

Article

KODOS 망간단괴의 SiO₂-CaO-MnO 상관관계와 분포양상

장세원* · 최현수 · 강중석 · 공기수 · 이성록 · 장정해

한국지질자원연구원 석유해저자원연구부
(305-350) 대전광역시 유성구 가정동 30SiO₂-CaO-MnO Correlations and Distributions of KODOS
Manganese NodulesSe Won Chang*, Hunsoo Choi, Jung Seok Kang, Gee Soo Kong,
Sung Rock Lee, and Jeong Hae ChangPetroleum & Marine Resources Research Division, KIGAM
Daejeon 305-350, Korea

Abstract : SiO₂ and CaO are added to decrease the smelting temperature in the reduction-smelting method for manganese nodule processing. These elements are components of the manganese nodules and might be very important controlling factors in the processing due to the locally variable content. The 707 chemical data of manganese nodules acquired from 1994 to 2001 in KODOS(Korea Deep Ocean Survey) area were used for the hierarchical cluster analysis. The chemical data were classified by the morphological types, and the averages of the chemical data for each station were classified by the facies groups and the localities. All data are plotted on the SiO₂-CaO-MnO phase diagram at 1773°K to compare with the best compositional area in the nodule smelting. Variations and distributions of SiO₂ and CaO in KODOS nodules were also reviewed. The mineral phases assigned by the cluster analysis are CFA(Carbonate Fluorapatite), Fe-oxide, Al-silicate, and Mn-oxide. MnO contents are generally higher than SiO₂ contents in most of the morphological types except for the Is- and It-type. The Dt- and Tt-type show wider range and the E-types show high anomaly in their CaO contents. The stations which belong to facies group A and B show generally higher MnO contents than SiO₂ contents, however, the stations of facies group C and D show wide range in their MnO and SiO₂ contents. It seems to be very important to control the SiO₂ contents in the processing because of the wide range in the northern area. The additions of approximately 10 wt.% CaO and 10 wt.% SiO₂ are recommended for the northern area, whereas, the additions of approximately 10 wt.% CaO and 20 wt.% SiO₂ are recommended for the southern area.

Key words : 한국심해연구(KODOS), 망간단괴(manganese nodules), 용융환원법(reduction-smelting method), SiO₂-CaO-MnO 상평형도(SiO₂-CaO-MnO phase diagram), 지배요인(controlling factors), 형태적 유형(morphological types), 분포양상군(facies groups)

1. 서 론

망간단괴의 물리화학적 특성은 Cu, Ni, Co 및 Mn 등의 유용금속을 추출, 분리, 회수하는 제련의 여러 공정에 영

향을 줄 것으로 생각되지만 이와 관련한 구체적인 연구는 별로 없다.

심해저 망간단괴의 일반적인 제련공정은 크게 직접 침출법, 배소-침출법 그리고 용융환원-침출법으로 분류되나, 환경오염 문제가 세계적으로 부각됨에 따라 1990년대부터는 용융환원-침출법이 유망 공정으로 대두되었으며, 우

*Corresponding author. E-mail : swchang@kigam.re.kr

리나라도 현재 이에 대한 연구를 추진하고 있다(해양수산부 2002, 2003).

망간단괴에 함유된 비금속 원소 중에서 SiO_2 와 CaO 는 용융환원 과정에서 첨가제로 사용되어 Fe, Cu, Ni의 금속상과 Mn 및 비금속원소들을 분리시켜 슬래그를 형성시키며, 망간단괴의 용융이 보다 낮은 온도에서 일어날 수 있게 한다. 이 제련공정에서 첨가되는 원소인 SiO_2 와 CaO 는 망간단괴의 구성성분으로서 단괴의 종류, 산출지역에 따라 함량의 차이를 보이므로 제련공정에 있어서 매우 중요한 요인으로 작용할 수 있다.

본 연구에서는 망간단괴에서의 SiO_2 와 CaO 의 함유 특성을 여러 유형별로 구분하여 SiO_2 - CaO - MnO 의 상관관계로 나타냄으로써 환원용융과정에 미치는 영향을 파악하고, 우리 광구지역 망간단괴의 효율적인 채광 및 제련을 위한 기초 자료를 확보코자 하였다.

2. 연구방법

본 연구에서 사용된 망간단괴의 화학조성은 1994년부터 2001년까지의 KODOS 탐사에서 획득된 총 707개의 시료에 대한 분석결과를 2001년부터 2003년까지 분석방법에 따른 보정과 통계처리에 의한 보정방법을 병행하여 표준화시킨 자료이다(해양수산부 2002, 2003, 2004).

그리고 이들 제련 요인원소의 분포특성을 파악하기 위하여 SiO_2 - CaO - MnO 의 상평형도(연세대학교 2000)를 이용하였다. SiO_2 - CaO - MnO 의 상평형도는 1773°K에서의 상평형도로서 중앙의 L영역이 액상영역으로 이 영역에 도시된 성분을 갖는 상은 1773°K에서 용융됨을 의미하며 나머지 S영역의 성분은 고체상으로 보다 높은 온도에서 용융됨을 의미한다(연세대학교 2000). 그러므로 환원용융

과정에서 망간단괴의 성분을 이 영역에 맞추어야 보다 낮은 온도에서 완전히 용융되어 완전한 금속상과 슬러그로 분리할 수 있다. 따라서 모든 각각의 분석결과는 SiO_2 - CaO - MnO 의 상평형도에 단괴유형별로 도시하였고, 각 정점의 평균 화학조성은 단괴의 Facies group별로 도시하여 비교하였다.

또한 제련 공정에서 첨가되는 SiO_2 와 CaO 의 양을 판단하기 위하여 각 정점의 평균 화학조성을 남북광구로 구분하여 도시한 후, SiO_2 와 CaO 가 최적 조성영역에 들어가도록, 북쪽 광구는 SiO_2 와 CaO 를 각각 10 wt.%씩 첨가하였을 경우, 남쪽 광구는 SiO_2 20 wt.%, CaO 10 wt.%를 첨가하였을 경우로 구분하여 도시하였다. 또한 우리나라의 최종할당광구의 평균값의 변화를 함께 도시하였다. 각 광구별 평균함량을 산출하기 위하여 각 정점의 부존밀도를 가중치로 사용하였다. 이는 실제로 제련공정에 들어가는 망간단괴의 화학조성은 총량에 따른 편차가 있을 것으로 판단되기 때문이다.

3. 연구결과 및 고찰

망간단괴 화학조성의 원소 상관관계

총 707개의 시료에 대한 14개의 주성분 및 부성분 원소의 분석결과에 대하여 피어슨의 상관계수(Table 1)를 이용하여 군집분석을 실시하였다. 군집분석에서 최소한 4개의 광물상이 인지되는데, 첫 번째는 CFA(Carbonate Fluorapatite)로 해석되며, 피어슨의 상관계수가 0.949인 CaO 와 P_2O_5 가 이 광물상에 속하는 원소이다. 두 번째는 Fe-oxide 광물로 해석되며 상관계수가 0.595 이상인 Fe_2O_3 , TiO_2 , CoO 가 공통적으로 이 광물상에 속하는 원소로 생각된다. 세 번째는 Al-silicate 광물로 해석되며 상관

Table 1. Pearson's coefficients for the chemical compositions of KODOS ferromanganese nodules (n=707).

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	MnO_2	Fe_2O_3	CoO	CuO	NiO	ZnO
SiO_2	1.000													
TiO_2	0.293	1.000												
Al_2O_3	0.877	0.329	1.000											
CaO	-0.108	0.033	-0.114	1.000										
MgO	0.147	0.029	0.259	-0.078	1.000									
K_2O	0.802	0.230	0.808	-0.147	0.254	1.000								
Na_2O	0.006	-0.252	0.074	0.027	0.023	-0.016	1.000							
P_2O_5	-0.065	0.028	-0.059	0.949	-0.118	-0.051	-0.037	1.000						
MnO_2	-0.697	-0.630	-0.650	-0.103	0.032	-0.567	0.289	-0.196	1.000					
Fe_2O_3	0.237	0.874	0.265	-0.035	-0.112	0.245	-0.334	0.014	-0.636	1.000				
CoO	0.026	0.595	0.032	-0.105	-0.095	0.096	-0.474	-0.045	-0.304	0.671	1.000			
CuO	-0.444	-0.782	-0.491	-0.039	0.036	-0.499	0.247	-0.126	0.790	-0.840	-0.465	1.000		
NiO	-0.465	-0.710	-0.403	-0.121	0.182	-0.382	0.211	-0.165	0.743	-0.751	-0.386	0.808	1.000	
ZnO	-0.405	-0.701	-0.499	-0.027	-0.043	-0.398	0.228	-0.120	0.723	-0.736	-0.467	0.813	0.690	1.000

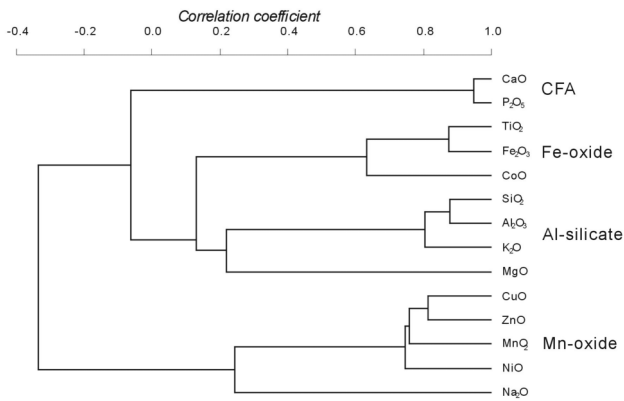


Fig. 1. Results of hierarchical cluster analysis for chemical compositions of ferromanganese nodules (n=707). A possible grouping demonstrates four phases at least.

계수가 0.254 이상인 SiO₂, Al₂O₃, K₂O 및 MgO가 공통적으로 이 광물상에 속하는 원소이다. 네 번째는 Mn-oxide 광물로 해석되며 상관계수가 0.211 이상인 CuO, ZnO, MnO₂, NiO 및 Na₂O가 이 광물상에 속한다고 생각된다(Fig. 1).

한편 피어슨의 상관계수가 SiO₂, Al₂O₃, K₂O, TiO₂ 및 Fe₂O₃와 음의 관계를 보여주는 원소는 MnO₂, NiO, CuO 및 ZnO이다. 한편 MnO₂, CuO, NiO 및 ZnO와 음의 관계를 보여주는 원소는 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃ 및 CoO이다.

따라서 이들 피어슨 상관계수에 의한 원소 상관관계를 고찰하면, Al-silicate 광물과 Fe-oxide 광물은 서로 비례하는 반면 Mn-oxide는 이들과 반비례의 관계를 보여준다. 한편 CFA는 이들 광물의 존재 여부와 무관하다.

망간단괴의 유형에 따른 SiO₂-CaO-MnO 상관관계

망간단괴의 유형은 보통 외부형태, 표면조직, 크기에 따라 여러 가지로 나누고 있다(Grant 1967; Meyer 1973; Meylan 1974; Halbach & Ozkara 1979; Usui 1979). 망간단괴의 외형 및 조직에 관하여는 Grant(1967)의 보고가 있으며, Meyer(1973), Meylan(1974)에 의하여 단괴의 크기, 형태, 조직 등을 분류기호로 기재하였으며 Moritani *et al.*(1977), Usui(1979) 등이 보다 더 체계화하였다.

KODOS 탐사에서는 이러한 기존의 연구결과를 바탕으로 우리 광구지역에 잘 부합되는 다음과 같은 분류기준을 사용하여 유형을 구분하였다. 망간단괴의 외부형태는, 단괴의 세 축의 길이가 비슷한 구형(spheroidal: S), 한 축이 길고 두 축이 짧은 타원체형(ellipsoidal: E), 두 축이 길고 한 축이 짧은 원반형(discoidal: D), 얇은 판 같은 모양의 평판형(tabular; T), 특정한 모양을 갖추지 않은 불규칙형(irregular; I), 그리고 몇 개의 단괴들이 서로 붙어서 산출

되는 다단괴형(polybate; P) 등으로 구분된다.

표면조직은 외부형태와 서로 독립적으로 표현하지 않고 일정한 기준을 정하여 함께 표현하였다. 거시적 관찰을 기준으로 표면의 조직이 거칠고 약 3-4 mm 정도의 보트리 오이드(botryoids)가 발달되어 있는 것을 거친형(rough surface; r), 표면의 조직이 매끄러워 광택이 나는 것을 매끄러운형(smooth surface; s), 양자의 중간에 해당되는 것을 점이형(transitional surface; t)으로 기재하며, 외부형태와 구분하기 위하여 영문 소문자로 표기하는 것이 일반적이다(Grant 1967; Meyer 1973; Meylan 1974; Moritani *et al.* 1977; Halbach & Ozkara 1979; Usui 1979). 또한 경우에 따라 퇴적물 속에 매몰되어 있는 하부와 해수와 접하고 있는 상부가 서로 다른 조직을 보이는 경우가 많아 하나의 단괴에서도 상하부의 조직 차이가 뚜렷한 경우에는 이질형(dimorphic surface; d)으로 분류하였다.

KODOS 탐사지역에서 화학조성이 분석된 단괴를 유형별로 SiO₂-CaO-MnO의 삼각도에 도시하여 보면, Is, It-형의 일부를 제외하고는 D, T, E, P, S 형 및 Id, Ir 등 대부분의 유형들에서 MnO의 함량이 SiO₂의 함량보다 높은 편이다. 한편 E-형의 경우에는 CaO의 함량이 무척 높은 경우가 나타나고, Dt, Tt-형의 경우에 CaO의 함량의 범위가 넓은 것을 알 수 있다(Fig. 2).

망간단괴의 Facies group에 따른 SiO₂-CaO-MnO 상관관계

KODOS 지역에서 채취된 망간단괴는 편의상 크기분포 (Mode), 크기(Size), 부존밀도(Abundance) 등에 따라서 분

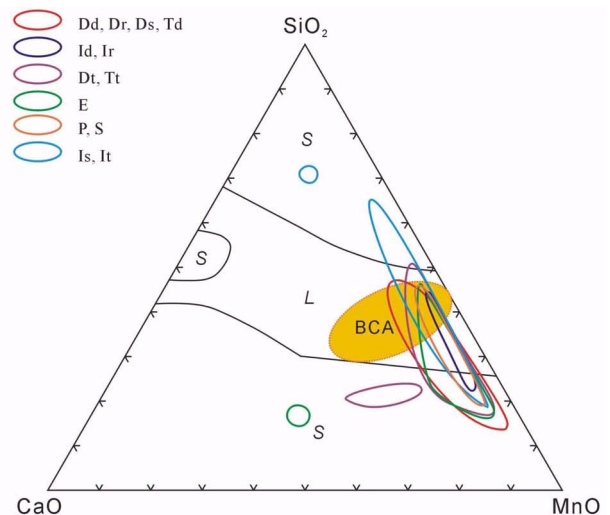
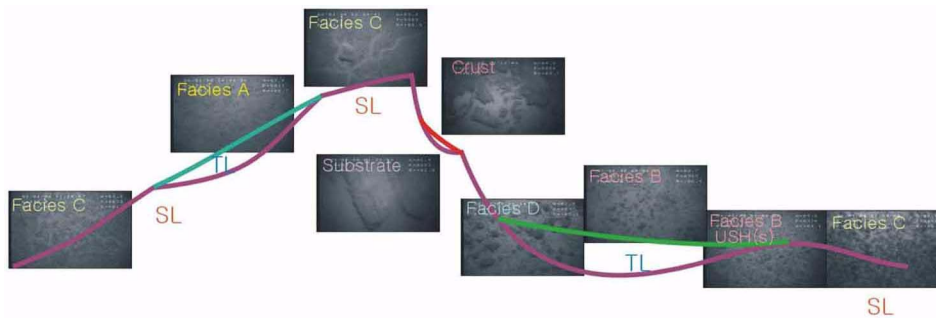


Fig. 2. Chemical compositions of ferromanganese nodules from KODOS area classified by morphological types, plotted on the SiO₂-CaO-MnO phase diagram at 1773°K. S: solid, L: liquid, BCA: the best compositional area.

Table 2. Criteria for the classification of the occurrences of KODOS ferromanganese nodules.

Mode	Unimodal	The most common type having one peak in the 2-4 cm size.
	Bimodal	The type having each peak in 2-4 cm and in >8 cm.
Size	Small	The frequency of nodules in <2 cm is higher than that in 4-6 cm, and no nodules in 6-8 cm.
	Medium	The frequency of nodules in 4-6 cm is higher than that in <2 cm, and always a few nodules in 6-8 cm.
	Large	The frequency of nodules in >8 cm is high, whereas, few or no nodules are found in <6 cm
Abundance	Low	Abundance is <3 kg/m ² or weight of samples by free fall grab is less than 500 g.
	Middle	Abundance is 3-5 kg/m ² or weight of samples by free fall grab is 500 g-1 kg.
	High	Abundance is >5 kg/m ² or weight of samples by free fall grab is over than 1 kg.

**Fig. 3. Schematic diagram showing the occurrence of nodule facies groups in KODOS area.**

류되었다(해양수산부 1999). 즉 망간단괴의 분포양상(Facies)을 크기분포, 주 크기, 부존밀도의 세부분류인 영문 머리글자를 따서 차례대로 표기하면 USL, USM, USH, USH(s), UML, UMM, UMH, ULM, ULH, BLL, BLH, BSH 등과 같이 구분할 수 있다(Table 2). 한편 USH는 채취된 단괴의 표면조직이 주로 r 형인 경우에 대부분 퇴적물에 거의 매몰되어 있는 경우이므로 sediment의 약자로 (s)를 붙여서 USH(s)로 표기하였다.

이들 채취된 망간단괴의 분포양상은 이처럼 매우 다양하지만, 해저면 사진(Fig. 3)에서 나타나는 퇴적물의 피복 정도와 단괴의 산출상태에 의해 Facies group A, B, C, D로 단순화되며 단괴 이외에도 망간각(crust)이나 기반암(substrate)이 해저면사진이나 심해저카메라에 나타나기도 한다.

자유낙하식 시료채취기에 의하여 채취된 망간단괴에서 관찰되는 바에 의하면, Facies group A(Unimodal small-to medium- size and low abundance)에 속하는 망간단괴의 분포양상은 USL, USM, UML로 단괴의 크기가 4 cm 이하가 주를 이루며 부존밀도가 5 kg/m² 미만으로 낮으며 해저면 사진이나 심해저카메라의 영상에서 퇴적물에 의한 피복율이 높아서 단괴가 적게 분포하는 양상을 보인다. SBP 기록상에서 최상부 음파투명층(TL: transparent layer)이 비교적 두꺼운 지역이나 평탄한 분지에서 주로 산출된다. 주단괴의 형태는 Er, Dr, Dt, Pt 등이다.

B(Unimodal medium to high abundance buried in

sediments)에 속하는 망간단괴의 분포양상은 USH(s), UMM, UMH, ULM, ULH로 단괴의 크기 분포에 상관없이 부존밀도가 비교적 높고 퇴적물의 피복율이 높은 것이 특징적이다. 해저면 사진이나 심해저카메라의 영상에서 해저면의 단괴 분포율이 비교적 큰 것이 특징이다. SBP 기록상에서 최상부 음파투명층의 두께와는 특별한 관련을 보여주지 않는다. 주단괴의 형태는 Dt, Dd, Et, Pt이나 USH(s)의 분포양상인 경우에는 Dr, Er이 주로 산출되기도 한다.

C(Unimodal small-size high abundance with bio-traces)에 속하는 망간단괴의 분포양상은 USH로 단괴의 크기는 4 cm 이하가 주를 이루며 부존밀도가 5 kg/m² 이상으로 높으며 해저면 사진이나 심해저카메라의 영상에서 퇴적물에 의한 피복율이 비교적 낮고 해저면의 단괴 피복율이 높으며 심해저카메라의 영상에서는 생물체의 흔적이 많이 관찰되는 것이 특징적이다. SBP 기록상에서 음파층리층(Stratified Layer)의 특성을 보여주는 퇴적물 기반으로 이루어진 구릉의 상하부 사면이나 분지와 경계부에서 주로 산출된다. 주단괴의 형태는 Et, Pt, Dt, Ps, It, Id, Is 등이다.

D(Bimodal)에 속하는 망간단괴의 분포양상은 BLL, BLH, BSH로 단괴의 크기가 bimodal한 것이 특징적이다. 대체로 큰 단괴의 영향으로 부존밀도가 높으나 국부적으로 BLL이 산출되기도 한다. 심해저카메라의 영상기록에 의하면 단애 부근이나 망간각이 분포하는 지역 부근에 국부적으로 산출되는 것이 특징적이다. 때로는 각진 형태의 망

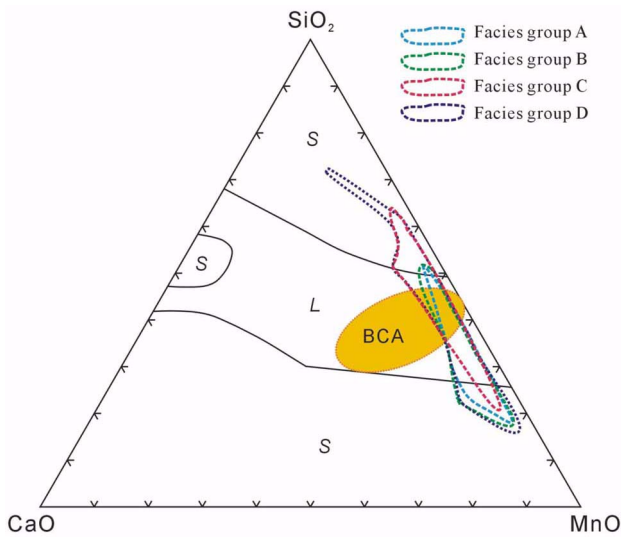


Fig. 4. Average chemical compositions of ferromanganese nodules from KODOS area classified by facies groups, plotted on the SiO₂-CaO-MnO phase diagram at 1773°K. S: solid, L: liquid, BCA: the best compositional area.

간각의 커다란 과편이 수반되는 망간각 분포지역과 점이 적은 양상을 보여주기도 한다. 주단괴의 형태는 큰 것은 Er, Dr, Dd이며 작은 것은 Et, Dt이다(해양수산부 1999).

KODOS 탐사지역의 각 정점에서의 평균 화학조성을 단괴의 Facies group별로 SiO₂-CaO-MnO의 삼각도에 도시하여 보면, Facies group A와 B에 속하는 대부분의 정점은 MnO의 함량이 SiO₂의 함량보다 높은 편이다. 그러나 Facies C와 D에 속하는 정점들은 MnO와 SiO₂의 함량 비율의 범위가 넓은 편이다(Fig. 4).

광구지역별 망간단괴의 SiO₂와 CaO 분포양상

KODOS 망간단괴 대부분의 SiO₂와 Al₂O₃의 함량은 북쪽이 남쪽 광구지역에 비해 각각 약 3% 및 약 1.5%정도 씩 높은 값을 보인다. 이는 북쪽 광구지역의 단괴들의 핵이 주로 압편 또는 고화된 퇴적물 등의 Al-silicate 광물로 구성되기 때문인 것으로 생각된다.

또한 대체로 SiO₂는 단괴가 클수록 감소하는 경향을 보이지만, 북쪽의 KR1 광구와 남쪽의 KR6, KR7 광구(Fig. 5)에서는 오히려 약간 증가하는 경향을 보이는데 이들 구역은 지형적으로 해산이 많이 발달되어 있으며, 압편을 핵으로 하는 단괴가 많아 이러한 경향을 보이는 것으로 사료된다.

CaO는 그 변화가 적고 함량도 평균 약 2.5% 내외로 적지만 남쪽광구지역이 약간 높은 값을 보인다(Table 3). 이는 남쪽광구지역의 속성기원의 단괴의 핵에서 자주 발견되는 상어이빨이나 고래뼈 등이 CFA로 이루어진 때문일

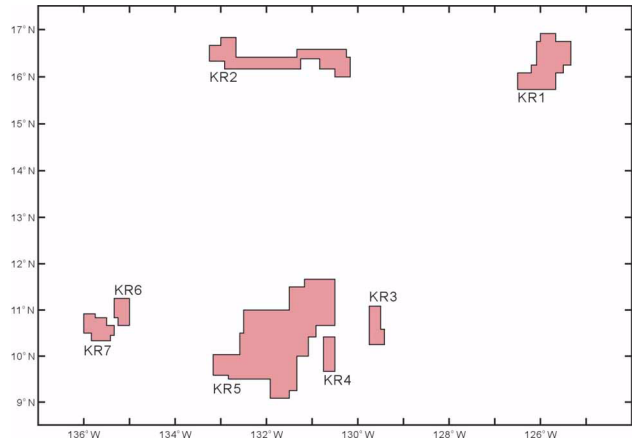


Fig. 5. Locations of allocated area for Korea.

Table 3. Statistics of chemical data for each allocated area.

Area (No. of stations)		MnO	SiO ₂	CaO
KR1 (36)	Average	32.31	17.38	2.26
	Maximum	39.50	39.01	5.73
	Minimum	9.69	12.74	1.61
	Standard Deviation	6.05	5.77	0.64
KR2 (39)	Average	30.15	16.75	2.30
	Maximum	37.48	28.74	3.04
	Minimum	20.57	11.37	1.58
	Standard Deviation	4.51	4.18	0.41
KR3 (12)	Average	37.38	14.12	2.26
	Maximum	41.25	22.82	2.46
	Minimum	31.03	11.23	1.69
	Standard Deviation	2.62	3.02	0.21
KR4&5 (114)	Average	39.67	13.16	2.56
	Maximum	45.34	24.95	8.21
	Minimum	27.79	9.40	1.86
	Standard Deviation	2.93	2.06	0.81
KR6&7 (15)	Average	39.95	14.95	2.81
	Maximum	43.39	17.22	5.51
	Minimum	35.27	12.97	2.33
	Standard Deviation	2.32	1.09	0.79
Total	Average	36.60	14.70	2.46
	Maximum	45.34	39.01	8.21
	Minimum	9.69	9.40	1.58
	Standard Deviation	5.59	3.82	0.72

것으로 생각된다.

또한 같은 지역에서도 이들 원소의 변화가 매우 크게 나타난다. 특히 북쪽 광구지역에서 표준편차가 크게 나타나는데 이는 북쪽 광구지역의 단괴들의 핵종이 매우 다양하기 때문으로 생각된다.

구역별로 살펴보면, 북쪽 지역에 속하는 KR1, KR2 광

구(Fig. 5)에서의 SiO₂의 분포는 최대 39.0%에서 최저 11.4%까지 그 변화가 매우 크며(Table 3), CaO는 1.6%에서 5.7%까지의 매우 적은 변화를 보인다. 이 지역에서는 많은 단괴가 고화된 퇴적물을 핵으로 하고 있거나, 작은 암편들이 핵 또는 단괴의 표면에 부착된 형태로 산출되고 있다.

남쪽지역인 KR3, KR4, KR5, KR6, KR7 광구(Fig. 5)에서는 SiO₂는 대체로 9.4%에서 16%까지의 상대적으로 좁은 영역에 분포하나, 한 정점에서 25%의 높은 값을 보이는데, 이 지역은 주위의 다른 정점과는 달리 매끄러운 표면조직을 가지며 암편들을 핵으로 가지는 단괴가 주로 산출되고 있다. 또한 이 정점에서 산출된 두개의 단괴가 모두 SiO₂ 함량이 높으며 Mn의 함량도 낮다. 그러므로 이 지역은 실제적인 SiO₂ 이상치를 보이는 지역으로 볼 수 있다. CaO의 경우에 있어서도 전체적으로는 2%에서 2.5%까지의 분포를 보이나 일부 지역에서 5.5% 내지는 8.2%에 이르는 높은 값이 산출되어 이상치를 보인다(해양수산부 2002, 2003).

이와 같이 제련 첨가제인 SiO₂와 CaO의 광구 내의 분포는 북쪽 광구(KR1과 2)와 남쪽 광구(KR3, 4, 5, 6 및 7)가 분명한 차이를 보임을 알 수 있다. 즉, CaO는 일부 지역에서 동물의 뼈나 이빨 등의 핵으로 인하여 높은 이상치를 보이기도 하지만 제련 공정에서는 큰 영향이 없을 것으로 생각된다. 그러나 SiO₂의 함량은 구역간의 함량차이 뿐만 아니라 구역 내에서도 변화의 폭이 매우 크기 때문에 제련공정에서 SiO₂의 함량 조절은 매우 주요한 요인으로 작용할 것이며, 이는 제련공정에 있어 단괴가 어느 광구지역에서 채광되었는지에 따라 SiO₂의 양을 조절하여야 한다는 것을 의미한다.

첨가제의 양에 따른 망간단괴의 SiO₂-CaO-MnO 상관관계 변화

광구지역별 차이를 나타내기 위하여 SiO₂-CaO-MnO의 삼각도에 각 정점별 평균화학조성을 도시하고 또한 제련 공정상으로 북쪽 광구지역에 SiO₂와 CaO를 각각 10 wt.%씩 첨가하였을 경우와 남쪽 광구지역에 SiO₂ 20 wt.%와 CaO를 10 wt.%씩 첨가하였을 경우의 결과를 함께 도시하였다.

또한 채광효율 및 채광량을 고려한 요인원소의 함량분포를 파악하기 위하여 2002년도에 새로 산출된 각 정점의 부존밀도를 가중치로 사용하여 각 광구별 평균함량을 다시 비교하여 보았다.

각 광구의 평균값만으로 살펴보면 북쪽광구의 시료는 SiO₂와 CaO를 각각 10 wt.%씩 첨가하면 액상을 형성시키는 최적의 조성을 가짐을 알 수 있으며, 남쪽 광구의 시료들도 액상영역에 포함됨을 알 수 있다. 그러나 남쪽 광구

의 조성은 보다 고상쪽에 가깝기 때문에 보다 용융에 시간이 걸릴 것으로 예상된다. 그러므로 남쪽 광구지역의 단괴는 SiO₂의 첨가량을 약간 더 높여야 할 것으로 사료된다.

광구 전체의 평균만으로 보면 각 SiO₂와 CaO의 첨가량 10 wt.%가 적정한 것으로 사료되나 각 정점별로 살펴보면 광구 내에서의 변화가 너무 크기 때문에 한 광구내에서도 채광지역에 따라 첨가량을 계속 변화시켜야 할 것으로 생각된다. 한편으로는 채광된 망간단괴의 혼합을 통하여 SiO₂의 함량을 조절하는 전처리 과정이 필요할 것으로 생각된다.

이러한 결과로 볼 때, 남쪽 광구의 망간단괴의 제련공정에는 SiO₂의 첨가량을 증가시킬 필요가 있다. 남쪽 광구의 평균값이 최적의 용융조건을 갖는 조성을 갖도록 하기 위한 SiO₂ 첨가량은 20 wt.%정도가 적절할 것으로 생각된다.

각 광구 구역의 평균과 정점의 분석결과에 SiO₂ 20 wt.%와 CaO 10 wt.%를 첨가하였을 경우의 조성은 남쪽 광구와 북쪽 광구 모두 적절한 범위에 포함되기는 하지만, 북쪽 광구는 SiO₂가 과다한 영역이 많으므로 북쪽 광구는 10wt.%의 SiO₂만 첨가하여도 충분할 것으로 생각된다. 그러나 남쪽 광구는 20 wt.% SiO₂ 첨가 시 조성의 뚜렷한 개선효과가 보이므로 제련 공정에서 SiO₂의 첨가량을 20 wt.%로 증가시켜야 할 것으로 생각된다. SiO₂를 20 wt.%

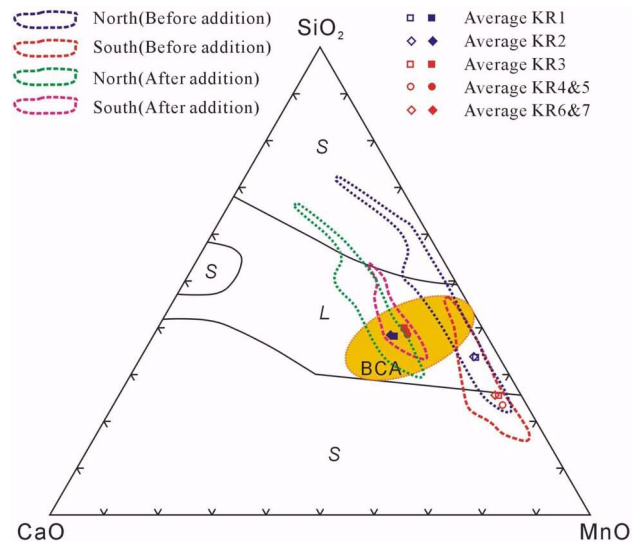


Fig. 6. Average chemical compositions of ferromanganese nodules for each station of KODOS area before (open symbol) and after (closed symbol) the addition of 10% SiO₂ and 10% CaO to the nodules from northern blocks and 20% SiO₂ and 10% CaO to the nodules from southern blocks, plotted on the SiO₂-CaO-MnO phase diagram at 1773°K. S: solid, L: liquid, BCA: the best compositional area.

첨가하였을 경우 SiO₂와 MnO의 조성비는 남쪽 광구 대부분의 지역에서 적정영역에 포함됨을 알 수 있다(Fig. 6).

4. 결 론

망간단괴 함유원소 중에서, 제련공정에 있어서 환원용융시에 첨가되는 SiO₂와 CaO에 대한 우리나라 광구에서의 산출상태에 따른 분포특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1) 총 707개의 시료에 대한 14개 원소의 피어슨 상관계수를 이용한 군집분석결과, CFA, Fe-oxide, Al-silicate 및 Mn-oxide의 최소한 4개 광물상이 인지되며 Al-silicate 광물과 Fe-oxide 광물은 서로 비례하는 반면 Mn-oxide는 이들과 반비례의 관계를 보여주고, CFA는 다른 광물과 무관하다.

2) 단괴의 유형에 따른 SiO₂, CaO 및 MnO의 상관관계는, Is, It-형을 제외한 유형들의 MnO 함량이 SiO₂의 함량보다 높은 편이고, E-형의 경우 CaO의 함량이 무척 높은 경우가 나타나고, Dt, Tt-형의 경우에 CaO의 함량 범위가 넓다.

3) 단괴의 Facies(분포양상) group에 따른 SiO₂, CaO 및 MnO의 상관관계는, Facies group A와 B에 속하는 대부분의 정점은 MnO의 함량이 SiO₂의 함량보다 높은 편이다. 그러나 Facies C와 D에 속하는 정점들은 MnO와 SiO₂의 함량 비율의 범위가 넓은 편이다.

4) CaO는 일부지역에서 높은 이상치를 보이기도 하지만 제련공정에는 큰 영향이 없을 것으로 생각된다. 그러나 SiO₂는 북쪽 광구지역에서는 높은 편차와 함량을 보이고 구역 내에서도 변화의 폭이 크기 때문에 제련공정에서 SiO₂의 함량조절은 매우 중요할 것으로 생각된다.

5) 제련공정에서 CaO는 10 wt.% 정도만 추가적으로 첨가되어도 전 지역의 단괴가 적절한 범위에 포함되는 반면, SiO₂는 북쪽 광구에서는 10 wt.% 정도로 충분하나 남쪽광구에서는 20 wt.% 정도가 첨가되어야 적절한 범위에 속한다.

6) 다른 원소에 비해 SiO₂의 변화가 광구별로 또한 광구 내에서도 많은 변화를 보인다는 점을 고려할 때, 차후로는 SiO₂에 대한 분석이 더욱 많이 필요하며, 우리 광구에 대한 여러 요인 원소들의 분포연구는 우선개발 대상지역의 선정과 채광노선설계 등에 있어 필수 기초 자료로 생각된다.

사 사

본 연구는 해양수산부 심해저광물자원개발사업에서 수행된 '심해저광물자원의 광물·지화학적 요인연구'의 일부로서 1994년부터 2001년까지 획득된 분석자료를 이용

하여, 2001년부터 2003년까지 연구된 결과이다. 본 연구를 지원해주신 해양수산부 관계자 및 심해저 망간단괴 정밀탐사를 위해 고생한 한국해양연구원 연구원과 온누리호 승조원 여러분, 그리고 화학분석을 위해 애쓰신 한국지질자원연구원 담당자 모두에게 사의를 표한다.

참고문헌

- 연세대학교 철강연구소. 2000. 심해저 망간단괴의 용융환원 기술개발에 관한 연구.
- 해양수산부. 1999. 1998 심해저 광물자원탐사 보고서. I. 자원탐사 및 환경연구.
- 해양수산부. 2002. 2001 심해저 광물자원탐사 보고서. IV. 심해저 광물자원 개발기술 연구.
- 해양수산부. 2003. 2002 심해저 광물자원탐사 보고서. IV. 심해저 광물자원 개발기술 연구.
- 해양수산부. 2004. 2003 심해저 광물자원탐사 보고서. I. 자원탐사 및 환경연구.
- Grant, J.B. 1967. A comparison of the chemistry and mineralogy with the distribution and physical aspect of marine manganese concretions of the southern ocean. *Contrib. Sediment. Res. Lab. St. Uni.*, 19. 99 p.
- Halbach, P. and M. Ozkara. 1979. Morphological and geochemical classification of deep-sea ferromanganese nodules and its genetic interpretation. p. 77-88. In: *La Genese des Nodules de Manganese*. ed. by C. Lalou. *Proc. Colloq. Int. CNRS*, No. 289.
- Meyer, K. 1973. Surface sediments and manganese nodules, encountered on R/V Valdivia Cruise 1971/1973. p. 125-230. In: *Origin and distribution of manganese nodule in the Pacific and prospects for exploration*. Hawaii Institute of Geophysics.
- Meylan, M.A. 1974. Field description and classification of manganese nodules in ferromanganese deposits of the Ocean Floor. p. 158-168. In: *Hawaii Institute of Geophysics Technical Report*. No.74-9.
- Moritani, T., S. Maruyama, M. Nohara, K. Matsumoto, T. Ogitsu, and H. Moriwaki. 1977. Description, classification, and distribution of manganese nodules. p. 136-158. In: *Geol. Surv. Japan, Cruise Rep.*, 8.
- Usui, A. 1979. Minerals, metal contents and mechanism of formation of manganese nodule from the central Pacific Basin(GH76-1 and GH77-1 areas). p. 651-680. In: *Marine geology and oceanography of the Pacific manganese nodule province*. eds. by J.L. Bischoff and D.Z. Piper, Plenum, New York.

Received Apr. 13, 2004

Accepted May 17, 2004