

북한 해주만 부근 해사의 선별 및 광물학적 특성

Separation and Mineralogy of Marine Sand Near Haeju bay, North Korea

채 수 천(Soo-Chun Chae) · 신 희 영(Hee-Young Shin)* ·
배 인 국(In-Kook Bae) · 권 성 원(Sung-Won Kwon) · 이 수 정(Soo-Jung Lee) ·
김 완 태(Wan-Tae Kim) · 이 춘 오(Chun-Oh Lee) · 장 영 남(Young-Nam Jang)

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

요약 : 황해도 해주만 근해로부터 채취된 해사로부터 비중선별 및 자력선별을 통한 중광물의 회수공정을 실시하여, 광물학적 특성을 분석하였다. 해주 해사 내에 포함된 중광물 중 유용광물로는 티탄철석, 자질석, 적철석, 저어콘 및 소량의 모나자이트가 그리고 맥석광물로는 석영, 정장석, 알바이트, 백운모, 보통각섬석 및 석류석 등이었다. SIROQUANT 프로그램에 의한 정량분석 결과, 요동테이블 선별(shaking table separation), 영구자석을 이용한 자력선별(rare-earth magnetic separation) 및 전자석 자력선별(Eddy current magnetic separation)로부터 회수한 유용광물의 함량은 각각 4%, 10% 및 76~89% (7000 G 및 10000 G인 조건에서)로 증가되었다. 화학분석으로부터 계산된 티탄철석, 모나자이트 및 저어콘의 함량은 XRD 정량 결과와는 다소 차이를 보였으나 그 경향이 유사하였다. 티탄철석의 경우에는 7000 G 및 10000 G에서 각각 53% 및 66%가 높침 되었으며, 모나자이트의 경우에는 영구자석을 이용한 1차 자력선별의 자성산물에서 가장 높은 약 1.2%를 보였다. 한편 저어콘의 경우에는 10000 G의 2차 전자석 자력선별에서 약 1.4%의 함량을 보였다. 특히 영구자석을 이용한 자력선별 후 비자성 광물군에 포함된 시료 중 +50매쉬인 입단에서 약 9%를 보였다.

주요어 : 중광물, 비중 선별, 자력선별, 광물학적 특성, 정량분석

ABSTRACT : Heavy minerals in the marine sand near Haeju bay, Hwanghae-do, North Korea were separated using the gravity and the magnetic separators. And their mineralogical study was carried out. Ilmenite, magnetite, hematite, zircon and monazite were observed as the valuable minerals, and quartz, orthoclase, muscovite, hornblende and garnet existed as gangue minerals. In the result of quantitative analysis with SIROQUANT program, the contents of the valuable minerals separated with the 2nd gravity separation (the shaking table separation), the 1st magnetic separation (rare earth magnetic separation) and the 2nd magnetic separation (the Eddy current magnetic separation) were increased into 4%, 10% and 76~89% (under the condition of 7000 G and 10000 G in magnetic strength), respectively. The contents of ilmenite, monazite and zircon recalculated from the chemical composition differed from the results of the quantitative analyses by SIROQUANT program, but the entire tendency bears some analogy with it. Under the conditions of 7000 G and 10000 G in 2nd magnetic separation the contents of ilmenites were concentrated with 53% and 66%, respectively. The content of monazite was 1.2% in

*교신저자: hyshin@kigam.re.kr

the magnetic fractions of the 1st magnetic separation. The content of zircon was shown 1.4% under the condition of 10000 G in the 2nd magnetic separation, and was displayed 9% in +50 mesh of non-magnetic fraction of 1st magnetic separation, especially.

Key words : heavy mineral, gravity separation, magnetic separation, mineralogical property, quantitative analysis

서 론

현재 범세계적으로 자국의 산업발전에 필요한 자원 확보를 위해 보이지 않는 자원전쟁이 지속되고 있다. 중국 및 인도 등 신흥 경제대국의 산업화 등이 자원 확보의 각축장에서 거대한 축을 설정하고 있다. 국내적으로는 그간 북한과의 원활한 교섭에 의하여 일부 자원을 수입하여 왔으나, 남북정세의 악화로 인하여 수급 경로상의 문제점이 야기된 상태이다.

이러한 관점에서 과거에는 경제성을 확보하지 못해 채광불가 판정을 받았던 광상 조차도, 경제성 증진에 따라 점차적으로 재개발 추세로 변화되고 있다.

산업발달에 있어 주요 성분의 원료인 금속광물, 비금속 광물 및 희유원소 광물의 확보는 국가의 경쟁력 확보에 있어 무엇보다 중요하다. 그러나 이들 광물은 육상에 주로 분포하고 있고, 대부분 간내채광에 의존하기 때문에, 개발의 어려움이 있으며, 또한 수송 및 채광된 광석에 대한 다단계 처리를 통한 단체분리 등 경제성 확보상 문제점을 가지고 있다. 이러한 점을 고려할 때, 우리나라는 바다로 둘러싸여 있는 관계로, 해변이 잘 발달되어 있고, 또한 이러한 해변 모래(이하 해사) 내의 중광물은 단체분리는 물론, 수송 및 채광상의 용이성 때문에 관심의 대상이 되어 왔다(채수천 외, 2007).

일반적으로 해사 내에 함유된 중광물로는 저어콘($ZrSiO_4$), 티탄철석($FeTiO_3$), 류콕신($Leucoxene: FeTiO_3$), 금홍석(TiO_2) 및 아나타제(TiO_2) 그리고 희토류 광물인 모나자이트($(Ce, La, Y, Th)(PO_4, SiO_4)$) 및 제노타임(YPO_4) 등이다. 대부분의 핵티탄 광물은 페인트, 플라스틱, 고무 및 제지용 백색의 안료인 TiO_2 의 원료로 사용된다. 저어콘의 경우에는 주물사(foundry sand) 및 세라믹 원료로 사용된다. 모나자이트 및 제노타임은 희토류 원소의 원료이며, 특히 촉매로부터 기능성 소재에 이르는 다양한 용도로 사용되고 있다(Buckley, 2007).

호주의 북서 빅토리아주의 Murray 분지에 대한

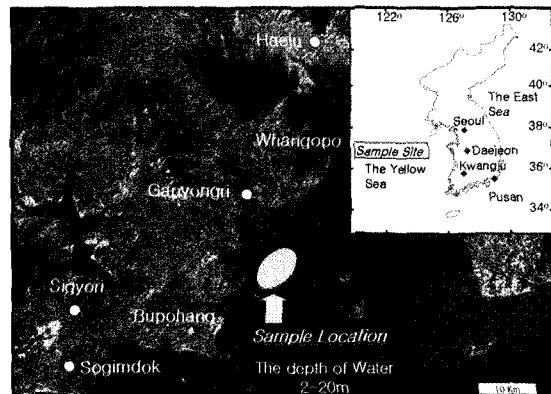


Fig. 1. Sampling site of the marine sand near Haeju bay.

광물탐사 결과, 조립질 해빈사의 경우, 중광물의 매장량이 약 6천만 톤으로, 이를 중 8백만 톤의 금홍석, 6백만 톤의 저어콘 및 3천만 톤의 티탄철석이 함유된 것으로 조사되었다. 특히 이들을 금액으로 환산한다면 약 130억불에 달하는 경제적 가치를 지닌 것으로 평가된 바 있다(Bryan et al., 2006).

본 연구는 2008년까지 북한으로부터 수입하여 왔던 해사로부터 산업의 필수 성분을 제공하는 중광물의 회수 및 해사의 특성에 대한 연구를 수행코자 하였다. 이러한 북한산 해사의 광물학적 특성은 인접한 경기만에 분포하고 있는 해사에 대한 특성의 예비적인 정보를 제공할 수 있으며, 나아가 회수기법 또는 회수조건의 확립을 통한 기술확보에 일익을 담당할 수 있을 것으로 기대된다.

실험방법

유용광물 선별대상 시료는 경기도 영종도에 위치한 (주) 삼표에서 수입한 북한산 해사이다. 시료는 수심 2~20 m인 부포항과 가평리 부근에서 채취되었으며(그림 1), 주변의 지질은 원생대~시생대의 상원계 및 경기 편마암 복합체, 쥬라기의 대보화강암 및 시대미상의 화강암이 분포하고 있다

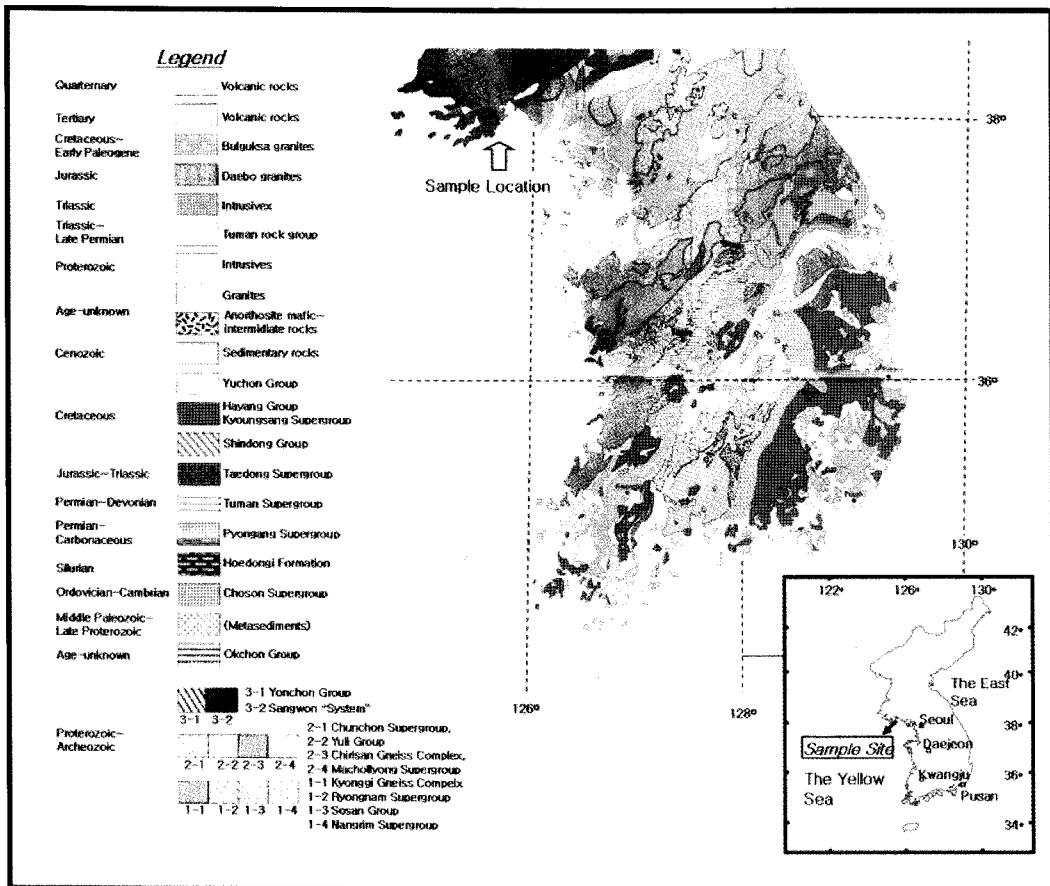


Fig. 2. Geologic map near the sampling site (Modified from Lee, 1987).

(그림 2).

연구대상인 해사 시료는 20 mm 이상의 물질 및 조개껍데기 등을 트롬멜(trommel: 선광용 회전식 원통체)로 제거하여 원시료로 사용하였다. 또한 보다 명확한 비중실험의 조건을 설정하기 위하여, 2 mm 체를 이용하여 입도분리한 후, 그림 3에 제시된 선별실험에 따라 스파이럴 비중선별기(spiral separator)를 이용하여 1차 비중선별을 수행하였다. 이때 얻어진 중광물군(Heavy fraction)을 초기물질로 선정하였다. 이 같은 1차 비중선별 실험은 물을 사용하기 때문에 해사 자체에 포함된 염분을 제거하는 부가적 효과를 얻을 수 있다. 중광물군에 대하여 2차 비중선별 공정인 요동테이블(shaking table; Wilfley type Concentrating Table)을 이용하여 중광물군과 경광물군으로 분리하였다. 2차 비중선별 후 얻어진 중광물군 시료에 대하여 영구자석을 이용한 1차 자력선별 공정(rare-earth magnetic separation)

을 실시하여 자성 광물군과 비자성 광물군으로 구분하였다. 자성광물군에 대하여는 7000~14000 G (Gauss) 범위의 자력 세기에 따른 2차 자력선별 공정인 전자석 선별(Eddy current magnetic separation)을 수행하였다. 또한 1차 자력선별 공정에서 얻어진 자성광물군과 비자성광물군의 산물에 대하여 50, 70, 140메쉬의 체(sieve)를 이용하여 입도분리한 후, 입도별 광물학적 특성을 관찰하였다.

이 같은 다양한 실험 및 선별 단계를 거친 시료에 함유된 광물의 동정은 X-선 분말 회절기 (Phillips Co., Model명 : X'pert MPD powder diffractometer ; Cu-K α tube ; accelerate voltage : 40 kV, current : 30 mA)를 사용하였다. 이러한 XRD 분석 결과를 토대로 SIROQUANT 프로그램에 의하여 구성 광물의 함량을 측정하였다. 또한 습식분석, ICP 분석 및 AA 분석에 의해 각 공정별 시료의 화학조성을 측정하였고, 분석치를 근거로 주요

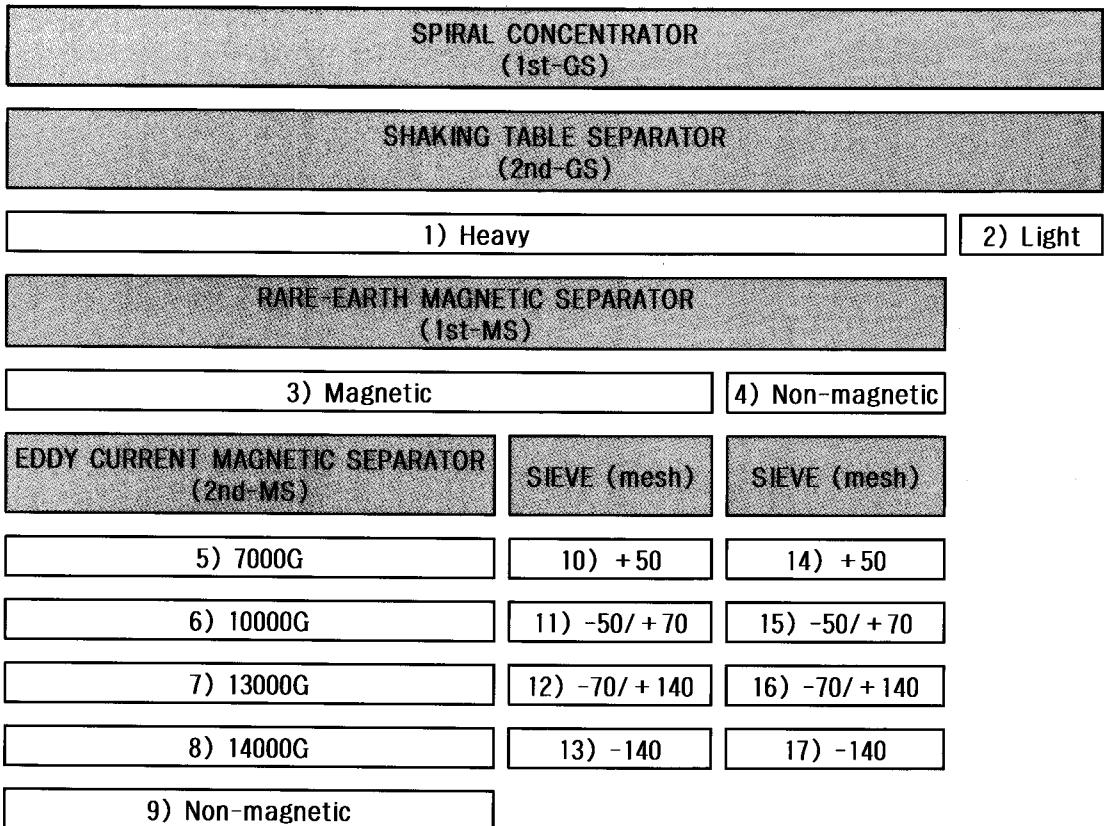


Fig. 3. Separation process of heavy minerals from the Haeju beach sand. GS: Gravity separation, MS: Magnetic separation, G: gauss.

중광물 및 희유광물의 함량을 측정하였다.

실험결과

XRD 분석 결과

중광물은 일반적으로 비중이 3 이상인 경우의 광물을 통칭하는데, 해주 해변사에 대한 XRD 분석 결과, 이러한 범주에 속하는 광물로, 적철석, 티탄철석, 자철석, 휘석, 녹염석, 각섬석 등이 관찰되며, 그밖에, 녹리석, 백운모, 정장석, 알바이트 및 석영의 경광물로 구성된다. 이러한 XRD 분석 결과를 토대로 각 광물에 대한 함량을 SIROQUANT 프로그램을 이용하여 정량 분석하였다(표 1).

1차 비중 선별(스파이럴 선별) 공정에서의 광물조합 초기물질인 1차 비중선별 공정으로부터 얻어진

중광물군 산물(H0)에 대한 XRD 분석 결과, 석영, 보통각섬석, 앤바이트, 정장석, 녹염석 및 백운모 등 규산염광물이 관찰되었다(그림 4).

2차 비중 선별(요동테이블) 공정에서의 광물조합

1차 비중선별로부터 얻어진 중광물군 산물(H0)을 대상으로 2차 비중선별을 실시한 결과, 중광물군(H1)에서 석영, 알바이트, 정장석 및 백운모 등의 경광물과 더불어, 비중 3 이상인 보통각섬석, 녹염석, 티탄철석 및 자철석 등 중광물이 관찰되었다(그림 4). 중광물의 함량은 중광물군의 경우, 약 36%였으며, 특히 중광물 중 유용광물인 티탄철석과 자철석의 함량이 4.2%였다(표 1). 이와는 대조적으로 경광물군 (H2)에서는 중광물이 거의 포함되어 있지 않는 반면 석영, 알바이트, 정장석, 백운모 등으로 구성되었다(그림 4, 그림 5).

Table 1. Mineral compositions calculated by the SIROQUANT quantitative analysis program and chemical composition

| Conc | Gravity Separation | | | Rare-Earth magnetic separation (1st GS ⁵⁾) | | | Eddy current magnetic separation (2nd MS ⁶⁾) | | | Sieving fraction of magnetic products (H13) separated by 1st magnetic separation | | | Sieving fraction of non-magnetic products (H4) separated by 1st magnetic separation | | | | | | |
|------------------------|--------------------|-------|------|---|-------|-------|---|-------|-------|--|-------|-------|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | H0 | H1 | H2 | H3 | H4 | H5 | H6 | H7 | H8 | H9 | H10 | H11 | H12 | H13 | H14 | H15 | H16 | H17 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Quartz | 67.5 | 37.4 | 60.1 | 33.7 | 80.2 | 8.9 | 1.1 | 2.4 | 1.9 | 33.7 | 5.0 | 9.8 | 25.9 | 34.6 | 84.8 | 86.9 | 80.2 | 70.3 | |
| Albite | 12.0 | 15.2 | 17.3 | 7.4 | 10.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 16.1 | 0.0 | 0.0 | 14.6 | 14.8 | 6.7 | 6.5 | 11.2 | 15.7 | |
| Orthoclase | 14.6 | 6.5 | 12.9 | 7.0 | 9.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 8.9 | 0.0 | 0.0 | 4.4 | 11.8 | 8.5 | 6.6 | 8.6 | 14.0 | |
| Muscovite | 0.0 | 4.5 | 9.6 | 8.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 13.2 | 0.0 | 0.0 | 4.8 | 7.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | |
| Chlorite | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | |
| Hornblende | 4.0 | 29.4 | 0.0 | 22.1 | 0.0 | 14.8 | 10.0 | 65.4 | 78.5 | 14.4 | 46.0 | 31.0 | 20.8 | 9.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | |
| Epidote | 1.9 | 2.8 | 0.0 | 12.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 14.0 | 13.8 | 25.1 | 23.7 | 9.6 | 3.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Hedenbergite | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 7.3 | 0.0 | 0.0 | 7.2 | 5.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | |
| Ilmenite | 0.0 | 1.9 | 0.0 | 4.4 | 0.0 | 27.2 | 84.5 | 21.5 | 5.9 | 0.0 | 13.8 | 22.2 | 11.7 | 9.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Hematite | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 11.3 | 2.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | |
| Magnetite | 0.0 | 2.3 | 0.0 | 5.3 | 0.0 | 37.8 | 1.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.9 | 7.4 | 8.3 | 8.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Light ¹⁾ | 94.1 | 63.6 | 99.9 | 56.2 | 100.0 | 8.9 | 1.1 | 5.8 | 1.9 | 71.9 | 5.0 | 9.8 | 49.7 | 68.7 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| Heavy ²⁾ | 5.9 | 36.4 | 0.0 | 43.9 | 0.0 | 91.1 | 98.9 | 94.2 | 98.4 | 28.2 | 95.0 | 90.2 | 50.4 | 31.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Valuable ³⁾ | 0.0 | 4.2 | 0.0 | 9.7 | 0.0 | 76.3 | 88.9 | 21.5 | 5.9 | 0.0 | 16.7 | 29.6 | 20.0 | 18.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Total ⁴⁾ | 100.0 | 100.0 | 99.9 | 100.1 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.3 | 100.0 | 100.0 | 100.1 | 99.9 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

¹⁾ Light Minerals: quartz, albite, orthoclase, muscovite, chlorite;

³⁾ Valuable Minerals: ilmenite, hematite, magnetite

⁵⁾ GS: Gravity separation

²⁾ Heavy Minerals: hornblende, epidote, hedenbergite, ilmenite, hematite, magnetite

⁴⁾ Total: Light+Heavy

⁶⁾ MS: Magnetic separation

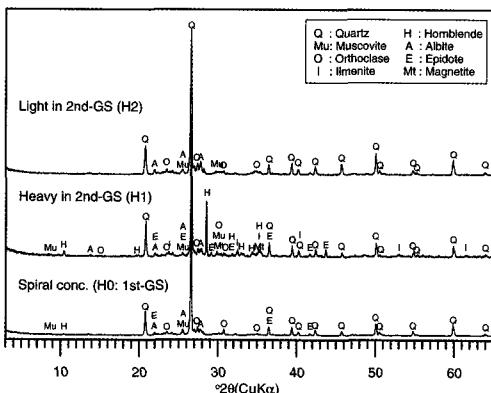


Fig. 4. XRD patterns of samples separated by the Spiral separation (1st-GS) and the shaking table separation (2nd-GS). GS: Gravity separation.

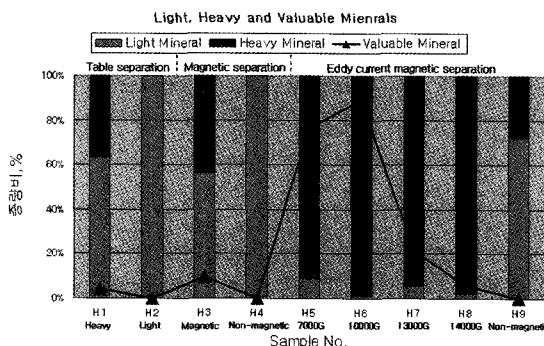


Fig. 5. Contents of light, heavy and valuable minerals of Haeju marine sand with processes.

1차 자력선별공정(영구자석을 이용한 자력선별)에서의 광물조합

2차 비중선별 산물 중 중광물군에 대한 시료(H1)를 대상으로 1차 자력선별공정을 수행하였다. 자성 광물군의 경우(H3), 구성광물은 2차 비중선별 산물인 중광물군(H1)과 유사하였으나 티탄철석 및 자철석의 함량이 다소 증가한 양상을 보여, 중광물과 유용광물의 함량이 각각 44% 및 10%를 나타내었다(표 1, 그림 6). 그러나 비자성 광물군(H4)의 경우에는 석영, 알바이트, 정장석 및 백운모만이 관찰될 뿐 중광물은 거의 관찰되지 않았다(그림 5, 그림 6).

2차 자력선별공정(전자석 선별)에서의 광물조합

영구자석을 이용한 1차 자력 선별산물인 자성광물군(H3)에 대한 7000~14000 G인 자력세기를 통한 2차 자력선별 실험을 수행하였다(그림 6). 본 공

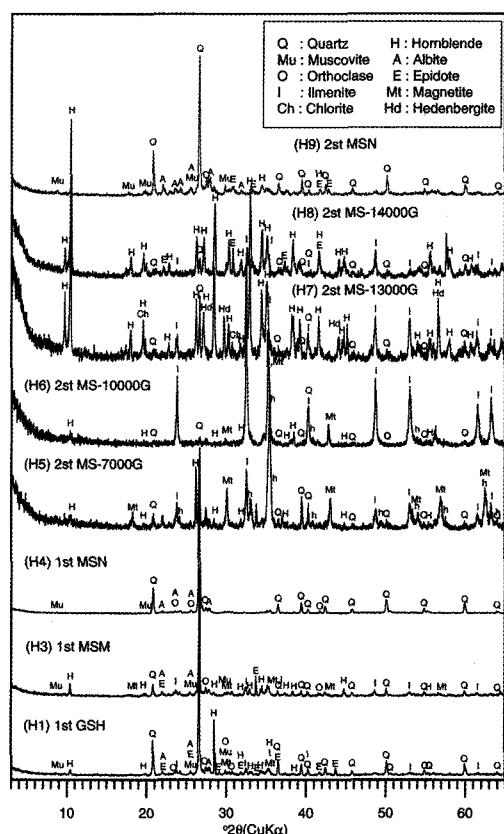


Fig. 6. XRD patterns of samples separated by the rare earth magnetic separation (1st MS) and the Eddy current magnetic separation (2nd MS). GSH: Heavy fraction separated by 1st gravity separation, MS: Magnetic separation, MSN: Non magnetic fraction separated by magnetic separation, MSM: Magnetic fraction separated by magnetic separation.

정은 자력세기가 낮은 경우, 선별되는 시료가 자성이 강한 광물임을 지시한다. 자성이 강한 자철석의 경우, 7000 G (H5)에서 최대치(38%)를 보였으며, 13000 G (H7) 이상의 자력에서는 거의 관찰되지 않았다(표 1, 그림 6). 티탄철석의 경우에는 10000 G (H6)에서 최대치(85%)를 보이며, 이후 급감하는 추세를 보였다(표 1, 그림 6).

입단별 광물조합

영구자석을 이용한 1차 자력선별 산물에 대한 입단별 광물조합을 분석하였다. 자성광물군의 경우, +50/+70매쉬(H10 및 H11)에서 경광물과 중광물의 함량이 각각 5~10% 및 90~95%이었다. 또한

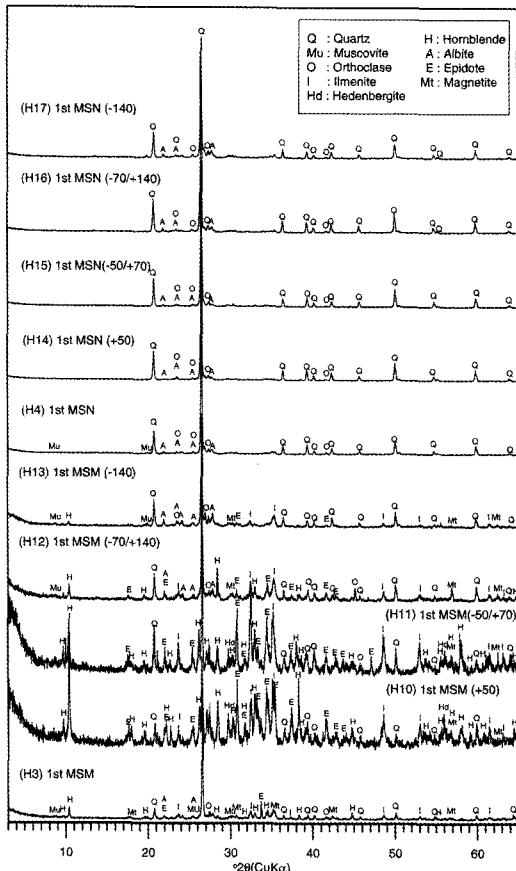


Fig. 7. XRD patterns of the sieving samples of magnetic products separated by the rare earth magnetic separation (1st MS). MSM: Magnetic fraction separated by 1st magnetic separation, MSN: Non magnetic fraction separated by 1st magnetic separation.

-70/-140매쉬 (H12 및 H13)에서 경광물과 중광물의 함량이 각각 50~69% 및 31~50%였다(표 1과 그림 7). 다시 말해, 경광물인 석영, 알바이트, 저장석, 백운모 등의 함량은 미립으로 갈수록 증가하였으며, 중광물에 속하는 광물들은 감소하는 경향을 보였다(표 1과 그림 8). 이 같은 현상은 중광물군 내에 상당량 함유되어 있는 비중 3 이상인 보통 각섬석이나 또는 녹염석의 함량 감소가 큰 영향을 미친 것으로 사료된다. 그러나 유용광물의 경우에는 -50/+70매쉬인 입단에서의 30%를 제외하고는 거의 유사하였다. 비자성 광물군(H14~H17)의 경우에는 석영, 알바이트 및 정장석만이 관찰될 뿐, 이들의 함량은 입도에 따라 차이를 보이지 않았다(표 1, 그림 8).

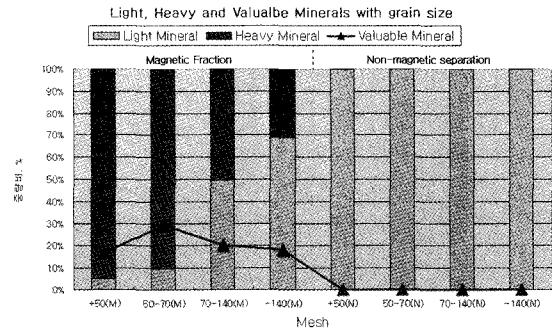


Fig. 8. Contents of light, heavy and valuable minerals of Haeju beach sand with grain size.

현미경 관찰

각 공정으로부터 선별된 시료에 대하여 편광현미경 및 반사현미경 관찰을 수행하였다.

2차 비중선별인 요동 테이블 선별에서의 중광물군 시료(H1)의 구성광물은 석영과 각섬석이 가장 우세하였으며, 백운모와 심한 변질작용을 받은 알바이트 및 알칼리 장석이 존재하였고, 불투명광물로는 자철석이 관찰되었다. 각 광물의 입도는 대체로 0.1 mm 내외를 보였으며, 녹색의 각섬석은 개방니콜(open nicols) 하에서 다색성이 두드러졌다(그림 9).

본 유용광물 회수공정 중 가장 우수한 중광물의 회수율을 기록하였던 전자석 선별 시, 10000 G에서 얻어진 시료(H6)의 경우, 불투명광물인 티탄철석이 지배적인 반면, 일부 각섬석과 석류석 그리고 모나사이트가 관찰되었다. 특히 석류석과 모나사이트의 경우에는 XRD 결과에서 동정되지 않았던 광물로, 이들은 양자 모두 높은 굴절률을 보이며, 각각 동방성과 높은 복굴절률 등의 특성에 의해 쉽게 인지되었다(그림 10a). 각섬석의 경우에는 연녹색으로부터 진녹색의 벽계면이 발달하고 있으나, 일부 각섬석의 경우, 광축으로의 절단에 기인되어 완전 소광되는 경우도 관찰된다. 불투명광물은 본고에서는 제시하지 않았지만, SEM/EDS 분석결과 대부분이 티탄철석임을 확인하였다(그림 10a).

중광물의 함량이 많았지만, 상대적으로 유용광물인 자철석, 적철석 및 티탄철석의 함량이 현저히 낮았던 13000 G 시료(H7)의 경우(그림 10b), 현미경 상에서도 불투명광물의 함량이 낮아 XRD 결과와 잘 일치하였다. 연녹색 내지 진녹색을 보이는 각섬석의 경우, 다색성이 나타나며, 소량의 석류석

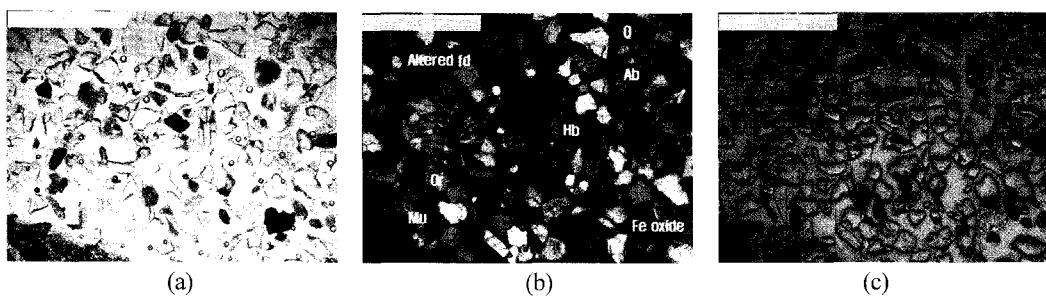


Fig. 9. Microphotographs of concentrates (H1) separated from the shaking table. (a) open Nicols, (b) crossed Nicols and (c) reflected image. Q: quartz, fd: feldspar, Or: orthoclase, Mu: muscovite, Hd: hornblende.

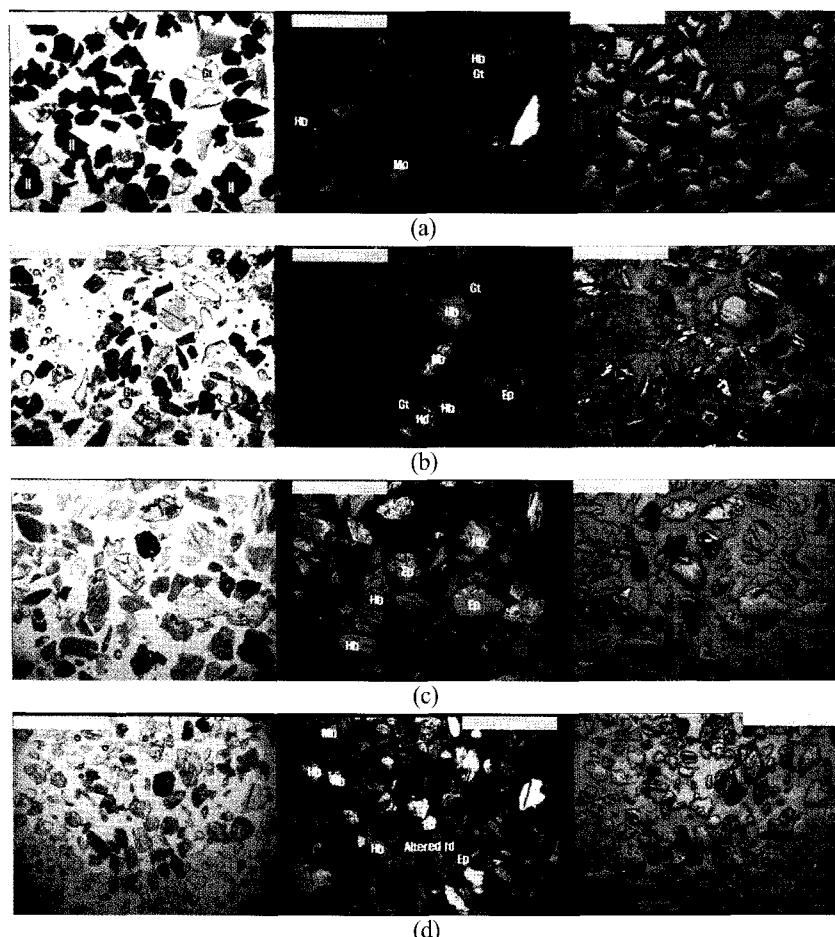


Fig. 10. Microphotographs of concentrates separated from the Eddy current magnetic separator. (a) 10000 G (H6), (b) 13000G (H7), (c) 14000G (G-8), and (d) non-magnetic (G-9). Open Nicols (Left), crossed Nicols (Middle) and reflected image (Right).

과 휘석 그리고 녹염석이 관찰되었다.
중광물의 함량이 거의 10000 G (H6)의 것과 유

사할 정도로 높지만, 유용광물의 함량이 매우 낮았던 14000 G 시료(H8) 역시 현미경 하에서 불투명

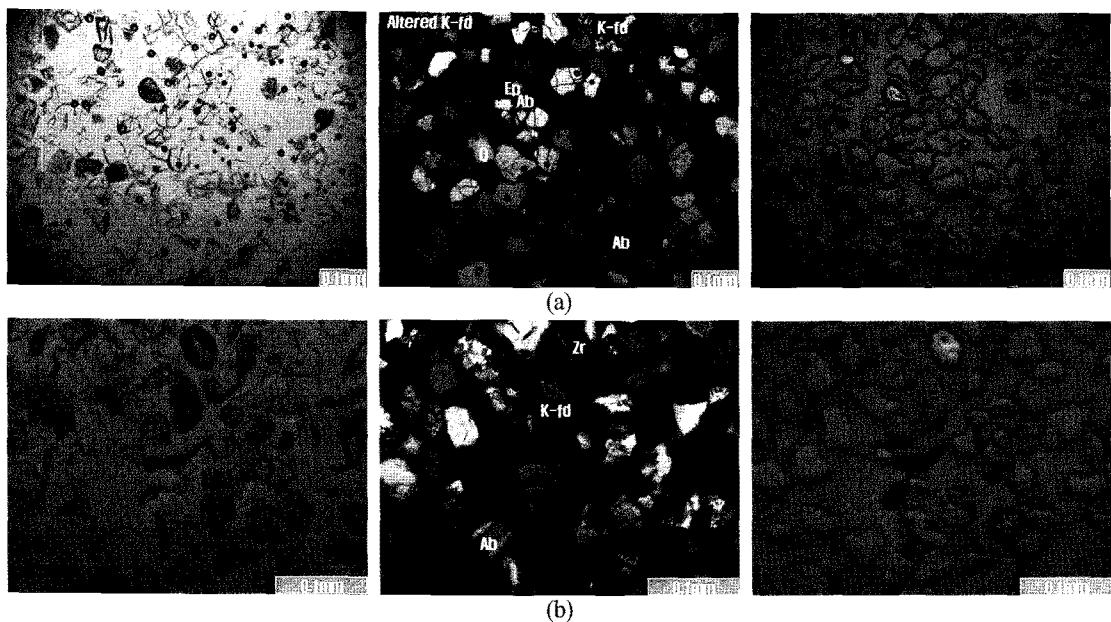


Fig. 11. Microphotographs of products which were sieved from (a) -70 to 140 mesh (H16) and (b) under 140 mesh (H17) in non magnetic products separated from the Rare-Earth magnetic separator. Open Nicols (Left), crossed Nicols (middle) and reflected image (Right).

광물이 거의 관찰되지 않았다. 다만 중광물인 각섬석이 지배적인 광물이었으며, 일부 녹염석이 관찰되었다(그림 10c).

14000 G에서 조차 비자성을 띠는 시료(H9)의 경우, 석영, 녹염석, 각섬석, 백운모 및 장석으로 구성되며, XRD 결과에서 알바이트 및 알칼리 장석으로 대분되기는 하였으나, 현미경 하에서는 심한 변질작용을 받았다. 대체적으로 이들 광물들의 입도는 상대적으로 미립질을 나타내는 특성을 보였다(그림 10d).

비자성 광물들에 대한 -70/+140메쉬에 속하는 산물(H16)에 대한 현미경 관찰 결과, 석영, 알바이트 및 알칼리 장석과 소량의 녹염석이 관찰되었다. 알바이트는 전형적인 알바이트 쌍정을, 알칼리 장석은 페사이티크 조직(perthitic texture)을 보이지만. 일부 변질된 장석류들 역시 관찰되었다(그림 11a). 비자성 산물 중 가장 미립이었던 -140메쉬 입단 시료(H17)의 경우, 석영, 알칼리 장석, 알바이트 및 소량의 저어콘이 관찰된다. 저어콘 역시 XRD 분석결과 동정되지 못하였던 산물로, 높은 굴절률 및 복굴절률 그리고 자체의 독특한 형태로 쉽게 구분되어 진다. 알칼리 장석의 경우 심한 변질작용을 받았으며, 알바이트이 경우 전형적인 알바이트 쌍정

을 보였다(그림 11b).

화학분석 결과

각 공정으로부터 회수된 시료에 대한 화학분석 결과는 표 2와 같다. 분석치로부터 주요 유용광물인 모나사이트, 티탄철석 및 저어콘에 대한 광물조성을 재계산을 통하여 제시하였다. 계산 방법은 모나사이트의 경우, $(La,Ce,Y,Nd,Sm)PO_4$ 인 화학조성을 근거로 하여, 분석된 원소 중 La_2O_3 , Ce_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 및 Sm_2O_3 의 성분 모두를 모나사이트에서 비롯된 것으로 간주하여 계산하였다. 티탄철석의 경우는 일반적인 화학식인 $(Fe,Mg,Mn)TiO_3$ 에도 불구하고 TiO_2 의 성분을 근거로 계산하였다. 그 이유는 본 시료에는 Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mg^{2+} 를 포함하는 광물인 보통각섬석 ($Ca_2(Fe^{+2}Mg)Al_{0.75}Fe^{+3}_{0.25}(Si_7AlO_{22}) (OH)_2$), 녹염석 ($Ca_2Fe^{+3}_{2.25}Al_{0.75}(SiO_4)_3(OH)$), 자철석(Fe_3O_4), 적철석(Fe_2O_3) 등이 공존하기 때문에 계산상의 오차를 줄이고자 함이었다. 저어콘 역시 ZrO_2 성분을 근거로 화학식인 $ZrSiO_4$ 에 따른 함량을 계산하였다.

계산결과, 모나사이트는 2차 비중 선별 중 중광물군(H1)에서 약 1%가 함유되어 있었으며, 1차 자력선별 실험의 자성 광물군 (H3)에서 1.2%로 증가

Table 2. Chemical composition with various mineral processes and the content of major minerals recalculated from the chemical composition (wt%)

| heavy | light | Rare-Earth MS (1st MS) | | | | Eddy current MS (2nd MS) | | | | Sieving fraction of magnetic products (H3) separated by 1st magnetic separation | | | | Sieving fraction of non-magnetic products (H4) separated by 1st magnetic separation | | | | |
|---|-------------|---------------------------|-------------|-------|--------------|-----------------------------|-------------|---------|-------------|---|-------------|---------|----------|---|--------|---------|----------|------|
| | | H1 | H2 | H3 | H4 | H5 | H6 | H7 | H8 | H9 | H10 | H11 | H12 | H13 | H14 | H15 | H16 | H17 |
| | | | | mag. | Non-mag | 7000 G | 10000 G | 13000 G | 14000 G | Non-mag | +50 | -50/+70 | -70/+140 | -140 | -50 | -50/+70 | -70/+140 | -140 |
| SiO ₂ | 61.70 | 82.10 | 45.20 | 86.70 | 11.80 | 8.00 | 34.60 | 36.00 | 62.00 | 33.40 | 31.60 | 46.30 | 55.30 | 85.30 | 87.60 | 88.10 | 83.60 | |
| Al ₂ O ₃ | 7.35 | 8.78 | 9.43 | 5.13 | 3.65 | 2.68 | 9.18 | 10.40 | 12.50 | 11.80 | 10.30 | 9.79 | 9.77 | 8.31 | 5.81 | 6.25 | 8.67 | |
| Fe ₂ O ₃ | 4.40 | 1.10 | 7.81 | 0.47 | 20.00 | 10.60 | 9.00 | 10.10 | 4.19 | 9.19 | 9.00 | 8.29 | 5.84 | 0.52 | 0.40 | 0.39 | 0.40 | |
| FeO | 3.89 | - | 7.64 | 0.01 | 26.70 | 29.10 | 14.10 | 8.80 | 1.20 | 6.85 | 9.73 | 7.21 | 4.11 | - | 0.01 | 0.01 | 0.03 | |
| CaO | 3.27 | 0.62 | 5.50 | 0.96 | 1.86 | 0.90 | 7.80 | 9.55 | 6.62 | 12.30 | 10.20 | 5.46 | 2.92 | 0.73 | 1.23 | 0.34 | 1.01 | |
| MgO | 1.54 | 0.42 | 6.17 | 0.38 | 2.02 | 1.65 | 6.79 | 8.00 | 2.30 | 4.74 | 4.25 | 2.81 | 1.68 | 0.52 | 0.34 | 0.40 | 0.13 | |
| Igloss | 0.74 | 0.91 | 0.88 | 0.50 | - | - | 2.67 | 1.82 | 1.27 | 0.55 | 1.04 | 1.37 | - | 0.31 | 0.38 | 0.67 | | |
| K2O | 1.97 | 3.07 | 1.79 | 2.49 | 0.56 | 0.16 | 1.03 | 1.24 | 2.26 | 0.63 | 0.62 | 1.73 | 2.38 | 1.93 | 1.68 | 2.34 | 2.80 | |
| Na2O | 1.05 | 1.60 | 1.09 | 1.23 | 0.36 | 0.10 | 0.68 | 0.69 | 1.37 | 0.47 | 0.43 | 0.98 | 1.62 | 0.49 | 0.63 | 1.13 | 1.73 | |
| MnO | 0.24 | 0.02 | 0.39 | 0.00 | 0.62 | 2.04 | 0.77 | 0.34 | 0.08 | 0.48 | 0.62 | 0.37 | 0.21 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| P ₂ O ₅ | 0.32 | 0.01 | 0.41 | 0.14 | 0.07 | 0.05 | 0.12 | 0.09 | 0.57 | 0.13 | 0.13 | 0.27 | 0.41 | 0.02 | 0.10 | 0.11 | 0.17 | |
| ZrO ₂ | 0.69 | 0.00 | 0.77 | 0.16 | 0.06 | 0.96 | 0.69 | 0.09 | 0.10 | 0.55 | 1.23 | 0.14 | 0.10 | 5.82 | 2.43 | 0.31 | 0.24 | |
| TiO ₂ | 3.94 | 0.13 | 7.11 | 0.47 | 27.70 | 41.40 | 7.36 | 2.20 | 1.90 | 6.81 | 10.80 | 7.32 | 3.82 | 0.83 | 1.62 | 0.40 | 0.25 | |
| La ₂ O ₃ | 0.16 | 0.00 | 0.21 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.04 | 0.22 | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.13 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | |
| Ce ₂ O ₃ | 0.35 | 0.00 | 0.43 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.08 | 0.41 | 0.10 | 0.10 | 0.16 | 0.23 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | |
| Y ₂ O ₃ | 0.02 | 0.00 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | |
| Nd ₂ O ₃ | 0.14 | 0.00 | 0.17 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.16 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.09 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | |
| Sm ₂ O ₃ | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| Total | 91.79 | 98.77 | 95.05 | 98.66 | 95.43 | 97.68 | 92.25 | 90.34 | 97.74 | 88.83 | 89.67 | 92.03 | 90.00 | 104.56 | 102.20 | 100.18 | 99.71 | |
| The contents of major heavy minerals recalculated from the above chemical composition | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ilmenite, wt% | 7.48 | - | 13.50 | 0.02 | 52.61 | 65.79 | 13.97 | 4.17 | 2.70 | 12.93 | 20.51 | 13.90 | 7.25 | - | 0.02 | 0.02 | 0.06 | |
| Monazite, wt% | 0.96 | 0 | 1.20 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.19 | 0.24 | 1.17 | 0.30 | 0.29 | 0.45 | 0.66 | 0.13 | 0.06 | 0.04 | 0.02 | |
| Zircon, wt% | 1.03 | 0 | 1.15 | 0.24 | 0.09 | 1.43 | 1.03 | 0.13 | 0.14 | 0.82 | 1.83 | 0.21 | 0.14 | 8.66 | 3.62 | 0.46 | 0.36 | |

되었다. 티탄철석의 경우, 2차 자력선별 실험 중 7000 G (H5) 및 10000 G (H6)에서 각각 53% 및 66%로 전술한 XRD 결과의 함량과는 다소 차이를 보였으나, 전체적인 경향은 잘 일치하였다. 이 같은 현상은 SIROQUANT 프로그램 및 화학조성으로부터의 계산상의 오차 등이 그 원인으로 사료된다. 또 하나의 주요한 중광물인 저어콘의 경우, 전 공정에서 1.15% 미만이었다. 특히 자력 선별 후 얻어진 비자성 광물군 중 +50 (H14) 및 -50/+70 메쉬 (H15)인 입단에서 각각 8.66% 및 3.62%인 함량을 보여 상당한 농집 구간임을 확인하였다. 따라서 저어콘은 비교적 큰 입도를 가지고 있음이 확인되었기 때문에, 2차 비자성 산물의 +50메쉬 (H14) 입단을 분리하여 저어콘 회수실험을 수행시, 유용광물의 회수율을 보다 증진 시킬 수 있을 것으로 사료된다.

결 론

황해도 해주 근해로부터 채취된 해사로부터 중광물 회수실험을 실시하여, 광물학적 특성은 물론, 회수된 중광물의 특징 및 회수 수율증대 가능성에 대한 연구를 수행하였다.

해주 해사 내에 포함된 중광물 중 유용광물로는 양적으로 티탄철석이 가장 많았고, 그밖에 자철석, 적철석, 저어콘 및 소량의 모나사이트 그리고 맥석 광물로는 석영, 정장석, 알바이트, 백운모, 보통각섬석 및 석류석 등이었다. SIROQUANT 프로그램에 의한 광물정량 결과, 2차 비중선별 회수산물 (H1) 내의 중광물은 약 36%였으며, 그 중 유용광물은 약 4%였다. 이후 2차 비중선별에서 얻어진 중광물군 회수산물(H1)에 대한 1차 자력 선별을 수행한 결과, 중광물과 유용광물의 함량은 각각 44%와 10%로 증가되었다(H3). 또한 1차 자력선별에서 얻어진 중광물군 회수산물(H3)에 대하여 2차 자력 선별을 수행한 결과, 중광물의 함량은 거의 91% (H5)로 급증하였으며, 특히 유용광물의 함량은 자력 세기에 따른 선별 시, 7000 G (H5)~10000 G (H6) 하에서 76~89%로 회수율이 급증하였다.

1차 자력선별로부터 얻어진 중광물군 회수산물 (H3)에 대한 입단별 중광물의 함량은 입도가 작아 질수록 감소하는 경향을 보였다(H10~H13). 이 같은 현상은 중광물군 내에 상당량 함유되어 있는 보

통 각섬석이나 또는 녹염석의 함량 감소가 큰 영향을 미친 것으로 확인되었다. 그러나 유용광물의 경우에는 -50/+70메쉬인 입단(H11)에서의 30%를 제외하고는 거의 유사하였다.

화학분석으로부터 계산된 중광물 중 유용광물로 칭할 수 있는 티탄철석, 모나사이트 및 저어콘의 함량은 XRD 정량 결과와는 다소 차이를 보였으나 그 경향이 유사하였다. 티탄철석의 경우에는 7000 G (H5) 및 10000 G (H6)에서 각각 53% 및 66%가 놓침되었으며, 모나사이트의 경우에는 1차 자력선별 중 자성광물군(H3)에서 가장 높은 약 1.2%를 보였으며, 저어콘의 경우에는 10000 G (H6)에서 약 1.4%의 함량을 보였다. 특히 저어콘은 1차 자력 선별 후 얻어진 비자성 광물군에 포함된 시료 중 +50메쉬인 입단(H14)에서 약 9%를 보였다. 따라서 저어콘은 비교적 큰 입도를 가지고 있음이 확인되었기 때문에, 2차 비자성 산물의 +50메쉬(H14) 입단을 분리하여 저어콘 회수실험을 수행 시, 유용광물의 회수율을 보다 증진 시킬 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 해양수산부의 연구개발과제인 “해수/해사 중 유용광물 회수기술 개발”의 일환으로 수행되었다. 본 논문에 대한 건설적인 제안을 하여 주신 정문영 교수님과 의명의 심사위원께 감사를 드린다.

참고문헌

- 채수천, 신희영, 정지성, 장영남, 배인국 (2007) 전라남도 신안군 자은도 해빈사의 광물학적 특성, 한국광물학회지, 20, p. 289-302.
- Buckley, R. (2007) Heavy Mineral Sand, Mineral Notes, State of Victoria, Department of Primary Industries, p. 1.
- Bryan, I., Harding, D., Scott, I., and Hondros, J. (2006) Innovation road maps for Victoria's Earth Resources, Final Report, the STEM Partnership Pty Ltd, 144p.
- Lee, D. (1987) Geology of Korea, The Kyokak-Sa Publishing Co., Korea, 514.