

동시베리아해 망간단괴의 특성

Characteristics of Manganese Nodule from the East Siberian Sea

구효진(Hyo Jin Koo)¹ · 조현구(Hyen Goo Cho)^{1,*} ·
유찬민(Chan Min Yoo)² · 진영근(Young Keun Jin)³

¹경상대학교 지질과학과 및 기초과학연구소
(Department of Geology and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University,
Jinju 52828, Korea)

²한국해양과학기술원 심해저광물자원연구센터
(Deep-Sea and Seabed Resources Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology,
Ansan 15627, Korea)

³극지연구소 극지지구시스템연구부
(Division of Polar Earth-System Sciences, Korea Polar Research Institute, Incheon 21990, Korea)

요약 : 북극해 망간단괴는 카라해, 바렌츠해 등에서 발견되었지만, 광물조성과 화학조성에 대해서는 정확하게 조사된 바가 없다. 이번 연구에서는 Arctic Expedition ARA07C 탐사를 통해 동시베리아 북부 해역에서 획득한 망간단괴에 대하여, 광물학적 및 지구화학적 특성을 파악하고, 이를 통하여 그 성인에 대하여 추정하였다. 망간단괴를 구성하는 주된 산화망간광물은 부서라이트, 버네사이트, 버나다이트 등이다. 망간단괴는 대체로 방사상대와 괴상대 조직을 나타내며, 층상대는 제한적으로 발달한다. 동시베리아해 망간단괴의 주요한 특징인 방사상대에는 주로 침-구상조직이 발달한다. 동시베리아해 망간단괴는 태평양이나 인도양에서 산출되는 망간단괴에 비하여 Mn은 풍부하지만 Fe의 함량은 매우 부족하다. 단괴 외곽과 내부, 또는 미세조직에 따른 화학성분의 차이는 거의 없었다. 미세조직 간의 화학적 성분 차이가 거의 나타나지 않기 때문에 단괴는 성장하는 동안 하나의 성인을 가질 가능성이 크며, Mn-Fe-(Cu+Ni+Co)×10 삼각도표에서 모두 속성기원을 지시한다. 북극해로 유입되는 대부분의 Mn은 강 또는 연안 침식에 의해 비롯되며, 이들 대부분이 북극해에 갇혀져 있기 때문에 동시베리아해 망간단괴에서 특징적으로 높은 Mn 함량을 나타내는 것으로 판단된다.

주요어 : 동시베리아해, 망간단괴, 산화망간광물, 방사상대, Mn

ABSTRACT : Manganese (Mn) nodules in the Arctic Sea have been founded in the Kara Sea and Barents Sea, but mineral and chemical compositions have been rarely investigated. In this study, mineralogical and geochemical characteristics of Mn nodules obtained during the Arctic Expedition ARA07C in northern East Siberian Sea were identified, and then genesis of Mn nodules were estimated by using these characteristics. Main manganese oxide minerals constituting the manganese nodule were busserite, birnessite, and vernadite. The Mn nodules generally represent radiated and massive texture, and the layered texture was developed restrictively. The radiated texture, main feature of the manganese nodule in the East Siberian Sea, is mainly composed of cuspsate-globular microstructure. Compared with the Mn nodules in Pacific and Indian Oceans, Mn nodules of the East

*Corresponding author: +82-55-772-1474, E-mail: hgcho@gsnu.ac.kr

Siberian Sea are abundant in Mn, but Fe is too scarce. There was no difference in the chemical composition and microstructures between outer and inner part of nodule. Therefore, nodules are most likely to have only one genesis during their growth, and all of nodules indicate the diagenetic in Mn-Fe-(Cu+Ni+Co)×10 ternary diagram. It is considered that the manganese nodules in the East Siberian Sea are characterized by high Mn contents because manganese contents in the Arctic Ocean were mainly resulted from river or coastal erosion and most of them are trapped in the Arctic Ocean.

Key words : East Siberian Sea, manganese nodule, manganese oxide mineral, radiated texture, Mn

서 론

최근 들어 지구 온난화로 인해 북극지역 자원 개발 및 수송 여건이 크게 개선됨에 따라 북극해 연안국들은 국가적 차원에서 북극지역 자원개발과 인프라 건설 사업을 활발히 추진하고 있다. 북극해에 매장된 자원개발을 통해 증가하는 에너지 수요를 충족시키려는 각국의 노력 또한 매우 경쟁적으로 이루어지고 있다(KEEI, 2010). 미국 지질조사국(USGS)의 2008년 북극 자원 탐사보고서에 따르면, 북극에는 지금까지 발견되지 않은 석유와 가스의 약 22%가 매장돼 있는 것으로 추산된다. 이 중 천연가스와 천연가스 액화물이 78%를 차지하며, 석유는 약 22%로 900억 배럴이다. 가스하이드레이트는 세계 30% 가량, 철광석·니켈·구리·우라늄·다이아몬드 등 광물자원도 16% 가량이 북극에 있을 것으로 예상된다.

1868년 북극 카라해(Kara Sea)에서 최초로 망간단괴가 발견된 이후, 첼린저호 탐사를 통하여 전세계 대양저에 망간단괴가 분포한다는 사실이 알려지게 되었다(Murray and Renard, 1891). 일반적으로 태평양이나 인도양과 같은 심해저 환경에서 발견되는 망간단괴는 Mn, Co, Ni, Cu 등의 전이 원소 금속들을 풍부하게 가지고 있으며, 최근 수요가 급격히 증가하고 있는 희유금속을 포함하고 있어 중요한 광물 자원으로 주목받고 있다(Hein and Koschinsky, 2014).

우리나라는 1980년대부터 북동태평양 지역 망간단괴에 대한 연구와 탐사를 꾸준히 시행하고 있다. 1994년에 유엔으로부터 클래리온-클래퍼턴 해역 내에 할당광구 150,000 km²을 승인받았으며, 2002년에 75,000 km²의 우리나라 단독개발광구를 확정하였다(MOMAF, 2003). 현재는 정밀탐사, 환경탐사와 더불어 채광, 제련 및 양광에 대한 실험을 수행하고 있다.

심해저에 분포하는 망간단괴에 비해 주목을 덜

받고 있는 북극해 망간단괴는 카라해(Kara Sea), 바렌츠해(Barents Sea) 등에서 계속하여 발견되었지만(Nordenskjold, 1881; Baturin and Dubinchuk, 2011; Baturin *et al.*, 2016), 아직도 북극해 망간단괴의 광물조성과 화학조성에 대해서는 정확하게 조사된 바가 없다. 우리나라의 경우 북극해에서 2012년 최초로 망간단괴를 채취하였고, 2016년 아라온호를 이용한 탐사에서 북극 동시베리아해의 수심이 불과 250 m 밖에 안 되는 곳에서 망간단괴를 채취하였지만 이에 대한 연구는 거의 수행된 바가 없다. 주로 태평양 심해저에서 발견되는 것으로 알려진 망간단괴는 최근 북극 심해저에서도 발견되어, 광물학적인 연구를 통해 그 특성과 형성 환경을 밝히고 이를 통해 산출 지역 및 매장량을 예측하는 과정이 필요하다. 북극해에서의 망간단괴 연구에 대해서는 전자현미경을 이용한 구성 광물 입자의 특성과 화학조성에 관한 연구가 일부 수행되었을 뿐(Baturin and Dubinchuk, 2011; Baturin *et al.*, 2016), 광물학적 특성이나 생성 기작에 대한 연구는 아직 구체적으로 보고된 사례가 거의 없다.

이번 연구에서는 2016년 쇄빙연구선 아라온호를 이용하여 수행된 Arctic Expedition ARA07C 탐사를 통해 획득한 망간단괴에 대하여, 광물학적 및 지구화학적 연구를 바탕으로 그 특성을 면밀하게 파악한 후 이를 기반으로 동시베리아해에서 산출되는 망간단괴의 성인에 대하여 연구하였다.

연구 재료 및 방법

본 연구에서는 Arctic Expedition ARA07C 탐사 기간(2016. 8. 23.~2016. 9. 10.) 동안 dredge와 beam trawl을 통해 동시베리아 북부 해역(75.35740°N, 172.16672°E)에서 수심 약 250 m에서 채취된 망간단괴를 이용하였다(Fig. 1). 망간단괴의 크기는 대부분 2 cm 이하이고 대체로 흑색-흑갈색을 띤다.

망간단괴는 절단된 후 진공 하에서 에폭시로 성

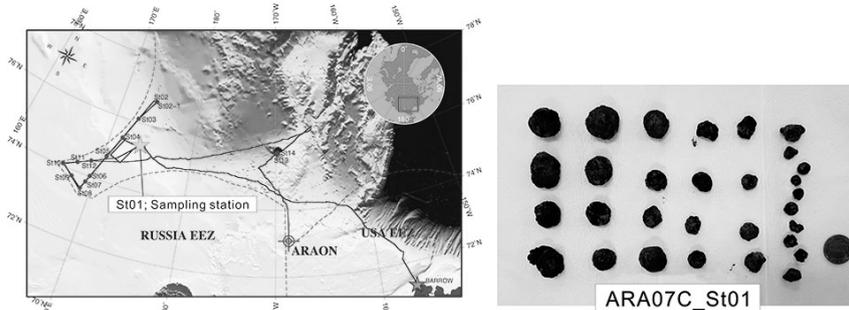


Fig. 1. Location of sampling site during the Arctic Expedition ARA07C and Mn nodules from ARA07C_St01 in the East Siberian Sea.

형시켜 연마편으로 제작되었으며, 남은 단괴는 광물 조성을 알아보기 위해 파쇄 후 X선 회절분석을 실시하였다. 망간 단괴를 구성하는 광물을 정확하게 동정하기 위하여 미처리 상태와 이를 100℃로 12시간 동안 가열 건조시킨 후 X선 회절상을 비교하였다. X선 회절 분석기는 경상대학교 지질과학과가 보유하고 있는 Siemens/Brucker D5005를 이용하였다.

망간단괴 벌크 샘플에 대하여 주성분원소는 유도 결합 플라즈마 원자발광분광법(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy)으로, 미량성분은 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS, Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy)을 이용하여 분석하였다. 유도결합 플라즈마 분석은 해양과학기술원 보유의 기기를 사용하였다. 제작된 연마편들은 반사현미경을 이용하여 거시적 조직을, 전계방출형 주사전자현미경(FE SEM, Field-Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 미세 조직을 관찰하였다. 제작된 연마편들에 대하여 전자현미분석(EPMA, Electron Probe MicroAnalyzer)을 실시하여 망간단괴를 구성하는 광물의 정확한 화학 조성을 구하였다. FE-SEM과 EPMA 분석은 경상대학교 공동실험실습관에서 보유하고 있는 JSM-7610F FE-SEM과 JEOL JXA-8100을 각각 사용하였다.

결과 및 토의

광물 조성

심해저에서 산출되는 망간단괴를 구성하는 산화망간광물은 부서라이트(buserite), 아스볼렌(asbolan/

asbolane), 버네사이트(birnessite), 토도로카이트(todorokite), 버나다이트(vernadite) 및 로마네차이트(romanechite) 등으로 보고되어 왔으며(Bogdanova *et al.*, 2008), 생성환경 및 성인에 따라 그 광물 조성에 많은 차이가 있다. 북극해에서 산출되는 망간단괴에 대해서는 Baturin and Dubinchuk (2011)의 TEM 분석을 토대로 Chukchi Sea와 East Siberian Sea에서 발견된 망간단괴가 주로 적철석, 버나다이트, 아스볼렌으로 구성됨을 확인한 연구가 거의 유일하다.

산화망간광물들은 그 명칭에 있어 많은 논란이 있었지만 대체로 각기 다른 광물로 인정되고 있다(Choi *et al.*, 2000). 층상광물인 부서라이트, 아스볼렌과 터보스트레틱(turbostratic) 구조를 가지는 토도로카이트는 X선 회절상에서 모두 10 Å의 주 회절선을 가진다. X선 회절분석 자료에서 층상광물은 구조적 결함(structural defectiveness)과 무질서(disorder)로 인해 구별이 쉽지 않으며, 9.6-10 Å의 강한 회절선만을 나타낸다(Pal'chik *et al.*, 2013). 버나다이트는 δ-MnO₂로 불리기도 하며, 결정도가 매우 낮아 2.45 Å과 1.42 Å의 제한된 회절선만 보인다(Choi *et al.*, 2000).

산화망간광물들은 층간 또는 터보스트레틱 구조 내에 존재하는 양이온과 물 분자들로 인해 온도에 의해 구조적 변형을 받기 때문에 이들 광물의 동정을 위해서 일반적으로 열처리를 통한 분석이 실시된다(Pal'chik *et al.*, 2013). 부서라이트는 100℃ 이하의 낮은 온도에서 쉽게 탈수되어 7.2-7.4 Å의 버네사이트로 변형된다. 반면, 아스볼렌은 200℃까지 안정하며, 부서라이트와 토도로카이트는 결정도에 따라 300-400℃까지 안정하다(Pal'chik *et al.*, 2013).

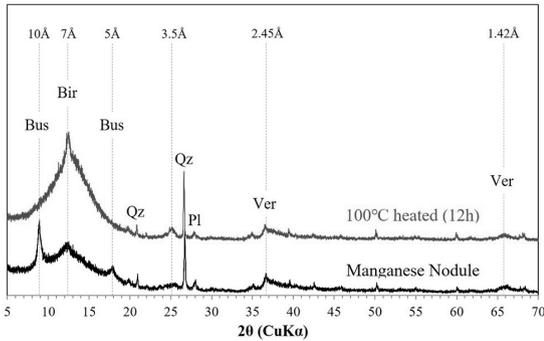


Fig. 2. XRD patterns of untreated and heated (100°C, 12 h) Mn nodule. Bir; birnessite, Bus; buserite, Pl; plagioclase, Qz; quartz, Ver; vernadite.

이와 같은 특성을 이용하여 미처리 시료와 100°C에서 열처리된 시료에 대해 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 제시하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 본 연구에 이용된 망간단괴는 부서라이트, 버네사이트, 버나다이트 등의 산화망간광물들과 석영과 장석 등 규산염 광물들로 구성된다. 미처리 시료에서 10 Å의 회절선은 부서라이트, 토도로카이트 및 아스볼렌에 의한 것으로 간주되었다. 동일 시료를 100°C로 하루 동안 가열한 후 얻은 결과에서 10 Å의 회절선은 모두 7 Å으로 이동되었으며, 동시에 5 Å의 회절선은 3.5 Å으로 이동되었다. 따라서 10 Å의 회절선에서 토도로카이트, 아스볼렌은 제외되었으며, 10 Å은 부서라이트, 7 Å은 버네사이트, 2.45 Å과 1.42 Å의 약한 회절선은 버나다이트로 확인되었다. 이러한 결과를 바탕으로 동시베리아해 망간단괴를 구성하는 산화망간광물은 주로 부서라이트, 버네사이트와 버나다이트로 구성되어 있음을 확인하였다.

내부조직

망간단괴의 내부조직에 대한 분류는 국·내외의 여러 연구자들에 의해 각기 다르게 표현되어 왔으며, 북극해에서 산출되는 망간단괴에 대한 분류는 아직까지 연구된 것이 보고되지 않았다. 국내에서는 우리나라가 광구를 가지고 있는 북동태평양의 클래리온-클리퍼튼 해역에서 산출되는 망간단괴에 대한 분류방법이 설정된 바가 있는데(Choi *et al.*, 2000), 본 연구에서는 이 분류법을 일부 수정하여 동시베리아해에서 산출되는 망간단괴에 적합한 분류방법을 설정하였다.

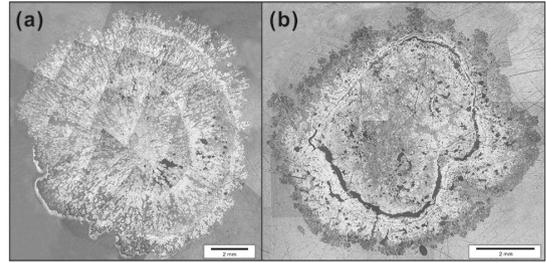


Fig. 3. Microphotographs of textures in Mn nodules. (a) radiated texture, (b) massive (inner) and layered (outer) textures.

동시베리아해에서 산출되는 망간단괴의 거시적 조직은 층상대(layered zone), 괴상대(massive zone) 및 방사상대(radiated zone)로 분류하였다(Choi *et al.*, 2000)(Fig. 3). 층상대는 얇은 층리가 동심원상으로 발달되어 있으며, 두꺼운 층리의 경우 육안으로도 관찰이 가능하다. 괴상대는 층리의 발달이 잘 보이지 않으며, 비교적 낮은 반사도를 보인다. 방사상대는 중심부로부터 기포가 올라오는 듯한 형상을 이루며 발달하는 조직으로, 심해저 망간단괴에 대한 연구들에서는 거의 보고되지 않았지만 본 연구에 이용된 동시베리아해 망간단괴에서는 가장 특징적인 조직이다. 방사상대에는 반사도가 높은 광물과 낮은 광물들이 함께 관찰된다.

동시베리아해에서 산출되는 망간단괴는 대체로 방사상대와 괴상대가 차지하며, 층상대는 제한적으로 발달한다(Fig. 3). 방사상대는 한 단괴의 대부분을 차지할 정도로 크게 발달하는데, 보통 방사상대가 어느 정도 발달한 후에는 얇은 층상대를 형성하고 다시 방사상대가 발달한다(Fig. 3a). 일부 단괴에서는 중심의 핵으로부터 외곽까지 모두 방사상대로 이루어진 경우도 있다. 구에 가까운 형태로 산출되는 단괴들은 방사상대가 크게 발달하는 특징을 보인다. 괴상대는 단괴의 중심에서 주로 형성된다. 괴상대로만 이루어진 단괴는 없으며, 그 외곽으로 층상대가 발달하거나 층상대를 경계로 방사상대가 형성된다. 괴상대는 불평탄한 구의 형태로 산출되는 단괴에서 주로 관찰된다(Fig. 3b). 층상대는 동시베리아해 망간단괴에서 가장 제한적으로 발달한 조직으로 두께가 1 mm를 넘지 않는다. 방사상대 또는 괴상대의 경계에서 아주 얇은 층을 형성하거나 단괴의 외곽에서 비교적 두껍게 형성된다. 단괴의 최외각은 대부분 규산염광물 층이 얇게 코팅된 듯한 모습으로 나타나, 반사현미경하에

Table 1. Important metal contents and Mn/Fe ratios for bulk manganese nodules from the East Siberian Sea with Pacific Ocean and Indian Ocean for comparisons

Elements	East Siberian Sea (This study)							Pacific Ocean noudles (Wegorzewski and Kuhn, 2014)	Indian Ocean nodules (Hein and Koschinsky, 2014)
	# 1	# 1 (outer rim)	# 1 (inner layer)	# 2	# 3	# 4	mean		
Mn (wt%)	34.54	34.55	35.74	28.56	34.75	31.17	33.22	30.9	24.40
Fe (wt%)	1.80	2.08	1.13	2.34	1.33	1.86	1.76	5.86	7.10
Mn/Fe	16.6	31.6	19.1	12.2	26.1	16.8	20.4	5.3	3.4
Co (ppm)	173	187	174	661	252	204	275.2	1500	1100
Ni (ppm)	223	217	171	177	217	379	230.7	13200	11000
Cu (ppm)	68	72	54	75	90	157	86	12100	10400
Zn (ppm)	315	221	203	224	250	540	292.2	1500	1200
Co+Ni+Cu (ppm)	464	476	399	913	559	740	592	26800	22500

서 어렵게 관찰된다(Fig. 3).

동시베리아해에서 산출되는 망간단괴의 미세조직은 기하학적 형태에 따라 주상(columnar), 괴상(massive) 및 침-구상(cusplate-globular) 조직으로 구분하였다(Fig. 4). 주상조직은 엽리가 거의 평행하게 배열되어 전체적으로 주상을 이룬다. 반면, 엽리의 발달이 미약한 조직들은 괴상조직으로 분류하였다. 침-구상조직은 침상조직과 구상조직을 합친 것으로, 침상조직은 엽리가 완곡부를 이루며 발달하여 강한 물결 무늬 또는 초승달 모양의 엽리를 보이는 조직을 말한다. 침상조직은 각각의 침상체 내에서는 엽리의 횡적 연결성이 좋으나 침상체 간의 연결성이 부족하다. 횡적 연결성이 매우 부족하여 침상체가 구상으로 떨어져 산출되는 경우는 구상조직으로 간주하였으나, 두 조직 사이의 구분이 뚜렷하지 않아 침-구상으로 함께 분류하였다.

주상조직은 층상대의 일부에서만 관찰된다. 두께는 수십-수백 μm 로 얇게 발달하며, 층의 중심에서 외곽으로 갈수록 미세층리의 굴곡이 커져 결국에는 침-구상조직 또는 괴상조직으로 이어진다(Fig. 4a, b). 괴상조직은 괴상대에서 주로 관찰되며, 엽리가 나타나지 않거나 매우 불규칙하다(Fig. 4d). 주상조직에 비해 두꺼운 층을 가져 수백 μm -수 mm로 발달한다. 침-구상조직은 연구지역의 단괴에서 가장 우세하게 나타나는 조직으로 방사상대의 대부분을 차지하고, 괴상대에서도 크게 발달한다. 하지만, 층상대에서는 거의 나타나지 않는다. 침-구상조직의 중심부는 대체로 구상조직으로 이루어져 있다. 구상조직의 각각의 구상 입자들은 수 μm -수백 μm 의 다양한 크기를 가지며(Fig. 4c), 규

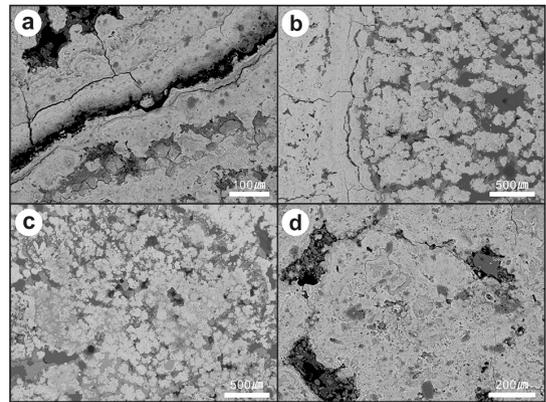


Fig. 4. BEI images of microstructure in Mn nodules from the East Siberian Sea. (a) columnar, (b) boundary between columnar and cusplate-globular (c) cusplate-globular, (d) massive.

산염광물들이 구상의 망간산화물의 빈자리를 채우고 있다. BEI 이미지에서 구상 내부는 철 또는 규산염 광물의 함량이 높은 어두운 층과, 망간의 함량이 높은 밝고 얇은 층들이 수많은 엽리를 형성한다. 이 구상조직들은 외곽으로 갈수록 입자 사이의 연결성이 좋아져 서서히 침상조직을 이룬다. 침상조직은 조직 간의 경계에서 구상조직의 밀집으로 가장 크게 발달하며, 그 두께는 비교적 얇다.

거시적 조직과 미세조직들을 종합하면, 동시베리아해 망간단괴의 주요한 특징인 방사상대는 주로 침-구상조직으로 구성된다. 층상대에서는 주상조직 또는 침상조직이 발달하는데, 주상조직은 얇게 발달하는 층상대에서만 관찰되는데 반하여, 괴상대는 침-

Table 2. Electron microprobe analyses of variance in the each microstructure

Texture	MnO	FeO	CoO	CuO	NiO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂
Cuspate-globular	57.12	0.92	0.05	-	0.00	8.77	4.76	1.84	3.26	1.25	2.04	0.07
	61.53	0.63	-	-	0.00	2.43	1.11	2.08	3.15	1.72	2.03	-
	59.84	0.80	0.01	0.02	0.01	3.27	1.36	2.95	2.00	2.21	1.20	0.04
	56.35	0.96	0.02	0.03	0.06	4.98	2.08	2.66	2.23	2.01	1.31	0.08
	65.67	0.24	0.06	0.03	0.04	0.26	0.09	2.46	2.46	1.71	1.96	0.02
	46.79	2.71	0.28	-	0.06	9.32	3.77	2.78	1.59	1.99	1.62	0.08
	61.41	0.87	-	0.04	0.02	3.52	1.31	2.54	3.89	1.37	1.94	0.04
	58.86	0.75	0.06	-	0.01	1.69	0.66	2.52	1.74	1.75	2.11	0.13
	50.39	1.63	0.04	0.01	0.05	9.57	5.30	2.22	1.80	3.10	2.32	0.04
	66.12	0.22	0.04	-	-	0.27	0.02	2.77	2.72	1.58	2.10	0.01
	54.60	1.08	-	-	0.06	2.95	1.59	2.74	1.65	2.14	1.61	0.06
	59.58	1.23	0.02	0.01	0.06	5.71	2.61	3.45	2.60	2.56	2.99	0.21
	57.79	1.40	0.01	0.00	0.00	8.06	2.68	3.78	2.35	2.45	2.47	0.14
	55.05	1.82	0.02	0.01	0.05	8.79	3.47	2.61	1.59	2.51	2.66	0.09
	mean	57.94	1.09	0.04	0.01	0.03	4.97	2.20	2.67	2.36	2.02	2.03
Columnar	58.56	2.82	0.08	-	-	5.28	2.45	2.41	4.75	1.14	1.96	0.06
	54.00	1.96	0.01	0.07	0.02	12.09	4.23	2.59	3.99	2.22	1.36	2.11
	64.74	0.48	0.04	-	0.01	1.47	0.46	1.94	6.00	0.94	1.92	0.03
	58.16	1.12	-	0.02	-	6.48	2.73	2.45	4.13	1.76	2.05	-
mean	58.87	1.59	0.03	0.02	0.01	6.33	2.47	2.35	4.72	1.51	1.82	0.55
Massive	55.06	2.15	0.01	0.09	0.00	9.38	3.46	3.01	1.49	1.82	2.81	0.10
	58.36	1.01	0.03	0.03	0.00	5.46	2.02	2.65	4.02	1.67	2.98	0.05
mean	56.71	1.58	0.02	0.06	0.00	7.42	2.74	2.83	2.75	1.74	2.90	0.08

구상조직과 괴상조직들이 함께 어우러져 나타난다.

화학조성

ICP 분석을 통해 구한 망간단괴의 bulk 화학조성을 Table 1에 도시하였다. Mn의 함량은 28.6-34.8 wt%, 평균 33.2 wt%이며, Fe의 함량은 1.2-2.3 wt%, 평균 1.8 wt%이다. 태평양이나 인도양 등 다른 해역에서 산출되는 망간단괴에 비하여 Mn의 함량은 높은 값을 가지지만, Fe의 함량은 매우 낮다. 망간단괴 내에 존재하는 주요 금속 원소들은 평균 Co 275 ppm, Ni 231 ppm, Cu 86 ppm, Zn 292 ppm으로 다른 해역과 비교하여 상당히 낮다. 단괴 외곽과 내부 layer의 차이를 알아보기 위해, #1 샘플에 대하여 외곽과 내부에 대해 2번의 추가 분석을 실시하였으나, 금속 원소 함량에 있어 유의한 차이는 나타나지 않았다(Table 1).

내부조직 간의 화학적 조성차이를 알아보기 위해 EPMA를 이용하여 각 미세조직 내의 엽리를 분석하였으며, 그 결과를 Table 2에 제시하였다. 산화망간광물들은 결정 구조 내에 많은 양의 물을 포함하기 때문에, 합계가 70% 이상인 결과들은 분석 결과가 양호한 것으로 판단하여 이들만을 이용하였다(Wegorzewski and Kuhn, 2014). MnO의 평균 함량은 침-구상조직(57.9 wt%), 주상조직(58.9 wt%), 괴상조직(56.7 wt%)로 조직에 따른 차이는 거의 나타나지 않았다. FeO의 평균 함량 또한 침-구상조직(1.1 wt%), 주상조직(1.6 wt%), 괴상조직(1.6 wt%)로 침-구상조직에서 비교적 작은 양으로 분석되었으나, FeO의 범위가 침-구상조직(0.2-2.7 wt%), 주상조직(0.5-2.8 wt%), 괴상조직(1.0-2.2 wt%)임을 고려해보면 조직에 따른 차이는 거의 없는 것으로 판단된다. 주요 금속 원소(Co, Ni, Cu)들 또한 모든 조직에서 bulk 자료와 큰 차이를 보이지

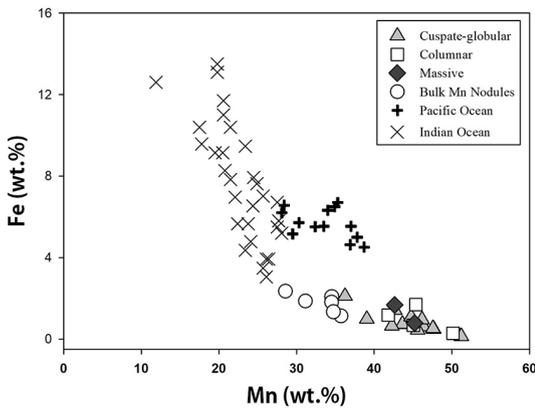


Fig. 5. Mn vs. Fe contents of bulk nodules and manganese oxides from the study area. Mn nodules data from the Pacific Ocean (Wegorzewski and Kuhn, 2014) and Indian Ocean (Banerjee *et al.*, 1999) are plotted for comparison.

않았으며, 다른 주요 원소들에서도 미세조직에 따른 차이점은 발견할 수 없었다.

Mn과 Fe를 이용한 XY 그래프를 통해 동시베리아해와 다른 해역에서 산출되는 망간단괴를 비교한 결과는 Fig. 5와 같다. 인도양 심해저에서 산출되는 망간단괴는 그 성인이 다양함 때문에 10-30 wt%의 Mn 함량과 2-14 wt%의 Fe 함량으로 넓은 범위에 도시된다(Banerjee *et al.*, 1999). 태평양 심해저의 단괴들은 30-40 wt%의 Mn 함량과 4-7 wt%의 비교적 좁은 범위에 집중되어있다(Wegorzewski and Kuhn, 2014). 동시베리아해에서 산출되는 망간단괴들은 약 30-50 wt%의 많은 Mn 함량을 가진다. 반면, Fe의 함량은 미세조직에 관계없이 모두 2 wt% 이하로 매우 부족하여 다른 해역들과 분명한 차이를 보인다. 동시베리아해에서 산출되는 망간단괴의 Mn/Fe ratio는 평균 20.4로 태평양에서 산출되는 망간단괴의 약 4배, 인도양의 약 6배 높은 값을 보이는데, 이러한 차이는 동시베리아해의 망간단괴의 형성과정 및 형성환경이 다른 해역과는 달랐음을 의미할 수 있다(Table 1).

망간단괴의 성인

망간단괴의 성인은 화학조성 및 주변 지질 환경을 근거로 수성기원(hydrogenetic), 속성기원(diagenetic), 열수기원(hydrothermal) 및 복합기원(mixed-type)으로 분류될 수 있다. 해양에서 발견되는 망간단괴

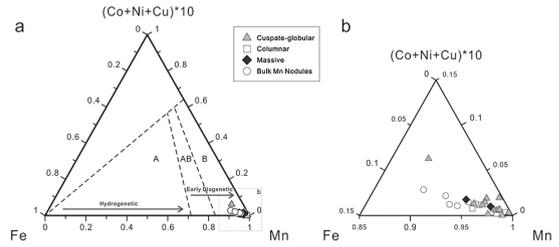


Fig. 6. Ternary diagram of Fe-Mn-(Cu+Ni+Co)×10 showing the geochemical relationship between different genetic types of nodules. Dashed black lines border the three nodule type fields A: hydrogenetic nodules, B: diagenetic nodules, and AB: mixed type.

의 기원은 Mn-Fe-(Cu+Ni+Co)×10 삼각 도표를 통해 구별할 수 있다(Bonatti *et al.*, 1972, Fig. 6).

동시베리아해에서 채취된 모든 망간단괴들은 Mn/Fe 비가 매우 높고 (Cu+Ni+Co)x10 값은 매우 낮아 삼각도표의 속성기원 영역에 도시된다. 그러므로 북극해 망간단괴들은 초기 속성 작용에 의해 형성된 속성기원으로 판단된다. 망간단괴가 채취된 동시베리아해 주변 지역에서 아직까지 열수 활동이 보고된 사례가 없으며(Baturin *et al.*, 2017), Mn의 함량은 높지만 Cu, Ni, Co 등 다른 금속원소의 함량이 매우 낮은 것은 망간단괴의 형성이 열수기원과는 크게 관련되지 않음을 뜻한다. 수성기원의 대표적인 조직으로 알려져 있는 주상조직을 갖는 층상대는(Choi *et al.*, 2000), 연구지역의 단괴에서 제한적으로 발달한다. 최근 연구에서 Mn-Fe-(Cu+Ni+Co)×10 삼각도표를 이용한 접근은 수성기원과 속성기원의 침전을 명확하게 구분할 수 없다는 보고가 있었기 때문에 (Zhong *et al.*, 2017), 단괴가 형성되는 일부 기간은 수성기원에 의한 것일 수도 있다. 하지만, 미세조직 간의 화학적 성분 차이가 거의 나타나지 않는 점은 단괴의 성장하는 동안 하나의 성인을 가질 가능성이 크며, 그 성인은 속성기원일 것으로 사료된다.

동시베리아해 망간단괴에서 특징적으로 높은 Mn의 기원은 북극해의 특수한 환경과 주변 퇴적물들로부터 찾을 수 있다. 북극해에서 망간의 함량은 특징적인 갈색 층을 형성할 정도로 풍부하다 (Marz *et al.*, 2011). 북극해는 50% 정도의 대륙붕을 포함하기 때문에, 빙하기-간빙기 동안의 해수면 변화는 Mn의 유입량에 큰 영향을 미치는데, 해수면이 낮은 빙하기 동안, Mn의 총 유입은 감소하지만 대륙붕 위의 동토층(permafrost)에 집적된다

(Macdonald and Gobeil, 2012). 북극해로 유입되는 대부분의 Mn은 북극해 연안에 위치한 강 또는 연안 침식에 의해 비롯되며, 이들 대부분이 북극해에 간혀 있기 때문에(Macdonald and Gobeil, 2012), 동시베리아해 망간단괴에서 특징적으로 높은 Mn 함량을 나타내는 것으로 판단된다.

결 론

동시베리아 북부 해역에서 획득된 망간단괴에 대하여, 광물학적 및 지구화학적 분석을 실시하여 그 특성을 파악하고, 이를 기반으로 망간단괴의 성인에 대하여 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 동시베리아해에서 산출되는 망간단괴를 구성하는 산화망간광물은 주로 부서라이트, 베네사이트, 버나다이트 등이다.

(2) 동시베리아해 망간단괴의 주요한 특징인 방사상대에는 주로 침-구상조직으로 구성되며, 층상대에서는 주상조직 또는 침상조직이 발달한다. 괴상대는 침-구상조직과 괴상조직들이 함께 어우러져 나타난다.

(3) 동시베리아해 망간단괴는 태평양, 인도양에서 산출되는 망간단괴와 비교하여 Mn은 풍부하지만 Fe의 함량은 매우 부족하다.

(4) 동시베리아해에서 산출되는 망간단괴들은 모두 속성기원일 것으로 판단된다. 미세조직 간의 화학적 성분 차이가 거의 나타나지 않기 때문에 단괴는 성장하는 동안 하나의 성인을 가질 가능성이 크다. 동시베리아해 망간단괴에서 특징적으로 높은 Mn의 함량은 북극해의 특수한 주변 환경에 의한 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 대한민국 해양수산부(MOF, the Ministry of Oceans and Fisheries, Korea)의 재원으로 한국극지연구소(KOPRI, Korea Polar Research Institute) 과제 PM16050의 지원으로 수행되었다. 북극해 탐사에 참여하여 시료 채취에 도움을 준 경상대학교 지질과학과의 이부영 석사, 실내실험과 자료 처리에 많은 도움을 준 경상대학교 지질과학과 점토실험실의 정선화, 최재영 학생 및 해양과학기술원 오지혜 연구원에게 감사를 표합니다. 부족한 원고를 열심히 읽고 유익한 지적을 하여 주신 김진욱 교수님과 익명의 심사자에게도 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Banerjee, R., Roy, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, S., and Miura, H. (1999) Petrogenesis of ferromanganese nodules from east of the Chagos archipelago, Central Indian Basin, Indian Ocean. *Marine Geology*, 157, 145-158.
- Baturin, G.N. and Dubinchuk, V.T. (2011) The composition of ferromanganese nodules of the chukchi and East Siberian Seas. *Doklady Earth Sciences*, 440, 1258-1264.
- Baturin, G.N., Dubinchuk, V.T., and Novigatsky, A.N. (2016) Phase distribution of elements in ferromanganese nodules of the Kara Sea. *Doklady Earth Sciences*, 471, 1199-1203.
- Baturin, G.N., Dubinchuk, V.T., Ovsyannikov, A.A., and Rashidov, V.A. (2017) Ferromanganese nodules from the East Siberian Sea near Bennett Island. *Oceanology*, 57, 707-715.
- Bogdanova, O.Yu., Gorshkov, A.I., Novikov, G.V., and Bogdanov, Yu.A. (2008) Mineralogy of morphogenetic types of ferromanganese deposits in the world ocean. *Geology of Ore Deposits*, 50, 462-469.
- Bonatti, E., Kraemer, T., and Rydell, H. (1972) Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. In: Horn, D.R. (Ed.), *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*. NSF. Washington D.C., pp. 149-166.
- Choi, H.S., Chang, S.-W., and Lee, S.-R. (2000) Correlation between mineralogical and chemical compositions of the micro-textures in manganese nodules. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 13, 205-220 (in Korean with English abstract).
- Hein, J.R. and Koschinsky, A. (2014) Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (eds.), *Treatise on Geochemistry* (2nd ed.), vol.13, Elsevier, Oxford, 273-291.
- Korea Energy Economics Institute (KEEI) (2010) Present state and future of the Arctic resource development, research report, 10-03, 105p.
- Macdonald, R.W. and Gobeil, C. (2012) Manganese sources and sinks in the Arctic Ocean with reference to periodic enrichments in basin sediments. *Aquatic Geochemistry*, 18, 565-591.
- Marz, C., Stratmann, A., Matthiessen, J., Meinhardt, A.-K., Eckert, S., Schnetger, B., Vogt, C., Stein, R., and Brumsack, H.-J. (2011) Manganese-rich brown layers in Arctic Ocean sediments: Composition, for-

- mation mechanisms, and diagenetic overprint. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 7668-7687.
- Ministry of Maritime Affairs and Fisheries (MOMAF) (2003) A report on 2002 deep seabed mineral resources exploration. CRPM137-00-1503-5, Seoul, 683p.
- Murray, J. and Renard, A.F. (1891) Report on deep-sea deposits. Report on the Scientific Result of the Voyage of H.M.S. challenger During the Years 1873-1876. Neil and Co., Edinburgh, 520p.
- Nordenskjold, A.E. (1881) The voyage of the Vega round Asia and Europe. Vol. 1, Macmillan and Co., London, 564p.
- Pal'chik, N.A., Grigor'eva, T.N., and Moroz, T.N. (2013) Natural and synthetic manganese minerals. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 58, 138-143.
- U.S. Geological Survey (USGS) (2008) Circum-Arctic Resource Appraisal; Estimates of Undiscovered Oil and Gas North of the Arctic Circle. USGS Fact Sheet 2008-3049, Washington D.C.
- Wegorzewski, A.V. and Kuhn, T. (2014) The influence of suboxic diagenesis on the formation of manganese nodules in the Clarion Clipperton nodule belt of the Pacific Ocean. *Marine Geology*, 357, 123-138.
- Zhong, Y., Chen, Z., Gonzalez, F.J., Hein, J.R., Zheng, X., Li, G., Luo, Y., Tian, Y., and Wang, S. (2017) Composition and genesis of ferromanganese deposits from the northern South China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 138, 110-128.

Received December 18, 2017, Revised December 26, 2017,
Accepted December 27, 2017, Associate Editor: Jinwook Kim