

KODOS-89 지역 망간단괴의 산상 및 분포 특성

이경용 · 문재운 · 강정극 · 정희수 · 지상범

한국해양연구소, 해양광물자원연구실

Occurrence and Distribution of Manganese Nodules in KODOS-89 Area, Northeast Pacific

KYEONG-YONG LEE, JAI-WOON MOON, JUNG-KEUK KANG

HOI-SOO JUNG AND SANG-BUM CHI

*Marine Mineral Resources Laboratory, Korea Ocean Research and Development Institute,
Ansan, P. O. Box 29, Seoul Korea*

태평양 클라리온-클리퍼톤 균열대내 북서단에 위치해 있는 KODOS-89 지역에 분포하는 망간단괴의 형태 및 화학적 성질은 해저지형에 따라 상이하다. 해저평원 지역은 토도로카이트/버나다이트 및 Mn/Fe 비가 크며, 망간, 구리, 니켈, 아연의 함량이 높고, 철 및 코발트의 함량이 낮은 산화성 속성기원의 단괴가 지배적이며, 해저산 지역은 속성기원과 상반된 구성 광물 및 금속 함량을 갖는 수성기원의 단괴로 대표된다. 속성기원의 단괴는 결정질 산화광물의 침전이 퇴적물내에서 이루어지기 때문에 거칠은 표면조직(r-형)을 가지며, 단괴의 크기가 증가함에 따라 구형, 타구형, 쟁반형의 외형으로 변모한다. 이에 비하여, 수성기원의 단괴는 해수로부터 미정질 산화광물이 흡착되므로 매끈한 표면조직(s-형)을 가지며, 다단괴형 또는 불규칙형의 외형으로 특징된다. 망간단괴의 분포밀도는 해저산 지역이 평균 13.3 kg/m^2 로 높으며, 해저평원 지역은 평균 3.9 kg/m^2 로 낮지만 고위도 지역에 비해 저위도 지역이 높다. 이러한 망간단괴의 분포밀도 변화는 일차적으로는 씨앗효과에 의해, 이차적으로는 위도에 따른 퇴적물내 유기물 함량 차이에 의해 비롯되었다고 생각된다. 즉, 해저산 지역은 수성작용에 의한 단괴의 성장으로 기존의 단괴가 잘 풋개지므로써 씨앗효과가 중대하여 분포밀도가 높다. 해저평원 지역중 남부 지역은 주변에 해저산이 많이 분포되어 있어 핵물질의 공급이 용이하며, 이와 더불어 적도 고생선대로부터 원활한 유기물 공급으로 속성작용이 촉진되어 북부 지역에 비해 높은 분포밀도를 갖는다.

KODOS-89 area, the northwestern part of Clarion-Clipperton fracture zones in the Northeast Pacific, was surveyed in order to study the occurrence and distribution of manganese nodules. Variations in the nodule characteristics are related mainly to seafloor topography. Nodules from abyssal plain have high Mn/Fe ratio and high Mn, Cu, Ni and Zn concentrations, whereas those from seamount are characterized by low Mn/Fe ratio and high Fe and Co concentrations. These compositional characteristics are attributed to oxic diagenesis and hydrogenation, respectively. Nodules of the early diagenetic origin tend to accrete crystalline Mn-oxides uniformly within the topmost sediment layers and maintain a regular spheroidal, ellipsoidal to discoidal shape with rough surface textures. On the other hand, those of hydrogenic origin are characterized by polynucleation, irregular shape, and smooth surface textures. Nodule abundance is high(avg. 13.4 kg/m^2) in seamount area, resulting from ample supply of nucleating materials by auto-fragmentation of older nodules. Nodule abundance in abyssal plain is relatively low(avg. 3.9 kg/m^2) and tends to increase southward. This phenomenon results from facilitation of taking seed materials from adjacent seamounts and enhancement of the early diagenesis by sufficient supply of organic materials. Nodule abundance is considered to be controlled primarily by seeding effects and secondly by supplies of organic materials.

서 론

70여종의 원소로 구성된 망간단괴는 전세계의 대양저 및 호수 등에 광범위하게 분포되어 있으며, 막대한 부존량과 니켈, 구리, 코발트 등과 같은 전략적 화유금속의 높은 함량으로 인해 광물자원으로 각광을 받고 있다(Mero, 1965). 공식적 또는 비공식적으로 발표된 자료에 의하면, 현단계의 기술수준에서 상업적 가치를 갖는 망간단괴 광상은 심해 일부 지역에 국한하여 분포하고 있으며, 특히 북동태평양의 클라리온-클리퍼톤 균열대(Clariion-Clipperton Fracture Zones) 해역이 가까운 미래의 개발 후보지로 주목되고 있다(Mckelvey et al., 1983).

망간단괴는 콜로이드(colloid) 상태의 무기물, 미화석등의 유기물, 화산암편, 쇄설성광물 및 자생광물 등 다양한 물질로 구성되어 있으며, 크게 중심부의 핵과 이를 중심으로 동심원상으로 점차 성장한 철-망간산화광물층으로 대분된다(Sorem and Fewkes, 1979). 철-망간산화광물층은 매우 느린 속도로 성장하며(1-10 mm/my, Ku and Glasby, 1972 ; Ku et al., 1979), 철의 함량이 높은 비정질 또는 미정질 산화광물, 그리고 망간의 함량이 높은 결정질 또는 미정질 산화광물 등으로 구성되어 있다(Usui, 1984). 망간단괴의 특성은 산출 지역에 따라, 같은 지역 내에서도 단괴의 형태에 따라, 그리고 하나의 단괴에서도 각 부위에 따라 다양하다(Halbach et al., 1988). 이러한 다양성은 지역과 지질시대에 따른 해저환경을 반영하는 것으로, 형성기작에 의해 조절된다(Calvert and Price, 1977 ; Cronan, 1980). 또한 해수 및 퇴적물의 공극수내에 용존된 원소들의 농도와 화학적 결합형태, 이들의 흡착성, 결정화학적 성질, 퇴적물의 산화도 등의 지화학적 조건은 망간단괴의 특성을 결정하는데 중요한 요인이 된다(Takematsu, 1989).

망간단괴의 산상 및 형성기작에 대한 지식이 축적될수록 보다 높은 분포밀도와 고품위의 망간단괴 광상을 예측·개발할 수 있을 것이다. 한국해양연구소는 1989년 10월 약 한달간 클라리온-클리퍼톤 균열대 북서단의 약 5만 km² 지역에 대해 망간단괴 탐사를 수행한 바 있다(한국해양연구소, 1990). 본 연구는 상기 지역에서 산출되는 망간단괴의 물리·

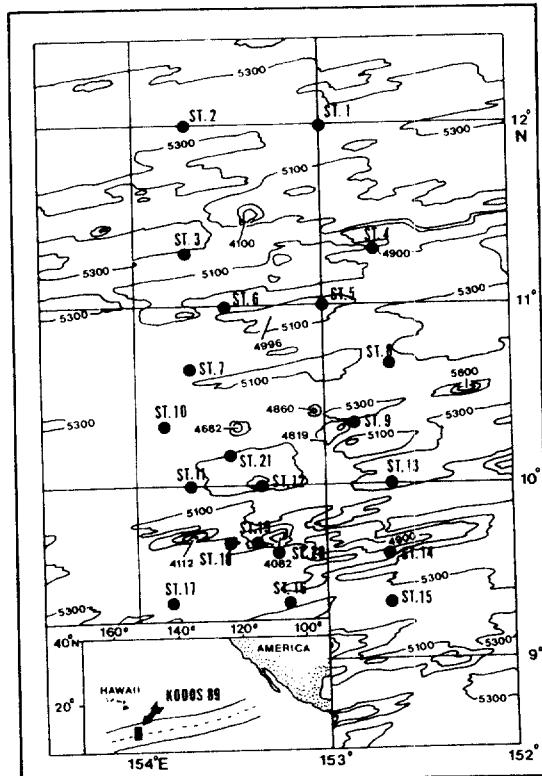


Fig. 1. Bathymetry and sample locations in KODOS-89 area.

화학적 특성을 파악하고, 형성기작을 고찰하여, 산출 상태 및 분포 특성을 규명하고자 한다.

지질개요

51,300 km² 면적의 본 연구지역(9° 20'-12° 00' N, 151°-153° W)은 하와이 남동 방향의 북적도 태평양 클라리온-클리퍼톤 균열대 북서단에 위치하고 있으며, KODOS (Korea Deep Ocean Study)-89 지역으로 명명하였다(Fig. 1). 클라리온-클리퍼톤 지역은 프랑스, 일본, 소련, 중국, 미국 등 이미 여러 나라가 단독개발광구를 확보하여 망간단괴 개발을 준비하고 있는 지역으로, 분포밀도는 최대 38 kg/m² (평균 10 kg/m²)이며, 유용금속(니켈 + 구리 + 코발트) 함량은 2.5 %에 달한다(Mero, 1965).

기존의 연구보고(Sclater et al., 1971 ; Herron, 1972 ; Berger et al., 1976 ; Francheteau et al.,

1979)에 의하면, 본 연구지역이 속한 클라리온-클리퍼톤 균열대 북서부 대양저 지각은 백악기말(약 8,000만년전)에 동태평양해령(11° S, 110° W)에서 생성된 후, 해저화장에 의해 북 또는 북서 방향으로 이동되어 에오세 중기(약 5,000만년전)에는 표충수의 생물 생산성이 높은 적도대(15° N, 126° W)에 위치하였으며, 해저면에는 유기질 퇴적물이 지배적인 퇴적층이 발달되었다. 적도 고생산대를 지난 이후에는 퇴적률이 급격히 감소하였고, 대양저 지각의 침강작용이 수반되었다. 따라서 마이오세 초기(약 2,200만년전)에는 수심 약 4,800 m로 탄산염보상심도 (Carbonate Compensation Depth, 약 4,600 m)보다 깊어져 탄산질 퇴적물은 용해되어 극히 낮은 퇴적속도(1-3 mm/천년)로 규질 퇴적물 및 육원성 점토의 퇴적층이 발달되었다(Theyer, 1977 ; Kennett, 1982). 이러한 대양저 지각의 지속적인 이동(현재 6-9 cm/년)으로 해저면에는 위도에 따른 특징적인 퇴적층서가 대상으로 분포한다. 연구지역 남쪽에는 마이오세 시기의, 북쪽에는 에오세 또는 올리고세의 규질 연니 및 규질 점토가 분포되어 있으며, 이들은 대부분 적도 고생산대의 생물기원이다(Ryan and Heezen, 1976).

클라리온-클리퍼톤 지역에 유입되는 저층해류는 남극저층수(Antarctic Bottom Water)에서 기원된 것으로, 남극저층수가 북상하여 Samoan Passage를 통과한 후, 중앙태평양에서 동쪽으로 분지하여 Line Islands Ridge를 이루는 해저산 골들을 따라 가속되어 유입되는 것으로 보고되고 있다(Edmond et al., 1971 ; Mantyla, 1975 ; Volat et al., 1980). Deep Ocean Mining Environmental Study(DOMES) 및 Manganese Nodule Project(MANOP) 지역에서 관측한 저층해류 자료(Hayes, 1979 ; Gardner et al., 1984)에 의하면, 유속은 4-5 cm/sec로 미약하고 방향도 일정치 않지만, 주변지역의 음파탐사 기록 및 Deep Sea Drilling Project(DSDP) 코아 등의 자료(Keller and Barron, 1983)에 의하면, 과거 지질시대를 통하여 저층해류가 간헐적으로 활발히 작용하였음을 시사한다. 특히 마이오세-플라이오세 시기에 는 저층해류의 영향으로 퇴적물의 혼합과 퇴적층의 침식이 수반되어 여러 형태의 bedforms 및 퇴적층을 형성하였다(Hayes et al., 1969 ; Johnson, 1972). 저층해류는 주변 해저산 또는 고화된 퇴적결

층으로부터 단괴의 햅을 이루는 조립질 물질들을 공급하는데 중요한 역할을 한다(Glasby et al., 1982 ; von Stackelberg et al., 1987).

KODOS-89 지역은 수심 5,000 m 내외의 해저평원(abyssal plain) 지역으로 곳곳에 해저산(seamount) 및 해저능(abyssal hill) 등이 발달하여 다소 복잡한 지형적 특성을 갖는다(Fig. 1). 해저산들은 주로 남부에 분포되어 있으며, 너비 3,000 m, 높이 1,500 m에 달하는 큰 규모의 것도 존재한다. 이들 해저산들은 연구지역 서쪽에 위치한 Line Islands Ridge를 이루는 해저산 및 화산섬들과 마찬가지로 해저 화산활동에 의해 형성되었으며, 그 형성시기는 백악기말경으로 추론된다(Sclater et al., 1971 ; Herron, 1972).

Air-gun 탄성파 자료에 의하면(한국해양연구소, 1990), 퇴적층의 두께는 대체적으로 400 m 정도이나 해저산 및 해저능의 발달과 단층 등의 영향으로 불규칙한 분포양상을 보여준다. 3.5 kHz 음파기록(한국해양연구소, 1990)에 의하면, 퇴적층은 산란반사층에 의해 상부의 음파 투명층과 하부의 불투과층으로 구분되며, 투명층 내부에는 불연속적인 내부반사층(internal reflectors)이 발달하고 있어 저층해류에 의한 활발한 침식작용이 있었음을 암시한다. 해저면에는 여러 형태의 sediment wave들이 발달되어 있으며, 해저산 등의 주변에는 moat가 발달하여 있다. 이들의 방향성은 조사지역의 서쪽으로부터 저층해류의 유입이 있었음을 시사한다.

방산층과 규조류의 미고생물 연구자료에 의하면(한국해양연구소, 1990) 연구지역 퇴적층의 퇴적률은 약 0.2 mm/천년으로 매우 낮으며, 표충에서 10 cm 내외의 깊이를 경계로 상부는 제4기(Quaternary), 하부는 제3기(Tertiary) 퇴적물로 구분되는 특성을 보인다. 저서생물에 의해 심하게 교란된 이들 퇴적물은 주로 규질 연니의 용해로 이루어진 원양성 퇴적물로 구성되어 있으며, 일부 지역은 탄산질 연니 및 규질 연니가 국부적으로 분포하기도 하여, 퇴적물은 내부분이 적도 고생산대의 생물기원임을 추론케 한다.

분석방법

조사지역의 총 21개 정점중 20개 정점에서 box

core, free-fall grab 및 dredge 시료채취기를 이용하여 망간단괴를 회수하였으며, 4개 정점에서는 deep-sea camera system을 이용하여 각 4 km 구간의 정지 및 연속화면을 획득하였다. 회수된 망간 단괴 및 사진자료에 근거하여 단위면적당 분포밀도 (Abundance, kg/m²)를 산출하였으며, 형태적 특성을 기재하였다.

망간단괴의 형태적 특성에 관한 분류는 구성 광물 및 화학적 조성과의 관계를 설명하기에 효과적이며, 산출상 및 분포밀도와 밀접한 관련을 가지므로(Halbach et al., 1975; Moritani et al., 1977; Usui, 1984), 크기, 외형, 표면조직의 특성에 따라 각각 분류하였다. 크기는 장경을 기준으로, 2 cm 미만, 2-4 cm, 4-6 cm, 6 cm 이상으로 구분하였고, 외형은 3축의 길이가 같은 구형(spheroidal), 1축은 길고 2축이 짧은 타구형(ellipsoidal), 2축은 길고 1축이 짧은 쟁반형(discoidal), 특정의 모양을 갖추지 않은 불규칙형(irregular), 그리고 몇 개의 작은 단괴들이 포도송이처럼 서로 붙어서 산출되는 다단괴형(poly-nodule) 등으로 분류하였다. 표면조직 특성은 조사 선상에서 실시한 단괴의 육안 관찰과 촉감을 기준으로, 전표면이 세립의 오를도틀한 돌기들로 피복되어 있어 거칠은 느낌을 주는 r-형 (rough type), 돌기들이 발달되어 있지 않아 표면조직이 매끈매끈 하며 비교적 단단한 느낌의 s-형 (smooth type), 그리고 전술한 두 가지 특성이 단괴의 상.하부에 따라 달리 나타나는 t-형 (transitional type)으로 구분하였다.

망간단괴의 산출상 및 하부 퇴적물과의 관계가 잘 보존되어 있는 box core 시료채취기로 회수된 망간단괴를 대상으로, 각 정점을 대표하는 1-3개의 단괴는 광물 및 화학분석을 위한 전분석(bulk analysis)용 시료로 준비하였으며, 3-6 개는 반으로 절단하여 핵을 이루는 물질과 내부구조를 기술하였다. 준비된 시료들은 돌기들이 떨어지지 않도록 주의깊게 선상에서 해수로 세척하여 표면의 이물질을 제거한 후 포장하여 실험실로 운송하였다. 이들 시료는 상온에서 1주일간 건조시켜 #200 비금속체를 통과하도록 미분말화한 후, 균일하게 등분하여 X-선회절분석 및 원자흡광분석 등의 방법을 이용하여 동일 시료에 대한 광물 및 화학분석 결과를 얻고자 하였다.

광물분석은 X-선회절분석기(X-ray diffractometer, Model Philips PW 1710)를 이용하여 분석하였다. 이때 사용된 분석조건은, Target : Cu K_α, Filter : Ni, Scanning speed : 2°(2θ/min), Chart speed : 1 cm/min, Power : 30 kV, 25 mA 이다. X-선회절분석시 굴절피크의 세기는 구성광물의 함량과 밀접히 관련되므로 각 광물의 특징적 격자간 거리(d-spacing value)에서의 굴절피크 높이를 비교 하므로서 광물함량을 추론할 수 있다. 본 연구에서는 Hein et al.(1985)이 제시한 방법에 따라 각 광물의 상대적 함량비를 구하였다. 망간단괴내에는 비정질 광물이 상당량 함유되어 있고, 구성광물의 결정도도 매우 낮다(Burns and Burns, 1977). 따라서 본 연구에서 분석한 광물의 함량은 절대함량이 아니고, 단지 결정질 광물내에서의 상대함량만을 의미하는 것이다.

화학분석은 분석직전 분말시료를 100°C에서 24시간 동안 재건조시켰으며, 건조통 내에서 냉각시킨후 평량하여 테플론 비이커에 넣고 HF, HNO₃, HCl을 각각 5 ml씩 첨가하여 170°C 이하의 온도에서 반응시켰다. 반응이 끝난 시료는 0.1 N HNO₃로 30분간 용출시켜 회석한 후, 불꽃원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectrophotometer, Model IL 251)를 이용하여 금속함량(Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Zn)을 분석했다(Flanagan and Gottfried, 1980; Yamashige et al., 1989). 망간단괴의 분석시 미국립지질조사소(USGS) 표준 망간단괴 시료 P-1을 동시에 분석하여 자료의 정확도를 검증했다.

결 과

1. 망간단괴의 형태적 특성

수회의 시료채취 및 해저면 사진촬영 자료에 의하면 본 연구지역의 망간단괴는 불규칙하게 해저면에 분포되어 있으며, 거의 대부분이 해저면의 퇴적물 표층(10 cm 이내)에서 산출된다. 일부지역에서는 퇴적물내 32 cm 심도까지 묻혀서 산출되기도 하지만, 그 이상의 깊이에서는 발견되지 않는다. 비록 퇴적물 표층의 한정된 공간에서 망간단괴가 산출되지만, 산출되는 지점을 해수와 퇴적물의 관점에서 보면 해저지형의 특성에 따라 상이한 양상을 나타낸다(Fig. 2). 해저평원 지역에서 산출되는 망간단괴

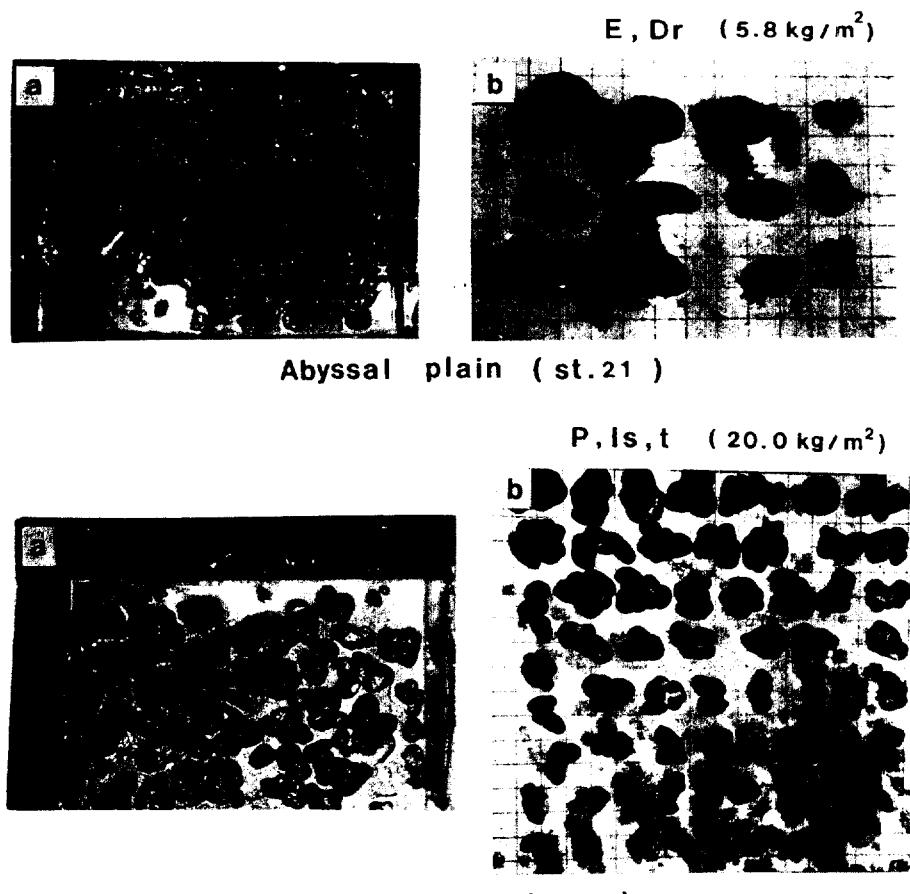


Fig. 2. Photographs showing occurrence of manganese nodules in KODOS-89 area. a: Top of box core (20×30 cm). b: Nodules from box core (grid scale: 2 cm). abbreviation: E: ellipsoidal, D: discoidal, P=polynodule, I=irregular, r=r-type, s=s-type, t=t-type.

는 대체적으로 단괴의 일부분 또는 전부가 퇴적물 표층에 살짝 묻혀서 산출되며, 단괴의 표면에 퇴적물이 상당량 부착되어 있다. 이에 비하여, 해저산 지역에서 산출되는 망간단괴는 많은 부분이 해수에 노출되어 있고, 표면에 퇴적물이 거의 묻어 있지 않는 특성을 보인다. 그러나 해저산 지역 일자라도 기저부 및 봉우리 사이의 골에서 산출되는 단괴는 해저평원 지역의 경우와 같은 특성을 나타낸다. 해저능 지역은 상기 두 지역의 특성이 모두 나타난다.

망간단괴의 내부구조는 단순한 형태로 여러 종류의 핵을 중심으로 철-망간 산화물층이 동심원상으로 1 cm 내외의 두께로 발달되어 있다(Fig. 3). 단괴의 핵물질로는 기존의 단괴파편이 지배적이며, 상이

이빨 등의 유기물, palagonite, 이질의 퇴적물편 등이 소량 발견된다. 비록 한 정점내에서도 여러 유형의 외형 및 표면조직 특성을 갖는 단괴가 발견되지만, 해저지형에 따라 특징적인 외형 및 표면조직이 발달한다(Table 1, Fig. 4, 5). 해저평원 지역에서는 단괴의 크기가 작은 경우 구형 또는 타구형, 큰 경우는 타구형 또는 쟁반형의 외형을 갖는 단괴가 많이 산출되며, 표면조직 특성은 r-형이 지배적이다. 해저산 지역에서는 다단괴형 및 불규칙형이 지배적이고, s-형 또는 t-형이 우세하지만, 기저부 지역 및 봉우리 사이의 골 지역에서는 해저평원 지역과 같은 특성을 갖는다. 해저능 지역은 두 지역의 중간 형태를 나타낸다. 또한 표면조직 특성은 산출위치와

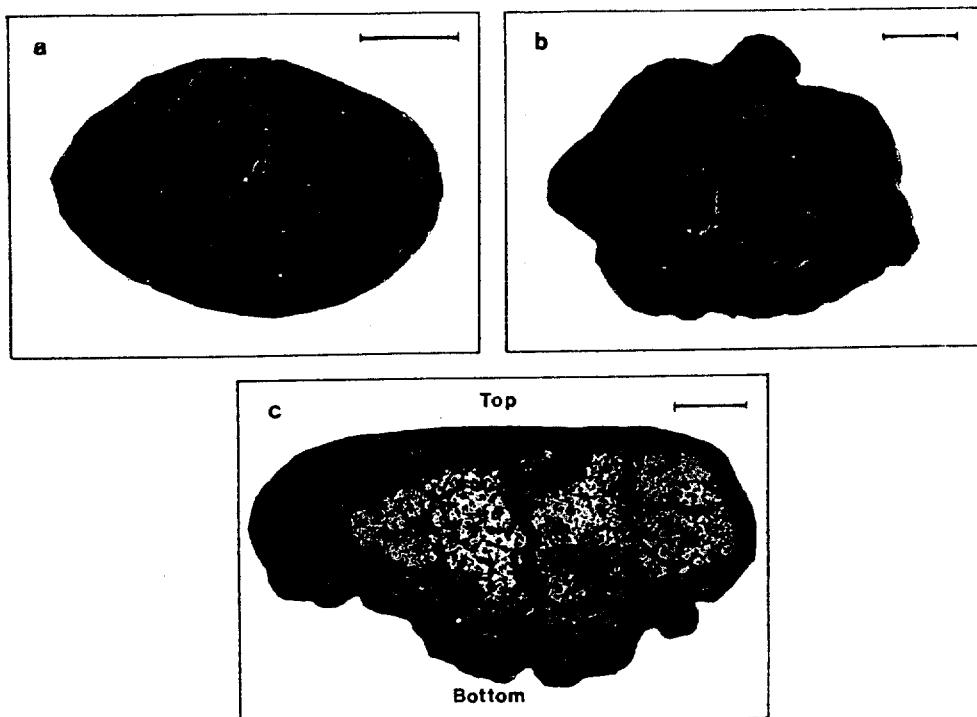


Fig. 3. Photographs showing the internal texture of manganese nodules in KODOS-89 area. a: r-type, b: s-type c: t-type. Scale bar: 1 cm.

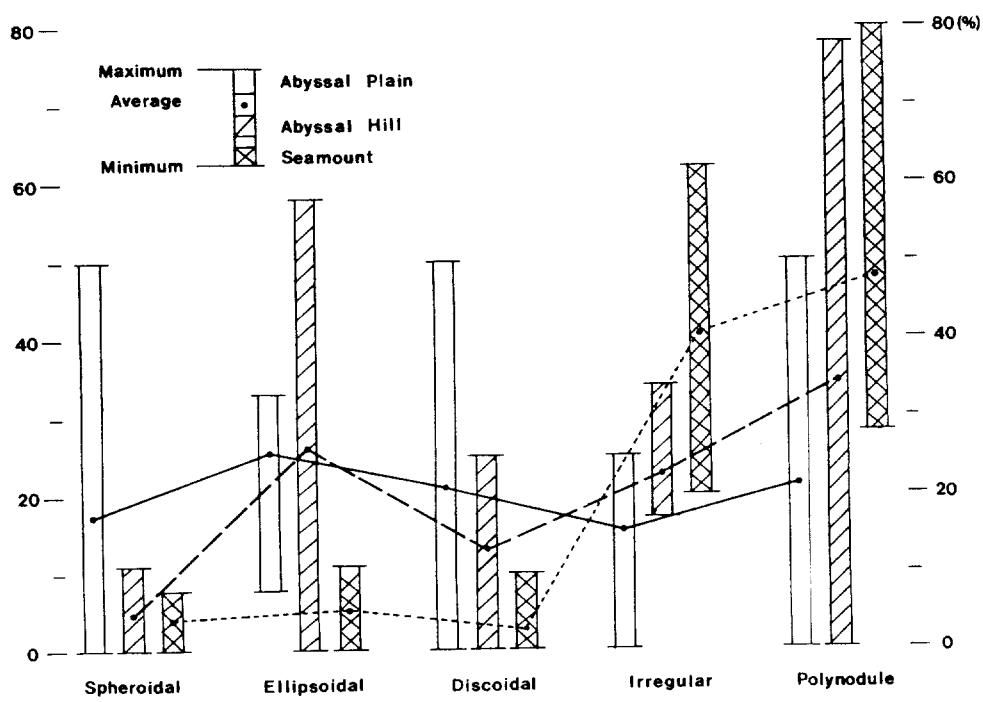


Fig. 4. Frequency distribution of the external shape of manganese nodules in KODOS-89 area.

Table 1. Abundance and morphology of manganese nodules in KODOS-89 area.

| Station Number | Location | | | Water Depth | | Abundance (kg/m) | | External Shape | | | Surface Texture | | | Frequency Distribution of Morphology(%) | | | | | | Sea-bottom Feature | |
|----------------|----------|-----|-------|-------------|-------|------------------|-------|----------------|----|----|-----------------|----|----|---|----|-----|----|----|----|--------------------|---------------|
| | (N) | (W) | lati. | long. | (m) | min | max | avg | S | E | D | I | P | r | t | s | <2 | 24 | 46 | > 6 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 12 | 0 | 153 | 0 | 5,225 | 0.13 | 0.44 | 0.29 | 22 | 24 | 0 | 25 | 28 | 100 | 0 | 0 | 69 | 31 | 0 | 0 | Abyssal plain |
| 3 | 11 | 20 | 153 | 40 | 5,220 | 0.96 | 1.00 | 0.98 | 11 | 28 | 50 | 6 | 6 | 100 | 0 | 0 | 23 | 9 | 59 | 9 | Abyssal plain |
| 4 | 11 | 20 | 152 | 45 | 5,112 | 0.00 | 0.08 | 0.03 | 42 | 33 | 8 | 0 | 17 | 100 | 0 | 0 | 58 | 42 | 0 | 0 | Abyssal plain |
| 5 | 11 | 0 | 153 | 0 | 5,149 | 0.00 | 0.03 | 0.02 | 50 | 25 | 0 | 25 | 0 | 100 | 0 | 0 | 75 | 25 | 0 | 0 | Abyssal plain |
| 6 | 10 | 59 | 153 | 31 | 4,935 | 0.20 | 2.00 | 0.70 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | Abyssal plain |
| 11 | 10 | 0 | 153 | 41 | 5,102 | 5.68 | 11.19 | 8.51 | 5 | 30 | 21 | 20 | 24 | 100 | 0 | 0 | 10 | 19 | 69 | 2 | Abyssal plain |
| 12 | 10 | 0 | 153 | 20 | 5,075 | 5.17 | 6.62 | 5.95 | 15 | 25 | 25 | 12 | 24 | 100 | 0 | 0 | 11 | 47 | 38 | 4 | Abyssal plain |
| 13 | 10 | 0 | 152 | 40 | 5,276 | 6.85 | 8.92 | 7.80 | 4 | 16 | 23 | 22 | 35 | 35 | 65 | 0 | 0 | 32 | 53 | 15 | Abyssal plain |
| 15 | 9 | 20 | 152 | 40 | 5,212 | 0.90 | 14.20 | 6.00 | 18 | 32 | 26 | 7 | 17 | 80 | 20 | 0 | 16 | 38 | 38 | 8 | Abyssal plain |
| 16 | 9 | 20 | 153 | 14 | 5,146 | 6.10 | 6.10 | 6.10 | 0 | 8 | 25 | 17 | 50 | 67 | 33 | 0 | 0 | 42 | 58 | 0 | Abyssal plain |
| 17 | 9 | 20 | 153 | 50 | 5,070 | 2.49 | 5.28 | 4.23 | 15 | 25 | 28 | 10 | 22 | 100 | 0 | 0 | 12 | 38 | 44 | 6 | Abyssal plain |
| 21 | 10 | 10 | 153 | 30 | 5,145 | 5.83 | 5.83 | 5.83 | 8 | 33 | 25 | 25 | 8 | 100 | 0 | 0 | 8 | 17 | 58 | 17 | Abyssal plain |
| 2 | 12 | 0 | 153 | 40 | 5,095 | 6.91 | 9.20 | 8.12 | 7 | 15 | 2 | 17 | 59 | 0 | 0 | 100 | 71 | 27 | 2 | Abyssal hill | |
| 7 | 10 | 40 | 153 | 40 | 5,210 | 0.03 | 1.50 | 1.00 | 0 | 58 | 25 | 17 | 0 | 100 | 0 | 0 | 50 | 12 | 29 | 8 | Abyssal hill |
| 8 | 10 | 40 | 152 | 40 | 5,225 | 0.23 | 0.92 | 0.58 | 11 | 31 | 24 | 34 | 0 | 100 | 0 | 0 | 39 | 41 | 10 | 10 | Abyssal hill |
| 14 | 9 | 35 | 152 | 40 | 5,000 | 13.14 | 28.86 | 19.16 | 0 | 0 | 22 | 78 | 0 | 9 | 92 | 18 | 50 | 29 | 4 | Abyssal hill | |
| 9 | 10 | 20 | 152 | 50 | 4,894 | 0.10 | 17.90 | 9.40 | 2 | 5 | 0 | 62 | 31 | 5 | 28 | 67 | 46 | 34 | 15 | 5 | Seamount |
| 10 | 10 | 20 | 153 | 50 | 4,875 | 0.13 | 19.80 | 7.36 | 8 | 5 | 0 | 60 | 28 | 0 | 0 | 100 | 58 | 29 | 9 | 4 | Seamount |
| 18 | 9 | 40 | 153 | 30 | 4,640 | 20.04 | 20.04 | 20.04 | 0 | 0 | 0 | 20 | 80 | 0 | 55 | 45 | 0 | 65 | 35 | 0 | Seamount |
| 19 | 9 | 40 | 153 | 22 | 4,800 | 15.70 | 21.20 | 18.40 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | Seamount | |
| 20 | 9 | 40 | 153 | 14 | 5,144 | 7.97 | 13.76 | 11.22 | 6 | 11 | 10 | 20 | 52 | 21 | 79 | 0 | 0 | 58 | 42 | 0 | Seamount |

Abbreviation: S=spheroidal, E=elliptical, D=sessoidal, I=irregular, P=polynodule, r=rough type (r-type), t=transitional type (t-type), s=smooth type (s-type)

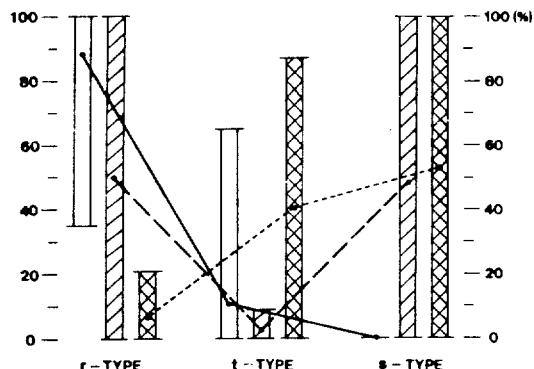


Fig. 5. Frequency distribution of the surface texture of manganese nodules in KODOS-89 area.

밀접한 관련을 갖는다. 즉, 단괴의 일부분 또는 전부가 퇴적물 표층에 살짝 묻혀서 산출되면 r-형, 퇴적물 표층위에 놓여져 많은 부분이 해수에 노출

되어 있으면 s-형의 표면조직이 발달한다(Fig. 2). t-형의 표면조직은 지역에 관계 없이 발달되나, 비대칭형은 비교적 큰(직경 6 cm 이상) 단괴에서 인지되며, 적은 양만이 발견된다. 단괴의 크기는 해저지형과의 상관성이 인지되지 않으나, 한 지역의 평균적 크기는 위도의 영향을 받는다(Fig. 6). 비록 단괴의 크기가 2-4 cm 및 6 cm 이상인 입도군의 산출빈도값은 위도에 따른 변화량이 인지되지 않으나, 2 cm 미만 및 4-6 cm 입도군의 경우는 북쪽에서 남쪽으로 갈수록 각각 감소하고 증가하는 경향을 나타낸다. 따라서 망간단괴는 저위도 지역이 고위도 지역에 비해 크게 성장한다고 할 수 있으며, 이러한 현상은 특히 해저평원 지역에서 잘 관찰된다.

동일 조사정점에서 채취된 box core 및 다수의 free-fall grab 시료와 해저면 사진 분석자료에 의하면 망간단괴의 분포밀도는 좁은 지역내에서도 변

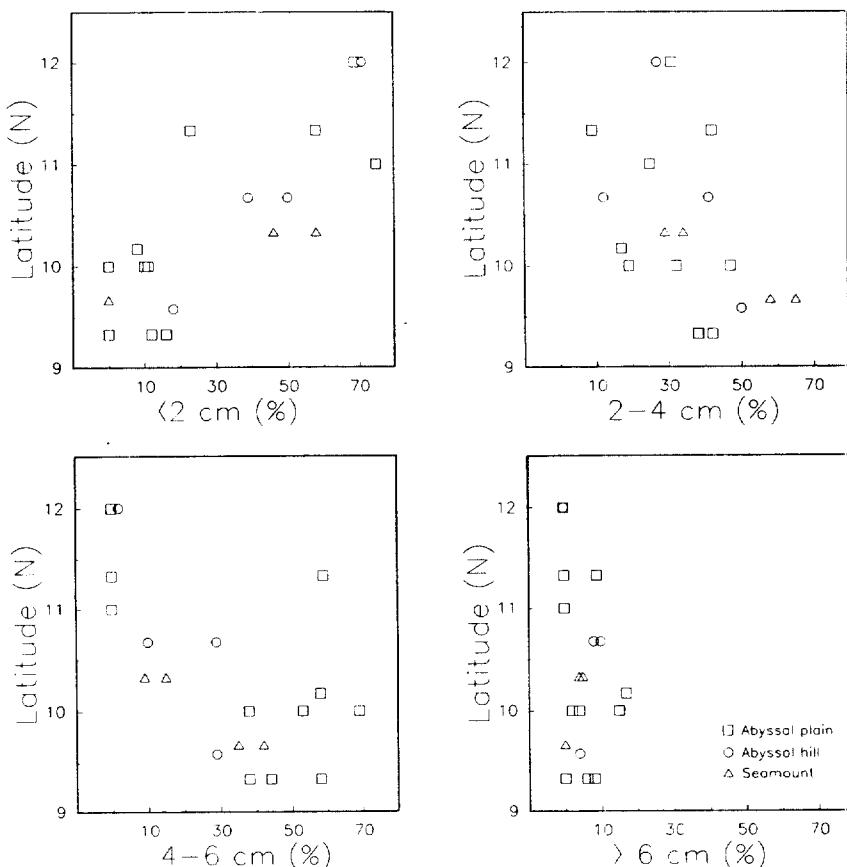


Fig. 6. Relationship between latitude and size frequency of manganese nodules in KODOS-89 area.

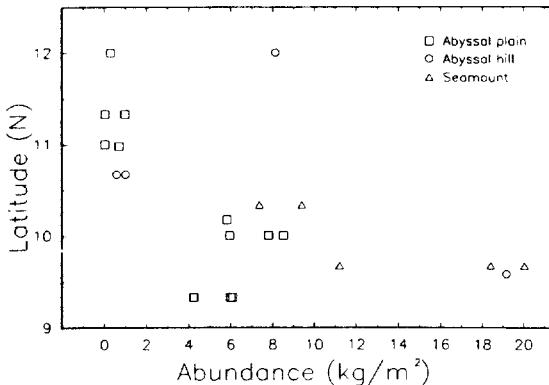


Fig. 7. Relationship between latitude and abundance of manganese nodules in KODOS-89 area.

화가 크다 (Table 1). 특히, 해저산 지역에서의 변화가 크며, 최대 19.9 kg/m^2 의 분포밀도 차이를 보이고 있다. 좁은 지역내에서도 분포밀도의 변화량이 쉽게 인지되지만, 해저지형에 따라서도 차이가 있다. 해저평원 지역은 평균 3.9 kg/m^2 로 비교적 낮고, 해저산 지역은 평균 13.3 kg/m^2 로 높으며, 해저능 지역은 두 지역의 중간값인 평균 7.2 kg/m^2 이다. 분포밀도의 변화는 해저지형뿐만 아니라 위도에 따라서도 변화한다 (Fig. 7). 이러한 변화는 특히 해저평원 지역에서 뚜렷이 인지되는 것으로 저위도 지역일수록 분포밀도가 증가한다.

2. 망간단괴의 광물 및 금속함량

망간단괴의 외형, 표면조직 및 크기 등을 고려하여 광물의 상대함량 및 금속의 절대함량을 구하였다 (Table 2). 연구지역에 분포하는 망간단괴의 광물조성은 베나다이트(vernadite, 또는 $\delta\text{-MnO}_2$), 토도로카이트(todorokite), 석영, 장석 및 필립사이트(phillipsite) 등이 인지된다. 이러한 결과는 태평양 지역 특히 클라리온-클리퍼톤 균열대 지역에서 채취되어 보고된 망간단괴의 구성광물 성분과 일치한다 (Piper and Blueford, 1982). 화학분석 결과 철이 약 5-18% (평균 약 9%) 함유되어 있으나, 철수산화광물이 인지되지 않은 이들 광물이 비정질로 산출됨을 의미한다. 석영, 장석 및 필립사이트 등은 비교적 소량 산출되는데 이는 망간단괴 성장시 쇄설성 파편 또는 핵물질 기원에서 유래된 것으로 생각된다.

망간단괴의 주구성광물인 토도로카이트/베나다이트 비와 주구성원소인 Mn/Fe 비는 정의 상관관계를

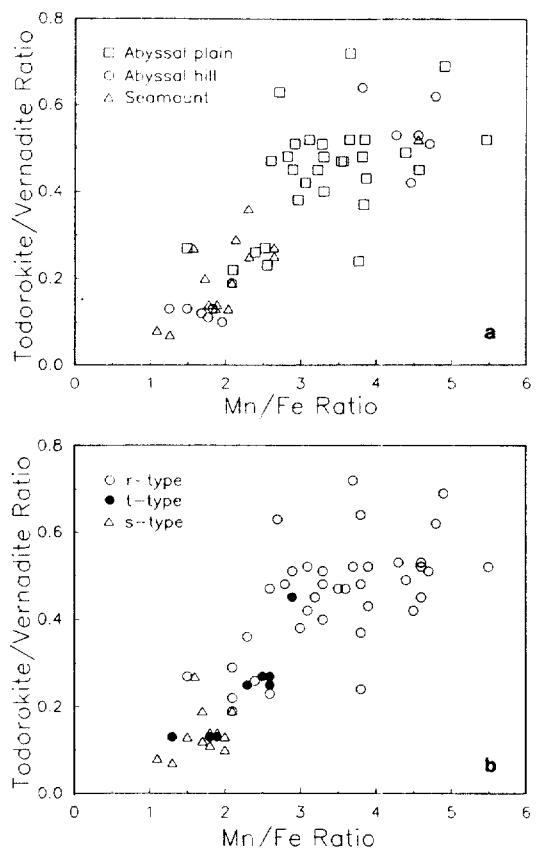


Fig. 8. Relationship between todorokite/vernadite and Mn/Fe ratios of manganese nodules in KODOS-89 area.

보이며, 표면조직과 해저지형에 따라 상이한 특성을 갖는다 (Fig. 8). 이들의 값은 해저평원 지역에서는 높고, 해저산 지역에서는 낮으며, 해저능 지역은 두 지역의 중간값을 갖는다. 표면조직에 따른 이들 비의 변화량은 보다 뚜렷하여 r-형, t-형, s-형의 순으로 비값이 점차 작아지는 경향을 보여준다. 또한 표면조직 특성은 다른 금속원소의 함량과도 밀접한 관련을 갖는다 (Fig. 9). r-형 단괴는 망간, 구리, 니켈, 아연 등의 함량이 높은 반면에, s-형 단괴는 철 및 코발트의 함량이 높다. t-형 단괴는 r-형과 s-형의 중간값을 보여주나, 같이 산출되는 형과 유사한 값을 갖는다.

망간단괴 구성광물과 금속원소들의 함량 사이에는 뚜렷한 상관관계가 인지된다 (Fig. 9). 토도로카이트/베나다이트 비와 망간, 구리, 니켈 및 아연의 함량과는 정의 상관관계를, 철 및 코발트 함량과는 역의

Table 2. Mineral and metal content of manganese nodules in KODOS-89 area.

| Station & Sample No. | Morphology | | | Mineral Content (%) | | | | | Metal Content (%) | | | | | | |
|----------------------|------------|-----|-----------|---------------------|-----|-----|-----|------|-------------------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| | Sha | Tex | Size (mm) | Ver | Tod | Pla | Qua | T/V | Mn | Fe | Cu | Ni | Co | Zn | Mn/Fe |
| 1 1-B-1 | I | r | 19 | 31 | 35 | 64 | 17 | 9 | 3 | 0.27 | 10.03 | 6.74 | 0.40 | 0.77 | 0.12 |
| 1 1-F-1 | S | r | 18 | 18 | 21 | 64 | 14 | 19 | 3 | 0.22 | 17.36 | 8.28 | 0.69 | 1.05 | 0.21 |
| 2 2-F-1 | P | s | 11 | 14 | 21 | 79 | 15 | 3 | 2 | 0.19 | 25.25 | 12.11 | 0.63 | 1.28 | 0.39 |
| 2 2-F-2 | P | s | 12 | 28r/31 | 86 | 9 | 3 | 2 | 0.10 | 23.40 | 11.95 | 0.54 | 1.19 | 0.35 | 0.07 |
| 2 2-F-3 | P | s | 17 | 21 | 31 | 84 | 10 | 4 | 1 | 0.12 | 19.80 | 11.81 | 0.33 | 0.97 | 0.29 |
| 2 2-F-4 | I | s | 27 | 31 | 35 | 84 | 9 | 5 | 2 | 0.11 | 21.56 | 12.18 | 0.33 | 0.93 | 0.28 |
| 3 3-B-1 | D | r | 21 | 47 | 56 | 62 | 30 | 4 | 3 | 0.48 | 24.21 | 8.54 | 0.93 | 1.23 | 0.22 |
| 3 3-F-3 | I | r | 10 | 14 | 27 | 60 | 29 | 7 | 4 | 0.48 | 24.14 | 7.29 | 1.04 | 1.29 | 0.23 |
| 3 3-F-4 | E | r | 18 | 26 | 43 | 54 | 39 | 4 | 3 | 0.72 | 26.44 | 7.23 | 1.06 | 1.32 | 0.24 |
| 4 4-F-1 | S | r | 14 | 16 | 18 | 55 | 38 | 4 | 3 | 0.69 | 27.41 | 5.58 | 1.36 | 1.57 | 0.79 |
| 4 4-F-2 | I | r | 10 | 18 | 24 | 61 | 29 | 6 | 4 | 0.48 | 22.95 | 6.01 | 0.94 | 1.22 | 0.17 |
| 4 4-F-3 | E | r | 14 | 16 | 17 | 58 | 26 | 13 | 3 | 0.45 | 21.81 | 4.77 | 1.01 | 1.22 | 0.15 |
| 5 5-F-2 | S | r | <5.3 ea. | 60 | 31 | 6 | 3 | 0.52 | 24.55 | 4.49 | 1.10 | 1.10 | 1.37 | 0.14 | 0.12 |
| 7 7-B-1 | E | r | 11 | 12 | 20 | 62 | 26 | 6 | 4 | 0.42 | 21.56 | 4.83 | 1.09 | 1.37 | 0.16 |
| 7 7-F-4 | E | r | 14 | 17 | 26 | 61 | 31 | 5 | 3 | 0.51 | 24.49 | 5.20 | 1.17 | 1.33 | 0.19 |
| 7 7-F-6 | P | r | 30 | 49 | 60 | 58 | 37 | 3 | 2 | 0.64 | 23.78 | 6.23 | 0.78 | 1.26 | 0.20 |
| 8 8-B-1 | I | r | 6 | 30 | 73 | 60 | 32 | 5 | 3 | 0.53 | 24.57 | 5.75 | 1.05 | 1.35 | 0.21 |
| 8 8-B-3 | P | r | 12 | 20 | 21 | 58 | 31 | 5 | 2 | 0.53 | 24.00 | 5.26 | 1.09 | 1.32 | 0.16 |
| 8-B-5 | I | r | 13 | 14 | 36 | 55 | 34 | 8 | 3 | 0.62 | 28.16 | 5.88 | 1.15 | 1.40 | 0.16 |
| 9 9-B-1 | I | s | 8 | 21 | 26 | 75 | 20 | 3 | 2 | 0.27 | 18.77 | 11.90 | 0.62 | 1.11 | 0.53 |
| 9 9-B-4 | I | r | 10 | 15 | 25 | 64 | 33 | 2 | 1 | 0.52 | 22.55 | 4.95 | 0.82 | 0.89 | 0.49 |
| 10 10-B-1 | I | s | <5.4 ea. | 91 | 7 | 1 | 1 | 0.08 | 20.35 | 18.71 | 0.21 | 0.63 | 0.30 | 0.30 | 0.06 |
| 10-F-3 | P | r | 15 | 20 | 29 | 77 | 19 | 3 | 1 | 0.25 | 24.97 | 9.43 | 0.76 | 1.32 | 0.31 |
| 11 11-B-1 | D | r | 23 | 42 | 67 | 28 | 3 | 2 | 0.42 | 23.94 | 7.79 | 0.86 | 1.37 | 0.24 | 0.11 |
| 11 11-B-2 | E | r | 22 | 24 | 40 | 64 | 33 | 2 | 1 | 0.52 | 25.84 | 6.71 | 1.08 | 1.38 | 0.24 |
| 11-B-4 | E | r | 19 | 23 | 31 | 57 | 27 | 9 | 3 | 0.47 | 22.38 | 8.59 | 0.80 | 1.24 | 0.24 |
| 12 12-B-1 | D | r | 25 | 45 | 47 | 63 | 33 | 1 | 3 | 0.52 | 26.15 | 7.16 | 1.10 | 1.40 | 0.23 |
| 12 12-B-5 | S | r | 17 | 19 | 20 | 65 | 28 | 5 | 2 | 0.43 | 24.00 | 6.20 | 1.18 | 1.42 | 0.23 |
| 12 12-B-6 | D | r | 25 | 34 | 37 | 63 | 31 | 4 | 2 | 0.49 | 27.87 | 6.35 | 1.19 | 1.36 | 0.20 |
| 12-B-7 | P | r | 22 | 32 | 37 | 68 | 27 | 3 | 2 | 0.40 | 24.66 | 7.45 | 1.01 | 1.36 | 0.21 |
| 12-B-8 | S | r | 10 | 11 | 13 | 67 | 25 | 5 | 3 | 0.37 | 22.80 | 5.94 | 1.02 | 1.39 | 0.23 |

Table 2. continued

| Station & Sample No. | Morphology | | | Mineral Content (%) | | | Metal Content (%) | | | | | | | | | | |
|----------------------|------------|-----|-----------|---------------------|-----|-----|-------------------|-----|------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|-----|
| | Sha | Tex | Size (mm) | Ver | Tod | Pla | Qua | T/V | Mn | Fe | Cu | Ni | Co | Zn | Mn/Fe | | |
| 13 13-B-2 | D | r | 1.5 | 24 | 33 | 76 | 20 | 2 | 0.26 | 23.69 | 9.88 | 0.77 | 1.25 | 0.30 | 0.10 | 2.4 | |
| 13-B-3 | P | t | 27 | 37 | 44 | 75 | 20 | 3 | 0.27 | 23.84 | 9.44 | 0.71 | 1.26 | 0.26 | 0.09 | 2.5 | |
| 13-B-4 | I | r | 1.3 | 31 | 49 | 79 | 18 | 1 | 0.23 | 23.26 | 9.09 | 0.72 | 1.23 | 0.26 | 0.09 | 2.6 | |
| 14 14-B-1 | I | t | 27 | 31 | 39 | 86 | 11 | - | 0.13 | 20.15 | 16.11 | 0.37 | 0.87 | 0.19 | 0.09 | 1.3 | |
| 14-B-2 | P | t | 27 | 29 | 46 | 84 | 11 | 3 | 0.13 | 24.45 | 13.38 | 0.52 | 1.03 | 0.30 | 0.08 | 1.8 | |
| 14-B-4 | P | s | 16 | 18 | 25 | 86 | 11 | 1 | 0.13 | 20.80 | 13.92 | 0.36 | 0.92 | 0.30 | 0.08 | 1.5 | |
| 15 15-B-1 | P | r | 29 | 32 | 42 | 65 | 29 | 4 | 1 | 0.45 | 23.22 | 7.19 | 0.95 | 1.32 | 0.14 | 0.11 | 3.2 |
| 16 16-B-1 | E | t | 25 | 32 | 59 | 65 | 29 | 4 | 0.45 | 22.29 | 7.69 | 0.90 | 1.35 | 0.24 | 0.11 | 2.9 | |
| 16-B-5 | D | r | 26 | 36 | 41 | 62 | 32 | 4 | 0.52 | 26.48 | 8.48 | 0.94 | 1.33 | 0.23 | 0.11 | 3.1 | |
| 16-B-6 | I | r | 24 | 27 | 37 | 75 | 18 | 5 | 0.24 | 27.41 | 7.27 | 0.94 | 1.33 | 0.20 | 0.11 | 3.8 | |
| 17 17-B-1 | P | r | 24 | 30 | 55 | 64 | 30 | 4 | 0.47 | 25.97 | 7.34 | 1.02 | 1.35 | 0.17 | 0.12 | 3.5 | |
| 17-B-3 | S | r | 22 | 26 | 29 | 62 | 29 | 6 | 0.47 | 24.80 | 6.95 | 0.98 | 1.27 | 0.18 | 0.11 | 3.6 | |
| 17-B-4 | D | r | 28 | 41 | 54 | 63 | 33 | 3 | 0.52 | 25.99 | 6.75 | 1.02 | 1.31 | 0.18 | 0.11 | 3.9 | |
| 18 18-B-2 | P | t | 24 | 41 | 42 | 84 | 11 | 3 | 0.13 | 22.78 | 12.18 | 0.52 | 1.06 | 0.29 | 0.09 | 1.9 | |
| 18-B-3 | P | s | 19 | 27 | 35 | 85 | 11 | 3 | 0.13 | 24.29 | 11.90 | 0.51 | 1.08 | 0.33 | 0.09 | 2.0 | |
| 18B-4 | P | s | 18 | 34 | 38 | 87 | 12 | - | 1 | 0.14 | 23.32 | 12.34 | 0.45 | 1.02 | 0.30 | 0.08 | 1.9 |
| 19 19-D-5 | I | s | 12 | 31 | 33 | 92 | 6 | - | - | 0.07 | 22.51 | 17.81 | 0.11 | 0.50 | 0.28 | 0.06 | 1.3 |
| 19-D-6 | P | s | 34 | 35 | 42 | 87 | 12 | - | 1 | 0.14 | 23.69 | 13.33 | 0.47 | 1.03 | 0.32 | 0.08 | 1.8 |
| 19-D-7 | P | s | 28 | 31 | 52 | 82 | 16 | 1 | 0.20 | 23.60 | 13.66 | 0.48 | 1.03 | 0.32 | 0.08 | 1.7 | |
| 20 20-B-2 | E | r | 12 | 21 | 26 | 69 | 25 | 4 | 0.36 | 23.01 | 9.94 | 0.70 | 1.21 | 0.30 | 0.09 | 2.3 | |
| 20-B-3 | P | r | 27 | 38 | 44 | 73 | 21 | 4 | 0.29 | 22.50 | 10.53 | 0.63 | 1.28 | 0.25 | 0.09 | 2.1 | |
| 20-B-4 | E | t | 19 | 28 | 45 | 76 | 19 | 3 | 0.25 | 24.54 | 10.60 | 0.76 | 1.34 | 0.26 | 0.10 | 2.3 | |
| 20-B-5 | D | r | 16 | 36 | 41 | 80 | 15 | 3 | 0.19 | 22.39 | 10.71 | 0.68 | 1.33 | 0.26 | 0.09 | 2.1 | |
| 20-B-6 | D | t | 19 | 22 | 30 | 74 | 20 | 4 | 0.27 | 24.70 | 9.33 | 0.81 | 1.37 | 0.26 | 0.10 | 2.6 | |
| 21 21-B-1 | D | r | 30 | 45 | 60 | 63 | 32 | 3 | 0.51 | 27.76 | 8.44 | 1.00 | 1.42 | 0.24 | 0.13 | 3.3 | |
| 21-B-3 | E | r | 11 | 28 | 43 | 69 | 26 | 3 | 0.38 | 24.41 | 8.23 | 0.94 | 1.44 | 0.23 | 0.12 | 3.0 | |
| 21-B-4 | E | r | 18 | 19 | 26 | 56 | 35 | 6 | 0.63 | 22.87 | 8.40 | 0.95 | 1.38 | 0.18 | 0.11 | 2.7 | |
| 21-B-5 | P | r | 21 | 27 | 42 | 63 | 32 | 3 | 0.51 | 25.41 | 8.66 | 0.98 | 1.44 | 0.23 | 0.12 | 2.9 | |

Abbreviation: Sha = external shape. S = spheroidal, E = ellipsoidal, I = irregular, D = discoidal, P = polynodular. Tex = surface texture. r = rough type (r-type), t = transitional type (t-type), s = smooth type (s-type). Ver = vermiculite, Tod = todorokite, Pla = plagioclase, Qua = quartz, T/N = todorokite/vermiculite

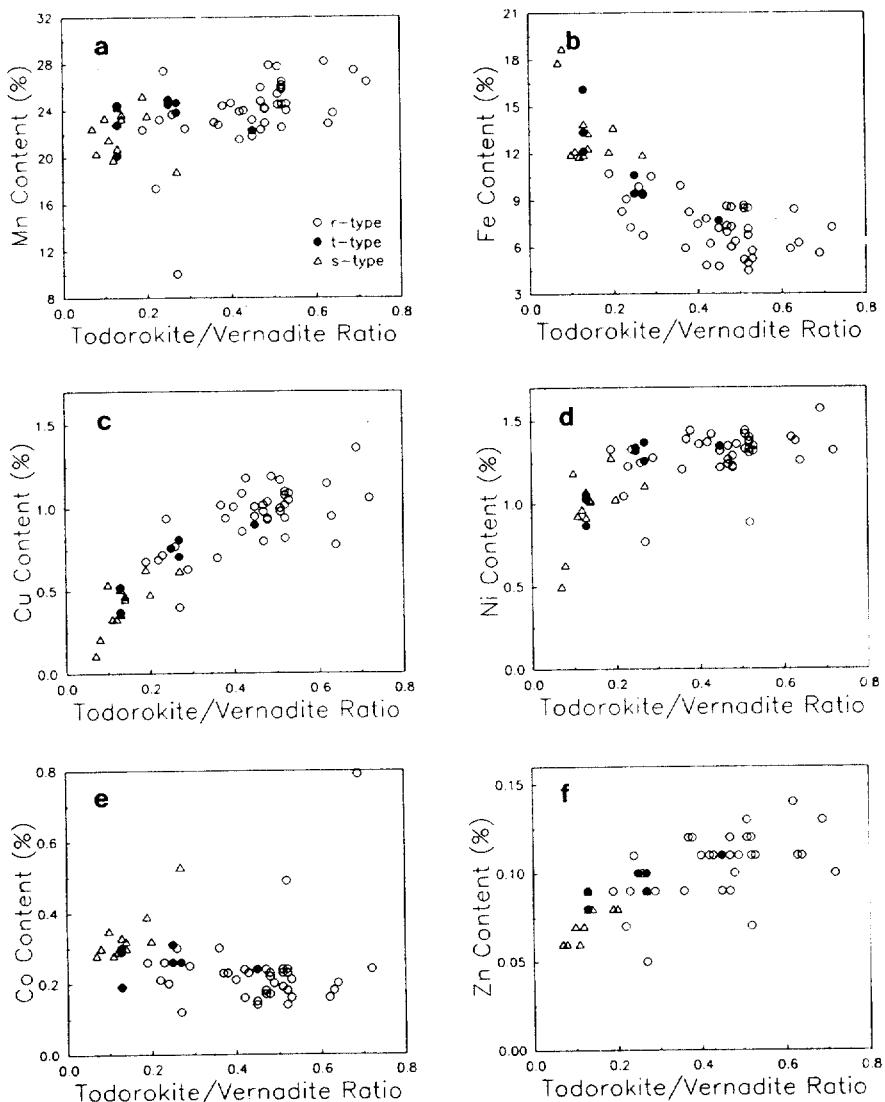


Fig. 9. Relationship between todorokite/vernadite ratio and metal content of manganese nodules in KODOS-89 area.

상관관계를 갖는다. 이러한 현상은 토도로카이트는 베나다이트에 비해 산화도가 낮아 Mn^{+2} 의 함량이 높으므로 Mn^{+2} 와 이온반경이 비슷한 Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} 등이 쉽게 치환 또는 교환되기 때문이다(Burns and Burns, 1977). 그리고 베나다이트는 산화도가 높아 코발트의 함량을 높게 유도하며, 비정질 또는 낮은 결정도의 광물상으로 항상 철수산화광물과 epitaxial growth로 성장 발달함(Burns, 1976; Murray and Dillard, 1979; Halbach et al., 1988) 기인된 결과로 생각된다.

토 의

1. 망간단괴의 형성기작

망간단괴는 금속원소의 기원을 토대로 수성기원(hydrogenetic origin), 속성기원(diagenetic origin) 및 열수기원(hydrothermal origin) 등으로 구분되며 (Cronan, 1980), 속성기원의 단괴는 다시 산화성(oxic) 및 아산화성(suboxic) 속성기원으로 세분된다 (Dymond et al., 1984). 열수기원은 해저열수작용이 활발한 지역에서 형성되므로 다른 기원의 단괴에

비해 망간의 함량이 극히 높은 반면에, 철 및 다른 전이금속의 함량은 낮으며, 성장속도가 빠르고, 황화물의 존재가 흔히 인지된다(Usui et al., 1986). 아산화성 속성기원의 단괴 역시 성장속도가 빠른 편이며, 망간의 함량이 높고, 구리, 니켈 및 아연의 함량이 낮으며, 이들 전이금속의 함량은 망간 함량 증가에 따라 감소하지만 토도로카이트 광물상의 발달과는 무관한 특징을 보여준다(Dymond et al., 1984). 본 연구 지역에서 산출되는 단괴의 광물 및 금속함량은 열수기원 및 아산화성 속성기원의 것과는 전혀 다른 양상을 보이며, 빠른 성장구조도 발견되지 않는다. 따라서 본 연구에서는 수성기원 및 산화성 속성기원의 두 가지 측면을 고려하여 설명하고자 한다.

망간단괴의 산출 위치는 성장환경을 반영하며 (Usui, 1979), 산출 위치에 따라 표면조직 특성이 결정된다(Raab and Meylan, 1977 ; Sorem et al., 1979). s-형 표면조직은 단괴가 해수에 노출되어 있어 해수로부터 금속원소가 콜로이드 상태로 침전되는 수성작용(hydrogenetic accumulation)에 의해 성장한 단괴에서 인지되며, r-형 표면조직은 단괴가 퇴적물에 묻혀 있어 퇴적물의 공극수에 용존된 금속원소가 침전되는 속성작용(diagenetic accumulation)에 의해 성장한 단괴에서 잘 발달한다(Halbach et al., 1981). 망간은 이동성이 크고, 농도가 높기 때문에, 단괴로 침전되는 양은 철에 비해 월등하며, 그 비율 또한 높다(Klinkhammer et al., 1982). 망간과 철의 선택적 침전은 해수에서보다 퇴적물내에서 활발하여 단괴의 Mn/Fe 비는 금속의 기원을 시사하는 좋은 지시자로, 2.5를 기준으로 높으면 속성기원, 낮으면 수성기원으로 분류한다(Halbach and Ozkara, 1979). 퇴적물내의 공극수에는 유기물 분해로 구리, 니켈, 아연의 함량이 해수에 비해 높아, 이들 전이금속의 함량은 산화성 속성기원의 단괴에서는 높고, 수성기원의 단괴에서는 낮으며, 망간 함량과 정의 상관관계를 갖는다(Haynes et al., 1982 ; Dymond et al., 1984). 또한 유기물 분해로 퇴적물 내는 해수에 비해 산화도가 낮아, 속성기원의 단괴는 산화도가 낮은 토도로카이트 광물상이 잘 발달하며, 수성기원의 단괴는 산화도가 높은 버나다이트 광물상이 지배적이다(Burns and Burns, 1977 ; Usui, 1984). 따라서 연구지역 단괴중 망간, 구리, 니켈,

아연의 함량이 높고, 철 및 코발트의 함량이 낮으며, 토도로카이트/버나다이트 및 Mn/Fe 비가 큰 r-형의 단괴는 산화성 속성작용에 의해, 이와 상반된 광물 및 금속함량을 갖는 s-형의 단괴는 수성작용에 의해 각각 형성된 것으로 생각된다.

비대칭형의 비교적 큰(직경 6 cm 이상) 단괴에서 인지되는 t-형 단괴는 광물 및 금속함량이 속성기원과 수성기원의 중간값을 나타내고(Fig. 8, 9), 상부에 비해 하부가 보다 더 발달된 양상으로 반구상의 모양을 나타내기도 한다(Fig. 3). 이는 단괴의 형성기작이 상·하부에 따라 다르며, 성장률의 차이가 있음을 시사한다. 퇴적물에서 공급되는 금속함량은 해수에서 공급되는 양에 비해 훨씬 많기 때문에 속성기원의 성장속도는 수성기원보다 3-30배 정도 빠르다(Raab, 1972 ; Heye and Marchig, 1977 : Bender, 1983). 실질적으로 Moore et al.(1981)은 t-형 단괴에서 거칠은 하부가 매끈한 상부보다 성장속도가 3배나 높다고 보고하였다. 따라서 t-형 단괴는 상·하부에 따라 형성기작이 상이하게 작용하여 형성된 것으로 상부는 수성작용, 하부는 속성작용에 의해 발달된 것으로 생각된다.

해저평원 지역은 r-형 단괴가 대부분이며, t-형 단괴는 드물게 산출되고, s-형 단괴는 산출되지 않는다. 해저산 지역은 s-형 단괴가 주종을 이루지만, t-형의 단괴도 상당량 있으며, 지역에 따라서는 r-형 단괴도 산출된다(Table 1, Fig. 5). 이는 단괴의 형성기작이 같은 지역내에서도 복합적으로 작용됨을 시사하는 것이며, 특히 해저산 지역에서 잘 인지된다. 또한 망간단괴는 이동되면서 역전하기도 하며, 해저환경의 변화에 따라 다른 형성기작에 의해 성장하기도 한다(Sorem and Fewkes, 1979). 그러나 한 지역에서 같이 산출되는 단괴들은 표면조직의 특성이 다를지라도 전분석에 의한 광물 및 금속함량에는 별 차이가 없다(Table 2). 표면조직 특성은 현재 또는 최근의 환경만을 지시하지 과거의 역사를 반영하지는 못한다. 따라서 단괴의 형성기작이 시기에 따라 다르게 또는 복합적으로 작용하여도 전체적으로는 과거 지질시대를 통해 한 지역내에서의 환경변화가 크지 않았으며, 한 가지의 형성기작에 의해 대표되는 것으로 생각된다. 즉, 해저평원 지역은 속성작용이 지배적이며, 해저산 지역은 전제적으로 수성작용이 우세하지만, 속성작용의 효과도

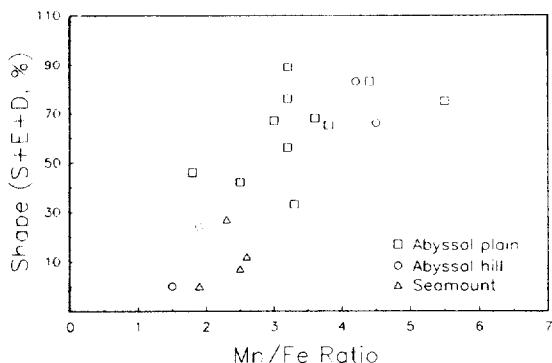


Fig. 10. Relationship between shape frequency(spheroidal+ellipsoidal+discoidal) and Mn/Fe ratio of manganese nodules in KODOS-89 area.

무시할 수 없다. 해저동 지역은 상기 두 지역의 중간적 형태로 지역에 따라 다르다.

2. 망간단괴의 산출 특성

본 연구지역의 망간단괴는 불규칙하게 해저면에 분포되어 있으며, 거의 대부분이 해저면의 퇴적물 표층(10 cm 이내)에서 산출된다. 망간단괴의 평균 성장률인 1-10 mm/백만년(Ku and Glasby, 1972; Ku et al., 1979)에 비해 연구지역 퇴적물의 평균 퇴적속도는 0.2 mm/천년(한국해양연구소, 1990)으로 훨씬 빠르다. 단괴의 성장률에 비해 퇴적물의 퇴적 속도가 빠름에도 불구하고 단괴가 이와 같이 퇴적 물에 깊이 묻히지 않는 것은 저충해류의 작용 또는 저서성 생물들의 활동으로 설명되고 있다 (Moore and Heath, 1967; Glasby, 1977; Piper and Fowler, 1980). 즉, 단괴와 퇴적물의 입도 차이에 따른 선택적 이동으로 서로 분리되어 입도가 작은 퇴적 물은 하부로, 입도가 큰 단괴는 상부로 이동하여 퇴적물 표층에 국한하여 밀집·분포되는 것으로 생각된다.

해저평원 지역에서 산출되는 망간단괴의 외형은 구형, 타구형 또는 쟁반형이 지배적이며(Fig. 4), 이를 외형을 합한 산출빈도값은 속성작용의 지시자라 할 수 있는 Mn/Fe 비와 정의 상관관계를 보여준다(Fig. 10). 속성작용에 의해 퇴적물에 묻혀서 성장한 단괴는 작을 경우(<3 cm) 이동이 쉽고 역전 현상도 빈번하여 전체적으로 고르게 철-망간산화물이 흡착되므로 구형 및 타구형 또는 핵의 모양을 반영하게 되며, 단괴가 커지면(>3 cm) 이동의 효과가 떨어

지고 역전되기도 어려워 물질의 공급이 잘 이루어지는 측면부가 상.하부보다 발달하게 된다(Halbach et al., 1988). 따라서 망간단괴의 외형은 구형에서 타구형으로, 타구형에서 쟁반형으로 변모하게 될 것이다. 속성작용의 성장속도는 수성작용에 비해 상당히 빠르므로(3-30배, Raab, 1972; Heye and Marchig, 1977; Bender, 1983), 이러한 효과는 속성작용이 지배적인 해저평원 지역에서 특히 잘 보여줄 것이다. 따라서 연구지역 해저평원 지역에서 구형, 타구형 또는 쟁반형이 많이 산출되고 이들의 산출빈도가 Mn/Fe 비와 정의 상관관계를 갖는 것은 속성작용이 활발하게 이루어진 결과로 생각된다.

해저평원 지역과는 달리 해저산 지역에서는 다단괴형 및 불규칙형이 지배적이다(Fig. 4). 해저산 지역은 저충해류의 작용으로 단괴의 핵을 이루는 조립질 물질의 공급이 많아 단괴의 산출빈도가 높고 (Bonatti and Nayady, 1965), 저충해류의 작용이 강하여 단괴가 이동되기 쉽다(Glasby et al., 1982). 따라서 높은 산출빈도와 이동의 효과로 단괴가 서로 합칠 수 있는 기회가 높아 다단괴형이 많이 산출된다. 또한 해저산 지형은 수성작용이 우세하므로 단괴의 성장속도가 늦어 핵의 모양에 따라 불규칙형의 외형을 그대로 유지하게 된다. 즉, 해저산 지역의 다단괴형 및 불규칙형이 많이 산출되는 것은 저충해류 및 느린 성장속도의 영향으로 생각된다.

지역적 환경에 따른 형성기작의 영향에 따라 단괴의 외형이 조절되나, 한 지역내에서도 여러가지 유형의 단괴가 발견되고, 핵의 모양에 따라 다양한 형태를 갖는 점으로 미루어 외형이 핵의 모양에 의해서도 지배받음을 알 수 있다. 특히, 이러한 현상은 철-망간산화물층의 두께가 얕거나, 또는 핵의 크기가 큰 단괴에서 두드러지게 나타난다. 따라서 망간단괴의 외형은 일반적으로 단괴의 크기가 작을 경우에는(<3 cm) 핵의 모양에 직접 영향을 받는데 비하여, 큰 경우에는(>3 cm) 형성기작에 따라 형태가 유지되는 것으로 생각된다.

3. 망간단괴의 분포 특성

동일 조사정점에서 채취된 box core 및 다수의 free-fall grab 시료와 해저면 사진 분석자료에 의하면 망간단괴의 분포밀도는 좁은 지역내에서도 변화가 크다 (Table 1). 특히, 해저산 지역에서의 변

화가 크며, 최대 19.9 kg/m^2 의 분포밀도 차이가 있다. 이러한 현상은 망간단괴가 patch 또는 pavement 상태로 산출됨을 의미하며, 국부적인 지형의 영향에 따른 저충해류의 다양성에 기인된 것으로 생각된다. 따라서 저충해류의 작용이 강한 해저산 지역이 보다 큰 변화를 보인다.

비록 좁은 지역내에서도 분포밀도의 변화가 인지되지만 해저지형의 특성에 따라 상이한 분포밀도를 갖는다. 해저평원 지역의 분포밀도는 평균 3.9 kg/m^2 로 비교적 낮으며, 해저산 지역은 평균 13.3 kg/m^2 로 높고, 해저능 지역은 평균 7.2 kg/m^2 로 중간 값을 나타내나, 지역에 따라 변화가 심하다(Table 1). Horn et al. (1973)은 분포밀도는 철-망간물질이 흡착될 수 있는 유용한 핵의 분포에 의해 조절된다고 하였으며, Bonatti and Nayady(1965)는 해저산 및 volcanic knolls 주변지역에서는 암석파편의 공급이 많고, palagonite 등이 단괴의 핵으로 흔히 발견되는 점을 근거로 높은 분포밀도를 설명하였다. 또한 저충해류는 주변 해저산 또는 고화된 퇴적결층으로부터 단괴의 핵을 이루는 조립질 물질들을 공급하는데 중요한 역할을 한다(Glasby et al., 1982 ; von Stackelberg et al., 1987). 그러나 연구지역에서 산출되는 망간단괴는 지역에 관계없이 기존의 단괴파편을 핵으로 재성장한 것이 지배적이며, 해저산 지역 역시 palagonite등의 암석파편을 핵으로 성장한 단괴는 소량만이 인지된다. 따라서 전술한 암석파편 또는 조립질 물질 등을 핵으로 성장하는 씨앗효과(seeding effect)에 의해서만은 해저산 지역의 높은 분포밀도를 설명하기에는 무리가 있다.

망간단괴는 탈수 및 수축작용에 의해 쉽게 쪼개져 새로운 핵물질로 제공되며, 해저평원 지역에서 산출되는 속성기원의 단괴보다 해저산 지역에서 발견되는 수성기원의 단괴가 쉽게 쪼개진다(Heye, 1975). 또한 기존의 단괴 파편은 철-망간 산화물의 침전을 다른 어떤 물질보다 효과적으로 유도할 수 있다(Halbach et al., 1988). 따라서 해저산 지역이 해저평원 지역보다 분포밀도가 높은 것은 일차적인 단괴의 형성(다른 물질을 핵으로 성장)도 많았지만, 이보다는 이차적인 단괴의 형성(기존의 단괴파편을 핵으로 재성장)을 유도하는 씨앗효과에 의한 결과로 생각된다. 연구지역에서 산출되는 단괴의 크기가 다양한 원인은 기존의 단괴가 쪼개질 때는 다양한 크기가

예상되어 이를 핵으로 성장한 단괴 역시 다양한 크기로 산출되는 결과에 기인된 것으로 판단된다.

분포밀도의 변화는 해저지형뿐만 아니라 위도에 따라서도 변화한다. 이러한 변화는 특히 해저평원 지역에서 뚜렷이 인지되는 것으로 북쪽에서 남쪽으로 갈수록 증가한다(Fig. 7). 또한 단괴의 평균적 크기도 위도의 영향을 받아, 고위도에서 저위도 지역으로 갈수록 커진다(Fig. 6). 본 연구지역 각각은 백악기말에 동태평양 해령에서 생성된 후, 해저확장에 의해 북 또는 북서 방향으로 이동되어 현재의 위치에 도달하였다(Sclater et al., 1971 ; Herron, 1972 ; Berger et al., 1976). 마이오세 시기 이후에 수심이 탄산염보상심도보다 깊어져 규질 퇴적물 및 육원성 점토의 퇴적층이 극히 낮은 퇴적속도($1\text{-}3 \text{ mm/천년}$)로 발달되었으며(Theyer, 1977 ; Kennett, 1982), 플라이오세-마이오세 시기는 강한 저충해류의 작용으로 단괴의 핵을 이루는 물질의 공급이 활발하였다(Glasby et al., 1982 ; Keller and Barron, 1983 ; von Stackelberg et al., 1987). 따라서 마이오세 시기 이후가 망간단괴 형성의 호시기로 판단되며, 본 연구지역은 적도 고생산대의 북쪽 주변에 위치해 있었다(Francheteau et al., 1979). 수중의 생물생산성은 적도지방에 근접할수록 증가하므로(Romankevich, 1984) 북부 지역보다 남부 지역 퇴적물내에는 유기물 함량이 높다. 따라서 연구지역의 북부에 비해 남부지역이 분포밀도가 높은 점은 일차적으로 남부지역은 해저산이 많이 분포되어 있어 저충해류의 작용이 강하여 주변 해저산으로부터 핵물질의 공급이 활발한 씨앗효과에 기인된 것이지만, 이차적으로는 남부지역이 적도 고생산대 지역에 근접해 있어 유기물의 공급이 많아 활발한 속성작용을 유도한 결과로 생각된다. 해저평원 지역은 단괴의 형성이 주로 속성작용에 의해 이루어지므로 해저평원 지역에서 위도에 따른 단괴의 크기 및 분포밀도의 변화가 특히 잘 인지된다.

결 론

망간단괴의 형성기작은 해저지형에 따라 상이하며, 단괴의 형태 및 화학적 특성을 조절한다. 해저평원 지역은 주로 산화성 속성작용에 의해 단괴가 성장하며, 해저산 지역은 저충해류의 작용에 의한

수성작용으로 단괴의 성장이 대표된다. 산화성 속 성기원의 단괴는 전이금속의 함량이 높고, 산화도가 낮은 퇴적물내에서 결정질 망간산화광물이 비교적 빠른 속도로 침전되므로 거치른 r-형 표면조직을 갖으며, Mn/Fe 및 토도로카이트/버나다이트 비가 크고, 망간, 구리, 니켈, 아연의 함량이 높으며, 철 및 코발트의 함량이 낮다. 수성기원의 단괴는 해수로부터 미정질 산화광물이 매우 느린 속도로 흡착되므로 매끈한 s-형 표면조직을 갖으며, 산화성 속 성기원과 상반된 구성 광물 및 금속함량을 갖는다.

망간단괴의 외형은 일반적으로 단괴의 크기가 작을 경우에는(<3 cm) 핵의 모양에 직접 영향을 받으며, 큰 경우에는(>3 cm) 형성기작에 따라 형태가 유지된다. 해저평원 지역에 분포하는 단괴는 속성작용에 의해 성장하므로 단괴의 크기가 커짐에 따라 점차적으로 구형, 타구형, 생반형의 외형으로 변모한다. 이에 비하여 해저산 지역의 단괴는 저층해류의 작용과 느린 성장속도의 영향으로 다단괴형 및 불규칙형의 외형으로 특징된다.

망간단괴의 분포밀도는 일차적으로는 기존의 단괴가 쪼개져 핵물질을 공급하는 씨앗효과에 의해, 이차적으로는 속성작용을 유도하는 유기물의 공급에 의해 조절된다. 해저산 지역은 수성작용에 의한 단괴의 성장으로 기존의 단괴가 잘 쪼개지므로 씨앗효과가 증대하여 분포밀도가 높다. 해저평원 지역중 남부 지역은 해저산이 많이 분포되어 있어 핵물질의 공급이 용이하며, 이와 더불어 적도 고생산대로부터 원활한 유기물 공급으로 속성작용이 촉진되어 북부 지역에 비해 높은 분포밀도를 갖는다.

감사의 글

본 연구는 R/V Farnella호의 승무원 및 한국해양연구소 지질부원, 특히 한국해양연구소 광물자원 연구실원들의 헌신적 노력에 의해 이루어 졌음을 밝힙니다. 그리고 본 논문의 내용에 대해 조언을 아끼지 않으신 정갑식 선임연구원과, 진지한 심사를 해주신 부산대학교 한명우 교수님과 또다른 한분의 심사위원께 감사를 드립니다. 본 연구는 한국해양연구소의 기본사업연구비(BSPE 00251-434-5)에 의해 지원되었습니다.

참고문헌

- 한국해양연구소, 1990. 심해저 광물자원 개발전략연구 (II). BSPG 00094-296-5, 1093pp.
- Bender, M.L., 1983. The manganese nodule program: EOS, **64**: 42-43.
- Berger, W.H., C.G. Adeleck, and L.A. Mayer, 1976. Distribution of carbonate in surface sediments of the Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, **81**: 2617-2627.
- Bonatti, E. and J.R. Nayudu, 1965. The origin of manganese nodules on the ocean floor. *Am. J. Science*, **263**: 17-39.
- Burns, R.G., 1976. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese(IV) oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**: 95-102.
- Burns, R.G. and V.M. Burns, 1977. Mineralogy. In: Marine Manganese Deposits, edited by G.P. Glasby, Elsevier, Amsterdam, 185-248.
- Calvert, S.E. and N.B. Price, 1977. Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments from the Pacific ocean. *Mar. Chem.*, **5**: 3-74.
- Cronan, D.S., 1980. Underwater Minerals. Academic Press, Inc., Ltd., London, England, 362pp.
- Dymond, J., M. Lyle, B. Finney, D.Z. Piper, K. Murphy, R. Conard and N. Pisias, 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.
- Edmond, J.M., Y.-C. Chung, and J.G. Sclater, 1971. Pacific bottom water: penetration east around Hawaii. *J. Geophys. Res.*, **76**: 8089-8097.
- 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.
- Francheteau, J., C.G.A. Harrison, J.G. Sclater, and M.L. Richards, 1979. Magnetization of Pacific seamounts: A preliminary polar curve for the northeastern Pacific. *J. Geophys. Res.*, **75**: 2035-2062.
- Gardner, W.D., L.G. Sullivan and E.M. Thorndike, 1984. Longterm photographic, current, and nephelometer observations of manganese nodule environments in the Pacific. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **70**: 95-109.
- Glasby, G.P., 1977. Why manganese nodules remain at the sediment-water interface. *New Zealand Jour. Science*, **20**:187-190.
- Glasby, G.P., P. Stoffers, A. Sioulas, T. Thuijsen, and G. Friedrich, 1982. Manganese nodule formation in the Pacific Ocean: a general theory. *Geo-Marine Lett.*, **2**: 47-53.
- Halbach, P. and M. Ozkara, 1979. Morphological and geochemical classification of deep-sea ferromanganese nodules and its genetic interpretation. In Du Centre National De La Recherche Scientifique, La genese des nodules de manganese: Colloques Internationaux du CNRS, 289, Paris, 77-88.
- Halbach, P., G. Friedrich, and U. von Stackelberg, 1988.

- The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean. Ferdinand Enke Verag Stuttgart. 254pp.
- Halbach, P., U. Heibich, and C. Scherhag, 1981. Geochemical variations of ferromanganese nodules and crust from different provinces of the Pacific ocean and their genetic control. *Chemical Geology*. **34**: 3-17.
- Halbach, P., M. Ozkara, and J. Hense, 1975. The influence of metal content on the physical and mineralogical properties of pelagic manganese nodules. *Mineral Deposita (Berl)*, **10**: 397-411.
- Hayes, J.D., T. Saito, N.D. Opdyke and L.H. Burckle, 1969. Pliocene-Pleistocene sediments of the equatorial Pacific: their paleomagnetic, biostratigraphic, and climatic record. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **80**: 1481-1514.
- Hayes, S.P., 1979. Benthic current observations at DOMES sites A, B, and C in the tropical north Pacific Ocean. In: Marine geology and Oceanography of the Pacific manganese nodule province, edited by J.L. Bischoff and D.Z. Piper, Marine Science, v.9. Plenum Press, New York. 83-112.
- Haynes, B.W., S.L. Law, and 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.
- Herron, E.M., 1972. Sea-floor spreading and the Cenozoic history of the east-central Pacific. *GS4 Bulletin*, **83**: 1671-1692.
- Heye, D., 1975. Wachstumsverhältnisse von Manganknollen. *Geol. Jahrbuch*, **E5**: 3-122.
- Heye, D. and V. Marchig, 1977. Relationship between growth rate of manganese nodules from the central Pacific and their chemical constitution. *Mar. Geol.*, **M19-M25**.
- 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: Papers on the origin and distribution of manganese nodules in the Pacific and prospects for exploitation, edited by M. Morgenstern, University of Hawaii and IDOE/NSF, Honolulu, 71-76.
- Johnson, D.A., 1972. Ocean-floor erosion in the equatorial Pacific. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **83**: 3121-3144.
- Keller G. and J.A. Barron, 1983. Paleoceanographic implications of Miocene deep-sea hiatuses. *Geological Society of America Bulletin*, **94**: 590-613.
- Kennett, J., 1982. Marine Geology. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey. 813 pp.
- Klinkhammer, G.P., D. Heggie, and D. Graham, 1982. Metal diagenesis in oxidative marine sediments. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **61**: 211-219.
- Ku, T.L. and G.P. Glasby, 1972. Radiometric evidence for the rapid growth rate of shallow-water, continental margin manganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**: 699-703.
- Ku, T.L., A. Omura, and P.S. Chen, 1979. Be and U-series isotopes in manganese nodules from the central North Pacific. In: *Marine Geology and Oceanography of the Pacific manganese Nodule Province*, edited by J.L. Bischoff and D.Z. Piper, Plenum, New York. 791-814.
- Mantyla, A.W., 1975. On the potential temperature in the abyssal Pacific Ocean: *J. Mar. Res.*, **33**: 341-354.
- McKelvey, V.E., N. A. Wright, and K.W. Bowen, 1983. Analysis of the world distribution of metal-rich subsea manganese nodules. U.S. Geological Survey Circular, **886**: 55pp.
- Mero, J.L., 1965. The Mineral Resources of the Sea. Elsevier, Amsterdam. 312pp.
- Moore, T. C., Jr. and G.R. Heath, 1967. Abyssal hills in the central equatorial Pacific: Detailed structure of the sea floor and sub-bottom reflectors. *Mar. Geol.*, **5**: 161-179.
- Moore, W.S., T.L. Ku, J.D. Macdougall, V.M. Burns, R.D. Burns, J. Dymond, M.W. Lyle, and D.Z. Piper, 1981. Fluxes of metal to a manganese nodule. Radiochemical, chemical, structural, and mineralogical studies. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **52**: 151-171.
- Moritani, T., S. Maruyama, M. Nohara, K. Matsumoto, T. Ogitsu, and H. Moriawaki, 1977. Description, classification, and distribution of manganese nodules. *Cruise Rep. No. 8, Geol. Surv. Japan*: 136-158.
- Murray, J.W. and J.G. Dillard, 1979. The Oxidation of Cobalt (II) Adsorbed on Manganese Dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**: 781-787.
- 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 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.
- Raab, W., 1972. Physical and chemical features of Pacific deep sea manganese nodules and their implications to the genesis of nodules. In: *Papers Conf. Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*, edited by D.R. Horn, National Science Foundation, Washington, D.C., 31-49.
- Raab, W.J. and M.A. Meylan, 1977. Morphology. In: *Marine Manganese Deposits*, edited by G.P. Glasby, Elsevier, Amsterdam, 109-146.
- Romankevich, E.A., 1984. Geochemistry of organic matter in the ocean. Springer-Verlag, Berlin. 334 pp.
- Ryan, W.B.F. and B.C. Heezen, 1976. Smothering of deep-sea benthic communities from natural disasters: NOAA Technical Report Contribution No. 03-6-022-35120, 132pp.
- Sclater, J.G., R. N. Anderson, and M.L. Bell, 1971. Elevation of ridges and evolution of the central eastern Pacific. *J. Geophys. Res.*, **76**: 7888-7915.
- Sorem, R.K. and R.H. Fewkes, 1979. Internal characteristics of marine manganese nodules. In: *Marine Manganese Deposits*, edited by G.P. Glasby, Elsevier Oceanography Series, No.15, 147-183.
- Sorem, R.K., W. R. Reinhart, R.H. Fewkes, and W.D. Mc-

- Farland, 1979. Occurrence and character of manganese nodules in Domes sites A, B, and C, East Equatorial Pacific Ocean. In: *Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province*, editor by J.L. Bischoff and D.Z. Piper. Plenum, New York, 475-527.
- von Stackelberg, U., H. Beiersdorf, 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 SO25 (1982) with R/V Sonne. *Geology Jb.*, 377-403.
- 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.
- Theyer, F., 1977. Micro-paleontological dating of DOMES project box cores from test areas A and B, tropical Pacific. In: Deep ocean mining environmental study: geology and geochemistry of DOMES Sites A, B, and C, equatorial north Pacific. edited by D.Z. Piper. U.S.G.S. Open-File Report, 77-778: 179-194.
- Usui, A., 1984. Regional variation of manganese nodule facies on the Wake-Tahiti transect: morphological, chemical and mineralogical study. *Mar. Geol.*, 54: 27-51.
- Usui, A., 1979. Minerals, metal contents, and mechanism of formation of manganese nodules from the Central Pacific Basin(GH76-1 and GH77-1 areas). In: *Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province*, editor by J.L. Bischoff and D.Z. Piper. Plenum, New York, N.Y., 651-679.
- Usui, A., M. Yuasa, S. Yokota, M. Nohara, A. Nishimura and F. Murakami, 1986. Submarine hydrothermal manganese deposits from the Ogasawara(Bonin) Arc, off the Japan islands. *Mar. Geol.*, 73: 311-322.
- Volat, J., L. Pastouret and C. Vergnaud-Granzzini, 1980. Dissolution and carbonate fluctuations in Pleistocene deep-sea cores: A review. *Mar. Geol.*, 34: 1-28.
- 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.

Accepted August 10, 1992