

망간殼의 構造 및 成因研究

A Study on the Genesis and Formation  
of Ferromanganese Crusts

1987. 2.

韓國科學技術院  
海洋研究所

# 提 出 文

海洋研究所長 貴下

本 報告書を “망간殼의 構造 및 成因研究” 事業의 最終報告書로 提出합니다.

1987 年 2 月 28 日

韓國科學技術院 海洋研究所

研 究 員：姜 正 極

柳 星 熙

# 要 約 文

## I. 題 目

망간殼의 構造 및 成因研究

## II. 研究開發의 重要性 및 目的

國家經濟 및 産業의 급속한 成長에 따라 에너지 및 金屬鑛物資源의 需要가 급증하고 있다. 陸上에 賦存하는 主要 金屬鑛物資源과 에너지資源이 점차 消盡되고 있으며, 石油波動으로 인한 資源의 武器化 時代가 시작된 作今の 狀況들은 人類로 하여금 鑛物·에너지資源의 重要性을 재차 認識하게 하였고 深海底 鑛物資源開發에 눈을 뜨게 하였다. 深海底 鑛物資源중에는 망간, 니켈, 코발트 등의 主要 戰略金屬成分이 풍부하게 含有되어 있다. 이들 資源鑛物들은 우리나라 經濟와 産業이 더욱 伸張하기 위해 필수적인 資源으로 지금까지 全量 海外輸入에 의존하고 있으며, 今世紀末 경에는 이들 金屬鑛物資源의 輸入量이 年間 약 20억불에 이를 것으로 추정된다. 이러한 추세에 國家의 지속적인 經濟發展과 産業成長을 위해 金屬鑛物資源의 長期的·安定的 供給對策과 이에 따른 資源開發이 시급하다.

최근 世界 先進國에서는 海底로부터 鑛物資源 確保方案의 일환으로 排他的 經濟水域내에 分布하는 망간殼에 대한 探查 및 開發技術研究에 역점을 두고 있다.

망간殼이 새로운 海底 鑛物資源으로 망간團塊에 비해 開發價値가 높은 점은 開發에 따른 危險性이 적고 開發技術이 용이한 것 외에 망간團塊에 비해 약 3배정도의 높은 Co 含量과 多量의 Pt가 含有되고 있는 점이다. 本 研究는 장차 海底 鑛物資源開發의 國家的 研究事業에 필요한 資料를 제공하기 위하여 海底 망간殼에 대한 分布狀況 및 物理·化學的인 性質을 究明하고 鑛物學的 研究를 통해 成因을 밝히는데 그 目的을 두었다.

### III. 研究開發의 內容

1. 海底 망간鑛床의 鑛物學的·化學的 性質 究明
2. 망간殼의 産出樣狀과 分布地域의 地質環境 分析
3. 망간殼 構成鑛物 및 化學成分을 지배하는 海洋環境 分析
4. 망간殼 形成메카니즘과 起源解析을 위한 內部 微細構造 研究

### IV. 研究開發의 結果

1. 深海底 産出 대표적인 鑛物資源인 망간團塊와 망간殼의 相異性은 鑛物學的·化學的으로 뚜렷하다.
2. 水深 800 ~ 2,500 m 이내의 海底山 傾斜面에 分布하는 망간殼은 海底山 表面을 3 ~ 5 cm 두께로 被覆하고, 약 1% 정도의 Co 含量, 1 g/ton의 Pt 를 含有하는 等 開發價値가 높다.
3. 망간殼 形成 海洋環境은 강한 海流가 흐르며 碎屑性堆積物의 堆積이 없는 地域에서 産出하므로 망간殼 內部에 不純物이 적고, 망간團塊와 比較할 때 單位體積當 金屬含量이 높다.
4. 海底鑛業의 技術的인 側面에서 망간殼은 망간團塊에 비해 採鑛이 容易하며, 排他的 經濟水域내에 多量 分布하고 있어 獨自的 開發이 可能하다.

## Summary

### I. Title

A study on the genesis and formation of ferromanganese crusts.

### II. Significance and objective of the study

Co-rich ferromanganese crusts occur throughout the Pacific Ocean and may have greater potentials for commercial recovery over the better known and studied manganese nodules. Compared to nodules, crusts may be closer to commercial viability because they have a higher total contained metal value of strategic metals such as cobalt, nickel, manganese, and platinum. Furthermore, the crust deposits are generally found at the depth of a quarter to that of nodules, and thus may be technologically easier to recover. However, the mineralogical and chemical characteristics of this long-neglected mineral resources are poorly understood until marine scientists have been recently interested in.

The objective of this study is, primarily, recognition of the resource potential of the crust and their associated strategic metals by data compilation from earlier studies based on a number of geological and oceanological parameters that are believed to influence upon the occurrence and the distribution of the crusts. In addition, this study aims at understanding the genesis and formation mechanism of the crusts by an intensive research in mineralogy and texture with three crusts recovered from different geological environment.

### III. Scope of the Study

1. For a better understanding of the physical characteristics of crust deposits, compilation of existing data on occurrence and distribution modes, mineralogy, and geochemistry.

2. Collection and analysis of relationships between crusts and various parameters such as metal contents, thickness, geography, geological and oceanographical environments.
3. Analysis of mineral facies and internal microtexture in crusts divided into several sublayers, and their application to interpretate mode of formation and genesis.

#### IV. Results of the study and suggestions.

1. Manganese crusts generally occur near from seamount areas at the depth ranging from 800 to 2,500 meters. Their average thickness is around 3—5 centimeters.
2. The crust contains about 2.5 to 4 times more cobalt than the nodule, whereas a lot less nickel and copper.
3. The formation modes and mechanisms of crust appear to be very similar to those of nodules with a few exceptions such as geological and oceanographical parameters in the depositional condition.
4. The technology for crust mining is beginning to explore as the knowledge on crust characteristics and distributions expand. On the positive side, major crust deposits occur at the depth of a quarter to the nodule-found depth, and may be more commercially interesting on a small scale than nodule mining.

# 目 次

要 約 文

圖 目 次

表 目 次

寫 真 目 次

序 論 .....	1
第一章 망간殼 鑛物組成 研究 .....	3
第一節 海底 망간殼의 鑛物學的 考察 .....	7
1.1. 一般的 性質 .....	7
1.2. 망간酸化鑛物 .....	7
1.3. 鐵酸化鑛物 .....	14
1.4. 附隨鑛物 .....	14
第二節 試料 및 分析方法 .....	16
2.1. 試料 .....	16
2.1.1. 深海底 망간殼 .....	16
2.1.2. 中央太平洋 海底山 망간殼 .....	18
2.1.3. 大西洋 弧狀列島 망간殼 .....	18
2.2. 分析 方法 .....	19
第三節 망간殼 組成鑛物 分析結果 및 討議 .....	22
3.1. X-線 廻折分析 .....	22
3.2. 망간殼의 光學的 特性 .....	22
3.3. 망간殼 內部 鑛物相變化 .....	26

第二章	망간殼의 地化學的 特性	29
第一節	金屬元素 起源	33
第二節	망간殼의 地化學的 特性	39
2.1.	太平洋 海底山 海域	39
2.2.	深海底	53
2.3.	熱水起源 망간殼	57
第三章	망간殼의 形成 및 分布	61
第一節	망간殼 形成	65
1.1.	망간殼 起源	65
1.2.	망간殼의 構造 및 成長速度	68
第二節	망간殼의 産出分布	70
2.1.	망간殼 産出 海底地形 및 環境	70
2.2.	基底岩의 地質學的 環境	73
第四章	망간殼 成長構造 研究	79
第一節	망간殼 內部構造 및 微細組織	83
1.1.	未結晶質酸化物의 微細組織	84
1.2.	結晶質酸化物의 微細組織	87
1.3.	龜裂帶 및 空隙내의 微細組織	88
第二節	망간殼의 成因과 發達	90
2.1.	海底山 망간殼의 成長構造	90
2.2.	弧狀列島 망간殼의 成長構造	93
2.3.	深海底 망간殼의 成長構造	94
結 論		115
參考文獻		117



# Contents

	<b>Page</b>
<b>Summary</b>	
<b>List of Figures</b>	
<b>List of Tables</b>	
<b>List of Photos</b>	
<b>Introduction</b> . . . . .	1
<b>Chapter I. Mineralogy of Ferromanganese Crusts</b> . . . . .	3
Section 1. Mineralogical composition . . . . .	7
1.1. General characteristics . . . . .	7
1.2. Manganese oxide minerals . . . . .	7
1.3. Iron oxide minerals . . . . .	14
1.4. Accessory minerals . . . . .	14
Section 2. Samples and methods of analysis . . . . .	16
2.1. Sample descriptions . . . . .	16
2.1.1. Deep-sea abyssal hill crust . . . . .	16
2.1.2. Mid-Pacific seamount crust . . . . .	18
2.1.3. Island Arc crust . . . . .	18
2.2. Methods of analysis . . . . .	19
Section 3. Results and discussions . . . . .	22
3.1. X-ray diffraction method . . . . .	22
3.2. Optical characteristics . . . . .	22
3.3. Intra-crust mineralogical variability . . . . .	26

<b>Chapter II. Geochemistry of Ferromanganese Crusts</b> . . . . .	<b>29</b>
Section 1. Origin of metallic elements . . . . .	33
Section 2. Geochemical characteristics . . . . .	39
2.1. Mid-Pacific seamount . . . . .	39
2.2. Deep sea abyssal hill . . . . .	53
2.3. Hydrothermal crusts . . . . .	57
<b>Chapter III. Formation and Occurrence of Ferromanganese Crusts</b> . . . . .	<b>61</b>
Section 1. Formation of crust . . . . .	65
1.1. Origin of crust . . . . .	65
1.2. Growth rate and internal structure . . . . .	68
Section 2. Occurrence of crust . . . . .	70
2.1. Submarine geography and topography . . . . .	70
2.2. Geological characteristics of substrate . . . . .	73
<b>Chapter IV. Growth Structure of Ferromanganese Crusts</b> . . . . .	<b>79</b>
Section 1. Internal structure and microtexture . . . . .	83
1.1. Microtexture of ferromanganese oxides . . . . .	84
1.2. Microtexture of manganese oxides . . . . .	87
1.3. Microtexture within cracks and interstices . . . . .	88
Section 2. Genesis and growth of crust . . . . .	90
2.1. Growth structure of seamount crust . . . . .	90
2.2. Growth structure of Island Arc crust . . . . .	93
2.3. Growth structure of abyssal hill crust . . . . .	94
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>115</b>
<b>References</b> . . . . .	<b>117</b>

## List of Figures

Fig. 1.	Sketch of the ferromanganese crust fragment showing centimetric macrolayer and finely laminated microlayer in sample 106D . . . . .	19
Fig. 2.	X-ray diffraction patterns of seamount crust . . . . .	24
Fig. 3.	X-ray diffraction patterns of deep-sea hill crust . . . . .	25
Fig. 4.	Vertical profile of (a) dissolved aluminium, (b) dissolved silicon, (c) dissolved manganese in the central north Pacific, (d) dissolved manganese over the Galapagos hydrothermal vent area, (e) lead, (f) zinc, (g) nickel, and (h) cadmium . . . . .	37
Fig. 5.	Exclusive economic zone showing average cobalt value (wt. %) and Mn/Fe ratio for each area . . . . .	41
Fig. 6.	Metal (Mn, Fe, Co, Ni) content versus water depth . . . . .	44
Fig. 7.	Metal (Mn, Fe, Co, Ni) content versus latitude . . . . .	47
Fig. 8.	Variation of Mn in ferromanganese crusts and nodules in Pacific . . . . .	49
Fig. 9.	Variation of Fe in ferromanganese crusts and nodules in Pacific . . . . .	50
Fig. 10.	Variation of Co in ferromanganese crusts and nodules in Pacific . . . . .	51
Fig. 11.	Variation of Ni in ferromanganese crusts and nodules in Pacific . . . . .	52
Fig. 12.	Vertical variation of Fe, Mn, Ni, Cu and Co, and the different subzone of the total ferromanganese crust . . . . .	54
Fig. 13.	Adsorption isotherm of cobalt on hydrous manganese dioxide, iron oxide and illite . . . . .	67
Fig. 14.	Maximum and average maximum crust thicknesses . . . . .	72
Fig. 15.	Percent crust cover as a function of slope . . . . .	76
Fig. 16.	Crust thickness versus depth . . . . .	77

## List of Tables

Table 1.	Manganese oxide minerals reported in marine manganese deposits . . . . .	8
Table 2.	Powder patterns of selected manganese nodules . . . . .	10
Table 3.	Correlations of X-ray powder diffraction data for todorokite and related compounds . . . . .	12
Table 4.	Correlations of X-ray powder diffraction data between compounds of the birnessite group . . . . .	13
Table 5.	Iron oxide minerals reported in marine manganese deposits . . . . .	15
Table 6.	Sample location and description . . . . .	17
Table 7.	Subsample assemblage of the two selected manganese crust . . . . .	21
Table 8.	Mineral assemblage of the two manganese crust as revealed by X-ray diffraction . . . . .	23
Table 9.	Speciations, concentrations and distribution types of trace elements in ocean water . . . . .	35
Table 10.	Average chemical compositions of crust from < 2,500m water depth . . . . .	40
Table 11.	Comparison of metal content in crusts and nodules . . . . .	42
Table 12.	Average chemical composition of crusts from different range of water depth . . . . .	43
Table 13.	Chemical composition of manganese crust occurred in deep-sea abyssal hill . . . . .	53
Table 14.	Chemical composition variation from a continuous sampling profile . . . . .	55
Table 15.	Rare earth element for samples from sampling series across the crust . . . . .	56
Table 16.	Chemical composition of hydrothermal Mn-rich crusts and Fe-rich crusts . . . . .	58
Table 17.	Average crust thickness for each substrate type . . . . .	74
Table 18.	Average crust metal content versus substrate type . . . . .	75

## List of photos

Photo 1.	Botryoidal growth of Fe-rich amorphous oxides	97
Photo 2.	High magnification of photo 1	98
Photo 3.	High magnification of botryoid	99
Photo 4.	Laminated texture of Fe-rich amorphous oxides	100
Photo 5.	Columnar texture and laminated texture	101
Photo 6.	Botryoidal accretion with different chemical composition	102
Photo 7.	Columnar texture with various botryoid size	103
Photo 8.	Organisms within laminated texture	104
Photo 9.	Columnar and pillar texture on substrate	105
Photo 10.	Different growth mode of Fe-rich amorphous oxides	106
Photo 11.	Oxide concretions and chemical reaction rim on substrate	107
Photo 12.	Alternative development of laminated and columnar texture	108
Photo 13.	Sequential distribution of Fe-rich amorphous oxides	109
Photo 14.	Horizontal and vertical remobilization of manganese oxide in sediment layer	110
Photo 15.	Vertical remobilization of manganese oxide in sediment layer	111
Photo 16.	Dendritic texture of manganese oxide	112
Photo 17.	Dendritic feature of remobilized manganese oxide	113
Photo 18.	Micro-nodule as a component in crust	114

## 序 論

地球表面의 71%를 차지하는 廣大한 海洋에는 各種 資源이 潛在하고 있어 先進諸國들은 海底 金屬鑛物資源 開發研究事業을 장기적 資源鑛物 供給계획의 일환으로 수행하고 있다. 따라서 海洋底面에 부존하는 有用 金屬鑛物資源중 經濟性 및 産業性이 높은 망간團塊 (Manganese nodule)의 研究와 採鑛方法에 대해 오래전부터 노력을 집중하여 왔으며, 금세기내 상업적 개발이 가능하도록 개발능력을 시험하고 있다. 최근에 망간團塊와 비교되는 海底 鑛物資源으로서 망간殼 (Manganese crust)에 대한 관심이 높아짐에 따라 이의 開發에 역점을 두어 分布狀況 및 化學成分에 대한 연구가 세계적으로 활발하다.

망간殼은 產出地域과 金屬含量 등의 物理·化學的 觀點에서 망간團塊와 구별된다. 망간殼은 戰略的, 經濟的으로 중요한 세가지 금속원소인 Mn, Co, Pt를 高濃度로 含有하고 있을 뿐만 아니라, Fe, Ni, Pb, Ti, Ce 등의 원소들도 풍부하게 含有하고 있다. 海底鑛業에서 가장 중요하게 생각되는 金屬인 코발트는 망간殼에서 망간團塊보다 약 3배가 많은 0.9%의 평균함량을 가지며, 최고 1.8%까지 含有되어 있다. 망간殼의 평균 망간 함량은 약 25%로써 망간團塊의 평균함량보다 5% 정도 높다. 특히 中央太平洋 海底山에서 형성된 망간殼은 1g/ton이상의 品位를 갖는 백금을 含有하고 있다.

망간殼은 주로 太平洋 沿岸國들의 200마일 排他的 經濟水域 (Exclusive Economic Zone)內에 분포되고 있다. 망간團塊가 수심 4,000~6,000 m의 深海底 堆積物위에 군집되어 있는 것과는 달리, 망간殼은 수심 800~2,400 m의 海底山 및 海底山脈의 斜面에서 火山岩質 岩盤을 평균 3~5 cm 정도 두께로 被覆하여 나타나고 있다. 망간殼이 분포하는 海底山은 대개 4,000 만년 이전에 形成된 것으로서, 海底山の 연령이 오래된 것일수록 망간殼의 두께는 두터우며 백금의 함량도 높다. 망간殼이 經濟性, 戰略性이 높은 원소들을 함유하고 있다는 점 외에도, 유엔 海洋法協約하에서 海底鑛物資源 開發에 예견되는 危險性이 적으며 技術的 側面에서 深

海底鑛業보다 용이한 점 등이 망간殼 開發의 이점이 되고 있다. 따라서 海底鑛業을 위한 海底鑛物探查 및 開發研究에 관한 세계적 추세는 망간殼에 집중되어 있으며, 미국, 일본, 독일 등의 국가들은 太平洋 島嶼國家들의 排他的 經濟水域내에 분포하고 있는 망간殼의 潛在力 評價에 최대의 노력을 경주하고 있다.

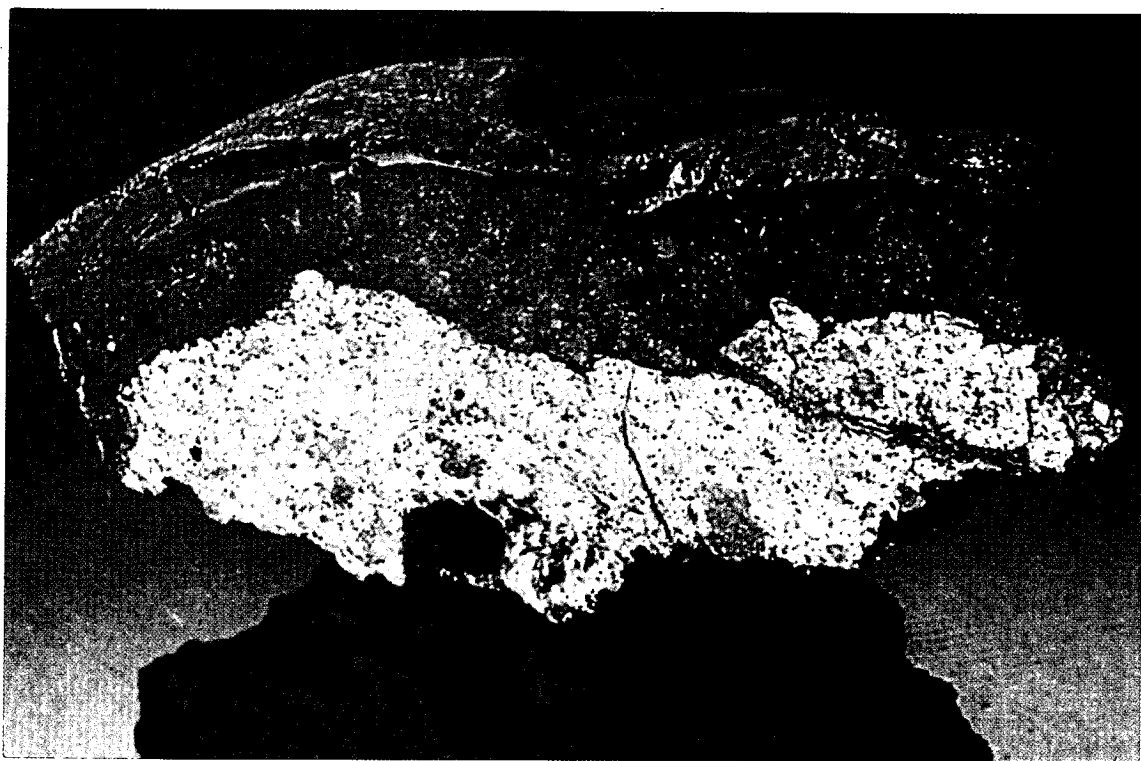
韓國은 1980年代에 접어들어 深海底 鑛物資源에 대한 관심을 갖게 되어 심해저 광물자원 개발을 위한 대책연구 및 심해저 광물자원 개발연구 등을 실시하였으며, 태평양 망간團塊 부존해역에 대한 탐사활동도 수행하였다.

本 研究는 태평양 해역에 부존하는 망간殼의 化學的 性質, 鑛物學的 性質, 分布狀況 등을 기존 보고된 자료를 이용하여 정리하였으며, 한편으로 망간團塊가 밀집해서 분포하는 海域과 海底山에서 각각 채취된 망간殼을 대상으로 鑛物學的, 構造的 관찰을 통한 망간殼의 形成起源을 연구하여 장차 망간殼에 대한 國家的 研究에 자료를 제공하고자 수행되었다.

# 第一章 망간殼 鑛物組成 研究







A typical thick ferromanganese crust on basaltic substrate from Mid-Pacific seamount ( $13^{\circ} 09'N$ ,  $165^{\circ} 29'W$ ; 2,100m water depth)



# 第一章 망간殼 鑛物組成 研究

망간團塊와 더불어 망간殼의 鑛物組成에 관한 研究는 Murray and Renard ( 1891 )에 의해 최초로 報告된 이후 지금까지 여러 學者들에 의해 계속 수행되고 있다. 망간殼이 산출되는 지역의 地質環境에 따라 鑛物相이 달라지므로, 망간殼 연구를 위해서는 地質環境과 더불어 鑛物學的 研究가 기본적으로 검토되어야 한다.

## 第 1 節 海底 망간殼의 鑛物學的 考察

### 1. 1. 一般的 性質

海底 망간殼을 구성하는 鑛物은 여러 광물이 불규칙하게 혼합된 複合體로서 해저에서 형성되는 自生鑛物과 碎屑性鑛物, 半콜로이드 (subcolloids) 상태의 無機物質과 微化石 등의 有機物質, 그리고 粘土質鑛物과 火成岩類의 岩片 등 다양한 성분으로 구성되어 있다 (Burns and Burns, 1977). 構成鑛物 粒子는 高倍率의 顯微鏡 및 電子顯微鏡하에서만 식별이 가능하며, 이들 광물은 結晶度 (crystallinity)가 매우 낮고 복잡한 內部構造를 이루고 있다. X-線 廻折分析에 의하면 주요 구성광물은 망간酸化物, 鐵水酸化物 등이며 粘土鑛物 및 碎屑性鑛物이 附隨鑛物로 함유되어 있다 (Haynes et al., 1982).

### 1. 2. 망간酸化鑛物

해저에서 산출되는 망간酸化鑛物은 低溫性 鑛物로서 結晶度가 매우 낮은 微結晶質 상태로 존재한다 (Buser and Grütter, 1956; Manheim, 1965; Burns and Burns, 1977; Haynes et al., 1982). 망간산화광물은 Psilomelane의 變種으로 기재된 이후 (Murray and Renard, 1891), Buser and Grütter (1956)

Table 1. Manganese oxide minerals reported in marine manganese deposits, after Burns and Burns (1977)

Group	Mineral or compound	Formula	Cell parameters
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	pyrolusite (polianite)	MnO <sub>2</sub>	$a_0=4.39; c_0=2.87;$ $z=2$
—	ramsdellite	MnO <sub>2</sub>	$a_0=4.53; b_0=9.27;$ $c_0=2.87; z=4$
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	nsutite (yokosukaite)	(Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup> ) (O,OH) <sub>2</sub>	$a_0=9.65; c_0=4.43;$ $z=12$
Hollandite	hollandite	(Ba,K) <sub>1-2</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> ·xH <sub>2</sub> O	$a_0=9.96; c_0=2.86;$ $z=1$ $a_0=10.03; b_0=5.76;$ $c_0=9.90; \beta=90^\circ 42';$ $z=2$
Hollandite	cryptomelane	K <sub>1-2</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> · xH <sub>2</sub> O	$a_0=9.84; c_0=2.86;$ $z=1$ $a_0=9.79; b_0=2.88;$ $c_0=9.94; \beta=90^\circ 37';$ $z=1$
Hollandite	manjiroite	(Na,K) <sub>1-2</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> · xH <sub>2</sub> O	$a_0=9.92; c_0=2.86;$ $z=1$
Hollandite	coronadite	Pb <sub>1-2</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> · xH <sub>2</sub> O	$a_0=9.89; c_0=2.86;$ $z=1$
Psilomelane	psilomelane or romanèchite	(Ba,K,Mn,Co) <sub>2</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ·xH <sub>2</sub> O	$a_0=9.56; b_0=2.88;$ $c_0=13.85; \beta=92^\circ 30';$ $z=2$ $a_0=8.254; b_0=13.40;$ $c_0=2.864; z=1$
Birnessite	synthetic Na manganese(II,III) manganate(IV)	Na <sub>4</sub> Mn <sub>14</sub> O <sub>27</sub> ·9H <sub>2</sub> O	$a_0=8.54; b_0=15.39;$ $c_0=14.26; z=60$
	synthetic man- ganese(III) manganate(IV)	Mn <sub>7</sub> O <sub>13</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$a_0=2.84; c_0=7.27;$ $z=2$
	("7-Å manganite" or manganous manganite)	(4MnO <sub>2</sub> ·Mn(OH) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	( $a_0=5.82; c_0=14.62$ )
Chalcophanite	chalcophanite	ZnMn <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$a_0=7.54; b_0=7.54;$ $c_0=8.22; \alpha=90^\circ;$ $\beta=117^\circ 12'; \gamma=120^\circ;$ $z=2$

Table 1. Continued

Group	Mineral or compound	Formula	Cell parameters
Chalcophanite	aurorite	$(\text{Ag}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
Ranciéite	ranciéite	$(\text{Ca}, \text{Mn})\text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
Buserite	buserite or synthetic sodium (manganese(II,III) manganite(IV) hydrate) (10-Å manganite)	$(\text{Na}, \text{Mn})\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ or $3\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$(a_0 = 8.41; c_0 = 10.01; z = 2)$
Todorokite	todorokite (delatorreite)	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Mn}^{2+})_2 \text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ or $\text{R}^{2+}\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$	$a_0 = 9.75; b_0 = 2.849; c_0 = 9.59; \beta = 90^\circ$
Todorokite	woodruffite	$(\text{Zn}, \text{Mn})_2 \text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$a_0 = 8.42; c_0 = 9.28; z = 2$
Oxide Hydroxides:			
$\alpha$ -MnOOH	groutite	MnOOH	$a_0 = 4.56; b_0 = 10.70; c_0 = 2.85; z = 4$
$\beta$ -MnOOH	feitknechtite	MnOOH	$a_0 = 3.32; c_0 = 4.71; z = 1$
$\gamma$ -MnOOH	manganite	MnOOH	$a_0 = 8.88; b_0 = 5.25; c_0 = 5.71; \beta = 90^\circ$
Spinel	jacobsite	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	$a_0 = 8.474$
Spinel	hausmannite	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$a_0 = 5.76; c_0 = 9.44; z = 4$
Spinel	$\alpha$ -vredenbergite	$(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$	$a_0 = 5.78; c_0 = 9.35; z = 4$
Spinel	hetaerolite	$\text{ZnMn}_2\text{O}_4$	$a_0 = 5.75; c_0 = 9.17; z = 4$
—	crednerite	$\text{CuMnO}_2$	$a_0 = 5.58; b_0 = 2.87; z = 4; \beta = 104^\circ$
	partridgeite	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$a_0 = 9.43; z = 16$
	bixbyite	$\alpha\text{-(Mn, Fe)}_2\text{O}_3$	$a_0 = 9.39; z = 16$
	braunite	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6^{3+}\text{O}_8 \cdot [\text{SiO}_4]$	$a_0 = 9.44; c_0 = 18.76; z = 8$

에 의해 7Å manganite, 10Å manganite 및  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>로 분류되었다. 현재 보편적으로 사용되고 있는 명칭은 Burns and Burns (1977)에 의해 제안된 Todorokite, Birnessite와  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>이다. 이밖에 드물게 Pyrolusite, Ramsdellite, Nsutite, Cryptomelane과 Psilomelane 등이 있다 (Table 1).

$\delta$ -MnO<sub>2</sub>는 일명 Vernadite라고도 불리워지며 망간궤를 구성하는 주요 망간酸化鑛物로서 X-線廻折分析에서 1.4 Å과 2.4 Å의 특징적인 두 屈折피크를 보인다.  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>의 두 屈折피크의 尖度 (sharpness)는 Mn/Fe비가 증가할수록 커지며, X-ray amorphous iron (FeOOH· $\chi$ H<sub>2</sub>O)과 항상 공존한다 (Table 2).

Table 2. Powder patterns of selected manganese nodules, after Cronan and Tooms (1969)

Todorokite		Birnessite		Todorokite		$\delta$ -MnO <sub>2</sub>			
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I		
9.80	100	7.18	100	9.70	100	2.43	broad		
4.81	75			7.20	80				
4.45	50	3.57	30	4.80	50				
2.45	55			3.57	20				
2.40	50	2.44	20	2.44	30				
2.36	30	1.41	15	2.39	25				
2.23	40			2.35	15				
2.13	25			2.25	20				
1.97	25			1.42	30			1.42	30
1.91	10							1.39	10
1.77	15							1.41	broad
1.53	35								
1.42	35								
1.40	10								

Todorokite는 망간團塊내에서 가장 우세하게 산출되는 망간酸化鑛物로 光學的으로 엷은 灰色을 띠고 있으며, 異方性 (anisotropy)이다. 結晶은 작은 針狀의 미세한 結晶들이 모여 放射狀의 結晶形을 나타낸다. X-線廻折分析에서는 9.8Å과 4.8Å에서 강한 屈折피크를, 2.4Å과 1.42Å에서 약한 屈折피크를 보이는 특징을 갖

는다. 이는 지형이 평탄한 심해저에서 산출되는 망간團塊의 주구성광물이지만, 海底山(seamounts)에서 산출되는 망간團塊나 망간殼에서는 거의 나타나지 않고 있다(Table 3). 海底面擴張帶(sea-floor spreading center)에 분포하는 熱水起源 망간殼의 주요 구성광물로도 보고되고 있다. Birnessite는 光學的으로 Todorokite와 유사하나 結晶이 얇은 板狀으로 나타나며, Chalcophanite와 동일한 結晶構造를 갖는다(Giovanoli et al., 1970). 이는 海底山이나 수심이 비교적 얇은 해양저 망간團塊에서 주로 산출되고 있으며, 深海底盆地的 망간團塊에서는 아주 드물게 산출된다(Halbach et al., 1981). X-線 廻折分析에서는 7.08~7.27 Å과 3.35~3.6Å에서 강한 屈折피크를 보이며, 2.46Å, 2.33Å, 2.30Å 그리고 1.71Å에서 약한 屈折피크를 보인다(Table 4).

一般的으로 세 망간鑛物의 結晶度는 Todorokite가 제일 높고, Birnessite,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>의 순서로 낮아진다(Glover, 1977). 이들의 산출상은 鑛床形成環境의 酸化度(redox potential)에 따라 결정된다(Cronan, 1967; Cronan and Tooms, 1969; Glasby, 1972; Calvert, 1978). 海底山の 頂上部나 中央海嶺(Mid-ocean Ridges)과 같은 높은 酸化環境에서는  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>가 주로 산출되며, 硅質有機物을 포함하는 深海底堆積環境의 낮은 酸化度 지역에서는 Todorokite가 풍부하게 산출된다. 망간酸化鑛物이 형성되는 지역의 底層海流(bottom current)의 특성도 광물형성에 영향을 미친다. Addy(1978)에 의하면 南極底層海流(Ant-arctic bottom current)가 지나는 大西洋地域에서는 Todorokite가 산출되는 반면, 北大西洋深層海流가 지나는 淺海部에서는  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>가 산출된다. 太平洋北赤道海底 망간鑛化帶에서도 지역적인 환경의 차이에 따른 鑛物產出狀의 변화를 잘 반영한다(Barnes, 1967; Cronan, 1967; Cronan and Tooms, 1969; Meylan, 1976; Sorem and Banning, 1976; Calvert and Price, 1977). Todorokite는 北東太平洋 망간鑛化帶의 주요 산출광물로서 주로 太平洋 동쪽 大陸沿邊部와 北東 및 南東의 極地方에서 산출되고,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>는 西太平洋地域(특히 해저산 지역)에서 풍부하게 산출된다. 東太平洋의 大陸沿邊部에서는 Todorokite와 Bir-



Table 3. Correlations of X-ray powder diffraction data for todorokite and related compounds, after Burns and Burns (1977)

Synthetic ( Na , Mn ) Mn <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Todorokite ( Cuba )	Todorokite ( Japan )	Todorokite ( Austria )	Todorokite ( France )
10.0 (s)	9.6 (10)	9.68 (10)	9.60 (10)	9.58 (10)
7.28 (w)	7.1 (1/2)	7.15 (1/4 d)	7.02 (3)	6.98 (2)
5.06 (m)	4.77 (8)	4.80 (8)	4.79 (8)	4.79 (8)
4.76 (vw-d)	4.45 (2b)	4.45 (1/2d)		
3.47 (w)	4.2		3.48 (1)	3.48 (3)
3.372 (w)	3.19 (2)	3.22 (1-1/2)	3.21 (1/2)	3.22 (1)
			3.10 (3)	
				2.98 (1/2d)
2.50 (w-d)				2.88 (1/2d)
2.429 (w)	2.46 (3)	2.46 (2)	2.46 (2)	
2.38 (w-d)	2.40 (5)	2.39 (4)	2.40 (5)	2.41 (4)
	2.35 (3 b)	2.34 (1-1/2)	2.33 (2)	2.36 (2)
2.14 (vw-d)	2.22 (4)	2.22 (2)	2.23 (2)	2.19 (3)
	2.16 (1)	2.15 (1/2d)	2.15 (2)	2.15 (1/4)
	2.04 (1/2)	1.98 (1/2)	2.00 (1)	
	1.98 (2)			1.83 (1/2)
1.85 (vw-d)		1.75 (1)	1.73 (1/4d)	
	1.74 (2)			
	1.68			
	1.64 (1/2b)	1.54 (1/2)	1.55 (1)	1.56 (1/2)
1.472 (mw)	1.53 (2)			
1.42 (w)	1.42 (5)	1.42 (3)	1.43 (4)	1.43 (1)
	1.38 (2)	1.39 (1)	1.40 (1/2)	1.40 (1/4)
Todorokite ( Japan )	Todorokite Zn-bearing ( Montana )	Todorokite ( France )	Synthetic Cu - " buserite "	Synthetic Ni - " buserite "
9.66 (10)	9.60 (10)	9.65 (10)	9.6 (vs)	9.7 (vs)
	7.0 (1d)			
4.81 (8)	4.8 (6)	4.80 (4)	4.78 (vs)	4.84 (s)
	4.45 (1d)	4.15 (1)		
3.23 (7)	3.20 (1)		3.18 (w)	3.23 (m)
			3.06 (w)	
			2.75 (w)	2.751 (w)
		2.85 (4)		
	2.46 (2)	2.43 (4)	2.46 (m)	2.567 (w)
2.40 (3)	2.405 (4)		2.40 (m)	2.49 (m)
	2.34 (1)	2.36 (4)		2.41 (w)
	2.22 (2)	2.20 (1)	2.20	2.29 (w)
2.173 (4)				2.21 (m)
	1.99 (2)		1.97 (w)	1.97 (w)
1.923 (3)				
	1.75 (1/2)		1.73 (w)	1.73 (w)
1.662 (3)				
1.636 (4)				
1.599 (5)	1.54 (1)			1.537 (w)
				1.469 (m)
	1.42 (3)		1.416 (m)	1.421 (m)

Table 4. Correlations of X-ray powder diffraction data between compounds of the birnessite group, after Burns and Burns (1977)

Synthetic $\delta$ -MnO <sub>2</sub>	Synthetic $\delta$ -MnO <sub>2</sub> or manganous manganite	Synthetic manganous manganite ( " 7-Å manganite " )	Birnessite (Scotland )	Birnessite ( Massa - chusetts )
2.39 (b)	7.13 (ms)	7.4 (m)	7.27 (s)	7.31 (100)
	3.53 (w)	3.71 (w)	3.60 (w)	3.60 (w)
	2.41 (m)	2.49 (m)	2.44 (m)	2.44 (70)
	2.14 (vw, b)			
1.40 (b)	1.418 (vw)	1.44 (m)	1.412 (m)	1.418 (80)

Birnessite ( New Jersey )	Birnessite ( Japan )	Birnessite (California )	Synthetic Na <sub>4</sub> Mn <sub>14</sub> O <sub>27</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Synthetic Mn <sub>7</sub> O <sub>13</sub> ·9H <sub>2</sub> O
7.36 (100)	7.37 (100)	7.24 (s)	7.09 (100)	7.21 (100)
3.67 (90)	4.69 (10)	3.55 (mw)	3.56 (80)	3.61 (80)
	3.69 (90)			
	3.32 (50)			
2.46 (80)	3.27 (40)	2.46 (m)	2.51 (70)	2.46 (100)
	2.45 (50)			
	2.37 (70)			
	2.09 (50)			
			2.42 (60)	
			2.21 (40)	2.33 (100)
			2.15 (40)	
			2.14 (40)	2.04 (80)
			1.86 (40)	
			1.82 (40)	
			1.81 (40)	
			1.77 (20)	1.723 (80)
			1.66 (20)	
			1.63 (20)	
			1.47 (60)	1.454 (20)
			1.43 (50)	1.422 (60)
	1.41 (80)	1.424 (m)	1.41 (40)	1.391 (20)
			1.37 (20)	1.321 (20)

nessite가 함께 산출되는 것으로 보고되었다. Halbach and Ozkara ( 1979 )는 北東太平洋 망간鑛化帶에서 海底山 斜面的 망간團塊는  $\delta$ - $MnO_2$  가, 盆地에서는 Todorokite가 주구성광물로 산출된다고 하였다.

### 1. 3. 鐵酸化鑛物

鐵酸化鑛物은 해저 망간鑛床내에서 半콜로이드상태의  $Fe^{+3}$  化合物로 존재하고 있으며, 크기는 10nm이하로 X-線 廻折分析으로도 광물의 감정이 매우 어렵다 ( Glasby, 1972 ; Crerar and Barnes, 1974 ). 鐵酸化鑛物로는 Goethite (  $\alpha$ - $FeOOH$  )가 주로 산출되고 있으며 ( Buser, 1959 ; Arrhenius, 1967 ; Andrushenko and Skomyakova, 1969 ; Glasby, 1972 ), Lepidocrocite, Maghemite, Ferrihydrite, Magnetite, Hematite와 Akaganeite 등이 있다 ( Table 5 ). 이들 광물중 Goethite는 망간酸化鑛物과 밀접한 共生關係를 가지며 amorphous  $FeOOH \cdot \chi H_2O$  相으로부터 結晶化된다.

### 1. 4. 附隨鑛物

粘土類鑛物은 海底地殼을 이루고 있는 玄武岩의 풍화로부터 유래되었거나 육상으로부터 운반된 것으로 Zeolite, Illite, Chlorite, Kaolinite, Montmorillonite, Nontronite ( Fe-Smectite ), Pyrophyllite, Talc 등이 있다. 碎屑性鑛物중 硅酸鹽鑛物로는 長石類 및 石英 등이 대부분이다. 生物起源 鑛物은 물고기뼈나 상어이빨, 底棲有孔蟲이나 放散蟲 등의 잔해로서 망간團塊의 核을 이루는 경우가 많으며, Phosphorite, Apatite, Aragonite, Calcite 등이 이에 속한다.

太平洋의 망간殼에 존재하는 石英과 長石類는 風成起源이며, 일부 長石類 및 輝石, K-長石, 沸石 등의 광물은 海底 火山岩의 風化로부터 공급되는 것으로 생각된다. 方解石과 磷酸鑛物은 表層水에서의 生物學的 作用 ( biological activity ) 에 의해 공급된다.

Table 5. Iron oxide minerals reported in marine manganese deposits, after Burns and Burns (1977)

Compound	Mineral	Formula	Cell parameters (Å)
$\alpha$ -FeOOH	goethite	FeOOH	$a_0=4.65; b_0=10.02;$ $c_0=3.04; z=4$
$\beta$ -FeOOH	akaganéite	$(\text{OH}, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O})_{1-2}$ $\text{Fe}_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$	$a_0=10.48; c_0=3.028;$ $z=1$
$\gamma$ -FeOOH	lepidocrocite	FeOOH	$a_0=3.88; b_0=12.54;$ $c_0=3.07; z=4$
hydrated ferric oxyhydro- xide polymer	synthetic	$\text{FeO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x$	$a_0=5.88; c_0=9.4$
		$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$a_0=5.08; c_0=9.4$
		$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$	$a_0=8.37$
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a_0=5.04; c_0=13.77;$ $z=6$
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	maghemite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a_0=8.32; z=8$ $a_0=8.338; c_0=25.014$
Spinel	magnetite		$a_0=8.391; z=8$
Green rust	synthetic	$x\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot y\text{FeOCl}$ $z\text{H}_2\text{O}$	$a_0=3.22; c_0=24.0$
Fe(OH) <sub>2</sub>	amakinite	(Fe, Mg, Mn)(OH) <sub>2</sub>	$a_0=3.465; c_0=4.85;$ $z=2$

## 第二節 試料 및 分析方法

### 2.1. 試料

망간殼을 이루는 鑛物相은 망간酸化物과 鐵水酸化物, 그리고 粘土類 및 碎屑性鑛物로서 비교적 간단히 구분된다. 그러나 망간殼을 구성하는 主要 酸化物은 未結晶質로서 산출되기 때문에 망간酸化物과 鐵水酸化物의 감정은 망간단괴에서 보다 어렵다. 또한 특정지역에서 산출되는 熱水起源 망간殼을 제외한, 海底山 혹은 深海底 平原에서 산출되는 망간殼은 매우 느린 속도로 성장하였고 망간團塊가 성장하는 환경과는 物理·化學的으로 相異한 조건하에서 형성되고 있다. 따라서 本研究은 대표적인 地質環境하에서 형성된 망간殼의 構成鑛物 究明, 鑛物學的 相異性에 따른 海洋環境의 파악, 그리고 각 시료에 대한 鑛物相 變化現象을 밝히기 위하여 太平洋 深海底 平原, 中央太平洋 海底山, 그리고 大西洋 弧狀列島에서 형성된 망간殼을 대상으로 연구하였다 (Table 6).

#### 2.1.1. 深海底 망간殼

深海底 망간殼은 1983年 海洋研究所 太平洋 深海底 鑛物資源 開發研究의 일환으로 실시한 KONOD-1 海洋探査 調査定點 st. 8325에서 채취된 망간殼을 연구대상 시료로 선택하였다. 본 지역은 망간殼과 망간團塊가 함께 산출하는 지역으로, 망간각은 固化된 堆積層을 3~5 cm 두께로 피복하며 분포하고 있다.

연구된 시료는 최대두께 3 cm로 표면상에 반경 2 mm 크기의 타원형 乳頭狀構造를 보이고 있다. 標品은 岩色과 構成鑛物에 따라 海水와 접하는 表層에서 基底岩과 접하는 下層까지 4部分으로 구분된다. 表層(0~10 mm)은 未固結 층으로 黑色의 金屬鑛物 薄層내에 赤褐色의 퇴적물이 交互되어 있어, mm 크기의 매우 얇은 층으로 세분할 수 있다. 표층 하부에는 망간산화물로 생각되는 흑색 금속광물층이 약 3~4 mm 두께로 발달하고 있으나 경계가 뚜렷하지 않다. 망간산화물층 하부에는

Table 6. Sample location and description

Origin	Location	Water depth (m)	Descriptions
KONOD-1 St. 8325	Pacific deep sea hill  8° 03.37'N 149° 56.89'W	4855	<ul style="list-style-type: none"> <li>. ferromanganese crust with 5cm thickness on unconsolidated clayey sediment</li> <li>. mamelons in millimetric diameter on surface</li> <li>. consist of 4 layer with 10mm intervals and millimetric sublayer within layers</li> <li>. laminae of sediment</li> </ul>
R/V Sonne SO12, 85	Mid-Pacific Seamount  13° 09'N 165° 29'W	2100	<ul style="list-style-type: none"> <li>. typical seamount ferromanganese crust on hard basaltic substrate</li> <li>. relatively smooth surface with irregular mamelons</li> <li>. black, dense and metallic luster on ore part with two generation growth structure</li> <li>. relatively sharp contact between manganese crust and substrate</li> </ul>
ARCANTE-1 St. 106D	Atlantic Caribbean sea Aves Ride  13° 09.02'N 62° 53.03'W	1550 ~2940	<ul style="list-style-type: none"> <li>. rounded ferromanganese bloc with 10cm thickness and without substrate</li> <li>. smooth surface and well developed lamination</li> <li>. several centimetric macrolayer and many millimetric microlayer in macrolayer</li> <li>. relatively poorly consolidated, black to dark brown colored crust</li> </ul>

연분홍빛을 띠는 퇴적물과 회색의 금속광물이 혼합된 층이 약 10mm 두께로 존재한다. 퇴적물 표면은 망간산화물로 생각되는 흑색 광물에 의한 樹枝狀構造를 이룬다. 고화된 심해저 퇴적물과 접하는 최하부층은 약 3~4mm 두께로 층리현상을 보이고 있다. 층리는 1mm 정도의 망간산화물 박층과 그 사이에 협재하고 있는 고화퇴적물의 혼합층으로 이루어져 있다. 표층에서 하부층으로 갈수록 층의 고화도는 점점 높아지며, 상부층에는 적갈색의 퇴적물이 하부층에서는 연분홍빛의 퇴적물이 망간산화물층을 협재하고 있다.

### 2.1.2. 中央太平洋 海底山 망간殼

中央太平洋 海域에 분포하고 있는 海底山 斜面에는 망간殼이 基底岩으로 玄武岩, 固化된 火山碎屑物, 혹은 드물게 石灰岩 등을 평균 3~5cm 두께로 피복하며 산출된다. 本 研究에 사용된 해저산 망간각 대표시료는 1985년 독일 해양 탐사선 R/V Sonne에 의해 中央太平洋 海底山 一帶에서 채취된 것으로, 시료는 독일 Clausthal 공과대학의 P. Halbach 교수에 의해 제공되었다(제 1 장 표지사진).

해저산 망간각은 暗赤褐~黑色의 망간산화물로 생각되는 층이 단단한 基底岩을 4cm 정도 두께로 피복하고 있다. 成長構造와 鑛物質의 色으로 新期層인 表層과 古期層인 下層으로 區分된다. 표층은 포도상구조(보트리오이드)을 보이고 있으며, 보트리오이드 크기는 3mm 정도의 기복을 갖는다. 표층 하부에는 16mm 두께의 암적갈색층이 타원형으로 층을 이룬 구조를 보인다. 23mm 정도의 下層은 表層과 뚜렷한 경계를 이루는데, 층의 상부는 疏密하고 하부는 稠密하다.

### 2.1.3. 大西洋 弧狀列島 망간殼

해저 망간광상에 관한 연구가 활발해지고 海底 地質構造 및 地質環境이 점차 세부적으로 밝혀짐에 따라 망간광상은 深海底 뿐만 아니라 弧狀列島 주위에서도 존재한다는 것이 알려지게 되었다. 더욱이 深海底는 해양지질학적 측면에서 안정된 地體構造 環境을 보이는 반면, 弧狀列島 주위는 地震 및 火山活動을 수반하는 海底

地殼의 沈降이 서서히 일어나고 있는 지역으로 알려져 있다. 태평양 해역에서 산출하는 망간각과 호상열도에서 산출한 망간각과의 광물학적 차이를 검토하기 위해 대서양 카리비안해역에서 산출하는 망간각을 선택하였다. 본 시료는 볼란서 국립 지질연구소에서 1978년 실시한 ARCANTE-I 해양탐사시에 채취한 것 (St. 106 D4)으로 Ph. Bouysse에 의해 제공되었다 (Fig. 1).

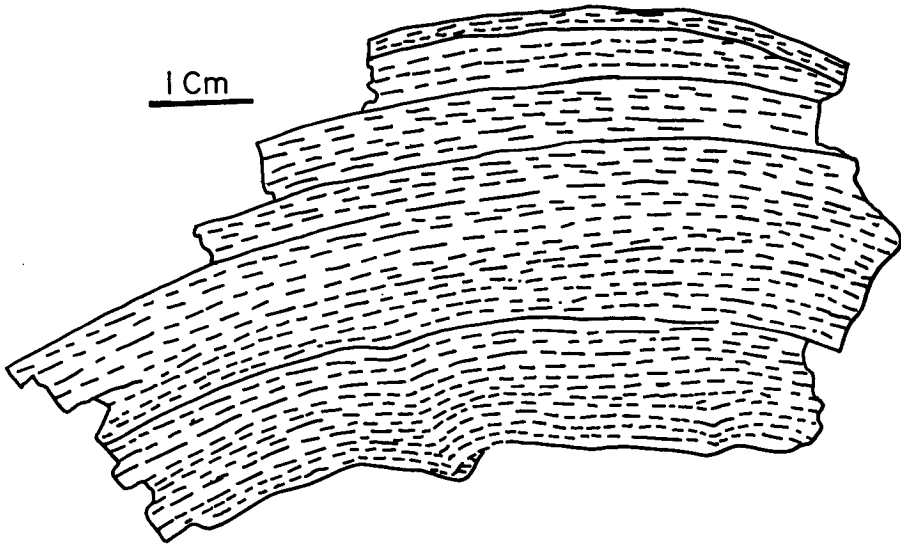


Fig. 1. Sketch of the ferromanganese crust fragment showing centimetric macrolayer and finely laminated microlayer in sample 106D

이 망간각의 표층은 얇은 갈색을 띠며 매우 평탄한 면으로 완만하게 굽어져 있다. 약 1cm간격을 갖는 6개 층으로 이루어져 있으며, 층내에는 mm두께로 얇은 층이 층리를 따라 규칙적으로 발달해 있다. 시료 채취과정에서 망간각과 기저암이 분리된 것으로 판단되며, 실제의 망간각 두께는 15cm이상 되었을 것으로 생각된다.

## 2.2. 分析 方法

연구된 시료들은 상온에서 1주일간 건조시킨 후, 광물상의 변화를 파악하고자



육안으로 관찰이 가능하며 분리가 용이한 층을 따라 분리하였다. 각 표품으로부터 분리된 시료의 두께는 가능한 일정한 간격을 유지하도록 노력하였으며, 태평양 심해저 망간각과 해저산 망간각에서 얻어진 층별시료는 표 7 과 같다. 분리된 시료는 수동식 분말기에 넣어 미분말화한 후, # 200 비금속체로 쳐 X-선 회절분석을 위한 분말시료로 준비하였다. 대서양 망간각에 대한 광물분석은 B.R.G.M.에서, 태평양 심해저 망간각과 해저산 망간각 시료에 대한 X-선 회절분석은 한국동력자원연구소 광물연구실의 협조로 실시되었으며, 이때 사용된 분석조건은 다음과 같다.

- Instrument ; Philips. PW 1730
- Target ; Cu  $K\alpha$
- Filter ; Ni
- Scan Speed ;  $2^\circ (2\theta / \text{min})$
- Chart Speed ; 1 cm / min
- Power ; 40 KV, 20 mA

한편 각 표품의 연마편을 제작하여 광학현미경 (Leitz, Orthoplan-pol) 하에서 구성광물의 광학적성질을 조사하였다.

Table 7. Subsample assemblage of the two selected manganese crust

Sample	Subsample		Main Components	Color	Remarks
	No.	depth (mm)			
Pacific deep sea hill crust	A-1	0-3	Fe-Mn material & rhythmic intercalation of sediment	black to reddish brown	surface layer with mamelons
	A-2	4-6			
	A-3	7-12	Fe-Mn material	black	thin lamination
	A-4	13-16	Fe-Mn material & sediment	dark gray to grayish brown	increase of sediment toward lower part
	A-5	17-21			
	A-6	22-26			
	A-7	27-30	Fe-Mn material	dark gray to gray	contact with substrate
Mid-Pacific seamount crust	B-1	0-4	Fe-Mn material with small amount of sediment	dark reddish brown to black from upper part to lower part	younger generation sequence with weak lamination
	B-2	5-10			
	B-3	11-16			
	B-4	17-24			hiatus of growth
	B-5	25-31			older generation sequence with compact and dense material
	B-6	32-35			
	B-7	36-39			

## 第三節 망간殼 組成鑛物 分析結果 및 討議

### 3.1. X-線 廻折分析

海底山 망간殼의 表層에서부터 基底岩 上部의 下部層까지 7개層으로 분리 분석한 결과 主構成鑛物은  $\delta$ - $MnO_2$ 이며, 碎屑性鑛物로 소량의 石英이 확인되었다.  $\delta$ - $MnO_2$ 의 넓은 屈折피크와  $3.36\text{\AA}$ 의 石英을 제외하고는 鐵水酸化合物과 기타 망간酸化合物, 그리고 碎屑性物質의 특징은 보이지 않는다. 이는 강한 background의 영향이기도 하지만, 構成鑛物의 대부분이 X-ray amorphous한 결과로 생각된다. 지금까지 조사된 海底山 망간殼의 鑛物研究 결과에 의하면 上部層에서는 주로 amorphous ferromanganese oxyhydroxide phase, 下部層으로 갈수록  $\delta$ - $MnO_2$ 와 Goethite의 屈折피크를 보이는 것으로 보고되고 있다. 한편 中央太平洋 海域에서 산출되는 망간각의 경우 磷酸鑛物이 기재되었고 하와이군도에서 산출되는 망간각은 Manjiroite와  $\delta$ - $MnO_2$ 가 주성분으로 확인되었으나, 본 연구시료에서는 磷酸鑛物 및 Manjiroite의 증거를 확인할 수 없었다 (Table 8, Fig. 2).

KONOD-1 지역의 망간각은 망간광물로  $\delta$ - $MnO_2$ 와 Todorokite, 쇄설성광물로 石英, 長石, 그리고 Phillipsite가 확인되었다. Todorokite는 하부로 갈수록 結晶度가 높아지며 쇄설성광물의 함량도 하부층에서 증가한다. 그림 3에서 나타나는 것과 같이 심해저 망간각은 상층과 하층에서 구성광물상의 큰 차이를 보인다. 상층은 주로 망간광물로 이루어져 있으나, 하층에서는 Phillipsite를 포함한 쇄설성퇴적물로 이루어져 있으며 상대적으로 망간酸化合物은 극히 적은량이 산출된다.

### 3.2. 망간殼의 光學的 特性

망간殼의 研磨片을 광학현미경하에서 관찰한 바에 의하면, 망간殼은 光學的性質을 각기 달리하는 鐵·망간混合水酸化合物, 망간酸化合物, 碎屑性鑛物 및 粘土類鑛物群으로 특징지어진다. 한편 硅質微化石이 불규칙하게 분포하고 있으며, 균열대와

Table 8. Mineral assemblage of the two manganese crust as revealed by X-ray diffraction

Sample	Subsample		Main components	Common components	Traces	Remarks
	No.	depth (mm)				
Pacific deep sea hill crust	A-1	0-3	$\delta - \text{MnO}_2$	amorphous	quartz	Fig. 3
	A-2	4-6	$\delta - \text{MnO}_2$	todorokite	quartz	
	A-3	7-12	todorokite	$\delta - \text{MnO}_2$	quartz, feldsp.	
	A-4	13-16	todorokite	$\delta - \text{MnO}_2$	quartz, feldsp.	Fig. 3
	A-5	17-21	phillipsite	todo., $\delta - \text{MnO}_2$	quartz, feldsp.	
	A-6	22-26	phillipsite	todo., $\delta - \text{MnO}_2$	quartz, feldsp.	
	A-7	27-30	todorokite	$\delta - \text{MnO}_2$ , phillipsite	quartz, feldsp.	
Mid-Pacific seamount crust	B-1	0-4	amorph.	$\delta - \text{MnO}_2$	quartz	Fig. 2
	B-2	5-10	amorph.	$\delta - \text{MnO}_2$	quartz	
	B-3	11-16	amorph.	$\delta - \text{MnO}_2$	quartz	
	B-4	17-24	amorph.	$\delta - \text{MnO}_2$	—	Fig. 2
	B-5	25-31	amorph.	$\delta - \text{MnO}_2$	—	
	B-6	32-35	amorph.	$\delta - \text{MnO}_2$	—	
	B-7	36-39	amorph.	$\delta - \text{MnO}_2$	—	

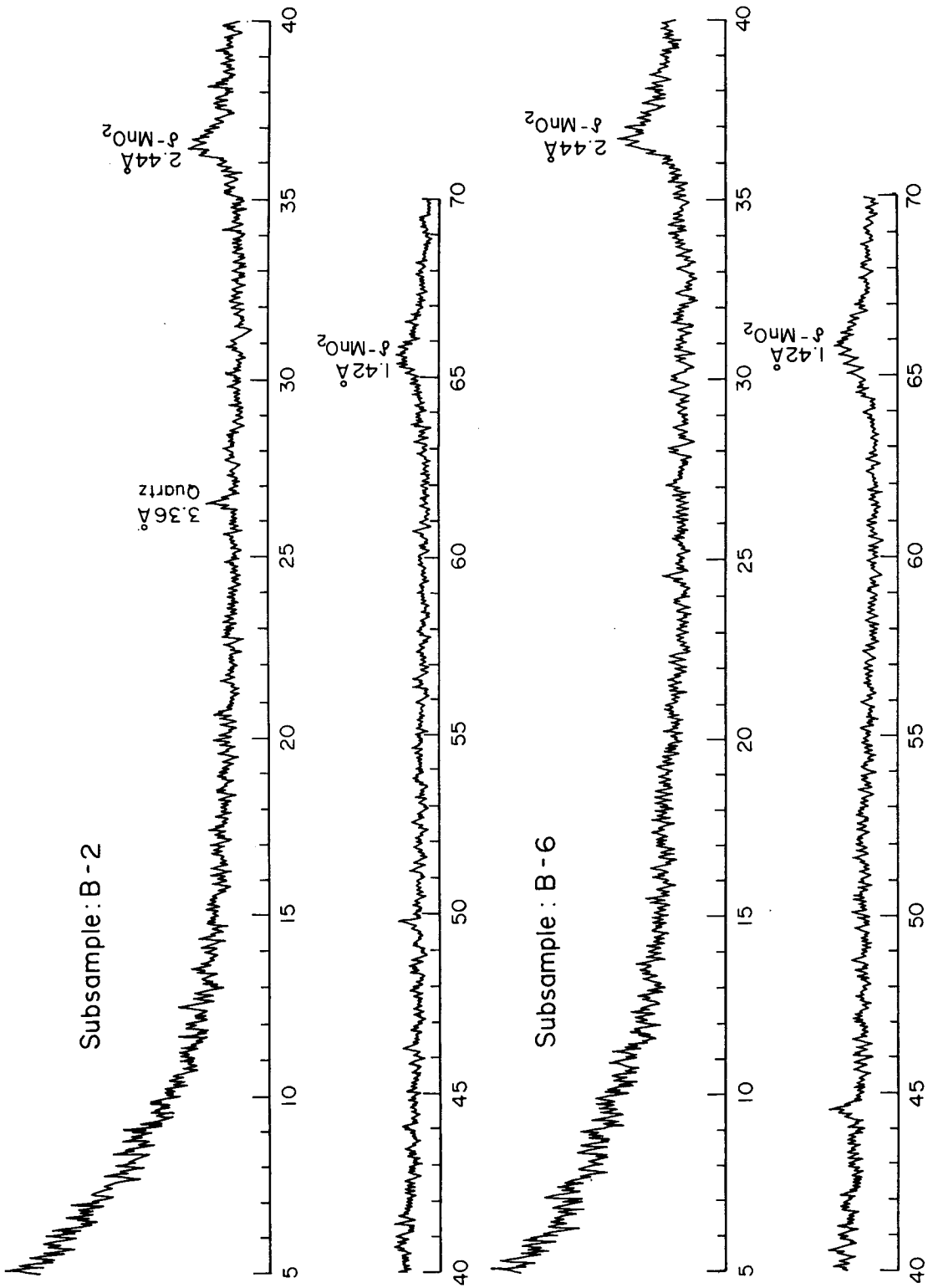


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of seamount crust showing dominant  $\delta\text{-MnO}_2$  and trace of quartz

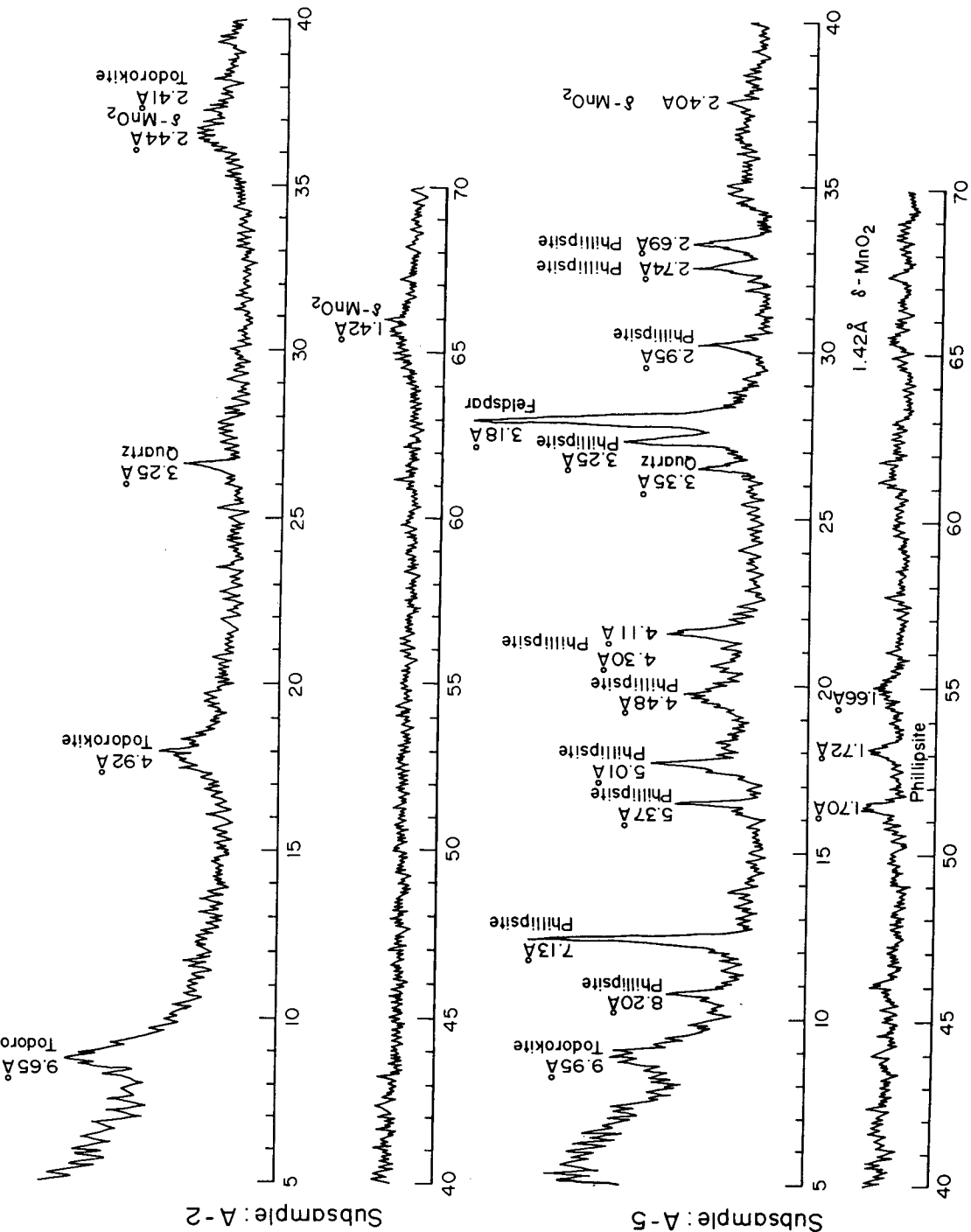


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of deep-sea hill crust (8325) showing different mineral constituents in subsamples. Subsample A-2, a mixture of todorokite,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and minor amounts of quartz. Subsample A-5, dominant phillipsite and mixture of todorokite,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, plagioclase feldspar and quartz.

공극이 망간殼 내부에 잘 발달되고 있다. 균열은 放射狀으로 발달하고 있으며 일부는 망간각이 성장하는 방향과 일치하는 同心圓狀으로 나타난다. 이러한 균열은 망간각이 형성하는 과정에서 脫水作用을 수반한 철·망간혼합수산화물과 망간산화물의 收縮作用이나 再結晶作用에 의한 것으로 판단된다.

회색 혹은 진한 회색으로 특징지워지는 철·망간혼합수산화물은  $\delta$ - $MnO_2$ 와 철수산화물( $FeOOH$ )의 혼합물로서 망간각의 주구성물이다. 이들 광물은 광학적으로 等方性(Isotropy)이며 매우 낮은 結晶度를 갖는다. 한편 內部反射(Internal reflection)는 거의 나타나지 않는다. 철·망간혼합수산화물은 X-線 廻折分析에 amorphous 한 결과를 가져 오게 하며  $2.4\text{\AA}$ 과  $1.42\text{\AA}$ 에서 넓은 屈折피크를 보여주는 복합광물로 보고되고 있다. 망간산화물은 특징적인 광학적 성질로 철·망간혼합수산화물과 구분이 된다. 灰色, 異方性(Anisotropy) 및 낮은 內部反射度를 가지며, 길게 연장하는 띠모양이거나 균열대, 공극 등을 충전하며 나타난다. 심해져 망간각은 철·망간혼합수산화물과 망간산화물이 교호되어 산출하는 특징을 보이며, 망간산화물은 結晶化되는 과정을 잘 보여주고 있다. 等方性的 망간산화물도 있으나, 이는 Todorokite의 結晶度(含水量) 차이에서 나타나는 현상으로 판단된다. 점토질광물은 공극을 충전하거나 철·망간혼합수산화물과 밀접한 관계를 가지며 불규칙하게 분포되어 있다. 쇄설성광물로는 석영, 장식류가 확인되었으며, 종류를 확인할 수 없는 미세한 입자의 硫化金屬鑛物들이 산출되고 있다.

### 3.3. 망간殼 內部 鑛物相 變化

일반적으로 망간각을 구성하는 광물의 입자는 미세하고 불완전한 결정질이기 때문에 X-선 회절분석에서 각 광물의 특징적인 굴절피크는 매우 약하고, 결정도의 차이에 따라 넓은 굴절피크와 강한 background를 보여준다. 망간각의 주요 망간광물은  $\delta$ - $MnO_2$ 이며, 부수적인 망간광물로 Todorokite를 함유한 정도와 쇄설성광물, 점토류광물에 의한 鑛物相의 변화가 환경에 따라 다르게 나타난다.

弧狀列島 주위에서 채취된 망간각은 기저암 부근의 古期層과 해수와 접하는 新期

層에 이르기까지 鑛物相의 변화는 없다. 망간각의 특징인  $\delta$ - $MnO_2$ 의 광물상도 강한 background에 의하여 거의 나타나지 않는다. 다시말해 망간산화물과 철수산화물의 결정도가 매우 낮다. 연마편상에서 관찰한 바에 의하면 하부층과 상부층의 광학적 성질에 전혀 변화가 없으며, 내부구조도 단순하다. 철·망간혼합수산화물은 수  $\mu m$  두께의 薄層을 이루며 평행하게 규칙적으로 발달해 있다.

中央太平洋 海底山 망간각은 일반적으로 古期層과 新期層을 구분하는 構造線을 보이는 것이 특징이다. 광물학적인 관점에서 오래된 층일수록 광물의 결정도가 증가하는 망간각 내부의 鑛物變移특징을 나타낸다. 망간각의 표층(0~10 mm)은 거의 광물상이 나타나지 않는 amorphous ferromanganese oxyhydroxide phase와 소량의 石英으로 구성되어 있으며, 중층(10~31 mm)도 표층과 유사한 광물상으로 구성되어 있으나 하부로 갈수록 점차 石英의 함량은 적어진다. 하부층(31~39 mm)에서는 碎屑性鑛物은 거의 없으며, 표층과 동일한 X-線 amorphous ferromanganese oxyhydroxide phase와  $\delta$ - $MnO_2$ 의 특징이 뚜렷하게 나타난다. 그러한 현상은 Friedrich and Schmitz-Wiechowski (1980)가 中央太平洋 海底山 망간각에서 관찰한 바와 유사하다. 해저산 정상부에서 산출되는 약 20 cm 두께의 망간각에서는 하부층에서  $\delta$ - $MnO_2$ 와 Goethite의 결정도가 증가하기 때문에 광물상이 뚜렷하다. 본 연구대상 시료는 망간각 내부에서 Goethite가 결정도 차이를 보일만큼 형성기간이 길지 못했거나 성장속도가 빨랐던 것으로 보인다. 망간각을 형성하는 동안에 망간광물과 철수산화광물이 매우 밀접하게 공생하는 것은 이미 잘 알려져 있다. 그러나 해양환경의 물리·화학적 변화, 즉 갑작스런 해수중의 금속성분 및 함량의 변화가 鑛化作用에 변화를 야기시킬 수 있다. 본 연구시료의 10~24 mm 사이 층에서는 Todorokite 혹은 Birnessite로 생각되는 屈折피크 이상치를 보이고 있으나, 屈折피크가 약하고 이를 확인할 다른 屈折피크가 없기 때문에 두 광물의 존재를 규명할 수는 없다.

KONOD-1 지역에서 산출한 망간각은 앞에서 기술한 망간각과는 형성환경과 광물학적 측면에서 다르다. 첫째, KONOD-1 지역은 수심 4,800 m의 심해저이고, 망간



단괴가 주로 형성되고 있는 환경이다. 공존하는 망간단괴와는 광물학적·화학적 성질이 유사하며(해양연구소, 1986), 단지 망간각 형성·성장의 조건만이 다르다고 판단된다. 둘째, 본 망간각이 산출하는 해역은 망간단괴내의 Todorokite가 주요 구성광물로 보고되었으며, 부수광물로서는 Phillipsite와 Smectite를 포함하고 있다. 표층에서 12mm 층까지는 Todorokite와 소량의  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, 석영과 장석의 쇄설성광물로 구성되어 있다.  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>는 3~6mm 층에서 뚜렷하며, Todorokite는 9.6 Å~9.9 Å, 그리고 4.8 Å~4.9 Å의 범위에서 강한 굴절피크를 보이고 있다. 중간층(12~16mm)을 중심으로하여 하부층(16~30mm)에서는 쇄설성광물인 석영과 장석, 그리고 점토류광물인 Phillipsite의 함량이 현저하게 증가한다.

심해저평원 망간각 내부의 구성광물상의 현저한 변화는 광상이 형성되는 과정에서 망간각을 이루는 광물질의 변질작용이나 변성작용에 의한 것이라기 보다는 해양환경의 변화, 혹은 광화물질의 침전·퇴적동안 쇄설성광물질의 유입이 많았던 것에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 망간광물의 경우 하부층에서 Todorokite의 결정도가 높고 상대적으로  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>의 양이 감소하는 것으로 보아, 망간각이 형성되는 과정에서 망간광물의 광화작용과 더불어 재결정작용이 수반되어 망간광물은 Todorokite로 결정되는 것으로 생각된다. 망간각 하부층에 나타나는 쇄설성광물은 기저암인 固化 深海堆積物을 구성하는 광물성분과 유사하다. 시료의 육안 관찰시 망간각은 층을 이루고 있으며, 층과 층사이에는 기저암질과 같은 점토류가 매우 불규칙한 층상으로 협재되어 있음을 확인하였다. 쇄설물의 일부분은 망간광물의 再結晶作用 결과로 형성된 부산물로 생각할 수 있으나, 현미경하에서 구성광물의 조직관찰에 의하면 망간광물의 再結晶作用과는 관계없이 광상 형성시에 쇄설물질이 유입된 것으로 판단된다. 일반적으로 망간단괴가 퇴적물내 공극수에서 일부 금속성분을 공급받아 성장하는 것과는 달리, 망간각은 하부 기저암으로부터의 금속성분 공급과는 전혀 관계가 없으며 망간각과 기저암의 경계는 뚜렷하다고 설명하고 있다. 본 연구에서는 하부 기저암이 固化堆積物이며, 망간각 내부에 기저암과 동일한 성분의 쇄설성퇴적물이 협재하고 있는 점 등이 망간각과 기저암의 경계를 뚜렷하지 못하게 하는 요인이 된다.

## 第二章 망간殼의 地化學的 特性





A typical ferromanganese crust pavement on outcrops of pillow-lavas  
(13° 54' 48''S, 133° 56' 27''W; 4,400m water depth, Pacific)



## 第二章 망간殼의 地化學的 特性

### 第一節 金屬元素 起源

망간殼을 구성하고 있는 金屬元素의 起源에 대해서는 定說없이 많은 학자들에 의해 제시되고 있다. 金屬원소들은 주로 海底火山과 大陸으로부터 供給되지만 (Murray and Renard, 1891; Skornyakova et al., 1962; Arrhenius et al., 1964; Cronan, 1967), 堆積物에 포함된 金屬成分의 Diagenetic recycling에 의한 供給 (Lynn and Bonatti, 1965)과 宇宙物質의 供給 可能性도 있다. 따라서 海水중에 溶存하는 金屬원소들은 복합적인 供給源으로부터 유래된 것이라 볼 수 있다.

Bonatti et al. (1972)는 金屬원소가 공급되는 양상에 따라 海底 망간鑛床의 成因을 다음의 4가지 유형으로 분류하여 설명하였다. 海水로부터 직접 金屬원소가 공급되는 水成起源 (Hydrogeneous), 堆積物내에 포함된 金屬성분이 海底面 還元環境하에서 형성되는 Diagenetic 起源, 海底面に 널리 분포하고 있는 玄武岩의 風化에 의한 Halmyrolitic 起源, 그리고 海底火山活動에 起因한 熱水起源 (Hydro-thermal) 등이다. 海洋底地形과 관련하여 酸化 및 還元環境, 水深에 관련된 海水의 溶存 金屬分布 등 海洋環境에 따라 분류하기도 한다.

해수에 유입되는 金屬원소의 경로는 크게 두가지로 첫째, 大陸의 다양한 종류의 岩石風化物이 바람이나 강을 통하여 유입하거나 둘째, 海洋底 地殼擴張帶 (ridge-crest spreading center)에서 새로이 형성된 火山岩質의 海洋地殼岩石과 海水와의 사이에서 高溫 熱水作用에 의한 반응 및 低温性 반응결과로 유래된다. 강으로부터 유입된 堆積物에서 海洋의 化學成分 결정에 크게 영향을 미치는 Fe, Mn, Ni, Cu, Cd, Ba 같은 원소는 강하구의 生物學的 環境 및 堆積環境에 따라 영향의 정도가 다르다. 한편 강하구 지역과 대륙붕 해역의 퇴적층내에서 Diagenetic remobilization에 의해 대양에 유입되는 원소중 대표적인 것은 Mn과 Cu이다. 海底火山活動과 海水溶存 金屬

元素와의 직접적인 관계는 East Pacific Rise ( 21° N )에서 발견된 약 350 °C의 高温 熱水溶液과 熱水硫化金屬 鑛化帶, 그리고 Galapages 지역에서 확인된 약 20 °C의 低温性 熱水鑛化作用 증거에 의거하여 海洋底 地殼運動에 수반하는 熱水作用이 해수에 금속원소를 공급하는 주요한 要因으로 생각되고 있다. 高温性 熱水溶液은 금속물질을 氧化상태로 포함한 용액으로 海洋底 地殼의 龜裂帶를 따라 海洋底 地殼 下部로부터 黃化鹽상태로 海水에 방출한다. 특히 이때 방출된 Mg는 해양저 지각에 Mg를 공급하는 주된 요인이다. 低温性 熱水溶液 그리고 海水와 新生 海洋底 地殼과의 화학적 반응에 따라 海水에 금속성분을 공급하는 것도 海水의 금속성분 농도결정에 주요한 역할을 한다( Edmond et al., 1979 ).

海水에 溶存된 원소의 평균농도는 최고 鹽素의 20 g / l에서부터 너무 낮아 정량할 수 없는 성분까지 값을 가지고 있다. 表 9의 값은 전세계 해수에 대한 평균값이다. 그러나 해수 성분의 농도는 沿岸 또는 內海와 外海, 海表面과 深海, 太平洋과 大西洋 등의 海域, 海流系, 경우에 따라서는 계절에 따라 다르다. Bruland ( 1983 )는 해수중에 용존하는 화학성분은 각 원소들이 존재하는 상태에 따라 水層별로 溶存量과 種類를 달리한다고 하였다. 營養鹽상태로 존재하는 Cd, As, Ba, Zn 그리고 Ge과 같은 원소들은 플랑크톤 같은 有機物에 의해 表層水로부터 제거되어 表層水에서는 그 농도가 매우 희박하며, Mn과 <sup>3</sup>He은 熱水溶液의 직접적인 영향으로 深海底 水層에 다량 용존되어 있다. 또한 海底面의 堆積物, 海水의 還元性, 그리고 각 원소의 溶解度에 따라 水層별 溶存量이 결정된다.

망간殼을 이루는 주요 화학성분의 海水중 溶存濃度는 그림 4와 같이 水深에 따라 심한 차이를 보인다. Mn은 海水에서 Mn<sup>2+</sup> 혹은 MnCl<sup>-</sup> 상태로, 평균 0.2 ~ 3 nmol / kg의 농도를 나타낸다. 해수에 용존된 Mn은 일반적으로 表層水에서 높은 농도를 보이며, 이는 陸成起源의 堆積物이 강을 통해 유입했거나 大陸棚 地域의 堆積物에서 起因한 것이다( Fig. 4 - c ). Mn은 熱水溶液이 海水 化學成分에 가장 크게 영향을 미치는 성분으로 高温性 熱水溶液 噴出地域의 深層海水에는 일반海水에 溶存된 Mn량보다 약 100 만배가 넘는 1 mmol / kg의 높은 농도로 존재한다( Fig. 4 - e ). 해

Table 9. Speciations, concentrations and distribution types of trace elements in ocean water, modified from Bruland (1983)

Element	Probable main species in oxygenated sea - water	Range and average concentration ( mol / kg )
Na	$\text{Na}^+$	0.468
Mg	$\text{Mg}^{2+}$	53.2 m
Al	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , $\text{Al}(\text{OH})_3^0$	( 5-40 n : 20 n )
Si	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	< 1-180 $\mu$ : 100 $\mu$
P	$\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{NaHPO}_4^-$ , $\text{MgHPO}_4^0$	< 1-3.5 $\mu$ : 2.3 $\mu$
S	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NaSO}_4^-$ , $\text{MgSO}_4^0$	28.2 m
Cl	$\text{Cl}^-$	0.546
K	$\text{K}^+$	10.2 m
Ca	$\text{Ca}^{2+}$	10.3 m
Sc	$\text{Sc}(\text{OH})_3^0$	8-20 p : 15p
Ti	$\text{Ti}(\text{OH})_4^0$	( < 20 n )
V	$\text{HVO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ , $\text{NaHVO}_4^-$	20-35 n : 30n
Cr	$\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{NaCrO}_4^-$	2-5 n : 4n
Mn	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{MnCl}^+$	0.2-3 n : 0.5n
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	0.1-2.5 n : 1n
Co	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{CoCO}_3^0$ , $\text{CoCl}^+$	( 0.01-0.1 n : 0.02n )
Ni	$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{NiCO}_3^0$ , $\text{NiCl}^+$	2-12 n : 8n
Cu	$\text{CuCO}_3^0$ , $\text{CuOH}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$	0.5-6 n : 4n
Zn	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{ZnOH}^+$ , $\text{ZnCO}_3^0$ , $\text{ZnCl}^+$	0.05-9 n : 6n
Ga	$\text{Ga}(\text{OH})_4^-$	( 0.3 n )
Ge	$\text{H}_4\text{GeO}_4$ , $\text{H}_3\text{GeO}_4^-$	$\leq$ 7-115 p : 70p
As	$\text{HAsO}_4^{2-}$	12-25 n : 23n
Mo	$\text{MoO}_4^{2-}$	0.11 $\mu$
Ag	$\text{AgCl}_2^-$	( 0.5-35 p : 25p )
Cd	$\text{CdCl}_2^0$	0.001-1.1 n : 0.7n
Ba	$\text{Ba}^{2+}$	32-150 n : 100n
La	$\text{La}^{3+}$ , $\text{LaCO}_3^+$ , $\text{LaCl}^{2+}$	13-37 p : 30p
Ce	$\text{CeCO}_3^+$ , $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{CeCl}^{2+}$	16-26 p : 20p
Pb	$\text{PbCO}_3^+$ , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , $\text{PbCl}^+$	5-175 p : 10p



수중에서  $Fe^{3+}$  와  $Fe^{2+}$  상태로 존재하는 Fe는 일반해수에서  $0.15 \sim 0.40 \text{ mmol / kg}$ , 그리고 深海底 深層水에서  $0.5 \sim 1.0 \text{ nmol / kg}$ 의 溶存濃度 차이를 갖는다. Fe는 해수중에서 매우 빨리 酸化되어 쉽게  $Fe^{3+}$  상태로 沈澱한다. Fe는 Mn과 같이 堆積物의 유입이 많거나 熱水溶液의 噴出이 있는 국부적인 지역에서 농도가 높으며, 특히 海底 地殼擴張帶를 중심으로 하여 멀어질수록 Fe 농도가 감소하는 경향은 뚜렷하다. Mn과 Fe와 밀접한 相關關係를 갖는 Ni, Cu, Co는 각각  $2 \sim 12 \text{ nmol / kg}$ ,  $0.5 \sim 6 \text{ nmol / kg}$ , 그리고  $0.1 \text{ nmol / kg}$  이하의 농도를 가지며, Ni과 Cu의 농도는 淺海底 地域의 堆積物 流入量 및 堆積環境, 深海底 堆積物의 溶解, 有機物의 溶解 등과 밀접한 相關關係를 가지며 변화한다( Fig. 4 - g ). 해수중에 용존된 중요한 화학성분인 Mg와 Ca는 각각  $53.2 \text{ mmol / kg}$ ,  $10.3 \text{ mmol / kg}$ 의 평균 溶存濃度로 존재하며, Mg는 海洋底 地殼擴張帶에서 噴出하는 熱水溶液이 주된 供給源이다. Ca는 해수중에서 서식하거나 堆積物내에 포함된 炭酸質 有機物에 의해 表層水와 深層水에 큰 농도차이를 보여주며, 熱水溶液으로 海水에서 공급되는 양은 강을 통해 海水에서 유입되는 양의 약  $18 \sim 36 \%$  정도이다. Ba 또한 表層水에서  $32 \text{ nmol / kg}$ , 北太平洋 深層水에서  $150 \text{ nmol / kg}$ 의 농도로, 表層水와 深層水 사이에는 약 5배의 농도차이가 있다. 熱水起源 Ba량은 강을 통해 유입되는 양의  $25 \sim 61 \%$ 로 추정하고 있다.

海底 金屬鑛床을 이루는 원소는 海水중 滯留時間과 비례하여 海流의 순환과정에서 잘 혼합되어 大洋底에 균일하게 공급된다( Goldberg and Arrhenius, 1958 ; Murray and Brewer, 1977 ). Fe같은 원소들은 海水중에서의 滯留時間이 비교적 짧아 海底擴張帶의 火山地域 주변부에 형성된 金屬鑛床과 陸成堆積物이 대규모로 유입하는 지역에서 풍부하다( Cronan, 1975 ). 深海底 堆積物내에서 底層海水로 공급되는 대표적인 금속원소인 Mn은 海水와 堆積物이 접하고 있는 還元環境이 우세한 부분에서  $Mn^{4+}$ 가  $Mn^{2+}$ 로 還元되며, 대륙주변부와 호수지역에서 Mn을 공급하는데 있어 중요한 역할을 한다. Bonatti ( 1975 )는 일반적으로 海底鑛床내의 자원가치성이 높은 金屬元素( Mn, Fe, Ni, Cu, Co 등)는 海水로부터 供給받으며, 熱水起源 金屬鑛床은 火山活動이 있는 부근에서만 부존한다고 설명하였다. 그러나 Lalou ( 1984 )

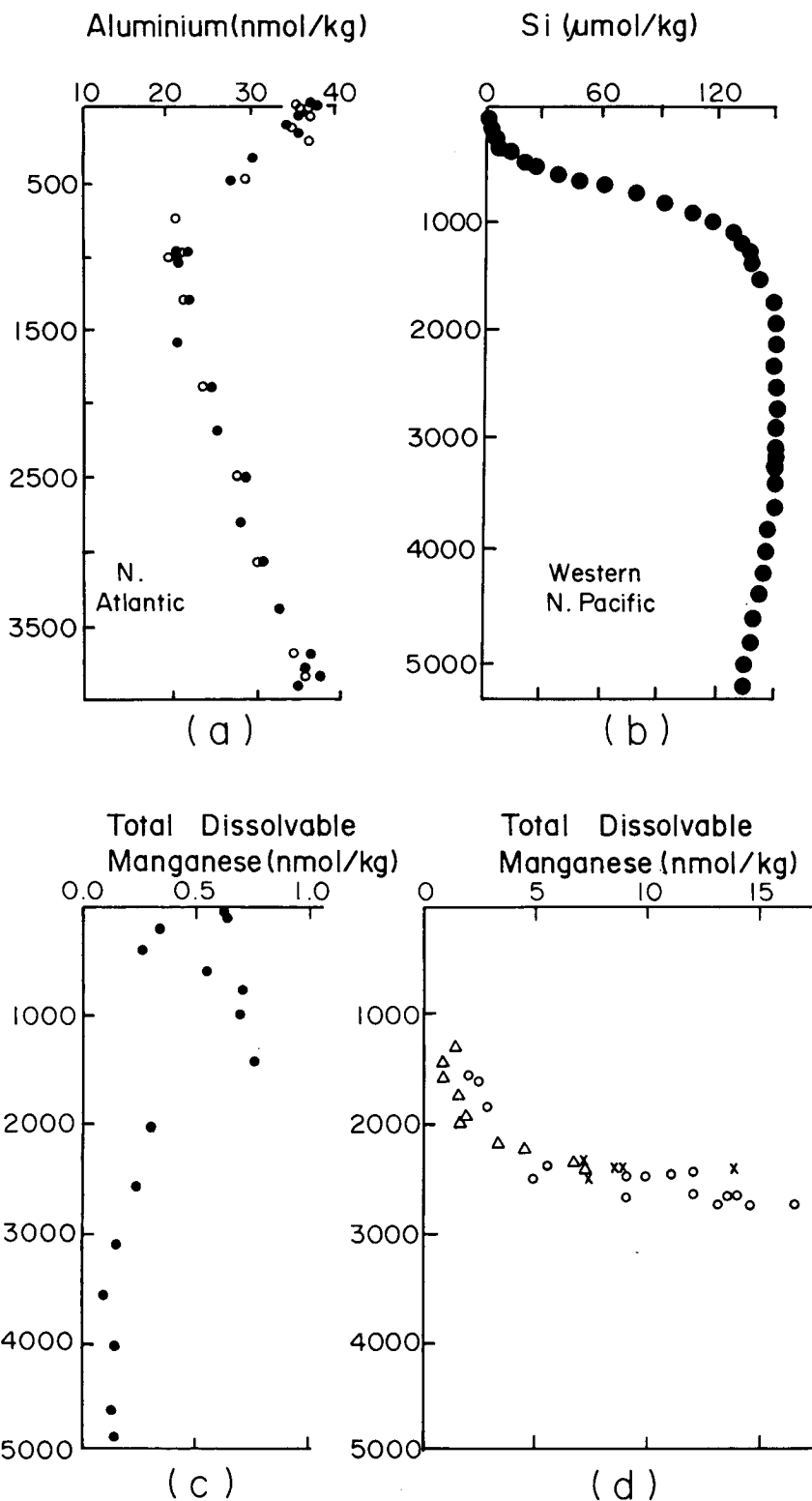


Fig. 4. Vertical profile of (a) dissolved aluminium, (b) dissolved silicon, (c) dissolved manganese in the central north Pacific, (d) dissolved manganese over the Galapagos hydrothermal vent area, (e) lead, (f) zinc, (g) nickel, and (h) cadmium

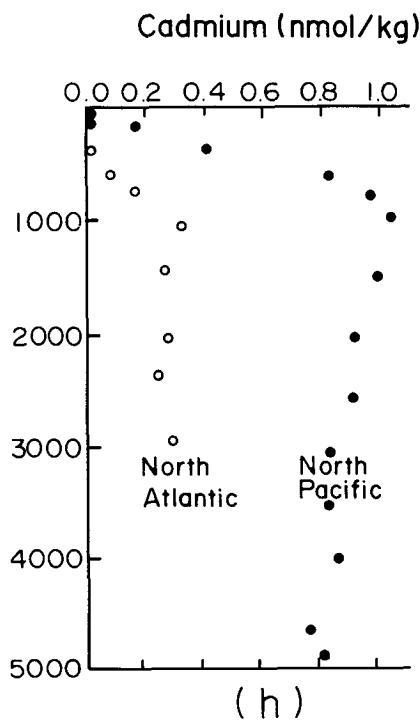
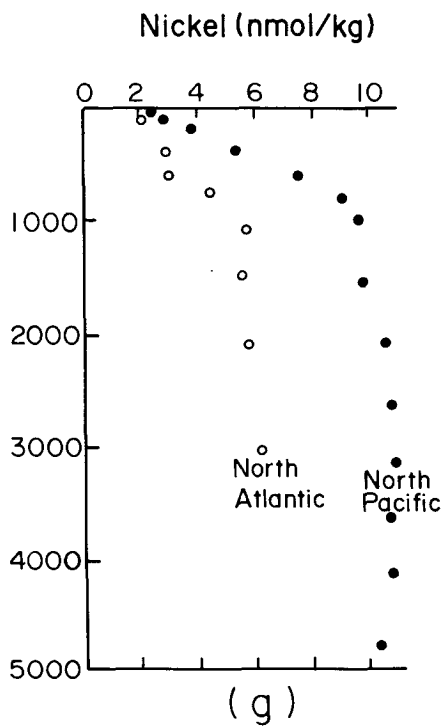
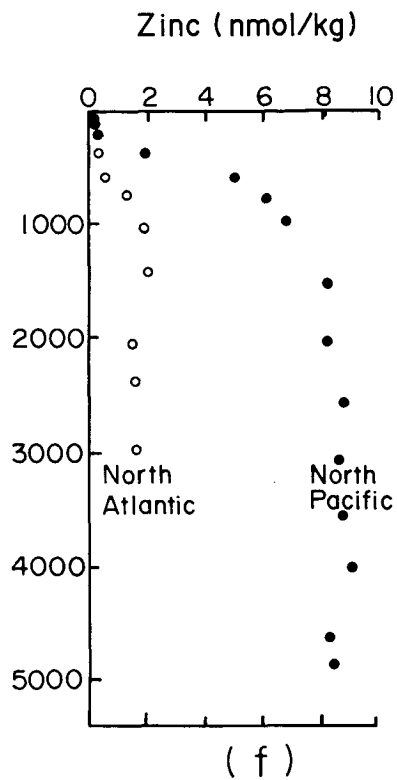
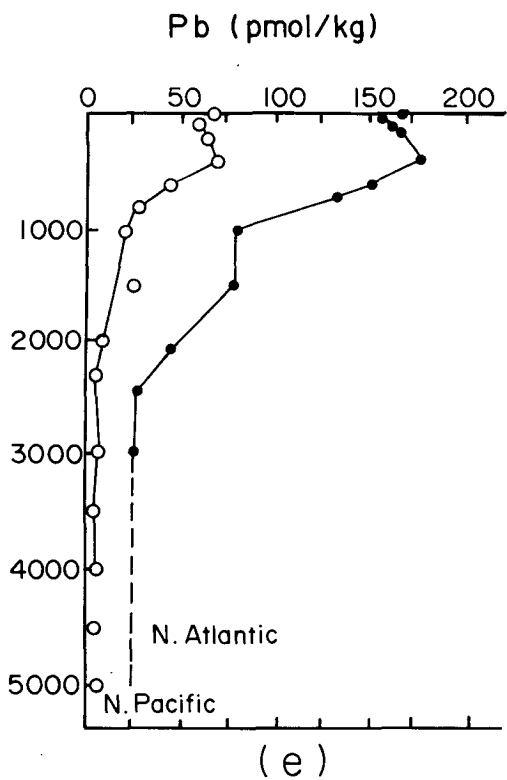


Fig. 4. Continued

는 海洋底 地殼擴張帶에서 噴出하는 熱水溶液의 영향은 전해양에 미치고 있으며 그 영향의 정도는 熱水溶液 噴出이 활발한 海底擴張帶 및 海洋底 龜裂帶로부터의 거리에 따라 차이가 있다고 설명하고 있다.

## 第二節 망간殼의 地化學的 特性

### 2. 1. 太平洋 海底山 海域

太平洋 海域에 분포하는 망간殼은 海底山 斜面에서 다양한 두께로 海水에 노출된 岩盤을 被覆하고 있으며, 망간殼의 化學成分은 基盤岩의 形成時期와 海底山에서의 分布位置에 따라서 다르게 나타난다. 中央太平洋의 海底山에서 산출하는 망간殼의 地化學的 特性은 Mn 21 ~ 29%, Fe 14 ~ 18%, Co 0.6 ~ 1.1%, Ni 0.4 ~ 0.6%, Cu 0.05 ~ 0.1%,  $P_2O_5$  1.0 ~ 1.7%의 범위에서 성분변화를 보이고 있으며, Mn/Fe 比는 1.1 ~ 1.8로 Mn과 Fe의 함량은 거의 일정한 관계를 유지하고 있다 (Table 10). Halbach 등(1982)에 의하면 中央太平洋 海底山 망간殼은 평균 0.9 ppm의 Pt를 함유하고 있으며, Line Islands Ridge에서 산출되는 망간殼에서는 1.3 ppm 이상을 함유하고 있다. 太平洋 大陸沿邊海域의 海底山에서 산출하는 망간殼의 化學成分은 中央太平洋 地域의 망간殼 化學成分과 비교하여 볼 때 Mn의 경우 Alaska seamount와 French polynesia 해역을 제외하고는 대체적으로 약 10% 정도 낮은 12 ~ 19%의 함량을, Co의 경우 French polynesia를 제외하고는 평균 0.5% 낮은 0.1 ~ 0.4%의 함량을 보인다.  $P_2O_5$ 의 含量도 中央太平洋에서 산출하는 망간殼에 비해 낮게 나타난다. Alaska seamount와 French polynesia 지역의 망간殼은 中央太平洋 海底山 망간殼이 갖는 평균 화학성분과 유사하다. Mn은 中央太平洋 海底山 망간殼이 갖는 평균함량 23%보다 높은 23 ~ 26%, Co는 French polynesia 지역에서 최고 1.2%의 높은 함량을 보이고 있다 (Fig. 5). 海底 망간鑛床이 갖는 地化學的 特性과 비교하여 볼 때 이 지역은 Co, Pt의 함량은 높은 반면 Ni,

Table 10. Average chemical compositions of crust from < 2,500m water depth, after Hein et al. (1986)

A r e a s	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Pb	Ti	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mn/Fe
Hawaii and Midway (on axis)	24	16	0.91	0.45	0.05	-	1.1	7.9	-	1.37
Hawaii and Midway (off axis)	21	18	0.60	0.37	0.10	0.18	1.3	16.0	1.0	1.14
Johnston Island.	22	17	0.70	0.43	0.11	0.17	1.3	12.0	1.2	1.23
Palmyra Atoll - King man Reef	27	16	1.1	0.51	0.06	0.17	1.1	5.5	1.9	1.64
Howland -Baker Islands	29	18	0.99	0.63	0.08	0.14	1.2	6.2	1.7	1.56
Marshall Islands	26	14	0.94	0.56	0.13	0.25	1.1	5.6	0.90	1.79
Average central Pacific crusts	23	17	0.81	0.45	0.09	0.18	1.2	9.1	1.3	1.33
Northern Mariana Is. (and Guam)	12	16	0.09	0.13	0.05	0.07	-	-	-	0.88
Western U.S. Borderland	19	16	0.30	0.30	0.04	0.15	0.31	17.0	-	1.05
Gulf of Alaska Seamounts	26	18	0.47	0.44	0.15	0.17	0.57	-	0.98	1.39
Tonga Ridge and Lau Basin (hydrogenous)	16	20	0.33	0.22	0.05	0.16	1.0	-	1.0	0.79
South China Sea	13	13	0.13	0.34	0.04	0.08	-	14.0	-	0.93
Bonin Island area (Japan)	21	13	0.41	0.55	0.06	0.12	0.67	4.9	0.82	1.43
French Polynesia	23	12	1.2	0.60	0.11	0.26	1.0	6.5	0.34	1.79
Average for Pacific hydrogenous crusts.	22	15	0.63	0.44	0.08	0.16	0.98	11.0	1.1	1.23

※ All data are in weight percent

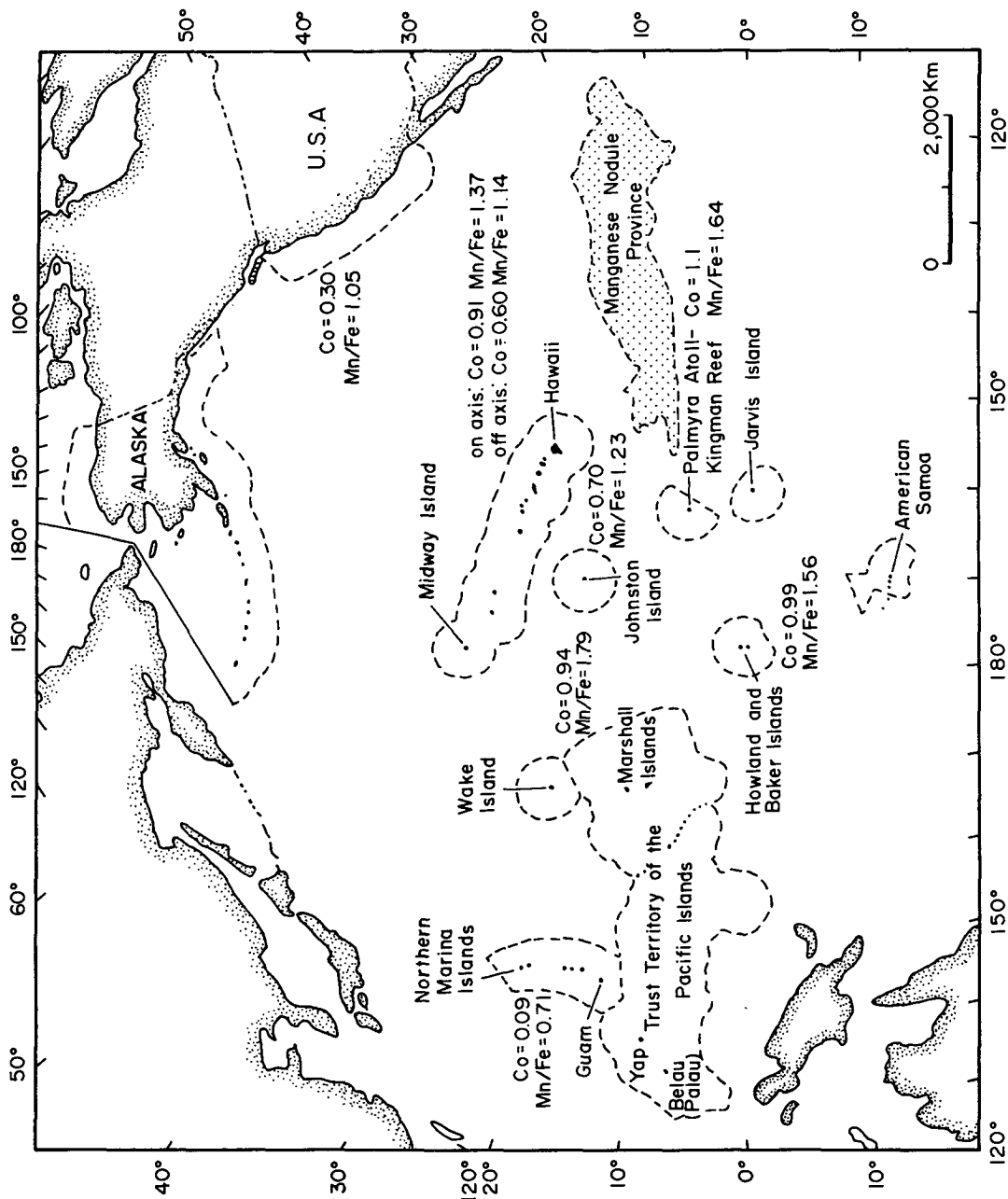


Fig. 5. Exclusive economic zone showing average cobalt value (wt. %) and Mn/Fe ratio for each area, after Hein et al. (1986)

Cu 함량은 낮다 Mn과 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>도 다소 높은 함량을 보이고 있다. 망간殼이 평균 3~5 cm 두께로 산출하는 경향으로 볼 때 Mn과 Co는 망간殼 外部層에서, Pt는 基底岩과 만나는 古期層인 망간殼 下部層에 풍부하게 함유되어 있으며, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 中層에서 높은 이상치를 보인다. 太平洋 망간團塊의 평균함량과 비교하여 볼 때 Mn은 평균 5% 정도 높으며 Co는 3배정도 많은 약 0.9% 정도인데, 반대로 Ni은 1/2, Cu는 1/10 정도의 낮은 함량을 보인다( Table 11 ). 망간殼의 화학성분이 망간團塊와 相異한 이유는 이들 두 해저 망간鑛床이 형성되기 위한 海洋物理·地質環境이 다르기 때문인 것으로 해저산 지역은 海流의 유동속도가 빠르고 堆積物이 쌓이지 않는 강한 酸化環境이며( Cronan, 1977 ), 망간殼이 형성되는 속도가 망간團塊에 비해 느리게 成長하기 때문이다( Halbach et al., 1981 ).

Table 11. Comparison of metal content in crusts and nodules

M e t a l s	Nodules <sup>a</sup>	Crusts <sup>b</sup>
Co (%)	0.27	0.90
Cu (%)	0.54	0.06
Mn (%)	20.00	25.00
Ni (%)	0.76	0.50
Pt ( gm / ton)	—	0.40 <sup>c</sup>

a : Mckelvey et al., 1983.

b : Clark et al., 1984.

c : Based on a limited number of analyses.  
( Halbach, 1984 : Halbach et al., 1984 ).

망간殼을 구성하는 化學成分의 각 원소는 Mn, Fe 그리고 Aluminosilicate를 중심으로 각기 다른 相關關係를 갖는다. Mn과 陽의 相關關係를 갖는 원소로는 Mg, Co, Ni, Zn, Pb, Cd, Mo, V 등이 있고, Fe와 陽의 相關關係를 갖는 원소는 Ti, As, Si, V, Y, Be 등이다( Glasby, 1977 ; Halbach et al., 1982 ; 1984 ; Aplin, 1984 ; Aplin and Cronan, 1985 ; Hein et al., 1986 ). 하와이를 중심으로

北太平洋 海底山 망간殼에서는 Pb, Ti, Si, V이 Mn에 수반되고 있으나, 南太平洋 (Line Islands Archipelago) 海底山 망간殼에서는 주요 酸化物과 상관없이 존재하고 있다. 망간團塊의 화학성분은 Mn-Ni-Cu간 높은 陽의 相關關係를 유지하고 있는 반면에, 망간殼에서는 Cu의 함량이 낮아 상관관계가 매우 낮다. Aplin and Cronan (1985)는 망간殼의 Cu는 Aluminosilicate와  $FeOOH \cdot x H_2O$  phase에 수반한다고 하였다. 또한 망간 團塊에서는 Fe-Co간 陽의 상관관계가 유지되고 있으나, 망간殼에서 Mn-Co-Ni는 매우 높은 상관관계로 수반되고 있다. 이러한 관계는 망간殼을 구성하는 鑛物相과 매우 밀접한 연관이 있다. 深海底 平原에서 산출하는 망간團塊는 Todorokite가 主成分으로, 堆積物내에 포함된 有機物의 溶해과정에서 海水에 방출하는 Cu가 Todorokite 격자내 Ni와 함께 공존하는 결과이다. 망간殼의 主構成鑛物인  $\delta - MnO_2$ 는 Ni, Cd 그리고 Zn을 수반한다.  $\delta - MnO_2$  내의 Ni, Co는 海水중에서 용존된  $Co^{2+}$  및  $Ni^{2+}$  이온이 강한 酸化環境하에서  $\delta - MnO_2$ 를 구성하는 Mn의 강한 전기장 영향으로 分別吸着되어  $Co^{2+}$ 는  $Co^{3+}$ 로 산화되고,  $Co^{3+}$ 는 다시  $\delta - MnO_2$ 의  $Mn^{4+}$ 를 치환하는 것으로 알려졌다 (Burns and Fuerstenau, 1966; Barnes, 1967; Meylan and Goodell, 1976; Burns and Burns, 1977).

망간殼의 화학성분은 망간殼이 分布하는 水深에 따라 成分의 變化를 일정하게 나타낸다 (Table 12; Fig. 6). 水深 1~2 km 海域에서 산출하는 망간殼은 Mn과 Mn

Table 12. Average chemical composition of crusts from different range of water depth, after Halbach et al. (1982). All data are in weight percent

Water Depth (m)	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mn / Fe
4400 - 4000	19.7	16.7	0.67	0.24	0.10	1.17
4000 - 3000	20.5	18.0	0.63	0.35	0.13	1.41
3000 - 2400	20.5	19.5	0.69	0.18	0.09	1.05
2400 - 1900	25.5	16.1	0.88	0.41	0.07	1.58
1900 - 1500	24.7	15.3	0.90	0.42	0.06	1.61
1500 - 1100	28.4	14.3	1.18	0.50	0.03	1.99



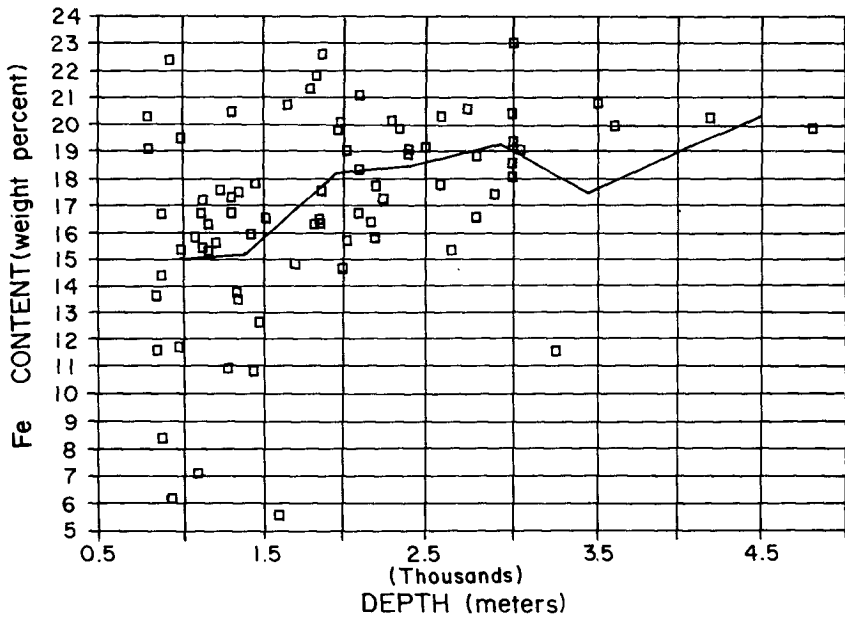
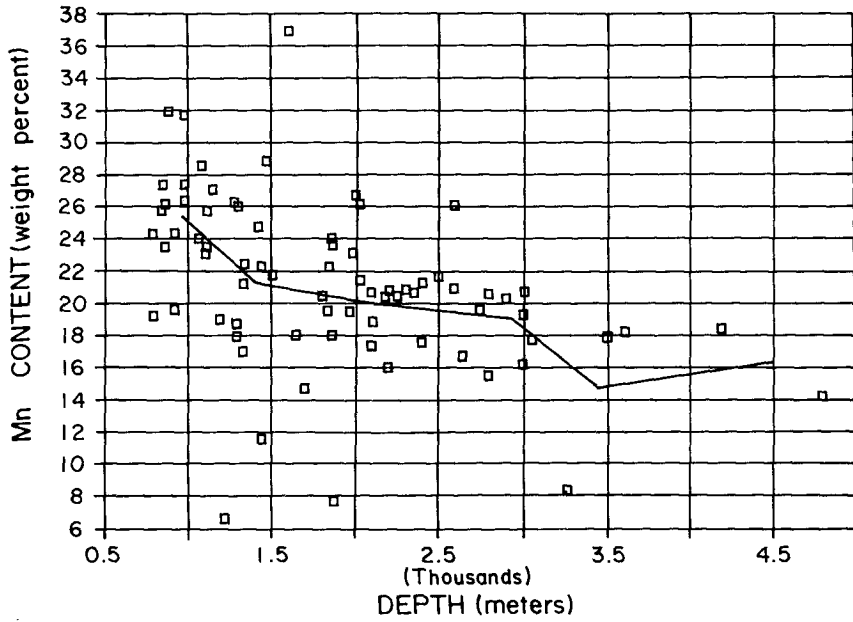


Fig. 6. Metal (Mn, Fe, Co, Ni) content versus water depth in Hawaiian Archipelago, from Johnson et al. (1985)

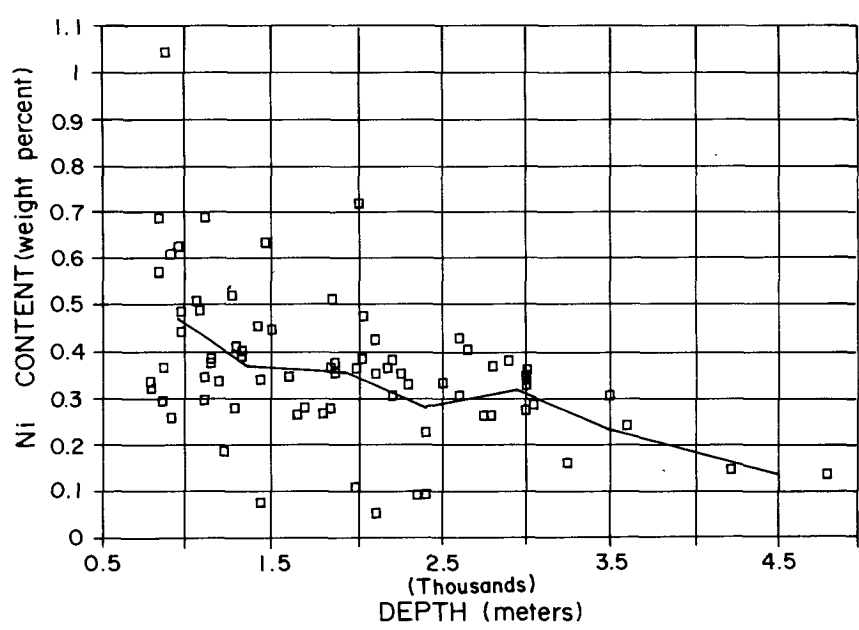
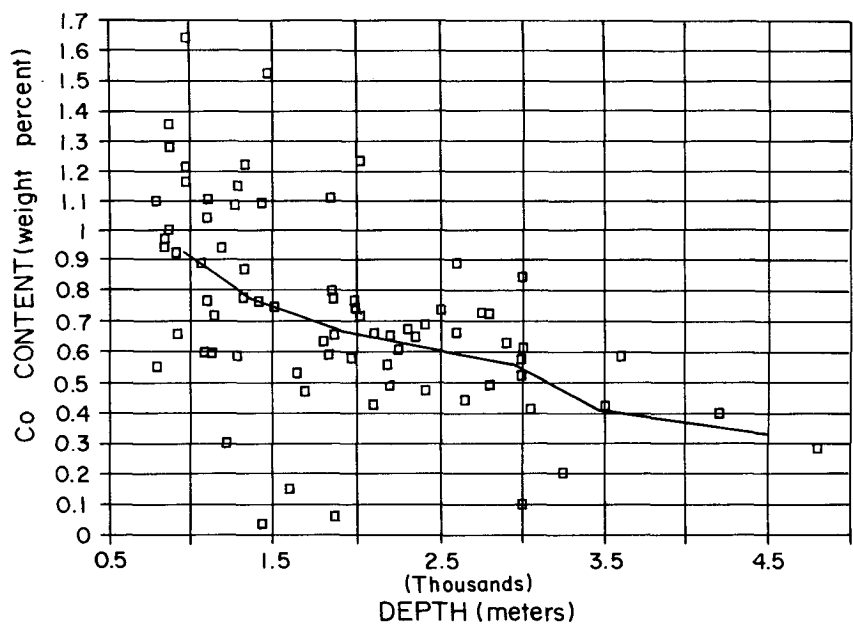


Fig. 6. Continued

에 수반하는 Co, Ni, Zn, Mo, Cd 成分이 높고, 水深 2 km 海域에서는 Fe, Be, Cu의 含量이 증가한다. 水深 2.5 km 이하의 甲烷殼 化學成分은 일정한 含量을 유지한다. 水深 1 ~ 2 km 海域 甲烷殼의 化學成分중 Mn/Fe 값이 높은 것은 海洋 表層水에 Mn의 溶存濃度가 높은 사실과 일치한다. 太平洋 表層水에 Mn의 농도가 높은 것은 Mn의 공급이 육지로부터 부가되어 수평이동을 한 결과로서 Oxygen minimum (수심 300 ~ 800 m) 해역에서 碎屑物내 粒子에서 포함된 Mn 成分이 점차 海水에 溶存하는 상태로 환원된 것이다. 이러한 현상은 水深이 증가함에 따라 Cu와 Fe 含量이 증가하는 상관관계를 보이며, Be, K, Ce, Al, Ti, Si, Ba도 陽의 상관관계를 보인다. 水深에 대해 陰의 상관관계를 갖는 원소들로는 Mn, Co, Ni, Pb, Mo, Cd, As, Sr 등이 있다( Barnes, 1967 ; Hein et al., 1985 ; Aplin and Cronan, 1985 ). 稀有元素 含量과 水深과의 관계는 稀有元素가 甲烷殼 構成鑛物인  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>와 FeOOH·xH<sub>2</sub>O중에 어떤 광물과 수반되느냐에 따라 다르게 나타난다. 海水로부터의 稀有元素 Scavenging Model ( Craig et al., 1973 ; Balistrieri et al., 1981 )에 의하면  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>는 Co, Mo, Ni, Zn, Cd, V, Sr, Pb 등과 강한 수반관계를 갖는 반면, Cu와 Be는 Fe와 수반관계를 갖는다. 결국 甲烷殼 내부의 미량금속들의 含量을 조절하는 요인으로는 海水에서의 各 金屬成分의 含量, 鐵酸化物相과 甲烷酸化物相에 의해 scavenging 되는 稀有元素量과 酸化·還元環境과 陸源碎屑物에 의한 稀釋度에 영향을 받는다( Goldberg, 1954 ; Bonatti et al., 1972 ). Frank 등( 1976 )은 甲烷殼의 化學成分이 經·緯度에 따라 변화한다고 하였다. 하와이群島를 따라 北西方向으로 갈수록 Mn, Ni, Cu, Co 含量은 증가하고, Fe가 감소하는 경향은 基盤岩의 年령이 증가하는 것과 일치한다( Fig. 7 ). 이러한 지역적 변화요인은 海流와 生物學的 生産性, 炭酸鹽 溶解水深( Calcium Carbonate Dissolution Water Depth )의 變化 등이다. 中央太平洋 지역의 甲烷殼에서는 成分차이를 보이는 두개의 成長世代( growth generation )가 관찰된다( Halbach et al., 1982 ). 古期 甲烷殼( older material )은 新期 甲烷殼( younger material )에 비하여 Be, Ti, Sr, Cu, Pb, Zn, Mo, V 成分이 높고 Fe 成分은 유사한 含量

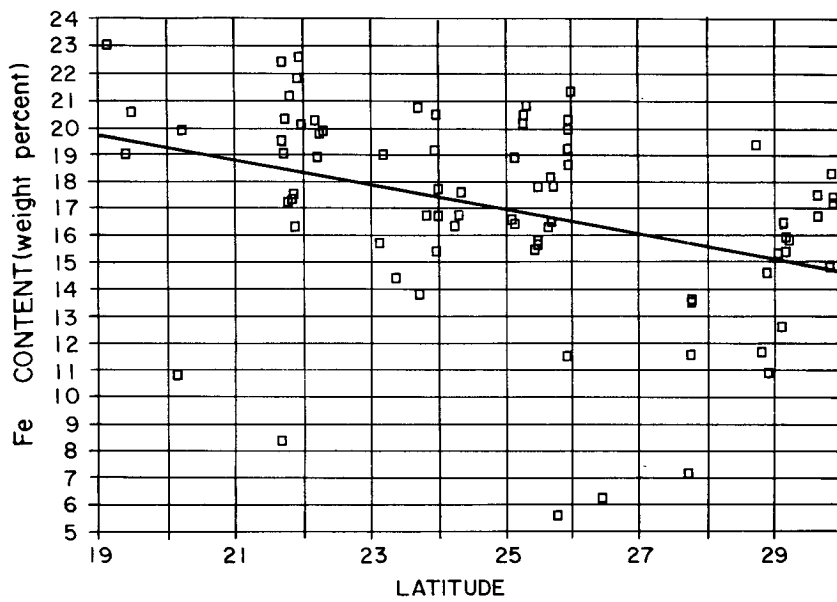
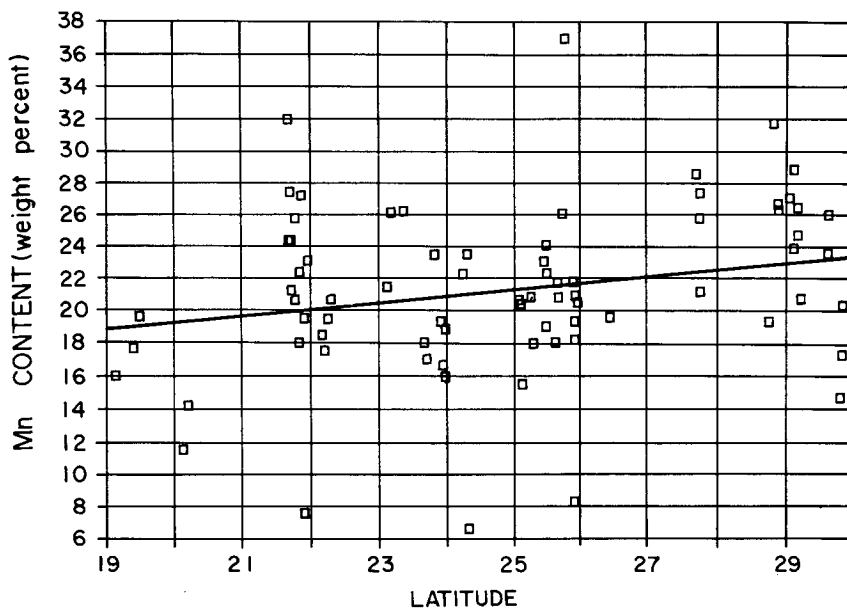


Fig. 7. Metal (Mn, Fe, Co, Ni) content versus latitude in Hawaiian Archipelago, from Johnson et al. (1985)

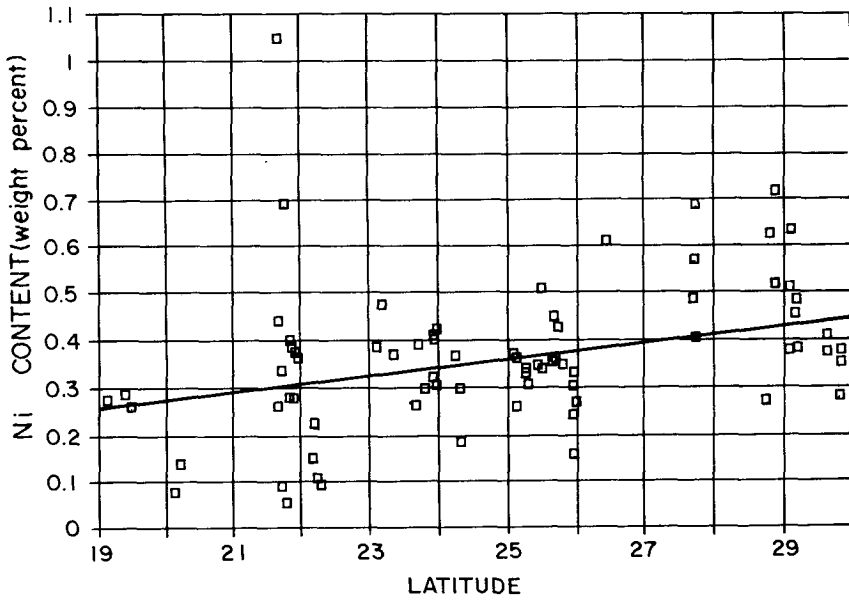
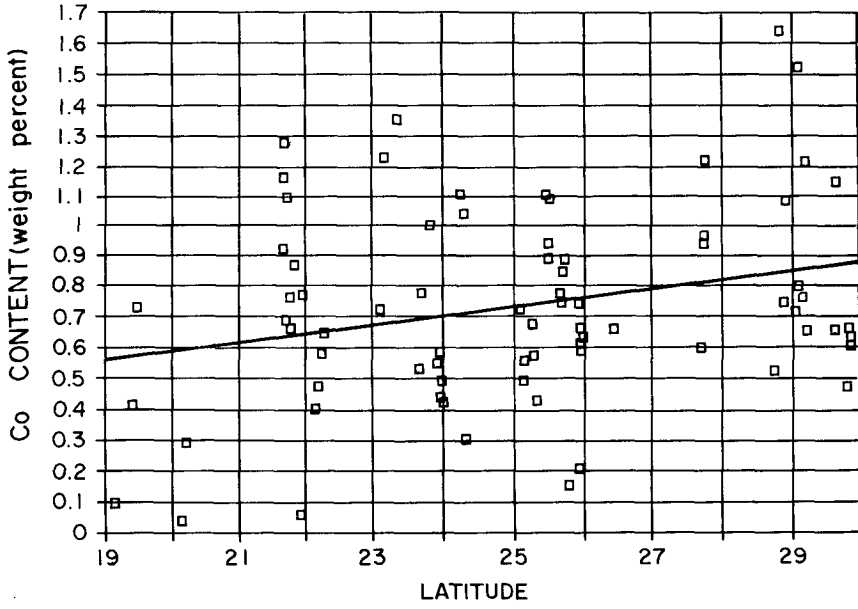


Fig. 7. Continued

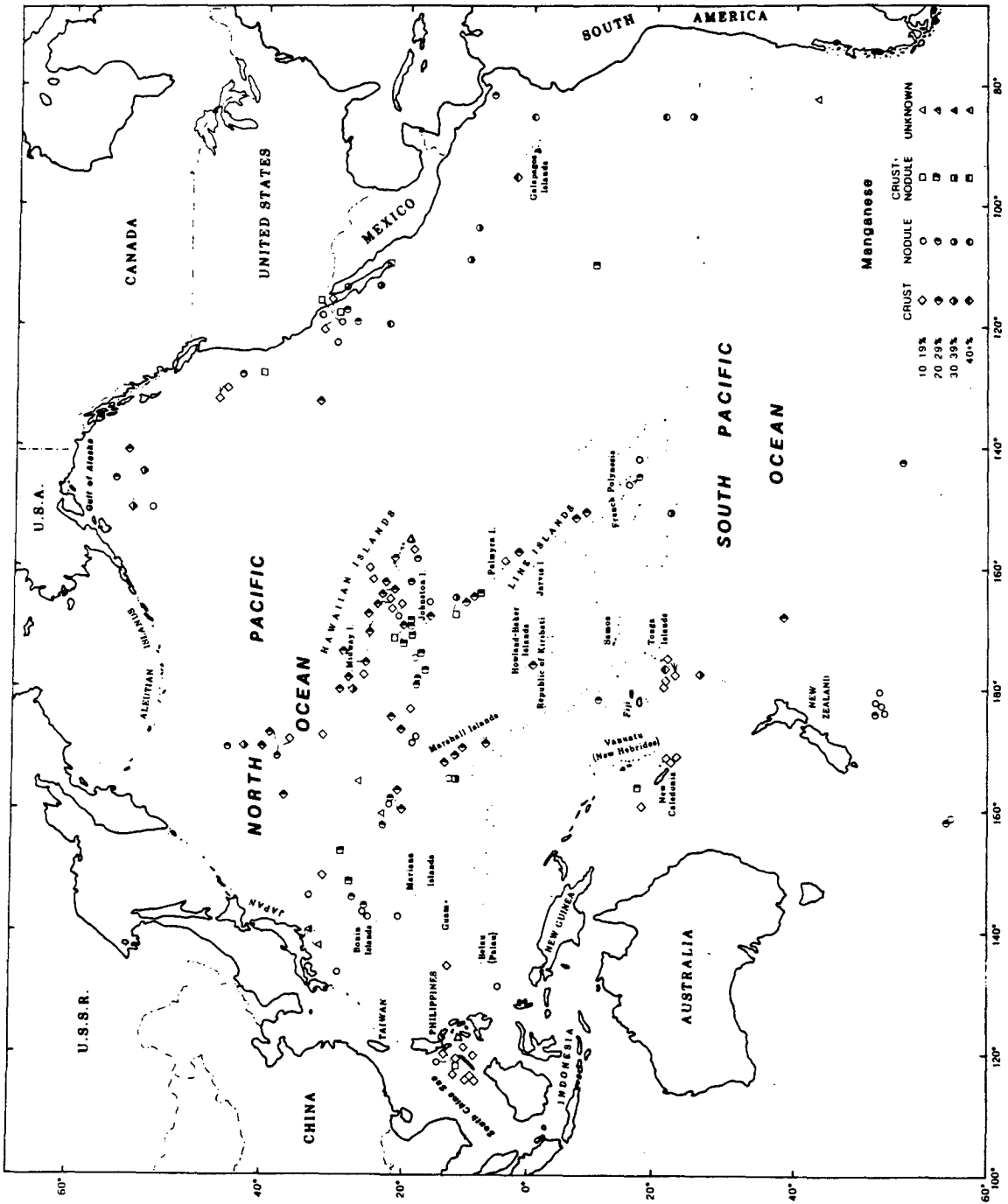


Fig. 8. Variation of Mn in ferromanganese crusts and nodules in Pacific, after Hein et al. (1986)

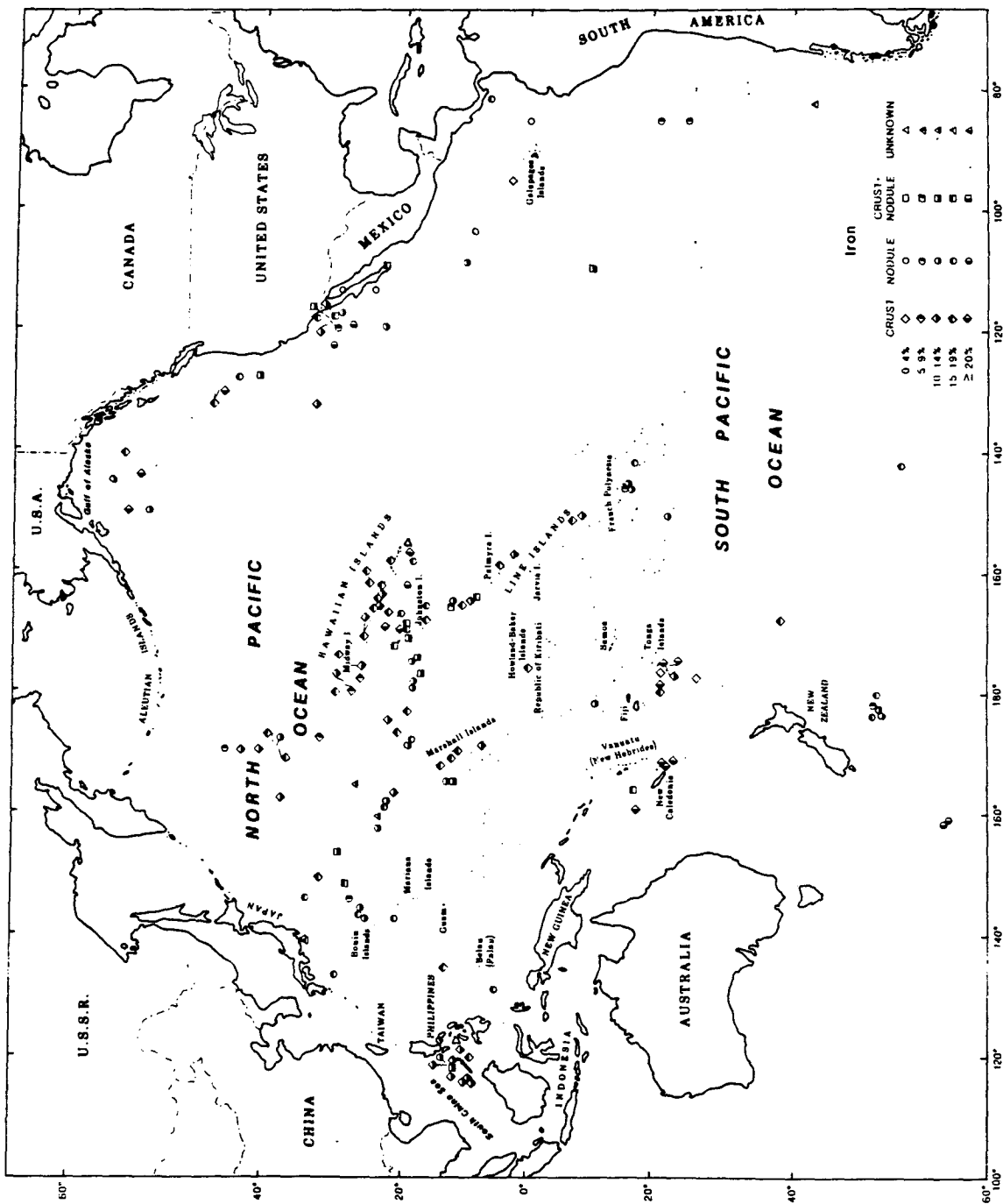


Fig. 9. Variation of Fe in ferromanganese crusts and nodules in Pacific, after Hein et al. (1986)

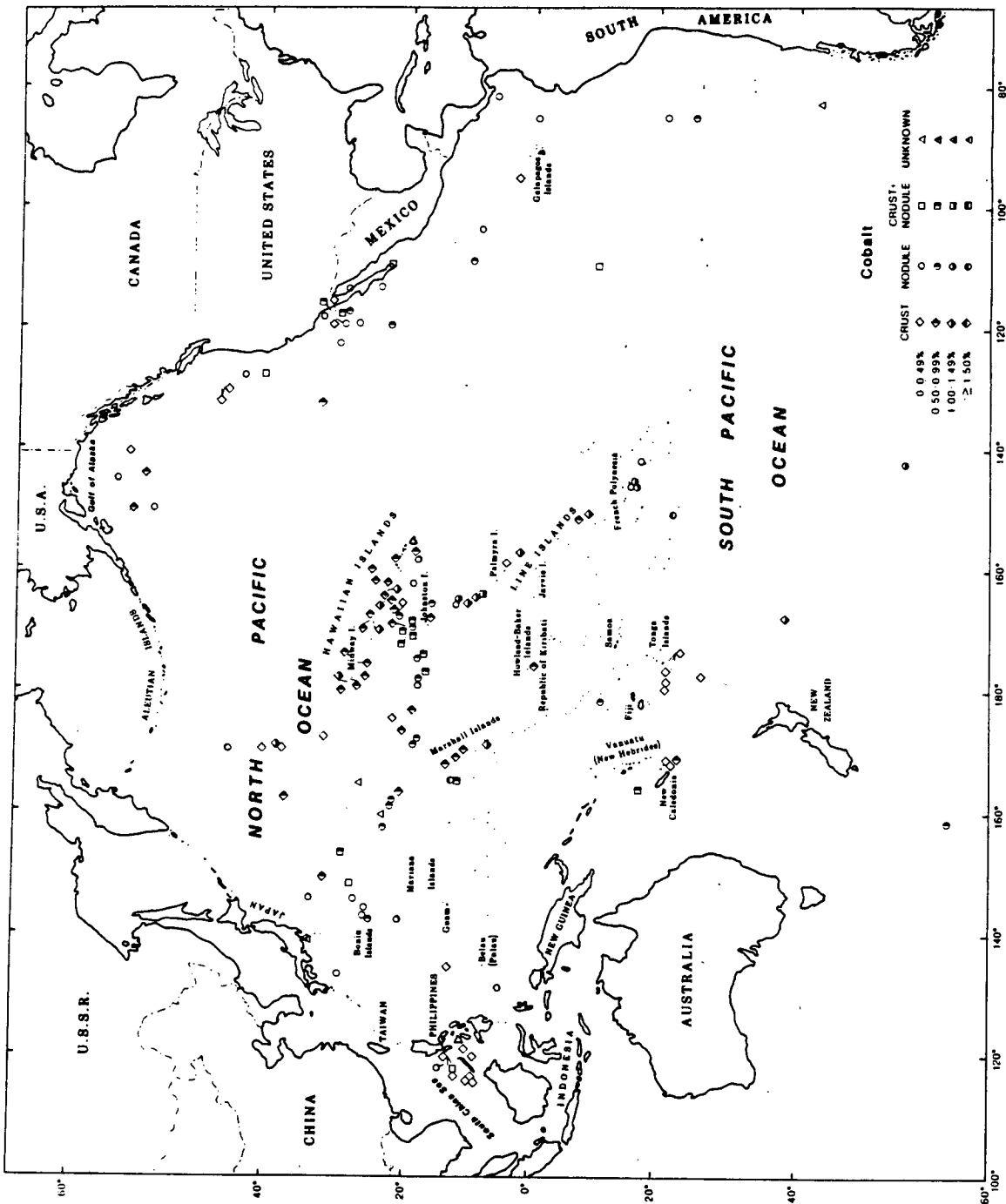


Fig. 10. Variation of Co in ferromanganese crusts and nodules in Pacific, after Hein et al. (1986)



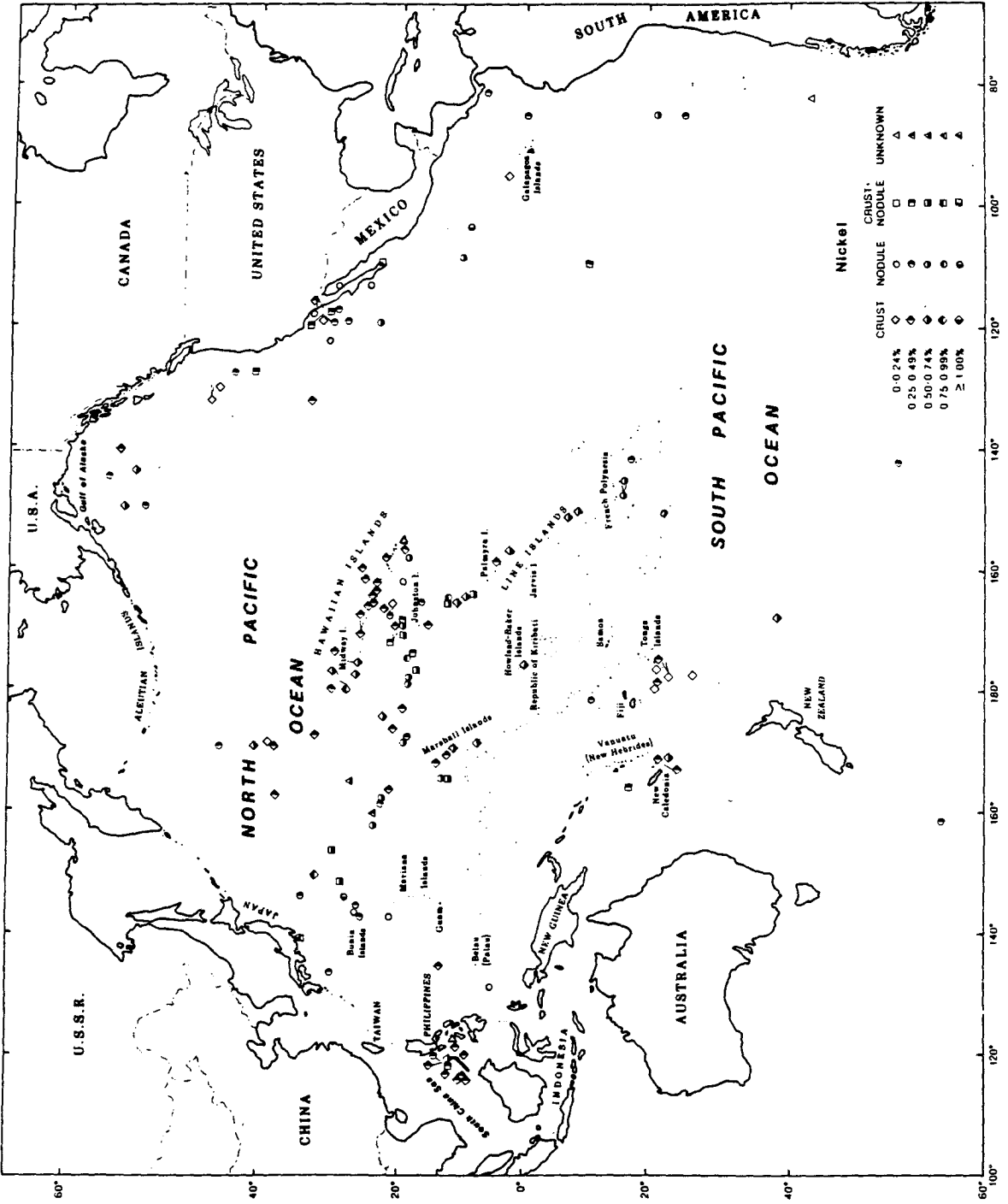


Fig. 11. Variation of Ni in ferromanganese crusts and nodules in Pacific, after Hein et al. (1986)

分布를, 그리고 Co, Cd 성분은 낮게 나타난다 (Aplin and Cronan, 1985).

그림 8~11은 太平洋 전 해역에서 보고된 망간殼의 화학성분을 원소별로 도시한 것이다. 그림에서 나타나는 바와 같이 망간殼은 주로 中央太平洋의 海底山 分布地域에서 密集해 있으며, 특히 Hawaiian Island Archipelago와 Line Islands Archipelago를 중심으로 해서 연구 조사되었다.

## 2.2. 深 海 底

深海底 산출 망간殼은 深海底 丘陵地域 (deep-sea hill)에서 망간團塊와 함께 분포하는 것으로 특히 北太平洋 망간團塊 密集分布地域 (Equatorial North Pacific Nodule Belt)와 中央太平洋 심해저 평원에 산재한 구릉일원에서 보고되고 있다. 동 지역에는 지금까지 망간단괴를 중심으로한 연구가 수행되어 왔기 때문에 망간각에 대한 연구는 극히 제한되어 있다 (Friedrich and Schmitz-Wiechowski, 1980; Friedrich et al., 1983; Von Stackelberg et al., 1984; KORDI, 1986).

Table 13. Chemical composition of manganese crust occurred in deep-sea abyssal hill. All content in percent and U, La, Ce in ppm.

Sample	Mn	Fe	Ni	Cu	Co	Zn	Ba	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	La	Ce
1	24.6	20.6	0.37	0.20	0.29	0.06	0.16	5.5	0.91	10.7	241	608
2	19.4	27.5	0.24	0.21	0.13	0.09	0.23	6.7	1.00	10.6	247	433
3	16.3	28.0	0.22	0.27	0.09	0.08	0.31	9.6	2.56	8.7	260	663
4	20.6	20.7	0.36	0.06	0.38	0.09	0.15	12.0	4.50	7.69	150	500
5	17.9	21.4	0.19	0.05	0.36	0.07	0.19	16.4	7.10	7.05	200	500
6	22.1	20.2	0.51	0.36	0.17	0.11	0.22	15.0	5.40	6.02	150	300
7	29.8	0.18	0.19	0.08	0.30	0.20	21.9	7.0	5.27	2.80	-	170
8	19.0	10.4	0.71	0.36	0.29	0.20	0.34	3.1	1.9	-	-	-
9	16.5	12.4	0.40	0.38	0.27	0.16	0.27	4.8	2.2	-	-	-
10	17.8	11.4	0.55	0.32	0.28	0.18	0.35	5.5	2.7	-	-	-

No 1, 2, 3 : recalculated from Friedrich and Schmitz-Wiechowski (1980)

No 4~7 : Friedrich et al. (1983)

No 8~10 : KORDI (1986)

深海底産 망간殼의 화학성분은 Mn 16~25%, Fe 20~28%, Ni 0.2~0.5%, Cu 0.1~0.4%, Co 0.1~0.4%로, 海底山 지역 망간殼에 비해 Fe 함량은 5~10%정도 높으며 Co 함량은 매우 낮다 (Table 13). 심해저 망간각은 Mn/Fe 比가 0.6~1.4 사이에서 변화하는 Mn 과 Fe 의 관계를 유지하고 있으며 지역적으로 크게 변하지 않는다. 한편 단일 망간각 내에서도 Mn/Fe 比는 下層에서 0.6~0.8, 上層에서 1.2~1.4로, 下層에서 上層으로 성장하며 Mn 함량은 증가하고 Fe 함량은 감소한다 (Fig. 12, Table 14). Co 함량은 거의 규칙적으로 Mn/Fe 比와 비례해서 하층과

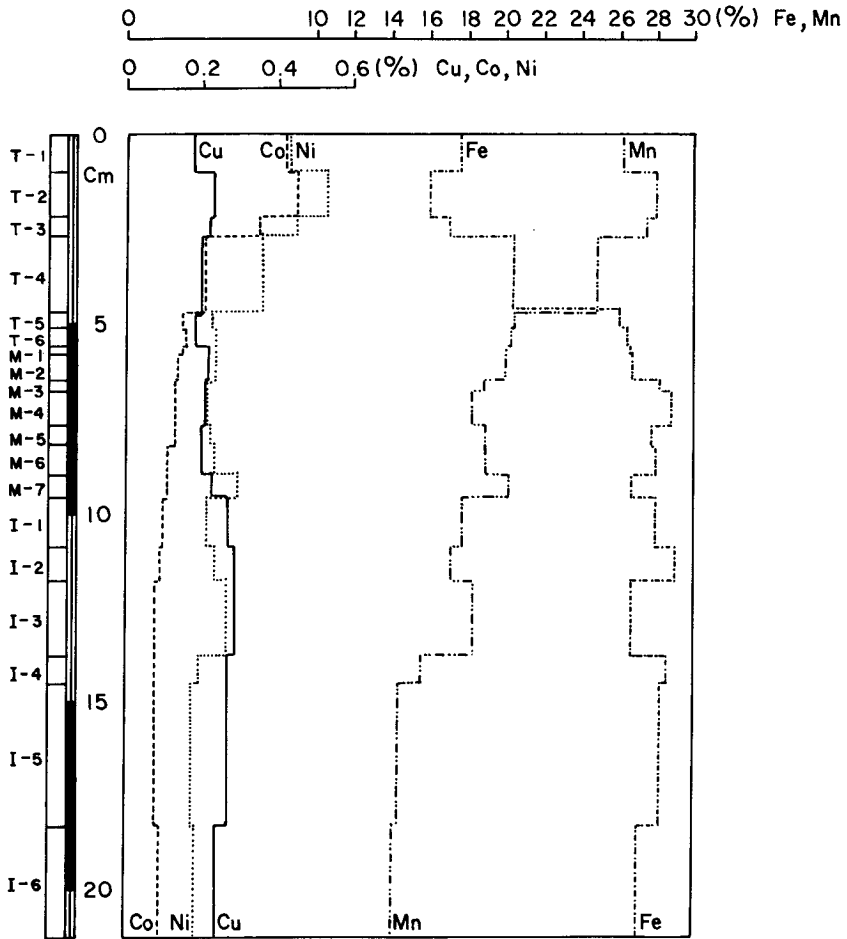


Fig. 12. Vertical variation of Fe, Mn, Ni, Cu and Co, and the different subzone of the total ferromanganese crust, from Friedrich (1980)

Table 14. Chemical composition variation from a continuous sampling profile, from Von Stackelberg et al. (1984). All contents in percent.

Sam- ple No.	Depth (cm)	Mn	Fe	SiO <sub>2</sub>	Mg	Al	Ca	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Mn/ Fe
0	abrasion	20.10	12.65	6.40	1.11	-	1.25	0.47	0.49	0.15	0.067	0.085	1.59
1	0-1	18.85	15.90	6.20	0.93	0.79	1.18	0.33	0.35	0.17	0.098	0.072	1.18
2	1-2	19.75	16.60	4.65	0.86	0.53	2.50	0.39	0.50	0.25	0.062	0.069	1.66
3	2-3.5	20.85	14.00	5.10	0.94	-	1.38	0.32	0.40	0.25	0.054	0.049	1.49
4	3.5-4.5	17.20	20.00	6.10	0.85	-	1.14	0.17	0.24	0.20	0.061	0.042	0.86
5	4.5-5.5	15.75	22.75	6.35	0.85	-	1.14	0.14	0.19	0.19	0.069	0.040	0.69
6	5.5-6.5	16.30	21.60	5.25	0.81	-	1.28	0.14	0.19	0.17	0.069	0.033	0.75
7	6.5-8.0	14.85	23.80	5.65	0.82	-	1.08	0.13	0.18	0.18	0.078	0.026	0.62
8	8.0-9.0	15.30	23.75	5.50	0.83	-	1.17	0.13	0.18	0.17	0.076	0.024	0.64
9	9.0-10.3	15.75	24.00	5.00	0.83	-	1.12	0.11	0.20	0.20	0.079	0.085	0.66
10	10.3-11.2	15.20	24.50	5.85	0.83	-	1.07	0.11	0.20	0.20	0.078	0.032	0.62
11	11.2-12.2	14.75	24.90	6.15	0.83	-	1.88	0.10	0.20	0.22	0.079	0.033	0.59
12	12.2-13.7	15.30	23.80	6.30	0.83	-	1.08	0.091	0.21	0.24	0.077	0.033	0.64
13	13.7-15.2	15.85	22.65	6.45	0.81	-	1.08	0.088	0.22	0.23	0.076	0.033	0.70
14	15.2-16.7	15.00	22.65	6.90	0.81	-	1.05	0.090	0.22	0.24	0.075	0.033	0.66
15	16.7-18.2	12.00	24.10	9.25	0.79	-	0.90	0.083	0.21	0.23	0.074	0.044	0.50
16	18.2-20.2	12.55	25.25	10.35	0.85	-	0.88	0.080	0.20	0.23	0.083	0.028	0.50
17	20.2-21.8	14.60	23.15	8.05	0.88	-	1.02	0.095	0.26	0.21	0.079	0.045	0.63
18	21.8-23.3	10.00	26.10	14.15	0.89	-	0.78	0.066	0.18	0.23	0.083	0.036	0.38

상층사이에서 0.1 ~ 0.4%의 변화를 보인다. Mn, Fe, Co 함량의 점이적인 변화는 해양환경의 변화를 의미한다 (Von Stackelberg, 1984). 동일한 망간각내에서 하층에서 상층으로 갈수록 Co 함량이 증가하는 양상은 Atlantic fracture zone 과 Line Islands Ridge 의 망간각에서도 나타난다 (Halbach et al., 1982). 한편 희유원소 함량은 망간단괴보다 약 3 배정도 높으나, 전체적인 경향은 산화환경에서 형성된 경향으로 분포한다 (Table 15).

Table 15. Rare earth element for samples from sampling series across the crust, from Von Stackelberg et al. (1984). All data in ppm.

No	Sc	As	Br	Sb	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf
0	34.5	276	17.1	52.2	224	799	182	41.7	9.2	4.5	20.4	2.91	35.7
1	9.71	233	29.8	22.3	303	1,080	330	75.3	14.5	10.2	26.9	3.61	13.3
2	5.18	92.1	9.01	14.3	140	537	167	37.5	9.42	-	13.3	2.0	9.18
3	10.4	194	26.3	26.5	341	1,320	347	97.7	19.8	12.0	33.1	4.89	15.0
4	16.8	263	15.0	37.4	377	943	449	96.1	20.1	11.8	34.4	5.1	14.9
5	17.7	258	17.6	43.4	362	963	433	85.3	18.4	11.6	31.1	4.61	13.0
6	15.9	337	17.2	49.2	430	875	393	96.0	17.1	10.2	31.9	4.36	11.7
7	18.1	311	15.7	58.1	380	799	317	92.2	16.5	10.8	31.4	4.78	18.4
8	13.8	310	26.6	48.8	358	795	356	71.6	12.8	8.7	28.1	3.72	18.9
9	17.3	372	22.8	65.7	436	1,010	444	91.0	15.4	8.1	35.1	4.95	22.4
10	16.3	286	23.4	57.4	350	903	457	84.5	15.1	10.7	29.0	4.02	17.0
11	18.2	284	18.2	60.9	337	838	418	87.4	15.8	11.9	28.8	4.06	15.6
12	18.1	286	16.4	59.1	334	925	383	87.3	15.9	10.5	29.4	4.49	17.1
13	16.3	270	20.1	49.7	321	900	386	77.2	14.2	7.8	28.4	4.11	15.7
14	18.3	272	18.5	53.7	325	976	325	77.2	16.8	9.9	29.0	4.47	17.3
15	22.9	247	21.9	59.9	320	1,070	360	73.7	12.7	8.8	28.0	4.21	19.1
16	26.3	249	10.1	73.8	389	1,230	452	73.0	17.1	10.8	32.6	4.81	33.3
17	21.8	258	12.3	62.1	372	1,220	417	71.3	15.7	8.8	29.1	4.44	26.3
18	29.9	256	17.0	64.6	307	939	330	61.6	13.0	7.8	25.3	3.72	30.8
19	10.3	163	9.5	22.7	255	1,970	251	63.2	14.0	10.6	27.0	3.80	14.2
20	74.3	12.5	-	9.1	25.8	12.8	-	4.68	1.15	0.88	1.49	0.25	6.39

Friedrich and Schimitz-Wiechowski (1980)에 의하면 深海底 망간殼 구성 화학성분의 상관관계는 Mn-Ni-Co, Fe-Zn-Ba이 0.9 이상의 陽의 상관관계를 나타낸다. 陽의 Mn-Co, 陰의 Fe-Co 상관관계는 단일 망간殼에서 Mn, Fe, Co의 비례적인 변화를 증명한다.

### 2.3. 熱水起源 망간殼

海底 熱水作用에 관련된 망간殼 형태의 金屬鑛床은 최근 심해용 잠수정을 이용한 해양탐사 결과 海洋 地殼擴張帶를 중심으로 하여 弧狀列島 주변 火山활동지역까지 광범위하게 분포하고 있는 것으로 확인되었다. 熱水起源 金屬鑛床은 熱水溶液으로부터 직접 化學成分을 공급받아 형성된 것으로 化學成分별로 硫化鑛床, 鐵酸化物 熱水鑛床과 망간酸化物 熱水망간殼으로 구분된다. 鐵酸化物 熱水鑛床과 망간酸化物 熱水망간殼의 生成起源은 같으나, 철과 망간의 海水중 溶解度에 따라 熱水溶液으로부터 형성되는 위치에 차이가 있다. 熱水鑛床의 특징은 첫째, Fe 와 Mn 의 분리가 매우 강하여 순수한 鐵酸化物로 구성된 鑛床과 순수한 망간酸化物로 구성된 망간殼으로 각각 형성된다. 둘째, 망간團塊나 海底山 망간殼이 형성되는 속도보다 100~1,000배정도 빠른 成長速度를 보인다. 셋째, 海底 망간鑛床의 특징인 稀有元素 Co, Ni, Cu 의 含量이 10~100ppm 이하로 매우 낮다. 넷째, 分布地域은 火山活動이 있거나 海洋底 地殼龜裂帶와 연관되는 곳으로 극히 제한되어 있다. 앞장에서 기술한 바와 같이 熱水망간鑛床은 Todorokite, Birnessite 를 主 構成鑛物로 하며, 熱水鐵鑛床은 Goethite를 主 構成鑛物로 한다.

熱水起源 망간殼의 化學적 특징은 表 16 과 같다. Mn 의 含量은 일반적으로 40% 이상이며 Fe 는 1% 미만이다. Mn/Fe 比는 100~5,000 으로 망간殼내에 함유된 Fe 량에 따라 크게 변화한다. FAMOUS 와 Gulf of Aden 해역에서 채취된 망간殼은 Mn 이 28%와 38%로 낮은 반면에 Fe 는 10.5%와 2.7%로 다른 해역의 시료에 비해 높다. 따라서 이 두지역은 예외적으로 낮은 Mn/Fe 값 2.7 과 14 를 보인다. TAG 지역의 망간殼은 Mn/Fe 比가 365~3,564 , Galapagos 지역은 150~1,693 범위 에 있다. Moore and Vogt (1976)에 의하면 단일 熱水망간殼내에서 Mn/Fe 比가 44~5,000 범위로 변화한다. 이러한 극심한 Mn/Fe 比의 차이는 熱水溶液에 포함된 Fe 의 含量이 일정하지 않고, 鑛床 形成時期에 따른 熱水溶液 濃度의 차이로 해석하고 있다. Si 와 Al 의 含量은 熱水起源 망간殼이 형성되는 지역에 따라 많은 차이를 보

Table 16. Chemical composition of hydrothermal Mn-rich crusts and Fe-rich crusts

element	Mn-rich crust							Fe-rich crust	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mn (%)	55.0	50.0	43.0	39.0	28.0	38.0	41.0	1.65	1.89
Fe	0.2	0.3	0.2	0.1	10.5	2.7	0.8	30.8	30.1
Si	-	0.79	0.75	-	2.7	1.68	3.36	6.8	8.46
Al	-	0.19	0.18	-	0.63	0.69	0.9	0.53	0.99
Ca	-	1.52	-	-	3.4	1.5	1.7	1.81	1.29
Mg	-	1.36	-	-	1.9	1.8	1.7	0.63	0.70
Na	-	2.99	-	-	1.5	3.0	2.5	-	-
K	-	0.60	-	-	0.52	1.4	0.74	0.34	0.30
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	0.035	0.11	0.04	-	-
Ni (ppm)	180	469	880	353	370	400	310	320	58
Cu	50	103	450	43	210	80	120	85	7
Co	39	5	24	20	80	30	33	22	10
Zn	2020	378	540	-	83	310	400	-	450
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	-	1706	-	-	-	-	-	-	-
Mo	-	-	-	-	-	-	900	-	-
Mn/Fe	275.0	167.0	215.0	390.0	2.7	14.0	51.0	0.04	0.07

1. Galapagos ( Moore and Vogt , 1976 ).
2. Galapagos ( Corliss et al ., 1978 ).
3. TAG ( Toth , 1980 ).
4. TAG ( Scott et al ., 1974 ).
5. Famous ( Hoffert et al ., 1978 ).
6. Golfe of Aden ( Cann et al ., 1977 ).
7. Tonga - Kermadec ( Moorby et al ., 1984 ).
8. E.P.R. Amph D2 ( Bonatti and Joensuu, 1966 ).
9. Dellwood, Explorer Ridge ( Piper et al ., 1975 ).

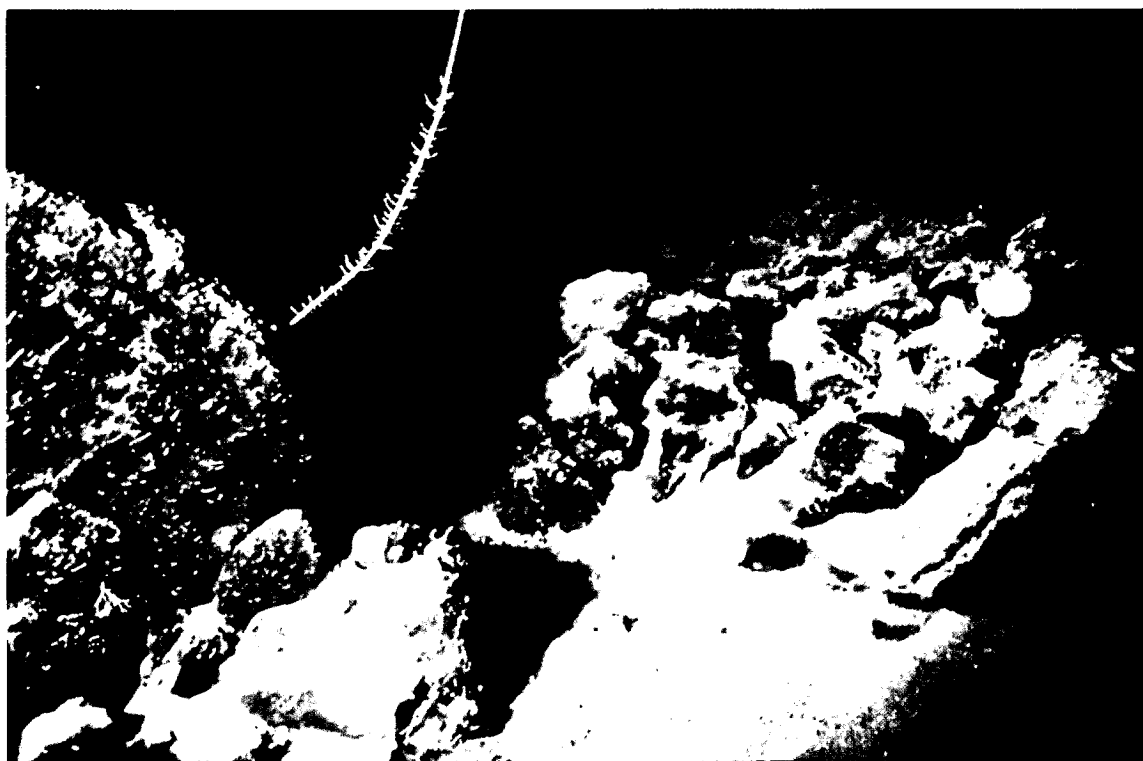
이고 있다. 이러한 현상은 熱水溶液내에 포함된 Si와 Al의 농도에 기인하지만, 망간殼 형성기간동안의 碎屑鑛物의 유입도 원인이 된다. Ca함량은 해저산 망간각보다 낮은 1.2~1.8%로 열수용액에서 직접 공급받은 것으로 판단된다. 기타 화학성분으로 P, Ti 등은 매우 낮은 것이 특징이다. 망간殼내 이상치를 제외한 값으로 Ni은 1,000 ppm 이하, Cu는 5~350 ppm, Co는 1~150 ppm 사이에서 함유된다. 특히 Co함량은 Galapagos 지역에서 1~9 ppm으로 매우 낮은 값을 보인다. 熱水망간殼에서 稀有元素 함량이 적은 이유는 첫째, 熱水溶液내에는  $Mn/Ni+Cu+Co$  비가 10~30 정도로 일반 해수중에 용존된 Ni, Cu, Co 함량에 비하여 절대적으로 낮다 (Bischoff and Dickson, 1975; Seyfried and Bischoff, 1977). 둘째, 熱水溶液에 포함된 Ni, Cu, Co와 같은 稀有元素는 熱水溶液이 海水에 噴出되어 망간酸化物을 이루기 전에 海洋地殼內部에서 NiS, CuS와 같은 硫化鑛物 형성에 소모된다. 셋째, 熱水망간殼을 형성하는 속도는 海底山 망간殼을 이루는 속도보다 100~1,000 배정도 빠르기 때문에, 망간酸化物이 海水중에 용존된 稀有元素 成分을 망간酸化物 격자내에 포함시키기 위한 시간이 짧기 때문이다. Toth(1980)에 의하면 As, Sb 그리고 Hg 같은 휘발성 희유원소도 열수기원 망간각에서 많이 함유되고 있다. 또한 熱水망간殼의 화학적 특징중 다른 하나는 稀土類元素 (rare earth element)의 함량이 海底山 망간殼이나 망간團塊에 비해 약 10~100 배정도 낮다 (Corliss et al., 1978; Toth, 1980; Bonnot-Co-urtois, 1981). 稀土類元素 成分은 일반 海水중에 溶存된 稀土類元素 分布樣狀과 유사하다. 특히 陰의 함량 이상치를 보이는 Ce은 熱水起源 망간殼과 水成起源 망간殼을 구분하는 중요한 要因이 된다.





### 第三章 망간殼의 形成 및 分布





Agglutination of ferromanganese crust on rock debris (13° 54' 48''S,  
133° 56' 27''W; 4,300m water depth, Pacific)



# 第三章 망간殼의 形成 및 分布

## 第一節 망간殼 形成

### 1. 1. 망간殼 起源

망간殼은 固化된 堆積物이나 海底面에 노출된 岩盤을 被覆하는 상태로 産出되고 있다. 따라서 망간殼을 形成시키는 金屬元素의 供給은 海水로부터 의존하게 되며, 基盤岩이나 堆積物로부터 직접적인 金屬元素 供給은 거의 없는 것으로 생각되고 있다. Hein 등 (1986)은 망간殼과 基盤岩의 뚜렷한 化學成分의 차이는 基盤岩이 망간殼 化學組成에 전혀 관여하지 않는 것으로 해석하였고, Halbach (1982)는 망간殼의 基盤岩인 玄武岩으로부터 風化된 金屬元素의 일부는 망간殼의 下層에 영향을 주고 있으나 수  $\mu\text{m}$  두께에 한정된다고 하였다. 中央太平洋 海底山지역의 망간殼은 순수한 水成起源의 化學組成을 보이며, 熱水起源이나 堆積物내 金屬成分의 再結晶作用의 직접적인 증거는 없다 (Aplin and Cronan, 1985). 中央海嶺 근처에서 산출되는 망간殼은 높은 Fe/Mn 比를 보이나, 海嶺의 軸으로부터 멀어질수록 Fe의 평균함량은 점차 감소하여 大洋의 中央部에 산재하는 海底山지역에서 Fe/Mn 比는 1 이하로 감소한다. 즉, Mn과 Fe 성분은 熱水溶液과 玄武岩의 風化에 의해 유래되었지만 海水에 溶存되어 먼지역으로 이동, 망간殼에 공급된다 (Bostrom and Peterson, 1966 ; Corliss , 1971 ; Bertine , 1974 ). 따라서 熱水起源 망간殼을 형성하는 中央海嶺주위를 제외한 기타 지역에서의 망간殼은 海水로부터 金屬元素의 沈澱에 의한 것으로 볼 수 있다.

火山岩이나 기타 基盤岩을 구성하는 物質 表面에 海水로부터 鑛化物質의 沈澱을 처음 야기시키는 要因은 명확하지 않다. 일단 鐵 혹은 망간酸化物의 沈澱이 시작되면, 酸化物의 結晶作用은 점차 가속화된다. Burns and Brown (1972)는 基盤岩

物質 위에 有機物이나, 기타 다른 메카니즘에 의해 Fe 가 먼저 酸化・沈澱되고 Mn 의 沈澱을 觸媒한다고 하였으나, Hem (1978)은  $Mn^{3+}$  酸化물이 처음 基底岩 表面에 형성된 후  $MnO_2$ 로 전이하는 가능성을 주장하였다. 하와이群島에서 산출하는 망간殼을 대상으로 EPMA 分析을 통한 망간殼 成因分析 (Fein and Morgenstein, 1973)결과, 基盤岩의 風化로 방출된 Fe 가 基底岩 表面의 酸化環境에서 Mn 이 酸化할 수 있도록 觸媒作用을 하여 Mn 酸化물의 형성이 시작된다고 하였다.

망간殼의 주요 化學成分과 酸化物質의 상대적인 量은 海水중에 溶存 또는 콜로이드 粒子상태로 존재하는 金屬元素의 量에 따라 결정된다 (Aplin and Cronan, 1985). 망간酸化물과 鐵酸化물은 海水중에 공히 콜로이드상태로 존재한다. 망간殼이 형성되는 水深 200 ~ 2,000 m는 酸素가 결핍된 水層으로 Mn은 溶解性이 높아 콜로이드상태보다 용해된 상태로 존재하여 Mn/Fe 比는 深層水보다 높다. 따라서 이러한 酸素缺乏水層에서 형성된 망간殼의 化學成分은 높은 Mn 含量을 가지며, 또한 Mn 과 높은 相關關係를 갖는 Co, Ni, Pb의 稀有成分의 含量도 높다 (Hein et al., 1986). 망간殼의 化學成分중 稀有元素의 絶대량을 결정하는 要因은 海水중에 용존된 각 元素의 濃度, 鐵・망간酸化물에 의한 吸着, 構成鑛物, 海水의 Eh, 그리고 碎屑物質의 溶解 등이다 (Goldberg, 1954; Bonatti et al., 1972). 이러한 要因중 망간酸化물의 稀有元素 選擇的 吸着에 의한 濃도 결정이 제일 큰 메카니즘이다 (Murray and Brewer, 1977). 실험결과  $MnO_2$ 는  $Co > Ni > Ba > Sr > Ca > Mg$  순으로 海水로부터 稀有元素를 吸着하고 있으며, Co 의 경우  $MnO_2$  가 鐵酸化물 (Goethite)보다 2 ~ 3 배 정도, 粘土鑛物 (Illite)보다 1,500 배 높은 吸着率을 보인다 (Fig. 13). 망간殼내에서 Ni, Zn, Cd 같은 稀有元素보다 Co의 含量이 높은 이유는 Co가 망간酸化물과 더불어 코발트酸化물상태로 沈澱하거나, 강한 酸化狀態의  $MnO_2$  表面에서  $Mn^{4+}$ 를 치환하여  $Co^{2+}$ 는 용해성이 낮고 안정된  $Co^{3+}$ 로 酸化되어  $MnO_2$  格子내에 존재하는 것이다 (Goldberg, 1961; Dillard et al., 1982; Halbach et al., 1983; Aplin and Cronan, 1985). Pb 또한  $MnO_2$  表面에서 酸化되어 안정된 상태로 존재하며, Ni, Cu, Zn, Cd 보다 높은 함

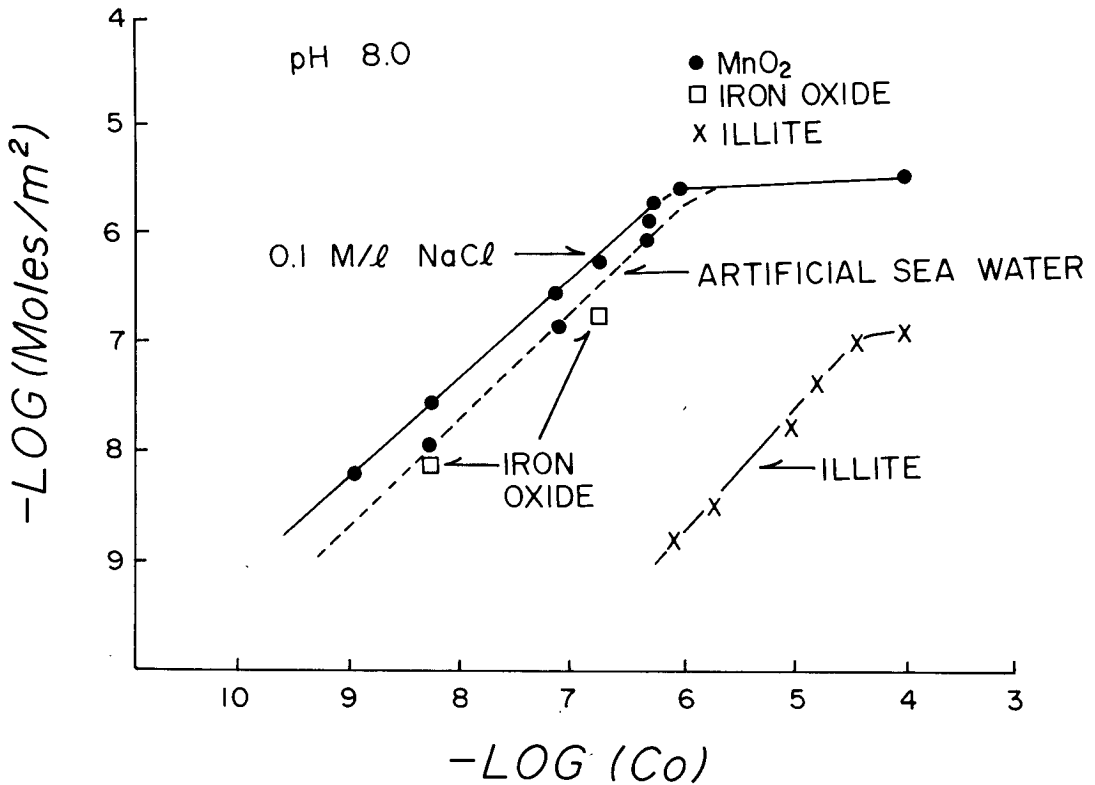


Fig. 13. Adsorption isotherm of cobalt on hydrous manganese dioxide, iron oxide and illite, from Murray and Brewer (1977)

량의 망간殼 化學成分을 이룬다. 이러한 화학반응은 自體觸媒로 계속 海水로부터 金屬元素를 공급받거나 다시 海水에 元素를 방출하는 형식으로 이루어진다.

稀有元素의 吸着과 自體觸媒로 인한 稀有元素 濃度는 망간殼의 成長速度가 느릴수록 높아지게 된다. Line Islands 와 中央太平洋 海底山에서 산출하는 망간殼은 下層에서보다 表層에서 높은 Co 含量을 갖는다. 이는 망간殼 형성기간중 최근의 成長速度가 下部層의 成長速度보다 느린 것으로 해석된다. 또한 水深이 깊어질수록 망간殼내의 Co 含量이 감소하는 현상은 炭酸鹽 溶解深度 아래에서 炭酸質 有機物の 溶解에 의해 深層海水에 공급된 Fe 에 의해 海水중 Fe 絕對溶存量이 Mn 에 비해 높기 때문에 成長速度가 상대적으로 빠른 것을 의미한다 (Halbach and Puteanus, 1984).



## 1.2. 망간殼의 構造 및 成長速度

망간團塊와 망간殼에 대한 岩石學的 研究은 일반적인 광학현미경을 이용, 많은 학자들에 의해 수행되어 망간團塊가 형성하는 동안의 복잡한 環境變化를 지시하는 일련의 구조적 특징을 기재하였다 (Andrushenko and Skornyakova, 1969; Glasby, 1970; Margolis and Glasby, 1973; Sorem and Fewkews, 1977; Kang, 1984; Kang and Kosakevitch, 1984; etc.). 그러나 지금까지 어떠한 假說도 복잡한 構造의 成因을 설명할 수 없었던 것은 망간團塊와 망간殼을 이루는 微細한 層의 成長速度 變化에 대한 絕對年齡을 측정할 수 없었기 때문이다.

Margolis and Glasby (1973)에 의하면 망간殼을 이루는 기본단위 (basic building block)는 두께  $0.25 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ , 평균  $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 의 매우 微細한 酸化層이다. 이러한 微細한 層은 대체로 직선처럼 곧고 평행하게 발달하는 層理와 尖點을 가지는 曲線形 層理의 기본적인 두가지 構造로 발달하고 있다. 이러한 構造는 地質時代를 통하여 成長速度를 달리하는 해양환경에서의 불연속적인 성장과정과 再結晶作用에 의해 層의 두께와 構造를 변형한다. 평행한 層理構造는 빠른 속도로 核을 형성하여 직선적인 띠를 이루는 層으로 비교적 빠른 속도로 성장한 반면, 曲線形의 層理 (보트리오이드)는 느린 속도로 성장한 결과이다. 이러한  $0.25$  나  $10 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 각각의 層理 발달은 망간殼을 구성하는 일차적인 현상이며, 각각의 層은 망간殼이 형성하는 동안 비교적 짧은 시간내에 鑛化作用의 변화를 야기시키는 海洋環境의 변화를 의미한다. 각각의 층리가 형성되는 시간은  $25 \sim 10,000$ 년이 걸린다 (Margolis and Glasby, 1973). 망간각의 成長速度 變化에 의한 層理들의 形成이외에, 각각의 層이 鐵·망간水酸化物의 각기다른 鑛物相을 이루는 것은 하나의 두꺼운 새로운 層내에서 水酸化物의 再結晶作用에 의하여 각각의 層이 형성되는 것을 지시하기도 한다.

망간殼이 형성하는 동안 망간殼의 成長速度를 변화시키는 주요한 요인들은 底層 海流速度 變化, 酸化·還元環境 變化, Mn, Fe의 供給速度 變化, 堆積速度 變化,

水温, 그리고 有機物의 生産性 등이다. 이러한 여러 要因중에서 짧은 시간내에 쉽게 변화할 수 있으며, 또한 망간殼의 成長에 제일 큰 영향을 미치는 것은 底層海流速度의 變化이다. 底層海流速度의 變化는 Blake Plateau ( Conolly and Payne , 1972 )와 Scotia sea 에 分布하는 망간殼을 형성하는 주된 요인이 된다. 따라서 底層海流速度가 빠른 경우에는 망간 殼이 형성되며, 流速이 느린 경우에는 망간殼의 형성이 매우 느리거나 거의 형성되지 않는다( Margolis and Glasby , 1973 ).

망간殼은 육안관찰시 cm 크기의 층과 그 내부에 다시 mm 크기의 미세한 층으로 이루어져 있고, 흔히 망간殼 하부의 古期層과 상부의 新期層으로 구조적 변화를 보인다. 古期層과 新期層 사이에는 磷酸鑛物이 얇게 협재하고 있으며, 이는 망간殼을 이루는 鐵·망간酸化物의 鑛化作用의 일시 중단을 암시한다. 古期層은 新期層에 비하여 稠密하며, 碎屑性鑛物이나 基底岩의 파편 등을 포함한다. 망간殼의 表層은 mm ~cm 크기의 乳頭狀의 돌기를 보이기도하며 평평한 表面을 나타낸다.

지금까지 보고된 가장 두터운 두께 24 cm의 망간殼은 水深 4,830 m의 太平洋 深海底 丘陵에서 채취한 것으로 최소한 基底岩 상부에서 6천 5백만년 동안 성장한 것이다( Von Stackelberg et al . , 1984 ). 절대연령 측정에 의하면 表層 ( 0 ~ 16 mm )의 성장속도는 2.7 mm/my , 中層 ( 16 ~ 38 mm )은 4.8mm/my의 속도로 성장하였다 ( Mangini et al . , 1983 ). 일반적으로 망간殼의 최대두께는 8 ~ 10 cm이며, 평균 2 ~ 4 cm의 두께로 분포한다. 망간각 두께는 成長時間과 成長速度의 지배를 받으며, 형성되는 환경의 海洋學的·地質學的 環境이 부수적인 요인이 된다. 海底山에서 망간殼은 堆積物에 덮여 還元環境으로 되지 않는 한 계속해서 성장한다. 그러나 지금까지 발견된 망간殼은 基底岩의 형성시기보다 약 1,000~2,000 만년 정도 늦은 형성시기를 보인다. 이러한 시간차이는 망간殼의 形成環境이 海底山과 海底山脈의 斜面과 같은 不安定한 環境으로, 底濁流나 重力流 ( gravity flow and mass movement )에 의해 이미 形成된 망간殼이 파괴되기 때문이다.

망간殼이나 망간團塊의 형성 메카니즘은 동일하나, 망간殼의 成長速度는 망간團塊보다 느려서, 新期層의 成長速度는 1 ~ 2 mm/my ( 망간단괴 ; 1 ~ 10 mm/my :

열수기원 망간각 ; 1000 ~ 2000 mm/my )이며, 古期層의 成長速度는 최고 5 mm / my 로 보고되었다 ( Moore , 1973 ; Ku , 1977 ; Moore and Vogt , 1976 ; Ku et al . , 1982 ; Halbach et al . , 1983 ).

## 第二節 망간殼의 産出分布

### 2.1. 망간殼 産出 海底地形 및 環境

망간殼은 海底地形의 심한 기복을 나타내는 지역에서 海水面에 노출된 岩盤을 被覆하는 海底 망간鑛床의 일종으로 海底山脈과 海底山 斜面, 하와이 群島같은 복잡한 지형발달을 나타내는 海域, 深海底 丘陵의 斜面, 潛島나 海底臺地의 평평한 頂上部 및 中央海嶺 지역에서 산출된다 ( Hamilton , 1956 ; Aumento et al . , 1968 ; Cronan and Tooms , 1969 ; Aumento , 1969 ; Glasby , 1970 ; Lonsdale et al . , 1972 ; Scott et al . , 1974 ; Hekinian and Hoffert , 1975 ; Glasby , 1977 ; Toth , 1980 ).

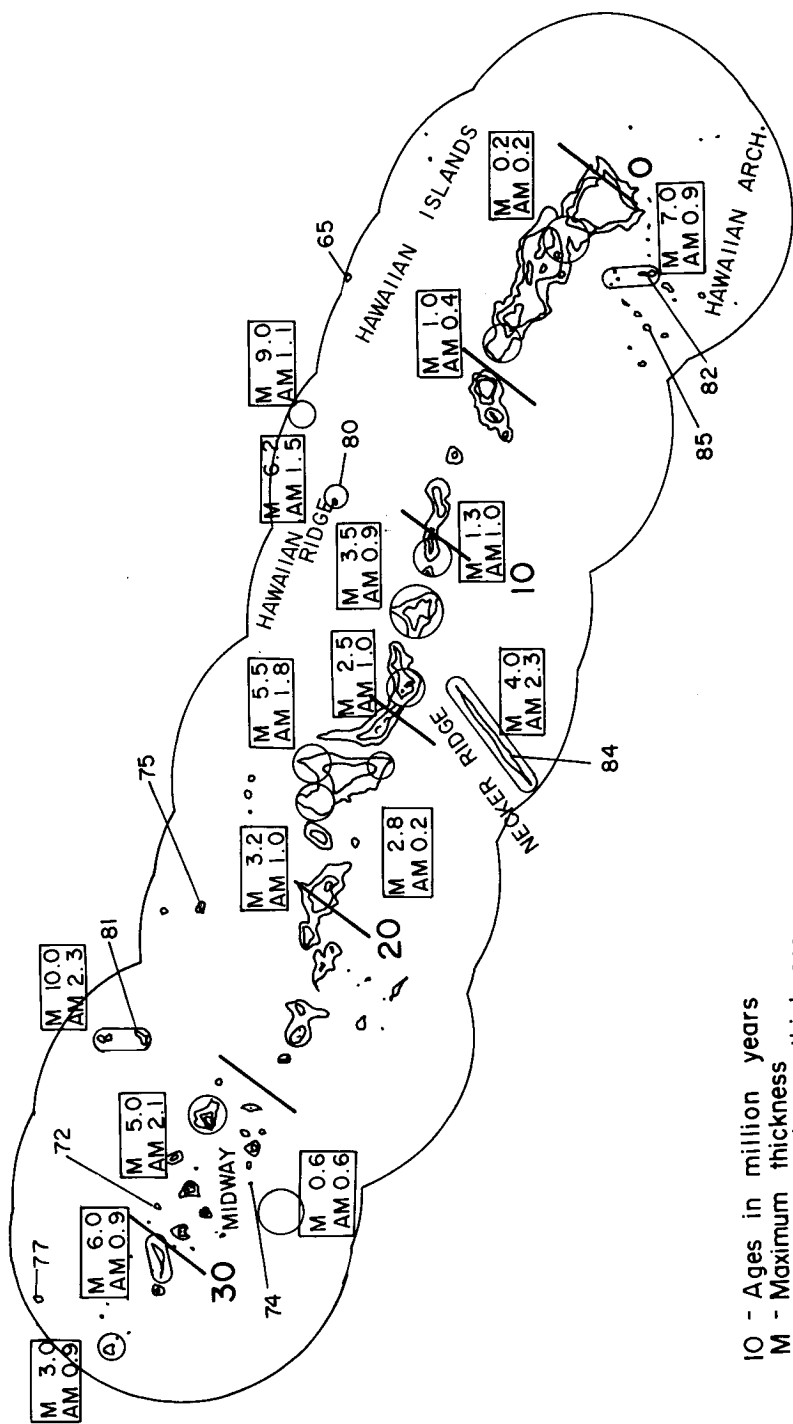
망간殼 産出樣狀은 海洋底 地殼의 地體構造 발달과 밀접한 관계를 가지고 있다. 첫째, 中央太平洋에 불규칙하게 산재하는 古期 海底火山인 海底山 (mid-plate sea-mount ) , 일련의 海底火山이 규칙적인 線狀分布 構造로 발달하여 형성된 海底山脈 ( linear volcanic chains ; Line islands archipelago , Hawaiian ridge , Necker ridge ) , 海洋底 臺地 ( 예 ; Manihiki plateau ) 등의 지역에서는 Co를 풍부하게 함유하는 특징적인 망간각이 분포한다. 이러한 지질환경하에서 산출하는 망간殼은 최소한 2,000 만년 이상된 기저암을 근간으로하여 망간鑛床 形成速度가 매우 느린 水成起源 형성과정에 의해 이루어진 것으로, 그 두께가 두꺼워 海底 鑛物資源으로서의 개발가치가 아주 높다.

둘째, 中央海嶺의 海洋底 地殼擴張帶를 중심으로 한 지역 ( Galapagos ridge ,

Juan de Fuca ridge , East Pacific Rise )에서는 높은 함량의 Mn 을 함유하는 망간殼이 分布한다. 熱水溶液으로부터 직접 금속원소의 공급을 받아 成長速度가 매우 빠르며 ( 10 ~ 1,000 mm / 1000 년 ), 새로이 생성된 海底地殼의 基盤岩위에 두터운 망간殼을 형성한다. 특징적으로 稀有元素 ( Co , Ni , Cu , Pb )의 含量은 매우 낮다. 특히 地體構造運動이 활발한 곳에서 형성되는 熱水起源 망간殼은 地下深部까지 연장되는 海저지각의 龜裂帶를 따라 분포하거나 ( TAG , FAMOUS 지역 ), 龜裂帶위를 덮고 있는 堆積層내에서 ( mound type Mn-rich crust ) 형성된다.

셋째, 弧狀列島 ( Tonga - Kermadec islands , Mariana islands , Lesser Antilles islands )에서도 망간殼이 산출된다. 이들 망간殼은 水成起源과 熱水起源의 특성을 함께 보여주고 있으며, 稀有元素 Co , Ni , Cu 성분의 함량도 일반적으로 높다. 弧狀列島에 분포하는 망간殼은 海양저 지각의 침강과 연관된 복잡한 地體構造運動을 암시하고 있으며, 中央海嶺지역의 대규모 熱水鑛化作用과 달리 극부적인 지역에서의 火山活動에 의한 熱水溶液 噴出과 地震에 의한 地殼龜裂帶에서 형성된 것으로 熱水起源에 의한 망간殼과 水成起源의 망간殼을 구분하는 鑛物學的 경계와 형성시기의 차이가 뚜렷하다.

망간殼의 分布는 일찌기 망간團塊 연구과정에서 부분적으로 알려져 왔으며, 망간殼 分布에 대한 정밀한 연구는 수행된 바가 없다. 최근에 망간殼에 대한 관심이 높아지고 獨逸 科學者들에 의한 太平洋 海底山 망간殼에 대한 일련의 조사활동과 美國地質調查所의 排他的 經濟水域내 망간殼 분포와 화학성분 재평가에 의해 점차 분포규모와 양상이 상세히 알려지고 있다. 망간殼의 분포는 海底山の 形成 發達과 地體構造의 進化에 따라 그 樣狀이 결정된다. 太平洋의 경우 太平洋 海底地殼이 地體構造과 더불어 점차 北西方向으로 이동하는 과정에서 규칙적으로 발달한 海底火山의 수평적, 수직적 운동과 직접 관련된다. 海저산의 수평적 운동과 관련하여 망간殼은 오래된 海저산에서 오랜 성장기간을 통해 두터운 망간殼을 형성하게 되며 ( Fig. 14 ), 海저지각이 北西方向으로 이동함에 따른 海저산의 경·위도상의 위치 및 환경변화에 따라 금속성분의 함량에 차이가 있게 된다. 海저산의 수직적 운동은 海저산이 형성된



10 - Ages in million years  
 M - Maximum thickness  
 AM - Average maximum thickness

Fig. 14. Maximum and average maximum crust thicknesses increasing with substrate ages in Hawaiian Archipelago, from Johnson et al. (1985)

후의 용기·침강운동과 관련된 것으로 수심에 따른 堆積率과 堆積物의 化學成分 變化에 의해 망간殼의 化學成分과 그에 따른 成長速度를 변화시킨다. 이러한 해저산의 수평·수직적 운동은 지체구조운동과 관련되며, 망간각의 분포와 성분은 지체구조 운동의 변화에 따른 다양한 해양환경에 의해 결정된다.

## 2.2. 基底岩의 地質學的 環境

망간殼의 基底岩은 火山角礫岩, 琉璃質碎屑物, 玄武岩, 燐灰岩, 石灰岩, 火山質砂岩, 泥岩, 그리고 쳐트 등의 순으로 적은 分布를 보인다 (Craig et al., Halbach et al., 1982; Aplin and Cronan, 1985; Hein et al., 1985; Schwab et al., 1985; Koski et al., 1985). 망간殼이 分布하는 地理的 위치에 따라 基底岩의 종류는, 하와이群島에서는 玄武岩과 泥岩이 우세하며, Line islands와 Necker ridge에서는 石灰岩으로부터 變質된 燐灰岩을 中央太平洋 海底山地域보다 풍부하게 포함하고 있다 (Table 17). 弧狀列島 주변지역에서는 흔히 火山質砂岩을 基底岩으로 하고 있다.

各 基底岩의 鑛物相은 火山角礫岩과 火山質砂岩을 포함한 火山岩에서 斜長石, 輝石, 橄欖石, 磁鐵石, 그리고 Smectite, Phillipsite, Clinoptilolite, Hematite, Goethite, Maghemite 등이며, 특히 심하게 풍화된 岩石에서는 Smectite와 Phillipsite가 주된 광물이다. 燐灰岩은 Carbonate Fluorapatite와 Calcite, 그리고 石英을 附隨鑛物로 포함하고 있다. 堆積岩類는 주로 Smectite, Zeolite, 그리고 斜長石, 드물게 K-feldspar, Illite, Chlorite를 포함한다 (Table 18).

玄武岩은 地化學的으로 MgO와 CaO의 함량이 높고  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ 는 소량, 그리고  $K_2O$ 는 결핍되어 있다. 이러한 특징은 변질작용 과정에서 원소의 방출에 의한 것이다 (Hein et al., 1985). 燐灰岩은 높은 CaO 함량을 보이며,  $P_2O_5$  함량은 燐化作用의 정도에 따라 다르게 나타난다.

中央太平洋의 海底火山과 하와이群島 주위의 海底山脈 및 海底山들은 白堊紀에 분출한 玄武岩質 火山作用과 成因의으로 연관을 갖고 있다. 이 지역은 白堊紀末 (8,000~

Table 17. Average crust thickness for each substrate type

Sites	Substrates	Average Thickness	Standard Deviation
A X :	Basalt	0.74	0.63
O F :	Basalt	1.14	1.95
All :	Basalt	0.94	1.52
A X :	Volcanoclastic	0.91	0.88
O F :	Volcanoclastic	0.88	1.17
All :	Volcanoclastic	0.88	1.11
A X :	Sediment	1.21	1.11
O F :	Sediment	0.73	1.18
All :	Sediment	1.02	1.2
A X :	Carbonate	0.2	0.27
O F :	Carbonate	0.23	0.18
All :	Carbonate	0.21	0.27
A X :	Other	0.3	0.3
O F :	Other	0.28	0.26
All :	Other	0.24	0.23

AX : on axis of Hawaiian ridge  
 OF : off axis of Hawaiian ridge  
 (after Johnson et al ., 1985 )

8,500 만년 )의 후기 화산활동과 조륙운동으로 융기하여 산호초가 서식하는 淺海性 환경이었다( Jackson and Schlanger , 1976 ). Eocene 末에 모든 화산활동은 끝났으며, 이때부터 약 4,000 만년간 망간각의 형성이 시작되었다. 수심이 500 ~ 800 m 지역에서는 산호초의 서식으로 인하여 망간각의 형성은 불가능하였으며, 암반을 엮은 필림상으로 피복하고 있다.

弧狀列島 주위에서는 화산활동의 시기가 불규칙하다. 지역에 따라 간헐적으로 일어났으며, Tonga , Vanuatu , Solomon islands , Mariana islands 등지에서는 현재도 화산활동이 계속되고 있다. 따라서 최근까지 화산활동이 수반된 호상열도 지

Table 18. Average crust metal content versus substrate type  
(Depth range 2,000 ~ 3,000m)

	Basalt			Volcanoclastic			Sediment		
	No.	%	SD	No.	%	SD	No.	%	SD
Al	24	1.31	0.69	31	1.30	0.63	7	2.17	0.57
Ti	24	1.22	0.47	31	1.35	0.31	7	1.38	0.17
V	24	0.06	0.01	31	0.06	0.02	7	0.06	0.03
Mn	24	19.3	4.5	31	20.8	3.0	7	17.5	1.6
Fe	24	17.5	2.3	31	19.3	2.1	7	18.7	2.5
Co	24	0.64	0.20	31	0.65	0.23	7	0.47	0.19
Ni	24	0.35	0.14	31	0.33	0.07	7	0.34	0.06
Cu	24	0.088	0.045	31	0.084	0.046	7	0.128	0.066
Zn	22	0.046	0.019	26	0.052	0.017	6	0.036	0.007
Mo	24	0.040	0.015	31	0.039	0.012	7	0.037	0.010
Pb	23	0.17	0.06	31	0.18	0.04	6	0.16	0.09

No. = number of samples  
SD = standard deviation  
( after Johnson et al . , 1985 )

역의 망간각 두께는 상대적으로 얇으며, 열수기원 망간각을 불규칙하게 포함하기도 한다.

堆積層이 덮여져 있는 潛島의 頂上部 地域은 일반적으로 化學成分이 동일한 망간團塊와 망간殼이 共存하지만, 망간殼은 cobble 이나 pebble 을 얇게 被覆하는 상태로 산출한다.

中央太平洋 海底山 斜面的 傾斜度는  $10^{\circ} \sim 20^{\circ}$  사이이며, 평균  $14^{\circ}$  를 보인다. 지역적으로 수직에 가까운 傾斜度를 나타내기도 하며 계단식의 段丘를 형성하고 있기도 한다. 水深 4,000 m 의 기록을 보이는 하와이 海底山脈은 地體構造運動과 관련된 다양한 火山活動으로 이루어진 것이다. 하와이 群島의 海底面은 크게 7개의 段丘로 이루어져 있으며, 段丘와 段丘사이는 火山地形의 특징적인 급한 경사와 불규칙한 기록을 보인다. 段丘는 주로 하와이群島 동남측 (Hawaii) 의 海底面에서 연



장 300 m 정도로 발달하고 있으나, 북서측 (Midway) 의 海底面에는 나타나지 않는다. 이러한 海底面 構造는 中央太平洋 海底山지형에서 발달한 海底地殼構造와 유사하다 (Lonsdale et al., 1972 Haughton et al., 1977). 망간殼은 깊은 深度의 海底山脈에서 많이 발달하고 있는 段丘위를 수km의 延長으로 다양한 基底岩을 被覆하여 分布하고 있으며 (Fig. 15), 많은 龜裂帶를 보인다. 특히 하와이 海底山脈에서 산출되는 망간殼은 일련의 基底岩 形成時期와 비례하는 뚜렷한 分布樣狀을 보인다. 즉, 제일 젊은 基底岩이 分布하는 최남단의 하와이에서부터 제일 오래된 基底岩이 分布하는 최북단의 Midway 사이에서 産出되는 망간殼의 두께는 하와이에서 평균 1~10 mm를 보이며, 북쪽으로 갈수록 점차 두꺼워져 Midway 에서는 평균 2~50 mm를 보인다 (Fig. 16). 이는 망간殼의 두께와 基底岩의 形成時期와의 관계에 있어서, 망간殼이 장기간에 걸쳐 형성됨에 따라 두께는 점차 두꺼워지는 것을 증명한다.

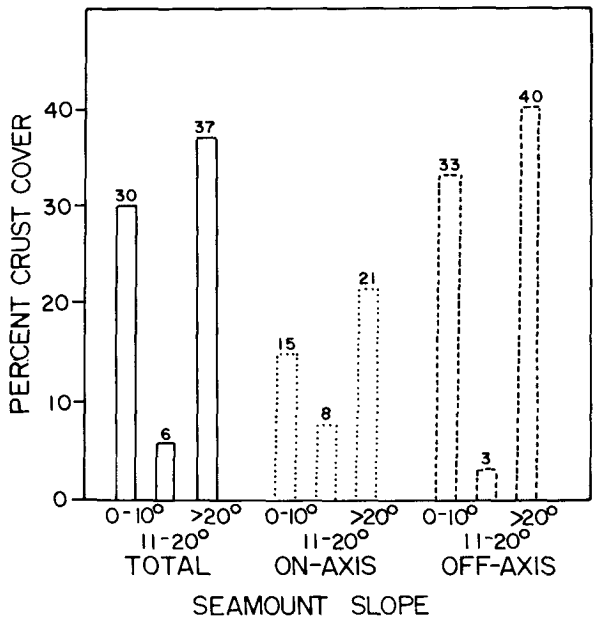


Fig. 15. Percent crust cover as a function of slope in Hawaiian Archipelago, from Johnson et al. (1985)

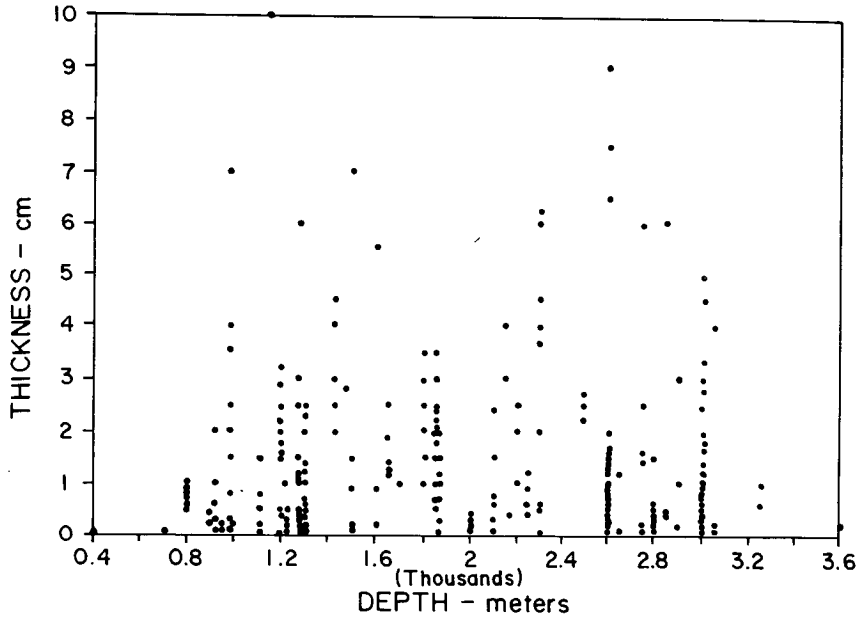


Fig. 16. Crust thickness versus depth in Hawaiian Archipelago, from Johnson et al. (1985)



## 第四章 망간殼 成長構造 研究





A typical manganese nodule from Pacific 5,000 m water depth



## 第四章 망간殼 成長構造 研究

海底 망간鑛床 形成에 대한 메카니즘을 규명하기 위해 여러 學者들에 의해 鑛物學的・地化學的 性質이 研究되어 왔다. 이 두 기본적인 特性은 망간鑛床을 構成하는 기본단위인 內部組織과 직접적인 관계가 있음을 認知하고 망간鑛床의 內部構造에 대한 分析研究가 시작되었다 (Glasby and Andrews 1977 : Friedrich and Schmitz - Wiechowski, 1984 : Halbach et al ., 1982 : Von Stackelberg et al ., 1984 : Kang, 1984 : Kang and Kosakevitch , 1984 ). 망간殼의 內部構造는 망간團塊를 이루고 있는 微細組織과 유사하나, 망간團塊가 복잡한 組織으로 불규칙하게 形成된 것과는 달리 망간殼에서는 규칙적이고 단순한 組織으로 이루어져 있다.

### 第一節 망간殼 內部構造 및 微細組織

망간殼 內部構造는 기본적으로 얇은 層 (Layer , < 1 mm > )으로 構成되어 있다. 層은 다시 구성광물의 배열상태, 광학적 특성, 그리고 화학성분에 따라  $\mu\text{m}$  크기의 層으로 세분된다. 光學的으로 투명한 성분 ( 규산질 광물 ) 과 불투명한 성분 ( 금속 광물 ) 으로 이루어진 層들은 側面으로 연장되지만, 짧은 거리에서 변화를 쉽게 한다. 따라서 金屬性酸化合物과 非金屬性物質이 일정한 규칙으로 胚胎하고 있는 관계가 망간殼을 이루는 微細組織의 根幹이며, 이 두 構成鑛物相의 변화가 망간殼 內部組織 및 微細組織의 다양성을 나타내는 요인이다. Friedrich and Schmitz - Wiechowski ( 1980 ) 는 망간殼 內部組織을 설명하기 위하여 Columnar, Pillar, Compact 그리고 Mottled structure zone 으로 분류하여, 各 組織에 대한 특성을 설명하였다. 이러한 망간殼 內部組織은 다른 학자들에 의해 상이한 표현으로 분류・설명되고 있지만, 대부분의 分類는 궁극적으로 鑛物 및 化學成分을 기본으로 하고 있



다. Sorem and Fewkes (1979)에 의하면 海底망간鑛床이 형성하고 있는 동안 최근에 형성된 表層의 근본적인 堆積樣相은 거의 변화를 보이지 않는다고 하였다. 망간殼 內部에서 나타나는 微細組織의 특성은 실제로 최근에 형성된 망간殼 表層에서 나타나는 현상과 동일한 것으로 망간殼을 형성하는 기본적인 조직은 시간에 따른 변화가 거의 없다고 볼 수 있다. 망간殼의 各層들이 형성된 이후에 발달하는 구조는 固化作用이나 脫水作用에 의한 龜裂, 空隙이나 龜裂을 充填하는 酸化物, 그리고 酸化物的 再結晶作用이나 置換作用이다. 따라서 各층들의 구성물질과 이들을 이루고 있는 구조적 樣相을 주의깊게 관찰함으로써 망간殼의 형성과정과 內部에서의 물리·화학적 변화양상을 파악할 수 있다.

研磨片 상에 나타나는 망간殼 內部構造는 복잡한 構成과 다양한 微細組織으로 이루어져 있으나, 궁극적으로는 극히 단순한 몇가지 양상으로 구분이 가능하다. 이들은 同種의 鑛物相이 群集되었거나 異種의 鑛物相이 連晶( Intergrowth )으로 발달한 것이다. 鑛物學的인 측면에서 未結晶質酸化物和 結晶質酸化物, 그리고 碎屑性鑛物群으로 구분된다.

### 1.1. 未結晶質酸化物的 微細組織

망간殼을 이루는 內部構造 中 가장 흔히 나타나는 組織은 鐵·망간 混合水酸化物이 이루는 보트리오이트( Botryoid )이다. 이는 망간團塊의 內部組織인 柱狀組織( Columnar or Pillar texture )이나 葉狀組織( Laminated texture )과 같은 것으로 매우 얇은 葉理( Ferromanganese layer )가 半橢圓形으로 쌓인 형태를 나타낸다 ( 사진 1, 2 ). 葉理는 鐵·망간混合水酸化物的 未結晶質物質로 左·右側面보다 中央部에서 層이 두터우며, 葉理와 葉理사이에는 미세한 크기의 碎屑性鑛物 혹은 有機物이 挟재하고 있다. 葉理는 左·右側面に 발달한 계곡부분에서 연장이 중단되지만, 계곡을 充填한 碎屑性鑛物이나 有機物사이로 연결되기도 한다. 보트리오이드는 上部로 成長하며 樹枝狀 혹은 막대狀으로 자라난다. 보트리오이드의 발달은 평탄한 基底面을 根幹으로 基底面과 平行하게 발달하기 시작하여 上部로 갈수록 원추

형 모양을 뚜렷이 한다. 일련의 보트리오이드는 크기가 균일하게 성장한다. 다시 말해서 층에 따라 균일한 크기의 발달을 보이며, 成長의 중단시기도 층의 발달과 밀접한 관계를 가지고 있다. 이러한 현상은 해저환경의 절대적인 지배를 받고 있는 것으로 생각된다.

보트리오이드가 시작되는 메카니즘은 아직 뚜렷한 정설이 없다. Burns and Burns ( 1977 ) 에 의하면 基底面에 鐵酸化物이 존재하는 경우 해수에 용존한 망간성분이 鐵酸化物 表面에 흡착하여 鐵·망간混合水酸化物을 형성하게 되는 것으로 報告하고 있다. 망간鑛床이 시작되는 망간團塊의 核物質이나 망간殼의 基底岩은 항상 鐵酸化物을 함유하고 있지는 않기 때문에 일반적으로 定說로 생각되지 않고 있다. 또한 보트리오이드의 成長이 海水중에 용존된 금속성분의 침전에 의한 鑛物質 結晶作用에 의한 1차적 産物인지, 아니면 망간鑛床이 이루어진 후 再結晶作用에 의한 2차적인 産物인지 확인할 수 없다. 그러나 微細組織 研究를 통해 관찰된 鐵·망간混合水酸化物은 주로 보트리오이드 상태로 망간殼 下部層에서부터 表層에 이르기까지 우세하게 분포하고 있으며, 특히 수심이 2,000 m 이내의 海底山 망간殼의 경우는 뚜렷한 構造相의 변화없이 연속적인 보트리오이드의 발달을 보이고 있다. 이러한 관점에서 볼때 보트리오이드의 成長은 海水로부터 직접 형성되는 1차적인 産物이며 再結晶作用을 통해 더욱 구조가 뚜렷해 지는 것으로 판단된다.

柱狀構造의 기본적인 成分인 鐵·망간混合水酸化物의 成長에 관한 모형은 Kang and Kosakevitch ( 1984 ) 에 의해 제시되었다. 이들에 의하면 各各의 보트리오이드는 독립된 것이 아니고 側面으로 연장되고 있으며, 단지 보트리오이드 사이에 있는 隙을 充填하는 堆積物이나 有機物이 集積되는 경향에 따라 그 연장 발달이 제한되고 있다고 설명하였다. 海底面에서 망간殼의 起源은 일정한 基底面의 노출이 있을 경우, 基底面을 피복하며 시작된다. 망간酸化物 沈澱은 基底面의 물리·화학적 조건이 갖추어 질 수 있도록 海水와 장시간 동안 접하고 있어야 하며, 未結晶質 酸化物層이 基底岩 表面의 무한히 작은 粒子들을 중심으로 皮복하며 시작된다. 다시 말해서 海水와 접하고 있는 평면위에 다양한 크기의 粒子들이 沈澱·分布되고,

未結晶質酸化鑛物은 이 粒子들을 核으로 하여 보트리오이드狀으로 成長한다. 核의 역할을 하는 堆積粒子들은, 첫째 未結晶質酸化物에 의한 평탄한 葉狀構造의 계속적인 발달을 방해하고, 둘째 입체적인 면에서 평면보다 많은 노출면적을 갖게 되며, 셋째 海水와 접하는 노출면적이 크기 때문에 海水로부터 공급되는 금속성분이 未結晶質酸化物로서 沈澱, 堆積되는 환경적 요인이 큰 것으로 생각된다. 한편 망간殼 형성기원을 생물체의 영향으로 간주할 때 생물체가 부착할 수 있는 공간면적이 제공될 수 있으며, 박테리아가 부착 서식할 수 있는 체면적도 상대적으로 크다. 각 보트리오이드는 일정한 軸, 즉 한 成長方向을 유지하면서 금속원소의 주요 공급방향인 表層으로 成長한다. 成長期間동안 보트리오이드 上部表面에 核을 이룬만한 堆積物이 있을 경우 새로운 보트리오이드의 成長이 시작된다( 사진 3 ). 보트리오이드가 橢圓形의 表面을 유지하고 있기 때문에 有機物이나 碎屑性堆積物은 보트리오이드 表面보다 側面에 흡착되는 경향을 보이며, 따라서 보트리오이드 사이에는 깊은 계곡이 점차 발달하게 된다.

鐵·망간混合水酸化物의 未結晶質酸化物이 나타내는 다른 특징적인 微細組織은 얽은 線狀으로 발달한 葉狀構造 ( laminated texture ) 이며 ( 사진 4 ), 葉狀構造는 주로 龜裂帶나 碎屑物의 유입이 없는 극히 제한된 공간에서 형성되는 것으로 판단된다. 보트리오이드를 이루는 물질과 동일한 鑛物質로 매우 평탄한 葉狀層을 이루고 있으며, 葉狀層 內部에는 보트리오이드를 형성하기 위한 核物質이 없는 것이 특징이다. 이러한 해양환경은 海水의 流動이 일정하거나 海水 溶存物質의 함량이 상당기간 일정하게 지속된 것으로 판단된다. 일반적으로 모든 未結晶質酸化物은 葉狀構造로 시작하여 柱狀構造로 변화하며, 이때의 葉狀構造 두께는 매우 얇다. 그러나 두터운 葉狀構造를 발달시킨 환경은 海水表面에 노출된 환경이라기보다 海水流入이 극히 제한된 환경으로 有機物質의 용해로 생긴 空隙, 후기에 발달한 龜裂帶, 혹은 堆積物의 堆積이 불가능한 환경으로 사료된다. 따라서 葉狀構造의 발달은 망간殼에서 보여지는 기타 構造보다 成長速度가 매우 느리게 형성된 것으로서 일반적인 內部構造는 아니다.

망간殼 內의 微細組織은 不整合面을 가지며 서로 연결되어 있다. 不整合面은 평탄한 葉狀層과 평행하게 발달하여 새로운 未結晶質酸化物層이 평행하게 피복하는 경우, 보트리오이드 上部를 균일하게 침식하는 경우, 그리고 下部 微細組織과 上部 微細組織이 角을 가지며 발달하는 경우 등이다. 이들 不整合面은 망간殼이 형성되는 동안 表層에서 가벼운 浸蝕作用이 있었거나 혹은 망간殼이 성장하는 위치가 완전히 바뀔 때 따라 발달하는 것으로 생각된다. 따라서 망간殼의 成長은 海底面에서 장시간 동안의 堆積環境 變化를 암시한다.

未結晶質酸化物의 보트리오이드 葉狀에는 드물게 망간酸化物의 層이 협재되어 있다(사진 5). 未結晶質酸化物의 葉狀層이 발달하는 방향과 동일하게 나타나고 있으며, 鐵·망간混合水酸化物의 層이 매우 얇은 葉狀( $< 1 \mu m$ )인데 반하여 망간酸化物層은 비교적 두꺼운 層( $> 10 \mu m$ )을 이루어 보트리오이드를 피복하며 側面으로 연장되고 있다. 망간酸化物層은 보트리오이드의 계곡에 따른 불연속 특성과 관계없이 일정한 두께를 유지하여 연장하는 것으로 보아 鐵·망간混合水酸化物의 형성조건과 다른 것으로 생각된다.

## 1.2. 結晶質酸化物의 微細組織

海底 망간鑛床에서 産出되는 結晶質酸化物은 Todorokite 나 Birnessite 같은 망간酸化物의 群集으로 극히 微細한 針狀의 結晶이다. 結晶質酸化物은 塊狀 혹은 두터운 띠를 이루어 산출되며, 光學的으로 異方性(anisotropy)이고, 자연광에서 白色이지만 편광하에서는 多色光의 특징으로 未結晶質酸化物과 쉽게 구분된다. 그러나 結晶質酸化物은 항상 鐵水酸化物과 共存하므로 光學的 性質은 鐵水酸化物이 含有된 量에 따라 다르게 나타난다.

망간酸化物의 結晶은 망간團塊에서 잘 발달하고 있는 반면에 망간殼에서는 未結晶質酸化物層 內에 협재된 상태로 발달하고 있으며, 鐵水酸化物을 다량 含有하고 있어 結晶質酸化物의 構造形態를 이루고 있지 않다. 두께 3 cm 정도의 海底山 망간殼의 경우 結晶質酸化物層은 수십  $\mu m$  정도이며 浸蝕作用에 의해 교란되어 있다(사

진 5 ). 그러나 深海底産 망간殼의 成長構造는 망간團塊와 유사한 형태로 두터운 結晶質酸化物層의 발달을 보인다 ( 사진 6 ). 따라서 망간殼에서 나타나는 結晶質酸化物의 조직형태는 망간團塊의 최외각 表層의 경우와 같이 유추 해석할 수 있다. 結晶質酸化物이 독립된 두터운 層으로 산출하는 양상은 두가지로 대분된다. 첫째, 結晶質酸化物은 1 mm 이상의 두께로 未結晶質酸化物의 上部層과 不整合的으로 접하고 있다. 이때 結晶質酸化物은 입자가 비교적 큰 硅酸質 碎屑性鑛物을 포함하고, 下部層의 균열, 公극등을 채우면서 발달한다. Sorem and Fewkes ( 1977 )에 의하면 이러한 結晶質酸化物의 산출상태는 海水로부터 망간酸化物의 沈澱에 의한 것으로, 沈澱후 거의 변질되거나 구조상의 변화가 없다. 단지 結晶質酸化物이 碎屑性鑛物이나 微化石 ( 放散蟲類 혹은 有孔蟲類 )을 치환하거나 극히 일부에서 변질되어 산출된다. 망간酸化鑛物의 鑛化作用과 沈澱; 堆積速度는 未結晶質酸化物이 형성 되는 속도보다 훨씬 빠른 것으로 報告되고 있다. 結晶質酸化物은 葉狀構造를 보이며 산출되기도 한다. 둘째, 망간酸化鑛物이 작은 斑點으로부터 晶出하여 上部에는 두터운 망간酸化物層을 이루는 부채꼴모양의 結晶質酸化物이 형성되는 특징적인 微細構造다. 많은 空隙을 유발하며 극히 일부에서 未結晶質酸化物에 의해 피복되어 있다. 이 微細構造는 단일 망간殼 內에서 수 차례 반복해서 나타나기도 한다.

研磨片 上에서 나타나는 結晶質酸化物의 미세조직은 未結晶質酸化物의 경우와 마찬가지로 연마편이 제작되는 방향에 따라 크게 다르다. 사진 6은 結晶質酸化物의 보트리오이드構造를 직각 방향으로 자를 경우에 나타나는 미세구조로서 粘土質堆積物을 산발적으로 포함하며; 불규칙한 同心圓狀으로 結晶質酸化物이 자라고 있는 미세조직이다. 단일 망간殼 內에서 다양한 모양의 구조는 해양환경의 변화가 주된 요인이지만, 침식과 위치변경에 따라 산화물이 성장하는 방향이 다른 것도 주요한 점이다.

### 1. 3. 龜裂帶 및 空隙內的 微細組織

망간殼 內部에 발달하는 龜裂帶를 따라 형성되는 후기적인 未結晶質酸化物과 結晶質酸化物의 조직은 앞에서 기술한 微細組織과 형태적으로 유사하나, 海水나

堆積物 속의 空隙水와 직접 作用하지 않고 거의 폐쇄된 공간에서 龜裂帶 또는 空隙내에 침투한 海水로부터 형성되는 미세조직이다. 따라서 龜裂帶를 따라 발달하는 미세조직은 해수로부터 직접적인 금속원소 성분을 공급받으나 침식요인이 되는 물리적작용에 거의 영향을 받지 않고, 안정된 공간에서 한정된 海水에 용해된 금속성분을 대변한다고 볼 수 있다(사진 4, 6).

微細組織은 대부분이 균열대 양측벽면과 평행하게 발달한 未結晶質酸化物에 의한 柱狀組織으로 양측벽면에서 거의 유사한 두께로 발달해 있다. 柱狀組織은 아주 작은 보트리오이드로부터 시작된다. 특징적인 것은 보트리오이드의 크기가 海底面에서 유동하는 海水와 직접 접하며 형성된 보트리오이드보다 작다. 이는 空隙內 유입된 海水로부터 공급되는 금속원소 성분이 未結晶質酸化物을 형성하기에 극히 제한되어 있으며 碎屑物의 粒度 역시 양적으로 극히 적음을 암시한다. 未結晶質酸化物은 균일하며 망간殼 表層의 柱狀構造 內에서 散在 分布하는 粘土類 鑛物相은 거의 볼 수 없다. 균열내에 유입된 海水가 성분의 변화를 보이는 것은 海底面에서의 일련의 변화를 의미하며 망간成分의 갑작스런 증가를 암시한다. 龜裂帶를 피복하는 未結晶質酸化物層은 結晶質酸化物이 피복하며 다시 未結晶質酸化物이 차례로 그 위를 덮고 있다. 龜裂帶를 충전하는 미세구조는 균열을 형성한 母體 망간殼과 不整合面을 보이며, 침식흔적이 전혀 없다. 따라서 일련의 정확한 鑛化作用 순서를 말해 준다.

## 第二節 망간殼의 成因과 發達

### 2.1. 海底山 망간殼의 成長構造

玄武岩을 基底岩으로 발달한 海底山 망간殼은 鐵·망간混合水酸化物이 이루는 未結晶質의 보트리오이드가 柱狀組織과 葉狀組織을 형성하며 성장하였다. 層 內에는 碎屑性堆積物과 드물게 有機物이 함유되어 있으며, 망간殼의 脫水作用과 固化作用에 의한 균열이 일정한 방향성없이 무수히 발달하고 있다. 망간殼은 化學的 成分變化를 거의 보이지 않고 古期層과 現生層에 이르기까지 균일한 물질로 이루어져 있으며, 構造變化는 거의 없다.

망간殼이 형성되는 해양환경은 망간團塊가 형성되는 환경과 여러조건에서 비교된다. 망간團塊가 두꺼운 堆積層 위에서 분포하는 것과는 달리 망간殼은 固化된 堆積層이나 岩盤을 基底岩으로 하여 이를 피복하며 형성된다. 망간殼은 堆積物이 없거나 堆積作用이 거의 일어나지 않는 곳에서 형성됨에 따라, 망간團塊가 海水와 堆積物로부터 Mn 등 금속성분을 공급받는 조건과 달리 海水로 부터만 금속성분을 공급받게 된다. 망간殼이 형성되는 환경은 海底山 주변으로 일반적으로 강한 海流가 흐르며 풍화된 火山岩의 堆積物 流動이 쉽게 일어나는 곳이다, 따라서 海底山 지역은 海流의 빠른 순환으로 인하여 강한 酸化環境 조건을 가지고 있다. 해양환경중 海底山 지역의 海水에 溶存된 금속성분은 타 지역에 비해 Fe 성분을 많이 함유하고 있다. Fe 성분은 Fe 를 함유한 火山岩質의 풍화로부터 유래 海水에 용존된 것과 海底 火山活動과 직접·간접으로 관계를 하는 熱水溶液으로부터 공급되어 海水에 용존되는 것이 있다.

연구된 망간殼은 구성광물 성분이 鐵·망간混合水酸化物로 X-線 廻折分析 결과 망간鑛物  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 가 존재한다. 망간團塊가 망간酸化物 Todorokite 나 Birnessite 로 구성되는 것과는 대조적이다. 이러한 構成鑛物의 차이는 망간鑛物을 형성하기 위한 해양환경으로 두터운 堆積物 內에서와 같이 還元성이 높을수록 Todorokite

를, 반면에 海底山에서와 같이 강한 酸化環境일 경우에는  $\delta - \text{MnO}_2$  를 형성한다. 한편 현미경 관찰시 망간殼 전체를 통하여 鐵·망간混合水酸化物로 구성된 것도 海水중 Fe 성분을 다량 함유하고 있는 환경에 기인한 것이며, 망간酸化物과 鐵水酸化物이 밀접한 共生關係를 가지고 형성 발달한 것으로 판단된다.

망간鑛床이 형성되는 해양환경은 망간鑛床의 内部構造를 결정하는 직접적인 요인이 된다. 망간殼은 未結晶質酸化物로 형성된 다양한 크기의 보트리오이드로 구성되어 있으며, 보트리오이드의 群集樣相에 따라 柱狀構造 (columnar texture), 葉狀構造 (laminated texture), 密集構造 (compact texture), 그리고 混合構造 (mottled texture) 등으로 분류할 수 있다. Heye (1978)에 의하면 보트리오이드의 成長方向이 일정하지 않은 密集構造와 混合構造는 堆積物의 유입이 많았거나 海水중 金屬成分이 많이 溶存된 환경하에서 비교적 빠른 速度로 成長하여 형성되는 構造이다. 한편 柱狀構造와 葉狀構造는 일정한 成長方向을 유지하면서 위의 두 構造를 이루는 망간酸化物보다 느린 速度로 形成되었으며, 이들 두 構造를 이루는 海洋環境은 海水溶存 金屬元素의 量과 海水의 流動速度 등에 의해 유래된 것이다. 따라서 上記한 망간殼 構成 内部構造가 交互하며 발달하는 경우는 망간殼이 형성하는 과정에서 해양환경의 변화를 암시한다고 할 수 있다. 본 연구대상 海底山 망간殼은 上記한 4가지 内部構造중 柱狀構造와 葉狀構造가 우세하게 발달하고 있다 (사진 7, 8). 構造의 變化는 下層에서 上層으로 가면서 密集構造, 葉狀構造, 그리고 柱狀構造의 순서를 보이고 있으며, 형성기간 동안 해양환경이 서서히 변화하여 이에 상응하는 構造的 變化를 나타내고 있다고 판단된다. 그러나 해양환경의 변화는 망간殼 構成成分의 化學的 變化보다는 構造的 變化에만 국한하였다고 생각된다. 정밀한 化學分析이 결핍되어 化學的 變化에 대한 결론을 내리기는 어렵다. 未結晶質酸化物 즉 鐵·망간混合水酸化物의 光學的 性質은 上層과 下層을 통하여 거의 변화가 없으며, 内部構造의 점이적인 변화가 이를 뒷받침 한다. 따라서 망간殼은 海水로부터 공급된 금속 성분이 鐵·망간混合水酸化物의 未結晶質酸化物을 이루며 基底岩을 剝복하였으며, 未結晶質酸化物의 成長은 보트리오이드의 成長 메카니즘에 따라 매우 느린 속도로 성장한



것으로 생각된다. 특히 망간殼이 형성된 해양환경은 海底山 지역에서 나타나는 특징적인 환경인 강한 酸化環境과 堆積物의 유입이 거의 없는 지역으로 생각된다. 망간殼 형성시기를 통해 海水의 금속성분중에 Fe의 용해함량이 상대적으로 높지 않은 것은 망간殼 전체를 통하여 鐵水酸化物의 結晶이 확인되지 않았던 점으로 유추 해석할 수 있다. 따라서 熱水溶液의 영향은 거의 없었던 것으로 생각된다.

망간殼의 형성에서 해석상의 의문으로 남아있는 과제는 鑛化作用이 시작되는 메카니즘, 基底岩과 鑛物質과의 관계, 그리고 基底岩으로부터 金屬性 化學成分의 유입 등이다. 일반적으로 基底岩과 鑛物質 사이는 화학적 교대작용이 없는 것으로 알려져왔다. 사진 9는 玄武岩質 基底岩 위를 피복하는 鐵·망간混合水酸化物이 柱狀構造와 葉狀構造로 발달하고 있는 것으로 基底岩과 鑛化物質 접촉부는 화학적 교대작용이 거의 없다. 鑛化作用의 시작은 基底岩이 海水面에 노출되는 순간부터 시작되는 것으로 사료된다. 鑛化作用이 이루어지고 있는 동안 基底岩으로부터 Fe, Mn, Mg 성분이 風化作用을 통해 간접적인 과정을 거쳐 광화물질에 원소공급이 이루어지며, 基底岩과의 치환 혹은 교대작용과 같은 직접적인 화학작용은 극히 제한된 지역에서만 이루어지는 것으로 생각된다. 사진 10 과 11은 基底岩과 鑛化物質 접촉부를 확대한 것이다. 基底岩 表面의 불규칙한 凹凸面에 막대상의 광물로 인한 空隙이 형성된 것으로(사진 10), 空隙 내부에서의 鑛化作用과 海水와 접한 면에서의 鑛化作用을 동시에 나타내고 있다. 空隙 내부에서 형성되는 鐵·망간混合水酸化物(사진 11)은 空隙의 表面을 1차적으로 피복하고 점차 空隙의 中央部로 성장한다. 이때 空隙 내에 충전한 海水중 콜로이드상태의 물질이나 碎屑性鑛物을 중심으로 성장하기도 한다. 空隙내에서 鑛化作用과 海水面에 노출된 基底岩상에서의 鑛化作用은 같으나, 단지 구조발달과정에서 다르다. 금속원소 공급이 제한된 空隙내 광화작용은 광화작용이 점차 진행됨에 따라 鑛化帶가 확대되어 海水의 유입을 차단하게 되고 따라서 空隙내 광화작용은 중단하게 된다. 空隙내에 진행하던 광화작용은 空隙을 채우지 못하고 형성된 鑛物質사이에 또다른 작은 공간을 형성하게 된다. 鑛化物質을 형성시키는 海水供給의 차단은 鑛化物質과 基底岩사이에 형성된 접촉부의 溶解地域으

로 확인할 수 있다. 즉 基底岩과 鑛化物質 접촉부는 약 40~60  $\mu\text{m}$  두께로 風化된 경계면을 보인다. 風化帶는 空隙내 광화물질인 鐵·망간混合水酸化物로서 채워져 있지 않은 것으로 보아 2차적인 산물로 생각된다. 그러나 해수에 노출된 접촉부의 風化帶는 광화물질로 채워져 風化帶 내에 空隙이 없다. 사진 10에서 基底岩을 이루는 물질과 광화물질사이의 접촉은 硅酸質鑛物과 鐵·망간混合水酸化物의 접촉(중양 막대상의 광물)과 碎屑性堆積物, 광화물질과의 접촉(좌측 중양)으로, 基底岩을 이루는 異質의 물질과 광화물질사이에는 상이한 관계를 보인다. 堆積物을 基底岩으로하는 경우에는 기저암물질과 광화물질사이에서 화학적 교대작용이 활발하지만, 硅酸質鑛物과 광화물질사이에서는 없다. 따라서 망간殼의 基底岩과 鑛化帶와의 관계는 基底岩을 이루는 물질에 따라 화학적 교대작용의 유무와 크기를 결정하게 되는 것으로 판단된다.

## 2.2. 弧狀列島 망간殼의 成長構造

弧狀列島 망간殼의 内部構造는 鐵·망간混合水酸化物과 碎屑性堆積物, 그리고 有機物의 잔해가 비교적 규칙적인 분포로 일련의 構造를 이루고 있다. 鐵·망간混合水酸化物은 葉狀構造와 密集構造 양상으로 발달하고 있다. 葉狀構造에서 葉層과 葉層의 간격은 조밀하지 않다. 확인되지 않은 有機物이 葉層사이를 채우고 있으며, 유기물을 核으로 하여 未結晶質酸化物은 보트리오이드상으로 성장한다. 下層과 上層에 이르는 全 망간殼은 뚜렷한 성분변화없이 매우 均質하게 구성되어 있으며, 망간殼 内部에는 드물게 망간酸化物이 層을 이루며 疊재되어 있으나, 망간酸化物層은 물리적 침식에 의해 연장이 불규칙하다(사진 5, 8).

本 망간殼의 성장은 거의 일정한 환경하에서 장기간동안 형성되었으며, 특히 有機物의 生産性이 높은 해양환경이었다. 疊재된 망간酸化物層은 망간殼이 형성되는동안 몇차례의 海水 金屬濃度의 변화를 암시한다.

### 2.3. 深海底 망간殼의 成長構造

深海底 망간殼이 산출되는 지질환경은 앞에서 기술한 海底山 및 弧狀列島 망간殼이 형성되는 환경과 뚜렷한 차이가 있다. 망간團塊가 우세하게 분포하는 深海底 現生堆積環境에서 固化된 堆積層을 基底岩으로 망간殼이 형성되고 있으며, X-線 廻折分析 결과 망간酸化合物로 Todorokite 와  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, 그리고 Phillipsite와 碎屑性鑛物로 石英, 長石이 확인되었다. 이러한 환경과 구성성분은 동일지역에서 채취된 망간團塊의 형성환경 및 구성광물과 같다. 망간殼의 육안관찰시 上層, 中層, 下層의 구분이 용이하며, 各層의 構成鑛物 및 鑛物 胚胎상태가 각기 다른 양상으로 나타난다. 망간殼을 조성하고 있는 內部構造 또한 층별로 특징적이며, 동일지역 망간團塊에서 확인한 微細組織과 유사하다. 따라서 深海底 망간殼의 成長構造 및 성장메카니즘은 망간團塊를 형성하는 일반적 조건과 같다. 단지 산출양상에 있어서 堆積層 內에서 성장된 망간團塊와 固化된 堆積層을 基底岩으로 하여 上部로 성장한 망간殼의 차이일 뿐이다.

研究된 망간殼 內部에서 관찰된 微細構造는 柱狀構造와 混合構造이다. 柱狀構造는 表層과 堆積物을 불규칙하게 포함하는 下層에서, 混合構造는 堆積物을 포함하는 表層 下部에서 발달한다. 表層의 柱狀構造는 鐵·망간混合水酸化合物의 특징적인 성장형태인 보트리오이드의 성장으로 대표하며, 보트리오이드 층이 발달하는 上部(해수면과 접하는 최외각층)와 下部(보트리오이드 성장이 시작되는 층)에서는 동일하게 200  $\mu$ m ~ 300  $\mu$ m 두께의 葉狀構造를 나타낸다(사진 12). 한편 보트리오이드는 葉狀構造面상에 작은 입자를 核으로 하여 금속원소의 공급원이 되는 해수방향으로 성장한다. 表層의 柱狀構造는 未結晶質酸化合物로 구성되어 있으며, 극히 적은 양의 망간酸化合物이 柱狀構造 內部 葉層에 협재되어 있다. 보트리오이드 사이에는 空隙이 많으며, 碎屑性堆積物로 생각되는 미세한 입자들이 未結晶質酸化合物層사이를 充填하여 보트리오이드의 성장을 가속화시키고 있다. 表層에 발달한 柱狀構造는 보트리오이드層의 上下부에 발달한 葉狀構造의 존재에 따라 형성시기에 대한 의문이 주어진다. 즉 해양환경의 변화에

다른 柱狀構造와 葉狀構造의 변화인지, 아니면 일련의 鐵·망간混合水酸化物層이 再結晶作用에 의해 보트리오이드층을 이루는 것인지는 분명치 않다. 深海底 망간殼이 형성되는 환경은 還元性이 강하며, 堆積物로부터 유래된 금속성분이 表層으로 이동하여 底層海流에 확산되는 환경으로 海底山의 강한 酸化環境하에서 未結晶質酸化物이 성장하는 것과는 상이하다. 비교적 큰 堆積物 粒子를 포함하고 있는 下層의 柱狀構造는 퇴적물과 퇴적물사이의 空隙을 충전하는 곳에서 발달하고 있다. 柱狀構造 內部에는 두터운 망간酸化物層이 협재하고 있으며, 얇은 未結晶質酸化物層과 結晶質망간酸化物層이 交互되기도 한다. 한편 未結晶質酸化物層에는 망간成分의 함량이 비교적 높아 光學的 性質이 망간酸化物層에 가까운 특성을 갖고 있다.

망간殼 上層은 약 6 mm 두께로 黑色의 金屬性酸化物과 赤褐色의 堆積物이 交互된 層을 이루고 있다(사진 14, 15). 미세구조적으로 混合構造(mottled texture)로 특징지워지는 表層은 酸化物과 堆積物의 배열이 규칙적이다. 망간은 용해가 쉽고 일정한 물리·화학적 환경이 주어지면 쉽게 結晶된다. 따라서 混合構造를 나타내는 주된 요인은 망간酸化物의 용해와 再結晶에 의한 것으로 판단된다. 망간殼이 형성하면서 表層에 유입된 퇴적물은 일련의 얇은 堆積層을 이룬다. 堆積層 下部에 있던 망간酸化物과 鐵·망간混合水酸化物은 높은 溶解性에 의해 堆積層을 뚫고 上部로 이동한다. 堆積層이 얇은 層狀으로 이루어졌을 경우, 金屬性酸化物은 上部로 이동함과 동시에 堆積層 사이의 空隙을 충전한다. 堆積層사이를 충전한 金屬性酸化物은 두터운 金屬酸化物層을 이루며 망간酸化物과 鐵·망간混合水酸化物로 結晶하게 된다. 이러한 과정은 망간殼 內部的 퇴적층에서 계속적으로 일어난다. 퇴적층이 두꺼운 경우에도 망간酸化物의 상향 이동이 있으나, 퇴적층사이를 충전하는 경향은 쉽게 나타나지 않는다(사진 16). 堆積層내에서 망간을 포함한 金屬酸化物의 이동 현상은 소위 심해저 망간鑛床의 형성에 주요한 메카니즘이다. 즉, 深海底 堆積層내에 포함된 망간성분이 堆積物 表層으로 상승하는 작용과 망간殼 內部的 퇴적물을 뚫고 상향하여 表層, 즉 酸化環境에서 結晶을 이루는 현상, 소위 diagenetic cycling 현상을 잘 설명하고 있다.

망간殼 中層은 약 3mm 정도의 金屬酸化物로 구성되어 있으며, 현미경하에서 鐵·망간酸化物的 柱狀構造를 보이고 있다(사진 13). 表層 下部에서 나타나는 柱狀組織보다 보트리오이드는 작으나 연속적으로 발달하고 있다. 柱狀組織은 일련의 띠를 이루며, 層과 層사이를 접제한 망간酸化물로 層이 구분된다.

下層에 밀집된 堆積物은 X-線 廻折分析 결과 Phillipsite 로 판명되었다. 堆積物 內部는 망간酸化물에 의해 樹枝狀構造를 보이며(사진 17), 龜裂帶 또한 망간酸化물로 充填되어져 있다. 망간酸化물의 起源은 1 차적인 것이 아니고, 망간성분의 쉬운 溶解性和 再結晶作用에 의해 2 차적으로 형성된 것으로 판단된다.

망간殼의 형성은 전 형성기간을 통해 鐵·망간混合水酸化物的 鑛化作用과 碎屑性 堆積物 流入으로만 제한되지는 않는다. 사진 18 은 특징적인 미세한 망간團塊( micro nodule )로서 확인되지 않은 核物質을 중심으로 球形으로 성장한 것이다. 이 작은 망간團塊는 碎屑性堆積物과 같이 망간殼 형성과정에서 表層에 유입되어 망간殼을 이루고 있는 한 단위이다.



Photo 1 : Photomicrograph, polished section, seamount crust. Typical textural features of botryoidal growth of Fe-rich amorphous oxides. The gray to white lamination are oxides and black specks, seams, and irregular masses are silicates and pore spaces.

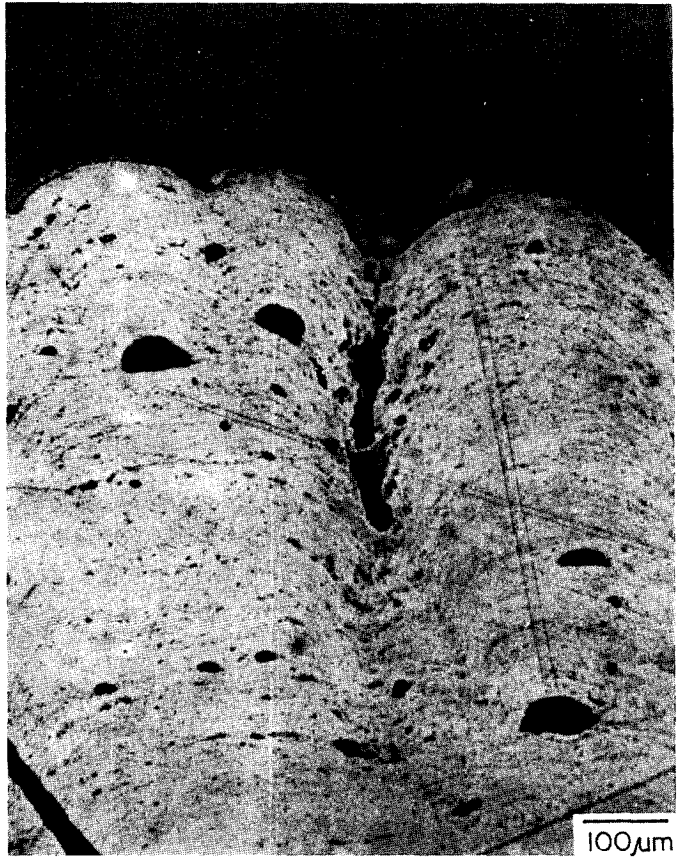


Photo 2 : High-magnification photomicrograph of the same botryoid above. Botryoids consist of very thin laminae and various grain size. New botryoids begin to grow on the basis of relatively large grains and with different growth axis to parent botryoid.



Photo 3 : High-magnification photomicrograph of botryoid. Laminae are connected through the valley which is consisted of grains and pore spaces. Laminations are cut and pinch out in botryoid.



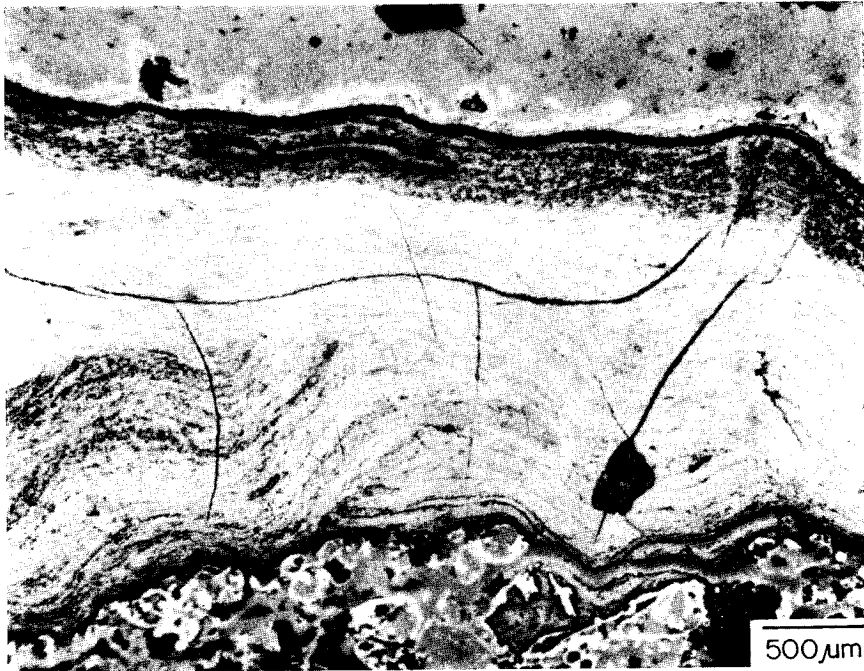
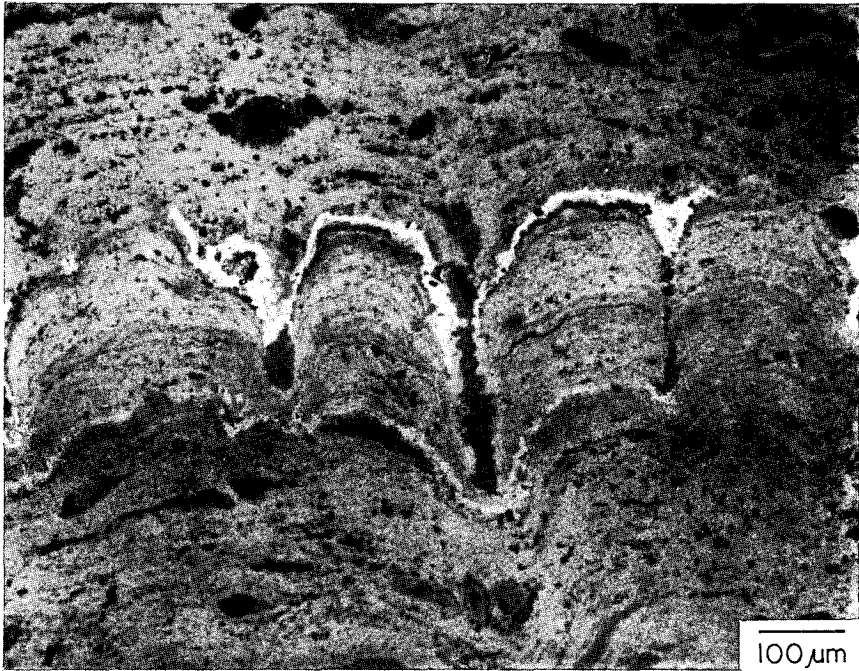
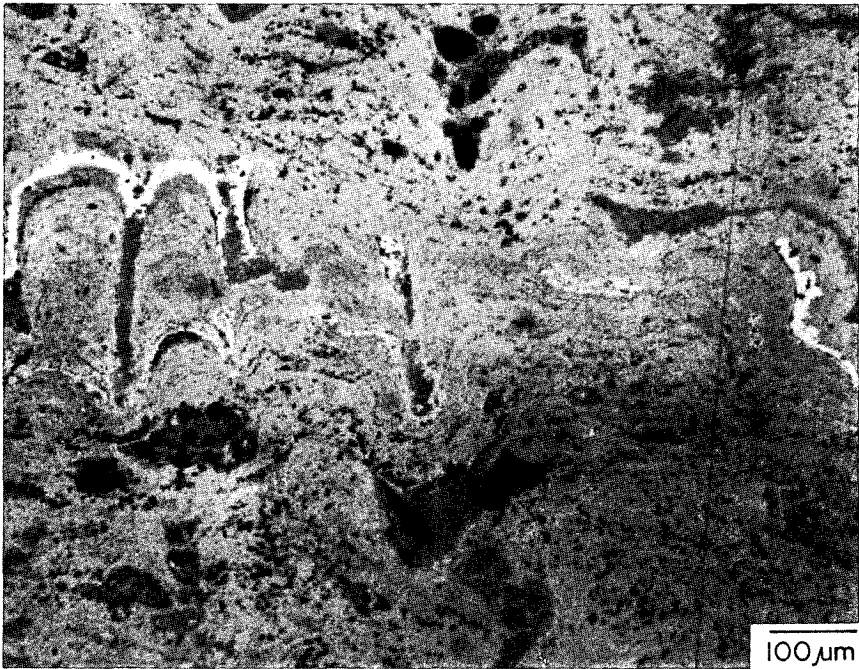


Photo 4 : Photomicrograph, polished section, seamount crust.  
Typical laminated texture of Fe-rich amorphous oxides show parallel deposition on substrate and change in depositional sequence.



a)



b)

Photo 5 : Photomicrograph, polished section, 106D crust.  
a) columnar texture (center) and laminated texture (upper and lower) with a thin manganese oxide layer (white band)  
b) manganese oxide layer pinch out by mechanical erosion.

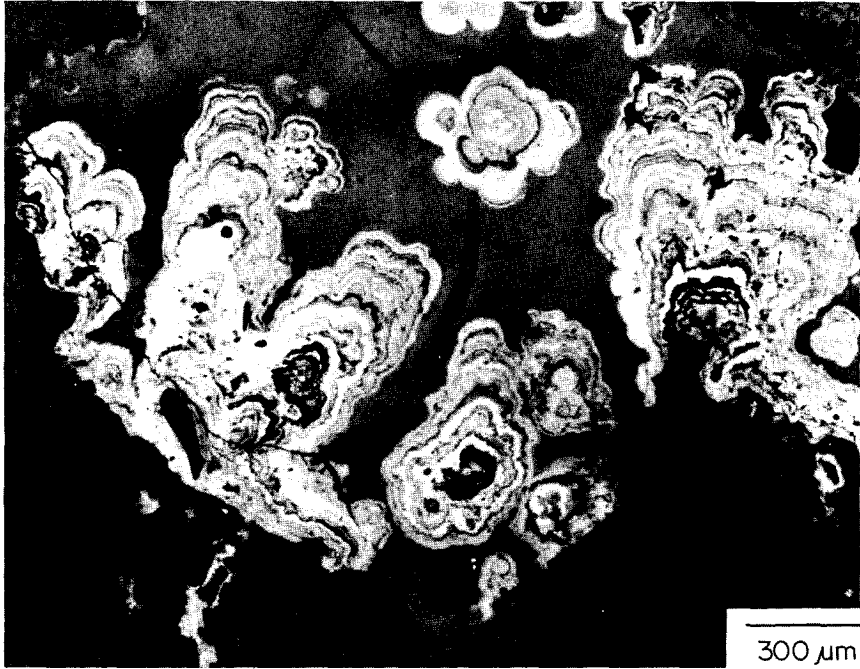


Photo 6 : Photomicrograph, polished section, 8326 crust.  
The internal structure of botryoidal accretion show different chemical composition at each layer and relatively Mn-rich layers are intercalated with Fe-rich amorphous oxides.



Photo 7 : Photomicrograph, polished section, seamount crust.  
Typical columnar texture has various size botryoids and pore spaces

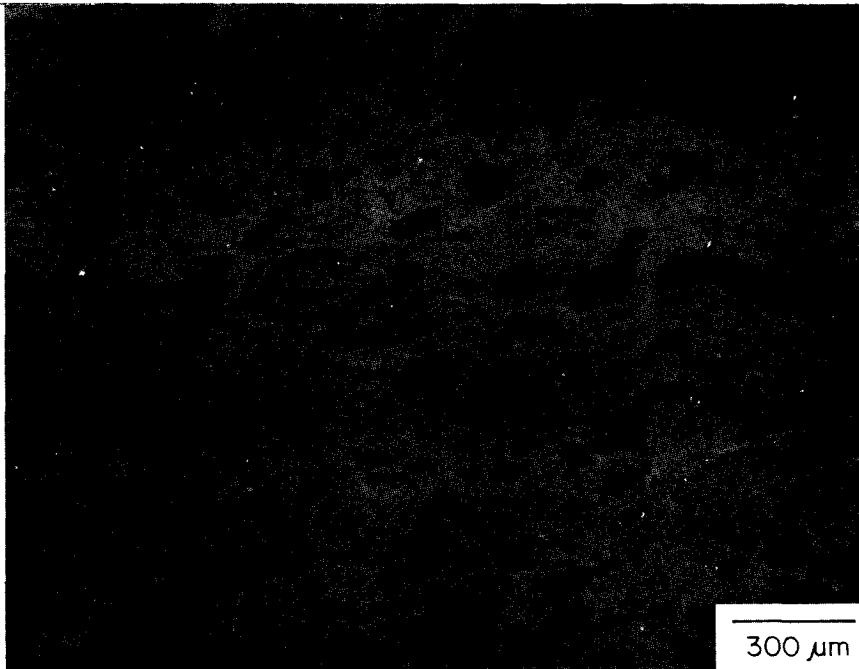


Photo 8 : Photomicrograph, polished section, 106D crust.  
Typical lamination texture has organisms.

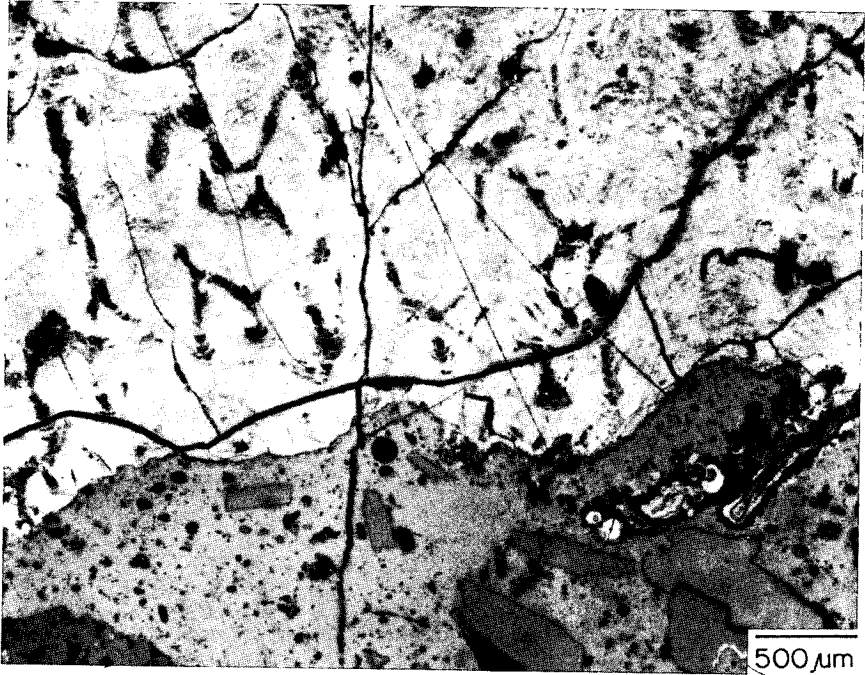


Photo 9 : Photomicrograph, polished section, seamount crust.  
Fe-rich amorphous oxides concretion showing columnar or pillar  
texture accrete on basaltic substrate.

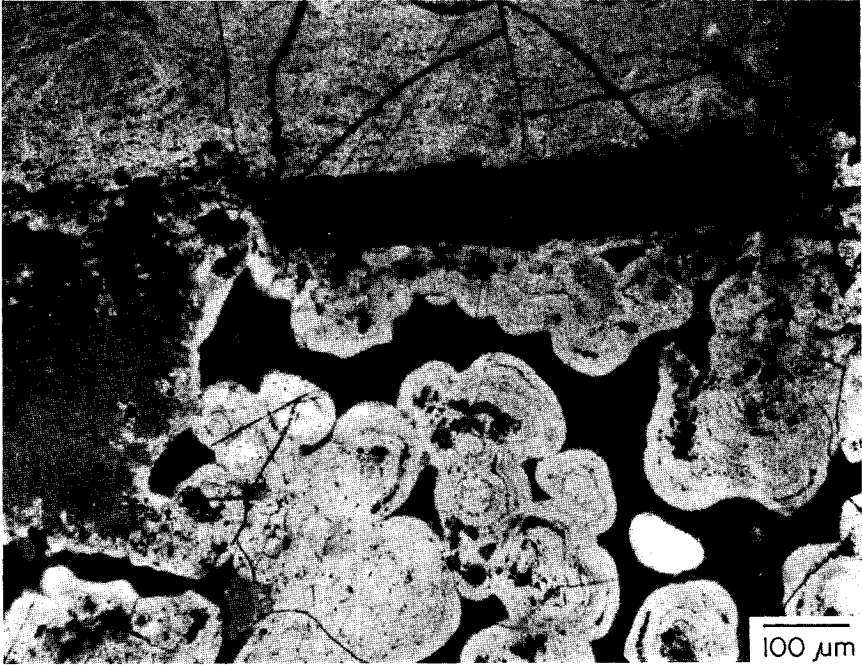


Photo 10 : Photomicrograph, polished section, seamount crust.  
Ferromanganese oxide concretions show two different growth modes.



Photo 11 : Photomicrograph, polished section, seamount crust.  
Ferromanganese oxide concretions in pore spaces and chemical  
reaction rim on sediment substrate.



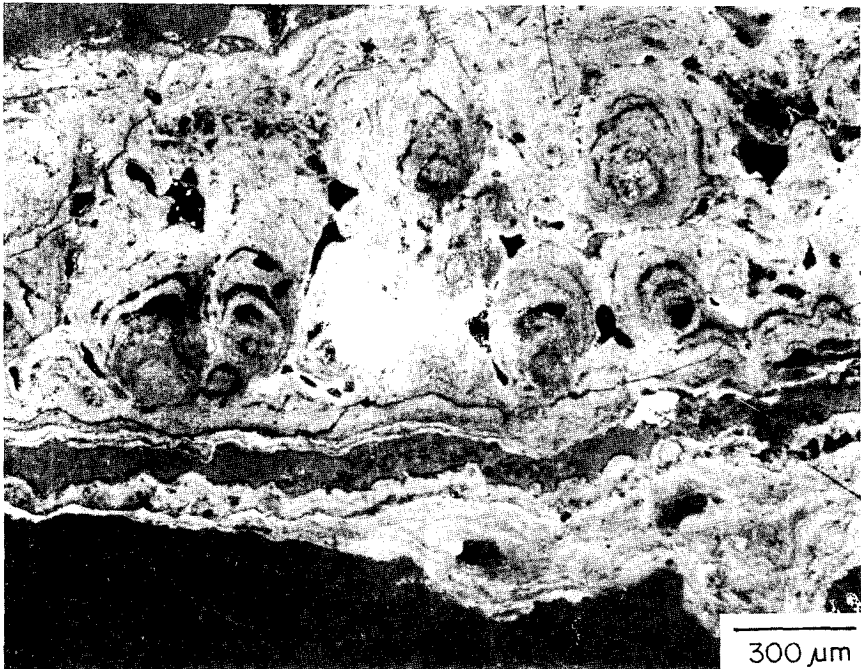


Photo 12 : Photomicrograph, polished section, 8325 crust.  
Alternative development of lamination and columnar texture at open surface.

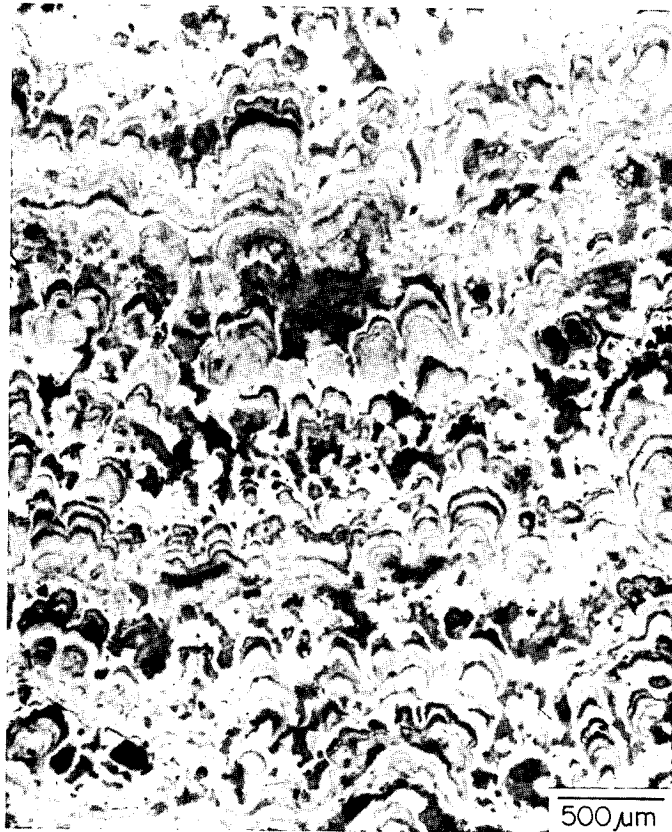


Photo 13 : Photomicrograph, polished section, 8325 crust. Banded and sequential microbotryoid distribution show thin manganese oxide recrystallized layer as boundary of each ferromanganese sequence.

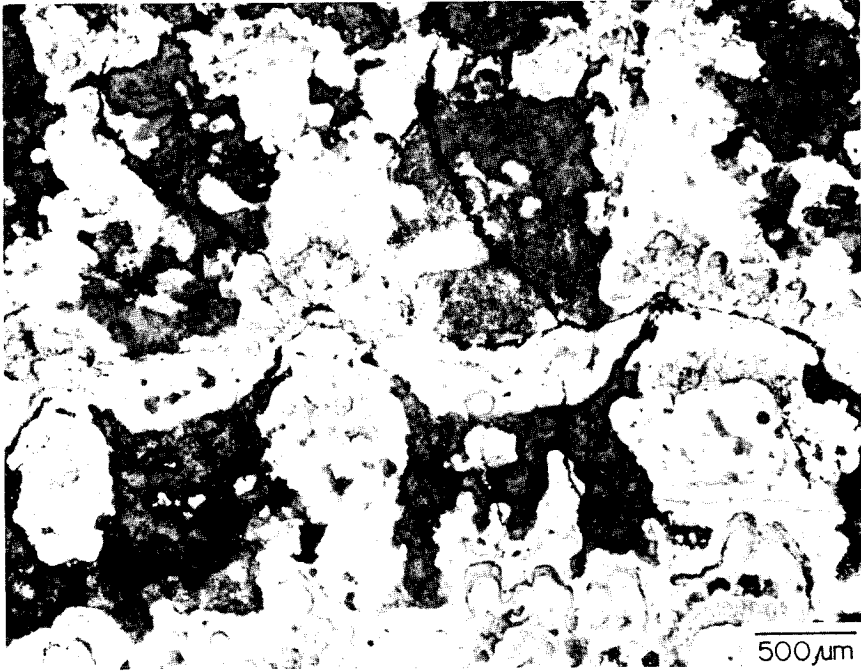


Photo 14 : Photomicrograph, polished section, 8325 crust.  
Horizontal and vertical remobilization of manganese oxide through  
sediment layer.

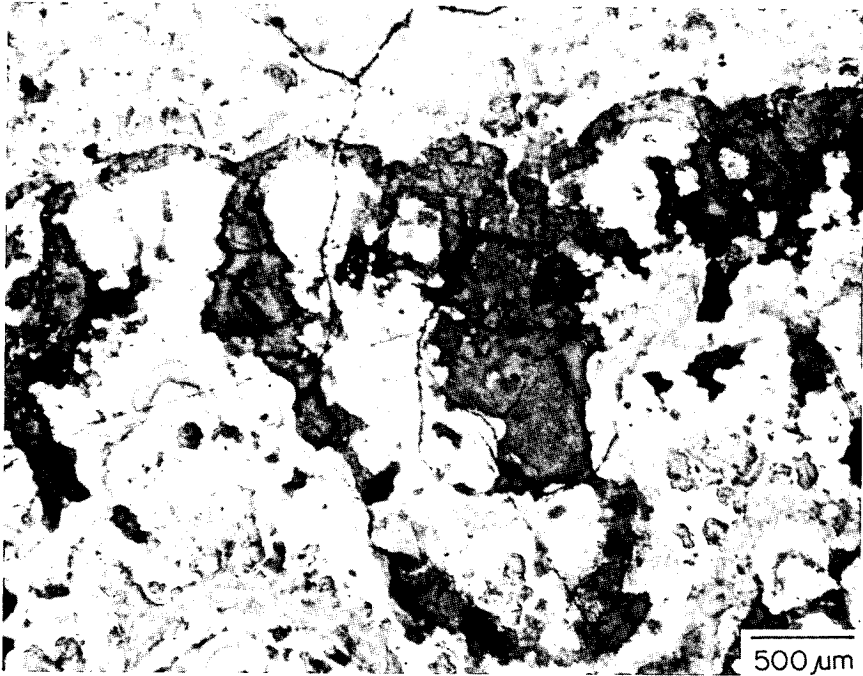


Photo 15 : Photomicrograph of the same situation above.  
Vertical remobilization of manganese oxide stopped at the upper  
part of sediment mass.

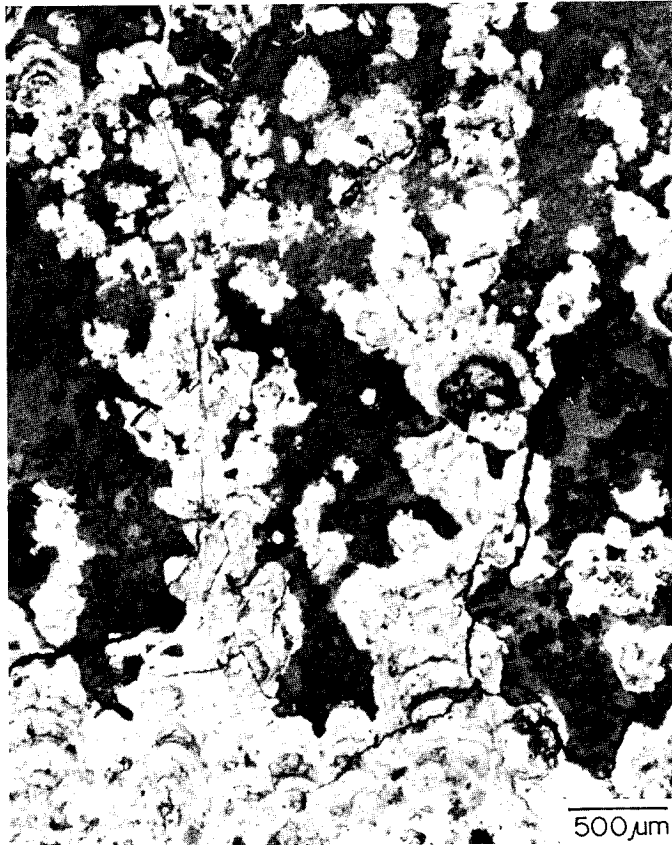


Photo 16 : Photomicrograph, polished section, 8325 crust.  
Remobilization and recrystallization as diagenetic process show  
dendritic texture in thick sediment mass.

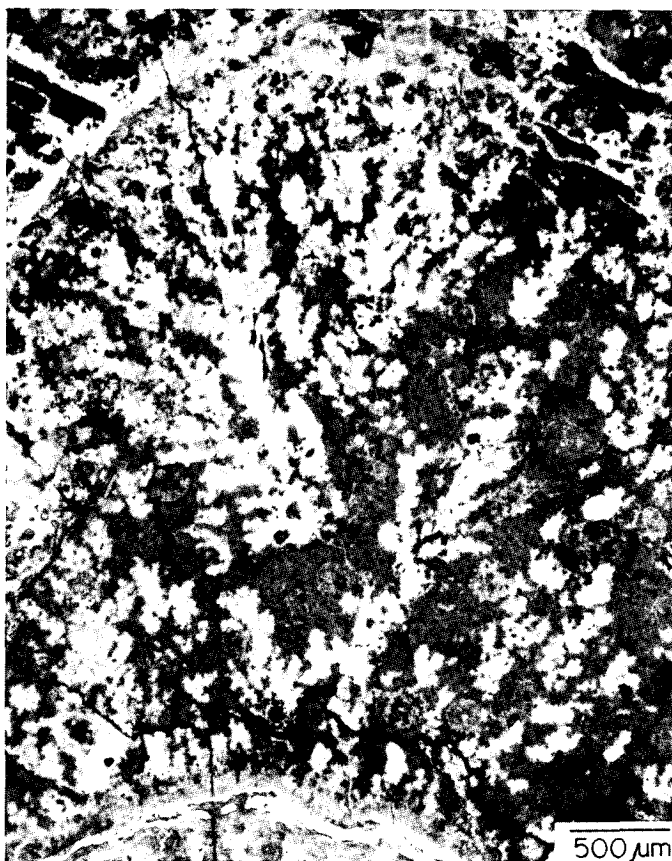


Photo 17 : Photomicrograph, polished section, 8325 crust .  
Typical dendritic feature of remobilized manganese oxide on  
sediment surface.

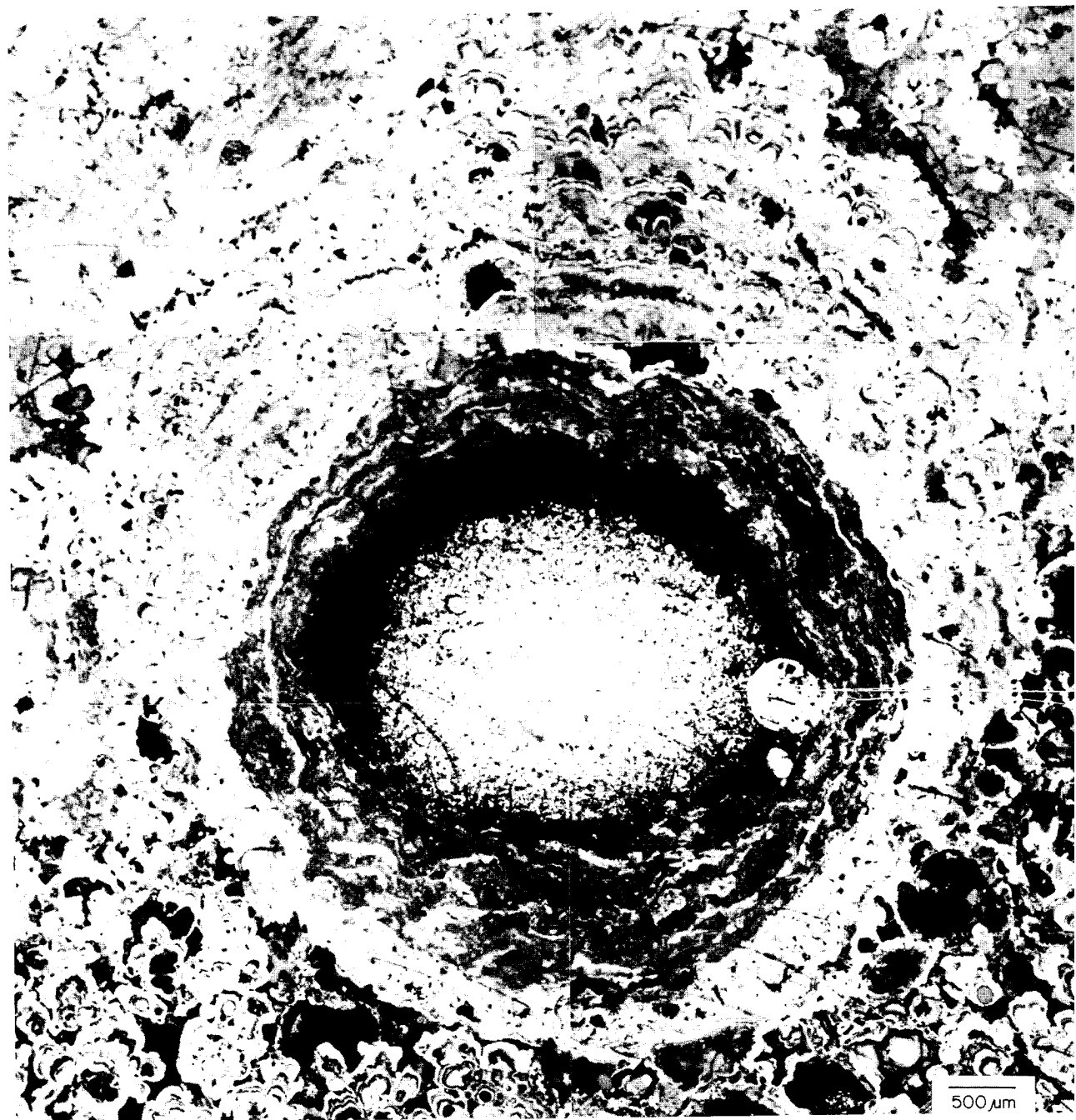


Photo 18 : Photomicrograph, polished section, 8325 crust. Typical micro-nodule with spherical nucleus exist as a small component on ferromanganese layer in crust. Micro-nodule supplied with clastic grains from deep-sea sediment.

## 結 論

産業의 原動力인 에너지 및 鑛物資源 開發에 關係 世界 各國은 陸上에 부존된 埋藏量의 감소, 採鑛 및 探鑛技術의 限界性에 이르고 있음을 認知하고, 해결방안으로 地球表面의 약 3/4 을 덮고있는 海洋의 開發을 통해 새로운 鑛物 및 에너지資源을 확보하고자 노력하고 있다. 海洋에서의 부족한 資源의 開發은 일찌기 金, 白金과 같은 貴金屬과 朱錫, 磁鐵石과 같은 重金屬을 淺海底에서 채취하여 왔으며, 1960 年代이 후 大陸棚 地域에 부존하는 石油開發을 통해 괄목할 만한 成長과 技術을 축적하여 왔다. 1970 年代 世界的으로 불어다친 石油波動과 資源의 武器化 추세에 따라 世界 各國은 金屬資源의 長期的 安定供給 및 確保政策의 일환으로 深海底 開發에 박차를 가해 深海底 鑛業時代를 맞게 되었다. 深海底에 부존한 海底 鑛物資源인 망간團塊의 開發로부터 역사적인 유엔 海洋法協約이 1982 年 채택됨에 따라 各國의 排他的 經濟 水域내에 부존하는 海底 鑛物資源인 망간殼의 開發에 점차 눈을 돌리게 되었다. 망간殼은 망간團塊에 비해 國際政治 및 經濟的 側面에서 開發 危險性이 적으며, 深海底 鑛業의 주요 目的인 코발트 및 망간의 含量이 높고, 技術的인 側面에서 探鑛 및 採鑛이 용이하다는 점에서 새로운 海底 鑛物資源으로 부각되고 있다.

本 研究은 망간殼을 資源學的인 측면에서 이해하기 위하여 기존자료를 기초로 하여 망간殼과 망간團塊의 相異性 및 망간殼의 鑛物學的 性質, 地化學的 特性, 그리고 分布地域의 海洋地質學的 環境을 규명하였다. 한편 地質環境을 각기 달리하는 망간殼을 대상으로 鑛物學的 研究와 內部構造를 分析하여 망간殼이 形成하는 과정과 成因을 규명하였다. 研究結果 다음과 같은 結論이 가능하다.

첫째, 망간殼의 分布는 中央太平洋 地域 海底山脈을 중심으로 하와이群島를 비롯한 기타 일련의 海底山과 海底擴張帶의 海底山, 그리고 Plateau 지역 등이다. 水深이 비교적 얇은 海域( 800 ~ 2,500 m )의 海底山을 構成하는 火山岩質과 固化된 堆積物을 평균 3 ~ 5 cm 두께로 被覆하며, 海底山이 形成된 時期와 比喩하여 최대



30 cm 두께의 망간殼도 産出한다.

둘째, 망간殼 構成 鑛物相은 鐵·망간混合水酸化物로 이루어져 있으나, 망간鑛物은  $\delta$ - $MnO_2$  鐵酸化物은 Goethite 가 主要鑛物이다. 이들은 海水로부터 供給된 金屬元素에 의해 形成된 것으로 망간殼 내에서 鑛物相의 變化가 거의 없다. Manjir-oite 도 극히 제한된 지역의 主要鑛物로 産出되고 있다. 金屬元素의 供給에 따라 Todorokite 와 Birnessite 를 構成鑛物로하는 망간殼은 海底擴張帶 지역에서 유래되는 熱水溶液에 의해 形成된다.

셋째, 망간殼의 化學成分은 망간團塊에 비하여 높은 Co 含量(평균 0.9%), 낮은 Ni, Cu 含量(평균 0.5%이하)과 1 이하의 낮은 Mn/Fe 比를 갖는다. 中央太平洋 海域 망간殼은 1 g/ton 의 Pt 를 함유한다. 이러한 化學成分 組成은 높은 資源鑛物の 가치를 가지며 深海底 鑛業의 經濟性에 부합된다.

넷째, 망간殼은 매우 느린 成長速度를 일정하게 유지하며, 鐵·망간混合水酸化物의 成長構造인 柱狀構造를 기본으로 하고 있다. 成長하는 과정에서 망간酸化物의 再結晶作用이 거의 나타나지 않고 下部層에서 上部層에 이르기까지 鑛物學的, 光學的 特性과 化學的 成分이 均質하다. 海洋環境에 따라 망간殼내의 碎屑性堆積物 및 有機物의 含量이 다르나, 鐵·망간混合水酸化物의 微細한 層내에 含有된 樣狀은 일정하다. 망간殼내에 포함된 碎屑性鑛物과 有機物 粒子는 망간團塊에 포함하는 것보다 微細한 것으로 미루어 망간殼은 單位부피당 金屬含量이 높아 深海底 鑛業에서 기대하는 資源價値가 망간團塊에 비해 상대적으로 높은 것으로 생각된다.

우리나라에서는 深海底 鑛業에 대비하여 太平洋 일원의 망간團塊 密集分布地域에 대한 概括的인 探查作業과 經濟性 分析을 시도한 바 있다. 世界的으로 深海底 鑛物資源 開發에 대한 方案과 技術的 檢討가 행해지고 있는 지금, 우리나라는 先進國들의 망간殼 探查活動에 적극 參與하여 技術習得을 꾀하는 한편 獨自的인 開發計劃을 수립하여 이에 能動的으로 對處하여야 할 것이다.

## 參 考 文 獻

海洋研究所, 1986, 太平洋 랑간團塊의 構造 및 成因研究

Addy, S.K., 1978, Prog. abstr. fifth symposium of the international association for the genesis of ore deposits., Snowbird, Utah, August, pp. 35.

Andrushchenko, P.F. and N.S. Skornyakova, 1969, The textures and mineral composition of iron-manganese concretions from the southern part of the Pacific ocean., *Oceanology*, 9, No. 2, pp. 229-242.

Aplin, A.C. and D.S. Cronan, 1985, Ferromanganese oxide deposits from the central Pacific ocean, I. Encrustations from the Line Islands Archipelago., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 49, pp. 427-436.

Arrhenius, G., 1967, Deep-sea sedimentation: a critical review of U.S. work. *Trans. Amer. Geophys. U.* 48, pp. 604-631.

Arrhenius, G., J. Mero and J. Korkish, 1964, *Science*, 144, pp. 170-173.

Aumento, F., 1969, The Mid-Atlantic Ridge near 45° N:V: Fissiontrack and ferromanganese chronology., *Can. J. Earth Science.*, 6, pp. 1431-1440.

Aumento, F., E.D. Lawrence and A.G. Plant, 1968, The ferromanganese pavement on San Pablo seamount., *Geol. Surv. Can. Pap.*, 68-32, 1-3.

Balistrieri, L., P.G. Brewer and J.W. Murray, 1981, *Deep-Sea Res.*, 28, pp. 101.

Barnes, S.S., 1967, The formation of oceanic ferromanganese nodules., Ph.D. thesis Univ. of California, San Diego, California, pp. 59.

Bertine, K.K., 1974, Origin of Lau Basin Rise sediment., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 38, pp. 629-640.

Bischoff, J.L. and F.W. Dickson, 1975, Sea water-basalt interaction at 200°C and 500 bars: implications for the origin of sea floor heavy metal deposits and regulation of sea water chemistry., *Earth Planet. Sci. Lett.*, 25, pp. 385-397.

- Bonatti, E., 1975, Metallogenesis at oceanic spreading centers., *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 3, pp. 401-431.
- Bonatti, E., T. Kramer and H. Rydell, 1972, Classification and genesis of submarine Fe-Mn deposits., D. Horn, ed., *Fe-Mn deposits of the ocean floor*, Arden House Haniman, pp. 149-166.
- Bonnot-Courtois, C., 1981, Distribution des terres rares dans les depots hydrothermaux de la zone FAMOUS et des GALAPAGOS. Comparaison avec les sediments metalliferes., *Marine Geology*, 39, pp. 1-14.
- Bostrom, K. and M.N.A. Peterson, 1966, Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise., *Econ. Geol.*, 61, pp. 1258-1265.
- Bruland, K.W., 1983, Trace elements in sea water., *Chemical Oceanography*, 8.
- Burns, R.G. and D.W. Fuerstenau, 1966, Electron probe determinations of interelement relationships in manganese nodules., *Am. Mineral.*, 51, pp. 895-902.
- Burns, R.G. and B.A. Brown, 1972, Nucleation and mineralogical controls on the composition of Mn nodules., *Fe-Mn deposits on the ocean floor*, pp. 51-62.
- Burn, R.G. and V.M. Buns, 1977, Mineralogy., G.P. Glasby, ed., *Marine Manganese Deposits.*, Elsevier Oceanography Series, pp. 185-248.
- Buser, W., 1959, The nature of the iron and manganese compounds in manganese nodules., *Prepr. Int. Oceanogr. Congr.*, 1, pp. 962-963.
- Buser, W. and A. Grütter, 1956, Uber di nature des manganknollen., *Schneitz. Min. Petrogr. Mitt.*, 36, pp. 49-62.
- Calvert, S.E., 1978, Geochemistry of ocean ferromanganese deposits., *Phil. Trans. R. Soc. Cond. A.*, 209, pp. 43-73.
- Calvert, S.E. and N.B. Price, 1977, Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments of the Pacific ocean., *Mar. Chem.*, 5, pp. 43-74.
- Clark, A., C. Johnson and P. Chin, 1984, Assessment of cobalt-rich manganese

- crusts in the Hawaiian, Johnston and Palmyra Islands' Exclusive Economic Zones., *Natural Resources Forum*, 8, pp. 163-174.
- Conolly, J.R. and R.R. Payne, 1972, Pleistocene manganese pavement production: its relationship to origin of manganese in the Indian Ocean and the Tasman Sea., D.R. Horn, ed., *Ferromanganese deposits on the ocean floor.*, Arden House, pp. 81-92.
- Corliss, J.B., 1971, The origin of metal-bearing submarine hydrothermal solution., *J. Geophys. Res.*, 76, pp. 8128-8138.
- Corliss, J.B., M. Lyle, J. Dymond and K. Crane, 1978, The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos rift., *Earth Planet. Sci. Lett.*, 40, pp. 12-24.
- Craig, J.D., J.E. Andrew and M.A. Meylan, 1982, Ferromanganese deposits in the Hawaiian Archipelago., *Marine Geol.*, 45, pp. 127-157.
- Crerar, D.A. and H.L. Barnes, 1974, Deposition of deep sea manganese nodules., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 38, pp. 279-300.
- Cronan, D.S., 1967, The geochemistry of some manganese nodules and associated pelagic deposits., Ph.D. thesis, Univ. of London.
- Cronan, D.S., 1975, Manganese nodules and other ferromanganese oxide deposits from the Atlantic ocean., *J. Geophys. Res.*, 80, No. 27, pp. 3831-3837.
- Cronan, D.S. and J.S. Tooms, 1969, Geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian ocean., *Deep Sea Res.*, 16, pp. 335-359.
- Dillard, J.G., D.L. Crowther and J.W. Murray, 1982, The oxidation state of cobalt and selected metals in Pacific ferromanganese nodules., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 46, pp. 755-759.
- Edmond, J.M., C. Measures, B. Mangum, B. Grant, F.R. Sclater, R. Collier, A. Hudson, L.I. Gordon and J.B. Corliss, 1979, On the formation of metal deposits at ridge crests., *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46, pp. 19-30.

- Fein, C.D. and M. Morgenstein, 1973, Microprobe analysis of manganese crusts from the Hawaiian Archipelago., Inter-Univ. Pog. of Res. on Ferromanganese Deposits of the Ocean Floor, Phase I Report., pp. 85-92.
- Frank, D.J., M.A. Meylan, J.D. Craig and G.P. Glasby, 1976, Ferromanganese deposits of the Hawaiian Archipelago., Hawaii Inst. Geophys. Rep. HIG-76-14, pp. 71.
- Friedrich, G. and A. Schmitz-Wiechowski, 1980, Mineralogy and chemistry of a ferromanganese crust from a deep sea hill, Central Pacific, Valdivia cruise VA 13/2., *Marine Geology*, 37, pp. 71-90.
- Friedrich, G., G.P. Glasby, T. Thijssen and W.L. Plüger, 1983, Morphological and geochemical characteristics of manganese nodules collected from three areas on an Equatorial Pacific Transect by R.V. Sonne., *Marine Mining*, 4, pp. 167-253.
- Giovanoli, R., E. Stahli and W. Feitknecht, 1970, Über oxydhydroxydes des vierwertigen mangans mit schichtengitter. (I), natrium-mangan. (II, III), manganat. (IV), *Helv. Chim. Acta.*, 53, pp. 209-220.
- Glasby, G.P., 1972, The mineralogy of manganese nodules from a range of marine environments., *Marine Geology*., 13, pp. 57-72.
- Glasby, G.P., ed., 1977, *Marine manganese deposits.*, Elsevier Oceanogr. Ser., 15, Elsevier, Amsterdam, pp. 523.
- Glasby, G.P. and J.E. Andrews, 1977, Manganese crusts and nodules from the Hawaiian ridge., *Pacific Science*, 31, No. 4, pp. 363-379.
- Glover, E.D., 1977, Characterization of a marine birnessite., *Am. Min.*, 62, pp. 278-285.
- Goldberg, E.D., 1954, Marine geochemistry I: Chemical scavengers of the sea., *J. of Geol.*, 62, pp. 249-265.
- Goldberg, E.D. and G. Arrhenius, 1958, *Chemistry of Pacific pelagic sediments.*,

- Geochim. Cosmochim. Acta., 13, pp. 153-212.
- Halbach, P. and M. Ozkara, 1979, Morphological and geochemical classification of deep sea ferromanganese nodules and its genetical. La Genese des Nodules des Manganese., C.N.R.S., Paris, pp. 77-88.
- Halbach, P., U. Hebich 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, pp. 3-17.
- Halbach, P., R. Giovanoli and D. Borstol, 1982, Geochemical processes controlling the relationship between Co., Mn and Fe in early diagenetic deep sea nodules., Earth Planet. Sci. Lett., 60, pp. 226-236.
- Halbach, P., F.T. Manheim and P. Otten, 1982, Co-rich ferromanganese deposits in the marginal seamount regions of the central Pacific basin-results of the Midpac' 81., Erzmetall, 35, n.p., pp. 447-453.
- Halbach, P., M. Segl, D. Puteanus and A. Mangini, 1983, Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from the central Pacific seamount axes., Nature, 304, pp. 716-719.
- Halbach, P. and D. Puteanus, 1984, The influence of the carbonate dissolution rate on the growth and composition of Co-rich ferromanganese crusts from central Pacific seamount areas., Earth Planet. Sci. Lett., 68, pp. 73-87.
- Halbach, P., D. Puteanus and F.T. Manheim, 1984, Platinum concentrations in ferromanganese seamount crusts from the central Pacific., Naturwissenschaften, 71, pp. 577.
- Hamilton, E.L., 1956, Sunken Islands of the Mid-Pacific mountains., Geol. Soc. Am., Mem. 64, pp. 97.
- 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., pp. 60.

- Hein J.R., F.T. Manheim, W.C. Schwab, A.S. Davis, C.L. Daniel, R.M. Bause, L.A. Morgenson, R.E. Sliney, D. Clague, G.B. Tate and D.A. Cacchione, 1985, Geological and geochemical data for seamounts and associated ferromanganese crusts in and near the Hawaiian, Johnston Island, and Palmyra-Island Exclusive Economic Zones., U.S. Geological Survey Open-File Rep. 85-292, pp. 129.
- Hein, J.R., L.A. Morgenson, D.A. Clague and R.A. Koski, 1986, Cobalt-rich ferromanganese crusts from the Exclusive Economic Zone of the United States and nodules from the oceanic Pacific, A.A.P.G. Memoir.
- Hekinian, R. and M. Hoffert, 1975, Rate of palagonization and manganese coating on basaltic rocks from the rift valley in the Atlantic ocean near 36° 50' N, Mar. Geol., 19, pp. 91-109.
- Hem, J.D., 1978, Redox processes at surface of Mn oxide and their effect on aqueous metal ions., Chem. Geol., 21, No. 3-4, pp. 199-218.
- Houghton, R.L., J.R. Heirtzler, R.D. Ballard and P.T. Taylor, 1977, Submersible observations on the New England seamounts., Naturwissenschaften, 64, pp. 348-355.
- Jackson, E.D. and S.O. Schlanger, 1976, Regional synthesis, Line Islands chain, Tuamotu Islands chain and Manihiki plateau, central Pacific ocean., Init. Rep. D.S.D.P., 33, pp. 915-928.
- Johnson, C.J., A.L. Clark, J.M. Otto, D.K. Pak, K.T.M. Johnson and C.L. Morgan, 1985, Resource assessment of cobalt-rich ferromanganese crusts in Hawaiian Archipelago., Mineral Policy Program, R.S.I.
- Kang, J.K., 1984, Les encrotements ferromanganésifères sous-marins de l'Est caraïbe, These de zeme cycle, Univ. Orleans, pp. 122.
- Kang, J.K. and A. Kosakevitch, 1984, Etude texturale des encrotements ferromanganésifères de l'est Caraïbe. Rapport 84 SGN 328 MGA, BRGM, pp. 76.
- Koski, R.A., J.R. Hein, R.M. Bouse and R.E. Sliney, 1985, The composition and

- origin of ferromanganese crusts from Tonga platform, southwest Pacific, D.W. Scholl and T.L. Nallier, ed., *Geology and offshore resources of Pacific Island Arcs-Tonga region.*, Earth Sci. series, 2, A.A.P.G., pp. 179-186.
- Ku, T.L., M.Kusakabe, D.E. Nelson, J.R. Southon, R.G. Korteling, J. Voel and J. Nowikow, 1982, Constancy of oceanic deposition of  $^{10}\text{Be}$  as recorded in manganese crusts., *Nature.*, 299, pp. 240-242.
- Lalou, C., 1983, Genesis of ferromanganese deposits: hydrothermal origin., P.A. Rona, K. Bostrom, L. Laubier and K.L. Smith, ed., *Hydrothermal processes at sea floor spreading centers.*, pp. 503-534.
- Lonsdale, P.F., W.R. Normark and W.A. Newman, 1972, Sedimentation and erosion on Horizon Guyot., *Geol. Soc. Am. Bull.*, 83, pp. 298-316.
- Lynn, D.C. and E. Bonatti, 1965, Mobility of manganese in diagenesis of deep sea sediments., *Marine Geol.*, 3, pp. 457-474.
- Mangini, A., M. Segl, W. Wolfli, M. Suter and G. Bonani, 1983,  $^{10}\text{Be}$ -dating of the inner structure of Mn-crust VA13-2 to 11 My. BP., Abstract, EOS 64, 18, Sci., 12-04, pp. 284.
- Manheim, F.T., 1965, Manganese-iron accumulation in the shallow marine environment., D.R. Schink and J.T. Corliss, ed., *Symposium on marine chemistry.*, 3, Occas. pub., Univ. Rhode Island, pp. 217-276.
- Margolis, S.N. and G.P. Glasby, 1973, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 84, pp. 3601-3610.
- 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, pp. 55.
- Meylan, M.A. and H.G. Goodell, 1976, Chemical composition of manganese nodules from the Pacific-Antartic ocean, Drake passage and Scotia sea; relation to ferromanganese oxide mineralogy and nucleus type., G.P. Glasby and H.R. Katz, ed., *CCOP/SOPAC Tech. Bull.*, 2, pp. 99-117.



- Moore, W.S. and P.R. Vogt, 1975, Hydrothermal manganese crusts from two sites near the Galapagos spreading axis., *Earth planet. Sci. Lett.*, 29, pp. 349-356.
- Murray, J. and A. Renard, 1981, Deep-sea deposits., *Rept. Sc. Results of voyage of H.M.S. challenger.*, C.W. Thompson ed., H.M.S.O., London.
- Murray, J.W. and P.G. Brewer, 1977, Marine manganese deposits., G.P. Glasby, ed., Elsevier, Amsterdam., pp. 291-326.
- Schwab, W.C., A. Davis, J. Haggerty, T. Ling and J. Commeau, 1985, Geological reconnaissance and geochemical analysis of ferromanganese crusts of the Radak chain, Marshall Islands., U.S. Geological Survey Open-File Report 85-18, pp. 10.
- Scott, M.R., R.B. Scott, P.A. Rona, L.W. Butter and A.J. Nalwalk, 1974, Rapidly accumulating manganese deposits from the Median Valley of the Mid-Atlantic Ridge., *Geophys. Res. Lett.*, 1, pp. 355-358.
- Seyfried, W. and J.L. Bischoff, 1977, Hydrothermal transport of heavy metals by seawater: the role of seawater/basalt ratio., *Earth Planet. Sci. Lett.*, 34, pp. 71-77.
- Sorem, R.K. and D.L. Banning, 1976, Geology and geochemistry of site C. Deep ocean environmental study. N.E. Pacific Nodule Province., J. Bischoff, ed., U.S. Geol. Survey Open-File Report., 76-548, pp. 167-216.
- Toth, J.R., 1980, Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron., *Geol. Soc. Am. Bull.*, 91, pp. 44-54.
- Von Stackelberg, U., H. Kunzendorf, V. Marchig and R. Gwozdz, 1984, Growth history of a large ferromanganese crust from the Equatorial Pacific Nodule Belt., *Geol. JB. A75*, pp. 213-235.