하여 분체의 물성에 영향을 줄 개연성이 있는 입자의 형태, 쇄설면의 발달 상황, 형상비 및 신장비를 관찰하고 측정하였다(표 3). 백운석의 형상비를 측정된 결과, D1 광석의 경우에는 1.9이고 D2 광석에서는 2.0의 값을 갖는 것으로 밝혀졌다. 백운석의 형상비는 미정질 방해석형과 조립질 대리암형 광석과 비슷한 값을 보이고 거정질 방해석형 광석에 비해서는 작은 값으로 나타난다. 신장비는 분체의 단면상에서는 길이:폭의 값(침상 내지 주상의 분체에서는 이 수치가 형상비로 정의 됨)으로 정해진다. D1 광석의 경

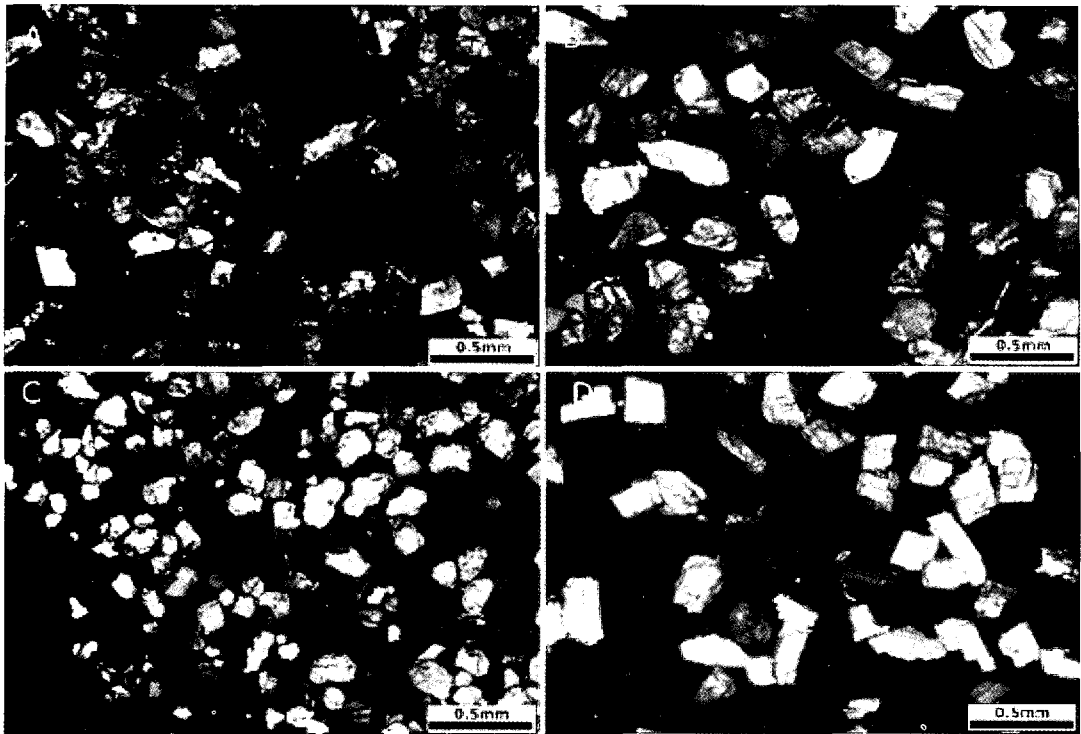


Fig. 8. Polarizing micrographs showing the particle shape and optical characters of crushed carbonates particles. A. D1, B. D2. C. Micro-crystalline calcite type, D. Mega-crystalline calcite type.

우에 1.67이고 D2 광석에서는 1.81로 측정되었다. 이는 벽개의 발달이 보다 현저한 D2 시료의 원광 특성에 기인한 것으로 여겨진다. 백운석과 석회석 간에 뚜렷한 신장비 상의 차이를 인지할 수 없지만, 백운석 시료 D2와 거정질 방해석형 석회석이 비교적 높은 신장비를 보인다. 편광현미경과 주사전자현미경 하에서 관찰된 백운석의 쇄설 면은 현저하게 평탄하고 각상인 거정질 방해석형 석회석보다는 다소 불규칙한 외곽과 불평탄한 양상을 보인다(그림 8). 그렇지만 외곽의 형태가 매우 불규칙하고 비교적 둥근 형태를 갖는 미정질 방해석형 석회석의 분체에 비해서는 상대적으로 각상이며 평탄한 쇄설 면을 나타낸다.

충전재 용도로 사용되는 산업 분야에서는 분체의 입도 및 형상에 관한 사항 이외에 흡유량, 비표면적, 굴절률, pH 및 백색도 등도 주요한 품질 규격으로 취급되고 있다. 따라서 이들 품질 특성과 관련된 사항들을 최종 분체를 대상으로 측정하여 보았다(표 3). 또한 같은 방법으

로 측정된 풍흔층 석회석의 각 유형별 분체 특성 자료와 대비시켜 보았다. 백운석의 흡유율은 D1과 D2 광석에서 18로 측정되었다(표 3). 이에 비해서 고품위 석회석의 경우 미정질형 광석이 18~20, 거정질형 광석이 19~21, 대리암형 광석이 20으로 측정된다. 따라서 백운석 시료가 전반적으로 풍흔층 고품위 석회석보다 낮은 흡유율을 갖는다.

BET 측정 방식에 의해 구해진 백운석의 비표면적 값은 D1 광석의 경우 2.95이고 D2 광석은 3.21 m^2/g 의 값을 보였다. 고품위석회석과 백운석의 비표면적을 비교해 보면 석회석은 광석의 유형에 따라 차이는 있으나 평균적으로 3.05 m^2/g 의 값을 갖고 백운석의 평균 비표면적은 3.08 m^2/g 의 값으로 나타나 큰 차이를 나타내지는 않는다.

백운석 입자들의 굴절률은 D1 광석의 경우 1.575~1.672 그리고 D2 광석에서는 1.560~1.672으로 측정되었다. 이에 비해서 풍흔층 석회석의 경우 굴절률이 고유의 값에 근사치의

값을 나타내고 백운석의 굴절률보다 상대적으로 낮은 값을 나타낸다. 이는 광물상의 차이와 입자의 편향 형상의 차이에 기인한 것으로 여겨진다.

미분체 시료를 증류수에 20 g/100 mL의 조성으로 산포시켜 측정된 백운석의 pH는 D1 광석의 경우 9.23이고 D2 광석에서는 9.17로써 측정되었다. 풍춘층 석회석에 비해서는 백운석이 낮은 pH 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 백운석이 석회석에 비해 상대적으로 낮은 용해도를 갖기 때문인 것으로 해석된다.

백운석의 백색도는 D1 광석의 경우 95이고 D2 광석에서는 96으로 측정되었다. 풍춘층 석회석의 경우에는 미정질 방해석형 광석: 94, 미정질 대리암형 광석: 95, 조립질 대리암형 광석: 93, 거정질 대리암형 광석: 95로 측정된다. 자성 백운석이 풍춘 석회석에 비해 상대적으로 높은 백색도를 보인다는 점은, 일반적으로 백운석 광석은 색도 면에서 석회석에 비해 떨어지기 때문에 각종 충전재 용도에서 품질 면에서 불리한 입장에 놓인다는 일반론을 감안한다면, 분체의 품질 면에서 매우 고무적인 양상으로 받아들여진다.

분체상 특성의 규제 요인 해석

분쇄 효율에 관련된 규제 요소

전술한 바와 같이 백운석이 석회석보다 상대적으로 불밀에서의 분쇄 효율성이 큰 것으로 나타난다. 또한 동일 광종에서도 석회석과 백운석은 그 유형에 따라 분쇄 효율성에 있어서 다소간의 차이를 보인다. 석회석과 백운석 사이의 분쇄 효율성의 차이는 우선 이들 광석을 구성하는 탄산염 광물들의 광물상 차이로 명백히 설명될 수 있을 것이다. 일반적으로 광석의 분쇄성은 입자 크기가 무한대인 광석 1 톤을 분쇄 산물의 입도가 100 μm 가 되게 분쇄하는데 필요한 에너지로 정의되는 일지수(work index, kWh/ton)에 의해서 의존되는 것으로 알려져 있다(Bond, 1952). 이에 따르면 백운석의 일지수는 11.27 kWh/ton으로써 석회석의 경우(12.74 kWh/ton)보다 상대적으로 작은 값을 갖는다. 일지수 값은 그 값이 작을수록 분쇄 효율이 큰 것을 의미하기 때문에, 이에 의거하여 백운석이

석회석에 비해 분쇄성이 큰 것으로 해석할 수 있다. 또한 경도의 수치 면에서 석회석의 경우(경도: 3)보다 백운석이 상대적으로 다소 높은 값(경도: 3.5)을 갖는다. 이는 상대적으로 높은 경도를 보이는 백운석이 불밀의 타격에 의해 보다 쉽게 분쇄될 성향 즉, 이쇄성(易碎性)이 상대적으로 클 개연성을 시사한다. 또한 백운석의 분체가 석회석의 경우보다 더 작은 미분체를 이루며 입도 분포가 좁게 형성되는 현상들은 기본적으로 이 같은 두 탄산염 광물들 사이의 경도의 차이에 기인한 것으로 여겨진다.

기타 분체 특성과 관련된 규제 요소

충전재용 산업 부문에서 분체의 비표면적과 흡유량은 각 용도별로의 주요 품질 규격이 된다. 따라서 이 분쇄 특성들을 규제할 개연성이 있는 원광의 결정 입도 및 벽개의 빈도수와 대비하여 검토해 보았다.

백운석의 비표면적은 석회석의 평균 수준의 값을(2.95~3.12 m^2/g) 나타낸다. 백운석과 석회석의 비표면적 값을 광석 내에 발달하는 탄산염 광물의 벽개의 빈도수와 결정 입도에 대비해 본 결과, 벽개가 상대적으로 잘 발달되는 백운석(D2) 및 거정질 방해석형, 미정질 방해석형(KD) 분체가 상대적으로 큰 수치를 나타낸다. 이는 벽개의 발달이 비표면적에 증가를 유발하는 날개의 결정을 많이 수반하게 하는 역할과 벽개면의 발달에 의해 형성된 입자 표면에 따른 효과인 것으로 여겨진다. 흡유량에 있어서 백운석의 경우는 석회석에 비해 비교적 낮은 수치(18 mL/100 g)를 보인다. 흡유량은 입자들 사이의 간극의 형성 정도와 비표면적에 따라 그 값이 달라진다. 일반적으로 입도 분포의 폭이 넓고 입자의 크기가 작으면 분체상에서의 간극의 점유율이 저하되는 것으로 알려져 있다(Ciullo, 2004).

일반적으로 백운석은 주성분인 Mg이 착색 성분 역할을 하는 Fe이나 Mn에 의해서 부분적으로 치환되는 성향이 있기 때문에 석회석보다는 상대적으로 낮은 백색도를 나타내는 것으로 알려져 있다(O'Driscoll, 1988). 그렇지만 이 연구에서의 백운석은 석회석에 비해 상대적으로 높은 백색도 수치를 보이고 석회석의 광석 유형 내에서는 미정질 방해석형 광석이 가장 낮

Table 4. An evaluation sheet for availability of the high-purity dolomite to various end uses in filler industry (source: Wilson, 2004)

Application	Utilisation/function	Main Quality characteristics	Availability for Jasung dolomite
Adhesives	Improves physical properties, reduce resin demand	Consistent color, brightness and particle size distribution.	○
Paint/coating	Provides non-toxic, low abrasion, weather resistance, consistent color	Good brightness, fine particle size distribution. low abrasion. Good dispersion and flow properties.	○
Paper coating	Provide high brightness, high solids in formulations, good runnability, good coverage for pre-coating and acceptable in top coats	High brightness > 94 ISO@90 wt% < 2μ and > 92.5 ISO@95 wt% < 2μ. Low iron and flow properties.	X
Paper filler	High brightness, imparts strength to sheet, high loading, easy drainage and drying	Good brightness (> 90~95 ISO). Particle size 50~75 wt.% < 2 μm, Low abrasion.	△
Plastics	Improves stiffness, impact strength and dimensional stability. Used in thermoplastics such as PVC	Wide range of fine particle size distribution. good brightness and color. Both coated and uncoated grades. Low abrasion.	○
Rubber	Inexpensive functional filler	Controlled particle size distribution.	○

○: available, △: optional, X: unavailable

은 값을 갖는다. 착색 광물이나 성분을 상대적으로 많이 함유하는 백운석이 석회석보다 백색도가 높다는 사실은 특이한 현상으로, 아마도 이는 백운석의 높은 분쇄 효율성과 상대적으로 높은 굴절률에 기인한 미립자들에 의한 광산란 효과의 결과로 여겨진다. 굴절률은 백운석이 석회석에 비해 전반적으로 높게 나타난다. 이는 광물상의 차이에 의한 것으로 해석된다. 또한 pH에서도 백운석이 낮은 값을 보이는데 이는 석회석에 비해 상대적으로 낮은 용해도를 갖기 때문인 것으로 여겨진다.

응용성 및 품질 평가

일반적으로 백운석의 용도는 포장용 건설재 부문 이외에 대부분 중탄용 석회석(GCC, Ground Calcium Carbonate)의 용도와 중복된다. 백운석은 상대적으로 낮은 백색도와 높은 철분 함량에 의해서 대체로 석회석에 비해서 품질 규격상 불리한 입장에 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 'dolime'과 같은 소성용 제품에서는

석회석과는 차별화된 별개의 응용부문이 있지만, 충전재를 비롯한 대부분의 중탄 용도에서는 특별한 품질 요건을 갖출 경우에는 석회석의 대체물로서 활용이 가능한 것으로 알려져 있다 (O'Driscoll, 1988).

자성 대리암형 백운석의 중탄용 석회석의 대체재로서 주요 용도별로 적용 가능성을 검토한 결과를 종합하면 표 4와 같다. 접착재류로의 활용은 이 백운석의 품질상 무난할 것으로 여겨지고 페인트 용도로도 충분히 활용이 가능한 것으로 평가된다. 제지 용도에서는 높은 형상비와 백색도 및 낮은 철분의 품질 요건을 엄밀히 요구하는 충전재용으로는 적용이 불가하고, 미세 분체 관리를 통해 입도가 조절될 수 있다면, 다소 낮은 인장강도를 보이기는 하지만 고품위 석회석의 대체재로서 제지용 충전재로의 활용이 가능할 것으로 여겨진다. 플라스틱과 고무의 충전재로의 활용도 적당한 분급 공정이 적용되어 입도가 한정될 수 있다면 충분히 활용 가능한 것으로 평가된다. 그러나 금속 제련용을 제외한 석회 제조용 등과 같은 소성용 용도로 고

품위석회석이 이용되기 위해서는 특히 Fe, Mn 같은 탈색 성분이나 유황과 같은 품질 저해 성분의 규제가 필수적이다. 이런 점을 고려한다면 자성 백운석은 비교적 높은 Fe 함량과 유화금속광물의 혼재로 인해서 소성용으로는 적당치 않을 것으로 판단된다.

결 론

이 연구를 통해서 밝혀진 연구 내용을 정리하면 다음과 같다.

1) 자성 백운석 광상은 삼태산층 내에 개재되는 백운석질 석회암의 화강암류의 관입으로 일차적으로 열변성작용을 받아 대리암상으로 전이된 이후에 관여된 황철석이 자류철석과 같은 황화금속광물을 수반하는 열수변질 작용의 일환으로 재결정되어 형성된 것으로 사료된다. 이 변질 과정에서 원암의 결정도가 증대와 탈색 과정이 수반되고 Mg이 부화되는 일종의 백운석화 작용이 야기된 것으로 보인다.

2) 자성 백운석 광석은 대개 98 wt.% 이상의 매우 높은 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 의 함유도를 보이는 고품위백운석으로서 부수적으로 석영, 백운모, 황철석 등의 불순물을 미량 함유한다. 특히 황철석을 비롯한 금속 황화물의 수반으로 높은 백운석 순도에도 불구하고 0.4 wt.% 정도의 상당히 높은 철분 함유량을 나타내는 것이 특징이다. 백색을 띠는 백운석 원광의 결정도는 대개 0.35~0.46 mm 크기의 중립질의 등립상을 이루고 원암에서 볼 수 있는 대리암 특유의 봉합상 조직은 상대적으로 잘 발달하지 않는다. 백운석 결정의 벽개의 발달은 현저하고 결정의 형태는 대부분 반자형을 이룬다.

4) 볼밀 등을 이용한 체계적인 분쇄 과정을 통해서 구해진 백운석 분체는 풍촌층 석회석에 비해 분쇄 효율이 양호할 뿐만 아니라 미분체의 형성에 있어서도 뒤떨어지지 않는 양상을 보인다. 분체의 백색도 면에서는 유사한 수준(95~96)을 보이고 입도 분포 면에서는 오히려 더 좁은 영역을 갖는 것으로 추정되었다. 풍촌층 고품위석회석과 대비하여 철분 함량을 제외하고는 기타 품질상의 요소들 즉, 흡유율, 비표면적, 신장비, 형상비, 구형도 등에서 결코 뒤떨어지지 않는 분체 특성을 보인다. 이 같은 백운

석의 분체 특성은 원광에서의 기본적으로 높은 백운석 함유도와 비교적 높은 결정도에 기인한 것으로 여겨진다.

5) 비교적 높은 결정도 및 철분 함량과 황화광물의 혼재로 인해서, 자성 백운석은 금속제련 용을 제외한 기타 소성용 용도로는 적합치 않은 것으로 판단된다. 그렇지만 적절한 선광 공정이 개발될 수 있다면 현재 중탄용 석회석이 차지하고 있는 대부분의 충전재 응용 부문에서는 고품위 석회석의 대체재로써 충분히 활용이 가능할 것으로 평가된다.

사 사

이 연구는 2007년도에 이루어진 한국과학재단의 국가지정연구소제은행 사업(산업광물은행)의 일환으로 수행되었다. 이 논문 준비 과정에서 야의 조사와 자료 정리를 도와준 강원대학교 광물학연구실의 학생들과 분체 실험 과정에서 헌신적인 도움을 주신 한국지질자원연구원의 조성백 박사에게 사의를 표하고자 한다. 또한 이 논문을 심사하고 교열해주신 익명의 심사위원들에게도 감사한다.

참 고 문 헌

- 김기환, 박태순, 이홍규 (1967) 한국지질도 1:50000 제천도폭. 국립지질조사소, 68.
- 노진환, 이나경 (2007) 풍촌층 고품위 석회석의 분체 특성 및 분쇄 효과에 관한 응용광물학적 연구, 한국지구시스템공학회지, 44, 1-17.
- Bond, F.C. (1952) The third theory of comminution, *Tans*, AIME 193, 484.
- Ciullo, P. (2004) Extender minerals for coatings. *National paint & coatings associations*, vol.1, Issue. 6, June 15, 1-7.
- Harrison, D.J. (1992) *Industrial minerals laboratory manual: Limestone*. British geological survey, 39-40.
- Hershey, R.E. and Maher, S.W. (1985) *Limestone and Dolomite Resources of Tennessee*. Bulletin 65, 2nd ed., Tennessee Division of Geology, 252.
- O'Driscoll, M. (1988) Dolomite More than crushed stone, *Industrial Minerals*, September, 37-63p.
- Wilson, I. (2004) GCC in Asia Pacific. *Industrial Minerals* February, 40-45.

2007년 6월 7일 원고접수, 2007년 6월 12일 게재승인.