

단 보

## 필리핀 사마르 섬 보크사이트 내 Ni의 산상

### Occurrence of Nickel in Bauxite Ore from Samar Island, Philippines

김 영 규(Yeongkyoo Kim)

경북대학교 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea)

#### 서 론

니켈은 현대 산업 발전에 있어서 매우 중요한 금속 중의 하나이다. 전 세계적으로 Ni은 주로 황화광(sulfide)과 라테라이트광(laterite)의 형태로 산출되는데 이 중 황화광은 약 30%, 그리고 라테라이트광은 약 70% 정도의 매장량을 보이고 있다(Hoatson *et al.*, 2006; Mudd, 2010; Fan and Gerson, 2011).

라테라이트광의 경우 주로 감람석, 휘석, 사문석 등으로 이루어진 Ni을 함유한 초염기성암이 열대지방에서 풍화되어 형성된다. 이러한 초염기성암이 풍화되면서 암석 내 Fe, Ni, Mg, Si 등의 원소들에 대한 용탈작용이 일어나며 이 중에서 이동성이 비교적 낮은 Fe와 Al은 풍화대의 상부에 집적되어 침철석으로 이루어진 갈철석(limonite)대를 이루고 나머지 원소들은 좀 더 하부에 집적되어 층상규산염 광물이 주를 이루는 사프롤라이트(saprolite)대를 이룬다. Ni의 경우 이 두 층에 모두 집적될 수 있다(Manceau and Calas, 1985; Yongues-Fouateu *et al.*, 2006). 위쪽의 갈철석대에는 주로 산화물이 존재하며 침철석, 적철석, 망간 산화물과 다른 원소들의 산화수산화물로 구성된다. 이러한 집적대에서 Ni은 침철석과 Mn 산화물에 치환된 형태로 존재한다. 점토광물 층은 산화물 층 아래에 존재하며 논트로나이트(nontronite)를 포함하

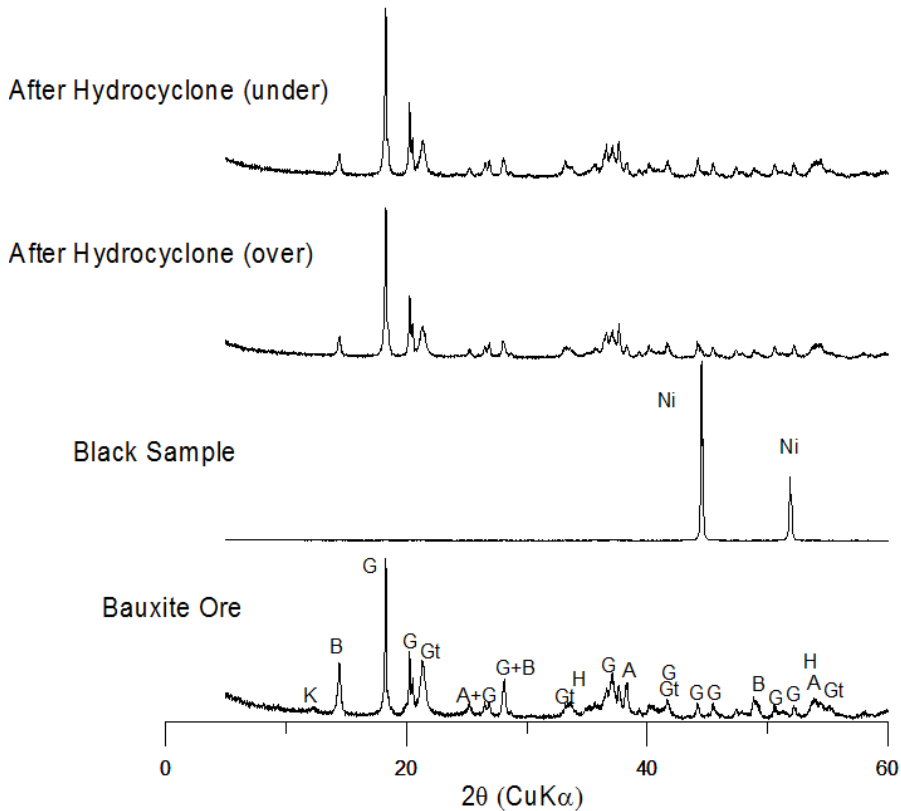
는 점토 라테라이트 층이 존재하고 이 아래에 심한 풍화에 의하여 형성된 사프롤라이트 층에서는 Ni이 사문석 광물의 Mg을 치환하면서 존재하며 가니어라이트같은 경우 20 wt.% 이상을 함유할 수 있다. 가니어라이트는 하나의 광물 종이 아니며 사문석, 활석, 해포석, 녹니석 및 스�멕타이트와 같은 Ni-Mg 함수 규산염광물의 혼합물이다. 일례로 뉴칼레도니아의 가니어라이트는 활석~윌렘사이트 계열의 광물과 일부 리자다이트를 포함하고 있는 것으로 보고되어 있다(Cluzel and Vigier, 2008; Cho *et al.*, 2011). 전 세계적으로 쿠바, 뉴칼레도니아, 인도네시아, 필리핀, 호주 등 열대, 아열대 지역에 이러한 라테라이트 광이 많이 부존되어 있다.

필리핀의 사마르 섬에 분포하는 보크사이트는 많은 양의 철을 함유한 라테라이트성 보크사이트로 본 연구 결과 이 보크사이트 내 미량으로 원소 Ni로 이루어져 있는 검은색의 광물들이 미량으로 포함되어 있는 것이 밝혀졌다. 이러한 보크사이트 또는 라테라이트 내의 원소 Ni 형태로 존재하는 광물은 기존에 보고된 적이 없으며 본 연구에서 이를 최초로 보고하고자 한다.

#### 실험방법

분석에 사용된 시료는 필리핀 사마르 섬 보크사

\*Corresponding author: +82-53-950-5360, E-mail: ygkim@knu.ac.kr



**Fig. 1.** XRD patterns of bauxite samples from Samar Island. A: Anatase, B: Boehmite, G: Gibbsite, Gt: Goethite, H: Hematite, K: Kaolinite.

이트 광산에서 채취된 시료로 (주)엔앰텍으로 부터 공급받았다. 본 시료는 갈색의 분말 상태로 존재하며 육안 상 검은색의 Ni은 구분할 수 없으나 실린더 안에서 중력침하(gravity settling)에 의하여 아래에 미량의 검은색의 작은 입자들이 침전되는 것을 확인할 수 있었다. 원광 외에 비중에 의한 차이를 알아보기 위하여 액체싸이클론(hydrocyclone)을 이용하여 원 시료를 물과 1:10의 비율로 섞은 후 교반 분리하여 상부(약 93%)와 하부에 분리된 시료(약 7%)를 분석에 이용하였으며 마지막으로 검은색의 미세 입자들이 자석에 붙는다는 점을 이용하여 추가로 원광으로부터 자석에 의하여 분리된 검은색 입자 시료에 대하여도 광물학적 특성을 비교 분석하였다.

본 연구를 위하여 원광시료, 액체싸이클론에 의하여 분리된 상부와 하부의 시료, 그리고 검은색 시료에 대하여 광물동정을 위하여 X-선회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 실시하였으며 추가적

으로 주사전자현미경 분석(scanning electron microscope, SEM)을 실시하였다. XRD 분석의 경우 한국기초과학지원연구원 대구 센터에서 Cu-K $\alpha$  파장을 이용하여(X'pert APD Phillips) 실시하였으며 40 kV와 30 mA 조건에서 2 $\theta$  5~60°의 범위 내에서 0.016° 스텝으로 스텝 당 1초를 이용하여 분석하였다. 생성광물의 형태 및 성분분석을 위하여 기초과학지원연구원 대구센터에서 HITACHI model S-4200을 사용하여 SEM 분석을 실시하였으며, 여기에 부착된 EDS를 이용하여 화학성분 분석도 같이 실시하였다.

### 결과 및 토의

원광을 포함한 네 개의 시료에 대한 XRD 분석 결과는 그림 1에 제시되어 있다. 그림 1에서 가장 아래 있는 XRD 패턴은 정제되지 않은 원광 시료에 대한 분석결과를 보여주며 그 위의 결과는 보

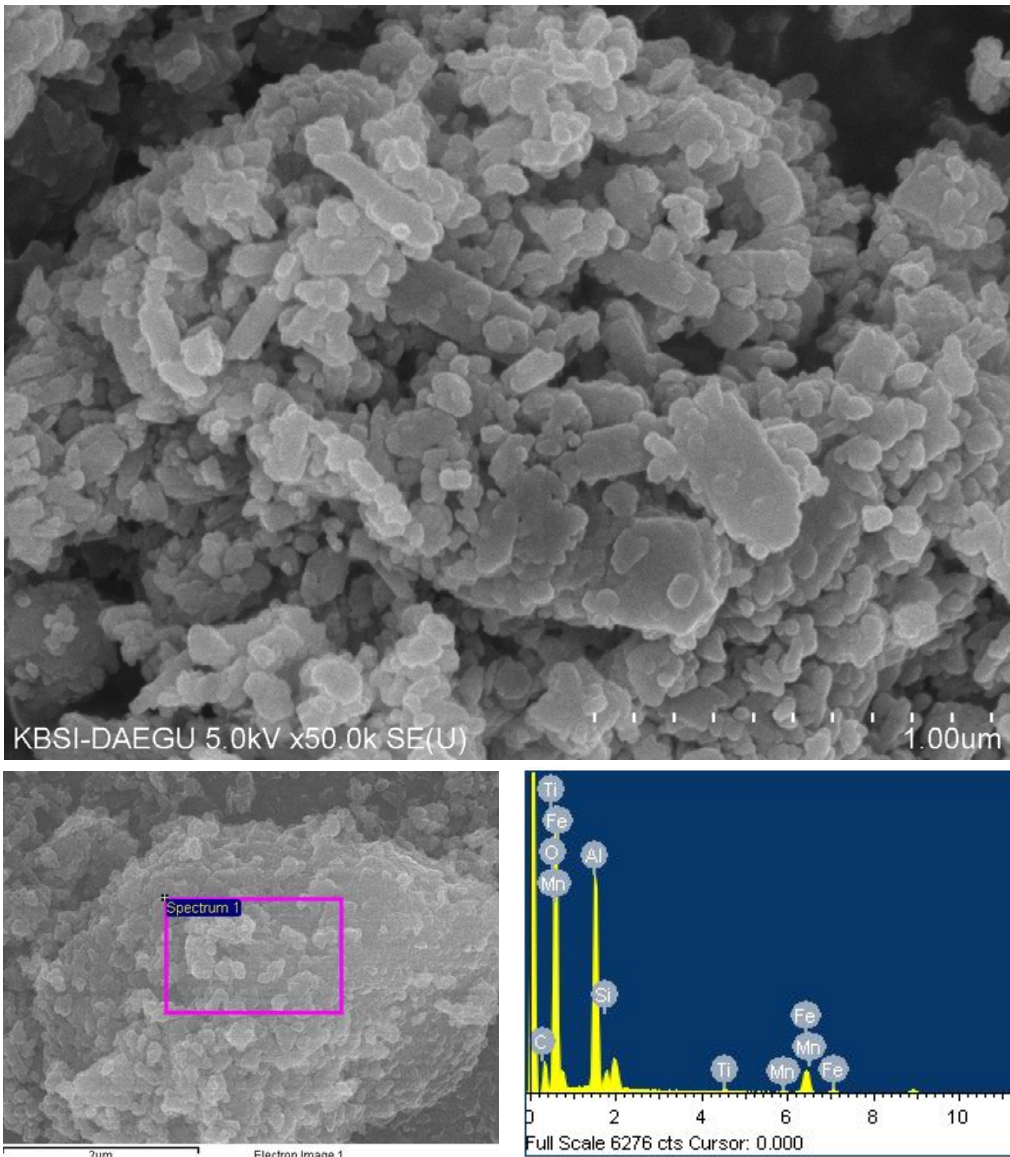


Fig. 2. SEM image and EDS spectrum of original bauxite ores.

크사이트 내 검은색 입자에 대한 결과를 그리고 가장 위의 두 개는 액체싸이클론 처리 후 비중 차이에 의하여 위에 남아있는 시료와 아래의 시료에 대한 결과를 보여준다. 이 중에서 검은색 시료에 대한 XRD 패턴의 경우 큰 두 개의 XRD 피크를 보여주는데 이 피크는 원광을 비롯하여 다른 시료에서는 관찰되지 않으며 보크사이트 내 주성분 광물과 다름을 보여준다. 이 두 피크는 원소 Ni에 해당하는 피크로 본 시료 내 Ni이 원소 Ni 형태로

존재함을 지시한다. 자연 상태에서 나올 수 있는 Ni은 일부 철과 합금형태로 존재할 수 있는 것으로 알려져 있다(Krishna Rao, 1964; Chamberlain *et al.*, 1965). 액체싸이클론을 이용해 비중에 의하여 분리된 상부 시료와 하부 시료에서 원광과 비교할 때 인지할만한 광물화학적 차이는 보이지 않는다. 이는 Ni을 함유한 검은색 시료의 양이 비중에 의하여 어느 정도 분리가 되어도 실제 함량이 매우 낮아서 XRD 상에서는 감지되지 않기 때문

인 것으로 생각된다.

보크사이트 원광에서는 깃사이트가 가장 주요한 함알루미늄 광물로 산출되며 또한 보에마이트(boehmite)도 관찰되고 있다. 이 외 알루미늄규산염 광물로 카올리나이트가 미량으로 관찰된다. 이를 통하여 본 보크사이트의 주요 알루미늄 광물 성분은 깃사이트와 보에마이트로 이루어져 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 XRD 패턴에서 볼 수 있듯이 또한 상당량의 침철석이 추가로 산출되며 이러한 침철석으로 인하여 본 시료는 어느 정도 라테라이트 성격을 갖고 있다고도 할 수 있다. 따라서 본 시료는 라테라이트성 보크사이트라 할 수 있다. 이 외에 소량의 아나타제(anatase)와 적철석도 같이 산출되고 있다.

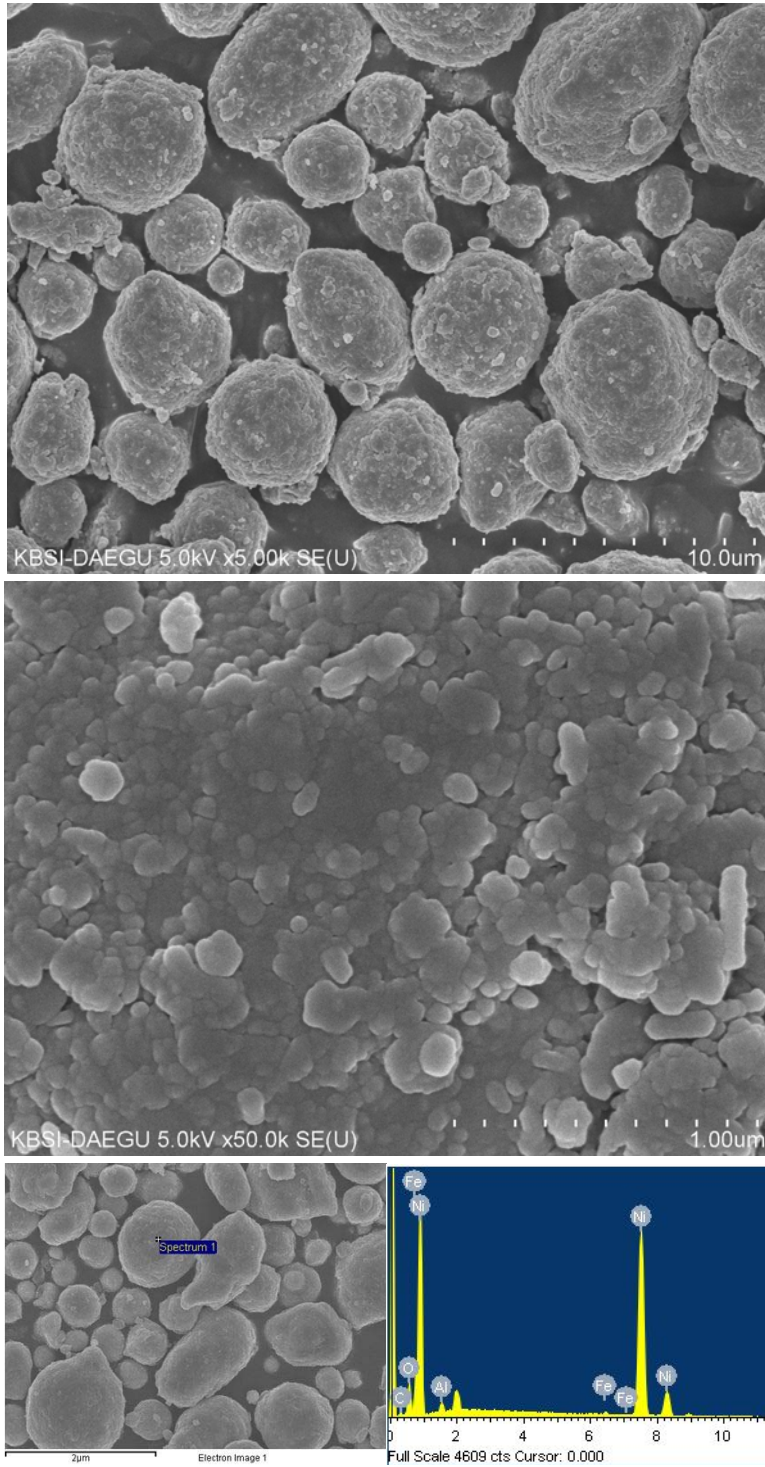
SEM 관찰에서 보크사이트 원광을 이루는 광물들은 대략 0.2~2  $\mu\text{m}$ 의 매우 작은 입자로 나타나며 비교적 큰 입자들은 한쪽으로 신장된 판상의 모양을 지니고 있다(그림 2). EDS 분석 결과 이들은 주로 Al로 이루어져 있어 깃사이트와 보에마이트란 것을 알 수 있으며 침철석에 의한 소량의 Fe 성분이 나타난다. 이와 달리 검은색 시료의 경우 알루미늄 광물보다는 입자 크기가 커서 대략 10~50  $\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 원형 또는 타원형의 입자로 나타나며 표면은 매우 거친 모습을 보이고 있다(그림 3). 화학성분은 주로 Ni로 이루어져 있으며 Fe보다는 일부 Al 성분이 약간은 함유되어 있음을 보여준다. SEM 분석 결과도 역시 XRD 분석 결과와 마찬가지로 검은색 입자는 원소 Ni 광물임을 보여주고 있다. 이 원소 Ni 표면을 확대한 이미지에서는 일부 Al 광물과 비슷한 형태를 보여주고 있는데 EDS 분석 결과 Al 성분이 조금 포함되는 것으로 보아 원소 Ni 광물이 성장한 후 모암의 풍화과정을 거치면서 Al 광물이 얇게 피복되었을 가능성도 배제할 수 없다.

기존에 보고된 라테라이트 Ni광의 경우 Ni은 주로 침철석과 가니어라이트 내에 치환된 형태로 존재하는 것으로 보고되어 있다(Manceau and Calas, 1985; Yongues-Fouateu *et al.*, 2006; Cho *et al.*, 2011). 그러나 본 시료의 경우 침철석은 발견되지만 규산염 광물로서 카올리나이트를 제외한 가니어라이트는 발견되지 않는다. 또한 기존의 라테라이트 Ni광의 경우 초염기성암이 풍화되어 형성되는 것으로 보고되었는데(Manceau and Calas, 1985; Yongues-Fouateu *et al.*, 2006; Mudd, 2010; Fan and Gerson, 2011) 초염기성암의 경우 알루미늄

대신 철과 마그네슘이 풍부하여 주로 철이 풍부한 라테라이트를 형성하는데 비하여 본 시료는 많은 양의 Al 광물을 포함하고 있으며 또한 Ni의 경우 원소 광물의 형태로 산출되고 있다. 이러한 Ni의 산출은 기존에 보고된 바가 없다.

기존 문헌을 보면 Ni의 경우 순수한 원소광물로 산출되는 경우는 드문 것으로 알려져 있으며 Ni이 원소 형태로 나오는 경우는 초염기성암이 사문석화되면서 극한 환원환경 하에서 일부 보고되기도 한다(Nickel, 1956; Krishna Rao, 1964; Chamberlain *et al.*, 1965; Dekov, 2006). 이러한 환경에서 보고되고 있는 Ni은 주로 아와루아이트(awaruite) 등과 같이  $\text{Ni}_2\text{Fe}$  또는  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ 와 같이 철과 합금의 형태로 나오기도 한다(Krishna Rao, 1964; Chamberlain *et al.*, 1965). 그러나 본 시료와 같이 거의 순수한 Ni만으로 되어 있는 경우는 극히 드물게 보고되어 있다. 예를 들면 Dekov (2006)은 대서양 중앙해령 부근의 해저 퇴적물에서 순수한 Ni의 입자들을 발견했는데 이를 바닷물이 높은 파쇄대를 통하여 지하로 내려가 상부맨틀/하부 지각의 초염기성 또는 염기성암의 감람석과 휘석을 사문석화시키는 과정에 만들어졌을 것으로 판단하였다. 이 경우 얇은 조각 모양으로 나오지만 본 시료는 작은 구체모양으로 나오는 차이가 있다. 작은 구체 모양은 Nickel (1956)에 의하여 보고되기도 하였다. 이 경우 역시 미량의 Ni을 함유하고 있는 감람석이나 휘석의 사문석화 과정 중에 형성되었지만 이 경우 순수한 Ni은 아니고 역시 Ni과 철이 약 3:1의 비율로 철을 함유한 합금의 형태로 나오고 있다. 이 외에도 Giuliani *et al.* (2013)은 대륙암권맨틀의 변성교대작용에 의하여도 Ni과 같은 원소광물들을 형성시킬 수 있음을 보고하였다. 따라서 기존에 보고된 Ni의 경우 철과 합금 형태로 나오거나 일부에 국한해서 순수한 Ni의 형태로 나오며 많은 경우 초염기성암의 사문석화 과정 중 극심한 환원환경에서 형성됨을 지시한다. 그러나 기존 연구에서 본 시료와 같이 라테라이트성 보크사이트 또는 라테라이트에서 순수하게 원소 Ni만 발견되는 경우는 보고되어 있지 않으며 본 연구가 최초이다.

본 시료를 함유한 보크사이트의 경우 주로 석회암 지역의 싱크홀에서 발견되는 것으로 보고되었다. 그러나 섬 남부 지역에 초염기성암이 존재하는 것으로 기록된 것으로 보아 실제 일부 초염기성암의 사문석화 과정 후 극심한 풍화에 의하여



**Fig. 3.** SEM images and EDS spectrum of black samples separated from bauxite ore. The second image is the surface of black grains composed of native nickel.

형성되었을 가능성을 배제할 수는 없을 것으로 생각된다. 그러나 시료에 침철석 외에 AI을 함유한 광물이 주요 성분임을 감안하면 다른 지질학적 과정에 관여되었을 가능성도 크고 이를 위해서는 좀 더 심도 있는 지질학적 조사가 필요할 것으로 생각된다.

## 사 사

이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행되었습니다(NRF-2013R1A1A2004723). 또한 심사를 통하여 좀 더 좋은 논문이 되는데 도움을 주신 익명의 심사위원과 조현규 교수님께 감사드립니다.

## 참고문헌

- Chamberlain, J.A., McLeod, C.R., Traill, R.J., and Lachance, G.R. (1965) Native metals in the Muskox intrusion. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 2, 188-215.
- Cho, H.G, Kim, S.O., and Kim, S.B. (2011) Mineralogy of garnierite from New Caledonian Ni lateritic ore. *Journal of the Korean Mineralogical Society of Korea*, 24, 253-262 (in Korean with English abstract).
- Cluzel, D. and Vigier, B. (2008) Syntectonic mobility of supergene nickel ores of New Caledonia (Southwest Pacific). Evidence from garnierite veins and faulted regolith. *Resource Geology*, 58, 161-170.
- Dekov, V. (2006) Native nickel in the TAG hydrothermal field sediments (Mid-Atlantic Ridge, 26°N): Space trotter, guest from mantle, or a widespread mineral, connected with serpentinization?, *Journal of Geophysical Research*, 111, B05103.
- Fan, R. and Gerson, A.R. (2011) Nickel geochemistry of a Philippine laterite examined by bulk and microprobe synchrotron analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 6400-6415.
- Giuliani, A., Kamenetsky, V.S., Kendrick, M.A., Phillips, D., and Goemann, K. (2013) Nickel-rich metasomatism of the lithospheric mantle by pre-kimberlitic alkali-S-Cl-rich C-O-H fluids. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 165, 155-171.
- Hoatson, D.M., Jaireth, S., Jaques, and A.L. (2006) Nickel sulfide deposits in Australia: Characteristics, resources, and potential. *Ore Geology Reviews*, 29, 177-241.
- Krishna Rao, J.S.R. (1964) Native nickel-iron alloy, its mode of occurrence, distribution and origin, *Economic Geology*, 59, 443-448.
- Manceau, A. and Calas, G. (1985) Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from New Caledonia ore deposits. *American Mineralogist*, 70, 549-558.
- Mudd, G.M. (2010) Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. *Ore Geology Reviews*, 38, 9-26.
- Nickel, E.H. (1959) The occurrence of native nickel-iron in the serpentine rock of the eastern townships of Quebec Province. *Canadian Mineralogist*, 6, 307-317.
- Yongue-Fouateu, R., Ghogomu, R.T., Penaye, J., Ekodeck, G.E., Stendal, H., and Colin, F. (2006) Nickel and cobalt distribution in the laterites of the Lomié region, south-east Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*, 45, 33-47.

---

접수일(2013년 11월 18일), 수정일(1차 : 2013년 12월 4일),  
 게재확정일(2013년 12월 4일), 책임편집위원 : 신동복