

KODOS-89 지역 망간단괴의 성인과 분포

정희수 · 정갑식 · 이경용 · 김정극 · 정문영

한국해양연구소 광물자원연구실

Origin of Manganese Nodules and Their Distribution in the KODOS-89 Area, Northeastern Equatorial Pacific

HOI-SOOJUNG, KAP-SIK JEONG, KYEONG-YONG LEE, JUNG-KEUK KANG
AND MOON-YOUNG JUNG

Marine Mineral Resources Lab., Korea Ocean Research and Development Institute,
Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

태평양 클라리온-클리퍼튼 균열대 서부의 KODOS(Korea Deep Ocean Study)-89 지역에 분포하는 망간단괴의 성인과 분포, 그리고 분포 원인을 규명하기 위하여 망간단괴와 퇴적물을 채취하여 화학 및 광물학적 분석을 하였다. 이 지역의 망간단괴는 Mn/Fe 비가 크고 구리, 니켈, 아연, 마그네슘, 토도로카이트 함량이 높으며 표면조직이 거친 속성기원의 망간단괴(R-형 망간단괴)와 철, 코발트, 버나다이트 함량이 높고 표면조직이 매끈한 수성기원의 망간단괴(S-형 망간단괴) 그리고 화학 및 광물조성과 표면조직이 두 기원의 중간성격을 띠는 망간단괴(R-S형 망간단괴)로 구분된다. 성인 및 부존밀도 등의 특성에 따라 KODOS-89 지역은 크게 4지역으로 구분된다. 즉, 부존밀도가 10 kg/m^2 이하이고 수성기원의 망간단괴가 분포하는 최북단지역, 부존밀도가 1 kg/m^2 이하로 낮고 속성기원의 망간단괴가 분포하는 북부지역, 부존밀도가 5 kg/m^2 내외이고 속성기원의 망간단괴가 분포하는 남부지역, 그리고 부존밀도가 10 kg/m^2 이상으로 높고 수성기원의 망간단괴가 분포하는 해저산지역으로 구분된다. 이러한 망간단괴의 분포특성은 주로 위도에 따른 수층의 생산성 및 해저지형의 차이에 의해 기인되었다고 생각된다.

In the KODOS (Korea Deep Ocean Study)-89 area, western part of Clarion-Clipperton fracture zones in the northeastern equatorial Pacific, manganese nodules and sediments were sampled during the 'Farnella' cruise in Oct., 1989. Bulk chemical and mineralogical analyses have been made on a suit of ferromanganese nodules and sediments to study the origin and distribution pattern of the nodules. The nodules are classified into three groups based on their origin: diagenetic nodules with high Mn/Fe ratio, Cu, Ni, Zn, Mg, todorokite contents and rough surface texture; hydrogenetic nodules with high Fe, Co, vernadite contents and smooth surface texture; and transitional nodules with intermediate characters between diagenetic and hydrogenetic nodules.

Study area is divided into four zones according to the origin and abundance of nodules: far north area where nodules are hydrogenetic and intermediate in abundance; north area where nodules are diagenetic and low in abundance; south area where nodules are diagenetic and intermediate in abundance; seamount area where nodules are hydrogenetic and high in abundance. Distribution pattern of manganese nodules in the KODOS-89 area seems to be controlled by latitudinal variation of productivity in water column and sea bottom morphology.

서론

망간단괴의 성인과 분포는 다양한 요인에 따라

달라지며, 지역에 따라 큰 차이를 보인다. 일반적으로 망간단괴의 성인은 수성기원(hydrogenetic origin), 속성기원(diagenetic origin) 및 열수기원(hy-

drothermal origin)으로 분류되고(Cronan, 1980), 속성기원의 망간단괴는 다시 산화성 속성기원과 아산화성(suboxic) 속성기원의 망간단괴로 세분된다(Dymond *et al.*, 1984). 이러한 성인의 차이는 금속의 주요 공급원에 따라 달라지는데 즉, 열수기원의 망간단괴는 해저화산의 영향을 강하게 받는 지역에서, 속성기원의 망간단괴는 유기물의 공급·분해가 활발하여 퇴적물 중 속성작용이 활발한 지역에서, 그리고 수성기원의 망간단괴는 열수작용이나 속성작용의 영향이 약하고 단괴의 구성물질을 주로 해수로부터 공급받는 지역에서 형성된다.

단괴의 분포밀도는 단괴 구성물질의 공급량 및 보존의 적합도에 따라 달라진다. 즉, 속성기원 단괴의 분포밀도는 퇴적물 중 속성작용이 강할수록 단괴를 형성할 수 있는 금속의 공급량이 많아져 단괴의 분포밀도가 커지지만, 속성작용이 너무 강하면 오히려 단괴의 용해가 진행되어 분포밀도가 작아진다. 또한, 망간단괴의 부존밀도는 단괴 형성 지역의 퇴적물, 저서생물의 활동도, 핵물질의 공급량 등에 의해서도 좌우된다(Price and Calvert, 1970; Piper and Fowler, 1980; Frazer and Fisk, 1981; Iyer and Sharma, 1990). 망간단괴의 성인 및 부존밀도는 위와 같이 지역에 따라 상이한 여러 가지 요인의 영향을 받아 지역적 특성을 나타낸다.

태평양의 클라리온-클리퍼톤 균열대 사이의 서쪽에 위치한 KODOS-89 지역의 북쪽에는 해저평원, 남쪽에는 해저산이 분포하고, 북쪽에 비해 남쪽지역 수층의 1차 생산성이 높다(Romankevich, 1984). KODOS-89 지역의 남동쪽에 인접한 DOMES A 지역의 연구결과에 따르면 해저산에는 수성기원, 해저평원에는 속성기원의 망간단괴가 분포하는데, 이들은 주로 인접한 지역의 금속이 남극 저층수의 영향을 받아 이동·형성되었다(Piper and Blueford, 1982; Calvert and Piper, 1984). 또한, KODOS-89 지역의 남쪽에 위치한 Wahine 지역 중 북쪽에는 속성기원, 남쪽에는 수성기원의 망간단괴가 주로 분포하는데, 금속은 단괴 하부의 퇴적물로부터 공급·형성되었다(Calvert *et al.*, 1978). 이들 연구는 비교적 좁은 지역에서 수행되었고, 단괴의 화학 및 광물학적 조성, 그리고 퇴적물과의 관계를 고려하여 단괴의 성인 및 분포의 원인을 고찰했을 뿐, 망간단괴의 성인, 퇴적물의 조성을 포함해 단괴의 부존

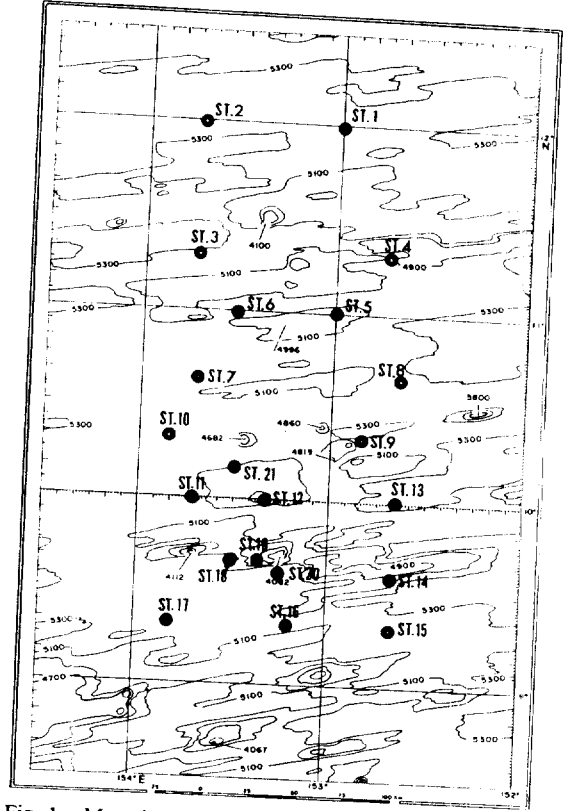


Fig. 1. Map showing the study area and sampling sites.

밀도, 공극수 화학 및 지구물리학적 자료 등 종합적인 관점에서의 연구가 부족하다.

본 연구는 위의 두 지역보다는 넓은 지역에 걸쳐 종합적인 연구를 수행함으로써 KODOS-89 지역, 그리고 더 나아가 클라리온-클리퍼톤 균열대 서쪽 지역 망간단괴의 성인 및 분포에 대한 주요 조절요인을 알아내기 위한 초기 단계로서, KODOS-89 지역 망간단괴의 화학 및 광물학적 조성, 표면조직, 부존밀도, 퇴적물의 조성, 공극수 화학 등을 고려하여 망간단괴의 성인과 분포특성을 파악하고, 이러한 성인 및 분포의 원인에 대해 알아보려고 한다.

지역 개관

연구지역은 태평양의 클라리온-클리퍼톤 균열대 지역 북서부(9~12°N, 152~154°E)에 위치하는 지역으로, 약 5,200 m 수심의 대양저 평원이고, 연구지역 남쪽에는 최대 1,500 m 높이의 해저산들이 분포한다(Fig. 1). 퇴적상은 전체적으로 규질연니지만

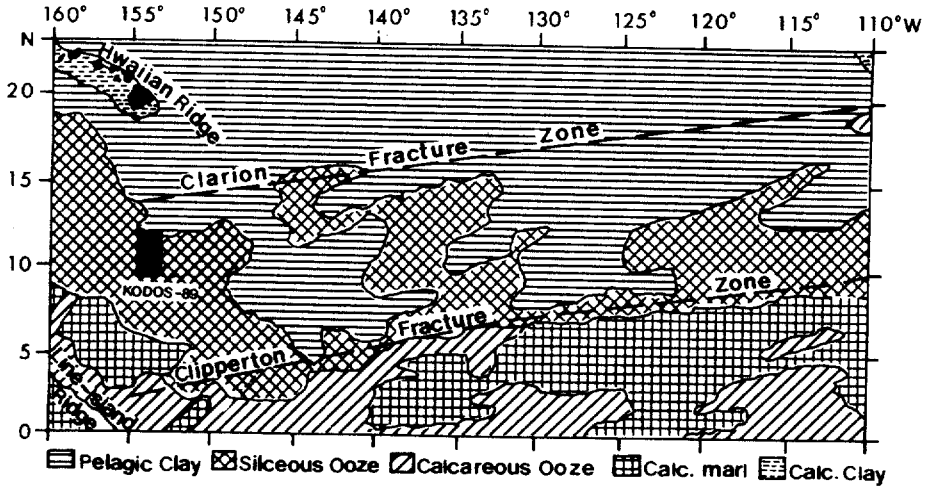


Fig. 2. Sedimentary facies in Clarion-Clipperton fracture zone.

정점 6과 정점 18에 국부적으로 탄산질 연니가 나타나고(Fig. 2), 12°N 북측 지역에는 적점토가 분포한다(Horn *et al.*, 1973). 방산층과 규조류의 미고생물 연구에 의하면 연구지역 심해평원의 퇴적률은 약 0.2 mm/1000 yr로 매우 낮으며, 박스코아에서 관찰된 퇴적물에는 많은 생물교란작용의 흔적이 보인다. 코아 퇴적물은 10 cm 내외의 깊이를 경계로 상부에는 제 4기, 하부에는 제 3기 퇴적물로 지질연대가 구분된다(KORDI, 1990). 퇴적층은 해저 평원에는 200~400 m 내외의 두께로 쌓여 있는데 반해, 해저산 지역에는 퇴적층이 얇거나 거의 쌓여 있지 않다(Fig. 3).

태평양에서 수층의 생산성은 전체적으로 적도지역이 높고 북쪽으로 갈수록 낮아지는데, 연구지역에서도 북쪽은 남쪽지역에 비해 수층의 생산성이 낮다(Fig. 4). 연구지역 북쪽에 비해 남쪽에는 퇴적물 중 유기탄소 그리고 공극수 중 질산염이온, 인산염이온, 규산염이온의 농도가 높고, 연구지역의 최북단에 위치한 정점 1, 정점 2에서는 퇴적물 중 금속 함량이 다른 정점에 비해 높다(Table 1).

시료채취 및 분석방법

1989년 10월 한국해양연구소와 미국국립지질조사소(U.S. Geological Survey)가 공동으로 영국 국적의 R.V. Farnella호를 이용하여 21개 정점에서 박스코아(box core)와 자유낙하식 채집기(free-fall

grab), 드래지(dredge) 등을 사용하여 망간단괴 및 퇴적물 시료를 채취했다(Fig. 1). 단괴는 표면조직의 특성에 따라 거친 형태(R-형)와 매끈한 형태(S-형), 그리고 이들의 중간 형태(R-S형)로 구분했다.

단괴는 상온에서 건조시켜 200 mesh 나일론 체를 통과하도록 분말로 만든 후(Fig. 5), 분석 직전 분말시료를 120°C에서 24시간 동안 재건조시키고, 건조통(desiccator) 안에서 1시간 동안 냉각시킨 후 평량했다. 평량된 시료는 테플론 비이커에 넣고, 2회에 걸쳐 HF, HNO₃, HCl을 각각 5 ml 넣은 후, 뚜껑을 덮고 100°C 이하의 온도에서 거의 증발될 때까지 반응시켰다. 반응이 끝난 시료에 0.1 N 질산 30 ml을 넣은 후 30분 동안 용출(elution)시켜 용출된 용액을 적당히 희석한 후 불꽃 원자흡광분석기(Model IL-251)를 이용·측정했다(Yamashige *et al.*, 1989; Flanagan and Gottfried, 1980). 일부 시료는 Lithium borate를 매질로 하는 시료편(pellet)을 만들어 X-선 형광분석기(Model Rigaku-3070E)를 이용·분석했다. 원자흡광분석기로 분석된 자료는 X-선 형광분석기 자료와 비교·검토하였고, 표준단괴 시료(USGS Nod-P-1)을 동시에 분석하여 자료의 정확도를 검증했다.

광물의 상대함량은 서로 다른 형의 X-선 회절분석기(Model Philips PW 1710, Rigaku D-max-IIIB)를 이용·분석하여 각각의 기기에서 얻어진 자료를 비교·검토하였다. 이 때, 사용된 필터는 Ni 재질이고 금속표적과 X-선은 Cu의 K α 선을 이용했다.

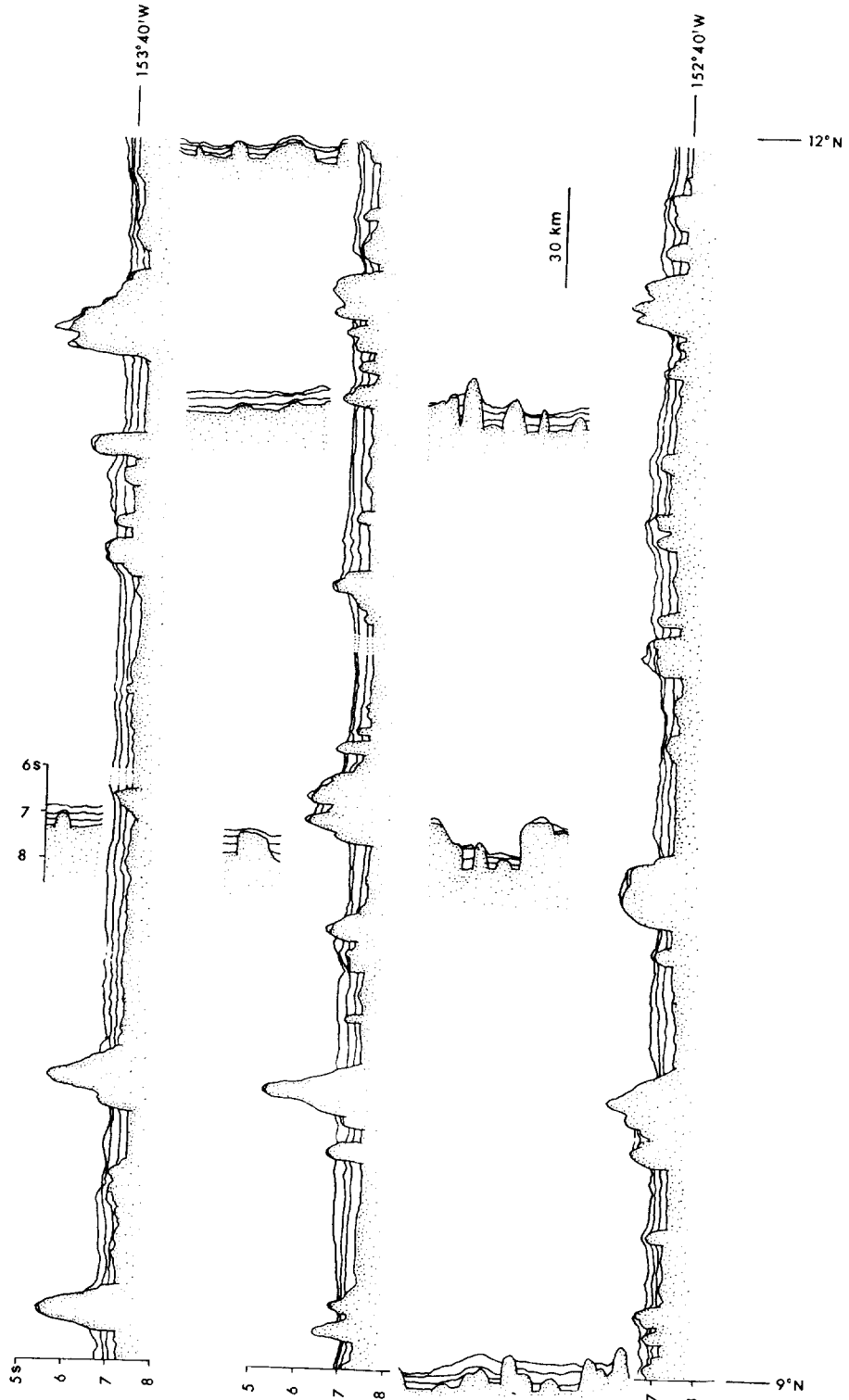


Fig. 3. Line drawing of seismic profiles representing sea-floor morphology and sediment thickness in the KODOS-89 area (s: seconds).

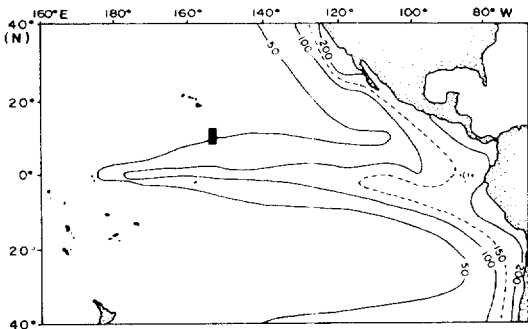


Fig. 4. Primary productivity (mgC/m²) map in the northeast equatorial Pacific (revised from Romankevich, 1984).

망간단괴내 결정질광물의 상대함량은 미국 국립지질조사소가 결정한 각 광물의 함량계수(weighting factor)를 적용·결정했다(Hein *et al.*, 1985).

결 과

단괴의 형태적 특성을 고려하여, 각 정점별로 1~5개의 시료를 선별하여 총 56개의 단괴시료 중 철, 망간, 구리, 니켈, 코발트, 아연, 마그네슘, 칼슘, 칼륨 및 합수량, 토도로카이트, 버네사이트, 석영, 장석 등의 총합량을 분석했다. 이와는 별도로 단괴의 표면조직이 상·하부별로 상이한 2개의 망간단괴(정점 14, 정점 19)에 대해서는 상부와 하부를 각각 분리·분석했다. 각 정점의 금속함량은 한 정점에의 망간단괴를 여러 개 분석하여 이들을 평균한 값이다. 본 연구지역 망간단괴 중 Mn/Fe 비는 1~6, 구리는 0.2~1.3%, 니켈은 0.6~1.6%, 아연은 0.05~0.15%, 마그네슘은 1~3%, 철은 4~16%, 코발트는 0.1~0.9

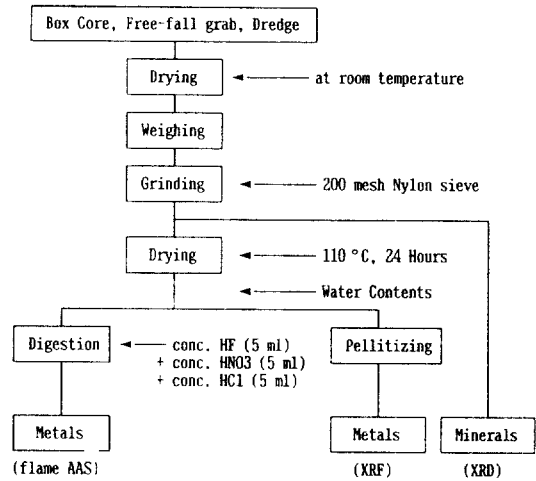


Fig. 5. Flow diagram for manganese nodule analysis.

%, 망간은 15~30% 값의 범위를 보인다(Fig. 6).

니켈과 구리의 함량은 Mn/Fe 비에 따라 증가하지만 Mn/Fe 비가 4 이상일 때에는 구리, 니켈의 함량이 일정하다(Fig. 6). 북동태평양의 망간단괴에서는 Mn/Fe 비가 약 5 이상일 때 구리, 니켈의 함량이 감소하는 전이점(point of reversal)이 나타난다(Halbach *et al.*, 1981). 이러한 현상은 속성기원 망간단괴의 주요 구성 광물인 토도로카이트가 형성될 때 망간의 공급 및 흡수가 어느 일정량 이상이 되면 더 많은 양의 망간을 흡수하여 구리와 니켈은 상대적으로 희석되어, 결과적으로 Mn/Fe 비가 증가함에 따라 오히려 구리와 니켈의 함량이 감소하는 것으로 나타나기 때문이다(Halbach *et al.*, 1981).

코발트 함량은 대체로 철의 함량이 증가함에 따라 증가한다. 이와 같은 정의 상관관계는 망간단괴의 구성원소들 간의 일반적인 사실로서(Halbach *et al.*,

Table 1. Latitudinal variation of pore water constituents (nitrate, phosphate, silica, calculated dissolved oxygen), particulate organic carbon (POC), sediment metal contents in the KODOS-89 area (St. No.: station number, Sed. Fac.: sedimentary facies, Sil.: siliceous ooze, Cal.: calcareous ooze, Hydro.: hydrogenetic origin, Dia.: diagenetic origin).

St. No.	Latitude (°N)	Sed. Fac.	Mn Nodule Origin	POC (%)	NO ₃ + NO ₂ (μM)	PO ₄ (μM)	Si (μM)	Oxygen (μM)
2	12°	Sil.	Hydro.	0.75	40	1.9	180	163
7	10°40'	Sil.	Diage.	0.78	45	2.1	200	120
11	10°	Sil.	Diage.	0.80	55	2.1	210	85
18	9°40'	Cal.	Hydro.	—	65	2.8	250	25
15	9°20'	Sil.	Diage.	1.05	—	—	—	—

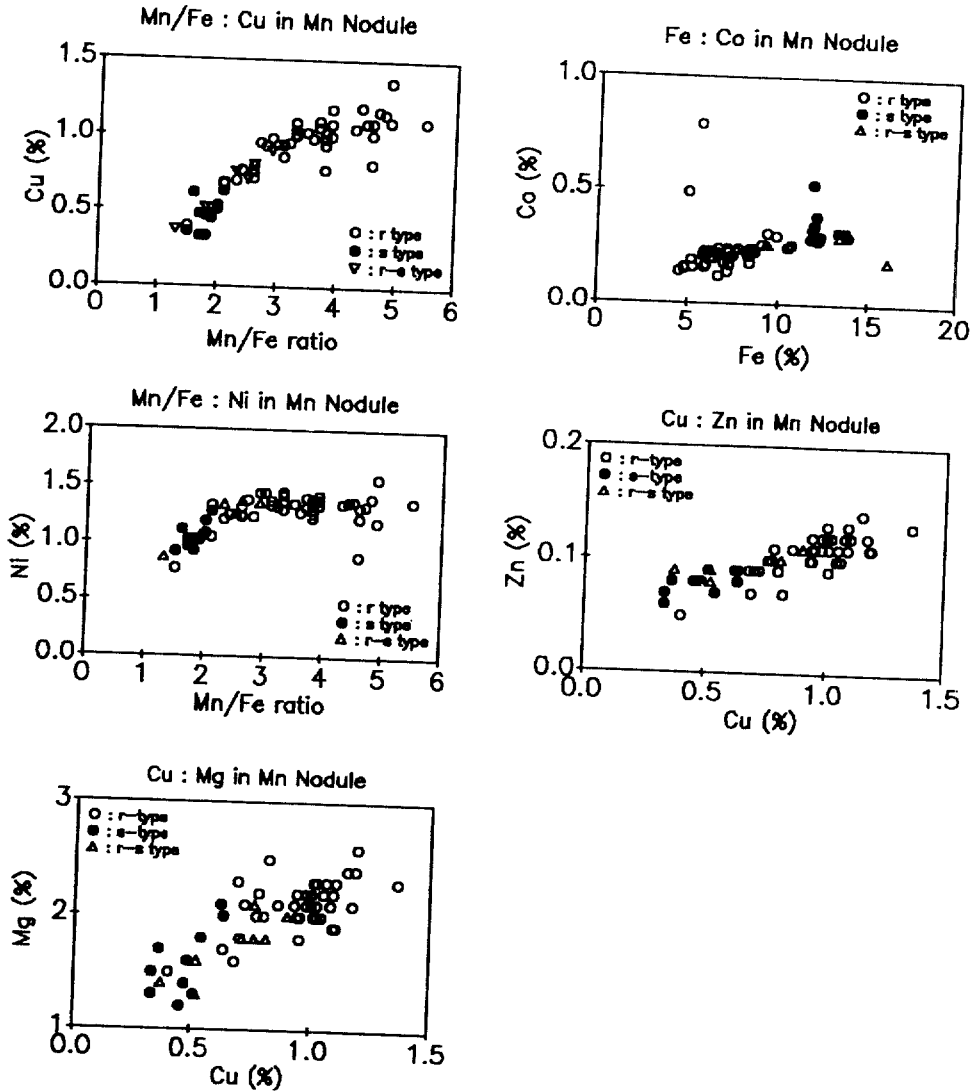


Fig. 6. Relationships between the Mn/Fe ratio, Cu, Ni, Zn, Mg, Fe, Co contents of Mn nodules in the KODOS-89 area. All samples were analysed with flame AAS.

1981 : Jauhari, 1987), 본 조사지역의 망간단괴 시료에서도 잘 나타나고 있다. S-형 망간단괴에서는 니켈, 구리, 아연, 마그네슘 함량 및 Mn/Fe 비가 낮은 반면, 철과 코발트의 함량은 높다. R-형 망간단괴에서는 위와 상반된 경향을 보인다.

망간단괴의 금속원소 및 조성광물들 간의 상관관계에서 철, 코발트, 버나다이트가 하나의 그룹으로 그리고 Mn/Fe 비, 구리, 니켈, 마그네슘, 아연, 망간, 토도로카이트 등이 또 하나의 그룹으로 나뉜다(Table 2). 이와 같은 결과는 분석된 모든 성분

요인분석의 결과에서도 잘 나타난다(Fig. 7). 연구 지역의 망간단괴 중 구성성분을 지배하는 요인은 크게 2가지로 볼 수 있다. 첫째 요인은 고유값(eigen value)이 7.5에 이르고, 이 한 요인으로 설명이 가능한 부분은 54%에 이른다. 둘째 요인은 고유값이 1.0으로, 이 요인으로 설명이 가능한 부분은 약 18%이다. 첫번째 요인은 Mn/Fe 비, 구리, 니켈, 아연, 마그네슘, 토도로카이트 등 R-형 망간단괴의 특성과 철, 코발트, 버나다이트 등 S-형 망간단괴의 특성으로 구분된다(Fig. 7). 두번째 요인은 철, 망간, 구리,

able 2. Corelation matrix for the chemical and mineralogical compositions of manganese nodules (Ver.: Vernadite, Tod.: Todorokite, Fel.: Feldspar, Qtz.: Quartz, W.C.: Water content, M/F: Mn/Fe ratio).

	Ver.	Tod.	Fel.	Qtz.	W.C.	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	M/F	Zn	K	Mg
Ver.	1.00													
Tod.	-.75	1.00												
Fel.	-.56	.17	1.00											
Qtz.	-.63	.38	.59	1.00										
W.C.	.51	-.44	-.49	-.43	1.00									
Cu	-.84	.79	.33	.54	-.38	1.00								
Ni	-.66	.58	.23	.46	-.06	.87	1.00							
Co	.27	-.18	-.31	-.26	.13	-.19	-.13	1.00						
Fe	.88	-.75	-.50	-.56	.61	-.88	-.72	.29	1.00					
Mn	-.25	.48	-.21	.03	.14	.60	.61	.01	-.32	1.00				
M/F	-.78	.78	.33	.48	-.54	.90	.67	-.21	-.89	.57	1.00			
Zn	-.63	.62	.06	.36	-.06	.85	.86	-.21	-.64	.67	.70	1.00		
K	-.42	.22	.42	.31	-.43	.17	.04	-.23	-.46	-.37	.21	-.08	1.00	
Mg	-.75	.71	.38	.47	-.44	.84	.71	-.09	-.79	.51	.77	.63	.26	1.00

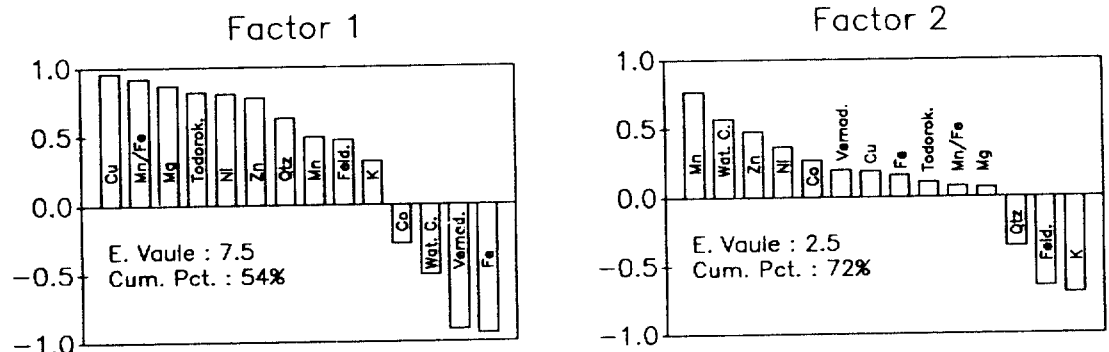


Fig. 7. Results of factor analysis for chemical and mineralogical compositions of manganese nodules in the KODOS-89 area (E. value: eigen value, Cum. Pct.: commulative percent).

니켈, 코발트 등과 같은 철-망간 산화물의 구성성분과 석영, 장석, 칼륨 등과 같은 퇴적물의 구성성분으로 구분된다(Fig. 7). 망간단괴는 표면에 부착되거나 단괴내에 박층을 이루는 퇴적물을 포함하고 있어서 분석된 전체성분은 철-망간 산화물과 퇴적물의 혼합된 성분을 나타낸다.

R-S형 망간단괴의 경우는 앞의 결과와 유사하다. 하나의 망간단괴내에서도 거친 표면구조를 보이는 단괴 하부에서는 Mn/Fe 비, 구리, 니켈 등의 함량이 높고, 매끈한 표면구조를 보이는 단괴 상부에서는 철, 코발트 함량이 높다(Table 3).

지금까지의 결과를 요약하면 연구지역의 망간단괴는 표면조직이 거칠고, Mn/Fe 비가 크며 구리, 니켈, 아연, 마그네슘, 토도코사이트 함량 등이 높은

R-형, 표면조직이 매끈하고, 철, 코발트, 버나다이트 등의 함량이 높은 S-형, 그리고 조성 및 표면조직이 이들의 중간성격을 띄는 R-S형 망간단괴로 구분된다.

토 의

1. 망간단괴의 성인

여러 기원의 물질들이 혼합된 망간단괴는 금속원소의 주요 공급원에 따라 수성기원, 속성기원, 열수기원 등으로 분류되는데, 각 기원의 망간단괴는 특징적인 금속원소들 간의 상관관계를 가진다. 예를 들면 수성기원의 망간각 또는 망간단괴는 속성기원의 망간단괴에 비해 철, 코발트 함량이 높고 구리,

Table 3. Chemical and mineralogical compositions in top and bottom parts of manganese nodules in the KODOS-89 area. Top surface has smooth texture whereas bottom has rough texture.

Sample	Vern. (%)	Tod. (%)	Plag. (%)	Qtz. (%)	Si (%)	Al (%)	Ti (%)	Ca (%)	P (%)
St. 14-top	94	4	0	1	4.5	1.4	1.3	1.9	0.28
St. 14-bot	73	26	0	1	4.2	1.2	1.0	1.5	0.15
St. 19-top	82	15	2	1	3.7	0.6	1.3	1.9	0.32
St. 19-bot	69	26	3	2	4.3	1.4	0.8	1.5	0.15

Samp. No.	Mg (%)	K (%)	Mn (%)	Fe (%)	Mn/Fe	Ni (%)	Cu (%)	Co (%)
St. 14-top	1.3	0.62	21.7	16.1	1.35	0.60	0.25	0.65
St. 14-bot	1.2	0.67	20.4	9.0	2.27	0.70	0.52	0.27
St. 19-top	1.0	0.54	16.6	25.7	1.06	0.26	0.11	0.50
St. 19-bot	1.3	0.61	20.5	11.4	1.80	0.85	0.49	0.31

니켈 등의 함량이 낮다(Cronan, 1980; Fridrich and Schmittz-Wiechowski, 1980; Aplin and Cronan, 1985). 그러나 많은 망간단괴의 경우에는 여러 공급원의 금속원소들이 혼재된 조성특성을 보이는데, Halbach 등 (1981)은 수성 및 속성기원의 중간 성격을 가진 혼합기원의 망간단괴를 분류하기도 하였다. 해저화산 또는 해저열곡으로부터 공급된 금속에 의해 형성된 열수기원의 망간단괴는 망간함량이 극히 높고, 철 및 미량 금속원소의 함량이 극히 낮은 특징을 지닌다(Usui *et al.*, 1986; Varnavas *et al.*, 1988).

퇴적물의 속성작용에 의해 공급되는 금속원소의 양은 퇴적물 내의 산화도에 따라 상대적인 차이를 나타내는데, 속성기원의 망간단괴 중 산화도가 낮은 퇴적물에서 공급된 금속원소에 의해 형성된 망간단괴를 아산화성 속성기원(suboxic diagenetic), 산화도가 높은 퇴적물에서 공급된 금속원소에 의해 형성된 망간단괴를 산화성 속성기원(oxic diagenetic)으로 분류한다(Dymond *et al.*, 1984). 아산화성 속성기원에 의한 망간단괴는 유기물 유입이 많아서 퇴적물 중 화학적환경이 아산화환경이거나 약한 환원환경에서 산출되는데, 이러한 망간단괴는 산화성 속성기원의 망간단괴와는 달리 망간의 함량이 높고 미량 금속원소의 함량이 낮으며 성장속도가 빠르다(Reyss *et al.*, 1982; Dymond *et al.*, 1984). 유기물의 공급과 분해가 활발하여 공급수 중의 금속농도가 높은 대륙 연변부 또는 반심해성(hemipelagic)

퇴적물이 분포한 지역에서 발견되는 망간단괴는 그들의 화학조성으로 보아 아산화성 속성기원에 속하는 것으로 보인다(Elderfield, 1976; Dymond *et al.*, 1984; Takematsu *et al.*, 1989). 산화성 속성기원의 전형적인 망간단괴는 심해의 규질연니 퇴적상 지역에서 주로 산출되는데 구리, 니켈 함량이 높다. 산화성 속성기원의 망간단괴는 규질연니의 퇴적상을 갖는 MANOP(Manganese Nodule Project) S지역(Dymond *et al.*, 1984), 규질연니 또는 적점토의 퇴적상을 보이는 중앙 태평양(Usui, 1983/1984), 그리고 DOMES(Deep Ocean Mining and Environmental Study)A지역의 심해계곡(Calvert and Piper, 1984) 등 여러 지역에서 산출되는 것으로 보고되었다.

본 연구지역에서는 표면조직이 거칠고 Mn/Fe 비, 구리, 니켈, 아연, 마그네슘, 토도로카이트 함량이 높은 망간단괴(R-형), 철, 코발트, 버나다이트 함량이 높은 망간단괴(S-형), 그리고 그 중간의 성격을 갖는 망간단괴(R-S형)가 함께 나타난다(Fig. 6, Table 2). 망간단괴의 표면조직은 망간단괴를 구성하는 금속이 해수 또는 퇴적물 중 어느 쪽으로부터 기원되었는지를 지시할 수 있다(Calvert and Piper, 1984; Usui, 1983~1984). 속성기원의 망간단괴는 퇴적물과 접한 단괴 표면에 퇴적물로부터 공급된 철-망간 산화물이 침착될 때 퇴적물의 영향으로 거친 형태의 단괴 표면조직을 이룬다. 반면 수성기원의 망간단괴는 단괴 표면과 접한 해수로부터 균일하게

금속의 공급을 받으므로 단괴의 표면이 매끈하게 된다(Jauhari, 1990). 또한, 속성기원의 망간단괴 중에 풍부한 토도로카이트는 수지상 또는 견치상의 미세구조를 형성하고, 반면에 수성기원의 단괴에 풍부한 버나다이트는 균일한 박층을 이루는 경향이 있어서 단괴의 최외각층은 그 특징을 나타낸다(Margolis and Gassby, 1973; Sorem *et al.*, 1979). 그러나 단괴의 표면조직은 현재 공급되는 금속의 기원만을 지시할 뿐 과거의 금속기원을 지시하지는 않는다. 따라서 본 연구지역의 R-형 및 S-형의 망간단괴는 각각 현재 속성 및 수성기원으로 형성되었다고 할 수 있다.

망간단괴의 전체 금속함량은 단괴의 표면조직과는 달리 형성시부터 현재까지의 평균적인 성인을 지시한다. Mn/Fe 비는 수성기원과 속성기원을 구분하는 좋은 지시자인데, 조사지역의 R-형 망간단괴는 S-형 망간단괴에 비해 큰 Mn/Fe 비를 갖는다(Fig. 6). 망간은 일반적으로 공극수 중에서 철에 비해 이동성(mobility)이 크고, 농도 또한 높기 때문에 퇴적물로부터 망간단괴로 공급되는 망간의 양은 철에 비해 상대적으로 많다(Klinkhammer *et al.*, 1982; Krauskopf, 1982; Sawlan and Murray, 1983). 그 결과 해저면에서 속성기원으로 형성된 망간단괴 중 상대적 Mn/Fe 비는 수성기원의 그것에 비해 크다(Takematsu *et al.*, 1989) 그러나 Mn/Fe 비는 속성기원의 망간단괴 뿐만 아니라 열수기원의 망간단괴에서도 높을 수 있다(Usui *et al.*, 1986). 따라서 연구지역의 Mn/Fe 비가 상대적으로 높은 R-형 망간단괴는 속성기원 및 열수기원에 의해 형성된 것으로 사료된다.

공극수 중 구리와 니켈의 농도는 해수 중의 농도에 비해 높아서 퇴적물로부터 금속공급을 받은 속성기원의 망간단괴는 수성기원의 망간단괴에 비해 상대적으로 구리, 니켈의 함량이 높다(Klinkhammer *et al.*, 1982; Bruland, 1983; Sawlan and Murray, 1983). 유기물과 강한 결합을 이루어 퇴적물로 공급된 구리는 퇴적물 중에서 유기물이 분해됨에 따라 같이 분해되어 공극수로 방출된다(Sawey and Jeffrey, 1967; Duursma and Dawson, 1981). 또한, 유기물의 분해로 산화도가 낮아진 퇴적물 중에서 망간산화물 등이 용해됨에 따라 망간과 행동양상이 비슷한 니켈 등도 함께 용해된다. 따라서 공극수

중에는 구리와 니켈의 농도가 해수에 비해 높아지고 이들은 해수 또는 해저면으로 확산·이동된다. 구리가 해수 중에서 유기물과 결합된 높은 형태로 존재하면 망간단괴로 흡수되기 어렵지만, 공극수로부터 공급된 높은 구리이온 농도는 이러한 어려움을 극복하고 단괴의 표면에 침착될 수 있다(Takematsu *et al.*, 1989). 따라서 구리, 니켈의 함량이 상대적으로 높은 R-형 망간단괴는 속성기원에 의해 형성되었음을 지시한다(Fig. 6).

아연과 마그네슘은 일반적으로 속성기원 망간단괴의 주구성광물인 토도로카이트가 형성될 때 수반되는 원소이지만, 수성기원 망간단괴의 주구성광물인 버나다이트의 형성에는 간여되지 않는다(Haynes *et al.*, 1982). 따라서 속성기원의 망간단괴 중에는 수성기원의 망간단괴에 비해 상대적으로 아연과 마그네슘 함량이 크다. 아연은 일반적으로 구리와 유사하게 유기물과 강한 결합을 이루고, 퇴적물 중 행동양상 또한 구리와 유사하여 속성기원의 망간단괴 중에는 아연의 함량이 높으리라 생각된다(Constant *et al.*, 1984; Bruland, 1989). 따라서 아연, 마그네슘의 함량이 상대적으로 높은 R-형 망간단괴는 속성기원에 의해 형성되었음을 지시한다(Fig. 6).

코발트는 수중에서 Co(II)의 이온으로 존재하고 강한 산화환경에서만 Co(III)로 산화된다(Burns and Burns, 1977; Cronan, 1980). 공극수로부터 많은 양의 코발트가 공급되기는 하지만(Heggie and Lewis, 1984), 속성작용이 강한 즉, 유기물의 산화에 소모된 산소의 양이 많은 낮은 산화환경에서 산출되는 속성기원의 망간단괴 내의 코발트 함량은 수성기원의 함량에 비해 상대적으로 낮다(Takematsu *et al.*, 1989). 이와는 달리 Halbach 등(1983)은 속성기원의 철-망간 산화물의 성장속도가 수성기원의 그것에 비해 빠르고, 따라서 코발트가 철-망간 산화물 속으로 흡수될 수 있는 시간이 짧기 때문에 함량이 낮다고 설명한다. 따라서 코발트의 함량이 상대적으로 낮은 R-형 망간단괴는 속성기원에 의해 형성되었음을 지시한다(Fig. 6).

해저산의 기반암 등을 피복하여 산출되는 망간각은 일반적으로 수성기원이다(Friedrich and Wiechowski, 1980; Aplin and Cronan, 1985). Marshall 군도 일대에서 채취된 망간각과 연구지역 망간단괴의 성분조성을 비교하면 S-형의 망간단괴와 망간각

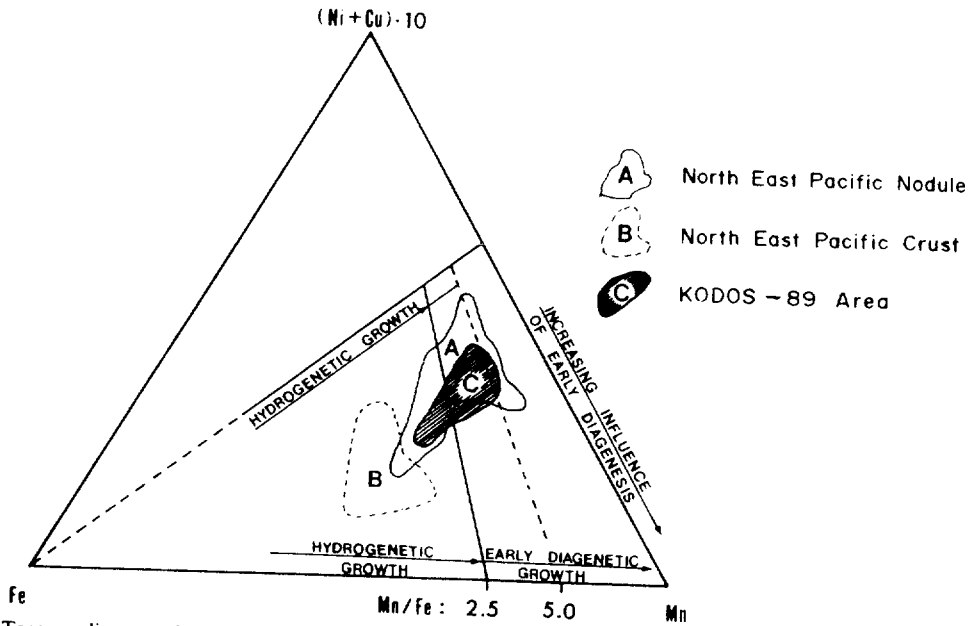


Fig. 8. Ternary diagram showing the geochemical relationships between different genetic types of nodules and crusts from the northeast Pacific ocean and the KODOS-89 area.

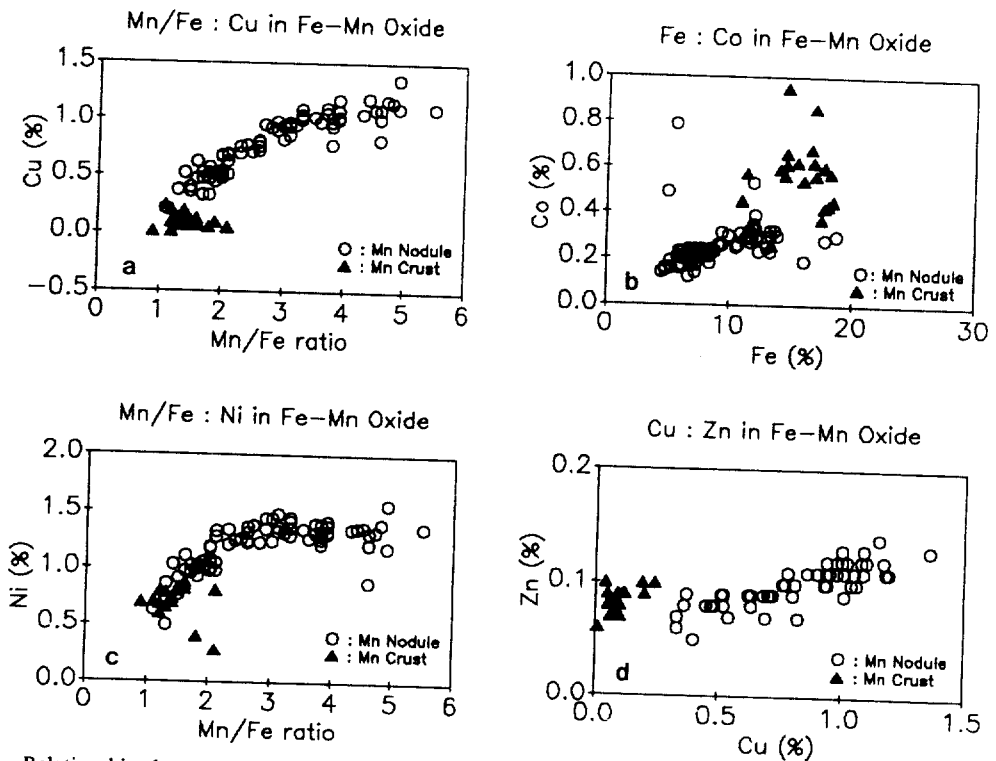


Fig. 9. Relationships between the chemical compositions of manganese nodules in the KODOS-89 area and manganese crusts in the Marshall Islands.

Table 4. Metal contents, abundance and surface texture of Mn nodules in the KODOS-89 area.

	Cu + Ni (%)	Mn/Fe ratio	Co (%)	Abundance (Kg/m ²)	Surface texture
St. 1	1.46	1.8	0.17	0.3	rough
St. 2	1.55	1.9	0.33	8.1	smooth
St. 3	2.29	3.2	0.23	1.0	rough
St. 4	2.44	4.4	0.37	Trace	rough
St. 5	2.47	5.5	0.14	Trace	rough
St. 6	—	—	—	0.5	—
St. 7	2.33	4.2	0.19	1.0	rough
St. 8	2.45	4.5	0.18	0.4	rough
St. 9	1.72	2.5	0.51	8.3	medium
St. 10	2.08	2.6	0.31	7.4	medium
St. 11	2.24	3.1	0.24	8.5	medium
St. 12	2.49	3.8	0.22	5.9	medium
St. 13	1.98	2.5	0.27	7.8	medium
St. 14	1.36	1.5	0.26	19	smooth
St. 15	2.27	3.2	0.14	4.1	rough
St. 16	2.26	3.3	0.22	6.1	rough
St. 17	2.32	3.6	0.18	4.2	rough
St. 18	1.55	1.9	0.31	20	smooth
St. 19	1.51	1.8	0.32	14	smooth
St. 20	2.02	2.3	0.27	11	medium
St. 21	2.42	3.0	0.22	5.8	rough

*. Trace: <0.1 kg/m²

의 금속함량이 거의 같은 경향을 보인다(Fig. 9).

R-S형 망간단괴 중 퇴적물과 접하고 있는 부분은 Mn/Fe 비, 구리, 니켈, 아연, 마그네슘 함량이 높아 R-형 단괴의 특성을 보이고, 해수와 접한 부위는 Mn/Fe 비, 구리, 니켈, 아연, 마그네슘의 함량이 낮아 S-형 단괴의 특성을 보인다(Table 3). 또한 전체 분석결과에 의하면 R-S형의 성분은 R-형 및 S-형의 중간 특징을 보인다.

철, 망간, 그리고 Cu+Ni 함량의 관계에서 나타나는 조사지역의 망간단괴의 함량특성은 북동태평양 망간단괴의 함량특성과 비슷하며(Halbach *et al.*, 1981), 수성기원과 속성기원에 의해 형성되었음을 지시한다(Fig. 8).

위의 결과들로부터 본 연구지역의 망간단괴는 R-형은 수성기원으로 S-형은 속성기원, 그리고 R-S형은 수성 및 속성의 혼합기원으로 형성되었음을 알 수 있다.

2. 망간단괴의 분포

위와 같이 각기 다른 기원으로 형성된 망간단괴는

연구지역의 위도와 해저지형에 따라 특징적인 분포 양상을 보인다. 연구지역의 최북단에 위치한 정점 1에서는 망간단괴가 거친 표면조직과 낮은 부존밀도를 보이고, 정점 2에서는 매끈한 표면조직과 약 8 kg/m²의 부존밀도를 갖지만, 심해저 평원에 위치한 두 정점에서 산출되는 망간단괴는 Cu+Ni 함량과 Mn/Fe 비는 낮아 전체적으로 수성기원임을 지시한다(Table 4). 심해저 평원지역인 정점 3, 4, 5, 7, 8에서 산출되는 R-형 망간단괴는 낮은 부존밀도 및 높은 Cu+Ni 함량과 Mn/Fe 비를 갖지만, 보다 남쪽의 심해저 평원에 위치한 정점 10, 11, 12, 15, 16, 17, 21에서 산출되는 R-형 망간단괴는 중간정도의 부존밀도를 보이며, Cu+Ni 함량과 Mn/Fe 비가 높다. 해저산 지역인 정점 14, 18, 19에서 산출되는 S-형 망간단괴는 높은 부존밀도를 보이는 반면에, 비교적 낮은 Cu+Ni 함량과 Mn/Fe 비를 갖는다. Cu+Ni 함량 및 Mn/Fe 비는 정점 14, 18, 19가 포함되어 있는 조사지역 남쪽의 북위 9°40' 선에서 가장 낮고, 부존밀도는 가장 높다(Fig. 10).

위와 같은 특성들을 종합하면 연구지역 망간단괴

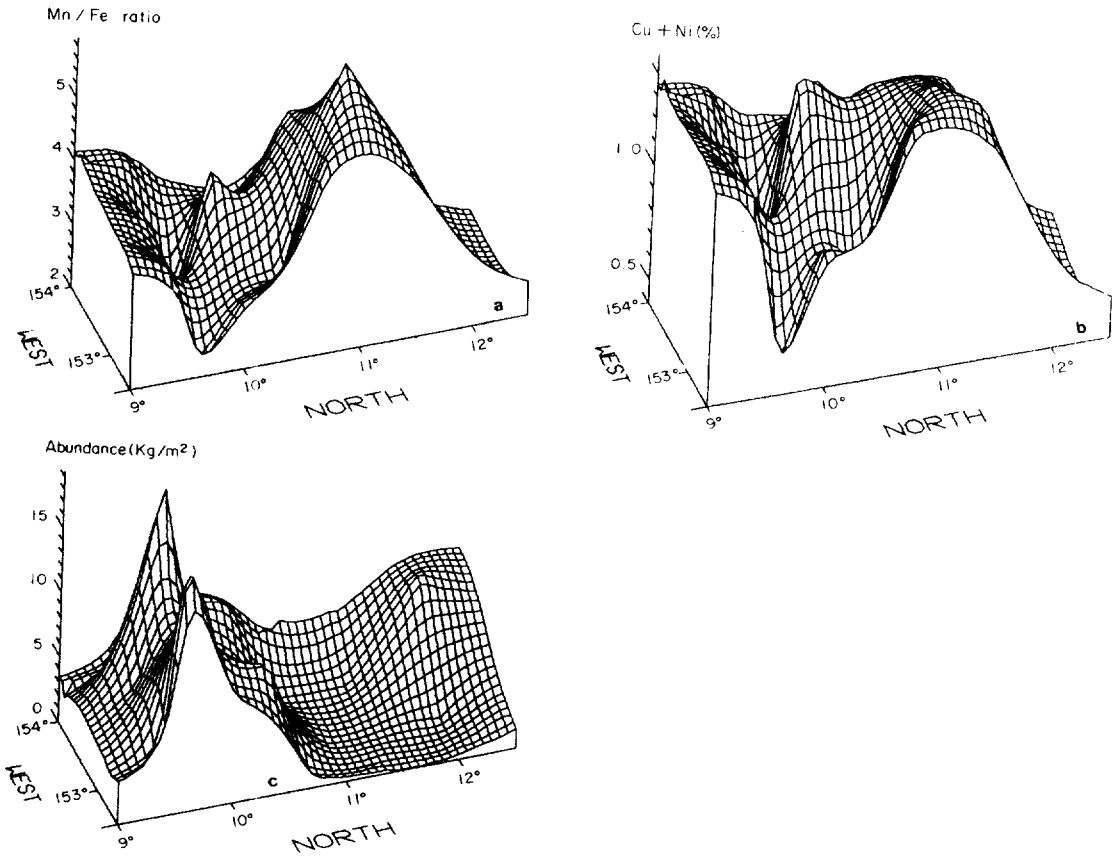


Fig. 10. Three dimensional picture showing the distribution of Cu + Ni(a), Mn/Fe ratio(b), Mn nodule abundance (c) in the KODOS-89 area.

의 분포특성은 크게 4지역으로 대분된다(Fig. 11). 즉, 부존밀도가 10 kg/m² 이하이고 수성기원의 망간단괴가 분포하는 조사지역 최북단의 Zone A, 망간단괴의 부존밀도가 1 kg/m² 이하로 낮고 속성기원의 망간단괴가 분포하는 Zone B, 망간단괴의 부존밀도가 5 kg/m² 내외이고 속성기원의 망간단괴가 분포하는 Zone C, 그리고 부존밀도가 10 kg/m² 이상으로 높고 수성기원의 망간단괴가 분포하는 해저산 주위의 Zone D 지역으로 구분된다.

위와 같은 망간단괴의 분포는 속성작용을 일으킬 수 있는 퇴적물의 두께, 퇴적물의 조성, 퇴적물 내의 속성작용 정도, 망간단괴를 형성할 수 있는 핵물질의 공급, 형성된 망간단괴가 해저면에 보존될 수 있는 생물 및 퇴적학적 조건 등 여러 가지 요인에 지배된다(Frazer and Fisk, 1981; Usui *et al.*, 1987; Piper, 1988). 연구지역은 퇴적물이 0.2 mm/

1,000 yr로 낮으며(Price and Calvert, 1970; Piper and Williamson, 1977), 퇴적물 중 10 cm 깊이 내에 제 3기와 제 4기 사이의 뚜렷한 퇴적결층(hiatus)이 존재하고(Usui *et al.*, 1987; von Stackelberg, 1987), 퇴적물 중 심한 생물교란작용의 흔적(Piper and Fowler, 1980; von Stackelberg, 1984) 등 퇴적학적, 그리고 생물학적 조건이 망간단괴의 형성에 유리하다. 그런데 위와 같은 퇴적물, 퇴적결층의 유무, 생물교란작용의 정도 등은 연구지역의 망간단괴 분포특성과 어떤 특별한 관계를 보이지는 않는다. 연구지역은 전체적으로 규질연니의 퇴적상이지만 북쪽으로 갈수록 적점토의 퇴적상에 가까워진다(Fig. 2). 일반적으로 적점토의 퇴적상을 보이는 지역에는 수성기원의 망간단괴, 규질연니의 퇴적상을 보이는 지역에는 속성기원의 망간단괴가 분포한다(Usui, 1983/1984; Calvert and Piper, 1984;

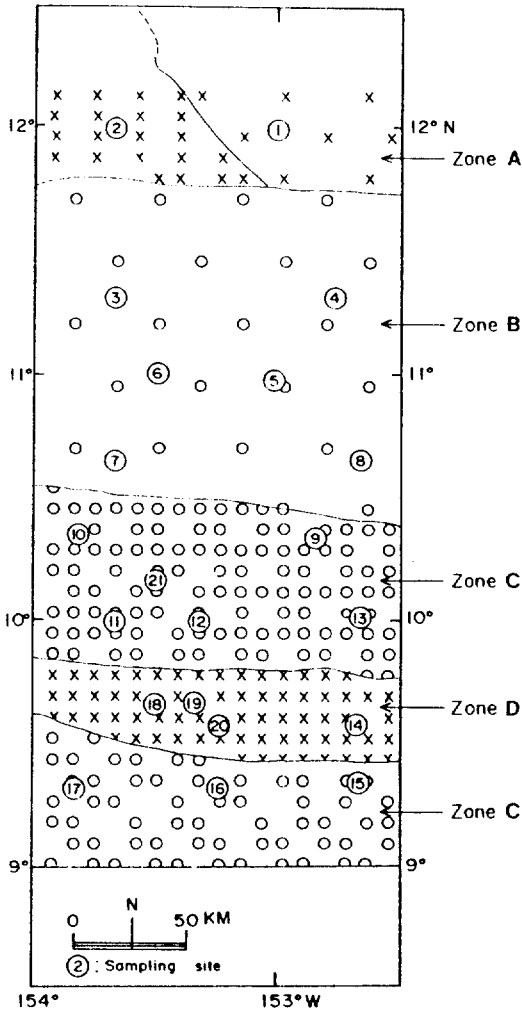


Fig. 11. Zonation of Mn nodule distribution based on the origin and abundance of manganese nodules in the KODOS-89 area (Zone A: hydrogenetic origin and medium abundance, Zone B: diagenetic origin and low abundance, Zone C: diagenetic origin and medium abundance, Zone D: diagenetic origin and medium abundance, Zone C: hydrogenetic origin and high abundance).

Jauhari, 1990). 연구지역 중 최북단에 위치한 Zone A 지역에는 수성기원의 망간단괴가, 그 남쪽의 Zone B, Zone C 지역에는 속성기원의 망간단괴가 분포한다. 즉, 본 연구지역에서의 망간단괴 분포와 퇴적상과의 관계도 위의 일반적인 현상과 잘 일치하고 있다.

북동태평양에서 망간단괴의 분포는 해수 중의 생산성 또는 유기물 공급량과 관계가 깊다(Piper and

Williamson, 1978 ; Andrew *et al.*, 1983/1984 ; Ap-
lin and Cronan, 1985). 수심, 해수의 화학적 조건
등이 크게 다르지 않은 환경에서 수층의 생산성이
높아지면 퇴적물의 유기물 공급량도 많아져 퇴적
물내의 활발한 속성작용과 낮은 산화도를 초래할
것이다. 연구지역 수층의 생산성, 퇴적물 중 POC
함량, 퇴적물 공극수 중 영양염의 농도, 산화도, 퇴
적물 중 금속함량, 그리고 속성기원 망간단괴의
부존밀도 등은 위도에 따른 일정한 변화를 보인다
(Table 1, Figs. 4, 10). 즉, 해저 평원지역에서 남쪽
으로 갈수록 속성기원 망간단괴의 부존밀도가 증가
하며, 수층의 생산성이 높고, 퇴적물 중 유기물 함
량이 높으며, 속성작용이 활발하여 산화도가 낮다
(KORDI, 1990). 조사지역의 최북단에 위치한 정점
1, 2에서는 다른 정점에 비해 퇴적물 중 금속함량이
높고, 유기물 함량은 낮다(Table 1). 그런데 일반
적으로 퇴적물의 속성작용은 퇴적물로 유입되는 유
기물의 양에 의해 좌우되는데, 많은 양의 유기물이
공급됨에 따라 유기물 분해에 소모되는 산소의 양이
증가하여, 퇴적물 중의 산화도는 낮아진다. 그 결과
많은 철·망간산화물 및 유기물과 결합된 금속이
분해·분리되어 공극수로 방출되고, 퇴적물 상부로
이동되어, 결국 퇴적물로부터 해저면의 망간단괴로
많은 금속이온들이 공급된다. 이와는 반대로 연구
지역의 최북단과 같이 속성작용이 약한 퇴적물로부터
는 해저면으로 이동·제거된 금속이 적어 퇴적물
에 남아 있는 금속이 많고, 해저면에는 수성기원의
망간단괴가 형성되었을 것으로 생각된다. Zone B
지역은 Zone C 지역에 비해 보다 북쪽에 위치한
지역으로 수층의 생산성이 낮고(Fig. 4), 퇴적물로
공급되는 유기물의 양이 적어서, 퇴적물내에 약한
속성작용 및 비교적 높은 산화도를 이루었고(Table
1), 이로 인해 비교적 낮은 속성기원의 망간단괴
부존밀도를 이루었다고 생각된다. Zone A, Zone B,
Zone C의 위도에 따른 망간단괴의 성인 및 부존밀도
차이는 북쪽 정점에 비해 남쪽 정점 수층의 생산성이
보다 높아 퇴적물의 유기물 공급 및 분해량이 많고,
이에 따라 퇴적물 중 속성작용이 활발하여
속성기원의 망간단괴가 남쪽지역에 보다 많이 형성
되었다고 생각된다.

Zone D 지역은 해저산 지역으로 수성기원의 망
간단괴 부존밀도가 높다. 일반적으로 해저평원에

비해 해저산 지역에 수성기원의 망간단괴가 많이 분포하는데, 해저산 지역 내에서도 퇴적물로 두껍게 피복된 곳에서는 속성기원의 망간단괴가, 퇴적물이 얇게 쌓인 곳에서는 수성기원의 망간단괴가 분포한다 (Piper and Blueford, 1982; Usui *et al.*, 1987; Mukhopadhyay and Nagendernath, 1988). 탄성과 탐사자료에 의하면 연구지역의 해저평원에 비해 해저산 지역에는 퇴적물이 거의 쌓여 있지 않다(Fig. 3). 해저산 지역에 수성기원의 망간단괴가 분포하는 원인은 위와 같이 해저산 지역에 속성작용을 일으킬 수 있는 퇴적물이 피복되어 있지 않아 속성기원의 금속 공급이 제한되고, 산화도는 높아 수성기원의 망간단괴가 분포하리라 생각된다(Lyle *et al.*, 1977; Calvert and Piper, 1984). 이 지역에 수성기원의 망간단괴 부존밀도가 높은 원인은 1차적으로 퇴적물이 얇게 쌓인 해저산 지역에서 보다 많은 기반암 파편들이 망간단괴의 핵을 구성하는 물질로 공급되어 수성기원의 망간단괴가 형성되고, 2차적으로 기형성된 망간단괴가 부서져 더 많은 망간단괴의 핵으로 공급되기 때문에 높은 수성기원의 부존밀도를 형성했으리라 생각된다(Horn *et al.*, 1973; Cronan, 1977). 해저산 지역은 해저평원에 비해 경사가 급하므로 망간단괴의 이동이 용이해 망간단괴가 부서지기 쉽다. 실제 관찰된 본 연구지역의 망간단괴를 구성하는 핵은 상당부분이 망간단괴 파편이다(KORDI, 1990). 이와 같이 해저산 지역에 수성기원의 망간단괴 부존밀도가 높은 주요 원인은 해저산 지역의 얇은 퇴적층후와 씨앗효과(seeding effect)로 생각된다(Iyer and Sharma, 1990; KORDI, 1990).

본 연구지역의 망간단괴 분포는 다음과 같이 요약된다. 해저산 주위에는 수성기원의 망간단괴가 높은 부존밀도를 가지며 분포한다. 해저평원 지역의 최북단 지역에는 수성기원, 그리고 그 이하의 지역에는 속성기원의 망간단괴가 분포하는데, 전체적으로 남쪽으로 갈수록 속성기원 망간단괴의 부존밀도가 크다. 이와 같은 분포는 해저산 지역에서는 얇은 층후 및 씨앗효과, 그리고 해저 평원지역에서는 위도에 따른 수층의 생산성 차이와 퇴적물로의 유기물 공급량 차이, 그리고 이에 따른 퇴적물 중 속성작용의 차이로 인해 형성되었다고 생각된다.

요 약

KODOS-89 지역의 망간단괴는 표면조적이 거칠고 Mn/Fe 비, 구리, 니켈, 아연, 마그네슘 함량과 토도로카이트의 함량이 높은 망간단괴(R-형), 철, 코발트 및 버나다이트의 함량이 높은 망간단괴(S-형), 그리고 그 중간 성격을 띠는 망간단괴(R-S형)로 구분된다. 구성성분에 대한 요인분석 결과는 위와 같은 특성을 잘 나타낸다. R-S형 망간단괴 중 퇴적물과 접하고 있는 부분은 R-형의 특성을 보이고, 해수와 접하고 있는 부분은 S-형의 특성을 보인다. Marshall 군도 근처에서 얻어진 망간각의 자료를 본 조사지역의 망간단괴 자료와 함께 비교해보면 망간단괴 중 S-형의 망간단괴와 망간각의 금속함량이 유사한 경향을 보인다. 이러한 특성들은 R-형, S-형, R-S형 망간단괴가 각각 수성기원과 속성기원, 그리고 수성과 속성의 혼합기원으로 형성되었음을 시사한다.

망간단괴 분포특성은 크게 4가지로 대분된다. 즉, 부존밀도가 10 kg/m^2 이하이고 수성기원의 망간단괴가 분포하는 조사지역 최북단의 Zone A 지역, 망간단괴의 부존밀도가 1 kg/m^2 이하로 낮고 속성기원의 망간단괴가 분포하는 Zone B 지역, 망간단괴의 부존밀도가 5 kg/m^2 내외이고 속성기원의 망간단괴가 분포하는 Zone C 지역, 그리고 부존밀도가 10 kg/m^2 이상으로 높고 수성기원의 망간단괴가 분포하는 해저산 주위의 Zone D 지역으로 구분된다. 즉, 해저산 주위에는 수성기원의 망간단괴가 높은 부존밀도를 가지며 분포하고, 해저평원 지역 중 최북단 지역에는 수성기원, 그리고 그 이하의 지역에는 속성기원의 망간단괴가 분포하는데, 전체적으로 북쪽에 비해 남쪽 정점에서 부존밀도가 높다. 이와 같은 분포는 해저산 지역에서는 얇은 층후 및 씨앗효과, 그리고 해저평원 지역에서는 위도에 따른 생산성의 차이와 유기물 공급량의 차이, 그리고 이에 따른 퇴적물 중 속성작용의 차이로 인해 형성되었다고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1989년도 과학기술처의 연구비 지원에

의해 수행되었습니다. 본 인구를 위하여 아낌없는 협력을 베풀어 주신 R.V. Farnella호의 승무원 및 한국해양연구소 지질부 직위께 깊은 감사를 드립니다. 본 논문에 대하여 세심한 교정과 아낌없는 비판을 아끼지 않으신 박수철, 정공수, 진명식 박사님과, 윤석훈 씨께 감사를 드립니다.

참고문헌

- Andrews, J., G. Friedrich, G. Pautot, W. Pluger, V. Renard, M. Melguen, D. Cronan, J. Craig, M. Hofert, P. Stoffers, S. Shearme, T. Thijssen, G. Glassby, N. Lenotre and P. Saget, 1983/1984. The Hawaii-Tahiti transect: The oceanographic environment of manganese nodule deposits in the central Pacific. *Mar. Geol.*, **54**: 109-130.
- Aplin, A.C. and D.S. Cronan, 1985. Ferromanganese oxide deposits from the central Pacific ocean, I. Encrustations from the Line Islands Archipelago. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 427-436.
- Aplin, A.C. and D.S. Cronan, 1985. Ferromanganese oxide deposits from the central Pacific ocean, II. Nodules and associated sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 437-451.
- Burns, R.G. and V.M. Burns, 1977. Mineralogy, In: Glasby, G.P., ed., "Marine Manganese Deposits", pp. 185-248, Elsevier, Amsterdam.
- Bruland, K.W., 1983. Trace elements in sea water. In: Riley, J.P. and R. Chester eds., "Chemical oceanography", **6**: 157-221, Academic press, London.
- Bruland, K.W., 1989. Complexation of zinc by natural organic ligands in the central North Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, **34**: 269-285.
- Calvert, S.E. and D.Z. Piper, 1984. Geochemistry of ferromanganese nodules from DOMES site A, northern equatorial Pacific: Multiple diagenetic metal sources in the deep sea. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **48**: 1913-1928.
- Constant, M.G., van den Berg and S. Dharmvanij, 1984. Organic complexation of zinc in estuarine interstitial and surface water samples. *Limnol. Oceanogr.*, **29**: 1025-1036.
- Cronan, D.S., 1977. Deep-sea nodules: Distribution and geochemistry. In: Glasby, G.P., ed., "Marine manganese deposits", pp. 11-14. Elsevier, Amsterdam.
- Cronan, D.S., 1980. Underwater minerals. *Academic Press*, London.
- Duursma, E.K. and R. Dawson, 1981. Marine organic chemistry. Elsevier Scientific Publishing Company.
- Dymond, J., M. Lyle, B. Finney, D.Z. Piper, K. Murphy, R. Conard and N. Pisiias, 1984. Ferromanganese nodules from MANOP site H. S. and R.-Control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 931-949.
- Elderfield, H., 1976. Manganese fluxes to the oceans. *Mar. Chem.*, **4**: 103-132.
- Flanagan, F.J. and D. Gottfried, 1980. USGS rock standards, III: Manganese-nodule reference samples USGS-Nod-A-1 and USGS-Nod-P-1. U.S. Government Printing Office, Washington.
- Frazer, J.Z. and M.B. Fisk, 1981. Geological factors related to characteristics of sea-floor manganese nodule deposits. *Deep-Sea Res.*, **28A**: 1533-1551.
- Friedrich, G. and A.S. Wiechowski, 1980. Mineralogy and chemistry of a ferromanganese crust from a deep-sea hill, central Pacific, "Valdivia cruise VA 13/2. *Mar. Geol.*, **37**: 71-90.
- Halbach, P., C. Scherhag, U. Hebisch and V. Marchig, 1981. Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific ocean. *Mineral Deposita*, **16**: 59-84.
- Halbach, P., M. Segl, D. Puteanus and A. Mangini, 1983. Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from central Pacific seamount areas. *Nature*, **304**: 716-719.
- Haynes, B.W., S.L. Law, D.C. Barron, 1982. Mineralogical and elemental description of Pacific manganese nodules. Bureau of Mines Information circular/8906, U.S. Depart. Interior.
- Hein, J.R., F.T. Manheim, W.C. Schwab and A.S. Davis, 1985. Ferromanganese crusts from Necker ridge, Horizon guyot and S.P. Lee guyot: geological considerations. *Mar. Geol.*, **69**: 25-54.
- Heggi, D. and T. Lewis, 1984. Cobalt in pore waters of marine sediments. *Nature*, **311**: 453-455.
- Horn, D.R., B.M. Horn and M.N. Delach, 1973. Copper and nickel content of ocean ferromanganese deposits and their relation to properties of the substrate. In: Morgenstein, M., ed., "The origin and distribution of manganese nodule in the Pacific and prospects for the exploration", pp. 71-76. Hawaii Institute of Geophysics, Honolulu.
- Iyer, S.D. and R. Sharma, 1990. Correlation between occurrence of manganese nodules and rocks in a part of the central Indian ocean basin. *Mar. Geol.*, **92**, 127-138.
- Jauhari, P., 1987. Classification and inter-element relationships of ferromanganese nodules from the central Indian ocean basin. *Mar. Mining*, **6**: 419-429.
- Jauhari, P., 1990. Relationship between morphology and composition of manganese nodules from the central Indian ocean. *Mar. Geol.*, **92**: 115-125.
- Klinkhammer, G., D.T. Heggi and D.W. Graham, 1982. Metal diagenesis in oxic marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **61**: 211-219.
- KORDI, 1990. A study on the strategy for the development of deep seabed mineral resources (II) (Cruise report). BSPG 00094-296-5, pp. 1-1093.
- Krauskopf, K.B., 1982. Introduction to geochemistry,

- 2nd ed., McGraw-Hill.
- Lyle, M., J. Dymond and G. R. Heath, 1977. Copper-nickel enriched manganese nodules and associated crusts from the Bauer basin, northwest Nazca plant. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **35**: 55-64.
- Margolis, S.V. and G.P. Glasby, 1973. Microlaminations in marine manganese nodules as revealed by scanning electron microscopy. *GSA Bulletin*, **84**: 3601-3610.
- Mukhopadhyay, R. and B. Nagendernath, 1988. Influence of seamount topography on the local facies variation in ferromanganese deposits in the Indian ocean. *Deep-Sea Res.*, **35**: 1431-1436.
- Piper, D.Z., 1988. The metal oxide fraction of pelagic sediment in the equatorial north Pacific ocean: A source of metals in ferromanganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**: 2127-2145.
- Piper, D.Z. and J.R. Blueford, 1982. Distribution, mineralogy, and texture of manganese nodules and their relation to sedimentation at DOMES site A in the equatorial north Pacific. *Deep-Sea Res.*, **29**: 927-952.
- Piper, D.Z. and B. Fowler, 1980. New constraint on the maintenance of Mn nodules at the sediment surface. *Nature*, **286**: 880-883.
- Piper, D.Z. and M.E. Williamson, 1977. Composition of Pacific ocean ferromanganese nodules. *Mar. Geol.*, **23**: 285-303.
- Price, N.B. and S.E. Calvert, 1970. Compositional variation in Pacific ocean ferromanganese nodules and its relationship to sediment accumulation rates. *Mar. Geol.*, **9**: 145-171.
- Reyss, J.L., V. Marchig and T.L. Ku., 1982. Rapid growth of a deep-sea manganese nodule. *Nature*, **295**: 401-403.
- Romankevich, E.A., 1984. Geochemistry of organic matter in the ocean. Springer-Verlag, Berlin.
- Sawlan, J.J. and J.W. Murray, 1983. Trace metal remobilization in the interstitial waters of red clay and hemipelagic marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **64**: 213-230.
- Slowey, J.F. and L.M. Jeffrey, 1967. Evidence for organic complexed copper in sea water. *Nature*, **214**: 377-378.
- Sorem, R.K., R.H. Fewkes, W.D. McFarland and W.R. Reinhart, 1979. Physical aspects of the growth environment of manganese nodules in the "Horn region", east equatorial Pacific ocean. In: Centre National de la Recherche Scientifique ed., "La genese des nodules de manganese", pp. 61-76. Colloques Internationaux du CNRS, No. 289.
- Takematsu, N., Y. Sato and S. Okabe, 1989. Factors controlling the chemical composition of marine manganese nodules and crusts: A review and synthesis. *Mar. Chem.*, **26**: 41-56.
- Usui, A., 1983/1984. Regional variation of manganese nodule facies on the Wake-Tahiti transect: Morphological, chemical and mineralogical study. *Mar. Geol.*, **54**: 27-51.
- Usui, A., A. Nishimura, M. Tanahashi and S. Terashima, 1987. Local variability of manganese nodule facies on small abyssal hills of the central Pacific basin. *Mar. Geol.*, **74**: 237-275.
- Usui, A., M. Yuasa, S. Yokota, M. Nohara, A. Nishimura and F. Murakami, 1986. Submarine hydrothermal manganese deposit from the Eratosthenes seamount, eastern mediterranean sea. *Mar. Geol.*, **81**: 205-214.
- von Stackelberg, V., 1984. Significance of benthic organisms for the growth and movement of manganese nodules, equatorial north Pacific. *Geo-Marine Lett.*, **4**: 37-42.
- von Stackelberg, V., U. H. Beirdorf and V. Riech, 1987. Relationship between manganese nodule formation and sedimentary processes in the equatorial north Pacific ocean—a synthesis based on the results of cruise S025(1982) with R/V Sonne. *Geology Jb.*, pp. 377-403.
- Yamashige, T., M. Yamamoto and H. Sunahara, 1989. Comparison of decomposition methods for the analysis of atmospheric particulates by atomic absorption spectrometry. *Analyst*, **114**: 1071-1077.

Received August 6, 1990

Accepted October 16, 1990