

최종보고서

보안등급
일반[], 보안[]

과제구분		■ 기관목적사업					
연구성격	연구단계	<input type="checkbox"/> 기초 <input checked="" type="checkbox"/> 응용 <input type="checkbox"/> 개발 <input type="checkbox"/> 기타(위 3가지에 해당되지 않는 경우)					
	기술성격	<input type="checkbox"/> Seed연구 <input checked="" type="checkbox"/> 원천기술 <input type="checkbox"/> 산업계 현안기술 <input type="checkbox"/> 첨단 추격기술					
기술분류	국가과학기술 표준분류	ND 0901	50%	EH 0604	30%	EH 0601	20%
	해양수산과학기술분류	MRS 0102 MRS 0103	50%	MEV 0301	30%	MEV 0102	20%
과제명	국문	심해저광업 잔사물질 특성규명 및 환경친화적 저감/처리기술 연구					
	영문	Characterization of deep seabed mine tailings and development of environmentally-friendly reduction/processing technologies					
연구책임자		성명	유찬민	직위	책임연구원		
연구기간		2019. 1. 1 - 2022. 12. 31(4년 개월)					
연구비 (직접비))	총계		총 2,555,000천원				
	년차	1년차	총 695,000천원				
		2년차	총 656,000천원				
		3년차	총 602,000천원				
		4년차	총 602,000천원				
참여인원	전체		총 182 명 (내부 : 86 명, 외부 : 96 명)				
	년차	1년차	총 45 명 (내부 : 18 명, 외부 : 27 명)				
		2년차	총 42 명 (내부 : 17 명, 외부 : 25 명)				
		3년차	총 49 명 (내부 : 27 명, 외부 : 22 명)				
		4년차	총 46 명 (내부 : 24 명, 외부 : 22 명)				
연구기관 (해당 시 작성)	기관명	책임자	직위	휴대전화	전자우편	비고	
						역할	기관유형
	위탁연구기관						
	국제공동연구						
	참여연구기관명						
	참여기업명						

이 최종보고서에 기재된 내용이 사실임을 확인하며, 만약 사실이 아닌 경우 관련 법령 및 규정에 따라 제재처분 등의 불이익도 감수하겠습니다.

2022 년 11 월 16 일

연구책임자: 유 찬 민 (인)

한국해양과학기술원장 귀하

< 요약 문 >

※ 요약문은 5쪽 이내로 작성합니다.

연구개발 목표 및 내용	최종 목표	<ul style="list-style-type: none"> ○ 해저광상 개발규칙 제정에 필요한 판단요소 도출을 위한 해저광물자원 선광잔류물 내 오염물질 특성 규명, 생물/환경 위해성평가 및 처리/저감 후보기술 도출 <ul style="list-style-type: none"> - 해저광물자원 개발 시 선상처리 중 발생하는 선광잔류물의 오염인자 규명 - 주변 생물과 수층환경에 미치는 선광잔류물 위해성평가 - 환경영향을 최소화하기 위한 선광 및 처리/저감 후보기술 도출 - 선광잔류물 관리규정 제정 대응
	연구 내용	<ul style="list-style-type: none"> ○ 선광잔류물 환경영향평가 기반 연구 <ul style="list-style-type: none"> - 심해퇴적물, 심층수, 광물시료 확보를 통한 연구 기반 조성 - 잔류물 방류지역(표층 및 예상방류수심) 환경자료 획득 - 생물위해성 연구를 위한 관심해역 생물 특성 연구 ○ 선광잔류물 처리/저감 요소기술 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 오염인자 파악 및 환경영향 분석 - 친환경적 선광 및 정화처리 후보기술 도출 - 선광잔류물 확산 예측 - 환경/생물 위해성 평가 ○ 국내·외 환경변화 대응전략 연구 <ul style="list-style-type: none"> - 국제기구 동향파악 및 대응 - 국내·외 협력 네트워크 구축
	목표	오염인자 평가지표 발굴 및 선광-처리기술 기초연구
	1년차 내용	<ul style="list-style-type: none"> ○ 연구시료 확보 : 선광잔류물 시료 확보, 수층별 생물자료 수집, 독성실험 생물 확보 ○ 배출해역 환경특성 규명 : 수층 환경자료 획득 ○ 현장실험 및 검증 : 생물 현장 독성실험(인도양), 주요 오염인자 별 생태계 영향 분석 ○ 오염인자 인벤토리 구축 : 선광잔류물 화학특성 분석, 오염인자 실내 용출 실험, 동위원소비 분석기반 구축 ○ 생태영향/생물 독성평가 기법 확립 : 현장 독성실험 대상생물 확보(인도양), 생물군집구조 및 활성에 미치는 영향 ○ 입자확산 모델링 : 확산 검증 실험 ○ 선광 후보기술 도출 : 유가광물회수 기초연구 ○ 저감/처리기술 도출 : 정화처리후보기술 적용가능성 시험(1), 정화처리기술 공정 검토(1) ○ 제도/환경변화 대응 : 국제기구 동향파악 및 대응, 국내외 협력 네트워크 구축
	2년차 내용	<ul style="list-style-type: none"> ○ 연구시료 확보 : 선광잔류물 시료 확보, 수층별 생물자료 수집, 독성실험 생물 확보 ○ 배출해역 환경특성 규명 : 수층 환경자료 획득 ○ 현장실험 및 검증 : 생물 현장 독성실험(인도양), 주요 오염인자

			<ul style="list-style-type: none"> 별 생태계 영향 분석 ○ 오염인자 인벤토리 구축 : 금속 안정동위원소 특성 분석, 선광잔류물 물리/화학특성 DB 구축 ○ 생태영향/생물 독성평가 기법 확립 : 생태/분자 생체지표 발굴(망간단괴), 배출해역 물질순환특성 변동성 연구 ○ 입자확산 모델링 : 배출 잔류물 확산도 작성 ○ 선광 후보기술 도출 : 유기광물 상호분리기술 연구(1) ○ 저감/처리기술 도출 : 정화처리후보기술 적용가능성 시험(2), 정화처리기술 공정 검토(2) ○ 제도/환경변화 대응 : 국제기구 동향파악 및 대응, 국내외 협력 네트워크 구축
	3년차	목표	환경/생물 위해성 평가 기법 확립, 처리/저감기술 공정 검토
		내용	<ul style="list-style-type: none"> ○ 연구시료 확보 : 선광잔류물 시료 확보, 수층별 생물자료 수집, 독성실험 생물 확보 ○ 배출해역 환경특성 규명 : 수층 환경자료 획득 ○ 현장실험 및 검증 : 주요 오염인자별 생태계 영향 분석 ○ 오염인자 인벤토리 구축 : 금속농도/동위원소비 라이브러리 구축 ○ 생태영향/생물 독성평가 기법 확립 : 생태/분자 생체지표 발굴(해저열수광상), 배출해역 물질순환특성 변동성 연구 ○ 입자확산 모델링 : 확산모델 간접적 현장검증 ○ 선광 후보기술 도출 : 유기광물 상호분리기술 연구(2) ○ 저감/처리기술 도출 : 정화처리기술 심화 실험, 정화처리기술 공정 검토(3) ○ 제도/환경변화 대응 : 국제기구 동향파악 및 대응, 국내외 협력 네트워크 구축 ○ 2단계 기획연구 : 2단계 R&D사업도출 기획 경제성 평가
	4년차	목표	현장 종합실험 및 선광, 처리/저감 후보기술 공정 도출
		내용	<ul style="list-style-type: none"> ○ 현장실험 및 검증 : 생물 현장 독성실험, 주요 오염인자별 생태계 영향분석 ○ 배출해역 환경특성 규명 : 수층 환경자료 획득 ○ 오염인자 인벤토리 구축 : 오염인자 식별/추적기법 정립 ○ 생태영향/생물 독성평가 기법 확립 : 생물독성평가기법 개발, 생태계영향 모니터링 기술개발 ○ 입자확산 모델링 : 환경영향평가에 요구되는 확산예측 전문가 시스템 구성, 확산범위 예측지도 제작 ○ 선광 후보기술 도출 : 유기광물 품위/실수를 향상연구, 개략 선광 공정설계 ○ 저감/처리기술 도출 : 정화처리후보기술 도출, 정화처리기술 공정 개념도 개발 ○ 제도/환경변화 대응 : 국제기구 동향파악 및 대응, 국내외 협력 네트워크 구축

연구개발성과	<ul style="list-style-type: none"> ○ Target 성과물 : IMO 규정에 따른 오염물질 저감/정화처리 후보기술 도출 - 선광잔류물 오염인자 인벤토리 - 선광잔류물 입자 및 오염인자 확산도 - 오염인자별 환경/생물 독성평가기술
--------	--

	- 친환경 선광공정 및 오염물질 저감/정화처리 후보기술											
연구개발성과 활용계획 및 기대 효과	<ul style="list-style-type: none"> ○ 해저광상 개발규칙 및 잔류물 관리규정 제정에 필요한 판단요소 도출 ○ 국가 R&D로 수행계획인 2단계 '선상처리/저감기술 개발사업'에 활용 ○ 개발기술 표준화를 통한 타 육상/해양기원 오염물질 진단, 해양환경/생물위해성 평가, 저감/처리기술 개발에 활용 											
연구개발성과의 비공개여부 및 사유												
연구개발성과의 등록·기탁 건수	논문	특허	보고서 원문	연구시설·장비	기술 요약 정보	소프트웨어	표준	생명자원		화합물	신품종	
								생명 정보	생물 자원		정보	실물
연구시설·장비 종합정보시스템 등록 현황	구입 기관	연구시설·장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	ZEUS 등록번호			
국문핵심어 (5개 이내)	선광잔류물		오염물 처리/저감		해저금속광상		해저광업		생물위해성			
영문핵심어 (5개 이내)	mine tailing		reduction/processing		deepsea mineral resources		deepsea mining		biological harmfulness			

목 차

1. 연구개발과제 개요	1
1-1. 연구개발 목표 및 내용	1
1-2. 연차별 연구개발 로드맵	3
2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행내용	4
2-1. 주요 연구 변경사항 현황(해당 시 작성)	4
2-2. 연구개발 수행내용	4
1) 성과목표 1. 연구시료 확보	4
1.1 선광잔류물 시료 확보	4
1.2 수층별 생물 자료 수집	14
1.3 독성실험 생물 확보	22
2) 성과목표 2. 배출해역 환경특성 규명	23
3) 성과목표 3. 현장실험 및 검증	33
3.1 생물 현장 독성실험	33
3.2 주요 오염인자별 생태계 영향 분석	42
4) 성과목표 4. 오염인자 인벤토리 구축	48
4.1 선광잔류물 물리·화학특성 DB 구축	48
4.2 금속 안정동위원소 라이브러리 구축	65
4.3 오염인자 식별/추적기법 정리	80
5) 성과목표 5. 생물/생태 위해성평가 기법 확립	81
5.1 생물독성평가기법 개발	81
5.2 배출해역 물질순환특성 변동성 연구	112
6) 성과목표 6. 입자확산 모델링	117
6.1 망간단괴 입자 확산 검증 실험	117
6.2 선광잔류물 잔사 확산 모형	118
6.3 선광잔류물 확산 모형	123
6.4 전문가모델 구성/보급	128
7) 성과목표 7. 선광 후보기술 도출	140
7.1 서론	140
7.2 이론적 배경	140
7.3 부유선별의 개괄적 이론	145
7.4 인도양 해저열수광상 선광특성	150
7.5 선광공정 개략 설계	155
7.6 결론	158
8) 성과목표 8. 저감/처리 기술 도출	159
8.1 정화처리기술 공정검토	159

8.2	정확처리기술 심화실험	162
8.3	정확처리 후보기술 도출	172
8.4	정확 처리기술 공정개념도 도출	178
9)	성과목표 9. 제도/환경변화 대응	180
9.1	국제기구 동향파악 및 대응	180
9.2	국내외 협력 네트워크 구축	181
3.	연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도	183
3-1.	정성적 연구개발성과	183
3-2.	정량적 연구개발성과	191
3-3.	세부 정량적 연구개발성과	196
3-4.	연구개발과제의 대표적 연구 실적	204
3-5.	연구성과의 의의	209
4.	연구개발성과 및 관련 분야에 대한 기여정도	211
4-1.	목표 달성도	211
4-2.	관련 분야 기여도	211
5.	연구개발성과의 관리 및 활용 계획	213
5-1.	연구개발성과의 관리계획	213
5-2.	연구개발성과의 활용 계획	213
6.	수정 · 보완사항 반영내역	214
6-1.	우수한 점	214
6-2.	미흡한 점	215
6-3.	기타 의견	216

1-1. 연구개발 목표 및 내용

가. 연구개발 최종목표

- 해저광상 개발규칙 제정에 필요한 판단요소 도출을 위한 해저광물자원 선풍잔류물 내 오염물질 특성 규명, 생물/환경 위해성평가 및 처리/저감 후보기술 도출
 - 해저광물자원 개발 시 선상처리 중 발생하는 선풍잔류물의 오염인자 규명
 - 주변 생물과 수층환경에 미치는 선풍잔류물 위해성평가
 - 환경영향을 최소화하기 위한 선풍 및 처리/저감 후보기술 도출
 - 선풍잔류물 관리규정 제정 대응

나. 최종목표 설정근거

□ 해양과기원 임무 및 경영목표 등과의 연계성

- 해양과기원 임무 중 '해양과학기술의 창의적 원천기초연구, 응용 및 실용화 연구'와 '해양과학기술 및 해양산업 발전에 필요한 원천연구, 응용 및 실용화연구' 내용에 부합
- 해양과기원 발전전략 중 '해양환경 및 생태계 보전기술', '해양광물자원 이용기술', '해양정책 및 제도연구' 등의 연구분야와 일치

□ 해양과기원 연구성과계획서 성과목표와의 부합성

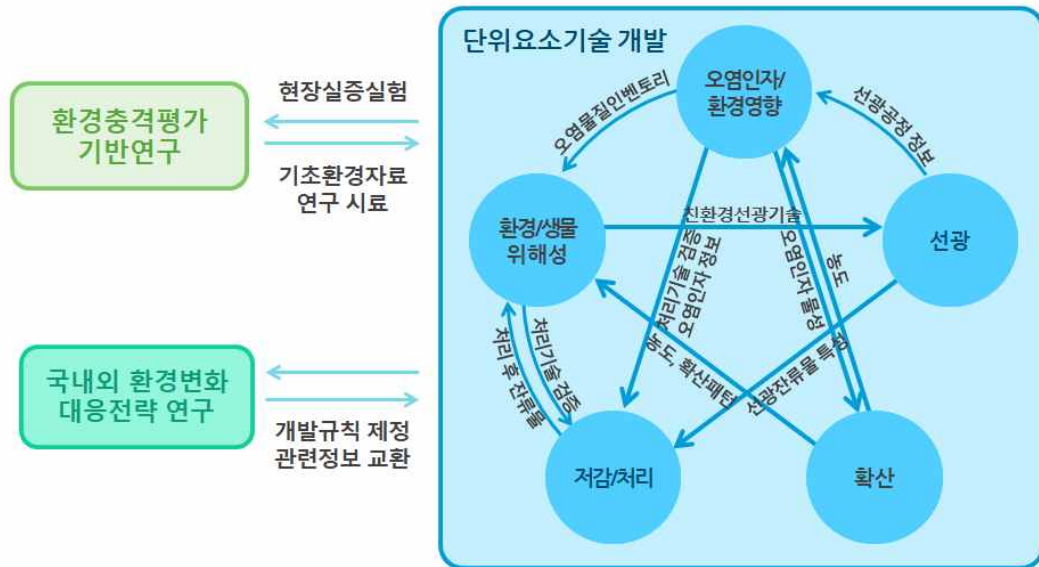
- 해양과기원 연구성과계획 중 전략목표 2 (해양자원개발) 중 '2-2 전략광물자원 개발역량 확보'에 해당
- 이사부호 활용확대에 기여: 광물/생물시료, 현장자료 확보 및 개발기술의 현장검증을 위해 최소 3 일/년 이사부호 활용 예정
- 다학제적 연구수행: 환경기반/생태기반/심해저광물자원연구센터 및 정책분야가 참여하는 연구로서, 분야 간 협력을 통한 시너지효과 기대

□ 국가적 아젠다(정부 140대 국정과제, 제3차 과학기술기본계획 등)와의 연계성

- 문재인정부 국정운영 5개년 계획 중 '34. 고부가가치 창출 미래형 신산업 발굴·육성'과 '84. 깨끗한 바다, 풍요로운 어장' 등에 해당
- 과학기술기본계획(2013-2017)의 '2. 미래성장동력 확충' 중 세부과제 1) 미래에너지와 자원 확보·활용, 미래 자원의 안정적 확보와 친환경적 활용 가능성 확보를 위한 자원탐사·개발기술 역량강화에 해당
- (부처정책) 장관 5대 핵심과제로 추진하고 있으며, 2차 해양수산발전기본계획('11~'20), 해양 R&D 중장기계획('14~'20)을 통해 추진
 - * (장관 핵심과제) 심해저 개척(광물자원 확보)
 - * (제2차 해양수산발전기본계획: '11~'20) 신성장동력 창출을 위한 해양과학기술개발(제2절), 해양관할권 강화 및 글로벌 해양영토 확보
 - * (해양 R&D 중장기 계획: '11~'20) 해양자원 및 해양에너지 개발 활성화

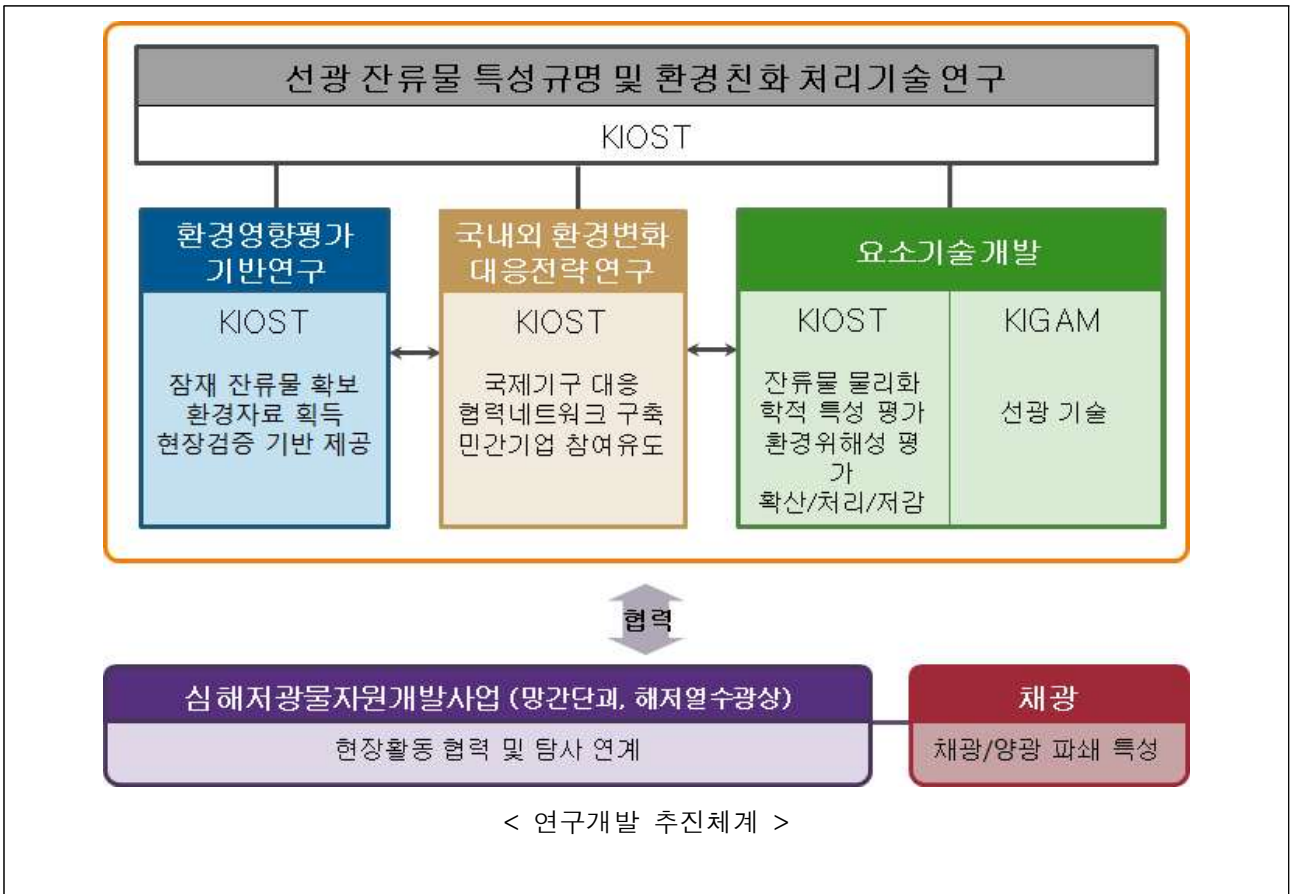
다. 연구개발 추진체계 및 수행방법

- 제정될 해저자원광상 개발규칙('21년 초안 작성 완료 예정)에 원천기술 개발 결과를 토대로 우리나라에 유리한 입장이 반영될 수 있도록 단계별 추진
 - 1단계: 해저광상 개발규칙 제정에 필요한 판단요소 도출 연구 (주요사업)
 - 2단계: 1단계 결과와 잔류물 관리규정에 따른 저감/처리기술 개발 연구 (국가R&D)
- ※ 본 연구는 1단계 연구사업에 해당
- “해저광물개발 잔류물 환경 친화 처리기술 개발”은 현장탐사, 선광, 오염인자 파악 및 환경영향평가, 환경/생물위해성, 잔류물 확산 분야 및 법제도 분야가 상호 유기적으로 결합된 종합적인 연구임



< 요소기술의 상호관련성 >

- 현재 진행중인 해저광물자원개발사업(탐사 및 기술개발)과의 연계를 통해 현장연구 기반을 제공하고, 국제협력분야(국제해저기구, 런던협약/의정서)와의 연계를 통해 시너지 효과 창출
- 관련 요소기술의 중요도/시급성에 따른 연구 우선순위 배정을 통한 예산의 유동적 활용
- 연구원 내 전문가가 부재한 선광기술 분야는 한국지질자원연구원과 공동연구 수행
- 연구원 내 참여연구원뿐만 아니라 국내·외 관련 전문가 자문 등 네트워크 형성을 통하여 연구 결과물의 수준을 향상



1-2. 연차별 연구개발 로드맵

최종 목표		1차년도(2019)	2차년도(2020)	3차년도(2021)	4차년도(2022)
		오염인자 평가지표 발굴 및 선풍-처리기술 기초연구	오염인자 추적기술 개발	환경/생물 위해성 평가 기법 확립, 처리/저감기술 공정 검토	현장 종합 실험 및 선풍, 처리/저감 후보기술 공정 도출
세부성과 목표	환경영향평가 기반 구축	연구시료확보 배출해역 환경특성 규명	<ul style="list-style-type: none"> • 선풍 잔류물 시료확보 • 수층별 생물자료 수집 • 독성실험 생물 확보 • 수층 환경자료 획득 		
	오염인자 인벤토리 구축	<ul style="list-style-type: none"> • 선풍잔류물 화학특성 분석 • 오염인자 실내 용출실험 • 동위원소비 분석기반 구축 	<ul style="list-style-type: none"> • 금속동위원소 특성 분석 • 물리/화학특성 DB 구축 • 물리/화학 특성 고려한 타겟 오염인자 검토 	<ul style="list-style-type: none"> • 금속농도/동위원소비 라이브리러리 구축 및 환경/생물 영향 평가 	<ul style="list-style-type: none"> • 오염인자식별/추적기법정립 • 타겟오염인자관리방안제안
	생물/생태 위해성평가 기법 확립	<ul style="list-style-type: none"> • 현장 독성 실험생물 확보 (인도양) • 생물군집구조 및 활성에 미치는 영향 	<ul style="list-style-type: none"> • 생태/분자생체지표 발굴 (망간단괴) • 배출해역 물질순환 특성 변동성 연구 	<ul style="list-style-type: none"> • 생태/분자생체지표 발굴 (해저열수광상) 	<ul style="list-style-type: none"> • 생물독성평가기법개발 • 주요 오염인자별 생태계 영향 분석
	입자확산모델	<ul style="list-style-type: none"> • 확산 검증 실험 	<ul style="list-style-type: none"> • 배출 잔류물 확산도 작성 	<ul style="list-style-type: none"> • 확산모델 간접적 현장검증 	<ul style="list-style-type: none"> • 전문가모델구성/보급
	선풍	<ul style="list-style-type: none"> • 유가광물회수기초연구 	<ul style="list-style-type: none"> • 유가광물 상호분리기술 연구(1) 	<ul style="list-style-type: none"> • 유가광물 상호분리기술 연구(2) 	<ul style="list-style-type: none"> • 유가광물 품유/실수율 향상 연구 • 개략 선풍공정설계
	저감/처리기술 도출	<ul style="list-style-type: none"> • 정화처리 후보기술 적용가능성 시험(1) • 정화처리 기술 공정 검토(1) 	<ul style="list-style-type: none"> • 정화처리 후보기술 적용가능성 시험(2) • 정화처리기술 공정 검토(2) 	<ul style="list-style-type: none"> • 정화처리기술 심화 실험 • 정화처리기술 공정 검토(3) 	<ul style="list-style-type: none"> • 정화처리 후보기술 도출 • 정화처리기술 공정개념도 개발
제도/환경변화 대응		<ul style="list-style-type: none"> • 국제기구 동향파악 및 대응 • 국내외 협력 네트워크 구축 			

2 연구개발과제의 수행 과정 및 수행 내용

2-1. 주요 연구 변경사항 현황 ▶ 해당 시안 작성

구 분	당초계획	변경내역	변경사유

2-2. 연구개발 수행 내용 ▶ 개조식으로 기술

1) 성과목표 1. 연구시료 확보

- 성과목표 1은 선광잔류물 연구에 필요한 광석(망간단괴, 해저열수광상), 수층별 생물 및 독성실험 생물 시료 확보를 목표로 함
- 시료확보의 효율성을 고려하여 심해저광물자원개발사업과 연계하여 동태평양(망간단괴)과 인도양(해저열수광상)에서 실해역탐사를 수행하고 연구시료를 확보함
- 성과목표 1의 연구내용은 1) 선광잔류물 시료 확보, 2) 수층별 생물 시료 수집, 3) 독성실험 생물 확보 등 3가지로 구성됨
- 연구기간 중 COVID-19로 인해 2020년에는 탐사를 전혀 수행하지 못했으며, 2021년의 경우에는 인도양 해역의 탐사를 수행하지 못하고 동태평양 망간단괴 해역 탐사만 수행함

1.1 선광잔류물 시료 확보

(2019년)

○ 동태평양 망간단괴 탐사광구 시료 확보

- 2019년 3월 4일~2019년 4월 1일 동태평양 공해상 대한민국 망간단괴 탐사광구에서 실해역 탐사 수행 (그림 1.1)
- 다중주상시료 5점, 박스형 시료 10점 획득하여 퇴적물 및 망간단괴 시료 확보 (표 1.1)
- 해저 표면에 니질 퇴적물이 분포하며, 5개 정점에서 선광잔류물 실험에 필요한 망간단괴 시료 획득 (그림 1.2)

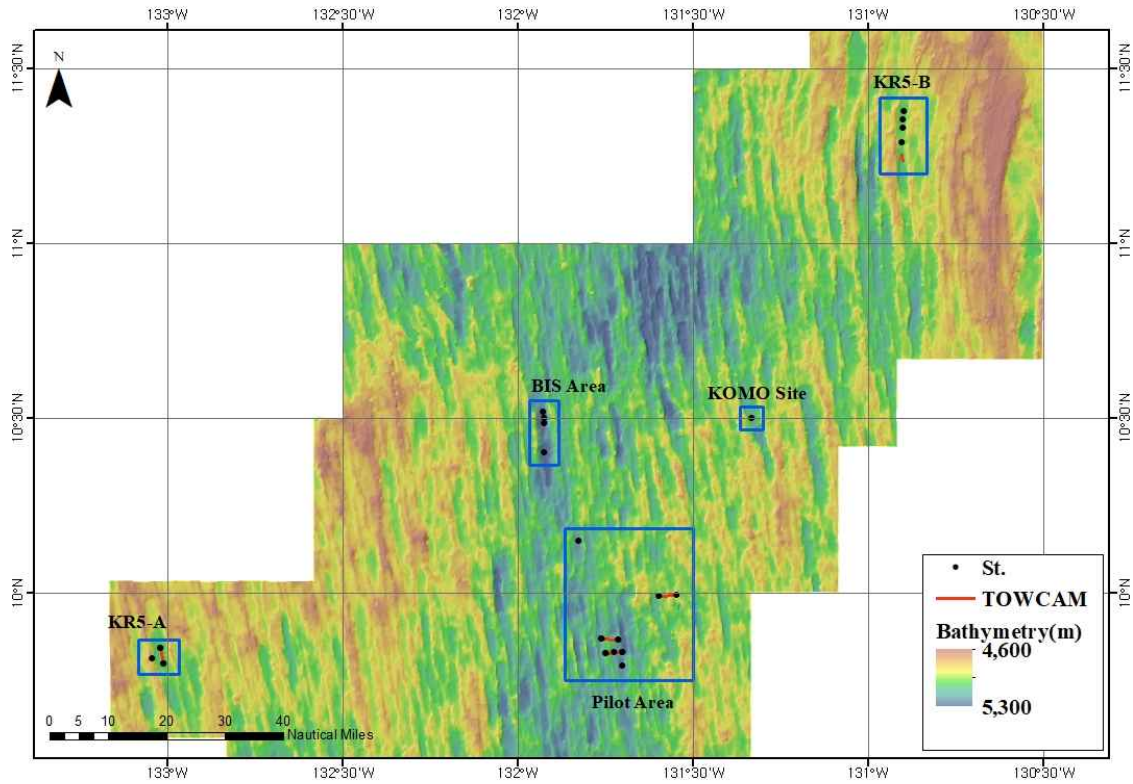


그림 1.1. 2019년 동태평양 망간단괴 광구 탐사 지역

표 1.1. 다중, 박스형 주상시료 채취정점 및 수심

Station	Date (GMT)	Longitude (W)	Latitude (N)	Depth (m)	Remarks
MNMC1903	3/16 19:58	133° 01.008	9° 49.142	5017	
MNMC1904	3/17 02:14	133° 00.782	9° 47.840	4977	
MNMC1901	3/17 08:09	133° 01.245	9° 50.475	5012	
MNMC1918	3/24 13:14	131° 19.984	10° 30.012	5053	
MNMC1920	3/25 15:48	130° 54.123	11° 19.754	4975	
MNBC1903	3/15 09:13	133° 01.030	9° 49.139	5016	
MNBC1904	3/16 02:00	133° 00.780	9° 47.838	5020	
MNBC1901	3/16 08:04	133° 01.261	9° 50.467	5011	
MNBC1908	3/18 12:14	131° 42.174	9° 49.718	5100	nodules
MNBC1907	3/18 17:31	131° 43.543	9° 49.743	5046	nodules
MNBC1906	3/18 22:43	131° 43.527	9° 49.700	5014	nodules
MNBC1909	3/19 03:54	131° 45.620	9° 52.034	5050	nodules
MNBC1916	3/22 08:06	131° 55.520	10° 29.086	5178	nodules
MNBC1920	3/25 19:01	130° 54.125	11° 19.751	4976	
MNBC1921	3/26 05:23	130° 54.120	11° 21.234	4996	

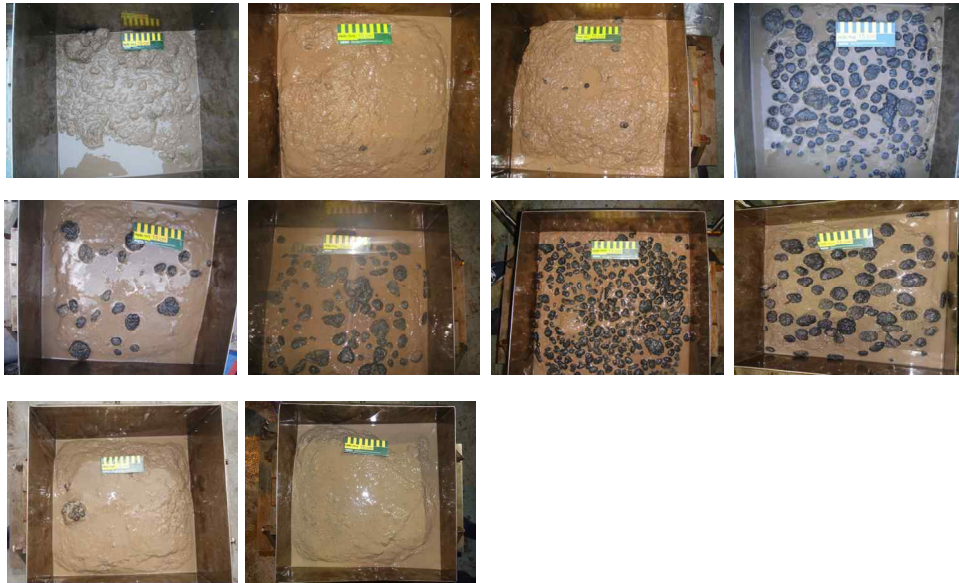


그림 1.2. 박스형 주상시료 표면 사진

○ 인도양 중앙해령 해저열수광상 탐사광구 시료 확보

- 2019년 5월 20일~2019년 6월 16일 인도양 중앙해령 인근 대한민국 해저열수광상 탐사광구에서 실험역 탐사 수행 (그림 1.3)
- Cluster 4의 서쪽 사면에 위치한 OCC 4-1 지역에서 총 5회, OCC 4-3 지역에서 1회의 rock-dredge를 수행하여 맨틀기반암 시료 70 kg 확보
- 2정점에서 TV Grab을 이용하여 해저열수광상 및 퇴적물 시료 획득
-

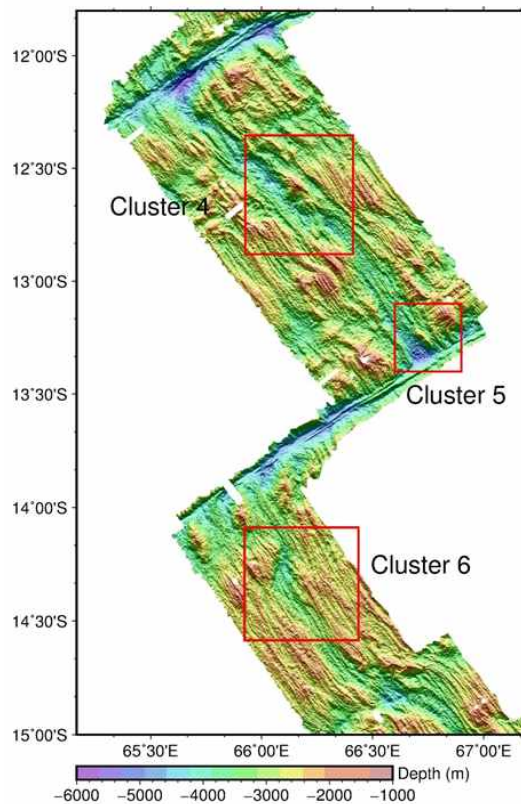


그림 1.3. 인도양 해저열수광상 광구 탐사 지역

(2020년)

○ COVID-19 사태로 인한 실패역 탐사 취소로 시료 확보 실패

- 원 계획: 동태평양 망간단괴 광구해역(온누리호), 인도양 해저열수광상 광구해역(이사부호)에서 각각 5일간의 탐사를 수행하여, 선광잔류물 시료, 수층별 생물자료 및 현장 독성실험 생물 확보

(2021년)

○ 동태평양 망간단괴 개발유망광구 시료 확보

- 2021년 8월 20일~9월 18일, 동태평양 공해상 대한민국 망간단괴 개발유망광구에서 실패역 탐사 수행 (그림 1.4)

- 10 조사정점에서 다중주상시료를 이용하여 퇴적물 및 망간단괴 시료 확보

- 해저 표면에 니질 퇴적물이 분포하며, 5개 정점에서 선광잔류물 실험에 필요한 망간단괴 시료 획득

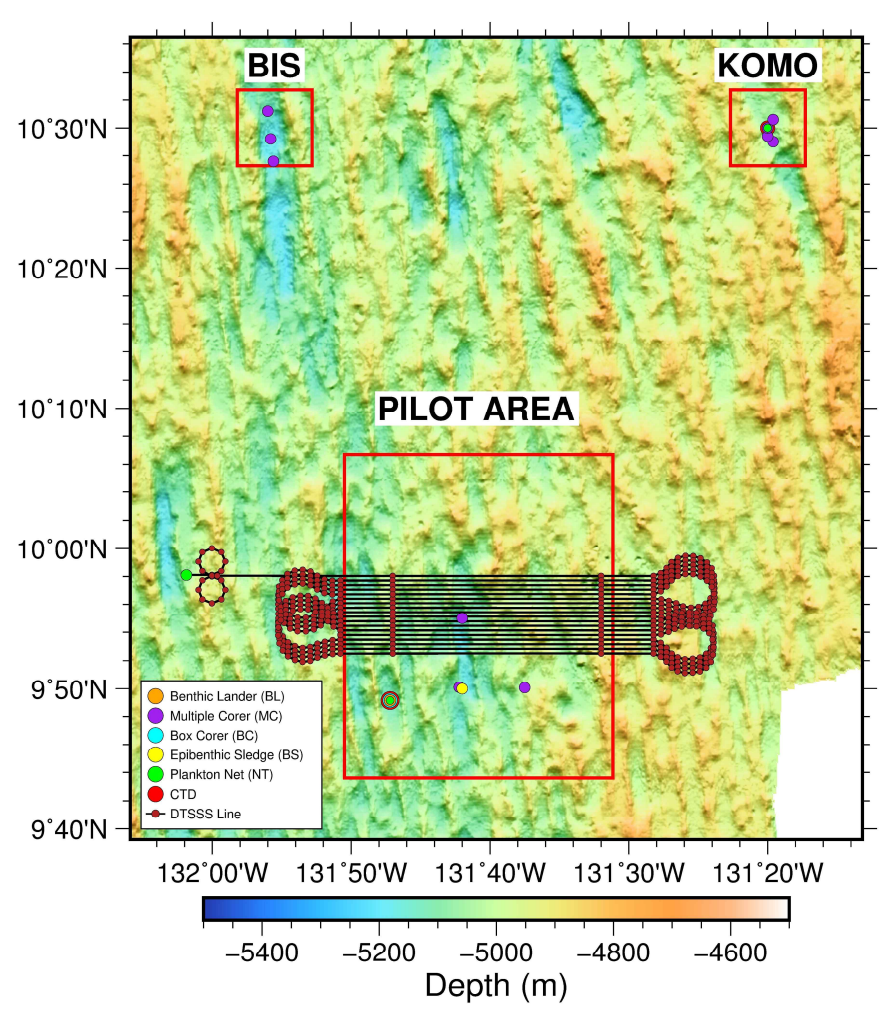


그림 1.4. 2021년 동태평양 망간단괴 개발유망광구 탐사 지역

(표준시료 제작 및 특성규명)

○ 실험용 표준시료 제작

- 망간단괴와 해저열수광상의 물리·화학적 특성분석 및 용출/독성실험을 위하여 오염물질 표준시료를 제작함. 표준시료는 반복적인 분쇄(automated agator mortar)와 체질(20 μ m, 63 μ m nylon seive)를 시

행한 후 63-2000 μm , 20-63 μm , 20 μm 이하의 3가지 크기로 각각 500-1500 g 씩 제조 (그림 1.5)

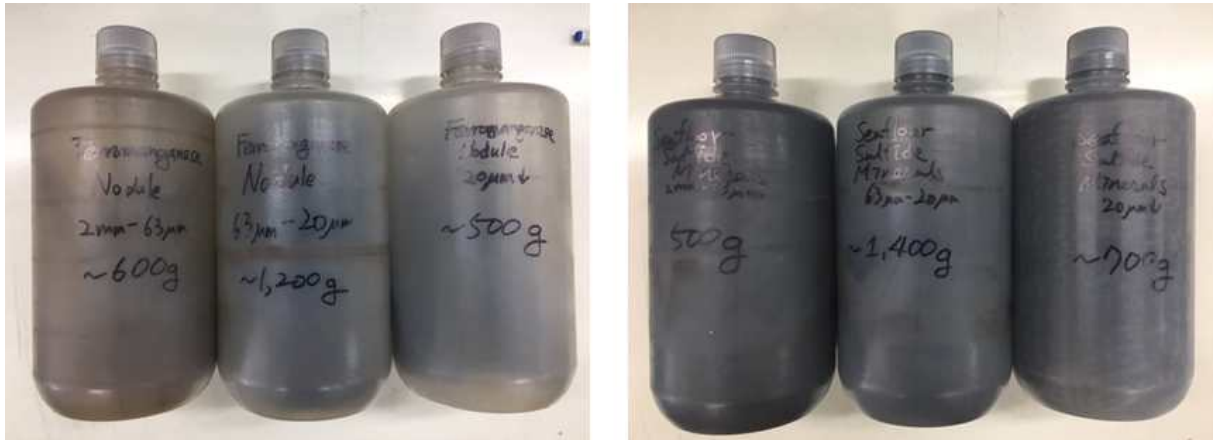


그림 1.5. 용출 및 독성 실험을 위한 망간단괴와 해저열수광상 표준시료 제작 (3개 구간 크기)

○ 표준시료의 광물학적·화학적 특성

- 각각의 망간단괴와 해저열수광상 표준물질 시료에 대해 사이즈별로 미량금속 농도와 SEM 이미지 분석을 실시 (표 1.2, 그림 1.6)
- 해저열수광상의 경우, 크기가 상대적으로 작은 시료에서 Cu, Zn, Cd, Pb 농도가 높은 특징을 보이며, 망간단괴는 크기에 따른 뚜렷한 농도차이가 없이 광물구조에 따른 영향을 받고 있음을 알 수 있음
- 3가지 다른 크기의 망간단괴 시료를 7개씩 sub-sample하여 미량금속을 분석한 결과, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn와 일부 주요원소에 대한 농도가 높은 특징을 보임. 용출/독성실험을 위해 제작된 망간단괴 표준시료는 크기가 클수록 시료의 균질성이 좋지 않은 경향을 보여, 향후 생산되는 표준시료의 금속 농도 및 이들의 안정동위원소 비 분석 시, 다양한 환경시료(성상별, 사이즈별, 채취해역별 등)에 대한 안정적인 자료확보가 필요할 것으로 판단됨 (그림 1.7)
- 해저열수광상 표준시료에 대한 미량금속 분석결과, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, Na, Al, K, Ba의 농도가 비교적 높은 특징을 보이며, 나머지원소는 매우 낮은 농도로 존재함. 크기가 큰 시료(63-2000 μm)에서의 시료간 농도차이는 망간단괴에 비해 상대적으로 큰 것으로 나타나, 향후 데이터베이스 구축에 다양한 자료가 추가되어야 할 것으로 판단됨 (그림 1.8)

표 1.2. 크기별 망간단괴와 해저열수광상 시료의 미량금속 성분 농도

		Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
Mn nodule	<20mm	248,813	45,825	9,932	1,370	16	238	11,924
	20-63mm	268,182	42,918	10,588	1,496	18	228	12,640
	63-2000mm	265,168	41,409	10,525	1,529	19	230	12,389
Sulfide minerals	<20mm	273	309,740	32,516	115,854	365	506	6
	20-63mm	286	321,261	27,495	103,905	321	457	7
	63-2000mm	214	320,237	24,129	81,631	269	436	5

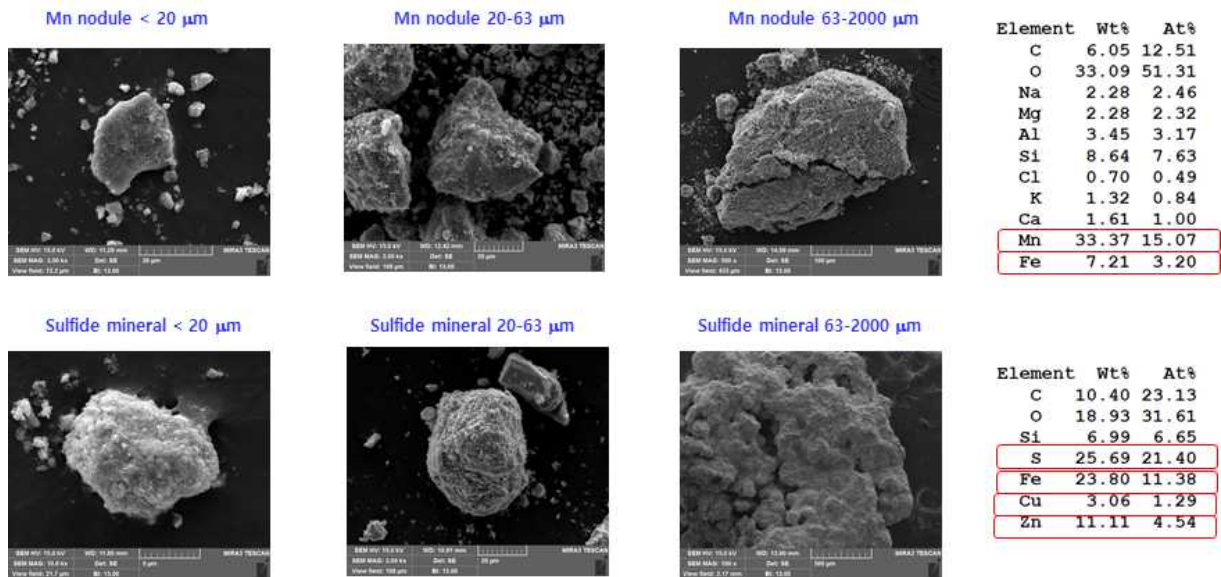
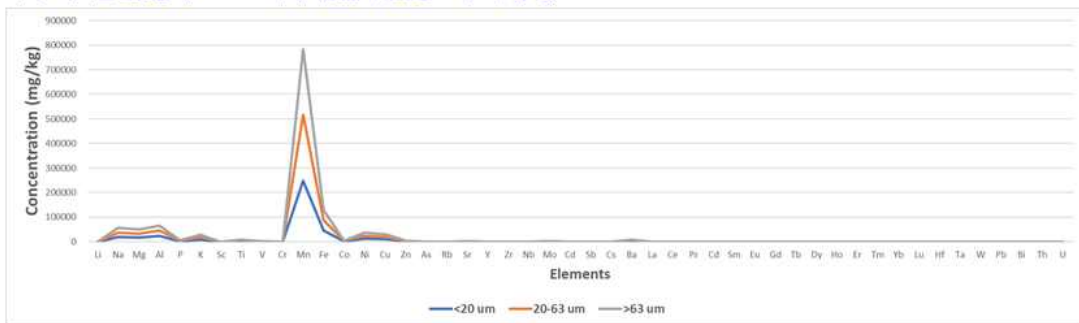


그림 1.6. 크기별 망간단괴와 해저열수광상 표준시료의 SEM 사진 및 성분 분석 결과

사이즈에 따른 망간단괴(Mn nodule) 내 미량금속 평균농도 비교 (mg/kg)



사이즈에 따른 망간단괴(Mn nodule) 내 미량금속의 불균질성 결과(% 오차)

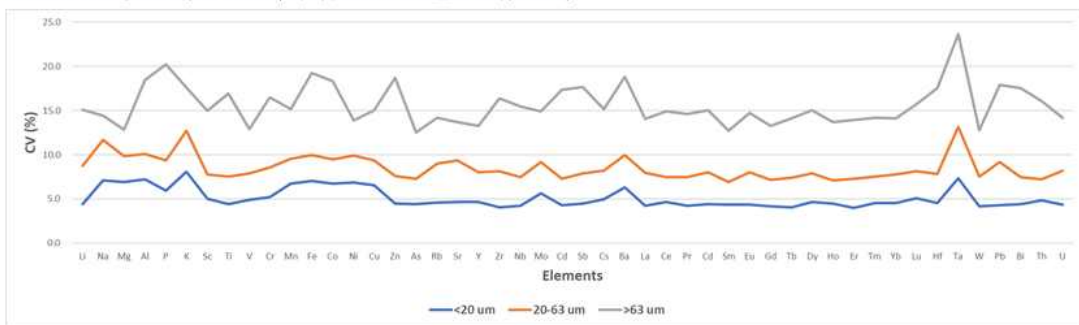
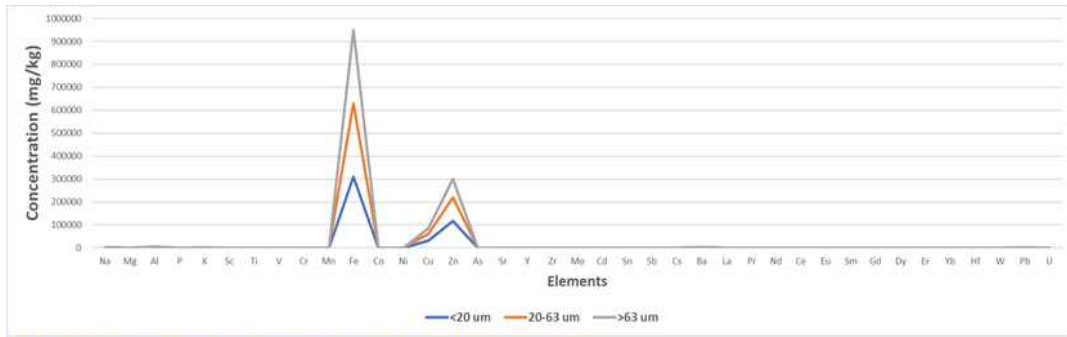


그림 1.7. 크기에 따른 망간단괴 내 미량금속 평균농도(위) 및 불균질성(아래) 비교



사이즈에 따른 열수광상(sulfide minerals) 내 미량금속의 불균질성 결과(% 오차)

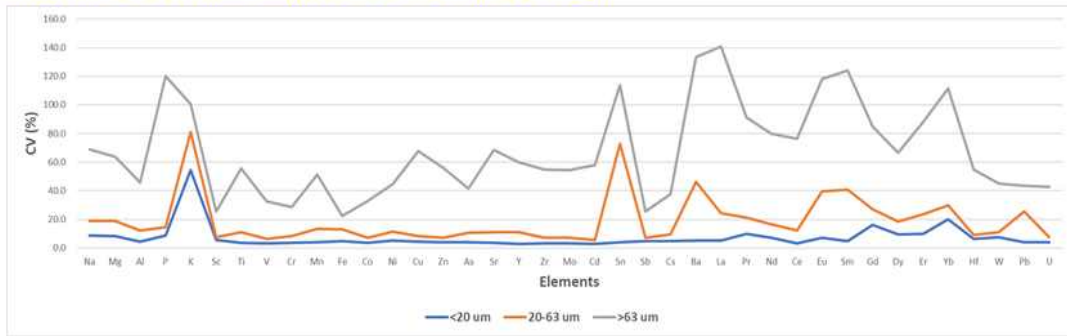


그림 1.8. 크기에 따른 해저열수광상 내 미량금속 평균농도(위) 및 불균질성(아래) 비교

(세립질 망간단괴 파쇄물의 특성 규명)

○ 세립질 망간단괴 파쇄물의 형성

- 망간단괴 개발 시 적용될 것으로 예상되는 가장 일반적인 양광법인 유압펌프(hydraulic pump lifting) 방식에서 망간단괴는 채광기에서 일차적으로 파쇄(파이프가 쉽게 막히지 않을 정도의 크기; ~2 cm)되어 양광시스템으로 운반되고, 유체와 함께 4000 m 이상을 상승하는 과정에서 터블런스로 인해 파이프 내관이나 다른 입자와 충돌하며 추가적으로 파쇄과정을 겪음
- 이 과정에서 형성되는 세립질의 망간단괴 파쇄물은 채광 대상인 망간단괴 자체를 취급하는 과정에서 발생하는 배출물이기 때문에 환경영향 등의 정도를 파악하는데 매우 중요한 인자임
- 그간 망간단괴의 양광과정에서 발생하는 파쇄에 관한 몇몇 연구가 있어왔지만, 대부분 입자크기 등의 물리적 특성에 제한된 접근인데다 수십 μm 이하의 세립질 파편에 대한 검토는 거의 이루어지지 못함. 또한 세립질의 입자일수록 오히려 플랫폼에서의 회수가 어렵고 다시 해양으로 배출될 가능성이 높다는 점에서 환경오염에 더욱 문제임
- 여기에서는 망간단괴 광구해역인 동태평양의 대표적인 두 가지 유형의 망간단괴를 대상으로 양광과정을 모사한 실험을 진행하고, 생성된 세립 파편에 대해 1) 파쇄가 진행됨에 따라 세립 파편의 입도 분포에는 어떠한 변화가 발생하는지 2) 생성된 세립 파편이 원래의 단괴와 비교하여 지화학 및 광물학적으로 어떠한 성분 차이를 보이는지 등을 특성화 함 (그림 1.9)
- 유형1은 크기가 큰 원반형으로 높은 Mn/Fe 비(~6.4)와 높은 Ni, Cu 함량을 갖는 속성기원 단괴에 해당하며 유형2는 크기가 작은 구형으로 낮은 Mn/Fe 비(~1.2)와 높은 Co와 Ce 함량을 갖는 수성기원 단괴에 해당
- 각각은 채광기에서의 파쇄를 감안하여 우선 2 cm 이하 크기로 부순 뒤 유성 볼밀(planetary ball mill)에 볼 없이 물과 함께 회전시켜 양광과정에서의 파쇄를 모사함. 유성 볼밀 가동시간은 15분, 25분, 35분으로 나누어 시행하였고 조건별로 3차례 반복하여 평균값을 획득함. 가동 후 63 μm 체에 걸러 조립질 단괴 파편의 건조 질량을 측정하였으며, 세립질 부분은 미량을 취하여 입도 분석에 사용하

고 나머지는 스토크스법칙에 따른 침강법을 사용하여 32-63 μm , 16-32 μm , 8-16 μm , <8 μm 구간으로 추가 분리함

- 주 관심 대상인 실트~점토 크기(<63 μm) 파편의 입도 분포는 레이저회절법으로 측정. 화학조성은 일반적인 산 용해법에 따라 ICP-OES/MS를 이용해 분석하였으며, 광물조성은 XRD 장비를 이용하여 Cu-K α 방사선으로 3도에서 70도까지 0.02도 간격으로 측정함

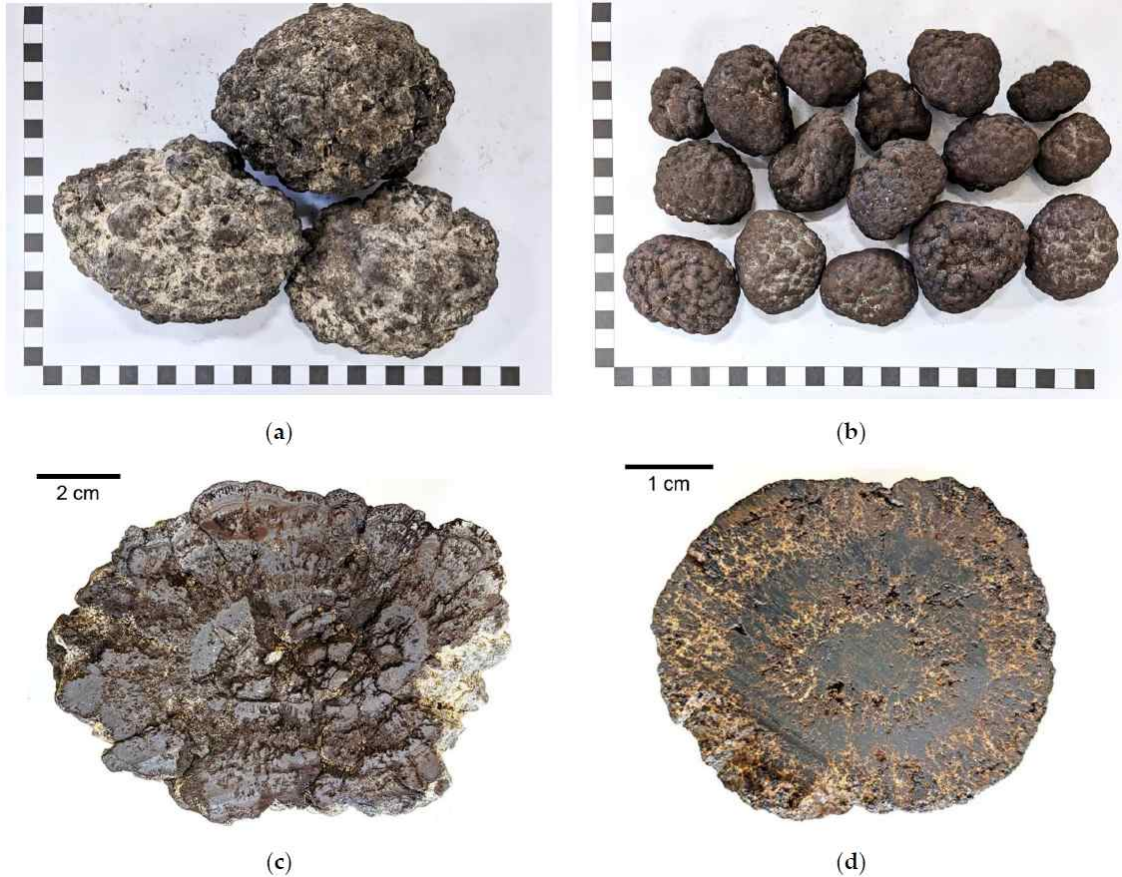


그림 1.9. 우리나라 광구해역에서 산출되는 대표적인 두 가지 망간단괴 유형 (유형 1(a, c), 속성기원; 유형 2(b, d), 수성기원)

○ 세립질 망간단괴 입도변화 (그림 1.10)

- 유성 밀 가동시간이 늘어남에 따라 세립 입자들의 비율 점차 높아짐
- 35분간 가동한 결과 <63 μm 입자 중 <8 μm 입자가 차지하는 비율은 유형1 단괴의 경우 24.5%에서 38.7%로, 유형2 단괴의 경우 19.5%에서 27.8%로 높아짐
- 중위 입경(부피 기준)은 유형1 단괴의 경우 22.5 μm 에서 13.3 μm 로, 유형2 단괴의 경우 25.8 μm 에서 16.8 μm 로 감소
- 망간단괴 양광과정에서의 충돌은 cm 혹은 mm 단위의 깨짐뿐 아니라 마모, 찌힘 등으로 인한 μm 단위 파편의 꾸준한 생성을 수반할 것으로 예상됨
- 시간에 따라 회수가 까다롭고 해양으로 배출될 가능성이 높은 극세립 파편의 비율 증가

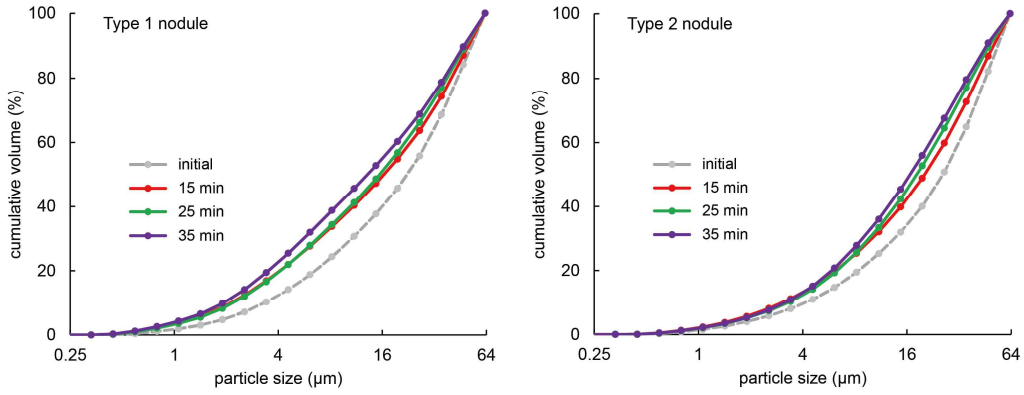


그림 1.10. <63 μm 망간단괴 파편의 시간에 따른 입도 변화

○ 세립질 망간단괴 광물학적 특성 (그림 1.11)

- 유형1 단괴의 경우 10 Å phyllophanes, 7 Å phyllophanes, todorokites에 대응되는 10 Å, 7 Å, 5 Å의 피크가 두드러지는 숙성기원 단괴의 전형적 패턴
- 유형2 단괴의 경우 Fe-vernadite(δ -MnO₂)에 대응되는 2.45 Å, 1.42 Å의 피크가 두드러지는 수성기원 단괴의 전형적 패턴
- 두 경우 모두 장석, 석영, 점토 등 규산염 광물에 대응되는 피크가 원 단괴보다는 파쇄물, 파쇄물 중에서도 세립질로 갈수록 눈에 띄게 증가
- 망간단괴 성장과정에서 단괴 내부의 공극 등에 포획되었던 퇴적물 입자가 해방되면서 파쇄물로 섞여 들어가는 양상 반영
- 채광기에서 퇴적물을 효과적으로 걸러내고 단괴만을 선별적으로 채취하더라도 양광과정에서 단괴 내에 잡혀 있던 퇴적물 입자가 풀려나 해양 배출물의 상당부분을 차지할 것으로 예상

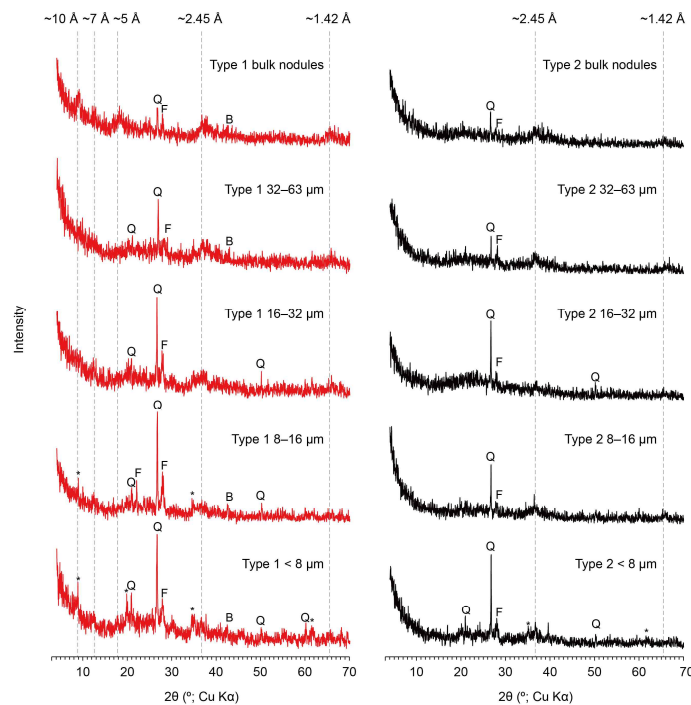


그림 1.11. 유형1 및 유형2 단괴와 그 파편의 XRD 조성. Q = 석영, F = 장석, B = 중정석, * = 점토광물

○ 망간단괴 파쇄과정에서 각 금속원소의 변화 (그림 1.12)

- 유형1 파편의 경우 원래 단괴 조성에 비하여 Al, K, Ti, Zr, Fe 등의 함량이 높고 Na, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd 등은 낮음
- 유형2 파편의 경우 원래 단괴 조성에 비하여 Al, K, Na, P 등의 함량이 높고 Mn, Ca, Co, Ni, As, Mo 등은 낮음
- 원 단괴와 파편의 조성 차이는 대개 크기가 더 작은 파편일수록 두드러짐
- 유형1의 경우 단괴와 파편의 농도 편차가 특히 심하게 나타남
- 단괴와 파편의 화학조성 차이는 공극 내 퇴적물 등에서 기인하는 규산염 광물의 증가로 상당부분 설명되며 유형1 단괴가 상대적으로 다공질이고 쉽게 부서진다는 점과도 부합
- 규산염 광물과 별개로 고철질 부분 중에서는 철 산화물이 세립질 파편에 집중되는 경향이 관찰되며 광물 특성 및 단괴 내부구조에 기인하는 것으로 추정
- 대다수의 중금속 농도는 원 단괴보다 세립 파편에서 낮게 나타나지만 Pb, As 등은 오히려 농집되거나 불규칙한 거동을 보여 용출 및 재흡착 가능성을 암시
- 선상에서의 회수가 어느 수준까지 이루어지는지에 따라 해양으로 방출될 망간단괴 파편의 양은 물론 조성 또한 달라질 것이며 이를 고려한 규제 및 환경영향평가가 필요

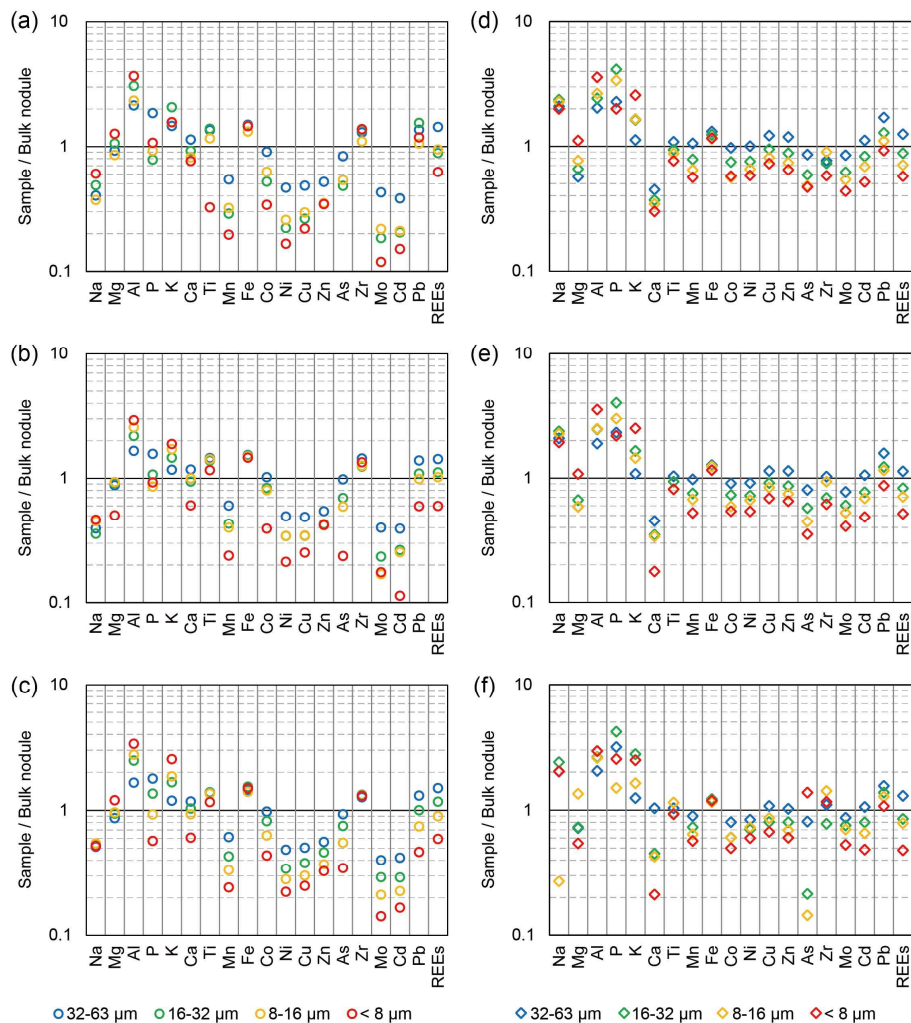


그림 1.12. 단괴 대비 파편의 원소별 농도(유형1: a. 15분, b. 25분, c. 35분; 유형2: d. 15분, e. 25분, f. 35분)

1.2 수층별 생물 자료 수집

(2019년)

○ 동태평양 망간단괴 채광 해역의 식물플랑크톤 분포 특성

- 동태평양 망간단괴 해역 4개 정점의 표층 200 m 내에서 엽록소a의 농도를 측정함. SCM 수심에서 엽록소a 농도는 $1\mu\text{g l}^{-1}$ 이상으로 높았으며, SCM 상부에서는 $0.4\sim 0.8\mu\text{g l}^{-1}$ 정도로 인도양에 비해 높은 값을 나타냄 (그림 1.13)
- 초미소식물플랑크톤 중 *Prochlorococcus* 개체수가 약 50만 cells/ml 정도로 가장 우점하며, *Synechococcus*와 광합성초미소진핵생물(PPE)은 최대 3~4천 cells/ml의 값을 보임 (그림 1.14)
- 원핵생물의 개체수는 표층 30 m에서 60만 cells/ml로 높았으나, 그 하부에서는 10만 cells/ml로 낮아졌으며, 1000 m 수심까지 낮은 개체수가 유지되는 양상을 보임 (그림 1.15)

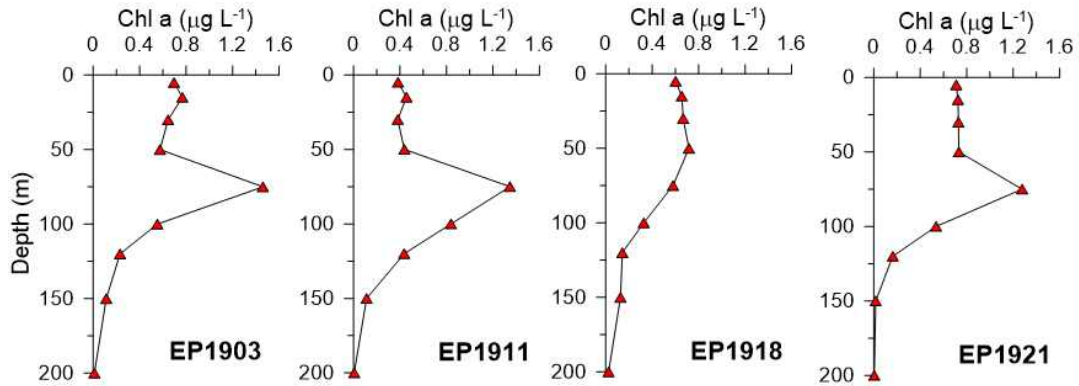


그림 1.13. 동태평양의 조사정점에서 측정된 엽록소a의 수직 분포

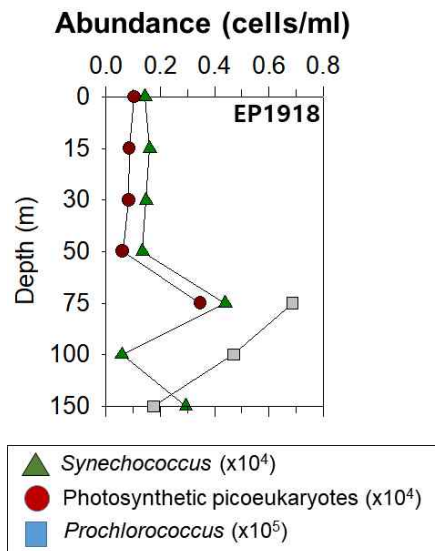


그림 1.14. 초미소식물플랑크톤 개체수 분포

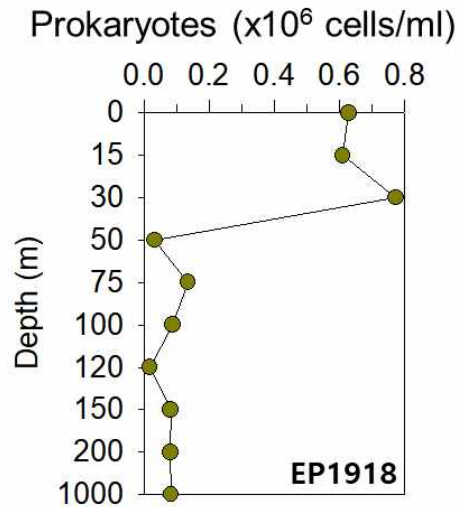


그림 1.15. 원핵생물 개체수 분포

○ 동태평양 망간단괴 채광 해역의 동물플랑크톤 분포 특성 (그림 1.16)

- 태평양 연구 해역은 크릴과 모악류의 현존량이 요각류 다음으로 우점하였으며, 두 동물플랑크톤 그룹에 의해 생체량이 특징지어짐
- 태평양 연구 해역의 동물플랑크톤 현존량은 0 - 100m 수심에서 주·야 모두 가장 높게 나타났으며, 야간이 주간에 비하여 현존량 및 생체량이 높게 나타남
- 태평양 해역에서 0 - 100m 내 동물플랑크톤 현존량은 주·야간에 각각 135 inds·m⁻³, 305 inds·m⁻³로 나타났으며, 야간의 50 - 100m 수층에서 185 inds·m⁻³로 가장 높은 동물플랑크톤 개체수가 출현함
- 수심이 깊어질수록 동물플랑크톤의 개체수가 급격하게 감소하는 특징을 보임
- 현존량과 유사하게 야간의 50 - 100m 수층에서 21.11 drygm·m⁻³으로 가장 높은 건조량을 보였으며, 수심이 깊어질수록 감소하는 특징을 보임
- 주간의 200 - 500m에서 현존량과 다르게 비교적 건조량 값이 비교적 높은 이유는 생체량이 높은 크릴이 출현하였기 때문임
- 요각류가 전 수층에서 가장 많은 개체수가 출현하였으며, 전체 동물플랑크톤 군집의 약 58.9%를 차지하였으며, 그 외의 분류군으로는 모악류 15.4%, 패충류 10.3%, 크릴 5.2% 이었음
- 동물플랑크톤 군집에서 0 - 50m 수층에서는 패충류가 높은 구성비를 보였으나, 100m 이상의 수심에서는 거의 출현하지 않는 특징을 보임
- 모악류는 표층에서부터 약 500m 까지 비교적 높은 개체수가 출현하였으며, 특히 50 - 100m에서 가장 많은 개체수가 출현함

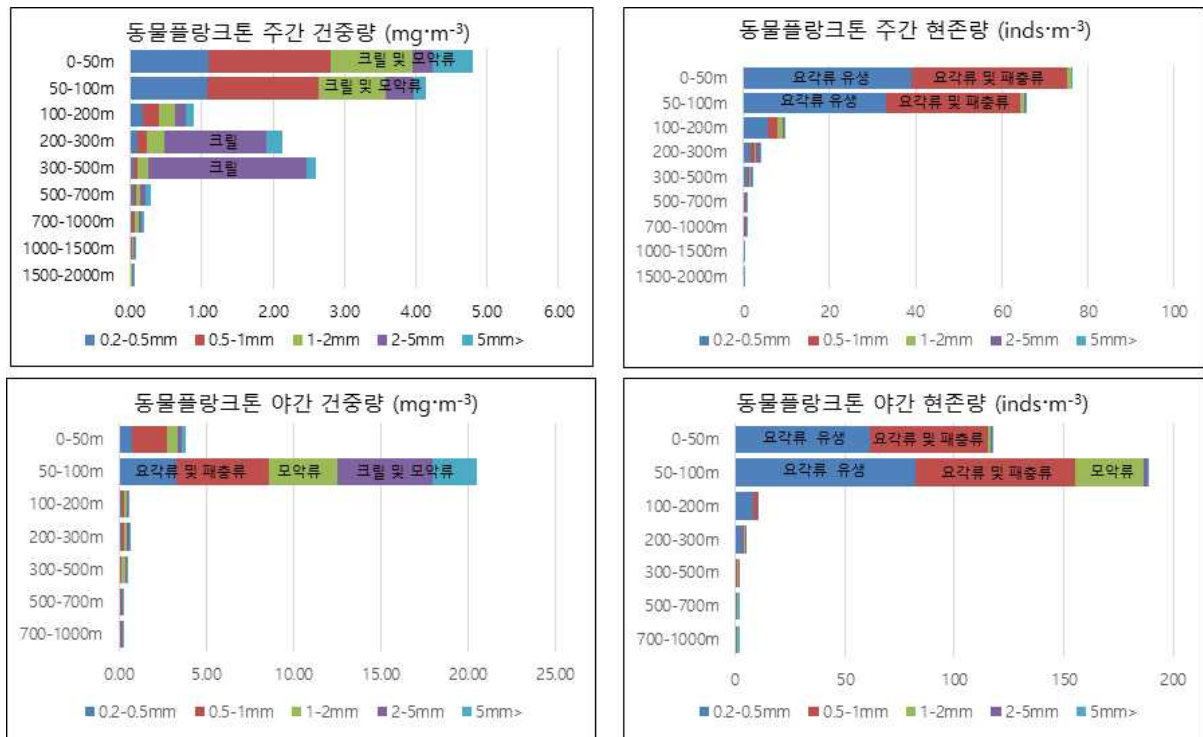


그림 1.16. 태평양의 수층별 동물플랑크톤 현존량 및 생체 건중량
 (* MOCNESS 신호 이상으로 야간 1000-2000m의 동물플랑크톤 시료 미확보)

○ 인도양 중앙해령 해역 수층 식물플랑크톤시료 획득

- 총 8개의 지역에서 CTD를 이용하여 깊이별로 채수하고 기본적 수층환경자료 획득 (표 1.3)
- 4정점에서 깊이에 따른 원핵생물 및 식물플랑크톤 다양성 측정(CTIR190102, CTIR190105, CTIR190108, CTIR190109)
- 4정점에서 배양실험을 위한 해수 시료 획득 : 20 m(CTIR190101, CTIR190103) 및 1,000 m (CTIR190102 CTIR190104)에서 채취

표 1.3. 2019년 인도양 중앙해령 탐사 중 해수 채취 지역 위치

Sampling site	Latitude	Longitude	Remarks
CTIR190101	14° 15.926' S	64° 20.312' E	Seawater sampling
CTIR190102	12° 45.102' S	66° 20.000' E	Environmental profiling
CTIR190103	12° 52.0675' S	66° 22.8544' E	Seawater sampling
CTIR190104	12° 37.07' S	66° 7.56' E	Seawater sampling
CTIR190102	12° 45.102' S	66° 20.000' E	Seawater sampling
CTIR190105	12° 37.1676' S	66° 7.3964' E	Environmental profiling
CTIR190108	13° 15.1168' S	66° 42.4709' E	Environmental profiling
CTIR190109	14° 19.1149' S	66° 09.3913' E	Environmental profiling

○ 인도양 해저열수광상 해역 식물플랑크톤 분포 특성

- 인도양 해저열수광상 해역 중 cluster 4, 5 및 6 해역에서 각각 한 정점씩, 총 3정점에서 원핵생물과 식물플랑크톤 생물량 및 다양성 조사 수행 (그림 1.17)
- 조사해역에서 엽록소a는 SCM(subsurface chlorophyll maximum) 수심을 제외하면 0.1 $\mu\text{g}/\ell$ 정도로 낮아 빈영양 해역 특성을 나타냄
- 총 엽록소a 중 초미소식물플랑크톤이 차지하는 비율은 60~80% 범위로, 작은 크기의 식물플랑크톤이 일차생산자로서 중요한 역할을 하고 있음을 시사
- 초미소식물플랑크톤중에는 Prochlorococcus가 가장 우점하는 것으로 나타났으며, 다른 종류에 비해 10 배 이상 높은 개체수를 나타냄. SCM 층인 수심 75~100m 사이에서 개체수가 최대로 나타남 (그림 1.18)
- nanoflagellates 개체수는 Synechococcus 개체수의 1/2 정도로 낮으나, 큰 지름을 고려하면 생물량에서 차지하는 비중은 더 크고, 따라서 연구해역에서 일차생산자로서 기여도도 높을 것으로 판단됨 (그림 1.19)
- 세균을 포함한 원핵생물의 개체수는 유광대를 포함한 표층 해역에 ml 당 20~30만개, 1000 m와 저층수에서는 ml 당 10만개 이하로 나타남 (그림 1.20)

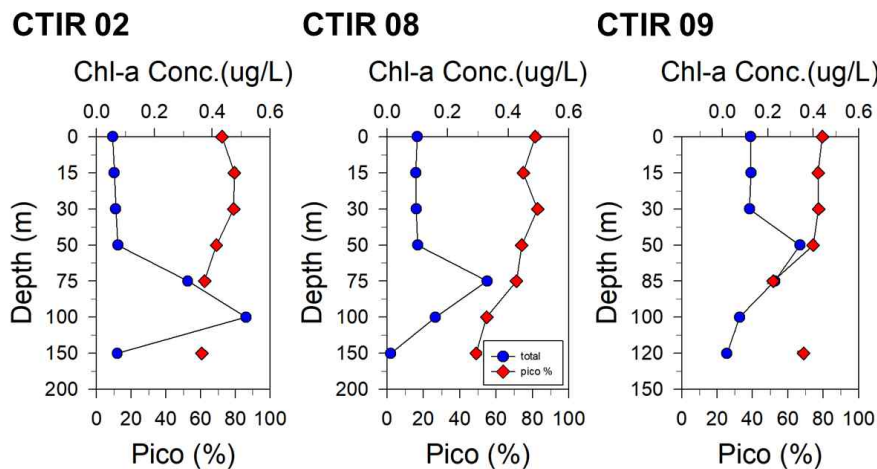


그림 1.17. 2019년 인도양 탐사 각 정점에서 측정된 엽록소a의 농도 및 3 μm 이하의 초미소식물플랑크톤이 차지하는 비율(pico%)의 수직 분포

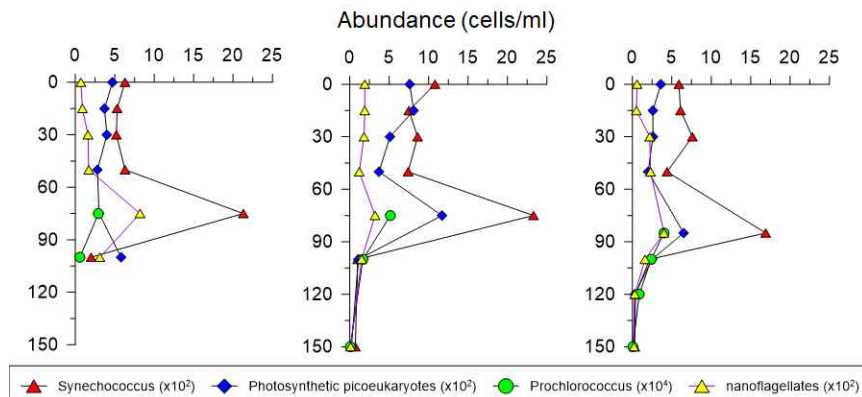


그림 1.18. 2019년 인도양 조사의 각 정점에서 측정된 초미소식물플랑크톤 개체수의 수직 분포

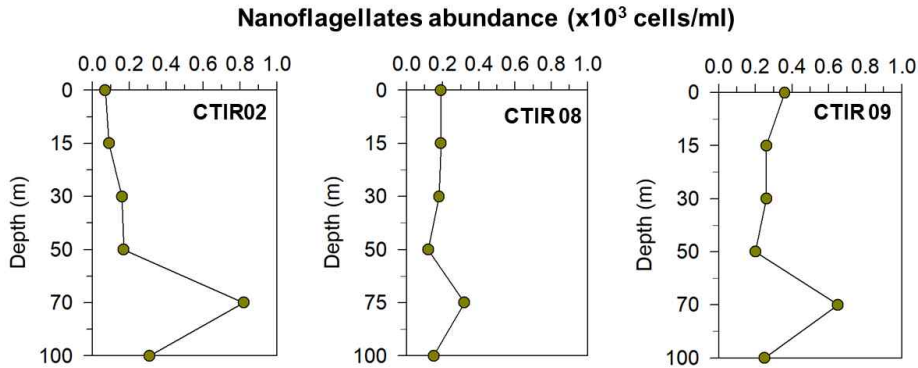


그림 1.19. 2019년 인도양 조사의 각 정점에서 측정된 미소편모류 개체수의 수직 분포

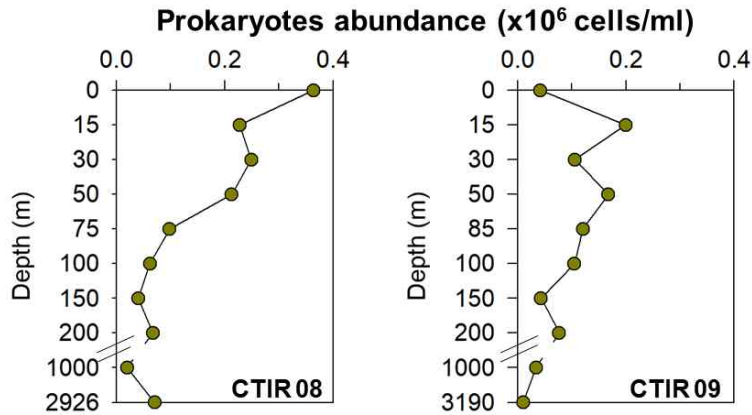


그림 1.20. 2019년 인도양 조사에서 측정된 원핵생물 개체수의 수직 분포

○ 인도양 해저열수광상 해역 동물플랑크톤 분포 특성

- 원추형 넷와 MOCNESS를 이용해 표층에서 수심 200 m까지 채집한 동물플랑크톤의 생체량(건중량)은 NTIR1902에서 6.55 dry $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 로 가장 높았고 MOCIR1903에서 3.83 dry $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 로 가장 낮음 (그림 1.21)
- 동물플랑크톤의 크기별 생체량 분포를 보면, 정점 NTIR1902에서는 각 크기그룹 간에 차이를 보이지 않았으나, NTIR1904에서 2~5 mm 크기, MOCIR1903에서 1~2 mm 크기그룹이 우세함
- 표층에서 수심 200 m까지 모든 정점에서 크기 5 mm 이상의 동물플랑크톤은 출현하지 않음
- MOCNESS를 이용해 표층에서 수심 2000 m까지 수층별로 채집한 동물플랑크톤의 생체량은 수심 50~100 m에서 1.52 dry $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 로 가장 높았고 수심 1000~1500 m에서 0.09 dry $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 로 가장 낮음 (그림 1.22)
- 크기 5 mm 이상의 동물플랑크톤은 수심 300~1000 m에서만 출현함
- 표층에서 100 m 수심까지는 1~2 mm 크기그룹이 다소 우세하나, 더 깊은 수층에서는 크기별 생체량 분포에 뚜렷한 차이가 나타나지 않음
- 수심 300~500 m에서만 5 mm 이상 크기그룹의 생체량이 다른 그룹보다 약 2~5배 높음
- 연구 해역의 NTIR 정점에서 출현한 동물플랑크톤의 현존량은 NTIR1902에서 127 inds·m⁻³, NTIR1904에

서 58 inds-m⁻³로 나타나 NTIR1902에서 2배 이상 많음

- 연구 해역의 NTIR 정점에서 총 11개의 분류군이 출현하고, 그 중 요각류가 77%를 차지하며 우점함
- 연구 해역의 MOCIR 정점에서 출현한 동물플랑크톤의 현존량은 0-50 m에서 55 inds-m⁻³, 50-100 m에서 53 inds-m⁻³로 나타나 다른 수층에 비해 약 3배 이상 많음 (그림 1.23, 1.24)
- 연구 해역의 MOCIR 정점에서 총 12개의 분류군이 출현하고, 그 중 요각류가 전체 수층에서 약 70% 이상을 차지하며 우점함

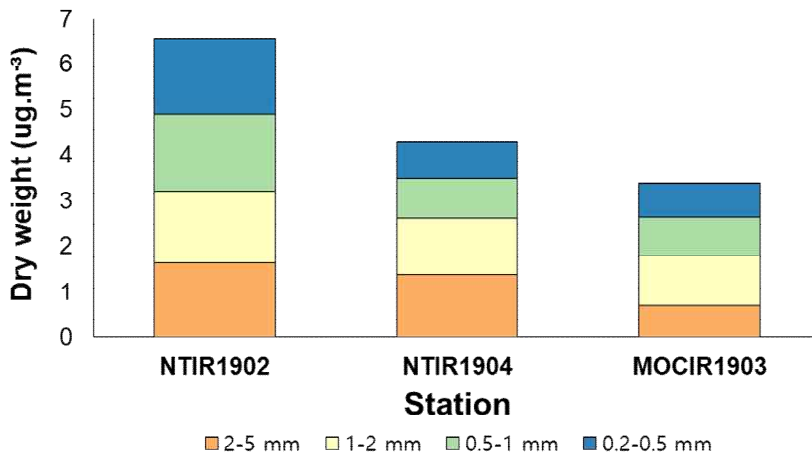


그림 1.21. 표층에서 수심 200 m까지 채집한 동물플랑크톤 생체량

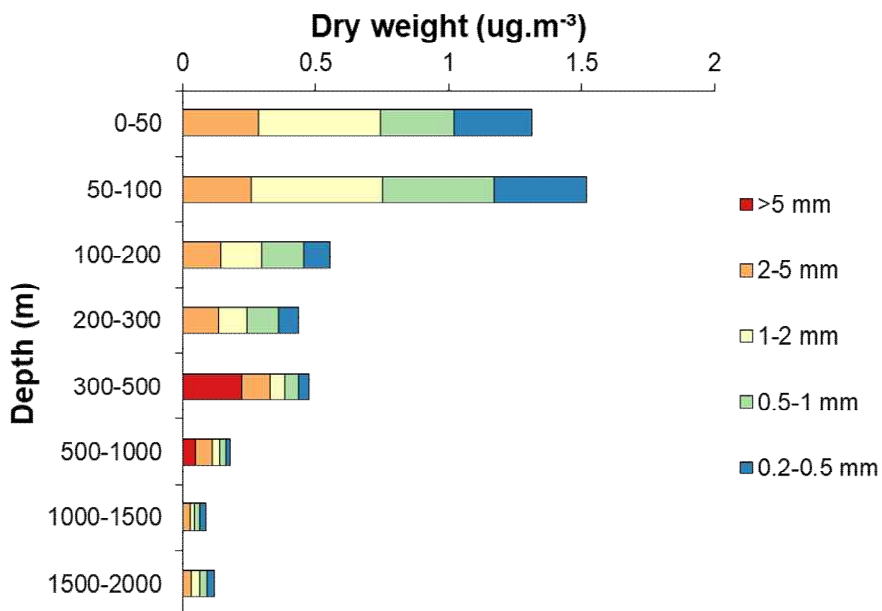


그림 1.22. MOCNESS를 이용해 채집한 수층별 동물플랑크톤 생체량

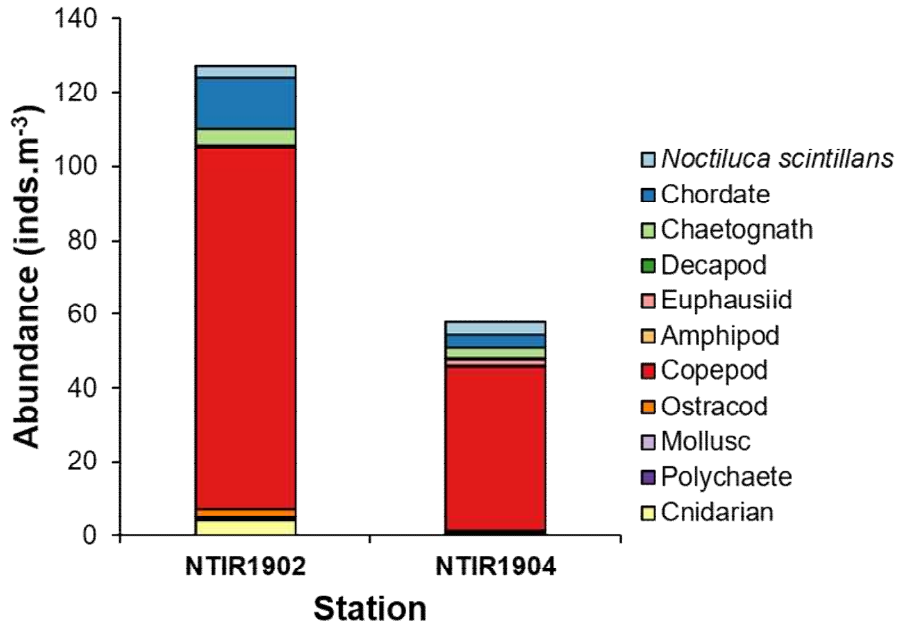


그림 1.23. 원추형 네트를 이용해 채집한 동물플랑크톤의 현존량

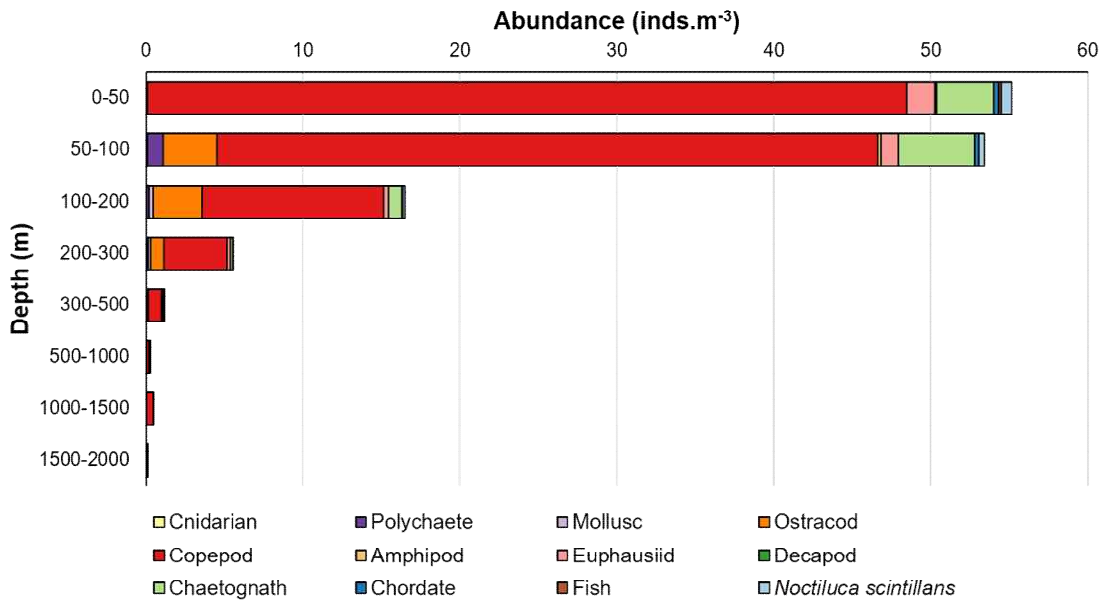


그림 1.24. MOCNESS를 이용해 채집한 동물플랑크톤의 현존량

(2020년)

○ COVID-19 사태로 인한 실향역 탐사 취소로 시료 확보 실패

- 원 계획: 동태평양 망간단괴 광구해역(온누리호), 인도양 해저열수광상 광구해역(이사부호)에서 각각 5일간의 탐사를 수행하여, 선광잔류물 시료, 수층별 생물자료 및 현장 독성실험 생물 확보

(2021년)

○ 동태평양 망간단괴 채광 해역의 생물 분포 특성

- 동물플랑크톤의 군집 구성 및 생체량 분석을 위해 망간단괴 해역 내 MNNT2101과 MNNT2102에서 NORPAC net(망구 0.6m, 망목 200 μ m)를 이용하여 수심 200m에서 표층까지 수직 예인하여 채집 (그림 1.25)
- 군집 분포 연구를 위한 시료는 현장에서 sodium borate로 중화한 포르말린 원액을 넣어 시료와의 최종 농도가 5%가 되도록 고정하였으며, 동물플랑크톤 현존량은 네트에 부착된 유량계를 이용하여 여과된 해수의 양을 기준으로 단위 부피당 개체수(inds \cdot m⁻³)로 환산함
- 채집된 시료 중 일부는 동물플랑크톤 건중량 측정을 위해 사용하였으며, 나머지 시료는 해부현미경을 사용하여 목(order) 수준까지 동정함
- 망간단괴 해역 내 정점 MNNT2101과 MNNT2102의 동물플랑크톤 현존량은 각각 174 inds \cdot m⁻³와 188 inds \cdot m⁻³로 MNNT2102가 상대적으로 높은 동물플랑크톤 현존량을 나타냄 (그림 1.25A)
- 정점 MNNT2101에서 3.91 dry mg \cdot m⁻³의 건중량을 보인 반면, MNNT2102에서는 4.47 dry mg \cdot m⁻³로 나타남 (그림 1.25B)
- 연구 해역에서 요각류(copepoda), 곤쟁이류(mysidae), 난바다곤쟁이류(euphausiacea), 패충류(ostracoda), 단각류(amphipoda), 모악류 chaetognatha), 유형류(appendicularians), 야광충(noctiluca sicntillans), 어란(fish egg) 등이 출현함 (그림 1.25C)
- 동물플랑크톤 구성 중 요각류가 망간단괴 해역에서 가장 많은 개체수를 차지하였으며, 전체 동물플랑크톤의 약 75.6%(MNNT2101 77.1%, MNNT2102 74.0%)를 차지함
- 그 외의 분류군에서는 어란 8.3%(MNNT2101 8.9%, MNNT2102 7.7%)와 모악류 3.8%(MNNT2101 3.3%, MNNT2102 4.2%)의 구성을 보임
- 상위 세 분류군을 제외한 나머지 동물플랑크톤이 전체 동물플랑크톤 군집에 차지하는 비중은 13.4%에 불과하였음(그림 1.25C)
- 정점 MNNT2101과 MNNT2102는 유사한 동물플랑크톤 구성비를 보임(그림 1.25C)

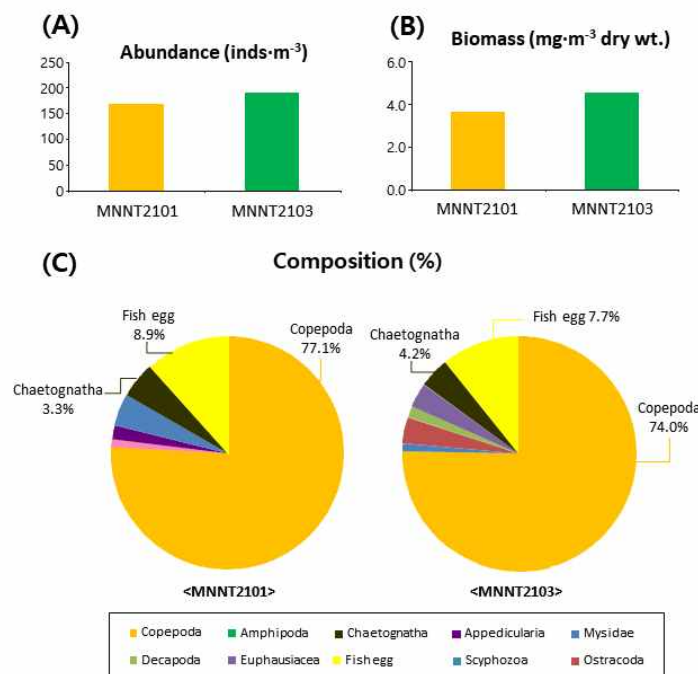


그림 1.25. 망간단괴 해역의 동물플랑크톤 현존량(A), 생체량(B) 및 구성비(C)

1.3 독성실험 생물 확보

(2019년)

○ 동물플랑크톤 채집

- 2019년 실험역 탐사시 다중개폐식네트(MOCNESS)를 예인하여 0-50m, 50-100m, 100-200m, 200-300m, 300-500m, 500-700m, 700-1000m, 1000-1500m, 1500-2000m 깊이에서 동물플랑크톤 채집 (MNMS1918, 10° 30.092' N, 131° 19.905' E; MOCIR190103, 12° 43.67' S, 66° 14.29' E)
- NORPAC Net (망구 60cm, 망목 200 μ m)를 표층~200m로 수직 예인하여 동물플랑크톤 채집 (NTIR190102 site, 12° 45.102 'S, 66° 20.000' E)
- 동물플랑크톤 분류 크기 : 200-500 μ m, 500 μ m-1mm, 1-2mm, 2-5mm 및 5mm 이상

○ 인도양 중앙해령에서의 요각류의 채집 및 동정 (그림 1.26)

- Cyclopoid 요각류인 *Oncaea venusta*를 현장 독성실험생물로 선정하여 선별

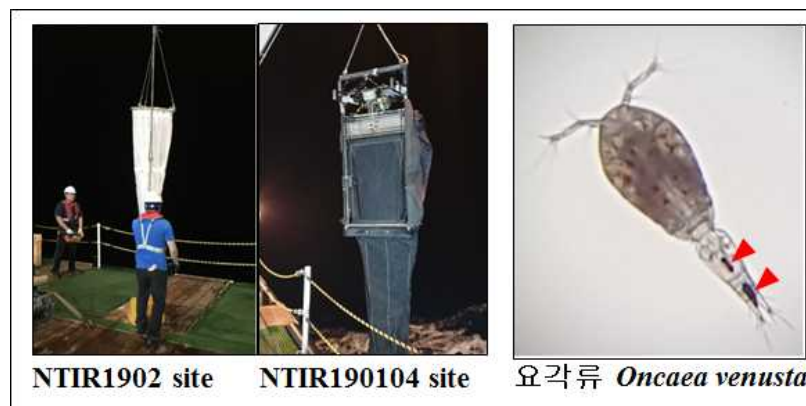


그림 1.26. 실험대상생물 채집 및 분류

(2021년)

- 망간단괴 광구해역 2정점에서 독성실험을 위한 동물플랑크톤 채집
- 동물플랑크톤의 채집에는 NORPAC Net(망구 0.6 m, 망목 200 μ m)를 이용
- 수심 200 m에서 표층까지 Net를 수직 예인하며 동물플랑크톤 채집
- 1000 ml 채수병에 살아 있는 동물플랑크톤을 고농도로 농축한 후, 선상에서 현장 독성실험을 수행
- 동물플랑크톤 간 포식 활동을 최소화하기 위해 1 mm 이상의 동물플랑크톤은 제거
- 환경 변화에 따른 동물플랑크톤의 스트레스를 최소화하기 위하여 배양 온도를 현장 해수 온도와 유사한 상태로 유지하였으며, 미생물 및 먹이의 영향을 제거하기 위하여 0.45 μ m 필터로 여과한 현장 해수를 사용
- 동물플랑크톤의 고밀도 환경으로 인한 산소 고갈로 인한 영향을 최소화하기 위하여 실험 전과정에서 기포기를 사용하여 산소를 공급

2) 성과목표 2. 배출해역 환경특성 규명

- 성과목표 2는 망간단괴와 해저열수광상을 개발하는 과정에서 배출되는 오염원이 주변 환경에 미치는 영향을 파악하기 위해 대상 광물자원이 분포하는 대상해역의 수층환경에 대한 기본정보를 획득/해석하는 것을 목표로 함
- 심해저광물자원개발사업과 연계하여 동태평양(망간단괴)과 인도양(해저열수광상)에서 실험해역탐사를 수행하여 연구해역 수층의 물리·화학적 자료를 확보함
- 연구기간 중 COVID-19로 인해 2020년에는 탐사를 전혀 수행하지 못해 수층환경에 대한 연구를 수행하지 못했으며, 2021년의 경우에는 동태평양 망간단괴 해역에 수층환경 연구를 수행함

(2019년)

○ 동태평양 망간단괴 해역 수층 물리 및 화학자료 획득

- KR5광구 내 KR5-A, Pilot Area, KOMO site, KR5-B지역에서 CTD casting으로 수층 물리/화학자료 획득(총 4정점) 및 해수시료 채취 (표 2.1)
- 수온과 염분분포는 전형적인 대양의 특성을 나타냄. 수온은 표층에서 높고, 수심의 증가에 따라 감소하며, 계절적 수온약층은 70m 부근에서 형성되고 있음. 염분은 표층에서 최소치를 보이다, 수심 115m 부근에서 염분최대층이 나타나며, 수심 500m까지 감소하다 그 이하의 수심에서는 서서히 증가하는 경향을 보임 (그림 2.1)
- 질산염과 인산염은 표층에서 고갈되어 있고, 수심의 증가에 따라 농도가 증가하며, 수심 1000m에서 최대 농도치를 보이고 그 이하의 수심에서는 서서히 감소하는 전형적인 대양의 분포를 보임. 규산염은 3000m까지 농도가 증가하고, 그 이하의 수심에서는 농도가 감소하는 경향을 나타냄 (그림 2.2)
- 입자유기탄소(POC)와 입자유기질소(PON)는 생물량이 높은 표층에서 높은 농도를 보이다가 500m이하의 깊이에서는 비교적 일정한 값을 유지하는 경향을 보임. 표층에서 최고값을 보이는 수심은 엽록소a 최대층(SCM, Subsurface Chlorophyll Maximum layer)과 연관이 있는 것으로 판단됨 (그림 2.3)

표 2.1. CTD casting 위치 및 획득 자료

Site	Lat (N)	Lon (W)	Depth (m)	Item
MNCT1903	9° 49.133'	133° 01.026'	5,015	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, Chlorophyll-a, Fatty acid, SS
MNCT1911	9° 59.519'	131° 32.905'	4,909	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, Chlorophyll-a, Fatty acid, SS
MNCT1918s	10° 30.043'	131° 20.009'	5,052	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, Chlorophyll-a, DNA, Fatty acid, SS, DOC, FDOM, Protozoa
MNCT1918d	10° 30.042'	131° 20.033'	5,050	C: Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, DNA, Fatty acid, SS, DOC, FDOM, Protozoa
MNCT1921	11° 21.248'	130° 54.102'	4,995	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, Chlorophyll-a, Fatty acid, SS

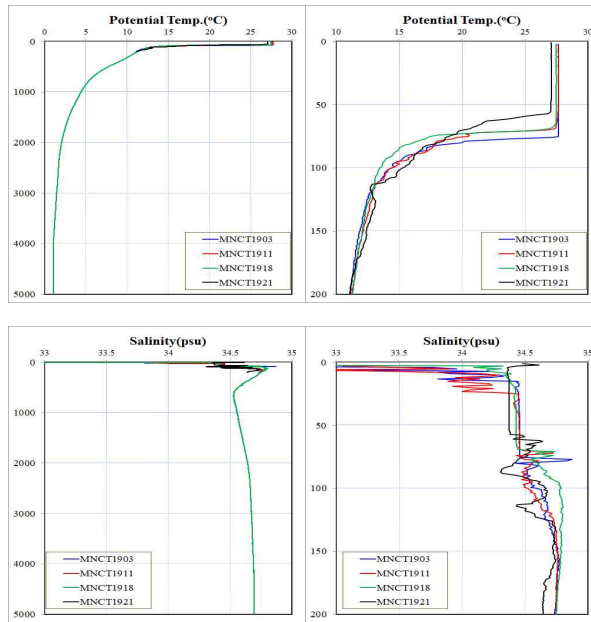


그림 2.1. 수온 및 염분 수직분포

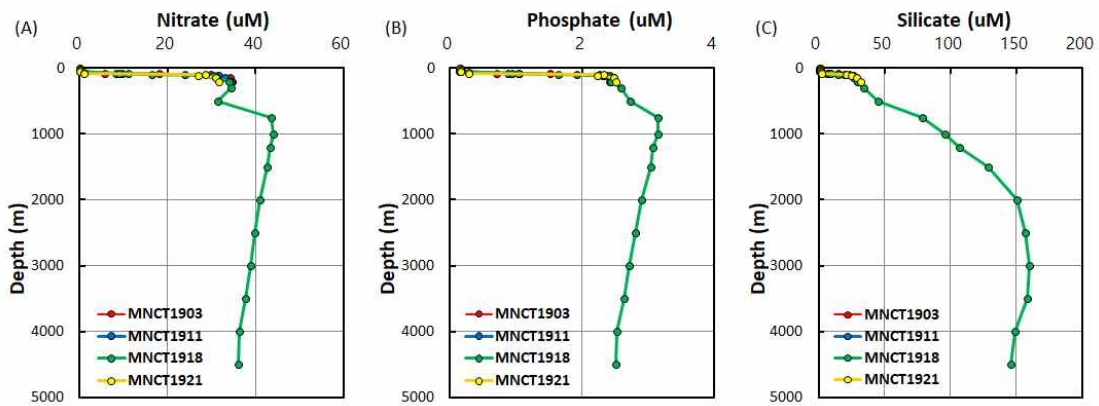


그림 2.2. 질산염, 인산염, 규산염의 수직분포

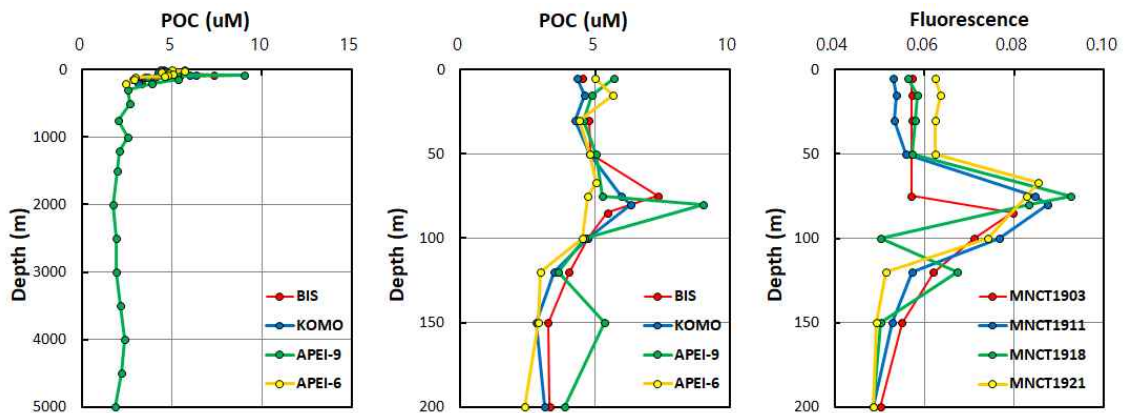


그림 2.3. 입자유기탄소와 형광도의 수직분포

○ 인도양 해저열수광상 광구해역 수층 물리 및 화학자료 획득

- 탐사지역 내 10정점에서 CTD casting, 이 중 8정점 (cluster 4(5정점), cluster 5(1정점), cluster 6(2정점))에서 수층자료 획득 (표 2.2)
- 수온은 표층에서 높고 수심의 증가에 따라 감소하며, 계절적 수온약층은 수심 70m 부근에 형성. 염분은 표층에서 최저치를 보이다, 150m 부근에서 염분최대층이 나타나며, 이후 500m까지 감소하다 그 이하의 수심에서는 34.7psu 정도의 비교적 일정한 값을 보임 (그림 2.4)
- 질산염과 인산염은 표층에서 고갈, 수심 증가에 따라 농도 증가, 수심 1000m에서 최대 농도치를 보이고 그 이하의 수심에서 서서히 감소하는 전형적인 대양의 분포를 보임. 수층 내 탁도와 POC는 생물량이 많은 표층에서 높게 나타나고, 수심 500m 이하의 깊이에서는 비교적 일정한 값을 유지하는 경향을 보임. 저층에서 관찰되는 산란현상은 열수의 영향으로 판단됨 (그림 2.5)

표 2.2. CTD casting 위치 및 획득 자료

Site	Lat (S)	Lon (E)	Depth (m)	Cluster No	Item
CTIR190101	14° 15.9078'	64° 20.2786'	3,634		Water sampling
CTIR190102	12° 45.1477'	66° 19.9544'	3,827	4	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, ATP, Methane, Chl-a, SS, flowcytometer, flowcam, HPLC(color), fatty acid, isotope, DNA
CTIR190103	12° 52.0677'	66° 22.8543'		4	Water sampling
CTIR190104	12° 35.9666'	66° 06.9726'	3,405	4	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, ATP, Methane, Chl-a, SS, fatty acid, isotope
CTIR190105	12° 37.1683'	66° 07.3964'	3,139	4	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, ATP, Methane, Chl-a, SS, fatty acid, isotope
CTIR190106	12° 37.7074'	66° 07.5605'	3,060	4	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, ATP, Methane, Chl-a, SS, fatty acid, isotope
CTIR190107	12° 42.3950'	66° 11.4727'	3,895	4	No sample
CTIR190108	13° 15.1168'	66° 42.4709'	2,949	5	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, ATP, Methane, Chl-a, SS, flowcytometer, flowcam, HPLC(color), fatty acid, isotope, DNA
CTIR190109	14° 19.1144'	66° 09.3907'	3,200	6	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, ATP, Methane, Chl-a, SS, flowcytometer, flowcam, HPLC(color), fatty acid, isotope, DNA
CTIR190110	14° 18.0092'	66° 08.2244'	3,483	6	Nutrients, TOC, POC, DO, Metals, pH, ATP, Methane, Chl-a, SS, fatty acid, isotope

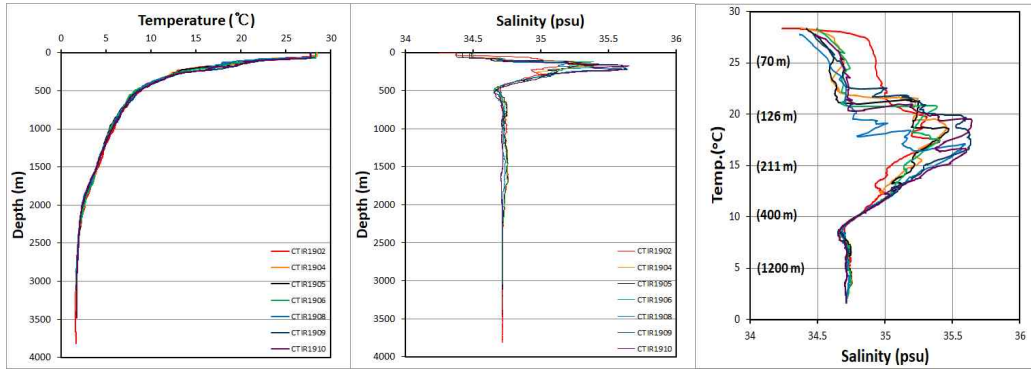


그림 2.4. 수온, 염분의 수직분포 및 수온-염분도표

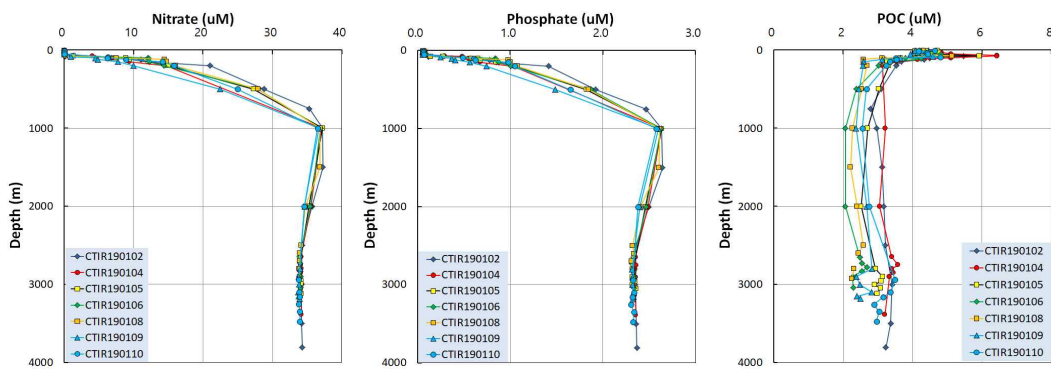


그림 2.5. 질산염, 인산염, POC의 수직분포

(2020년)

- COVID 19 사태로 인한 실패역 탐사 취소로 우리나라 광구해역 환경자료 확보 실패
- 원 계획: 동태평양 망간단괴 광구해역(온누리호), 인도양 해저열수광상 광구해역(이사부호)에서 각각 5일간의 탐사를 수행하여, 선광잔류물 배출해역에 대한 수층 물리 및 화학자료 획득

(2021년)

- 동태평양 망간단괴 선광잔류물 배출해역 수괴특성
- 2021년 탐사에서는 KR5광구 내 KOM0 지역에서 CTD casting으로 수층 물리/화학자료 획득 및 해수시료 채취
- 수괴특성 분석을 위해 광구지역인 BIS(10° 30' N, 131° 55' W)지역과 KOM0(10° 30' N, 131° 20' W) 지역, 그리고 환경보호구역인 APEI-9 지역(10° 23' N, 127° 07' W)과 APEI-6 지역(16° 38' N, 123° 10' W) 등에서 CTD casting으로 2018년에 획득한 자료를 같이 분석 (표 2.3, 그림 2.6)

표 2.3. 해수시료를 채취한 CTD 정점의 위치 및 해수채취 수심

Sample ID	Water Depth (m)	Date	Longitude (E)	Latitude (N)	Sampling Depth(m)
MNCT1804 (BIS)	5,180	2018.03.12	10° 29.963'	131° 55.516'	5, 15, 30, 50, 75, 100, 120, 150, 200, 300, 500, 750, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000
MNCT1807 (KOMO)	5,180	2018.03.17	10° 30.004'	131° 19.999'	5, 15, 30, 40, 50, 75, 100, 120, 150, 200, 300, 500, 750, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000
MNCT1918 (KOMO)	5,050	2019.03.23	10° 30.042'	131° 20.033'	5, 15, 30, 50, 75, 80, 100, 120, 150, 200, 300, 500, 750, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000
MNCT2102 (KOMO)	5,050	2021.09.10	10° 30.945'	131° 19.997'	5, 20, 45, 75, 100, 120, 150, 200, 300, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000, 5100
MNCT1826 (APEI-9)	4,792	2018.03.26	10° 23.410'	127° 07.303'	5, 15, 30, 50, 65, 75, 100, 120, 150, 200, 300, 500, 750, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 4700
MNCT1828 (APEI-6)	4,232	2018.03.29	16° 36.612'	123° 09.244'	5, 15, 30, 50, 75, 88, 100, 120, 150, 200, 300, 500, 750, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000

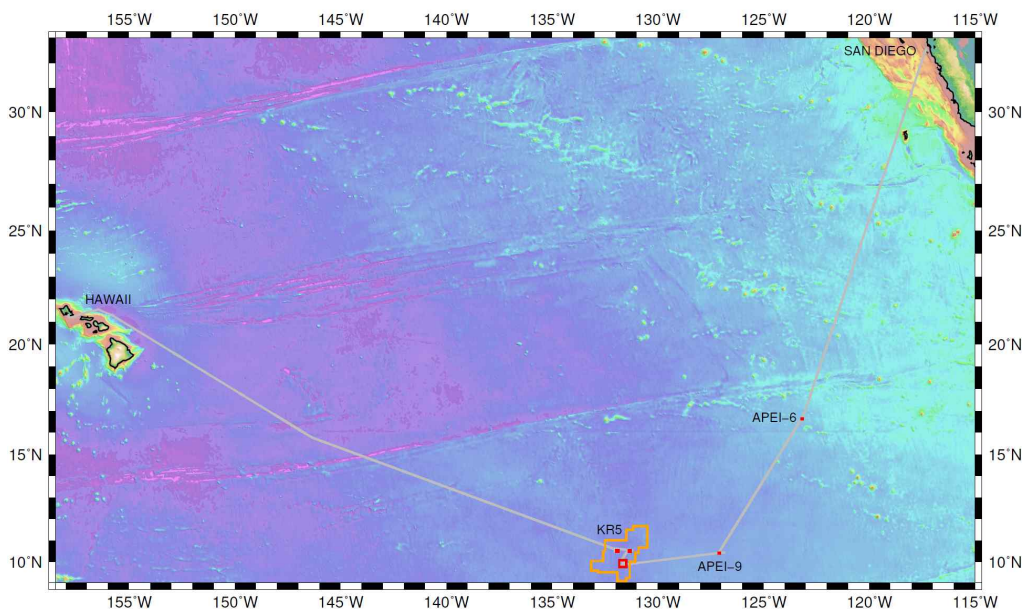


그림 2.6. 북동태평양 망간단괴 개발광구 수괴특성 조사해역 (BIS, KOMO, Pilot Area, APEI-6 and APEI-9)

- 수온은 광구지역 표층에서 28.538℃이며 저층에서 1.056℃까지 감소. 표층 혼합층이 수심 30~40m 정도에 형성되고 그이하의 수심에서 수온이 급격히 감소하는 계절적 수온약층이 형성되어 있음. KOMO 정점에서 수행된 3년간의 조사결과에서 표층의 수온은 2018년에 27.049℃, 2019년에 27.498℃, 그리고 2021년에는 28.538℃으로 점차 증가하는 경향을 보임 (표 2.4, 그림 2.7)

- 염분의 농도는 33.425~34.813psu로 변하고 최대 염분층은 수심 120m에 형성됨 (표 2.4, 그림 2.7). 3월에 수행된 2018년과 2019년 조사와 달리 9월에 수행된 2021년의 표층 염분이 매우 낮게 나타남. 이는 강수에 의한 표층수 내 염분의 감소와 성층으로 인해 고염분을 함유한 수온약층 이하 해수의 유입이 차단된 결과로 판단됨 (그림 2-7(E)). 같은 위도상에 위치하는 총격예상지역(BIS)의 변화범위 (수온:1.057~26.840℃, 염분:34.002~34.760psu)는 KOMO 지역의 변화범위 내 속함을 알 수 있음
- APEI-9 지역에서는 수온이 27.435℃에서 1.063℃까지 감소하며 혼합층은 수심 60 m까지 형성됨. 염분은 34.185에서 34.820psu까지 변하고 최대 염분층은 수심 120m에 형성됨 (표 2.4, 그림 2.7). 수온 및 염분의 수직분포가 수온 염분 도표상에서 광구지역과 차이가 미미함을 알 수 있으며, 이는 광구해역과 인접한 지역에 위치한 정점으로 수층환경이 광구해역과 유사한 것으로 판단됨 (그림 2.7)
- APEI-6 지역에서는 수온이 25.30℃에서 1.20℃까지 감소하며 혼합층은 수심 70m까지 형성됨. 염분은 33.573에서 34.75psu까지 변하고 최대염분층은 수심 200m에서 형성됨. 광구지역과는 달리 표층에서 수온과 염분 모두 낮게 나타나고 있으며, 저층에서의 수온 역시 광구해역의 수직분포와는 다른 분포를 보이고 있어 수괴특성에서 차이가 남을 알 수 있음(표 2.4, 그림 2.7). 이는 수온 염분 도표상에서 표층 및 저층에서도 광구지역(BIS, KOMO)과 APEI-9지역과는 상이한 특성을 지니고 있음이 확인됨 (그림 2.8). 이러한 차이는 광구해역과의 거리가 멀리 떨어져 있어 수층환경이 광구해역과 차이가 나는 것으로 판단됨 (그림 2.6)

표 2.4. 광구지역 및 환경보호구역에서의 수온, 염분 최대·최소값

Area		Potential Temp(℃)	Salinity(psu)
BIS	min	1.057	34.002
	max	26.840	34.760
KOMO	min	1.056	33.425
	max	28.538	34.813
APEI-9	min	1.063	34.185
	max	27.435	34.820
APEI-6	min	1.199	33.573
	max	25.295	34.752

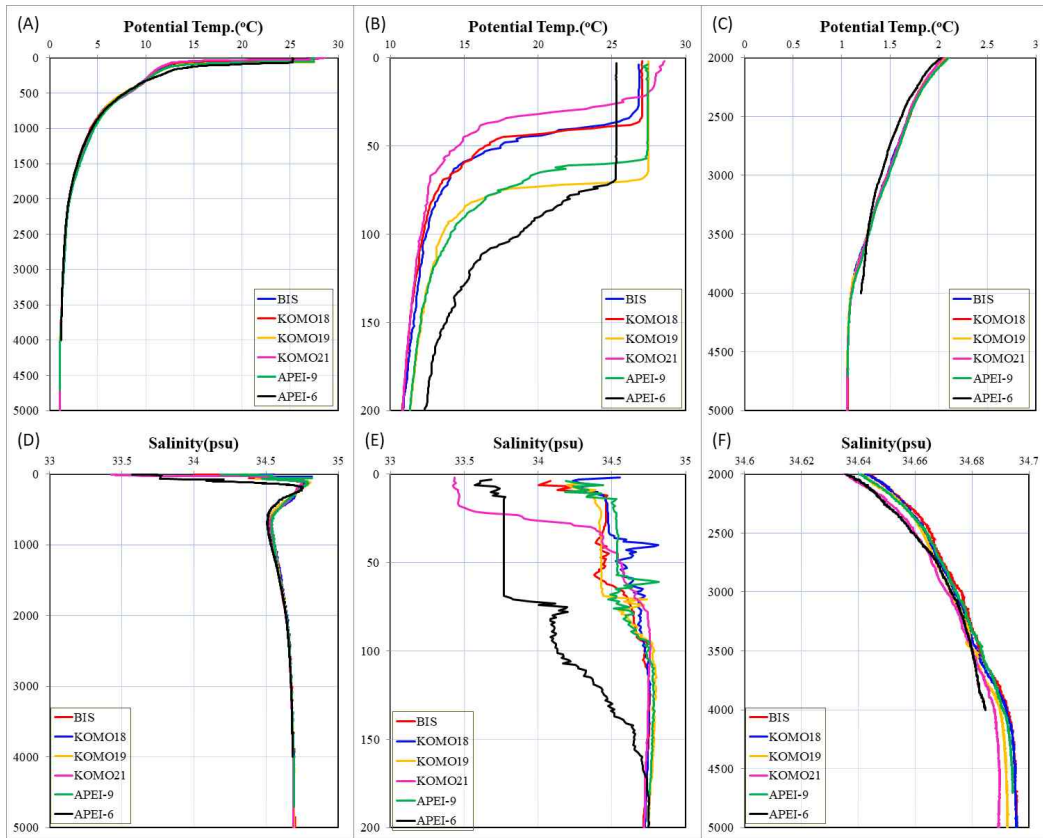


그림 2.7. 광구지역 및 환경보호구역 수층 내 수온 염분 수직분포도. (A) 수온(전체수심), (B) 수온(0~200m), (C) 수온(2,000~5,000m), (D) 염분(전체수심), (E) 염분(0~200m), (F) 염분(2,000~5,000m)

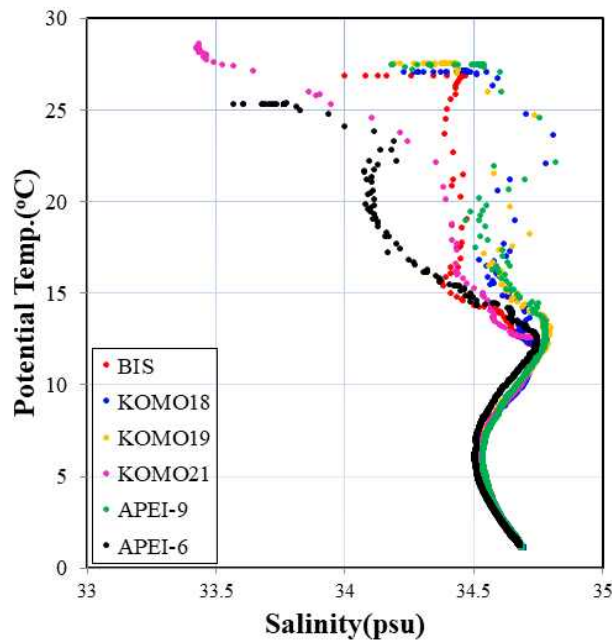


그림 2.8. 수온-염분 도표

○ 동태평양 망간단괴 선광잔류물 배출해역 수층 환경인자 분포특성

1) 무기영양염류

- 해양생태계에서 식물플랑크톤의 성장과 분포에 미치는 영향이 큰 요인 중의 하나는 무기영양염으로 해양생물의 생화학적 대사과정에 긴밀히 연결되어 있는 친생물원소로 구성되어 있으며, 성장제한요인으로 작용하고, 생물의 분포와 군집 그리고 조성 등에 영향을 줌
- 수층 내 질산염은 표층에서 고갈되어있고 계절적 수온약층에서 농도증가가 급속히 일어나며, 750~1,000m 수심에서 최대 농도층이 형성되며 그 이하의 수심에서는 서서히 감소하는 전형적인 대양의 수직분포를 보이고 있음. 광구지역은 표층에서 최소값 0.008 μM 의 농도를 보이고, 1000m 수심에서 최대값인 44.178 μM 가 관찰되고 깊어질수록 농도가 서서히 감소함 (표 2.5, 그림 2.9)
- APEI-9 지역의 질산염 농도는 0.022~44.240 μM 범위로 광구지역과 매우 유사한 수직분포를 보임. APEI-6 지역의 경우에는 0.041~44.411 μM 범위로 전체적으로는 광구지역과 유사하지만, 수심 200m에서 750m까지에서 수직분포가 다르게 나타남 (표 2.5, 그림 2.9)
- 수층 내 인산염의 수직분포는 질산염의 수직분포와 유사하게 나타남. 광구지역에서 0.139~3.226 μM 의 농도범위를 보이고, 농도 최대층은 질산염과 같은 750m에서 형성됨. APEI-9 지역에서는 0.139~3.226 μM 의 농도범위를 가지며, 광구지역과 유사한 분포를 보임. APEI-6 지역은 0.141~3.331 μM 로 타 지역보다 다소 높은 수치를 나타내지만, 수직 분포는 매우 유사하게 나타남 (표 2.5, 그림 2.9)
- 규조류와 방산충 등 수층생물의 중요한 영양염이며, 물리-화학적 용해과정을 통해 재무기질화되는 규산염은 표층에서는 고갈되어 있으나, 수심이 깊어짐에 따라 점차 증가하여 수심 3,500m에서 최대 농도층을 형성하고, 그 이하의 수심에서 거의 일정한 농도를 보임 (그림 2.9)
- 규산염의 농도는 광구지역에서 0.960~163.543 μM 의 범위를 보이고, 농도 최대층은 수심 3,500m에서 형성됨. APEI-9 지역에서는 0.674~158.779 μM 의 범위로 광구지역보다 다소 낮은 값을 나타내지만 유사한 수직분포를 보임. APEI-6은 1.155~161.511 μM 범위로 광구지역과 유사한 값을 보이며, 수직분포 역시 유사하게 나타남 (표 2.5, 그림 2.9)
- 광구 내 같은 위도상에 위치하는 충격예상지역(BIS)의 무기영양염의 변화범위는 KOMO 지역의 변화범위 내 속함을 알 수 있음 (표 2.5)

표 2.5. 광구지역 및 환경보호구역의 인산염, 질산염+아질산염, 규산염의 최대·최소값

Area		Phosphate(μM)	Nitrate + Nitrite (μM)	Silicate(μM)
BIS	min	0.146	0.107	1.178
	max	3.090	42.570	160.837
KOMO	min	0.139	0.008	0.960
	max	3.226	44.178	163.543
APEI-9	min	0.139	0.029	0.674
	max	3.211	44.271	158.779
APEI-6	min	0.141	0.045	1.155
	max	3.332	44.418	161.511

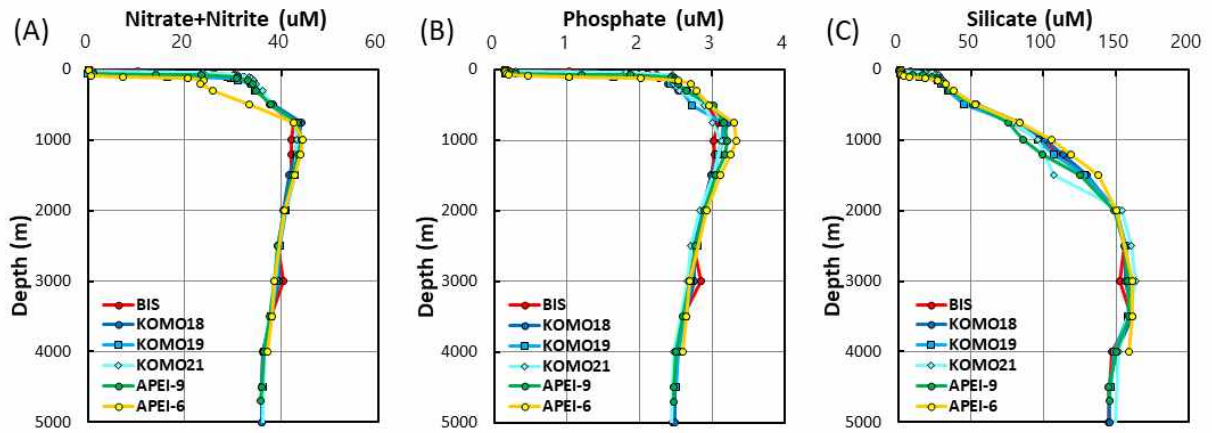


그림 2.9. 광구지역 및 환경보호구역 수층 내(A)질산염, (B)인산염, (C)규산염의 수직분포도

- 해양에서 동·식물플랑크톤의 원소 조성과 해수의 질소와 인 그리고 유기물의 탄소와 질소 농도로부터 도출된 Redfield ratio(N:P=16:1, C:N=6.6)는 많은 연구자들이 유기물의 생성과 재무기질화, 일차 생산자의 성장 제한 요인, 수괴 추적 등 생태학적 연구에 중요하게 인용하고 있는 주요한 인자임. 망간단괴 광구지역의 N/P ratio는 14.90이며, APEI-9 지역은 14.6, APEI-6 지역은 두 지역보다 다소 낮은 13.6으로 나타남. 전체적으로 인성분에 비해 질소성분이 상대적으로 제한된 환경임을 지시함 (그림 2.10)

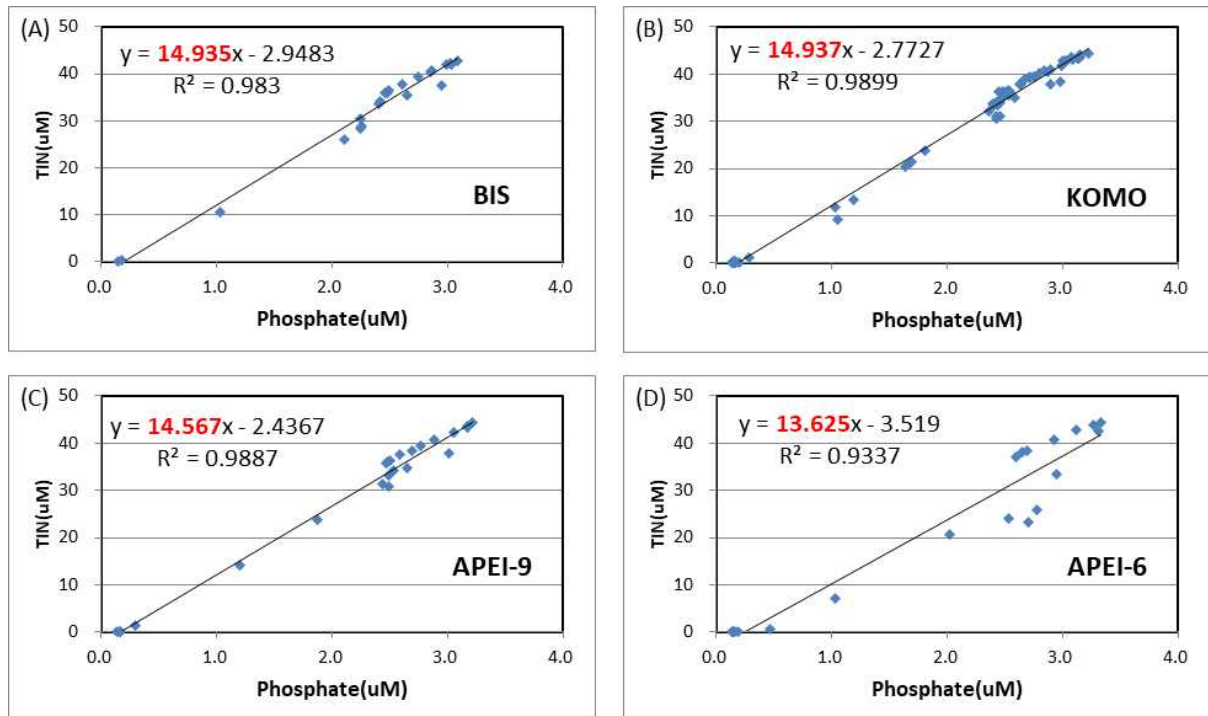


그림 2.10. 광구지역 및 환경보호구역에서의 N/P ratio((A) BIS지역, (B) KOMO지역, (C) APEI-9지역, (D) APEI-6지역)

2) 탄소 및 질소성분

- 대양에서 유기물의 기원은 생물학적 과정들을 통한 현장에서의 생산이 주를 이루며, 총유기탄소(용존 유기탄소+입자유기탄소) 농도는 다양한 생물학적·물리적 과정에 의해 결정되는 유기물 분포를 판단

하는데 유용한 것으로 알려져 있음

- 표층에서 생성된 유기물 중 용존유기물이 차지하는 비율은 90~99% 정도가 되고 나머지 1~10% 정도만이 입자유기물로 존재하는데, 저층으로 침강하는 입자유기물이 수괴의 밀도와 유사한 값을 갖는 수심에서는 축적되는 효과가 나타남
- 선광잔류물을 배출할 예정인 망간단괴 광구해역의 입자유기질소(Particulate Organic Nitrogen, PON) 농도는 0.05~1.41 μM 의 범위를, 입자유기탄소(Particulate Organic Carbon, POC)는 1.58~9.93 μM 의 범위를 보임. 수직 분포 양상은 생물학적 활동이 왕성한 표층에서 높고 수심이 깊어질수록 감소하는 분포 양상을 나타냄 (표 2.6, 그림 2.11). 수심 200 m 이내에서는 농도가 높다가 수심이 증가할수록 감소하는데 이는 박테리아나 원생동물들이 그들의 에너지원으로 유기탄소를 이용하기 때문이며 수심 1,000 m 부근에서는 용존유기탄소 농도가 증가한 경향을 보이는데, 이는 유기물 축적현상과 이를 이용하는 미생물의 생물량 증가에 따른 영향으로 판단됨
- APEI-9 지역의 PON 농도는 0.18~1.11 μM , POC는 3.10~8.56 μM 범위로 광구지역보다 낮은 값을 보임. APEI-6 지역은 PON 의 농도가 0.022~0.72 μM , POC는 1.88~5.20 μM 범위로 두 값 모두 광구지역의 50% 수준으로 나타남 (표 2.6, 그림 2.11). 이는 타 지역과 비교해 다른 수층환경임을 지시하며 수층의 생산력과 연관이 있을 것으로 판단됨

표 2.6. 광구지역 및 환경보호구역 수층 내 탄소 및 질소성분의 최대·최소값

AREA		TOC(μM)	POC(μM)	DOC(μM)	PON(μM)
BIS	min	41.69	3.97	36.93	0.41
	max	75.80	9.93	68.14	1.41
KOMO	min	26.27	1.58	35.38	0.05
	max	79.93	9.14	73.16	1.25
APEI-9	min	40.45	3.10	37.35	0.18
	max	85.03	8.56	80.12	1.11
APEI-6	min	41.05	1.88	38.36	0.22
	max	94.09	5.20	88.89	0.72

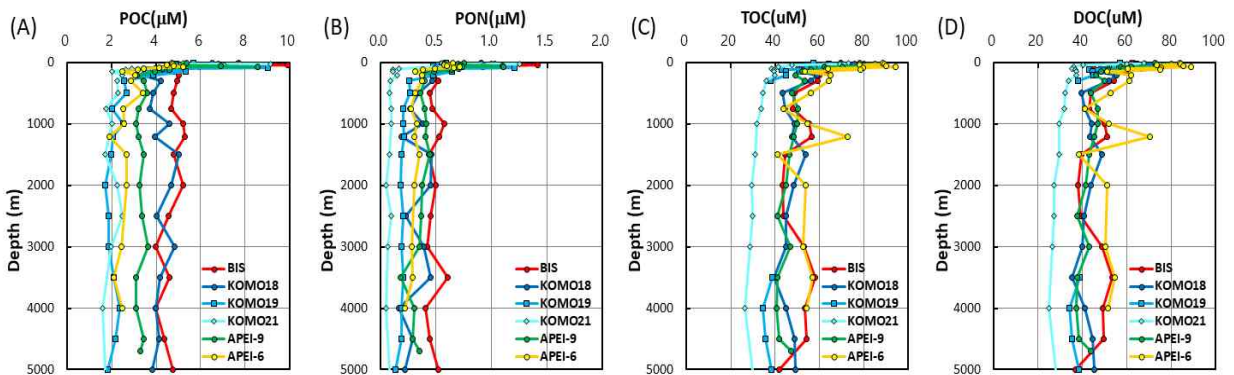


그림 2.11. 광구지역 및 환경보호구역 수층 내 (A)POC, (B)PON, (C) TOC, (D)DOC 수직분포도

3) 성과목표 3. 현장실험 및 검증

- 성과목표 3은 망간단괴와 해저열수광상을 개발하는 과정에서 배출되는 오염원이 주변 환경에 미치는 영향을 파악하기 위해 실효역에서 채취한 동물플랑크톤에 대한 군집독성을 평가하고, 원생생물과 식물플랑크톤에 미치는 영향을 파악하는 것을 목표로 함

3.1 생물 현장 독성실험

○ 연안해역 동물플랑크톤 군집독성 실험

- 해저광물자원 채광 후 연안으로 이동하여 선광을 진행할 경우를 가정하여 연안에 서식하는 동물플랑크톤의 군집 독성 실험을 수행함
- 동물플랑크톤 군집의 예비 독성실험을 위한 해수와 동물플랑크톤은 한국해양과학기술원 남해연구소(거제시 장목면) 내 위치한 연안해역에서 채집(그림 3.1)
- 현장 해수 조건에서 동물플랑크톤을 배양하기 위하여 수온, 염분, 용존산소 및 pH 측정. 배양에 필요한 현장 해수는 동물플랑크톤의 먹이 조건 및 오염원을 제거하기 위하여 직경 0.2 μ m 필터로 여과함
- 동물플랑크톤은 NORPAC net(망구 0.6m, 망목 200 μ m)를 표층에서 수평 예망하여 채집한 후, 체(Sieve)에 걸러 200 μ m~2mm 크기의 동물플랑크톤을 선별. 선별된 동물플랑크톤을 여과 해수에 옮겨 담아 실험실로 운반



그림 3.1. 현장 해수 여과(좌) 및 동물플랑크톤 채집(우)

- 입자 독성실험(SMS_p)은 1L의 여과 해수를 담은 5개의 광구병(용량; 1L, 재질; HDPE)에 20 μ m 이하의 선광 전 열수광상 입자를 1g씩 넣어줌. 용출수 독성실험(SMS_l)은 광구병(용량; 5L, 재질; HDPE)에 5L의 여과 해수를 담아 입자 독성실험과 동일한 입자를 5g 넣고, 마그네틱 교반기에서 24시간 용출시킴. 용출 과정동안 산소 고갈에 대한 변수를 제거하기 위해 기포기를 사용하여 산소를 공급함
- 용출 후 열수광상 입자를 제거하기 위하여 직경 0.2 μ m 필터로 여과하여 5개의 광구병(용량; 1L, 재질; HDPE)에 1L씩 분배. 대조군(control)은 5개의 광구병(용량; 1L, 재질; HDPE)에 현장에서 여과한 해수를 1L씩 넣음
- 확보한 동물플랑크톤을 각 광구병(SMS_p, SMS-l, Control)에 균질하게 분할하여 넣고, 현장 해수 수온인 20 $^{\circ}$ C 조건의 배양기에서 5일간 실험을 진행. 해수 내 산소 고갈로 인하여 동물플랑크톤이 받는

영향을 제거하고자 기포기로 산소를 공급함 (그림 3.2)



그림 3.2. 선광 전 열수광상 입자 용출수 제조 (좌) 및 동물플랑크톤 독성 실험 (우)

- 24시간 간격으로 뉴트럴 레드(Neutral red; NR) 염색 기법(Horobin and Kiernan, 2002)을 통해 동물 플랑크톤의 생사를 판별함. NR 염색 기법은 세포내 리소좀(lysosomes)과 산성화된 세포 기관(acidic organelles)에 염색을 시키는 생체 염색 방법으로 살아있는 개체는 붉게 염색이 되며, 죽어있는 개체는 염색이 되지 않는 특성을 활용하여 동물플랑크톤의 생존율을 계산 (그림 3.3)

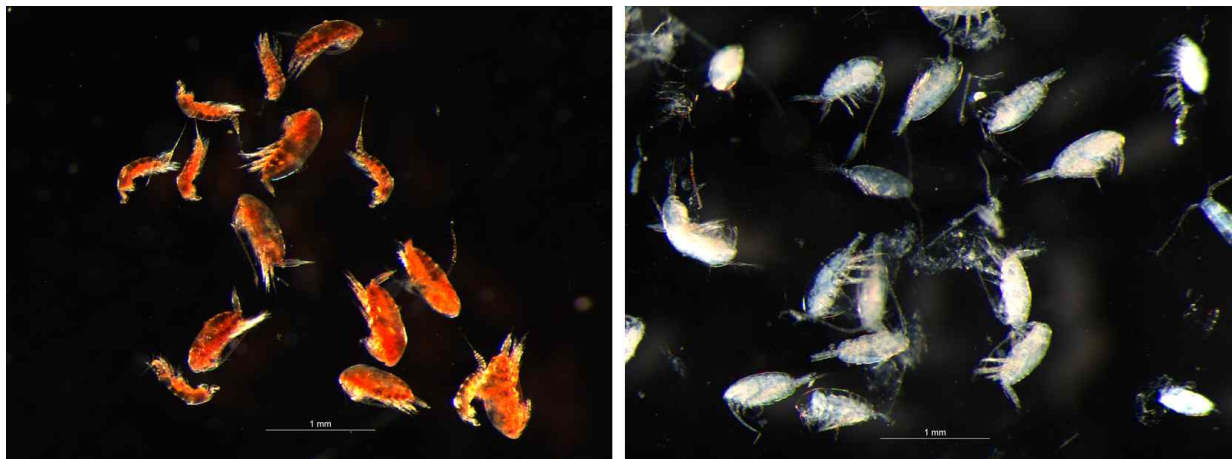


그림 3.3. 뉴트럴 레드 염색 기법 결과. 생존 개체(좌), 사망 개체(우)

○ 연안 해역 동물플랑크톤 독성실험 결과

- 동물플랑크톤 군집은 요각류(copepoda), 노플리우스(nauplius), 지각류(cladoceran), 유형류(appendicularian) 등이 출현함
- 광구병에 따라 구성비에 차이가 있으나, 요각류($89.24 \pm 4.01\%$)가 우점하고, 노플리우스($10.34 \pm 3.89\%$), 기타($0.42 \pm 0.85\%$) 순으로 동물플랑크톤 군집을 구성

- 대조군의 동물플랑크톤 군집 초기 사망률은 11.63%이며, 실험 기간 동안 $12.22 \pm 2.71\%$ 로 나타남
- 동물플랑크톤 사망률은 각 광구병에 동물플랑크톤을 분배할 당시 초기 사망률에 따라 변동된 것으로 보이며, 따라서 대조군의 동물플랑크톤 군집 사망률은 실험 기간 동안 변화가 없는 것으로 보임
- 요각류의 경우 대조군의 초기 사망률은 5.39%이며, 실험 2일차까지 $6.15 \pm 1.58\%$ 로 큰 변화가 나타나지 않으나, 실험 3~5일차에 $12.71 \pm 1.36\%$ 로 사망률이 증가 (그림 3.4)
- 다른 동물플랑크톤 분류군(예, 노플리우스)의 경우 표본수가 적어 유의미한 변화가 없음
- 입자 독성실험에서 동물플랑크톤 군집은 실험 1일차에 91.62%의 사망률을 보이며, 이후 사망률이 증가하다가 5일차에 모든 개체가 폐사함
- 요각류는 동물플랑크톤 군집과 유사한 경향을 보이며, 이를 제외한 다른 동물플랑크톤 분류군은 실험 1일차에 모든 개체가 폐사함
- 용출수 독성실험의 경우 동물플랑크톤 군집은 실험 1일차에 64.67%의 사망률을 보인 후 실험 2~5일 동안 82.40 ~ 91.23%로 증가하며, 요각류도 이와 비슷한 경향을 보임
- 노플리우스도 실험 3일차를 제외하고, 실험 5일 동안 사망률 증가
- 선광 전 열수광상 입자와 용출수에 대한 영향을 확인하고자 동물플랑크톤 순 사망률(순 사망률 = 각 실험군 사망률 - 대조군 평균 사망률)을 확인함 (그림 3.5)
- 입자 독성실험에서는 실험 1일차에 동물플랑크톤 순 사망률이 79.40%이며, 실험 5일차에 87.78%로 나타남
- 용출수 독성 실험은 실험 1일차에 52.45%였고, 이후 70.18%(2일차)에서 79.01%(5일차)까지 증가
- 이러한 결과를 보았을 때, 1 g/L의 선광 전 열수광상 입자에 노출된 경우, 동물플랑크톤은 1일 내에 많은 영향을 받는 것으로 나타남
- 용출수는 선광 전 열수광상 입자에 비해 독성은 약하나, 장기 노출 시 동물플랑크톤 생존에 영향을 주는 것으로 판단됨

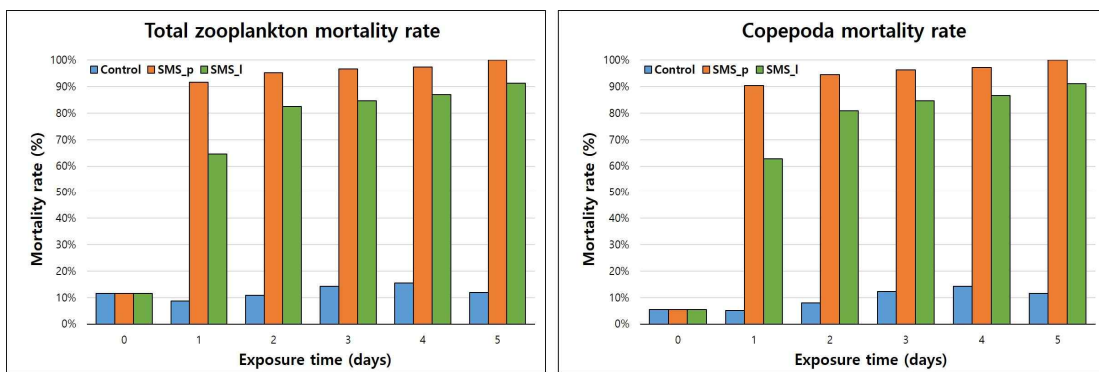


그림 3.4. 대조군 및 선광 전 열수광상 입자와 용출수에 노출된 전체 동물플랑크톤(좌)과 요각류(우)의 사망률

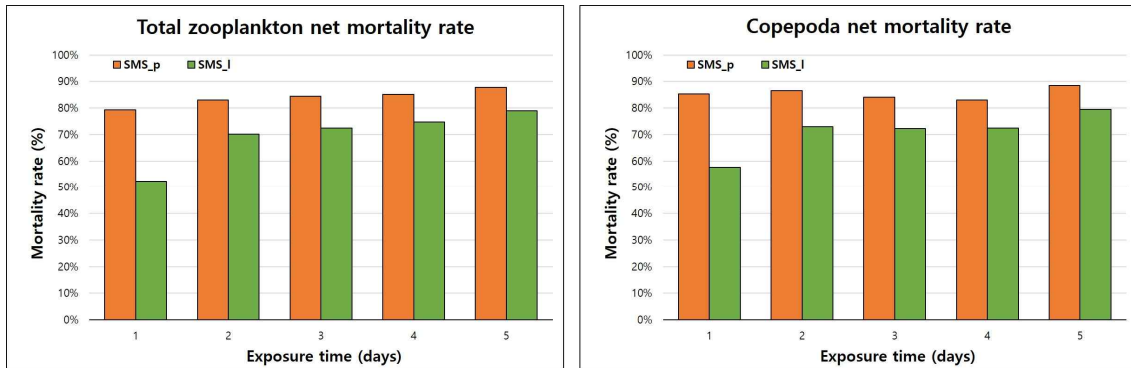


그림 3.5. 선광 전 열수광상 입자와 용출수에 노출된 동물플랑크톤(좌) 및 요각류(우)의 순 사망률

○ 망간단괴 해역 동물플랑크톤 군집독성 실험

- 동물플랑크톤 독성 실험은 망간단괴 광구해역 정점 MNNT2101과 정점 MNNT2102에서 수행 (그림 1.4)
- 동물플랑크톤 시료는 NORPAC net(망구 0.6 m, 망목 200 μm)를 이용하여 수심 200m에서 표층까지 수직 예인하여 채집
- MNNT2101과 MNNT2102에서 채집된 동물플랑크톤은 각각 해저열수광상(20 μm 이하)의 선광 전·후 독성에 대한 영향(사망률) 분석 수행
- 채집된 시료는 1000ml 채수병에 살아 있는 동물플랑크톤을 고농도로 농축한 후 현장 실험을 실시
- 동물플랑크톤 간의 포식 활동을 최소화하기 위해 1 mm 이상의 동물플랑크톤은 제거
- 환경 변화에 따른 동물플랑크톤의 스트레스를 최소화하기 위하여 배양 온도를 현장 해수 온도와 유사한 상태로 유지
- 미생물 및 먹이의 영향을 제거하기 위하여 0.45 μm 필터로 여과한 현장 해수를 사용
- 동물플랑크톤의 고밀도 환경으로 인한 산소 고갈로 인한 영향을 최소화하기 위하여 기포기를 사용하여 산소를 공급
- 동물플랑크톤 독성 실험은 총 대조군과 4가지의 실험군으로 진행되었으며, 각각의 실험군 특성은 다음과 같음
 - ① 조건1; 대조군
 - ② 조건2; 20 μm 이하 크기의 선광 전 해저열수광상 파쇄물(선광전 파쇄물 또는 SMS_P)
 - ③ 조건3; 20 μm 이하 크기의 선광 전 해저열수광상 파쇄물을 24시간 동안 용출한 해수 (선광전 용출수 또는 SMS_S)
 - ④ 조건4; 20 μm 이하 크기의 선광 후 해저열수광상 파쇄물(선광후 파쇄물 또는 SSM_P)
 - ⑤ 조건5; 20 μm 이하 크기의 선광 후 해저열수광상 파쇄물을 24시간 동안 용출한 해수(선광후 용출수 또는 SSM_S)
- 각 파쇄물의 용출은 동물플랑크톤 채집 전에 진행되었으며, 5 L 광구병에 0.45 μm 필터로 여과한 해수에 50 g의 파쇄물을 넣어 24시간 동안 교반기로 용출시킴 (그림 3.6)
- 24시간 용출 후, 각 파쇄물의 영향이 없도록 0.45 μm 필터로 여과하여 파쇄물을 제거
- 각각의 실험군은 최종 농도가 1, 0.75, 0.50, 0.25 g/l 가 되도록 하였고, 이를 7일간 암실 상태인 배양기(28.6 $^{\circ}\text{C}$ 유지) 내에서 실험을 진행(그림 3.7)
- 동물플랑크톤 생사 판별법으로 사용되는 neutral red 염색법을 사용하여, 7일 동안(0, 12, 24, 48, 72, 96, 118, 142시간) 배양된 동물플랑크톤 시료에 10 g/L 농도의 neutral red 염색약을 30 ml 가량 넣어주었으며, 약 60분간 암실에서 동물플랑크톤 시료와 염색약을 반응시킴

- 실험이 종료된 동물플랑크톤 시료는 장기간 보관을 위해 4% 중성포르말린 용액을 이용하여 고정



그림 3.6. 해저열수광상 파쇄물의 용출 과정

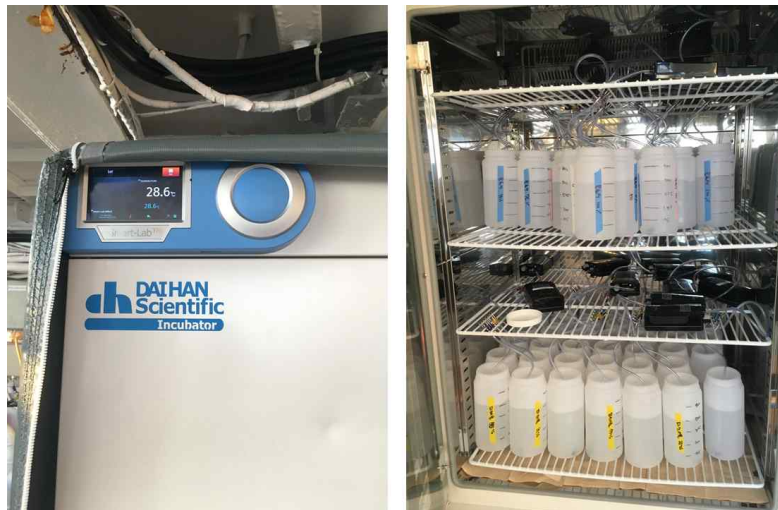


그림 3.7. 배양기 외부(좌) 및 내부(우)

○ 망간단괴 해역 동물플랑크톤 독성실험 결과

- 동물플랑크톤 군집으로는 요각류(copepoda), 모악류(chaetognatha), 어란(fish egg), 십각류(decapoda) 등이 출현함
- 광구병에 따라 구성비에 차이가 있으나, 요각류(97.24 ± 2.01%)가 우점하며, 이는 200-500 μ m 크기의 동물플랑크톤의 시료만 분류하여 사용한 결과로 보여짐
- 대조군의 동물플랑크톤 군집의 초기 생존율은 95.4%이며, 실험기간 동안 4% 이내의 변화가 나타남
- 이러한 결과는 각 광구병에 동물플랑크톤을 분배할 당시 초기 사망률에 따라 변동된 것으로 추정되며, 대조군의 동물플랑크톤 군집 생존율은 실험기간 동안 변화가 없는 것으로 보여짐
- 선풍전 파쇄물 독성 실험에서 동물플랑크톤 군집은 모든 농도에서 12시간 이내에 생존율의 변화가 나타남 (그림 3.8)
- 75%와 100% 농도에서는 초기 생존율에 비해 24.5~32.9%가 감소하며, 50% 이상 농도에 노출된 동물플랑크톤은 5 일차에서 모든 개체가 사망 (그림 3.9)
- 선풍전 용출수에서는 독성물질에 노출된 12시간 이내에서는 생존율의 큰 변화가 나타나지 않음
- 선풍전 파쇄물과 비교하여 모든 농도에서 생존율이 높게 나타남

- 노출 초기에는 생존율의 변화가 크게 나타나지 않으나, 농도에 따라 기간의 차이가 있지만, 생존율이 급격히 감소하는 구간이 나타남
- 선광전 파쇄물과는 다르게 노출 7 일차에도 모든 농도에서 일부 동물플랑크톤이 생존함 (그림 3.8)
- 선광후 파쇄물에 노출된 동물플랑크톤의 생존율은 선광전 파쇄물과 비슷한 양상을 보이나, 노출 초기에 선광전 파쇄물보다 생존율이 낮은 것으로 보임
- 노출 후기로 갈수록 선광전 파쇄물의 생존율보다 더 높아지는 경향을 보임
- 선광후 용출수에 노출된 동물플랑크톤은 선광후 파쇄물에 노출된 동물플랑크톤보다 노출 1일차까지 생존율이 더 낮은 것으로 나타남
- 노출 농도 25%와 50%에서는 6 일차부터 모든 개체가 사망하였으며, 75%와 100% 농도에서는 5 일차에 모든 개체가 사망한 것으로 나타남 (그림 3.9)
- 전 농도 구간에서 선광 전 용출수에 노출된 동물플랑크톤의 생존율이 가장 높게 나타나며, 나머지 실험군은 비슷한 양상을 보임
- 25%와 50% 농도에서는 노출 초기에는 완만한 감소율을 나타낸 후, 급격히 감소하는 양상을 보이는 반면, 농도 75%와 100%에서는 노출 초기에 급격히 감소하는 경향이 나타남
- 선광 전 용출수를 제외한 나머지 실험군에서 동물플랑크톤은 저농도(50% 이하)에서는 만성 독성 (chronic toxicity), 고농도(75% 이상)에서는 급성 독성(acute toxicity)의 경향을 나타냄

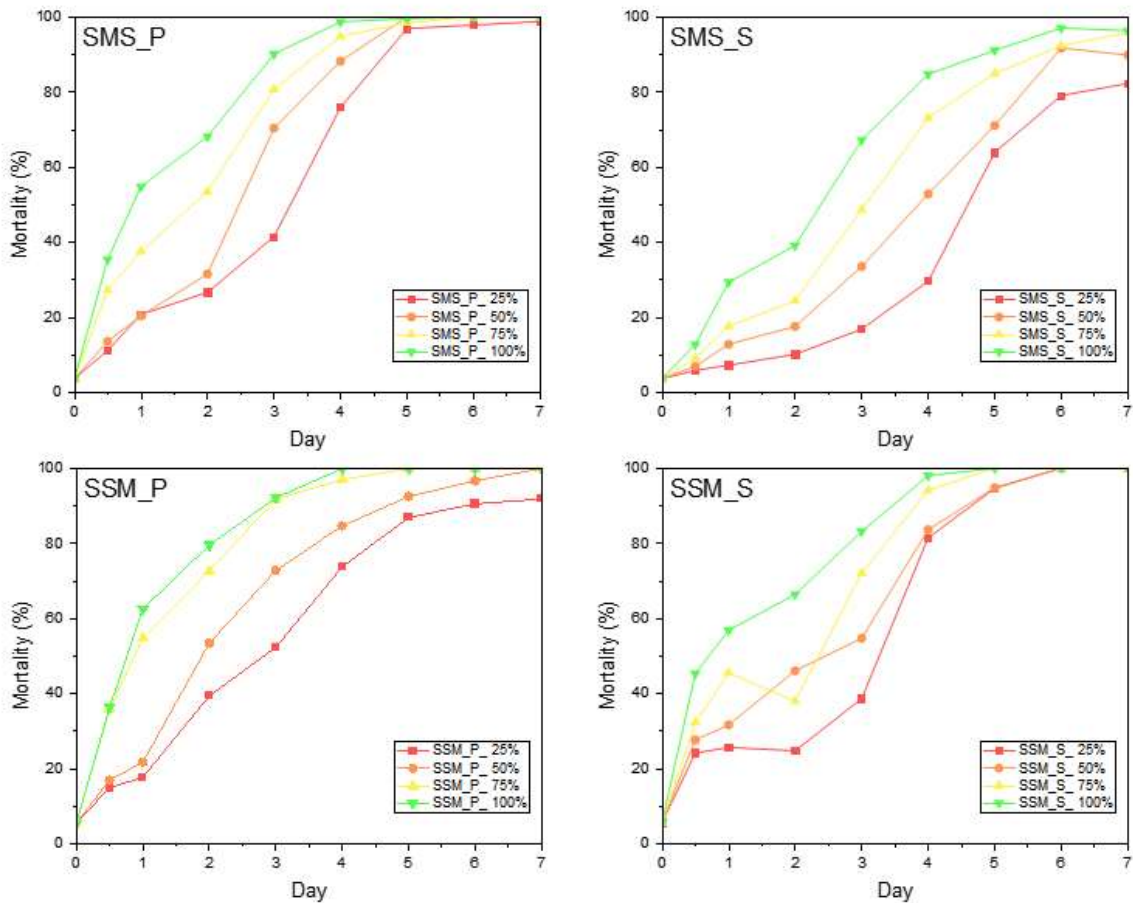


그림 3.8. 독성물질 종류 및 노출 기간에 따른 동물플랑크톤의 생존율 변화

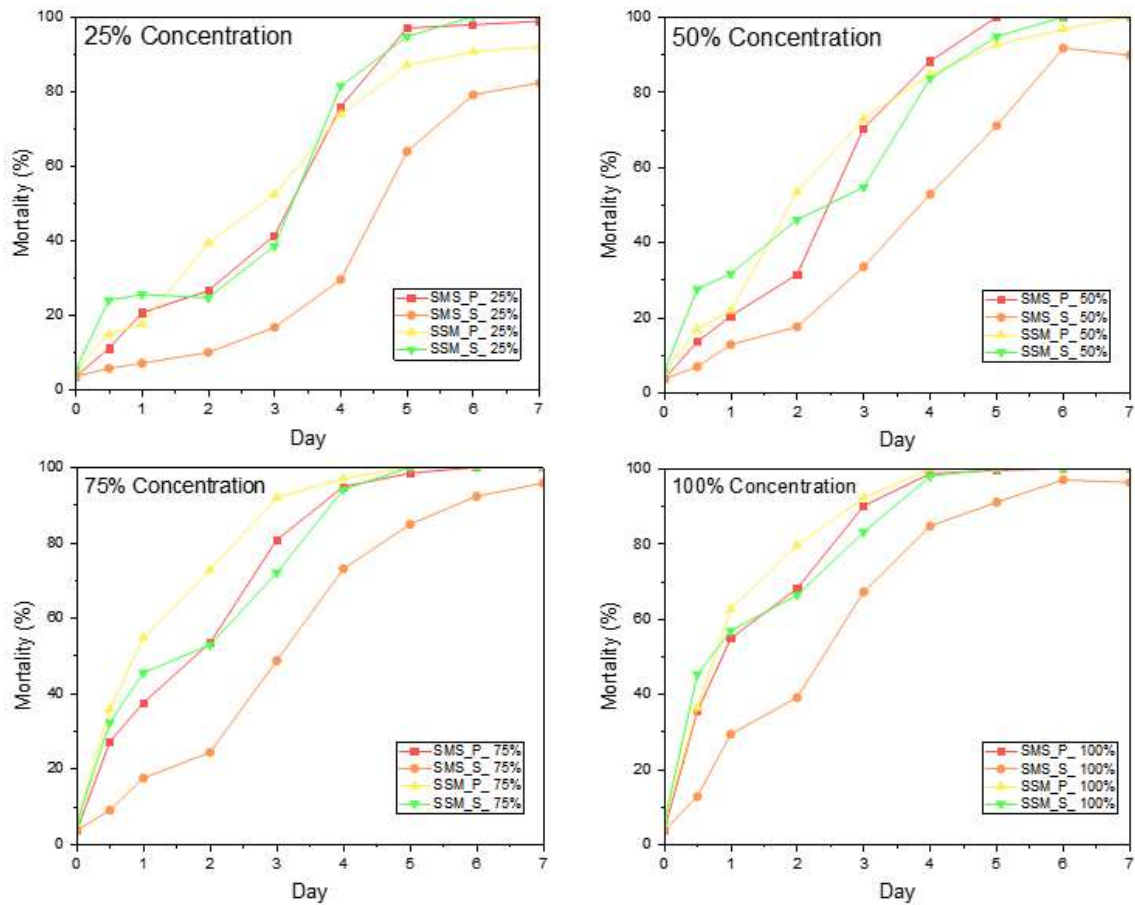


그림 3.9. 독성물질 농도 및 노출 기간에 따른 동물플랑크톤의 생존율

- 동물플랑크톤의 반수치사 시간(LT50)은 1g/L의 선광 전 파쇄물과 용출수 및 0.75 g/L 이상의 선광후 파쇄물을 제외하고 1일 이상으로 나타남 (표 3.1)
- 가장 긴 반수치사 시간을 보이는 독성 시료는 0.25g/L 선광 전 용출수
- 파쇄물이 들어간 독성 실험에서 중형동물플랑크톤(mesozooplankton)이 다른 크기 그룹에 비하여 긴 반수치사 시간을 나타냄 (그림 3.10)
- 파쇄물 입자(20 μ m 이하)가 중형동물플랑크톤이 선호하는 먹이 크기 범위 내에 있어 이들의 먹이활동(특히 여과섭식자) 과정으로 인한 영향을 받은 것으로 사료됨
- 용출수 독성 실험에서는 크기가 클수록 반수치사 시간이 길어지는 것으로 나타남

표 3.1. 동물플랑크톤에 대한 반수치사 시간(LT50)

Type	Concentration (g/L)	LT50 (Day)	Type	Concentration (g/L)	LT50 (Day)
SMS_P	0.25	2.09	SSM_P	0.25	2.17
SMS_P	0.50	1.60	SSM_P	0.50	1.58
SMS_P	0.75	1.15	SSM_P	0.75	0.83
SMS_P	1	0.82	SSM_P	1	0.74
SMS_S	0.25	4.37	SSM_S	0.25	1.76
SMS_S	0.50	3.04	SSM_S	0.50	1.41
SMS_S	0.75	2.36	SSM_S	0.75	1.07
SMS_S	1	1.72	SSM_S	1	0.79

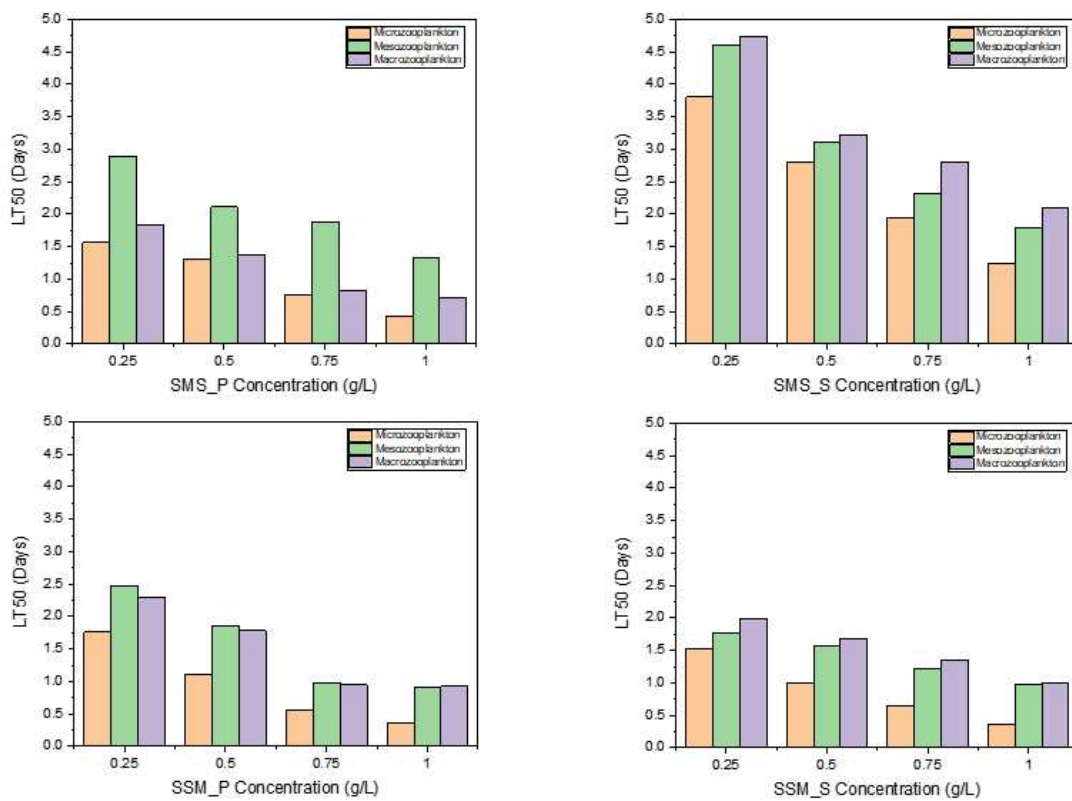


그림 3.10. 동물플랑크톤 크기별 그룹에 대한 반수치사 농도(LC50)와 반수치사 시간(LT50)

○ 결과 요약

- 선광 전 파쇄물에서 동물플랑크톤 군집은 모든 농도에서 12시간 이내에 생존율의 변화가 나타남
- 선광 전 용출수에서는 독성물질에 노출된 12시간 이내에서는 생존율의 큰 변화가 나타나지 않음
- 노출 초기에는 생존율의 변화가 크게 나타나지 않으나, 농도에 따라 기간의 차이가 있지만, 생존율이 급격히 감소하는 구간이 나타남
- 선광 전 파쇄물과는 다르게 노출 7 일차에도 모든 농도에서 일부 동물플랑크톤이 생존함
- 선광 후 파쇄물에 노출된 동물플랑크톤의 생존율은 선광 전 파쇄물과 비슷한 양상을 보이나, 노출 초기에 선광 전 파쇄물보다 생존율이 낮은 것으로 보임
- 선광 후 용출수에 노출된 동물플랑크톤은 선광 후 파쇄물에 노출된 동물플랑크톤보다 노출 1일차까지

생존율이 더 낮은 것으로 나타남

- 선광 전 용출수를 제외한 나머지 실험군에서 동물플랑크톤은 저농도(50% 이하)에서는 만성 독성(chronic toxicity), 고농도(75% 이상)에서는 급성 독성(acute toxicity)의 경향을 보임

○ 망간각 해역 동물플랑크톤 독성실험 수행 예정 (2022년)

- 동물플랑크톤 독성 실험은 망간각 광구해역(서태평양)에서 수행 예정(그림 3.11)
- 3차년도에 수행한 동물플랑크톤 독성 실험 결과를 보완하기 위하여, 독성 농도 구간을 재설정하여 수행 예정(10, 20, 30, 50% 농도)
- 동물플랑크톤 시료는 NORPAC net(망구 0.6 m, 망목 200 μm)를 이용하여 수심 200m에서 표층까지 수직 예인하여 채집
- 연구해역에서 채집된 동물플랑크톤은 각각 해저열수광상(20 μm 이하)의 선광 전·후 독성에 대한 영향(사망률) 분석 수행
- 채집된 시료는 1000ml 채수병에 살아 있는 동물플랑크톤을 고농도로 농축한 후 현장 실험을 실시
- 동물플랑크톤 간의 포식 활동을 최소화하기 위해 1 mm 이상의 동물플랑크톤은 제거
- 환경 변화에 따른 동물플랑크톤의 스트레스를 최소화하기 위하여 배양 온도를 현장 해수 온도와 유사한 상태로 유지
- 미생물 및 먹이의 영향을 제거하기 위하여 0.45 μm 필터로 여과한 현장 해수를 사용
- 동물플랑크톤의 고밀도 환경으로 인한 산소 고갈로 인한 영향을 최소화하기 위하여 기포기를 사용하여 산소를 공급
- 동물플랑크톤 독성 실험은 총 대조군과 4가지의 실험군으로 진행할 예정이며, 각각의 실험군 특성은 다음과 같음
 - ① 조건1; 대조군
 - ② 조건2; 20 μm 이하 크기의 선광 전 해저열수광상 파쇄물
 - ③ 조건3; 20 μm 이하 크기의 선광 전 해저열수광상 파쇄물을 24시간 동안 용출한 해수
 - ④ 조건4; 20 μm 이하 크기의 선광 후 해저열수광상 파쇄물
 - ⑤ 조건5; 20 μm 이하 크기의 선광 후 해저열수광상 파쇄물을 24시간 동안 용출한 해수
- 각 파쇄물의 용출은 동물플랑크톤 채집 전에 진행되었으며, 5 L 광구병에 0.45 μm 필터로 여과한 해수에 50 g의 파쇄물을 넣어 24시간 동안 교반기로 용출
- 24시간 용출 후, 각 파쇄물의 영향이 없도록 0.45 μm 필터로 여과하여 파쇄물을 제거
- 각각의 실험군은 최종 농도가 0.5, 0.3, 0.2, 0.1 g/l 가 되도록 하였고, 이를 7일간 암실 상태인 배양기 내에서 실험을 진행할 예정임
- 동물플랑크톤 생사 판별법으로 사용되는 neutral red 염색법을 사용하여, 7일 동안(0, 24, 48, 72, 96, 118, 142시간) 배양된 동물플랑크톤 시료에 10 g/L 농도의 neutral red 염색약을 30 ml 가량 넣어주었으며, 약 60분간 암실에서 동물플랑크톤 시료와 염색약을 반응시킴
- 실험이 종료된 동물플랑크톤 시료는 장기간 보관을 위해 4% 중성포르말린 용액을 이용하여 고정

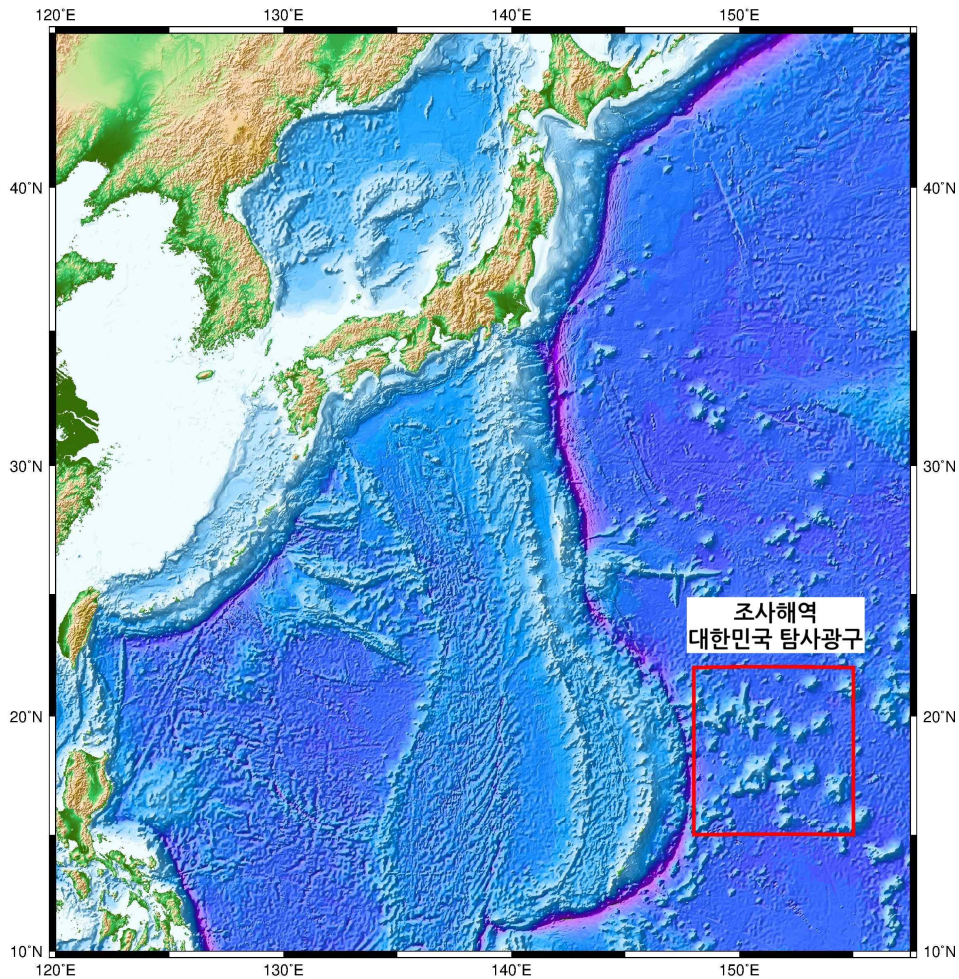


그림 3.11. 2022년 서태평양 망간각 개발유망광구 탐사 지역

○ 망간각 해역 동물플랑크톤 독성실험 예상 결과 (2022년)

- 3차년도 동물플랑크톤 독성 실험 결과에서 대부분 실험군의 동물플랑크톤이 5일 이후 모두 사망하는 것으로 나타남
- 선광 및 채광은 1~2일 내에 수행하는 작업이 아니라 장기간의 시간이 소요됨
- 따라서, 장기적인 시간에 따른 반수치사 농도를 정확하게 파악하기 위해서는 낮은 독성 농도에서 수행한 실험군이 뒷받침되어야 함
- 4차년도 실험을 통해 3차년도의 실험 결과를 보완하여, 단기부터 장기적인 시간에 따른 반수치사 농도를 파악할 수 있음
- 이러한 결과는 입자 및 용출수 확산 모델링 결과와 연계하여, 독성에 대한 동물플랑크톤이 받는 영향을 공간 범위로 파악할 수 있는 기초 자료로 사용될 수 있음
- 실험역 동물플랑크톤 군집에 따른 효과적인 오염원 배출 농도 판단하는데 사용할 수 있음

3.2 주요 오염인자별 생태계 영향 분석

○ 망간단괴와 열수광상 파쇄물 및 열수광상선광잔류물이 표층 식물플랑크톤 생태에 미치는 영향

- 망간단괴와 열수광상 파쇄물 및 열수광상선광잔류물을 표층 해수에 다양한 농도로 첨가하고 최대 12시간 동안 배양하면서, 일정 시간 간격으로 광화학 장비인 FiRE를 이용하여 엽록소 a 형광의 변화를 관찰함

- 열수광상 파쇄물과 열수광상선광잔류물의 첨가했을 때 활성 엽록소 a의 농도를 나타내는 Fm 값은 입자를 넣자마자 감소하기 시작하여, 이들 물질이 식물플랑크톤의 활성을 저해함을 시사함. 저해 정도는 노출 농도가 증가하고 노출 시간이 길어질수록 증가하는 양상을 보였음 (그림 3.12)

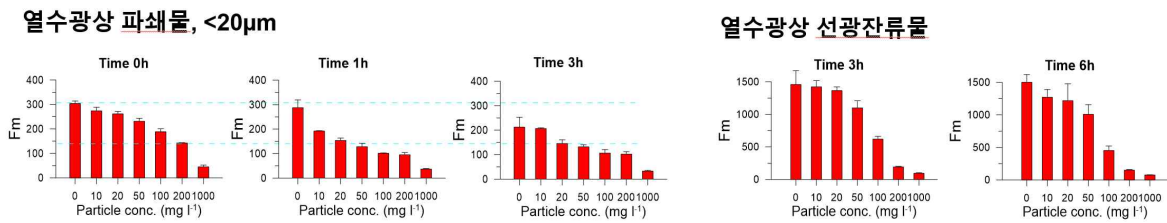


그림 3.12. 인도양 채광후보 해역에서 행해진 다양한 농도의 열수광상 파쇄물 및 선광잔류물 첨가에 따른 식물플랑크톤 엽록소 a의 형광 변화 실험 결과

- 오염 인자 종류와 입자 크기에 따른 식물플랑크톤 생태 영향을 비교하기 위해 각각의 입자를 첨가한 농도 구배 실험에서 '50%의 엽록소 a 형광의 감소를 야기하는 입자 농도(FC50)'를 추정하였음 (그림 3.13). 입자의 종류에 따라 FC50의 값은 입자의 종류에 따라 큰 차이를 보였으며, 노출시간이 증가하면서 낮아져 동일 노출 농도에서도 노출 시간이 길어질수록 독성이 커졌음. 노출시간이 짧을 때는 입자의 종류에 따른 FC50의 차이가 매우 컸으나, 노출 시간이 길어질수록 그 차이는 작아져 노출 시간이 길어지면 낮은 농도에도 생태 영향이 커질 수 있음을 시사함
- 이러한 결과는 생태 환경 영향을 줄이기 위해서는 배출되는 잔류물의 농도와 시간을 고려한 배출 시나리오의 채택이 중요함을 시사함

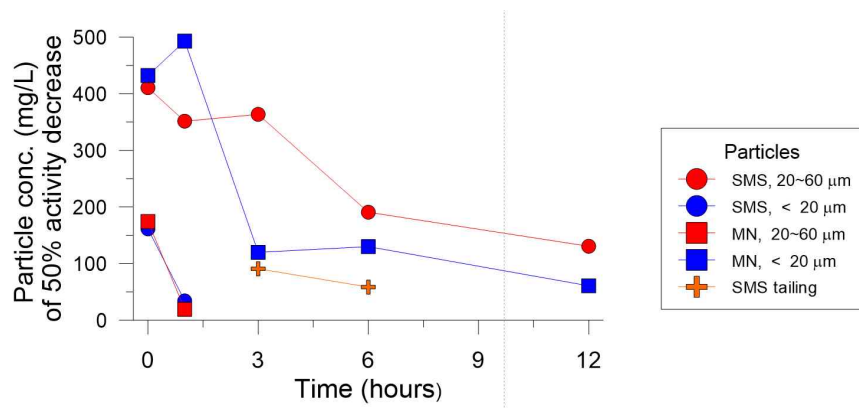


그림 3.13. 입자의 종류와 노출 시간에 따른 '50%의 엽록소 a 형광 감소를 야기하는 입자 농도(FC₅₀)' 값의 변화

- 이러한 활성 엽록소 a 농도의 감소는 연구해역에서 우점하는 초미소/미소식물플랑크톤의 감소의 결과였음. 망간단괴에 3시간 노출된 시료에서 측정된 미소플랑크톤 개체수는 노출농도가 20~50 mg l⁻¹의 비교적 낮은 농도에서도 크게 감소하여 세포가 입자에 노출될 때 물리적 파괴가 야기됨을 시사하였음 (그림 3.14)
- 그림 3.13에서 보는 바와 같이 20~60 μm 크기의 망간단괴 보다 생태 독성이 낮았던 20~60 μm 열수광상 파쇄물에서는 저농도에 3시간 노출시에 뚜렷한 개체수의 감소는 나타나지 않아 입자의 종류에 따

라 영향의 정도가 다르게 나타남

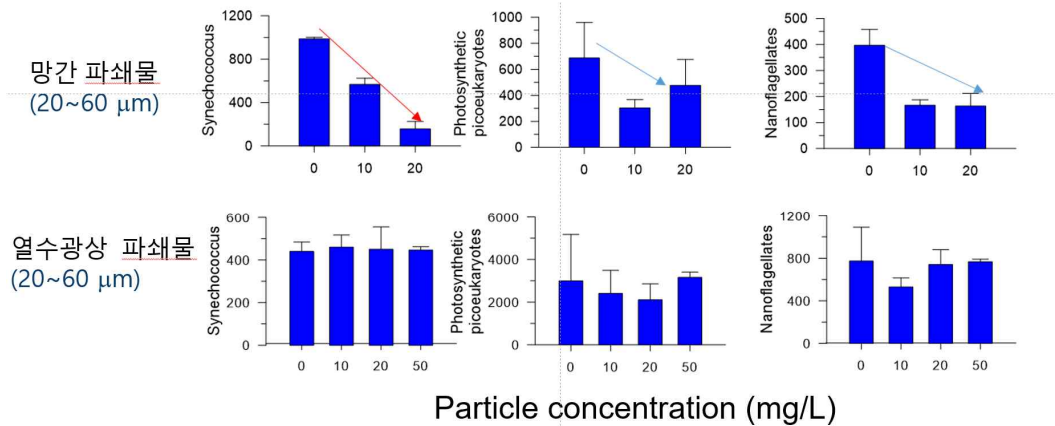


그림 3.14. 다양한 농도의 망간 및 열수광상 파쇄물 첨가 후 3시간 후에 각 배양시료에서 측정된 식물플랑크톤 개체수

- 망간단괴 파쇄물 및 열수광상선광잔류물이 표층 미소부유생물 군집 활성화에 미치는 영향
- 선광잔류물이 식물플랑크톤, 원핵생물 및 원생생물을 포함한 200 μm 이하의 표층 미소부유생물의 활성화에 미치는 영향을 평가하기 위해 다양한 농도로 입자들을 첨가한 후 생물의 활성의 지표인 ATP 양의 변화를 측정하였음 (그림 3.15)

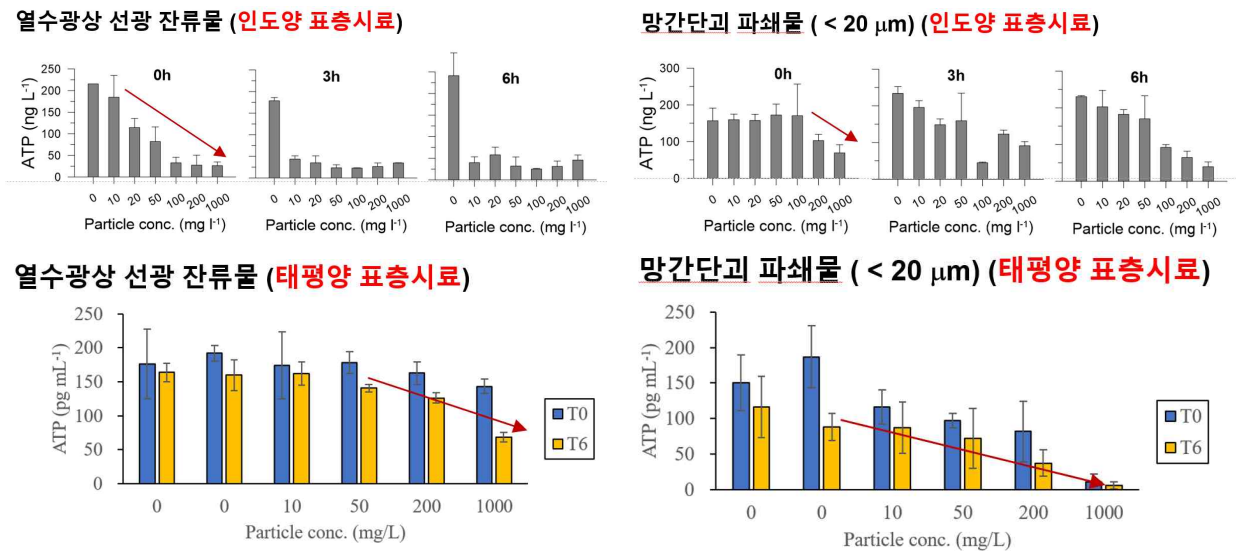


그림 3.15. 태평양 및 인도양의 표층 시료에 열수광상선광잔류물과 망간단괴 파쇄물을 첨가 후 일정 시간 뒤에 측정된 ATP 농도

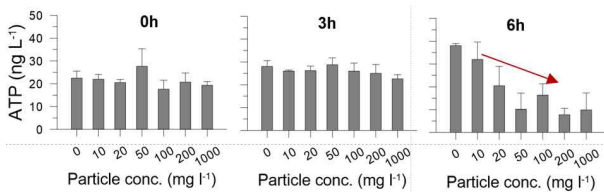
- 인도양에서 열수광상 선광잔류물은 표층 미소부유생물 ATP 농도의 큰 감소를 야기하여 높은 독성을 나타내었음. 망간단괴의 파쇄물도 선광잔류물에 비해 독성은 다소 낮으나, 높은 농도에 6시간 노출된 후에는 선광잔류물처럼 높은 독성을 보였음
- 반면, 태평양 표층 군집은 망간단괴 파쇄물에 노출되었을 때 높은 독성이 나타난 반면, 열수광상에

노출되었을 때는 상대적으로 독성이 낮게 나타났는데, 이러한 두 입자에 대한 해석별 차이는 두 해석의 미소부유생물 군집 조성의 차이에서 야기되었을 것으로 사료되며, 선광 입자에 대한 각 미소부유생물 군집의 반응 연구가 필요함을 시사함

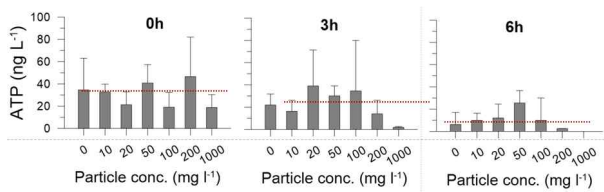
○ 망간단괴 파쇄물 및 열수광상선광잔류물이 심층 미소부유생물 군집 활성화에 미치는 영향

- 선광잔류물이 심층 원핵생물 및 원생생물을 포함한 심층부유생물의 활성화에 미치는 영향을 평가하기 위해 200 μm 망목에 여과한 1000 m 해수에 다양한 농도로 입자들을 첨가한 후 ATP 양의 변화를 측정하였음 (그림 3.16)
- 심층 미소부유생물 군집은 표층 군집에 비해 입자에 의한 ATP 감소가 상대적으로 낮게 나타나 저층 군집의 내성이 표층보다 컸음. 열수광상잔류물의 첨가는 노출 6시간이 지나서 저해가 나타나기 시작하였으며, 망간단괴 파쇄물을 첨가한 경우에는 6시간 동안 대조구와 뚜렷한 차이를 보이지 않았음
- 태평양 심층에서도 인도양과 유사하게 6시간 동안 200 $\text{mg } \ell^{-1}$ 이상의 열수광상잔류물에 노출된 시료에서 ATP 농도의 감소가 나타났으나, 망간단괴 파쇄물에 노출된 시료에서는 대조구와 차이를 보이지 않아 뚜렷한 활성의 감소가 나타나지 않음

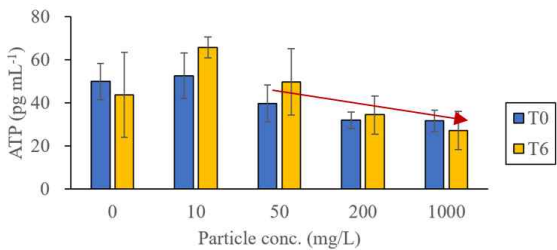
열수광상 선광 잔류물 (인도양 1000 m 시료)



망간단괴 파쇄물 (< 20 μm) (인도양 1000 m 시료)



열수광상 선광 잔류물 (태평양 1000 m 시료)



망간단괴 파쇄물 (< 20 μm) (태평양 1000 m 시료)

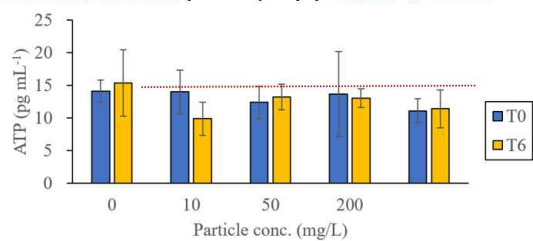


그림 3.16. 태평양 및 인도양의 심층(1000 m) 시료에 열수광상선광잔류물과 망간단괴 파쇄물을 첨가한 후 일정 시간 뒤에 측정된 ATP 농도

○ 입자의 생태 독성을 야기하는 물질: 입자 vs. 용출물

- 부유생물의 생태 독성은 입자 자체의 영향이거나 용출물의 영향일 수 있음
- 식물플랑크톤 엽록소 a에 미치는 영향 평가는 1000 $\text{mg } \ell^{-1}$ 의 농도로 입자를 여과한 해수에 넣고 혼합한 후 0~12시간 사이에 6회 시료를 일부 채취하여 바로 0.2 μm 여과지로 여과하여 입자를 제거하였음. 이후 200 μm 체로 거른 후 현장 해수에 용출물을 1/10의 비율로 넣고 1시간 후에 엽록소 a 형광을 측정하여 비교하였음
- 각 시간 동안 망간단괴 파쇄물 및 열수광상선광잔류물로부터 용출된 용출수를 첨가한 실험구는 용출수를 포함하지 않는 대조구와 거의 유사한 엽록소 a 형광을 보여, 입자를 함께 넣었을 때 나타났던 독성 효과는 거의 나타나지 않아, 용출수는 식물플랑크톤에게 미치는 독성이 크지 않은 것으로 나타남 (그림 3.17)

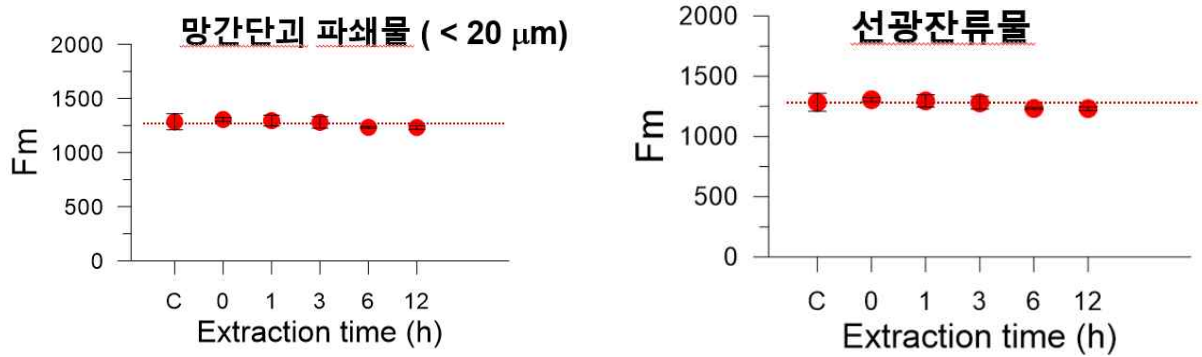


그림 3.17. 다양한 시간동안 용출된 용출수를 넣은 해수 시료에서 측정된 엽록소 형광의 변화(용출시 입자농도: 1 g/L, 용출수:해수 = 1:9, 용출수 노출 시간: 1시간, 용출시간: 0~12 시간)

- 미소부유생물군집에 미치는 영향인자의 파악을 위해 ATP 농도 실험도 수행함. 여과 해수에 입자를 4 g l^{-1} 의 농도로 넣어 12시간 동안 용출물을 추출하였으며, 얻어진 용출수와 200 μm 여과수를 여러 비율로 섞어 배양함. 이때 최초 용출시 입자의 양은 0~800 mg l^{-1} 범위에 해당하였음. 6시간 동안 각 농도에 노출한 후 각 시료에서 ATP의 농도를 측정함 (그림 3.18)

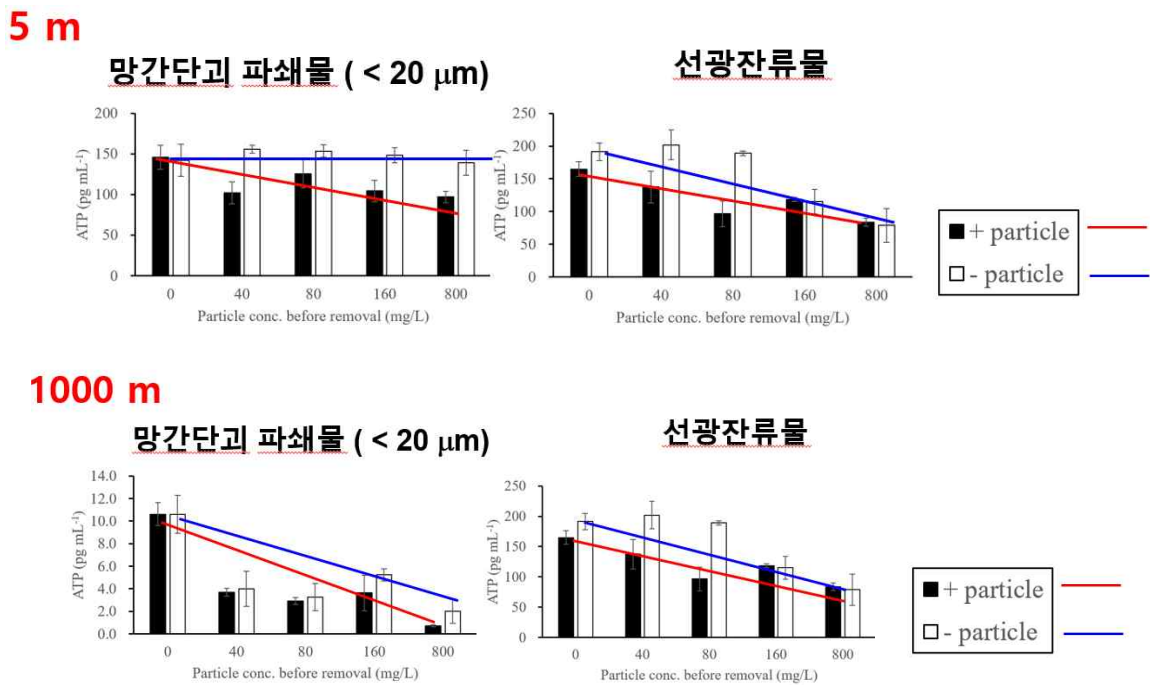


그림 3.18. 12 시간동안 용출된 용출수를 여러 비율로 넣은 해수 시료에서 측정된 ATP 농도 변화를 나타낸 그래프

- 망간단괴 파쇄물의 용출수만 넣은 표층 군집은 대조구와 유사한 농도를 보여 용출수에는 저해를 보이지 않았음. 그러나 선광잔류물의 용출수만을 넣은 표층 시료는 입자를 함께 넣은 시료와 유사한 수준의 저해를 나타내, 원핵생물 또는 원생생물 군집이 용출물에 영향을 크게 받을 가능성을 시사하였음

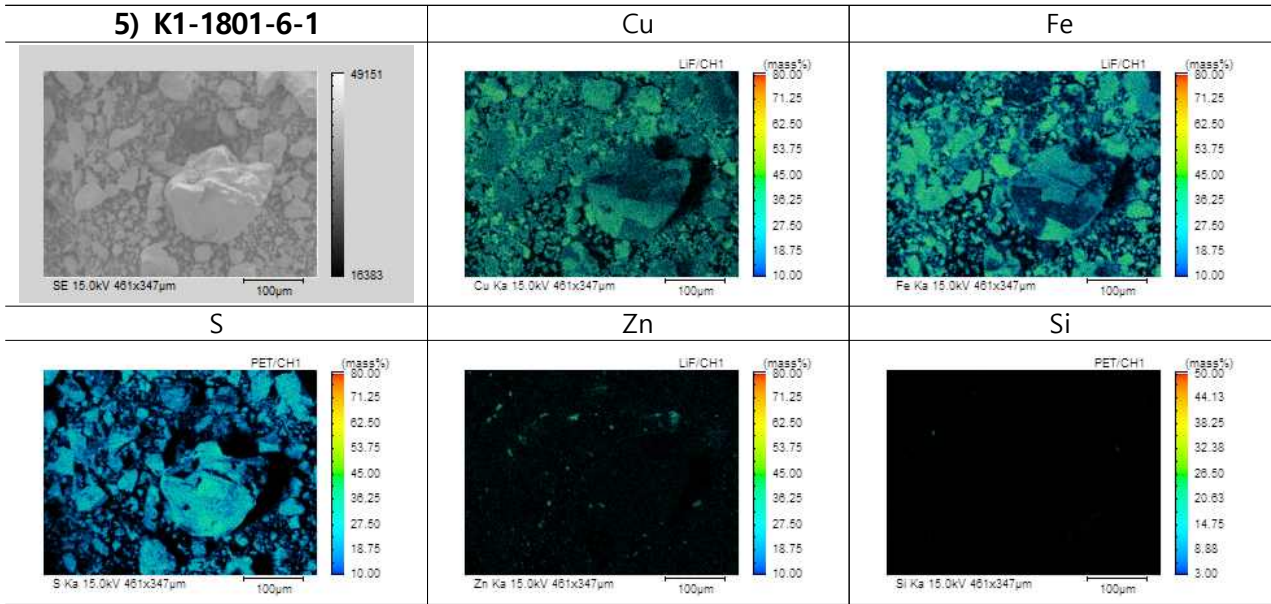
- 한편, 1000 m 시료는 망간단괴와 열수광상선광잔류물 모두에 대해 용출물에서 입자를 포함한 실험구와 유사한 수준의 ATP 량 감소가 나타나, 심해 원핵생물은 용출된 독성물질에 영향을 받음을 시사함

4) 성과목표 4. 오염인자 인벤토리 구축

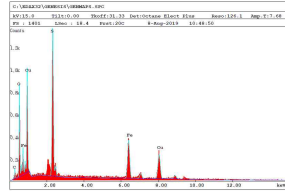
- 성과목표 4는 선광잔류물 내 금속 오염물질을 첨단기법(금속 안정동위원소비)을 이용하여 신속 정밀하게 분석하고, 오염인자를 식별/추적하는 것을 목표로 함
- 이러한 목표를 달성하기 위해 망간단괴와 해저열수광상의 금속 농도 프로파일 및 오염인자 인벤토리 구축, 금속 안정동위원소 최신 분석기법 개발, 금속 안정동위원소비 라이브러리 구축, 오염인자 식별/추적기법 개발 등에 대한 연구를 수행함

4.1 선광잔류물 물리·화학특성 DB 구축 (2019년, 2020년)

- EPMA/SEM-DES를 이용한 다양한 열수광상 시료의 주성분 분석
 - 전자현미분석(Electron Probe Micro Analyze, EPMA)과 주사전자현미경 성분분석(Scanning Electron Microscope-energy dispersive spectroscopy, SEM-EDS)을 통해 Central Indian Ridge(8점), Fiji Basin(9점), Tonga Arc(4점)에서 획득한 다양한 열수광상 시료의 화학적 특성규명 및 주요 원소의 존재양상 확인 (그림 4.1, 4.2, 4.3, 4.4)
- 다양한 열수광상 시료의 화학적 특성
 - 분석결과 열수광상 시료에는 Si, S, Fe, Cu, Zn 등의 원소가 풍부하게 존재. 주요 금속원소의 종류에 따라 분석한 열수광상 시료를 Cu-Fe rich, Zn-Fe rich, Zn rich, Fe rich 등 4가지 종류로 구분 (그림 4.5)
 - 세 원소의 합은 32.0%-66.8%의 범위를 보이며, 지역에 따른 특성은 보이지 않음. Cu-Fe rich 시료에는 Cu 20-40%, Fe 40-50%가 존재하며, 일부 시료에서는 Zn 성분이 높게 관찰됨. Zn-Fe rich 시료에는 Fe 20-40%, Zn 40-50%가 분포함. Fe rich 시료에는 Fe가 30-50%정도 존재하는 것으로 나타났고, Zn과 Cu가 많은 입자들이 일부 관찰되나, 양은 매우 낮음. Zn rich 시료는 Cu와 Fe가 풍부한 입자가 일부 관찰되긴 하나, 주로 Zn가 40% 정도로 풍부하게 분포 (표 4.1)

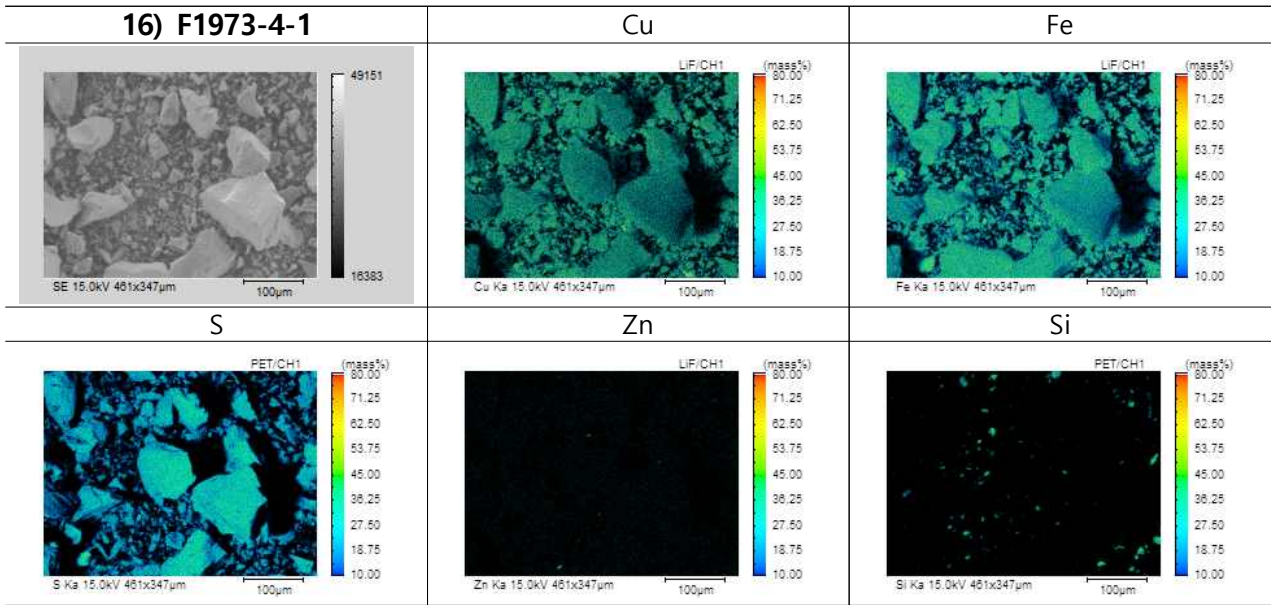


SEM-EDS

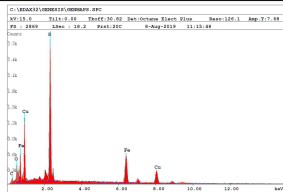


EDS Quantitative Results

Element	Wt%	At%
CK	4.44	13.55
OK	10.77	24.65
SK	19.39	22.14
FeK	24.64	16.16
CuK	40.76	23.49



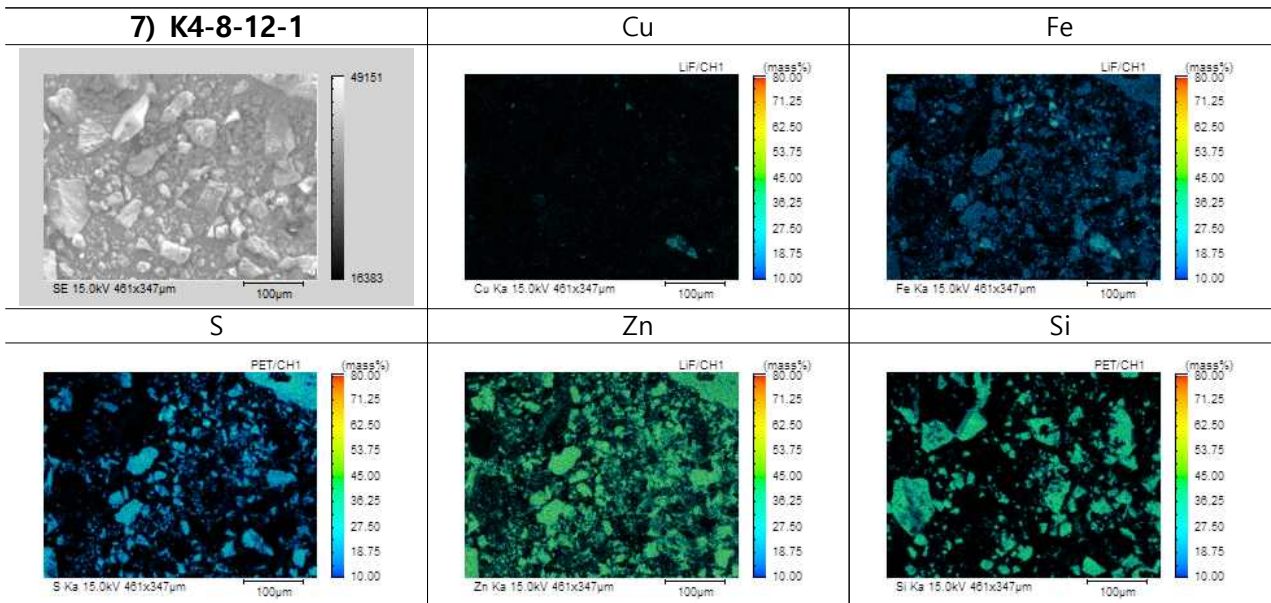
SEM-EDS



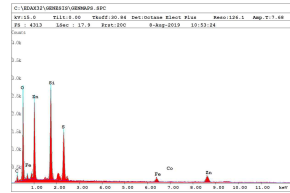
EDS Quantitative Results

Element	Wt%	At%
CK	6.30	19.30
OK	4.74	10.90
SK	28.08	32.24
FeK	28.57	18.83
CuK	32.33	18.73

그림 4.1. Cu-Fe rich 시료의 EPMA, SEM-EDS 분석결과 요약

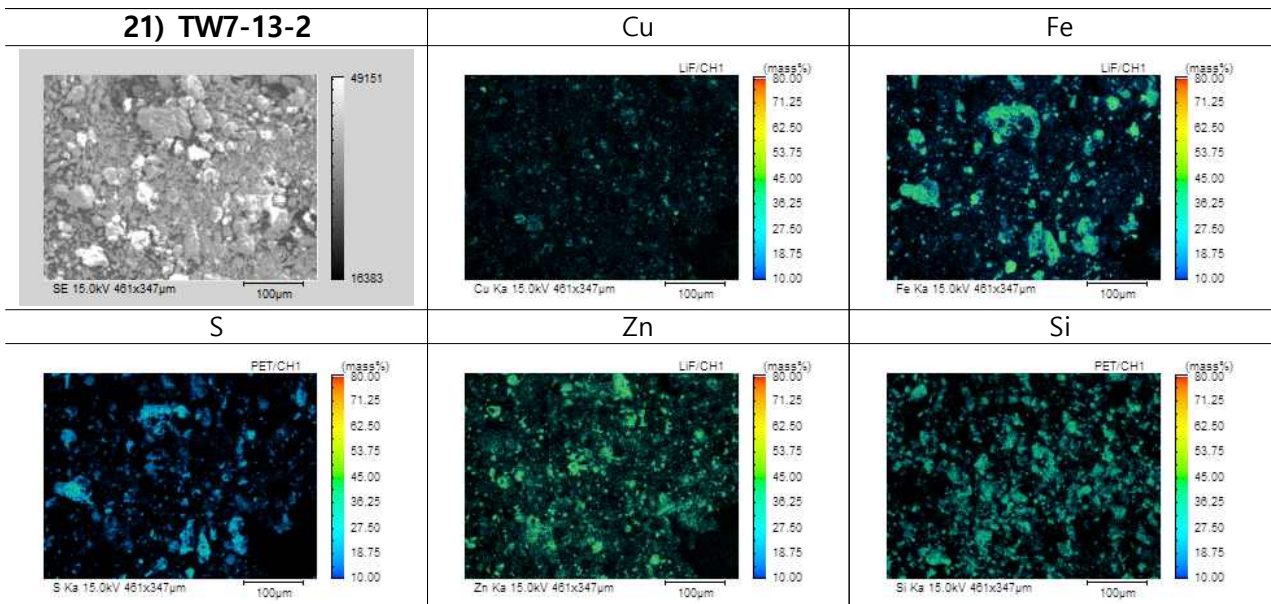


SEM-EDS

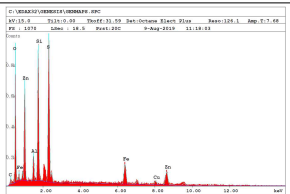


EDS Quantitative Results

Element	Wt%	At%
CK	8.50	18.17
OK	24.26	38.96
SiK	20.09	18.38
SK	13.72	10.99
FeK	4.93	2.27
CoK	0.51	0.22
ZnK	27.99	11.00



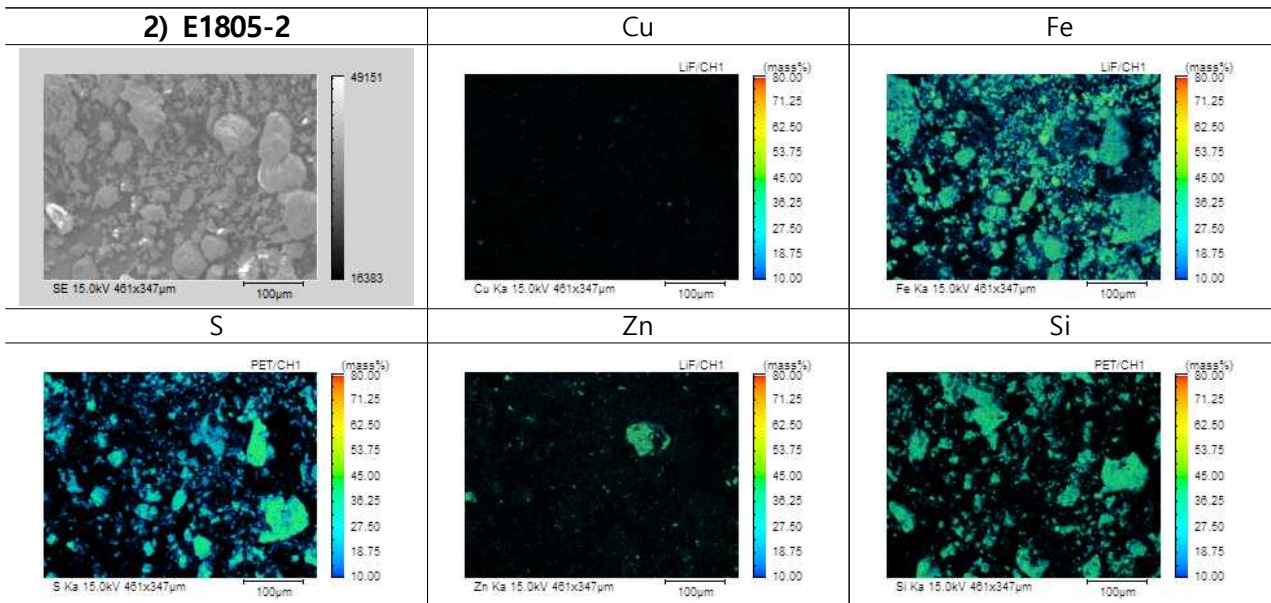
SEM-EDS



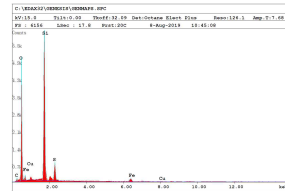
EDS Quantitative Results

Element	Wt%	At%
CK	3.58	9.34
OK	15.90	31.10
AlK	3.03	3.52
SiK	13.92	15.51
SK	18.21	17.77
FeK	12.01	6.73
CuK	5.68	2.80
ZnK	27.65	13.24

그림 4.2. Zn-Fe rich 시료의 EPMA, SEM-EDS 분석결과 요약

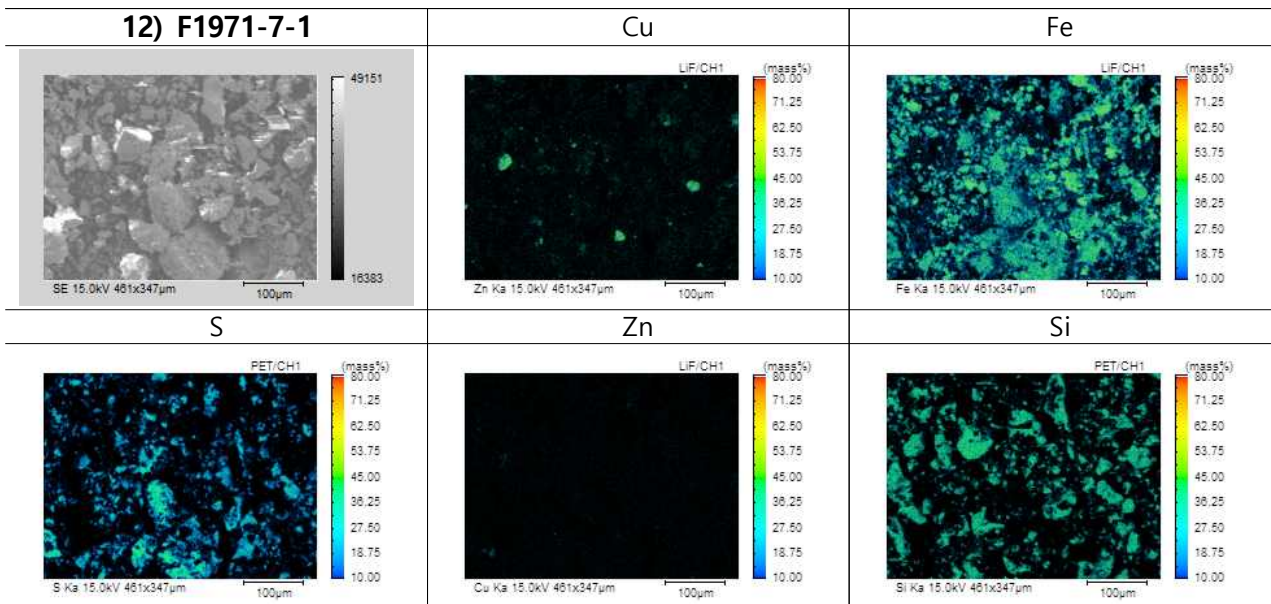


SEM-EDS

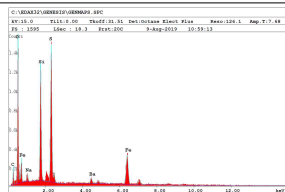


EDS Quantitative Results

Element	Wt%	At%
CK	5.10	8.96
OK	40.72	53.72
SiK	39.68	29.82
SK	7.35	4.84
FeK	6.34	2.40
CuK	0.81	0.27



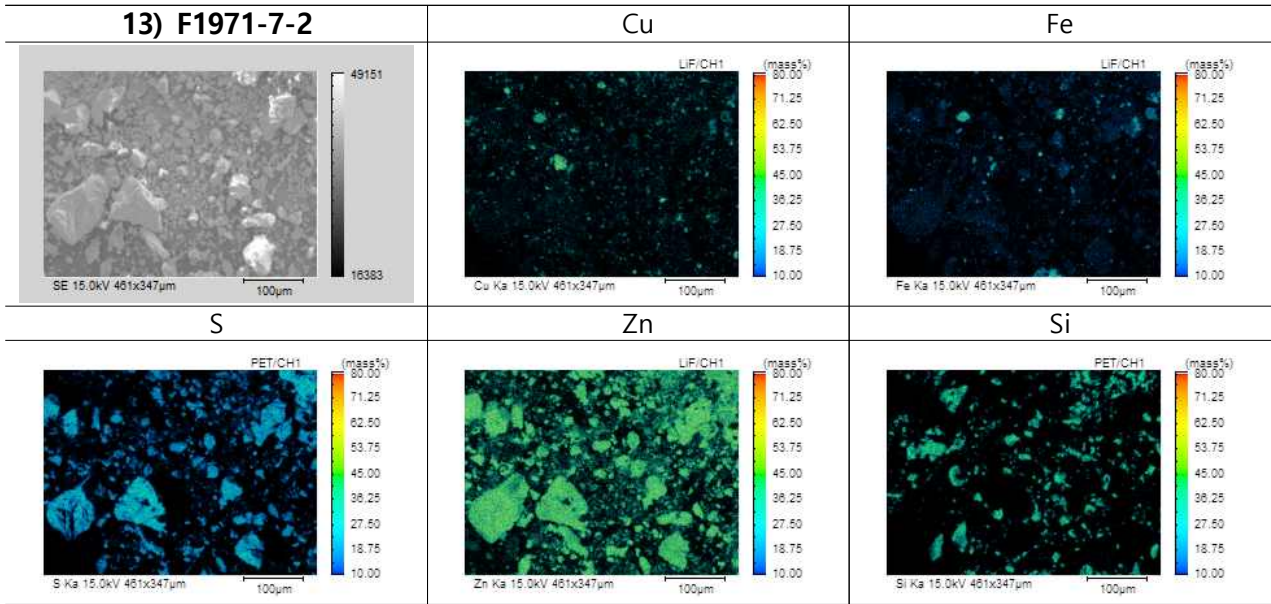
SEM-EDS



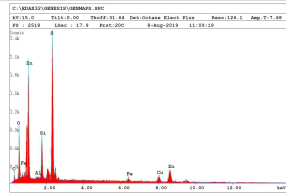
EDS Quantitative Results

Element	Wt%	At%
CK	10.22	21.23
OK	23.87	37.24
NaK	1.06	1.15
SiK	13.72	12.19
SK	20.53	15.98
BaL	5.60	1.02
FeK	25.01	11.18

그림 4.3. Fe-rich 시료의 EPMA, SEM-EDS 분석결과 요약

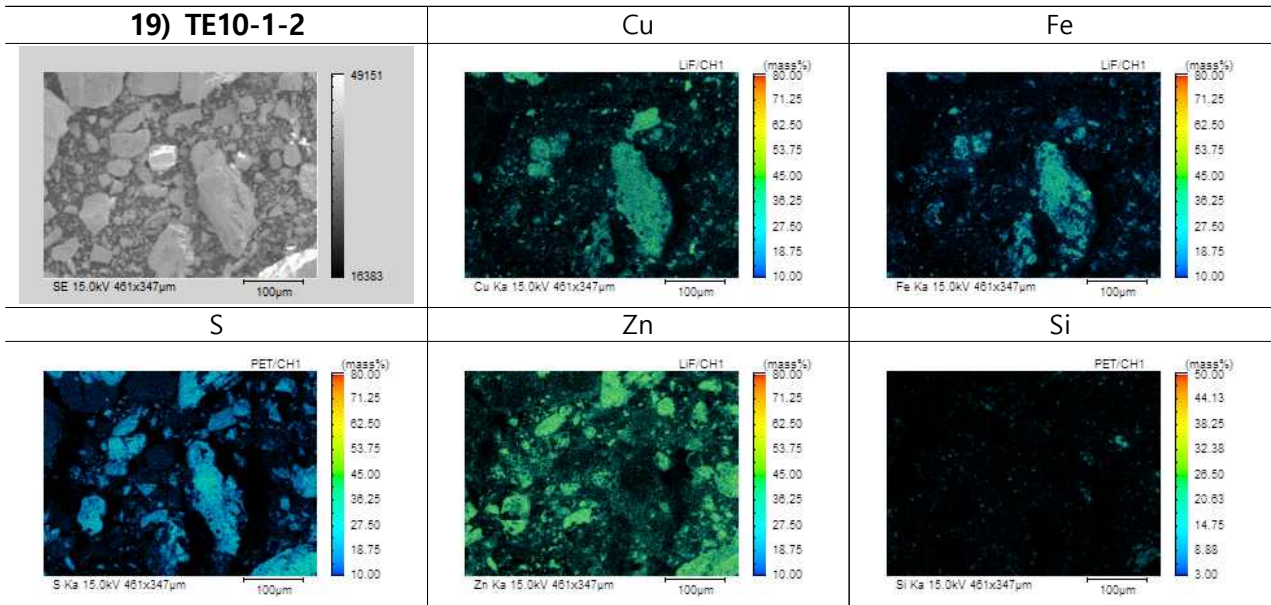


SEM-EDS

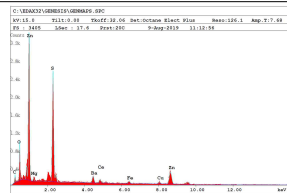


EDS Quantitative Results

Element	Wt%	At%
CK	5.98	16.69
OK	10.15	21.28
AlK	0.30	0.37
SiK	6.72	8.03
SK	25.80	26.99
FeK	2.89	1.74
CuK	12.36	6.53
ZnK	35.80	18.38



SEM-EDS



EDS Quantitative Results

Element	Wt%	At%
CK	6.58	20.30
OK	8.45	19.55
MgK	0.77	1.18
SK	23.34	26.95
BaL	9.31	2.51
CoL	0.00	0.00
FeK	2.38	1.58
CuK	4.76	2.78
ZnK	44.40	25.15

그림 4.4. Zn rich 시료의 EPMA, SEM-EDS 분석결과 요약

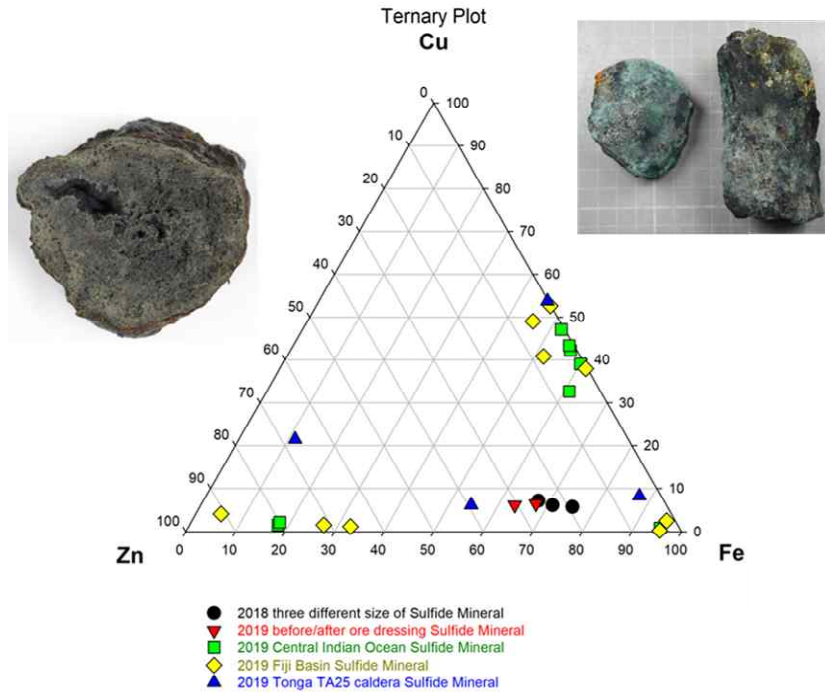


그림 4.5. Cu-Zn-Fe 성분에 따른 열수광상 분류

표 4.1. 다양한 열수광상시료의 주 금속원소 함량

	Area	No. (Location)	Remarks	Fe (%)	Cu (%)	Zn (%)
2018	Fiji Basin+ Tonga Arc		<20 um	31.0	3.3	11.6
			20- 63 um	32.1	2.7	10.4
			63-200 um	32.0	2.4	8.2
2019	Fiji + Tonga		선광전(4)	16.8	1.6	8.1
			선광후(10)	10.0	0.9	3.9
	Central Indian Ocean	Edmond Vent Field	E1805-1	35.7	23.2	0.5
			E1805-2	30.4	0.3	1.3
			E1806-1-1	36.2	19.4	3.7
			E1806-1-2	33.5	30.2	0.4
		OCC 1-1	K1-1801-6-1	37.8	28.2	0.9
			K1-1801-6-2	32.2	25.1	0.6
	OCC 4-1	K4-8-12-1	9.3	0.8	41.8	
		K4-8-12-2	11.0	1.3	49.1	
	Fiji Basin	KF3 1985	F1962-3-1	27.7	29.8	3.3
			F1964-6-1	15.0	0.8	39.5
		KF3 1848	F1964-6-2	18.3	0.7	37.2
			F1971-7-1	30.6	0.1	1.4
		KF2 1657 south	F1971-7-2	3.0	2.4	53.1
			F1971-14-1	37.7	1.0	0.7
		KF2 165 north	F1971-14-2	25.3	19.9	3.6
F1973-4-1			29.6	33.0	0.1	
KF2 1975 north	F1973-4-2	21.8	13.4	0.1		
	Tonga Arc	East vent field	TE10-1-1	31.8	37.0	0.1
TE10-1-2			4.2	8.0	25.1	
West vent field		TW7-13-1	43.5	4.1	2.2	
		TW7-13-2	19.3	2.2	13.9	

○ Sulfide mineral의 실내 용출실험

- Central Indian Ocean, Fiji Basin, Tonga Arc에서 채취한 해저열수광상 시료 중 Cu-Fe rich, Fe rich, Zn-Fe rich, Zn rich 등 4가지 type을 선별하여 10일간 실내용출실험 실시 (그림 4.6)
- 용출된 시료는 미리 산 세척된 0.4 μm 의 폴리카보네이트 막 여과지로 여과하고 고순도의 질산을 가해, pH를 2 이하로 낮춘 후 3가지 모드(hydride, direct, pre-concentration)의 해수 전용 전처리장비(seaFAST SP3)가 연결된 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS; NexION 2000)로 12개 금속 원소 분석



그림 4.6. 인도양, 피지, 통가 해역에서 채취한 sulfide mineral 용출 실험

○ 시간에 따른 pH 변화 특성

- 용출실험에 사용한 인도양 저층수의 pH는 7.95였으며, 입자를 넣은 후 시간증가에 따라 점차적으로 증가하여 10일 후에는 8.06의 pH 값을 보임 (그림 4.7)
- 인도양 저층수에 sulfide mineral을 혼합한 1시간 후 pH는 6.98~7.57로 급격히 감소하였으며, 6시간 까지는 pH가 증가한 후 다시 감소하는 특징을 보임
- 10일간 용출실험 후 pH의 범위는 6.35~7.32로 초기 pH 값에 비해 0.63~1.65 정도 감소한 특징을 보임. Fiji Basin에서 채취한 Fe rich type이 가장 큰 폭의 감소를 보임
- 해저자원 채취 시 해수 pH가 감소할 가능성이 있으나, 육상 광산에서 발생하는 산성광산폐수의 pH가 3이하인 것에 비하면 상대적으로 영향이 적을 것으로 판단됨. 또한 해양이 pH 변화의 buffer 역할을 할 것으로 판단됨. 하지만 pH의 감소폭은 적으나, 생물 독성 실험결과 pH 변화에 대한 요소를 고려해야 함

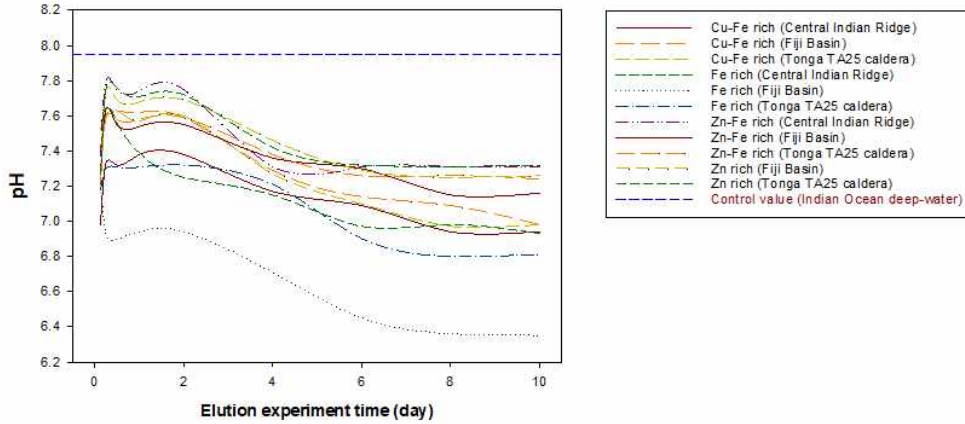


그림 4.7. 용출실험 후 시간에 따른 pH의 변화

○ 피지분지 sulfide mineral의 시간에 따른 미량원소 농도 변화 특성 (그림 4.8)

- As와 V는 해수보다 용출수에서의 농도가 낮아지는 경향을 보여, 해수 중에 있는 용존상태의 As와 V가 sulfide mineral에 의하여 제거된 것으로 판단됨
- 나머지 금속 원소는 control로 사용된 인도양 심층수에 비해 농도가 큰 폭으로 증가함. Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd는 용출 시간이 증가할수록 용출수 내 이들 원소의 농도가 점차적으로 증가하는 경향을 보임
- 용출수 내 Pb 성분은 용출 초반에 많은 양이 sulfide mineral로부터 용출되었다가, 시간이 경과할수록 다시 입자에 흡착되어 제거되고 있는 특징을 보임

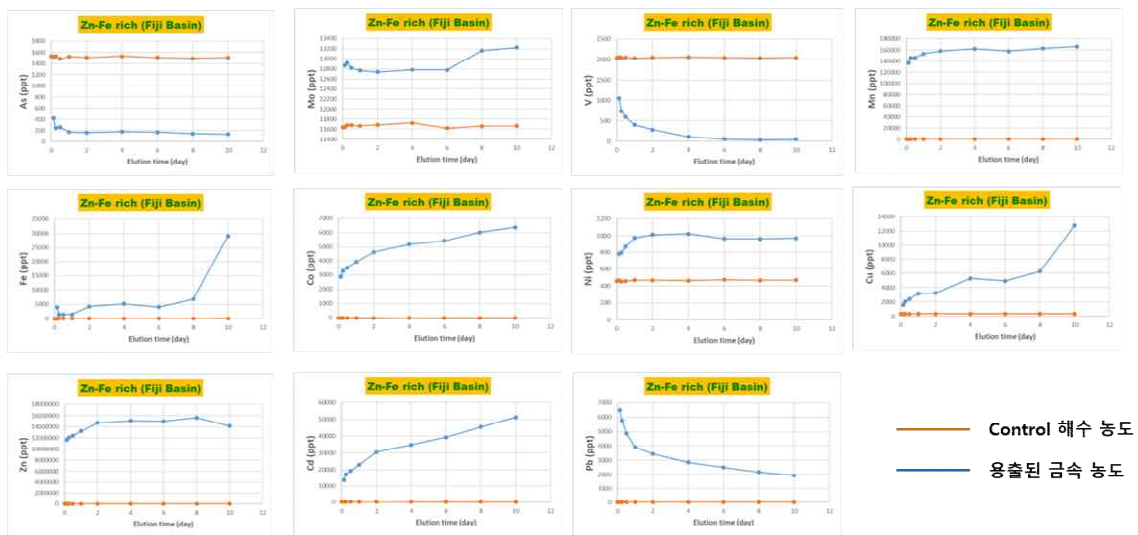


그림 4.8. 피지분지에서 채취한 sulfide mineral 용출물의 금속농도 변화

○ 각 유형별 해저열수광상의 Cu 원소 용출특성

- Cu-Fe rich sulfide mineral의 경우, Central Indian Ocean과 Fiji Basin 시료에서는 Cu 값이 초기에 많은 양이 용출된 후 점차 감소하는 시간변화 특징을 보이나, Tonga Arc 시료에서는 시간 증가에 따라 Cu 농도가 지속적으로 증가함 (그림 4.9)
- Fe rich sulfide mineral의 경우 Central Indian Ocean과 Fiji Basin 시료에서는 초기에 Cu가 큰 폭

으로 용출된 후 시간 증가에 따라 감소하고 있으나, Tonga Arc 지역에서 채취한 시료는 2일까지 감소하다 이후 농도가 약간 증가함 (그림 4.10). 절대적인 구리 용출량은 Cu-Fe rich 유형에 비해 상대적으로 적음

- Zn-Fe rich sulfide mineral의 경우, 용출수 내 구리의 농도는 Fe-rich와 Cu-Fe rich 유형에 비해 낮은 특징을 보임. Central Indian Ocean과 Fiji Basin 시료는 Cu 농도가 시간이 경과함에 따라 증가하나, Tonga Arc 시료에서는 반대로 점차 감소하는 결과를 보임 (그림 4.11)
- Zn rich sulfide mineral의 경우, 용출실험 10일 후 용출수 내 구리의 농도가 피지해역 7410 ppt, 통가해역 19768 ppt로 다른 유형 해저열수광상에 비해 용출수 내 구리의 농도가 낮은 특징을 보임. 시간이 경과할수록 두 해역 시료 모두 용출수 내 구리의 농도가 점차적으로 증가함 (그림 4.12)
- 시간 경과에 따른 Cu 농도 변화는 지역이나 sulfide mineral의 type에 관계없이 다른 특징을 보이는데, 이는 열수광상을 형성한 환경의 온도, 압력 차이에 의한 것으로 판단됨. 제공된 시료의 광물학적 특성과 용출특성과의 비교를 통한 해석이 필요

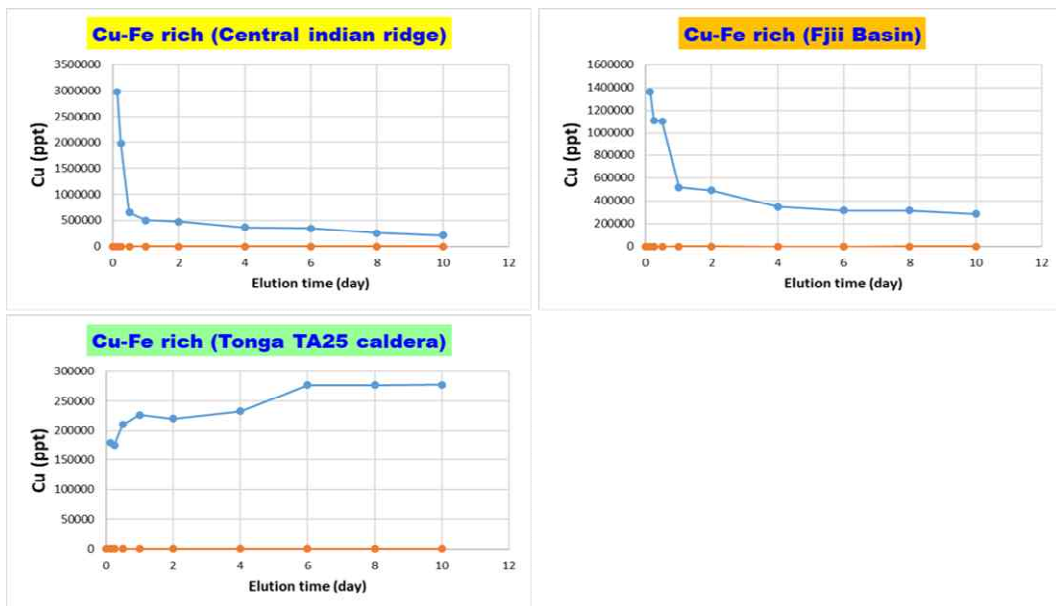


그림 4.9. 해역별(인도양, 피지, 통가) Cu-Fe rich sulfide mineral의 구리 용출특성

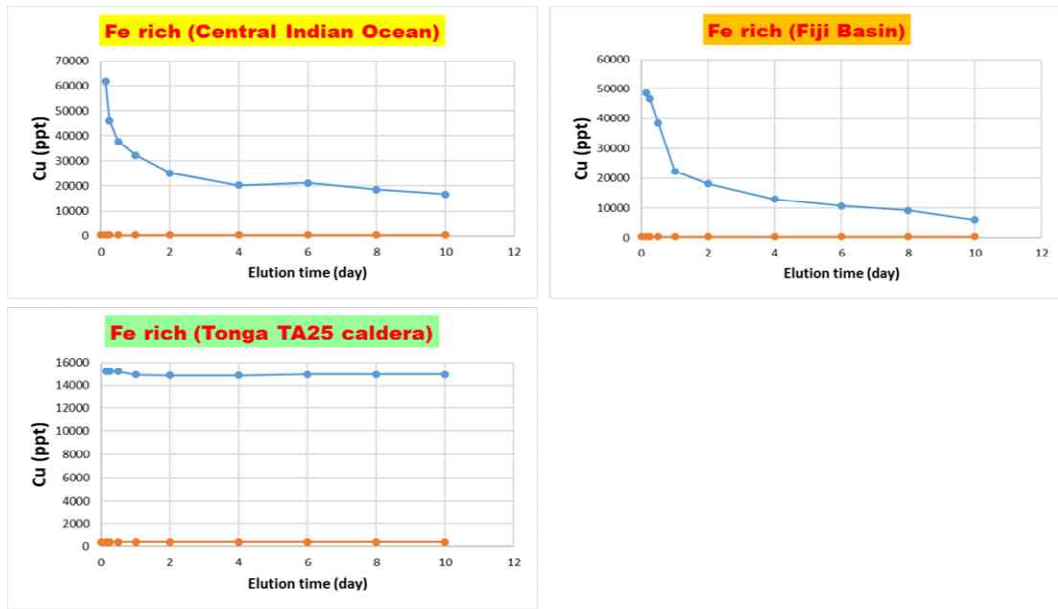


그림 4.10. 해역별(인도양, 피지, 통가) Fe rich sulfide mineral의 구리 용출특성

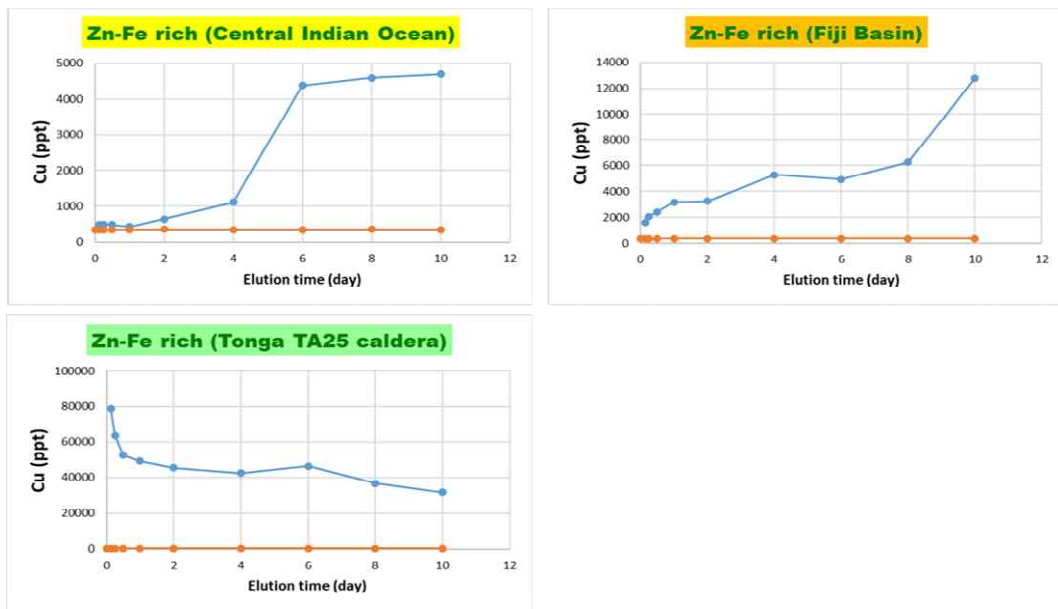


그림 4.11. 해역별(인도양, 피지, 통가) Zn-Fe rich sulfide mineral의 구리 용출특성

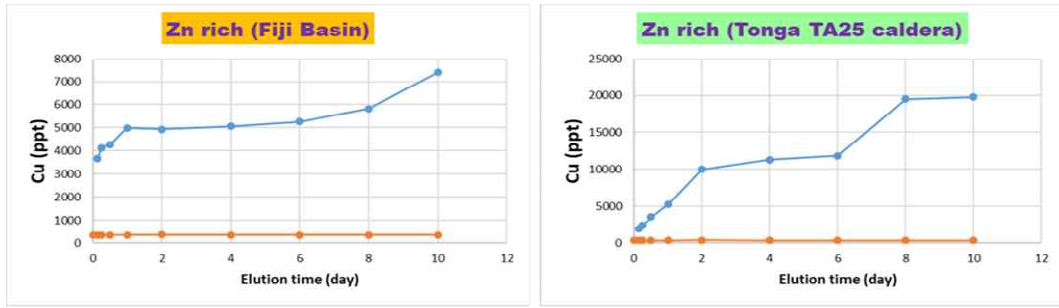


그림 4.12. 피지, 통가해역 Zn rich sulfide mineral의 구리 용출특성

○ 각 유형별 해저열수광상의 Zn 원소 용출특성

- Cu-Fe rich sulfide mineral의 경우, 인도양 시료의 경우 용출 초반 농도가 감소하였다가 일정한 농도를 유지함. 그러나 피지 해역의 해저열수광상은 용출 초반 약 40000 ppt의 농도였으나, 용출 시간 증가에 따라 농도가 점차적으로 증가함. 통가 해역의 해저열수광상에서는 전반적으로 많은 양의 아연이 용출되며, 시간이 경과할수록 용출되는 아연 농도가 점차 감소하는 특징을 보임 (그림 4.13)
- Fe rich sulfide mineral의 경우, 인도양, 피지, 통가 해역 모두 용출 시간 초반에 매우 높은 아연 농도를 보이다가 농도가 감소하나, Cu-Fe rich 유형과 같이 감소폭이 크지는 않음 (그림 4.14)
- Zn-Fe rich sulfide mineral의 경우, 통가 해역의 경우 Fe-rich와 유사하게 용출 실험 초반에 용출된 아연의 양이 가장 높으며, 이후 농도가 약간 감소하는 특징을 보임 (그림 4.15). 그러나 인도양과 피지 해역의 해저열수광상에서는 시간이 증가할수록 용출수 내 아연의 농도가 점차 증가하는 경향을 보임
- Zn rich sulfide mineral의 경우, 피지와 통가 해역의 해저열수광상에서 모두 용출 시간이 증가할수록 용출수 내 아연 농도가 증가함. 하지만 용출수 내 아연 농도 총량은 타 유형에 비해 상대적으로 낮게 나타남 (그림 4.16)
- 따라서 다양한 연구지역/시료 type에 대한 화학특성 및 금속 안정동위원소 비 data base 구축이 오염인자 추적을 위해 중요할 것으로 판단됨

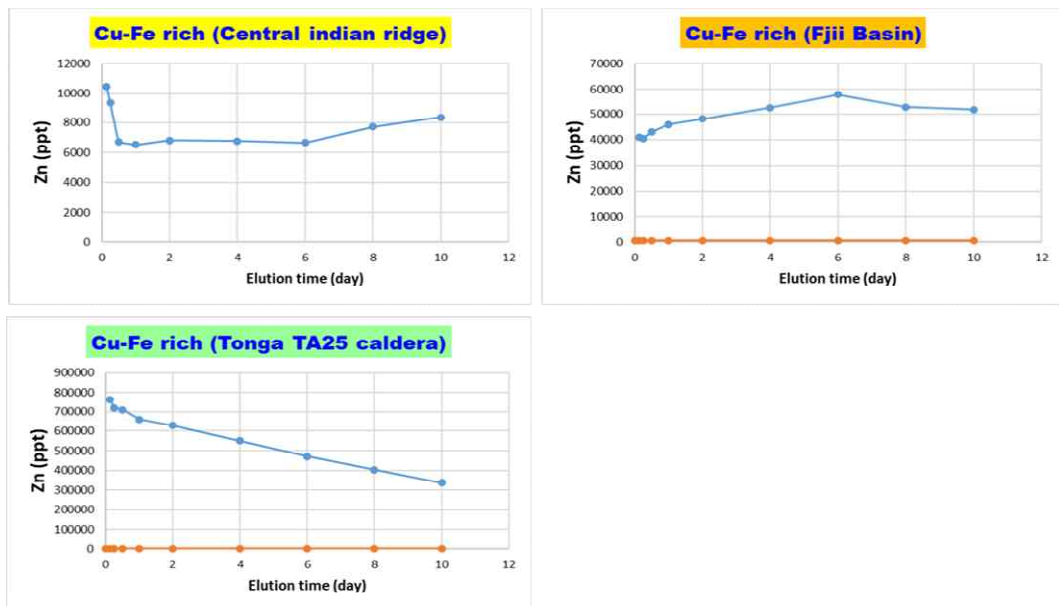


그림 4.13. 해역별(인도양, 피지, 통가) Cu-Fe rich sulfide mineral의 아연 용출특성

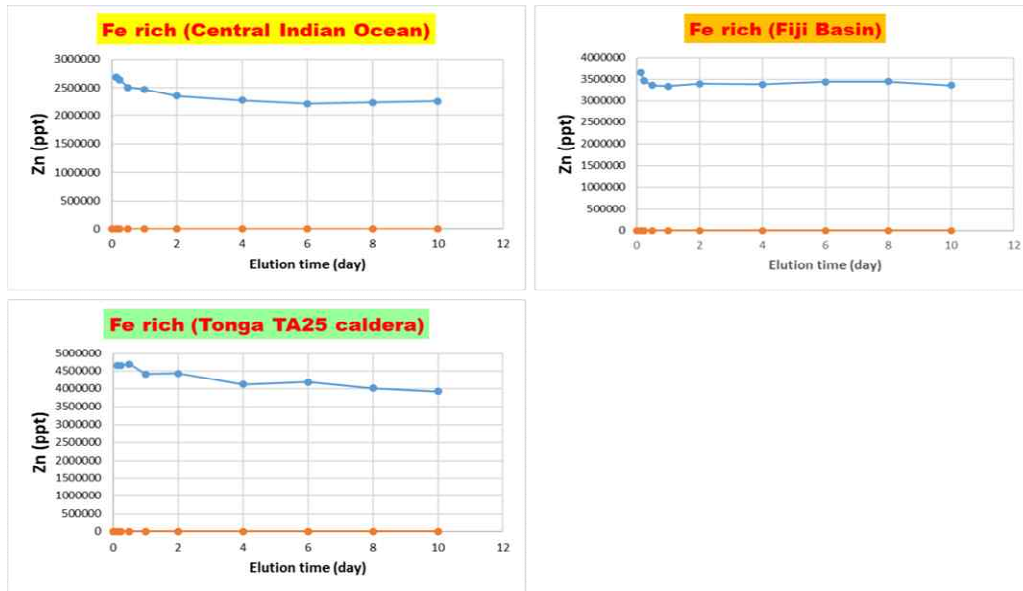


그림 4.14. 해역별(인도양, 피지, 통가) Fe rich sulfide mineral의 아연 용출특성

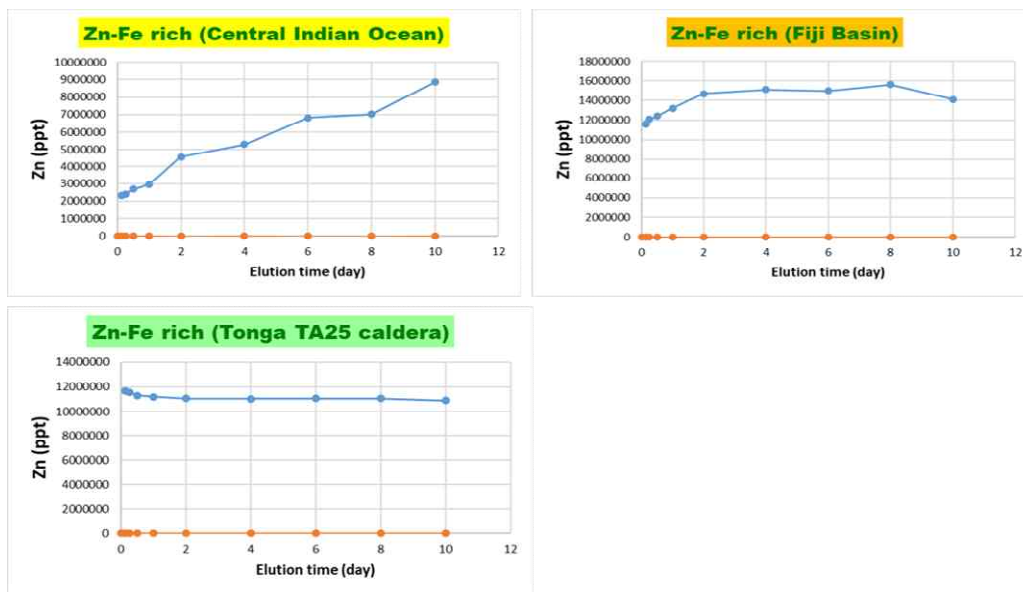


그림 4.15. 해역별(인도양, 피지, 통가) Zn-Fe rich sulfide mineral의 아연 용출특성

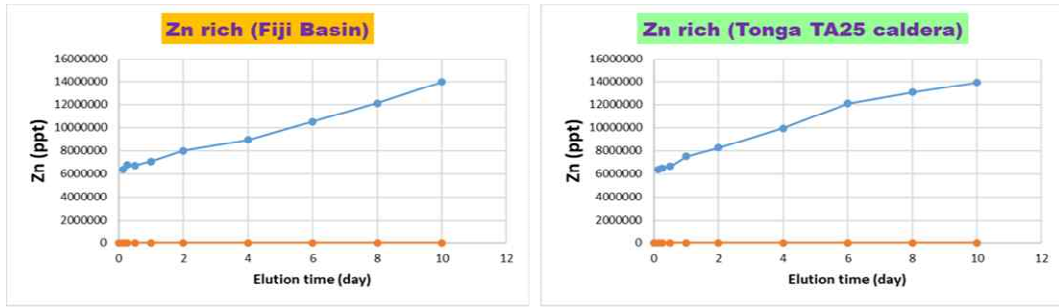


그림 4.16. 피지, 통가 해역 Zn rich sulfide mineral의 아연 용출특성

○ 해저열수광상 선광잔류물 화학성분 특성

- 100 mesh($150 \mu\text{m}$)로 분말화한 원광 25kg을 선광처리(성과지표 7 연구결과 참조)하여 100kg의 입자상 및 용존상 선광잔류물 제작
- 선광잔류물을 입자상과 용존상으로 분리 후 원소조성 분석 (그림 4.17)
- 원광과 비교할 때 황화광물에 포함된 Fe, Pb, Zn, Cu 등의 원소가 정광에 포집되어 함량이 낮게 나타남
- 맥석광물에 풍부한 원소(예: Al, Ti, U, Zr 등)는 잔류물에 부화되어, 효과적으로 유가광물이 회수됨을 지시
- 원광과 입자상의 원소분포 양상은 유사하며, 절대농도만 차이를 보임. 주요 맥석광물 구성원소인 Si의 함량이 측정되지 않으므로, 전체적인 입자상 내 원소 함량은 잔류물에서 감소하는 것으로 보임 (그림 4.18, 4.19)
- 용존상의 원소분포는 원광이나 입자상 잔류물과는 매우 다르게 나타나며, 특히 Na, Ca, Mg, K 등 일반적인 주원소가 매우 높게 나타남
- 선광 과정에서 사용한 수돗물 내 포함된 금속원소와 포수제 및 시약에 포함된 Na, K 등의 농도가 반영되었을 가능성과 수용성 금속원소가 용출되었을 가능성이 있음
- 원광의 용출실험 결과와는 차이를 보이며, 이는 선광 과정에서 포수제의 사용으로 황화광물 내 포함된 금속원소는 상대적으로 용출상으로 용해되지 않았기 때문으로 해석됨

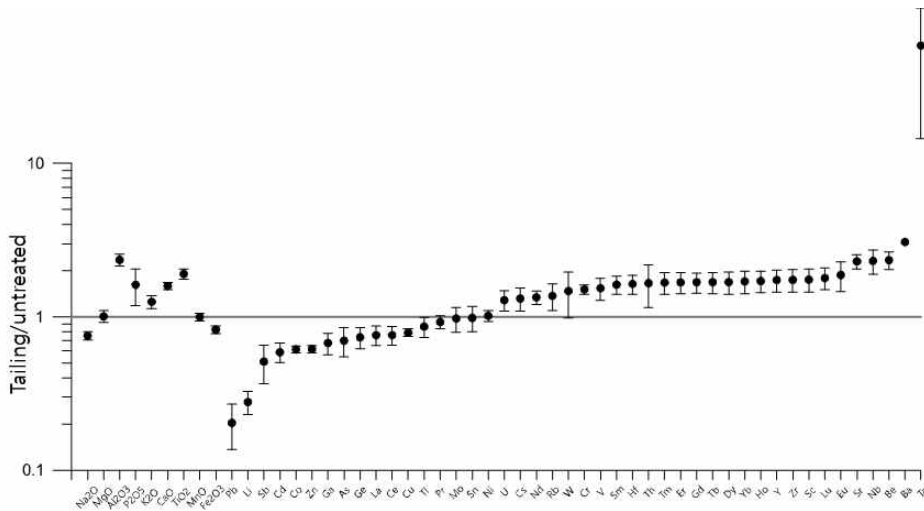


그림 4.17. 잔류물/원광 내 원소의 상대적 함량 비교

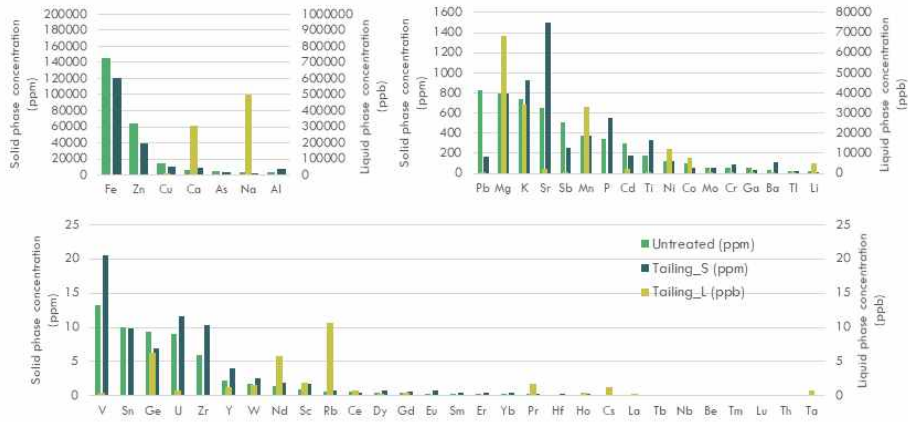


그림 4.18. 원광, 입자상 잔류물, 용존상 잔류물 내 원소의 절대농도

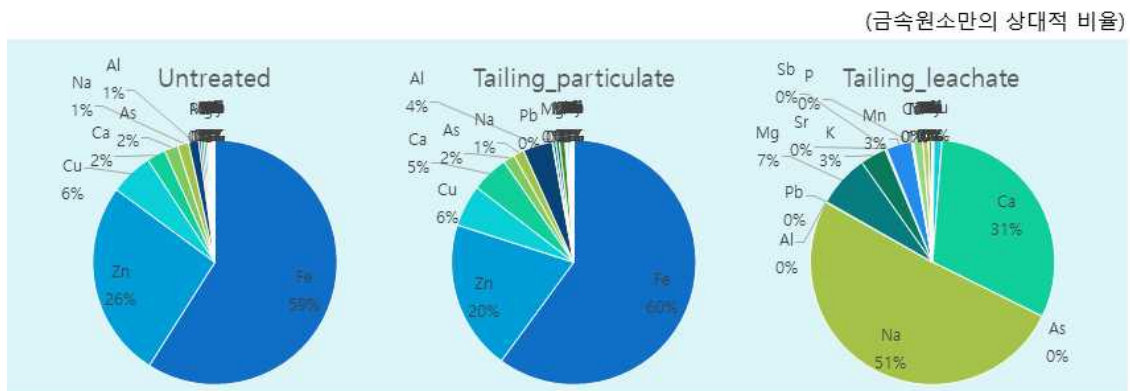


그림 4.19. 원광, 입자상 잔류물, 용존상 잔류물 내 금속원소만의 상대적 비율

- ICP-MS/EPMA를 이용하여 다양한 해저열수광상 시료의 화학/물리 특성 분석 및 주·미량원소 함량 DB 구축 (표 4.2)
- 입자독성실험을 위한 표준시료1; Fiji Basin+Tonga Arc, 3개 크기 구분(<math> <20\ \mu\text{m}</math>, $20\text{-}63\ \mu\text{m}$, $63\ \mu\text{m}\text{-}2\text{mm}$)
- 선광실험 및 선광잔류물 독성실험을 위한 표준시료2; Fiji Basin+Tonga Arc
- 단일시료; Central Indian Ridge(8점), Fiji Basin(9점), Tonga Arc(4점)에서 획득한 다양한 열수광상 시료의 화학적 특성규명 및 주요 원소의 존재양상 확인
- 분석결과 해저열수광상 시료에는 Si, S, Fe, Cu, Zn 등의 원소가 풍부하게 존재. 주요 금속원소의 종류에 따라 분석한 열수광상 시료를 Cu-Fe rich, Zn-Fe rich, Zn rich, Fe rich 등 4가지 종류로 구분. 세 원소의 합은 32.0%-66.8%의 범위를 보이며, 지역에 따른 특성은 보이지 않음
- $20\ \mu\text{m}$ 이하의 입자를 이용하여 용출실험을 수행하고 용출수 성분 DB 구축 (표 4.3)
- Tonga Arc(4점)에서 채취한 해저열수광상 시료 중 Cu-Fe rich, Fe rich, Zn-Fe rich, Zn rich 등 4가지 type을 선별하여 10일간 실내용출실험 실시
- 실내 용출실험에 사용한 해수는 인도양에서 채취한 저층수를 이용. 시료와 해수의 상대적인 비율을 1g/L로 설정하였으며, 해수에 입자를 넣고 1hr, 6hr, 12hr, 1d, 2d, 4d, 6d, 8d, 10d 경과할 때마다 일부 시료를 채취하여 산세척된 $0.4\ \mu\text{m}$의 여과지로 여과한 후, pH와 용존미량원소를 분석

- 광석의 type과 상관없이 Zn의 용출량이 가장 높은 것으로 나타남
- Cu와 Zn의 시간에 따른 용출특성 결과를 통해, 향후 생물독성 시 용출수를 준비하는 시간을 1일로 설정하여 독성과 연계된 실험을 수행

○ 생물독성실험에 사용된 표준시료1, 표준시료2(선광후 입자)의 용출수 성분 DB 구축 (표 4.4)

표 4.2. 다양한 해저열수광상 시료의 화학성분

	Area	Remark	Fe	Zn	Cu	Pb	Cd	Mn	Co	Ni
			(%)			(mg/kg)				
표준시료 1 (입자독성 실험)	Fiji Basin+Tonga Arc	(<20µm)	30.97	11.59	3.26	506	365	273	247	151
		(20-63µm)	32.13	10.39	2.75	457	321	285	219	144
		(63µm-2mm)	32.02	8.16	2.41	436	269	214	187	4
표준시료 2 (선광실험)	Fiji Basin+Tonga Arc	(선광 전)	16.88	8.33	1.62	347	484	330	111	141
		(선광 후)	9.98	3.65	0.98	298	313	171	50	95
단일시료	Central Indian Ridge									
	Edmond Vent Field	E1805-1	35.71	0.51	23.18	234	6	34	615	15
		E1805-2	30.38	1.25	0.26	279	44	7	2526	2
		E1806-1-1	36.22	3.74	19.38	723	145	15	3550	4
		E1806-1-2	33.47	0.41	30.21	100	19	3	3037	5
	OCC 1-1	K1-1801-6-1	37.78	0.88	28.16	7	47	7	4860	15
		K1-1801-6-2	32.16	0.55	25.05	29	27	12	5094	12
	OCC 4-1	K4-8-12-1	9.28	41.78	0.79	2042	1030	104	10	1
		K4-8-12-2	10.99	49.07	1.30	943	1320	112	9	1
	단일시료	Fiji Basin								
KF3 1985		F1962-3-1	27.68	3.29	29.84	210	99	34	2	0
KF3 1848		F1964-6-1	14.99	39.49	0.83	853	1278	782	116	2
		F1964-6-2	18.34	37.17	0.67	965	1341	824	115	2
KF2 1657 south		F1971-7-1	30.59	1.37	0.07	191	21	1225	0	3
KF2 165 north		F1971-7-2	2.98	53.10	2.38	1764	1391	176	0	0
		F1971-14-1	37.74	0.68	0.99	1182	31	687	1	7
KF2 1975 north		F1971-14-2	25.28	3.62	19.91	108	277	35	12	1
		F1973-4-1	29.62	0.08	32.98	1	7	2	52	2
F1973-4-2		21.82	0.11	13.40	30	2	7	236	2	
단일시료	Tonga Arc									
	East vent field	TE10-1-1	31.75	0.12	36.99	80	6	5	0	0
		TE10-1-2	4.23	25.06	8.00	4667	1541	19	0	0
	West vent field	TW7-13-1	43.46	2.18	4.09	490	164	34	0	0
		TW7-13-2	19.28	13.91	2.17	893	1304	125	0	1

표 4.3. Tonga Arc에서 채취한 다양한 해저열수광석 용출수의 금속성분

		Fe	Zn	Cu	Pb	Cd	Mn	Co	Ni
East vent field									
TE10-1-1	(입자성분)	(31.75%)	(0.12%)	(36.99%)	(80mg/kg)	(6mg/kg)	(5mg/kg)	(0mg/kg)	(0mg/kg)
(Cu-Fe-rich)	(용출시간(hr))	(ng/kg)							
	1	1409	764520	179916	105	3228	2303	63	765
	6	1635	720640	175272	69	3258	2315	66	792
	12	1596	709888	210981	59	3395	2309	71	801
	24	1876	660271	227114	50	3411	2340	61	792
	48	2239	628189	220958	41	3402	2362	63	796
	96	3366	550432	233311	48	3419	2368	64	790
	144	7033	470156	276918	62	3384	2339	59	737
	192	7886	403338	277103	58	3400	2334	62	710
	240	20936	337436	277457	43	3612	2461	60	695
West vent field									
TE10-1-2	(입자성분)	(4.23%)	(25.06%)	(8.00%)	(4667 mg/kg)	(1541 mg/kg)	919 mg/kg)	(0.072 mg/kg)	(0.107 mg/kg)
(Zn-rich)	(용출시간(hr))	(ng/kg)							
	1	1619	6375302	1949	678904	14205	5655	81	787
	6	1687	6495129	2394	635538	16385	5785	80	715
	12	1644	6654471	3552	581329	18055	5724	80	719
	24	1600	7506065	5253	569985	22005	6151	80	692
	48	1732	8270575	10010	530487	27515	5982	79	672
	96	1623	9945328	11316	444607	35051	6128	81	690
	144	4033	12097473	11846	388302	44673	7002	84	720
	192	4130	13060234	19471	355931	51671	6850	85	692
	240	5389	13918397	19769	331648	60452	7053	87	632
West vent field									
TW7-13-1	(입자성분)	(43.46%)	(2.18%)	(4.09%)	(490 mg/kg)	(164mg/kg)	(34mg/kg)	(0.025mg/kg)	(0.387mg/kg)
(Fe-rich)	(용출시간(hr))	(ng/kg)							
	1	692	4662070	15224	1003	23575	6493	22	761
	6	1102	4666451	15230	1035	24186	6612	24	761
	12	1318	4697127	15217	1003	24490	6659	28	761
	24	1135	4412399	14932	692	24500	6648	22	747
	48	1130	4431370	14868	341	24474	6751	23	743
	96	659	4121663	14877	283	24997	6723	20	744
	144	4443	4184564	14952	238	25191	6928	22	748
	192	7176	4009246	14962	230	25422	7065	20	748
	240	13679	3925118	14962	204	25868	7092	23	748
West vent field									
TW7-13-2	(입자성분)	(19.28%)	(13.91%)	(2.17%)	(893mg/kg)	(1304mg/kg)	(125mg/kg)	(0.049mg/kg)	(1.373 mg/kg)
(Zn-Fe-rich)	(용출시간(hr))	(ng/kg)							
	1	1406	11648917	78940	3407	118443	14118	31	838
	6	1577	11543536	63737	3570	121959	14289	31	842
	12	1166	11303849	52480	3487	114286	14412	31	762
	24	1560	11186464	49131	4001	125742	14398	33	742
	48	1420	11074853	45308	4378	128861	14302	27	759

	96	1219	11047662	42491	4211	127919	14642	28	730
	144	1731	11072660	46309	4311	145989	14815	30	761
	192	2398	11071650	36642	3851	145916	15179	27	729
	240	14027	10912861	31585	2790	152732	15587	27	632

표 4.4. 표준시료1, 표준시료2 해저열수광석 용출수의 금속성분

	Area	Remark	Fe	Zn	Cu	Pb	Cd	Mn	Co	Ni	
표준시료 1 (입자독성 실험)	Fiji Basin + Tonga Arc (<20 μ m 열수광상입자)	(입자성분)	(30.97%)	(11.59%)	(3.26%)	(506mg/kg)	(365mg/kg)	(273mg/kg)	(247mg/kg)	(151mg/kg)	
		(용출시간 (hr))	(ng/kg)								
		1	881	7627966	50423	4474	95226	183360	28393	5377	
		2	3948	7695117	57678	4388	96982	184675	27959	5465	
		3	6441	7220541	61328	3539	99317	188720	29392	5483	
		6	1242	8810057	55755	2905	93490	169141	26732	4877	
		12	8635	9361268	58295	2407	97332	167904	27076	4765	
		24	1034	9590368	53430	1674	97458	156941	25709	4529	
		48	1217	11681685	55033	522	106753	160981	28075	4661	
		96	999	15936334	60728	496	128187	189959	36311	5505	
표준시료 2 (선광실험)	Fiji Basin + Tonga Arc (<150 μ m 선광후입자)	(입자성분)	(9.98%)	(3.65%)	(0.98%)	(298mg/kg)	(313mg/kg)	(171mg/kg)	(50mg/kg)	(95mg/kg)	
		(용출시간 (hr))	(ng/kg)								
		0	823	770	198	15	97	57	10	536	
		1	5392	586522	16868	66930	23569	24347	4139	7675	
		2	4332	566514	16443	62212	25874	25723	4300	8074	
		3	3786	543730	16353	54992	25480	26887	4442	8039	
		6	2763	471735	15785	44709	25667	26167	4281	7913	
		12	3891	450187	17380	41124	26342	26070	4361	7860	
		24	4734	456250	20715	35530	27254	27550	4488	8203	
		48	7467	529134	27078	31326	29020	28737	4974	8355	
72	7243	652872	44191	35252	30378	30883	5456	8592			
96	7996	805935	39100	26698	31899	29789	5784	8575			

4.2 금속 안정동위원소 라이브러리 구축 (2020년, 2021년, 2022년)

○ 주변 생태계에 영향을 미치는 오염원 기원 규명 및 기여율 파악이 목표

- 해양 광물자원을 개발하는 주변 해수와 생물체 내에 포함되어 있는 중금속의 동위원소 값을 이용하여 오염원의 기원과 각 오염원의 기여율 파악
- 가능한 중금속 기원으로는 1) 해수, 2) 광물자원(해저열수광상, 망간단괴), 3) 선박기원 물질 (방오도료), 4) 심해퇴적물 등 4가지가 존재 (그림 4.20)

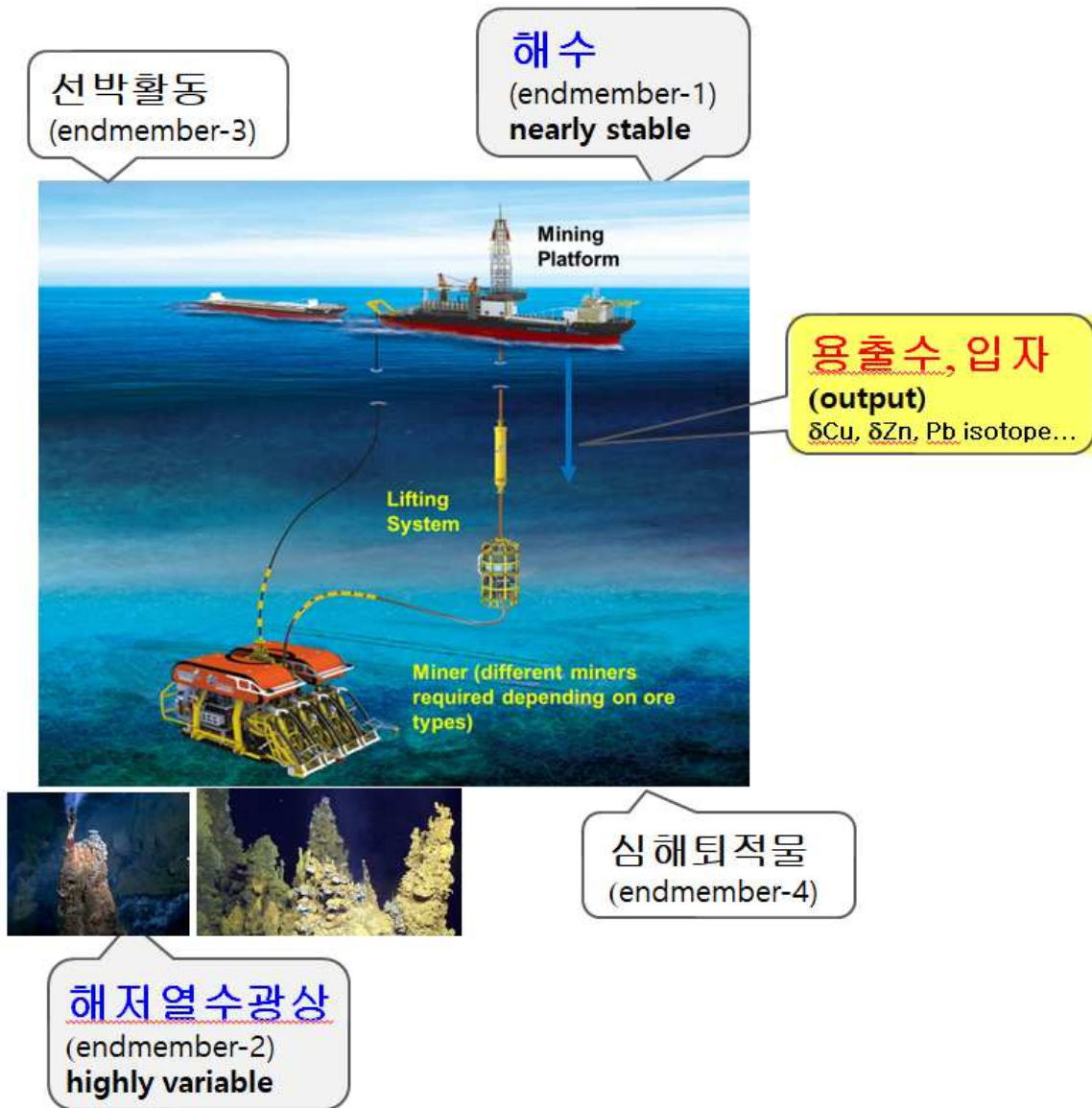


그림 4.20. 해양환경에서 산출되는 중금속의 가능한 기원

○ 분석기반 구축 1 - 해저열수광상 금속 안정동위원소비

- 화학특성 분석과 용출실험을 수행한 다양한 연구지역(Central Indian Ocean, Fiji basin, Tonga Arc) 과 시료타입(Cu-Fe rich, Fe rich, Zn-Fe rich, Zn rich)에 대한 sulfide mineral 내 Cu 동위원소 분석을 위한 QA/QC 및 컬럼 분리를 완료 (그림 4.21)
- 기존 column 분리를 위한 분리기법은 Cu 농도가 수백 ppm 수준인 해양퇴적물에 최적화 되어 있음

- 로, 이와 특성이 다른 sulfide mineral과 Mn nodule에 대한 QA/QC를 수행
- 컬럼 분리 후 Cu 최종농도 600~800 ng를 타겟으로 Cu, Zn를 화학적으로 분리한 결과 모두 99.9%의 좋은 회수율을 보임 (그림 4.22)
 - 해양광물자원 내에는 Cu, Zn가 수십 % 수준으로 매우 많이 포함되어 있어, 해양퇴적물과 유사하게 Pb 동위원소 분석을 실시하면 다중검출기 유도결합 플라즈마 동위원소 질량분석기(MC-ICP-MS)가 심각하게 오염될 가능성이 매우 높은 것으로 분석됨. 따라서 향후 Pb 동위원소 분석을 위해서는 column 분리법을 적용해야 할 것으로 판단됨. 따라서 Pb resin을 이용하여 열수광상 시료 내 Pb 분리가 가능한 컬럼분리 method를 정립함 (그림 4.23)
 - 일부 sulfide mineral의 경우, Cd의 용출량이 상당한 결과를 보여 Cd isotope의 적용 가능성 역시 검토해야 할 필요가 있는 것으로 판단됨

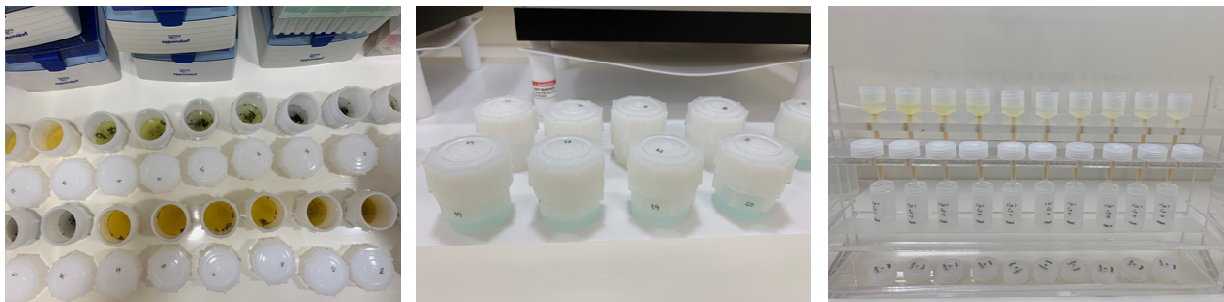


그림 4.21. 동위원소 분석을 위한 다양한 Sulfide mineral의 전처리 과정 및 AP-MP1 교환수지를 이용한 컬럼분리

Column을 이용한 Cu, Zn 분리 모식도

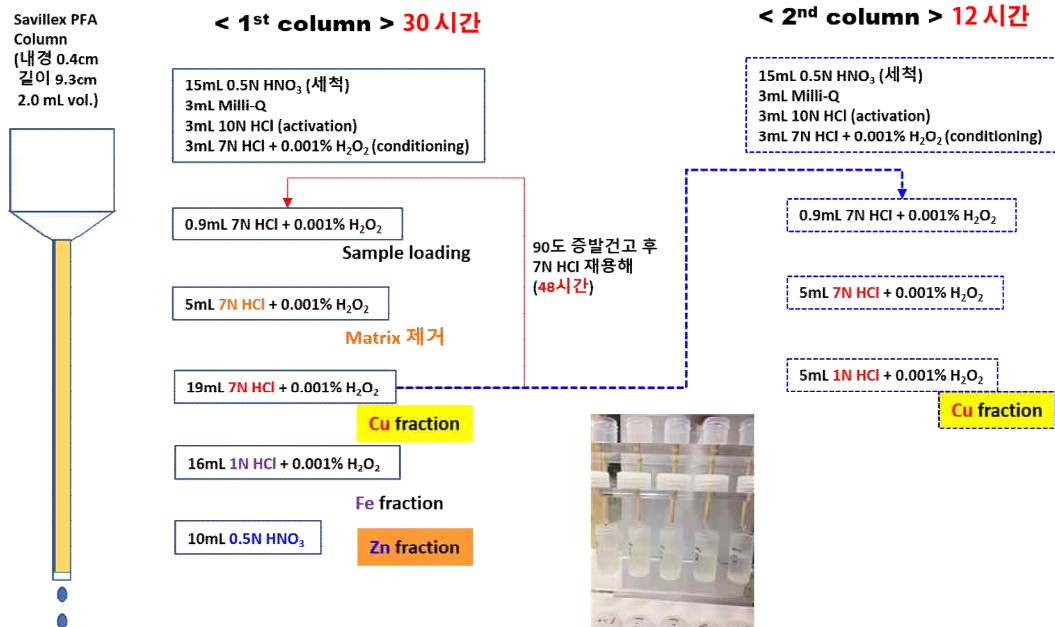


그림 4.22. Sulfide mineral 내 Cu와 Zn의 컬럼 분리 절차도

Pb resin (Eichrom)

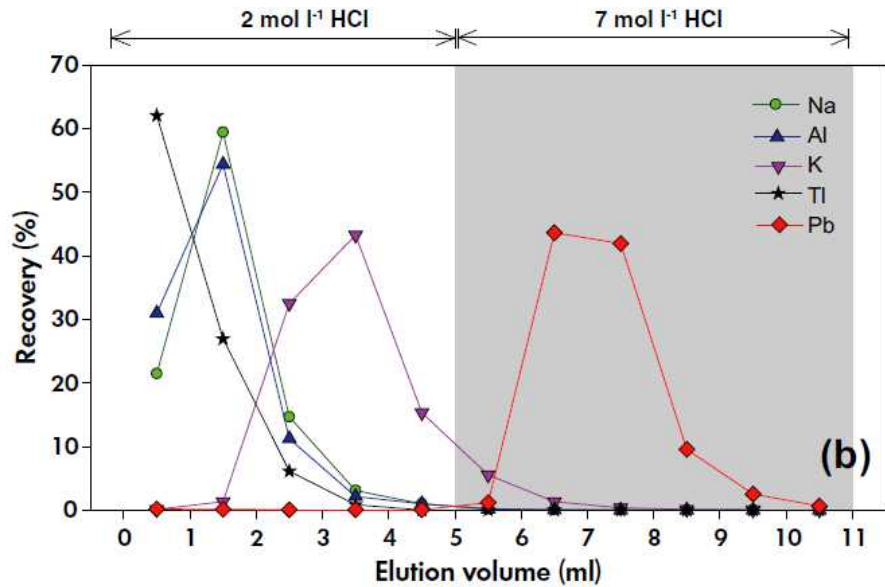
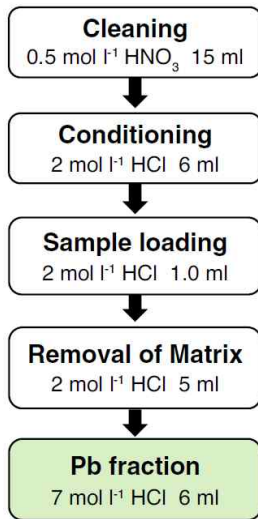


그림 4.23. Sulfide mineral 내 Pb 컬럼분리 절차도 및 시간에 따른 분리

○ 분석기반 구축 2 - 해저열수광상 용출수 내 금속 안정동위원소비

- 해저열수광상 개발 시 파쇄-이송-선광-입자처리 등 여러 과정 중 광석 입자에서 해수로 금속 성분이 용출되어 환경에 영향을 미치게 됨. 따라서 황화광물에서 해수로 용출되는 과정에서 발생 가능한 동위원소 분별과정의 이해는 향후 해양에 미치는 오염범위 산정이나 해양생물에 축적되는 금속오염물의 기원을 확인하는데 유용
- 용출수 내 금속 원소는 인도양이나 태평양 해수에 비해서는 농도가 높으나 직접 동위원소를 분석하기에는 농도가 낮음. 또한 해수 내 Na, Mg 등이 동위원소 분석에 방해물질로 작용하므로, 낮은 농도의 금속 원소를 농축시키는 과정이 필수적임
- Nobias resin을 이용하여 황화광물 용출수에 대한 금속 원소 농축여부를 확인하였으며, 주요 오염 발생 원소인 Cu와 Zn를 99% 이상의 회수율로 농축 가능한 실험방법을 정립함. 이는 용출수 뿐 아니라, 또 다른 end member인 인도양/태평양 해수 내 금속동위원소 분석에도 적용이 가능한 방법임 (그림 4.24)
- 0.2 μm 의 capsule filter로 여과한 인도양 해수를 해저열수광상과 해수의 비율은 1g/L가 되도록 하여 10일까지 용출실험을 수행한 시료의 일부를 Nobias resin에 흡착시켜 구리, 아연, 납 등을 농축시키고, 최종 1N 질산 10 mL를 이용하여 농축된 금속을 분리함. 분리한 시료의 일부를 100배 희석하여 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS; iCAP-Q)로 구리, 아연 납의 농도를 분석
- 동위원소 분석시에는 다른 원소가 방해물질로 작용하여, 자료의 영향을 미치므로, 순수하게 타겟원소만 분리하는 것이 매우 중요함. 본 과제를 통해 set-up한 컬럼분리법을 이용하여 농축된 용출수 내 구리, 아연 및 납을 분리하였음. 아연과 구리는 용출수 내 농도가 높으므로, 각각 600~1200ng의 양을 분리하였으며, 납은 용출수 내 농도가 매우 낮아 100 ng의 시료를 Pb resin을 이용하여 순수한 Pb를 분리함
- 용출수 내 최종 분리된 구리, 아연, 납 시료는 다검출기유도결합 플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS;

Neptune plus)를 사용하여 분석함. 구리는 100 ppb, 아연은 200 ppb로 농도를 맞추었으며, 분석과정 중에 발생하는 instrumental drift를 보정하기 위하여 각각 100ppb의 아연(IRMM-3702)과 구리(AE647)를 첨가하여 분석을 수행함. 남은 최종 농도를 50 ppb로 설정하였으며 시료 내 납과 탈륨(Tl)의 농도를 10:1로 맞추었음



그림 4.24. Nobias resin을 이용한 용출수 내 금속 농축(붉은색 원)

○ 분석기반 구축 3 - 해수, 퇴적물 내 금속 안정동위원소비

- 해수에는 Cu, Zn, Pb의 함량이 매우 낮아, 해수 내 금속 안정동위원소 분석을 위해 Nobias 컬럼을 이용하여 금속 농도를 농축하는 방법을 정립함 (그림 4.25)
- 미리 산 세척된 0.4um의 캡슐 필터를 이용하여 현장에서 인도양 심층수를 여과한 후 울트라급의 질산을 가해 pH를 1~2로 유지하여 실험실까지 보관함. 해수 6L를 고순도의 ammonium acetate와 ammonium solution을 이용하여 pH를 6으로 맞춘 후 연동펌프를 이용하여 Nobias 컬럼에 1.5~2.0 ml/min의 속도로 농축을 실시함. Nobias 컬럼에 농축된 금속 원소는 초순수로 충분히 세척하여 Na, Mg, Ca 등 구리와 아연 동위원소 분석에 방해되는 염분을 제거한 후 고순도의 1N 질산으로 컬럼에 흡착되어 있는 금속원소를 분리함
- 농축된 해수시료 내 금속 원소 중 Cu, Zn은 AG-MP1 resin, Pb은 Pb resin을 이용하여 99% 이상의 회수율이 되도록 컬럼분리 과정을 통해 각각의 금속원소를 분리함. 분리된 금속원소의 일부를 채취하여 유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS; iCAPQ Thermo Scientific Co.)로 Cu 100 ppb, Zn 200 ppb, Pb 50 ppb로 농도를 맞춘 후 내부표준물질(IRMM3702, CRM-AE647, NIST 976)을 spike함. Standard-sample-standard bracketing 방법을 이용하여 다검출기 유도결합질량분석기(MC-ICP-MS; Neptune Plus, Thermo Scientific Co.)로 동위원소를 분석함
- 중앙인도양해령 주변에서 채취한 표층퇴적물 시료는 고순도의 혼합산(질산, 불산, 과염소산)을 가하여 시료를 완전분해한 후, 원소에 따라 적절히 희석하여 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS)로 농도를 분석함. 농도 분석 후 시료 내 Cu, Zn, Pb의 농도를 각각 600ng, 1200ng, 200ng에 해당되는 완전 분해된 퇴적물 시료는 다시 증발건조 후 고순도의 염산으로 녹인 후 앞서 언급한 음이온교환수지(AG-MP1)과 양이온교환수지(Pb resin)를 이용하여, Cu, Zn, Pb 원소만을 분리한 후 동위원소를 분석함

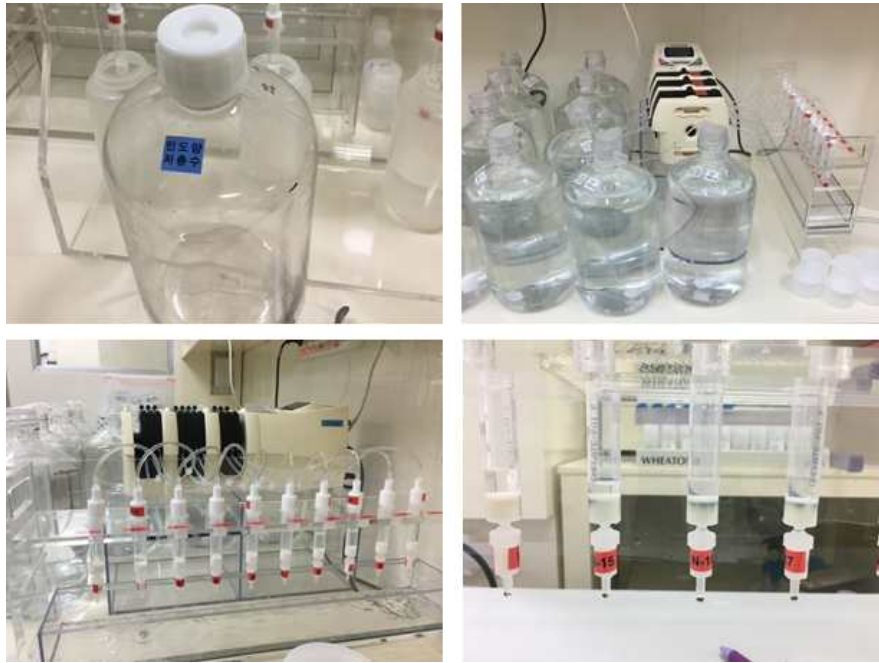


그림 4.25. Nobias 컬럼을 이용한 해수 내 금속성분 농축

○ 분석기반 구축 4 - 방오도료 내 금속 안정동위원소비 (선박기인)

- 전 세계적으로 방오도료에 포함된 TBTs의 규제와 사용이 금지되어, TBTs가 Cu, Zn 등의 금속 물질로 대체됨. 방오도료에는 고농도의 구리와 아연을 함유하고 있으며, 해수 중으로 구리 등이 용출되는 것으로 알려져 있음. 방오도료에 따른 미량금속의 용출 특성에 대한 정보는 국제적으로 아직 없는 실정임. 본 과제에서는 해저열수광상을 통한 금속의 용출 뿐만 아니라 잠재적인 금속 오염원 중 하나인 선박활동에 의한 구리와 아연 금속오염도 추가적으로 고려함. 따라서 국내와 해외에서 제조되어 국내에서 사용되고 있는 25종류의 방오도료 내 금속 농도와 구리, 아연, 납 안정동위원소 조성을 분석함
- 해저열수광상 광석과 용출 실험을 통하여 해저 광물자원 개발과 관련하여 해양환경 및 생태계에 영향을 미칠 우려가 큰 타겟 오염인자 금속은 Cu, Zn, Pb으로 제시함. 금속 안정동위원소 연구에서도 이들 3개 금속원소를 타겟으로 분석기법을 정립함. Cu, Zn은 용출수 내의 높은 농도 때문이며, Pb은 용출수 내 농도도 높으며 다른 금속 원소에 비해 생물 독성이 큰 원소이기 때문임. 따라서 이들 금속에 대하여 향후 해저 광물자원 개발 시 환경에 미치는 요인으로 선박에 사용되는 anti-fouling paint에 관한 연구를 추가적으로 실시함
- 선박 페인트 내 금속 함량 분석을 위해 먼저 시료를 건조한 후 작은 조각으로 분쇄하여 균질화함 (그림 4.26)
- 모든 시료는 분석의 정확도를 위하여 duplicate로 전처리하였으며, 고순도 혼합산 (HF, HNO₃, HClO₄)를 사용하여 시료를 완전 분해한 후 180℃에서 24시간 건조함 (그림 4.27)
- 유도결합 플라즈마 질량 분석기 (ICP-MS; iCAP Q, Thermo Scientific Co., Germany)를 사용하여 금속 농도를 분석함



그림 4.26. 선박 페인트 건조 과정

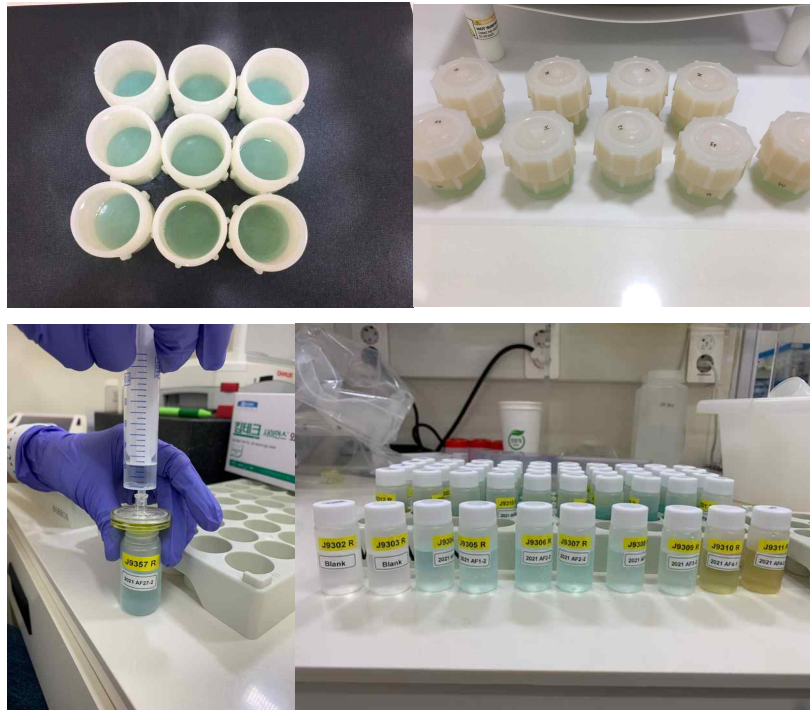


그림 4.27. 금속 분석을 위한 선박 페인트 전처리 과정

○ 해저열수광상 금속 안정동위원소 라이브러리 구축 (Cu, Zn, Pb)

- Central Indian Ridge (8개), Fiji Basin (9개), Tonga Arc (4개)에서 채취한 21개 해저열수광석 황화광물 내 금속 안정동위원소 특성 분석 및 동위원소 비 라이브러리 구축 (표 4.5, 그림 4.28)
- $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotope: Central Indian Ridge, Fiji basin, Tonga Arc 해저열수광석 황화광물 시료 내 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 동위원소 비는 2.053~2.116의 범위로 최대/최소값이 0.063의 차이를 나타냄. 지역별 평균치는 Central Indian Ridge (2.110), Fiji basin (2.094), Tonga Arc (2.054)로, 지역별로 구분되는 특성을 보임
- $\delta^{66}\text{Zn}$ IRMM-3702 isotope: Central Indian Ridge, Fiji basin, Tonga Arc 해저열수광석 황화광물 시료 내 $\delta^{66}\text{Zn}$ 동위원소 비는 -0.68~0.16% 범위를 보이며, 최대/최소값의 차이가 0.83%를 나타냄. 각 지역별 평균값은 각각 -0.28%(Central Indian Ridge), -0.22%(Fiji basin), -0.35%(Tonga Arc)을 보임. 가장 낮은 평균값을 보이는 Tonga Arc의 경우, 시료별 편차가 크지 않고 개별 값이 평균값 근처에 위치함. Pb 동위원소 비와는 달리 지역 내 개별 값의 편차가 크며, 지역별로는 구분되지 않음
- $\delta^{65}\text{Cu}$ AE647 isotope: Central Indian Ridge, Fiji basin, Tonga Arc sulfide mineral 해저열수광석 황화광물 시료 내 $\delta^{65}\text{Cu}$ 동위원소 비는 -1.13~1.22% 범위를 보이며, 최대/최소값의 차이가 2.35%로 다른 동위원소에 비해 크게 나타남. 지역별 평균값은 -0.14%(Central Indian Ridge), 0.41%

(Fiji basin), 0.14%(Tonga Arc)로 Central Indian Ridge에서 가장 낮은 값을 보임. 지역 간에 뚜렷한 차이를 나타내지는 않음

- Pb 동위원소($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)와 Cu 또는 Zn 동위원소 비는 지역에 따른 구분이 어느 정도 가능함. Cu 동위원소($d65\text{CuAE647}$)와 Zn 동위원소($d66\text{ZnIRMM3702}$)의 bi-plot 결과는 지역 혹은 해저열수광상 시료에 따른 차이보다는 해저열수광상 생성기작에 영향을 받을 것으로 해석됨 (그림 4.29)
- 해저열수광상 내 동위원소비가 시료마다 다르므로 개발 시 주변 환경으로 용출되는 Cu, Zn 동위원소 비가 다를 가능성이 높음. 따라서 용출수 내 이들 동위원소에 대한 추가 분석이 필요함

표 4.5. 중앙인도양, 피지분지, 통가Arc 해저열수광상 시료 내 Cu, Zn, Pb 농도 및 안정동위원소

Area	No. (Location)	Remarks	Pb conc. (mg/kg)	Zn conc. (%)	Cu conc. (%)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)
Central Indian Basin	Edmond Vent Field	E1805-1	234.2	23.2	0.5	2.116	0.16	-0.56
		E1805-2	278.6	0.3	1.3	2.116	-0.33	-0.15
		E1806-1-1	723.4	19.4	3.7	2.116	-0.30	-0.25
		E1806-1-2	99.7	30.2	0.4	2.116	-0.18	-0.33
	OCC 1-1	K1-1801-6-1	6.7	28.2	0.9	-	-0.68	-0.36
		K1-1801-6-2	29.1	25.1	0.6	2.103	-0.44	-1.13
OCC 4-1	K4-8-12-1	2042.4	0.8	41.8	2.100	-0.23	0.84	
	K4-8-12-2	942.9	1.3	49.1	2.101	-0.27	0.81	
Fiji Basin	KF3 1985	F1962-3-1	210.3	29.8	3.3	2.090	-0.43	-0.59
		F1964-6-1	853.2	0.8	39.5	2.091	-0.26	0.39
	KF3 1848	F1964-6-2	965.0	0.7	37.2	2.091	-0.34	0.49
		F1971-7-1	190.9	0.1	1.4	2.097	0.14	1.22
	KF2 1657 south	F1971-7-2	1763.7	2.4	53.1	2.097	-0.11	1.09
		F1971-14-1	1182.3	1.0	0.7	2.096	-0.18	0.57
	KF2 165 north	F1971-14-2	107.5	19.9	3.6	2.096	-0.36	0.39
		F1973-4-1	1.5	33.0	0.1	-	-0.40	0.10
KF2 1975 north	F1973-4-2	29.6	13.4	0.1	2.096	-0.09	-0.02	
	East vent field	TE10-1-1	80.1	37.0	0.1	2.054	-0.23	-0.12
TE10-1-2		4667.0	8.0	25.1	2.054	-0.47	-0.12	
Tonga Arc	West vent field	TW7-13-1	490.3	4.1	2.2	2.055	-0.34	0.55
		TW7-13-2	893.0	2.2	13.9	2.053	-0.37	0.23

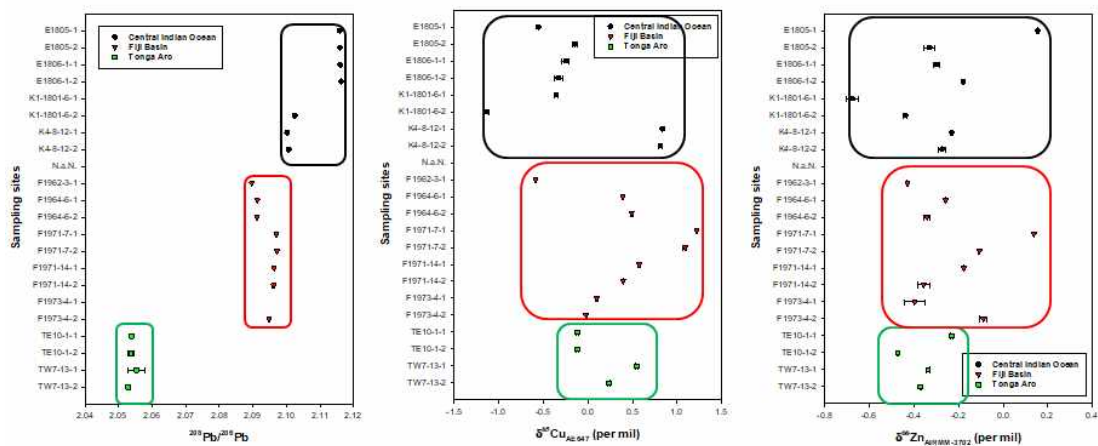


그림 4.28. 중앙인도양, 피지, 통가해역 sulfide mineral 내 구리, 아연, 납동위원소 비교

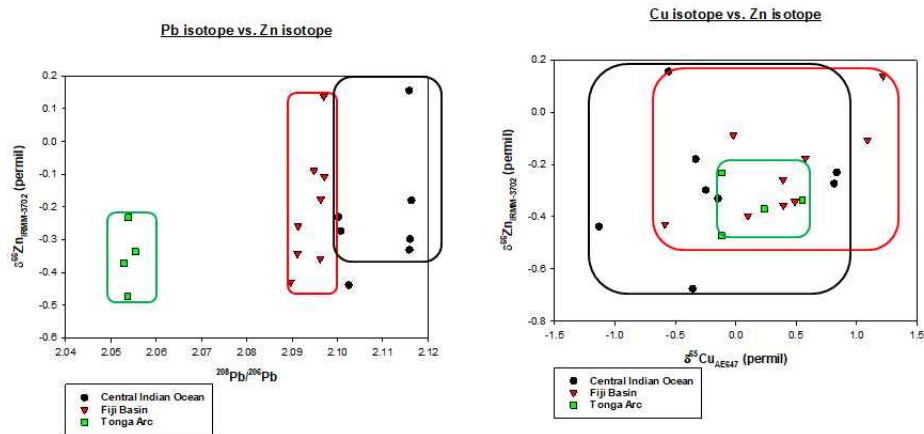


그림 4.29. Pb vs Zn, Cu vs Zn 안정동위원소 값의 상관성

○ 해저열수광상 용출수 내 금속 안정동위원소 라이브러리 구축 (Cu, Zn, Pb)

- 인도양, 피지, 통가 해역에서 채취한 11개 중 시료 중 시료 특징과 용출수 내 미량금속의 농도를 고려하여 Central Indian Ridge, Fiji Basin, Tonga TA24 Caldera 시료를 선정하고 구리, 아연 및 납 동위원소 라이브러리를 구축함 (각 1개 시료 대상 실험)
- 구리 동위원소의 경우, 해수의 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{AE647}}$ 값은 0.85‰임. Central Indian Ocean에서 채취한 열수광상 시료의 용출수 내 구리의 평균 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{AE647}}$ 값은 1.17‰이었으며, 용출시간이 증가함에 따라 동위원소 값이 증가하는 경향을 나타냄 (표 4.6, 그림 4.30). Fiji Basin과 Tonga TA25 caldera에서 채취한 열수광상의 용출수의 경우, 구리 농도는 모두 용출시간 증가에 따라 증가하고 있으나 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{AE647}}$ 값은 용출 초기에 가장 높은 값을 보인 후 점차적으로 감소하고 있음. 용출수 내 구리동위원소 조성은 용출실험에 사용한 해수 및 열수광상 시료의 값과 차이가 존재하며, 모든 시료에서 용출수 내 상대적으로 높은 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{AE647}}$ 값을 보임.
- 용출수 내 아연 동위원소는 3개 지역 모두 용출 초반에 높은 값을 가지고 시간이 증가하면서 감소하는 경향을 보임(표 4.6, 그림 4.30). 아연동위원소는 구리와는 다르게 해수 동위원소 값보다는 3개 다른 지역의 열수광상 내 아연 동위원소의 값과 유사한 특징을 보임
- 구리, 아연 및 납 동위원소 조성간의 관계는 그림 4.31에 나타냄. 용출수 내 아연과 납의 동위원소 조성은 해수 보다는 3개 지역의 열수광상 값과 가까운 값을 보이며 용출시간이 증가에서 동위원소 변동이 크지 않은 것으로 나타남 (그림 4.31). 따라서 용출수 내 아연과 납 동위원소 조성은 향후 해저 광물자원 개발시 해수 중으로 확산되는 범위 평가 및 생물축적 여부 판정에 유용한 도구로 사용될 것임

표 4.6. 용출수 내 구리, 아연 및 납 안정동위원소 분석 결과

Seawater from Indian Ocean (control)					
Seawater	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{AE647}}$ (‰)	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM3702}}$ (‰)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
평균	0.85	-0.02	18.0617	15.6191	1.1564
Central Indian Ocean (K4-8-12-1)					
	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{AE647}}$ (‰)	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM3702}}$ (‰)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
평균	1.17	-0.27	18.1750	15.4966	1.1729
최소	0.98	-0.36	18.1718	15.4938	1.1728
최대	1.27	-0.22	18.1873	15.5063	1.729
Fiji Basin (F1971-7-2)					
N=2	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{AE647}}$ (‰)	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM3702}}$ (‰)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
평균	2.99	-0.08	18.0919	15.4757	1.1691
최소	2.54	-0.12	18.0898	15.4734	1.1690
최대	3.83	-0.04	18.0952	15.4788	1.1691
Tonga TA25 Caldera (TE10-1-2)					
N=2	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{AE647}}$ (‰)	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM3702}}$ (‰)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
평균	1.67	-0.38	18.7409	15.5585	1.2046
최소	1.01	-0.52	18.7397	15.5572	1.2045
최대	3.29	-0.30	18.7425	15.5600	1.2046

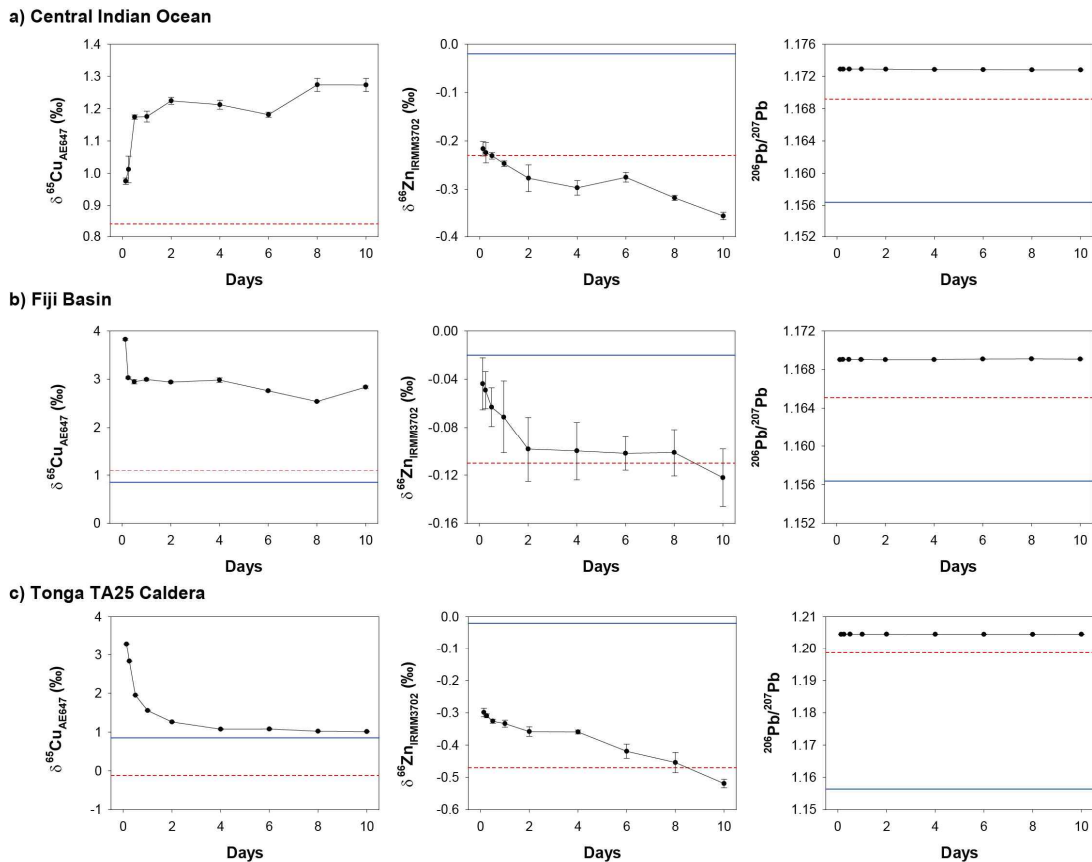


그림 4.30. 3개 지역 열수광상 용출수 내 구리, 아연, 납 동위원소 변화 (파란 line: 해수 내 동위원소 값, 붉은 line: 열수광상 내 동위원소 값)

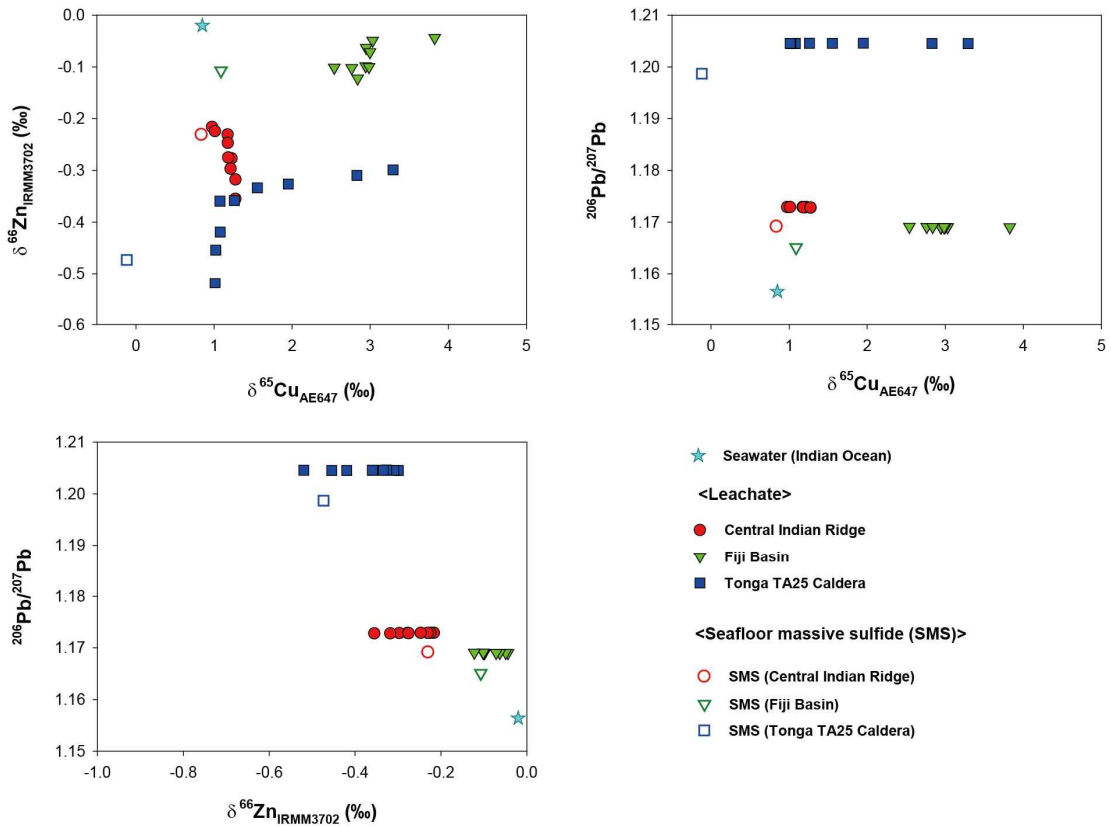


그림 4.31. 3개 지역 열수광상 용출수 내 구리, 아연, 납 동위원소 조성간의 관계

○ 퇴적물, 해수 내 금속 안정동위원소 라이브러리 구축 (Cu, Zn, Pb)

- 해수와 퇴적물 내 Cu, Zn, Pb의 농도 및 안정동위원소 비 구축을 위하여 인도양 심층수와 중앙인도양 해령 주변에서 채취한 3개 정점의 표층퇴적물(0-1cm, 1-2cm) 시료 확보(표 4.7)
- 인도양 심층수 내 Cu, Zn, Pb의 농도는 각각 354ng/L, 595ng/L, 2.56ng/L로 나타남. 여과된 인도양 심층수를 용출실험에도 사용하였으며, 10일 동안의 용출실험동안 해수 내 이들 원소의 농도는 차이가 없는 결과를 보임. 또한 용출실험동안 주변 환경을 통한 금속오염이 없다는 것을 확인함
- 중앙인도양 중앙해령 주변 퇴적물 내 Cu, Zn, Pb의 농도는 105~188 mg/kg, 43.2~60.3 mg/kg, 2.3~3.7 mg/kg의 범위를 보임 (그림 4.32)
- 인도양 심층수 내 Cu, Zn, Pb 안정동위원소 비는 $\delta^{65}\text{Cu} +0.85\%$, $\delta^{66}\text{Zn} -0.02\%$, $208\text{Pb}/206\text{Pb} 2.1127$ 의 값을 보임 (그림 4.32)
- 중앙인도양 중앙해령 주변 퇴적물 내 Cu, Zn, Pb 안정동위원소 비는 $\delta^{65}\text{Cu} -1.09 \sim -0.70\%$, $\delta^{66}\text{Zn} -0.07 \sim +0.12\%$, $208\text{Pb}/206\text{Pb} 2.078 \sim 2.087$ 의 범위를 나타냄 (그림 4.32)
- 퇴적물 내 Cu 동위원소는 해수에 비해 가벼운 특징을 보이나, Zn 동위원소는 해수 내에 값이 퇴적물의 동위원소 범위 내에 있음. Pb 동위원소는 해수에 비해 낮은 값을 나타냄

표 4.7. 중앙인도양해령 주변 퇴적물 채취 정보

시료번호	위도	경도	수심	plume signal in water
IRMC 11-01-01	8° 09.81'	68° 09.17'	4231m	strong
IRMC 11-01-02	10° 51.04'	66° 36.03'	3820m	weak
IRMC 11-01-03	11° 22.28'	66° 27.64'	3618m	weak

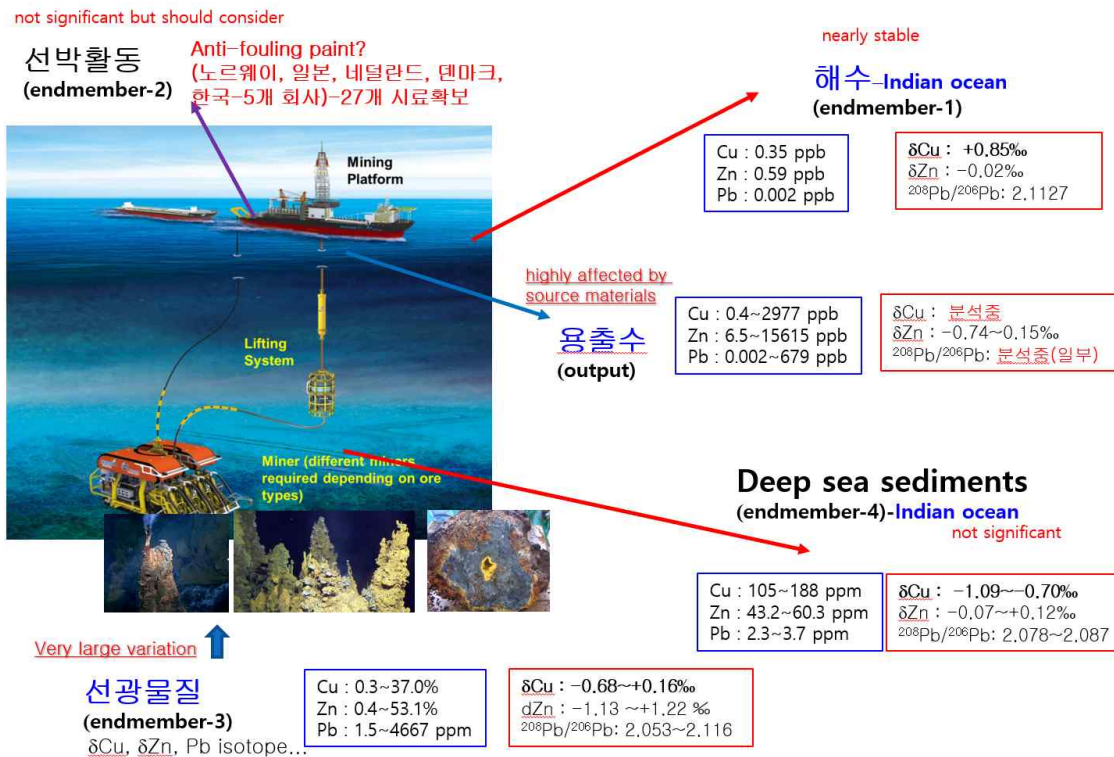


그림 4.32. 해수, 퇴적물 내 금속 농도와 금속 안정동위원소 비 자료 구축

○ 방오도료 (선박기인) 내 금속안정동위원소 라이브러리 구축

- 국내 제조되는 방오도료 내 금속의 평균농도는 구리가 30.46%로 가장 높았으며, Cu>Zn>Fe>Pb>Ni>As>Co>Cd의 순으로 나타남 (표 4.8). 국내 방오도료 중에서는 C 제조사에서 구리농도가 48.35%로 가장 높음. 아연의 경우, 국내 방오도료에서 A 제조사의 제품이 평균 8.03%로 가장 높았으며, 구리의 농도가 가장 높았던 C 제조사는 다른 제조사에 비해 낮은 아연 농도를 보임. 국내 방오도료는 수입산보다 Fe, Co의 농도가 높은 특징을 보임. Cu, Zn, As, Cd는 국내 방오도료가 수입산에 비해 낮은 것으로 나타남
- 수입 방오도료의 구리 평균농도는 39.54%로 국내 제품(30.46%)보다 높음. 수입 방오도료의 아연 농도는 국산과 수입의 평균농도가 각각 6.58%와 7.99%로 구리와 유사하게 수입 방오도료에서 상대적으로 높은 아연 농도를 나타내고 있음. 방오도료는 제조사와 색상에 따라 구리와 아연의 함량에 큰 차이가 있는 것을 알 수 있음

- 국내 방오도료에서 구리 동위원소($\delta 65\text{CuAE647}$) 값의 평균과 범위는 각각 0.27%과 0.18~0.36%임(표 4.9). B 제조사의 방오도료가 0.18%의 가장 가벼운 구리 동위원소 조성을 보였고 농도가 낮았던 F 제조사의 방오도료는 0.34%의 가장 높은 값을 보임. 구리의 농도는 제조사에 따라 약 2.5배의 차이가 났지만, 구리 동위원소 조성은 0.18~0.34%로 유사한 결과를 보임. 수입 방오도료의 구리 동위원소 조성의 평균은 0.18%로 국내산보다 약간 가벼운 값을 나타냄. 제조사에 따라 0.48%의 큰 차이를 보였으며, 국내산의 0.18%보다 큰 결과를 보임.
- 국내 방오도료 내 아연 동위원소($\delta 66\text{ZnIRMM3702}$) 값의 평균과 범위는 각각 -0.11%과 -0.27~0.03%임(표 4.9). A 제조사를 제외한 모든 아연 동위원소 조성은 음(negative)의 값을 보였고, 제조사에 따른 동위원소 차이는 0.30%로 구리 동위원소의 0.18%보다 큰 특징을 보임. 특히 아연의 농도가 0.02%로 매우 낮은 B 제조사의 아연 동위원소는 -0.08%로 아연 함량이 높은 타 제조사와 큰 차이가 없음. 수입 방오도료의 아연동위원소의 평균은 -0.09%로 국내 제품과 큰 차이가 없었으며, 제조사간의 차이도 0.33%로 국내 방오도료와 유사한 수준임
- 국내 방오도료 내 납 동위원소(206Pb/207Pb는 B 제조사가 1.1664, C 제조사가 1.1971로 0.0307의 차이를 보임. 제조사간의 납의 농도는 약 6.3배의 큰 차이를 보였으나 납 동위원소는 차이가 없는 결과를 보임. 수입 방오도료의 평균 206Pb/207Pb는 1.1870으로 국내제품의 평균인 1.1829와 유사한 것으로 나타남. 특히 음(negative)의 구리동위원소 값은 보였던 H 제조사의 206Pb/207Pb 값이 1.1296으로 다른 방오도료에 비해 낮은 결과를 보임
- 그림 4.33은 방오도료 내 구리, 아연 및 납의 농도와 동위원소 조성의 관계를 나타냄. 구리농도는 17.33%에서 52.12%로 제조사에 따라 큰 농도차이를 보였으나 구리 동위원소는 0.18~0.36%의 좁은 범위를 나타냄. 아연 역시 제조사에 따라 농도는 약 1700배의 차이가 존재했으나, 아연 동위원소는 0.37%의 차이를 보임. 납 동위원소 역시 마찬가지로 농도에 의한 차이보다는 동위원소 조성의 차이가 작은 특징을 보임. 따라서 방오도료 내 구리, 아연 및 납 동위원소는 선박활동에 의한 금속 오염을 구분하는데 유용하게 사용될 것임
- 방오도료 내 고농도로 함유하고 있는 구리, 아연, 납 등은 지속적으로 이들 금속을 해수로 용출시켜 수중 환경을 오염시킬 가능성이 있음. 본 과제를 통해서 방오도료 내 금속 농도와 동위원소 조성자료는 제시가 가능하지만 실제 얼마나 용출되는지에 대한 자료는 세계적으로 구축되어 있지 않음. 따라서 방오도료 활용 용출실험을 통해 용출수 내 금속의 농도와 동위원소 조성에 대한 추가적인 연구가 필요함. 이는 해저광물자원 개발시 선박활동으로 인한 금속 오염 영향을 밝힐 수 있는 것으로 판단됨
- 이들 금속은 생물학적으로 체내 축적될 수 있으며, 해양환경에 존재하는 살아있는 해양생물에 해로운 영향을 미칠 가능성이 있음. 구리, 아연, 납 동위원소 이외에도 독성이 높은 Cd 등에 대한 동위원소 데이터베이스 구축 및 다양한 잠재적인 오염원에 대한 농도와 동위원소 조성의 제시는 해저광물자원 개발 시 발생가능한 환경문제를 해결하기 위한 새로운 통찰력을 제공할 것임

표 4.8. 국내/해외 제조 방오도로 내 금속 농도 결과

APs	제품		As (mg/kg)	Fe (%)	Co (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (%)	Zn (%)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
국내	A(N=3)	평균	1.41	2.93	0.77	41.7	23.9	8.03	0.65	140.3
		편차	1.05	5.03	0.73	19.6	2.0	0.52	0.33	52.2
	B(N=2)	평균	0.55	0.14	4.65	11.0	22.1	0.02	0.13	208.5
		편차	0.03	0.00	1.54	0.02	1.0	0.00	0.00	36.2
	C(N=3)	평균	1.94	0.97	1.85	212	48.4	2.56	1.97	185.4
		편차	1.14	1.57	1.36	94	9.9	2.17	1.32	17.4
	D(N=2)	평균	8.25	2.15	2.84	37	27.1	7.55	0.74	45.3
		편차	9.53	2.91	3.21	9.4	11.0	6.04	0.42	11.1
	E(N=1)	평균	1.97	5.39	0.95	57	20.0	25.5	0.56	92.1
	해외	F(N=7)	평균	1.30	0.45	0.78	91.5	45.1	8.89	1.14
편차			1.27	1.04	0.43	71.4	4.8	1.50	0.38	88.6
G(N=4)		평균	1.23	2.40	1.17	83.5	29.9	7.99	1.16	70.9
		편차	0.79	3.03	0.99	57.1	9.3	1.85	0.97	51.3
H(N=2)		평균	7.23	0.88	1.21	30.8	45.6	6.81	1.10	212.8
		편차	7.04	1.23	0.29	9.7	5.6	9.38	11.92	62.9
I(N=1)		평균	16.78	6.22	1.03	88.8	27.3	13.77	1.53	121.1

표 4.9. 국내/해외 제조 방오도로 내 구리, 아연, 납 동위원소 조성 결과

APs	제품		δ 65CuAE647 (‰)	δ 66ZnIRMM3 702 (‰)	206Pb/204Pb	207Pb/204Pb	206Pb/207Pb
국내	A(N=3)	평균	0.28	0.02	18.4329	15.6298	1.1794
		편차	0.08	0.01	0.0604	0.0052	0.0035
	B(N=2)	평균	0.18	-0.08	18.2198	15.6207	1.1664
		편차	0.005	0.02	0.0359	0.0024	0.0021
	C(N=3)	평균	0.28	-0.16	18.7412	15.6550	1.1971
		편차	0.01	0.09	0.1401	0.0128	0.0080
	D(N=2)	평균	0.29	-0.27	18.5232	15.6412	1.1842
		편차	0.03	0.01	0.3606	0.0309	0.0208
	E(N=1)	평균	0.34	-0.06	18.4594	15.6333	1.1808
	해외	F(N=7)	평균	0.25	-0.08	18.8081	15.6621
편차			0.04	0.07	0.1730	0.0192	0.0096
G(N=4)		평균	0.20	-0.15	18.6768	15.6560	1.1929
		편차	0.16	0.13	0.3279	0.0234	0.0192
H(N=2)		평균	-0.13	-0.06	17.5905	15.5718	1.1296
		편차	0.04	0.03	0.3290	0.0219	0.0195
I(N=1)		평균	0.30	-0.04	18.4462	15.6364	1.1810

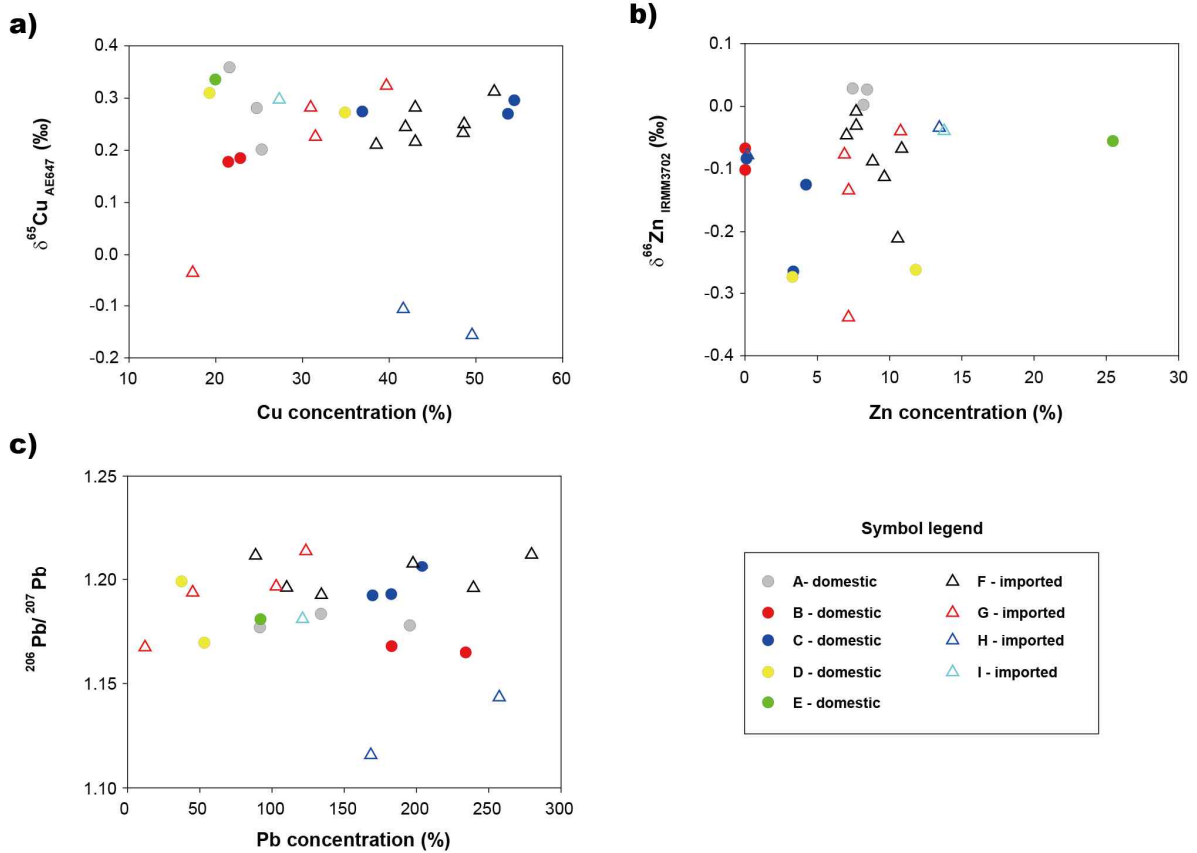


그림 4.33. 방오도료 내 구리, 아연, 납의 농도와 동위원소 조성의 관계

- 해저광물자원 개발과 관련된 잠재적 오염원/환경시료에 대한 금속 농도 및 동위원소 라이브러리 구축
- 해저광물자원 개발 시 고려해야 할 현장시료(해수, 퇴적물), 잠재적 오염원(해저열수광상, 용출수, 선박활동을 대표하는 방오도료) 등에 대한 금속 농도 및 동위원소 라이브러리를 구축함 (그림 4.34)
- Central Indian Ocean, Fiji Basin, Tonga 지역에 따라 구리, 아연 및 납의 동위원소가 다른 특성을 가지며, 인도양 표층퇴적물과 다른 값을 나타내고 있음. 또한 용출수 내 아연과 납 동위원소 값은 해수의 값보다는 용출실험에 사용된 해저열수광상의 값과 유사한 특징을 나타내고 있었음. 기구축된 금속 농도 및 동위원소 자료를 활용하면 해저광물자원 개발시 인위적인 활동에 의한 영향범위 추적, 오염기여율 계산 및 생물 영향 등에 대한 과학적인 자료를 제공해 줄 것임

해저광물자원 개발 관련 source의 농도/동위원소비 DB 구축

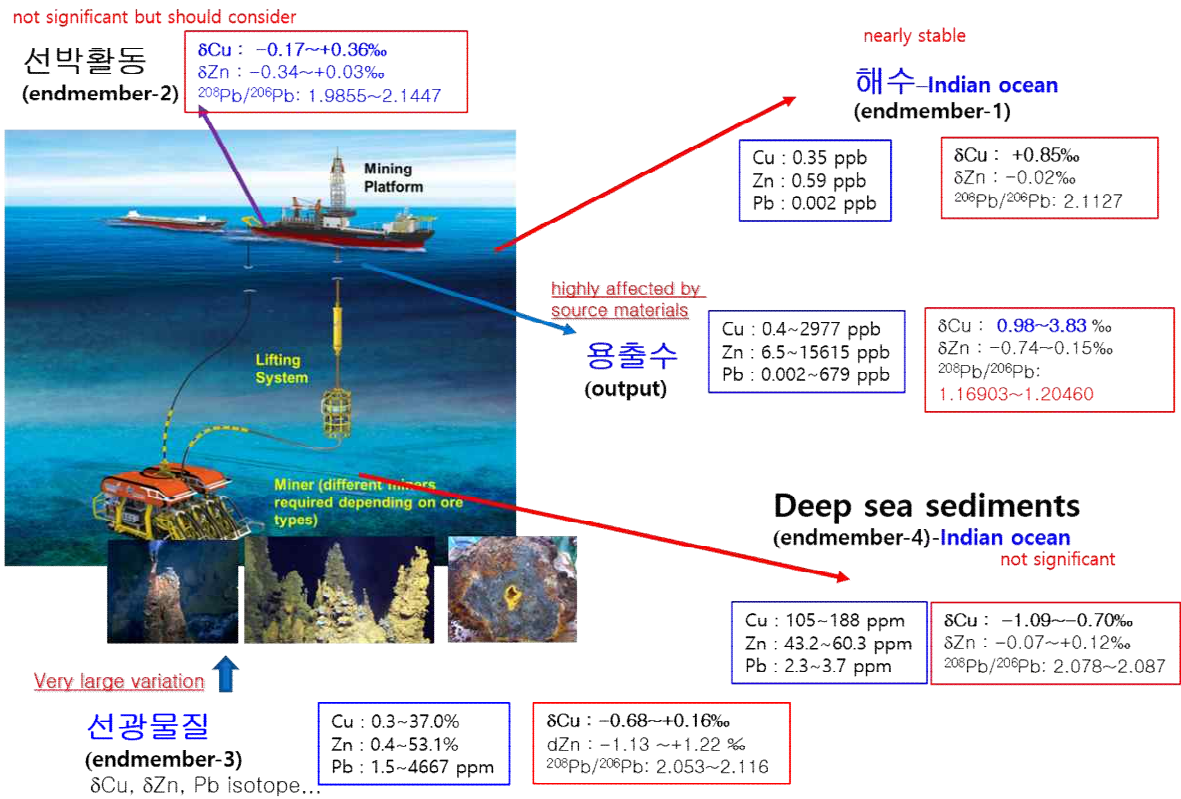


그림 4.34. 해저광물자원 개발과 관련 잠재적 오염원/환경시료에 대한 금속 농도 및 동위원소 라이브러리 구축

4.3 오염인자 식별/추적기법 정리 (2022년)

- 해저광물자원 개발시 선광되지 못한 입자들은 해저면에 퇴적이 되므로, 해수로 용출되는 금속에 대한 관리가 시급한 것으로 판단됨. 본 과제에서는 총 10일 동안 용출실험을 수행하였으나, 실제 환경에서는 폐쇄된 환경에서 10일동안 용출이 일어나지 않을 가능성이 높으므로, 1일 후 용출수 내 금속 농도를 우리나라 폐기물 해양처리 기준 및 다양한 환경기준과의 비교를 실시하였음 (표 4.10)
- 용출수 내 비소의 농도는 국내폐기물 해양처리기준, 국내폐기물 관리법 시행규칙의 지정폐기물 용출액 이하의 안전한 농도를 나타냈음. 통가해역의 시료에서만 중국의 하수처리장 배출기준을 초과하는 것으로 나타남. 용출수 내 니켈은 중국의 하수처리장 배출 허용기준 이하의 안전한 농도인 것을 알 수 있었음. 용출수 내 구리의 농도는 군내폐기물 해양처리 기준과 지정폐기물 용출액 농도인 3 mg/L의 낮은 농도를 보임. 아연은 용출수 내 평균 농도가 4.4 mg/L로 국내 지정폐기물 용출액 기준인 3 mg/L와 중국의 하수처리장 배출기준인 0.5 mg/L를 큰 폭으로 초과하였음. 국내 폐기물 해양처리기준은 액상과 고상을 구분하지 않기 때문에 직접적인 비교는 어려우나, 폐기물 해양처리 기준보다는 낮은 농도로 나타남. 카드뮴과 납 역시 국내 지정폐기물 용출액 허용기준이하의 농도였으나, 중국의 하수처리장 배출기준보다는 일부 용출 시료에서 높은 농도를 보임
- 따라서 용출수에 대한 타켓오염인자로는 아연을 가장 우선시 해야할 것이며, 일부 시료에서 폐기물 배출허용기준을 초과하는 구리, 카드뮴, 납에 대한 관리가 필요할 것으로 판단됨. 구리와 아연은 생물필수원소로 구분되기 때문에 환경 내 확산 뿐만 아니라 개발되는 환경 생태계의 농축 등의 연구가 필요하며, 카드뮴과 납은 생물비필수원소이며 독성원소로 구분되기 때문에 용출수 내 이들 원소에 대한 모니터링 및 대용량 필터 등을 활용해서 해양방류시 농도를 저감하는 노력이 필요할 것으로 판단

표 4.10. 용출수 내 금속 농도(1일)와 폐기물 해양처리기준 등 환경관련 기준과의 비교

1일 후 용출수 내 금속 농도

N=12	As (mg/L)	Fe (μ g/L)	Co (μ g/L)	Ni (μ g/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)
평균	0.02	2	9	1	0.1	4.4	0.021	0.053
최소	0.0002	0.1	0.001	0.5	0.0004	0.0006	0.0001	0.000003
최대	0.23	4	79	5	0.5	13.2	0.126	0.570

국내 폐기물 해양처리 기준(건중량기준, 액상과 고상을 구분하지 않음)

	As (mg/kg)	Fe (%)	Co (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
제1기준	145	-	-	-	2000	9000	20	1100
제2기준	29	-	-	-	400	1800	4	220

국내 폐기물 관리법 시행규칙 별표 1[지정폐기물 용출액]

	As (mg/L)	Fe (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)
기준	1.5	-	-	-	3	-	0.3	3

하수처리장 배출 기준 (중국 GB 18918-2002)

	As (mg/L)	Fe (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)
기준	0.1	-	-	0.05	0.5	1.0	0.01	0.1

5) 성과목표 5. 생물/생태 위해성평가 기법 확립

- 성과목표 5는 선광잔류물 내 오염물질의 환경 및 생물위해성을 평가하고, 오염인자에 따른 특이적 생체지표를 발굴하는 것을 목표로 함
- 이러한 목표를 달성하기 위해 실험실/시험실 독성실험생물 선정, 망간단괴/해저열수광상에 대한 생태/분자 생체지표 발굴, 생물독성평가기법개발 등에 대한 연구를 수행함

5.1 생물독성평가기법 개발

(요약)

○ 독성실험생물 선정

- 현장 실험생물 : 요각류 (*Oncaea venusta*) 및 규조류 (*Thalassiosira sp.*)의 개별 독성실험 후, *O. venusta*를 독성평가를 위한 실험생물로 선정함
- 실험실 배양 생물 : 요각류 (*Tigriopus japonicus*) 및 운충류 (*Brachionus rotundiformis*)의 개별 독성실험 후, *T. japonicus*를 독성평가를 위한 실험실 배양 생물로 선정함

○ 생태/분자 생체지표 발굴 (망간단괴)

- 선정된 각 요각류에 대한 망간단괴 입자 및 용출수 노출 실험을 수행하여 생태 및 분자적 생체지표(endpoint)를 발굴함
- *T. japonicus*의 경우, 만성독성실험으로 발달기간과 산란력이 반응을 보였으며, 민감한 발현반응을 보인 유전자는 cytochrome P450 (CYP)임. *O. venusta*는 인위적 배양이 불가능하여 급성독성실험만 수행하여 생존율을 생태지표로 선정할 수 있었으며 특이반응을 보인 유전자는 carbonic anhydrase (CA)였으나 RT-PCR을 통한 추가 검증실험이 요구됨

<i>Tigriopus japonicus</i>	망간단괴 성상	생체지표	평가기법	종말점(endpoint)
	입자	생태적 지표	급성독성평가	-
	용출수	생태적 지표	급성독성평가	-
			만성독성평가	발달기간 및 산란력
	분자적 지표	유전자발현분석(RT-PCR)	CYPs	

<i>Oncaea venusta</i>	망간단괴 성상	생체지표	평가기법	종말점(endpoint)
	입자	생태적 지표	급성독성평가	생존율
	용출수	생태적 지표	급성독성평가	-
			분자적 지표	유전자발현분석(RNA-seq)

○ 생태/분자 생체지표 발굴 (해저열수광상)

- 선정된 각 요각류에 대한 해저열수광상 입자 및 용출수 노출 실험을 수행하여 생태 및 분자적 생체지표(endpoint)를 발굴함
- *T. japonicus*의 경우, 급/만성독성실험으로 생존율과 산란력이 반응을 보였으며, 민감한 발현반응을 보인 유전자는 cytochrome P450 (CYP), glutathione S-transferase k (GSTk) 및 vitellogenin 1 (Vg1)임. *O. venusta*는 급성독성실험 결과, 생존율을 생태지표로 선정하였고, 특이반응을 보인 유전자는 heat shock protein 70 (Hsp70; RT-PCR 검증실험 필요)임

<i>Tigriopus japonicus</i>	열수광상 성상	생체지표	평가기법	종말점(endpoint)
	입자	생태적 지표	급성독성평가	생존율
	용출수	생태적 지표	급성독성평가	생존율
			만성독성평가	산란력
	분자적 지표	유전자발현분석(RT-PCR)	CYPs, GSTk, Vg1	

	열수광상 성장	생체지표	평가기법	종말점(endpoint)
<i>Oncaea venusta</i>	입자	생태적 지표	급성독성평가	생존율
	용출수	생태적 지표	급성독성평가	생존율
		분자적 지표	유전자발현분석(RNA-seq)	HSP70

○ 생물독성평가기법 제시

- 수행된 연구결과를 이용하여 요각류 *Tigriopus japonicus*를 이용한 망간단괴와 해저열수광상의 독성 평가기법 2건을 작성하였으며, *Oncaea venusta*에 대한 보충연구를 통해 생물독성평가기법 2건을 더 추가 할 수 있을 것임
- 시험생물인 *T. japonicus*를 활용한 열수광상 선광잔류물질의 독성평가는 급성독성, 만성독성 및 분자적 지표로 평가 가능하며, 망간단괴의 선광잔류물질의 독성 평가는 만성독성 및 분자적 지표로 평가 가능함

(독성실험 생물 선정)

○ 규조류 (*Thalassiosira sp.*) 동태평양 현장 독성실험 (망간단괴)

- 식물플랑크톤 독성실험 대상은 규조류인 *Fragilariopsis doliolus*를 선정 (그림 5.1). *F. doliolus*는 휘어진 리본형태로 군체를 형성하여 tintinnid류 같은 동물플랑크톤에 붙어사는 동물착생형으로 전세계에서 가장 풍부한 종중의 하나로 알려져 있음. 타 종에 비해 배양속도와 배양밀도가 비교적 높아 배양/유지가 용이함
- 입자영향실험은 f/2배지에 <20 μm의 망간단괴입자 농도 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 g/l 처리. 용출수영향실험은 준비된 용출수에 f/2배지 농축액을 넣어 제작
- 15 mL conical tube (배양수 10 mL)에 *F. doliolus*를 최초 3,161 cells/mL의 농도로 접종하고 수온 24 ± 0.5°C, 광주기 12L:12D incubator에서 교반하면서 배양
- 단괴 입자 실험에서는 농도 증가에 따른 *F. doliolus*의 성장저해가 확인됨 (그림 5.2). 0.2 와 0.4 g/mL의 농도에서는 대조구에 비해 성장이 느리고, 0.6 g/mL의 농도구에서는 세포 증가 없이 생존 유지, 0.8 와 1.0 g/mL 처리구에서는 성장하지 못하고 96 시간째 감소함
- 용출수 실험의 경우 모든 실험구에서 시간이 지남에 따라 성장하였으며 처리농도가 높을수록 낮은 성장을 보이는 것으로 나타났으나 통계적으로 유의한 수준의 차이는 없음 (그림 5.3)

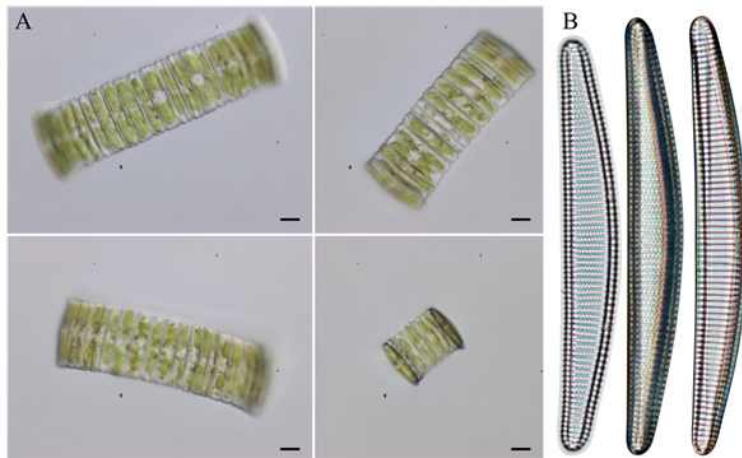


그림 5.1. *Fragilariopsis doliolus*의 살아있는 상태(왼쪽)와 산세척 후(오른쪽) 형태 비교. Scale bar, 10 μm

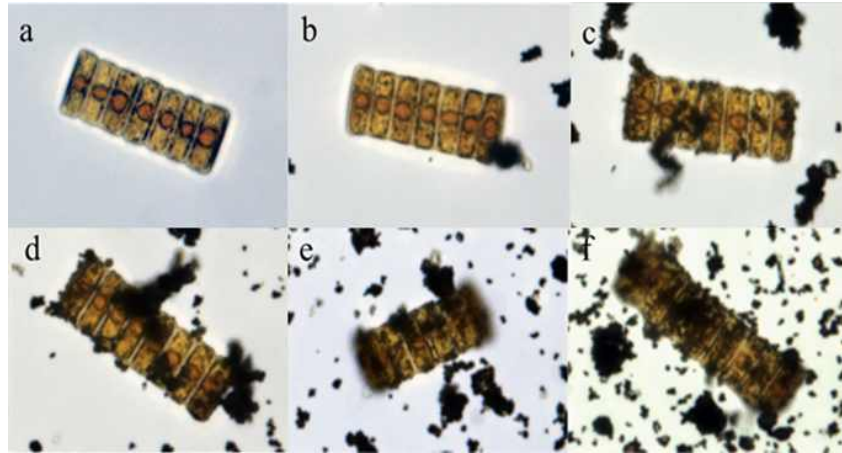


그림 5.2. 망간단괴 입자 농도 변화에 따른 영향 *F. doliolus*의 변화

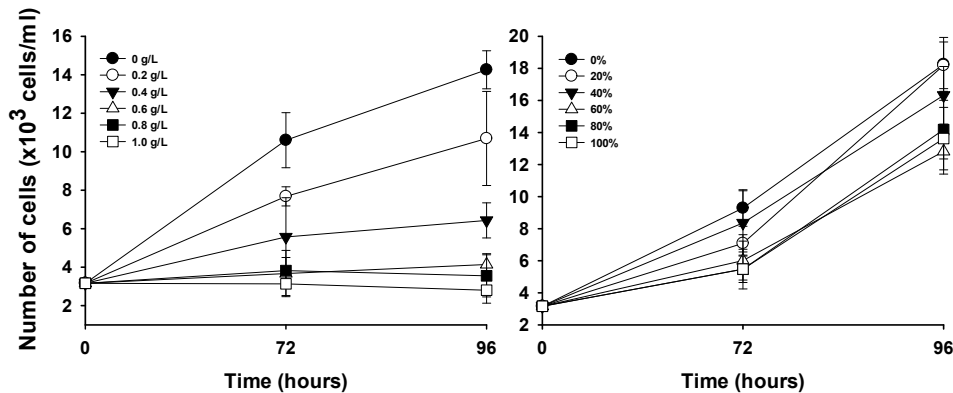


그림 5.3. 망간단괴 입자(왼쪽) 및 용출수(오른쪽)에 노출된 *F. doliolus*의 개체수 변화 추이

○ 요각류 (*Oncaea venusta*) 동태평양 현장 독성실험 (망간단괴)

- 동물플랑크톤 독성실험 대상은 cyclopoid류인 *Oncaea venusta*를 선정 (그림 5.4). *O. venusta*는 북동 태평양에서 가장 빈번하게 출현하는 종 중 하나로 알려져 있으며 실제 항차 중 모든 정점에서 출현. 비교적 우점종이고 배양이 오래 유지되며, 크기가 다른 calanoid류에 비해 작고(체장 ~1300 μm; 체 폭 ~440 μm) 두흉부에 독특한 빨간색 점이 있어 실험을 위한 선별작업이 용이함
- 현장에서 채집된 동물플랑크톤의 망간단괴입자 섭취여부를 관찰한 결과, 실험대상인 요각류 *Oncaea venusta*와 *Euchaeta indica*, 패충류 *Vargula hilgendorfii* 모두 망간단괴입자(<20 μm, 20-63 μm)를 섭취한 것이 관찰됨. 특히 *O. venusta*는 섭취 후 배설한 fecal pellet도 관찰되어 망간단괴입자를 섭취한 것이 명확히 입증됨
- 생존영향 실험은 입자 크기(<20 μm, 20-63 μm, 63-2,000 μm) 및 농도(0.1, 0.5, 1 g/L)를 달리하는 망간단괴 입자혼합물 및 용출수(10일간 교반) 각 9개 처리구와 대조구에 대해 수행. 6 wells culture plate (배양수 8 mL)에 well 당 5 개체 성체 암컷을 넣고 12일 동안 죽은 개체를 확인하고 제거하는 방법으로 3반복 실시함

- 부화율 실험은 농도 1 g/L의 입자혼합물 및 용출수(5일, 10일간 교반)에 대해 수행. 12 wells culture plate (배양수 4 mL)에 포란한 성체 암컷을 넣고 먹이를 공급하지 않은 채 수온 24 ± 0.5°C, 광주기 12L:12D의 조건에서 3반복 실시함
- <20 μm 및 20-63 μm 입자에 노출된 요각류는 대조구에 비해 생존률이 크게 감소. 농도에 따른 차이도 나타났으나 통계적 유의성은 관찰되지 않음 (그림 5.5)
- 용출수의 경우 처리구와 대조구 모두 15일 간 생존하여 영향은 발견되지 않음 (그림 5.5)
- 망간단괴 입자와 용출수 실험의 모든 실험구 및 대조구에서 4일째 100% 부화가 이루어졌으며, 조건에 따라 3일째 부화율 등에 일부 차이를 보이거나 통계적 유의성은 없음 (그림 5.6)



그림 5.4. 망간단괴 입자를 섭취한 동물플랑크톤. *Oncaea venusta*(왼쪽), *Euchaeta indica*(중앙), *Vargula hilgendorfii*(오른쪽)

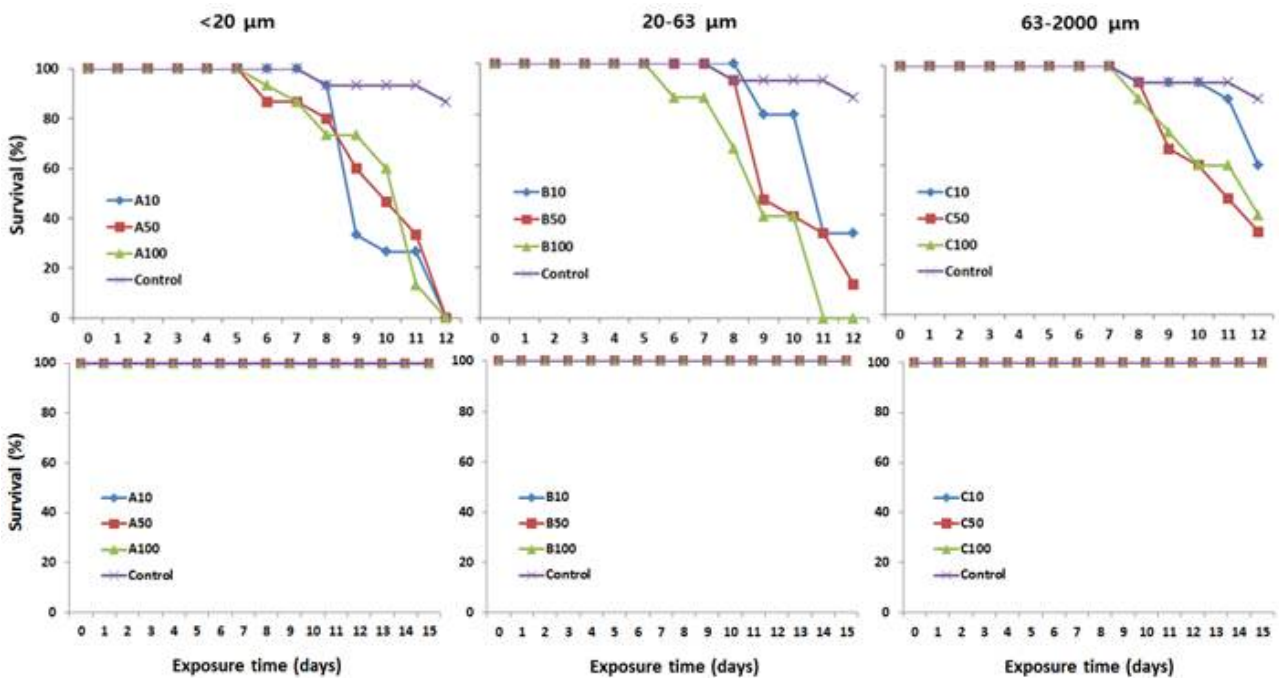


그림 5.5. 단괴입자(위) 및 용출수(아래)에 노출된 *Oncaea venusta* 성체 암컷의 생존률 추이

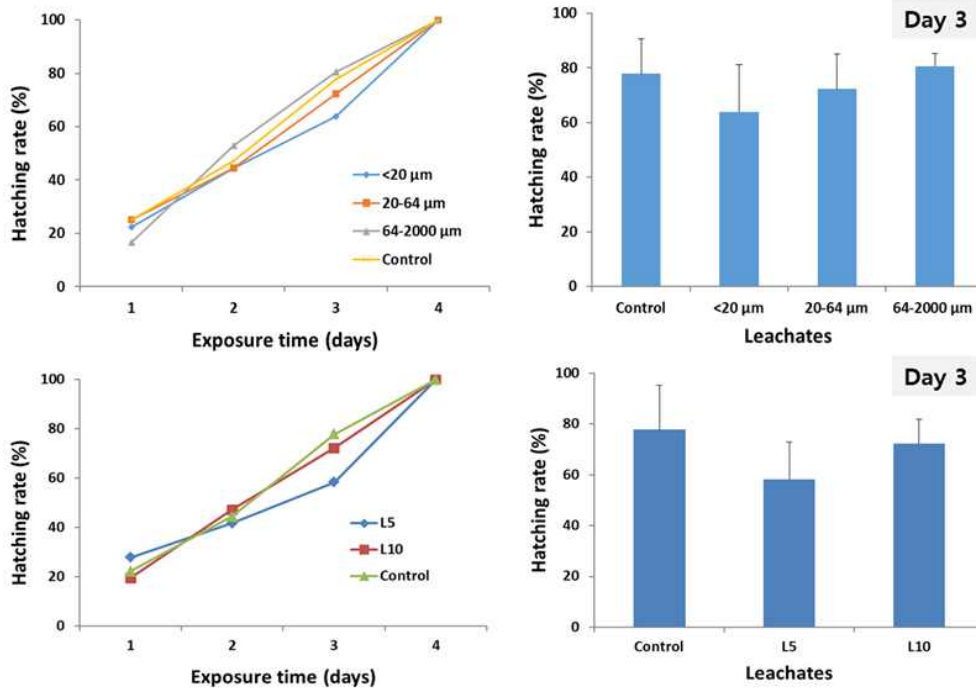


그림 5.6. 단괴 입자(위) 및 용출수(아래)에 노출된 *Oncaea venusta* 성체 암컷의 부화율 추이

○ 규조류 (*Thalassiosira* sp.) 인도양 현장 독성실험 (해저열수광상)

- 현장에서 분리한 *Thalassiosira* sp.를 실험실로 가져와 배양/유지에 성공하였으며, 일정량 배양 후 열수광상 독성실험에 사용 (그림 5.7)
- 용출수 독성실험은 1L의 f/2배지에 20 μm 이하의 선광 전 열수광상 입자와 선광 후 입자를 각각 1 g 씩 넣고 24°C에서 magnetic stirrer로 약하게 교반시키면서 12시간 용출시킴. 용출수는 pore 직경 0.2 μm 진공여과장치로 여과함. 여과시킨 용출 시료를 f/2배지에 다양한 농도로 희석시킨 후 농도별 독성실험을 진행
- 15 mL conical tube (배양수 10 mL)에 *Thalassiosira* sp.를 최초 3,161 cells/mL의 농도로 접종하고 수온 24 ± 0.5°C, 광주기 12L:12D incubator에서 교반하면서 배양
- 해저열수광상의 선광 전 용출수 실험에서는 모든 처리군에서 *Thalassiosira* sp.의 성장저해가 확인되며, 성장속도도 현저히 감소 (그림 5.8)
- 선광 후 용출수 실험에서는 control 대비, 20%, 40%에서 높은 성장률을 보이거나, 60%이상에서는 성장률이 현저히 감소. 성장속도 또한 20%, 40%에서는 빠르다가, 60%이상에서는 성장속도가 현저히 감소 (그림 5.9)
- 선광 전 · 후 해저열수광상 용출수 모두 *Thalassiosira* sp.의 생존, 성장, 대사 등에 관련된 분자기작에 영향을 끼친 것으로 해석됨. 영향의 정도는 열수광상 선광전 용출수가 선광후 용출수에 비해 독성이 강함

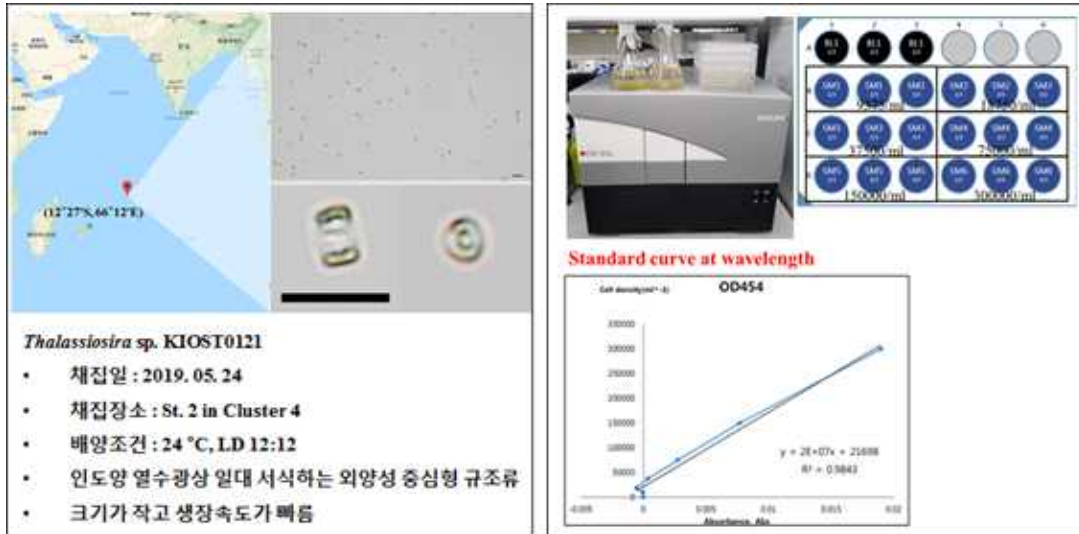


그림 5.7. 인도양에서 채취한 규조류 *Thalassiosira* sp.(좌)와 연구실 내 실험과정

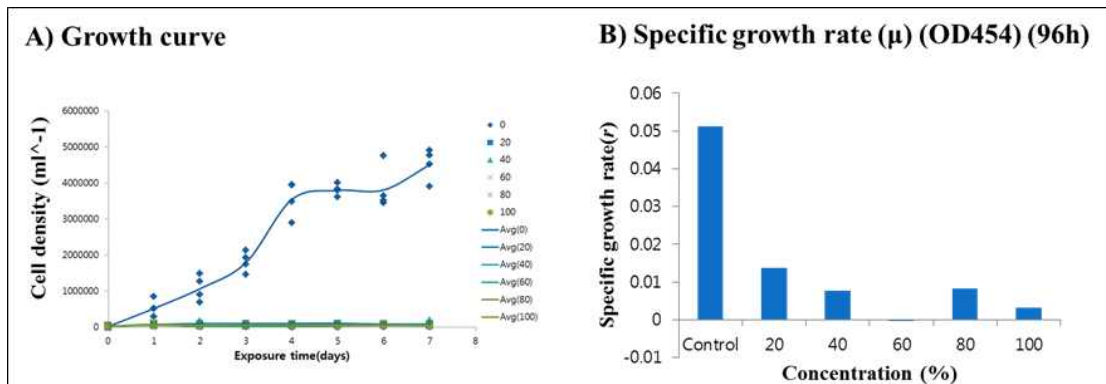


그림 5.8. 해저열수광상 선광전 용출수에 노출된 *Thalassiosira* sp.의 개체수 변화 추이

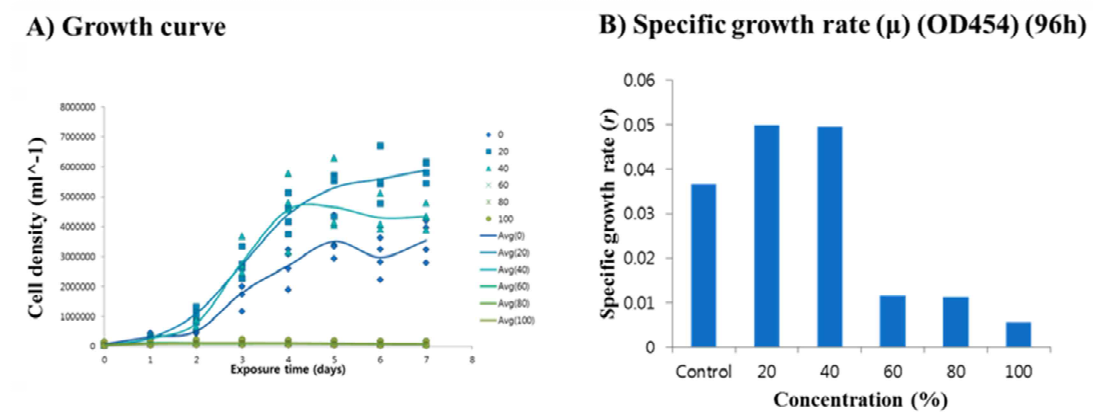


그림 5.9. 해저열수광상 선광후 용출수에 노출된 *Thalassiosira* sp.의 개체수 변화 추이

○ 요각류 (*Oncaea venusta*) 인도양 현장 독성실험 (해저열수광상)

- Cyclopoid 요각류인 *Oncaea venusta*를 현장 독성실험생물로 선정. *O. venusta*는 북동태평양 및 인도양에 가장 빈번하게 출현하는 종 중 하나로 알려져 있으며, 실제 현장조사 모든 정점에서 출현. 비교적 우점종이고, 배양이 오래 유지되며, 다른 calanoid류에 비해 크기가 작고(체장 ~1300 μm; 체폭 ~440 μm) 두흉부에 독특한 빨간색 점이 있어 실험을 위한 선별작업이 용이
- 현장에서 채집된 *O. venusta*의 해저열수광상 입자 섭취여부를 관찰한 결과, 요각류의 장내에서 섭취한 열수광상 입자가 관찰됨
- 입자 독성실험은 34% 해수에 선광 전·후 열수광상 입자를 잘 섞은 시료를 3개의 15ml tube에 12ml씩 분주하고, 각 tube에 10개체의 *O. venusta*를 넣고 10 L portable incubator (H2200-HC, Benchmark, USA)에서 실험을 진행. 12, 24, 48, 72, 96시간 경과 후 죽은 개체를 세어 생존율을 계산 (3개 반복구 결과 평균)
- 용출수 독성실험은 1L의 인공해수에 20 μm 이하의 선광 전 열수광상 입자와 선광 후 입자를 각각 1 g씩 넣고 24°C에서 magnetic stirrer로 약하게 교반시키면서 12시간 용출시킴. 용출수는 pore 직경 0.2 μm 진공여과장치로 여과함. 여과시킨 용출 시료를 34% 해수에 다양한 농도로 희석시킨 뒤, 입자 실험에서와 같이 tube를 준비하고, 입자독성실험과 동일한 방법으로 실험하여 생존율을 계산
- 선광전 열수광상 입자에 노출된 경우, 0.4 g/L 이상 처리군에서는 실험 1일째, 0.2 g/L 처리군에서는 실험 2일째 모든 개체가 폐사하였으며, 실험 4일째는 처리군 모두에서 *O. venusta* 개체가 폐사 (그림 5.10)
- 열수광상 용출수 노출 실험에서는 0.1 g/L 농도에서 2일째 모든 개체가 폐사하고, 3일째 처리군 모두에서 폐사. 선광전 열수광상의 경우 용출수가 입자보다 독성이 강한 것으로 나타남 (그림 5.10)
- 열수광상 선광 후 입자를 처리한 경우 최고농도 처리군(1 g/L)에서 2일째부터 사망개체가 나타났으며, 4일째에는 0.8 g/L 이상의 고농도 처리군에서 모두 폐사 (그림 5.11)
- 용출수 노출 실험에서는 입자에서와 마찬가지로 최고농도 처리군(1 g/L)에서 2일째부터 사망개체가 나타났으며, 4일째에는 최고농도인 1 g/L 처리군에서, 5일째에는 0.8 g/L 처리군에서 모두 폐사. 열수광상 선광잔류물의 경우 용출수보다는 입자독성이 약간 강한 것으로 나타남 (그림 5.11)
- 선광 전·후 생존율을 비교한 결과, 입자와 용출수 모두에서 선광전 열수광상 독성이 강한 것으로 나타남

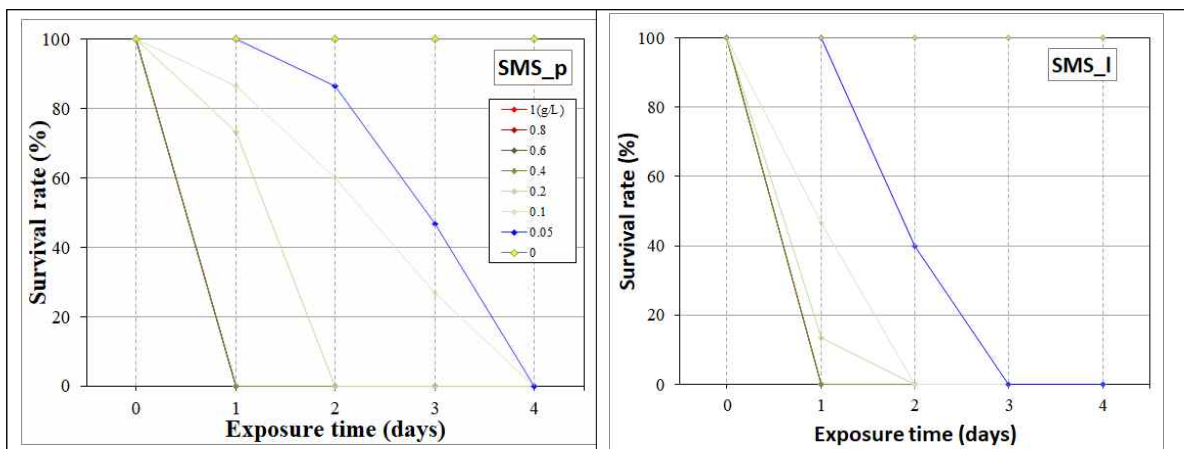


그림 5.10. 열수광상 입자(SMS_p)와 용출수(SMS_l)에 노출된 *O. venusta*의 생존률 변화 추이

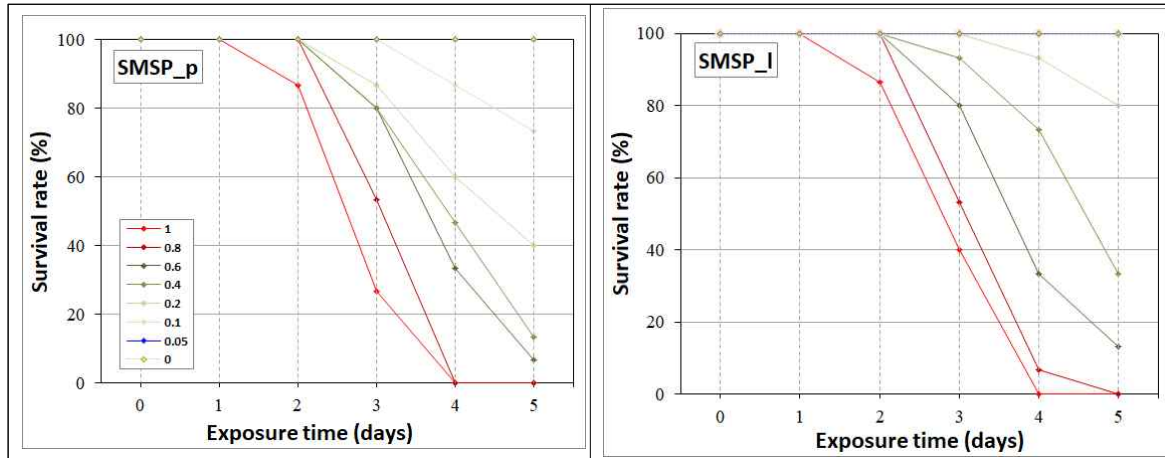


그림 5.11. 열수광상 선광잔류물 입자(SMSP_p)와 용출수(SMSP_I)에 노출된 *O. venusta*의 생존률 변화 추이

○ 실험실 요각류(*Tigriopus japonicus*) 독성실험 (해저열수광상)

- 여러 연구기관에서 독성실험생물로 사용 중인 조건대 서식 요각류 *Tigriopus japonicus*에 대해 실험실 독성실험 수행 (그림 5.12)
- 입자 독성실험은 34% 해수에 선광 전·후 열수광상 입자를 잘 섞은 시료를 3개의 15ml tube에 12ml 씩 분주하고, 각 tube에 10개체의 *T. japonicus* 수컷 성체를 넣고 28°C incubator에서 실험을 진행. 실험 중 tube rotator에 시료를 장착하여 30rpm 정도로 약하게 지속적으로 혼합. 12, 24, 48, 72, 96 시간 경과 후 죽은 개체를 세어 생존율을 계산 (3개의 반복구 결과 평균). 사후 경직으로 꼬리가 직각으로 꺾이거나, 내장이 움직이지 않는 개체를 죽은 것으로 판단하였으며, 죽은 개체는 시료에서 제거하여 사체로 인한 영향을 배제
- 용출수 독성실험은 1L의 인공해수에 20 μm 이하의 선광 전 열수광상 입자와 선광 후 입자를 각각 1g씩 넣고 28°C에서 magnetic stirrer로 약하게 교반시키면서 12시간 용출시킴. 용출수는 pore 직경 0.2 μm 진공여과장치로 여과함. 여과시킨 용출 시료를 34% 해수에 다양한 농도로 희석시킨 뒤, 입자 실험에서와 같이 tube를 준비하고, 입자독성실험과 동일한 방법으로 실험하여 생존율을 계산
- 선광전 열수광상 입자에 노출된 경우, 0.35 g/L 농도 처리군에서 실험 3일째 모든 개체가 폐사 (그림 5.13)
- 열수광상 용출수 노출 실험에서는 1 g/L 농도에서 2일째 모든 개체가 폐사하고, 실험 3일째 0.7 g/L 이상 농도 처리군에서 모든 개체 폐사 (그림 5.13)
- 선광전 열수광상의 경우, 실험 3일째 입자에 노출되었을 때 낮은 농도에서 폐사하는 것으로 보아, 용출수보다 입자 독성이 강한 것으로 나타남
- 열수광상 선광 후 입자를 처리한 경우 1 g/L 이상 농도에서 1일째부터 사망개체가 나타나며, 4일째에는 1.2 g/L 이상의 고농도 처리군에서 모두 폐사 (그림 5.14)
- 용출수 노출 실험에서는 1 g/L 처리군에서 2일째부터 사망개체가 나타났으며, 6일이 되어서야 최고농도인 1 g/L 처리군에서 모두 폐사. 1g/L 처리군의 결과를 비교할 때, 열수광상 선광잔류물의 경우에도 용출수보다는 입자독성이 강한 것으로 나타남 (그림 5.14)
- 무영향관찰농도 (no observed effect concentration; NOEC)와 치사농도 (lethal concentration; LC)는 ToxRat Professional 소프트웨어 (3.03 Demo 버전)를 이용하여 계산. NOEC, LC, 그리고

95%-confidence limits는 각각 Step down Rao-Scott-Cochran-Armitage test, Probit analysis, Fieller' s theorem을 기반으로 계산 (표 5.1)

- 열수광상 선광전 입자의 72시간 NOEC와 LC50은 각각 0.15 g/L와 0.268 g/L, 선광전 용출수의 96시간 NOEC와 LC50은 각각 0.25 g/L와 0.321 g/L임. 선광후 입자의 72시간 NOEC와 LC50은 각각 0.2 g/L와 0.938 g/L, 선광후 용출수의 96시간 NOEC와 LC50은 각각 0.4 g/L와 0.801 g/L임 (표 5.1)
- 선광 전·후 모두에서 열수광상 입자의 독성이 용출수보다 강한 것으로 나타남. 선광 전 열수광상의 독성이 선광 후 잔류물에 비해 큰 것으로 판단됨. 입자독성이 큰 현상은 열수광상 입자 자체의 물리적 독성보다는, 용출수를 제작한 12시간 이후에도 입자로부터 유해성분이 계속 용출된 것으로 해석



그림 5.12. 실험실 독성실험에 사용된 *T. japonicus*와 tube rotator

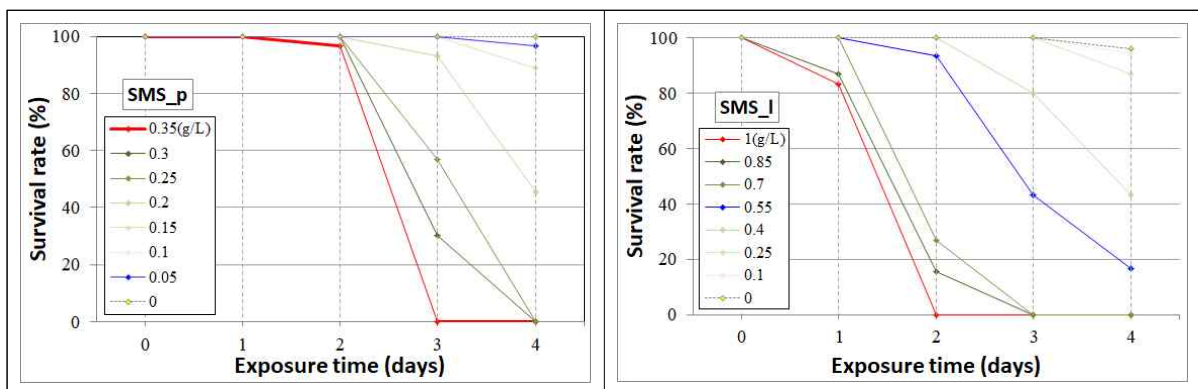


그림 5.13. 열수광상 입자(SMS_p)와 용출수(SMS_I)에 노출된 *T. japonicus*의 생존률 변화 추이

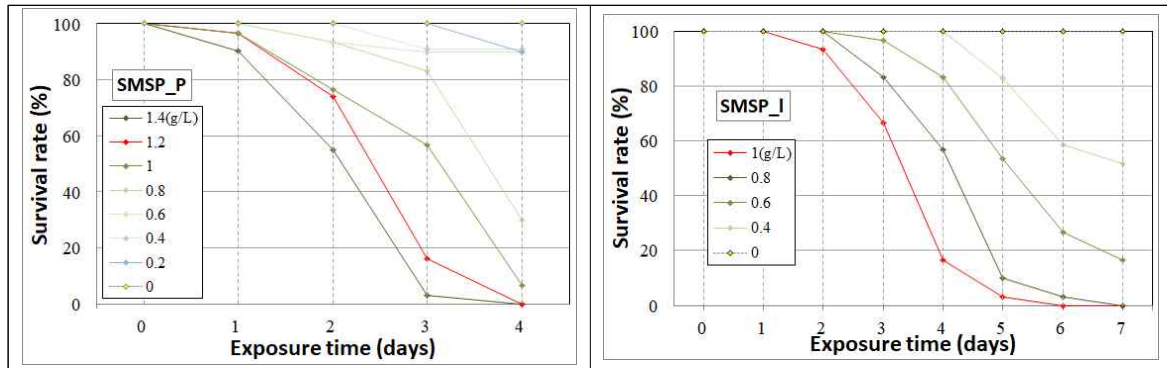


그림 5.14. 선광 후 열수광상 입자(SMSP_p)와 용출수(SMSP_I)에 노출된 *T. japonicus*의 생존률 변화 추이

표 5.1. 열수광상 선광 전·후 입자 및 용출수의 NOEC, LC10, LC50 값

	Sample type	Exposure time (h)	NOEC (g/L)	LC10 (95% CI; g/L)	LC50 (95% CI; g/L)
SMS (선광전)	Particle	72	0.150	0.203 (0.178-0.220)	0.268 (0.253-0.284)
	Leachate	96	0.250	0.163 (0.012-0.268)	0.321 (0.119-0.473)
SMSP (선광후)	Particle	72	0.200	0.597 (0.158-0.777)	0.938 (0.670-1.270)
	Leachate	96	0.400	0.575 (0.476-0.638)	0.801 (0.742-0.869)

○ 실험실 윤충류(*Brachionus rotundiformis*) 독성실험 (해저열수광상)

- 여러 연구기관에서 독성실험 생물로 사용 중인 해수/기수역 서식 윤충류 *B. rotundiformis*에 대한 실험실 독성실험 수행 (그림 5.15)
- 용출수 독성실험은 34% 인공여과해수 1L에 20 μm 이하의 선광 전 열수광상 입자와 선광 후 입자를 각각 1 g씩 넣고 25°C에서 magnetic stirrer로 약하게 교반시키면서 12시간 용출시킴. 용출수는 pore 직경 0.2 μm 진공여과장치로 여과함. 여과시킨 용출 시료를 34% 해수에 0%(control), 20%, 40%, 60%, 80%, 100% 농도로 희석. 12 wells tissue culture plate(배양수 4 mL)에 부화한 *B. rotundiformis* 유생 10개체를 넣고, 25°C incubator에서 배양. 12, 24, 48, 72, 96시간 경과 후 생존 및 개체 성장률을 계산
- 24시간 경과 시 선광 전 용출수는 80% 이상에서, 선광 후 용출수는 40% 이상에서 약간 감소하는 경향을 보임. 96시간 경과 후에는 모든 농소에서 생존율이 감소하며, 선광 후 시료보다 선광 전 열수광상 용출수에서 생존율이 큰 폭으로 감소 (그림 5.16)
- 윤충류의 만성독성을 조사하기 위해 발생초기의 윤충류를 다양한 농도 (%)에 노출시킨 후, 12 wells tissue culture plate에서 3반복으로 개체수 변화를 관찰. Plate의 각 well 당 윤충류 10마리를 수용하여 온도 25°C, 염분 34%에서 광주기 12L:12D하에서 실험 종료일까지 green alga *Chlorella* sp. 를 1일 1회 (1.25 X 10⁵ cells/mL) 먹이로 공급하며 각 농도에 따른 개체성장률을 매일 스테레오 현미경을 사용하여 계수

- 선광 전 용출수에서는 40% 이상 처리군에서 실험 2일째부터 control 대비 개체성장률이 감소. 선광 후 용출수에서는 모든 처리군에서 3일째까지 control 대비 개체성장률이 증가하다가, 4일부터 감소 (그림 5.17)
- 96시간 급성독성 실험 결과와 마찬가지로 선광 전 열수광상 용출수가 선광 후 용출수보다 독성이 강함을 지시. 실험 결과 열수광상 입자가 *B. rotundiformis*의 생존, 성장, 대사 등에 관련된 분자기작에 영향을 끼친 것으로 보임



그림 5.15. 윤충류 *B. rotundiformis* 사진과 연구실 내 실험과정

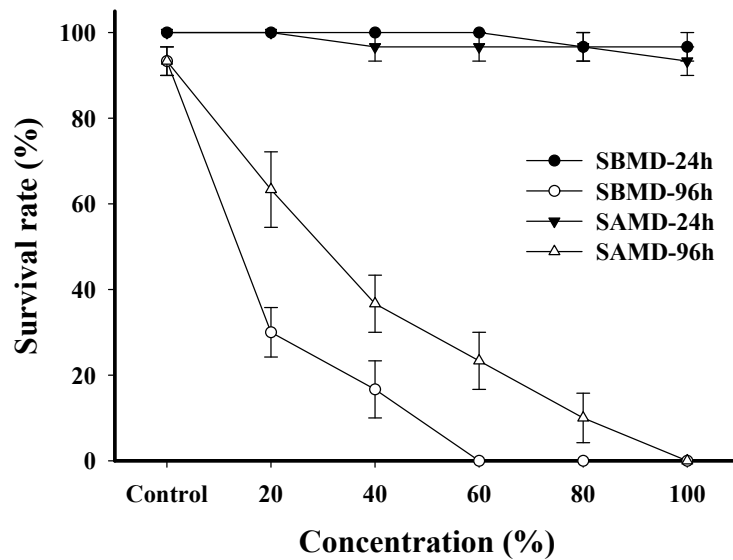


그림 5.16. 열수광상 선광 전·후 용출수에 노출된 *B. rotundiformis*의 생존률 변화 추이

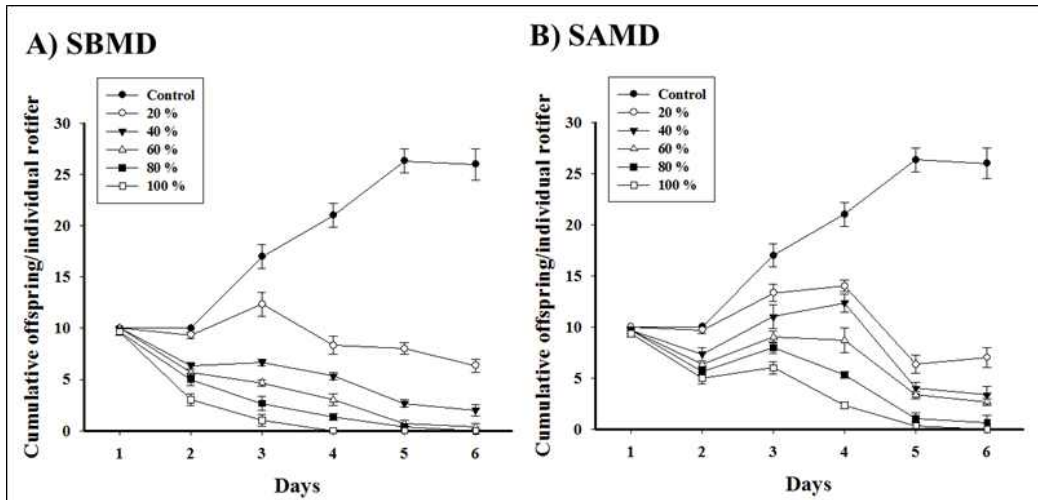


그림 5.17. 열수광상 선광 전·후 용출수에 노출된 *B. rotundiformis*의 개체성장률 변화 추이

(망간단괴 생태/분자 생체지표 발굴)

○ 망간단괴 2세대 만성독성시험 (생태적 endpoint)

- 독성실험생물로 흔히 사용되는 조간대 서식 요각류 *Tigriopus japonicus*에 대해 실험실에서 2세대에 걸쳐 독성실험 수행 (그림 5.18)
- 배양수로 소금과 R0수로 제조한 인공해수(32%)를 사용하였으며 12 wells plate에 부화 후 24시간이 지나지 않은 nauplius를 각 well (working volume; 4 mL)당 10 개체를 넣고 28°C, 12h:12h (D:L)로 유지되는 인큐베이터에서 2세대에 걸쳐 배양
- 망간단괴 용출수제조를 위해 1 L의 인공해수에 20 µm 이하의 망간단괴 입자 1g을 넣고 magnetic stirrer로 약하게 교반시키면서 5일 및 10일간 각각 용출시킨 후 여과(0.2 µm)함
- 실험구로 용출수 0%, 10%, 50% 및 100%를 두었으며 각각 3반복 실시함
- 실험결과, 5일 용출수와 10일 용출수에 노출된 *T. japonicus*의 생태적 특성들은 굉장히 유사한 결과를 보여 용출기간에 따른 용출물질과 농도에 차이가 없을 것으로 추정되고 차후 이에 대한 분석이 요구됨
- 생존율과 성비는 통계적 차이를 보이지 않음 (그림 5.19, 5.20)
- 발달기간은 망간단괴 용출수 50% 이상의 농도에서 1, 2세대 모두 대조구 대비 유의적으로 빠르게 발달하는 것으로 나타남. 이는 망간단괴 용출수에 들어있는 금속이온들이 요각류 생체 내에 필요한 필수금속으로 사용되었거나, 약한 독성에 의한 hormesis 효과로 판단됨 (그림 5.19, 5.20)
- 10일간 요각류의 산란력도 망간단괴 용출수 50% 이상의 농도에서, 1, 2세대 모두 nauplius 생산수가 대조구 대비 높게 나타남 (그림 5.19, 5.20)
- 결과적으로, 망간단괴에 특이적으로 반응하는 생태적 endpoint로 *T. japonicus*의 발달기간과 산란력이 사용될 수 있을 것으로 판단됨

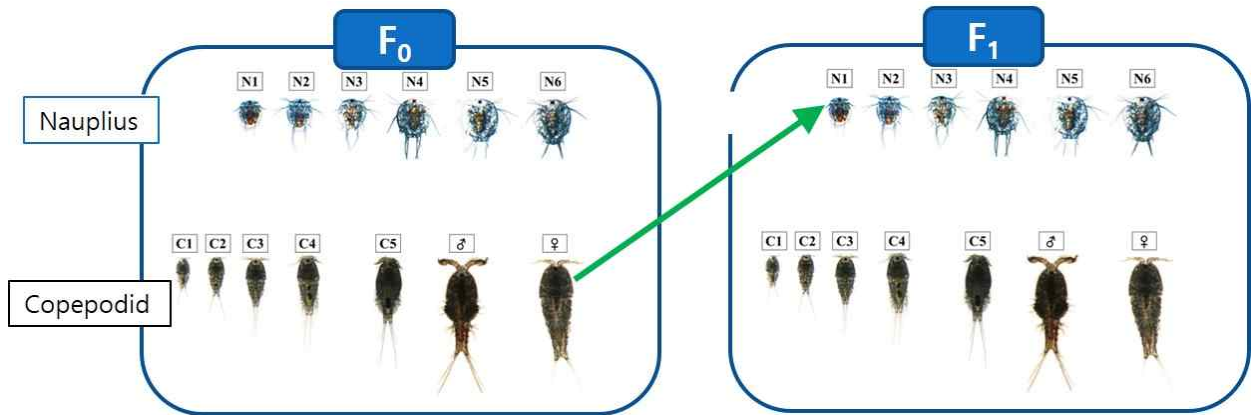


그림 5.18. 2세대 만성독성실험 개요

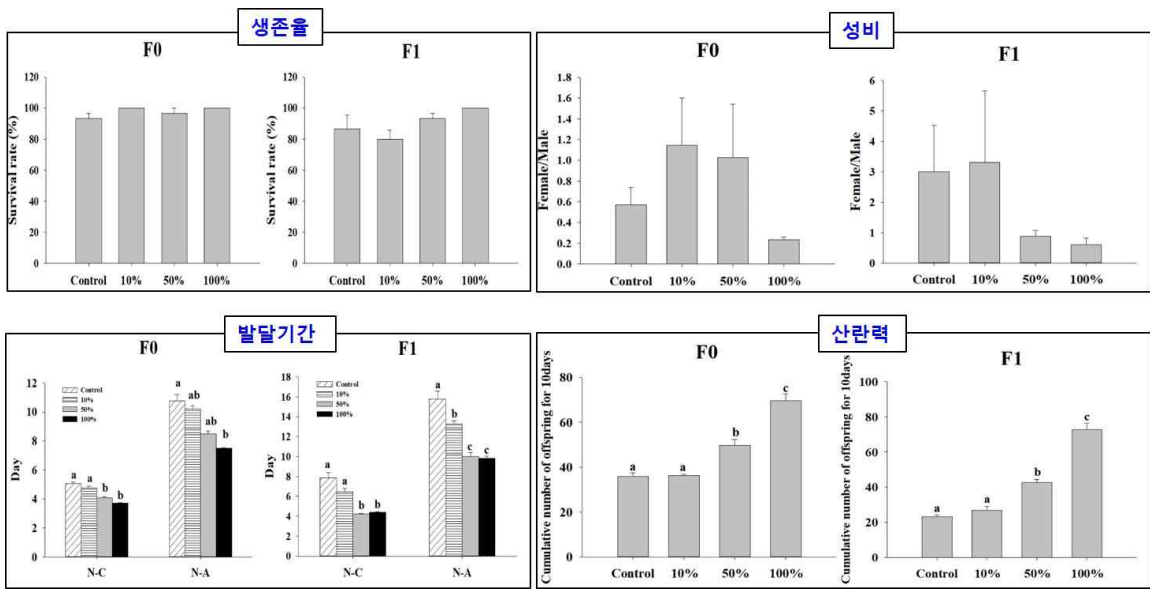


그림 5.19. 망간단과 5일 용출수 노출에 의한 *T. japonicus*의 2세대 독성반응

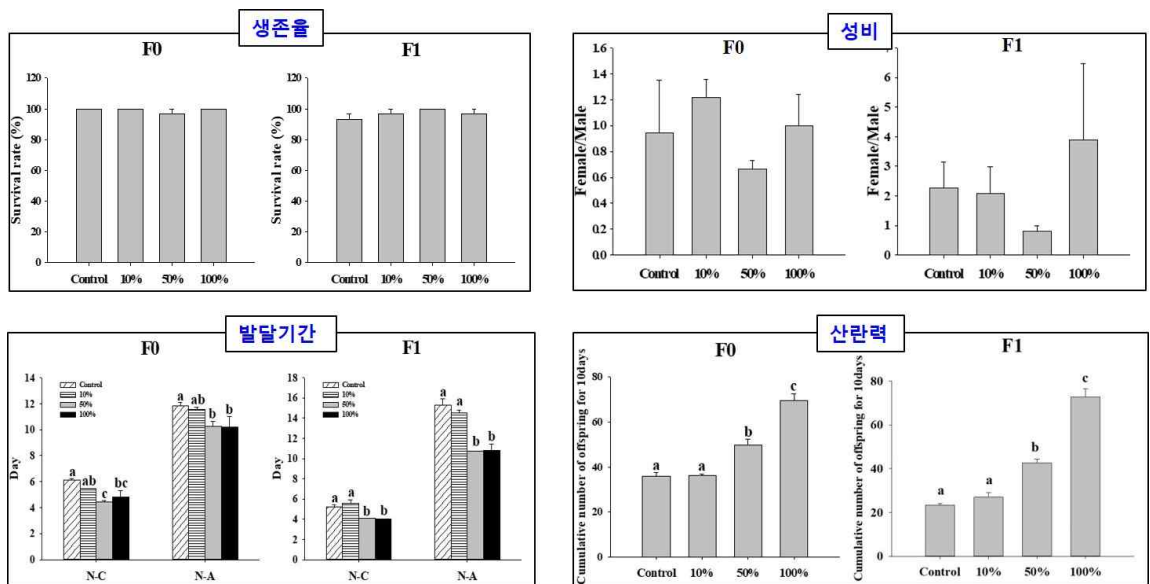


그림 5.20. 망간단과 10일 용출수 노출에 의한 *T. japonicus*의 2세대 독성반응

- NGS 이용 분자 생체지표 발굴 (망간단괴 용출수 노출에 의한 특이적 반응 유전자 탐색)
- 실험에 사용한 생물은 2018년 북동태평양 망간단괴 광구지역인 Clarion-Clipperton Zone; 10° 24'17" N, 137° 03'32" W) 에서 채집한 cyclopid 요각류 *Oncaea venusta*로 북동태평양에서 가장 빈번하게 출현하는 종 중 하나임
- RNA-seq 분석을 위해 그림 5.21과 같은 절차로 진행하였으며 분석결과, 대조구와 망간단괴 처리구의 유전자발현 차이가 통계적으로 구분되었음을 확인함 (그림 5.22)
- Up-regulation된 유전자는 1,254~1,507개, down-regulation된 유전자는 2,394~2,642개임 (그림 5.23)
- Up-regulation된 유전자의 상위 50개는 주로 요각류의 갑각, 소화에 관련된 유전자였으며 down-regulation된 유전자는 주로 스트레스 관련 유전자인 heat shock protein 70 (Hsp70)임. 이는 기존의 동일조건에서 밝혀진 생존율이 감소되는 결과와 상반되나, 2세대 독성실험에서 빠른 발달과 높은 생산력 결과에 대한 근거로 해석될 수 있음 (그림 5.24)

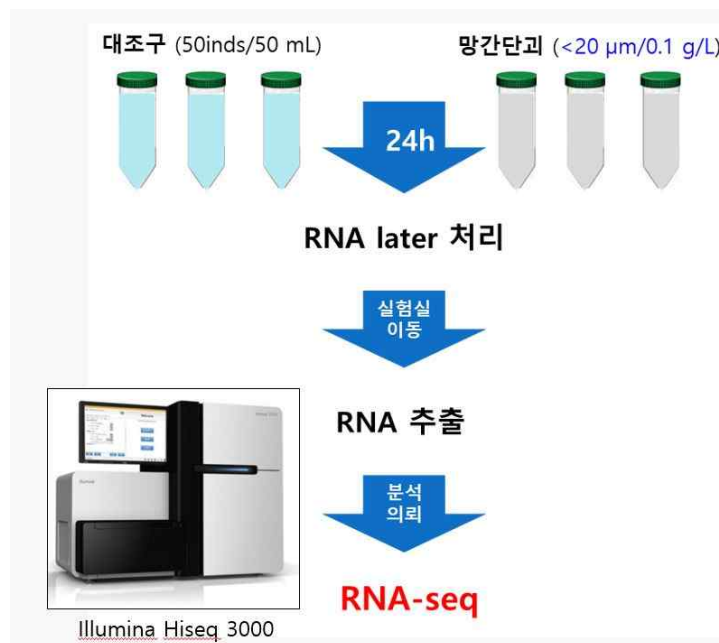


그림 5.21. RNA-seq 분석을 위한 노출실험 절차

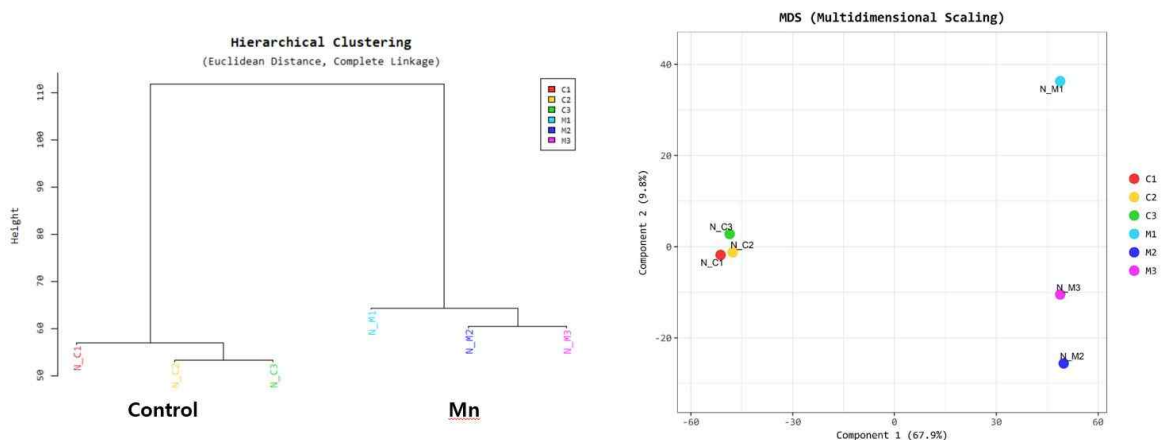


그림 5.22. 발현된 유전자의 hierarchical clustering 분석 및 주성분 분석

UP, DOWN regulated count
(|FC|>=2 & raw.p<0.05)

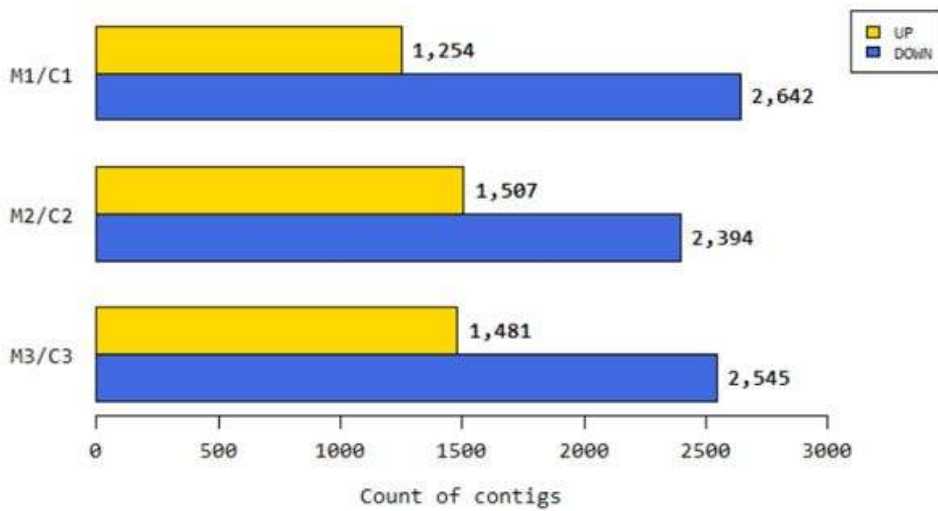


그림 5.23. 대조구 대비 발현(Up & Down)된 유전자의 수

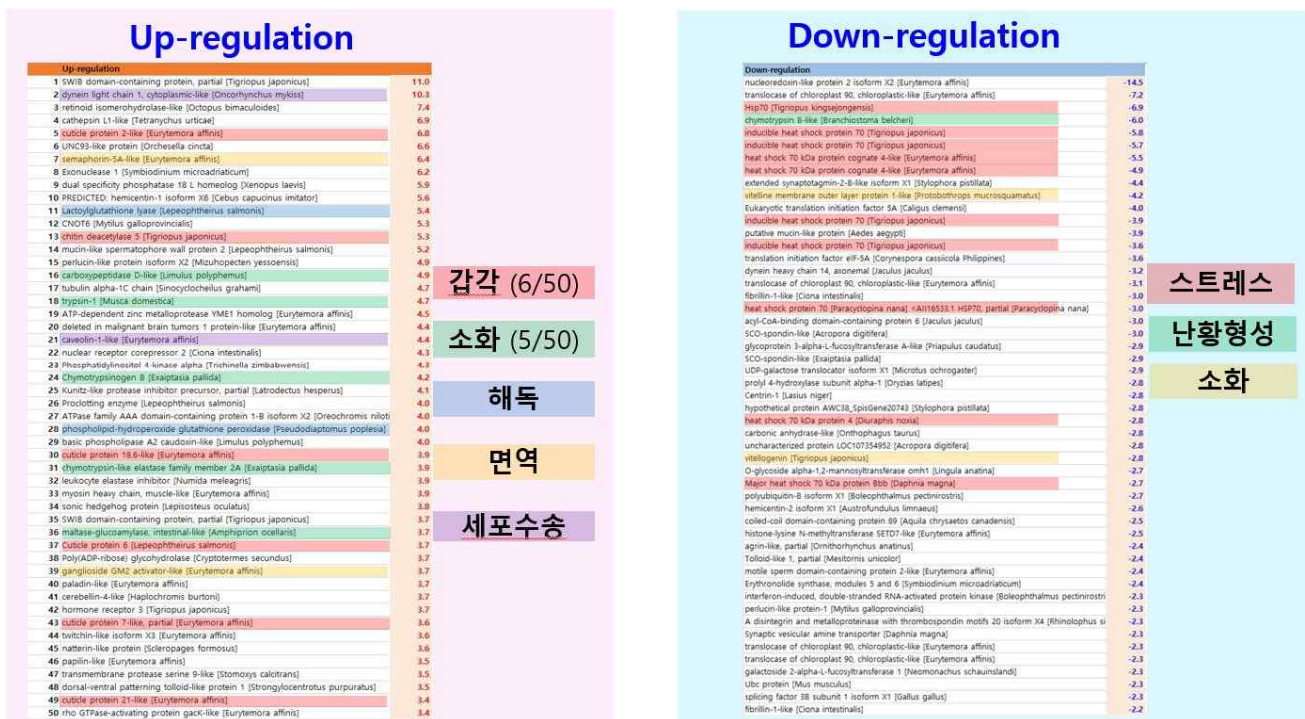


그림 5.24. Up-regulation, Down-regulation된 상위 50개 유전자

(해저열수광상 생태/분자 생체지표 발굴)

○ *Tigriopus japonicus* nauplius에 대한 열수광상 용출수 급성독성 (생태적 endpoint)

- 6일 동안 *Tigriopus japonicus* nauplius에 대한 해저열수광상 용출수 급성독성 실험결과, 대조구와 유의적 차이를 보이지 않은 농도는 선풍전과 선풍후 물질 각각 0.1%와 1%로 나타났으며, 2세대 독성 시험을 위한 최고 농도로 사용함 (그림 5.25)

○ 해저열수광상 용출수 2세대 만성독성시험 (*Tigriopus japonicus*)

- 선광 전 · 후 해저열수광상 용출수 노출에 의한 2세대에 걸친 *Tigriopus japonicus* 발달기간 변화 조사 결과, 실험구 모두 유의적 차이를 보이지 않음 (그림 5.26)
- 선광 전 · 후 해저열수광상 용출수 노출에 의한 2세대에 걸친 *Tigriopus japonicus* 생산력 변화 조사 결과, 1세대에서는 유의적 차이가 없었으며, 2세대에서 선광전 물질이 0.05%이상의 농도에서 산란력이 감소, 선광후 물질은 1% 농도에서 감소되는 것으로 나타남 (그림 5.27)
- 산란력을 차후 독성평가를 위한 생태적 endpoint로 활용이 가능할 것으로 판단됨

○ 선광 전 · 후 해저열수광상 용출수 노출에 의한 *Tigriopus japonicus*의 유전자발현 변화

- 선광전 · 후 해저열수광상 용출수 노출에 따른 *Tigriopus japonicus* 해독, 항산화 및 난황형성관련 유전자 발현변화분석 결과, 해독관련 유전자 CYP3041A1와 CYP3024A2, 항산화관련 유전자 GST-kappa, 난황형성관련 유전자 Vg1이 높게 발현하여 향후 해저열수광상 독성평가를 위한 바이오마커유전자로 활용이 가능할 것으로 판단됨 (그림 5.28)

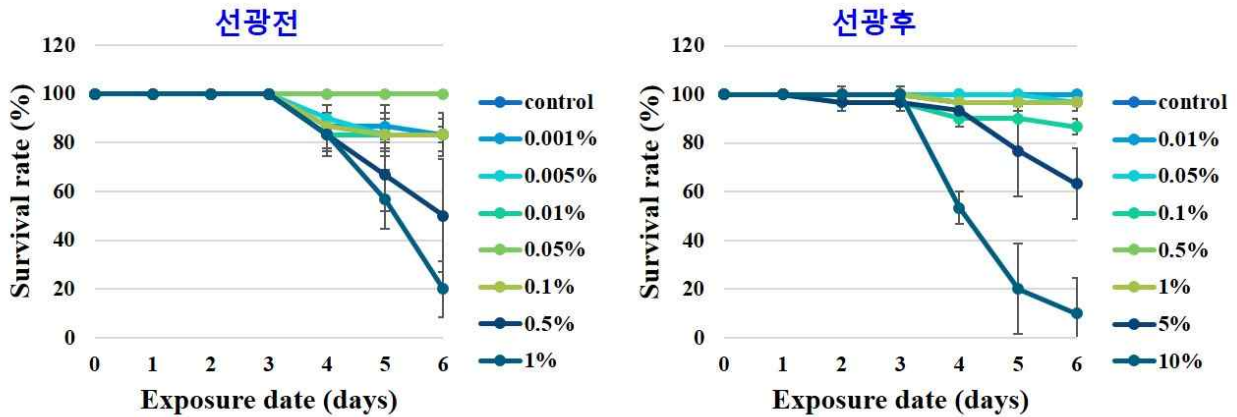


그림 5.25. *Tigriopus japonicus* nauplius에 미치는 선광전 · 후 해저열수광상 용출수 독성

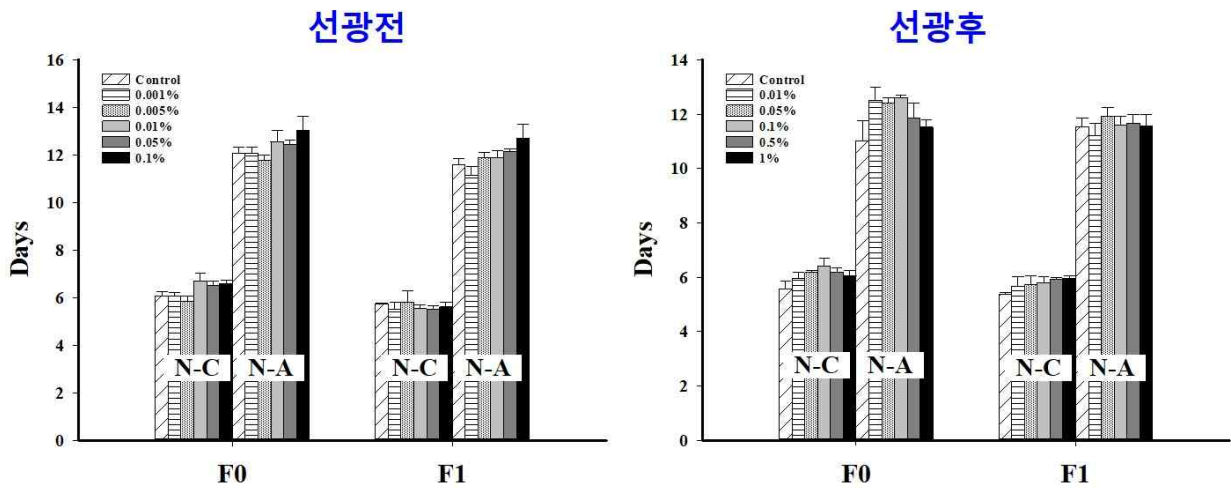


그림 5.26. 선광전 · 후 해저열수광상 용출수 노출에 따른 *Tigriopus japonicus* 발달기간 변화

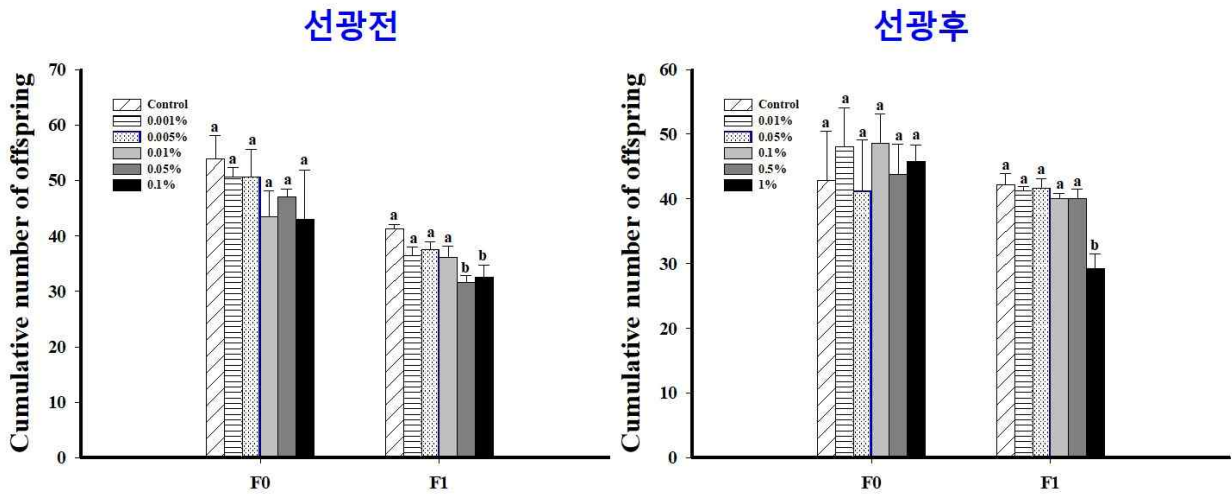


그림 5.27. 선휘전·후 해저열수광상 용출수 노출에 따른 *Tigriopus japonicus* 생산력 변화

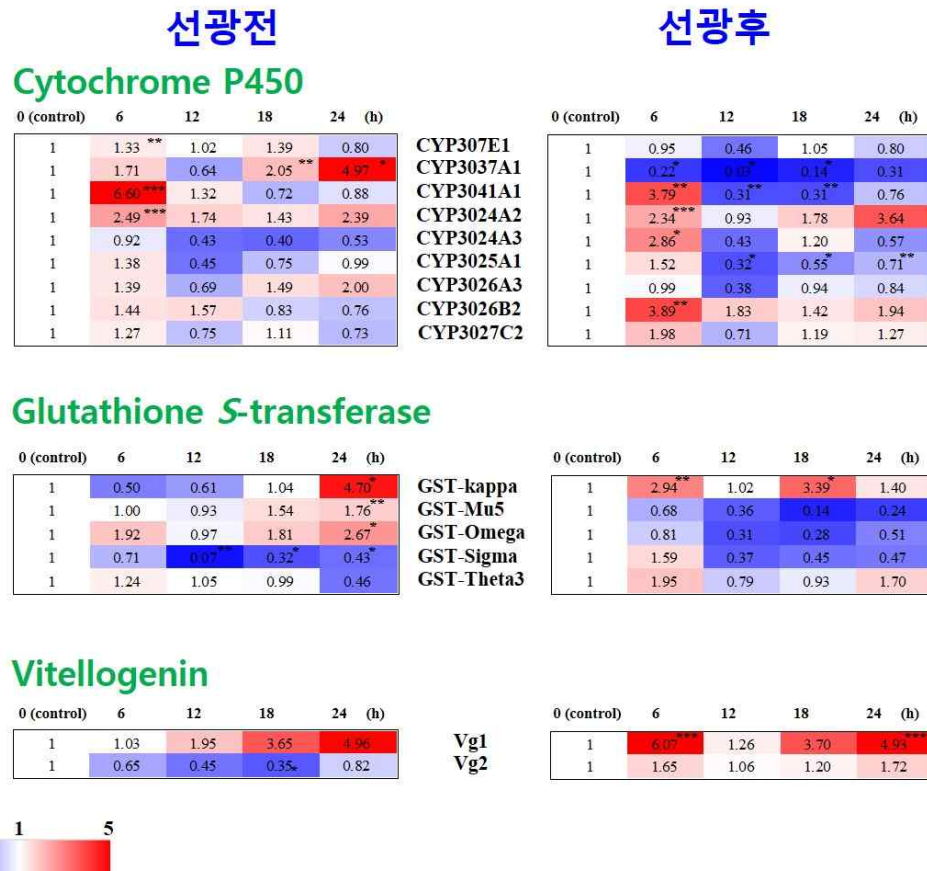


그림 5.28. 선휘전·후 해저열수광상 용출수 노출에 따른 *Tigriopus japonicus* 해독, 항산화 및 난황형성관련 유전자 발현변화

○ NGS이용 분자생체지표 발굴 (해저열수광상 용출수 노출에 의한 특이적 반응 유전자 탐색)

- 분자생체지표 발굴을 위해 선정된 요각류는 *Oncaea venusta*임. 2021년 서태평양에서 채집/분리 후, 해저열수광상 선휘전·후 용출수(각각 5%, 100%)를 24시간 처리하여 RNA를 추출한 다음 RNA-seq (NGS) 분석을 진행 (그림 5.29)

- RNA-seq 분석 후, PCA 분석결과, 대조구 및 모든 처리구가 유전자발현양상에 있어 서로 다른 그룹으로 나뉘어 졌으며(A, B, C), 대조구 대비, 선광후물질(SAMD)처리구가 선광전물질(SBMD)보다 더 큰 차이를 보이는 것으로 나타남 (그림 5.30)
- 전체 실험구의 유의적 발현차이를 보인 co-regulation되는 유전자의 correlation 패턴은 5가지 subcluster로 분류되며, subcluster 1, 2, 3번이 실험결과를 잘 반영해 주는 패턴임 (그림 5.31). 따라서 이에 관련된 유전자가 독성평가를 위한 바이오마커유전자로 선택될 가능성이 높음

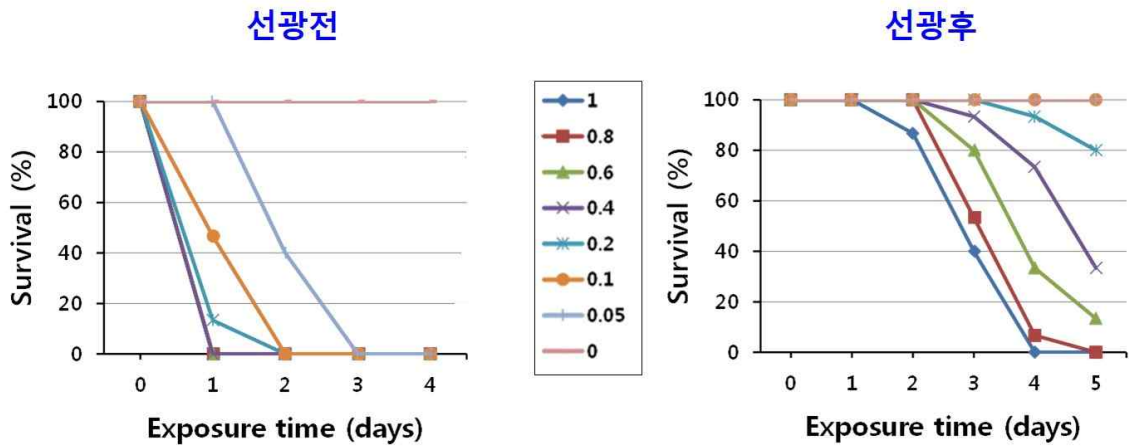


그림 5.29. 선광전 · 후 해저열수광상 용출수에 노출된 요각류 *Oncaea venust*의 생존을 비교

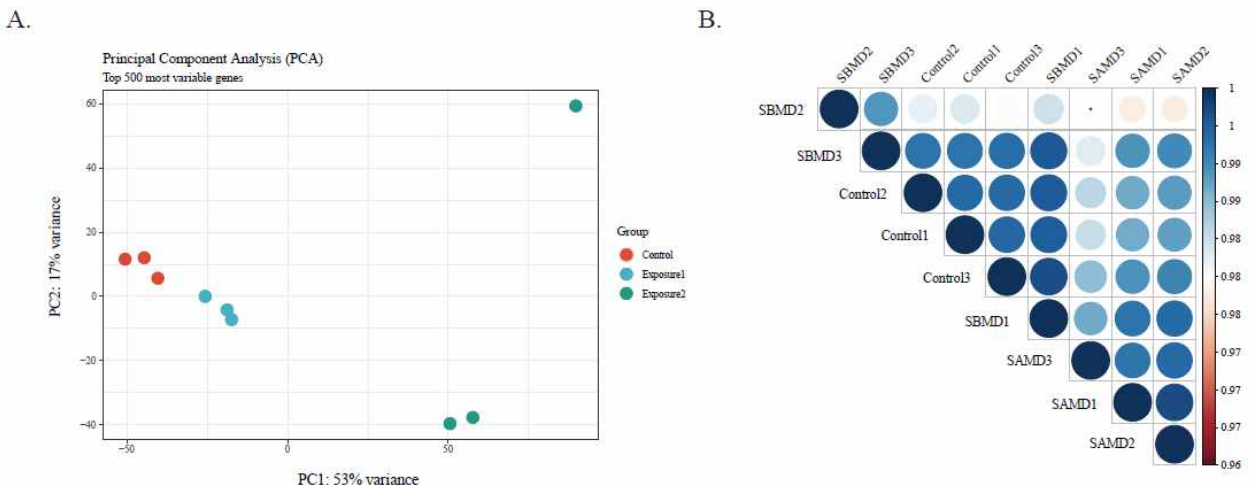


그림 5.30. Top 500 DEGs와 비교한 Principal component analysis (PCA) plot. Con: control, SBMD(선광전 용출물): exposure 1, SAMD(선광후 용출물): exposure 2

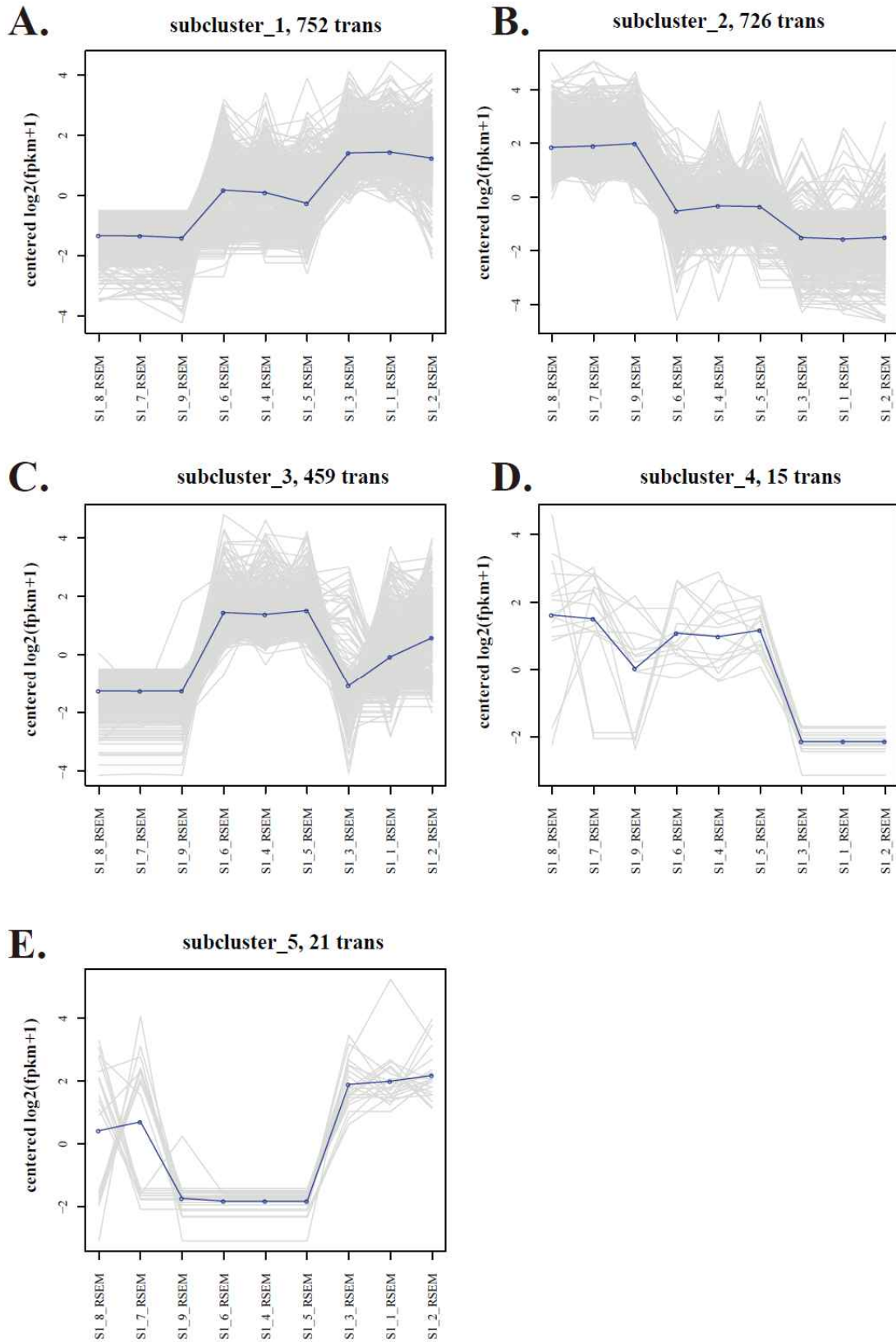


그림 5.31. 선광전·후 해저열수광상 용출수에 노출된 요각류 *Oncaea venust* 유전자의 correlation 패턴 비교(5 subcluster)

1. 측정원리

- 본 시험법은 해양 생태계의 1차 소비자이자 해양 동물플랑크톤 중 대부분을 차지하는 요각류 중 *Tigriopus japonicus*에 미치는 선광잔류물질 (망간단괴 및 해저열수광상)의 영향을 파악하는 시험 방법이다. 이 시험법은 *T. japonicus*의 생존률 및 발달, 번식률을 이용하여 선광잔류물질 내의 유해물질의 독성을 개체 수준으로 검증하며, Cytochrome P 450, Glutathione S-transferase, Vitellogenin 등의 독성에 반응하는 유전자의 발현율을 측정하여 선광잔류물질의 독성을 판단할 수 있다.

2. 시험 생물

- 2.1. 시험 생물은 해양 harpacticoid 요각류인 *Tigriopus japonicus*이다.
- 2.2. *T. japonicus*는 체장이 0.144~0.984 mm (nauplius : 144~239 μ m, copepodid : 321~984 μ m)로, 주로 연안에서 갯바위의 조수 웅덩이 (rock pool)에서 주로 서식하고 온도나 염분 등 다양한 환경 변화에 내성이 강하여 실험실 배양이 용이하며, 세대기간이 짧고, 높은 번식력을 가지고 있어 독성평가를 위한 모델생물로 최근 많이 사용되고 있다.
- 2.3. *T. japonicus*의 발달은 노플리우스 (nauplius) 유생에서 코페포디드 (copepodid) 유생 단계를 거쳐 성체가 된다. 노플리우스는 N1 단계에서 N6 단계까지 탈피를 하며 크기가 커지고, 코페포디드 단계에서는 성체와 비슷한 형태를 띠며 C1 단계에서 C5 단계까지 탈피를 하여 크기를 키운다. 성체가 되면 안테나의 모양으로 육안으로 암수 구분이 가능해진다.
- 2.4. *T. japonicus*의 배양은 증류수에 해수염을 용해시켜 제조한 34 psu의 인공 해수에서 배양하며 녹조류인 *Tetraselmis suecica*를 먹이생물로 공급해준다. 또한 2주에 한 번씩 계대배양을 하여 유지한다. 먹이생물인 *T. suecica*는 해수를 0.45 μ m membrane filter로 여과 후 멸균한 해수에 Guillard's (F/2) Marine Water Enrichment Solution (G0154, Sigma-Aldrich)를 넣어 제조한 배지에 접종하여 23°C, 광주기 조건 12h: 12h (L:D)에서 기포를 넣어주면서 배양한다. *T. suecica* 또한 2주에 한 번씩 계대배양을 하여 유지한다.

3. 기구 및 기기

- 3.1. 해부현미경 / 고압멸균기 / 항온배양기 / 초순수제조기 / 마이크로파이펫 / 파스퇴르피펫 / Sieve (Φ 150, 100, 45, 20 μ m) / 0.45 μ m membrane filter / 진공펌프 / 자력교반기 / Tube rotator / 15 mL conical tube / 50 mL conical tube / 12-wells plate / 초저온 냉동고 / Nanodrop / Real time-PCR machine

4. 시험 준비

- 4.1. 시험생물 사육
 - 4.1.1. 시험생물의 사육은 증류수에 해수염을 용해시켜 염분 34‰로 제조한 인공해수를 사용하고, 온도 24°C, 광주기 조건은 하루에 12시간 빛을 준다. 먹이는 *Tetraselmis suecica*를 3일에 한번 충분히 공급하며, 2주에 한 번 배양액을 교환한다.
 - 4.1.2. 급성독성평가는 계대배양으로 일정한 연령 및 크기의 수컷 성체를 선별한다. 만성 독성평

가는 부화 후 12시간 이내의 유생단계인 노플리우스 (nauplius)를 사용한다. 시험개시 전에 성체만 분리 후 배양하고, 12시간 경과 후 150 µm sieve와 45 µm sieve를 이용하여 성체와 유생을 분리하고, 모은 유생은 100 µm sieve로 한번 더 분리하여 성체와 copepodid 단계의 개체를 제거하고 일정한 크기의 유생을 선별하여 사용한다.

4.2. 시험조건

4.2.1. 시험생물의 독성평가는 크게 96시간 이내에 사망률을 시험하는 급성 독성 평가와 96시간 이상 개체의 발달기간과 번식률을 시험하는 만성독성평가를 진행하며 시험조건은 표 1과 같다.

표 1. 시험조건

항 목	급성독성평가	만성독성평가	분자지표평가
시험방법	지수식 또는 비교환방식	교환방식	비교환 방식
시험생물	<i>Tigriopus japonicus</i>	<i>Tigriopus japonicus</i>	<i>Tigriopus japonicus</i>
시험기간	4일 ~ 7일	30일(발달기간) 또는 10일(번식률)	6, 12, 18, 24시간(열수광상)/ 24시간(망간단괴)
수온	28.0±0.5℃	28.0±0.5℃	28.0±0.5℃
염분	34.0±0.5 psu	34.0±0.5 psu	34.0±0.5 psu
pH	8.0±0.5	8.0±0.5	8.0±0.5
산소	주입하지 않음	주입하지 않음	주입하지 않음
광주기	Dark : Light 12h :12h	Dark : Light 12h :12h	Dark : Light 12h :12h
시험용기	15 mL conical tube	12-wells plate	50 mL conical tube
시험농도	대조구 포함 6구간 이상	대조구 포함 4구간 이상	대조구와 무영향농도 (NOEC)의 처리구 (열수광상)/ 대조구 포함 4구간 (망간단괴)
배양해수	인공해수	인공해수	인공해수
시험용액	교환하지 않음	매 24시간 1/2 교환	교환하지 않음
시험용액 부피	10.0 mL	4.0 mL	50.0 ml
먹이생물	<i>Tetraselmis suecica</i>	<i>Tetraselmis suecica</i>	<i>Tetraselmis suecica</i>
먹이공급	먹이 공급하지 않음	매 24시간 공급	먹이 공급하지 않음
농도별 시험동물 수	10 개체	10 개체(발달기간)/ 1 개체(번식률)	200 개체
시험동물	수컷 성체	nauplius(<12h) (발달기간) 또는 갓 포란한 암컷 (번식률)	성체
시험반복수	3개	3개	3개
종말점	생존율(%) 및 반수치사농도(LC50), 무영향농도(NOEC)	발달기간 및 산란력	Cytochrome P 450, Glutathione S-transferase, Vitellogenin 상대적 유전자 발현량
시험적합도	대조구의 생존율이 90% 이상	대조구의 생존율이 90% 이상	대조구의 생존율이 90% 이상

4.3. 시험용액 및 시험농도

4.3.1. 시험용액

4.3.1.1. 해저 열수광상 선풍잔류물질의 입자용액

20 µm 미만 크기의 해저 열수광상 powder (선광전, 선광후)를 34 psu 인공해수에 1 g/L의 농도로 제조하고, 이를 100% stock 용액으로 인공해수에 희석하여 시험에 사용할 배양액 농도에 맞춰 제조한다.

4.3.1.2. 해저 망간단괴 선광잔류물질의 입자용액

시험 시작 전 20 µm 미만 크기의 망간단괴 powder를 34 psu 인공해수에 1 g/L의 농도로 제조하고, 이를 100% stock 용액으로 인공해수에 희석하여 시험에 사용할 배양액 농도에 맞춰 제조한다.

4.3.1.3. 해저 열수광상 선광잔류물질의 용출수

시험 시작 12시간 전 2 L 비커에 34 psu 인공해수 2 L에 크기가 20 µm 미만의 해저 열수광상 powder (선광전, 선광후)를 무게 측정하여 2 g 넣고, 마그네틱 바와 자력교반기로 24°C에서 12시간 용출한다. 12시간 이후 0.45 µm membrane 필터로 진공여과하여 입자는 제거한다. 여과한 용출수를 100% stock 용액으로 인공해수에 희석하여 시험에 사용할 배양액 농도에 맞춰 제조한다.

4.3.1.4. 해저 망간단괴 선광잔류물질의 용출수

시험 시작 5일, 10일 전 2 L 비커에 34 psu 인공해수 2 L에 크기가 20 µm 미만의 망간단괴 powder를 무게 측정하여 2 g 넣고, 마그네틱 바와 자력교반기로 24°C에서 5일과 10일간 용출한다. 용출 이후 0.45 µm membrane 필터로 진공 여과하여 입자는 제거한다. 여과한 용출수를 100% stock 용액으로 인공해수에 희석하여 시험에 사용할 배양액 농도에 맞춰 제조한다.

4.3.2. 시험농도: 시험물질의 농도는 최소 6구간 이상으로 일정한 간격을 두어 설정한다.

5. 시험방법

5.1. 급성독성평가

5.1.1. 시험 1~2일 전에 시험생물의 먹이를 충분히 공급하며, 시험생물의 상태를 확인한다.

5.1.2. 15 mL conical tube에 시험용액을 10 mL씩 분주한다. 시험용액은 대조구를 포함하여 등 비율로 6구간 이상의 농도와 3개의 반복구를 둔다. 시험용액의 농도는 예비실험(1 반복)을 통해 실험구간을 설정한다.

5.1.3. 시험 생물 수컷 성체 개체를 선별하여 마이크로피펫으로 각 tube에 10 개체씩 넣는다. 시험에 사용되는 개체는 계대배양을 통해 일정한 연령과 크기의 개체를 선별하여 사용한다. 피펫으로 생물의 이동시 개체가 물리적인 손상을 받지 않도록 피펫 팁의 끝 부분을 절단하여 사용한다.

5.1.4. 시험 생물의 개체수가 시험구별로 정확히 수용되었는지를 확인하고, tube rotator에 tube를 장착한다. Tube rotator를 28.0±0.5°C 항온배양기에 놓고, 30 rpm 정도로 약하게 지속적으로 혼합해주면서 최소 4일에서 7일까지 배양한다. 최대 농도에서 실험 생물의 생존율이 50% 미만이 될 때까지 배양한다.

5.1.5. 24시간 마다 현미경으로 관찰하여 사망한 개체를 제거하고, 생존한 개체수를 계수하여 생존율을 산출 및 기록한다.

5.2. 만성독성평가 (2세대 독성평가)

5.2.1. 시험 12시간 전 성체만 배양액과 같은 해수에 분리하고 충분한 먹이 공급으로 12시간 방치하여 유생단계인 노플리우스가 부화할 수 있도록 유도한다. 망 사이즈 150 µm, 100 µm,

45 μm sieve를 이용하여 유생을 분리하고, 일정한 크기의 유생을 선별하여 사용한다.

5.2.2. 시험용액은 유생 관찰에 용이한 용출수만 사용하며 12-wells plate에 4 mL씩 분주한다. 각 시험의 시험용액의 농도는 급성독성결과를 참고하여 NOEC 값 이내의 농도에서 대조구를 포함하여 4구간 이상의 농도로 3개의 반복구를 둔다.

5.2.3. 각 well에 부화한지 12시간 이내의 노플리우스를 파스퇴르 피펫으로 10 개체씩 넣고, 충분한 먹이 (초과공급 : 20,000~50,000 cells/mL)를 각 well에 일정하게 공급한 후 $28.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 유지되는 항온배양기에서 배양한다. 배양액은 매일 새로운 시험용액으로 50% 교환해주고, 먹이도 충분히 공급해준다.

5.2.4. 24시간마다 개체를 확인하며 성체가 될 때까지 관찰한다. 노플리우스에서 copepodid 단계까지 성장하는데 걸린 시간과 성체까지 성장하는데 걸린 시간을 기록한다.

5.2.5. 반복구를 6개 두어 5.2.2와 같이 12-wells plate에 시험용액을 준비하고, 5.2.4에서 성체가 된 개체 중 갖 포란한 암컷 개체를 12-wells plate에 well 당 1 마리씩 분리한다. 충분한 먹이를 공급한 후 $28.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 항온배양기에서 배양한다. 배양액은 매일 새로운 시험용액으로 50% 교환해주고, 먹이도 충분히 공급해준다.

5.2.6. 24시간 마다 부화한 F1 세대의 노플리우스의 개체수를 계수하여 7일간 산란력을 평가한다. F1 세대의 노플리우스 30 마리는 5.2.2 ~ 5.2.4와 같은 방법으로 F1 세대의 발달 기간 시험에 사용하고, 나머지는 매일 제거해준다.

5.2.7. 5.2.5 ~ 5.2.6.의 방법으로 7일간 F1 세대 산란력을 평가한다.

5.3. 분자 지표 평가

5.3.1. 해저 열수광상 용출수에 대한 분자 지표 평가

5.3.1.1. 시험 1~2일 전에 시험생물의 먹이를 충분히 공급하며, 시험생물의 상태를 확인한다.

5.3.1.2. 50 mL conical tube에 시험 용액인 NOEC 농도의 용출수를 50 mL 넣고 노출 시간별로 반복구를 3개 두어 총 12개의 처리구를 준비한다. 대조구는 34 psu 인공해수를 3개 반복구로 준비한다.

5.3.1.3. 성별 관계없이 200개체의 시험 생물 성체를 각 tube에 넣고, $28.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 항온배양기에서 배양한다. 대조구는 바로 20 μm sieve로 개체를 모아 Trizol을 이용하여 RNA를 추출하고, 처리구는 각각 6시간, 12시간, 18시간, 24시간 처리후 Trizol을 이용하여 RNA를 추출한다. 추출한 RNA는 -80°C 초저온 냉동고에 보관한다.

5.3.1.4. 추출한 RNA의 농도를 Nanodrop으로 측정하고, 이를 토대로 cDNA를 합성한다. 합성한 cDNA와 SYBR RT-PCR mastermix를 사용하여 RT-PCR machine에서 해독 및 산화스트레스 관련 유전자인 Cytochrome P 450, Glutathione S-transferase, Vitellogenin 유전자의 상대적 발현량을 측정한다. 이때 사용한 각 유전자의 primer는 표 2와 같다.

표 2. 시험에 사용한 primer 서열과 Genebank Accession number

Genes	Genbank Accession No.	F/R	Sequence
CYP307E1	KF639980	F R	GTGGAAAGCCTGTAGGCAAAGATAC AATGGGGCGCATAAACAAGTG
CYP3037A1	KF639977	F R	TGGCTGAAATTCACGAAGAG ATCGGCATTCTTCCAATACTC
CYP3041A1	KF639978	F R	GCTATCTTGGAACTCAAGGAAATC AGAAGTCCAGGCAAACGTGTCAC
CYP3024A2	KF639994	F R	GGACATTCTTACCCTTTGGC TCCATTTTATTGGAATCACAGTC
CYP3024A3	KF639992	F R	ACGAAGTGGATGAGTTGGCTG GTGCATCGTCGCACTGTAAAC
CYP3025A1	KF639995	F R	CAAGGTGGTCCATGAAACATTAC CTCATTGGGGTTGTCATAATACTG
CYP3026A3	KF639997	F R	GATTATCTTATCCCTGGAACCGAC AGGCATAGGGATGGCGATTAG
CYP3026B2	KF640008	F R	AATAAGAAGTCGGTTGGGAG CGACAACCTACCAGTTCATCAATG
CYP3027C2	KF640002	F R	CTTCTGGCAGGATTTGAAAC CAATTCTCCCGTCAAACCTATC
GST-kappa	EU786798	F R	AAACAGCAGCGCTTTTTGAC GAGCTCATCATATTGCTCGTTG
GST-mu5	EU747061	F R	TTTAGGAATGGCCTTGTTCG AACCAAAGGCAGCCAAATAA
GST-omega	EU747055	F R	CGGTCCATTGCATGGTTTGATG CGTTCAAACCATGGCCAAATAG
GST-sigma	DQ088365	F R	ATGACTGGATTCCGATTTGGAC GGCGTTTGGTCACATATTCGG
GST-theta3	EU747056	F R	GGTTCTCGGTTGGATCAATG AGCATAAATCGCCAGAGTC
Vtg1	EU416312	F R	ATGGTGAACACAAGGAAGTCCG AGAAGACCTCAAGCCCTTCGAC
Vtg2	EU831281	F R	TGTGCCTGTCATTGAGCGAT AGCATGGGCCAGAGAGTAGA
18S rRNA	EU054307	F R	TCGGGCTGTCTCGTTGGTGATTC TGCCACAGTCGACAGTTGATAGG

5.3.2. 망간단괴 용출수에 대한 분자지표평가

- 5.3.2.1. 시험 1~2일 전에 시험생물의 먹이를 충분히 공급하며, 시험생물의 상태를 확인한다.
- 5.3.2.2. 50 mL conical tube에 시험 용액을 4개 구간의 농도와 3개 반복구를 두어 50 mL씩 분주한다. 시험용액의 농도는 열수광상과 달리 독성이 낮아 급성독성 값을 얻을 수 없었으므로 표 3과 같이 임의의 시험용액 농도를 설정한다.
- 5.3.2.3. 성별 관계없이 200개체의 시험 생물 성체를 각 tube에 넣고 $28.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 항온배양기에 배양한다. 대조구는 바로 20 μm sieve로 개체를 모아 Trizol을 이용하여 RNA를 추출하고, 처리구는 24시간 후 Trizol을 이용하여 RNA를 추출한다. 추출한 RNA는 -80°C 초저온 냉동고에 보관한다.
- 5.3.2.4. 추출한 RNA의 농도를 Nanodrop으로 측정하고, 이를 토대로 cDNA를 합성한다. 합성한 cDNA와 SYBR RT-PCR mastermix를 사용하여 RT-PCR machine에서 해독 및 스트레스 관련 유전자인 Cytochrome P 450, Glutathione S-transferase, Vitellogenin 유전자의 상대적 발현량을 측정한다. 이때 사용한 각 유전자의 primer는 표 4와 같다.

표 3. 망간단괴 용출수에 대한 분자 지표 시험에 사용한 시험용액의 농도

시험용액	5일간 용출한 망간단괴 용출수	10일간 용출한 망간단괴 용출수
농도 (%)	0 (Control), 10, 50, 100	0 (Control), 10, 50, 100

6. 자료분석

- 6.1. 생존율은 생존 개체수를 계수한 자료가 필요하며 현미경을 통해 계수한 결과를 계산에 사용한다.
- 6.2. 결과의 표시는 다음과 같다. 생존율 결과를 Probit analysis를 이용하여 반수치사농도(LC50)과 무영향농도(NOEC)를 계산하여 구한다.
- 6.3. 발달기간은 반복구의 평균값으로 노플리우스에서 코페포디드 단계가 되었을 때까지 걸린 시간과 성체가 되기까지 걸린 시간으로 결과를 표시한다. 일원 분산 분석 (One way ANOVA)으로 평균값의 유의성을 판단한다.
- 6.4. 산란력은 반복구의 평균값으로 포란한 암컷 성체가 7일간 총 부화시킨 노플리우스 개체수로 표시한다. 일원 분산 분석으로 평균값의 유의성을 판단한다.

※ 부록 : 시험 결과 예시

1. 급성독성평가

- 1.1. 해저열수광상 선광잔류물의 입자 용액에 대한 시험생물의 생존율은 다음 그림 1과 같다.

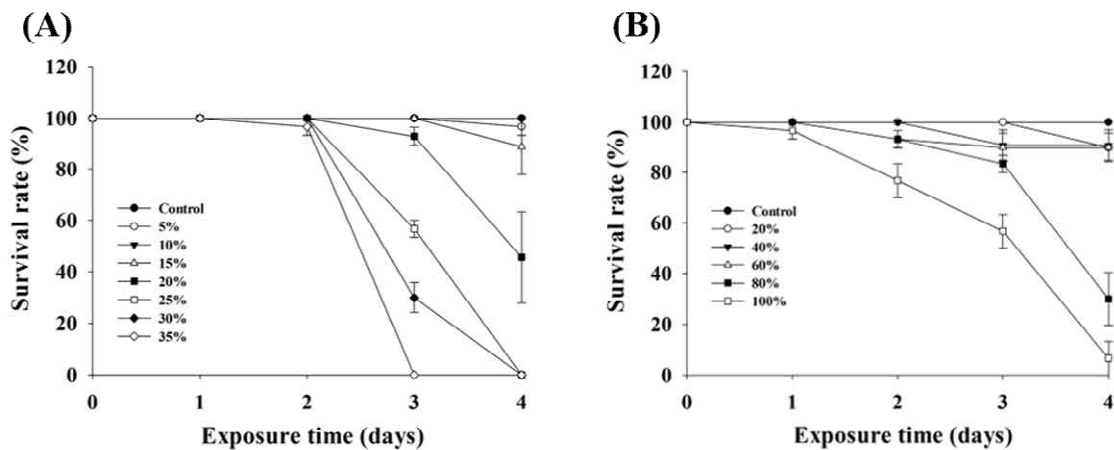


그림 1. 해저열수광상 선광잔류물의 입자 용액에 대한 시험생물의 생존율, (A) 선광전 해저 열수광상 선광잔류물, (B) 선광후 해저열수광상 선광잔류물

- 1.2. 해저열수광상 선광잔류물의 용출수에 대한 시험생물의 생존율은 다음 그림 2와 같다.

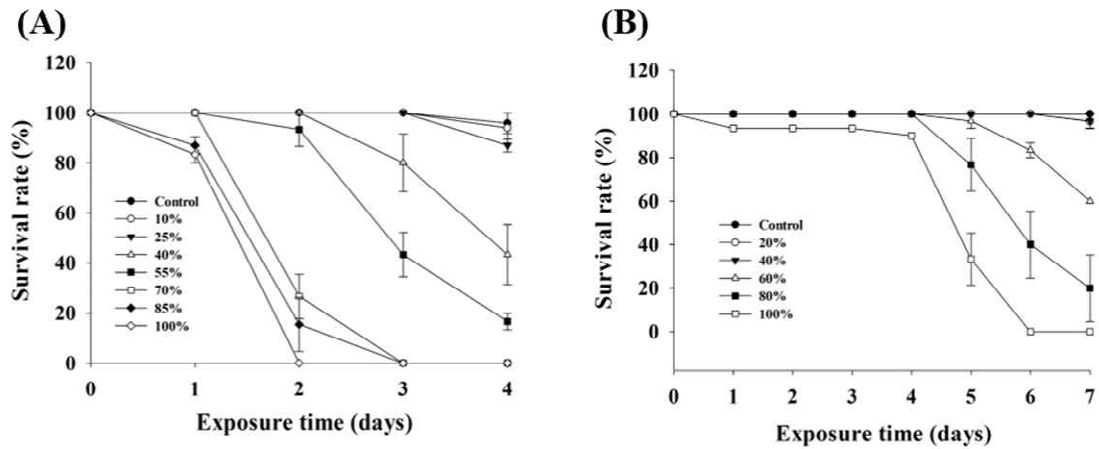


그림 2. 해저열수광상 선광잔류물의 용출수에 대한 시험생물의 생존율, (A) 선광전 해저열수광상 선광 잔류물, (B) 선광후 해저열수광상 선광잔류물

1.3. 반수치사농도와 무영향농도를 계산한 결과는 다음 표 1과 같다.

표 1. 열수광상 선광잔류물에 대한 시험생물의 반수치사농도 (LC50)와 무영향농도 (NOEC)

시험용액	노출시간 (h)	NOEC (%)	LC50 (95% CI; %)
선광전 열수광상 입자용액	72	15	26.8 (25.3-28.4)
선광전 열수광상 용출수	96	25	32.1 (11.9-47.3)
선광후 열수광상 입자용액	72	20	93.8 (67.0-127.0)
선광후 열수광상 용출수	96	40	80.1 (74.2-86.9)

1.4. 해저 망간단괴 선광잔류물의 경우 입자 용액 및 용출수에서 100% 농도에서도 죽는 개체가 없어 급성 독성이 나타나지 않는다.

2. 만성독성평가

2.1. 해저열수광상 선광잔류물의 용출수에 대한 실험생물의 발달기간은 그림 3과 같다.

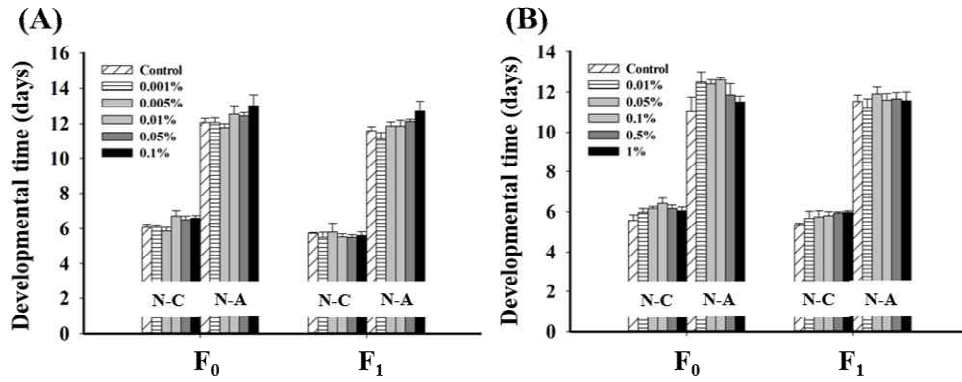


그림 3. 해저열수광상 선광잔류물의 용출수에 대한 실험생물의 발달기간, (A) 선풍전 열수광상 용출수, (B) 선풍후 열수광상 용출수

2.2. 해저열수광상 선광잔류물의 용출수에 대한 실험생물의 산란력은 그림 4와 같다.

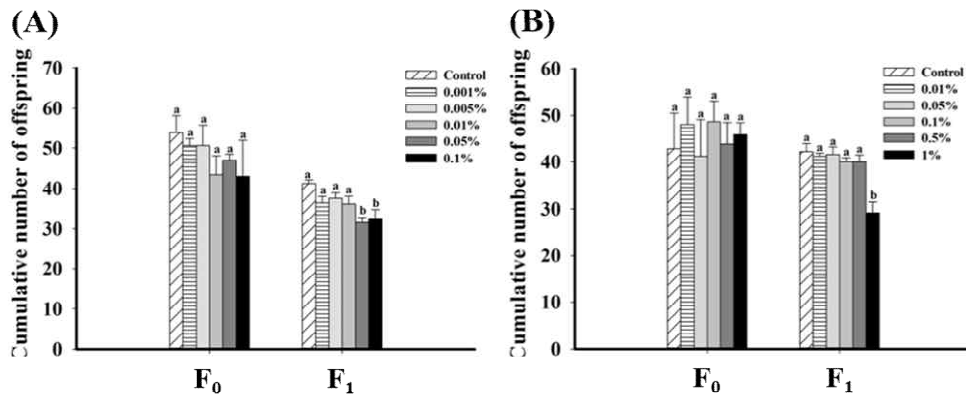


그림 4. 해저열수광상 선광잔류물의 용출수에 대한 실험생물의 산란력, (A) 선풍전 열수광상 용출수, (B) 선풍후 열수광상 용출수

2.3. 해저 망간단괴 선광잔류물의 용출수에 대한 실험생물의 발달기간의 그림 5와 같다.

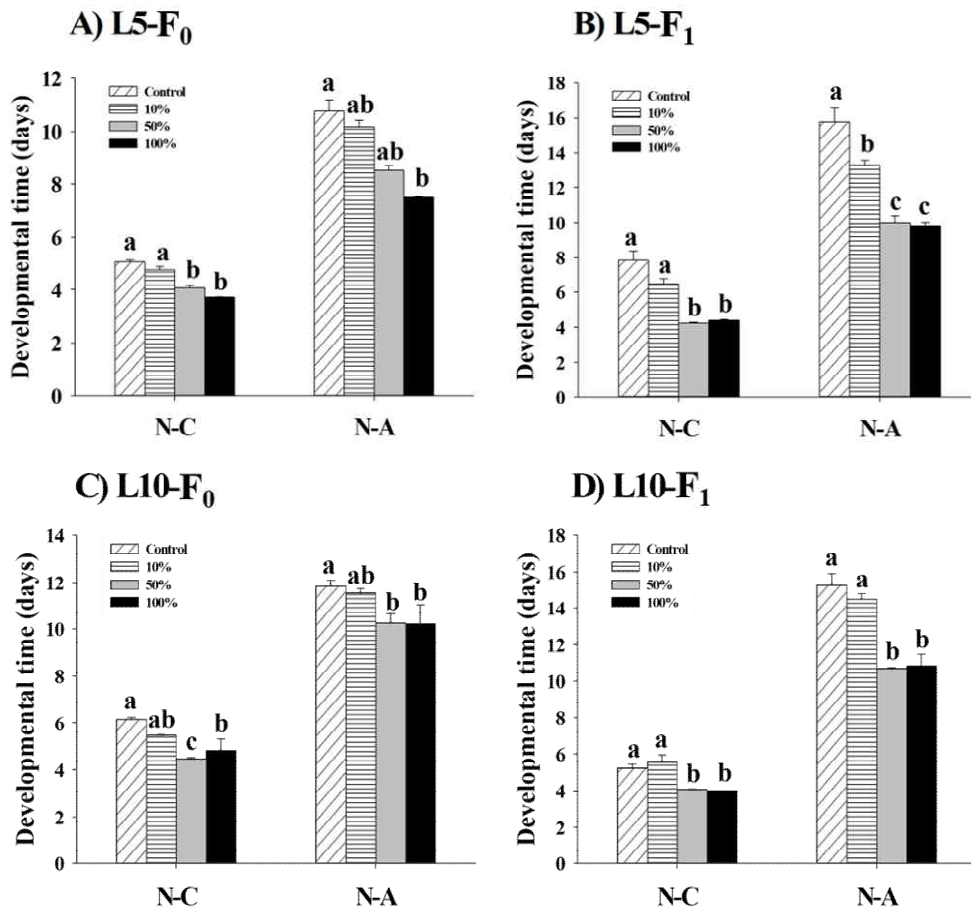


그림 5. 해저 망간단괴 선광잔류물의 용출수에 대한 실험생물의 발달기간, 5일 용출한 망간단괴 용출수에 대한 F₀ 세대(A)와 F₁ 세대(B)의 발달기간, 10일 용출한 망간단괴 용출수에 대한 F₀ 세대(C)와 F₁ 세대(D)의 발달기간

2.4. 해저 망간단괴 선광잔류물의 용출수에 대한 실험생물의 산란력의 그림 6과 같다.

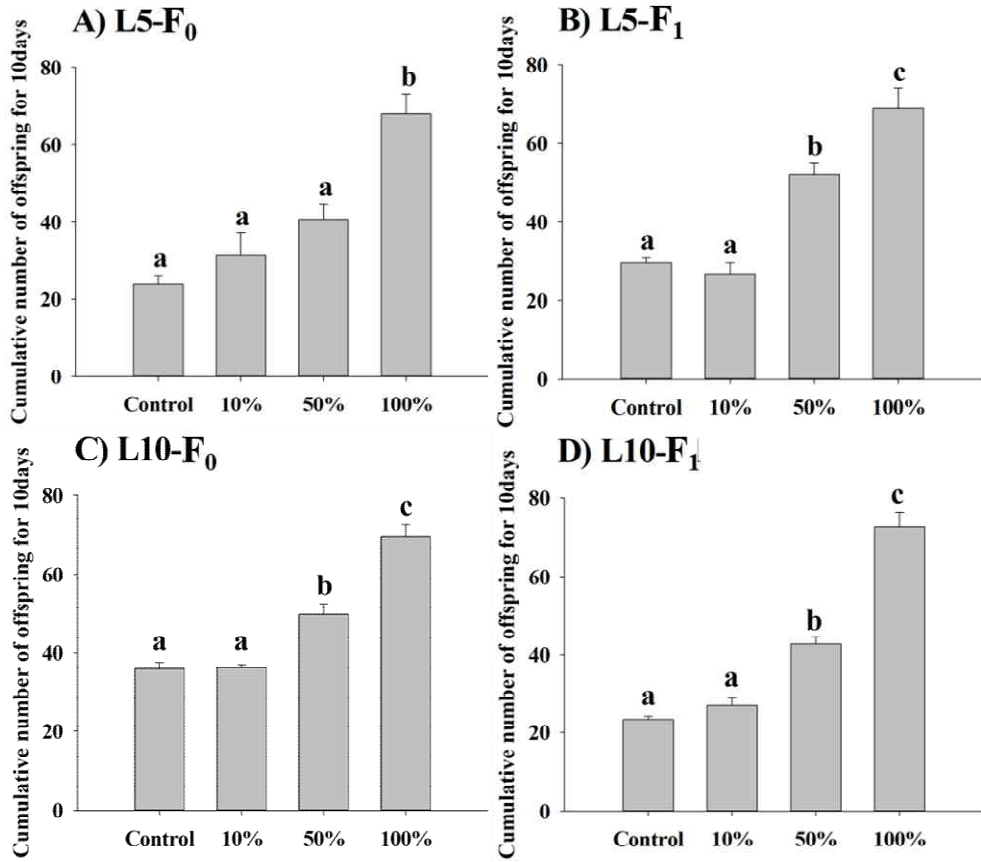
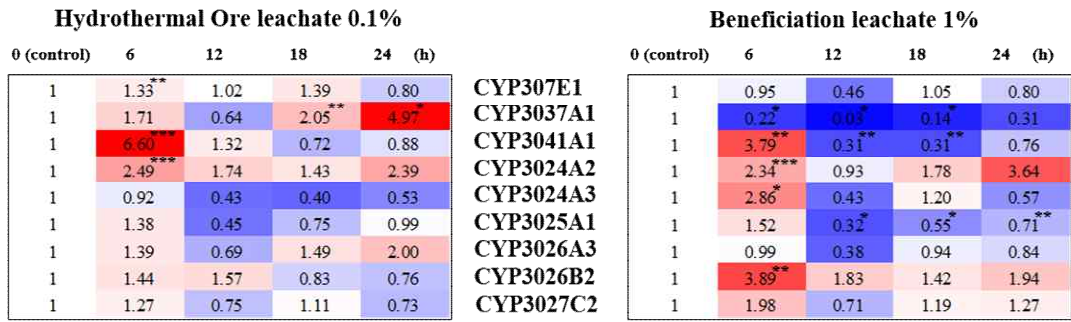


그림 6. 해저 망간단괴 선광잔류물의 용출수에 대한 실험생물의 산란력, 5일 용출한 망간단괴 용출수에 대한 F0 세대(A)와 F1 세대(B)의 산란력, 10일 용출한 망간단괴 용출수에 대한 F0 세대(C)와 F1 세대(D)의 산란력

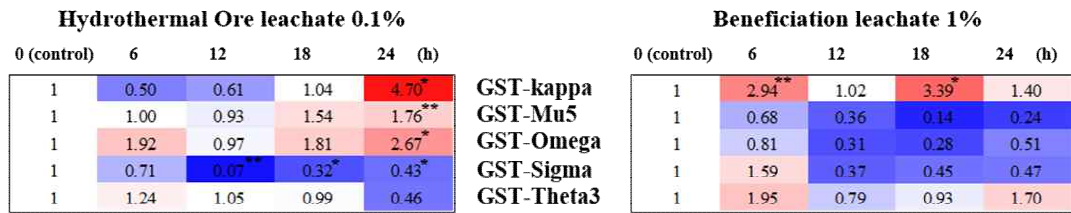
3. 분자적 지표 평가

3.1. 해저열수광상 용출수에 대한 시험생물의 Cytochrome P 450, Glutathione S-Transferase, Vitellogenin 유전자의 발현 분석 결과 그림 7과 같은 발현을 보였다.

A)



B)



C)

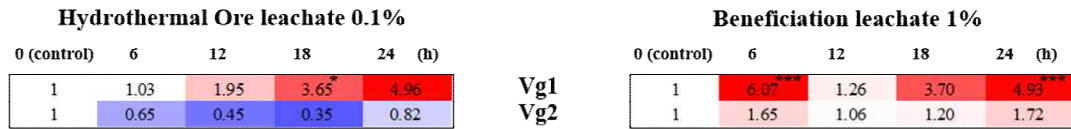


그림 7. 해저열수광상 용출수에 대한 시험생물의 유전자 발현, (A) Cytochrome P 450 유전자, (B) Glutathione S-transferase 유전자, (C) Vitellogenin 유전자

3.2. 해저 망간단괴 용출수에 대한 시험생물의 유전자 발현 분석 결과 그림 8과 같은 발현 양상을 보였다.

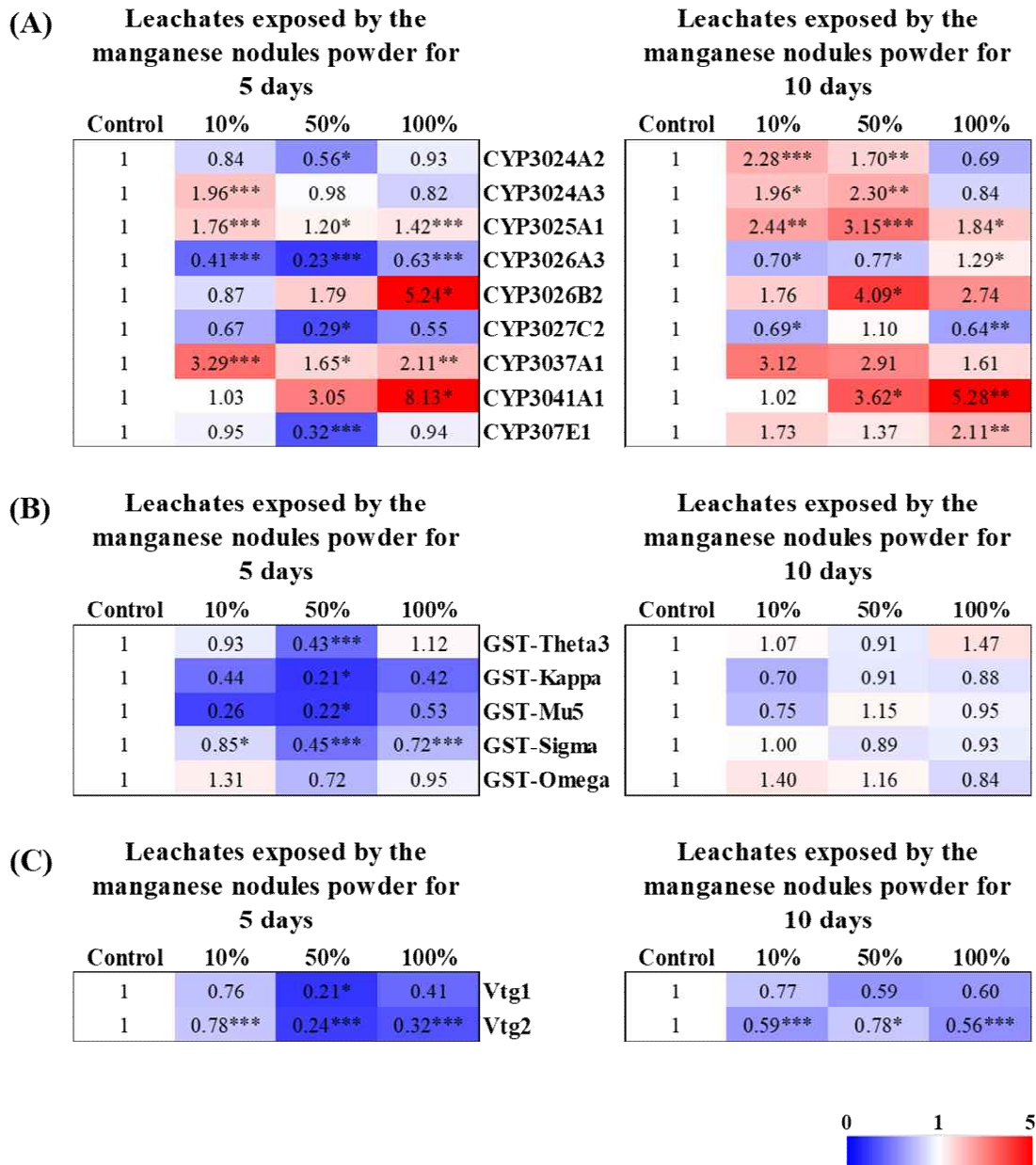


그림 8. 망간단괴 용출수에 대한 시험생물의 유전자 발현, (A) Cytochrome P 450 유전자, (B) Glutathione S-transferase 유전자, (C) Vitellogenin 유전자

5.2 배출해역 물질순환특성 변동성 연구

- 망간단괴와 열수광상 파쇄물 및 열수광상선광잔류물이 식물플랑크톤 군집 다양성에 미치는 영향
 - 규조류(diatom)는 규산염의 순환과 탄소펌프에 중요하며, 착편모류(haptophyta)는 탄산칼슘의 생성 및 침강을 통한 탄소저감에 중요한 기능을 함. 이처럼 식물플랑크톤 군집조성은 해양 기능과 물질순환에 결정적 역할을 하며 조성의 변화는 생태적 기능의 변화를 초래할 수 있음
 - 다양한 종류의 입자가 탐사 해역의 식물플랑크톤 군집에 미치는 영향을 파악하기 위해 여러 농도로 입자를 첨가하여 12시간 배양한 시료에서 DNA 분석을 통해 광합성 진핵생물 군집 조성을 조사함 (그림 5.32)
 - 입자의 종류와 상관없이 입자의 농도가 증가함에 따라 탐사해역의 표층에 원래 우점하였던 착편모류의 우점도는 50~80%에서 거의 20%수준으로 크게 감소하였으며, 현장 대조구에서 10% 내외로 낮게 분포하였던 녹조류(Chlorophyta)는 60%까지 크게 증가하여 식물플랑크톤 군집 조성은 입자에 매우 큰 영향을 받는 것으로 나타남. 또한 아주 낮은 비율로만 존재하였던 은편모조류(Cryptophyta)는 입자를 첨가한 시료에서 약 10%까지 출현하여 상대적으로 입자에 대한 높은 내성 또는 적응을 나타냈음
 - 이러한 결과는 입자에 대한 식물플랑크톤의 반응이 그룹/종 특이적이며, 환경 내 입자의 유입이 각 생물군이 담당하는 생태적 기능의 변화를 야기함으로써 생태계를 교란시킬 수 있음을 시사함

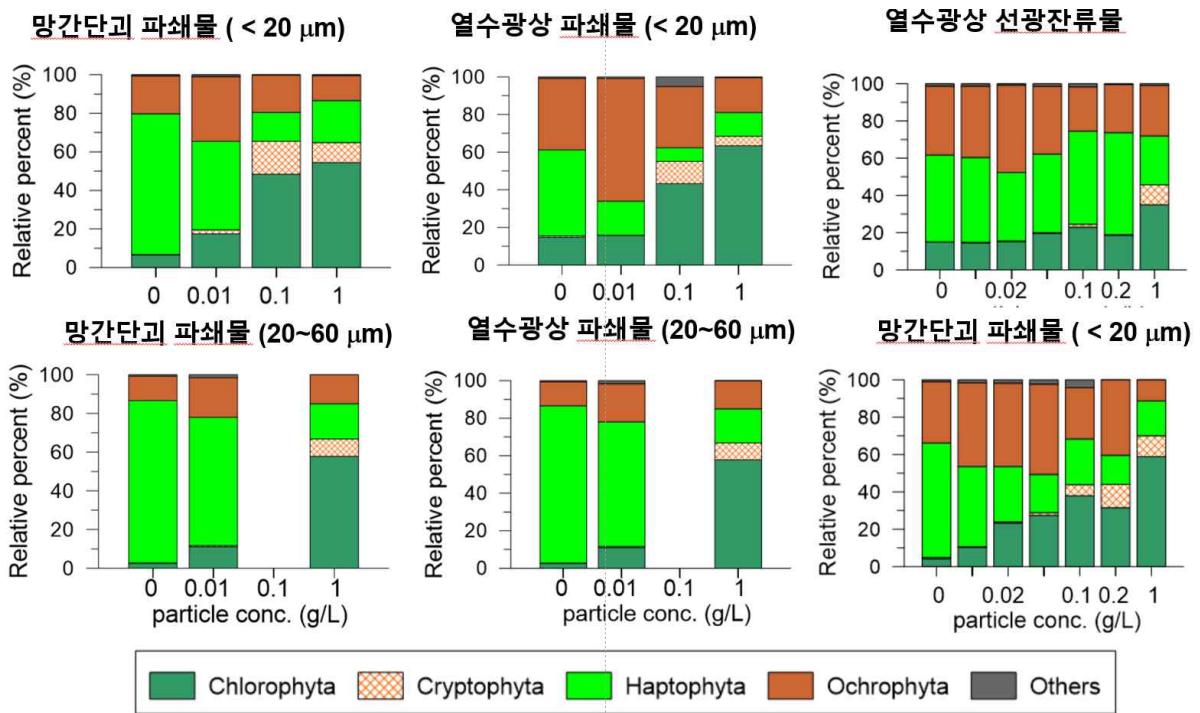


그림 5.32. 입자 첨가 12시간 후 각 입자농도의 시료에서 얻어진 광합성진핵생물 군집 조성

- 망간단괴와 열수광상 파쇄물 및 열수광상선광잔류물이 원핵생물 군집 다양성에 미치는 영향
 - 원핵생물은 미생물 먹이망과 다양한 원소의 생지화학적 순환에 결정적인 역할을 수행하는 것으로 잘 알려져 있음. 따라서, 원핵생물 군집 조성의 변화는 생태계의 생지화학적 물질순환 양상의 변화를 야기하여 생태적 기능의 변화 및 교란을 야기할 수 있음
 - 입자의 첨가에 따른 원핵생물 강(class) 수준에서 군집의 반응은 표층 5 m와 심층 1000 m 시료에서

큰 차이를 나타냈음. 5 m 시료에서는 대체로 입자 농도가 높아짐에 따라 Alphaproteobacteria가 증가하고 Gammaproteobacteria가 감소하는 경향을 보였으나, 1000 m 시료에서는 입자 농도의 증가에 따른 원핵생물 군집의 일정한 변화 경향을 파악할 수 없었음 (그림 5.33)

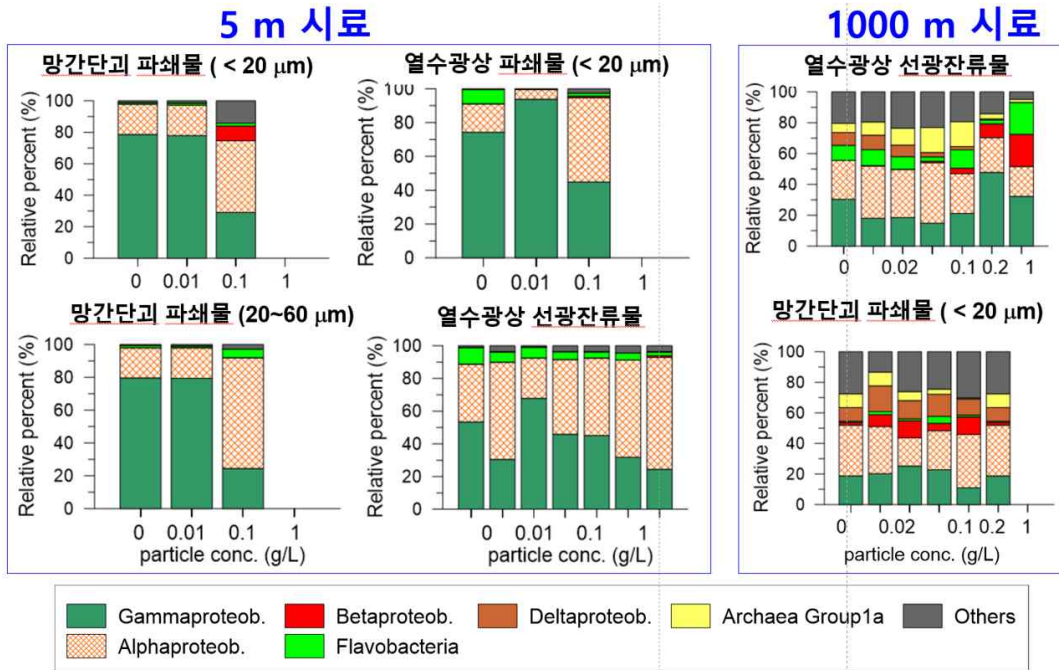


그림 5.33. 입자 첨가 12시간 후 각 입자 농도의 시료에서 얻어진 원핵생물 군집 조성

- 그러나, 입자의 유입은 속(genus) 수준에서 원핵생물 군집 조성의 큰 변화를 야기하였으며, 궁극적으로 물질순환의 변화를 야기할 것으로 예측되었음. 표층에서 열수광상 선광잔류물과 망간단괴 파쇄물의 유입은 빈영양해역에서 가장 중요한 일차생산자인 Prochlorococcus를 거의 소멸시키는 것으로 나타났으며, 그 밖에도 많은 세균의 소멸과 새로운 세균의 출현을 야기하였음 (그림 5.34)
- 이러한 군집조성의 변화는 심층 1000 m 시료에서도 뚜렷하게 나타났음. 다만, 심층에서 우점하였던 세균들의 우점율은 크게 변동하지는 않았음

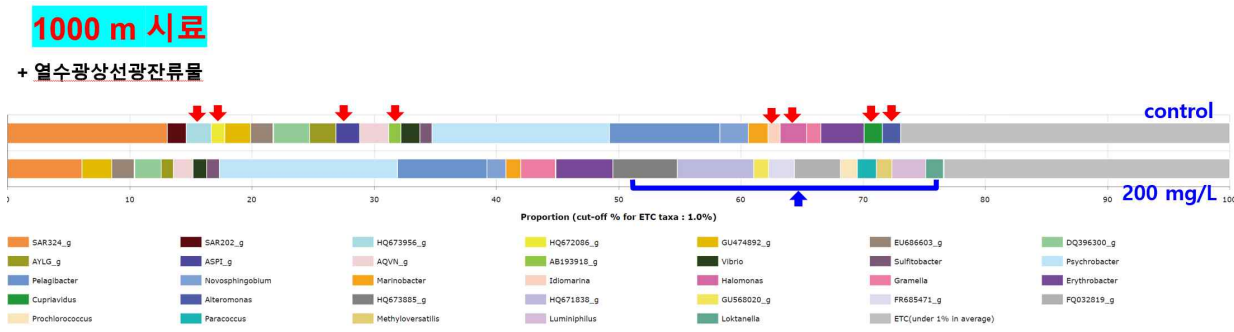
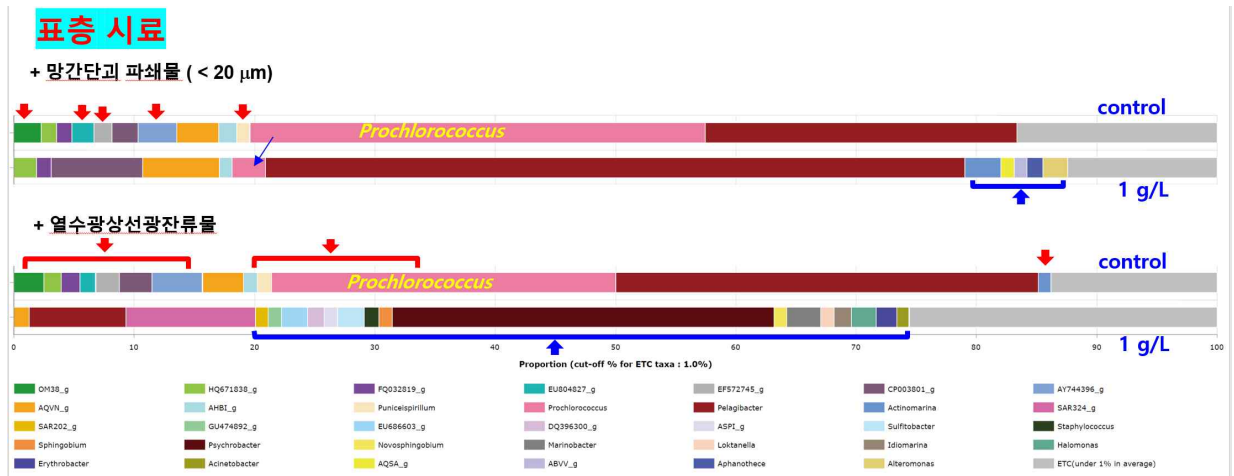


그림 5.34. 표층 5 m 시료의 대조구와 1 g/L의 입자를 넣은 실험구(6시간 후)에서 속-수준 군집 조성의 변화. 빨간색 화살표는 대조구 시료에만 1% 이상 우점하여 나타난 종류이며, 파랑색은 입자를 넣은 시료에서 새로 1%이상의 비율로 출현한 종류를 나타냄

○ 망간단괴 파쇄물 및 열수광상 선광잔류물의 첨가가 원핵생물 생지화학 물질순환에 미치는 영향

- 입자의 유입이 원핵생물 물질순환 경로에 미치는 영향을 파악하기 위해 Picrust 분석을 수행하였으며, 대조구와 입자를 첨가한 각각의 실험구에서 각 대사경로에 참여하는 유전자의 수를 정량화하여 비교하였음
- 비교 결과 입자의 농도가 증가함에 따라 대조구와 실험구에서 각 물질전달 pathway에 참여하는 유전자 수의 차이가 커져 1:1 라인에서 벗어나는 경향을 나타냈으며, R2 값도 점점 낮아지는 경향을 나타냄 (그림 5.35, 5.36)
- 표층 군집은 100 mg/L의 열수광상 선광잔류물과 망간단괴 파쇄물 입자 농도에서 R2 값이 약 0.89와 0.85을 보였음 (그림 5.35). 반면, 심층 시료에서는 100 mg/L의 입자 농도에서 R2 값이 0.79와 0.78로 표층에 비해 낮은 값을 보였음 (그림 5.36). 이러한 결과는 선광잔류물의 유입이 심층 물질순환에 더 큰 변화를 야기할 수 있음을 시사함
- 또한, 원해 빈영양해역에서 질소 공급의 50%정도를 기여한다고 알려진 질소고정에 대한 입자 유입의 영향을 평가하기 위해 질소고정 유전자(nifH)의 수를 정량하였음. 6시간 입자에 노출시켰을 때 nifH 유전자의 수는 입자 농도에 따라 크게 감소하는 경향을 보여 입자의 유입이 배출해역의 질소 순환을 심각하게 저해할 수 있는 것으로 나타났음 (그림 5.37)

열수광상 선광잔류물

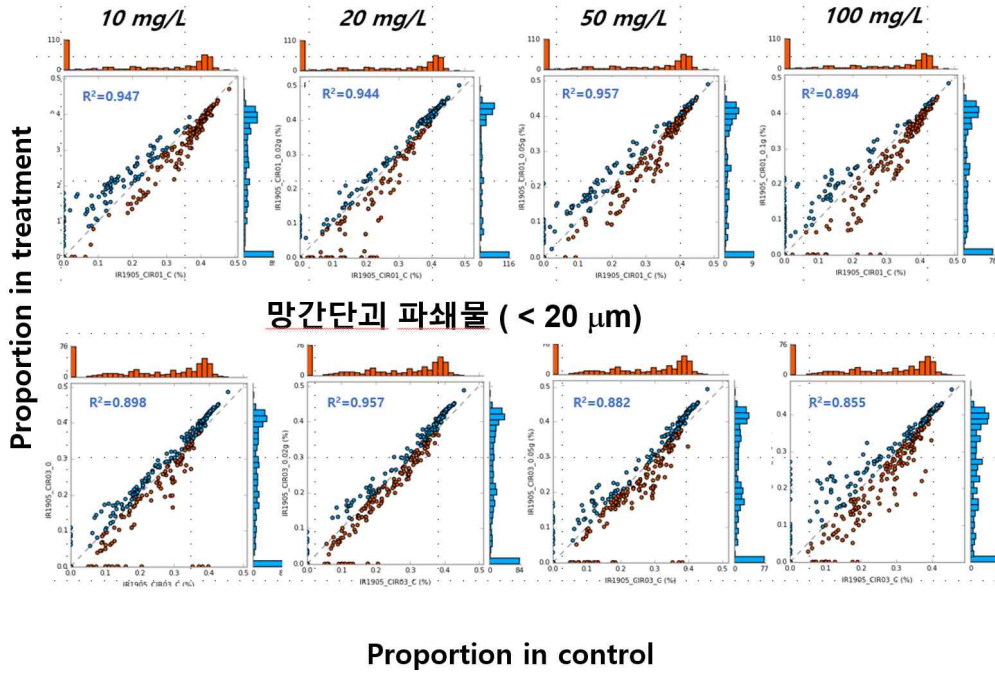


그림 5.35. 표층 시료의 대조구와 각 실험구에서 여러 물질전달 pathway에 참여하는 유전자 수 비교

열수광상 선광잔류물

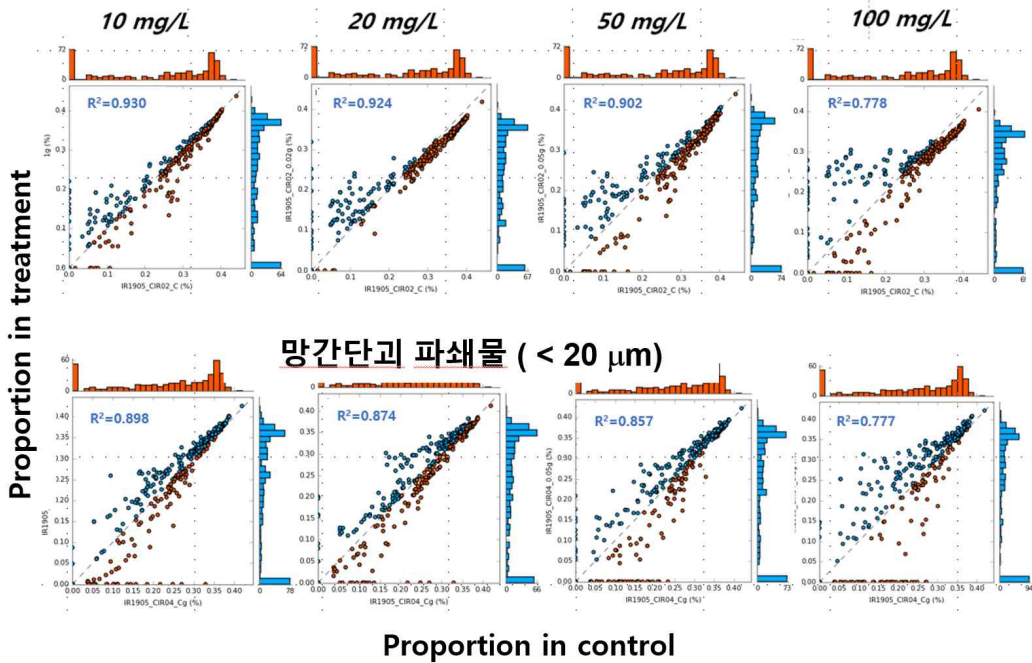
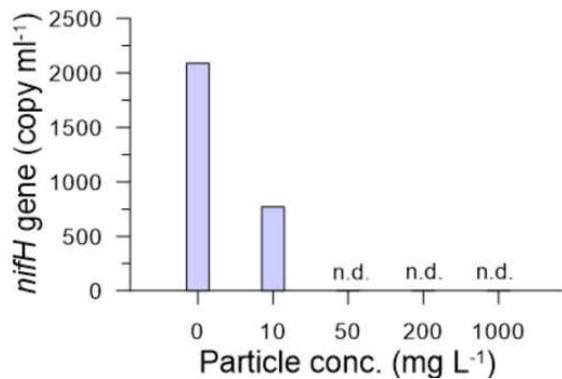


그림 5.36. 1000 m 시료의 대조구와 각 실험구에서 여러 물질전달 pathway에 참여하는 유전자 수 비교

열수광상 선광잔류물(6시간)



망간단괴 파쇄물 (< 20 μm; 6시간)

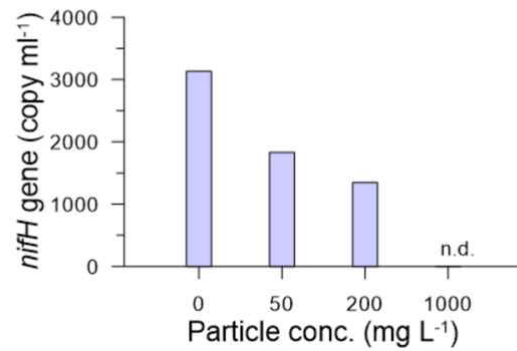


그림 5.37. 태평양 표층 시료에 다양한 농도의 입자를 첨가하고 6시간 후에 대조구와 각 실험구에서 digital PCR로 측정된 nifH 유전자의 copy number 값을 나타낸 그림. n.d.: 미검출

○ 생태계 영향 모니터링 방법의 현장 적용 및 개선

- 본 연구에서 FiRE와 같이 일차생산자의 활성 염색소 a를 정량할 수 있는 광화학 장비를 이용하여 식물플랑크톤에 미치는 영향을 효율적으로 측정할 수 있었음. 현재 이와 유사한 원리의 다양한 데스크탑 형태의 장비(PAM, FiRE, ActII)와 현장 계류용 장비(in situ FiRE, FRRF 등)가 시판되고 있음.
- 특히 계류형 광화학 장비는 선광이 행해지는 일정 범위에 부이를 이용하여 계류하고 실시간으로 형광량의 변화를 모니터링하여 선광잔류물의 배출량을 허용치 이하로 유지하는데 유용할 것으로 여겨짐
- 또한 본 연구에서 활용한 ATP 정량법은 현장에서 해수 시료를 채취하여 수시간 내에 분석이 가능한 방법임. 이 방법은 본 연구의 결과처럼 오염원으로부터 스스로 회피가 불가능한 미소플랑크톤 활성의 변화를 측정하는데 매우 효과적임이 밝혀짐. 정기적인 조사 프로토콜을 수립하고 모니터링에 활용한다면 환경 영향을 평가하는데 효과적인 방법이 될 수 있을 것으로 여겨짐
- 다만, ATP 정량법은 표층 시료에서는 외해 빈영양 해역에서도 충분히 높은 민감도로 측정이 가능함을 알 수 있었으나 저층 시료에서는 반복구(replicates) 사이에 변이가 커, 민감도와 정밀도를 높이기 위한 추가적인 기술 개발이 필요할 것으로 보임

6) 성과목표 6. 입자확산 모델링

- 성과목표 6은 선광잔류물 해양 배출 시 잔류물 및 오염물질의 확산을 예측하고, 이와 관련된 모델을 개발하는 것을 목표로 함
- 이러한 목표를 달성하기 위해 확산검증실험, 배출잔류물 확산도 작성, 확산모델 간접적 현장검증 및 전문가모델 구성 등에 대한 연구를 수행함

6.1 망간단괴 입자 확산 검증 실험 (2019년)

○ 망간단괴 배출입자 크기별 침강속도 규명

- $8\ \mu\text{m}$ 크기의 망간단괴를 잔사/해수비율 5톤/1700톤으로 배출할 경우 추정침강속도는 1.4mm/sec(120m/day)이나, 실제 실험결과 10~40mm/sec(1000~3600m/day)로 나타남 (그림 6.1)
- 8~20 μm 크기의 망간단괴를 잔사/해수비율 27톤/1700톤으로 배출할 경우 추정침강속도는 5.6mm/sec(500m/day)이나, 실제 실험결과 10~40mm/sec(1000~3600m/day)로 나타남 (그림 6.1)
- 이러한 결과는 세립의 망간단괴 입자의 응집(flocculation) 때문에 일어나는 것으로 해석. 입자응집 결과 채광 후 배출될 입자의 침강속도가 모델 추정치에 비해 10~30배 증가

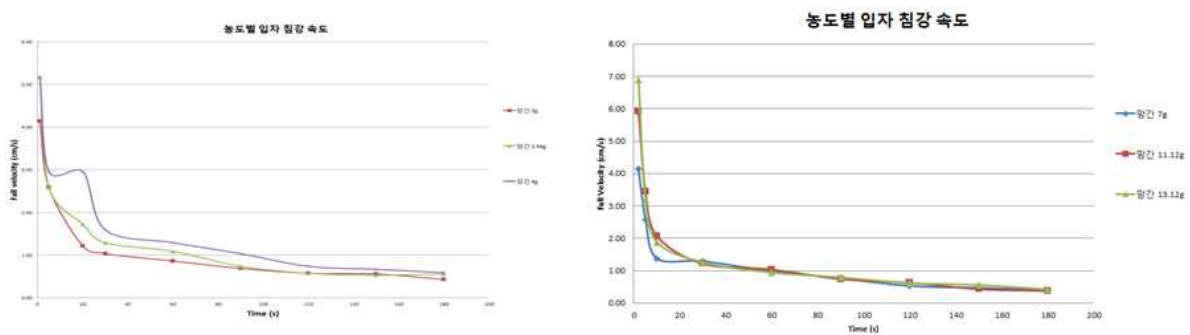


그림 6.1. 망간단괴 입자 크기별 침강속도 (좌: $8\ \mu\text{m}$, 우: 8~20 $\mu\text{m}</math>)$

○ 망간단괴 배출입자 확산양상 규명

- 배출 초기에 flocculation 입자가 빠른 속도로 침강되고, 배출 입자의 1~2% 수준의 잔사만 수층에 부유상태로 존재 (그림 6.2)
- 침강입자의 확산범위 또한 예측모델에 비해 훨씬 감소 예측

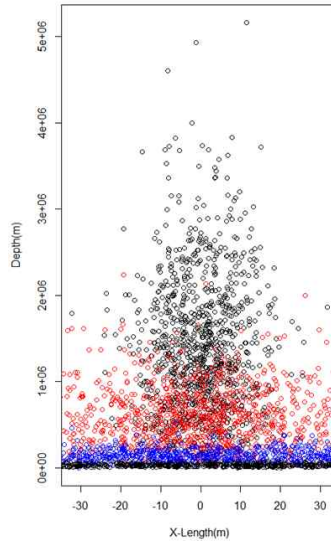


그림 6.2. 침강입자의 확산양상 예측

6.2 선광잔류물 잔사 확산 모형 (2020년)

- 계산 및 분석 과정; 입자성 잔사물질과 용존성 잔사물질 구분하여 수행
 - 열수광상 시료; 기본 입력 조건 (가정)
 - 표층 방류 수심; $h = 4,000\text{m}$ 가정
 - 투기 예상 지점; 인도양 중앙해령 (흐름 자료는 재분석 자료 활용 예정)

Case 1: $8\mu\text{m}$ 이하 열수광상 원석(잔사) 방류기준; 해수 750톤/hour (잔사 1톤(1%) 추가)

Case 2: 해저열수광상에서 유용광물 선별 후 버려지는 무용광물 $150\mu\text{m}$ 이하 범위 배출방류
- 710톤/hour (무용광물 71톤 추가, 10% 농도 수준); 입도분포 곡선

- 계산-분석에 사용한 입력조건 및 세부적인 내용(이론적인 내용 포함)

- 배출 수량 및 농도:

$$Q_0 = 751,000(\text{kg}/\text{hour}) \text{ (해수 } 750\text{T, 잔사 } 1\text{T)},$$

$$C_0 = 1(\text{t})/750(\text{t}) = 1,333 \text{ (ppm)} = 0.13 \text{ (\%)} (=1.3 \text{ ppt}).$$

- 배출 속도 (산정) (circular pipe diameter, $d_0 = 0.7\text{m}$ 가정, $A_0 = \pi d_0^2/4 = 0.385\text{m}^2$)

$$\text{배출 속도 } v_0 = Q_0/A_0 = (751,000/1.025)(\text{m}^3)/((3600\text{s})/(0.385\text{m}^2)) = 0.528 \text{ (m/s)}$$

- Near-field region 설정(정의) : 최대유속, $v_m = 0.05v_0$ (배출유속 기준 5% 이하)

$$\text{NF 거리 산정; } v_m = 6.4v_0 d_0/z \rightarrow z_{NF} = 6.4v_0 d_0/(0.05v_0) = 89.6\text{m} (\approx 100\text{m})$$

영향범위 (반경) 추정;

$$\text{농도; } d_c = 0.127z_{NF} = 11.37 \text{ (m)} (\approx 12\text{m})$$

$$\text{속도; } d_v = 0.107z_{NF} = 9.58 \text{ (m)} (\approx 10\text{m})$$

- Jet 흐름에 유입되는 수량 (산정); $Q_E = 0.05Q_0$

- 수평 확산계수 설정; $D_H = 0.001 \text{ (m}^2/\text{s)}$ (가정, 일반적으로 유속의 함수)

- 침강속도, 0.015 (m/s) 가정 (응집입자의 최소 크기 수준 - 조정 필요)

- 잔사입자가 바닥에 도달하는데 걸리는 시간,

$$t_D = h/w_s = 4,000\text{m}/0.015(\text{m/s}) = 266,000\text{s} \approx 3 \text{ (days)}$$

→ 잔사의 경우, 배출된 물질이 수층에 체류하는 시간을 기준시간으로 설정

1) 기준 시간동안 배출되는 잔사총량이 수층의 잔사 농도를 결정

2) 기준 시간은 침강속도의 역수에 비례, $t_R = h/w_s$

3) 단위시간에 배출되는 잔사총량이 해저에 침강하는데 걸리는 시간, t_R

- 연속방정식; 어떤 특정 수층을 통과하는 잔사 flux = 배출 flux (1시간 기준) $Q = AV$

- 이론적인 농도 분포; $c(r,z) = \frac{\dot{M}}{4\pi Dz} \cdot \exp\left(-\frac{r^2 w_s}{4Dz}\right)$

○ Jet 흐름 초기 영향범위는 수심방향 100m

- 배출조건(1시간 기준); 해수 710톤, 잔사 1톤 (비율)

- 초기 영향 반경은 배출관경에 해당하는 0.7m,

- Jet 흐름 영향이 무시할만한 수준으로 떨어지는 지점, 수심방향 100m

- 이 지점에서의 수평 영향반경은 12m,

연직 영향거리는 1시간 동안 침강거리, $0.01(\text{m/s}) \times 3,600(\text{s}) = 36(\text{m})$

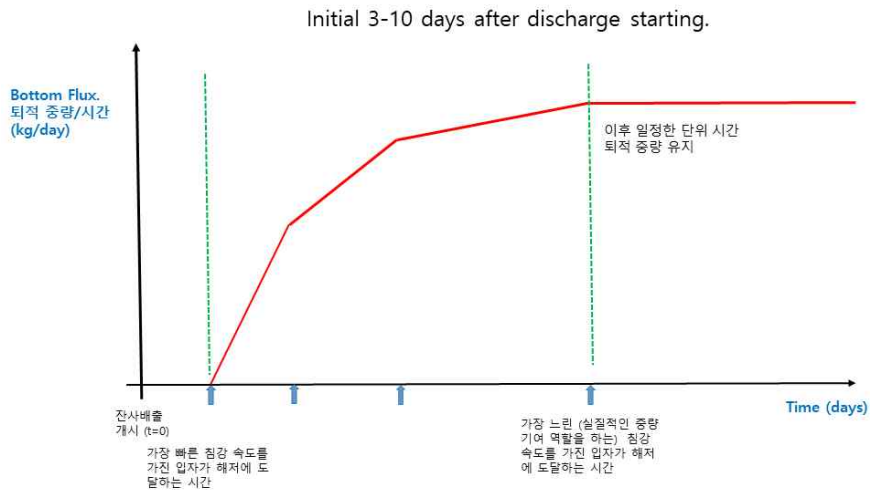
- 영향 영역의 해수 부피; 4,070톤, 잔사는 1톤 유지

- 농도는 $1/710 \rightarrow 1/4,070$ 수준(배출농도 대비 17% 수준)으로 감소

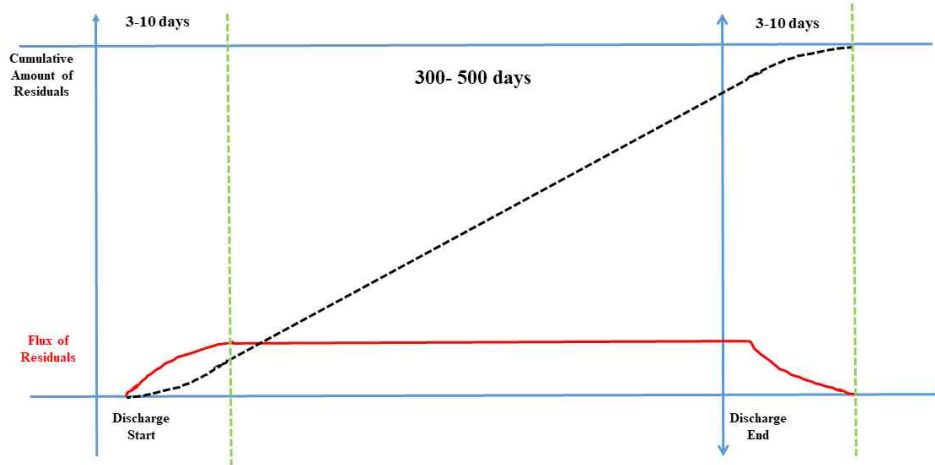
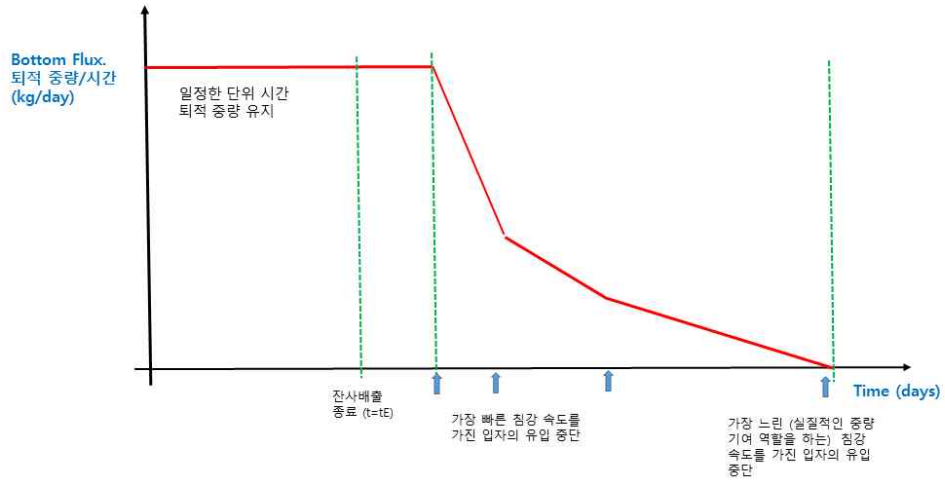
- 이후 농도는 확산에 의한 수평 영향범위 증가로 해수부피 증가에 역비례하여 감소

해수부피 증가는 영향반경 제곱의 비율로 증가

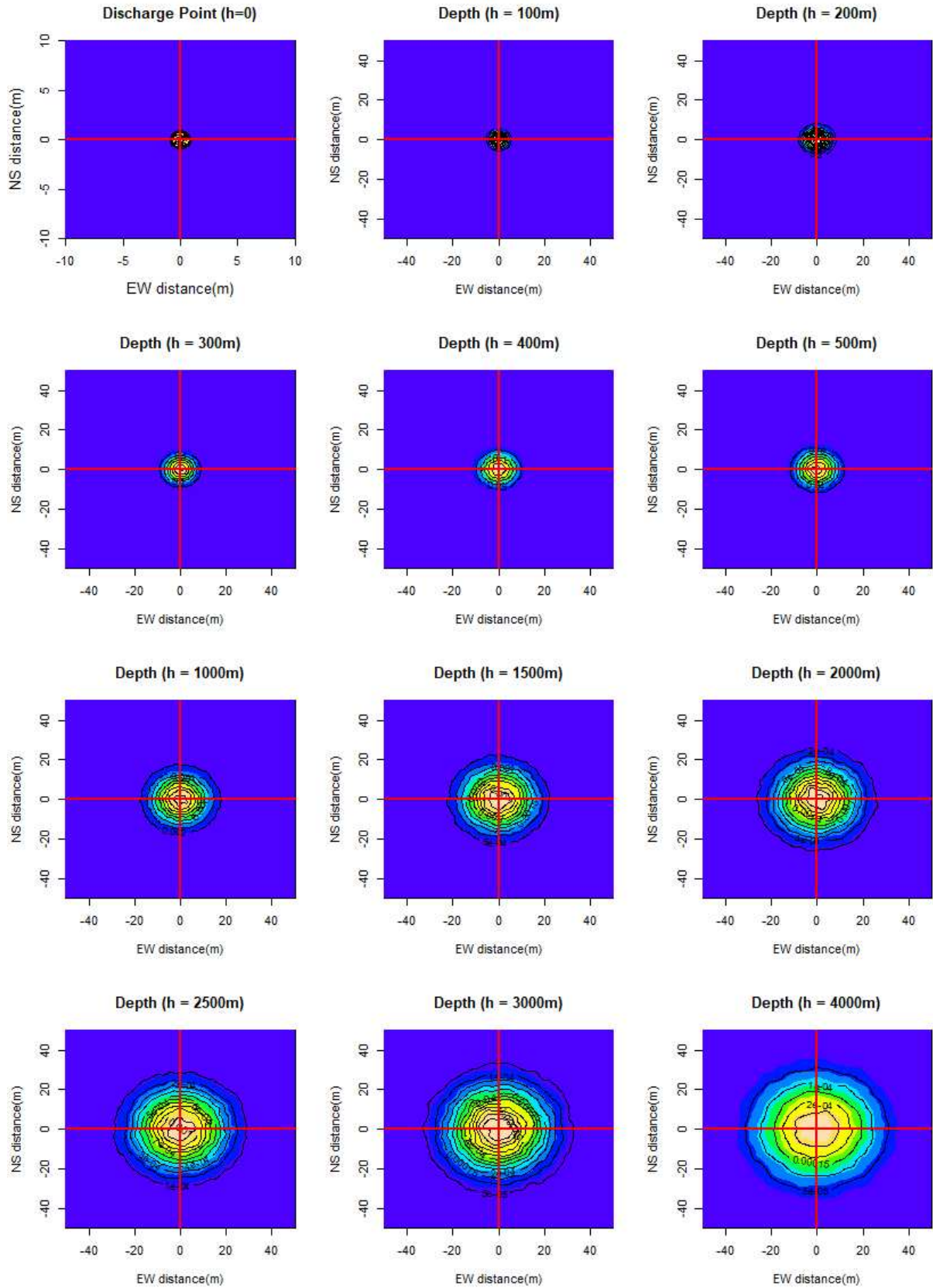
○ 잔사의 농도분포 및 저층의 잔사 누적 (배출지점에서 바닥까지, 배출 시점에서 종점까지) (그림 6.3)



Final 3-10 days after discharge ending.



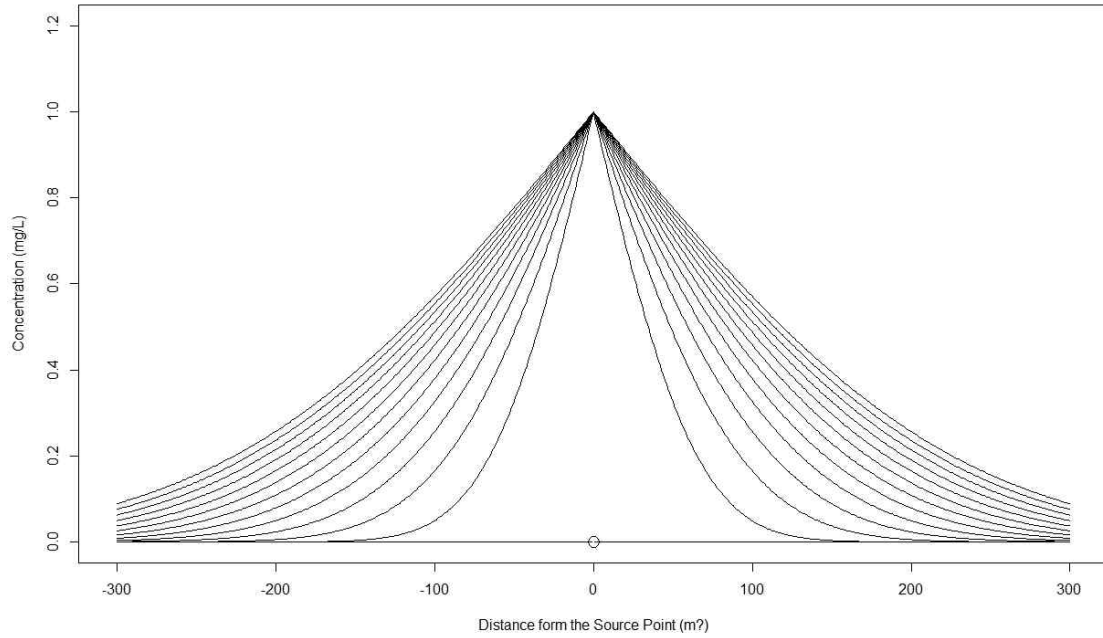
○ Constant flux 조건에서의 수심에 따른 잔사 농도 분포 (그림 6.4)



○ 농도분포 Image plot 작성 (Bi-variate normal distribution) (그림 6.5)

- 용존 잔사물질의 농도분포 (배출지점 = 일정농도 조건 유지)

→ 용존 물질의 경우에는 농도가 일정한 비율로 증가



$$c(x) = M_0(t) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{|x|}{\sqrt{2\pi Dt}} \right] \right) \quad 1D$$

$$c(x, y) = M_0(t) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{|x|}{\sqrt{2\pi Dt}} \right] \right) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{|y|}{\sqrt{2\pi Dt}} \right] \right) \quad 2D$$

$$c(x, z) = M_0(t) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{|x|}{\sqrt{2\pi Dt}} \right] \right) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{z}{\sqrt{2\pi D_V t}} \right] \right) \quad 2D \text{ (x-z cross-section)}$$

$$c(x, y, z) = M_0(t) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{|x|}{\sqrt{2\pi Dt}} \right] \right) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{|y|}{\sqrt{2\pi Dt}} \right] \right) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{z}{\sqrt{2\pi D_V t}} \right] \right) \quad 3D$$

$$-\infty < x < \infty, \quad -\infty < y < \infty, \quad 0 < z < h_{\max}$$

○ 배출 오염물질의 농도 분포 (X-Z 단면)

→ 확산 범위의 점진적인 증가

(참고: bi-variate normal distribution, no-correlation)

$$p(x, z) = \frac{1}{2\pi s_x s_z} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{s_x^2} + \frac{z^2}{s_z^2} \right) \right]$$

$$s_x = \sqrt{2D_x t}, \quad s_z = \sqrt{2D_V t} \quad (D=0.1\text{m}^2/\text{s}, \quad D_V=0.001 \text{ m}^2/\text{s})$$

6.3 선광잔류물 확산 모형 (간접적 현장검증) (2021년)

○ 선광잔류물 확산 simulation 조건 및 scenarios 선정

- 배출지점 : 3 stations (기준 VEMA 지점) (그림 6.6, 6.7)

- VEMA (segment-1) : 68° 8.29' E, 8° 10.46' S (h=3,716m)
- ONURI (segment-3) : 66° 25.36' E, 11° 24.83' S (h=2,055m)
- ARG0 (segment-5) : 66° 8.17' E, 14° 18.03' S (h=3,444m)

- 배출시점 기준 : 2019년 1월1일 기준으로 확산양상 모델링

- 배출시점과 기간에 따라 확산양상의 변화가 예상됨

- 선광잔류물 확산모의(simulation)를 위한 기본 정보

- 수심 : e-TOPO 정보 활용
- 해류 : Copernicus 홈페이지에서 제공하는 수심별 정보 활용. 모형에서는 해당시간, 해당 위치(경도-위도-수심) 자료로 내삽하여 사용



그림 6.6. 배출 후보지점 위치 및 기본정보(해저열수광체 발견지역)

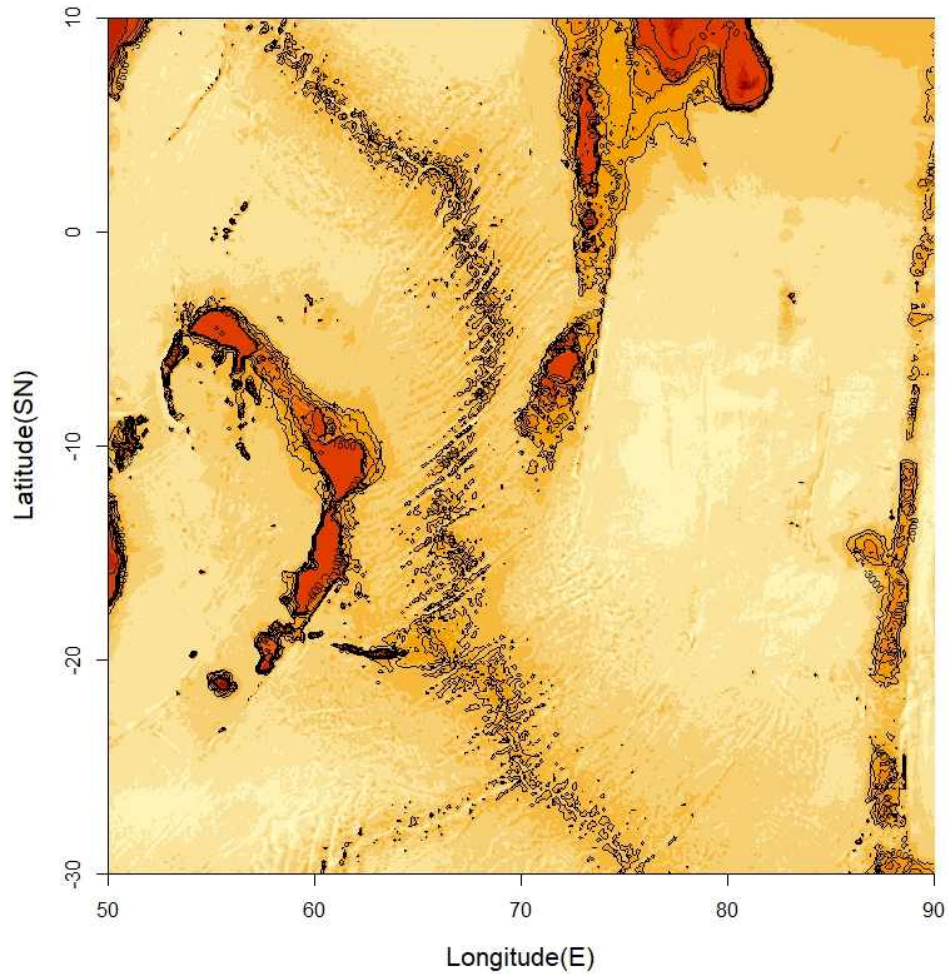


그림 6.7. 선광잔류물 확산 모형 해역 해저지형도(인도양 중앙해령 포함)

○ 선광잔류물 입자 확산

- 선광잔류물 배출조건

채광량 : 2,000톤/일 (연간 60만톤 규모)

걸러지지 않고 해수와 같이 배출되는 입자 ($8\mu\text{m}$ 이하) : 1톤/시간 (24톤/일)

선광후 배출되는 입자 ($150\mu\text{m}$ 이하) : 71톤/시간 (1,704톤/일)

크기가 다른 입자의 배출부하량 : 72톤/시간

==> 입자크기에 따른 침강속도 차등부여 (동일한 침강속도 부여 조건 기준)

- 입자확산 모의 결과 (그림 6.8, 6.9)

입자성 물질(선광잔사)의 경우, 입자가 저층까지 도달하는데 2-3일 정도 소요

침강하는 동안 해류의 영향을 받기 때문에 영향범위가 배출시점의 해류 강도가 중요

1년 동안 채광하며 잔류물을 지속적으로 배출하는 경우, 입자의 확산범위는 50km 정도에 달함(그림 6.10)

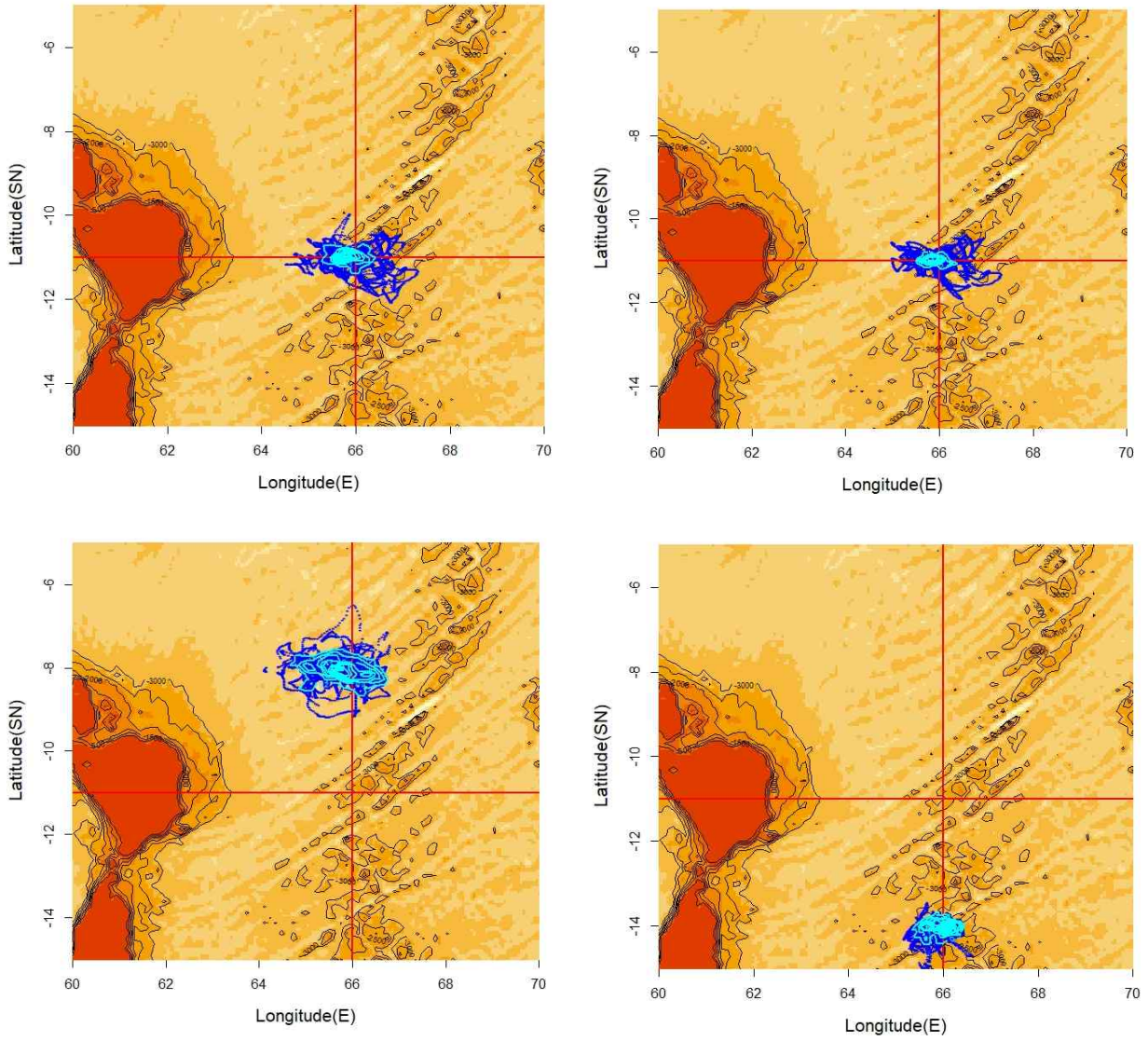


그림 6.8. 배출시점(위 좌, 우)과 배출지점(아래 좌, 우)에 따른 입자 확산 양상

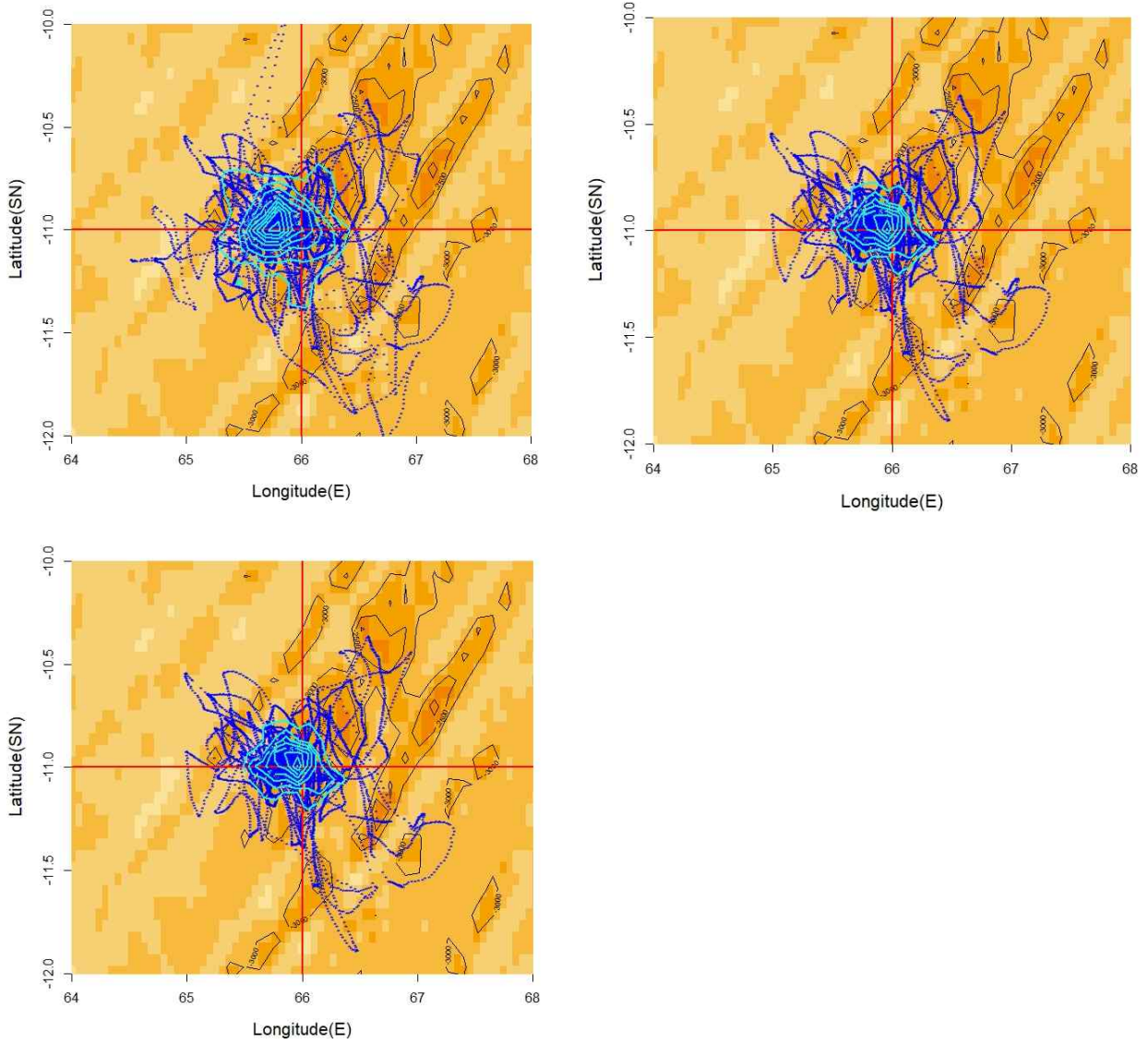


그림 6.9. 북위 11도 해역에서 선광잔류물 배출시 시간 경과에 따른 확산 양상 변화

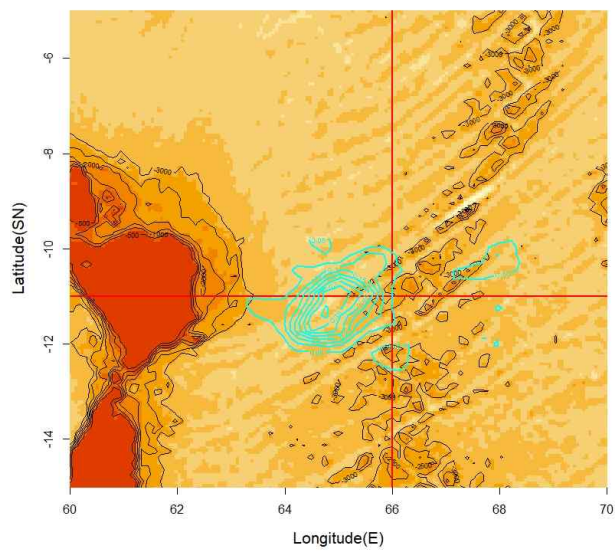


그림 6.10. 작업기간 1년 경과 후 저층에 축적된 선광잔류물 분포

○ 선광잔류물 용출물 확산

- 선광잔류물 용출 조건

- 선광잔류물을 해수로 배출 후 1시간 이내에 대부분의 금속성분의 용출이 발생하는 것으로 가정
- 용출물 내 금속성분 농도 : 광석 7,996,101 ng/kg, 선광잔류물 735,441 ng/kg
- 1시간 동안의 용출물 분포 범위(침강에 따른 용출) : 침강속도(0.01-0.04 m/s) × 1시간 ≃ 80m (36-144m)
- 1시간 동안 해수로 배출되는 입자량 : 광석 1톤, 선광잔류물 71톤
- 1시간 동안 배출되는 입자에서 용출되는 금속성분 총량(오염부하) : 61.2 g/hour
 $7.996(\text{mg/kg}) \times 1,000\text{kg} + 0.735(\text{mg/kg}) \times 71,000\text{kg} = 61,181\text{mg}$

- 용출물 확산 모의 결과(그림 6.11)

- 용출된 금속성분 확산은 입자에 비해 상대적으로 강한 표층 해류의 영향을 받음
- 표층에서 수평방향의 강한 확산이 일어나며, 수직적으로는 상대적으로 매우 느린 확산 양상을 보임
- 대부분의 용존 물질 농도는 표층의 일정 수심영역으로 한정됨
- 표층에서의 해류 영향으로 장기간 확산되기 때문에 매우 넓은 범위의 확산 발생
- 수치모의결과 3개월 정도의 작업시간 조건에서 500km 이상 범위까지 확산
- 확산범위에 대한 정량적인 기준(배경농도대비 증가되는 기준농도)에 따라 확산 범위가 크게 달라짐

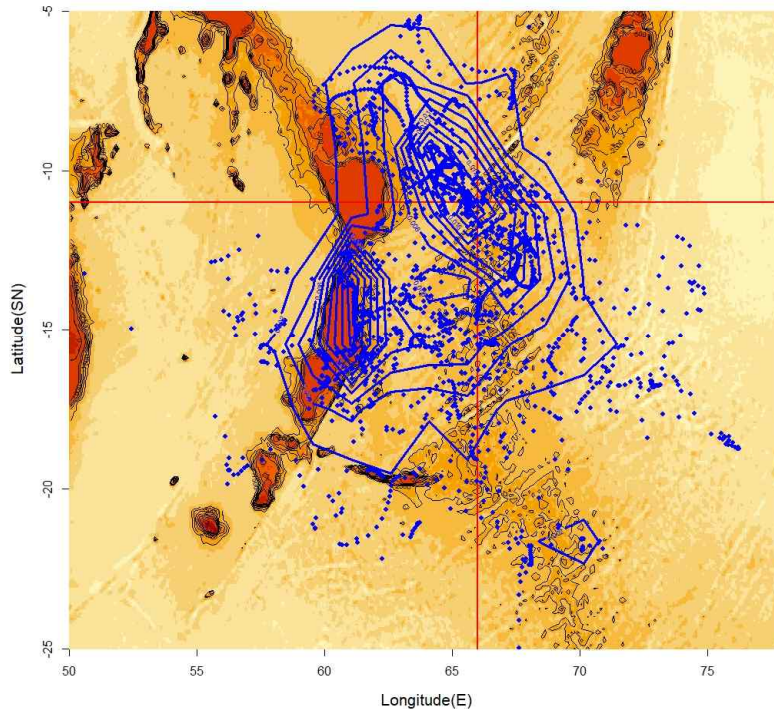


그림 6.11. 해수로 용출된 금속성분의 확산양상 모의결과 (3개월)

6.4. 전문가모델 구성/보급 (2022년)

○ 다양한 입력조건에서의 잔사 거동(확산) 예측 모델

- 배출조건 : 배출농도, 배출수량, 배출입자 (입자, 용존 등) (그림 6.12)

- 배출기간 : 배출해역의 유속 자료 가용기간으로 시점 및 종점 제한

- 배출지점

· VEMA (segment-1) : 68° 8.29' E, 8° 10.46' S (h=3,716m)

· ONURI (segment-3) : 66° 25.36' E, 11° 24.83' S (h=2,055m)

· ARG0 (segment-5) : 66° 8.17' E, 14° 18.03' S (h=3,444m)

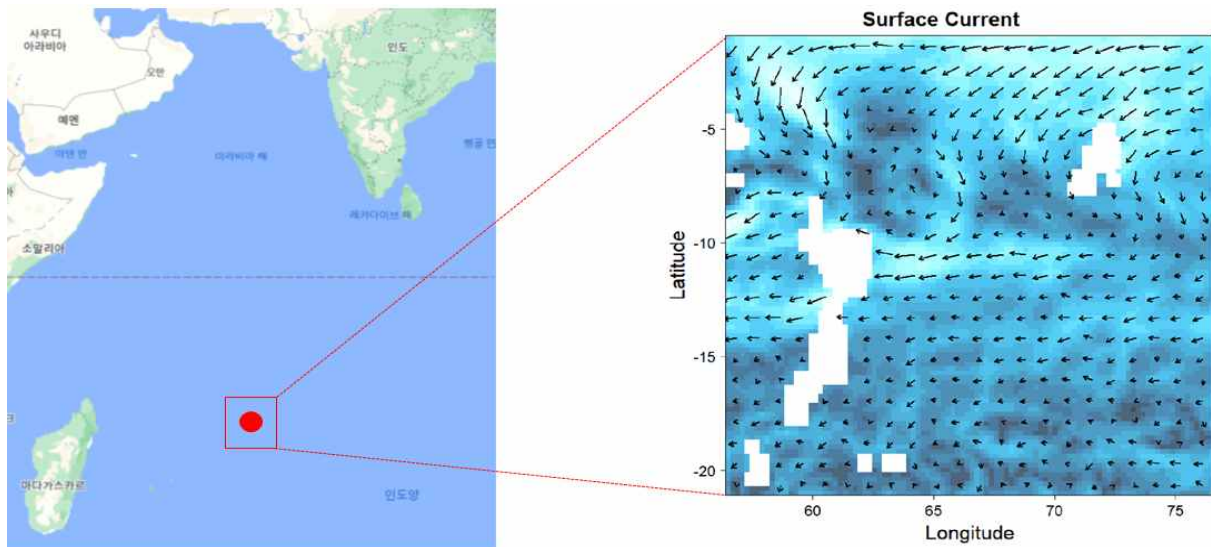
○ 잔사 농도분포 및 수치정보 제공 (그림 6.13, 6.14)

- 배출 종료시점 : 수층, 저층 농도 변화 분포 양상 가시화

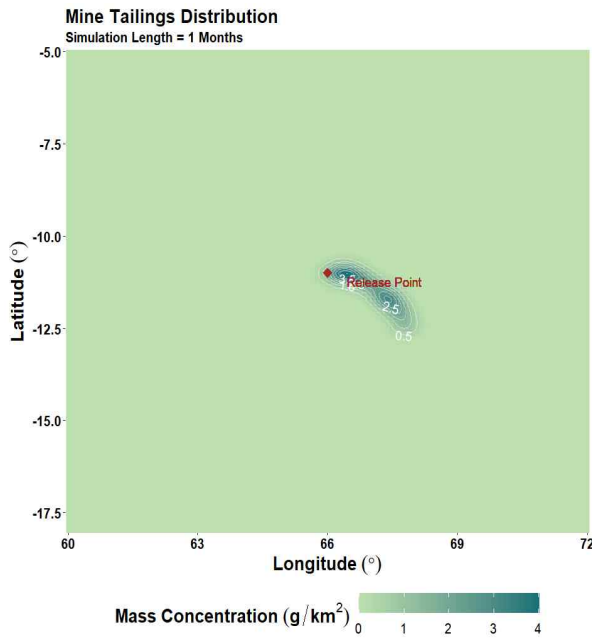
(Contour 맵 및 격자 수치정보 제공)

- 특정 지점에서의 농도 변화 시계열 자료 제공

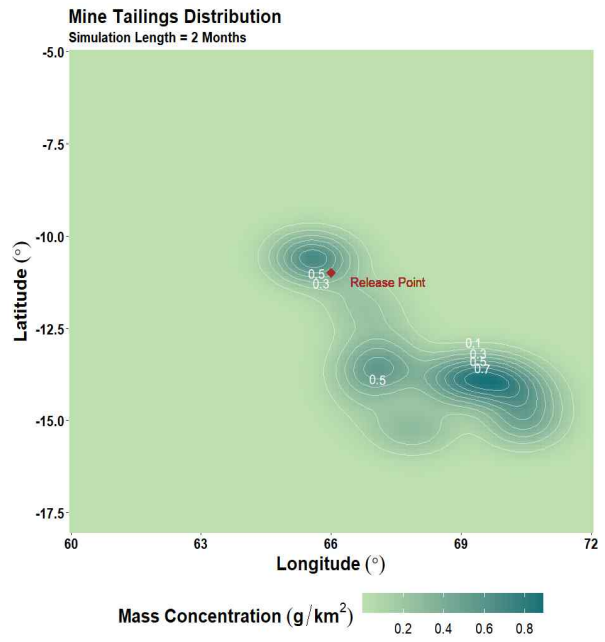
- 배출지점에 따라 용존(Dissolved) 및 입자(Particulated)를 구분한 잔사 농도 수치 정보 제공



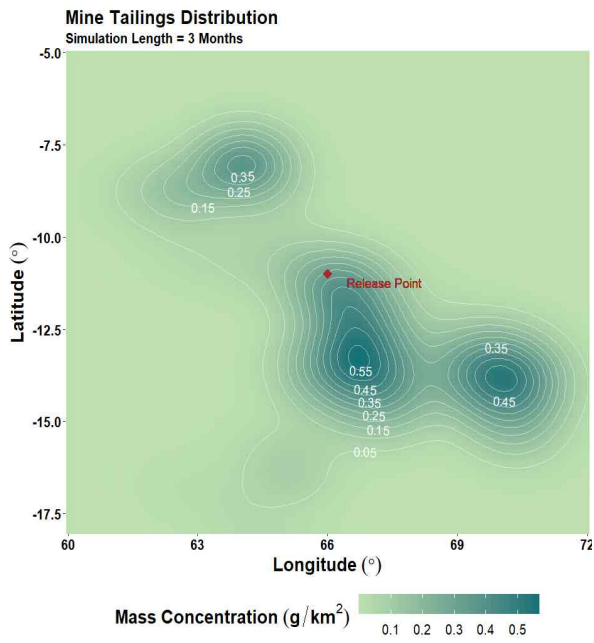
6.12. 배출 해역 해류 (Copernicus)



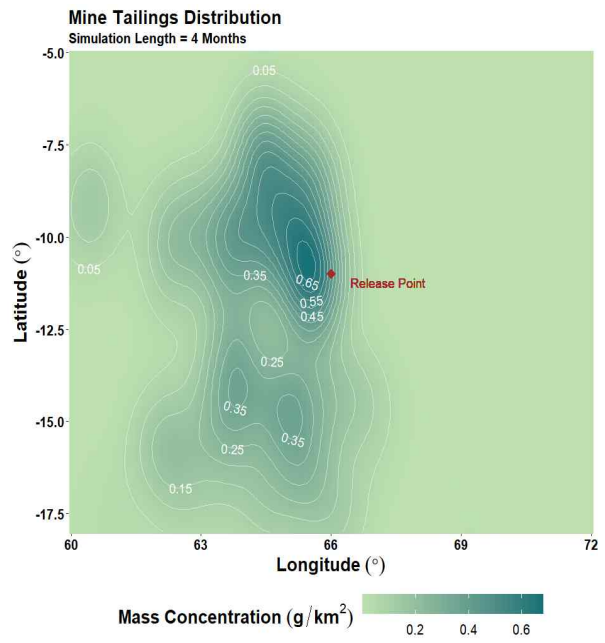
DP_1.1



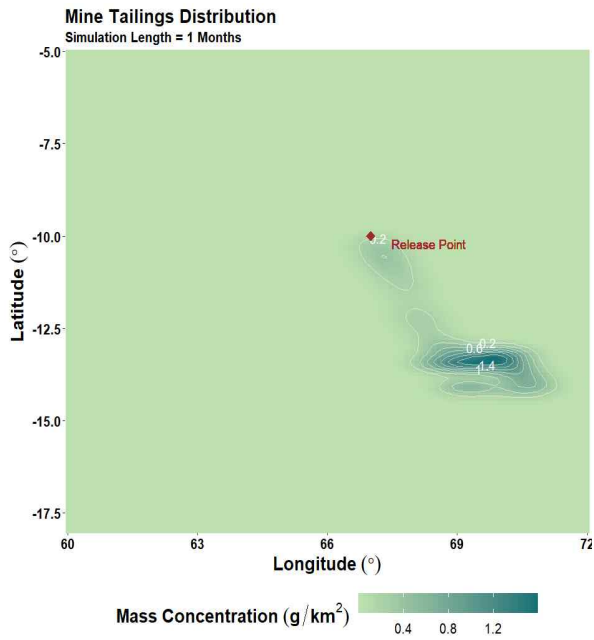
DP_1.2



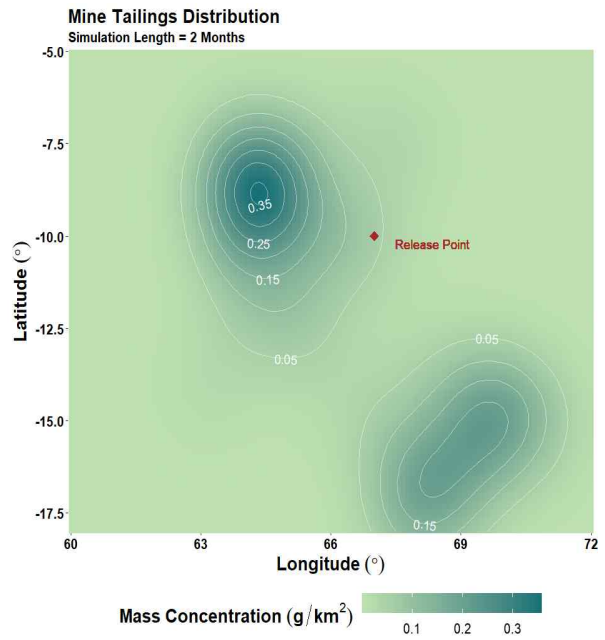
DP_1.3



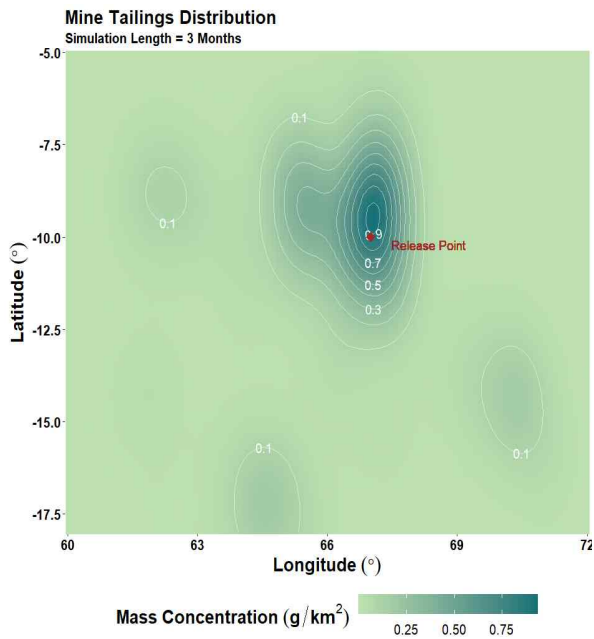
DP_1.4



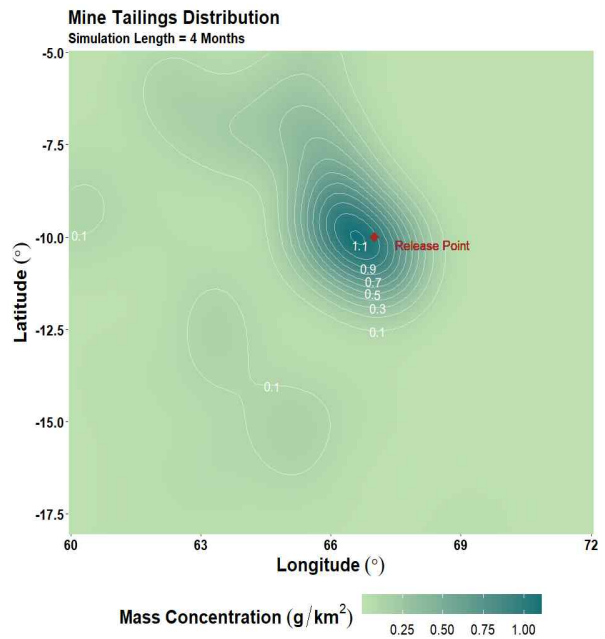
DP_2.1



DP_2.2

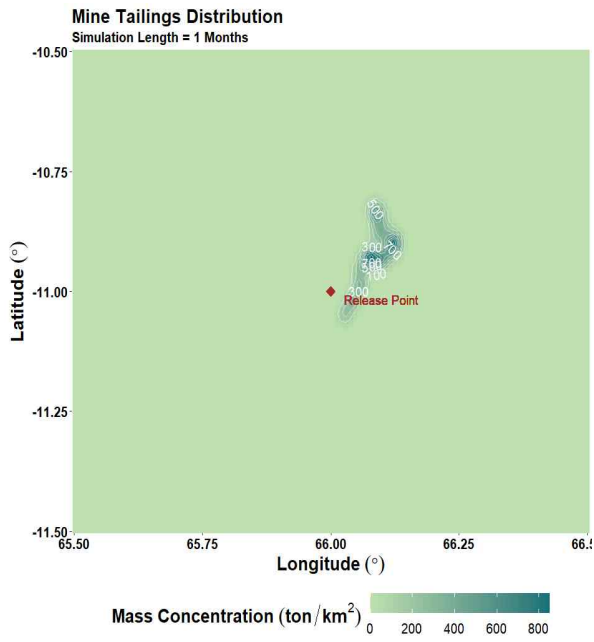


DP_2.3

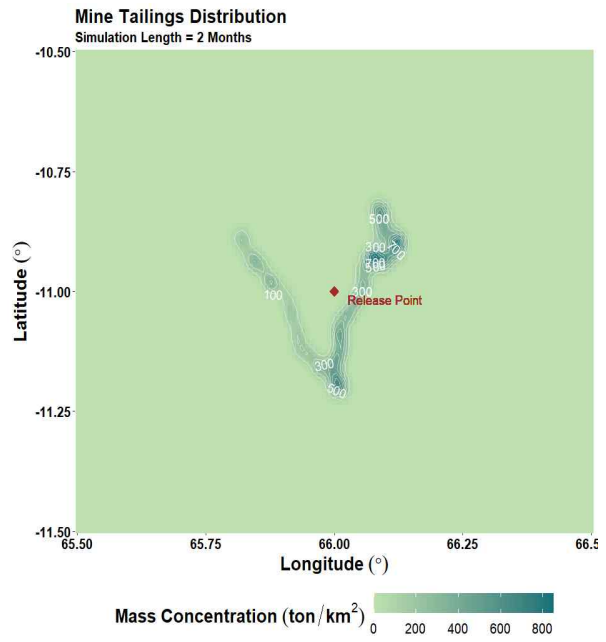


DP_2.4

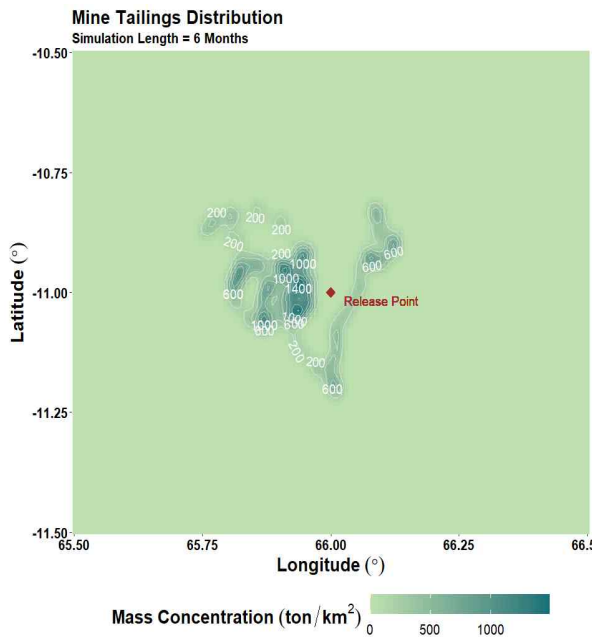
그림 6.13. 지점 및 용존에 따른 농도 변화 양상



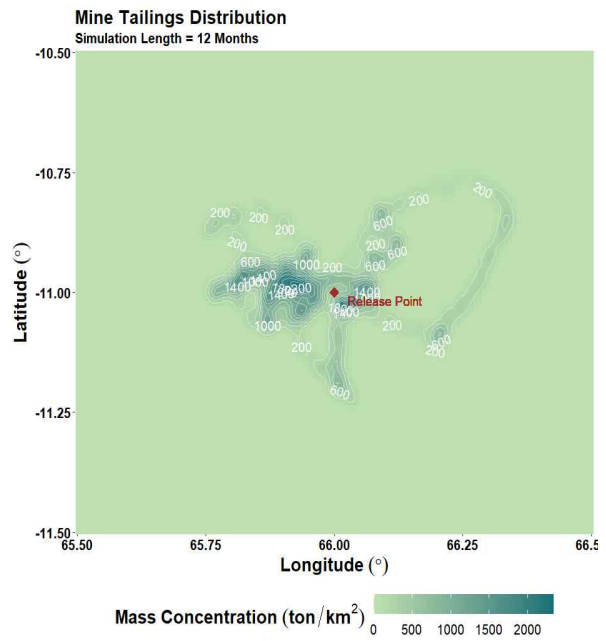
PP_1.1



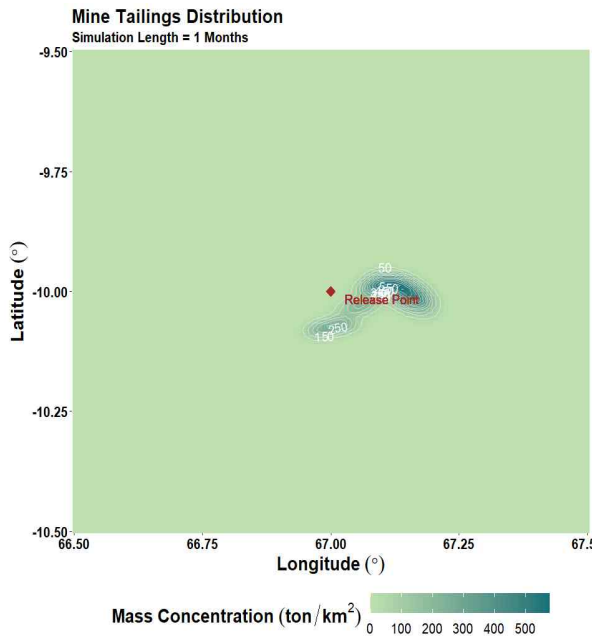
PP_1.2



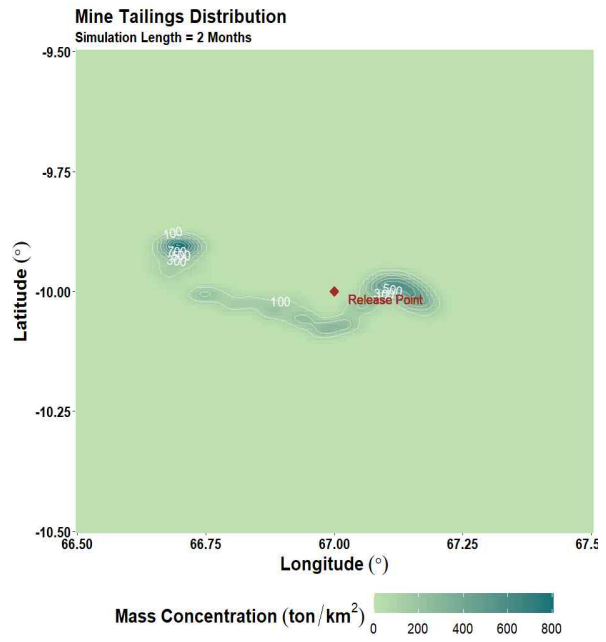
PP_1.3



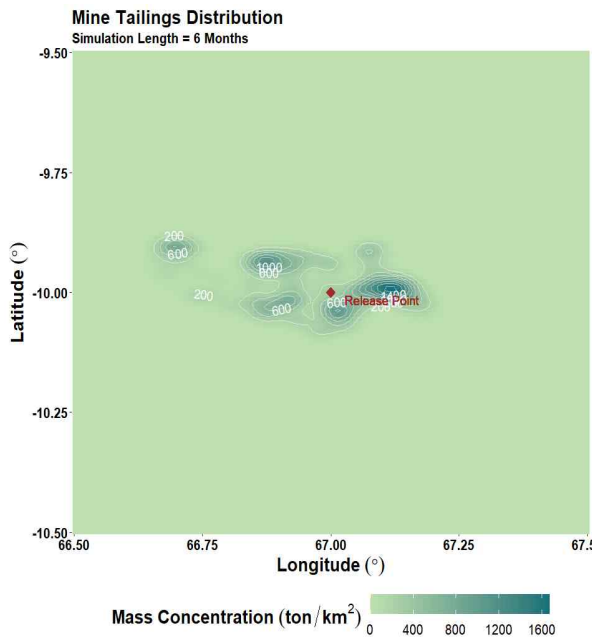
PP_1.4



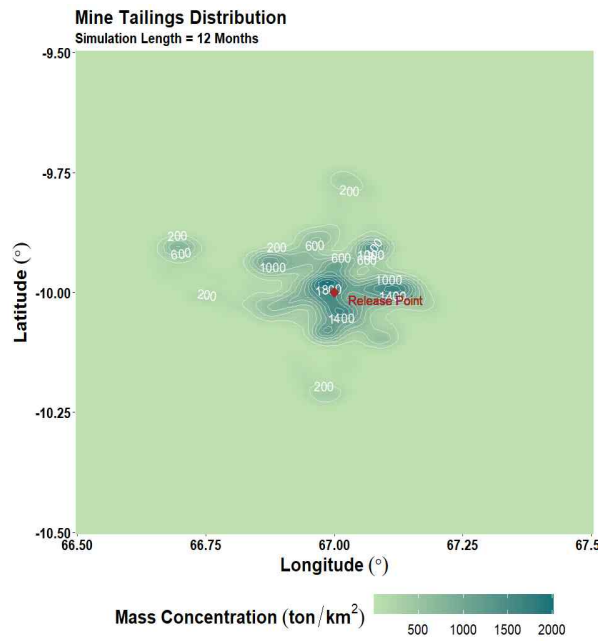
PP_2.1



PP_2.2



PP_2.3



PP_2.4

그림 6.14. 지점 및 입자에 따른 농도 변화 양상

○ 잔사 배출해역 확산 지도 작성 및 제공

- 입자 물질의 수층 농도 분포 및 저층 최적 양상 지도 가시화 (그림 6.15)
- 용존 물질의 수층 농도 분포 지도 가시화 (그림 6.16, 6.17, 6.18)
- 여러 입력조건에 따른 다양한 확산 양상 예측

(대표적인 시나리오 선정 및 입력조건에 대한 지도 제공)

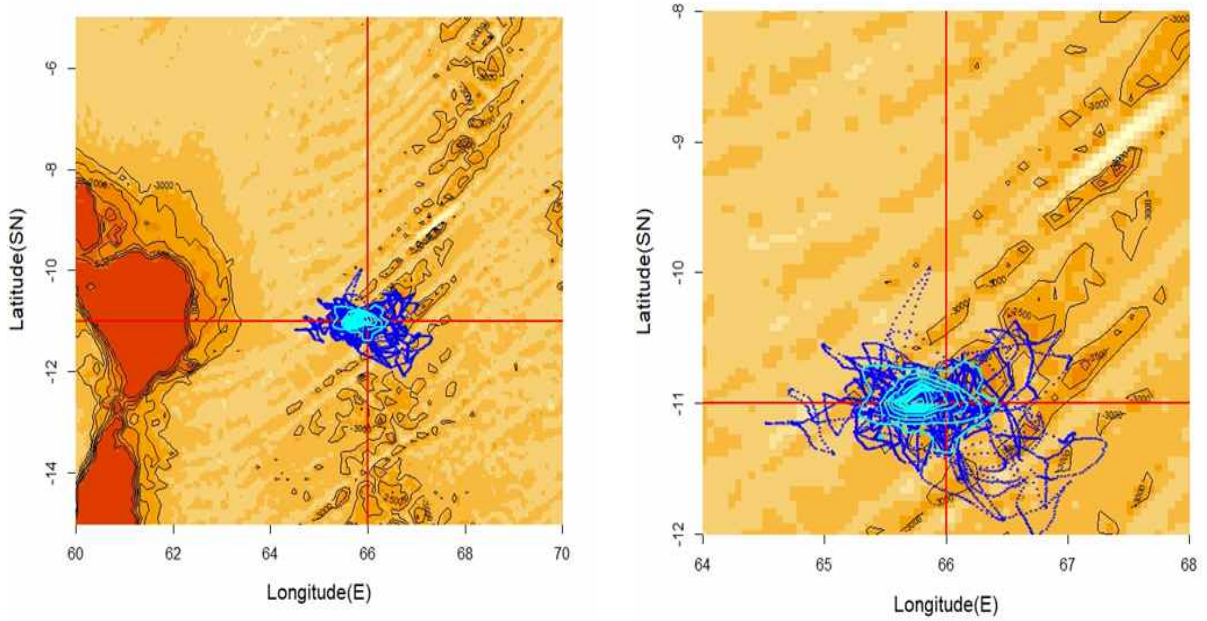
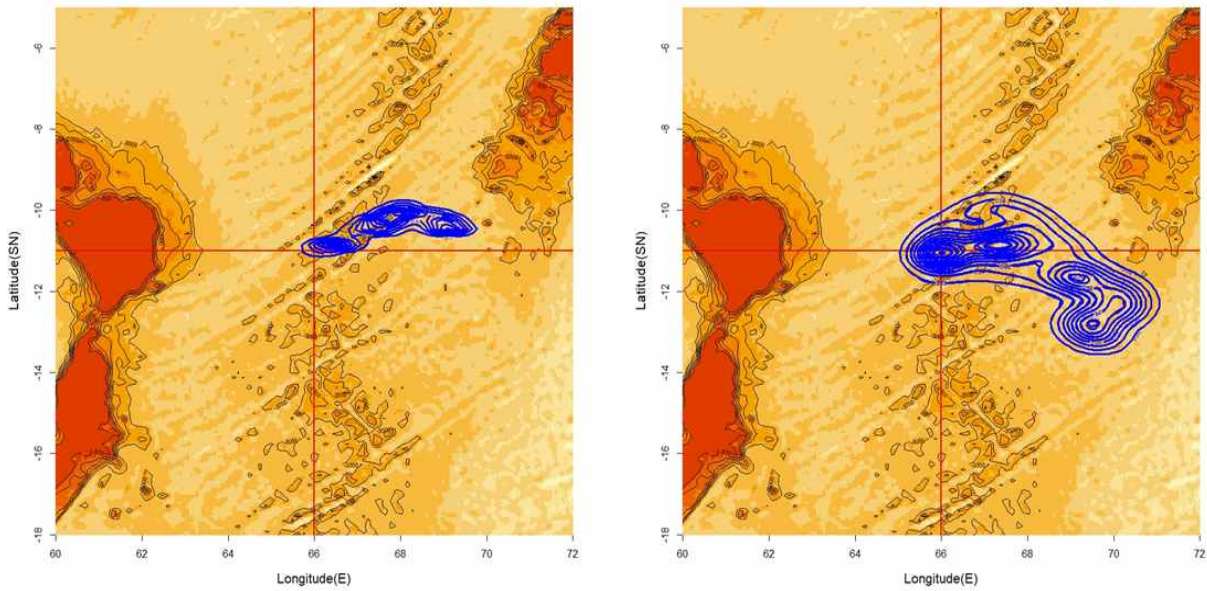


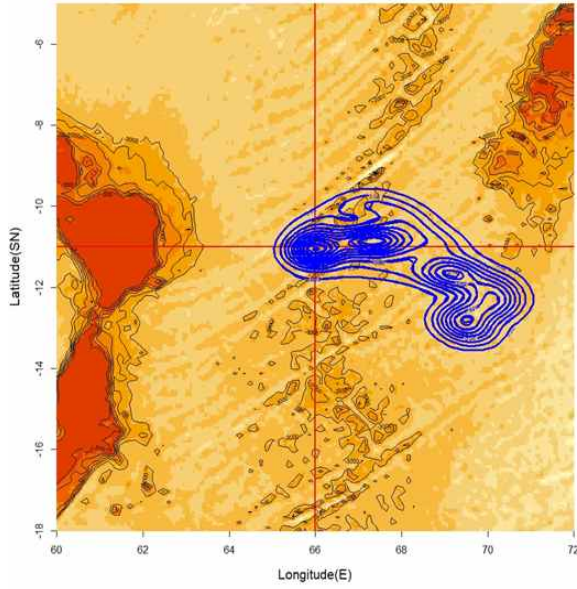
그림 6.15. 잔사물질 저층 퇴적 지도 (예시)



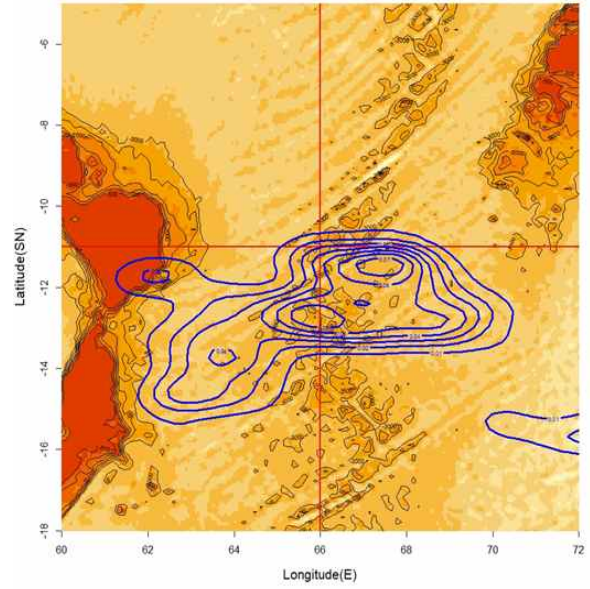
1/2 month

1 month

그림 6.16. 시간에 따른 용존물질 확산 (농도분포, 표층)

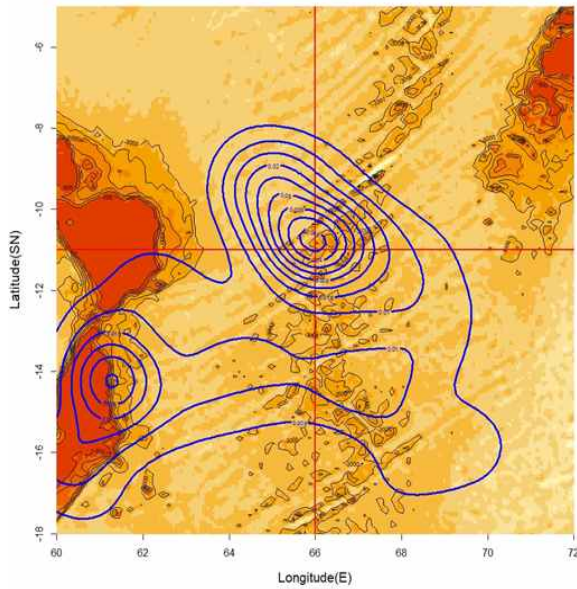


1 month

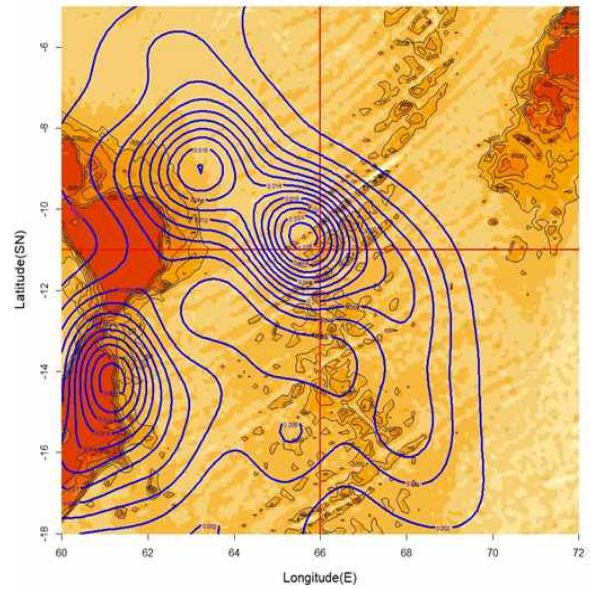


2 month

그림 6.17. 시간에 따른 용존물질 확산 (농도분포, 표층)



3 month



4 month

그림 6.18. 시간에 따른 용존물질 확산 (농도분포, 표층)

○ 선광잔류물 입자 추적 프로그램

- 사용 자료

- Copernicus 전지구 해류 재분석 자료 (Global Ocean Physics Reanalysis)
- 1/12° 해상도의 예측자료 사용 가능
- 계산량 및 계산시간을 고려 (0.5, 109.7, 541.1, 1062.4, 1941.9, 3220.8, 3992.5, 4833.3m 수심 자료 사용)

- 해류 보간 프로그램

- 다변량 보간 (Multivariate Interpolation) 방법으로 입자 이동 경로에서 임의의 위치의 해류 값을 보간하는 기능을 수행함
- 적절한 자료 해상도를 유지하며 메모리 기반으로 작동하는 R에서 무리 없이 연산 작업을 수행하기 위해 1분 간격의 ETOPO1 자료의 해상도를 조정

```
# define depth interpolation function
library(raster)

# 1/100 aggregated
bathy <- raster("bathy_data.tif") %>%
  aggregate(., fact = 10, FUN = mean)

bathy_df <- rasterToPoints(bathy) %>%
  as.data.frame %>%
  arrange(x, y)
```

- ‘chebpol’ 라이브러리의 ‘ipol()’ 함수를 이용하여 Multi-Linear 방법으로 사전 정의된 격자 위치에서의 u, v 값을 계산하는 함수 생성

```
ip_uu_ml <- ipol(val_uu, grid = grid_uv, method = 'multilinear')
ip_uu_fh <- ipol(val_uu, grid = grid_uv, method = 'fh')
ip_uu_ch <- ipol(val_uu, grid = grid_uv, method = 'chebyshev')
ip_uu_st <- ipol(val_uu, grid = grid_uv, method = 'stalker')

ip_vv <- ipol(val_vv, grid = grid_uv, method = 'multilinear')
ip_zz <- ipol(val_zz, grid = grid_bathy, method = 'multilinear')
```

- ‘ipol()’ 함수를 이용해 생성된 객체는 입자의 이동에 따라 Δt 이후 위치에서의 입자 좌표에 해당하는 유속을 계산하며, 이는 다음 시간 스텝의 입자 이동에 순차적으로 사용됨
- 중요한 특징으로, 입자추적 모의의 현실성 증대를 위해 다량의 입자를 일시에 계산 가능하도록 multi-core 연산 기능을 지원함

```
# application of interpolation(thread = multi(n)core computation)
interp_uu <- apply(target_coord, 1, function(x) ip_uu_m1(x, thread = 6))
interp_vv <- apply(target_coord, 1, function(x) ip_vv(x, thread = 6))
interp_max_depth <- apply(target_max_depth, 1, function(x) ip_zz(x, thread = 6))
```

- 해당 함수 객체는 Binary 파일인 .RData 확장자로 저장하여 R 프로그램이 설치된 PC 환경에서 의존 라이브러리 설치 등 환경 설정을 통해 사용 가능
- 2022년 11월 기준 chebpol 라이브러리의 개발 지원이 종료되어 특정 버전의 의존성 패키지 설치를 통해서 사용 가능
- 향후 소스코드 분석을 통해 직접 개발하는 등 프로그램 안정성 개선이 필요함

- 해류 보간 시각화

```
library("chebpol")
library("raster")
library("MASS")
# library("rgdal") ## GDAL

IO_depth <- raster("exportimage.tif") ## Base-map

load("predefined_function.RData")

time_interval <- 24.0
start_time <- 2019.0

dim(IO_depth)

### Dissolved materials distribution map.....
=====
## Simulation is carried out hourly interval.

nsim <- as.integer(30*(24/time_interval)*6)

image(IO_depth, xlab="Longitude(E)", ylab="Latitude(SN)",
      xlim=c(60,72), ylim=c(-18,-5),cex.lab=1.3)
## xlim=c(64,68), ylim=c(-12,-10),cex.lab=1.3)
contour(IO_depth, levels=c(seq(-3000,0,500), 5), add=T)
dpoint <- matrix(0, nrow=nsim, ncol=2)

for (kk in 1:nsim) {
  print(kk)
  ws <- 0.012 ## Falling velocity (m/s)
  oldx <- 66.0 ## Longitude (degree)
  oldy <- -11.0 ## Latitude (degree)
  oldz <- 0.0 ## depth(m)

  atime <- start_time + kk*time_interval/(365*24)
  add_time <- time_interval/(365*24)
  stime <- atime
```

- 계산 및 시각화 코드에는 앞서 저장한 연산용 함수인 ip_uu, ip_vv가 활용됨(노란색 box)

```

##for (ii in 1:(nsim+1-kk)) {
for (ii in kk:(nsim+1)) {
  print(c(kk,ii))

  in_data <- c(olddx, oldy, oldz, stime)
  uu <- ip_uu(in_data)
  vv <- ip_vv(in_data)
  if(is.na(uu) == T) uu <- 0
  if(is.na(vv) == T) vv <- 0
  newx <- oldx + uu*3600*time_interval/(111415*cos(oldy*pi/180))
  newy <- oldy + vv*3600*time_interval/111132.09
  newz <- oldz ###+ ws*3600
  ## dmax <- ip_zz(c(olddx, oldy))
  ## text(newx, newy, "*", col="blue", cex=2.0)
  oldx <- newx
  oldy <- newy
  oldz <- newz
  stime <- stime + add_time ## (ii-1)*time_interval/(365*24)
}
dpoint[kk,] <- c(newx, newy)
}

abline(h = -11, v = 66, col="red", lwd=3)

##str(kden1)
kden1 <- kde2d(dpoint[,1], dpoint[,2], n=120, lims=c(60,72, -18, -5))
contour(kden1$x, kden1$y, kden1$z, col="blue",lwd=3, add=T)

```

- 연산하는 입자의 성질에 따라, 저층에 퇴적되는 입자의 경우 수심 정보가 반드시 필요하며, 이동 중인 수평 좌표에서 최대 수심에 도달하는 순간 입자의 운동을 정지시켜야 함
- 퇴적입자의 거동을 제어하는 계산 과정 일부는 다음과 같음

퇴적입자가 계속 이동

```

for (ii in kk:(nsim+1)) {
  print(c(kk,ii))

  in_data <- c(oldx, oldy, oldz, stime)
  uu <- ip_uu(in_data)
  vv <- ip_vv(in_data)
  if(is.na(uu) == T) uu <- 0
  if(is.na(vv) == T) vv <- 0
  newx <- oldx + uu*3600*time_interval/(111415*cos(oldy*pi/180))
  newy <- oldy + vv*3600*time_interval/(111132.09)
  newz <- oldz ## removal of the settling terms. ws*3600

  oldx <- newx
  oldy <- newy
  oldz <- newz
  stime <- stime + add_time ## (ii-1)*time_interval/(365*24)
}
dpoint[kk,] <- c(newx, newy)
}

```

퇴적입자의 이동 중지

```

for (ii in 1:maxiter) {
  print(c(kk,ii))
  in_data <- c(oldx, oldy, oldz, atime)
  uu <- ip_uu(in_data)
  vv <- ip_vv(in_data)
  if(is.na(uu) == T) uu <- 0
  if(is.na(vv) == T) vv <- 0
  newx <- oldx + uu*3600*time_interval/(111415*cos(oldy*pi/180))
  newy <- oldy + vv*3600*time_interval/(111132.09)
  newz <- oldz + ws*3600*time_interval
  dmax <- ip_zz(c(oldx, oldy))

  if(newz >= dmax) { dpoint[kk,] <- c(newx, newy); break }

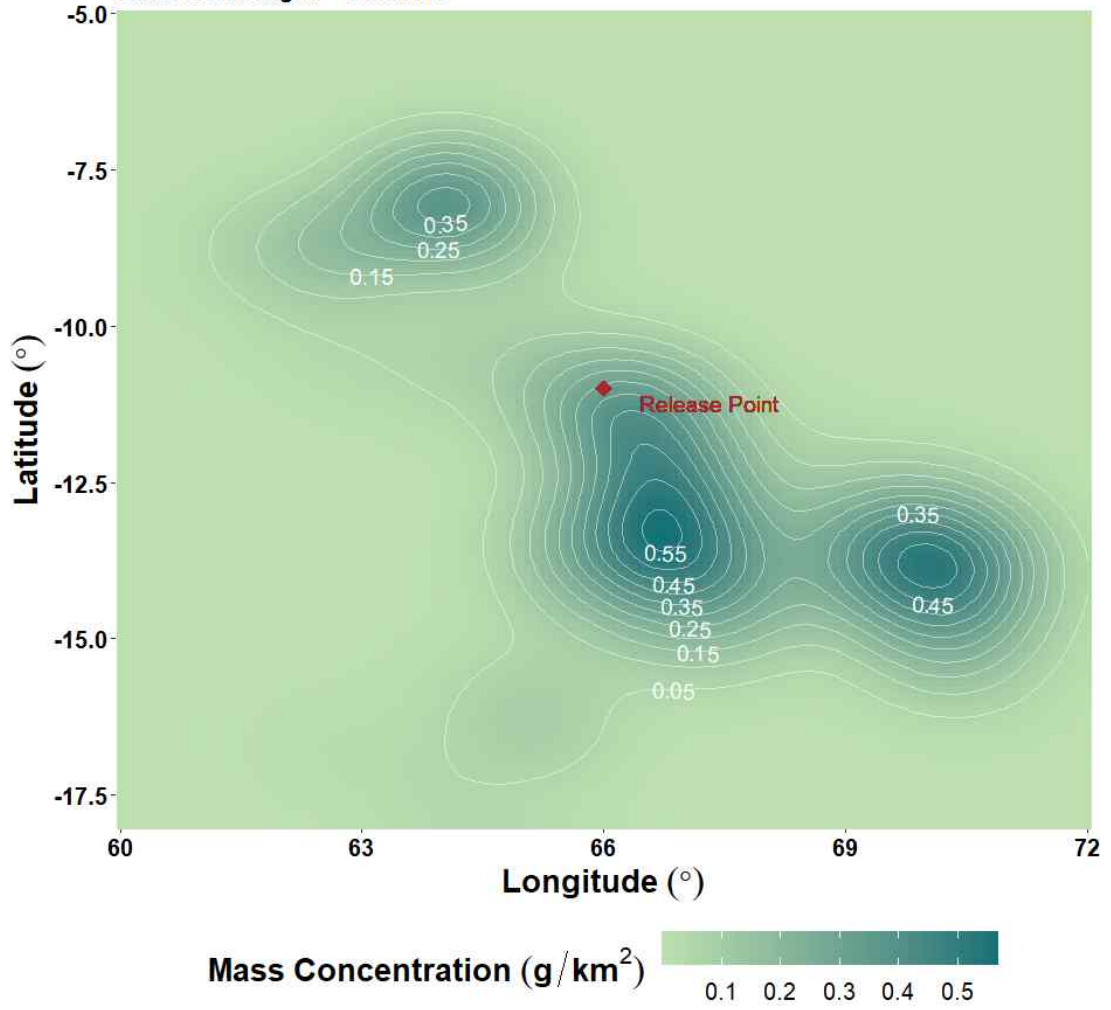
  oldx <- newx
  oldy <- newy
  oldz <- newz
  atime <- atime + time_interval/(365*24)
}
if(ii == maxiter) {dpoint[kk,] <- c(newx, newy)}
}

```

- 연산 후 ggplot 라이브러리를 활용하여 추정된 밀도를 표현
- 예, 용존성 입자의 3개월 모의 결과는 다음과 같음

Mine Tailings Distribution

Simulation Length = 3 Months



7) 성과목표 7. 선광 후보기술 도출

- 성과목표 7은 개발과정 중 선광공정이 필요한 해저열수광상에 대한 친환경 선광기술을 선정하고 개략 선광공정설계를 연구목표로 함
- 이러한 목표를 달성하기 위해 유가광물회수, 유가광물 상호분리, 유가광물 품위/실수율 향상 등에 대한 연구를 수행함

7.1 서론

- 자연에서 산출되는 대부분의 광물은 유용광물과 무용광물이 무질서하게 한 덩어리로 섞여 있으며, 품위가 낮아 선별 과정을 거쳐야 광석으로서의 가치가 있음. 선별공정에서 가장 먼저 필요한 과정은 유용광물과 무용광물의 물리적으로 나누는 과정, 즉, 단체분리(liberation)가 가장 먼저 시행하는 기술임. 단체분리는 선별공정에서 소요되는 동력의 60% 전후가 소요되는 공정으로서, 처리비와 밀접한 관계를 가지고 있을 뿐 만 아니라 품위향상에 절대적으로 영향을 미치는 인자로 알려져 있음
- 선별공정은 파쇄공정과 분쇄공정으로 구분되지만 그 경계는 뚜렷하지 않음. 단체분리된 광석은 구성광물의 특성을 고려하여 비중선별(gravity separation), 자력선별(magnetic separation), 정전선별(electrostatic separation), 부유선별(flotation) 기술이 적용됨
- 해저열수광상 광석의 주요 구성 금속광물은 황철석(pyrite, FeS_2), 자류철석(pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$), 섬아연석(sphalerite, ZnS), 방연석(galena, PbS), 황동석(chalcopyrite, $CuFeS_2$), 반동석(bornite, Cu_5FeS_4) 등 황화광(sulfide mineral)이고, 비금속광물은 중정석, 석고류, 비정질 규소 등으로 구성되어 있음. 이러한 광물은 비교적 미세한 입자로 수반되어 상호 분리가 상당히 어려운 상태로 산출되고 있음. 따라서 이들의 효율적 분리가 가능한 적절한 선별방법은 부유선별이 가장 적절할 것으로 판단됨
- 해저열수광상에서 산출되는 광석광물은 물과의 친밀도가 낮은 비극성 황화광물들이 대부분 함유되어 있으므로 부유선별 방법을 체계적으로 정립하여 접근한다면, 부유선별 방법을 통해 유가 광물들을 성공적으로 회수 할 수 있을 것으로 판단됨. 따라서 본 연구에서는 해저열수광상 원광석의 광물 조성을 규명하고, 부유선별 기술을 적용하여 유가광물 회수 가능성을 확인하고자 함. 부유선별을 위하여 유용광물과 무용광물의 분리를 위한 파, 분쇄 실험, 적절한 포수제 첨가량, 실수율 향상을 위한 활성제 첨가량 등을 검토함

7.2 이론적 배경

○ 선별공정(파쇄공정, 분쇄공정)

- 광석의 파, 분쇄는 유용광물과 무용광물의 단체분리를 위한 목적 이외에도 원광석을 선광작업에 용이한 적당한 크기로 만드는 입도축소 또는 광석을 시장의 요구에 적합한 크기로 만들어주는 목적 등이 있음. 파, 분쇄는 선별 공정에서 사용되는 에너지의 60% 전후가 소요되는 에너지 다소비 공정이므로 선별 원가 절감을 위해서는 필히 적절한 장치와 공정이 필수적임
- 파, 분쇄에 작용되는 메커니즘은 압축, 전단, 휨, 충격 및 마찰 등의 힘 등이 이용되며, 이들이 단독으로 작용하는 경우는 거의 없으며, 2개 또는 그 이상의 힘이 조합되어 작용함. 파, 분쇄 장치는 작용하는 메커니즘과 기종, 용량 등이 파쇄효율 및 생산제품의 품질 등에 큰 영향을 미침
- 미분말의 산출량도 충분히 고려하여 파쇄기의 기종 및 생산시스템 등을 효과적으로 결정하여 에너지 절감과 선별 원가 절감이 가능한 공정개발이 필수적으로 광물을 크기 및 용도 등에 따라서 수차례의 공정을 거치는 단계분쇄(stage grinding)를 적용하는 것이 일반적임

○ 부유선별

- 부유선별이란 분리하고자 하는 고체입자의 표면 특성을 이용하는 물리화학적 선별법으로 모든 물질의 입자들은 극성 또는 비극성의 표면특성을 가지고 있음. 비극성 표면은 쉽게 물과 접촉하기가 어렵기 때문에 소수성을 나타내지만, 물 분자와 강하게 결합하는 특성을 갖고 있는 물질이 있어 이를 친수성이라고 함. 이러한 원리로 고체 혼합물이 현탁되어 있는 액상 내에 기포를 발생시키면 소수성 물질은 기포에 부착되어 수면위로 부착되고, 반면에 친수성 물질은 액상 내에 남게 되는 특성을 이용하는 방법임. 습윤도(wettability)는 부유선별에서 물질 표면의 소수성, 친수성에 의거하여 일어나는 현상인데, 이는 물질표면이 액체로 말미암아 어떻게 적셔지느냐에 따라 달라짐
- 접촉각과 습윤도는 깨끗한 유리면과 파라핀 면에 물방울을 떨어뜨리면 물의 표면과 고체 면과의 교점에서 수면에 연한 접선과 물을 사이에 두고 고체면과 이루는 각 θ 를 보면, 유리면의 경우 물이 퍼져서 0° 에 가까운 각이 되고 파라핀의 경우 수적은 구형이 되어 110° 가 됨. 이 각을 접촉각(contact angle)이라 하여 대개 고체표면이 액체에 의하여 얼마나 적셔지느냐의 척도가 됨. 이 현상은 그림 7.1과 같이 이론적으로 액체분자가 상호의 응집력과 고액간의 부착력 사이의 균형에 의한 것이며, 부착력이 응집력보다 크면 액체는 고체표면에 퍼지고 적시는 현상이 일어남. 적셔진 고체의 단위표면적으로부터 액체를 당겨 떨어지게 하는 일을 부착의 일(W_a)라 하며 다음의 관계가 성립함

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_i \quad (\gamma_s, \gamma_l, \gamma_i \text{는 각각 고체, 액체의 표면장력 및 고액계면장력})$$

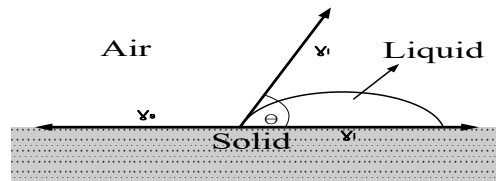


그림 7.1. 기포와 입자사이의 접촉각

- 고체상에 액체가 접촉각 θ 로서 정지하고 있을 때 $\gamma_s = \gamma_l + \gamma_i \cos\theta$ 의 관계가 있으며, 이 식을 Young 식이라 함. 부유선별의 선별효율은 광액의 pH, 광액의 농도, 조선히수, 정선히수, 기포제의 종류 및 첨가량, 억제제의 종류 및 첨가량, 포수제의 종류 및 첨가량 등에 의해 결정됨. 부유선별법은 지금까지 개발된 어떠한 선별법보다 선별효율이 뛰어나 많은 광산에서 광물의 선별처리에 이용되고 있음
- 최근에는 선별효율을 높이기 위하여 기존의 부유선별법을 응용한 column flotation, static tube flotation, reverse flotation, aggregate flotation, spray flotation, air sparged hydro-cyclone flotation, ultrasonic flotation 등이 개발되어 물질의 선별에 이용되고 있음. 부유선별은 비중, 자선 등 물리적인 차이가 없어도 시약의 조합에 의해 분리할 수 있다는 것과, 그 적용 광물입자 크기가 비중선별의 광물입자 크기보다도 작고, 광물 조직이 복잡하며 단체분리 입도가 작은 광물의 분리가 가능하기 때문에 비중 선별 대신 광물 선별의 주류를 차지함
- 부유선별은 광물의 선별뿐만 아니라 여러 개의 고체물질 또는 용질의 분리, 농축에도 적용됨. 즉, 부유선별법은 어느 광물이 가지는 물리·화학적 성질의 차이를 이용하여 비중과는 관계없이 특정한 입자의 표면에 기포를 부착, 부유시키고 다른 입자에는 영향을 미치지 않아 침강상태를 유지하기 때문

에 분리가 가능함

- 부유선별법에는 물에 대한 습윤도가 낮은 광물 입자들이 떠 나와서 수면 위에 층을 이루는 형태에 따라 다유부유선별법(bulk-oil flotation), 피막부유선별법(skin flotation) 및 포말부유선별법(froth flotation) 등으로 구분할 수 있음. 다유부유선별법은 기름이나 물에 대한 광물의 선택적 흡착을 이용한 방법이며, 표면장력법은 물의 강한 표면장력으로 인해 물에 잘 wetting 되기 어려운 표면을 가진 미세광물은 수면 위에 뜨려는 경향이 있고 물에 잘 wetting되는 광물은 물속에 가라앉음. 포말부유선별법은 광액 중에 다수의 미세한 기포를 발생시켜 기포가 표면에 소수성 광물을 흡착한 후 기포의 부력으로써 수면까지 부유, 광물입자를 회수하는 방법으로 오늘날의 부유선별법은 이 포말부유선별법을 지칭함

가) Conventional 부유선별 : 그림 7.2는 기포 접촉형의 하나인 일반 부유선별기를 나타냄. 임펠러 축을 둘러싸고 있는 가운데 빈축의 상부로부터 압축공기가 흡입되고, 셀의 바닥부분에서 고속 회전하고 있는 임펠러에 의해 기포가 발생. 회수하려고 하는 목적광물을 포수제를 이용하여 보다 강한 소수성으로 만든 다음, 미립의 기포를 부착시켜 기포와 함께 부유된 정광을 회수하는 방식임

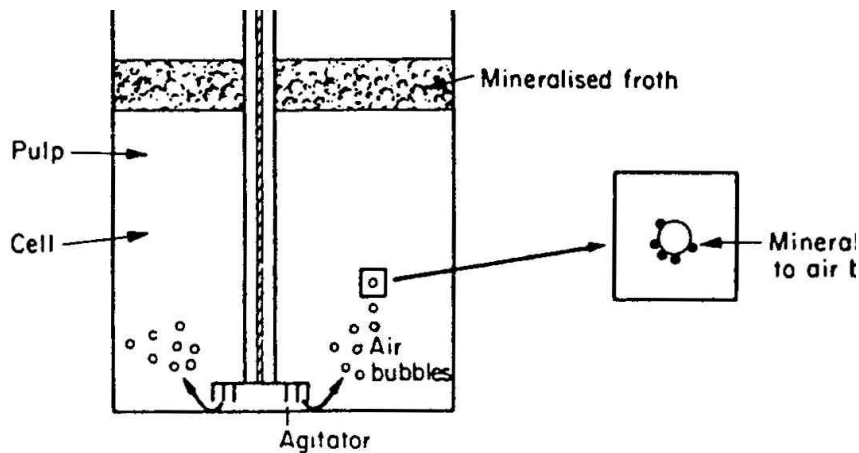


그림 7.2. Conventional 부유선별 모식도

나) Column 부유선별 : 컬럼 부유선별은 종래의 부유선별에서 아주 미세한 공기 방울을 사용하여 상대적으로 공기방울 표면적을 크게 하여 미립자 처리에 적합한 부유선별법임. 컬럼 부유선별은 기포를 발생 및 슬러리를 공급하는 C 영역, 목적산물과 맥석이 분리 되는 B 영역, 기포 혹은 목적산물들 사이에 끼여 부유한 맥석을 씻어 내리게 되는 A영역 등 3개의 영역으로 구성됨 (그림 7.3). 기계 교반식 부유선별기에 있어서 입자와 기포의 접촉은 임펠러 부근의 심한 난류 공간에서만 일어남. 난류 영역을 벗어나면 기포와 입자의 상대접촉 속도가 작아져 양자의 접촉 확률은 감소. 일반 기계 교반식 부유선별기에 비해 칼럼 부유선별기는 상대적으로 긴 컬럼 내에서 입자의 체류 시간이 길어 입자와 기포의 부착 능력이 뛰어나며, 이 영역 모두에 걸쳐 입자와 기포가 충돌하는 기회를 가지며, 일단 부착시킨 입자는 이탈할 확률이 적기 때문에 양자의 양호한 부착이 이루어짐. 분리 영역 위에 있는 정선 영역에서 이탈되었다 하더라도 분리공간에서 재차 기포에 부착되는 기회를 가짐. 컬럼의 1/3 지점에서 급광을 하고 세척까지 동시에 이루어져 선별효율이 매우 높은 장점을 가진 장치로 알려짐

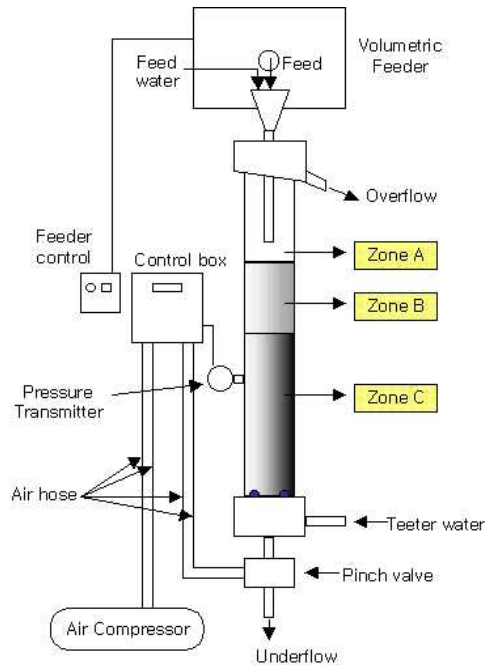


그림 7.3. Column 부유선별 모식도

- 부유선별 시약 : 부유선별법에서 정광(concentrate)과 맥석(tail)과의 선별이 효과적으로 이루어지게 하기 위하여 첨가하는 시약을 통틀어 부유선별제(flotation reagent)라고 함. 부유선별제는 사용 목적에 따라 포수제, 기포제 및 조절제의 세 종류가 있으며, 조절제를 다시 세분하면 억제제, 활성제, pH 조절제, 분산제, 해동제 등으로 구분함

가) 포수제(collector) : 포수제는 광물표면에 흡착시키면 그 광물 표면이 소수성으로 되어 광립이 기포에 쉽게 부착하도록 광액에 첨가하는 시약. 포수제는 친수성인 광물 표면을 소수성화 하고, 소수성이 약한 광물 표면의 소수성을 강화시키고, 물에 대한 습윤도를 감소시킴. 또한 접촉각을 크게 해주며 기포에 대한 광립의 부착을 쉽게 해줌

· 포수제는 수중에서 이온화하여 광물 표면에 흡착되는 부분 극성에 따라 음이온 포수제(anionic collector)와 양이온 포수제(cationic collector)로 구분. 음이온 포수제의 대표적인 잔세이트는 수중에서 이온화하여 생긴 음이온 쪽이 광물 표면과 반응하여 소수성을 부여하는 것으로, 많은 황화 광물의 부유선별에 사용됨

· 음이온 포수제로는 잔세이트(xanthate), 에어로플로트(aerofloat), 비누(soap)와 지방산(fatty acid) 등이 있음. 잔세이트는 구리, 납, 아연, 철 등 중금속의 황화 광물에 대한 포수제로, 사용량은 광석의 종류에 따라 다르지만 광석 1ton 당 500g 정도임. 사용량에 있어서는 다량 사용하면 포수력은 강하나 선택성이 적어지므로 그 사용량은 엄격히 조절하여야 함. 에어로플로트는 역시 황화광에 대한 포수제로써 P2S5와 알코올, 페놀 또는 크레졸 등을 가압, 가열하여 반응시킨 것임

· 잔세이트는 알칼리성 부유선별 회로에서 좋은 성적을 나타내며, 에어로플로트는 중성 부유선별회로에서 그 작용이 효과적임. 비누와 지방산은 산화 광물, 규산염 광물, 탄산염 광물에 대한 포집제로, 지방산과 그 알칼리염인 비누류가 사용되고 있음. 이들 대부분은 기포력도 가지고 있어 편리하나, 광물에 대한 선택성이 없는 결점이 있음. 선택성이 있는 적당한 억제제를 사용하여 불필요한 광물들을 억제 후 선별해야 함

· 아민(amine)류는 양이온 포집제의 대표적인 시약으로, 석영, 장석, 운모 등의 포수제로 많이 사용하고 있음. 유상 포집제는 일반적으로 이온화된 시약만 포집작용을 하는 것으로 알고 있으나 이온화하지 않은 기름류가 포집제로 쓰이기도 함. 등유 및 경유 등은 흑연, 석탄 그리고 황화광물 중에서도 몰리브덴과 같은 광물들의 부유선별에 좋은 포집제로서 기포제와 함께 소량 사용함

나) 기포제(frother) : 기포제는 물에 극소량 용해되며, 용액의 표면 장력을 저하시켜 기포의 생성을 용이하게 하고 기포의 안정성을 부여함. 기포제의 조건들로는 사용량을 적게 하고 안정된 포말을 만들어야 하며, 광액 중에 잘 분산되고 광물 표면에 가급적 영향을 끼치지 않아야 함

· 기포제는 물에 극히 소량 용해되어 용매의 표면장력을 저하시키고 기포발생을 유도하는 유기물질임. 기포성을 가진 물질은 일반적으로 극성기(예를 들면 OH, COOH, CO, NH₂, CN 등)에 한 개나 그 이상의 탄화수소기가 붙은 이극성 물질로서 적당한 길이의 탄화수소기가 좋음. 기포제는 원칙적으로 물속에서 이온화하지 않고 적당한 용해도(0.2~5.0g/l 정도)를 가지며, 값이 싼 것이 좋음

다) 억제제(depressor) : 우리가 원하지 않는 광물 표면을 포집제와 반응하지 못하게 하는 것을 억제제라 하고, 억제시키기 위하여 사용하는 시약을 억제제라고 함. 억제제의 종류에는 석회, 시안화물, 황산아연, 아황산염류, 규산나트륨, CMC, 녹말, 타닌산, 케브라초 및 중크롬산나트륨 등이 알려져 있음

라) 활성화제(activator) : 포집제를 가하여도 포집되지 않는 광물이나 억제제로 억제된 광물에 어떤 종류의 무기염류 또는 산을 가하면 광물 표면의 화학적 성질이 변화하여 포집제에 포집되며, 이러한 현상을 활성화작용이라 하고, 이를 위하여 쓰이는 무기 시약들은 활성화제라고 함. 활성화제의 종류로는 황산구리, 황화나트륨, 플루오르화수소산, 황산 및 금속이온 등임

- 부유선별 기술은 자원처리 산업에 광범위하게 쓰이는 방법으로, 회수하고자 하는 유가광물(valuable mineral)의 표면을 소수성으로 변화시켜 선택적으로 기포에 부착시켜 기포와 함께 부유시키고, 맥석 광물(gangue mineral)을 침강시켜 회수하고자 하는 유가광물을 분리시키는 물리·화학적 선별 방법임. 부유선별 방법은 전 세계적으로 많은 자원처리 산업에 이용되고 있으며, 경제적으로 많은 이윤을 남기기 위해 실제 환경산업 등 타 산업에서 다양한 형태로 부유선별 방법을 이용하여 운용하고 있는 것으로 알려져 있음. 부유선별 기술을 적용하기 위해서는 회수하고자 하는 광물 표면의 특성이 매우 중요한데, 이와 같은 광물 표면의 차등적인 소수성은 기존 연구자들을 통해 잘 알려져 있음
- 부유선별 진행 시, 광물 표면은 물과의 친밀도 즉, polarity에 따라 극명하게 나누어짐. Polarity가 높을수록 물 내부에 존재하는 이온인 H⁺, OH⁻ 이온들과의 친밀도가 높음. 친밀도가 높다는 의미(극성 광물)는 결국 부유선별에서 중요한 개념인 표면특성이 물과 친한 친수성을 의미함
- 이와 반대로, 물과의 친밀도 즉, polarity가 낮을수록 물 내부에 존재하는 이온인 H⁺, OH⁻ 이온들과의 친밀도가 낮으며 (비극성 광물), 친밀도가 낮다는 의미는 물과는 친하지 않은 소수성을 의미함. 기존 연구자들은 많은 연구를 통해 차등적인 소수성에 대해 그룹별로 분류함. 그룹 분류에 의하면 황화광물은 극성이 가장 약하며, 탄산염 광물, 인산염 광물 등으로 증가하고, 산화물, 수산화물, 규산염 광물 순으로 증가함
- 황화광물 표면이 산화되어 유황이 날아가고 결정격자가 깨어져 있을 때는 포수제의 흡착이 불안정함. 그 표면을 재 황화함으로써 활성화할 수 있으며, 이런 시약을 황화제(sulfidizing agent)라 함. 대표적

인 황화제로 사용되는 시약은 황화나트륨으로 알려져 있으며, 황화나트륨은 금속의 비황화 광물에 대해서도 그 표면을 황화해서 황화물 같이 만들어 줌으로서 잔세이트 형의 포수제에 의하여 뜨도록 활성 작용을 줌

- 백연석을 황화나트륨으로 처리한 결과, 아밀 젤세이트에 의하여 잘 뜨게 됨을 확인함. 이 활성은 $PbCO_3 + S^{+2} \rightarrow PbS + CO^{2/3-}$ 의 반응에 의하여 백연석의 표면에 방연석의 막이 형성되기 때문으로 알려짐

7.3 부유선별의 개괄적 이론

○ 탈착, 부착

- 열수광상에 함유되어 있는 대부분 광물은 물과의 친밀도가 낮은 즉 표면 특성이 기포와 친한 소수성 광물인 비극성 황화광물들로 이루어져 있음. 따라서 부유선별 방법을 이용하여 선별할 수 있는 가능성이 있다고 예측 가능함
- 부유선별 효율은 크게 3가지 확률 이론으로 적립됨. 부유선별 collection probability(P)는 입자-기포 간 충돌확률(collision probability (Pc)), 입자-기포 간 부착확률(attachment probability (Pa)), 그리고 입자-기포 간 탈착확률(detachment probability (Pd))로 구분됨
- 입자와 기포는 일반적으로 반대방향으로 움직이며, 기포-입자 간 충돌 가능성에 영향을 미치는 주요 인자 중 하나는 움직이는 기포 주변에 흐르는 유체의 패턴임. 기포 주변에 흐르는 유체의 흐름 패턴을 설명하는 스트림 함수는 기포 크기의 함수이므로 입자-기포 간 충돌 효율은 스트림 함수에 따라 변화됨. 기포 주변의 유체패턴은 기포의 레이놀즈 수에 따라 다르고, 기포 표면의 변형과 운동은 기포의 에너지가 0이 될 때까지 지속, 이 때 기포의 반경 방향으로 입자의 속도는 0이 됨. 즉 입자가 기포에 충돌된 후 기포에 부착이 되지 않으면 입자는 기포 표면위로 계속 미끄러져 움직임. 이러한 움직임은 슬라이딩 시간으로 표현하는데, 이 입자가 기포에 슬라이딩 되는 시간은 상승하는 기포를 지나가는 액체의 속도와 기포의 크기에 의해 결정이 된다고 잘 알려짐
- 부유선별은 입자와 기포가 잘 섞일 수 있도록 impeller를 통해 cell 내의 광액이 agitation될 수 있도록 운용이 되고, 일반적으로 부유선별 cell 내에서의 유체 흐름은 난류 시스템으로 잘 알려져 있음. 난류 system에서 입자-기포 간 충돌이 잘 일어날 수 있도록 적절한 condition time으로 부유선별을 진행하는 것이 유리함. 입자-기포 간 부착확률은 입자-기포 간 부착 상호 작용 에너지로 표현 가능. 입자-기포 간 부착 상호작용 에너지는 정전기적인 힘, 반데르발스 힘, 그리고 소수력 상호작용 에너지의 합으로 결정됨. 이와 같은 입자-기포 간 상호작용 에너지의 값을 입자-기포 간 separation distance의 함수로 표현 가능함
- 기포에 접근하는 입자의 운동에너지가 에너지 장벽 및 secondary energy minimum의 최소값보다 작으면 입자가 기포에 부착이 일어남. 결국, 입자와 기포 사이의 에너지 장벽을 결정할 때 반데르발스 힘, 정전기적인 힘, 그리고 소수력에 대한 정보를 정확하게 알아야 입자-기포 간 부착 확률을 향상시킬 수 있음. 입자-기포 간 반데르발스 힘은 다음의 식으로 결정됨

$$V_d = -\frac{A_{132}R_1R_2}{6H}$$

- 입자-기포 간 반데르발스 힘은 결국 입자-기포 간 hamaker constant에 의해 좌우됨. 일반적인 입자-입자 간 반데르발스 힘은 hamaker constant 값이 물리적으로 양수이기 때문에 반데르발스 힘은 인력으로 작용함. 부유선별 시스템에서는 기포의 hamaker constant가 거의 존재하지 않는 0에 수렴하기

때문에 입자-기포 간 반데르발스 힘은 척력으로 작용함. 추가적으로 입자-기포 간 정전기적인 힘 (V_e)은 아래의 식으로 표현됨

$$V_e = \frac{\epsilon R_1 R_2 (\psi_1^2 \psi_2^2)}{4(R_1 + R_2)} \left[\frac{2\psi_1 \psi_2}{\psi_1^2 \psi_2^2} \ln\left(\frac{1 + e^{-kH}}{1 - e^{-kH}}\right) + \ln(1 - e^{-2kH}) \right]$$

- 위의 식에서 볼 수 있듯이 입자-기포 간 정전기적인 힘은 결국 기포 및 입자의 zeta potential과 medium의 이온강도에 의해 좌우될 수 있음. 기포의 zeta potential 값은 pH 2 이상에서 대부분 (-) charge로 잘 알려져 있기 때문에, pH 2 이상의 medium 조건 하에서 광물 표면이 (-)인 charge의 경우 일반적으로 입자-기포간 정전기적인 힘은 결국 척력으로 존재함
- 광물 표면이 (+)인 charge의 경우 입자-기포 간 정전기적인 힘은 결국 인력으로 존재. medium의 이온 강도가 높아질수록 입자 및 기포가 가지고 있는 전기적 이중층이 압축되기 때문에 입자 및 기포가 같은 charge의 경우 입자-기포 간 척력의 힘이 줄어들어 입자-기포 간 정전기적인 인력이 강해진다고 설명 가능함. 입자 및 기포가 다른 charge일 경우, 입자-기포 간 인력의 힘이 줄어들어 입자-기포 간 정전기적인 인력이 상대적으로 낮아진다고 설명 가능
- 입자-기포 간 소수력은 아래의 식으로 표현됨

$$V_H = \frac{R_1 R_2}{6(R_1 + R_2)} \frac{K_{132}}{H}$$

- 부유선별 시스템에서 가장 크게 작용하는 소수력은 반데르발스 힘과 정전기적인 힘과 다르게 항상 입자-기포 간의 상호작용에서 항상 인력으로 작용. 외부의 힘이 입자-기포의 집합체 내에서 작용하는 부착력을 초과할 때 입자는 기포로부터 분리됨. 입자-기포의 집합체에 작용하는 힘의 균형은 그 안정성을 결정하게 되는데, 회수하고자하는 목적광물을 부유시키기 위해서는 본질적으로 3상의 접촉 라인에 작용하는 부착력이 부양 환경의 동적 조건 하에서 응집체의 파괴를 막을 수 있을 만큼 충분히 큰 지에 대한 여부가 매우 중요함. 따라서 기포-입자 간 탈착력의 힘은 중력, 부력, 삼상 선의 모세관의 힘, 접촉 액체의 정수압, 그리고 기포의 모세관 압력 등의 합에 의해 결정되어 진다고 설명됨
- 부유선별 이론 등을 기반으로 정리해보면, 부유선별 효율은 3가지 확률 즉, 기포 입자간 충돌, 부착, 그리고 탈착 확률에 의해 결정되어짐. 부유선별 효율을 향상시키기 위해서는 기포-입자 간 충돌 및 부착확률을 향상시켜야 하고, 기포-입자 간 탈착 확률을 감소시켜야 함. 기포-입자 간 충돌 및 탈착 확률은 유체의 흐름, 부유선별 기기의 impeller speed, 기포의 크기, 광물의 크기, 유체의 흐름 등 주로 물리적인 힘에 의해 크게 좌우됨
- 해저열수광상 시료를 대상으로 열수광상 광물-기포 간 충돌 및 탈착확률을 실험적으로 조절해가며 정량적인 해석은 매우 모호하다고 판단됨. 모호한 해석보다는 열수광상의 부유선별 효율을 향상시키기 위해 열수광상 광물-기포 간 부착확률을 최대한 향상시킬 수 있는 방법에 초점을 맞추어 진행함

○ 광물-기포 간 부착확률 향상

- 부유선별 시약을 이용하여 열수광상 유가광물들의 부유선별 효율을 향상시킬 수 있는 방법은 입자-기포 간 부착확률을 결정짓는 인자 중에서 입자-기포 간 소수력의 크기를 바꾸어 접근하는 방법이 열수광상 광물의 부유선별 효율을 향상시키기 위해 매우 중요한 방법이라 할 수 있음

- 열수광상 내에 회수하고자 하는 광물은 황화광물로 우선적으로 황화광물의 표면을 소수성화 시키기 위해서는 포수제가 필요함. 가장 적합한 포수제는 thiol계열 포수제인 xanthate임. Xanthate 경우 황화광물 표면에 선택적으로 화학적 흡착을 진행하여 황화광물 표면을 소수성으로 바꾸어주는 역할을 하는데 이론적 기작은 그림 7.4에 잘 설명되어 있음

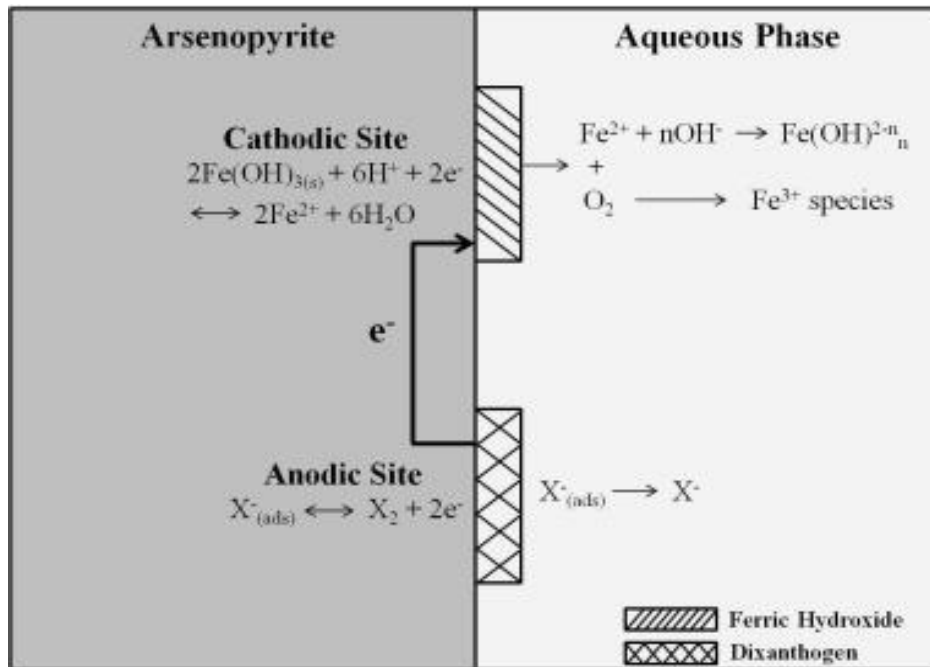


그림 7.4. Arsenopyrite 표면에서 작용하는 xanthate 흡착 모식도

- Arsenopyrite와 같은 황화광물 표면은 금속이온과 황 이온 각각 표면특성이 매우 이질적인 그룹으로 형성되어 있음. 극성 금속이온(물과의 친밀도가 매우 큰 그룹) 그룹과 비극성 황 이온(물과의 친밀도가 매우 작은 그룹) 그룹으로 부유선별 셀 내에서 해리되어 존재함. 물 내부에 존재하는 bulk solution의 O₂ 이온의 경우 극성도가 매우 크기 때문에 전자를 매우 잘 받는 특성(환원제 역할)이 있으며, 황화광물 표면에서 금속이온 역시 비극성 그룹인 황 그룹보다 상대적으로 전자를 매우 잘 받는 특성(환원제 역할)이 있음. 황화광물 표면에 존재하는 비극성 그룹인 황으로 해리되어 있는 부분은 극성도가 매우 낮기 때문에 전자를 잃어버리려고 하는 역할(산화제 역할)을 함. 이질적인 특성을 이용하여 xanthate는 황화광물 표면에 다시 말해 황화광물 표면에 해리되어 있는 황 그룹에 선택적으로 화학적 흡착이 일어나게 됨
- Xanthate는 꼬리 부분에 alkyl기 (CH group) 그룹이 존재하며, 머리 부분에는 음이온을 띠게 되는데, 음이온을 띠게 되는 이유는 potassium이나 sodium을 반응시켜 만든 후, 용액 내에서 potassium이나 sodium 이온이 해리되어 전체적으로 음이온의 성격을 띰. Xanthate가 기타 음이온 collector와 다른 것 중에 가장 크게 다른 점은 xanthate의 꼬리 부분과 머리 부분 사이에 황이 결합되어 있음
- 결국 황이 결합되어 있는 xanthate collector는 zeta potential 값이 (+)인 광물 표면에 물리적으로 흡착되지만 추가적으로 황의 비극성 화합물의 화학적 특성으로 인해 전자를 잃어버리는(산화반응) 현상이 일어남. 황화광물 표면에 있는 황 부분에 전자를 잃어버리는 산화반응이 선택적으로 일어나 흡착이 일어남. 전자는 해리되어 있는 금속 부분이 환원제 역할을 함으로서 전자를 지속적으로 받게 되어 지속적인 산화-환원 반응이 일어나면서 xanthate는 황화광물 표면에 선택적으로 화학적 흡착이 진

행됨

- 이렇게 산화-환원 반응인 화학적 흡착은 물리적 흡착과 다르게 결합력이 매우 크므로 일반적인 산화 광물 부유선별 시 이용되는 양이온이나 음이온 collector가 흡착되는 물리적인 흡착반응 보다 황화광물과 xanthate 간의 결합력이 화학적 흡착 반응으로 이루어지기 때문에 그 결합력이 매우 커 우수한 황화광물 포집력을 갖기에 xanthate는 황화광물 부유선별 시 상업적으로 널리 이용되고 있음
- 음이온인 xanthate 이온을 (X-)로 표현한다면 2개의 (X-) 이온이 전자를 잃어버리는 현상이 황화광물 표면(정확하게는 황화광물 표면에서 sulfur 부분)에서 일어나 dixanthogen(X₂)이 황화광물 표면에 선택적으로 흡착되어 황화광물 표면을 소수성화 시킴
- Xanthate를 이용하여 bulk flotation을 진행하게 되면 열수광상의 황화광물이 모두 부유. 황화광물들 중 금속별로 황화광물들을 선택적으로 분리할 수 있을지에 대한 검토 필요. 예를 들어 열수광상에 FeS₂, ZnS, PbS, CuFeS₂, 그리고 SiO₂ 이렇게 5개의 주된 광물들이 존재한다면 xanthate를 collector로 이용하여, FeS₂, ZnS, PbS, CuFeS₂는 부유, SiO₂는 침강
- Bulk flotation을 진행한 후, cleaning을 진행할 때 추가적인 시약이 필요. 위에 언급한 4개의 황화광물들이 포함되어 있는 시료에서 ZnS를 회수하고자 하면, 활성제로 CuSO₄를 이용한다면 ZnS의 부유선별 효율은 상대적으로 향상될 것으로 예측. 활성제 역할을 하는 CuSO₄를 첨가하게 된다면 Cu의 이온화 경향을 물보다 상대적으로 매우 낮기 때문에 전체적인 용액 내에서 Cu의 환원이 일어남과 동시에 ZnS의 산화 반응 및 xanthate의 산화반응을 촉진 가능. CuSO₄를 첨가한 후 xanthate를 첨가한다면 ZnS의 회수는 매우 용이해질 것임. ZnS의 회수가 아닌 CuFeS₂의 회수를 용이하게 하기 위해서는 ZnSO₄를 억제제로 첨가. CuFeS₂ 회수 시 ZnS 및 ZnSO₄의 산화반응이 경쟁적으로 일어나므로 ZnS의 부유도(활성도)는 억제, 상대적으로 CuFeS₂의 부유도는 향상될 것임
- 열수광상의 황화광물들을 선택적으로 회수하기 위해서는 우선적으로 포수제는 xanthate를 이용하여 회수. Bulk flotation 이후 원하는 유가금속의 회수를 위해서는 앞서 명시한 활성제 및 억제제를 적절하게 사용하여 부유선별을 진행한다면 황화광물들의 분리도 가능할 것으로 판단됨. 열수광상 내에 존재하는 유가금속들의 순수도가 어느 정도 되는지에 대한 명확한 정립이 필요함. 두 가지 광물들이 혼합되어 있을 때 위와 같은 방법이 이용될 수는 있지만 다양한 황화광물들이 혼합되어 있을 시, 활성제 및 억제제만으로는 분리하기는 쉽지 않을 수 있음

○ 억제와 분산

- 여러 광물들이 포수제를 흡착하는 능력에는 다소간 차이가 있으나, 이 차이만 가지고는 상호 분리가 어려운 경우가 많음. 예를 들어, 일반 황화 광석에서 방연석을 띄우고자 할 때, 일반적으로 섬아연석과 황철석이 조금씩 따라서 뜨기 때문에 이를 방지하는 조치가 필요함
- 이와 같이 우리가 원하지 않는 광물이 부수적으로 떠오르는 것을 방지하는 작용을 억제 혹은 억압(depression)이라 함. 억제 작용은 어떠한 광물 하나를 놓고 포수제 이온과 서로 접촉 경쟁을 한다든지, 광물 표면에 산화막이나 다른 이물질의 피막을 입혀서 포수제가 붙지 못하도록 한다든지, 이미 붙어 있는 활성 물질을 제거한다든지, 또는 광액 속에 가루 상태로 분산을 시켜 버린다든지 하는 여러 가지 방법이 있는데, 어느 방법이든지 가해지는 억제제는 극성이 센 전해질이어야 함
- 수소이온 농도의 영향
 - 부유 선별은 pH의 영향을 심하게 받음. 특히, 황철석, 장석, 석영 등의 광물은 미세한 pH 변화에도 민감하게 반응하여, pH 1 이내의 변화에도 완전 부유로부터 완전 억제의 판가름이 날 정도로 심한 차이를 보이는 것으로 알려져 있음
 - pH의 변동에 따라서 광물이 뜨고 안 뜨는 영역이 확연히 구별되는데, 이때 대부분의 원인은

H⁺와 OH⁻의 두 이온이 부유를 방해하는 것임. 음이온 포수제를 쓰는 경우에 염기성 영역에서 못 뜨는 것은 포수제의 음이온과 OH⁻ 이온이 광물 표면에 서로 붙으려고 경쟁하여 포수제 이온이 OH⁻ 이온에게 지기 때문이고, 양이온 포수제를 쓸 때에 산성 영역에서 못 뜨는 것은 또 다른 이유로 설명됨

- 거의 모든 포수제가 이온화하여 그 이온이 포수의 역할을 담당해 준다는 사실은 pH 조절이나 혹은 다른 이온에 의한 억제 작용을 이용해서 포수 작용에 선택성을 줄 수 있다는 점에서 지극히 다행한 일임. pH의 부유 선별에 미치는 영향은 포수제의 종류와 첨가량 기타 조건들이 결정되었을 때에 하나의 광물이 뜨고 안 뜨는 한계의 pH 값이 결정됨

- 음이온 포수제를 써서 일정한 광물을 띄우는 경우에는, 대체적으로 염기성 부분에 속하는 일정한 pH 값 이하의 영역에서만 뜨고, 그 한계의 pH 값 이상에서는 OH⁻ 이온의 방해를 받아서 못 뜨게 됨. 이 한계의 pH 값은 광물의 성질, 포수제의 종류와 농도 및 온도 등에 따라 달라짐. 디에틸 디티오 인산 나트륨 포수제 농도를 50mg/l로 고정하고, pH를 조절하며 황동석, 방연석, 황철석을 우선적으로 부유시킬 때 pH 영역은 다음과 같이 결정됨

황동석 pH 7.5 ~ 9.5

방연석 pH 5.0 ~ 6.5

황철석 pH 4.0 이하

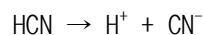
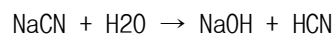
- 양이온 포수제를 쓰는 경우 산성 영역에서 억제를 당하는 예로는 포수제의 C₁₆H₂₂(CH₂)₃N⁺ 이온이 H⁺이온에 의하여 흡착 방해를 받아가지고 석영이 뜨지 못하게 되는 것임

- 실제로는 알카리로 값싼 석회나 탄산알카리가 가끔 쓰이기도 하며, 산이 필요할 때는 황산을 이용함

- 시안 이온의 황화물 억제작용

- 시안화 알카리의 해리에 의해 나오는 시안 이온은 대부분의 황화광물에 대하여 강력한 억제 작용을 나타내는 것으로서, 이것을 많이 쓰게 되면 광물이 전혀 떠 나오지 못하게까지 됨. 일반 황화 광물들 중에서는 철 광물이 제일 세게 억제되고, 그 다음이 동 광물과 아연 광물이고 방연석은 거의 영향을 받지 않는 것인데, 다만 이 중에서도 섬아연석은 밖으로부터 묻어 오는 동의 활성 작용과 광물 자체 속에 불순물로 들어 있는 철의 작용 등에 의하여 복잡하게 행동함

- 시안화 알카리로는 시안화나트륨이 절대적으로 많이 사용되고 있음. 시안화 알카리는 가수분해 후 해리될 때 방출되는 CN⁻ 이온이 포수제의 음이온과 경쟁해서 그의 흡착을 방해함

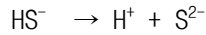
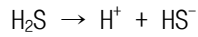
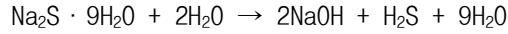


- 시안화 나트륨의 억제 작용은 pH의 영향을 심하게 받음. 시안화 수소는 원래 약산이기 때문에 그 해리도가 낮고, 더욱이 그것이 약산이라는 이유로 염기성에서나 제법 해리가 되고 산성에서는 해리가 대단히 어려움. 따라서 시안화나트륨의 억제 작용은 염기성에서나 강력하게 나타나고, pH가 낮아지면 기대하기가 어렵게 됨

- 수소 이온의 황화물 억제작용

- 황화나트륨은 원래 산화된 황화 광물의 황화 활성제로 더러 쓰여 오고 있는데, 중간에 와서 이것이 억제 작용도 가진다는 사실이 발견됨. 이 시약은 이 지금 억제제로 별로 쓰이고 있지는 않지만 화화제로는 거의 유일하게 쓰이고 있는데, 혹 과다하게 써서 억제 작용을 유발함으로써 역효과를 내는 일이 종종 있으므로, 억제 작용에 관한 지식도 가지고 있어야 함

- 황화나트륨은 가수분해 후 2단으로 해리됨



- 황화수소의 수용액도 역시 시안화 수소의 경우와 마찬가지로 약산이므로 그 해리에 pH의 영향을 많이 받고, 따라서 황화 나트륨에 의한 억제 작용은 언제나 pH와 함께 고려해야 함

- 맥석 광물의 분산과 억제

- 부유 선별에서는 작업 그 자체의 성질과 유용 광물의 단체 분리라는 견지에서 광석을 대단히 잘게 빻기 때문에, 콜로이드나 그에 가까운 크기의 알까지도 많이 생길 가능성이 큼. 여기서 언급하는 가루라는 것은 부유 선별에 복잡한 문제를 일으킬 수 있는 5~10 μm 이하의 작은 알을 지칭함
- 광석 알은 너무 굵어도 너무 잘아도 뜨지 못하기 때문에 대단히 잘게 빻아진 맥석 광물이 떠 나오는 것을 방지하려면 이들을 응결하지 못하도록 분산 상태로 유지할 필요가 있음. 부유 선별에서 알이 광액 속에 잘게 분산되어 있으면, Brown 운동의 영향을 받아서 너무 격렬한 운동을 하기 때문에 기포에 접촉해 있기가 어렵고, 알이 너무 잘고 가벼워서 제 고유의 위치를 유지하지 못하고 완전히 물과 함께 움직이므로, 물을 배제하면서 올라오는 기포를 직접 만나기가 어렵고, 알이 잘아서 표면적이 넓으니 산화가 빠르고, 포수제의 작용이 골고루 미치지 못하기 어렵고, 가루가 광액 속에 밀집해 있으면 이들이 기포에 우선적으로 붙어서 다른 광물 알의 접촉을 방해하고, 가루 상호간에는 선택성이 적은 등의 이유를 들 수 있음
- 맥석 알들이 포수 작용을 받지 않고도 우연한 기회에 기계적으로 포말 속에 끼어 들어오는 일이 있음. 이 때 알이 충분히 잘기만 하면 포말이 광액 면의 위에 싸여서 잠깐 머무는 동안에 포말들 새의 경계를 이루고 있는 수벽 속에서 아래로 흘러 내려와 광액 속으로 되들어 갈 수 있음
- 가루 피막이 중요함. 마땅히 부유할 조건을 구비하고 있다고 하여도 어떠한 이유에서인지 부유하지 못하는 황화 광물 알을 현미경으로 조사한 결과, 그 표면을 콜로이드에 가까운 맥석 알들이 덮어서 피막을 이루고 있어 이 광물 알은 전체적으로 맥석과 같은 행동을 하고 따라서 기포에 접촉할 기회를 얻지 못함. 이같은 가루 피막의 원인으로서 전기적으로 서로 끌어당겨서 상호 침전을 일으킨다든지, 표면에서 접촉하는 물질들끼리 화학 반응을 일으켜서 점결을 이루는 것이 원인이 되기도 함

7.4 인도양 해저열수광상 선광특성

○ 실험 방법

- 해저열수광상에 함유된 광석 광물은 섬아연석과 황동광이 주를 이루고 있으며, 상당히 미세하게 수반되는 특성이 있는 것으로 알려져 있음. 따라서 미세한 광석광물을 효율적으로 회수하기 위하여 거의 절대적으로 사용되는 선별 방법은 부유선별법으로, 본 연구에서도 부유선별법을 적용하여 광석광물의 회수 가능성을 연구함
- 조암 광물의 종류를 확인하기 위하여 X-선회절 분석을 수행하였으며, 조암광물의 산출상태를 확인하기 위하여 광학현미경 관찰과 화학성분 조성을 확인하기 위하여 ICP 분석을 수행함
- 선별과정 중 가장 중요한 인자 중 하나는 조암광물 상호간의 분리, 즉 단체분리가 중요하므로 단체분리가 가능한 입도 규명을 위한 파, 분쇄 실험을 수행함

- 단체분리 실험 후 부유선별 실험은 주요 광석 광물인 황동광과 섬아연석의 회수에 절대적으로 사용되는 포수제인 잔세이트 첨가량에 따른 부선희율을 검토함. 특히 광석광물인 섬아연석, 황동석과 주 불순광물인 중정석의 부유허성이 유사하므로 규산나트륨을 사용하여 중정석을 억제한 후 sodium oleate를 사용하여 중정석을 부유시킨 후 잔세이트 포수제를 사용하여 광석광물은 부유시키고 맥석광물인 실리카는 침하시켜 주요 불순광물인 중정석과 실리카를 제거하는 실험을 수행함

○ 광물학적 특성

- 열수광상 구성광물 확인을 위해 XRD 분석과 주요 광물에 대한 현미경 관찰을 실시함
- XRD 분석 결과, 인도양 해저열수광상 내 주요 유용광물들은 섬아연석(sphalerite, ZnS), 황동석(chalcopyrite, CuFeS₂)으로 구성. 금속 맥석광물은 황철석(pyrite, FeS₂), 주요 비금속 맥석광물로는 석영(quartz, SiO₂), 중정석(barite, BaSO₄), 무수석고(anhydrate, CaSO₄)로 구성됨 (그림 7.5)

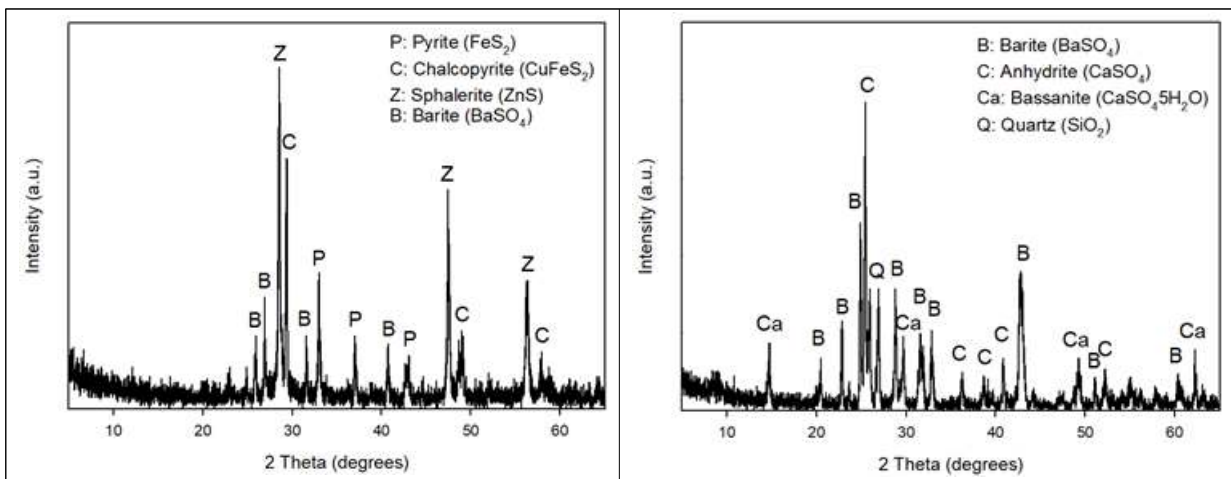


그림 7.5. 인도양 해저열수광상 X-ray diffraction pattern

- 황동광(Cpy)의 경우, 비교적 굵은 입자부터 미세한 입자까지 다양한 크기로 산출되고 있음. 황철석(py)은 아주 미세한 크기로 산출되고 있음 (그림 7.6)
- 섬아연석은 비교적 굵은 상태로 산출되는 황철석에 포획되어 수 마이크로 크기로 산출되고 있음. 이러한 분포는 두 광물의 단체분리가 어려움을 지시하고 있으며, 섬아연석을 회수하는 물리화학적 방법을 찾기가 쉽지 않을 것으로 판단됨
- 주요 불순광물인 실리카는 아주 미세하게 골고루 분포되어 산출됨

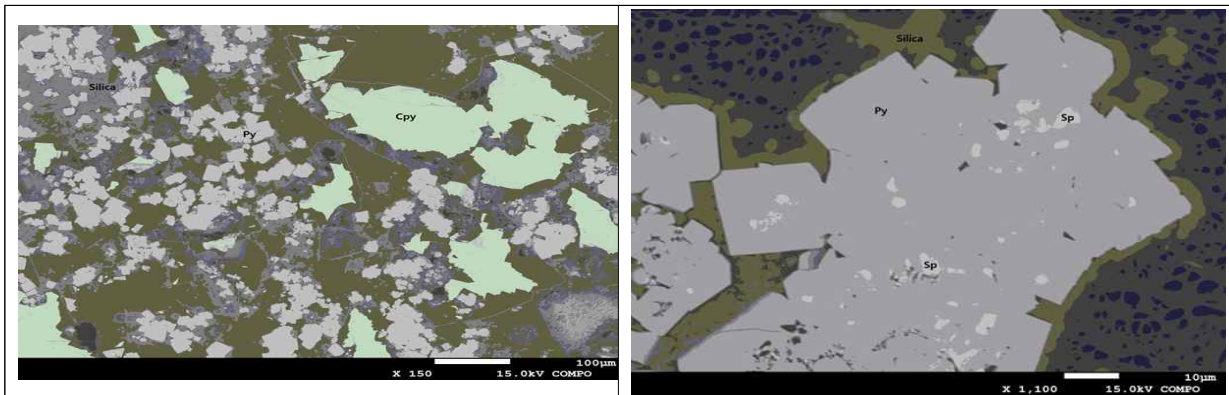


그림 7.6. 인도양 해저열수광상 현미경 사진

- XRD 결과를 토대로 주요 조암광물들의 정량적인 중금속 함량을 알아보기 위해 ICP 분석을 실시함. ICP 분석 결과, Zn의 품위는 12.04%, Cu 품위는 4.23%으로 상당히 높은 수준임. Fe 품위 역시 12.73%로 상당히 높는데, 원광중에 함유된 황철석에서 기인한 것으로 판단 (표 7.1)

표 7.1. 인도양 해저열수광상 금속함량

Fe	Cu	Zn	Ba	Pb
12.73%	4.23%	12.04%	12.24%	194 mg/kg

○ 부유선별 실험결과

- 급광크기 영향 : 광석 입자 크기는 단체분리와 선별효율에 지대한 영향을 미치는 것으로 알려짐. 급광크기의 영향을 알아보기 위해 원광석을 jaw crusher와 rod mill을 통하여 조쇄/분쇄한 후 100mesh 체를 사용하여 100mesh 이하의 알갱이는 부유선별 공정으로 이송. 이보다 굵은 알갱이는 다시 rod mill로 보내 전량 100mesh를 통과하도록 하여 부유선별 시료를 제조함. 부유선별 기기는 Denver-Sub A type를 사용함
- 실험 방법 : 100mesh로 제조된 시료를 대상으로 200g의 시료를 증류수 800 mL와 함께 (광액농도 20%) 부유선별 cell 내에 투입. 시료가 용액에 잘 분산될 수 있도록 rotator speed를 1500rpm으로 5분간 교반. 500 g/ton의 포수제 PAX를 부유선별 셀 내에 투여한 후 5분간 conditioning을 진행. Conditioning을 진행한 후 기포제 AF-65를 750 mL/ton을 투여한 후 공기를 주입시키며 부유선별을 5분간 진행. 5분 후 부유된 정광(concentrate)과 가라앉는 광미(tailing)로 분리. 정광 및 광미 산물을 대상으로 필터를 진행하여 수분을 제거한 후 오븐에서 5시간 동안 말린 후 무게를 재어 각각 산물의 생산율을 확인. 각 산물은 ICP 분석을 실시하여 각각의 화학성분에 대한 품위 및 실수율을 분석
- 100 mesh 부유선별 결과 (표 7.2) :
 - 급광의 크기를 -100 mesh로 조절한 광석을 대상으로 부유선별을 실시한 결과 정광으로 회수한 산물의 양이 36.53wt.%이며, Cu의 품위는 10.25%, 실수율은 88.52%임
 - Zn의 품위는 26.65%, 실수율은 85.28%로 품위향상율이 비교적 저조하였으나 열수광상 내 존재하는 유용광물들(chalcopyrite, pyrite, sphalerite, galena)이 어느 정도 농축이 가능함을 확인함
 - Barite의 실수율이 24.53%인 것으로 보아 Barite 표면에도 상당량의 xanthate가 흡착이 이루어졌음을 유추할 수 있음. 이는 xanthate가 sulphide mineral 표면에 가장 잘 흡착이 되지만 sulphate 표면에도 어느 정도 흡착이 된다는 기존 이론인 electron affinity로 설명할 수 있을 것임. Xanthate 포수제를 넣기 전에 barite를 먼저 분리하는 process가 필요할 것으로 판단됨. 음이온 포수제인 sodium oleate는 barite표면에 잘 흡착된다고 알려져 있음. 효율을 증가시키기 위해 음이온 포수제와 xanthate를 병행하는 추가적인 연구가 필요함
 - 기존 연구결과에 따르면 xanthate를 포수제로 하는 부유선별 시스템 내에서 황화광물을 포집하는 부유선별 효율은 대략 80-90% 정도의 실수율을 나타냄. 본 연구에서의 실수율은 85% 정도로 비교적 양호한 결과를 보임
 - 원광 사진에서 볼 수 있듯이 100 mesh 입도를 가지는 시료는 목적광물과 유용광물 간의 단체 분리(libération)가 효율적으로 이루어지지 않음을 예측할 수 있음

표 7.2. 100mesh로 분급한 정광물질의 화학특성

	composition(%)				
	Fe	Cu	Zn	Ba	Pb
Yield(wt.%)	36.53				
Grade(%)	15.43	10.25	26.65	8.22	258 mg/kg
Recovery(%)	44.28	88.52	85.28	24.53	79.62

- 200 mesh(75 μ m) 부유선별 결과 (표 7.3) :

- 급광의 크기를 200 mesh로 조절한 광석을 대상으로 부유선별을 실시한 결과, 정광의 생산율은 29.34wt.% 나타남. 품위는 구리 12.21%, 아연 33.46%이며, 실수율은 구리 84.69%, 아연 81.54%로 확인됨
- Xanthate의 농도를 더 높인다면 향상된 부유선별 효율이 나타날 것이라 판단됨. 다양한 feed size와 xanthate 농도에서 실험을 수행하여 최적의 조건 도출 필요

표 7.3. -200mesh로 분급한 정광물질의 화학특성

	Composition(%)				
	Fe	Cu	Zn	Ba	Pb
Yield(wt.%)	29.34				
Grade(%)	17.52	12.21	33.46	5.22	393 mg/kg
Recovery(%)	40.37	84.69	81.54	12.51	71.66

- Cleaning 결과

- 부유선별 공정에서 기계적 탑승(entrainment) 현상에 의한 정광 품위 저하현상이 관찰됨. 정선 과정을 통해 정광의 품위를 향상할 수 있음 (표 7.4)
- 1회, 2회 정선 시 정광의 생산율은 29.34wt.% \rightarrow 21.04wt.% \rightarrow 14.21wt.%로 감소
- 성분별 품위는 구리 12.21% \rightarrow 16.41% \rightarrow 18.05%, 아연 33.46% \rightarrow 40.34% \rightarrow 42.76%로 증가
- 실수율은 구리 84.69% \rightarrow 81.62% \rightarrow 60.63%, 아연 81.54% \rightarrow 70.49% \rightarrow 50.49%로 감소

표 7.4. 정선과정을 통해 산출한 정광물질의 화학특성

Cleaning times	Yield (wt.%)	Fe(%)		Cu(%)		Zn(%)		Ba(%)		Pb(mg/kg)
		Grade	Rec.	Grade	Rec.	Grade	Rec.	Grade	Rec.	Grade
0	29.34	17.52	40.37	12.21	84.69	33.46	81.54	5.22	12.51	393
1	21.04	19.53	32.28	16.41	81.62	40.34	70.49	5.14	8.84	393
2	14.21	21.89	24.43	18.05	60.63	42.78	50.49	4.79	5.56	401

- 중정석 제거

- 열수광상 광석에 함유되어 있는 주 불순물인 중정석의 효율적 제거에 규산나트륨이 상당히 많은 영향을 미치는 것으로 조사됨. 특히, 규산나트륨의 첨가량에 중정석의 부유도는 민감하게 작용하여 규산나트륨을 50g/t 정도 첨가하면 중정석은 올레인 산에 오히려 상당히 잘 부유되는 것으로 확인되나, 규산나트륨의 첨가량이 증가하면 중정석의 부유율은 급격하게 감소되기 시작하여 1,000g/t 이상 첨가하면 거의 부유되지 않는 것으로 확인됨
- 광액에 규산나트륨을 50g/t 정도 첨가한 후 올레인산을 이용하여 중정석을 부유, 제거하고 규산나트륨을 1,000g/t 정도 첨가하여 맥석광물인 중정석을 억제한 후 광석광물인 황화광물을 부유시키면 정광의 품위향상에 효과적인 방법으로 판단되어 중정석 제거를 위한 실험을 수행
- 금속성분별 품위는 구리 18.05% → 21.35%, 아연 42.76% → 48.72%로 증가함으로써 광석 광물의 품위가 향상됨 (표 7.5)
- 실수율은 구리 60.63% → 53.10%, 아연 50.49% → 42.57%로 감소

표 7.5. 규산나트륨 처리로 중정석을 추가 제거한 후 정광물질의 화학특성

Yield (wt.%)	Fe(%)		Cu(%)		Zn(%)		Ba(%)		Pb(mg/kg)
	Grade	Rec.	Grade	Rec.	Grade	Rec.	Grade	Rec.	Grade
10.52	21.92	18.11	21.35	53.10	48.72	42.57	4.32	6.29	419

- 1회 정선한 정광 산물의 광물학적 특성 : XRD분석 결과, 정광 산물에 sphalerite와 chalcopyrite 피크가 현저하게 강해짐. 맥석광물인 barite, pyrite 피크 역시 확인됨. SEM-EDS 사진에서도 상당량의 굵은 barite와 anhydrate가 확인되며, 향후 맥석광물 제거를 위한 체계적인 연구가 필요할 것으로 판단됨 (그림 7.7)
- 광미에서는 oxide mineral, barite, anhydrite가 확인되어, 정선과정을 통해 주요 맥석광물이 제거됨을 확인함 (그림 7.8)

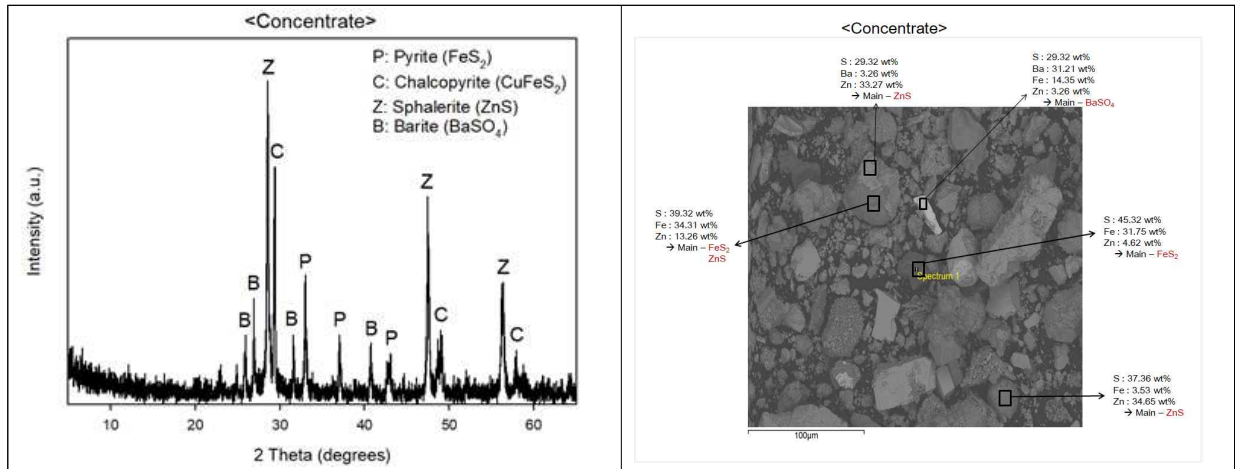


그림 7.7. 정선 후 정광의 광물학적 특성

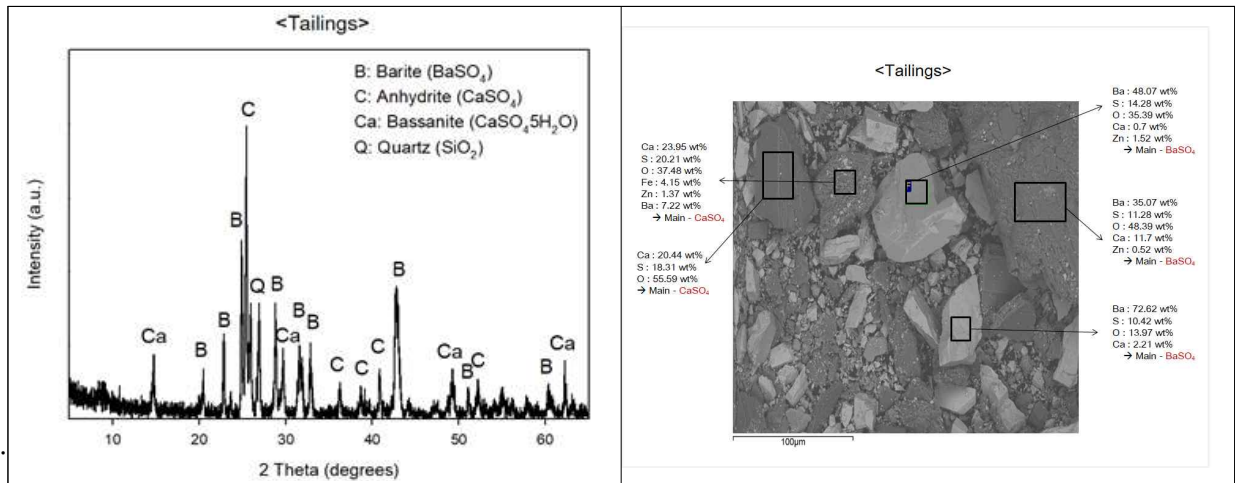


그림 7.8. 정선 후 광미의 광물학적 특성

7.5 선광공정 개략 설계 (그림 7.9)

- 원광석에는 광석광물로는 섬아연석, 황동석과 같은 황화광물이 분포함. 주요 맥석광물로는 중정석, 석고 그리고 실리카 광물이 수반되고 있음
- 산출되는 입자의 크기가 상당히 미세하기 때문에 구성광물 간 단체분리를 위하여 상당히 미세하게 분쇄함이 타당함. 구성광물 중 sulphide 광물과 sulphate 광물은 광석광물의 포수제로 널리 사용되는 잔세이트에 포집, 부유되는 특성이 있으므로 먼저 sulphate 광물을 sodium oleate로 포집, 부유시킨 후 광석광물을 잔세이트로 부유시키는 것이 타당함
- Sulphide 광물이 산화 등으로 표면 특성이 변화되어 포집에 악영향을 받는 특성을 고려하여 sodium sulphide 등의 황화제를 사용하여 실수를 향상이 필요함. 정선부선과 청소부선을 적절하게 실시하여 품위와 실수를 향상을 위한 대책 수립이 필요함

○ 파, 분쇄 공정

- 선별공정에서 파, 분쇄 목적은 유용광물과 무용광물의 단체분리와 산물을 수요자의 요구에 적합한 크기로 제공함이 목적임
- 분쇄 공정에서 필요 이상으로 분쇄를 진행할 경우 과도한 에너지가 소비되어 경제적인 면에서 불리

함. 과분쇄는 과도한 미립자의 생성으로 선별효율과 투입되는 시약의 소모가 많아지므로 역시 경제적인 문제가 수반되므로 과분쇄(over grinding) 방지에 많은 관심이 요구됨

- 파, 분쇄 공정은 개회로 분쇄(open circuit)와 폐회로 분쇄(closed circuit)로 구분이 가능. 두 공정 모두 장단점이 있으나 본 공정에서 채택한 폐회로 공정의 특징은 과분쇄 억제가 가능하고, 분쇄기 처리량 증대가 기대되며, 균일한 입도분포를 가지는 산물의 생산이 가능하다는 장점이 있음. 하지만 분급기 설치가 필요하여 설치비가 고가이며, 굵은 산물의 순환에 따른 오염 발생 가능성이 높아지는 단점을 가지고 있음
- 대부분의 분쇄공정은 과분쇄 억제에 효율적인 폐회로 분쇄 공정을 채택하고 있음. 본 연구에서도 과분쇄 억제가 가능한 폐회로 분쇄 공정을 채택하여 과분쇄 억제에 따른 선별효율 향상효과를 달성하고자 함
- 이론적 배경을 토대로 파쇄장치로는 죠 크러셔(jaw crusher)를 설치
- 분쇄기로는 룯드 밀(rod mill)을 설치. 룯드 밀은 광석 알갱이들이 낙하하는 룯드와 밀벽 사이에서 룯드의 충격력에 의하여 분쇄가 이루어짐. 낙하하는 룯드의 충격력이 굵은 알갱이에 먼저 작용하고 작은 알갱이에는 나중에 작용하므로 작은 알갱이에 전해지는 충격력이 감소되어 미립자 발생량이 감소되는 효과가 있음. 선별효율 향상에 유리할 것으로 판단되어 룯드 밀을 사용하여 분쇄함
- 분쇄입도는 단체분리 측면에서 미립화가 많이 진행될수록 효과적이지만 투입 에너지, 미립자 회수의 어려움 등으로 고려하여 단체분리가 가능한 최대의 크기로 분쇄함. SEM-EDS 확인 결과, 물리적인 방법으로 단체분리가 가능한 최대의 입자 크기는 250mesh(63 μ m) 정도가 타당할 것으로 판단됨

○ Sulphate 광물 부유선별 공정

- 250mesh 크기로 분쇄된 광석은 다음 공정인 부유선별기에 투입. 투입된 광석은 원광에 함유된 sulphate 광물인 중정석, 석고류와 sulphide 광물 사이의 분리 필요
- Sulphate 광물을 먼저 부유, 분리. 규산염을 제외한 비황화 광물의 포수제로서 고급 지방산과 그 염들이 널리 사용되고 있음. 지방산의 금속염은 비누이므로 지방산과 그 염을 기포 및 포수제로 사용하는 방법을 비누부선(soap flotation) 이라고 칭함
- 대표적으로 사용되는 시약은 올레인산 나트륨(sodium oleate)이며, 그 구조식은 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ 로서, 백색 내지 담황색의 가루이고 물에 서서히 녹음. 이 시약은 물속에서 이온화하여 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa} \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^- + \text{Na}^+$ 같은 올레인산 이온을 만드는데, 이것이 광물 표면에 노출된 금속 이온에 흡착되어 불용성의 금속염을 만들어가지고 정위됨
- 올레인산 나트륨으로 중정석과 석고류를 먼저 부유시킴. 부유된 산물에는 일부 황화광물 알갱이도 부유되어 손실되므로 2회에 걸쳐 청소부선(scavenging flotation)을 실시하여 실수율 향상시킴(시약 조건은 공정도 참조)

○ Sulphide 광물 부유선별 공정 (그림 7.9)

- Sulphate 광물을 부유 회수한 후 나머지 광물을 대상으로 섬아연석, 황동광 등 광석광물이 주로 함유된 sulphide 광물을 부유회수하고자 함.
- 황화광물에 절대적으로 사용되고 있는 잔세이트류 시약을 사용하여 포집함
- 열수광상 광석의 표면은 산화 등으로 표면에 변질이 있어 황화제로 널리 사용되는 sodium sulphide 시약을 사용하여 광석 표면의 활성도를 향상시키고자 함. 정확한 흡착기작은 규명되지 않았으나 경험적으로 실수율 향상에 많은 도움이 되는 kerosene을 첨가하여 실수율을 향상시킴
- 부유산물(조선 정광)에 대하여 2회 정도의 정선부선(cleaning flotation)을 실시하여 정광의 품위를 향상시킴. 조선 정광을 회수하고 남은 잔사를 대상으로 청소부선을 실시하여 생산율과 실수율을 향상

- 정선부선을 거쳐 회수된 산물은 다시 린드 밀을 사용하여 재 마광 후 부유선별을 실시하면 정광의 품위 향상에는 많은 도움이 될 것으로 판단. 경제성, 실수율 등을 고려하여 채택하여야 할 것으로 판단됨(점선 표시)

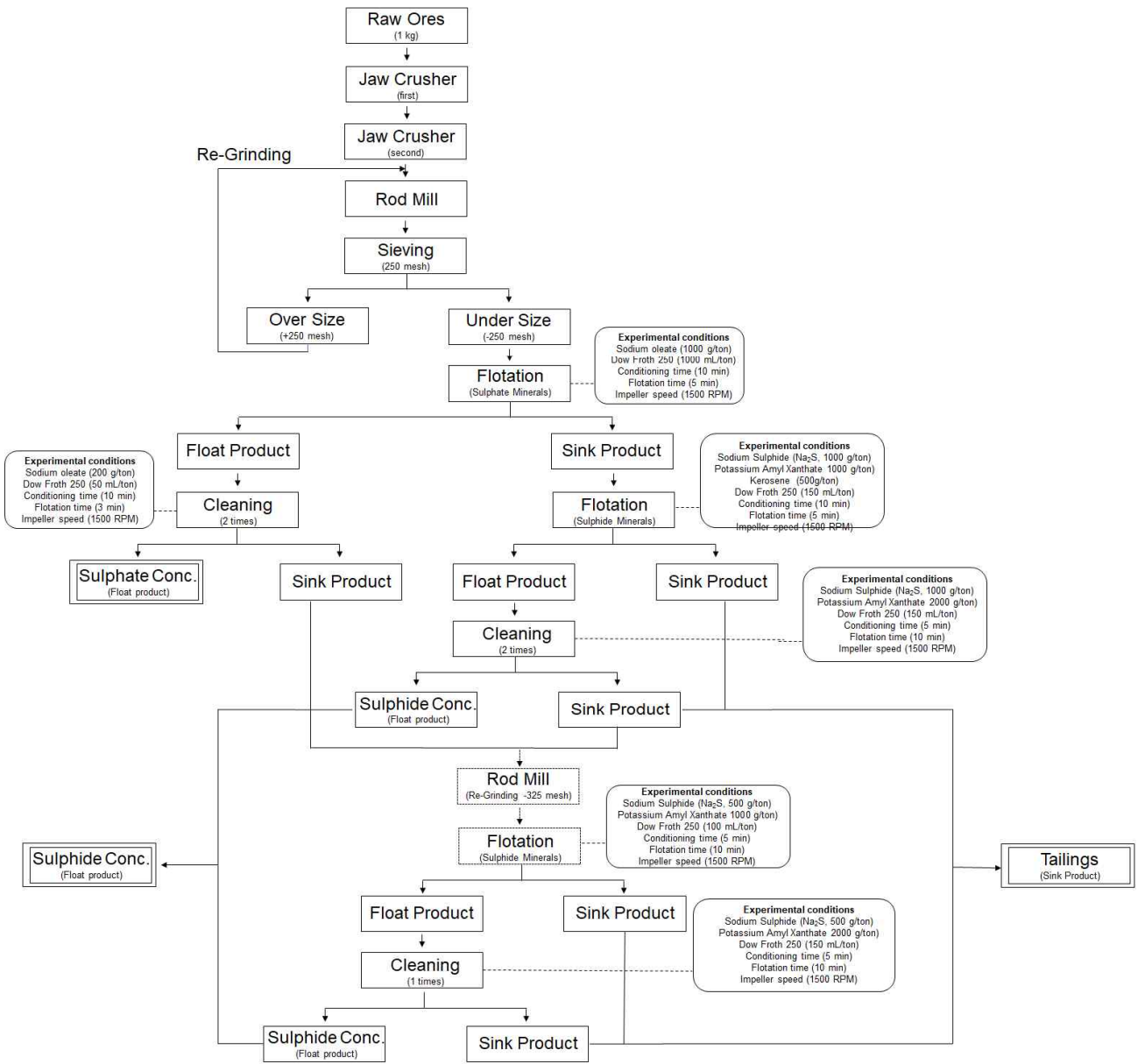


그림 7.9. 부유선별 공정도

○ 공정 세부과정 설명

- 원광(Raw ore)을 쇼 크러셔를 사용하여 1, 2차 파쇄(광석의 종류에 따라 1차 파쇄로 마무리할 수 있음)
- 파쇄된 광석은 린드 밀을 사용하여 분쇄
- 분쇄된 광석은 체질(Sieving)이나 분급기를 사용하여 원하는 크기로 분리(대부분의 선광공장에서는 분급기를 사용함). 체질하여 굵은 입자는 다시 린드 밀로 순환시켜 전량 원하는 크기 이하로 분쇄함 (여기서는 250mesh, 63 μ m 정도로 분쇄함). 분쇄가 이루어진 입자는 부유선별공정으로(Flotation)로 보냄

- 부유선별에서는 먼저 중정석과 석고류(Sulphate Minerals)를 제거 : 시약조건은 sodium silicate를 50g/t을 첨가하여 5분 동안 조건시간을 준 후 sodium oleate 500g/t을 첨가한 뒤 5분 동안 조건시간을 준 뒤 Dow frother 250 기포제를 넣어 중정석류를 부유시킴. sodium silicate는 중정석류 광물을 활성제로 사용됨. Condition time(조건시간)은 광물과 시약이 접촉할 수 있도록 시약을 첨가한 후 일정 시간동안 교반하여 주는 시간, Flotation time은 시약을 첨가한 후 충분히 조건시간을 부여한 후 기포에 부착되어 떠오르는 입자들을 회수하는 시간을 칭함
- 중정석류가 1차 제거된 후 침하산물에 대하여 sodium silicate를 1,000g/t 정도 사용하여 잔류하는 중정석류를 충분히 억제한 후 sodium sulphide(황화광물 유화제, 일종의 활성제임)를 첨가하여 황화광물을 활성화 후 Potassium amyl xanthate(황화물 포수제)를 첨가하여 황화물을 포집하며, 황화물이 더 잘 떠나오게 하기 위하여 kerosene을 넣어 포집된 광물 알들이 더 잘 떠나오게 함
- Cleaning은 기포에 부착된 광물입자 중 잘 못 올라온 입자들을 씻어내는 부선임
- Sulphate mineral 부선에는 sodium silicate를 50g/t 첨가하였는데, Sulphide mineral 부선 때는 sodium silicate를 1,000g/t 첨가한 이유는 sodium silicate를 소량 첨가하면 중정석 등의 표면이 활성화되어 sodium oleate에 잘 뜨는 반면 sodium silicate를 1,000g/t 정도 첨가하면 중정석 등이 현저하게 억제되어 거의 뜨지 않기 때문에 첨가량을 조절하여 사용하고 있음

7.6 결론

- 열수광상 내에 존재하는 유가 광물을 회수하기 위해 급광 입도 및 부유선별 조건 등을 검토한 결과, 광석광물의 회수가능성을 확인
- 유용광물과 맥석광물의 분리 가능한 입도는 250mesh 정도가 유리함
- 정광의 품위 향상을 위하여 Sodium silicate를 소량 첨가하여 이들 광물을 활성화 후 중정석과 석고류를 먼저 회수하고, 침하물에 대하여 광석광물인 황화광물을 회수하는 공정이 유리할 것으로 판단됨
- 광석광물 회수 단계에서는 아직 부유되지 않은 중정석과 석고류의 부유 억제를 위하여 Sodium silicate를 추가로 첨가하여 이들을 충분히 억제 후 광석광물을 회수하는 것이 정광의 품위향상에 유리함
- 실수율과 품위향상을 위하여 각각 2 회 정도의 청소부선과 정선부선 공정이 필요할 것으로 판단됨. 청소부선과 정선부선 결과 정광의 생산율은 10.52wt.%, 품위는 21.92%Fe, 21.35%Cu, 48.72%Zn, 4.32%Ba이고, Cu 실수율은 53.10%, Zn 실수율은 42.57% 임
- 황철석 등 불순광물의 분리와 황동광과 섬아연광의 분리를 위한 면밀한 연구가 추가적으로 필요함
- 열수광상의 단체분리에 대한 요인, xanthate의 농도에 대한 결정, scavenging / cleaning 횟수 결정, 그리고 억제제의 농도 설정, 유용광물 상호간 분리 등에 대한 심층 추가연구가 필요하며, 제시한 공정(그림 7.9)의 방향으로 연구를 진행하면 효과적으로 열수광상 내에 존재하는 광석광물을 회수할 수 있을 것으로 기대됨

8) 성과목표 8. 저감/처리 기술 도출

- 성과목표 8은 선광잔류물 내 오염물질에 대한 친환경 처리/저감기술 확보를 위해 정화처리 후보기술 도출과 정화처리기술 공정개념도 개발을 연구목표로 함
- 이러한 목표를 달성하기 위해 정화처리 후보기술 적용가능성, 정화처리기술 공정검토, 화학제를 이용한 정화처리 심화기술 등에 대한 연구를 수행함

8.1 정화처리기술 공정검토

○ 정화 개념 정립

- 정화는 조사, 평가, 공법 의사결정, 공정설계, 실시설계, 처리, 재활용, 처분, 모니터링 및 사후관리를 모두 포함하는 가장 상위 개념임
- 정화를 결정하기 위해서는 정화 목표와 정화 수준을 우선적으로 결정하여야 함
- 정화 목표는 왜 정화를 하는가 대하여 목표(예: 폐기물 처분 등)를 설정하는 것이며, 정화 수준은 대상 물질의 오염도를 목표로 하는 수준 즉, 관련된 환경 기준 대비 어느 정도까지 오염도를 저감시킬 것인가를 정하는 것임
- 망간단괴 또는 열수광상의 채광지역은 우리나라에서 상당히 먼 곳의 해역이며, 채광지역에서 인접한 육역으로 이송이 제한되므로, 채광지역의 해역에서 수용 가능한 수준의 정화 후 같은 해역에서 처리 산물을 해양환경에 미치는 영향을 최소화하는 방법으로 처분할 필요가 있음
- 해상에서의 정화는 육역과 달리 인프라(선박 또는 해상 시설의 공간 및 전기, 용수 등)가 제한되며, 해황(해상 기상, 파도 등)에 따른 내진동, 내부식 등의 문제점을 해소할 수 있어야 하기 때문에 기존 육역 기반 처리기술을 그대로 해역에서 적용할 수 없으며 새로운 개념의 기술 개발이 필요함

○ 정화 기술 개발 전략 검토

- 정화 기술을 개발하기 위해서는 먼저 정화 대상 물질의 특성(성질, 상태, 함수율, 입자 크기 분포, 점도, 염분 함유 여부 등)과 오염도 및 발생량(평균 발생량, 최소 또는 최대 발생량 등) 등에 대한 조사, 평가를 기초로 기술 개발 전략을 수립한 다음 여러 분야의 기술 중 필요한 기술을 개발하는 것이 필수적임
- 현재까지 심해저광물 개발 시 활용될 채광, 양광, 선광기술이 최종 확정되지 않은 상태로 정화 대상 물질에 대한 정보가 매우 부족함
- 후보 정화 기술 도출을 위해서는 정화 대상 물질인 심해저 광업 잔사물질인 망간 단괴 및 열수광상의 특성(발생량, 물성, 오염도 등)을 평가하고, 해역에서 처리 또는 처분과 관련된 국제 환경 기준을 검토한 다음 필요한 정화 기술의 방법과 수준을 결정할 필요가 있음
- 정화 기술은 물리적, 화학적, 복합적 처리기술로 구분할 수 있으며, 1차년도 연구 결과물로 복합적 처리기술 분야 중 처리 산물의 성상개량방법(improvement treatment methods)을 보고하였음
- 일반적인 정화 흐름은 물리적, 화학적 또는 복합적 처리기술로 대상 오염물질의 오염도를 저감시킬 수 있을 때 까지 처리한 다음, 고형화, 안정화 처리로 환경에 미치는 영향을 최소화시킨 다음 다양한 방법으로 처분(재활용 포함)하는 것이 타당함
- 또한 처리 대상물질의 오염도를 국제 환경 기준에 부합될 수 있도록 처리한 경우라도, 처리 산물이 해역에서의 처분 시 탁도 발생 또는 미세입자로 인한 해양생물에 영향을 미칠 수 있을 우려가 있을 경우, 오염도 저감 처리와 상관없이 처리산물의 성질과 상태를 개량하는 성상 개량 방법을 적용하여 부가적인 처리를 한 다음 처분하는 것이 해양환경에 미치는 영향을 최소화시킬 수 있음
- 이를 위해서는 처리 산물을 덩어리로 만드는 고화 또는 처리 산물에 포함된 오염물질의 영향을 차단

시키면서 역시 덩어리로 만드는 안정화 기술 개발도 필요할 수 있음

- 안정화의 경우, 적용하는 기술의 수준이 높으며, 처리 단가가 비싸므로 가능한 안정화 처리 대상 물질을 최소화 할 필요가 있으며, 오염도가 높지 않은 처리산물은 단순 고형화 시킨 다음 해역에서 그대로 처분(예: 해양배출(ocean dumping) 등)하는 것이 현실적으로 타당함
- 그러므로 해역에서 심해저 광업 잔재물을 정화 처리할 경우, 물리적, 화학적, 복합적 방법으로 가능한 수준까지 함유된 오염도를 저감시킨 다음, 고형화 또는 안정화 처리 후 처분할 필요가 있음
- 입자분리 등 물리적 처리기술 및 최근 이온교환 막여과 분야는 상당한 연구 결과가 보고된 바 있으므로, 앞으로 실제 기술 개발에서 기존 연구 결과를 기초로 보완하고, 공정을 개발, 최적화시키는 것이 타당하므로 본 연구에서는 현재 가장 연구 결과가 부족한 분야인 화학적 처리기술을 우선적으로 연구함
- 정화기술 개발 이후 실제 해역 현장에서 정화를 상정하면, 실제 관련 기술 개발을 위한 연구에서는 필수 정화 기술 이외에도 입자분리, 탈수 등 부가적인 기술, 공정 설계 등이 필요하므로 다양한 정화 기술을 검토할 필요가 있음

○ 국내·외 관련 정화 기술 현황 조사

- '03년부터 '22년 10월 현재까지 국내 심해 채광 선광잔재물 정화와 관련된 기술(유효한 특허등록 기준)은 총 93건임 (그림 8.1)
- '18년부터 환경부의 GAIA 2단계 사업추진과 육역 수계 퇴적물 정화사업 활성화 영향으로 특허등록 건수가 증가하는 추세로써, 2018년 이후 51건의 특허등록이 있었음

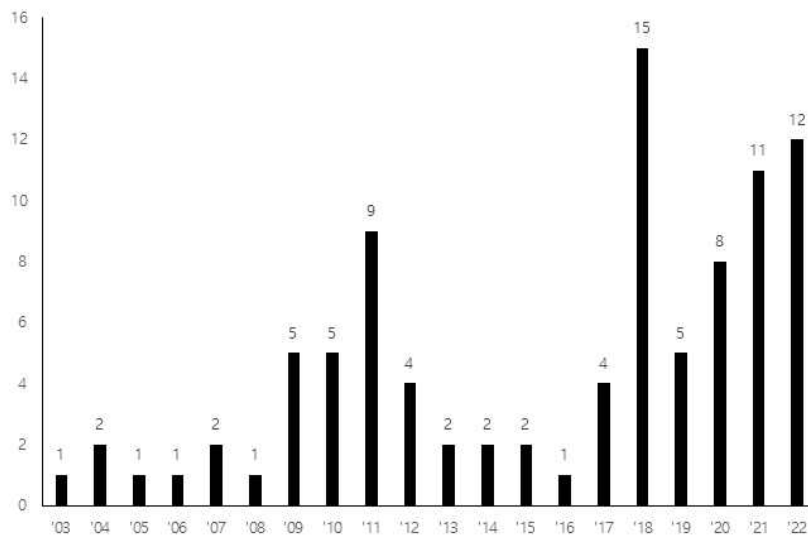


그림 8.1. 연도별 관련 기술 특허 등록 건수

- 관련 기술 중 직접 관련 기술은 32건(34.4%), 간접 관련 기술은 42건(45.2%), 유사 기술은 19건(20.4%)으로 나타났으며, 세부 기술 분야별로는 물리적 처리기술 36건(34.3%), 화학적 처리기술 31건(29.5%), 생물학적 처리기술 6건(5.7%), 복합적 처리기술 26건(24.8%), 열 처리기술 2건(1.9%), 고화 안정화 기술 3건(2.9%), 전기분해 처리기술 1건(1.0%)로 나타남 (그림 8.2, 8.3)

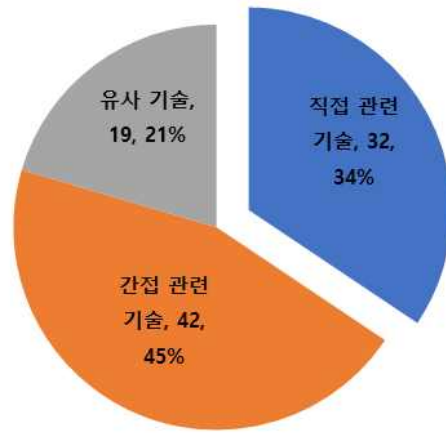


그림 8.2. 관련 기술 중 직접, 간접 및 유사 기술 현황

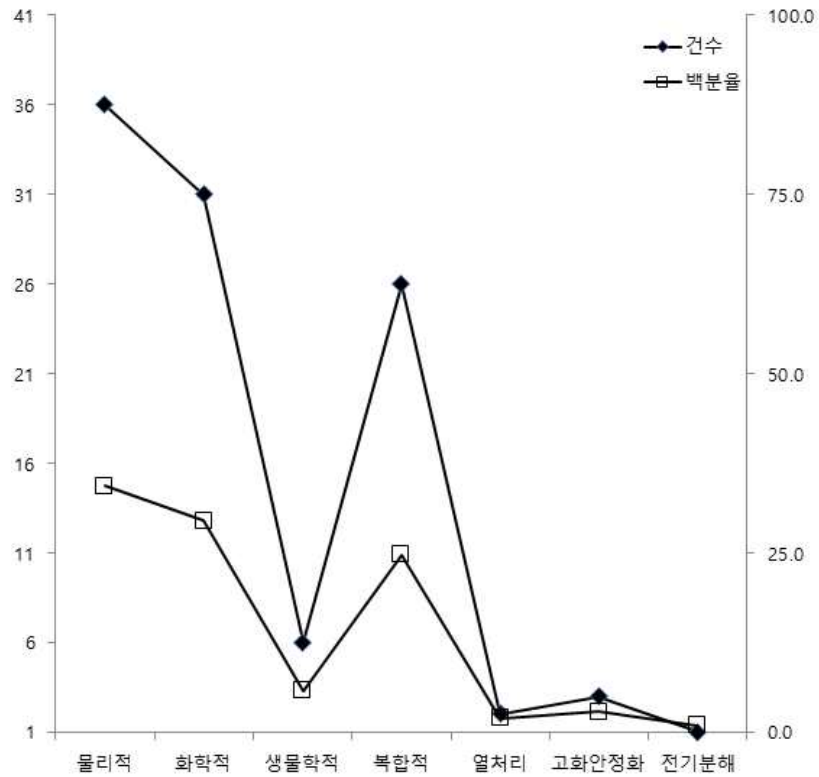


그림 8.3. 관련 기술 중 세부 분야별 처리기술 현황

- 선진국의 경우, 현재까지 심해 채광 선광잔재물에 대한 정화(저감/처리 등) 기술이 보고된 바 없으며, 유사기술로는 연안지역 광산의 광미정화기술, 간접 관련기술로는 퇴적물/토양 정화기술이 있음
- 유사 및 간접 관련기술로는 육상에서 고체상 광미를 현장에서 정화시설로 이송하여 저감/처리하는 것이 일반적이며, 해상 또는 수상에서 처리한 사례는 보고된 바 없음
- 육상광산지역의 수처리는 폐광산에서 발생하는 오염수 또는 지하를 통한 침출수를 채집하여 처리하는 것이 일반적임. 본 연구에서 검토하고 있는 미세한 고형물과 폐액이 혼합된 슬러리 상태의 물질을 처리한 사례는 보고된 바 없음

- 망간단괴 등 심해저광물자원에서 배출되는 오염물은 퇴적물 범주에 속하여, 기존 연구 중 다양한 환경매체에서 퇴적물의 중금속 제거, 오염토양 정화 시 중금속의 용출 조건, 퇴적물의 중금속 결합상태와 사용장치별 물리적 분리 가능 입자 범위 및 첨가제에 따른 화학적 처리 가능성 등 관련 자료를 저감/처리기술 개발에 활용할 수 있음

8.2 정화처리기술 심화실험

(시료의 특성 및 실험 방법)

○ 망간단괴

- 망간단괴를 자연건조 후, zaw crusher와 ball mill로 분쇄한 다음, auto seive를 이용하여 입경별로 분급(63 μ m 이상, 63 μ m~32 μ m, 32 μ m 이하)함. 선광잔류물 입자 크기 범위(수십~100 μ m)를 고려하여 63 μ m~32 μ m 크기의 시료를 실험에 사용
- 총유기탄소(TOC) 함량은 0.33%로 낮아 정화 처리 대상에서 제외되며, 대부분 유해 중금속 함량이 매우 높음 (표 8.1)
- 국내외 현존 관련 환경기준과 비교, 평가 결과, 망간단괴 시료의 우선 순위 처리대상 물질은 Ni > Cu > Cd > Zn 이며, 차 순위 처리대상 물질은 As > Pb이며, 처리대상 물질 중 실제 정화 처리가 가능한 분율 즉, 생물 이용 가능 분율은 Ni, Cu, Cd, Zn, As, Pb 각각 14.5%, 52.5%, 66.8%, 71.5%, 0.00%, 42.4%로 판단됨
- 우선 처리대상 물질인 Ni, Cu, Cd, Zn은 화학적 세척 또는 추출 처리를 통하여 상당한 수준까지 오염도 저감 처리가 가능할 것으로 판단하며, residual 분율을 고려하면, 오염 저감 처리가 효과적일 경우, 나머지 residual 분율이 잔류하더라도 고화 등 부가적인 처리를 통하여 충분히 오염도 등이 제어 가능할 것으로 판단됨 (그림 8.4, 8.5). 그러나 As의 경우 화학적 처리 이외 복합적 처리가 필요할 것으로 판단됨

표 8.1. 망간단괴 내 유해중금속 함량

metal	raw mg/kg	bioavailable mg/kg	residual mg/kg	bioavailable %	residual %
Ni	15,131	2,194	12,937	14.5	85.5
Cu	12,932	6,784	6,148	52.5	47.5
Cd	18	12	6	66.8	33.2
Zn	1,462	1,046	416	71.5	28.5
As	55	0	55	0	100
Pb	254	108	146	42.4	57.6

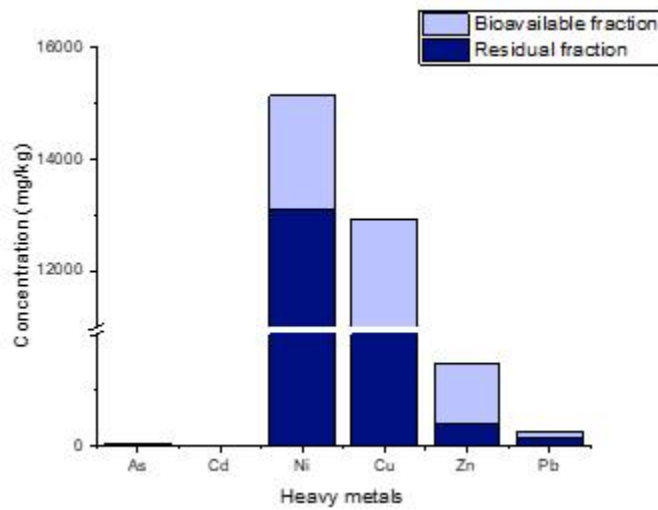


그림 8.4. 1M HCl 추출법으로 평가한 망간단괴 내 유해금속 함량

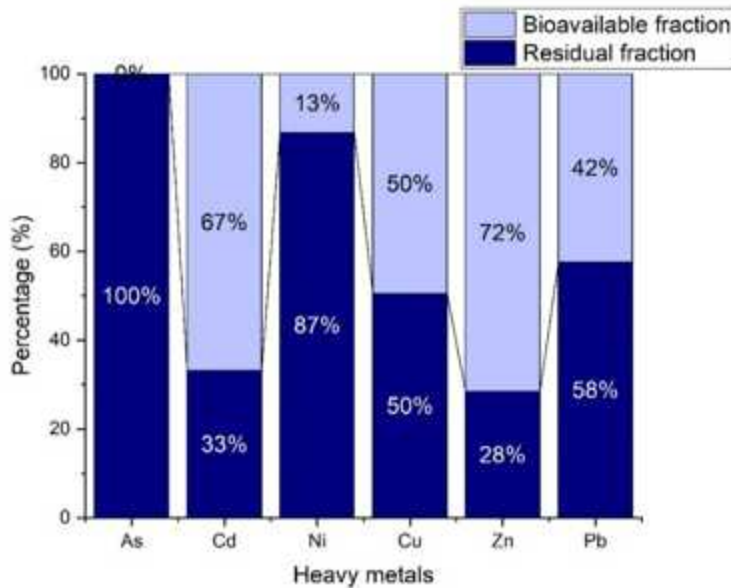


그림 8.5. 망간단괴 내 각 중금속에서 생물이용부분(BF)과 잔류부분(RF) 비

○ 해저열수광상

- 해저열수광상 광석을 100mesh로 분쇄한 후, 시험선광을 통해 획득한 선광잔류물(광미)을 정화 대상시료로 사용함
- 시료 평가 결과, 시료의 입경분포는 0.4~150 μm 이며, 시료의 오염도는 현재 우리나라 해양퇴적물 정화 기준 대비 아연(Zn) 94.5배, 구리(Cu) 87.5배, 비소(As) 55.9배, 카드뮴(Cd) 40.6배 초과하며, 니켈(Ni) 1.83배, 납(Pb) 1.35배 초과하는 것으로 나타남 (표 8.2)
- 해저열수광상에서 우선 정화 대상물질은 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Cd}$ 이며, 차 순위 정화 대상물질은 $\text{Ni} > \text{Pb}$ 로 평가됨. 망간단괴 시료와 상당한 차이는 있지만, 열수광상 시료의 각 유해 중금속별 생분해성 비율은 Zn 72%, Cu 50%, Cd 67%로서 화학적 세척 또는 추출 처리로 처리가 가능할 것으로 판단함. 특히 As는 망간단괴 시료와 유사하게 생물 이용 가능 비율이 0% 즉 Residual 비율이 100%이므로 화학적 처리기술 적용이 제한되지만, 고화 등으로 처리가 용이할 것으로 판단됨 (그림 8.6, 8.7)

표 8.2. 해저열수광상 선광잔류물 내 유해중금속 함량

Specification	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
채광, 양광, 분쇄 시료		141	16,215	81,307	4,016	330	347
선광 후 시료 (선광 과정 <u>저감율</u> %)		95	9,446	38,732	2,324	171	298
		32.7	41.7	52.4	42.1	48.2	14.2

Environmental standard	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Level 1	80	23	24	200	9.0	0.68	50
Level 2	370	52	108	410	41.6	4.21	220

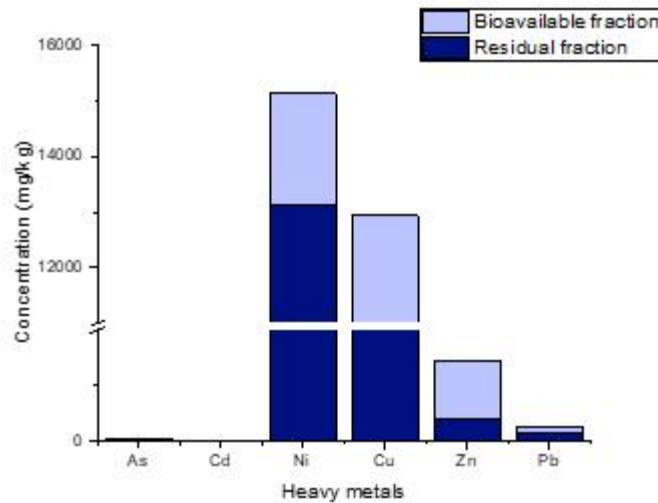


그림 8.6. 1M HCl 추출법으로 평가한 해저열수광상 내 유해금속 함량

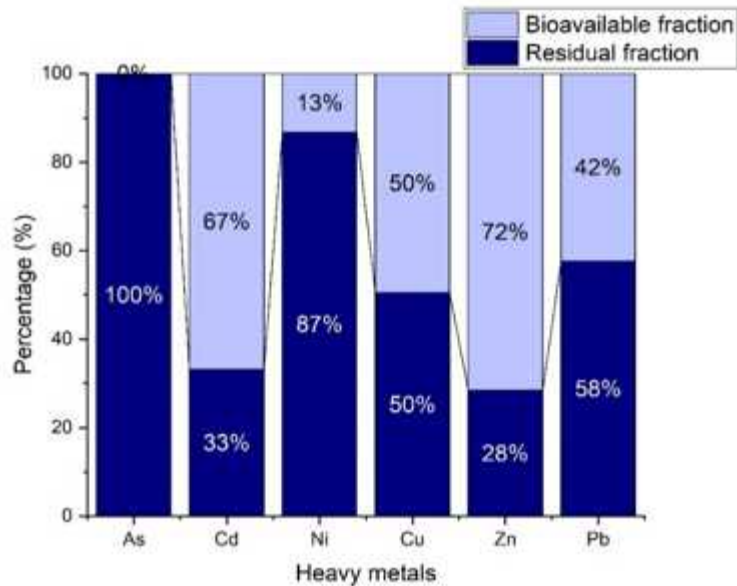


그림 8.7. 해저열수광상 내 각 중금속에서 생물이용부분(BF)과 잔류부분(RF) 비

○ 실험방법 (그림 8.8)

- 정화 처리 시험은 망간단괴 및 열수광상 시료를 초순수 산을 이용 2% 용액으로 제조한 후, 화학적 세척 처리 가능성을 시험하기 위하여 첨가제를 농도별로 제조하여 시료 용액(2%) 20ml와 첨가제 용액(20ml)을 50ml 유리 바이알에 넣은 다음 일정 경과시간 동안 완속 교반(80rpm)하며 반응을 유지
- 그 다음 원심분리(4,200rpm, 1h) 후 실린지와 필터(0.45 μ m)를 이용하여 고형물을 배제한 다음 액상을 취하고, 액상에 함유된 유해 중금속을 US EPA Methods(Cu: 8506, Ni: 10220, Zn 8009, Cd: 10217)로 분석하여 평가함. 분석 시 표준물질을 사용하여 결과를 확인 및 보정하였으며, 모든 시험 평가에서 반복 실험은 3회로, 각 실험에서 반복구는 3회로 실시함

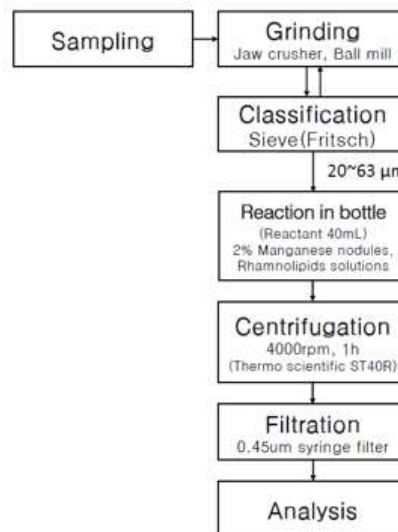


그림 8.8. 실험방법 모식도

(물리적 처리기술 적용 가능성 검토)

- 망간단괴와 해저열수광상 정화를 위해 필요한 물리적 처리기술은 주로 입자분리 기술이며, 선광 후

발생물질의 성상 즉, 고상 또는 고상과 액상의 혼합물(Slurry 형태)로 상정할 수 있으며, 먼저 초기 단계에서 협잡물 등을 분리하는 트롬웰 장치, 진동 선별기 등이 필요할 것이며, 특정한 경우에는 고액 분리 장치가 요구될 수 있음

- 미세입자인 경우 사이클론 또는 하이드로 사이클론이 필요하며, 32 μ m 이하 미세입자가 다량 함유된 경우에는 부상분리가 필요할 수 있음
- 자력분리 시험 결과 시료 특성이 상자성체(para-magnetism)이므로 일반적인 조건에서 시료에 자성 특성이 나타나지 않기 때문에 자력으로 분리가 극히 제한되며, 필요한 경우 개량을 통해 자력분리 방법을 적용해야함. 이 경우, 개량을 위하여 먼저 건조가 필수적이며, 개량에는 수준 높은 기술의 적용과 비용 및 부가적인 처리시간이 요구되는데, 개량한 다음 처리할 가치가 있을 경우, 즉 선광 공정 이후에 추가적인 유용 광물 자원의 회수 등이 요구되는 경우 개량 기술 적용 여부를 결정함이 타당함. 지금까지 연구결과를 종합하면 시료를 개량한 다음 자력분리 기술을 적용할 특별한 사유는 없기 때문에 향후 정화 처리기술 개발에서 자력분리 기술은 배제

(화학적 처리기술 적용 가능성 검토)

○ 망간단괴

- rhamnolipid, sodium alginate 첨가 실험 (그림 8.9, 8.10) : 해역 처리 전, 후 및 처리 산물에 첨가제가 포함될 경우를 고려하여 환경친화적인 첨가제인 생물분해가 가능한 rhamnolipid와 sodium alginate를 사용한 결과, 유해 중금속 용출 가능성을 확인함. 2시간 이내의 짧은 처리시간 동안 용출 정도가 비교적 낮으며, 두 첨가제 모두 생물 기원 물질로서 유기탄소가 포함되어 있어 실제 처리에 적용할 경우, 해역에 배출된 다음 유기탄소 분해를 위하여 해수 중의 용존산소 소모가 요구되어 해양 환경을 저해할 우려가 있으므로 향후 연구에서 상기 두 첨가제 사용을 배제함

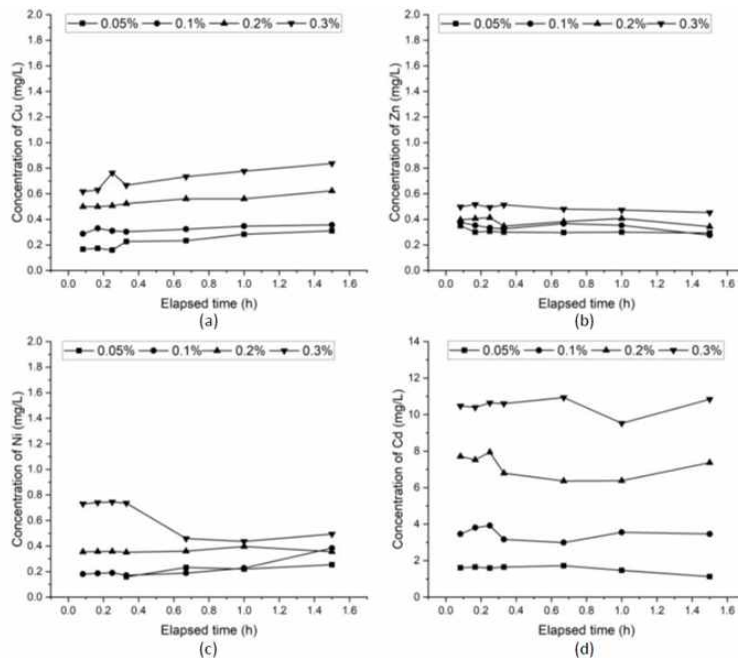


그림 8.9. 망간단괴에 rhamnolipid 첨가 시 경과시간에 따른 유해 중금속 용출량 변화

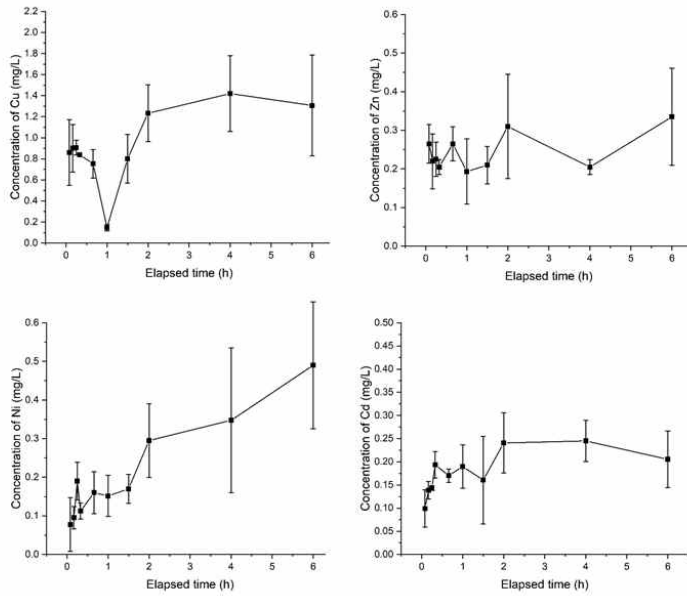


그림 8.10. 망간단괴에 sodium alginate 첨가 시 경과시간에 따른 유해 중금속 용출량 변화

- EDTA 첨가 실험 (그림 8.11) : 상용 화학적 세척 처리에 주로 사용되는 무기계 첨가제인 EDTA를 사용한 결과, 최대 용출 조건인 0.1 M에서 모든 대상 유해 중금속 처리에 있어서 2시간 이내의 짧은 시간 동안 상당한 처리 가능성을 확인
- 특히 EDTA 0.1 M 조건에서 경과시간 2시간일 경우, 처리 가능한 분을 대비 최대 유해 중금속 제거율은 Zn 100%, Cd 82.8%, Cu 34.5% Ni 15.9%로 평가되어 충분한 적용 가능성을 확인함. 제거율이 낮은 유해 중금속의 경우, 반복 처리 또는 residual 분율을 고려하여 부가적인 고화 또는 안정화 처리를 통해 보다 안정적인 처리를 할 수 있다고 판단됨

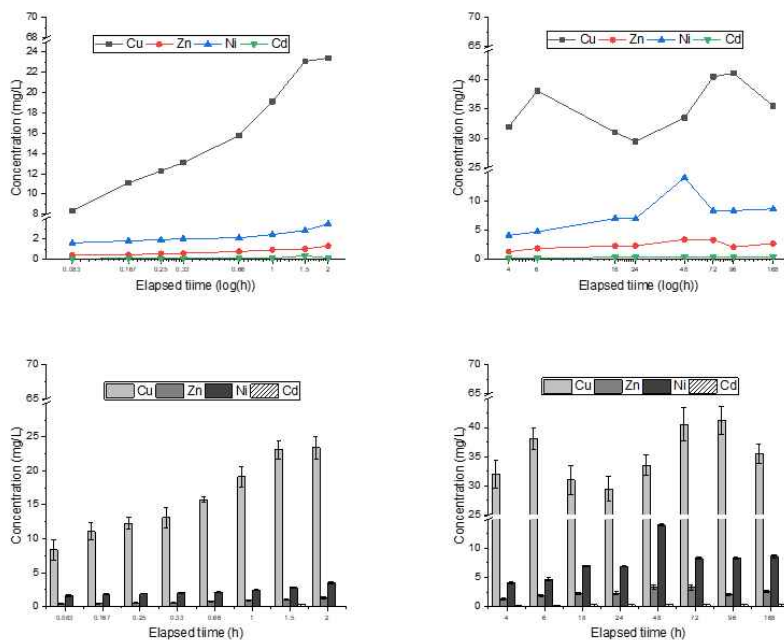


그림 8.11. 망간단괴에 EDTA 첨가 시 경과시간에 따른 유해 중금속 용출량 변화

- 황산 알루미늄 첨가 실험 (그림 8.12) : 지금까지 상용 응집·침전제로 사용되었던 황산알루미늄을 첨가제로 사용한 결과, 기존 미세입자 응집효과 뿐만 아니라 이온교환 기작에 의한 유해 중금속 용출 처리 가능성을 확인함. 첨가제로 황산알루미늄을 사용한 경우, 최대 용출 조건인 1%에서 2시간 이내의 짧은 시간 동안 모든 대상 유해 중금속의 상당한 처리 가능성을 확인
- 특히 황산알루미늄 1% 조건에서 경과시간 2시간일 경우, 처리 가능한 분율 대비 최대 유해 중금속 제거율은 Cu 18.3%, Zn 23.3%, Ni 4.24%, Cd 100%로 평가되어 충분한 적용 가능성을 역시 확인함. 제거율이 낮은 유해 중금속의 경우, 첨가제로 EDTA 사용의 경우처럼 반복 처리 또는 residual 분율을 고려하여 추가적인 고화 또는 안정화 처리를 통하여 보다 안정적인 처리를 할 수 있다고 판단됨

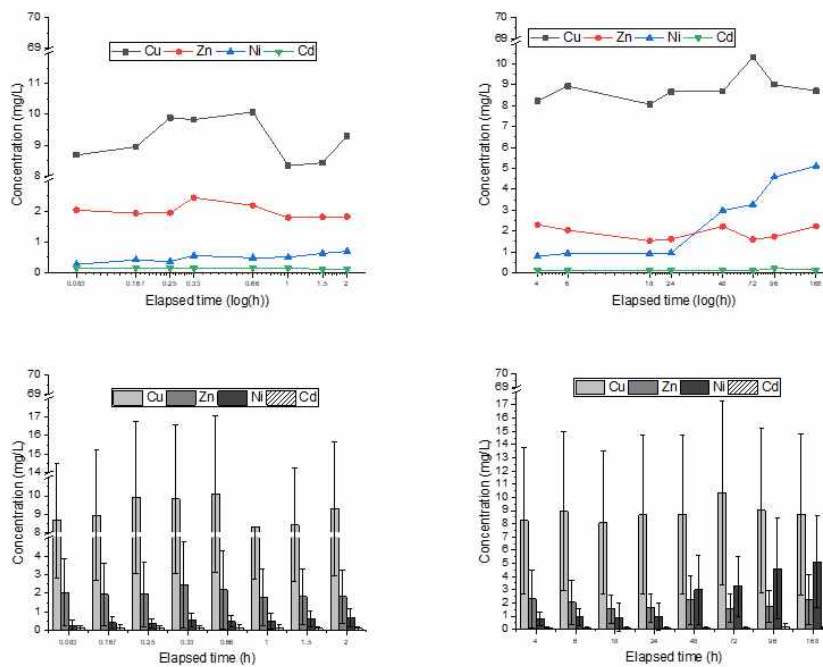
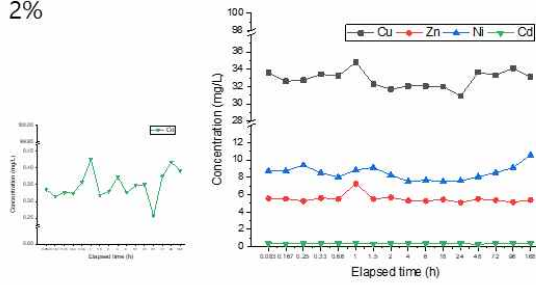


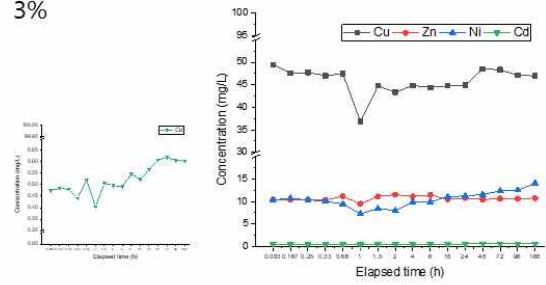
그림 8.12. 망간단괴에 aluminum sulfate 첨가 시 경과시간에 따른 유해 중금속 용출량 변화

- 고농도 황산알루미늄 첨가 실험 (그림 8.13) : 첨가제로 황산알루미늄을 사용한 경우, 각각의 황산알루미늄 농도 조건에서 유해 중금속 용출량은 경과시간에 비례하여 증가함. 황산알루미늄 농도가 2%에서 4%까지 증가함에 따라 유해 중금속 용출량이 경과시간에 따라 비례하여 증가하지만, 5% 조건에서는 경과시간 6시간 이후부터 유해 중금속 용출량이 감소하므로, 망간단괴 시료로부터 유해 중금속 용출을 위한 황산알루미늄 최적 첨가 농도는 4%로 판단됨
- 첨가제 농도 4% 및 2시간의 짧은 시간 조건에서 유해 중금속 용출량은 Cu 75.8 mg/l, Zn 10.8 mg/l, Ni 15.8 mg/l, Cd 0.73 mg/l로 나타남
- 같은 조건에서 원시료의 생분해성 분율 대비 용출량을 평가하면, Cu 100%, Zn 67.5%, Ni 100%, Cd 87.4%로 나타나서 매우 효과적인 것으로 평가함
- 황산알루미늄 1% 및 경과시간 2시간 조건 대비 Cu 6.1배, Zn 4.5배, 니켈 17.0배, 카드뮴 4.9배로 용출량이 각각 증가함. 이는 고농도 황산알루미늄 효과가 충분함을 지시함

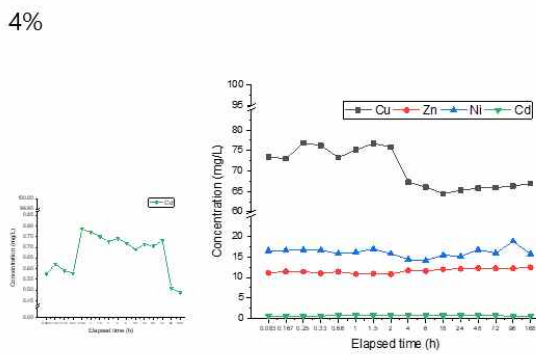
2%



3%



4%



5%

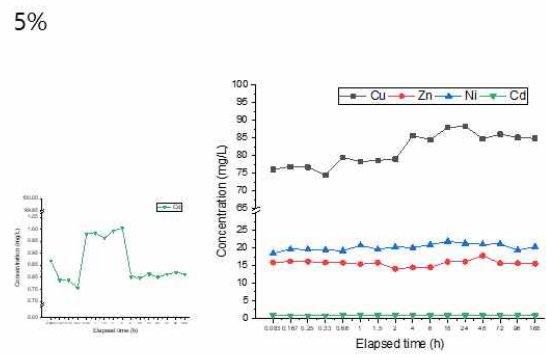


그림 8.13. 고농도 황산알루미늄 첨가 시 경과시간에 따른 유해 중금속 용출량의 변화

- EDTA + aluminum sulfate 혼합 첨가제 사용 실험 (그림 8.14, 8.15) : EDTA 0.1M에 황산알루미늄 농도가 0.1%에서 1%로 증가할 경우, 유해 중금속 용출량 역시 증가하는 결과로부터 황산알루미늄 농도 증가에 따라서 구리 등 유해 중금속 용출량이 비례하여 증가함을 확인함으로써 용출제로서의 황산알루미늄의 효과를 분명히 확인함
- 특히 EDTA 0.1M과 황산알루미늄 1%를 혼합하여 사용한 조건에서 경과시간 2시간일 경우, 처리 가능한 분율 대비 최대 유해 중금속 제거율은 Cu 62.9%, Zn 82.9%, Ni 15.9%, Cd 100%로서 단일 첨가제 사용 대비 보다 우수한 유해 중금속 제거율을 확인함

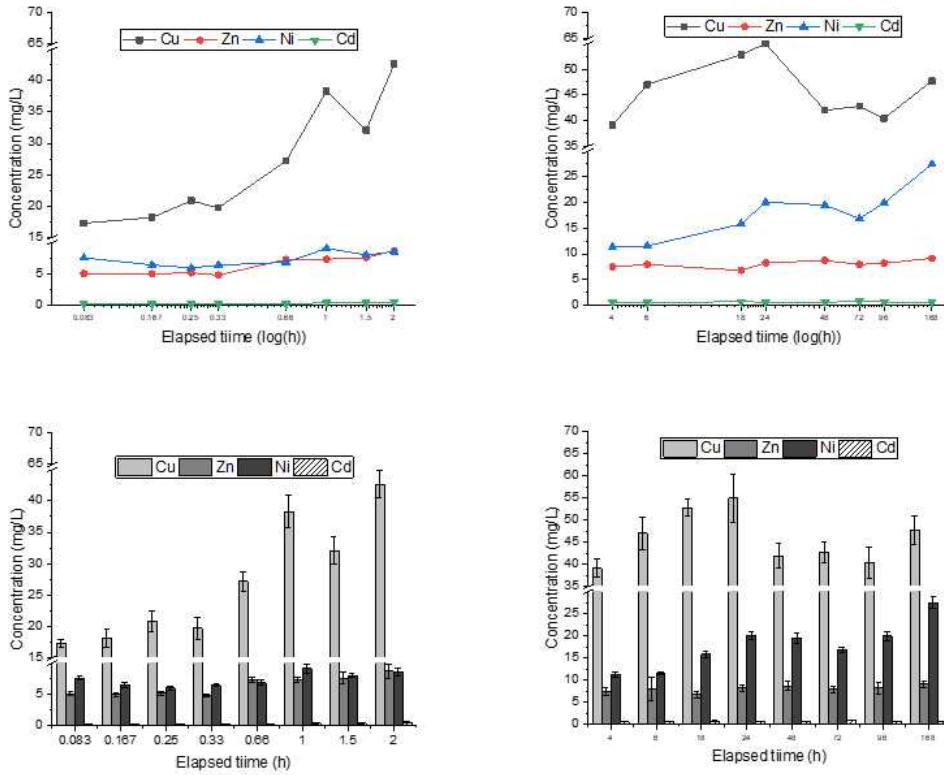


그림 8.14. 망간단괴에 EDTA와 aluminum sulfate를 같이 첨가할 경우 경과시간에 따른 유해 중금속 용출량 변화

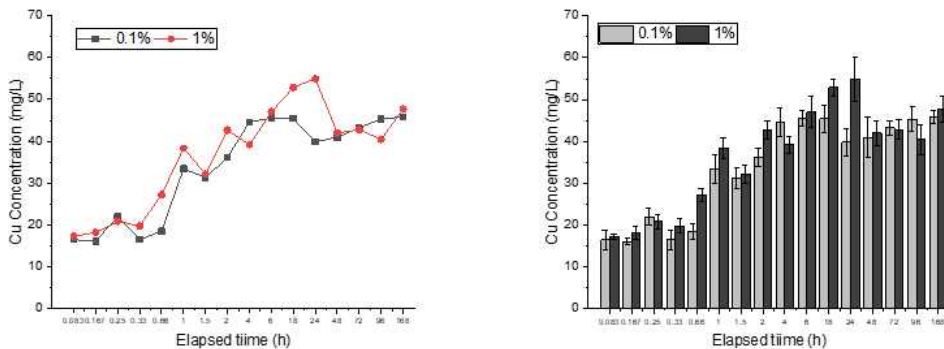


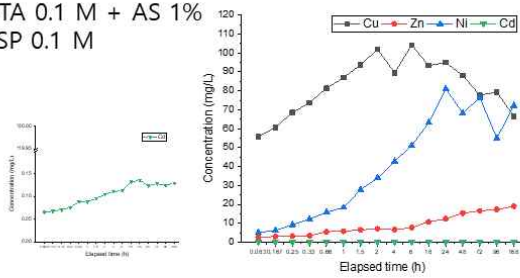
그림 8.15. 망간단괴에 EDTA(0.1M)와 aluminum sulfate(0.1%, 1%)를 같이 첨가할 경우 경과시간에 따른 Cu 용출량 변화

- EDTA + aluminum sulfate 혼합 첨가제에 과황산나트륨(Sodium persulfate) 사용 실험 (그림 8.16, 8.15) : 기존 첨가제의 최대 용출 조건이었던 황산알루미늄 1% 및 EDTA 0.1M과 과황산나트륨 0.1M, 0.3M, 0.5M 1M의 4가지 농도 조건을 결합하고 각각을 하나의 조건으로 설정하여 시험한 결과, 과황산나트륨이 0.1M인 조건과 0.3M인 조건에서는 유해 중금속 용출 효율에 큰 차이가 없으며, 0.3M 조건에서는 경과시간 4시간 내지 6시간 이후부터 오히려 용출량이 감소하는 결과로부터 유해 중금속 용출에 첨가제 혼합이 간섭효과를 유발하는 것으로 판단됨
- 첨가제 혼합조건(황산알루미늄 1%+EDTA 0.1M+과황산나트륨 0.1M) 시 2시간의 짧은 시간 조건에서 유

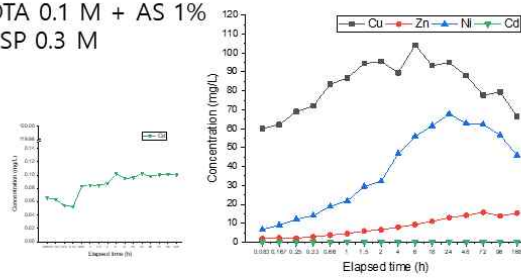
해 중금속 용출량은 Cu 102 mg/l, Zn 7.06 mg/l, Ni 34.0 mg/l, Cd 0.105 mg/l로 나타났으며, 단일 용출제 사용 즉, EDTA 0.1M, 2시간 조건 대비 Cu 4.36배, Zn 5.42배, Ni 9.75배, Cd 1.06배 유해 중금속 용출량이 증가

- 황산알루미늄 1%, 2시간 조건 대비 역시 Cu 8.22배, Zn 2.94배, Ni 113배 유해 중금속 용출량이 증가 하며, Cd 용출량은 큰 차이가 없음
- 이상 결과로부터, 첨가제 개별 사용보다는 몇 가지 첨가제를 혼합하여 사용할 경우, 보다 짧은 시간 동안 보다 많은 유해 중금속을 효율적으로 용출시킬 수 있음을 확인함

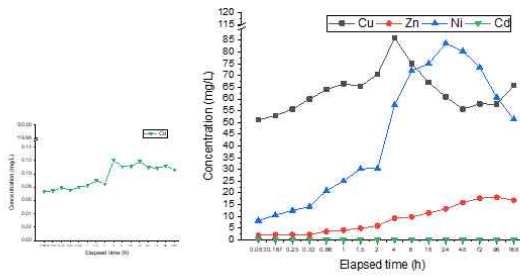
EDTA 0.1 M + AS 1% + SP 0.1 M



EDTA 0.1 M + AS 1% + SP 0.3 M



EDTA 0.1 M + AS 1% + SP 0.5 M



EDTA 0.1 M + AS 1% + SP 1 M

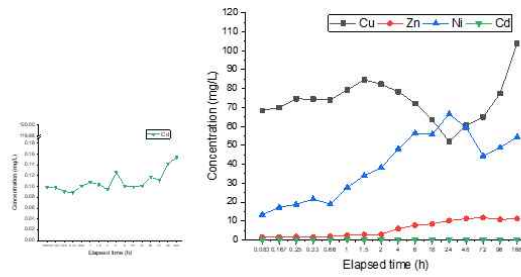


그림 8.16. 혼합 첨가제 사용 시 경과시간에 따른 유해 중금속 용출 특성 변화

○ 해저열수광상

- 해저열수광상 역시 망간단괴와 유사하게 최대 유해 중금속 용출 조건인 EDTA 0.01 M과 황산알루미늄 1% 혼합 조건에서 2시간 이내의 짧은 경과시간 동안 상당한 유해 중금속이 용출됨 (그림 8.17). 열수 광상 시료에 함유된 유해 중금속 특성은 망간단괴와 상당한 차이가 있기 때문에 최대 유해 중금속 용출 조건은 망간단괴 시료에서와 달리 EDTA 0.01 M 조건이 0.1 M 조건 보다 상대적으로 용출량이 높게 나타남
- EDTA 0.01 M과 황산알루미늄 1% 혼합 조건에서 경과시간 2시간일 경우, 처리 가능한 분율 대비 최대 유해 중금속 제거율은 Cu 18.5%, Zn 2.7%, Ni 100%, Cd 8.25%로 나타나는데, 이 결과는 망간단괴 시료 시험 결과와 상당한 차이가 있기 때문에 향후 기술 개발 및 공정 설계 등에 있어서 처리 시간, 첨가제 농도 등 처리 조건뿐만 아니라 처리 기술 적용도 차별화가 필요할 것으로 판단됨. 특히 열수광상 시료의 경우 Ni은 화학적 세척 처리로 충분히 처리할 수 있지만, Cu, Zn, Cd 등 유해 중금속은 반복 처리 또는 보다 용출 효과가 우수한 새로운 첨가제 사용을 검토할 필요가 있음

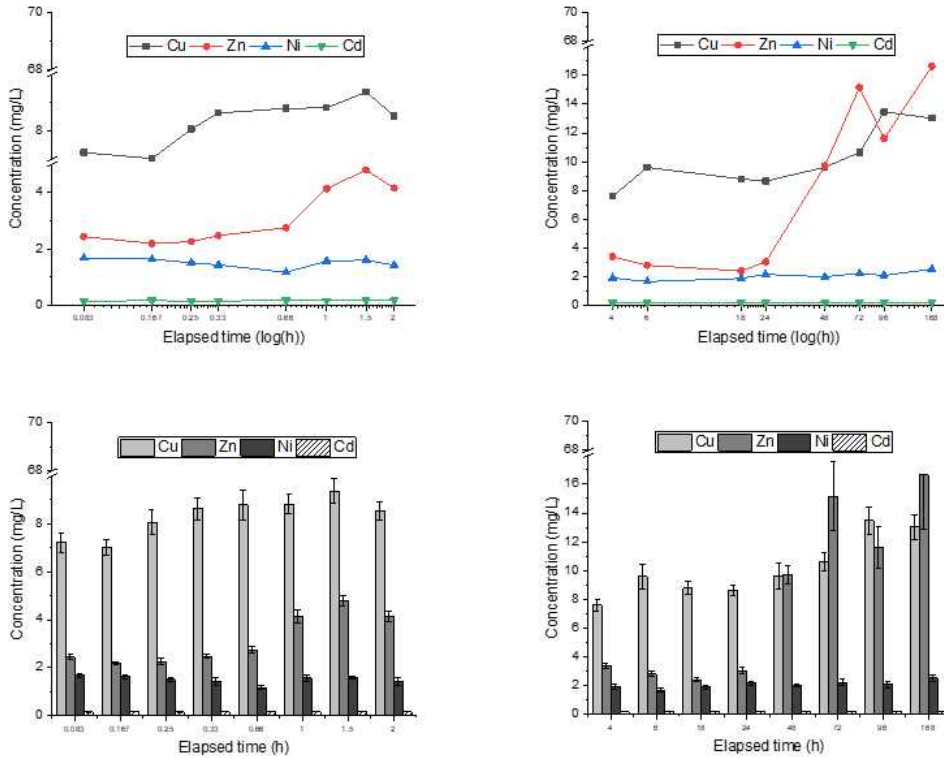


그림 8.17. 해저열수광상에 EDTA(0.01M)와 aluminum sulfate(1%)를 같이 첨가할 경우 경과시간에 따른 유해 중금속 용출량 변화

8.3. 정확처리 후보기술 도출 (전문가 대상 설문조사 수행)

○ 개요

- (목적) 본 조사의 목적은 [심해저 광업 잔사물질 정화 기술개발] R&D 연구의 세부 기술을 도출하기 위한 것으로 분석된 결과를 통해 기술개발 효과를 극대화할 수 있는 협력 요소와 그 전략을 파악하여 향후 심해저 잔사물질 정화 기술개발을 위한 세부 기술을 도출하고자 함
- (설문 대상 및 조사방법) 설문 결과의 신뢰성 확보를 위해 유의적인 답변이 가능한 관련 산·학·연·관 관련 전문가를 대상으로 2022년 10월 17일(월)~10월 21일(금)까지 설문조사를 실시하였으며, 이 중 10 개 설문서를 회수하여 분석, 평가함. 설문 응답자 중 100%가 대학에 종사하고 있음. 응답자의 73%는 공학 관련, 27%는 화학 관련 전문가로 확인 되었으며, 이는 중복응답을 포함한 결과임. 또한, 응답자 중 70%가 관련 경력 20년 이상으로 가장 많았으며, 10~15년 경력자 20%, 5~10년 경력자 10% 순으로 나타남

○ 심해저 광업 잔사물질 정화기술에 관한 인식

- 현재 우리나라에서 주로 사용되는 광미, 토양, 퇴적물의 처리, 처분 방법을 그대로 심해저 광업 잔사물질에 적용할 경우, 공해상에서 환경적 및 외교적 문제를 유발한다 : 응답자의 70%가 그렇다, 각각 10%가 매우 그렇다, 보통이다, 그렇지 않다고 응답
- 심해저 광업 잔사물질 정화 기술 개발에 관한 연구의 시급 여부 : 응답자의 50%가 매우 그렇다, 50%가 그렇다고 응답

- 심해저 광업 잔사물질의 정화를 위한 본 연구개발 과제의 필요성 : 응답자의 70%는 매우 그렇다, 30%는 그렇다로 응답

○ 개발 기술에 대한 가중치 분석

- 설문조사의 배경을 바탕으로 개발이 요구되는 기술 개발 분야에서 가장 중요한 특징 및 필요성에 대해 해양환경에 미치는 영향을 차단하기 위한 정화 기술 개발이 필요하며, 정화 기술 중 1) 화학적 세척 처리기술, 2) 복합 처리기술, 3) 처분 방안, 4) 물리적 처리기술 개발이 필요한 것으로 나타남
- 기술적 평가항목의 가중치 도출을 위하여 표 8.3과 8.4와 같이 각 세부 항목별 가중치를 도출하고, 전문가 의견수렴 결과를 기초로 본 연구에서 도출된 각 세부 과제를 평가하고, 평가 결과를 종합하여 아래와 같이 각 과제별 점수 및 순위를 산정
- 심해저 광업 잔사물질 정화 기술 개발의 필요성의 요인은 1순위로 환경적인 문제, 2순위로 외교인적 문제인 것으로 나타남
- 심해저 광업 잔사물질 정화를 위한 연구개발 과제에서 가장 중요한 특징은 응답자의 50%가 핵심 원천 정화(처리·처분) 기술 개발이라 답하고, 20%는 처리공정 개발 및 상용 규모 공정설계 및 상용화(기술이전), 10%는 처분 방안 구현 순으로 중요한 특징이라 응답함
- 실제 해역 처리/처분을 상정할 때 발생 폐액 등을 포함 혼합상 처리 시, 심해저 광업 잔사물질 정화에서 가장 중요한 처리 대상은 1) 유기물과 유해 중금속(80%), 2) 유해중금속(20%)로 나타남
- 현재 심해저 광업 잔사물질 정화 기술 개발 시 가장 시급하게 도입이 필요한 분야의 기술은 1) 화학적 기술(세척, 용출 등), 2) 복합적 기술 3) 처분 방안, 4) 물리적 기술(입자분리 등) 순으로 나타남
- 관련 기술 개발 시, 가장 도움이 될 것으로 예상하는 분야는 1) 환경 개선, 2) 자원 개발, 3) 해역이용 활성화, 4) 관련 시장 확대 순으로 나타남
- 장기적인 관점에서 수처리를 포함한 정화 시설을 갖춘 심해저 광업 잔사물질 전용 해역 현장 처리·처분 시스템 조성의 필요성에 관한 질문에 응답자 중 50%는 매우 그렇다, 40%는 그렇다, 10%는 보통이다로 응답
- 융·복합 연구가 필요한 분야는 1) 정화 기술(50%), 2) 공정 개발 및 처리 산물 환경위해성 평가(20%), 3) 현장 시험(10%)으로 나타남
- 연구개발 과제 수행 주체 선호도는 1) 정부출연(연)-대학(70%), 2) 정부출연(연)-대학-공공 연구기관(30%)으로 나타남
- 연구개발 과제 수행 중 가장 중요한 연구 성과물은 1) 오염 저감 처리 기술력 확보(70%), 2) 특허(20%), 3) 현장 처분 방안 확보(10%)로 나타남
- 관련 분야에서 가장 선도적인 국가는 1) 미국, 2) 유럽 3) 일본으로 나타남
- 해당 분야에서 우리나라의 연구 수준은 응답자 중 50%가 기초단계 및 개발단계라고 응답함
- 해당 분야에서 우리나라의 기술 수준은 응답자 중 30%는 각각 20~40%, 40~60%, 60~80% 수준으로, 10%는 20% 미만 수준으로 응답함

○ 기타 의견 수렴

- 화학적 세척 기술 개발 후 생물이용성/독성/위해성 평가의 단계적 추진 필요
- 유해 중금속의 존재 형태 및 생물 이용가능성 기준에 따라 세척 또는 처리 강도를 달리한 물리화학적 세척 기술이 기술적, 경제적으로 바람직할 것으로 판단
- 잔사물질의 고형화/안정화 적용하여 처리물질 유효활용 고려
- 기타 유해물질 용출성 등 평가 기술 필요
- 선상에서의 세척수 확보-처리-재활용 기술 필요

- 큰 규모의 파일럿 실험 수행 필요
- 해당 분야별 전문가 협업 필요

표 8.3. 주요 연구 과제 및 가중치 적용

세부 연구 내용	가중치 적용
유해 중금속 현장 처리기술 개발(처리 기작/처리기술/기술실증)	15
유해 중금속 현장 처리기술 공정 설계(상용 규모 포함)	12
유해 중금속 현장 처리기술 상용화(기술이전)	8
오염처리 산물의 성상개량 처리기술 개발	15
처리 산물의 현장 처분 기술 개발	15
처리 산물의 현장 처분 공정 설계(상용 규모 포함)	12
처리 산물의 현장 처분 기술 상용화(기술이전)	8
산학연관 전문가 네트워크 형성 등	5
정화 처리 산물의 해양환경 안전성 평가기술 개발	10

표 8.4. 세부 과제별 가중치 적용점수

세부 주제 (*1)	세부 과제	가중치 적용점수
핵심 원천 처리기술 개발 (1) - 유해 오염물질 처리	유해 오염물질(중금속 등) 현장 처리기술 개발	5
처리공정 개발 (2) - 처리기술 공정 구현 - 처리 설비의 모듈화	처리기술 공정 개발 및 공정 설계	4
성상개량 처리기술 (3)	처리산물의 성상개량 처리기술 개발	3
처분 기술 개발 (4)	처리산물의 처분 기술 개발	2
상용규모의 설계 (5)	처리기술 실증 및 상용화(기술이전)	1

1) 설문조사 응답 비율 순위

(정화처리 후보기술 도출 개념 (그림 8.18))

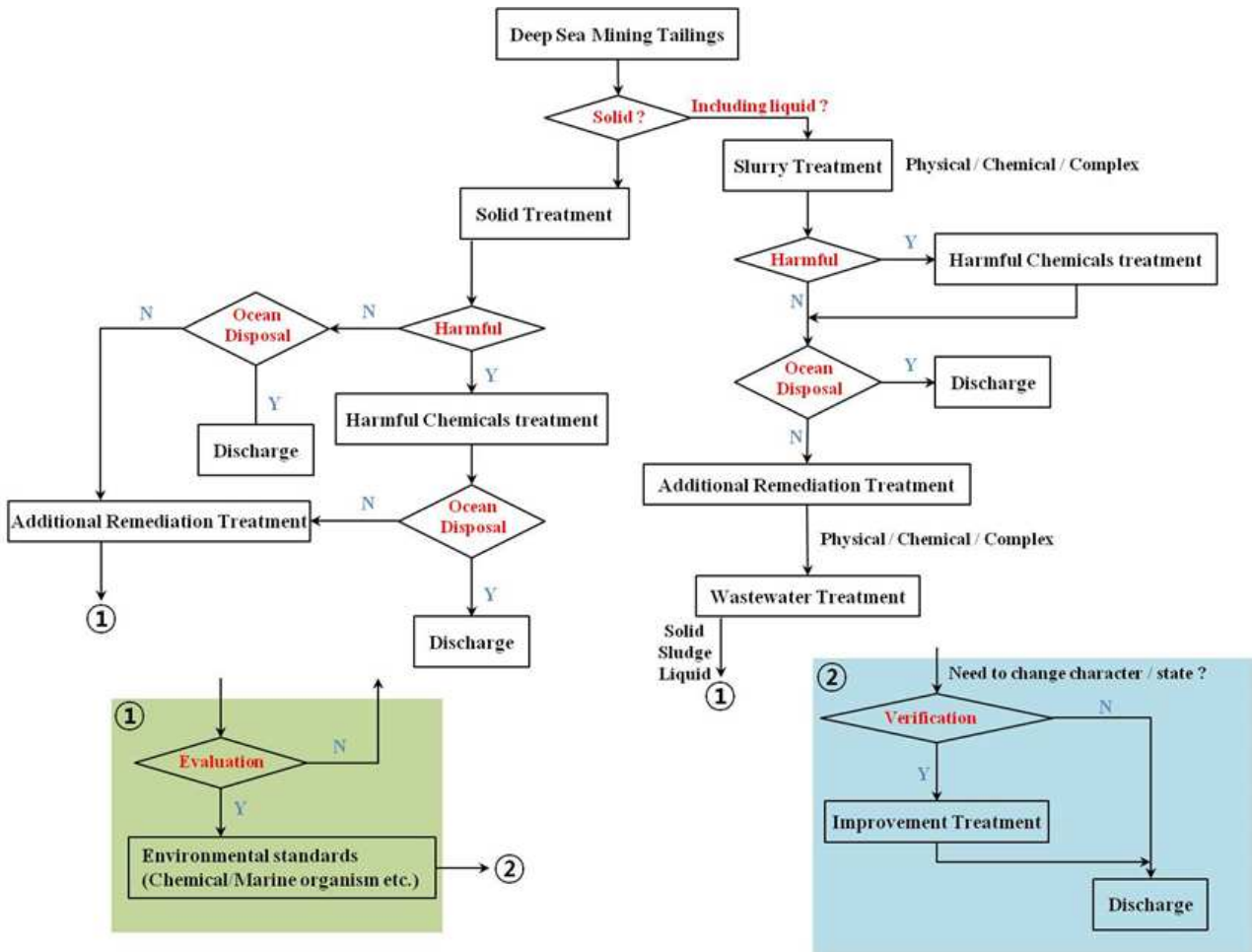


그림 8.18. 심해저 광업 잔재물 정화 처리 흐름도

- 정화 대상 물질인 심해저광업 잔사물질인 망간단괴 및 열수광상의 특성(발생량, 물성(입경, 함수율, 고액비 등), 오염도)을 평가하고, 국제 환경기준 설정 상황 등을 검토한 다음 2단계 R&D에서 실제 개발이 필요한 정화 기술의 범위(방법, 수준)를 도출하여 제시함

○ 주요 검토 인자

채광 물량 예측: 망간단괴 3,000,000 톤/년, 열수광상 300,000 톤/년

양광 물량 예측: 망간단괴 343 톤/시간, 열수광상 34 톤/시간

정화 대상 물량 예측: 망간단괴 1.5~8%(부피), 8~20 μm(입경), 5~27 톤/시간

열수광상 85%(부피), 20~30 μm(입경, 0.4~150 μm), 29 톤/시간

발생 폐기물 상태: 심해저광업 잔사물질의 미세입자 및 폐액으로 구성된 슬러리(Slurry)

우선순위 처리 대상 물질: 구리, 아연, 니켈, 카드뮴

차순위 처리 대상 물질: 비소, 납

- 정화 기술은 물리적, 화학적, 복합적 기술로 구분할 수 있으며, 복합적 처리기술 분야는 처리 산물의 성상 개량 방법(기초연구), 화학적 세척 처리 방법 및 새로운 개념의 처리 시스템(화학적 세척, 이온

교환 막여과, 성상 개량 등) 등이 있음

- 현재 가장 핵심 정화 처리기술 분야는 화학적 세척 처리를 통하여 가능한 한 많은 유해 중금속을 보다 짧은 시간동안 용출시킬 수 있다면, 이온교환 막여과, 성상개량 처리기술 등을 통하여 현장에서 처리와 동시에 처분을 함께 할 수 있는 처리 시스템 개발이 가능할 것으로 판단함
- 또한, 실제 적용을 상정하면, 필수 정화 기술 이외에 입자분리, 고액분리, 탈수 등 부가 기술 등이 필요하므로 다양한 정화 기술을 검토하여 반영할 필요가 있음
- 연구 결과를 기초로 전문가 설문조사 및 의견수렴 등을 통하여 다음과 같이 정화 처리 후보 기술을 도출함

○ 후보 기술 도출(망간단괴)

- 연구 결과, 공정 검토 결과 및 전문가 의견수렴 결과를 기초로 실제 해역에서 심해저광업 잔재물(망간단괴) 정화(처리, 처분)을 상정하면 ①양광 후, 선광 전 발생하는 초기 분리 폐액 그리고 ②선광 후 발생하는 미세입자와 폐액이 혼합된 슬러리(Slurry)를 오염도 저감 처리 후 처분이 필요함
- 주요 정화 대상은 슬러리이며, 화학적 처리(세척/용출 등)로 비교적 짧은 시간 동안, 낮은 비용과 적절한 조건(Mild conditions)에서 잔류상태(Residual state)를 제외하고 가능한 한 많은 처리 가능(Bio-available state)한 유해 중금속을 용출시킬 수 있는 기술이 필요함
- 용출된 유해 중금속은 이온교환 막여과 기작을 적용하여 처리할 수 있는 기술이 필요함
- 오염 정화 후 미세입자를 그대로 해역에 방류할 경우, 탁도(Turbidity) 발생, 아가미 폐색 등 환경생태계에 영향을 미칠 수 있으므로, 처리 산물의 성질과 상태를 개량(Improvement)하는 기술 즉, 고형화 및 안정화 처리기술이 필요함
- 개량 후 해역에서 처분 전, 주변 서식 생물의 특성과 처분 해역의 수심 등 환경을 고려하여 적당한 크기의 고형물로 만드는 입단화 기술이 필요함
- 처리기술 이외, 해역에서 주변 환경생태계에 미치는 영향을 최소화할 수 있는 처분 기술 역시 필요함
- 이상의 결과로부터 기존 활용 가능한 상용 기술 이외에 다음과 같은 개발이 필요한 후보 기술을 도출함
- 물리적 기술 (입자분리(Particle separation)) : 수력 사이클론(Hydro cyclone), 급속 침전/탈수(Rapid settling/De-watering), 입단화(Granulation)
- 화학적 기술 : 세척(Washing), 용출(Extraction)
- 복합적 기술 : 이온교환 막여과(Ion-exchange membrane), 고형화(Solidification), 안정화(Stabilization)

○ 후보 기술 도출 (해저열수광상)

- 연구 결과, 공정 검토 결과 및 전문가 의견수렴 결과를 기초로 실제 해역에서 심해저광업 잔재물(열수광상) 정화(처리, 처분)을 상정하면 ①양광 후, 선광 전 발생하는 초기 분리 폐액, ②선광 후 대상 물질의 비교적 넓은 입경 범위를 고려하여 신속한 입자분리 그리고 ③오염도 저감 처리 대상이 되는 미세입자와 폐액이 혼합된 슬러리(Slurry)를 처리 후 처분 기술이 필요함
- 망간단괴의 후보 기술과 비교할 경우, 기본적인 후보 기술은 유사하며, 다만 선광 후 입자분리 및 입경별 오염도를 고려한 각 입경별 화학적 세척 처리를 위한 기술과 공정은 상당한 차이가 있음
- 처리기술 이외, 해역에서 주변 환경생태계에 미치는 영향을 최소화할 수 있는 처분 기술 역시 필요함
- 이상의 결과로부터 기존 활용 가능한 상용 기술 이외에 다음과 같은 개발이 필요한 후보 기술을 도출함

함

- 물리적 기술 (입자분리(Particle separation)) : 진동 스크린(Vibrating screen), 수력 사이클론 (Hydro cyclone), 급속 침전/탈수(Rapid settling/De-watering), 입단화(Granulation)
- 화학적 기술 : 세척(Washing), 용출(Extraction)
- 복합적 기술 : 이온교환 막여과(Ion-exchange membrane), 고형화(Solidification), 안정화 (Stabilization)

8.4. 정화 처리기술 공정개념도 도출

○ 처리기술 공정 개념

- 기존 결과(1~3차년)를 포함 4차년도 연구 결과를 기초로 필요한 공정(Treatment processes)을 검토한 결과를 기초로 공정 개념도(Conceptual diagram of remediation treatment processes)를 개발함
- 공정개념도는 각 공정을 시각적으로 정리한 것으로서, 실제 공정설계(Process design) 즉, ① 설계도, ② 배치도, ③ 배관도는 아니며, 공정 전체의 윤곽을 쉽게 파악할 수 있도록 적절한 내용과 각 공정 상호 연결성에 대한 정보(투입물(Input), 생성물(Output), 운전(Operation))를 포함하는 개념도임

○ 공정개념도(망간단괴)

- 실제 해역에서 심해저광업 잔재물(망간단괴) 정화(처리, 처분)을 상정하면 ①양광 후, 선광 전 발생하는 초기 분리 폐액 그리고 ②선광 후 발생하는 미세입자와 폐액이 혼합된 슬러리(Slurry)를 오염도 저감 처리 후 처분이 필요함
- 도출된 후보 기술과 공정 검토 결과를 기초로 다음과 같은 공정 개념도를 개발하여 제시함 (그림 8.19)

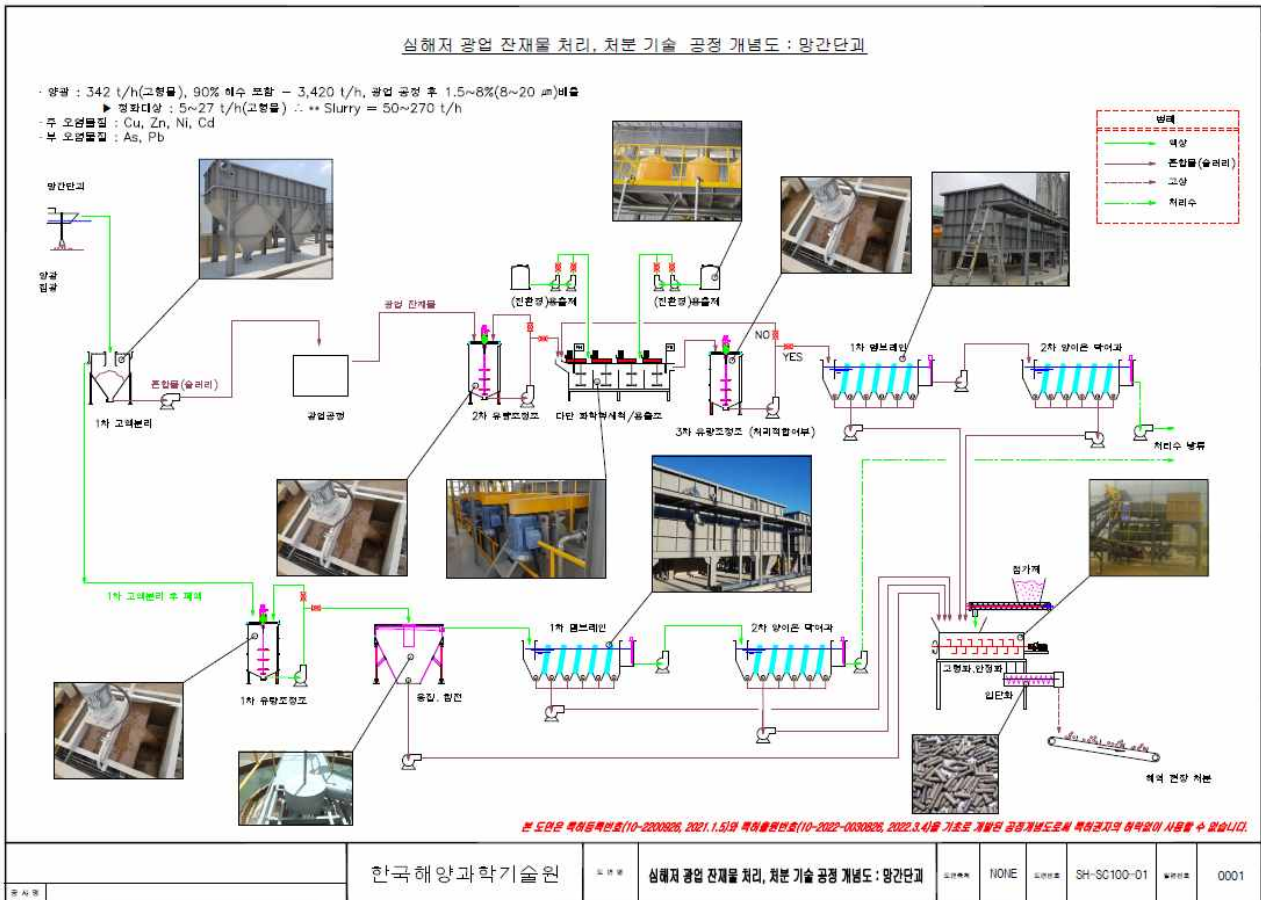


그림 8.19. 심해저 광업 잔재물처리, 처분 기술 공정개념도 (망간단괴)

○ 공정개념도(해저열수광상)

- 실제 해역에서 심해저광업 잔재물(열수광상) 정화(처리, 처분)을 상정하면 ①양광 후, 선광 전 발생하는 초기 분리 폐액, ②선광 후 대상 물질의 비교적 넓은 입경 범위를 고려하여 신속한 입자분리 그리고 ③오염도 저감 처리 대상이 되는 미세입자와 폐액이 혼합된 슬러리(Slurry)를 처리 후 처분 기술이 필요함
- 도출된 후보 기술과 공정 검토 결과를 기초로 다음과 같은 공정개념도를 개발하여 제시함 (그림 8.20)

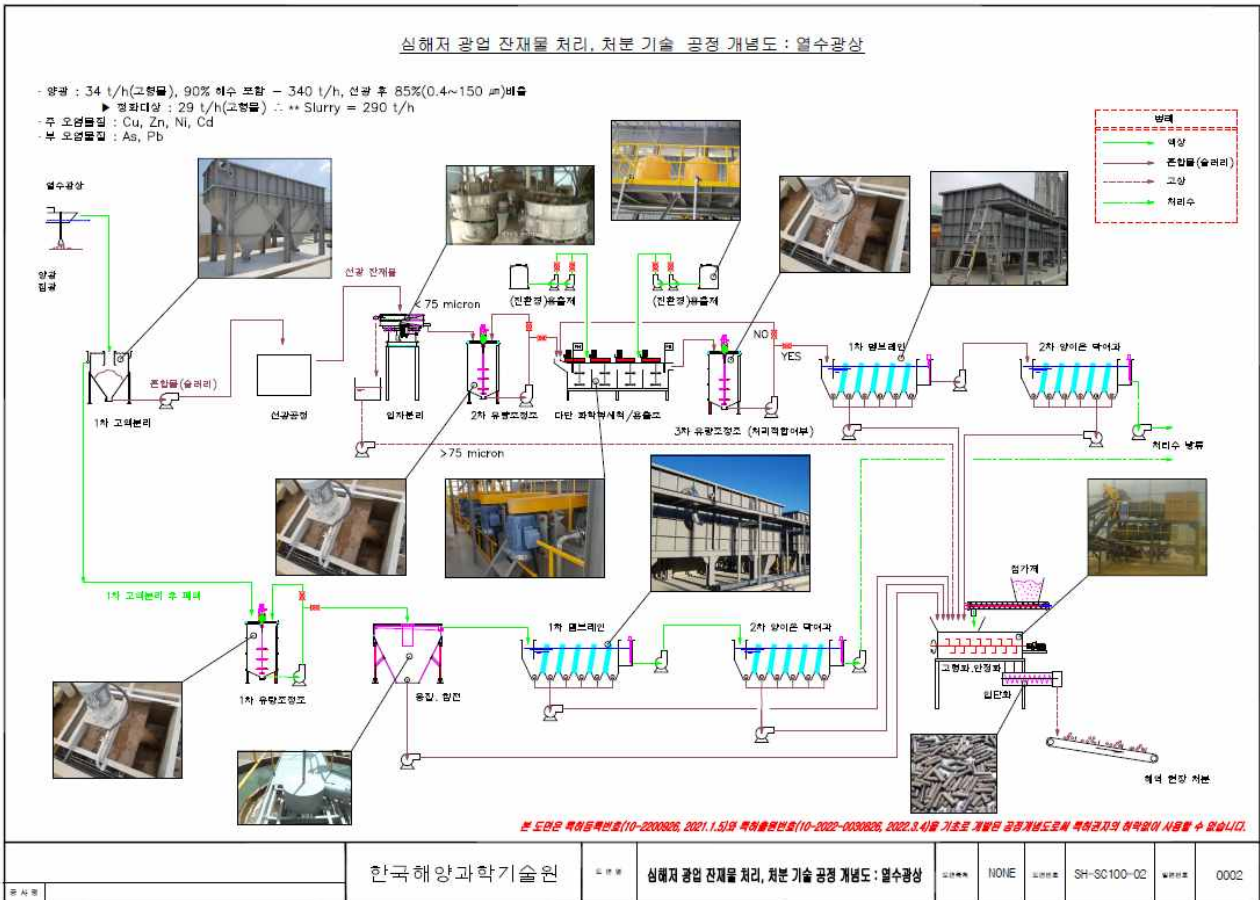


그림 8.20. 심해저 광업 잔재물처리, 처분 기술 공정개념도(열수광상)

9) 성과목표 9. 제도/환경변화 대응

- 성과목표 9는 국내외 환경변화 대응전략 수립을 위해 국제기구 동향파악 및 대응, 국내외 협력 네트워크 구축 등을 연구목표로 함
- 이러한 목표를 달성하기 위해 심해저광물자원 개발과 관련되어 있는 국제해저기구, 런던협약/의정서 과학자그룹회의 및 당사국총회 활동 등을 통해 정보를 획득하고 관련 과학자 등과 협력라인 구축 등의 활동을 수행함

9.1. 국제기구 동향파악 및 대응

(2019년)

- 런던협약/의정서 과학자그룹회의 및 당사국총회 참석 (2회)
- 과학자그룹회의 (19.03.18~22) ; Greenpeace 및 GESAMP* 동향 파악
 - * 국제해저기구와 런던의정서간 심해채광관련 규제책임과 해양환경보호를 위해 GESAMP 워킹그룹(WG42)을 구성하여 평가지침 개발 진행 중
- 당사국총회 (19.10.07~11) ; GESAMP 선광폐기물관련 연구보고서 동향* 파악
 - * 심해저광업 광미 환경문제 보고서 완료('19년 말) 후, 런던협약/의정서 과학자그룹회의에서 최종검토 예정
 - * '19.6월 발간된 ISA-IMO 공동보고서 확보 :Competencies of the ISA and IMO in the context of activities in the area (보고서 제목)

(2020년)

- 런던협약/의정서 과학자그룹회의 및 당사국총회
- 과학자그룹회의 (20.7.9~30); COVID-19로 인해 서면개최
- 당사국총회 (20.12.14~15); 서면의견 제출 후 화상회의 참석 예정
- GESAMP* 동향 파악
 - * 국제해저기구와 런던의정서간 심해채광관련 규제책임과 해양환경보호를 위해 GESAMP 워킹그룹(WG42)을 구성하여 평가지침 개발 진행 중
 - * 심해저광업 광미 환경문제 보고서 완료('20년 예정) 후 런던협약/의정서 과학자그룹회의에서 최종검토 예정이었으나, 보고서 발간이 '21년으로 미뤄진 관계로 '21년 회의에서 논의 예정

- 국제해저기구 이사회 및 선행투가가 회의 (20.2.13~20)
- 심해저광물자원 개발규칙 초안 작성을 위한 워킹그룹에서 재정모델 관련 내용 토의
- 개발규칙 제정을 위해 최종 초안(ISBA-26-C-CRP1)에 대해 3개 워킹그룹을 통해 부분별 논의 합의 (우리나라는 해양환경의 보호 및 보전 분야 참여)

(2021년)

- 런던협약/런던의정서 합동당사국회의 참석 (2회, 화상회의)
- 합동과학자그룹회의 (21.04.12~16) ; Greenpeace 및 GESAMP* 동향 파악
 - * 국제해저기구와 런던의정서간 심해채광관련 규제책임과 해양환경보호를 위해 GESAMP 워킹그룹(WG42)을 구성하여 평가지침 개발 진행 중
- 당사국총회 (21.10.25~29) ; GESAMP 선광폐기물관련 연구보고서 동향* 파악
 - * 심해저광업 광미 환경문제 보고서는 GESAMP 동료평가가 완료되어 '22년 런던협약/의정서 합동과학자그룹 회의에 제출한 후 과학자그룹회의에서 최종검토 예정

- * 일본 원전 방사성 폐수의 해양배출 결정관련 사항을 다루는 의제 11(방사성폐기물 관리 사안)를 논의하는 과정에서, 선광잔류물을 포함한 고형폐기물과 관련된 내용의 중요성이 강조됨

○ 런던협약/의정서 심해채광 잔재물 해양배출관련 지침 개발 (2022년)

- 2008년 ; 광미(Mine tailing) 해양배출이 오염원임에도 런던협약/의정서 규제밖(투기 정의에서 제외)에 있고, 런던의정서 2조(목적; 모든 오염원으로부터 해양환경 보호/보전)하에 광미 배출에 대한 상세한 평가와 효과적인 통제 필요성이 제기됨(이후 의제(런던의정서 해석)하의 소의제로 설정
- 2009년 : 심해채광 잔재물 배출관련 UNEP 와 런던의정서 간 공동협력 시작(의제 8에서 다룸)
- 2012년 : UNEP와 런던의정서 외에 GPA를 공동협력 파트너로 추가
- 2013년 : 런던의정서 자체내에서 심해채광 논의를 위한 워킹그룹 설립
- 2015년 : 총회에서는, 선광 작업 후 남은 찌끼를 심해에 배치하는 것(DSTP)과 관련한 조치를 이행하기 위한 지침 등을 만드는 데 활용할만한 우수 관행, 지침이나 그 밖의 국제기구가 없다는 사실이 언급되고, 런던의정서 과학그룹과 GESAMP에서 기술적 작업 진행 제안(워킹그룹)
- 2016년 : GESAMP 심해채광관련 워크숍 실시
- 2017년 : 국제해저기구와 공조 시작 (GESAMP 공동 참여) - 현재 7개국 전문가가 위임*되어 GESAMP 작업반(WG42) 서 지침개발 시작

* GESAMP WG 42 위임사항

『육지기반 채광에서 발생하는 폐기물의 해양처분에 대한 잠재적 환경영향 확인 및 더 나은 이해』 지침 제공 → ISA 규정(ISA/23/LTC.CRP.3)에 의견 제시

- 이후부터 런던협약/의정서 정규회의에서 ISA와의 공조 및 GESAMP 작업 진행 경과를 지속 보고 → 2022년 LC/LC 당사국총회 진행현황 보고는 동료검토 완료하고, 2023년 LC/LP 합동과학그룹회의에 보고서를 2개로 분리*하여 제출 예정

* 보고서 A - '광산 작업으로 인한 해양환경의 광산 찌꺼기 폐기물의 영향';

보고서 B - '채광 작업이 해양환경에 미치는 심해 채광의 영향'

9.2 국내외 협력 네트워크 구축

(2019년)

○ 환경 NGO (GREENPEACE) 협력라인 구축

- 런던의정서 과학자그룹회의 참석을 통한 관련 과학자 및 NGO 관련자와 정보교환 및 협력라인 구축

○ 국제해저기구/런던의정서 과학자그룹 협력 라인 구축

- 런던의정서 과학자그룹회의 참석 과학자와 정보교환 및 협력라인* 구축

* '19년 런던의정서 당사국총회에서 GESAMP 작업그룹에 참여하는 전문가는 '19년 런던의정서 당사국총회에 런던의정서 인공어초 지침 형태로 심해저광업 광미배출 지침을 개발 중임을 언급 (동 지침은 '20.3월 런던의정서 과학자그룹회의에서 최종 검토 예정)

(2020년)

○ '북서태평양 지역환경관리계획 수립을 위한 워크숍' 개최 ('20.10.26-11.6, 온라인 워크숍)

- 심해저광물자원 개발 당사국 (중국, 일본, 미국, 러시아, 캐나다, 벨기에, 독일, 영국, 뉴질랜드) 등과 친환경 해저자원 개발을 위한 정보교환 및 협력라인 구축
- 서태평양 망간각 분포지역의 물리/지질/환경/생물다양성/생태학적 특징 및 서식지 검토
- 망간각/망간단괴 탐사 활동 공유

- 광물자원 개발에 의해 영향을 받을 수 있는 잠재지역 설정 및 관리·예방조치 필요지역 검토
- 해양환경의 효과적인 보호방안

○ 국제해저기구/런던의정서 과학자그룹 협력 라인 구축

- 런던의정서 과학자그룹회의 참석 과학자와 정보교환 및 협력라인 구축

(2021년)

○ 환경 NGO (GREENPEACE) 협력라인 구축

- 런던의정서 과학자그룹회의 참석을 통한 관련 과학자 및 NGO 관련자와 정보교환 및 협력라인 구축

○ 국제해저기구/런던의정서 과학자그룹 협력 라인 구축

- 국제해저기구 광구보유국들과 협력관계를 유지하며, 탐사권 연장신청(망간단괴, '21.04~' 26.04) 등과 같은 현안사항에 공조
- 런던의정서 과학자그룹회의 참석 과학자와 정보교환 및 협력라인 구축

(2022년)

○ 환경 NGO (GREENPEACE) 협력라인 구축

- 런던의정서 과학자그룹회의 참석을 통한 관련 과학자 및 NGO 관련자와 정보교환 및 협력라인 구축

○ 국제해저기구/런던의정서 과학자그룹 협력 라인 구축

- 국제해저기구 광구보유국들과 협력관계를 유지하며, 체약자 공동 현안사항에 공조
- 런던의정서 과학자그룹회의 참석 과학자와 정보교환 및 협력라인 구축

3

연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도

3-1. 정성적 연구개발성과

가. 총사업기간(2019 ~ 2022) 목표 대비 달성도

성과목표	연구내용	가중치	달성실적	계획대비 연구실적 달성율(B) (%)
연구시료 확보	선광잔류물 시료 확보	0.15	- 동태평양 망간단괴 해역에서 20점의 다중주상시료/박스형시료 획득 - 인도양 중앙해령 지역에서 2회의 TV Grab 운영을 통해 기반암 시료 획득	67 ^{*1}
	수층별 생물 자료 수집		- 동태평양 7개 정점, 인도양 8개 정점의 유광대 및 1000 m 및 최저 수층에서 원핵생물 및 일차생산자 생물량 및 다양성 정보 확보	
	독성실험 생물 확보		- 동태평양 망간단괴 해역, 인도양 해저열수광상 해역, 서태평양 망간각 해역에서 플랑크톤 네트를 이용하여 동물성플랑크톤 시료 획득	
배출해역 환경특성 규명	수층 환경자료 획득	0.04	- 동태평양 11개 정점, 인도양 8개 정점에서 수층환경자료 확보	100
현장실험 및 검증	생물 현장 독성실험	0.14	- 열수광상파쇄물 및 선광 후 잔류물의 식물플랑크톤 및 세균 군집에 미치는 영향 파악 - 동태평양 망간단괴 해역 동물플랑크톤 독성실험(7일간) 수행 - 서태평양 망간각 해역 동물플랑크톤 독성실험 수행 중	100
	주요 오염인자별 생태계 영향 분석		- 열수광상의 선광 후 잔류물에서 파쇄물과 유사한 저해 패턴이 나타남을 확인 - 이러한 영향은 용출물 보다는 입자 자체의 영향이 큰 것으로 파악됨 - 열수광상파쇄물 및 선광 후 잔류물의 세균 활성, 군집 및 물질순환에 미치는 영향 파악 - 북서태평양 해역 식물플랑크톤 대상으로 망간단괴, 해저열수광상 영향 분석 - 서태평양 해역 식물플랑크톤 대상으로 망간단괴, 해저열수광상 영향 분석	
오염인자 인벤토리 구축	선광잔류물 화학특성 분석	0.19	- ICP-MS와 EPMA 분석을 통해 sulfide mineral의 화학특성을 분석 (3개 연구지역, 4개 type) - 황화광 선광실험 잔류물을 입자상 및 용존상으로 분리하여 화학성분 분석	100
	오염인자 실내 용출 실험		- 화학특성 분석된 시료를 대상으로	

			control과 11개 선광시료에 대해 10일간 용출실험 수행	
	동위원소비 분석기반 구축		- 22개 해저열수광상(sulfide minerals) Cu, Zn 동위원소 분석을 위하여 column separation을 통한 원소분리 완료	100
	금속동위원소 특성분석		- MC-ICP-MS 분석을 통해 황화광물의 Cu, Zn, Pb 동위원소비 분석(3개 연구지역, 4개 type, 총 21개 시료)	
	선광잔류물 물리/화학특성 DB 구축		- ICP-MS 분석을 통한 선광전/후 물질, 다양한 황화광물에 대한 화학특성 자료 축적	
	금속농도/동위원소비 라이브러리 구축		- 선광잔류물/용출수 내 금속농도/동위원소비 라이브러리 구축 - 해수/퇴적물 내 Pb, Cu, Zn 안정동위원소비 분석	
	오염인자 식별/추적기법 정리		- 선광잔류물/용출수/해수/퇴적물/방오도로 내 금속농도/동위원소비 라이브러리 구축 - 오염인자 식별/추적기법 정리	
생태영향/생물독성평가 기법 확립	현장 독성실험 대상생물 확보 (인도양)	0.14	- 독성실험생물로 적합한 Cyclopoide 요각류 <i>Oncaea venusta</i> 채집 - 플랑크톤 네트를 이용해 치사율 측정용 동물플랑크톤 시료 채집	100
	생태/분자 생체지표 발굴 (망간단괴)		- 생태적 endpoint 조사; 만성 독성시험방법에 의한 유용 특정 endpoint 발굴 - NGS 이용 분자생체지표 발굴; 망간단괴 특이적 반응 유전자 탐색	
	생태/분자 생체지표 발굴 (해저열수광상)		- 해저열수광상 용출수에 대한 생태적 endpoint 발굴 - NGO 이용 분자생체지표 발굴	
	생물독성평가기법 개발		- 요각류 <i>Tigriopus japonicus</i> 를 이용한 망간단괴와 해저열수광상의 독성평가기법 2건 작성	
	생물군집구조 및 활성에 미치는 영향		- 현장 및 실험실에서 원광 및 선광잔류물의 개체성장률 및 치사율에 기반한 독성실험 완료 - 국내 연안 시료를 대상으로 현장 및 실험실에서 원광 및 선광잔류물의 개체성장률 및 치사율에 기반한 독성실험 완료	
	배출해역 물질순환특성 변동성 연구		- 북서태평양 해역의 미생물에 망간단괴 파쇄물 및 해저열수광상 선광잔류물이 미치는 영향 분석	
	생태계영향 모니터링 기술개발		- 망간단괴 파쇄물 및 해저열수광상 선광잔류물이 미치는 영향 분석	
입자확산 모델링	확산 검증 실험	0.05	- 망간단괴 파쇄입자의 침강속도 규명을 통한 입자확산모형	100

	배출 잔류물 확산도 작성		- 잔류물 입자의 침강양상 규명 - 선광잔류물 금속 용출물의 확산도 작성	
	확산모델 간접적 현장검증		- 인도양 중앙해령 3지점 대상 선광잔류물 과 용출물 확산양상 모델링	
	입자확산 전문가모델 구성		- 현장기반 입자확산 예측모델 개발	
	선광잔류물 확산범위 예측지도 제작		- 잔사 배출해역 확산 지도 작성 및 제공	
선광 후보기술 도출	유가광물회수 기초연구	0.05	- 열수광상 부유선광 및 단체분리 기초실험 완료 - 총 100 kg의 선광실험 잔류물 제작 완료	100
	유가광물 상호분리기술 연구		- 해저열수광상 부유선광 산출물 별 광물/ 화학적 특성 규명 - 해저열수광상 선별공정 개략설계	
	유가광물 품위/실수율 향상연구		- 유가광물 품위/실수율 향상을 위한 실험 내용 추가 (중정석 제거)	
	개략 선광공정설계		- 부유선별 개략 공정도 제시	
저감/처리기술 도출	정화처리 후보기술 적용가능성 시험	0.15	- 국내외 관련 정화 기술 현황 조사 - 정화처리 후보기술(물리적, 화학적, 복 합적) 적용 가능성 시험 및 평가(망간단 괴)	100
	정화처리기술 공정 검토		- 시험, 평가 대상 정화처리 후보기술의 주요 공정(Process design) 검토	
	정화 처리기술 심화 시험		- 관련 기술 동향 조사 및 정화 처리 기술 심화 시험	100
	정화처리 후보기술 도출		- 광종별(망간단괴, 해저열수광상) 후보 처리기술 도출	
정화처리기술 공정개념도 개발	- 공정개념도 2건 개발/제시			
제도/환경변화 대응	국제기구 동향파악 및 대응	0.09	- 런던협약/의정서 과학자그룹회의 및 당 사국총회 참석 - 국제해저기구 법기위/이사회 참석	100
	국내외 협력 네트워크 구축		- 환경 NGO 협력라인 구축 - 국제해저기구/런던의정서 과학자그룹 협 력 라인 구축	100
계		1		94.3

주) *1. COVID-19로 인해 2020년 실해역탐사를 수행하지 못함

나. 2019년 목표 대비 달성도

연차별 달성내용				연차별 계획대비 연구실적 달성율(B) (%)
성과목표	연구내용	가중치 (A)	달성실적	
연구시료 확보	선광잔류물 시료 확보	0.2	- 동태평양 망간단괴 해역에서 10점의 다중주상시료/박스형시료 획득 - 인도양 중앙해령 지역에서 2회의 TV Grab 운영을 통해 기반암 시료 획득	100
	수층별 생물 자료 수집		- 동태평양 5개 정점, 인도양 8개 정점의 유광대 및 1000 m 및 최저 수층에서 원핵생물 및 일차생산자 생물량 및 다양성 정보 확보	
	독성실험 생물 확보		- 동태평양 및 인도양 열수해역에서 플랑크톤 네트를 이용하여 동물성플랑크톤 시료 획득	
배출해역 환경특성 규명	수층 환경자료 획득	0.05	- 동태평양 5개 정점, 인도양 8개 정점에서 수층환경자료 확보	100
현장실험 및 검증	생물 현장 독성실험 (인도양 해역)	0.15	- 열수광상파쇄물 및 선광 후 잔류물의 식물플랑크톤 및 세균 군집에 미치는 영향 파악	100
	주요 오염인자별 생태계 영향 분석		- 열수광상의 선광 후 잔류물에서 파쇄물과 유사한 저해 패턴이 나타남을 확인 - 이러한 영향은 용출물 보다는 입자 자체의 영향이 큰 것으로 파악됨	100
오염인자 인벤토리 구축	선광잔류물 화학특성 분석	0.15	- ICP-MS와 EPMA 분석을 통해 sulfide mineral의 화학특성을 분석 (3개 연구지역, 4개 type) - 황화광 선광실험 잔류물을 입자상 및 용존상으로 분리하여 화학성분 분석	100
	오염인자 실내 용출 실험		- 화학특성 분석된 시료를 대상으로 control과 11개 선광시료에 대해 10일간 용출실험 수행	100
	동위원소비 분석기반 구축		- 22개 해저열수광상(sulfide minerals) Cu, Zn 동위원소 분석을 위하여 column separation을 통한 원소분리 완료	100
생태영향/생물 독성평가 기법 확립	현장 독성실험 대상생물 확보 (인도양)	0.1	- 독성실험생물로 적합한 Cyclopid 요각류 Oncaea venusta 채집 - 플랑크톤 네트를 이용해 치사율 측정용 동물플랑크톤 시료 채집	100
	생물군집구조 및 활성에 미치는 영향		- 현장 및 실험실에서 원광 및 선광잔류물의 개체성장을 및 치사율에 기반한 독성 실험 완료	100
입자확산 모델링	확산 검증 실험	0.05	- 망간단괴 파쇄입자의 침강속도 규명을 통한 입자확산모형	100
선광 후보기술 도출	유가광물회수 기초연구	0.05	- 열수광상 부유선광 및 단체분리 기초실험 완료	100

			- 총 100 kg의 선광실험 잔류물 제작 완료	
저감/처리기술 도출	정화처리 후보기술 적용가능성 시험(1)	0.15	- 국내외 관련 정화 기술 현황 조사 - 정화처리 후보기술(물리적, 화학적, 복합적) 적용 가능성 시험 및 평가(망간단괴)	100
	정화처리기술 공정 검토(1)		- 1차년도 시험, 평가 대상 정화처리 후보기술의 주요 공정(Process design) 검토	100
제도/환경변화 대응	국제기구 동향파악 및 대응	0.1	- 런던협약/의정서 과학자그룹회의 및 당사국총회 참석 - 국제해저기구 법기위/이사회 참석	100
	국내외 협력 네트워크 구축		- 환경 NGO 협력라인 구축 - 국제해저기구/런던의정서 과학자그룹 협력 라인 구축	100
계		1		100

다. 2020년 목표 대비 달성도

연차별 달성내용				연차별 계획대비 연구실적 달성율(B) (%)
성과목표	연구내용	가중치 (A)	달성실적	
연구시료 확보	선광잔류물 시료 확보	0.2	- 실효역 탐사 취소로 시료 확보 실패	0
	수층별 생물 자료 수집			
	독성실험 생물 확보			
배출해역 환경특성 규명	수층 환경자료 획득	0.05	- 실효역 탐사 취소로 환경자료 확보 실패	0
현장실험 및 검증	생물 현장 독성실험 (인도양 해역)	0.15	- 실효역 탐사 취소로 현장실험 수행 못함	50
	주요 오염인자별 생태계 영향 분석		- 열수광상파쇄물 및 선광 후 잔류물의 세 균 활성, 군집 및 물질순환에 미치는 영 향 파악	
오염인자 인벤토리 구축	금속동위원소 특성분석	0.15	- MC-ICP-MS 분석을 통해 황화광물의 Cu, Zn, Pb 동위원소비 분석(3개 연구지역, 4개 type, 총 21개 시료)	100
	선광잔류물 물리/화학특성 DB 구축		- ICP-MS 분석을 통한 선광전/후 물질, 다 양한 황화광물에 대한 화학특성 자료 축 적	
생태영향/생물 독성평가 기법 확립	생태/분자 생체지표 발굴 (망간단괴)	0.1	- 생태적 endpoint 조사; 만성 독성시험방 법에 의한 유용 특정 endpoint 발굴 - NGS 이용 분자생체지표 발굴; 망간단괴 특이적 반응 유전자 탐색	80
	생물군집구조 및 활성에 미치는 영향		- 실효역탐사 취소로 현장실험 수행 못함 - 국내 연안 시료를 대상으로 현장 및 실험실에서 원광 및 선광잔류물의 개체성 장률 및 치사율에 기반한 독성실험 완료	
입자확산 모델링	배출 잔류물 확산도 작성	0.05	- 잔류물 입자의 침강양상 규명 - 선광잔류물 금속 용출물의 확산도 작성	100
선광 후보기술 도출	유가광물 상호분리기술 연구(1)	0.05	- 해저열수광상 부유선광 산출물 별 광물/ 화학적 특성 규명	100
저감/처리기술 도출	정화처리 후보기술 적용가능성 시험(2)	0.15	- 국내외 관련 정화 기술 현황 조사 - 정화처리 후보기술(물리적, 화학적, 복 합적) 적용 가능성 시험 및 평가(망간단 괴) 결과 도출	100
	정화처리기술 공정 검토(2)		- 2차년도 시험, 평가 대상 정화처리 후보 기술의 주요공정 검토	100
제도/환경변화 대응	국제기구 동향파악 및 대응	0.1	- 런던협약/의정서 과학자그룹회의 및 당 사국총회 참석(서면) - 국제해저기구 법기위/이사회 참석	100
	국내외 협력 네트워크 구축		- 국제해저기구/런던의정서 과학자그룹 협 력 라인 구축	100
계		1		65.5

라. 2021년 목표 대비 달성도

연차별 달성내용				연차별 계획대비 연구실적 달성율(B) (%)
성과목표	연구내용	가중치 (A)	달성실적	
연구시료 확보	선광잔류물 시료 확보	0.2	- 동태평양 광구해역 퇴적물, 망간단괴 시료 확보	100
	수층별 생물 자료 수집		- 동태평양 동물플랑크톤 시료 확보	
	독성실험 생물 확보		- 서태평양, 동태평양 독성실험시료 확보	
배출해역 환경특성 규명	수층 환경자료 획득	0.05	- 동태평양 망간단괴 광구해역 CTD 자료 확보 및 분석	100
현장실험 및 검증	생물 현장 독성실험 (태평양 망간단괴 해역)	0.07	- 동태평양 망간단괴 해역 동물플랑크톤 독성실험(7일간) 수행	100
	주요 오염인자별 생태계 영향 분석		- 북서태평양 해역 식물플랑크톤 대상으로 망간단괴, 해저열수광상 영향 분석	100
오염인자 인벤토리 구축	금속농도/동위원소비 라이브러리 구축	0.2	- 선광잔류물/용출수 내 금속농도/동위원소비 라이브러리 구축 - 해수/퇴적물 내 Pb, Cu, Zn 안정동위원소비 분석	100
생태영향/생물 독성평가 기법 확립	생태/분자 생체지표 발굴	0.1	- 해저열수광상 용출수에 대한 생태적 endpoint 발굴 - NGO 이용 분자생체지표 발굴	100
	배출해역 물질순환특성 변동성 연구		- 북서태평양 해역의 미생물에 망간단괴 파쇄물 및 해저열수광상 선광잔류물이 미치는 영향 분석	100
입자확산 모델링	확산모델 간접적 현장검증	0.05	- 인도양 중앙해령 3지점 대상 선광잔류물 과 용출물 확산양상 모델링	100
선광 후보기술 도출	유가광물 상호분리기술 연구(2)	0.05	- 해저열수광상 선별공정 개략설계	100
저감/처리기술 도출	정화 처리기술 심화 시험	0.15	- 관련 기술 동향 조사 및 정화 처리 기술 심화 시험	100
	정화 처리기술 공정 검토(3)		- 정화 처리 후보 기술의 주요 공정 검토	100
제도/환경변화 대응	국제기구 동향파악 및 대응	0.1	- 런던협약/런던의정서 합동당사국회의 참석 및 동향파악	100
	국내외 협력 네트워크 구축		- 국제해저기구/런던의정서 과학자그룹 협력라인 구축	100
2단계 연구기획	2단계 R&D사업도출 기획 경제성 평가	0.03	- 2단계 연구사업 분야 도출 - 경제성 평가 완료	100
계		1		100

마. 2022년 목표 대비 달성도

연차별 달성내용				연차별 계획대비 연구실적 달성율(B) (%)
성과목표	연구내용	가중치 (A)	달성실적	
현장실험 및 검증	현장시료 확보 및 독성실험	0.2	- 서태평양 망간각 해역 동물플랑크톤 독성실험 수행 중	100
	주요 오염인자별 생태계 영향 분석		- 서태평양 해역 식물플랑크톤 대상으로 망간단괴, 해저열수광상 영향 분석	100
오염인자 인벤토리 구축	오염인자 식별/추적기법 정리	0.25	- 선광잔류물/용출수/해수/퇴적물/방오도료 내 금속농도/동위원소비 라이브리러리 구축 - 오염인자 식별/추적기법 정리	100
생태영향/생물 독성평가 기법 확립	생물독성평가기법 개발	0.25	- 요각류 <i>Tigriopus japonicus</i> 를 이용한 망간단괴와 해저열수광상의 독성평가기법 2건 작성	100
	생태계영향 모니터링 기술개발		- 망간단괴 파쇄물 및 해저열수광상 선광잔류물이 미치는 영향 분석	100
입자확산 모델링	입자확산 전문가모델 구성	0.05	- 현장기반 입자확산 예측모델 개발	100
	선광잔류물 확산범위 예측지도 제작		- 잔사 배출해역 확산 지도 작성 및 제공	
선광 후보기술 도출	유가광물 품위/실수율 향상연구	0.05	- 유가광물 품위/실수율 향상을 위한 실험 내용 추가 (중정석 제거)	100
	개략 선광공정설계		- 부유선별 개략 공정도 제시	
저감/처리기술 도출	정화처리 후보기술 도출	0.15	- 광종별(망간단괴, 해저열수광상) 후보처리기술 도출	100
	정화처리기술 공정개념도 개발		- 공정개념도 2건 개발/제시	100
제도/환경변화 대응	국제기구 동향파악 및 대응	0.05	- 런던협약/런던의정서 합동당사국회의 참석 및 동향파악	100
	국내외 협력 네트워크 구축		- 국제해저기구/런던의정서 과학자그룹 협력라인 구축	100
계		1		100

바. 계획하지 않은 성과 및 관련 분야 기여사항

☞ 해당 시안 작성

○

3-2. 정량적 연구개발성과

가. 총사업기간(2019~2022) 목표 대비 달성도

구분		가중치	설정목표			실적	
			목표(건)		세부 가중치	달성(건)	달성도(%)
과학적 성과	논문	70	mrnIF 81점 이상	-	-	5	
			mrnIF 61~80	3	23	7	100
			mrnIF 41~60	7	38	6	100
			mrnIF 40점 이하	8	25	2	100
			KCI/SCOPUS	8	15	4	62.5
			소계	26	100	24	97.25*
	저서	-	국제저서	-	-		
			국내저서	-	-		
			국제편저	-	-		
			역서 등	-	-		
소계			-	-			
기술적 성과	특허	20	국제특허 출원	1	10	2	100
			국제특허 등록	1	25	1	100
			국제특허 추가등록	-	-		
			국내특허 출원	2	20	3	100
			국내특허 등록	3	45	4	100
			소계	7	100	10	100**
경제적 성과	기술료	-	기술이전 성과	-	-		
사회적, 인프라	홍보활동	3.5	대중강연/인터뷰	4	100	3	75
	세미나	1	외부협력 세미나 개최	3	100	3	100
	대외활동	5.5	학술발표	18	100	18	100
계	-	100					97.2***

* 논문실적 중 상위 달성실적은 하위 달성실적으로 계산

** 국제특허는 '20년과 '21년에 2건을 출원하였으나 현재까지 심사 중이어 국제특허 등록성과 미달성. 하지만 국내특허 등록이 목표보다 2건을 초과달성됨

*** 최종달성도 : $97.25 \times 0.7 + 100 \times 0.2 + 75 \times 0.035 + 100 \times 0.01 + 100 \times 0.055 = 97.2$

나. 2019년 목표 대비 달성도

구분		가중치	설정목표			실적		
			목표(건)		세부 가중치(%)	달성(건)	달성도(%)	
과학적 성과	논문	0.7	mrnIF 81점 이상			1		
			mrnIF 61~80					
			mrnIF 41~60	2	50	1	100	
			mrnIF 40점 이하	4	50	3	75	
			소계	6	100	5	87.5*	
	저서			국제저서				
				국내저서				
				국제편저				
				역서 등				
				소계				
기술적 성과	특허	0.2	국제특허 출원			1		
			국제특허 등록					
			국제특허 추가등록					
			국내특허 출원	1	40	1	100	
			국내특허 등록	1	60	2	100	
			소계	2	100	3	100	
경제적 성과	기술료		기술이전 성과					
사회적, 인프라	홍보활동	0.05	대중강연/인터뷰	1		0		
	대외활동	0.05	외부세미나/학술 발표	5		10	100	
계	-	1			-		86.25	

다. 2020년 목표 대비 달성도

구분		가중치	설정목표			실적		
			목표(건)		세부 가중치(%)	달성(건)	달성도(%)	
과학적 성과	논문	0.7	mrnIF 81점 이상			1		
			mrnIF 61~80	1	30	1	100	
			mrnIF 41~60	2	40	1	100	
			mrnIF 40점 이하	4	30	1	25	
			소계	7	100	4	77.5*	
	저서			국제저서				
				국내저서				
				국제편저				
				역서 등				
				소계				
기술적 성과	특허	0.2	국제특허 출원			1		
			국제특허 등록					
			국제특허 추가등록					
			국내특허 출원	1	40	1	100	
			국내특허 등록	1	60	1	100	
			소계	2	100	3	100	
경제적 성과	기술료		기술이전 성과					
사회적, 인프라	홍보활동	0.05	대중강연/인터뷰	1		0		
	대외활동	0.05	외부세미나/학술 발표	5		3	60	
계	-	1			-		76	

라. 2021년 목표 대비 달성도

구분		가중치	설정목표			실적		
			목표(건)		세부 가중치(%)	달성(건)	달성도(%)	
과학적 성과	논문	0.7	mrnIF 81점 이상			1		
			mrnIF 61~80	1	30	4	100	
			mrnIF 41~60	1	20	2	100	
			mrnIF 40점 이하	2	30	1	100	
			KCI/SCOPUS	2	20	1	100	
			소계	6	100	8	100*	
	저서			국제저서	-		-	
				국내저서	-		-	
				국제편저	-		-	
				역서 등	-		-	
소계				-		-		
기술적 성과	특허	0.2	국제특허 출원	1	40	1	100	
			국제특허 등록	-		-		
			국제특허 추가등록	-		-		
			국내특허 출원	-		-		
			국내특허 등록	1	60	1	100	
			소계	2	100	2	100	
경제적 성과	기술료		기술이전 성과					
사회적, 인프라	홍보활동	0.02	대중강연/인터뷰	1		2	100	
	세미나 개최	0.02	외부협력 세미나 개최	1		1	100	
	대외활동	0.06	학술발표	4		3	75	
계	-	1			-		98.5	

마. 2022년 목표 대비 달성도

구분		가중치	설정목표			실적		
			목표(건)		세부 가중치	달성(건)	달성도(%)	
과학적 성과	논문	0.7	mrnIF 81점 이상			3		
			mrnIF 61~80	1	30	2	100	
			mrnIF 41~60	2	40	2	100	
			mrnIF 40점 이하	2	20	-	100	
			KCI/SCOPUS	2	10	1	100	
			소계	7	100	8	100*	
	저서			국제저서				
				국내저서				
				국제편저				
				역서 등				
소계								
기술적 성과	특허	0.2	국제특허 출원					
			국제특허 등록	1	100			
			국제특허 추가등록					
			국내특허 출원			1		
			국내특허 등록			1	100	
			소계	1	100	2	100**	
경제적 성과	기술료		기술이전 성과					
사회적, 인프라	홍보활동	0.02	대중강연/인터뷰	1		1	100	
	대외활동	0.08	외부세미나/학술 발표	5		3	60	
계	-	1			-		96.8	

* 논문실적 중 상위 달성실적은 하위 달성실적으로 계산

** 국제특허는 '21년에 출원하여 현재까지 심사 중이며, '22년에는 국내특허 출원/등록 성과가 있어 달성도를 100%를 계산함

3-3. 세부 정량적 연구개발성과

[과학적 성과]

□ 논문(국내외 전문 학술지) 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCIE 여부 (SCIE/비SCIE)	게재일	등록번호 (ISSN)	기여율 (mrrIF)
(2019년)										
1	Effects of steroid hormones for sexual reproduction of rotifer, <i>Brachionus rotundiformis</i>	한국산학기술학회논문지	이균우	20	대한민국	한국산학기술학회	KCI	2019.10	1975-4701	-
2	Removal of heavy metals using rhamnolipid biosurfactant on manganese nodules	Water, Air and Soil Pollution	이아름	230	스위스	Springer	SCIE	2019.11	0049-6979	42.222
3	생물계면활성제 람노리피드를 이용한 심해저 광업 잔재물 내 중금속 정화	대한환경공학회지	김효진	41	대한민국	대한환경공학회	KCI	2019.10	1225-5025	-
4	Biomarker-based seawater temperatures of winter sinking particles and core-top sediment in the Ulleung Basin of the East Sea	Ocean Science Journal	김형직	54	대한민국	한국해양과학기술원	SCIE	2019.09	1738-5261	7.692
5	Suppressed CO ₂ outgassing by an enhanced biological pump in the Eastern Tropical Pacific	Journal of Geological Research: Oceans	김형직	124	미국	Geophysical Union	SCIE	2019.10	2169-9275	87.692
(2020년)										
6	Effects of temperature changes on life parameters, oxidative stress, and antioxidant defense system in the monogonont marine rotifer <i>Brachionus plicatilis</i>	Marine Pollution Bulletin	한정훈	155	영국	Elsevier	SCIE	2020.05	0025-326X	97.170
7	Estimation of Settling Velocity and Floc Distribution through Simple Particles Sedimentation Experiments	Journal of Marine Science and Engineering	이육재	8	스위스	MDPI	SCIE	2020.07	2077-1312	53.030
8	New approach to remove heavy metals from wastewater by the coagulation of alginate-rhamnolipid solution with aluminum sulfate	Water	이아름	12	스위스	MDPI	SCIE	2020.12	2073-4441	67.742
9	선광잔류물의 친환경적 처리기술: 심해저광물자원개발시 발생하는 선광잔류물 특성 연구	자원환경지질	문인경	53	대한민국	대한자원환경지질학회	KCI	2020.12	1225-7281	
(2021년)										
10	Biological carbon pump efficiency enhanced by atmospheric dust deposition in the North Pacific Subtropical Gyre	J. of Marine Systems	김형직	224	네덜란드	Elsevier	SCIE	2021.12	0924-7963	71.560
11	Geochemically Defined Mean Position of the Intertropical Convergence Zone in the Central Pacific	Geophysical Research Letters	서인아	48	미국	AMER GEOPHYSICAL UNION	SCIE	2021.10	0094-8276	84.925
12	Copper, zinc and lead isotopic delta values and isotope ratios of various geological and biological reference materials	Geostandards and Geoanalytical Research	정혜령	45	미국	Wiley	SCIE	2021.09	1639-4488	68.966
13	Characteristics of sediment resuspension on a deep abyssal plain in the Eastern Tropical Pacific Ocean	J. of Sea Research	김민경	175	네덜란드	Elsevier	SCIE	2021.09	1385-1101	61.468
14	Chemical properties of heavy metal-contaminated soils from a Korean military shooting range: Evaluation of Pb sources using Pb	Applied Sciences-Basel	문인경	11	스위스	MDPI	SCIE	2021.07	2076-3417	58.427

	isotope ratios Picocyanobacterial contribution to be the total primary production in the Northwestern Pacific Ocean	Water	이호원	13	스위스	MDPI	SCIE	2021.06	2073-4441	60.825
16	Characterization of Fines Produced by Degradation of Polymetallic Nodules from the Clarion-Clipperton Zone	MINERALS	김문기	11	스위스	MDPI	SCIE	2021.02	2075-163X	65.517
17	Identification and response of cytochrome P450 genes in the brackish water flea Diaphanosoma celebensis after exposure to benzo a pyrene and heavy metals	Molecular Biology Reports	한정훈	48	네덜란드	Springer	SCIE	2021.01	0301-4851	19.388

(2022년)

18	Effects of leachates from hydrothermal ore particulates on life cycle parameters and expression of defense-related genes in the marine copepod Tigriopus japonicus	Water, Air, and Soil Pollution	한정훈	233	스위스	Kluwer Academic Publishers	SCEI	2022.08	1573-2932	48.485
19	심해저 광업 잔재물에 함유된 유해 중금속 중 니켈의 화학적 세척 처리 시 황산 알루미늄의 효과	대한환경공 학지	이가은	43	대한민국	대한환경공 학회	KCI	2022.03	1225-5025	
20	Distribution of rare earth elements and Yttrium in sediments from the Clarion-Clipperton Fracture Zone, Northeastern Pacific Ocean	Geochemis try, Geophysic s, Geosystem s	형기성	23	미국	Geochemic al Society	SCIE	2022.07	1525-2027	80.233
21	Potential short-term effects of mine tailings on phytoplankton assemblages in the open ocean	Journal of Marine Science and Engineerin g	최동한	10	스위스	MDPIAG	SCIE	2077-1 312	2077-1312	80.000
22	Latitudinal changes in elemental composition of smectite in deep sea sediments and its implication for microbial activity along the transect of equatorial Pacific Ocean	Applied Clay Science	정재우	229	네덜란드	Elsevier	SCIE	2022.11	0169-1317	96.552
23	Indian monsoon variability in the Mahanadi Basin over the last two glacial cycles and its implications on the Indonesian throughflow	Geoscience Frontiers	이종민, 유찬민	14	대만	China Univ. of Geosciences	SCIE	2023.01	1674-9871	96.517
24	Applicability and extraction characteristics of aluminum sulfate as extractant of harmful heavy metals for on-site treatment of deep-sea mining tailings	Water, Air, & Soil Pollution	이가은, 김경련				SCIE			48.48

□ 국내 및 국제 학술회의 발표

번호	회의 명칭	발표자	발표 일시	장소	국명
----	-------	-----	-------	----	----

(2019년)

1	PICES-2019 Annual Meeting	박준상	2019.10.24		
2	10th International Conference on the Remediation and Management of Contaminated Sediments	김경련	2019.02.14		미국
3	4th Green and Sustainable Chemistry	이아름	2019.05.07		독일
4	2019년 해양과학기술협의회 공동학술대회	이아름	2019.05.17		대한민국
5	29th Goldschmidt Conference	정혜령	2019.08.20		영국
6	29th Goldschmidt Conference	이지현	2019.08.20		영국

7	PICES-2019 Annual Meeting	윤현진	2019.10.24		
8	한국해양학회 추계학술발표회	유장연	2019.11.01		대한민국
9	IEEC&BWR 2019	이아름	2019.12.11		독일
10	IEEC&BWR 2019	김효진	2019.12.11		대한민국

(2020년)

11	2020 춘계지질과과학기술공동학술대회	문인경	2020.06.10		대한민국
12	Goldschmidt Virtual 2020	문인경	2020.06.23		
13	2020추계지질과학연합학술대회	문인경	2020.10.27		대한민국

(2021년)

14	2021 한국해양학회 추계학술대회	박예은	2021.11.04	휘닉스 제주	대한민국
15	2021 한국환경준설학회 추계 학술대회	이가은, 김경련	2021.11.13	연세대학교 세브란스빌딩	대한민국
16	2021 춘계지질과과학기술공동학술대회	문인경	2021.6.23	경주화백컨벤션 센터	대한민국

(2022년)

17	한국해양학회	박예은	2022.06.02	제주국제컨벤션 센터	대한민국
18	Underwater Minerals Conference	황규하	2022.10.6	Vinoy Convention Center	미국

기술 요약 정보

연도	기술명	요약 내용	기술 완성도	등록 번호	활용 여부	미활용사유	연구개발기관 외 활용여부	허용방식

보고서 원문

연도	보고서 구분	발간일	등록 번호

생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물

번호	생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물 명	등록/기탁 번호	등록/기탁 기관	발생 연도

[기술적 성과]

지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신제품, 프로그램)

번호	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원			등록			기여율	활용 여부
			출원인	출원일	출원번호	등록인	등록일	등록번호		
(2019년)										
1	고함수율 미세토 유효활용을 위한 성장개량 처리방법 및 이를 이용한 시스템	대한민국				김경련	2019.5.7	10-1977744	100%	활용
2	고함수율 미세토 정화처리와 연계한 유효활용 제품 제조 방법 및 시스템	대한민국				김경련	2019.3.12	10-1959291	100%	활용
3	유해 중금속 인지키트 및 방법	대한민국	김경련	2019.6.20	10-2019-0073575					
(2020년)										
4	유해 중금속 인지키트 및 방법	대한민국				김경련	2020.3.4	10-2087215	100%	활용
5	심해저 채광 잔재물 정화처리 시스템 및 방법	대한민국	김경련	2020.4.21	10-2020-0048065					
6	Recognition kits and methods for harmful heavy metals	미국 (USA)	김경련	2020.6.3	USA Patent Application 16891409					
(2021년)										
7	심해저 채광 잔재물 정화처리 시스템 및 방법	대한민국				김경련	2021.1.5	10-2200926	100%	활용
8	Remediation treatment methods for deep-sea mining tailings and theirsystem	미국	김경련	2021.3.31	USA Patent Application 17221681					등록 여부 심사중
(2022년)										
9	심해저 광업 잔재물 처리와 연계한 현장 처분 시스템 및 방법	대한민국	김경련	2022.3.11	10-2022-0030826	김경련	2022.8.31	10-2440026	100%	활용

번호	제품화	방어	전용실시	통상실시	무상실시	매매/양도	상호실시	담보대출	투자	기타

저작권(소프트웨어, 서적 등)

번호	저작권명	창작일	저작자명	등록일	등록 번호	저작권자명	기여율

신기술 지정

번호	명칭	출원일	고시일	보호 기간	지정 번호

기술 및 제품 인증

번호	인증 분야	인증 기관	인증 내용		인증 획득일	국가명
			인증명	인증 번호		

표준화

국내표준

번호	인증구분 ¹⁾	인증여부 ²⁾	표준명	표준인증기구명	제안주체	표준종류 ³⁾	제안/인증일자

- * 1) 한국산업규격(KS) 표준, 단체규격 등에서 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 2) 제안 또는 인증 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 3) 신규 또는 개정 중 해당하는 사항을 기재합니다.

국제표준

번호	표준화단계구분 ¹⁾	표준명	표준기구명 ²⁾	표준분과명	의장단 활동여부	표준특허 추진여부	표준개발 방식 ³⁾	제안자	표준화 번호	제안일자

- * 1) 국제표준 단계 중 신규 작업항목 제안(NP), 국제표준초안(WD), 위원회안(CD), 국제표준안(DIS), 최종국제표준안(FDIS), 국제표준(IS) 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 2) 국제표준화기구(ISO), 국제전기기술위원회(IEC), 공동기술위원회1(JTC1) 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 3) 국제표준(IS), 기술시방서(TS), 기술보고서(TR), 공개활용규격(PAS), 기타 중 해당하는 사항을 기재합니다.

[경제적 성과]

시제품 제작

번호	시제품명	출시/제작일	제작 업체명	설치 장소	이용 분야	사업화 소요 기간	인증기관 (해당 시)	인증일 (해당 시)

기술 실시(이전)

번호	기술 이전 유형	기술 실시 계약명	기술 실시 대상 기관	기술 실시 발생일	기술료 (해당 연도 발생액)	누적 징수 현황

사업화 투자실적

번호	추가 연구개발 투자	설비 투자	기타 투자	합계	투자 자금 성격*

- * 내부 자금, 신용 대출, 담보 대출, 투자 유치, 기타 등에서 해당하는 사항을 기재합니다.

사업화 현황

번호	사업화 방식 ¹⁾	사업화 형태 ²⁾	지역 ³⁾	사업화명	내용	업체명	매출액		매출 발생 연도	기술 수명
							국내 (천원)	국외 (달러)		

- * 1) 기술이전 또는 자기실시 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 2) 신제품 개발, 기존 제품 개선, 신공정 개발, 기존 공정 개선 등에서 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 3) 국내 또는 국외 중 해당하는 사항을 기재합니다.

매출 실적(누적)

사업화명	발생 연도	매출액		합계	산정 방법
		국내(천원)	국외(달러)		
합계					

□ 사업화 계획 및 무역 수지 개선 효과

성과					
사업화 계획	사업화 소요기간(년)				
	소요예산(천원)				
	예상 매출규모(천원)	현재까지	3년 후	5년 후	
	시장 점유율	단위(%)	현재까지	3년 후	5년 후
		국내			
	국외				
	향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델, 제품 개발계획				
무역 수지 개선 효과(천원)	수입대체(내수)	현재	3년 후	5년 후	
	수출				

□ 고용 창출

순번	사업화명	사업화 업체	고용창출 인원(명)		합계
			yyyy년	yyyy년	
합계					

□ 고용 효과

구분			고용 효과(명)	
고용 효과	개발 전	연구인력		
		생산인력		
	개발 후	연구인력		
		생산인력		

□ 비용 절감(누적)

순번	사업화명	발생연도	산정 방법	비용 절감액(천원)
합계				

□ 경제적 파급 효과

(단위: 천원/년)

구분	사업화명	수입 대체	수출 증대	매출 증대	생산성 향상	고용 창출 (인력 양성 수)	기타
해당 연도							
기대 목표							

□ 산업 지원(기술지도)

순번	내용	기간	참석 대상	장소	인원

□ 기술 무역

(단위: 천원)

번호	계약 연월	계약 기술명	계약 업체명	계약업체 국가	기 징수액	총 계약액	해당 연도 징수액	향후 예정액	수출/수입

[사회적 성과]

법령 반영

번호	구분 (법률/시행령)	활용 구분 (제정/개정)	명 칭	해당 조항	시행일	관리 부처	제정/개정 내용

정책활용 내용

번호	구분 (제안/채택)	정책명	관련 기관 (담당 부서)	활용 연도	채택 내용

설계 기준/설명서(시방서)/지침/안내서에 반영

번호	구 분 (설계 기준/설명서/지침/안내서)	활용 구분 (신규/개선)	설계 기준/설명서/ 지침/안내서 명칭	반영일	반영 내용

전문 연구 인력 양성

번호	분류	기준 연도	현황														
			학위별				성별		지역별								
			박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	충청권	영남권	호남권	기타				

산업 기술 인력 양성

번호	프로그램명	프로그램 내용	교육 기관	교육 개최 횟수	총 교육 시간	총 교육 인원

다른 국가연구개발사업에의 활용

번호	중앙행정기관명	사업명	연구개발과제명	연구책임자	연구개발비

국제화 협력성과

번호	구분 (유치/파견)	기간	국가	학위	전공	내용

홍보 실적

번호	홍보 유형	매체명	제목	홍보일

포상 및 수상 실적

번호	종류	포상명	포상 내용	포상 대상	포상일	포상 기관

[인프라 성과]

연구시설·장비

구축기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	개발여부 (○/×)	연구시설·장비 종합정보시스템* 등록여부	연구시설·장비 종합정보시스템* 등록번호	구축일자 (YY.MM.DD)	구축비용 (천원)	비고 (설치 장소)

* 「과학기술기초법 시행령」 제42조제4항제2호에 따른 연구시설·장비 종합정보시스템을 의미합니다.

[기타 성과] **해당 시안 작성**

○

<참고 1> 연구성과 실적 증빙자료 예시

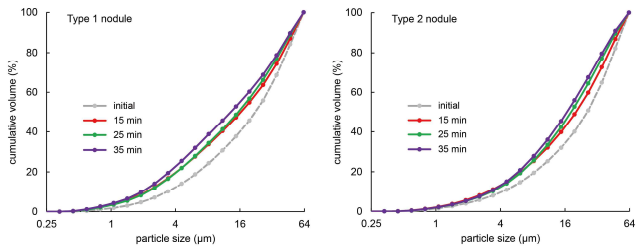
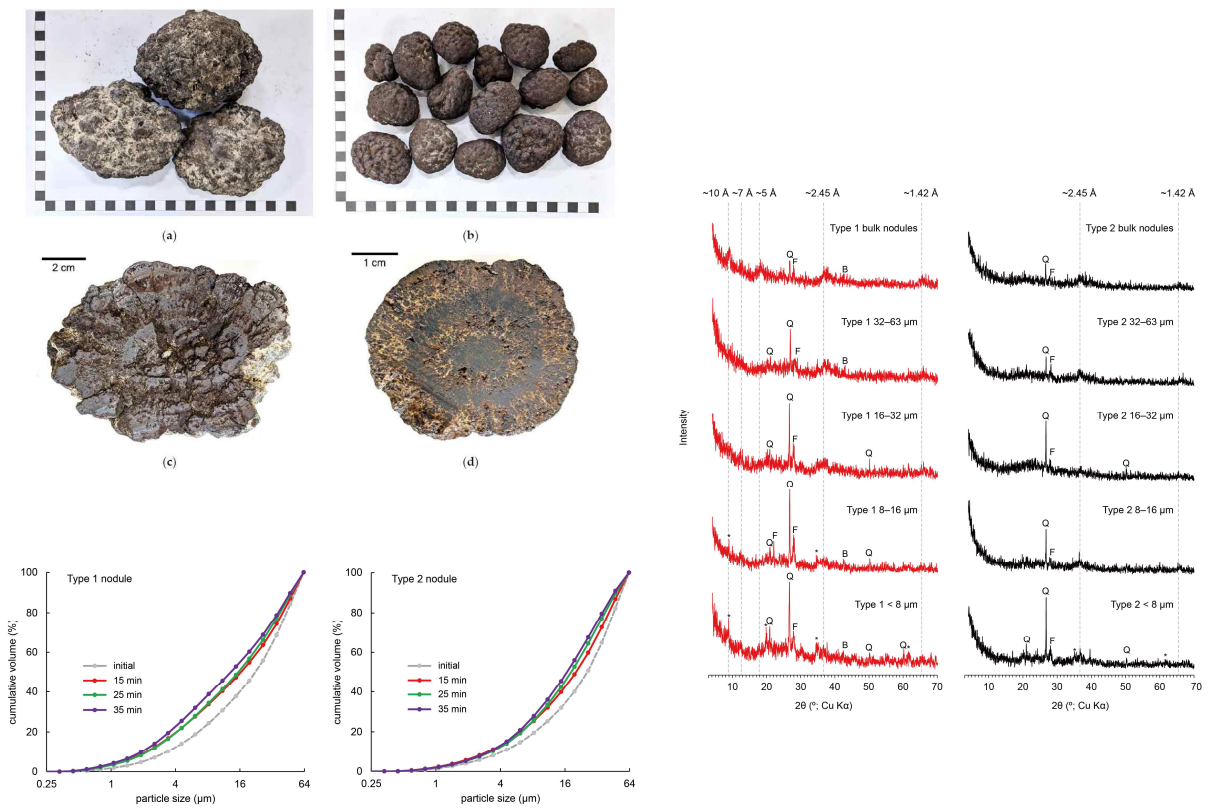
성과유형	첨부자료 예시
연구논문	논문 사본(저자, 초록, 사사표기)을 확인할 수 있는 부분 포함, 연구개발과제별 중복 첨부 불가)
지식재산권	산업재산권 등록증(또는 출원서) 사본(발명인, 발명의 명칭, 연구개발과제 출처 포함)
제품개발(시제품)	제품개발사진 등 시제품 개발 관련 증빙자료
기술이전	기술이전 계약서, 기술실시 계약서, 기술료 입금 내역서 등
사업화 (상품출시, 공정개발)	사업화된 제품사진, 매출액 증빙서류(세금계산서, 납품계약서 등 매출 확인가능 내부 회계자료) 등
품목허가	미국 식품의약국(FDA) / 식품의약품안전처(MFDS) 허가서
임상시험실시	임상시험계획(IND) 승인서

<참고 2> 국가연구개발혁신법 시행령 제33조제4항 및 별표 4에 따른 연구개발성과의 등록·기탁 대상과 범위

구분	대상	등록 및 기탁 범위
등록	논문	국내외 학술단체에서 발간하는 학술(대회)지에 수록된 학술 논문(전자원문 포함)
	특허	국내외에 출원 또는 등록된 특허정보
	보고서원문	연구개발 연차보고서, 단계보고서 및 최종보고서의 원문
	연구시설·장비	국가연구개발사업을 통하여 취득한 3천만 원 이상 (부가가치세, 부대비용 포함) 연구시설·장비 또는 공동활용이 가능한 모든 연구시설·장비
	기술요약정보	연차보고, 단계보고 및 최종보고가 완료된 연구개발성과의 기술을 요약한 정보
	생명자원 중 생명정보	서열·발현정보 등 유전체정보, 서열·구조·상호작용 등 단백질체정보, 유전자(DNA)칩·단백질칩 등 발현체 정보 및 그 밖의 생명정보
	소프트웨어	창작된 소프트웨어 및 등록에 필요한 관련 정보
기탁	표준	「국가표준기본법」 제3조에 따른 국가표준, 국제표준으로 채택된 공식 표준정보[소관 기술위원회를 포함한 공식 국제표준화기구(ISO, IEC, ITU)가 공인한 단체 또는 사실표준화기구에서 채택한 표준정보를 포함한다]
	생명자원 중 생물자원	세균, 곰팡이, 바이러스 등 미생물자원, 인간 또는 동물의 세포·수정란 등 동물자원, 식물세포·종자 등 식물자원, DNA, RNA, 플라스미드 등 유전체자원 및 그 밖의 생물자원
	화합물	합성 또는 천연물에서 추출한 유기화합물 및 관련 정보
	신품종	생물자원 중 국내외에 출원 또는 등록된 농업용 신품종 및 관련 정보

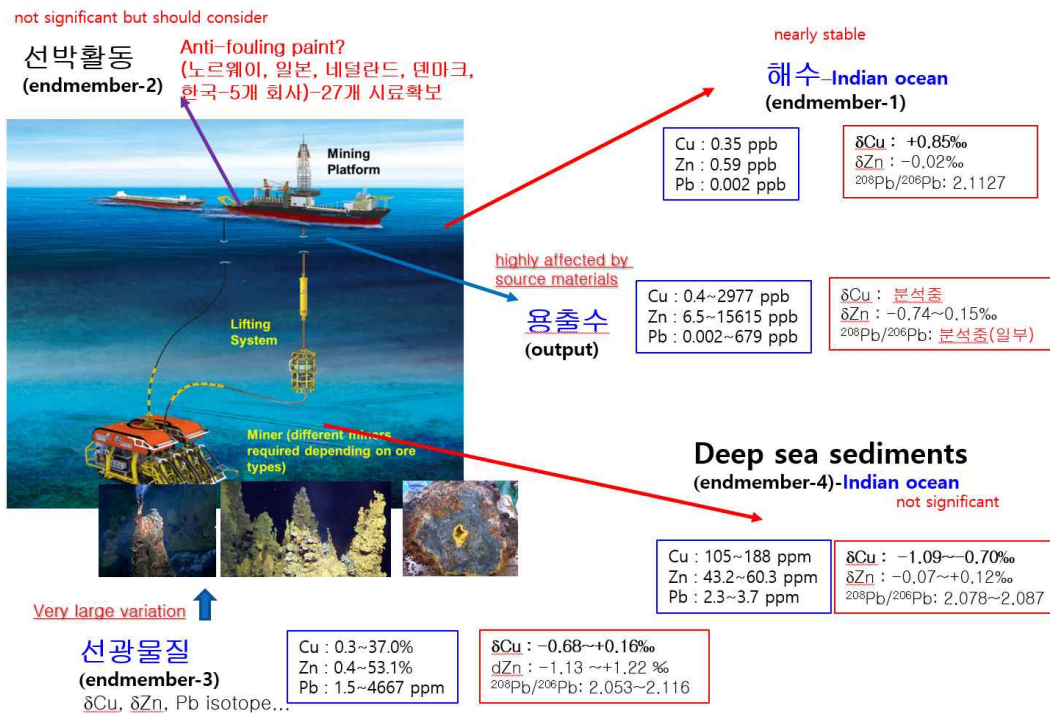
3-4. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

<p>우수성과 1 (성과목표 1)</p>	<p>세립질 망간단괴 표준시료 화학특성 규명 및 환경영향평가 적용성 검토</p>
<p>성과 내용</p>	<p>○ 모사실험을 통해 망간단괴 양광과정에서 형성될 세립질의 망간단괴 표준시료를 제작하고, 이의 광물학적·화학적 특성 규명을 통해 개발 시 주변 해양으로 배출되는 잔류물의 기원과 특성을 제시함</p> <p>- 선상에서 걸러내지 못할 정도인 세립 파쇄물의 기원을 밝혀냄으로써 친환경적 자원개발 시 고려해야 할 요인 제시</p> <p>- 망간단괴 파쇄과정에서 발생하는 파쇄물의 화학특성 차이를 유형별로 제시함</p>
<p>성과의 우수성</p>	<p>○ 망간단괴 개발 시 주요한 양광(lifting) 과정에서 발생하는 파쇄과정에 대한 심층적인 규명을 수행하였으며, 수십 μm 이하의 세립질 파편에 대한 특성 변화를 규명함</p> <p>- 세립질 입자일수록 플랫폼에서 회수가 어렵고, 다시 해양으로 배출될 가능성이 높다는 점에서 환경오염 연구에서 더욱 중요하게 다뤄져야 함</p> <p>- 세립질로 갈수록 망간단괴 자체의 화학특성 뿐 아니라, 망간단괴 내 포집되어 있는 퇴적물의 영향이 증가됨을 밝혀냄</p>



<p>증빙자료</p>	<p>- Characterization of fines produced by degradation of polymetallic nodules from the Clarion-Clipperton zone, Minerals, 2021.</p> <p>- 보고서 연구내용 (성과목표 1)</p>
-------------	---

우수성과 2 (성과목표 4)	해저 광물자원 개발시 잠재적인 오염원(end-member)의 금속농도/금속 안정동위원소 라이브러리 구축(세계최초)
성과 내용	<ul style="list-style-type: none"> ○ 해저광물자원 개발에 따른 금속 오염의 환경영향을 평가하기 위하여 예상되는 잠재적인 오염원(열수광상, 해수, 해저퇴적물, 용출수 등) 내 금속농도 및 금속 안정동위원소 자료를 처음으로 구축함 - 해수/용출수/퇴적물 내 금속 안정동위원소 분석을 위한 농축법/컬럼분리/분석 방법이 SCI 논문에 게재됨 (Geostandard & Geoanalytical Research(IF 3.62)) - 인도양 심층수, 해저퇴적물, 열수광상시료(인도양, 통가, 피지)와 이들 열수광상 시료에서 용출되는 용출수 내 금속 농도와 안정동위원소를 자료를 동시에 생산함
성과의 우수성	<ul style="list-style-type: none"> ○ 해저광물자원 개발시 금속 오염원에 따른 기여율 산정과 오염의 영향을 미치는 범위를 파악이 가능해짐 - 금속 농도위주의 환경영향 평가가 주를 이루고 있으나, KIOST 연구진이 전세계에서 처음으로 금속 농도 뿐만 아니라 안정동위원소 자료를 함께 적용하는 시도를 하였음 - 환경법의학 연구기법인 Isosource 혹은 PMF 모델에 구축된 농도/동위원소 자료의 적용사례는 다양한 환경 분야에서 적용이 가능함



해저광물자원 개발시 오염원의 End-member(해수, 퇴적물, 용출수) 내 금속 농도와 금속 안정동위원소 비 자료 구축

증빙자료	<ul style="list-style-type: none"> - Copper, zinc and lead isotopic delta values and isotope ratios of various geological and biological reference materials, Geostandards & Geoanalytical Research, 2021 - 보고서 연구내용 (성과목표 4)
------	---

우수성과 3
(성과목표 5)

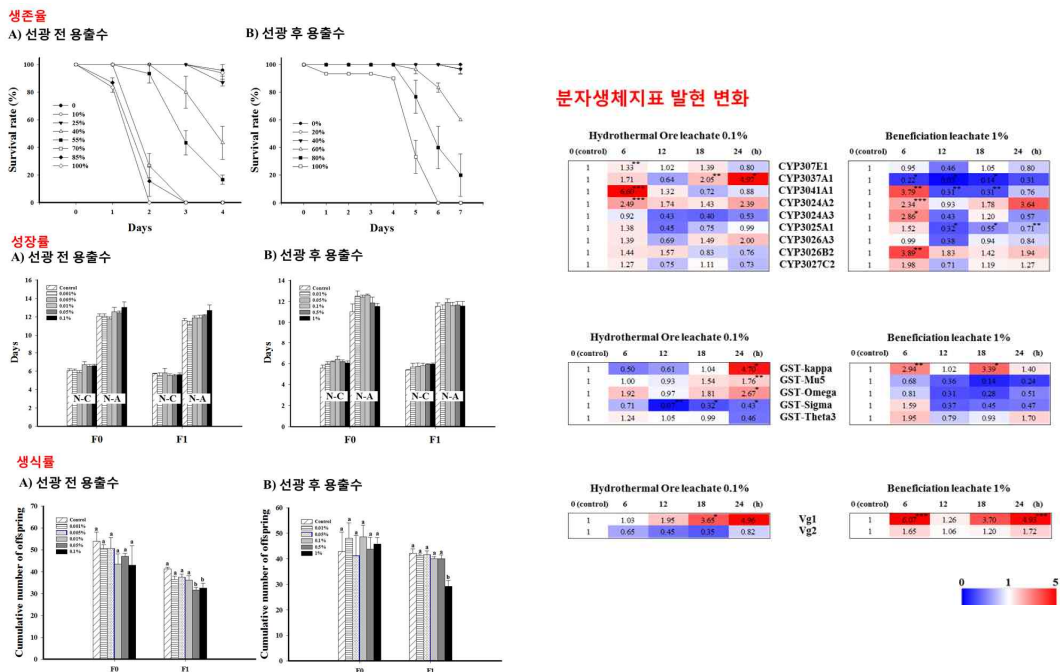
해저열수광상 입자 및 용출수의 생물독성평가를 위한 요각류
생태/분자생체지표(endpoint) 발굴

성과
내용

- 해저열수광상 개발 시 발생되고 해양으로의 유출가능성이 있는 열수광상물질의 생물영향을 평가하기 위하여 대상생물로 요각류를 선정하여 이들이 반응하는 생태/분자생체지표를 발굴함
- 실험실 모델 요각류 *Tigriopus japonicus*를 이용한 해저열수광상 입자 및 용출수에 대한 독성영향 (생존율, 성장률, 생식률) 확인
- 해저열수광상 입자 및 용출수에 대한 분자생체지표 발현변화 확인 및 생체분자 지표 발굴

성과의
우수성

- 해저열수광상 물질의 생물독성평가를 위한 요각류 생태/분자생체지표(endpoint) 발굴
- 요각류 *Tigriopus japonicus*를 이용한 해저열수광상 입자 및 용출수에 대한 생태지표(생존율, 성장률, 생식률), 분자생체 지표 발굴 및 발현변화를 확인함으로써 해저광물자원 개발시 예상되는 환경영향평가 가이드라인을 제시할 수 있음
- *T. japonicus*를 활용한 해저열수광상 선광잔류물질의 독성평가는 급성독성, 만성독성 및 분자적 지표로 평가 가능하며, 이를 토대로 독성평가기법을 확립함



선광 전 · 후 해저열수광상 용출수 노출에 따른 *Tigriopus japonicus* 변화

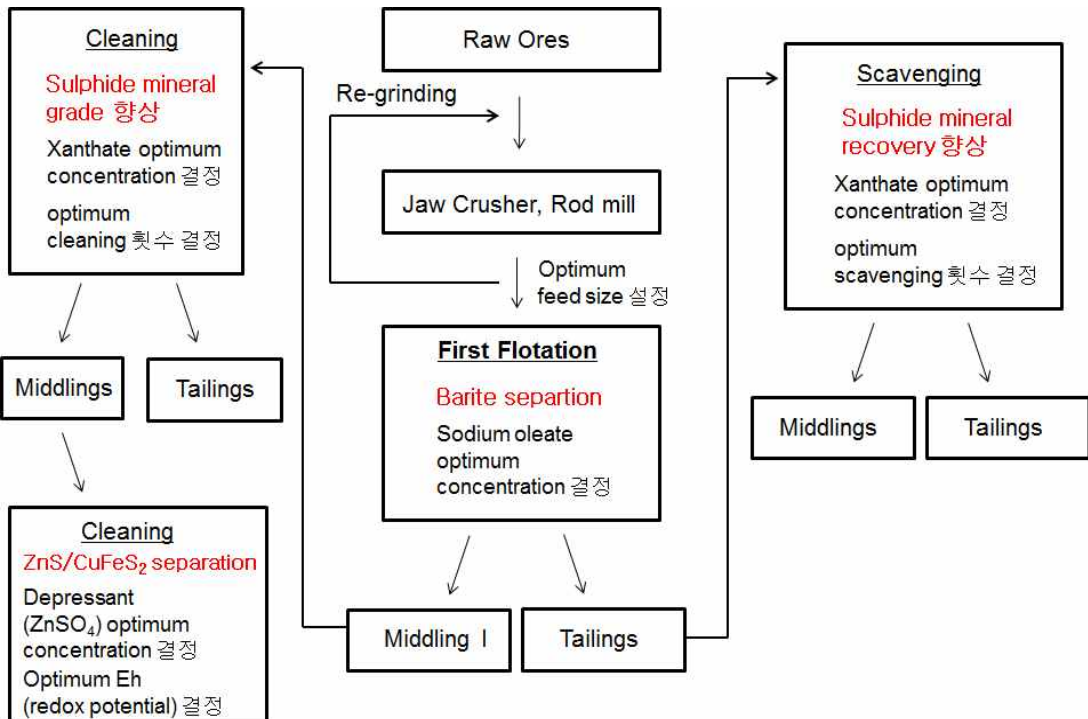
증빙자료

- Effects of leachates from hydrothermal ore particulates on life cycle parameters and expression of defense-related genes in the marine copepod *Tigriopus japonicus*, Water, Air and Soil Pollution, 2022.
- 보고서 연구내용 (성과목표 5)

우수성과 4 (성과목표 7)	해저열수광상 선상 선광처리 잔사물질 시범제작 및 개략 선광공정 설계
--------------------	---------------------------------------

성과 내용	<ul style="list-style-type: none"> ○ 해저열수광상 선광공정 구축을 위한 기초실험 수행 <ul style="list-style-type: none"> - 부유선별 및 단체분리를 이용한 황화광 선광기법을 해저열수광상에 적용 - Xanthate 포수제를 이용하여 부유선광 시도 - Fe, Cu, Zn, Ba, Pb 등이 약 70%의 회수율을 보임 ○ 최적 선광공정 설계를 위한 다양한 실험조건 적용 <ul style="list-style-type: none"> - 입도(-100 mesh, -200 mesh)에 따른 품위 변화 규명 - Scavenging, cleaning, depressant 사용 등 다양한 추가 처리를 통해 회수율 또는 품위 향상 가능성 보임
----------	---

성과의 우수성	<ul style="list-style-type: none"> ○ 최초로 해저열수광상 선광 시도 <ul style="list-style-type: none"> - 육상 황화광에 적용되던 기법을 해저열수광상에 적용 시도 - 일반적 육상광상과 비교 결과 유용광물과 맥석광물에서 차이 존재, 향후 회수율 및 품위 향상을 위한 추가 연구 방향 제시 ○ 선광잔류물 표준물질 제작 <ul style="list-style-type: none"> - 환경영향평가 및 독성실험에 사용될 표준물질 제작(입자상 20 kg, 용존상 80 kg)
------------	---



증빙자료	- 보고서 연구내용 (성과목표 7)
------	---------------------

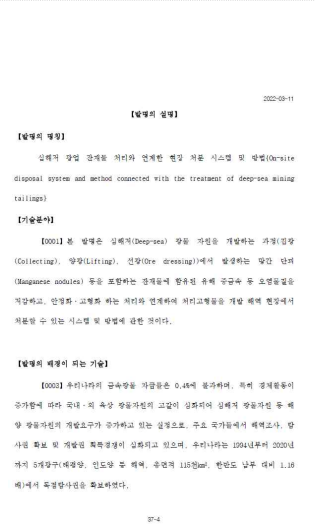
우수성과 5 (성과목표 8) 심해저 광업 잔사물질의 저감/처리를 위한 후보기술 도출 및 향후 실제 기술개발을 위한 핵심요소 기술 개발

성과 내용

- 정화 기술 개발에 필요한 후보 처리기술 도출 및 공정 개념도 개발
- 다양한 화학적 첨가제를 복합 사용하여 세척 처리기술 적용 가능성을 시험하고 각 광종(망간단괴, 해저열수광상)별 후보 처리기술을 도출하였으며, 각각의 공정 개념도를 개발함
- 이상의 연구 결과를 국내·외 논문, 학술발표 및 특허(등록, 출원)를 통하여 과학적, 기술적, 공학적 가치를 인정받았으며, 후속 연구를 위한 핵심 요소 기술을 확보함

성과의 우수성

- 2단계 R&D 사업 추진 시 정화 처리기술 개발을 위한 핵심 요소 기술 확보
- 대상 물질(심해저 광업 잔사물질 등)로부터 유해 중금속을 화학적 처리로 용출
- 용출된 유해 중금속 양이온이 함유된 폐액의 이온 교환 막여과 처리
- 막여과 처리와 연계, 잔류 고형물을 탈수, 안정화, 고형화시키는 정화 처리 시스템
- 정화 처리 전, 후 처리 산물의 유해 중금속을 현장에서 즉시 판정할 수 있는 키트 및 방법
- 처리 산물의 현장평가는 처리 산물을 해역에서 처분 전에 정화 정도가 충분한지 여부를 확인하는 것이며, 매체 성상이 유사한 퇴적물, 토양 및 폐액 등에도 적용할 수 있으며, 고상 및 액상 시료 모두 평가가 가능함



증빙자료

- Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 44(3), 77-85, 2022.
- 특허출원(10-2022-0030826, 2022.03.11) 및 특허등록(10-2440026, 2022.08.31.) '심해저 광업 잔사물질 처리와 연계한 현장 처분 시스템 및 방법'

3-5. 연구성과의 의의

구분	주요 내용
<p>자체 종합평가 의견</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 실험역 탐사와 연계되어 실시간 시료 획득 및 현장 실험 가능 <ul style="list-style-type: none"> - 기존 해양광물자원 사업과의 탐사연계를 통해 비용효율적 탐사 수행 - 망간단괴 해역 및 인도양 해저열수광상 해역 탐사를 통해 연구시료, 환경자료 확보 및 현장 독성실험, 용출실험 성공적 수행 - 독성실험 생물의 채집 및 배양 성공, 향후 독성실험 수행의 편의성 및 다양한 조건하에 실험 가능 ○ 해양광물자원개발 시 배출될 오염원 특성 인벤토리 구축 및 모니터링 생체지표 발굴 <ul style="list-style-type: none"> - 선광잔류물/용출수/해수/퇴적물/방오도로 내 금속농도/동위원소비 라이브러리 구축을 통해 광물자원 개발대상 해역에서 오염원의 기원을 추적할 수 있는 연구기반 구축 - 망간단괴와 해저열수광상을 대상으로 오염물질에 특징적으로 반응하는 생체지표를 발굴함으로써 효율적인 생물독성평가 연구기반 구축 - 인도양 중앙해령에서 배출해역의 해류와 개발 시나리오에 따른 선광잔류물 입자 및 용출물에 대한 확산양상을 모의함으로써 향후 개발잔류물의 농도와 양을 결정하는데 적용할 수 있는 확산모의 기반 확보 ○ 해저열수광상 선광 후보기술 도출 <ul style="list-style-type: none"> - 해저열수광상에 대한 선광기초실험을 수행하여 유용광물 회수 실수율과 품위향상 공정을 규명 - 해저열수광상 내 유가광물 상호분리기술 연구를 통해 선별공정 개략설계를 도출함으로써 최적 선광공정 개발을 위한 필수 자료 확보 및 기본공정 확립 ○ 선광잔류물의 독성을 효율적으로 감소할 수 있는 저감/처리기술개발 기반 확보 <ul style="list-style-type: none"> - 망간단괴와 해저열수광상 입자에 대한 다양한 화학적 첨가제 효과를 검증함으로써 오염을 최소화 할 처리기술 기반 확립 - 선상에서 정화처리가 가능한 후보 처리기술을 도출하고, 이를 토대로 향후 광물개발 시 적용이 가능한 공정개념도 개발
<p>성과 및 의의</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 해저열수광상 광석물질 및 용출수에 함유된 금속동위원소 비 확보를 통해 광물자원 개발지역 주변환경 오염원 기원 파악을 위한 기초자료로 활용가능 - 인도양/피지/통가 해역 해저열수광상 선광잔류물 및 용출수 내 금속농도와 동위원소비 라이브러리를 구축함으로써 향후 오염원 모니터링 연구 수행이 가능케 함 - 인도양 해수/퇴적물/방오도로 내 Pb, Cu, Zn 안정동위원소비 분석을 통해 오염원 기원 추적연구를 위한 기반 확보 - 해저열수광상 노출에 대한 모델 요각류 <i>Tigriopus japonicus</i>의 생태적 endpoint 및 분자생체지표 발굴과 NGS이용 현장 요각류 <i>Oncaea venusta</i>의 특이적 반응 유전자 발굴로 해저열수광상의 독성평가기법개발에 적용 가능한 endpoint 제시가 가능해짐 - 요각류를 활용한 선광잔류물질의 생태독성평가기법은 현재 실험모델생물로 세계적으로 사용이 증가하고 있는 <i>Tigriopus japonicus</i>를 대상으로 하여 실험생물종에 대한 인지도가 높으며 현재까지 이들을 활용하여 선광잔류물질의 독성을 연구한 보고는 본 연구

구분	주요 내용
	<p>팀이 유일함. 다른 독성평가기법과 마찬가지로 본 과제에서 개발한 요각류이용 생태독성기법에 대한 지속적인 보완연구가 이루어진다면 선광잔류물질의 표준독성평가기법으로 활용될 수 있을 것임</p> <ul style="list-style-type: none"> - 선광잔류물 입자의 침강 및 확산양상을 규명함으로써 선상에서 작업 후 주변 해양으로 버려지는 입자의 영향범위를 예측하는데 활용 - 용출수 내 금속이온의 확산양상을 활용하여 환경오염을 최소화할 수 있는 배출농도 등을 도출하는데 활용 - 해저열수광상 선광 산출물의 광물/화학적 특성 규명을 통해 유용광물을 효율적으로 분리할 수 있는 선광공정 개발을 위한 기초 자료로 활용할 수 있으며, 향후 계속 진행할 실험에서 선광공정에 투입되는 첨가제의 종류와 양 등을 결정하는데 주요하게 활용할 수 있음 - 정화 처리기술 시험을 통하여 다양한 첨가제의 복합 사용 가능성을 평가하였으며, 공정을 검토하였고, 후보 정화기술을 도출하였으며, 각 광종별 공정 개념도를 개발하여 제시함으로써 앞으로 2단계 R&D 사업에서 필요한 기초자료를 확보함

4-1. 목표 달성도

- 국제해저기구는 해저광물자원 개발 잔류물의 친환경적 관리를 위해 국제해사기구 등과 협력하여 관리방안을 마련 중이며, 현재 작성중인 개발규칙에 선광잔류물 등에 대한 내용을 광범위하게 포함하고 있음
- 본 연구과제는 전 세계적으로 환경에 대한 관심도가 증가하는 상황에서 해저광물자원 개발 시 잔류물에 대한 강력한 법적 규제가 예상됨에 따라 우리나라에 유리한 국제 규정 및 지침 제정에 능동적으로 대처하기 위한 관련 자료 확보와 처리기술의 조기 개발을 위한 목적으로 수행됨
- 본 연구를 통해 도출된 선광잔류물의 물리·화학적 특성, 오염원 기원규명 및 오염인자 추적기법, 생물독성 및 생태 위해성, 환경영향 저감 선광공정 및 정화처리 기술 등은 국제해저기구에서 작성 중인 개발규칙에 효율적으로 대응할 수 있는 기반을 제공할 수 있어 사업목표를 충분히 달성한 것으로 평가됨

4-2. 관련 분야 기여도

- 기술적 측면
 - 해저광물자원 선광잔류물에 대한 규정은 육상 광업이나 연근해 해저자원의 개발에 따른 폐기물의 방류에 대한 규제 확대될 수 있어 국내외적으로 큰 파급효과가 예상됨
 - 해저광물자원 선광 잔류물 관리 법제화에 따른 현 개발기술의 공백(친환경적 선광 및 잔류물 처리/저감 기술)을 극복함으로써 심해저광업 산업화 실현 및 국가 산업발전에 기여
 - 해저광물자원 선광잔류물 연구는 국제해저기구의 요구뿐만 아니라 전지구적 환경보전 프로그램과 밀접한 연계가 필수적이기 때문에 본 연구에서 도출한 기술들은 친환경 기술개발을 발전시킬 수 있는 원동력 제공
 - 심해저광업 선광잔류물 관리 관련 국제규정 및 지침 제정에 능동적 대처
- 경제적·산업적 측면
 - 심해저 광물의 상업 생산에 대비한 원천기술 제공으로 전략금속자원의 장기적이고 안정적인 자원 수급에 기여로 국가산업발전에 기여
 - 개발이 예상되는 오염물 분석/추적기술, 환경영향평가 기술, 생물/환경 위해성평가기술, 오염물 저감/처리기술은 해양환경보호에 대한 관심증대로 시장성이 점차 확대될 것으로 예상
 - 친환경적이고 비용 효율적인 해양자원 개발기술 적용을 통한 환경비용 절감 효과
 - 해저자원 유가금속의 회수 극대화과 방류 잔류물 독성도 최소화를 통해 해저자원개발의 경제성을 향상하고 환경비용 절감
 - 해저광물자원 및 환경 관련 분야 신산업 창출로 산업 확장 및 고용창출 효과 기대
 - 국제기구와 관련 이해단체는 해저광물자원 개발 시 해양환경보호를 핵심 이슈로 선정하고 있기 때문에 해양환경보호 기술이 미래의 먹거리 창출로 연계 가능
- 사회적 측면
 - 해저광물자원 선광잔류물 연구는 환경보전 프로그램 및 국제규범에 부합되며, 관련 환경 친화적 기술을 발전시킬 수 있는 원동력 제공
 - 해저광물자원의 개발 가시화로 국제기구와 관련 환경단체는 개발에 따른 해양환경보호를 핵심 이

슈로 다루고 있으며, 이 연구를 통해 개발될 환경 친화적 기술은 향후 심해저 광업에 우호적인 분위기 조성

- 해저광물자원 선광잔류물 연구는 국제해저기구의 요구뿐만 아니라 전지구적 환경보전 프로그램과 밀접한 연계되며, 환경보존국으로서 국가위상 제고
-

5 연구개발성과의 관리 및 활용 계획

5-1. 연구개발성과의 관리 계획

- 본 과제를 통해 도출된 연구개발성과는 향후 심해저광물자원 개발규칙 제정에 따른 대응 및 개발권 신청을 위한 성과로 관리할 예정
-

5-2. 연구개발성과의 활용 계획

- 해양수산부 R&D로 추진계획인 '해저광물개발 선광잔류물 처리/저감 기술개발' 사업의 개발을 위한 자료로 활용
 - 심해저광물자원 개발권 획득을 위해 환경보존 방안 수립이 필요한 바, 선광잔류물 배출 축소와 오염물질 저감 등 환경 충격요인을 최소화는 방안을 제시함으로써 개발권 획득을 위한 준비 자료로 활용
 - 기존 연구의 성과를 타 광종/지역을 대상으로 하는 해저자원개발에 활용
 - 해저광물자원 이외의 타 육상 및 해양기원 오염물의 분석/추적, 환경영향평가, 생물/환경위해성 평가, 저감/처리에 활용
-

6-1. 우수한 점

종합의견 요지	반영내역	해당 페이지
- 선제적 평가 기준에 관련된 연구사업 집행.	- 국제해저기구에서 작성하고 있는 개발규칙에 대응하기 위한 성과목표를 선정하고 연구를 수행함	-
- 심해광물탐사에 수반되는 환경오염에 대한 생물학적 평가지표를 구축함.	- 요각류 Tigrionus에 대한 생체지표를 발굴하고, 독성평가기법 매뉴얼을 작성함	92-111
- 세부과제들이 일관된 방향성을 가지고 수행됨.	- 성과목표별 로드맵에 제시한 방향으로 4년 동안 일관성있게 연구를 수행함	-
- 해저광물자원 개발을 위해 중요한 과제라고 생각되며, 지질·생물·환경 등 다양한 분야의 내용을 포함하고 있음에도 불구하고 9개의 성과목표에 대해 대부분 충분히 목표를 달성한 것으로 보입니다. 특히 연구대상을 만간단지와 해저열수광산으로 구분하여 실험을 자행하고 결과를 제시한 부분이 우수한 것으로 판단됩니다.	- 최종광구를 확정된 망간단괴와 1차 광구선별 단계('22년)까지 연구가 진행된 해저열수광산에 대한 선광잔류물 연구를 수행함 - 망간각의 경우, '22년부터 본격적으로 탐사활동을 개시했으며, 향후 망간각 선광잔류물에 대한 연구 수행이 필요함	-
- 생태 바이오 표적 발굴 : CYP, GST, V+G	- 망간단괴, 해저열수광산에 요각류 Tigrionus를 노출시켰을때 발현하는 생체지표 발굴	110-111
- 선광물질 연구의 전문적 기본 모델 확립	- 개발 현장에서 선광작업이 필요할 것으로 예상되는 해저열수광산에 대한 부유선별 개략 공정도 작성	157
- 풍부한 연구 인력과 연구비 지원	- 기획단계부터 지질, 생물, 화학 분야의 연구원들이 다학제적으로 참여하여 연구 수행	-
- 국제 변화에 부응하여 적절히 기획 추진하고 있음.	- '21년 2단계 연구사업 추진을 위한 경제성 분석 등을 수행함	-
- 우수한 논문과 다수의 특허실적을 도출함.	- mrnIF 81점 이상의 논문 5편, 국내특허 5건 등록 등의 성과 도출	191
- 선제적으로 선광잔류물의 독성과 입자/용출수의 관리방안을 도출함.	- 망간단괴, 해저열수광산 배출물질의 독성저감을 위해 개략적인 정화 공정도 도출	178-179
- 온사이트 독성평가법과 다양한 원소에 대한 복합적인 연구가 이루어짐.	- 오염원 기원 추적을 위해 금속동위원소 분석기법을 확립하고, 기본적인 금속안정동위원소 비 자료 구축	75

6-2. 미흡한 점

종합의견 요지	반영내역	해당 페이지
- 연구결과 제시에 치중	- 평가 보고회 때와는 달리 최종보고서에는 9개 성과목표에 대해 4년간 수행된 연구과정과 결과를 가능한 자세하게 제시함	-
- 연구목표에 맞는 결론이 정리되어야 함. 예-기술개발-기술을 정의하고 프로세스를 정리해야함.	- 저감/처리기술의 경우, 선상 정화처리에 적용할 수 있는 기술을 개발하고 이에 대한 특허를 등록함	208
- 채광, 양광, 선광의 과정을 해저 광물별로 명확히 규정하고, 그에 따라 나뉠 가능성이 있는 잔사물질, 오염물질을 상정한 후, 각 물질의 영향 분석과 처리 기술을 개발해야 할 것임.	- 망간단괴와 해저열수광상은 분포양상에서부터 차이점을 보이며, 각각 다른 채광, 양광, 선광 과정을 적용해야 함 - 이에 따라 최종 오염물질도 각기 달라지게 되는데, 이번 연구에서는 두 가지 물질을 구분하여 다양한 실험을 수행하고 결과를 도출함	-
- 시료확보에 미흡한 점이 있으나 특수한 상황이 인정됨.	- '20년과 '21년에 COVID-19 사태로 인한 실해역 탐사 취소로 시료 확보 실패. 하지만 '22년에 서태평양 해역의 실해역탐사 참여로 부족한 부분을 보완할 수 있었음	-
- 특별히 미흡하거나 개선할 점은 없습니다. 다만 향후 국내외 네트워크 구축에 노력하여 제로/환경변화 대응에 신경써 주시기 바랍니다.	- 국제해저기구/국제해사기구 등의 활동에 적극적으로 참여하여 개발규칙제정과 환경변화 대응에 노력하도록 하겠음	-
- 논문 및 특정 달성의 목표가 좀 더 상위수준을 설정하면 좋겠음.	- 목표설정 시 정확한 분석을 통해 현실적인 목표제시가 필요함. - 최종적으로 미달성 성과에 대해서는 지속적으로 성과 달성을 위해 노력하겠음	191
- 시료확보의 한계점 극복.	- 타사업과의 연계를 통해 실해역 탐사를 효율적으로 수행하여 연구에 필요한 시료를 충분히 획득할 수 있었음	-
- 구체적인 연구목표 설정	- 각 요소기술에 대한 최종성과물을 연구목표로 제시함	3
- 단괴와 열수광석의 광석의 차이에 따른 잔류물의 정의와 대책을 달리 고려하여 연구할 필요가 있음.	- 두 광물의 차이점을 고려하여 독성물질 특성 규명, 생물 위해성 평가, 저감/처리기술 개발 시 각각의 오염원에 대한 연구를 수행하고, 그 결과를 제시함	81-99 162-179
- 잔류물 관리 규정 제정에 적극적인 개진을 위한 정책적 필요가 있음.	- 국제해저기구 회의(이사회, 법기위)에 적극 참가하여 개발규칙 등에 우리의 의견이 반영될 수 있도록 대응하고 있음	180

종합의견 요지	반영내역	해당 페이지
- 자원 이외의 해저 퇴적물에 대한 고려가 필요함.	- 해저퇴적물도 개발대상해역의 금속안정동위원소 비에 영향을 미칠 것이라고 판단되며, 향 후 오염원에 대한 기원지 연구를 위해 인도양 퇴적물의 동위원소 비 값을 제시함	79
- 개발된 기술의 적용을 위해 대중 홍보와 정부 대상의 홍보가 필요함.	- 사업이 종료된 후에도 연구 결과에 대한 홍보가 이루어질 수 있도록 지속적으로 노력하겠음	-
- 국내외 기관의 중복연구를 죽이기 위해서라도 학술발표 횟수와 대중 강연 횟수를 증가시켜야함.	- 도출한 연구결과에 대해 지속적으로 학술발표나 대중강연 기회를 늘려가, 향 후 중복연구 등을 미연에 방지하도록 노력하겠음	-

6-3. 기타 의견

종합의견 요지	반영내역	해당 페이지
- 제시된 연구목표를 고려한 연구결과가 집약되어야 함.	- 최종보고서에는 9개 성과목표에 대해 4년간 수행된 연구과정과 결과를 가능한 자세하게 제시함	-
- 선광물질 자원의 활용 방안에 대한 연구제시	- 선광 후 물질에 대한 자원으로써 활용방안을 강구하고, 필요한 연구방안을 모색해 보도록 노력하겠음	-
- 국가의 자원개발 규칙 제정 시에 반영이 될 수 있도록 '원' 전체의 노력이 필요할 것으로 보임.	- 국제해저지구에서 제정 중인 심해광물자원 개발규칙에 우리의 의견이 반영되도록 적극 노력하겠음	-

[뒷면지]

주 의

1. 이 보고서는 한국해양과학기술원에서 시행한 주요사업 “심해저광업 잔사물질 특성규명 및 환경친화적 저감/처리기술 연구” 연구개발과제 최종보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 한국해양과학기술원에서 시행한 “심해저광업 잔사물질 특성규명 및 환경친화적 저감/처리기술 연구” 연구개발사업의 결과임을 밝혀야 한다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 된다.