

한국심해환경연구(KODES) 지역 표층 퇴적물 중 속성작용에 의한 금속의 분화

박승현 · 정희수 · 박찬영 · 이경용 · 김기현
한국해양연구소 심해저자원연구센터

Fractionation of Heavy Metals by Early Diagenesis in Deep-sea core Sediments from the Korea Deep-sea Environmental Study (KODES) area, NE Equatorial Pacific

SUNG-HYUN PARK, HOI-SOO JUNG, CHAN-YOUNG PARK,
KYEONG-YONG LEE AND KI-HYUN KIM

Deep-sea Resources Research Center, Korea Ocean Research and Development Institute, Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

심해저 표층 퇴적물 중 주원소, 미량원소, 희토류 원소의 수직 함량분포 및 변화의 원인을 구명하기 위해 북동태평양 클라리온-클리퍼튼 균열대(Clarion-Cliperton fracture zone, C-C 지역) 중남부에 위치한 한국심해환경연구(Korea Deep-sea Environmental Study, KODES) 지역에서 다중 주상 및 상자형 퇴적물 채취기를 이용해 주상 시료 6개를 채취·분석했다. KODES 지역 주상 시료는 갈색인 Unit I과 연갈색인 Unit II로 구분되며, Unit I은 함수량이 높은 준액상층(peneliquid layer)인 반면 Unit II는 상대적으로 고화가 진행된 층이다. 두 Unit 간 주원소, 희토류 원소 그리고 Cu, Sr, Rb 등 원소는 함량 차이는 적으나 Mn, Ni, Co 등 원소는 Unit II에 비해 Unit I에서 함량이 2~3배 높다. R-형 요인 분석결과 연구지역 퇴적물은 Al-Ti-K-Mg-Fe-Rb-Ce 등으로 구성된 규산염 상, Ca-P-Cu-Sr-3+REEs(Trivalent Rare Earth Elements)로 구성된 인회석 상, 그리고 Mn-Ni-Co로 구성된 망간산화물 상으로 구분되는데, 규산염 상과 인회석 상은 두 Unit 간 요인점수가 큰 차이를 보이지 않는 반면 망간산화물 상은 Unit I에서 요인점수가 높다. 한편, 두 Unit는 Ni/Cu 비에 의해 구분되는데, Unit I의 Ni/Cu 비가 Unit II보다 2배 높다. 이것은 미세환원환경에서 재동된 후 준액상층인 Unit I에 산화물로 재침전된 Ni, 그리고 유기물과 함께 해저면으로 공급된 후 Unit I에서 유기물이 분해되면서 재동되어 인회석에 포함된 Cu의 지화학적 거동 차이에 기인한 것으로 해석된다.

To study the vertical variations of major elements, trace elements and rare earth elements(REEs) contents in deep-sea sediments, six cores from Korea Deep-sea Environmental Study area(KODES) were analyzed. Top-most sediment layers of KODES area are divided into two Units; brown-colored and peneliquid Unit I and pale brown-colored and relatively solidified Unit II. Contents of major elements, REEs, Cu, Sr and Rb in each Unit are almost same, while contents of Mn, Ni and Co in Unit I are two or three times higher than those in Unit II. R-mode factor analysis represents that surface sediments are composed of alumino-silicate phase (Al-Ti-K-Mg-Fe-Rb-Ce), apatite phase (Ca-P-Cu-Sr-Trivalent Rare Earth Elements) and Mn-oxide phase(Mn-Ni-Co). Factor scores in silicate and apatite phases in each Unit are nearly same, whereas those in Mn-oxide phase in Unit I is higher than those in Unit II. While Ni/Cu ratio in Unit I is two times higher than that in Unit II. We interpret the geochemical fractionation of Ni and Cu as a result that Ni can be remobilized in oxygen-depleted micro-environment in Units I and II and then easily reprecipitated in Unit I, while most of Cu supplied together with organic material is decomposed mostly in Unit I and sorbed into apatite.

서 론

태평양 해저 표층 퇴적물은 망간단괴의 성인과 밀접히 연결되어 있고, 나아가 지구 물질 순환과정에서 중요한 역할을 한다. 북적도 태평양 동측에 위치한 클라리온-클리퍼튼 균열대 표층 퇴적물은 색

상에 따라 Unit A와 Unit B로 나뉜다(정, 1994; Jung *et al.*, 1998a). 다양한 분석 및 연구 결과 Unit A와 B는 각각 4기층과 3기층이고, 두 층 사이에는 퇴적결층(hiatus)이 존재하며, 색상경계면을 기준으로 중금속 함량, 점토광물 함량, 입도, 함수량 등 물리·화학적 특성이 다르다는 사실이 밝혀졌다(정, 1994). 연구가 진

행되면서 Unit A는 함수량이 높고 준액상 상태를 보이는 암갈색 (brown)층 그리고 상부에 비해 비교적 함수량이 낮고 고화가 더 진행된 연갈색 (pale brown)층으로 구성되어 있음도 보고되었다(정 등, 1997). 이에 근거 Unit A는 Unit I과 Unit II로 세분되었으며 기존의 Unit B는 Unit III로 재정의되었다(정 등, 1997).

그러나 여러 가지 지화학적 특성에 의해 명확하게 구별되는 Unit III와는 달리 Unit I과 II의 경우 색상차이 외에 두 층간 지화학적 차이는 아직까지 보고된 바 없다. 이 논문에서는 화학분석을 통해 Unit I과 Unit II를 구성하는 각 금속 원소들의 존재 특성을 밝히고, 그 특성 차이를 일으키는 원인에 관해 고찰해 보고자 한다.

지역개관

북동 태평양 클라리온-클리퍼톤 균열대 사이에 위치하는 정방형의 심해환경연구 지역은 우리나라가 심해저 망간단괴 개발광구를 획득함에 따라 유엔이 대한민국에 부여한 의무사항 이행을 목적으로 선정·조사되었다(해양수산부, 1996; 해양수산부, 1997). 연

구지역은 131°10'~133°50'W, 9°50'~10°30'N 사이에 위치하며(Fig. 1), C-C 지역 중 남쪽의 클리퍼톤 균열대에 보다 근접해 있고, 연구지역의 약 2,500 km 동측에는 동태평양 해령 (East Pacific Rise, EPR)이 존재한다. 이 지역은 약 4,900 m의 수심을 보이고, 수심은 연구지역 서부로 가면서 전반적으로 깊어진다(Fig. 1). 이 지역에 대한 조사는 1996년 5월-1996년 6월, 그리고 1997년 6월-1997년 7월에 실시된 바 있다.

C-C 지역 전반에는 본 연구지역을 중심으로 규질연니(siliceous ooze)가 그리고 남쪽에는 석회질 연니(calcareous ooze)가 분포하는 것으로 보고되었다(Horn *et al.*, 1973). 그러나 연구지역 주상 퇴적물의 퇴적상은 규질 퇴적물이 지배적이다. 규질 퇴적물은 대부분 규질 파편, 석영, 점토광물, 장석류, 철-망간산화물 또는 미세 망간단괴(micro-nodule) 등으로 구성되어 있다(정, 1994). 그러나 연구지역 북쪽에서는 탄산질 연니가 분포하며 매우 고화된 이들 탄산질 퇴적물 상부는 대부분 갈색의 규질 퇴적물로 덮여 있다(정 등, 1997).

연구 지역의 코어 퇴적물에 대한 방산층 연구에 따르면 Unit I

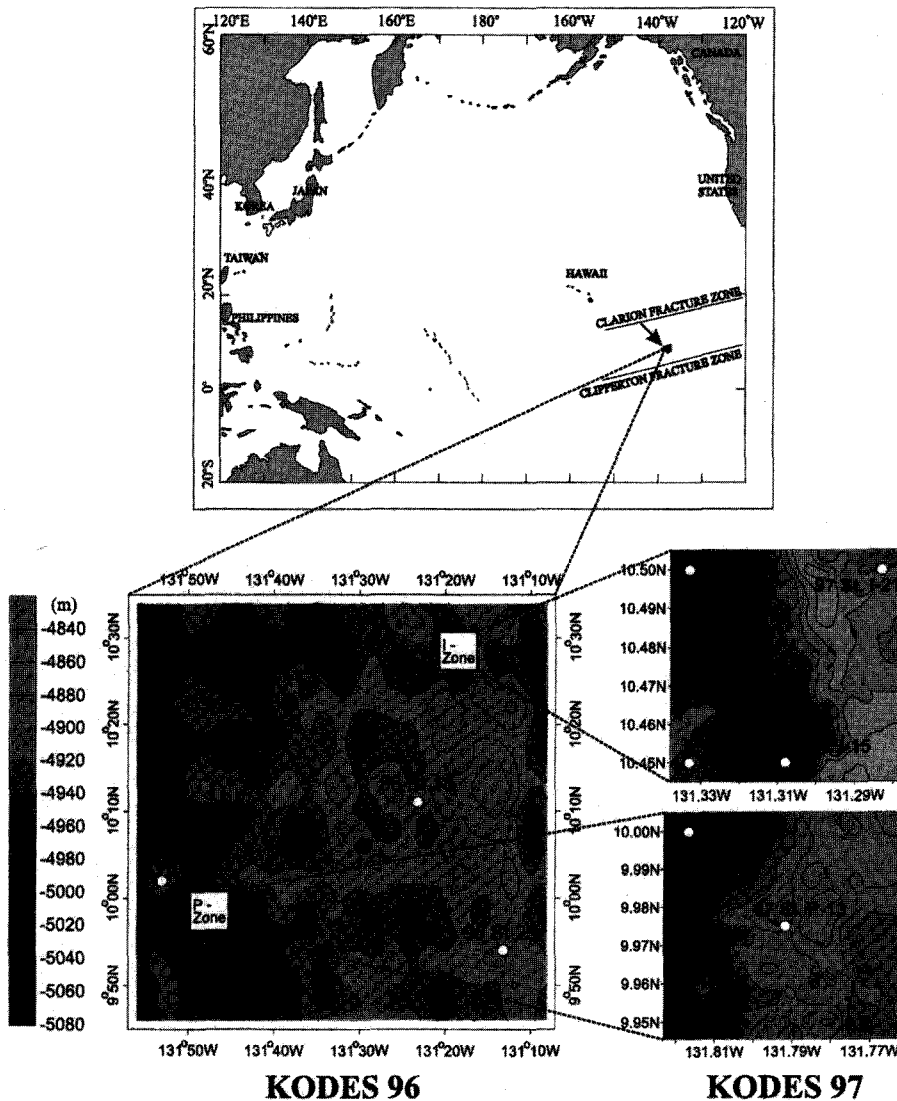


Fig. 1. Location map of the study area and sampling stations. Sampling stations are marked with white dots on the three enlarged bathymetry maps.

은 홀로세에 해당하는 21만년 이후의 현생 퇴적물이며, Unit II는 4기 중기부터 4기말까지 퇴적된 층으로서 Unit I과 Unit II는 퇴적결층이 없이 연속적으로 퇴적된 것이다(박과 김, 1996). Unit III의 연령은 후기 에오세 보다 오래되지 않은 3기층이며, Unit II와 Unit III 사이에는 3기말과 4기초에 형성된 약 1,000만년 정도의 퇴적결층이 있다(정, 1994; 박과 김, 1996).

시료채취 및 연구방법

탐사는 한국 해양연구소 소속 조사선인 운누리 호에 의해 수행됐으며, 퇴적물 주상 시료는 25×30 cm 및 50×50 cm인 상자형 퇴적물 시료 채취기(Box Corer, BC) 그리고 표면퇴적물의 교란이 매우 적고 직경 9 cm의 코어 8개를 동시 채취할 수 있는 다중 주상시료 채취기(Multiple Corer, MC)로 획득되었다.

BC로 채취된 퇴적물 상층수를 사이펀을 이용해 천천히 제거한 후, 퇴적물 표층에 대한 사진을 촬영하고, 퇴적층이 교란되지 않도록 망간단괴를 조심스럽게 회수하였다. 그런 후 BC의 한쪽면을 해체하여 25×50×2 cm의 퇴적물 슬랩을 획득하고, 깊이에 따른 색상변화 및 생물교란작용 등에 관해 기술한 후 냉장실에 보관하였다. 슬랩을 채취하고 남은 BC 시료에서 미리 정해진 깊이별로 50ml 폴리에틸렌 병에 광물 및 화학 분석용 부시료를 채취하여 냉장·보관하였다. MC로 채취된 8개의 시료 중 보존 상태가 양호한 주상시료를 선정하고, 사이펀으로 상부수를 조심스럽게 제거한 후 준비된 코어 추출기를 이용하여 깊이별로 부시료를 채취하였다.

96년 시료는 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 13, 16, 20, 25, 30, 35 cm로 채취하였으며, 97년 시료는 경우는 깊이 5 cm까지는 1 cm 간격으로 6 cm부터는 2 cm 간격으로 채취하였고, 표면 0 cm 시료도 1 mm 정도 채취하였다. 시료를 채취한 위치, 수심도, 정점의 위치는 Fig. 1과 같다.

현장에서 채취되어 50 ml 폴리에틸렌 병에 담긴 퇴적물을 냉동건조기에 넣고 건조시킨 후 마노유발(agate mortar)에서 분말화 하였다. 분말 퇴적물 시료를 90°C 이하에서 12 시간 건조시킨 후 약 0.5 g 씩 평량하여 가압용 테프론 용기에 넣고, 불산(HF), 질산(HNO₃), 과염소산(HClO₄) 원액을 각각 4 ml, 6 ml, 3 ml 씩 가한 후 용기 뚜껑을 완전히 밀폐시키고, 후드 내에 설치된 가열판 위에서 175°C 이하의 온도로 약 12 시간 이상 가열하여 시료를 용해시켰다. 시료가 용해된 후 다시 뚜껑을 열고 혼합산이 충분히 증발할 때까지 가열판 위에서 반응시켰다. 반응이 끝난 퇴적물은 0.1 N HNO₃로 20분 이상 용출시켜 30 ml 용기에 옮겨 담았고, 최종량을 30 g이 되도록 맞추었다. 그리고 원소에 따라 이 용액을 적절히 희석한 후 Al, Mg, Ca, K, P, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Rb 등의 원소는 ICP-AES(Optima 3300 DV, Perkin-Elmer Co.)를 사용·분석하였고, 희토류 원소들(Rare earth elements; REEs)은 HR-ICP-MS(PLASMA TRACE, VG element Co.)를 이용·분석하였다.

결 과

Unit의 분류와 Unit별 평균 화학 조성

각 정점의 표층 퇴적물은 갈색의 Unit I과 연갈색의 Unit II로

구분된다. 갈색의 Unit I은 Unit II에 비해 함수량이 매우 높고 전단응력은 매우 낮은 준액상층으로서, 약 2~10 cm의 두께를 가지며 퇴적물들의 완전한 혼합이 일어난 층으로 생각된다. Unit I에 해당하는 약 10 cm 까지의 깊이는 저서 생물들이 가장 많이 서식하고 있는 구간이다(해수부, 1997). 연갈색의 Unit II는 3~20 cm 정도의 두께를 보이며, 상부층에 비해 생체량(biomass)과 함수량이 현저히 낮고, 전단응력은 Unit I에 비해 높다(해수부, 1997). 각 정점에서 채취한 주상시료들에 대한 화학분석 결과(Table 1)를 주상시료의 색상과 물리적 특성에 근거하여 Unit I과 Unit II로 분류한 후 각 Unit의 원소별 평균함량을 계산했다(Table 2).

이들 값을 대륙 지각의 평균조성으로 나누어 농집계수(enrichment factor)를 계산했다. 그래프 상에 나타내기 위해 이 값에 로그를 취하여 역시 로그로 나타낸 평균 세일의 농집계수와도 비교했다(Fig. 2). 대륙지각의 평균조성은 Tayler와 McLennan(1985)이 제시한 값을 사용했고, 평균 세일 조성은 Wedephol 등(1978)이 제시한 값을 이용했다.

주원소: Al, K, Ti는 Unit I에서 각각 6.13%, 2.07%, 0.31%의 평균함량을 보이고, Unit II에서는 각각 6.6%, 2.17%, 0.34%의 평균 값을 보이며, 두 Unit 간에 큰 차이를 보이지 않고, 평균 세일중 값보다 약간 낮다. Mg, Fe의 평균함량은 Unit I에서 각각 1.90%, 4.02%, Unit II에서는 각각 1.93%, 4.37%이다. 이 두 원소의 평균함량 역시 두 Unit 간 차이를 보이지 않으나 평균 세일 중 값과는 유사하다. Ca의 평균함량은 Unit I에서 0.84%, Unit II에서는 0.82%로서 두 층간에 큰 차이가 없다. 이 원소의 평균함량은 평균 세일에 비해 매우 낮다. 이는 이곳에 공급되는 육성기원 퇴적물의 경우 풍화가 많이 진행된 것들로서 사장석 등 Ca를 포함한 광물의 공급이 적고 연구지역 수심은 4,000~5,000 m로 탄산염 보상심도(Carbonate compensation depth, CCD) 보다 깊은 관계로 전반적으로 Ca의 공급이 제한되어 나타난 결과로 보인다. P의 평균함량은 Unit I에서 0.15% 그리고 Unit II에서 0.14%이며 두 Unit 간에 큰 함량 차이가 없다. 그러나 연구지역 퇴적물 중 P 함량은 평균 세일 중 값에 비해 매우 높다. 전체적으로 주원소는 Unit I과 Unit II 사이에 큰 차이가 없다(Table 2; Fig. 2).

미량원소: Mn, Ni, Co는 서로 유사한 수직 함량 분포를 보인다(Fig. 2). 이들 원소는 Unit I에서의 평균 함량이 각각 0.45%, 178 ppm, 74 ppm 이고 Unit II에서의 값은 각각 0.16%, 89 ppm, 42 ppm인데, 즉 Unit II에 비해 Unit I 중 함량이 2~3배 정도 더 높다. 이들 원소는 전반적으로 대륙지각과 평균 세일에 비해서도 연구지역 퇴적물에 농집되어 있는데, Unit I의 경우 평균 세일과의 농도차이가 매우 두드러지는 반면 Unit II의 경우는 그 차이가 크지 않다(Fig. 2). Cu는 위의 3개 원소와는 다른 분포 양상을 보이는데, 평균함량은 Unit I에서 401 ppm, Unit II에서는 406 ppm이며, 두 Unit 간 큰 차이는 없다. 한편 연구지역 퇴적물 중 Cu 함량은 평균 세일에 비해 매우 높다(Fig. 2). 심해저 퇴적물에서 Cu는 주로 유기물과 함께 공급되는데(Callendar and Bowser, 1980), 높은 Cu의 함량으로 볼 때 생물기원 물질의 공급이 연구지역 퇴적물 조성에 중요한 역할을 함을 시사한다. Sr과 Rb역시 두 Unit 간 큰 함량 차이를 보이지 않는다.

희토류 원소: 희토류 원소 역시 Unit별 농도 차이는 관찰되지

Table 1. Chemical compositions of 86 multiple- and box-core sediment samples from the KODES area.

Station Number	Unit Depth (cm)	Mg (%)	Al (%)	P (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Mn (%)	Fe (%)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Ni/Cu	
96St.4	I	1	2.26	6.96	0.17	2.62	1.03	0.36	0.59	4.73	81	241	507	172	193	387	0.48
		2	1.97	6.30	0.17	2.34	0.90	0.33	0.52	4.34	81	234	508	173	194	386	0.46
		3	1.94	6.55	0.21	2.41	0.96	0.34	0.50	4.49	80	225	504	177	189	372	0.45
		4	2.12	7.04	0.16	2.59	0.97	0.37	0.53	4.77	76	215	486	167	184	354	0.44
		6	1.94	6.79	0.16	2.52	0.87	0.33	0.40	4.61	75	194	478	177	195	346	0.41
	8	2.28	8.00	0.15	2.95	0.96	0.43	0.25	5.49	57	130	419	164	191	339	0.31	
	II	10	2.16	7.68	0.14	2.85	0.91	0.40	0.20	5.27	62	126	471	180	214	362	0.27
		13	3.00	10.49	0.13	3.89	1.20	0.56	0.14	7.18	40	101	443	173	209	349	0.23
		16	2.58	8.38	0.20	3.02	1.18	0.44	0.14	6.61	32	92	580	190	193	447	0.16
		20	2.15	6.87	0.15	2.55	0.99	0.36	0.56	4.71	79	229	495	168	180	347	0.46
96St.18		I	1	2.18	7.28	0.14	2.73	0.90	0.38	0.52	4.98	79	218	494	270	183	320
	2		2.05	6.63	0.16	2.47	0.89	0.34	0.53	4.45	78	229	502	171	180	344	0.46
	3		2.03	6.92	0.15	2.55	0.89	0.35	0.46	4.64	75	203	464	165	184	328	0.44
	4		1.82	6.26	0.15	2.27	0.79	0.27	0.41	4.15	76	204	475	171	192	330	0.43
	6		2.60	7.12	0.16	2.06	0.85	0.36	0.42	4.74	72	180	440	164	176	310	0.41
	8	2.22	7.81	0.15	2.83	1.04	0.41	0.44	5.17	73	194	452	169	188	338	0.43	
	II	10	1.80	6.39	0.14	2.29	0.76	0.31	0.15	4.26	47	136	475	185	202	336	0.29
		13	2.45	8.24	0.21	2.79	1.07	0.42	0.26	5.50	51	148	868	200	185	431	0.17
		16	3.00	9.44	0.29	3.01	1.45	0.46	0.19	6.61	21	94	1164	226	165	657	0.08
		20	2.37	7.58	0.31	2.49	1.21	0.37	0.26	5.38	27	91	1004	222	167	662	0.09
22		2.37	7.56	0.29	2.49	1.19	0.38	0.35	5.50	42	95	912	213	166	592	0.10	
25	2.44	7.70	0.32	2.48	1.28	0.37	0.92	5.82	116	147	1144	234	165	573	0.13		
97St.I-1	I	0	1.88	5.87	0.15	1.90	0.90	0.30	0.59	3.83	80	212	435	183	84	252	0.49
		1	1.80	5.51	0.13	1.76	0.81	0.28	0.49	3.70	77	185	401	138	78	240	0.46
		2	1.85	5.74	0.14	1.84	0.85	0.29	0.52	3.77	78	186	408	137	82	248	0.46
		3	1.83	5.87	0.14	1.85	0.86	0.30	0.53	3.86	78	191	412	140	81	249	0.46
		4	1.80	5.84	0.15	1.85	0.85	0.30	0.53	3.87	80	192	421	141	84	261	0.46
		5	1.80	5.81	0.14	1.88	0.85	0.30	0.53	3.94	79	193	419	139	82	257	0.46
		6	1.78	5.94	0.14	1.96	0.84	0.31	0.54	3.92	81	195	420	141	84	253	0.46
		8	1.84	6.03	0.15	1.89	0.86	0.30	0.48	4.02	79	177	459	147	86	267	0.39
97St.I-15	I	1	1.81	5.49	0.13	1.86	0.80	0.28	0.41	3.55	70	160	361	128	75	322	0.44
		2	1.86	5.70	0.13	1.90	0.81	0.28	0.43	3.65	73	165	370	133	78	345	0.45
		3	1.79	5.76	0.13	1.88	0.79	0.29	0.42	3.59	71	159	365	131	78	291	0.43
		4	1.77	5.68	0.13	1.90	0.80	0.29	0.44	3.63	72	171	385	133	80	293	0.44
		6	1.77	5.65	0.13	1.92	0.80	0.28	0.42	3.63	71	163	382	134	78	309	0.43
	8	1.76	5.74	0.14	1.91	0.81	0.29	0.43	3.70	75	172	392	137	78	390	0.44	
	10	1.70	5.68	0.12	1.88	0.75	0.29	0.40	3.58	72	161	367	135	83	325	0.44	
	II	12	1.72	5.84	0.12	1.93	0.74	0.30	0.33	3.80	67	141	341	134	71	228	0.42
		14	1.71	5.83	0.11	1.93	0.71	0.29	0.25	3.69	57	116	306	131	73	220	0.38
		16	1.66	5.75	0.11	1.90	0.68	0.30	0.14	3.66	46	84	275	127	73	211	0.30
18		1.71	5.94	0.12	1.98	0.71	0.31	0.12	3.76	46	75	276	130	81	218	0.27	
20		1.73	6.20	0.11	2.00	0.73	0.29	0.09	3.87	34	69	284	130	84	226	0.24	
97St.I-15	II	22	1.76	6.21	0.12	1.98	0.73	0.31	0.09	3.94	35	72	289	131	81	226	0.25
		24	1.69	6.06	0.12	1.95	0.72	0.31	0.10	3.84	36	81	308	133	78	224	0.26
		26	1.75	6.28	0.12	2.04	0.75	0.32	0.07	3.99	31	80	330	136	80	245	0.24
		28	1.71	6.21	0.12	2.02	0.73	0.31	0.07	3.89	29	75	314	132	79	228	0.24
		30	1.74	6.17	0.13	1.86	0.75	0.32	0.05	4.02	31	83	36	136	76	246	2.33
		32	1.84	6.37	0.13	2.02	0.79	0.33	0.05	4.28	30	82	356	142	67	243	0.23
		34	1.78	6.21	0.13	2.04	0.73	0.33	0.04	4.20	28	79	349	134	73	231	0.23
		36	1.68	6.19	0.12	1.98	0.73	0.31	0.05	3.98	24	72	355	131	75	236	0.20

Table 1. Continued.

Station Number	Unit Depth (cm)	Mg (%)	Al (%)	P (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Mn (%)	Fe (%)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Ni/Cu	
97St.I-21	I	1	1.85	5.59	0.13	1.80	0.86	0.29	0.57	3.72	73	189	384	126	87	242	0.49
	2	1.84	5.81	0.24	1.82	0.83	0.30	0.47	3.80	69	159	366	127	93	260	0.44	
	3	1.88	5.95	0.12	1.83	0.86	0.30	0.48	3.80	67	163	367	125	96	263	0.44	
	4	1.84	5.75	0.14	1.82	0.86	0.29	0.46	3.67	70	159	367	125	93	253	0.43	
	6	1.82	5.79	0.13	1.83	0.83	0.29	0.47	3.65	71	170	379	128	94	249	0.45	
	8	1.79	5.62	0.12	1.87	0.80	0.30	0.39	3.61	67	143	351	127	100	241	0.41	
	10	1.78	6.00	0.11	1.92	0.78	0.28	0.38	3.62	67	142	351	129	98	243	0.41	
	12	1.78	6.14	0.11	1.98	0.75	0.30	0.24	3.77	61	106	304	129	106	240	0.35	
	14	1.73	5.85	0.11	1.76	0.69	0.31	0.13	3.69	49	68	260	121	92	227	0.26	
	16	1.74	6.02	0.11	1.85	0.70	0.32	0.12	3.78	43	65	268	124	98	227	0.24	
	18	1.79	5.95	0.11	1.94	0.70	0.31	0.09	3.88	35	61	273	125	101	234	0.22	
	20	1.89	6.47	0.11	1.93	0.77	0.34	0.18	4.19	41	86	312	124	109	261	0.28	
	22	1.82	6.24	0.10	2.01	0.73	0.33	0.07	4.07	28	52	266	111	103	240	0.19	
	24	1.83	6.16	0.11	2.00	0.69	0.33	0.05	4.05	25	53	283	121	102	235	0.19	
	26	1.79	6.07	0.10	1.99	0.70	0.32	0.07	4.00	28	57	291	121	100	238	0.20	
	28	1.83	6.26	0.11	2.06	0.70	0.33	0.07	4.09	34	66	318	126	106	246	0.21	
	30	1.85	6.50	0.11	2.04	0.75	0.33	0.07	4.19	33	67	319	126	106	249	0.21	
	32	1.84	6.40	0.11	2.04	0.74	0.31	0.06	4.14	30	64	318	127	107	243	0.20	
	34	1.76	6.14	0.11	1.97	0.76	0.29	0.25	3.72	56	116	333	131	101	239	0.35	
	36	1.74	6.03	0.11	1.99	0.73	0.31	0.17	3.88	52	88	294	128	99	230	0.30	
	38	1.79	6.25	0.11	2.02	0.76	0.29	0.10	3.86	40	69	283	126	105	230	0.25	
	40	1.78	6.29	0.11	1.99	0.75	0.32	0.10	4.01	36	68	291	123	108	231	0.23	
42	1.69	5.73	0.11	1.92	0.72	0.32	0.11	3.76	41	73	301	124	98	226	0.24		
97St.P-5	I	1	2.23	6.94	0.13	2.27	0.95	0.34	0.49	4.38	87	185	425	159	87	292	0.43
	2	2.22	7.09	0.13	2.31	0.93	0.35	0.50	4.41	90	191	438	160	88	293	0.44	
	3	1.77	3.89	0.10	1.86	0.74	0.29	0.42	3.58	74	161	363	130	71	232	0.44	
	4	1.76	5.65	0.11	1.86	0.75	0.29	0.43	3.62	74	161	365	130	70	236	0.44	
	6	1.74	5.78	0.12	1.86	0.78	0.29	0.45	3.68	76	172	376	135	71	246	0.46	
	8	1.72	5.80	0.10	1.89	0.72	0.29	0.39	3.68	72	153	352	133	73	235	0.43	
	10	1.76	6.04	0.11	1.95	0.71	0.30	0.35	3.75	71	144	347	136	76	235	0.42	
	12	1.71	5.93	0.10	1.91	0.68	0.30	0.31	3.73	66	133	328	134	76	228	0.40	
	14	1.73	6.12	0.10	1.93	0.70	0.31	0.25	3.80	63	119	311	135	76	225	0.38	
	16	1.72	5.95	0.10	1.99	0.69	0.31	0.24	3.62	54	117	33	139	77	223	3.52	
	18	1.80	6.27	0.09	2.04	0.67	0.32	0.06	4.33	34	72	318	138	91	225	0.23	
	20	1.81	6.49	0.10	2.06	0.70	0.33	0.10	4.22	44	73	332	134	91	240	0.22	
22	1.80	6.21	0.09	1.93	0.69	0.33	0.11	4.01	42	77	318	132	65	238	0.24		

않는다(Table 2). 희토류 원소의 함량을 북미 셰일 복합체(North America Shale Composite, NASC)로 표준화한 결과 연구지역의 희토류 원소는 음의 Ce 이상치를 보이며 위로 볼록한(convex up) 분포 양상을 보인다(Fig. 3). 이는 Elderfield 등이 보고한 심해저 퇴적물의 희토류 분포 양상과 유사하다(Elderfield *et al.*, 1981; 정 등, 1997; Jung *et al.*, 1998b).

원소간 상관관계

원소들의 그룹화(grouping of elements): 원소간 상관계수를 구한 결과 Al-Ti-K-Mg-Fe-Rb-Ce, Ca-P-Cu-Sr-3+REEs, Mn-Ni-Co 등 3개의 원소 그룹이 상관관계가 높은 것으로 나타난다(Table 3, Fig. 4). 각 원소들의 상관관계와 존재형태 그리고 각

시료에 대한 이들 존재형태의 분포를 전체적으로 파악하기 위해 요인분석(Factor analysis)을 실시하였다. 요인분석에는 변수간 공분산(covariance)과 상관 계수를 이용해서 요인을 추출하는 R-형 요인분석(R-mode factor analysis)과 시료간의 cosine 거리를 이용해서 요인을 추출하는 Q-형 요인분석이 있다(Davis, 1986). 이번 연구에서는 변수 즉 원소들 간의 상관관계를 분석하여 원소들의 존재형태를 알아보기 위해 Unit I과 II의 총 86개 시료의 화학분석 결과를 투입하여 R-형 요인분석을 실시하였다. 요인 추출은 주성분 추출법(principal component analysis, PCA)으로 했으며 고유값(eigenvalue)이 1 이상인 요인을 기준으로 삼았다. 이렇게 추출된 요인을 varimax법으로 회전시킴으로써 요인 부하치(factor loading)를 크게 했다.

Table 2. Average chemical composition of Unit I and II sediment samples from the KODES area. Number of samples in Unit I and Unit II are 44 and 42, respectively. Numbers in each bracket are standard deviation.

Element	Unit I		Unit II	
Mg (%)	1.90	(0.20)	1.93	(0.34)
Al (%)	6.13	(0.72)	6.60	(1.00)
P (%)	0.15	(0.04)	0.14	(0.06)
K (%)	2.07	(0.32)	2.17	(0.42)
Ca (%)	0.84	(0.08)	0.82	(0.20)
Ti (%)	0.31	(0.04)	0.34	(0.05)
Mn (%)	0.45	(0.08)	0.16	(0.16)
Fe (%)	4.02	(0.50)	4.37	(0.87)
Co (ppm)	74	(6.75)	42	(17.8)
Ni (ppm)	178	(29.8)	89	(33.2)
Cu (ppm)	401	(77.7)	406	(245)
Rb (ppm)	111	(47.8)	113	(43.5)
Sr (ppm)	288	(50.6)	291	(121)
La (ppm)	39	(4.38)	48	(15.2)
Ce (ppm)	72	(8.62)	80	(11.6)
Sm (ppm)	13	(1.39)	17	(6.90)
Lu (ppm)	1.1	(0.15)	1.2	(0.40)
Ni/Cu	0.44		0.22	

요인분석 결과 총 분산의 92%를 설명하는 3개의 요인이 얻어졌다(Table 4, Fig. 5). 요인 1(Factor 1)은 총 분산의 60%를 설명하며, Al-Ti-K-Mg-Fe-Rb-Ce 등의 원소가 높은 부하치를 갖는다. 이 요인을 구성하는 원소들은 주로 규산염 광물을 이루는 것들로서, 이 요인은 점토광물, K-장석 등 규산염 광물을 가리키는 것으로 보인다. 요인 2(Factor 2)는 총분산의 20%를 설명하는데, Ca-P-Cu-Sr-3+REEs가 높은 부하치를 갖는 원소들이다. Ca-P는 인회석(apatite)을 구성하는 원소들이며 3+REEs도 흔히 인회석에 결합되어 존재한다(Chester and Aston, 1976). 따라서 이것은 인회석을 가리키는 요인으로 생각된다. 요인 3(Factor 3)에 높은 부하치를 보이는 원소는 Mn-Ni-Co 등이며, 이 요인은 총분산의 12%를 설명한다. 이 요인은 망간산화물과 관계된 것으로 보인다.

원소 그룹의 Unit 별 분포양상: 위와 같이 원소간 상관관계 계수 및 R-형 요인 분석 결과 Unit I, II의 퇴적물들은 3개의 상으로 구분될 수 있다. 이러한 3개 상의 전 시료별로 분포양상을 알아보기 위해 요인 부하치에서 요인 점수(factor score)를 계산했으며, 이 요인 점수에 나타나는 음의 값을 없애기 위해 모두 2를 더한 후 백분율로 환산하여 삼각도에 나타냈다(Fig. 6). 이러한 요인점수의 분포로 살펴볼 때 요인 1(규산염 광물)과 요인 2(인회석)는 시료별로 다양한 편차를 보이지만 물리적으로 구분된 Unit I과 Unit II를 구분하는 요인은 아닌 것으로 생각된다(Fig. 6). 반면, 망간산화물과 관계된 것으로 보이는 요인 3에 의해서는 Unit I과 Unit II가 비교적 명확하게 구별

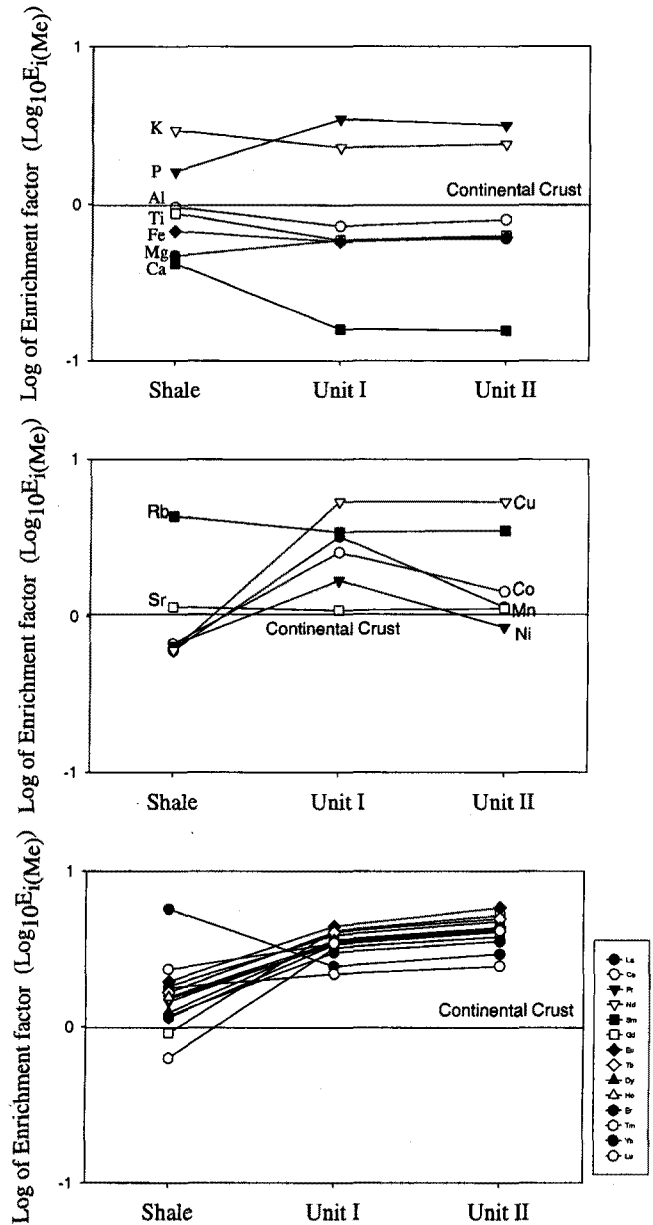


Fig. 2. Enrichment factors of elements in average shale, Unit I, and Unit II. ($E_{i(Me)} = C_{i(Me)} / C_{c.c.(Me)}$, $E_{i(Me)}$ =enrichment factor of a element (Me) in sediment (i), C=averaged content of a element (Me) in sediment(i), i=shale, Unit I, Unit II, Me=elements, c.c. =continental crust).

된다(Fig. 6). 따라서 Unit I과 Unit II는 규산염 광물이나 인회석에 의해서 보다는 망간산화물의 함량차에 의해 구분 가능한 층으로 판단된다.

고찰

Unit I과 Unit II의 특성 및 기원

Unit I과 Unit II로 구성된 연구지역 표층 퇴적물은 규산염 상(alumino-silicate phase), 인회석 상(apatite phase), 망간산화물 상(Mn oxide phase) 등 3개로 구성되어 있다. 이 연구자료에는 Si가 포함되어 있지 않지만 오판도 한 상을 형성하고 있을 것으로

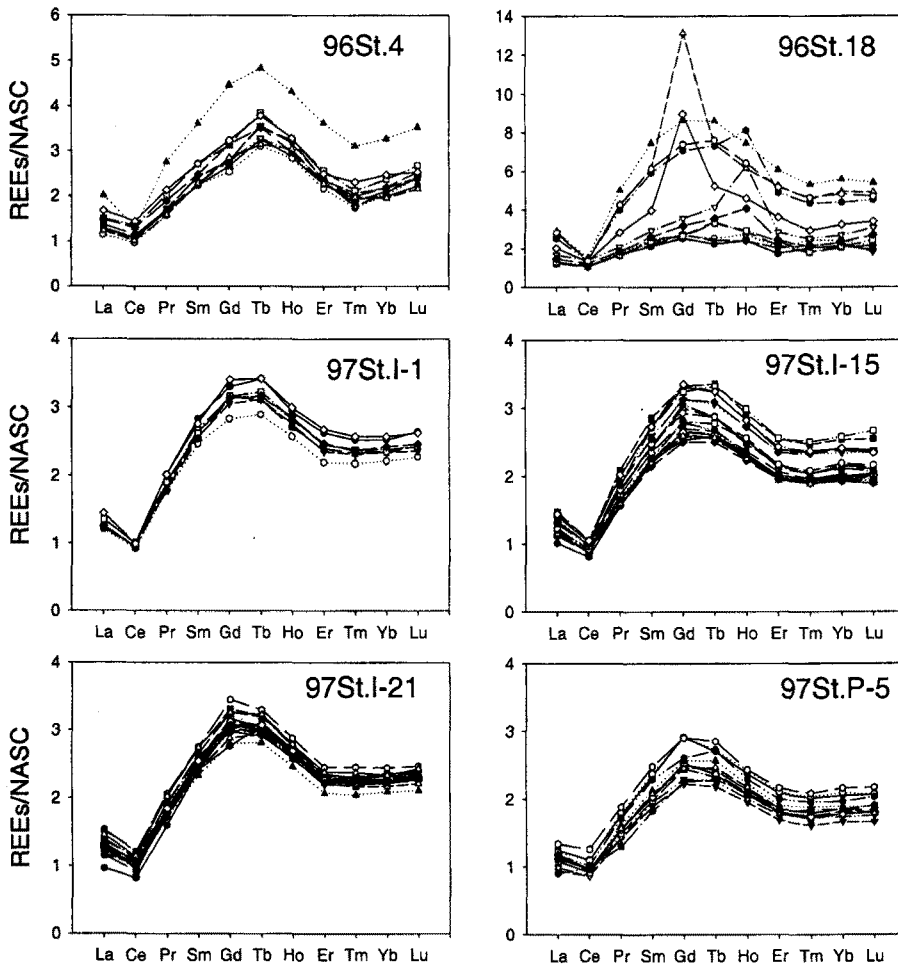


Fig. 3. Depth profiles of rare earth elements in multiple- and box-core sediments in the KODES area. REEs contents are normalized with North American Shale Composites (NASC).

Table 3. Inter-elemental correlation coefficients matrix map for chemical compositions of 86 sediment samples from the KODES area.

	Mg	Al	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Rb	Sr	La	Ce	Sm	Lu
Mg	1.00																
Al	0.90	1.00															
P	0.54	0.39	1.00														
K	0.85	0.92	0.36	1.00													
Ca	0.89	0.77	0.75	0.75	1.00												
Ti	0.88	0.94	0.30	0.93	0.72	1.00											
Mn	0.20	-0.07	0.43	0.04	0.41	-0.10	1.00										
Fe	0.93	0.95	0.48	0.93	0.84	0.95	0.01	1.00									
Co	0.05	-0.17	0.24	-0.03	0.21	-0.19	0.94	-0.12	1.00								
Ni	0.18	-0.04	0.30	0.14	0.33	-0.05	0.90	0.01	0.89	1.00							
Cu	0.72	0.59	0.79	0.55	0.87	0.51	0.39	0.69	0.20	0.26	1.00						
Rb	0.71	0.73	0.40	0.84	0.65	0.70	0.19	0.77	0.12	0.31	0.56	1.00					
Sr	0.76	0.65	0.88	0.64	0.88	0.58	0.30	0.74	0.11	0.22	0.91	0.65	1.00				
La	0.65	0.65	0.67	0.51	0.75	0.54	-0.01	0.71	-0.22	-0.19	0.82	0.46	0.82	1.00			
Ce	0.72	0.82	0.36	0.75	0.65	0.75	-0.16	0.83	-0.26	-0.18	0.61	0.71	0.65	0.79	1.00		
Sm	0.60	0.56	0.70	0.40	0.75	0.45	0.04	0.62	-0.19	-0.16	0.84	0.34	0.81	0.96	0.67	1.00	
Lu	0.63	0.60	0.70	0.46	0.78	0.50	0.05	0.67	-0.18	-0.12	0.84	0.45	0.83	0.96	0.74	0.97	1.00

생각된다. 오판함량은 Unit I에서 가장 높으며, Unit II로 갈수록 용해가 진행되어 함량이 낮아진다(박, 1998).

Al, Ti, K, Mg, Fe, Ce 등의 원소로 이루어진 규산염 광물은 점토광물과 장석류로 생각된다. 이 광물들의 대부분은 풍성기원이

지만 점토광물의 일종인 스멕타이트는 자생적으로 형성된 것으로 보고되기도 한다(Aoki *et al.*, 1974; Hein *et al.*, 1979b). 요인 I의 요인점수 분포는 정점별로 다양하지만 Unit I과 Unit II 사이에는 큰 차이를 보이지 않는데 이러한 결과로 판단해 볼 때 두

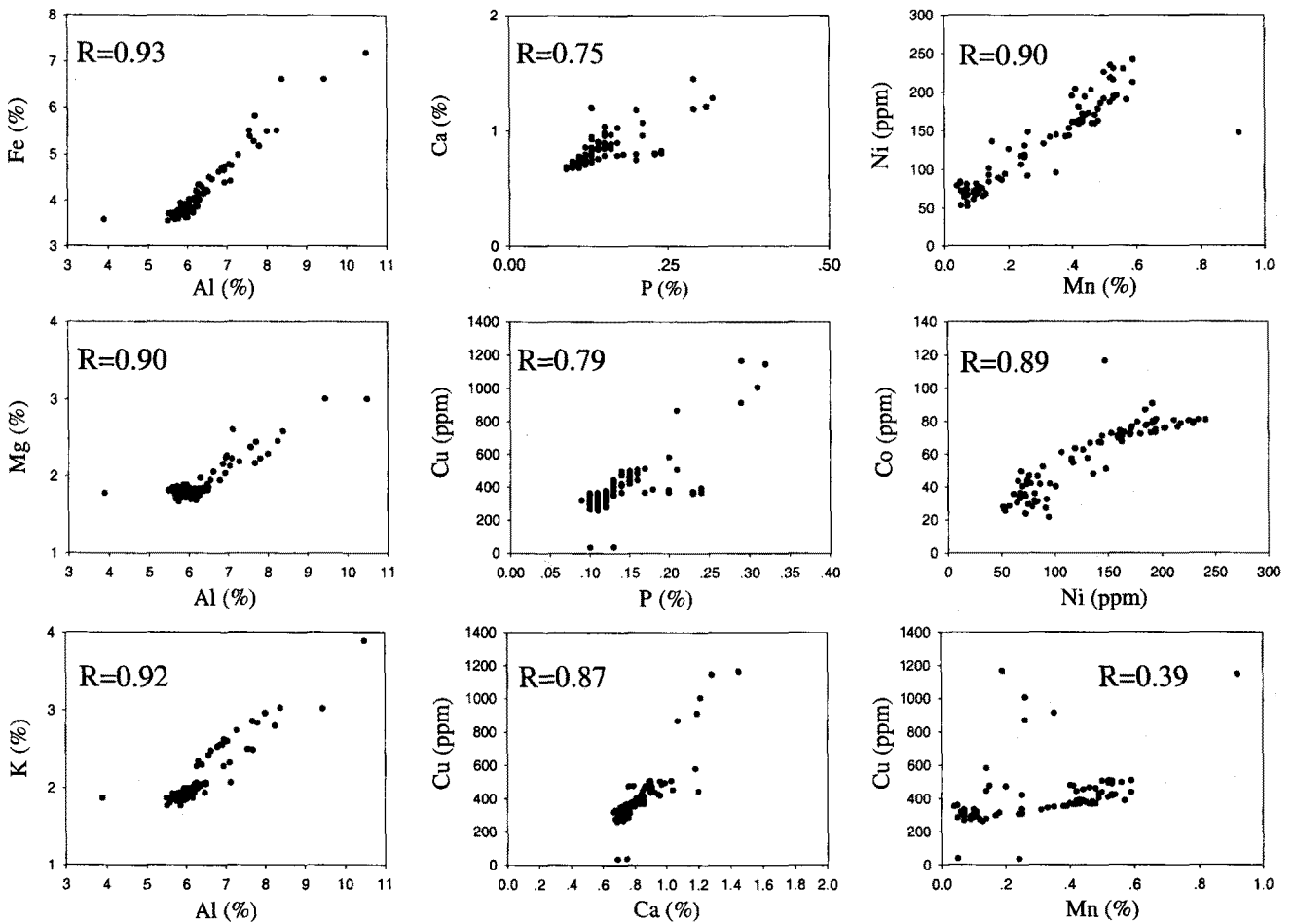


Fig. 4. Pair diagrams between contents of elements in the 86 sediment samples from the KODES area.

Unit 간 풍성기원 물질의 공급이나 자생기원 규산염 광물의 생성에는 큰 차이가 없었던 것으로 해석된다(Fig. 6).

Ca-P-Cu-Sr-3+REEs로 구성되어 있는 인회석은 주로 생명체의 골격 잔해물, 즉 생물기원으로 공급되지만 연근해는 물론 심해저 퇴적물에서도 자생적으로 재침전될 수 있다(Chester and Aston, 1976; Ruttenberg and Berner, 1981; Jung *et al.*, 1998b). 그리고 심해저 퇴적물 중 인회석의 함량은 전반적으로 상부 수층의 생산력과 정의 상관관계를 보이는 것으로 알려져 있다(Chester *et al.*, 1976; Toyoda *et al.*, 1990a; Toyoda and Masuda, 1990b). 연구지역 퇴적물 중 인회석 요인점수는 다양하지만, 두 Unit 간에는 큰 차이를 보이지 않는다(Fig. 6). 이는 인회석이 숙성작용을 받아 재동·재침적되기 어려움을 고려할 때, 두 층이 퇴적되는 동안 인회석 함량에 큰 영향을 미칠 것으로 보이는 상부 수층의 생산력 변화는 크지 않았을 것으로 판단된다.

한편, 인회석 상과 3+REEs 그리고 Cu는 서로 밀접한 관련이 있는 것으로 분석된다(Table 3, 4; Figs. 4, 5). 3+REEs와 인회석간 상관관계는 널리 알려져 있는데, 즉 인회석은 3+REEs와 결합한 후 용해에 강한 인산염으로 전이되어 미립의 형태로 퇴적물에 잔류한다(Chester and Aston, 1979; Elderfield *et al.*, 1981; Jung *et al.*, 1998). Cu와 인회석간 높은 상관관계는 Toyoda 등(1990a, 1990b)이 태평양 퇴적물에서 P와 Cu의 자료를

Table 4. Varimax-rotated factor loading values from R-mode factor analysis for bulk chemical data of 86 sediment samples from the KODES area

	Comp_1	Comp_2	Comp_3
K	0.96	0.19	0.05
Ti	0.94	0.21	-0.12
Al	0.91	0.33	-0.11
Fe	0.89	0.42	-0.05
Mg	0.83	0.44	0.14
Rb	0.82	0.22	0.22
Ce	0.72	0.49	-0.26
Sm	0.24	0.94	-0.16
Lu	0.32	0.91	-0.14
La	0.37	0.88	-0.20
Cu	0.39	0.83	0.26
P	0.17	0.82	0.34
Sr	0.47	0.81	0.21
Ca	0.63	0.67	0.30
Ni	0.10	-0.04	0.97
Mn	-0.04	0.19	0.96
Co	-0.07	-0.04	0.96

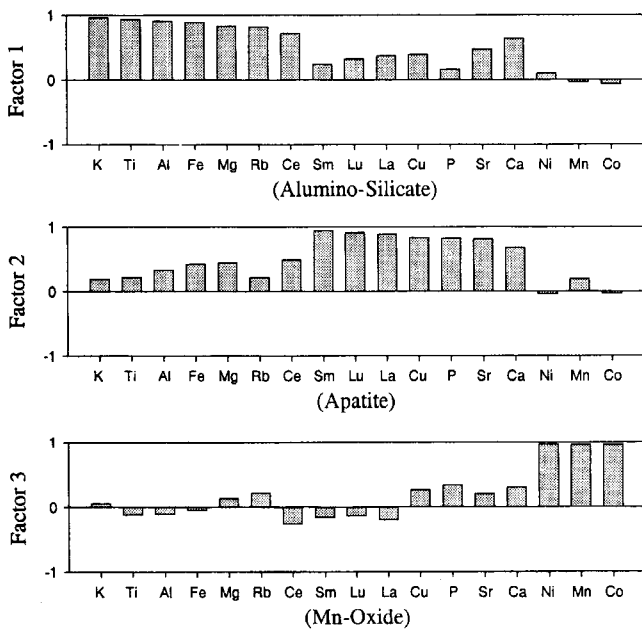


Fig. 5. Histogram of the varimax rotated R-mode factor loading values for bulk chemical data of 86 sediment samples from the KODES area. Terminologies under each histograms are possible elemental phases interpreted based on the elemental characteristics in each group (see text).

이용해 보고한 적이 있다. Cu는 Mn, Ni, Co 등과 더불어 망간 산화물을 구성하는 주요 원소인데, 결과에 나타난 바와 같이 연구 지역 퇴적물 중 Cu의 함량은 평균 세일이나 대륙지각의 일반적인 조성에 비해 매우 높다(Fig. 2). 또한 요인분석 결과에 따르면 Cu는 망간산화물로 해석되는 요인 3보다는 인회석으로 해석되는 요인 2와 더욱 밀접한 관계가 있는 것으로 나타난다(Table 4, Fig. 5) 따라서 Cu는 망간산화물 외 다른 상(phase)으로 존재하는 양이 더 많을 가능성이 있으며, Ca, P 등과 높은 상관관계로 볼 때 상당 부분이 인회석과 거동을 같이하는 것으로 판단된다. 그러나 불행히도 아직까지 Cu와 인회석간 결합 메커니즘은 알려져 있지 않다.

Unit I과 Unit II는 망간산화물의 함량에 의해서 명료하게 구별된다(Fig. 6). Mn, Ni, Co 등의 원소는 심해저 퇴적물 중 함량이 대륙지각에 비해 매우 높은 원소들이며, 해양환경에서는 주로 수성(hydrogeneous) 또는 속성(diagenesis) 기원으로 공급된다(Chester and Aston, 1976). 따라서 Unit I과 Unit II 사이에 존재하는 망간산화물 함량차는 해수에서의 침전에 의한 공급량 변화(수성기원) 또는 속성작용 차이 등 두가지 요소에 의해 발생할 수 있다. 그런데 일반적으로 해수에서 Mn, Ni, Co 등의 공급은 일정하기 때문에 속성작용이 두드러지지 않을 경우 퇴적물 중 이 원소들의 함량은 퇴적물에 역비례한다(Krishnaswami *et al.*, 1976). 즉 두 층 사이에서 보이는 망간산화물의 차이는 주로 퇴적물의 변화에 의해서 즉 Unit I에서의 퇴적물이 Unit II에 비해 감소했을 경우 발생할 가능성이 있다. 그러나 기존에 분석된 ²³⁰Th, ²¹⁰Pb 분석 자료(정, 1994)와 두 층을 구성하는 주요한 부분인 규산염 광물이나 인회석 함량 차이가 없다는 사실로부터 미루어 볼 때 Unit I과 Unit II가 쌓인 기간 동안 Mn 농도가 3배 가까운 차이가 발

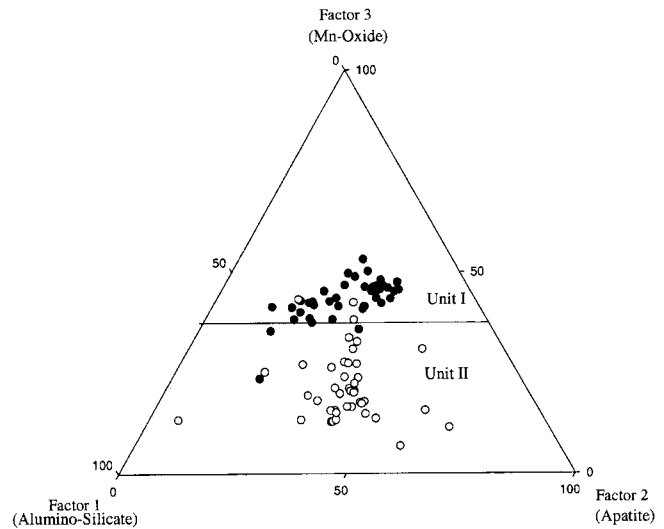


Fig. 6. Distributions of factor scores in a three factor coordinate system. Factor scores are computed with the bulk chemical data of 86 sediments samples from the KODES area. Terminologies in the brackets are interpreted elemental phases (see text).

생할 정도로 퇴적물에 큰 변화가 있었다고 보기는 어렵다. 오히려 주상시료 상부로 오면서 석영, 일라이트 등의 함량이 증가하고 이것이 육성기원 물질 공급의 증가를 의미한다는 보고가 있다(Rea and Janecek, 1980).

수성기원에 의해 두 Unit 간 함량차이가 설명될 수 없다면 이는 주로 속성작용에 의해 설명가능한 것으로 보이며 이는 다음과 같은 사실들에 의해 지지될 수 있다. 첫째, Unit II의 Mn, Ni, Co 등의 농도가 대륙 지각 평균과 비교해 볼 때 큰 차이를 보이지 않는다(Fig. 2). 일반적으로 심해저 퇴적물에서 이러한 중금속들의 함량이 매우 높다는 사실을 고려할 때 이것은 Unit II 중 이들 중금속이 속성작용에 의해 제거되었을 가능성을 시사한다. 둘째, 오팔의 용해는 Unit I에 비해 Unit II에서 상대적으로 더 진행되었는데(박, 1998), 오팔 중 금속 함량은 낮고, 따라서 오팔의 함량이 높을수록 희석 효과에 의해 Si의 다른 원소들의 함량은 낮아질 것으로 예측되는데 불구하고 오팔함량이 높은 Unit I의 금속함량이 Unit II 보다 높다. 즉 Unit I과 II는 풍성 및 속성기원 규산염 광물의 공급과 상부 수층의 생산력 차이가 없는 유사한 환경에서 퇴적되었지만, 두 층이 퇴적된 이후 Unit II에서 속성작용에 의해 재동원 용존금속들이 Unit I으로 이동·침적되어 두 층 간 금속 함량 차이가 발생한 것으로 사료된다.

Unit I, II 퇴적물 중 금속의 지화학적 분화 (Ni/Cu 비의 변화): Unit I, II간 금속의 지화학적 분화를 나타내기 위해 Ni/Cu의 비를 구하였다(Table 1; Fig. 7) Ni는 속성작용을 잘 반영하는 원소이며, Cu는 주로 유기물에 의해 공급되는 원소 즉 생산력을 반영하는 원소이므로 Unit I, II간 Ni/Cu 비의 변화는 속성작용과 생산력의 상대적 변화를 지시한다(Chester, 1990). Fig. 7에 도시된 바와 같이 Ni/Cu 비에 의해서 두 층은 명확히 구별된다. 연구지역 퇴적물에서 Ni/Cu 비는 Unit I의 경우 평균 0.44, Unit II의 경우는 평균 0.22로서 Unit I에서 더 높은 값을 나타낸다. 이것은 Ni의 농도는 Unit I에서 더 높는데 반해 Cu의 농도는 두 Unit 간에 큰 차이가 없기 때문에 나타난 현상이다.

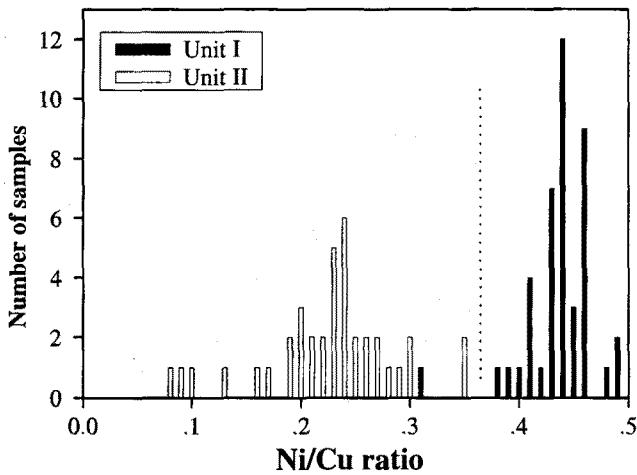


Fig. 7. Comparison of Ni/Cu ratios in Unit I and Unit II sediment samples.

일반적으로 Mn과 Ni는 산화물 형태로 존재하다가 산소가 고갈된 환경에서 환원되어 공극수로 용해되어 나온 후 상부로 이동하여 산소가 보다 풍부한 환경에서 재침전되는 반면, Cu는 유기물과 더불어 퇴적된 후 유기물과 함께 산화·분해되면 공극수로 용해되어 상부로 이동하거나 퇴적물에 잔류한다(Berner, 1980; Klinkhammer *et al.*, 1982). 즉 Mn과 Ni는 대부분 아산화환경이나 환원환경에서만 재동되는 반면 Cu는 산화환경에서도 공극수로 용해될 수 있다. 따라서 산화환경 공극수 중 금속의 수직 농도 분포는 Mn과 Ni의 경우 퇴적물 깊이에 따라 변화가 거의 없는 반면 Cu는 퇴적물 표층에서 농도가 높다(Klinkhammer *et al.*, 1982).

Unit I, II 간 금속함량 차이가 속성작용에 의한 것이라면, Unit I이 산화환경으로서 Mn과 Ni가 이동하지 않는 층이고 Unit II는 최소한 아산화 환경이거나 환원환경이어서 퇴적물 상층부로 Mn과 Ni를 공급할 수 있어야 한다. 그러나 기존의 연구결과를 보면, Unit I과 Unit II는 모두 산화환경임이 알려져 있고 이러한 해석은 지지될 수 없다(정, 1994; Jung and Lee, 1998). 그런데 아산화환경이나 환원환경이 아닌 경우 즉 산화환경인 경우에도 금속들이 재동될 수 있는 메커니즘이 알려져 있다. 첫째, 매몰된 유기체의 주변에 부분적인 환원환경이 형성될 수 있으며, 이에 따라 Mn과 Ni가 환원되어 공극수를 타고 상부로 확산·이동할 수 있다(정, 1994; Jung and Lee, 1998). 둘째, 비정질의 철수산화물과 오팔에서 용해된 Si가 반응하여 논트로나이트 계열의 스펙타이트를 형성하는 과정에서 SiO₂와 Fe는 퇴적물에 고정되고 Mn, Ni, Cu, Co 등의 미량원소들은 재동될 수 있다(Hein and Yeh, 1979; Dymond *et al.*, 1984). 이 관점에서 본다면 Unit I, II가 아산화 환경이거나 환원환경은 아니지만 유기체나 오팔 주변에서 미세산소 부족환경(oxygen depleted micro-environment)이 형성될 수 있고, 따라서 Unit I, II 모두에서 Mn과 Ni가 재동될 수 있다. 그런데 만약 Unit I과 Unit II 모두에서 Mn 등의 중금속이 재동될 수 있다면 Unit II에 비해 유기물과 오팔이 더 풍부해서 미세환원환경이 생기게 될 확률이 더 높은 Unit I에서 Mn과 Ni의 함량이 낮아야 한다. 그러나 이들 중금속의 함량은 Unit I에서 오히려 높게 나타난다. 이러한 문제점은 Unit I은 유동성이 매우 큰 준액상층으로서 생명체 또는 저층 해류 등 물리적 힘에 의해 완전한 혼

합이 일어난 층인 반면 Unit II는 퇴적후 비교적 고화가 진행된 층이라는 물리적 특성에 의해 설명 가능한 것으로 생각된다. 즉 Unit I은 용존산소가 충분한 저층 해수와 충분한 혼합이 일어난 층으로 퇴적층과 해수의 전이대(transitional zone)로 볼 수 있고, 따라서 산소가 충분히 공급되어 환원 상태의 Mn과 Ni가 매우 쉽게 재산화될 수 있는 영역이다. 그러므로 Unit II에서 재동되어 상부로 이동하는 Mn과 Ni 그리고 Unit I 내부에서 재동된 Mn과 Ni 모두 Unit I에서 쉽게 산화·침전이 일어날 수 있다. 비교적 산소가 덜 풍부한 Unit II의 경우 공극수로 용존된 금속들 중 일부는 상부 퇴적물(Unit I)로 이동되어 침전될 것으로 생각된다. 그 결과 Unit I에서의 Mn, Ni의 함량이 Unit II에서 보다 높게 나타나는 것으로 사료된다.

한편, Cu의 함량은 Unit I과 Unit II에서 큰 차이를 보이지 않거나 Unit I에서 약간 높다. Cu는 유기물에 수반되어 퇴적된 후 유기물이 산화 분해되면 유기물과 함께 분해되어 공극수로 용해된다. 그런데 Cu는 산소와의 친화도가 Mn과 Ni 보다 크지 않으므로 따라서 표층 퇴적물(Unit I)에 침전되지 않고 대부분 해수로 이동하게 된다(Callender and Bowser, 1980; Chester, 1990). 즉 공극수 중 대부분의 Cu는 해수로 확산·이동되고, Unit I에서 산화물로의 농집은 비교적 적게 일어난다. 이러한 가설은 퇴적물 중 Cu의 존재형태가 망간산화물이 아닌 인회석과 관련되어 있다는 결과로도 뒷받침된다(Fig. 5). 즉, 유기물로 공급된 Cu의 대부분은 해수로 재확산되지만, 퇴적물에 잔류하는 일부 Cu는 인회석에 결합되어 안정된 상으로 보존된다. 따라서 퇴적물내 Cu 함량은 산소의 분압차가 아닌 공급된 Cu의 양 그리고 Cu를 퇴적물로 보존시킬 수 있는 인회석의 양에 따라 결정될 것으로 생각된다. 그런데 앞에서 논의된 바와 같이 Unit I과 II가 쌓이는 기간 동안 상부 수층의 생산력은 큰 변화가 없었고 따라서 Cu와 인회석의 공급도 큰 변화가 없었으므로 Unit I과 Unit II 사이에는 Cu 농도 차이가 작은 것으로 판단된다.

결론

원소간 상관관계 분석 결과 연구지역 Unit I과 Unit II로 구분되어지는 표층 퇴적물은 규산염 광물, 인회석, 망간 산화물로 주로 구성되어 있다. Unit I과 II의 구별은 주로 망간 산화물의 농도차에 의한 것이며 Unit II에서 Unit I에 비해 망간 산화물 함량이 높다. 이러한 망간산화물의 함량 차이는 주로 산화 환경에서의 속성작용에 의해 발생했으며, Unit I과 Unit II에서 재동된 Mn, Ni, Co 등 중금속은 준액상층인 Unit I에 상당 부분 재침전되어 Unit II에 비해 상대적으로 높은 값을 보인다. Cu는 주로 Unit I 그리고 일부는 Unit II에서 유기물의 분해와 더불어 공극수로 이동되는데, Mn이나 Ni에 비해 산소와의 친화도가 크지 않은 Cu는 Unit I에서 일부는 산화물로 재침전되거나 인회석과 결합되어 퇴적물에 잔류하는 것으로 생각된다. 퇴적물에 잔류하는 Cu 농도는 생물기원으로 공급되는 인회석의 양에 의해 제한되는데, 퇴적당시 상부 수층의 생산력에 큰 차이가 없었던 Unit I과 II 사이에는 인회석의 함량 차이가 크지 않고, 따라서 Cu의 농도차 역시 큰 차이를 보이지 않는다. 이러한 Mn, Ni 등 원소와 Cu의 거동 차이에 의해 Unit I과 Unit II 사이에는 Ni/Cu 비의 차이가 발생한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구를 수행하는 데 많은 조언과 배려를 해주신 연세대학교 지구시스템과학과 문희수 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 논문작성 초기부터 많은 조언을 해주셨던 새정치국민회의 정책위원 고재홍 박사님께도 감사드립니다. 아울러 심해저 자원연구센터 연구원들과 시료 채취를 도와주신 온누리호 승조원 여러분들의 노고에 깊은 감사를 드립니다. 논문 심사를 맡아 날카로운 지적을 해주신 총남대 김기현 교수님과 다른 한 분 심사위원께도 감사드립니다. 본 연구는 '97 심해저 광물자원 탐사사업(해양수산부)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

정희수, 1994. 북동태평양 KODOS 지역 퇴적물과 공극수 및 망간단괴의 지구화학적 특성. 이학박사 학위 논문, 서울대학교, 282 pp.

해양수산부, 1996. 심해저 광물자원탐사용역. 해양수산부, 954pp.

해양수산부, 1997. 심해저 광물자원탐사용역. 해양수산부, 843pp.

박정희, 김기현, 1997. 북동태평양 한국심해연구지역의 방산층 생층서와 고환경. 한국 고생물학회지, **13**: 119-136.

박승현, 1998. 북동 태평양 심해저 퇴적물의 광물학적 및 지화학적 특성. 이학석사 학위논문, 연세대학교, 86pp.

정희수, 박승현, 김동선, 최만식, 이경용, 1997. 한국심해환경연구(KODES) 지역 주상 퇴적물 중 회토류 원소의 지구화학적 특성. 한국해양학회지 「바다」, **2**: 125-137.

Aoki, S., N. Kohyama and T. Sudo, 1974. An iron-rich montmorillonite in a core from the Northeastern Pacific. *Deep Sea Res.*, **21**: 865-875.

Berner, R.A., 1980. Early Diagenesis, A Theoretical Approach. Princeton University Press, Princeton, 241 pp.

Callender, E and Bowser, C.J., 1980. Manganese and copper geochemistry of interstitial fluids from manganese nodule rich pelagic sediments of the north eastern equatorial Pacific ocean. *Am. J. Sci.*, **280**: 1063-1096.

Chester, R. and S.R. Aston, 1976. The Geochemistry of Deep-sea Sediments. In: Chemical Oceanography, edited by Riely, J.P. and R. Chester, Academic Press, London, **6**: 281-390.

Chester, R. 1990. Marine geochemistry. Unwin Hyman, London, 698pp.

Davis, J.C. 1986. Statistics and Data Analysis in Geology. 2nd edn. John Wiley & Sons, New York, 646 pp.

Dymond, J., M. Lyle, B. Finney, D.Z. Piper, K. Murphy, R. Conrad and N. Pisias, 1984. Ferromanganese nodules from MANOP site H, S and R-Control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary process. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 931-949.

Elderfield, H., C.J. Hawkesworth., M.J. Greaves and S.E. Calvert, 1981. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**: 513-528.

Fleet, A.J, 1984 Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: Rare Earth Element Geochemistry, edited by P.

Henderson, Elsevier, New York, 343-373 pp.

Hein, J.R. and H.W. Yeh, 1979a. Mineralogy and diagenesis of surface sediments from DOMES area A, B, and C. In: Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province, edited by J.L. Bischoff and D.Z. Piper, Plenum press, New-York, 365-396 pp.

Hein, J.R., H.W. Yeh and E. Alexander, 1979b. Origin of iron rich montmorillonite from the manganese nodule belt of the North Equatorial Pacific. *Clays and clay minerals*, **27**: 185-194.

Henderson, P. 1984. Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, New York, 510 pp.

Horn, D.R. B.N. Horn and M.N. Delach, 1973. Copper and Nickel content of ocean ferromanganese deposits and their relation to properties of the substrate. In: The Origin and Distribution of Manganese Nodules in the Pacific and Prospects for Exploration, edited by M. Morgenstein, Valdivia Manganese Exploration Group, University of Hawaii and IDOE/NSF, Honolulu, 71-76 pp.

Jung, H.S., C.B. Lee, K.S. Jeong and J.K. Kang, 1998a. Geochemical and mineralogical characteristics in two color core sediments from the Korea Deep Ocean Study(KODOS) area, northeast equatorial Pacific. *Mar. Geol.*, **144**: 295-309.

Jung, H.S., M.S. Choi, D. Kim, H.J. Cha and K.Y. Lee, 1998b. Geochemistry of rare earth elements in two-color core sediments from the Korea Deep Ocean Study (KODOS)-90 site, NE equatorial Pacific. *Geochemical Journal*, **32**: 281-299.

Jung, H.S. and C.B. Lee, 1998. Growth of diagenetic ferromanganese nodules in an oxic deep-sea sedimentary environment, NE equatorial Pacific. *Mar. Geol.*, **157**: 127-144.

Klinkhammer, G., D.T. Heggie and D.W. Graham, 1982. Metal diagenesis in oxic marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **61**: 211-219.

Krishnawami, S., 1976. Authigenic transition elements in Pacific pelagic clays. *Geochem. Cosmochim. Acta.*, **40**: 425-34.

Rea, D.K. and T.R. Janecek, 1982. Late Cenozoic changes in atmospheric circulation deduced from north Pacific eolian sediments. *Mar. Geol.*, **74**: 41-55.

Ruttenberg, K.C. and R.A. Berner, 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **57**: 991-1007.

Taylor, S.R. and S.M. McLennan, 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific Publication, Oxford, 312 pp.

Toyoda, K., Y. Nakamura and A. Masuda, 1990a. Rare earth elements of Pacific pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 1093-1103.

Toyoda, K. and A. Masuda, 1990b. Sedimentary environments and chemical composition of Pacific Pelagic sediments. *Chem. Geol.*, **88**: 127-141.

Wedephol, K.H., C.W. Correns, D.M. Shaw, K.K. Turekian and J. Zemann, 1978. Handbook of Geochemistry I. Springer-Verlag, New York, 442 pp.

1998년 10월 18일 원고 접수

1999년 4월 9일 수정본 채택