

콩고민주공화국 동-코발트 광석의 광물학적 특징

Mineralogy of Cu-Co Ores from Democratic Republic of Congo

조 현 구(Hyen Goo Cho)¹ · 서 혜 민(Hye Min Seo)¹ · 김 순 오(Soon-Oh Kim)¹ ·
김 영 호(Young-Ho Kim)¹ · 김 상 배(Sang Bae Kim)^{2,*}

¹경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

²한국지질자원연구원 광물자원연구본부

(Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
Daejeon 305-350, Korea)

요약 : 콩고민주공화국의 중앙아프리카 구리광화대에서 수입하는 Cu-Co 광석의 광물학적 특성을 X-선 회절 분석, 2차원 X-선 회절 분석과 전자현미분석에 의하여 연구하였다. 검은색 광석은 코발트 광석광물인 헤테로제나이트와 구리 광석광물인 공작석, 초록색 광석은 공작석으로 주로 구성된다. 헤테로제나이트는 반사 현미경 하에서 매우 밝은 흰색을 나타내며, X-선 회절 분석에서는 4.39 Å 과 2.316 Å 피크를 가지는 3R 다형으로 확인된다. 그러나 전형적인 3R형에 비하여 낮은 NiO와 Fe₂O₃의 함량으로 미루어 보아, 3R 다형 이외에 2H 다형도 일부 존재하는 것으로 판단된다. 공작석은 반사 현미경 하에서 밝은 회색을 나타내며, 화학식은 Cu_{1.97}Co_{0.02}Fe²⁺_{0.01}CO₃(OH)₂이다. 헤테로제나이트와 공작석은 중앙아프리카 구리광화대의 광화작용 중 최후기인 표성부화기에 형성되었으며, 코발트는 일차 광석보다는 표성작용에 의하여 형성된 (산)수산화 광석에 더 많이 부화되었을 것으로 추정된다.

주요어 : 중앙아프리카 구리광화대, 2차원 X-선 회절 분석, 헤테로제나이트, 3R 다형, 공작석, 표성부화

ABSTRACT : Mineralogical characteristics of Cu-Co ores from the Central African Copperbelt in the Democratic Republic of Congo are studied using powder X-ray diffractometer, general area detector X-ray diffractometer, and electron probe microanalyzer. Black ores are mainly composed of heterogenite (cobalt oxide/hydroxide mineral) and malachite (copper carbonate mineral), whereas green ores are only composed of malachite. Heterogenite shows very bright white color under the reflected microscope, and belongs to 3R polytype, because it has d-spacings at 4.39 Å and 2.316 Å. Since NiO and Fe₂O₃ content of heterogenite are lower than those of 3R polytype from other localities, it cannot completely exclude the presence of 2H polytype in heterogenite from this study. Malachite is light grey color under the reflected microscope with approximate chemical formula of Cu_{1.97}Co_{0.02}Fe²⁺_{0.01}CO₃(OH)₂. Heterogenite and malachite were probably formed at the supergene enrichment stage, the last mineralization stage in the Central African Copperbelt. Cobalt seems to be much more enriched in the black supergene (oxy)hydroxide ore than those in the primary sulfide ore.

Key words : Central African Copperbelt, general area detector X-ray diffractometer, heterogenite, 3R polytype, malachite, supergene enrichment

*교신저자: sbkim@kigam.re.kr

서 론

코발트(Co)는 주기율표 제8족에 속하는 철족 원소의 하나로서 1735년 스웨덴의 브란트(G. Brandt)에 의하여 발견되었다. 코발트를 다른 금속과 함께 합금할 경우 강도와 부식에 대한 강도가 매우 탁월하게 개선되며, 이러한 특성은 고온에서도 유지되므로 코발트의 고속도강은 비행기의 제트 엔진에 이용된다. 이외에도 영구자석 등의 자성 재료 및 내열, 내식강도용으로도 사용되고 있다. 비철합금으로는 고온에서 내산화성, 내식성, 내마모성, 기계적 성질 등이 뛰어난 것을 얻을 수 있으며 결합재 등으로 사용된다. 도금에도 사용되며 화합물 형태로 유리/도자기 등의 청색 안료, 동위원소인 코발트-60(^{60}Co)의 제조 등에도 사용된다.

1995년 코발트 생산량은 단지 20,000톤 정도에 매년 평균 12%씩 증가하여, 2005년에는 54,000톤 정도로 추산된다. 수요가 가장 많은 분야는 초합금 분야로써, 전체 소비량의 22%가 사용되며, 그 다음으로 2차 전지, 특히 리튬 이온 생산품, 분야에서 22%를 사용한다. 향후 상업용 항공기 생산량이 늘어남에 따라 초합금 부분의 수요는 더욱 늘어날 것으로 예상된다(Roskill, 2007).

세계 코발트 매장량은 코발트 금속량으로 환산하여 660만 톤으로 추산되는데, 콩고민주공화국(Democratic Republic of Congo)이 세계 매장량의 51.5%를 차지하고 있고 다음이 호주로 세계 매장량의 22.7%를 차지한다. 기타 주요한 부존국으로는 쿠바, 잠비아(Zambia), 러시아, 뉴칼레도니아, 캐나다, 중국 등이 있다. 2009년 코발트 생산량은 62,000톤인데, 이 중 40.3%인 25,000톤을 콩고민주공화국에서 생산하였다(USGS, 2010).

코발트가 생산되는 주요한 광상으로는 층상의 황화/산화동광상, 화성기원 니켈광상, 라테라이트 니켈광상, 열수광상 등이 있는데, 가장 중요한 것은 층상의 황화/산화동광상이다. 중부 아프리카 콩고민주공화국의 남부와 잠비아의 북서부 지역에 분포하는 중앙아프리카 구리광화대(Central African Copperbelt)는 퇴적암 내에 층상으로 배태된 황화/산화동 형태를 산출되는 광상으로서 세계에서 가장 큰 코발트 광화대이다(Roskill, 2007).

코발트를 포함하는 광물은 현재까지 약 92종이 알려져 있지만, 이 중 카롤라이트(carrollite, $\text{Cu}(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{S}_4$), 린네아이트(linnacite, Co_3S_4), 시에그나이트(Siegnite, $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$), 카티어라이트(cattierite, CoS_2),

휘코발트석(Cobaltite, CoAsS), 스말타이트(smaltite, $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$), 사플로라이트(safflorite, $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$), 스키테루다이트(skutterudite, $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{3-x}$), 코발트화(erythrite, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 헤테로제나이트(heterogenite, $\text{CoO} \cdot \text{OH}$), 아스보레인(asbolane, $(\text{Co}, \text{Ni})_{1-y}(\text{MnO}_2)_{2-x}(\text{OH})_{2-2y+2x} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$), 스페로코발타이트(sphaerocobaltite, CoCO_3) 등 12종만이 상업적 가치가 있기 때문에 주로 이들 광물이 포함된 광체를 대상으로 채광 행위가 이루어지고 있다(Roskill, 2007).

중앙아프리카 구리광화대는 후기 원생대(neoproterozoic)의 카탕가 누층군(Katanga Supergroup) 내에 배태된 구리-코발트 광화대로서, 총 연장 450 km, 폭 260 km의 규모이며, 구리 총 매장량이 2억 톤 이상, 코발트 매장량이 8백만 톤 이상이다(Caliteux et al., 2005; Dewaele et al., 2006). 이 광화대가 20세기 초에 발견된 이후 성인에 대하여 후생 마그마 기원(epigenetic-magmatic), 동생 퇴적 기원(syn-sedimentary), 초기/후기 속성 기원(early/late diagenetic) 및 후생 조산 기원(epigenetic-syn-orogenic) 등 다양한 이론이 존재하였지만(Sweeney et al., 1991; Caliteux et al., 2005; Selley et al., 2005; El Desouky et al., 2008), 후속적인 다양한 연구 결과 후생 마그마 기원과 동생 퇴적 기원 이론은 배제되었다. 최근에는 하나의 과정이 아니라 여러 과정에 의하여 만들어진 이론이 제기되어 있기도 하다(Selley et al., 2005; Broughton et al., 2007; Muchez et al., 2007; Hitzman et al., 2008; El Desouky et al., 2009).

중앙아프리카 구리광화대의 황화동광상은 폭 46.3 m로 품위는 Cu 1.38%, 코발트 광체는 폭 16.5 m로 품위는 Co 0.15%이다. 1차적인 동 및 코발트 광물은 황화물로서 사암, 장석질 사암 및 백운암질 세일에 함유되어 있다. 중요한 황화코발트광물은 카롤라이트, 린네아이트 등이 있으며 일반적 품위는 대략 0.1~0.2%이다. 이 광화대의 북서쪽 광상은 광범위하게 산화되어, 용탈된 코발트는 수산화망간-코발트 및 동-코발트 산화물로 재침전되어 있으며, 품위는 Co 0.4%에 이른다(Roskill, 2007).

우리나라의 코발트 광상은 그 수가 많지 않으며, 경제성을 있을 만큼 매장량이 많은 광상은 거의 없다. 그러나 경북 경산군에 위치한 보국광산은 1926년에 발견되어, 1935년부터 중요전략광물로서 일본군 직영 하에 개발된 적이 있다. 이 광산에서 산출되는 코발트를 함유하는 광물은 코발트화, 휘코발트석, 사플로라이트, 함코발트 유비철석(arsenopyrite) 및 함코발트 비독사석(lollingite) 등이다. 개발

당시의 코발트 평균품위는 0.5~1%이다(Nakamura, 1942; 박봉순, 1973; 박맹언, 1990; Yun and Youm, 1997; 문진주, 1999).

우리나라의 경우 코발트의 수요가 증가함에 따라 호주, 콩고민주공화국, 중국 등으로부터 코발트 광석을 수입량이 증가하는 추세에 있다(지식경제부, 2010). 그러나 이들 광석들에 관한 광물학적 연구는 광석의 경제성 여부를 평가하는 중요한 요인임에도 불구하고, 아직 이루어진 바가 없다.

이 연구의 목적은 현재 수입되고 있는 콩고-잠비아 구리광화대 내 Cu-Co를 포함하는 광석광물의 종류와 그 특성을 파악함으로써, 효율적인 선광과 제련을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

연구 재료 및 방법

이번 연구에 사용된 시료는 콩고민주공화국에서 수입되어 선광 및 제련을 거쳐 산업적으로 이용될 Cu-Co 광석 시료로써, -325~+8.0 mesh까지 각 입자 크기별로 12개 단계로 입도 분리된 시료 중 Co 함유량이 상대적으로 높은 -3.35+2.36 mm와 -2.36+1.0 mm 크기의 것이다.

먼저 실체현미경 관찰을 통해 색에 따라 검정색과 초록색으로, 형태에 따라 자형, 반자형, 타형이나 등근 형태 등으로 구분할 수 있다. 실체현미경 하에서 가능한 순수한 종류만을 골라낸 후, 추후 실험에 이용하였다.

Petropoxy (Palouse Petro Products)를 이용하여 수지(resin)와 경화제(curing agent)를 10 : 1의 비율로 섞어 슬라이드 글라스(slide glass) 위에 바른 후 분리된 시료를 얹고 굳힌 다음 연마면(polished section)이나 연마박편(polished thin section)을 제작하였다.

검정색과 초록색 광석에 대하여 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction Analysis)을 실시하여 광석을 이루는 광석광물과 맥석광물을 확인하였다. X-선 회절분석은 경상대학교 지구환경과학과에서 보유하고 있는 Siemens/Brucker D5005 고분해능 X-선 회절분석기를 이용하였으며, 흑연 단색화된 파장($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하였다.

광석광물의 정확한 감정을 위하여 연마박편을 이용하여 2차원 X-선 회절 분석기(General Area Detector X-ray Diffractometer)를 이용하여 실험하였다. 이 기기는 2차원 면적검출기를 사용하기 때문에 기존의 점 검출기(point detector)를 이용한 X-

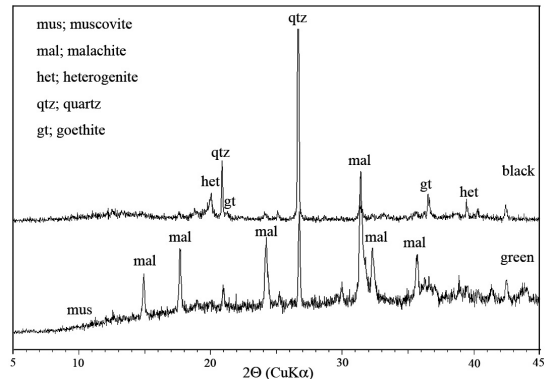


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of black and green ores.

선 회절분석기와 달리 측정이 100배 이상 빠르며, 분석할 시료의 위치를 육안으로 확인할 수 있으며, 스테이지를 이용하여 이동시키면서 일정 면적 부분만을 분석할 수도 있다. 2차원 X-선 회절 분석은 경상대학교 공동실험실습관에 보유하고 있는 Bruker AXS D8 DISCOVER with GADDS 기종을 이용하여 수행하였다.

광석광물 내 구성 원소의 종류와 분포 상태를 알아보기 위하여 전자현미분석(Electron Probe Micro-Analysis)을 실시하였다. 전자현미분석은 경상대학교 공동실험실습관이 보유하고 있는 JEOL JXA-8100 전자현미분석기를 이용하였으며, 직경 5 μm 전자빔을 이용하여 Co, Cu, Ni, Mg, Mn, Fe 등의 함량을 정량분석하였다.

연구 결과 및 토론

검은색 광석

이 광석은 짙은 검은색이나 흑갈색이며, 불투명하고 금속광택을 보인다. 반사현미경으로 관찰할 경우, 매우 밝은 흰색을 나타내며, 입자에 따라 크림색조(cream tint)를 보이기도 한다. 대부분 타형 결정 또는 교질상(colloform) 조직으로 산출된다.

검은색 광석 입자의 전체 시료에 대한 X-선 회절 분석 결과 Co 광석광물은 헤테로제나이트(heterogenite), Cu 광석광물은 공작석(malachite)이며, 맥석광물로 석영, 활석, 침철석(goethite) 등이 포함되어 있다(그림 1). 연마박편을 이용하여 2차원 X-선 회절 분석을 실시한 결과 순수한 검은색 광석은 4.39 \AA 과 2.316 \AA 에서 피크가 나타나는데, 이것은

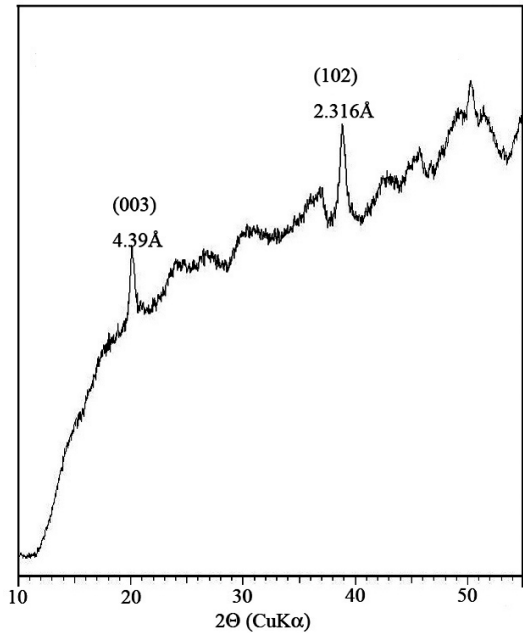


Fig. 2. General area detector X-ray diffraction pattern of heterogenite.

Co 광석광물인 헤테로제나이트와 정확히 일치한다

(그림 2).

헤테로제나이트에는 3R과 2H의 두 가지 다형 (polytype)이 존재하는데, 3R형이 압도적으로 많이 산출된다. 둘 사이의 구별은 3R형은 다소 적은 수의 피크가 있는데 반하여, 2H형은 많은 수의 피크가 존재하며, 3R형은 2.32 Å 부근에서 강한 피크가 있지만, 2H형은 2.47 Å 부근에서 중간 정도의 피크가 있는 것 등을 이용하여 구분이 가능하다(Cooke and Doan, 1935; Hey, 1962; Deliens and Goethals, 1973; Llorca and Monchoux, 1991). 현재까지 알려진 헤테로제나이트 중 콩고민주공화국의 카탕카(Katanga)에서 산출된 것은 3R형이고(Hey, 1962), 시바(Sheba)에서 보고된 것은 2H형이다(Deliens and Goethals, 1973; Deliens, 1974). 뉴칼레도니아에서 연구된 헤테로제나이트는 3R형과 2H형이 혼합되어 있다(Llorca, 1993). 이번 연구에 사용된 시료의 경우 2.316 Å 부근에서 강한 피크가 있는 것으로 보아 3R형으로 판단된다. 3R형 헤테로제나이트의 경우 4.39 Å 피크는 (003)면이고, 2.316 Å 피크는 (102)면에 해당된다.

검은색 광석을 전자현미분석기의 후방산란전자 (BSE, Back-Scattered Electron) 상으로 관찰할 경우, 이 광물이 자형-반자형 또는 교질상 조직을 이

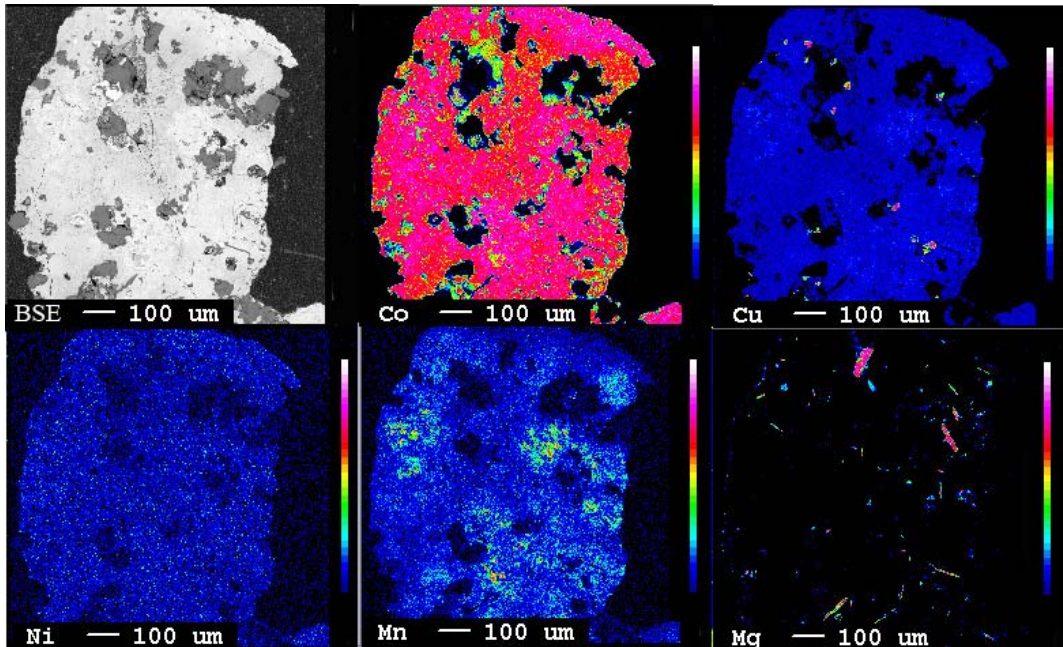


Fig. 3. Back-scattered electron image (BSE) and X-ray maps showing the distribution of some elements in heterogenite showing pseudomorph.

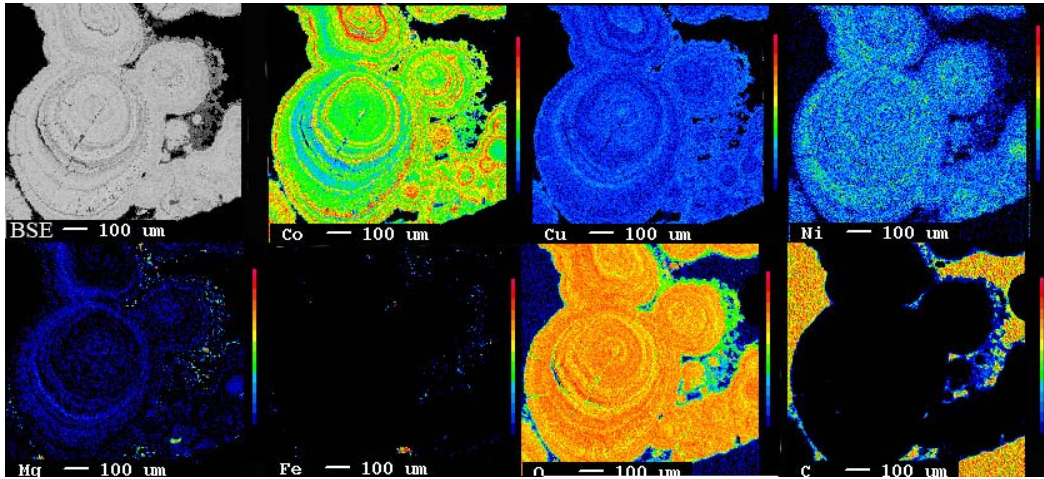


Fig. 4. Back-scattered electron image (BSE) and X-ray maps showing the distribution of some elements in heterogenite showing colloform texture.

루며, 크기는 대부분 1 mm 이하인 것을 알 수 있다. 헤테로제나이트의 경우 1차적으로 만들어지는 경우가 거의 없고 휘코발트석이나 린네아이트 등 황화코발트의 변질이나 풍화산물(Hey, 1962; Deliens, 1974) 또는 초염기성암의 라테라이트화작용에 의하여 형성된다(Llorca and Monchoux, 1991; Llorca, 1993). 그러므로 직사각형 형태의 반자형-타형 결정은 이 광물의 원래 모양이 아닌 가상(pseudomorph)인 것으로 여겨진다(그림 3). 교질상 조직을 나타내는 경우도 매우 흔하게 관찰되며, 이 경우 각 입자의 크기는 0.1~2 mm까지 매우 다양하다(그림 4).

이 광물 내 원소 분포 양상을 알아보기 위하여 시행한 X-선 면분석 결과를 살펴보면, 이 광물은 주로 Co와 산소로 이루어져 있고, 탄소, 황 등은 포함되어 있지 않기 때문에 (수)산화코발트 광물임을 확인할 수 있다. 이 광물 내에서 Co와 치환할 수 있는 금속 중 Ni, Cu와 Mn은 거의 전부 양의 상관관계를 보이는데 반하여, Fe, Mg, Al 등은 일반적으로 부의 상관관계를 나타낸다(그림 3과 4).

전자현미분석기로 실시한 헤테로제나이트의 정량분석 결과와 산소를 1.5개로 정하여 계산한 각 양이온들의 수치가 표 1에 제시되어 있다. Co_2O_3 의 함량은 70.17~75.05 (평균 72.00) wt.%이며, CuO, NiO, MnO, MgO, Fe_2O_3 의 함량은 각각 3.20~8.31 (평균 5.37) wt.%, 0.09~3.84 (평균 2.21) wt.%, 0.04~1.48 (평균 0.64) wt.%, 0~0.34 (평균 0.15) wt.%, 0~1.64 (평균 0.44) wt.%이다. 이러한 분석 결과로부터 전체 금속 중 Co가 차지하는 비율이

88%임을 알 수 있으며, 평균 자료로부터 구한 화학식은 $\text{Co}^{3+}_{0.92}\text{Cu}_{0.07}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}\text{Fe}^{3+}_{0.01}\text{O}(\text{OH})$ 이다. 이것은 헤테로제나이트의 이론적인 화학식 $\text{CoO}(\text{OH})$ 에 가까운 값이며, Co 대신에 Cu, Ni, Mn, Fe 등이 일부분 치환하고 있음을 알 수 있다.

콩고민주공화국의 카탕가 지방에서 산출되는 헤테로제나이트는 3R형이고, 여기에는 코발트 이외에 NiO 6.4 wt.%, CuO 3.7 wt.%, Fe_2O_3 1.9 wt.% 등이 포함되어 있으며, 이들은 일차 황화코발트광물의 변질산물로 주로 형성된다(Hey, 1962). 콩고민주공화국의 시바 지방에서 연구된 헤테로제나이트는 2H 형인데, 3R형에 비하여 낮은 NiO (1.9 wt.%), CuO (0.1 wt.%), Fe_2O_3 (0.01 wt.%)를 가지고 있다(Deliens, 1974). 뉴칼레도니아의 경우, 헤테로제나이트는 초염기성암이 지표 부근에서 풍화 받은 곳에서 주로 발견되며, 활석이나 사문석 같은 규산염 광물을 치환하여 존재하기도 한다(Llorca and Monchoux, 1991; Llorca, 1993). 이들은 3R형과 2H형이 혼합된 형태로 산출되며, 코발트 이외에 NiO 4.7 wt.%, Fe_2O_3 0.7 wt.%를 포함하고 있으며, 이 값은 3R형과 2H형의 중간에 해당하는 것으로 미루어 보아, 결정형과 원소 사이에 어느 정도 상관관계가 존재함을 알 수 있다. 즉 3R형에는 많은 양의 CuO, NiO, Fe_2O_3 가 포함되어 있는데 반하여, 2H형에는 이들이 보다 적게 들어있다.

이번 연구에 사용된 헤테로제나이트는 CuO의 평균 함량이 5.37 wt.%로 매우 높게 포함되어 있어 3R형에 속함을 알 수 있다. 그러나 NiO (평균 2.21

Table 1. EPMA analysis of heterogenite

	1	2	3	4	5	6	7	8	AVG
Co ₂ O ₃	75.05	71.10	70.17	71.76	71.70	72.21	71.53	72.51	72.00
Fe ₂ O ₃ *	0.47	0.07	1.64	0.34	0.94	0.00	0.00	0.06	0.44
CuO	3.68	3.22	3.98	6.25	3.20	7.07	8.31	7.28	5.37
NiO	3.59	3.69	3.84	3.03	3.15	0.09	0.11	0.14	2.21
MnO	0.15	0.04	0.47	0.17	0.20	1.48	0.91	1.70	0.64
MgO	0.34	0.23	0.23	0.11	0.23	0.03	0.00	0.00	0.15
Total	83.28	78.35	80.33	81.66	79.42	80.88	80.86	81.69	80.81
numbers of cations on the basis of 1.5 oxygens									
Co	0.923	0.930	0.898	0.908	0.923	0.921	0.916	0.917	0.92
Fe	0.006	0.001	0.022	0.005	0.013	0.000	0.000	0.001	0.01
Cu	0.047	0.044	0.053	0.082	0.043	0.094	0.111	0.096	0.07
Ni	0.049	0.054	0.055	0.043	0.045	0.001	0.002	0.002	0.03
Mn	0.002	0.001	0.007	0.003	0.003	0.022	0.014	0.025	0.01
Mg	0.009	0.006	0.006	0.003	0.006	0.001	0.000	0.000	0.00
Co/SM*	0.89	0.90	0.86	0.87	0.89	0.89	0.88	0.88	0.88

* Total Fe as Fe₂O₃, SM = Co³⁺ + Fe³⁺ + Cu + Ni + Mn + Mg

wt.%)와 Fe₂O₃ (평균 0.44 wt.%)는 두 형의 중간 정도에 해당한다. 이로 미루어 볼 때 헤테로제나이트는 3R형이 주를 이루지만, 부분적으로 2H형도 포함하고 있는 것으로 추정된다. 이 부분에 대하여 보다 다양한 시료를 이용하여 후속적인 연구가 수행되어야 정확한 판단을 할 수 있다.

정량분석된 결과를 이용하여 Co-Cu-Ni 삼각다이아그램에 도시하여 보면(그림 5), 이번 연구에 사용된 헤테로제나이트가 Cu의 상대적인 함량이 다른 지역에서 산출되는 것보다 높음을 알 수 있다. Co의 상대적인 함량은 3R형이 가장 낮고, 2H형이 가장 높으며, 혼합형은 중간 정도의 값을 가진다. 이번 연구 시료의 경우 3R형보다는 높고, 혼합형보다는 낮은 것으로 미루어보아, 화학분석치로부터 유추한 3R형을 주로 하면서 일부 2H형이 포함되어 있는 사실과 부합함을 알 수 있다.

초록색 광석

이 광석은 짙은 초록색이고, 불투명하며, 불평탄한 단구를 가지며 대부분 타형결정으로 산출된다. 반사현미경으로 관찰할 경우 반사도는 검은색 광석에 비하여 떨어지며, 밝은 회색을 보인다.

초록색 광석 입자의 전체 시료에 대한 X-선 회절 분석 결과 광석광물은 공작석이며, 맥석광물로 석영, 백운모, 침철석 등이 포함되어 있다(그림 1). 연

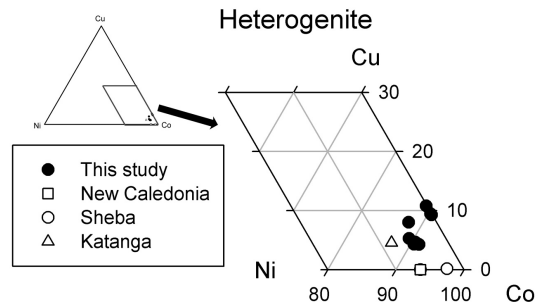


Fig. 5. The Co-Cu-Ni ternary diagram for heterogenite from this study and reported occurrences.

* New Caledonia (Llorca, 1993), Sheba (Deliens, 1974), Katanga (Hey, 1962)

마박편을 이용하여 2차원 X-선 회절 분석을 실시한 결과 순수한 초록색 광석은 합성 공작석의 X선 회절 분석 자료(PDF 10-0399)와 매우 잘 일치한다(그림 6). 가장 강한 피크는 2.845 Å에서 나타나는데, 이것은 (201)면에 의한 것이며, 그 다음으로 강한 피크들은 1.474, 1.355, 1.422, 2.772, 1.683, 3.69, 2.520, 1.621, 2.061 Å 순인데, 이들은 각각 (550), (181̄), (332̄), (211̄), (161̄), (220), (240), (431), (331̄) 면에 의한 회절선들이다. 가장 큰 d 값을 가지는 피크는 (020)면에 의한 것으로서, 5.98 Å을 가진다(그림 6).

초록색 광석을 전자현미분석기의 후방산란전자

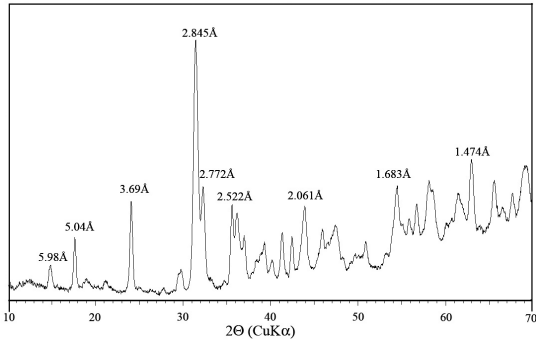


Fig. 6. General area detector X-ray diffraction pattern of malachite.

상으로 관찰할 경우, 이 광물이 반자형 또는 교질상 조직을 이루며, 크기는 대부분 1.5 mm 이하인 것을 알 수 있다. EPMA X-선 면분석 결과를 살펴보면, 이 광물의 주된 양이온은 Cu이고, 음이온으로는 탄소와 산소로 이루어져 있는 것으로 보아 구리 탄산염 광물인 공작석임을 확인할 수 있다. 이 광물 내에서 Co와 치환할 수 있는 금속 중 Ni만 양의 상관관계를 보이고, Co, Fe, Mg, Mn 등은 거의 없거나 특별한 상관관계를 나타내지 않는다(그림 7).

전자현미분석기로 실시한 공작석에 대한 정량분석 결과와 산소를 4개로 정하여 계산한 각 양이온들의 수치가 표 2에 제시되어 있다. CuO의 함량은 62.03~75.51 (평균 66.49) wt.%이며, CoO, NiO, MnO, MgO, FeO의 함량은 각각 0.02~3.80 (평균 0.68) wt.%, 0~0.06 (평균 0.01) wt.%, 0~0.06 (평균

0.01) wt.%, 0~0.06 (평균 0.02) wt.%, 0~0.47 (평균 0.10) wt.%이다. 이러한 분석 결과로부터 전체 금속 중 Cu가 차지하는 비율이 99%로써, 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다. 평균 자료로부터 구한 화학식은 $Cu_{1.97}Co_{0.02}Fe^{2+}_{0.01}CO_3(OH)_2$ 이다. 이것은 공작석의 이론적인 화학식 $Cu_2CO_3(OH)_2$ 에 매우 가까운 값이며, Cu 대신에 미량의 Co, Fe 등이 치환하고 있음을 알 수 있다.

콩고민주공화국으로부터 수입할 예정인 Cu-Co 광석 내에 존재하는 광석광물은 헤테로제나이트와 공작석인데, 이들은 (산)수산화광물과 탄산염광물이다. 퇴적암 내에 층상으로 배태된 황화/산화동광 형태로 산출되는 중앙아프리카 구리광화대에서 1차적인 동 및 코발트 광물은 황화물로서 사암, 장석질 사암 및 백운암질 셰일에 함유되어 있다. 헤테로제나이트는 일차적으로 형성된 황화염 광석광물들의 풍화 또는 변질산물로 존재한다(Roskill, 2007). 공작석은 일반적으로 구리 광상의 산화대에서 흔하게 발견되는데, 탄산염의 기원은 구리 광상 주변의 석회암이나 백운암으로 여겨진다. 그러므로 중앙아프리카 구리광화대의 경우 모암이 백운암질 셰일인 경우가 흔하므로 탄산염의 공급원은 충분할 것으로 판단된다.

중앙아프리카 구리광화대의 광석광물에 대하여 투과, 반사 현미경과 음극선 현미경으로 자세하게 연구한 결과, 광석광물들의 형성 시기를 초기 속성기, 층상 광화기, 맥상 광화기 및 표성부화기 등 4 시기로 구분하였다(Selley *et al.*, 2005; Dewaele *et*

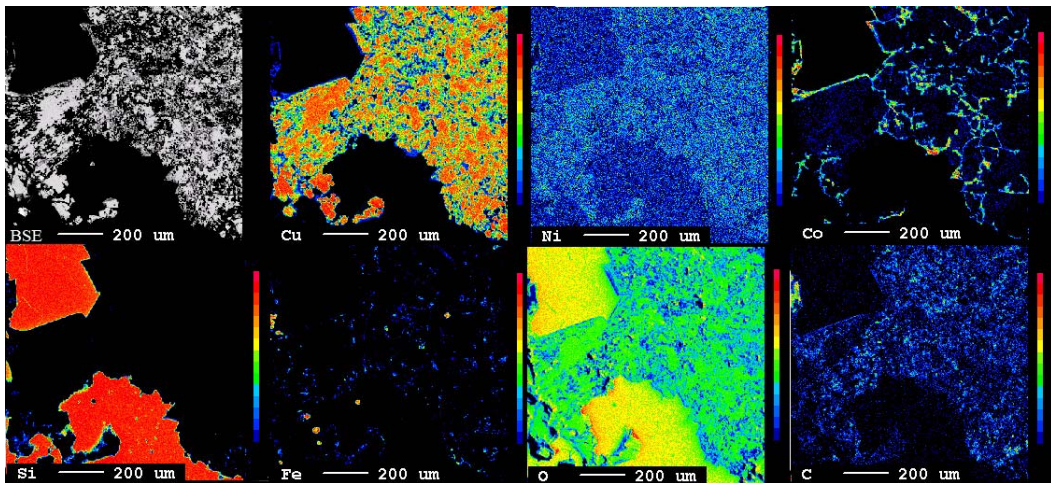


Fig. 7. Back-scattered electron image (BSE) and X-ray maps showing the distribution of some elements in malachite.

Table 2. EPMA analysis of malachite

	1	2	3	4	5	6	7	AVG
CuO	66.29	67.30	75.51	65.06	62.03	63.85	65.36	66.49
CoO	0.02	0.12	0.06	0.30	3.80	0.19	0.30	0.68
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.02	0.00	0.01
MnO	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.01	0.02	0.01
MgO	0.01	0.00	0.05	0.00	0.02	0.06	0.00	0.02
FeO*	0.00	0.00	0.00	0.03	0.47	0.21	0.00	0.10
Total	66.32	67.42	75.62	65.45	66.38	64.34	65.68	67.32
numbers of cations on the basis of 4 oxygens								
Cu	3.998	3.992	3.991	3.974	3.721	3.964	3.979	3.946
Co	0.001	0.008	0.003	0.019	0.242	0.013	0.019	0.044
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001	0.000	0.001
Mn	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.001	0.001	0.001
Mg	0.001	0.000	0.005	0.000	0.002	0.007	0.000	0.002
Fe	0.000	0.000	0.000	0.002	0.031	0.014	0.000	0.007
Cu/SM*	1.00	1.00	1.00	0.99	0.93	0.99	0.99	0.99

*Total Fe as FeO, SM = Cu + Co + Ni + Mn + Mg + Fe

al., 2006; Broughton *et al.*, 2007; Muchez *et al.*, 2007; Hitzman *et al.*, 2008; El Desouky *et al.*, 2009). 이번 연구 결과 밝혀진 광석광물인 헤테로제나이트와 공작석은 가장 나중 시기인 표성부화기에 생성된 것으로 분류되어 있다. 그러므로 이번에 연구된 콩고민주공화국 Cu-Co 광석 시료는 일차적으로 형성된 황화구리 또는 코발트 광석이 지표 근처에 노출된 후 풍화작용에 의하여 변질 받은 후 재침전된 것으로 생각되며, 광화작용의 최후기에 생성되었을 것으로 판단된다.

중앙아프리카 구리광화대의 일차 광석의 코발트 품위는 약 0.1~0.2%인데 반하여, 이 광화대가 산화되어, 용탈되어 생성된 코발트의 품위가 Co 0.4%로 부화되어 있기 때문에(Roskill, 2007), 이 광석은 코발트 광석으로서의 가치가 충분한 것으로 판단된다.

결 론

콩고민주공화국산 구리-코발트 광석에 대하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1) 검은색 광석은 코발트 광석광물인 헤테로제나이트로 구성되며, 대부분 2 mm 이하의 반자형-타형 또는 교질상 조직으로 산출된다. 전자현미분석을 통하여 구한 화학식은 $\text{Co}^{3+}_{0.92}\text{Cu}_{0.07}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}\text{Fe}^{3+}_{0.01}\text{O}(\text{OH})$ 이며, 헤테로제나이트의 두 가지 다형

중 3R형이 주를 이루지만, 부분적으로 2H형도 포함하고 있는 것으로 추정된다. 이 광물은 일차 코발트 황화광물의 풍화작용이나 변질작용에 의하여 형성되었다.

2) 초록색 광석은 구리 탄산염 광물인 공작석으로 주로 구성되며, 전자현미분석을 통하여 구한 화학식은 $\text{Cu}_{1.97}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}^{2+}_{0.01}\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 로서, 적은 양의 코발트와 철만이 구리를 치환하고 있다. 이 광물은 일차 구리 황화광물이 탄산염암석 내에서 산화작용에 의하여 형성된 것이다.

3) 연구된 광석은 중앙아프리카 구리광화대의 광화작용 중 최후기에 속하는 표성부화기에 생성된 것으로서, 일차 광석에 비하여 코발트가 부화되었을 것으로 추정된다.

사 사

이번 연구는 한국지질자원연구원의 ‘해의 금속광물 개발을 위한 활용기술’의 위탁과제(몽골 폴리브레나이트 및 콩고 동-코발트광의 광물/광상학적 특성 평가)로서 수행되었다. 연구비를 지원하여 준 한국지질자원연구원에 대하여 감사드린다. 전자현미분석과 2차원 X-선 회절 분석 시 적극적으로 도와준 경상대학교 공동실험실습관 정종욱 박사에게 감사드린다.

참고문헌

- 문건주 (1999) 코발트 광상. 광상성인론, 대우학술총서 자연과학 133, 민음사, 222-226.
- 박맹언 (1990) 경산지역 함 코발트 유화물 및 유비화물 광화작용의 특성. 지질학회지, 26, 18-31.
- 박봉순 (1973) 자인 지질도폭 설명서. 국립지질광물연구소.
- 지식경제부 (2010) 2009년 광산물 수급현황.
- Broughton, B., Hitzman, M., Selley, D., Scott, R., Bull, S., Large, R., Mc-Goldrick, P., Croaker, M., and Pollington, N. (2007) Geology and ore deposits of the Zambian Copperbelt. In: Andrew, C.J., et al. (Ed.), Digging deeper, Proceedings of the 9th Biennial SGA Meeting. Irish Association for Economic Geology, Dublin, 203-207.
- Cailteux, J.L.H., Kampunzu, A.B., Lerouge, C., Kaputo, A.K., and Milesi, J.P. (2005) Genesis of sediment-hosted stratiform copper-cobalt deposits, central African Copperbelt. Journal of African Earth Sciences, 42, 134-158.
- Cooke, S.R.B. and Doan, D.J. (1935) The mineragraphy and X-ray analysis of stanniferite from the Swansea mine, Goodsprings, Nevada. Amer. Miner., 20, 274-280.
- Deliens, M. and Goethals, H. (1973) Polytypism of heterogenite. Miner. Mag., 39, 152-157.
- Deliens, M. (1974) Les oxydes hydrates de cobalt du Shab meridionak. Ann. Mus. roy. Afr. Centr. Tervuren Belg. Ser. in-8 Sci. Geol., No. 76.
- Dewaele, S., Muchez, Ph., Vets, J., Fernandez-Alonzo, M., and Tack, L. (2006) Multiphase origin of the Cu-Co ore deposits in the western part of the Lufilian fold-and-thrust belt, Katanga (Democratic Republic of Congo). Journal of African Earth Sciences, 46, 455-469.
- El Desouky, H.A., Muchez, Ph., Dewaele, S., Boutwood, A., and Tyler, R. (2008) Postorogenic origin of the stratiform Cu mineralization at Lufukwe, Lufilian foreland, Democratic Republic Congo. Economic Geology, 103, 555-582.
- El Desouky, H.A., Muchez, Ph., and Cailteux, J. (2009) Two Cu-Co sulfide phases and contrasting fluid systems in the Katanga Copperbelt, Democratic Republic of Congo. Ore Geology Reviews, 36, 315-332.
- Hey, M.H. (1962) Cobaltic hydroxide in nature. Miner. Mag., 33, 253-259.
- Hitzman, M., Broughton, D., Selley, D., Bull, S., Large, R., McGoldrick, P., Scott, R., Koziy, L., Woodhead, J., Barra, F., Croaker, M., Pollington, N., and Mackay, W. (2008) A new view of the Zambian Copperbelt. Africa Uncovered. Mineral Resources for the Future. Proceedings of the Joint Conference of the Society of Economic Geologists (SEG) and the Geological Society of South Africa (GSSA), 7-10 July 2008, Johannesburg, South Africa, 61-64.
- Llorca, S. and Monchoux, P. (1991) Supergene cobalt minerals from New Caledonia. Can. Mineral., 29, 149-161.
- Llorca, S.M. (1993) Metallogeny of supergene cobalt mineralization, New Caledonia. Australian Jour. Earth Sci., 40, 377-385.
- Muchez, Ph., Brems, D., El Desouky, H., Dewaele, S., Haest, M., Vanderhaegen, P., Heijlen, W., and Mukumba, W. (2007) Base metal ore deposit evolution and geodynamics in the Central African Copperbelt. In: Andrew, C.J., et al. (Eds.), Digging deeper, Proceedings of the 9th Biennial SGA Meeting. Irish Association for Economic Geology, Dublin, 209-212.
- Nakamura, K. (1942) A report of Korea cobalt mine. Jour. Geol., 49, 218-220. (in Japanese)
- Roskill (2007) The Economics of cobalt. 291p.
- Selley, D., Broughton, D., Scott, R., Hitzman, M., Bull, S., Large, R., McGoldrick, P., Croaker, M., Pollington, N., and Barra, F. (2005) A new look at the geology of the Zambian Copperbelt. Economic Geology 100th Anniversary Volume, 965-1000.
- Sweeney, M.A., Binda, P.L., and Vaughan, D.J. (1991) Genesis of the ores of the Zambian Copperbelt. Ore Geology Reviews, 6, 51-76.
- USGS (2010) Mineral Commodity Summaries. 47.
- Yun, S.-T. and Youm, S.-J. (1997) Temporal variations of ore mineralogy and sulfur isotope data from the Boguk cobalt mine: Implication for genesis and geochemistry of Co-bearing hydrothermal system. Econ. Environ. Geol., 30, 289-301.

접수일(2010년 11월 30일), 수정일(1차 : 2010년 12월 14일),
 게재확정일(2010년 12월 14일)