

망간단괴 미세조직에 따른 광물조성과 화학조성의 상관관계

Correlation between Mineralogical and Chemical Compositions of the Micro-Textures in Manganese Nodules

최헌수 (Hunsoo Choi) · 장세원 (Se-Won Chang) · 이성록 (Sung-Rock Lee)

한국자원연구소 석유·해저자원연구부

(Petroleum and Marine Resource Division, Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 305-350, Korea,
E-mail: hunsoo@kigam.re.kr)

요약 : 북동태평양 C-C지역의 우리 나라 광구에서 산출되는 망간단괴의 내부조직을 크게 주상조직 층상대, 첩상조직 층상대, 첩상조직 괴상대, 첩상조직 다공질대 및 괴상조직 괴상대로 구분하였다. 주상조직 층상대에서는 버나다이트(vernadite)가 가장 우세하게 산출되며, 첩상조직 층상대에서는 부서라이트(buserite)가 함께 산출된다. 첩상조직 괴상대는 부서라이트의 산출이 두드러지며, 부분적으로 토도로카이트(todorokite)가 수반된다. 첩상조직 다공질대는 첩상체 또는 구상체로 이루어지며, 부분적으로 괴상조직으로 교대되는데, 주로 토도로카이트와 부서라이트로 구성되어 있다. 괴상조직을 갖는 괴상대에서는 토도로카이트와 버네사이트(birnessite)가 부서라이트와 함께 산출된다. 각 조직대별로 미세조직을 이루는 엽리들에 대해 전자현미분석을 실시하였다. 엽리의 화학조성을 구성하는 요인은 상관계수 군집분석에 의해 Mn-K의 Mn군, Cu-Ni-Zn-Mg(-Ca-Na)의 Cu-Ni-Mg군, Fe-Co-Ti(-Ca-P)의 Fe군과 Si-Al의 Si군 등 네개 군으로 구분된다. 각 조직대는 세개 또는 네개의 군으로 구성되며, 이들 각 군은 단괴에서 산출되는 광물과 밀접한 관계를 가진다. Mn군은 토도로카이트, Cu-Ni-Mg군은 부서라이트, Fe군은 함코발트수산화철 광물, 그리고 Si군은 규산염광물에서 주로 기인하는 것으로 생각된다. 엽리의 화학조성은 이들 광물의 조합과 구성광물의 화학조성에 따라 지배되고, 한 조직대내에서도 여러 종류의 조합을 보이는데, 이는 각 조직대의 엽리들의 성인과 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다.

주요어 : 망간단괴, 조직, 화학조성, 광물조성, 군집분석.

ABSTRACT : Internal textures of manganese nodules from C-C zone of northeastern Pacific ocean are classified into five textural zones, such as, columnar-textured layered zone, cusplate-textured layered zone, cusplate-textured massive zone, cusplate-textured porous zone and massive-textured massive zone. Vernadite is the main constituent mineral in the columnar- and cusplate-textured layered zone. Buserite sometimes occurs in the cusplate-textured layered zone. The cusplate-textured massive zone is mainly composed of buserite. Todorokite is also associated with buserite in the massive-textured porous zone, where cusplates and globes are partially replaced by massive texture. In the massive-textured massive zone, todorokite, buserite and birnessite occur together. The analyzed elements of all zones are classified into four elemental groups by the cluster analysis of correlation coefficients, such as, Mn group, Cu-Ni-Mg group, Fe group and Si group. Mn group consists of Mn and K. Cu-Ni-Mg group consists of Cu, Ni, Zn, Mg and/or Ca, Na. Fe group consists of Fe, Co, Ti and/or Ca, P. Si group consists of Si and Al. Each textural zone is composed of three or four elemental groups. These four elemental groups are correlated with mineral composition, such as, Mn group with todorokite, Cu-Ni-Mg group with buserite, Fe group with Co-bearing iron-oxyhydroxide minerals, and Si group with silicates.

Keywords : manganese nodules, textures, chemistry, mineralogy, cluster analysis.

서 론

망간단괴는 여러 종류의 핵을 중심으로 철망간산화물(ferromanganese oxide)이 점토광물이나 불석 등의 광물과 함께 대칭 또는 비대칭형의 동심원상 층리를 이루며 성장되어 있다. 망간단괴의 산출상태는 주로 외부형태나 표면조직에 의하여 분류하고 있다. 이는 단괴의 기체에 있어 매우 유용하며, 광물조성이나 화학조성과의 관련성을 보여 주기도 한다(Halbach and Puteanus, 1988a). 그러나 단괴의 표면조직은 철망간산화물 침전에 있어 단지 현재의 환경을 반영하는 것뿐이고 단괴의 성장 전과정은 단괴의 내부에 남아 있으므로 이를 상세히 연구하여야 단괴의 생성사와 성장환경을 설명할 수 있다(Halbach and Puteanus, 1988b).

단괴를 형성하는 철망간산화물은 단괴의 성인, 성장과정 등의 성장환경에 따라 광물조성 및 화학조성이 달라진다(Sorem and Fewkes, 1979). 단괴의 각 성장단계에 있어 광물조성과 화학조성은 밀접한 관계를 가진다. 철망간산화물은 그 종류에 따라 각각 특성 유용금속을 함유하는 정도의 차이를 보이므로(Giovanoli and Brütch, 1979; Cranc, 1981), 그 광물조성에 따라 화학조성의 차이를 보인다. 또한 단괴 내부의 엽리들은 그 반사도의 차이가 Mn과 Fe의 함량의 차이에 의한 것으로 밝은 곳은 Mn이 많고 어두운 곳은 Fe가 많다(Friedrich *et al.*, 1969). 그러므로 망간단괴의 화학조성, 광물조성 및 내부조직은 서로 밀접한 관련성을 가지며 그 성장환경을 대변하고 있다. 그럼에도 불구하고 내부조직에 따른 상세한 광물·지화학적 연구는 별로 없는 편이다(Usui, 1983; Usui, 1995; Hatta *et al.*, 1999).

거시적 조직에 대하여, Sorem and Fewkes (1979)는 층리가 엽편상으로 조밀하게 발달하여 동심원상 조직을 보이는 엽상대(laminated zone)와 층리의 발달이 불량하여 수지상 또는 침상의 특징을 보이는 괴상대(massive zone)로 구분하였다. 또한 Halbach *et al.* (1982)은 괴상대 내에 많은 기공이 발달되어 있는 부분을 다공질대

(porous zone)로 다시 나누었다. 반면에 Usui와 Moritani(1992)는 엽상대를 층상대(layered zone)로 명명하였다.

한편 고배율의 광학현미경이나 전자현미경으로 단괴의 단면을 관찰하면, 두께가 1~10 μm 정도인 매우 얇은 층리들이 규칙적으로 반복되어 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 미세층리는 현미경하에서의 반사도와 결정도에 따라 반사도가 낮은 저결정질 엽리(poorly crystalline lamellae)와 반사도가 높은 결정질 엽리(crystalline lamellae)로 구분할 수 있다. 이들 엽리가 서로 반복되며 층(layer)을 구성하는 미세조직을 형성하게 되는데, 연구자에 따라 괴상, 조밀상, 층상, 대상, 엽편상, 침상, 주상, 구상, 반점상, 망상, 수지상 등 각기 다른 분류를 사용하고 있다(Foster, 1970; Sorem and Foser, 1972; Heye, 1978; Sorem and Fewkes, 1979; Halbach *et al.*, 1982; Kim, 1982).

따라서 본 연구에서는 단괴의 내부를 거시적으로 조직대로 구분하여 광물조성의 변화를 밝히고 전자현미경하에서의 조직적인 특성을 관찰하고, 미세조직을 형성하는 각 엽리에 대한 전자현미분석을 실시하여 화학조성 변화와 원소간의 상관관계를 규명하고 각 조직대의 광물조성과 비교 고찰하였다.

시료 및 연구방법

시료의 산출상태

북동태평양의 우리 나라 광구지역의 1998년 정밀탐사에서 채취한 망간단괴 중에서 정점별로 대표적인 산출 유형들을 저속의 다이아몬드 톱을 사용하여 절단하고, 그 중에서도 조사 지역 망간단괴의 내부조직을 유형별로 대표할 수 있는 세 개의 시료를 선택하여 본 연구에 사용하였다.

시료 A01은 직경 3~4 cm의 매끄러운 표면을 갖는 다단괴형(Ps형) 단괴로서, 채취지역은 약간 경사진 구릉의 하부사면으로 수심 4,990~5,040 m 정도이며, 천부지층탐사기(Sub Bottom Profiler;

SBP) 기록에서 최상부 음파투명층이 거의 관찰되지 않고 평균 13.30 kg/m^2 의 높은 단괴 부존 밀도를 보인다. 이 지역은 장경이 6 cm 미만의 Ps형 또는 일부 점이적 표면조직을 갖는 다단괴형(Pt형) 단괴가 우세하게 산출된다. 절단면에서 보면 대부분 고기단괴의 핵을 두께 8 mm 이내의 얇은 흑색 층상의 외각이 피복하고 있다. 고기단괴는 대부분 외각과 정합적인 관계를 보여주나, 때로는 파편으로 외각과 부정합적인 관계를 보인다. 고기단괴는 심하게 변질된 암편이나 불석질 점토를 핵으로 갖는 다단괴형으로 흑갈색 층상의 철망간산화물로 구성된다.

시료 A03은 고기단괴의 파편을 핵으로 갖는 대형 단괴로, 표면조직이 상부는 점이적이나 하부는 매우 거친 직경 8 cm의 원반형(Dd형) 단괴로서, 산출된 해저지형은 수심 4,930~4,940 m의 비교적 평탄한 지대로 분지와 경계부로 생각된다. 이 지역은 직경 8 cm 이상의 Dd형 또는 거친 표면을 갖는 타원형(Er형) 단괴가 부존 밀도를 좌우하므로 0.05 kg/m^2 에서 13.90 kg/m^2 까지 변화가 심하다. A03 시료와 함께 산출되는 직경 2 cm 이하의 소형단괴들의 내부는 치밀한 층상대이며 외부는 괴상대로 구성되어 있다. 그러나 대형단괴는 A03 시료같이 괴상대와 다공질대로 구성된 고기단괴의 파편을 핵으로 괴상대와 다공질대가 교호하여 성장된 양상을 보인다.

시료 B02가 산출된 지역은 분지와 구릉사이의 완만한 경사의 경계부로서 수심 4,860~4,930 m의 변화를 가지며, SBP 기록에서 최상부 음파투명층과 음파층리층(stratified layer)의 경계부에 해당한다. 이 지역은 비교적 부존밀도의 변화가 심한 곳이나 B02 시료는 13.95 kg/m^2 의 높은 부존밀도를 보이는 곳에서 산출되었다. 단괴의 산출상태도 점이형 또는 이질형의 표면조직을 갖는 원반형, 다단괴형 및 불규칙형으로 다양하게 산출된다. B02 시료는 원반형에 가까운 다단괴형으로 점이형의 표면조직을 보인다. 변질된 암편과 점토질을 중심으로 내부, 중간 및 외부산화대의 성장이 뚜렷하며 표면 주위에는 작은 현무암편이 부착되어 있다.

연구방법

절단된 한 단면에서는 실체현미경하에서 소

형 치과용 드릴을 이용하여 X-선 회절분석을 위한 시료를 채취하였고, 다른 단면은 건조시킨 후 진공하에서 에폭시로 성형시켜 연마편을 제작하였다. 채취된 시료는 분쇄에 의한 결정구조의 파괴를 방지하기 위하여 마노유발에 아세톤을 부어 분쇄하였다. 분말시료에 대한 미처리 상태의 X-선 회절상을 얻은 후, 이를 다시 105°C 로 하루동안 가열 건조시켜 다시 X-선 회절상을 얻었다. X-선 회절기는 한국자원연구소의 흑연 단색화 장치(graphite monochromater)가 부착된 Philips X'Pert MPD를 사용하였다.

연마편은 현미경하에서 조직관찰 및 광물 감정을 실행하였으며, 전자현미경하에서 후방산란전자상(back-scattered electron image: BEI)을 관찰하고 전자현미분석기를 이용하여 화학분석을 시행하였다. 전자현미분석은 한국기초과학지원연구소의 CAMECA SX50을 이용하였으며, 가속전압 20 kV, 가속전류 20 nA, 탐침크기 직경 $1 \mu\text{m}$ 로 주사하여 파장분산형분광분석법(wavelength dispersive spectroscopy: WDS)으로 분석하였다. 분석결과는 통계분석용 프로그램인 SPSS for Windows ver. 7.5를 이용하여 분산분석을 실시하여 각 조직대별 함량차이의 유의성을 측정하였으며, 원소간의 상관관계는 각 조직대별 및 전체에 대한 클러스터(cluster)분석에 의하여 고찰하였다.

연구결과

내부조직

단괴의 내부조직은 많은 연구자들에 의해 각기 다르게 분류되어왔다. 이들의 분류방법을 참고하여 우리 나라 광구지역에 적합한 분류방법을 설정하였다. 우선 핵을 중심으로 안쪽의 내부산화물층과 바깥쪽의 외부산화물층으로 위치에 따라 나누었으며, 때로는 그 중간에 치밀한 산화물대가 산출되기도 하는데 이는 중간산화물대로 나누었다.

거시적 조직은 층상대(layered zone), 괴상대(massive zone) 및 다공질대(porous zone)로 구분하였다. 층상대는 얇은 층리가 동심원상으로 잘 발달되어 있으며, 비교적 반사도가 낮은 특징을 보인다. 괴상대는 육안으로 층리의 발달이

잘 보이지 않고 수지상 또는 침상의 특징을 보이며, 비교적 높은 반사도를 보인다. 괴상대와 유사하나 내부에 많은 공극을 가지고 있어 매우 부서지기 쉽고 부서져 나가는 특징을 보이는 곳은 다공질대로 구분하였다.

미세조직은 결정질 또는 저결정질 엽리들의 기하학적 형태에 따라 주상(columnar), 침상(cuspat) 및 괴상(massive) 조직으로 구분하였다. 주상조직은 각 엽리가 거의 평행하게 배열되어 물결 무늬를 만들고 있으며, 전체적으로 주상을 이루는 특징을 보인다. 침상조직은 엽리가 완곡부를 이루며 뾰족하게 발달하며, 각각의 침상체에서는 엽리의 횡적 연결성이 좋으나 침상체간에는 연결성이 부족하다. 엽리의 두께도 엽리에 따라 차이를 보이며, 한 엽리에 있어서도 침상체의 중앙부분과 가장자리부분의 차이를 보인다. 때로는 침상체가 구상으로 떨어져 산출되어 이를 구상조직으로 분류하기도 하나, 본 연구에서는 이들을 함께 침상조직에 포함시켰다. 괴상조직은 주로 수십 내지 수백 μm 의 두꺼운 결정질 엽리로 구성되어 있으며, 엽리의 발달이 미약한

특징을 보인다.

각 시료에 대해 조직대를 구분하여 보면, 시료 A01은 불규칙한 모양의 점토질 물질을 핵으로 하여 그 주위를 치밀한 층상 철망간산화물이 동심원상으로 성장되어 있다(Fig. 1). 내·외부 산화물층과 그 사이의 치밀하고 얇은 중간산화물층은 모두가, 현미경하에서 매우 얇은 저결정질 엽리들의 주상조직이 발달된 층상대를 이루고 있다. 외부산화물층의 최외각, 즉 단괴의 표면부분(Fig. 2a)은 내부의 주상조직(Figs. 2b, 2c)과는 달리 침상조직이 발달되어 있으며, 육안으로도 약간 밝은 괴상대를 형성하고 있다. 이같이 최외각의 조직이 크게 변화된 것으로 미루어 보아 단괴성장환경이 최근에 크게 변화되었음을 알 수 있다. 외부 산화물층(Fig. 2b)은 내부 산화물층(Fig. 2c)에 비하여 각 엽리가 보다 굽곡되어 있으며, 층리 사이에 다른 규산염 광물의 입자가 적은 차이를 보인다.

시료 A03은 고기단괴의 파편을 핵으로 하여 전체적으로 침상조직을 갖는 내외부 산화물층이 성장되어 있다(Fig. 1). 핵을 이루고 있는

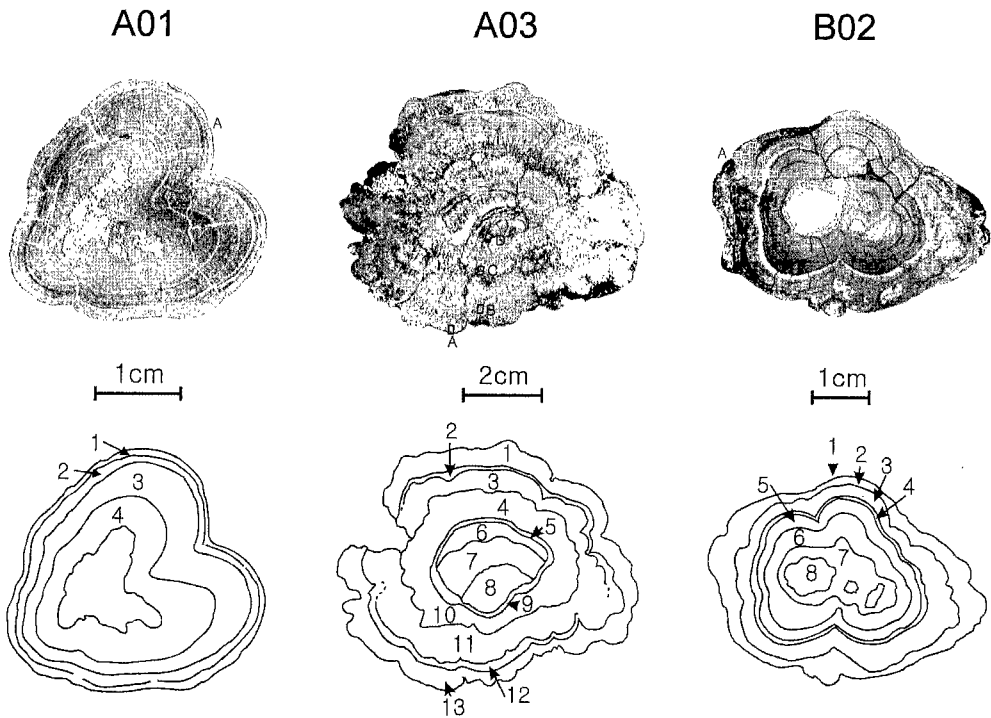


Fig. 1. Photographs of samples and sites for BEI photographs and sketch of sampling sites for XRD analysis.

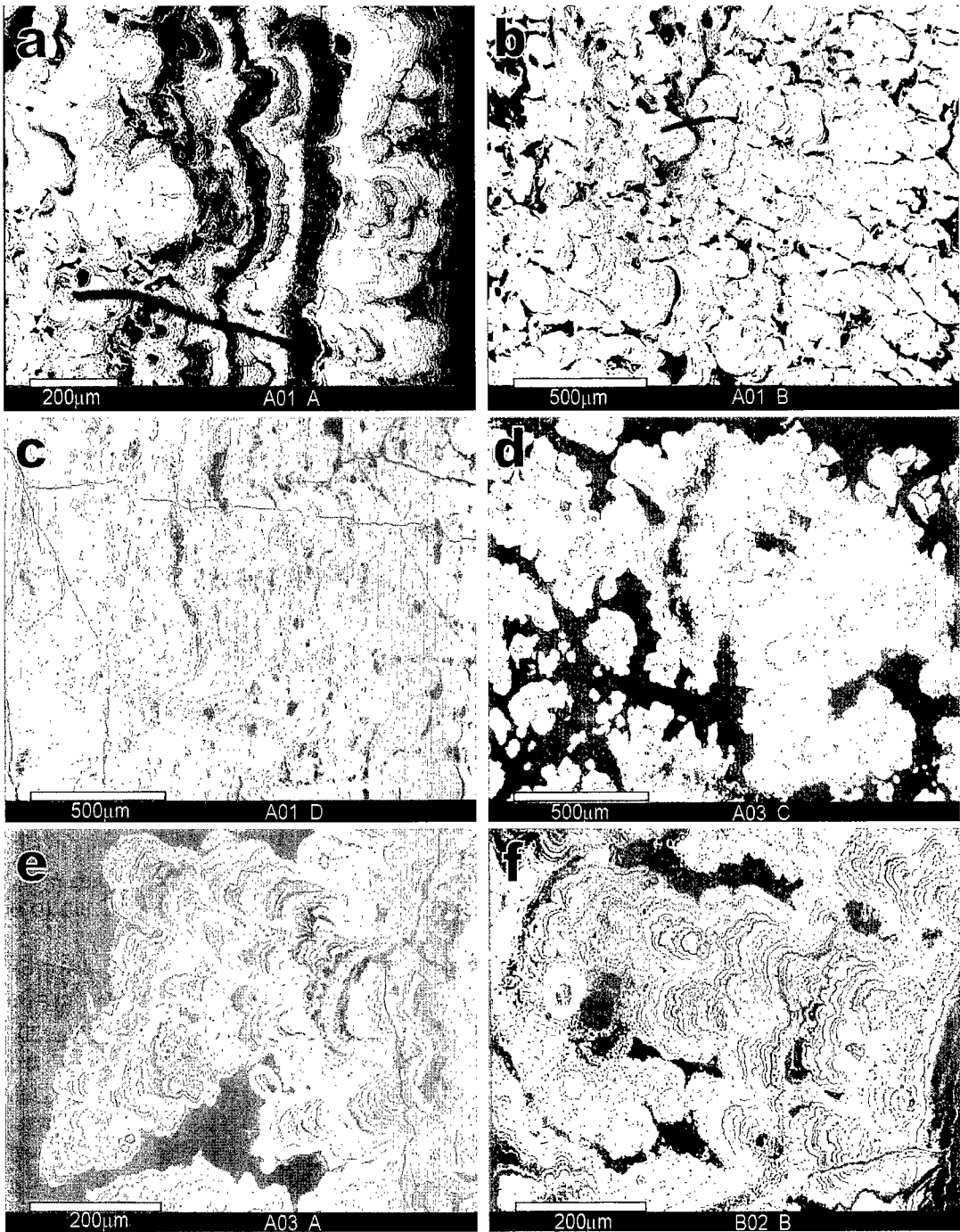


Fig. 2. Back-scattered electron images (see site in Fig. 1).

- a) Cusped-textured massive zone of sample A01 (A site).
- b) Columnar-textured layered zone of sample A01 (B site).
- c) Columnar-textured layered zone of sample A01 (D site).
- d) Cusped-textured massive zone of sample A03 (C site).
- e) Cusped-textured porous zone of sample A03 (A site).
- f) Cusped-textured massive zone of sample B02 (B site).

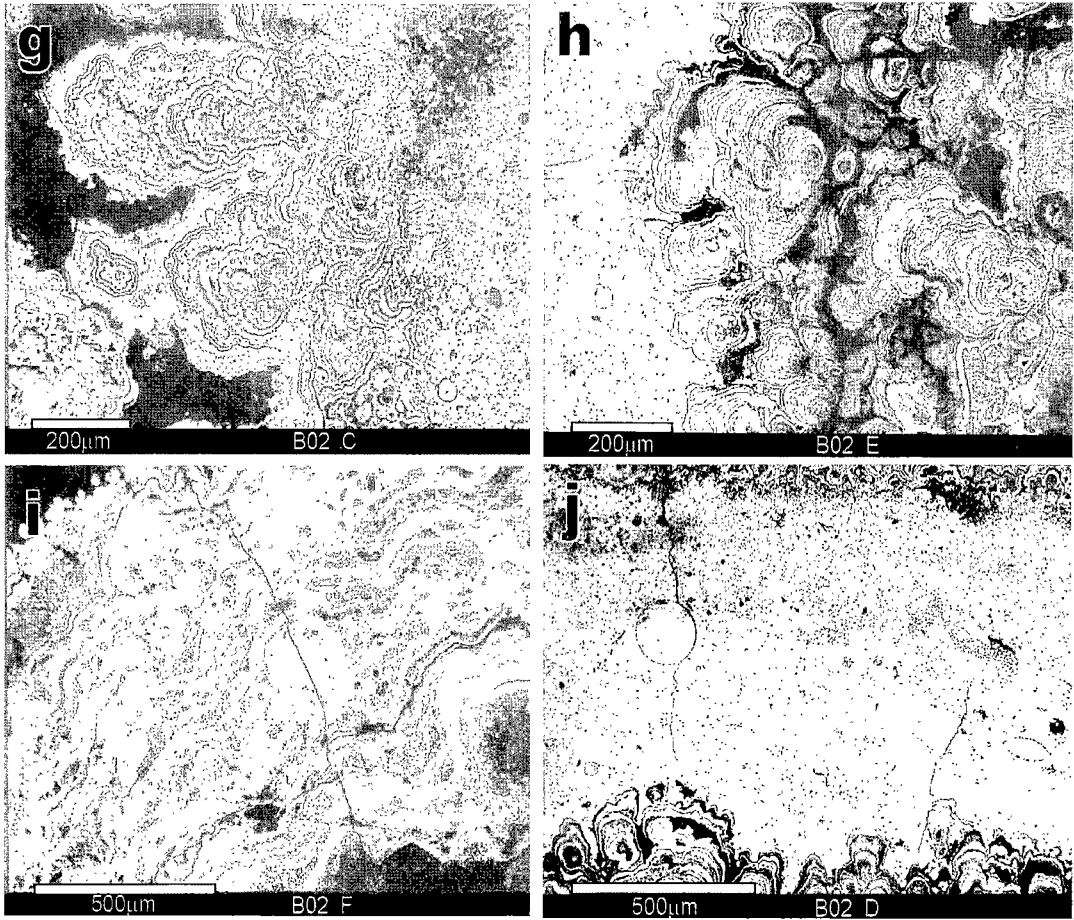


Fig. 2. Back-scattered electron images (see site in Fig. 1).
 g) Cusplate-textured porous zone of sample B02 (C site).
 h) Cusplate-textured layered zone of sample B02 (E site).
 i) Massive-textured massive zone of sample B02 (F site).
 j) Columnar-textured layered zone of sample B02 (D site).

고기단괴는 그 핵은 보이지 않으나 안쪽으로부터 바깥쪽으로 다공질대와 괴상대가 교대로 성장된 모습을 보인다. 고기단괴의 핵 주위에는 치밀하고 층상대가 얇게 협재되어 있으며, 그 위를 다공질대(Fig. 2d)와 괴상대의 내부 산화물층이 성장되어 있다. 그 위를 다시 얇은 층상대가 덮고 있으며, 마지막으로 매우 치밀한 괴상대가 성장되어 있다(Fig. 2e).

시료 B02의 단면에서의 산출상태는 외부 산화물층과 내부 산화물층이 뚜렷이 구분되는 특징을 보인다(Fig. 1). 외부 산화물층은 전체적으로 침상조직을 가지며, 비교적 치밀한 괴상대(Fig. 2f)에서 내부로 갈수록 다공질대(Fig. 2g)로 변해나가는 특성을 보인다. 내부 산화물층은

치밀한 침상조직을 갖는 층상대로 구성되어 있으며(Fig. 2h), 가장 내부의 핵주위에는 얇은 비정질염리의 층상조직대가 발달되어 있다(Fig. 2i). 두 산화대 사이의 중간 산화물층에는 매우 치밀한 괴상조직을 갖는 괴상대가 1~2 mm 정도의 두께를 가지며 산출된다(Fig. 2j). 단괴의 핵은 점토질 물질과 변질된 암편들로 구성되며, 핵 주위는 산화망간에 의해 교대되어 철망간산화물과 규산염광물이 함께 호층을 이룬다.

단괴 내부를 거시적 조직과 미세조직을 함께 고려하여 분류하면, 이론적으로 아홉 가지의 조직대로 나눌 수 있다. 그러나 층상대에서는 괴상조직을 갖는 부위가 없으며, 다공질대는 거의 모두 침상조직을 보인다. 일부에서는 구상(globular)

조직을 보이기도 하며, 괴상조직으로 교대된 곳도 있으나 부분적인 현상으로 이들을 모두 함께 침상조직 다공질대로 분류하였다. 또한 괴상대에는 주상조직을 보이지 않는다. 이에 따라 단괴의 조직대는 주상조직 층상대(columnar-textured layered zone), 침상조직 층상대(cusplate-textured layered zone), 침상조직 다공질대(cusplate-textured porous zone), 침상조직 괴상대(cusplate-textured massive zone) 및 괴상조직 괴상대(massive-textured massive zone)의 다섯 가지로 구분하였다.

광물조성

심해저 망간단괴에서 주로 보고되는 산화망간광물은 부서라이트, 토도로카이트, 버네사이트 및 버나다이트로서 이들은 오랜 동안 그 명칭에 있어 많은 문제점들을 야기시켰으나(Burns and Burns, 1979), 최근에는 거의 모두가 각기 다른

광물로 밝혀졌다(Burns *et al.*, 1985; Giovanoli, 1985). 토도로카이트와 부서라이트는 X-선 회절상에서 모두 10Å의 주 회절선을 비롯하여 5Å, 2.4Å, 2.2Å 및 1.4Å의 회절선을 보인다. 그러나 토도로카이트는 300°C까지 구조적으로 안정된(Bish and Post, 1989) 망상구조형 산화망간광물이며 부서라이트는 100°C이하의 낮은 온도에서도 쉽게 탈수되어 7Å상으로 천이되는(Choi, 1994; 최현수와 김수진, 1997) 층상구조형 산화망간광물이다. 버네사이트는 상온에서 7Å과 3.5Å의 회절선을 보이는 층상구조형 산화망간광물이다. 버나다이트는 2.4Å과 1.4Å의 제한된 회절선만 보이는 결정도가 매우 낮은 산화망간광물로 흑자에 의해서는 δ-MnO₂로 불리기도 하나 Chukhrov 등(1980)에 의해 버나다이트로 제안되었다. 이와 같은 제한적인 X-선 회절선만 보이는 이유는 결정입자가 너무 작거나(Bricker, 1965), 혹은 z방향(b축 방향)의 불규칙성에 의한 것으로 보고되고 있다(Giovanoli and Arrhenius, 1988).

Table 1. Mineralogical compositions of each textural zone.

Zone	Layer	Sampling site*	Mineralogy**
Columnar-textured layered zone	Outer layer	A01- 2	bus, ver
	Middle layer	A01- 3	ver, (tod)
	Inner layer	A01- 4	ver
		A02- 7	-
Cusplate-textured layered zone	Inner layer	B02- 5	ver, bus
		B02- 6	ver
		A03- 2	bus, ver
		A03-12	bus, tod
Cusplate-textured massive zone	Outer layer	A01- 1	bus
		A03- 1	bus
		A03-13	bus, bir
		B02- 1	bus
		B02- 2	bus, (tod)
	Inner layer	A03- 3	bus
		A03- 5	bus, tod
		A03- 9	tod, bus
		A03-11	bus, tod
		A03- 7	bus, tod
Cusplate-textured porous zone	Out layer	B02- 3	bus, tod
	Inner layer	A03- 4	bus, tod
		A03-10	bus, tod
	Old nodule	A03- 6	bus, tod
		A03- 8	tod, bus
Massive-textured massive zone	Middle layer	B02- 4	bir, bus, tod

* See sampling site in Fig. 1.

** bus: buserrite, tod: todorokite, bir: birnessite, ver: vernadite.

이 같은 특성을 이용하여 처리 전 시료의 X-선 회절 분석에 의해 10 Å 회절선은 부서라이트와 토도로카이트에 의한 것으로, 7 Å 회절선은 버네사이트에 의한 것으로 간주한다. 동일 시료를 105°C로 하루동안 가열한 후 얻은 X-선 회절상에서의 10 Å 회절선은 토도로카이트로, 증가된 7 Å 회절선은 부서라이트로 분류한다. 10 Å이나 7 Å 회절선의 크기에 비해 2.4 Å 또는 1.4 Å 회절선이 강하게 나오는 시료에는 버나다이트의 함량이 높은 것으로 구분하였다.

침상조직을 갖는 괴상대는 부서라이트를 주 구성광물로 하고 있으며 곳에 따라 버네사이트와 토도로카이트가 수반되고 있다. 토도로카이트는 대체로 내부산화물 층에서 주로 수반되며, 버네사이트는 퇴적물에 묻혀서 성장된 단괴의 최하부에서만 산출된다. 괴상조직을 갖는 괴상대에서는 버네사이트, 부서라이트 및 토도로카이트가 모두 산출되며, 침상조직을 갖는 다공질대에서는 부서라이트와 토도로카이트가 함께 산출된다. 층상대에서는 버나다이트가 주로 산출되며, 침상조직을 보이는 부위에서는 부서라이트가 산출되고 있다(Figs. 1, 2, Table 1).

화학조성

각 내부조직대 내의 열리를 전자현미분석기에 의해 분석한 화학조성에 대하여 조직대별로 원소별 평균 분석치와 분산분석 결과를 고찰하면(Table 2), Mn의 함량은 괴상조직 괴상대(43.7 wt.%), 침상조직 다공질대(40.6 wt.%), 침상조직 층상대(35.9 wt.%), 침상조직 괴상대(31.9 wt.%), 주상조직 층상대(23.8 wt.%)의 순서로 각 조직대가 유의한 차이를 가지며(F=125.57, P<0.001) 감소하는 경향을 보인다. Fe의 함량은 주상조직 층상대(15.2 wt.%)가 가장 높고 침상조직 층상대(5.10 wt.%)와 침상조직 괴상대(4.42 wt.%)가 유사하며, 침상조직 다공질대(1.61 wt.%)와 괴상조직 괴상대(0.39 wt.%)가 가장 낮은 세 개의 그룹으로 구분된다(F= 189.97, P<0.001). Mn/Fe값은 괴상조직 괴상대(487.8)에서 가장 높은 값을 가지며, 침상조직 다공질대(95.8)가 그 다음으로 높으며, 침상조직 괴상대(19.5), 침상조직 층상대(19.4) 및 주상조직 층상대(4.43)는 서로 유의한 차이를 보이지 않는다(F=21.85, P<0.001).

Table 2. Average contents of elements and analysis of variance in the each textural zones

Zone	Cusplate-textured massive zone (N=137)		Massive-textured massive zone (N=40)		Cusplate-textured porous zone (N=99)		Cusplate-textured layered zone (N=76)		Columnar-textured layered zone (N=97)		F ratio**
	Aver.	DMR*	Aver.	DMR*	Aver.	DMR*	Aver.	DMR*	Aver.	DMR*	
	Mn	31.86	D	43.71	A	40.61	B	35.88	C	23.83	
Fe	4.42	B	0.39	C	1.61	C	5.10	B	15.20	A	189.97
Co	0.25	A	0.04	D	0.11	C	0.23	A	0.16	B	34.87
Cu	1.05	B	1.20	B	1.26	A	0.79	C	0.48	D	39.82
Ni	1.57	A	1.07	B	1.41	A	1.08	B	0.50	C	36.49
Zn	0.16	A	0.08	B	0.17	A	0.09	B	0.08	B	35.26
Mn/Fe	19.54	C	487.83	A	95.81	B	19.37	C	4.43	C	21.85
Cu+Ni+Zn	2.78	A	2.36	B	2.84	A	1.96	B	1.06	C	40.77
SiO ₂	4.79	B	1.67	D	3.46	C	4.38	B	8.83	A	63.32
Al ₂ O ₃	2.94	A	1.25	C	2.81	A	2.29	B	2.96	A	15.94
TiO ₂	0.68	B	0.08	C	0.22	C	0.93	A	0.98	A	53.18
MgO	3.12	B	2.91	B	3.62	A	3.09	B	2.15	C	17.67
CaO	1.93	B	1.12	D	1.75	C	1.92	B	2.04	A	41.73
Na ₂ O	1.59	C	2.45	A	2.07	B	1.26	D	1.58	C	21.11
K ₂ O	0.74	C	1.15	A	1.01	B	0.66	C	0.50	D	46.83
P ₂ O ₅	0.07	B	0.00	C	0.03	C	0.04	C	0.30	A	59.92

* : Average contents are expressed in an alphabetic order and "A" represents the highest content.

The same alphabet denoted no significant difference.

** : P < 0.001

주요 금속원소인 Cu, Ni 및 Zn은 Mn/Fe값이 가장 높은 괴상조직 괴상대(Cu 1.20 wt.%, Ni 1.07 wt.%, Zn 0.08 wt.%)보다 침상조직 다공질대(Cu 1.26 wt.%, Ni 1.41 wt.%, Zn 0.17 wt.%)와 침상조직 괴상대(Cu 1.05 wt.%, Ni 1.57 wt.%, Zn 0.16 wt.%)에서 높은 함량을 갖는다. Mn 함량과 가장 유사한 경향성을 갖는 원소는 Na₂O와 K₂O로서 괴상조직 괴상대와 침상조직 다공질대에서 가장 높은 함량을 보인다. 또한 Fe와 가장 유사한 경향성을 보이는 원소는 TiO₂이며, Co는 주상조직 층상대에서 낮은 함량을 보여 Fe와 약간의 차이를 보인다. 그 외 SiO₂, Al₂O₃, CaO 및 P₂O₅는 Fe와 유사한 경향을 보이며, MgO는 Cu, Ni 및 Zn의 함량과 유사한 경향을 보인다.

광물조성과 화학조성과의 관계

각 조직대에 따라 분석된 원소들을 클러스터 분석하면 각각 셋 또는 네 개씩의 그룹으로 나뉜다(Fig. 3). 주상조직 층상대에서는 일부 원소가 뚜렷한 상관관계를 보이나 다른 원소들은 각각 약한 상관관계를 보인다. Mn은 Ni-Cu-Mg-K-Zn과 함께, Fe는 P-S-Ti-Al과 함께 또한 Co는 Ca-Na와 함께 군을 형성한다. 침상조직 층상대는 Mn-K-Na군, Cu-Ni-Zn-Mg-Al군과 Fe-Ti-Ca-Co-P-Si군으로 구분된다. 침상조직 괴상대는 Ni-Mg-Mn군, Cu-Zn-Na-K군, Fe-P-Ti-Co군 및 Si-Al군으로 나눌 수 있다. 침상조직 다공질대는 Mn-K-Cu-Zn-Na군, Ni-Mg군, Fe-Ti-Co-Ca-P군 및 Si-Al군으로 구분된다. 괴상조직 괴상대는 Mn-K군, Ni-Na-Cu-Zn군, Fe-Ti-Ca-Co군 및 Si-Al-Mg군으로 구분된다.

이들 원소의 클러스터 분석결과와 Mn/Fe와의 상관관계를 고려하여 원소들을 구분하면, Mn군, Fe군, Cu-Ni-Mg군과 Si군으로 구분할 수 있다. Mn군은 Mn-K로, Cu-Ni-Mg군은 Cu-Ni-Zn-Mg(-Ca-Na)로, Fe군은 Fe-Ti-Co(-P-Ca)로, Si군은 Si-Al로 구성되어 있다. 이들 각 군을 주구성 광물의 화학조성과 관련시켜보면, Mn군은 토도로카이트의 조성에 잘 대비된다. Cu-Ni-Mg군의 원소들은 주로 Mn과 함께 부서라이트의 주구성 원소들로서 부서라이트의 층간양이온들로 구성되어 있다. Fe군의 광물조성은 X-선회절분석에서 뚜렷한 광물상이 확인되지는 않지만 화

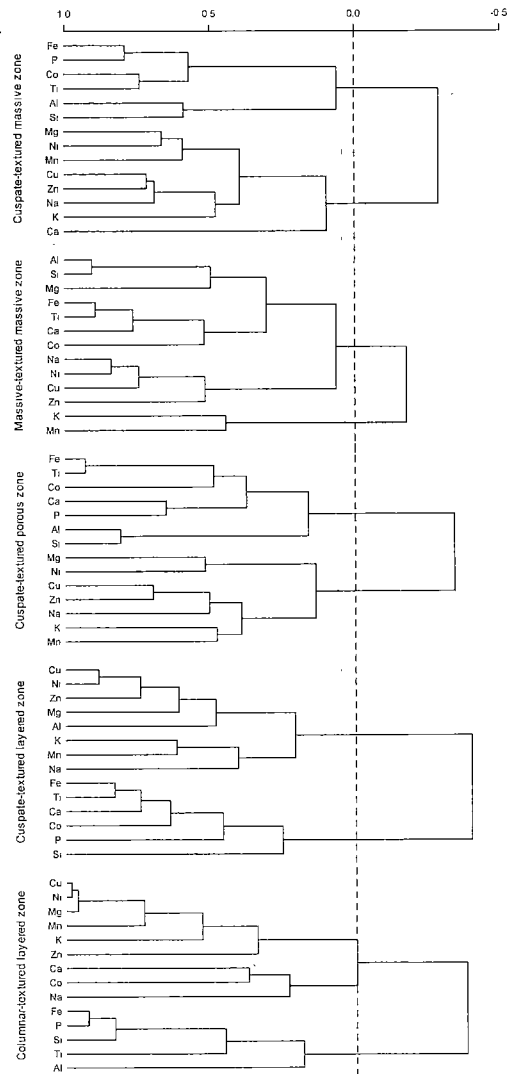


Fig. 3. Dendrograms from the cluster analysis of each textural zone.

학조성으로 보아 함코발트수산화철광물로 생각된다. Si군은 각 엽리 사이 또는 엽리 내에 존재하는 점토광물 또는 불석광물 등의 규산염광물에 의한 것이다.

토의 및 결론

내부조직에 따른 성인고찰

단괴의 내부조직은 육안이나 실체현미경에서

관찰할 수 있는 거시적 조직과 고배율의 광학 현미경 또는 전자현미경하에서 관찰할 수 있는 미세조직으로 구분된다. 미세조직은 대부분 일차적으로 형성된 것이나, 일부는 후기의 속성작용에 의해 이차적으로 형성되기도 한다. 일차적으로 형성된 조직에서는 당시 침전된 광물조성을 보인다. 그 후 속성작용이 일어나면, 새로운 광물이 기존 광물을 교대하거나 또는 공극에 재침전되어 새로운 이차 조직을 형성하게 된다 (Iizasa and Takenouchi, 1989a, 1989b).

주상조직을 갖는 층상대는 수성기원의 대표적인 조직으로서, 미립의 규산염광물과 함께 철망간산화물이 해수로부터 직접 침전되어, 얇은 저결정질 엽리들이 평행을 이루며 성장되어 있다 (Fig. 2b, 2c). 대체로 내부에서 외부로 갈수록 협재된 규산염광물의 함량이 적어지며, 미세층리의 굴곡이 커지는 경향이 있다. 규산염광물은 주로 장석이나 석영으로 쇄설성 기원으로 생각된다. 간혹 결정질 엽리가 끼어 있는 경우도 있으나 매우 얇고 내부보다는 외부에서 더 많이 관찰된다.

침상조직을 갖는 층상대는 주상조직을 갖는 층상대와 마찬가지로 대부분 저결정질 엽리로 이루어져 있으나 침상 또는 구상의 형태적 특성을 보이며 이러한 침상체나 구상체는 침상조직을 갖는 괴상대나 침상조직을 갖는 다공질대의 침상조직과는 달리 짧고 넓은 특징을 보인다. 한편 저결정질 엽리 사이에 협재되어 있는 결정질 엽리도 주상조직을 갖는 층상대보다 약간 두꺼운 특징을 보인다 (Fig. 2h). 이들 조직대의 결정질 엽리는 수성기원에 의해 일차적으로 형성된 철망간산화물이 후기에 속성작용의 영향을 받아 형성된 것으로 생각된다.

침상조직을 갖는 괴상대는 가장 흔하게 보이는 조직대의 하나로 저결정질 엽리와 결정질 엽리가 서로 교호하며 침상체를 이루고 있는 조직대로 치밀하며 공극의 발달이 미약하다 (Figs. 2a, 2c, 2f). 침상체는 단괴의 성장방향을 따라 신장되어 있으며, 바깥으로 갈수록 수직상으로 갈라지거나 폭이 넓어진다. 이 조직대는 퇴적물내에서 성장한 초기 속성기원의 대표적인 특성을 보이는 것으로 생각된다.

침상조직을 갖는 다공질대는 침상조직을 갖는 괴상대와 매우 유사하나, 침상조직을 갖는 괴상대의 침상체는 평면으로부터 성장되며 굴

곡이 커지면서 침상체를 이루는 반면, 침상조직을 갖는 다공질대의 침상체는 어느 한 성장점을 중심으로 성장되어 침상체 또는 구상체를 형성하는 특징을 보인다. 그 결과 각 침상체의 사이에는 큰 공극들이 많이 발달하며, 이들 공극에는 부분적으로 점토광물 또는 불석 등의 규산염광물이 충전되어 있다 (Figs. 2d, 2g). 또한 침상조직을 갖는 다공질대의 침상체들은 결정질 엽리와 저결정질 엽리가 교호된 일반적인 침상체를 그대로 이루고 있는 경우도 있으나, 때로는 일부 침상체의 광물이 괴상의 결정질 광물로 교대되어 부분적인 괴상조직을 보이기도 한다 (Fig. 2d). 이들 괴상체는 침상체의 호층 구조를 파괴하고 있으며 괴상체 내에 침상체의 흔적이 남아 있기도 한다. 이러한 괴상조직으로의 교대작용은 이 조직대 내의 많은 공극과 공극수에 의한 후기 속성작용으로 생각된다.

괴상조직을 갖는 괴상대는 매우 두꺼운 결정질 엽리로 구성된 조직대로 층리의 발달이 거의 보이지 않는다 (Fig. 2j). 이 조직대 내에는 많은 구조류 등의 화석 흔적이 발견되어진다. 또한 침상조직의 흔적과 교질조직(colloidal texture)이 부분적으로 나타난다. 이러한 조직으로 보아 괴상조직을 갖는 괴상대는 후기 속성작용에 의해 이차적으로 교대되어 형성된 조직으로 생각된다.

성인에 따른 광물·지화학적 특성

부서라이트는 단괴 내에서 주상조직을 갖는 부위에서만 드물게 산출될 뿐 매우 광범위하게 산출되고 있다. 특히 속성기원의 침상조직을 갖는 괴상대에서는 부서라이트가 주구성광물로 산출되며 다른 광물은 부수적 수반광물로 산출된다. 버나다이트는 대부분의 단괴 조직내에서 산출되나 뚜렷한 수성기원의 성격을 보이는 주상조직을 갖는 층상대에서만 주구성광물로 산출되고 있다. 토도로카이트와 버네사이트는 후기 속성작용의 영향을 많이 받은 침상조직을 갖는 다공질대 또는 괴상조직을 갖는 괴상대에서 주구성광물 또는 수반광물로 산출된다. 침상조직을 갖는 괴상대에서도 부분적으로 토도로카이트나 버네사이트를 수반하기도 하는데, 내부로 들어갈수록 증가하는 경향을 보이며, 퇴적물에 묻혀 있는 단괴하부에 잘 수반된다.

이러한 경향성을 볼 때, 수성기원에 의해서 버나다이트가 해수로부터 직접 침전되며, 속성기원에 의해서는 퇴적물내의 공극수로부터 부셔라이트가 주로 침전됨을 알 수 있다. 또한 토도로카이트는 후기 속성작용에 의해 재결정 또는 재침전된 것으로 생각된다. 버네사이트의 경우는 X-선 감정시 Na-부셔라이트가 공기중에서 탈수되어 7Å 상으로 변한 것인지 또는 버네사이트로 직접 침전된 것인지는 확실하지 않다. 그러나 중서태평양의 열수광상에서 보고된 버네사이트의 경우 대부분이 습윤상태에서는 10 Å 회절선이 건조됨에 따라 7 Å 회절선으로 변하는 양상(白井 등, 1987)으로 보아 이들도 Cu, Ni 등의 금속함량이 낮은 퇴적물 또는 단괴내의 공극수로부터 침전된 Na-부셔라이트일 가능성이 높다.

Mn/Fe값에 대한 주요원소들의 상관관계를 도시하면, Co, Cu, Ni, Zn 및 MgO는 Mn/Fe값에 따라 증가하다 다시 감소하는 경향을 보인다(Fig. 4). Co는 전자현미분석치에 의한 역전점의 보고가 거의 되어있지 않았으나, Halbach and Özkara(1979)는 수성기원의 망간단괴의 전분석 결과에서, Halbach *et al.* (1983)은 수성기원의 망간각의 전분석 결과에서 Co가 Mn의 함량과 정의 상관관계를 갖는 것을 보고한 바 있다. 수성기원의 단괴나 망간각은 Mn/Fe값이 3 이하이며, Mn/Fe값 3에서 Co의 함량이 2%까지 가장 높게 나온다. 전자현미분석에 의한 결과에서도 Mn/Fe값 3 이하에서 뚜렷한 정의 상관관계를 보이며, 대부분이 주상조직을 갖는 층상대의 저결정질 엽리의 분석치로 이들은 수성기원에 의해 형성되었음을 알 수 있다.

Cu, Ni 및 Zn은 망간단괴의 전분석 결과에서도 나타나는데(Halbach *et al.*, 1981), 단지 역전점의 위치가 전분석의 경우에는 Mn/Fe값이 5인 반면 전자현미분석의 결과에서는 Mn/Fe값 20에서 역전점이 나타난다. 또한 Ni 및 Zn은 뚜렷이 경향성이 역전되고 있으나, Cu는 경향성의 역전까지는 생기지 않고 단지 변곡될 뿐이다. MgO의 함량도 Ni와 거의 같은 경향성을 가지는데, 이는 Mg가 Cu나 Ni와 함께 같은 광물에 수반됨을 의미한다.

SiO₂와 Al₂O₃는 서로 밀접한 상관관계를 가지며, Mn/Fe값과는 부의 상관관계를 가진다. 그러나, Mn/Fe값 20을 경계로 양쪽의 경향성에

약간의 차이를 보인다. 이는 Mn/Fe값 20 이하에는 기반암 기원의 쇄설성 합철규산염광물들로 구성된 반면, Mn/Fe값 20 이상에서는 원양 쇄설성 또는 자생성의 점토 혹은 불석광물로 구성되어 있기 때문으로 생각된다.

Na₂O와 K₂O는 전체적으로 Mn/Fe값에 대해 정의 상관관계를 보이나, K₂O에 비하여 Na₂O가 약간 더 분산되어 있다. 이들 Na와 K는 주로 산화망간광물에 수반되나 일부 규산염광물에 수반됨으로 해서 상관관계가 약해진 것으로 생각된다.

조직대별 광물·지화학적 상관관계

주상조직을 갖는 층상대는 주로 저결정질의 얇은 엽리들로 구성되어 있으며, 층리들 사이에는 규산염광물이 협재되어 있다(Figs. 2b, 2c). 대부분 버나다이트로 구성되어 있으며, 일부 부셔라이트가 수반될 뿐이다(Table 1). 이 조직대의 화학조성은 Mn 군과 Cu-Ni-Mg 군이 함께 결합되며 Fe 군은 Ca-Co-Na와 Fe-P-Ti로 분리되어 Fe는 Si 군과 결합된다. 다른 조직대와 달리 Fe 군의 원소가 두 개로 뚜렷이 분리되어, Ca-Co-Na는 오히려 Fe나 Si 군과 부의 상관관계를 갖는다. 이는 저결정질 엽리로 되어있는 이 조직대의 광물조성이 주로 버나다이트와 함코발트 수산화철광물로 구성된 것으로 볼 때, Fe와 Co의 부의 상관관계는 Fe와 Co의 상호 치환에 따른 현상으로 설명된다. 이와 같은 Fe와 Co의 부의 상관관계는 Co의 함량이 높은 수성기원의 망간단괴나 망간각에서도 보고된 바 있다(Halbach and Özkara, 1979; Halbach *et al.*, 1983).

침상조직을 갖는 층상대는 Mn 군, Cu-Ni-Mg 군 및 Fe 군은 뚜렷이 구분되나 Si 군은 매우 분산되어, Si는 Fe 군과, Al은 Cu-Ni-Mg 군과 약한 상관관계를 가진다. 침상조직을 갖는 층상대의 침상체는 엽리들이 얇고 치밀하여(Fig. 2h) 주로 엽리사이에 협재되어 산출되는 규산염광물의 발달이 미약하여 Si 군의 뚜렷한 분리가 일어나지 않고, 결정질 엽리와 저결정질 엽리에 의해 산화망간광물과 산화철광물만이 뚜렷한 차이를 보여 Fe 군과 Mn 및 Cu-Ni-Mg 군의 분리가 뚜렷하다. 이 조직대의 광물조성이 주로 부셔라이트와 버나다이트로 구성되며 일부 토도로카이트가 수반되어 지는데(Table 1), 이들

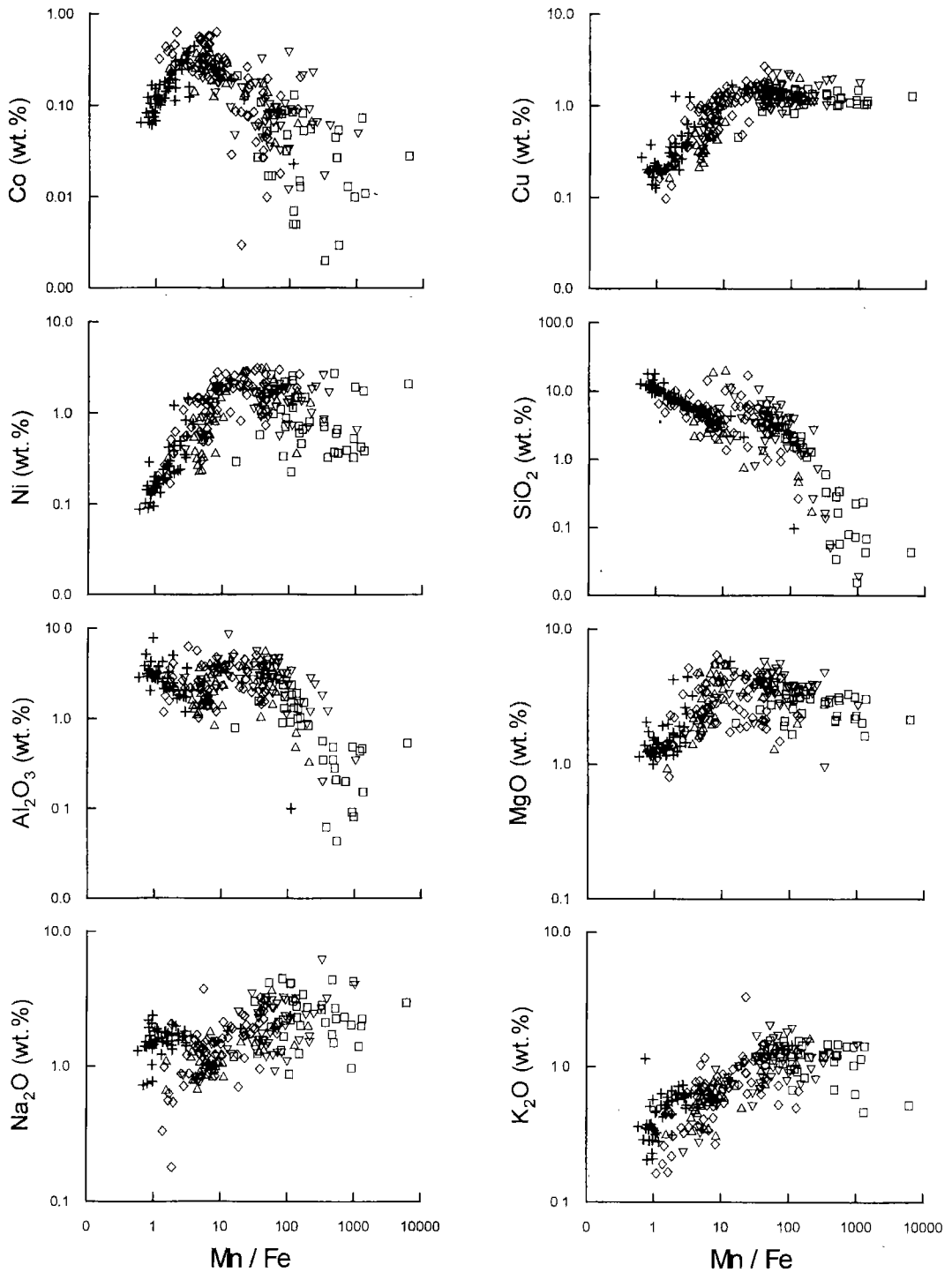


Fig. 4. Mn/Fe vs. elements diagrams by electron probe micro analysis data of the cuspsate- textured massive zone (◇), massive-textured massive zone (□), cuspsate-textured porous zone (▽), cuspsate-textured layered zone (△), and columnar-textured layered zone (+).

은 각각 얇은 결정질 엽리, 저결정질 엽리 및 일부 협재되어 산출되는 두꺼운 결정질 엽리에 의한 것들로 사료된다.

침상조직을 갖는 괴상대는 약간 두꺼운 결정질 엽리와 얇은 저결정질 엽리가 교호하는 침상체로 이루어져 있으며(Figs. 2a, 2e, 2f), X-선 회절에 의한 광물조성은 주로 부서라이트이며 부분적으로 버네사이트와 토도로카이트를 수반하고 있다(Table 1). 이 조직대에서는 Mn 군과 Cu-Ni-Mg 군의 원소가 각자 따로 분리되어 있다. Mn 군의 K가 Cu-Ni-Mg 군 원소들과 더 좋은 정의 상관관계를 보이며, Cu-Ni-Mg 군의 Mg와 Ni는 Mn과 함께 다른 Cu-Ni-Mg 군 원소와 약간 약한 상관관계를 보인다. 이는 이 조직대가 주로 부서라이트로 구성되어 있어 그 층간 양이온들인 Cu-Ni-Mg 군 원소들 간의 치환관계에 의해 Mg-Ni와 Cu-Zn-Na-K의 두 개의 군으로 분리되어진다.

침상조직을 갖는 다공질대는 침상조직을 갖는 괴상대와 대체로 비슷하나, 결정질 엽리가 보다 두꺼워 일부에서는 괴상조직을 보이기도 하여(Figs. 2d, 2g), 토도로카이트의 함량이 침상조직을 갖는 괴상대보다는 많다(Table 1). 화학조성에 있어서도 Fe 군과 Si 군 원소들은 그 함량이 낮으며, 각 군으로 분리가 뚜렷하여 침상조직을 갖는 괴상대와 유사하다. 그러나 Cu-Ni-Mg 군의 원소는 Mg-Ni와 Cu-Zn-Na로 분리되어지는데, Cu-Zn-Na가 Mn 군과 보다 좋은 상관관계를 보인다. Cu-Ni-Mg 군 원소들의 분리는 부서라이트 내의 층간양이온 치환관계에 따른 것으로 침상조직을 갖는 괴상대에서와 같은 경향을 보인다.

괴상조직을 갖는 괴상대는 거의 산화망간광물로 구성되어져 있으며, 토도로카이트의 함량이 높고 부서라이트와 버네사이트가 일부 수반된다(Table 1). 조직대 내의 원소들은 광물조성비에 따라, 즉 토도로카이트와 기타광물과의 함량의 증감에 따라 Mn 군과 기타 군간에 부의 상관관계를 가지게 된다. 또한 다른 군간에는 이에 대응하는 광물함량이 같이 증감함에 따라 각각의 군으로 나누어 군간에는 약한 정의 상관관계를 가진다.

전자현미분석결과를 Mn 군($(Mn+K_2O)/5$), Cu-Ni-Mg 군($Cu+Ni+MgO$) 및 Fe 군($Fe+Co$)의 원소들의 함량을 이용하여 삼각도를 그려보면, 모

든 분석치가 두 개의 변곡점을 가지는 선상의 배열을 가진다. 이들 분석점의 분포에서 Fe 군의 끝 쪽에서부터 양끝부분과 변곡점부분을 A, B, C 및 D의 조성을 갖는 상(phase)으로 설정할 수 있다(Fig. 5). A상은 주상조직 부위의 저결정질 엽리의 분석치에 의해 도시되는 영역으로 Mn의 함량이 매우 낮고 Fe와 Co의 함량이 높은 화학조성을 가지는 합철수산화철광물로 대표되어진다. B상은 비교적 높은 Mn 및 Fe 함량을 가지나 다른 금속이온의 함량이 매우 낮은 화학조성을 가지며, 침상조직 부위의 저결정질 엽리의 분석치를 대표하는 상으로 주로 버나이트로 보여진다. C상은 주상조직대에 협재되어 있는 얇은 결정질 엽리나 침상체의 결정질 엽리의 분석치에 의해 도시되는 영역으로 Cu-Ni-Mg 군 원소와 Mn의 함량이 높은 부서라이트의 광물조성을 갖는 상으로 생각된다. D상은

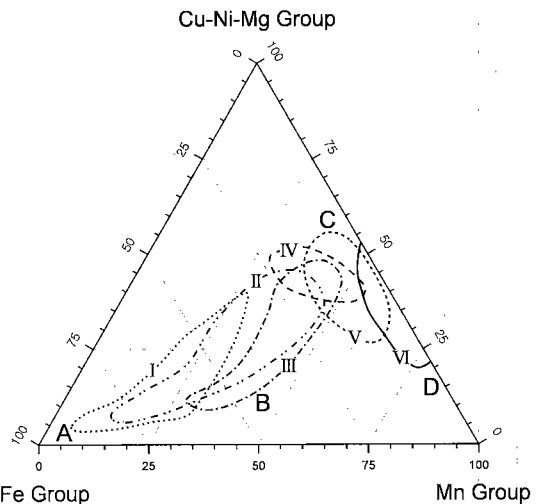


Fig. 5. Cu-Ni-Mg Group ($Cu+Ni+Zn+MgO$) - Fe Group ($Fe+Co+TiO_2$) - Mn Group ($(Mn+K_2O)/5$) triangular diagram by electron probe micro analysis data.

- I. Poorly crystalline layer in the columnar-textured layered zone.
- II. Poorly crystalline layer in the cusplate-textured massive zone.
- III. Poorly crystalline layer in the cusplate-textured layered and porous zones.
- IV. Crystalline layer in the columnar-textured layered zone.
- V. Crystalline layer in the cusplate-textured layered, porous and massive zones and remained layers in the massive-textured massive zone.
- VI. Recrystallized layer in the cusplate-textured porous zone and massive-textured massive zone.

Mn의 함량은 매우 높으나 Cu-Ni-Mg 군 원소의 함량이 낮으며 다공질대의 침상체에서 나타나는 비교적 두꺼운 결정질 엽리나 괴상조직의 분석치를 갖는 상으로, 후기 속성작용에 의해 형성된 토도로카이트 상으로 생각된다.

한편 각 조직대내의 엽리를 저결정질 엽리와 결정질 엽리로 구분하여 전자현미분석 결과를 살펴보면, 두 가지가 매우 뚜렷한 차이를 보인다. 주상조직 층상대의 저결정질 엽리는 대부분 A, A-C선상의 중간부분, A-B 선상의 중간 부분이 이루는 영역내에(Fig. 5-I), 침상조직 층상대와 다공질대의 저결정질 엽리는 A-C 선상의 중간부분, A-B 선상의 중간부분, B 및 C가 이루는 영역내에(Fig. 5-III), 그리고 침상조직 괴상대의 저결정질 엽리는 이들 두 영역의 대부분을 차지한다(Fig. 5-II). 따라서 주상조직을 갖는 층상대의 저결정질 엽리들은 버나다이트, 합철수산화철광물로 구성되어 있으나 침상조직 층상대와 다공질대의 저결정질 엽리에는 일부 부서라이트가 함유되고 침상조직 괴상대의 저결정질 엽리는 두 가지가 복합적으로 산출되는 것으로 생각된다.

주상조직 층상대의 결정질 엽리는 A-C 선상의 C 쪽 부분과 C-D 선상의 C 쪽 부분 및 C를 꼭지점으로 하는 영역의 중간 정도에 위치하는(Fig. 5-IV) 반면, 침상조직을 갖는 층상대, 다공질대, 괴상대의 침상체의 결정질 엽리는 C-D 선상의 중간부분과 B-C 선상의 중간부분, 그리고 C를 연결하는 영역내에 위치하고(Fig. 5-V), 재결정된 조직으로 생각되는 침상조직 다공질대의 두꺼운 결정질 엽리와 괴상조직 괴상대의 분석결과는 C-D 선상의 D쪽에 치우쳐 분포한다(Fig. 5-VI). 따라서 대부분의 결정질 엽리는 부서라이트와 소량의 버나다이트로 구성된 반면, 재결정된 결정질 엽리는 대부분 토도로카이트와 일부 부서라이트로 구성되어 있음을 알 수 있다.

이같이 하나의 망간단괴도 내부는 여러 가지 조직대로 구성되며, 각 조직대를 구성하는 미세 조직도 여러 성인의 결정질 엽리와 저결정질 엽리로 구성된다. 즉, 수성기원에 의하여 함코발트철수산화물과 버나다이트가 저결정질 엽리로 침전되며, 화학조성은 Mn 군($(\text{Mn}+\text{K}_2\text{O})/5$), Cu-Ni-Mg 군($\text{Cu}+\text{Ni}+\text{MgO}$) 및 Fe 군($\text{Fe}+\text{Co}$)의 삼각도에서 I의 영역에 위치하며, 후기 속성작

용의 영향에 따라 결정질 엽리를 형성하는 부서라이트의 수반이 일어나고 화학조성은 IV의 영역에 위치한다. 퇴적물내에서 형성된 초기 속성기원의 결정질 엽리는 주로 영역 V에 속하는 부서라이트로 구성되며 저결정질 엽리는 영역 II와 III에 속하는 버나다이트로 구성된다. 이들은 후기 속성작용에 의해 주로 토도로카이트로 교대되어 화학조성이 영역 VI에 속하게 된다.

사 사

이 연구는 해양수산부의 연구개발과제인 “’98 심해저광물자원 탐사사업”의 일환으로 시작되었으며, 이후 한국자원연구소의 국무조정실 기관고유사업인 “대양의 지질학적 물질순환과 광상형성에 관한 연구”에 의하여 계속 수행되었다. 본 연구에 도움을 준 심해저광물자원탐사 ’98-1항차에 참여한 한국자원연구소, 한국해양연구소의 연구원 및 온누리호 승조원 여러분께 감사드리며, 또한 X-선 회절분석에 도움을 준 한국자원연구소의 안기오 연구원 및 EPMA 분석에 도움을 준 기초과학연구소의 이석훈 박사께도 감사드린다. 끝으로 본 연구결과를 발표할 수 있도록 협력하여 주신 해양수산부 관계자에게 감사드린다. 그리고 본 논문을 심사하여 주신 한국해양연구소 정희수 박사님과 안동대학교 정기영 교수에게도 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 최현수, 김수진 (1997) 층상구조형 산화망간광물의 합성과 그 결정화학적 특성. 한국광물학회지, 10, 82-96.
- Bish, D. L. and Post, J. E. (1989) Thermal behavior of complex, tunnel-structure manganese oxides. *Amer. Miner.*, 74, 177-186.
- Bricker, O. P. (1965) Some stability relations in the system $\text{MnO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C and one atmosphere total pressure. *Amer. Miner.*, 50, 1296-1354.
- Burns, R. G. and Burns, V. M. (1979) Manganese oxides. In : R. G. Burns (ed.), *Marine Minerals*. *Miner. Soc. Amer.*, Short Course Notes 6, Washington, 1-46.
- Burns, R. G., Burns, V. M., and Stockman, H. W. (1985) The todorokite-buserite problem: further considerations. *Amer. Miner.*, 70, 205-208.
- Choi, H. (1994) Mineralogical Study on the Inter-layer Water in 10 Å Phyllosulfates. Ph. D. Thesis, Seoul National Univ., Seoul, 130 p.

- Chukhrov, F. V., Gorshkov, A. I., Rudnitskaya, E. S., Beresovskaya, V. V., and Sivtosov, A. V. (1980) Manganese minerals in clays: a review. *Clays Clay Miner.*, 28, 346-354.
- Crane, S. E. (1981) Structural chemistry of the marine manganate minerals and model compounds. Ph. D. Thesis, Univ. of California, San Diego.
- Foster, A. R. (1970) Marine manganese nodules: nature and origin of internal features. M.S. Thesis, Washington State Univ., Pullman, Washington, 131 p.
- Friedrich, G., Rosner, B., and Demirsoy, S. (1969) Erzmikroskopische und mikroanalytische Untersuchungen an Manganerzkonglomeraten aus dem Pazifischen Ozean. *Mineral. Deposita*, 4, 289-307.
- Giovanoli, R. (1985) A review of the todorokite-buserite problem: implications to the mineralogy of marine manganese nodules discussion. *Amer. Miner.*, 70, 202-204.
- Giovanoli, R. and Arrhenius, G. (1988) Structural chemistry of marine manganese and synthetic model. In: P. Halbach, P. Friedrich and U. von Stackelberg (eds.) *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean: Geological environment, nodule formation, and mining aspects.* Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 20-37.
- Giovanoli, R. and Brüttsch, R. (1979) L'échange des ions de transition par le manganate-10Å et le manganate-7Å. In: Lalou, C. (Ed.) *La Genesis des Nodules de Manganese*, No. 289, Colloquium International du Centre National de la Recherche Scientifique No. 289, 305-315.
- Halbach, P., Giovanoli, R., and von Borstel, D. (1982) Geochemical processes controlling the relationship between Co, Mn and Fe in early diagenetic deep-sea nodules. *Earth Planet. Sci. Letts.*, 60, 226-236.
- Halbach, P. and Özkara, M. (1979) Morphological and geochemical classification of deep-sea ferromanganese nodules and its genetical interpretation. In: Lalou, C. (Ed.) *La Genesis des Nodules de Manganese*, No. 289, Colloquium International du Centre National de la Recherche Scientifique No. 289, 77-88.
- Halbach, P. and Puteanus, D. (1988 a) Morphology and composition of manganese nodules - Internal texture. In: P. Halbach, G. Friedrich and U. von Stackelberg (eds.) *The manganese nodule belt of the Pacific ocean.* Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 51-57.
- Halbach, P. and Puteanus, D. (1988 b) Morphology and composition of manganese nodules - Geochemical trends of different genetic types of nodules and crusts. In: P. Halbach, G. Friedrich and U. von Stackelberg (eds.) *The manganese nodule belt of the Pacific ocean.* Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 61-71.
- Halbach, P., Scherhag, C., Hebisch, U., and Marchig, V. (1981) Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific Ocean. *Mineral. Deposita*, 16, 59-84.
- Halbach, P., Segl, M., Puteanus, D., and Mangini, A. (1983) Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from Central Pacific seamount areas. *Nature*, 304, 716-719.
- Hatta, Y., Watanabe, M., Hoshino, K., and Usui, A. (1999) Comparison of internal structures of marine manganese deposits of hydrogenetic, diagenetic and hydrothermal origins. *Resour. Geol.*, 49, 49-54.
- Heye, D. (1978) The internal micro-structure of manganese nodules and their relationship to the growth rate. *Marine Geol.*, 26, M59-M66.
- Iizasa, K. and Takenouchi, S. (1989a) Alteration of deep-sea manganese nodules from the Northern Central Pacific Basin. *Mining Geol.*, 39, 205-218.
- Iizasa, K. and Takenouchi, S. (1989b) Todorokite veinlets in opal-A layers of deep-sea manganese nodules from the Northern Central Pacific Basin. *Mining Geol.*, 39, 325-333.
- Kim, S. J. (1982) Textures, mineralogy and genesis of manganese nodules on the Black Plateau, Northwestern Atlantic Ocean. In: G.C. Amstutz et al. (eds.) *Ore genesis-The state of the art.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 211-217.
- Sorem, R. K. and Fewkes, R. H. (1979) Manganese nodules, research data and methods of investigation. Plenum, New York, 723 p.
- Sorem, R. K. and Foster, A. R. (1972) Marine manganese nodules importance of structural analysis. 24th Inst. Geol. Cong., Canada, Sect., 8, Mar. Geol. Geophys., 192-200.
- Usui, A. (1983) Mineralogical and chemical compositions and internal structures of manganese nodules from the Central Pacific. *Gekkan Kaiyo Kagaku (Monthly Marine Science)*, 15, 391-395 (in Japanese).
- Usui, A. (1995) Studies of marine manganese deposits: Review and perspectives. *Chishitsu News*, 493, 30-41 (in Japanese).
- Usui, A. and Moritani, T. (1992) Manganese nodule deposits in the central Pacific Basin: distribution, geochemistry, mineralogy, and genesis. In: B.H. Keating and B.R. Bolton (eds.) *Geology and offshore mineral resources of the central Pacific basin.* Circum-Pacific Council for Energy and Min-

eral Resources, Earth Science Series, 14, 205-223.
白井 郎, 西村 昭, 湯淺眞人, 飯笹幸吉 (1987) 伊豆·
小笠原海域 (GH86-1 及び GH86-3 航海) におけ
る 鐵マンガン酸化物の 産狀 及び 鑛物組成. 中
尾征三·湯淺眞人 (編) 海底熱水活動に 伴う 重金

屬資源の 評價手法に 關する 研究, 工業技術院
地質調査所, 97-121.

2000년 10월 11일 원고접수, 2000년 12월 6일 게재승인.