

BSPE 98419-0000-0

활동성/비활동성 해저열수작용 및 열수광상  
진화 연구 시스템 구축

2010. 12

한 국 해 양 연 구 원

# 제 출 문

한국해양연구원장 귀하

본 보고서를 “한국해양연구원 창의과제 사업(09년도)”의 최종보고서로 제출합니다.

2010. 12

연구기관명: 한국해양연구원

연구책임자: 김종욱

참여연구원: 김정훈

연구 조 원: 김아영

# 목 차

Chapter I. (기획연구) 활동성/비활동성 해저열수작용 및 열수광상 진화 연구 시스템 구축 .....	1
1. 추진필요성 및 목적 .....	2
1.1 추진필요성 .....	2
1.2 목적 .....	6
2. 국내외 연구개발 동향 분석 .....	7
2.1 관련 연구/기술의 국내외 동향 .....	7
2.2 관련기술의 시장규모 및 적용가능 분야 .....	13
2.3 국내 연구개발 현황 및 분석 .....	14
2.4 선진국 수준과의 비교 .....	14
3. 연구개발 목표 .....	15
3.1 최종목표 .....	15
3.2 단계별 연구 목표 .....	15
4. 연구내용 및 범위 .....	17
4.1 단계별 수행 연구 개발 과제 .....	17
4.2 연구대상기술의 개발 가능성 .....	18
4.3 기술개발 및 시장점유 가능성 .....	18
5. 연구개발 추진전략 및 체계 .....	19
5.1 기본방안 .....	19
5.2 추진전략 .....	20
5.3 연구개발 추진일정 .....	22

6. 기대성과 및 활용방안 .....	23
6.1 기대성과 .....	23
6.2 활용방안 .....	23
7. 결론 및 정책적 시사점 .....	24
7.1 결론 .....	24
7.2 정책적 시사점 .....	25
8. 소요예산 .....	25
Chapter II. 연구 논문 성과 .....	26

# Chapter I. 기획연구

활동성/비활동성 해저열수작용 및 열수광상의  
진화 연구 시스템 구축

# 1. 추진 필요성 및 목적

## 1.1. 추진 필요성

### 추진 필요성

- 최근 서태평양 도서국 EEZ에 부존하는 해저열수광상을 중심으로 민간기업 주도의 해저열수광상 개발 움직임이 가속화되고 있으며, 지난 2010년 5월 공해상의 해저열수광상 탐사규칙이 국제해저기구에서 제정됨으로서 해저열수광상의 상업개발 시기가 임박함
- 최근 가속화되고 있는 해저열수광상 개발 동향은 새로운 해저자원의 개발이라는 기대와 함께 해양환경 피해에 대한 우려의 목소리가 함께 높아짐. 기존의 해저열수광상 연구는 일부 활동성 분출지역에 한정되어 있으며 실제 개발대상으로 지목되는 비활동성 광상에 대한 학문적 연구 성과는 작음
- 해저열수작용은 중앙해령, 후열도확장대, 열도화산대 등 매우 상이한 지질환경에서 다양한 형태로 존재하고 있으며, 이러한 다양성은 열수활동의 결과물인 해저열수광상의 조성과 규모에 영향을 미치는 동시에 열수 주변에 형성되는 생물다양성에도 영향을 미침
- 또한 현재 알려진 활동성 열수분출구의 연대는 수십 년에서 수만 년으로 다양하며, 열수분출의 생성주기 또한 생성지역에 따라 차이가 큰 것으로 파악됨. 하지만, 열수분출의 중지와 소멸에 따른 분출구의 변화(변질작용, 생물군 변화 등)는 아직 잘 알려져 있지 않음
- 따라서 활동성/비활동성 해저열수작용 및 열수광상의 진화 연구 시스템을 구축하여 열수광상의 생성과 진화에 대한 학문적 이해를 높임으로서 열수생태계라는 중요한 환경에 대한 피해를 최소화하면서 해저열수광상을 개발할 수 있는 토대를 만들어야 함

- 다국적 기업인 노틸러스사를 필두로 외국 민간기업은 1997년부터 파푸아 뉴기니, 뉴질랜드, 피지, 통가 등 남서태평양 도서국가의 EEZ에 부존하는 해저열수광상 개발유망지에 대한 탐사권 선점 전략을 추진중(Fig. 1)
- 또한 2010년 5월 국제해저기구에서 공해상 해저열수광상에 대한 탐사 규칙 심의가 통과됨에 따라 해저열수광상 개발대상은 전세계 모든 지역으로 확대됨. 특히, 중국과 러시아는 각각 남서인도양 해령과 대서양 중앙해령을 대상으로 해저열수광상 탐사권을 신청하여 발급받음(Fig. 2)

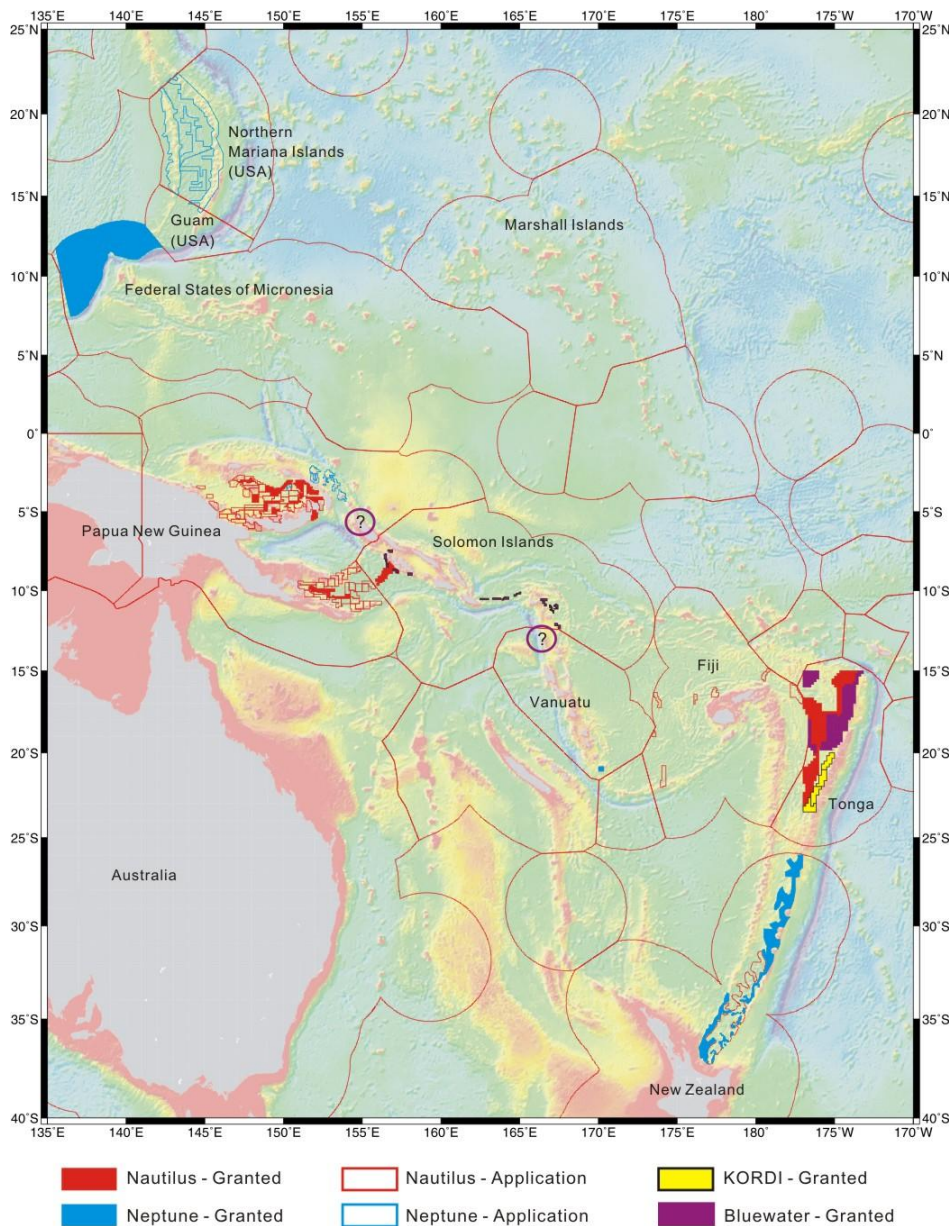


Fig. 1. 남서태평양 도서국가의 탐사권 신청 및 발급현황

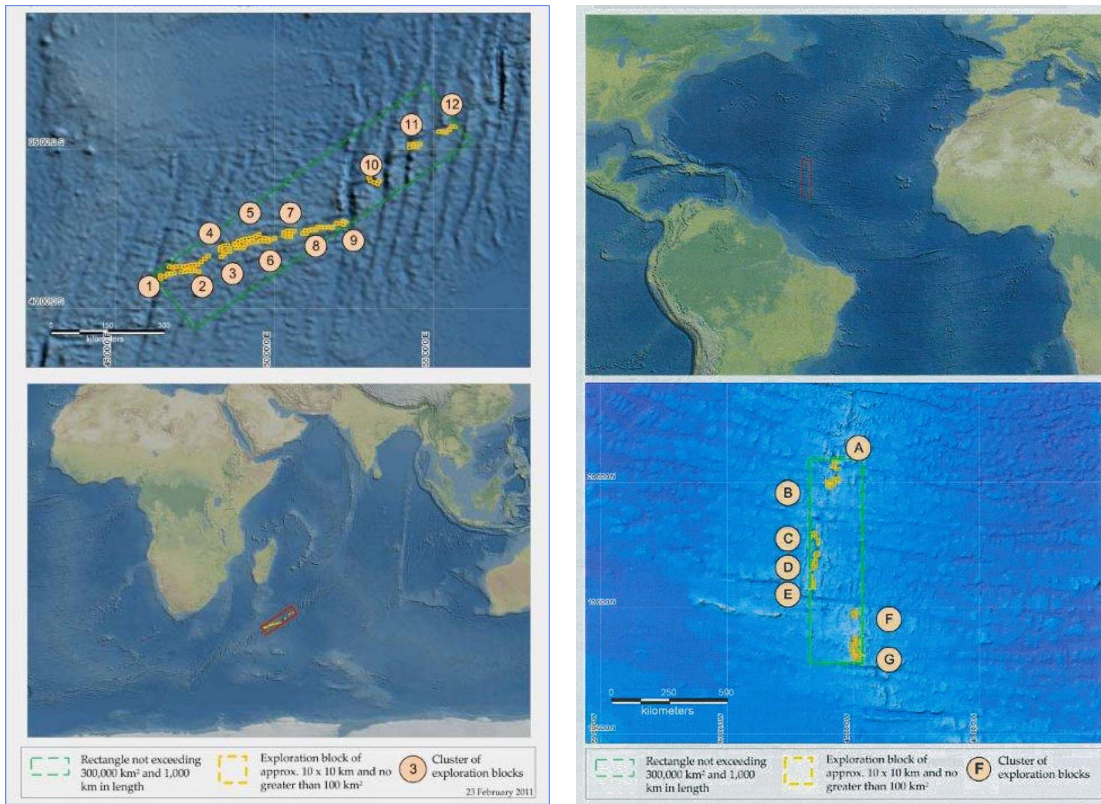


Fig. 2. 중국(왼쪽)과 러시아(오른쪽)의 공해상 해저열수광상 탐사권 획득 지역

- 해저열수광상 개발에 대한 관심이 증가하고 실제 개발을 목표로 한 탐사 활동이 늘어남에 따라 해저면 굴착 등의 탐사활동과 개발활동에 따른 환경피해를 우려하는 목소리가 커지고 있으며, 이에 대한 대책 논의도 활발하게 전개되고 있음
- 지난 1977년 갈라파고스해령에서의 해저열수분출지의 발견이후 많은 탐사와 연구를 통해 새로운 열수분출지역이 발견되고 이에 대한 학문적 이해가 증가하였으나 대개 활동성 열수분출 지역으로 한정됨
- 환경피해를 최소화하고 채광기술의 제약 등의 요인으로 실제 해저열수광상 개발은 비활동성 광체를 대상으로 이루어질 것으로 예측됨. 하지만 비활동성 광체는 활동성 열수지역에 비해 발견이 쉽지 않은 등의 제약으로 인해 학문적 성과가 많지 않음
- 해저열수작용과 열수광체의 형성은 활동성 열수분출의 형성과 성장 그리고 열수분출의 소멸이라는 일련의 진화과정을 겪게됨. 하지만 이러한 진



화과정의 주기는 잘 알려져 있지 않으며, 진화에 따른 열수활동의 변화와 변질작용, 생물군의 변화 등은 연구결과가 부족함

- 따라서 열수분출작용과 열수광상의 진화 연구 시스템 구축은 실질적인 해저열수광상 개발을 위한 대상자원을 선정하는데에도 활용되는 한편, 개발 활동으로 인한 주변환경 변화를 예측하는 학문적 토대를 제공할 것임

## 1.2. 목적

### 목적

- 해저열수작용과 열수광상 형성과정에 대한 시공간적 영향인자를 이해함
- 열수분출구의 진화시기에 따른 지질, 화학, 생물 작용을 이해하고 특히, 열수활동 소멸 이후 진행되는 분출구 주변 특성의 변화를 파악함

- 해저열수작용과 열수광상 형성과정에 대한 시공간적 영향인자를 이해함
  - 최신 동위원소 기법을 이용한 열수분출대의 연대측정
  - 기존 열수분출지역의 진화시기에 따른 분류
  - 생성 환경에 따른 해저열수광상의 분포빈도, 규모, 금속품위를 분석하고 공간적 조절인자 판별
- 열수분출구의 진화시기에 따른 지질, 화학, 생물 작용을 이해하고 특히, 열수 활동 소멸 이후 진행되는 분출구 주변 특성의 변화를 파악함
  - 활동성 및 비활동성 열수분출지역 탐사기법 개발
  - 열수분출지역의 활동성을 판별하기 위한 지질/화학/생물학적 기준 개발
  - 비활동성 열수분출대의 지질/생물 특성 파악
  - 비활동성 및 소멸성 열수분출대의 풍화/변질 결과 해석을 통한 열수광체 보존여부 및 자원가치 평가

## 2. 국내외 연구개발 동향 · 분석

### 2.1. 관련 연구/기술의 국내외 동향

#### 국외 동향

- ◇ 지난 1970년대 말 유인잠수정 Alvin을 이용하여 동태평양해령과 갈라파고스해령에서 해저열수분출이 확인된 이후, 해저열수시스템은 대양과 지구내부의 물질·에너지 순환, 지구상 생명의 기원 등의 거대담론을 밝혀내기 위한 유일한 연결고리로서의 학문적 관심과 육상에서 발견되는 금속광상을 형성한 근원지로서의 자원 경제적 관심을 동시에 불러와 현재까지 전 세계적인 탐사를 통해 250개 이상의 열수활동 지역이 확인되어 활발한 연구가 이루어지고 있음
- ◇ 이들 해저열수시스템 연구는 해양지질학, 해양지구물리, 해양물리, 해양화학, 해양생물, 탐사기술 등 종합적이고 다학제적인 연구를 요구함에 따라 미국, EU, 일본 등 선진국들은 Ridge2000, Ring of Fire, IODP, Interridge 등 다양한 국제공동연구 프로젝트를 통해 연구 활동이 이루어짐
- ◇ ChEss, CoML, SCOR 등의 연구프로그램을 통한 열수생태환경 연구는 열수활동에 의한 다양한 생물발생 경로와 규모를 파악하고 이들 생태계가 전 대양의 탄소순환에서 차지하는 역할을 정량적으로 규명하려는 단계로 발전되고 있음
- ◇ 최근 외국 민간 기업에 의한 해저열수광상의 자원개발 움직임이 활발해짐에 따라 InterRidge는 2008년 "Seafloor Mineralization" Working Group을 구성하여 해양광물자원 개발 시대를 대비한 해당분야 전문가 연구그룹을 조직하였음

## 국내 동향

- ◇ 국내의 해저열수활동 연구는 한국해양연구원의 기관고유 사업으로 1998-2000년 압해구, 마누스분지, 우드락분지 지역의 탐사를 통해 처음 시작되었으며, 2001년부터 해양수산부의 연구개발과제인 남서태평양 광물자원 개발을 통해 북피지분지와 라우분지를 대상으로 주로 자원개발 목적의 연구를 수행해오고 있음
- ◇ 2006과 2007년에는 한국해양연구원에서 수행된 대양사업(POSEIDON)의 일환으로 마리아나열도의 해저산을 대상으로 열수환경 연구가 수행되어 열수분출을 확인하는 성과를 거두었으나 구체적이며 체계적인 분야별 연구수행은 진행되지 못함
- ◇ 2004년부터 수행된 라우분지에서의 열수탐사를 통해 북동라우분지의 활동성 확장대인 FRSC와 NELSC, 활동성칼데라인 MTJ-1 지역에서 열수분출 근원지를 새로이 발견하는 성과를 거두었음
- ◇ 2008년 통가해역의 해저열수광상을 대상으로 3년간의 독점탐사권을 획득하였고 이를 바탕으로 해저열수광상개발사업단이 발족하여 본격적인 자원개발사업이 시작되었으며, 국제해저기구의 공해상 해저열수광상 탐사규칙 제정 움직임에 따라 인도양해령 등 공해상 해저열수광상 탐사를 수행중임
- ◇ 국내의 해저열수활동 연구는 자원개발 목적의 일부분야에만 한정되어 왔으며, 남서태평양 도서국 EEZ에서 본격적인 자원개발 체제를 갖추고 인도양해령 등 공해상으로 그 범위를 확대하는 등 소기의 성과를 거두고 있음
- ◇ 하지만, 지구조/해저화산활동 해석, 열수플릭스, 열수생태 및 생물다양성연구 등 해저열수활동 연구의 주요 분야에 대한 접근은 매우 제약되어 있는 상태로 일부 연구자들의 개별연구 혹은 국제공동연구에 의존하고 있는 상태임

- 해저열수작용은 대륙열곡, 중앙해령 확장대 및 주변해저산, 열점, 열도화산대, 후열도분지 확장대 및 열곡대 등 다양한 지구조 공간에서 생성됨 (Fig. 3)
- 해저열수작용은 해양과 지구내부(지각, 맨틀) 사이의 물질 및 에너지 교환의 장으로 물리/화학/지질/생물 등 지구과학의 전분야가 융합된 거대과학의 연구토대를 제공함
- 열수분출의 발견이후 수행된 대부분의 연구는 활동성 지역에 집중되었으며, 비활동성 및 소멸지역에 대한 연구는 아직 초기단계에 머물러 있음

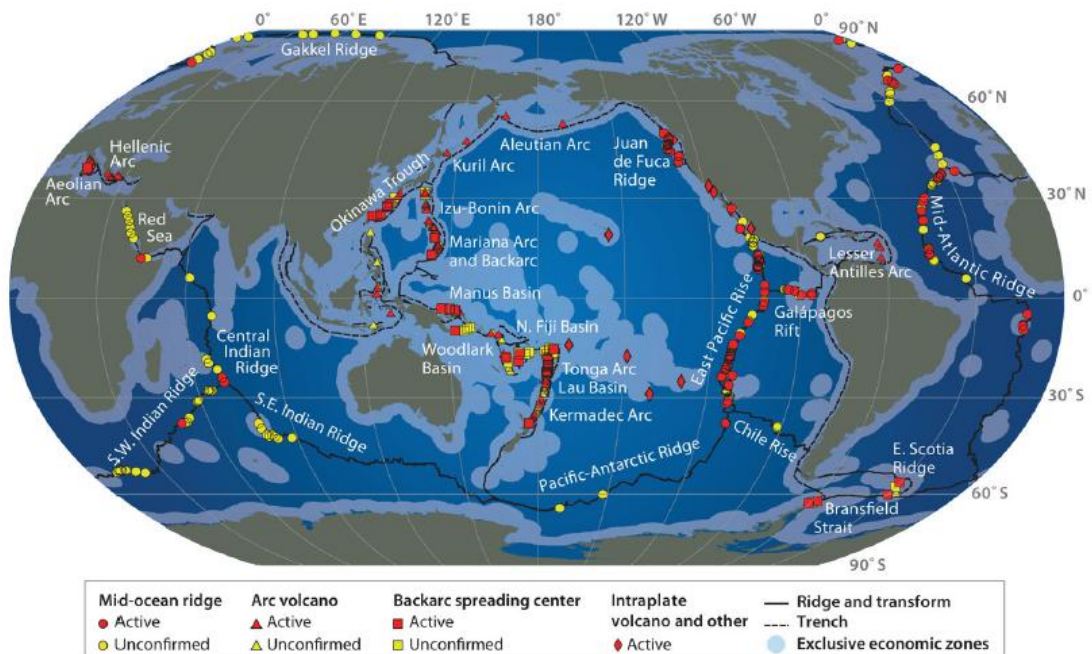


Fig. 3. 전세계의 해저열수시스템 분포와 해저열수광상 유형(After Hannington et al., 2010)

- 해수와 해양지각의 반응에 의해 형성되는 해저열수활동은 1) 해양지각의 조성을 변화시키고, 2) 해수의 조성에 영향을 끼치며, 3) 금속광상을 형성하고, 4) 심해 생물군에 에너지를 공급하는 역할을 수행함
- 다양한 환경에서 생성되는 열수의 조성은 주변 암의 조성, 마그마기원 휘발성물질의 공급, 기반암 내 구조(투수율), 열원의 외형과 속성, 온도, 압력 등 다양한 요인에 의해 달라짐(Table 1)

Table 1. 다른 지구조 환경에 분포하는 열수의 조성 (After Tivey, 2007)

	Mid-Ocean Ridge	Back-Arc	Rainbow	Lost City	Sediment- Hosted	Seawater
T (°C)	≤ 405	278 - 34	365	≤ 91	100 - 15	2
pH (25°C)	2.8 - 4.5	< 1 - 5.0	2.8	10 - 11	5.1 - 5.9	8
Cl, mmol/kg	30.5 - 1245	255 - 790	750	548	412 - 668	545
Na, mmol/kg	10.6 - 983	210 - 590	553	479 - 485	315 - 560	464
Ca, mmol/kg	4.02 - 109	6.5 - 89	67	< 30	160 - 257	10.2
K, mmol/kg	-1.17 - 58.7	10.5 - 79	20	-	13.5 - 49.2	10.1
Ba, μmol/kg	1.64 - 18.6	5.9 - 100	> 67	-	> 12	0.14
H <sub>2</sub> S, mmol/kg	0 - 19.5	1.3 - 13.1	1	< 0.064	1.10 - 5.98	-
H <sub>2</sub> , mmol/kg	0.0005 - 38	0.035 - 0.5	13	< 1 - 15	-	-
CO <sub>2</sub> , mmol/kg	3.56 - 39.9	14.4 - 200	na	bdl	-	2.36
CH <sub>4</sub> , mmol/kg	0.007 - 2.58	.005 - 0.06	0.13 - 2.2	1 - 2	-	-
NH <sub>3</sub> , mmol/kg	< 0.65	-	-	-	5.6 - 15.6	-
Fe, μmol/kg	7 - 18700	13 - 2500	24000	-	0 - 180	-
Mn, μmol/kg	59 - 3300	12 - 7100	2250	-	10 - 236	-
Cu, μmol/kg	0 - 150	.003 - 34	140	-	<0.02 - 1.1	-
Zn, μmol/kg	0 - 780	7.6 - 3000	160	-	0.1 - 40.0	-
Pb, μmol/kg	0.183 - 0.1630	0.036 - 3.900	0.148	-	<0.02 - 0.652	-
Co, μmol/kg	0.02 - 1.43	-	13	-	< 0.005	-
Cd, μmol/kg	0 - 0.910	-	0.130	-	<0.01 - 0.046	-
Ni, μmol/kg	-	-	3	-	-	-
SO <sub>4</sub> , mmol/kg	0	0	0	1 - 4	0	28
Mg, mmol/kg	0	0	0	< 1	0	53

- 뜨거운 열수가 차가운 해수로 분출하면서 주로 금속 황화광물로 이루어진 열수광체가 형성되며, 이때 이들 광체의 크기는 수 m에서 수백 m의 크기로 다양함(Fig. 4)
- 열수광체의 크기, 형태, 조성에 영향을 미치는 요인은 열수의 조성, 열수와 해수가 혼합되는 방식, 열수분출의 지속성 등이 있으며, 이는 열수활동이 생성되는 지구조 환경과도 매우 관련됨

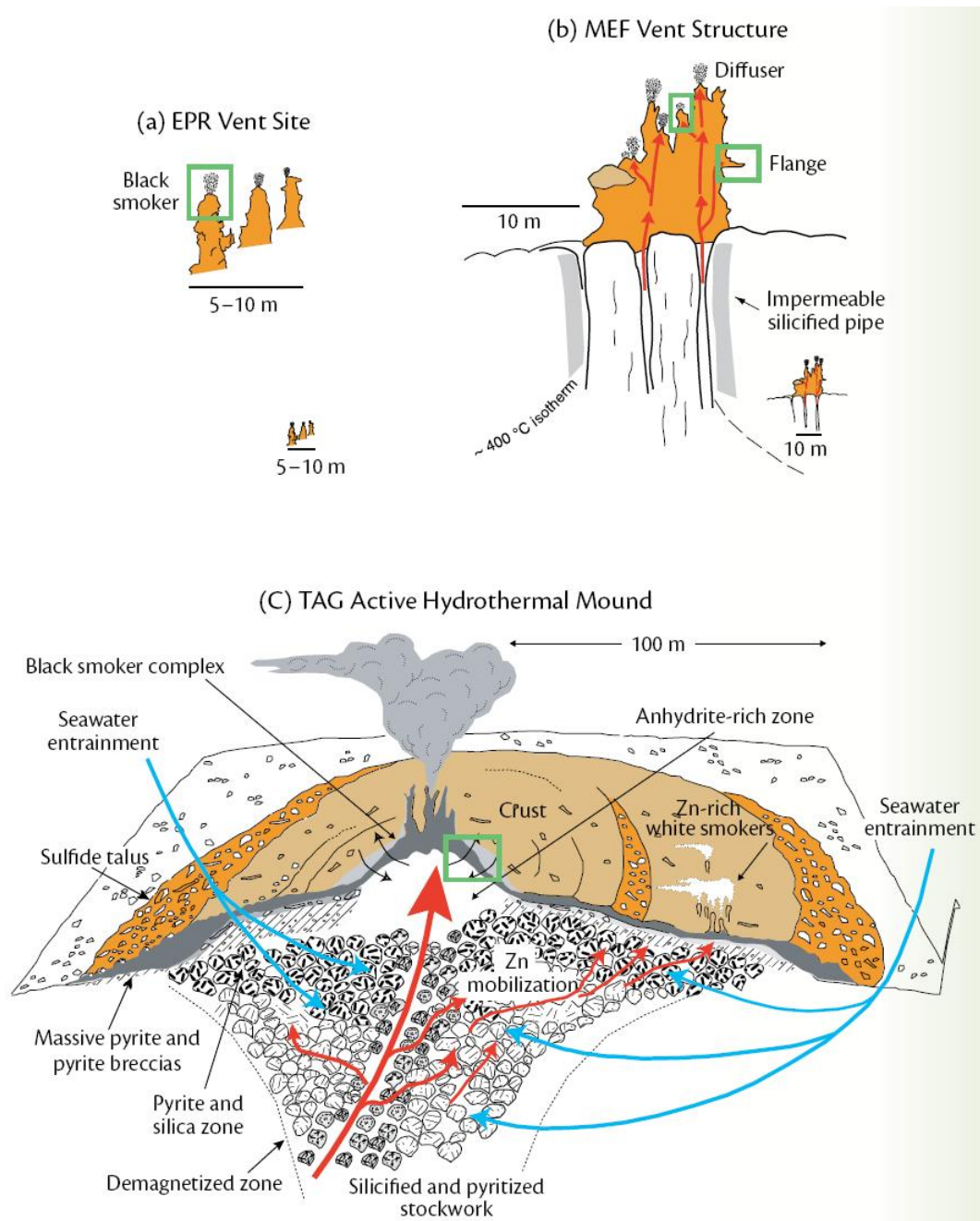


Fig. 4. 다양한 크기와 형태의 열수광체(After Tivey, 2007)

- 열수분출구 주변에 서식하는 생물군집의 연구가 축적됨에 따라 서로 다른 지역의 열수분출구에는 각각의 독특한 생물군집이 발달하고 있음이 알려졌다. 이들의 생물다양성과 분포특성은 아직 제한적으로만 이해되고 있으며, 현재 서로 다른 지역을 연결하는 퍼즐조각에 해당되는 지역에 대한 연구들이 추진되고 있음(Table 2)

Table 2. 열수 지역 별 우점 생물군집 (After Ramirez-Llodra et al, 2007)

Biogeographical Province and Depth	Dominating Fauna
Azores (shallow north Atlantic, 800-1700 m)	Bathymodiolid mussels, amphipods, and caridean shrimp
Mid-Atlantic Ridge between Azores Triple Junction and Equator (deep north Atlantic 2500-3650 m)	Caridean shrimp – mainly <i>Rimicaris exoculata</i> – and bathymodiolid mussels
South Mid-Atlantic Ridge	Caridean shrimp, bathymodiolid mussels, and clams
East Pacific Rise and Galapagos Rift	Vestimentiferan tubeworms – mainly <i>Riftia pachyptila</i> – and bathymodiolid mussels, vesicomid clams, alvinellid polychaetes, amphipods, and crabs
Northeast Pacific	Vestimentiferan tubeworms excluding <i>Riftiidae</i> , polychaetes, and gastropods
Western Pacific	Barnacles, limpets, bathymodiolid mussels, “hairy” gastropod, vesicomid clams, and shrimp
Central Indian Ridge	Caridean shrimp <i>Rimicaris kairei</i> , and mussels, “scaly” gastropods, and anemones

- 화학합성이라는 매우 독특한 열수생태계의 존재는 해저열수분출에 의해 생성되는 금속광상의 자원개발을 제한하는 요인으로 작용함. 따라서 자원 개발 후보지역은 이들 생물활동이 약해지거나 소멸된 비활동성/소멸성 분출지역을 대상으로 이루어질 것이나 아직 이들 비활동성 지역에 대한 과학적 이해가 부족함



## 2.2. 관련기술의 시장규모 및 적용가능 분야

### 가. 관련기술의 시장규모

- ◇ 이 연구는 제품생산 등의 상품시장과 직접적인 관련은 없어 관련기술의 시장규모를 파악하기는 어려우나 해저열수광상이라는 해양자원개발을 위한 과학적, 학문적 토대를 수립하기 위한 것으로 이에 따른 효과가 클 것으로 예상함
- ◇ 활동성/비활동성 해저열수광상 탐지는 극한지역에 대한 최신 해양탐사기술이 적용되는 분야로 관련 해양조선산업, 특히 자율형 수중탐사체를 이용한 원격탐사 시스템의 구축은 해양조사 장비관련 산업의 발전에 공헌할 것임

### 나. 관련기술의 적용가능 분야

기술분류	적용 가능 분야
해양탐사기술	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 근접해저면(ROV, AUV) 탐사기술</li> <li>○ 기반암 및 열수변질대 연대측정기술</li> <li>○ 대양저 해저면 및 천부지층 내 자원 탐지 기술</li> </ul>

### 2.3. 국내 연구개발 현황 및 능력분석

- ◇ 국내의 해저열수활동 연구는 지난 1998년 한국해양연구원의 기관고유 사업으로 시작되어 국가연구개발사업으로 약 10년에 걸친 연구경험을 토대로 기존에 알려진 지역의 탐사수행단계에서 독자적인 활동성 플룸 및 열수분출지역 추적이 가능한 탐사수행 능력을 갖추
- ◇ 하지만, 원활한 대양탐사 수행을 위한 대형조사선 및 극한지역 탐사를 위한 유/무인 잠수정의 활용, 열수분출수 및 생물 채취 기술, AUV를 이용한 원격제어탐사기술의 도입은 해양과학기술 선진국들에 비해 상당히 뒤쳐져 있음
- ◇ 탐사획득자료 처리 및 시료의 분석기술은 선진국 기술수준에 근접한 것으로 평가됨. 특히, 최근 미세시료의 동위원소 분석 및 연대측정이 가능한 슈림프(SHRIMP) 장비가 도입됨으로서, 국내의 지화학 분석의 기술수준을 한 단계 끌어올림

### 2.4. 선진국 수준과의 비교

- ◇ 1970년대 후반 동태평양해령과 갈라파고스해령에서 유인잠수정인 앨빈(Alvin)을 이용한 해저열수분출의 발견 이후 첨단 유/무인잠수정 및 탐사시스템이 도입되어온 선진국과 아직 심해에서의 독자적 잠수정 탐사를 수행한 경험이 없는 우리나라의 심해 근접해지면 탐사기술의 격차는 상당히 존재함
- ◇ 하지만, 우리나라 역시 지난 20년간의 심해저 탐사 수행을 바탕으로 조사선 및 광역탐사 기술은 선진국 수준에 근접해있는 것으로 평가할 수 있으며, 현재 진행중인 대형조사선이 새로 건조될 경우 해당 기술수준격차는 더욱 줄어든 것으로 판단됨
- ◇ 해저열수분출 연구는 국제공동연구의 형태로 진행되는 사례가 많으며, 특히 우리나라가 갖추지 못한 근접해지면 탐사 장비의 경우 선진연구기관과의 공동연구 추진을 통해 활용할 수 있을 것으로 예상함
- ◇ 해석 및 분석수준은 선진국수준에 접근한 것으로 평가됨(2.3 참조)

### 3. 연구개발 목표

- 지구조환경 특성에 따른 해저열수작용의 다양성 파악
- 활동성 및 비활동성 열수분출 지역 탐지 기술/장비 개발
- 활동성 및 비활동성 분출구 주변의 지질/화학/생물 특성의 변화 파악
- 열수작용의 조성 및 규모에 영향을 미치는 시공간적 인자를 이해

#### 3.1. 최종목표

- 해저열수작용과 해저열수광상의 생성에 영향을 미치는 공간적 요인 해석
- 해저열수광상의 진화 주기 파악
- 해저열수광상의 진화와 열수기반 생태계의 상관관계 규명

#### 3.2. 단계별 연구 목표

- 제 1단계 (2011년-2013년): 해저열수광상 특성 평가 및 중점 연구대상 지역 선정  
기 확보된 해저열수광상 분포지역을 대상으로 열수활동 및 특성 평가를 통해 활동성 및 비활동성 열수분출지역이 공존하여 열수광상의 진화연구를 위한 중점 연구지역을 선정함. 선정된 탐사지역을 대상으로 광역플룸 조사 및 근접해저면 지형/영상자료 획득을 이용한 활동성 열수분출지역을 판별하고, 지구물리 조사기법을 통해 열수분출이 멈춘 비활동성 분출지 및 퇴적물/용암으로 피복된 소멸성 열수분출지역을 파악함. 특히, 자율형 수중탐사체(AUV)를 이용한 원격탐사 기법을 외국연구기관과 공동으로 탐사현장에 적용함

□ 제 2단계 (2014년-2016년): 해저열수광상의 진화주기 파악

1단계를 통해 선정된 중점 연구지역에 분포하는 활동성/비활동성 열수광상을 대상으로 연대측정을 통해 열수활동 시기를 판별하고 진화단계를 파악함. 각 진화 단계에 따른 열수광상의 지질, 광물 특성 변화를 이해하고 열수분출구 주변 생물상 변화와의 상관관계를 해석함

□ 제 3단계 (2017년-2019년): 해저열수광상의 진화와 열수기반 생태계의 상관관계를 규명하고 개발에 따른 보전방안 도출

1단계와 2단계에서 도출된 결과를 바탕으로 활동성 및 비활동성 열수광상의 규모를 파악하고 이에 영향을 주는 시공간 요인을 도출함. 또한 비활동성 열수분출지역의 산출 빈도와 범위를 파악함. 열수광상의 진화에 따른 분출지역의 지질/화학 특성변화가 주변 생태계에 미치는 영향 파악하고 이를 통해 열수기반 생태계의 생성/소멸 주기성을 해석. 또한 열수기반 저서생물의 생태주기를 파악함으로써 열수광상 개발시 비개발 광체로의 이전 등의 보존 방안을 도출함

## 4. 연구내용 및 범위

### 4.1. 단계별 수행 연구 개발 과제

단 계	연구 개발 과제
<p>제 1단계 (2011년-2013년) 해저열수광상 특성평가 및 중점 연구대상 지역 선정</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 지구조 특성에 따른 해저열수광상 특성 평가</li> <li>▶ 활동성/비활동성 해저열수광체 탐지를 위한 광역탐사 및 원격탐사 기법 개발 및 실험역 탐사 적용</li> <li>▶ 열수활동 지역 평가를 통한 활동성/비활동성 열수분출지역이 공존하는 중점 연구지역 선정</li> </ul>
<p>제 2단계 (2014년-2016년) 해저열수광상의 진화주기 파악</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 활동성/비활동성 열수광상의 연대측정 및 진화단계 해석</li> <li>▶ 진화단계에 따른 열수광체의 물리/화학 특성 변화 및 변질 단계 파악</li> <li>▶ 열수분출지역의 진화에 따른 분출구의 지질/화학 특성변화가 주변 생태계에 미치는 영향 파악</li> </ul>
<p>제 3단계 (2017년-2019년) 해저열수광상의 진화와 열수기반 생태계의 상관관계를 규명하고 개발에 따른 보전방안 도출</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 비활동성 열수분출지역의 산출 빈도 및 범위 파악</li> <li>▶ 활동성/비활동성 열수분출지역의 규모해석 및 영향요인 파악</li> <li>▶ 열수광상의 진화단계에 따른 분출구의 지질/화학 특성변화가 주변 생태계에 미치는 영향 파악</li> <li>▶ 열수분출지역의 생성/소멸 주기성 해석</li> <li>▶ 해저열수광상 개발에 따른 열수생태계 보전방안 수립</li> </ul>

## 4.2. 연구대상기술의 개발 가능성

### ◇ 해저열수광상 특성 평가 및 중점 연구대상 지역 선정

- 현재 활동성 열수플룸의 추적기술은 구축되어 있으며, DTSSS를 활용한 근접해저면 지형/지질 특성과 연동한 열수분출지 추적은 현재의 연구인프라로 가능함
- 비활동성 열수분출지역 탐사기술은 심해 지자기 탐사기법을 이용해야 하며, 현재 일부 탐사경험이 수립되어 있음. 하지만, 탐사기법상 AUV를 활용한 원격탐사시스템을 도입하는 것이 유리하며, 이를 위해 외국 해양연구기관의 AUV 활용을 위한 공동연구 수행을 통해 연구 가능함
- 현재 우리나라는 통가해저열수광상, 피지해저열수광상, 인도양 해저열수광상 등 상이한 지구조환경에 부존하는 열수광상을 독자적으로 확보하고 있으며 이들 광상 특성에 따른 중점연구지역 선정이 유리함

### ◇ 해저열수광상의 진화주기 파악

- 열수분출지역의 연대측정은 현재 국내에 도입되어 있는 동위원소분석 시스템을 활용하여 수행가능함
- 열수분출지역의 시료채취를 위한 근접해저면 조사는 ROV의 활용을 통해 가능하며, 이를 위해 실험역 조사 기능을 갖춘 ROV 탐사 수행이 요구됨.
- 열수분출지역에서 채취된 다양한 시료의 분석 및 해석은 해양연구원 내 구축된 인력풀 및 국내 대학과의 공동연구 수행을 통해 달성 가능
- 국내의 열수기반 생태계 연구 기반은 부족한 편으로 외국기관과의 공동연구 수행이 필요함

### ◇ 해저열수광상의 진화와 열수기반 생태계의 상관관계를 규명하고 개발에 따른 보전방안 도출

- 열수분출지역의 분포범위, 규모해석, 주기성 해석 등은 해당 1-2단계 사업 수행 결과의 해석과 구축된 연구인프라를 활용하여 달성 가능함
- 열수광상 개발에 따른 보전방안은 열수광상 개발을 대비한 국제협력연구를 통해 도출

## 4.3. 기술개발 및 시장점유 가능성

해당사항 없음

## 5. 연구개발 추진전략 및 체계

### 5.1. 기본방안

#### ◇ 현장 조사와 탐사장비 개발의 동시 추진

- 국내에 갖추어지지 않은 장비 및 기술의 적용은 선진연구기관과의 공동연구를 통해 수행한 이후, 독자적 기술개발 및 탐사 수행을 추진
- 초기단계부터 해양조사팀과 기술개발팀이 함께 결집하여 전시용이 아닌 최종사용자가 실해역 연구에 활용될 수 있는 탐사기술/장비 개발

#### ◇ 국내 산·학·연의 연구역량을 결집

- 대학, 연구기관, 관련 산업체 등 핵심연구 인프라를 포괄하는 통합 연구체제 구축
- 현장조사, 탐사기술개발, 침단 분석 등의 전문 역량의 유기적 관계 구축 및 통합 자료 해석

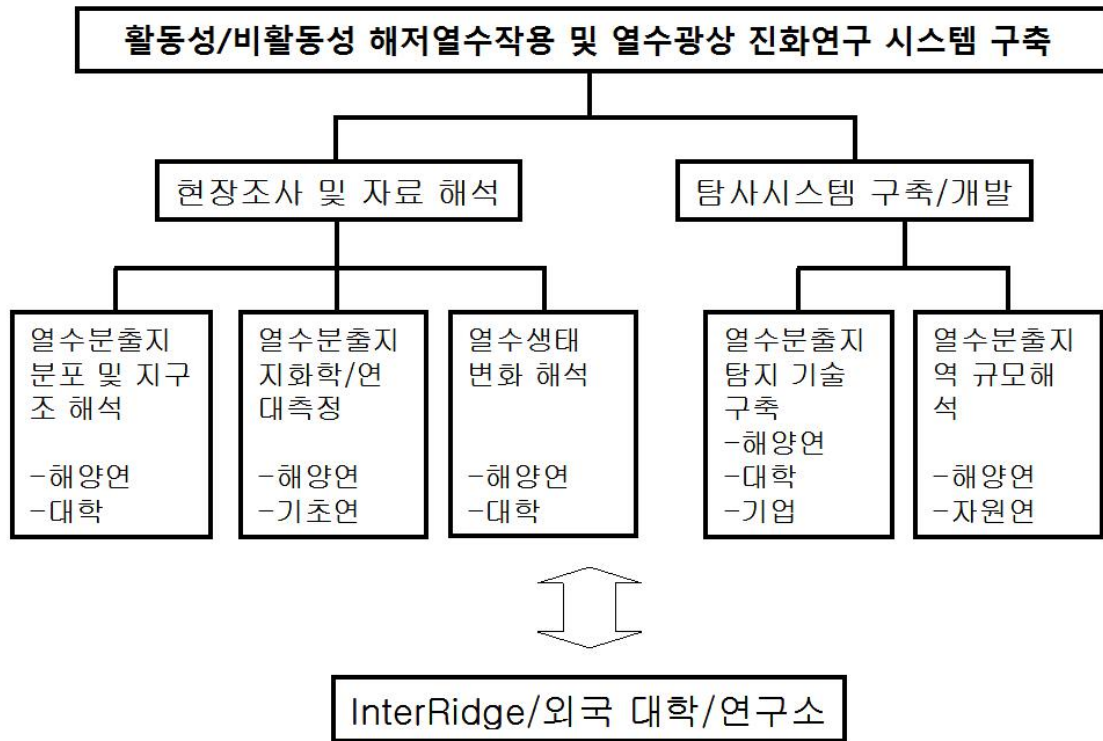
#### ◇ 선진연구기관 및 국제연구그룹과의 공동연구 수행

- InterRidge의 "Seafloor Mineralization" Working Group(SMWG)\*등의 국제 협력연구에 적극 참여하여 연구 초기단계에서 노출되는 장비 및 기술 격차를 극복하고 독자적 연구시스템 기반 구축

Table 2. InterRidge의 SMWG에 속한 해저열수광상 연구 인력풀

이름	국적	소속	전문분야
Maurice Tivey	미국	WHOI	지구물리/지구조
Georgy Cherkashov	러시아	VNIIOkeangeologia	광물/지화학
Yves Frouquet	프랑스	IFREMER	광물/지화학
Mark Hannington	캐나다	Univ. of Ottawa	광상학
K.A. Kamesh Raju	인도	NIO	지구물리/지구조
Yashhiro Kato	일본	JAMSTEC	지화학
Jonguk Kim	한국	KORDI	광물/지화학
Lisa Levin	미국	SIO	열수생태
Rachel Mills	영국	NOC	지화학
Xuefa Shi	중국	FIO	광물/지화학
Ingunn Thorseth	노르웨이	Univ. of Bergen	열수생태
Cindy Von Dover	미국	Duke Univ.	열수생태
Fernando Barriga	포르투갈	Univ. of Lisbon	광상학

## 5.2. 추진전략



### 가. 세부추진전략

- 사업 초기단계에서 InterRidge, 외국대학 및 연구소와의 공동연구 추진을 통해 최고수준의 현장자료 획득을 담보하고 탐사시스템 구축에 필요한 기술수준 확보. 특히, 해저열수연구 관련 실효역 탐사에 연구원의 상호교류를 적극적으로 추진함
- 국내 참여기관 (연구소, 대학, 산업체)의 공동연구의 경우 사업단계에 따라 참여도의 차별화를 부여하여 단계별 목표 달성을 위한 분야별 집중화 수행
- 실제 현장에서 활용 가능한 활동성/비활동성 열수탐사 시스템 구축/개발을 위해 현장 조사 연구팀과 탐사시스템 개발팀의 정기적 아이디어 공유체계를 운영하고 기술개발팀을 현장조사 참여를 적극 유도



나. 단계별 추진전략

추진단계	기본방안	추진전략
제 1단계 2011-2013	활동성 및 비활동성 열수분출지역 탐사기술 도입	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 활동성/비활동성 열수분출지역이 근접한 실패역 탐사지역의 선정</li> <li>▪ 활동성 열수탐지 기술시스템 확보</li> <li>▪ 비활동성 열수분출지역 탐지를 위한 공동연구시스템 구축</li> <li>▪ 원격탐사체를 이용한 열수분출지역 탐지를 위한 공동탐사 수행</li> </ul>
제 2단계 2014-2016	해저열수광상 진화주기에 따른 특성 파악	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 열수분출지역의 지질/생물 시료 채취기술 확보</li> <li>▪ 열수시스템의 연대측정기법 개발</li> <li>▪ 활동성 및 비활동성 열수분출지역의 진화단계에 따른 지화학/생물 변화 파악</li> </ul>
제 3단계 2017-2019	해저열수광상의 진화와 열수기반 생태계의 상관관계 규명 및 환경보전방안 도출	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 비활동성 열수분출지역의 산출 빈도 및 범위 파악</li> <li>▪ 열수분출지역의 진화에 따른 분출구의 지질/화학 특성변화가 주변 생태계에 미치는 영향 파악</li> <li>▪ 열수분출지역의 생성/소멸 주기성 해석</li> <li>▪ 열수광상개발에 따른 열수생태계 보전방안 도입</li> </ul>

### 5.3. 연구개발 추진일정

분류	핵심기술 연구내용	1단계			2단계			3단계			비고
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>지구조 특성에 따른 해저열수광상 특성 평가</li> <li>활동성/비활동성 해저열수광체 탐지를 위한 광역탐사 및 원격탐사 기법 개발 및 실험역 탐사 적용</li> <li>열수활동 지역 평가를 통한 활동성/비활동성 열수분출지역이 공존하는 중점 연구지역 선정</li> </ul>										
	<ul style="list-style-type: none"> <li>활동성/비활동성 열수광상의 연대 측정 및 진화단계 해석</li> <li>진화단계에 따른 열수광체의 물리/화학 특성 변화 및 변질 단계 파악</li> <li>열수분출지역의 진화에 따른 분출구의 지질/화학 특성변화가 주변 생태계에 미치는 영향 파악</li> </ul>										
	<ul style="list-style-type: none"> <li>비활동성 열수분출지역의 산출 빈도 및 범위 파악</li> <li>활동성/비활동성 열수분출지역의 규모해석 및 영향요인 파악</li> <li>열수광상의 진화단계에 따른 분출구의 지질/화학 특성변화가 주변 생태계에 미치는 영향 파악</li> <li>열수분출지역의 생성/소멸 주기성 해석</li> <li>해저열수광상 개발에 따른 열수생태계 보전방안 수립</li> </ul>										

## 6. 기대성과 및 활용방안

### 6.1. 기대성과

#### 기 대 성 과

- ▶ 자원개발기대와 환경피해 우려가 공존하는 해저열수광상 등 해양광물 자원에 대한 학문적 이해의 폭을 넓힘으로서 적절한 개발대상 선정 및 환경보전방안을 수립하여 실질적인 개발 시스템에 기여함
- ▶ 과거의 열수활동에 의해 생성된 비활동성/소멸성 열수분출지역에 대한 탐사기술을 개발을 통해 해저열수광상 자원개발대상을 확대시킬 수 있음
- ▶ 열수분출의 진화에 따른 구성요인 특성변화를 파악함으로써 열수생태계라는 중요한 생명환경의 보존을 담보할 수 있는 기반을 구축함

### 6.2. 활용방안

#### 활 용 방 안

- ▶ 해저열수광상의 진화에 따른 열수분출지역의 지질/생물학적 변화를 파악함으로써 해저열수광상개발에 대한 광업규칙 및 지침 제정에 주도적으로 대처하고 해양광물자원의 지속가능한 개발을 위한 제반 여건 마련
- ▶ 열수분출지역 탐지를 위한 원격탐사 시스템은 다양한 목적의 해저면 탐사에 널리 이용될 수 있음. 특히, 해저자원 개발을 위한 탐사에 매우 유용하게 활용될 것임
- ▶ 21세기 해양시대를 주도할 해양개발기술의 획기적 발전을 이룩하고 새로운 해양산업을 창출하는 등 기술파급 및 해양산업기술 발전유도

## 7. 결론 및 정책적 시사점

### 7.1. 결론

#### 결론

- ▶ 최근 가속화되고 있는 해저열수광상 개발 동향은 새로운 해저자원의 개발이라는 기대와 함께 해양환경 피해에 대한 우려의 목소리가 함께 높아짐. 기존의 해저열수광상 연구는 일부 활동성 분출지역에 한정되어 있으며 실제 개발대상으로 지목되는 비활동성 광상에 대한 학문적 연구 성과는 작음
- ▶ 현재 알려진 활동성 열수분출구의 연대는 수십 년에서 수만 년으로 다양하며, 열수분출의 생성주기 또한 생성지역에 따라 차이가 큰 것으로 파악됨. 하지만, 열수분출의 중지와 소멸에 따른 분출구의 변화(변질작용, 생물군 변화 등)는 아직 잘 알려져 있지 않음
- ▶ 해저열수활동이 화산활동에 수반됨을 감안할 때 과거의 열수작용에 의해 생성된 비활동성 열수광상은 활동성 열수광상에 비해 더 많이 분포하고 있을 것으로 예측되나 그 탐지기술은 아직 초기단계에 머물러 있으며, 따라서 원격탐사 기술 등을 활용한 비활동성 광체 탐지기술 개발이 필요함
- ▶ 해저열수광상의 진화 연구는 주로 활동성 지역에 한정되어 있는 해저열수작용 연구공간을 비활동성 지역으로 확대할 수 있는 토대를 마련하며, 이는 열수분출 및 그 구성요소의 진화에 대한 이해의 폭을 넓히는 한편, 열수생태계라는 중요한 환경에 대한 피해를 최소화하면서 해저열수광상을 개발에도 활용될 것임

## 7.2. 정책적 시사점

### 정책적 시사점

- ▶ 이 연구를 통해 해저열수광상의 진화단계를 파악하고 실제 개발대상이 되는 탐사지역에 적용함으로써 개발가능한 광체부존지역을 선정하고 열수생태를 보호할 수 있는 환경보전방안을 수립하는 등 동 자원 개발의 실제 개발에 필요한 학문적 토대를 제공함
- ▶ 극한환경에 분포하는 해저열수 분출지역에 대한 원격탐사체 탐지기술을 확보함으로써 우리나라의 해양 연구개발의 수준을 한 단계 끌어올리는 동시에 보다 향상된 연구 자료를 토대로 국가적 현안인 해양영토관리, 해양환경보전 등의 정책수립을 지원함

## 8. 소요예산

□ 총 연구비 : 180억( 9 년간)

(단위 : 억원)

분 야	1단계			2단계			3단계			합 계
	'11	'12	'13	'14	'15	'16	'17	'18	'19	
열수분출지역 분포 및 지구조해석	3	3	3	4	5	5	3	3	3	32
열수분출지역 지화학 및 연대측정	3	3	3	4	5	5	3	3	3	32
열수생태변화 해석	1	2	2	2	5	5	4	4	4	29
열수분출지 탐지기술 구축	1.5	4	4	5	10	10	3	3	3	43.5
열수분출지역 규모 해석	1.5	3	3	5	5	5	7	7	7	43.5
계	10	15	15	20	30	30	20	20	20	180

## Chapter II. 연구 논문 성과

- 1) 김종욱, 이경용, 김정훈 (2010) Metal-bearing molten sulfur collected from a submarine volcano: Implications for vapor transport of metals in seafloor hydrothermal system. *Geology*, in press

Publisher: GSA  
Journal: GEOL: Geology  
Article ID: G31665

1 Metal-bearing molten sulfur collected from a submarine  
2 volcano: Implications for vapor transport of metals in seafloor  
3 hydrothermal systems

4 **Jonguk Kim\*, Kyeong-Yong Lee, and Jung-Hoon Kim**

5 *Deep-sea & Marine Georesources Research Department, Korea Ocean Research &*

6 *Development Institute, Ansan, P.O. Box 29, Seoul 425-600 Korea*

7 \*E-mail: jukim@kordi.re.kr

8 **ABSTRACT**

9 Gray, metal-bearing molten sulfur was collected from the central volcanic cone of an  
10 active off-axis caldera (MTJ-1) in the northeastern Lau Basin, SW Pacific, during **an expedition**  
11 **for hydrothermal vents** undertaken by the Korea Deep Ocean Study (KODOS) program in 2006.  
12 The molten sulfur enveloped the frame and chain bag of the dredge at a depth of ~1700 m.  
13 Microscopically, the sulfur matrix contains numerous covellite (CuS) inclusions of various sizes  
14 and **irregular** shapes, indicating their formation via volcanic sublimation. The molten sulfur is  
15 enriched in elements commonly associated with magmatic input, including Cu, As, Au, Bi, Te,  
16 and Sb. The low sulfur-isotope composition of the sulfur ( $\delta^{34}\text{S} = -7.5\text{‰}$  to  $-8.2\text{‰}$ ) indicates an  
17 origin via the magmatic degassing of  $\text{SO}_2$  and disproportionation. The present results represent

18 field-scale evidence for metal transport via sulfur-rich volcanic degassing in submarine massive  
19 sulfide deposits. The molten sulfur deposit plays an important role in enhancing the efficiency of  
20 the transfer of magmatic fluid to the hydrothermal system.

## 21 **INTRODUCTION**

22         The occurrence of subaqueous molten sulfur has been reported at many crater lakes  
23 located on active volcanoes, such as Poas (Costa Rica), Kawah Ijen (Indonesia), Copahue  
24 (Argentina), and Kusatsu-Shirane (Japan) (Oppenheimer and Stevenson, 1989; Delmelle and  
25 Bernard, 1994; Takano et al., 1994; Delmelle and Bernard, 2000). The molten sulfur is thought  
26 to have originated by the melting of sulfur trapped within lake-bed sediment, with the melting  
27 occurring in response to increasing temperature (Oppenheimer and Stevenson, 1989), or to have  
28 formed directly via the disproportionation reaction of SO<sub>2</sub> (Delmelle and Bernard, 2000). Pools  
29 of molten sulfur within acid crater lakes may play a role in the formation of acid-sulfate-type  
30 epithermal ore deposits (Delmelle and Bernard, 1994; Takano et al., 1994).

31         Recently, molten sulfur pools were observed on the summits of the Nikko and Daikoku  
32 submarine volcanoes, Mariana Arc (Embley et al., 2007; Nakamura et al., 2009). The discovery  
33 of these pools at both seamounts suggests that such pools may be common in submarine arc  
34 volcanoes. The study of such pools may aid our understanding of the role of magmatic fluid in



35 the formation of hydrothermal systems with high volatile contents, as occurs in subduction-  
36 related volcanic arcs and back-arc environments. However, few previous studies have examined  
37 molten sulfur pools at submarine volcanoes, partly due to difficulties in accessing such  
38 environments and consequently in making observations and obtaining samples.

39         Samples of molten sulfur collected from various crater lakes vary in color from yellow to  
40 black, reflecting the type and amount of impurities such as sulfides (Delmelle and Bernard,  
41 2000). Delmelle and Bernard (1994) proposed that disseminated sulfides in sulfur spherules from  
42 Kawah Ijen crater lake formed via a reaction between upward-streaming H<sub>2</sub>S-bearing gases and  
43 metals dissolved in the acidic waters. However, the volatile transport of metals in magmatic  
44 gases should also be considered in explaining the source of metals, especially in sulfur-bearing  
45 magmatic-hydrothermal systems (e.g., Nagaseki and Hayashi, 2008; Seo et al., 2009).

46         In this paper, we report the presence of gray, metal-bearing molten sulfur at the central  
47 cone of an off-axis caldera (MTJ-1) in the northeastern Lau Basin, SW Pacific (Fig. 1). A strong  
48 hydrothermal plume signal was detected from the central dacitic cone of the MTJ-1 caldera (Kim  
49 et al., 2009). We provide the first detailed account of the mineralogical and geochemical features  
50 of molten sulfur and associated sulfide inclusions collected from a submarine volcano, and

51 examine the origin of metal sulfides and molten sulfur in submarine magmatic-hydrothermal  
52 systems.

### 53 **MOLTEN SULFUR FROM MTJ-1 CALDERA**

54 MTJ-1 (also called as volcano O; Arculus, 2005) is an off-axis active caldera located ~45  
55 km east of the Northeast Lau Spreading Center (NELSC). The caldera consists of a ring-shaped  
56 caldera wall (~10 km in diameter) and a central volcanic cone (Fig. 1). During the Korea Deep  
57 Ocean Study (KODOS) H-06 cruise, volcanic and hydrothermal systems were investigated and  
58 sampled along NELSC and within the MTJ-1 caldera. A strong hydrothermal plume signal,  
59 possibly produced by focused venting, was detected by conductivity-temperature-depth (CTD)  
60 tows and casts at a depth of ~1,200 m near the central cone of the caldera (Kim et al., 2009).  
61 Dacite lavas, possibly derived from the adjacent Tonga Arc and the back-arc spreading center  
62 (Bloomer and Wright, 1996), were recovered from both the central cone and caldera wall.

63 Gray, metal-bearing molten sulfur was collected from the northeast flank of the central  
64 volcanic cone of the caldera. The samples of solidified molten sulfur enveloped the frame and  
65 chain bag of the dredge sampler and maintained their plasticity after recovery of the dredge from  
66 a depth of ~1,700 m (Fig. 2). Pieces of fresh dacitic lava and hydrothermally altered rocks with  
67 fine-grained pyrite and alunite were sampled together with molten sulfur by the same dredge,

68 indicating the occurrence of submarine hydrothermal activity and mineralization around the  
69 sampling site.

70 Various forms of molten sulfur were collected from the MTJ-1 caldera. The molten sulfur  
71 generally occurred as massive blocks (5–10 cm in size) or as a quenched mixture of gray and  
72 yellow sulfur (Fig. 2B). Several pieces of tabular sulfur (thickness, ~1 cm) were found in the  
73 dredged samples (Fig. 2C), possibly representing part of the thin sulfur crust formed at the  
74 interface between seawater and a molten sulfur pool.

## 75 **RESULTS AND DISCUSSION**

### 76 **Sulfides Associated with Molten Sulfur**

77 Copper, arsenic, and iron sulfides, mainly covellite with trace amounts of Cu-As sulfosalt  
78 (tennantite?) and pyrite, are observed as fine inclusions in the molten sulfur (Fig. 3). Covellite is  
79 readily identified by its characteristic blue color and strong anisotropy, as well as the results of  
80 microprobe analyses (Figs. DR1 and DR2 in the supplementary material). The covellite  
81 inclusions are poorly crystallized and of various sizes and **irregular** shapes, and are commonly  
82 seen in the sulfur matrix. Some covellites occur as thin, circular inclusions (Fig. 3B) that indicate  
83 their formation from a gas phase (i.e., an origin via sublimation). **Covellite is usually found as a**  
84 **secondary hydrothermal mineral in many copper deposits. However, the covellite occur as a**

85 separate single grain and no indication that covellite replaces any primary mineral was observed  
86 in the molten sulfur. The results of microprobe analyses and examinations of scanning electron  
87 microscope (SEM) images reveal the occurrence of many anhedral micro-inclusions (<1  $\mu\text{m}$ ) of  
88 covellite of irregular shapes within the sulfur matrix. Euhedral to subhedral pyrite is generally  
89 concentrated at the surface of sulfur aggregates or occupies openings and pores within the sulfur  
90 matrix. Cu-As sulfosalts generally occur as intergrowths with covellite (Fig. 3C and 3D).  
91 Observations by reflected light microscopy and SEM indicate that the covellite and Cu-As  
92 sulfosalt co-precipitated with molten sulfur (or were transferred and introduced to the molten  
93 sulfur as a gas phase), whereas pyrite was incorporated into the molten sulfur as a foreign  
94 material.

95 Bulk samples of the gray sulfur contain high concentrations of Cu, As, and Fe, consistent  
96 with the presence of sulfide minerals. The sulfur is also enriched in several trace metals. To  
97 examine the enrichment of trace metals, enrichment factors (EF, Zoller et al., 1983) relative to  
98 fresh dacite are calculated for the molten sulfur and other hydrothermal precipitates (Table 1).  
99 Although sulfide inclusions make up only a small fraction of the molten sulfur, the molten sulfur  
100 is significantly enriched in elements that are commonly associated with magmatic input (i.e. Au,  
101 Cu, As, Cd, Mo, Ni, Bi, Sb, Se, and Te; Table 1) compared to sulfide chimneys from the

102 NELSC. The enrichment of trace metals in the gray sulfur can be attributed to the covellite  
103 inclusions, which also suggest that the covellite is a primary mineral via volcanic sublimation  
104 rather than a secondary hydrothermal mineral.

### 105 **Formation of the Molten Sulfur**

106 In addition to the molten sulfur collected as distinct deposits (Fig. 2), several samples of  
107 altered dacite contain elemental sulfur precipitates within vesicles and cracks. The pyrite and  
108 elemental sulfur within altered dacite show similar ranges of  $\delta^{34}\text{S}$  ratios (i.e.,  $-3.1\text{‰}$  to  $+0.8\text{‰}$   
109 for pyrite and  $-2.9\text{‰}$  to  $-2.1\text{‰}$  for elemental sulfur) (Fig. 4). In contrast, the molten sulfur has  
110  $\delta^{34}\text{S}$  ratios ranging from  $-8.2\text{‰}$  to  $-7.5\text{‰}$ , except for one bulk sample of tabular sulfur ( $\delta^{34}\text{S} = -$   
111  $5.1\text{‰}$ ) that contains fragments of pyrite and sulfur associated with altered dacite. Sulfate  
112 minerals, mainly natroalunite, have sulfur isotope ratios between  $+13.2\text{‰}$  and  $+19.1\text{‰}$ , which is  
113 distinctly lower than the values of seawater sulfate ( $\delta^{34}\text{S} = +21.0 \pm 0.2\text{‰}$ ; Shanks et al., 1995).

114 The overall sulfur isotope ratios of sulfide, elemental sulfur, and sulfate from the MTJ-1  
115 caldera are consistent with the disproportionation of magmatic  $\text{SO}_2$ , as follows:  $3\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} =$   
116  $\text{S}(0) + 2\text{H}^+ + 2\text{HSO}_4^-$  or  $4\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}^+ + 3\text{HSO}_4^-$  (Drummond, 1981). However,  
117 contrasting ranges of  $\delta^{34}\text{S}$  values observed in the molten sulfur compared with the sulfide and  
118 elemental sulfur associated with altered dacite cannot be explained simply by one reaction. If we

119 assume that both the molten sulfur and elemental sulfur were formed by disproportionation, the  
120 difference in  $\delta^{34}\text{S}$  values would be attributed to different temperatures during sulfur formation in  
121 each case. According to equilibrium fractionation factors for the disproportionation reaction, as  
122 proposed by Kusakabe et al. (2000), the formation temperatures for the molten sulfur and  
123 elemental sulfur associated with altered dacite are 330 °C and 450 °C, respectively. The  $\delta^{34}\text{S}$   
124 value of sulfate was chosen as the lowest value (+13.2‰) among the measured alunite samples  
125 because higher  $\delta^{34}\text{S}$  values obtained for alunite may reflect the mixing with seawater sulfate. **The**  
126 **multiple reactions of different temperature ranges would be expected at the active submarine**  
127 **volcanoes like the study area.**

## 128 **Possible Source of Metal and Implications for the Formation of Volcanogenic Massive**

### 129 **Sulfide Deposits**

130 The metal-bearing molten sulfur analyzed in the present study is comparable to fumarole  
131 sublimates found at active subaerial volcanoes (Williams-Jones and Heinrich, 2005). Covellite  
132 has also been reported to form in the sublimates of volcanic vapors (Ramdohr, 1980). (In fact,  
133 covellite was named after Nicola Covelli, who first described the mineral in volcanic sublimate  
134 at Mount Vesuvius). Field observations and the results of laboratory experiments indicate that  
135 vapor transport of metals is essential for the formation of subaerial epithermal and porphyry-type

136 ore deposits (Williams-Jones and Heinrich, 2005). In studies of seafloor hydrothermal vents,  
137 evidence has been reported for the presence of magmatic SO<sub>2</sub> with an anomalously low sulfur-  
138 isotope composition of sulfides and elemental sulfur, in a number of arc and backarc settings  
139 (Hannington et al., 2005). The role of magmatic fluids, however, is poorly understood in the  
140 formation of submarine massive sulfide (SMS) deposits, especially in terms of the source of  
141 metals (Yang and Scott, 2002).

142         Returning to the present study, the occurrence of covellite inclusions, combined with the  
143 elemental and sulfur isotope compositions of the gray molten sulfur, suggests that the metals and  
144 sulfur originated from magma via volcanic degassing. Among the enriched metals in the gray  
145 sulfur samples, As and Sb are sufficiently volatile to have been carried to the seafloor by a gas  
146 phase. In contrast, Cu, Fe, and Bi (and possibly Au) are less volatile and are generally known to  
147 partition strongly into liquid rather than vapor (Delmelle and Bernard, 1994; Williams-Jones et  
148 al., 2002). Recently, however, studies of melt inclusions have yielded direct evidence for metal  
149 transport within magmatic fluid in seafloor hydrothermal systems and in subaerial volcanic  
150 hydrothermal systems (Yang and Scott, 2006 and references therein). In addition, Nagaseki and  
151 Hayashi (2008) noted that many previous experiments on the liquid–vapor partitioning of metals  
152 were performed in sulfur-free or sulfur-poor systems, and showed that Cu preferentially

153 partitions into the vapor phase in sulfur-bearing systems. Seo et al. (2009) also reported evidence  
154 for the dominant role of sulfur in the transport of Cu and Au within magmatic hydrothermal  
155 systems. In addition to the vapor formed in equilibrium with brine described above, Zajacz and  
156 Halter (2009) showed that Cu and Ag are strongly compatible in sulfur-rich vapor phase released  
157 directly from the magma. Mavrogenes et al. (2010) also suggested the formation of high-  
158 sulfidation copper-gold deposits in response to expansion of magmatic vapor as it released from  
159 magmatic reservoir to fracture arrays near surface, which indicates the single phase magmatic  
160 fluid can transport ore metals directly to the near surface condition.

161 While the occurrence of melt inclusions provides direct microscale information on  
162 magmatic fluid as a source of metals, the molten sulfur analyzed in the present study provides  
163 field-scale evidence for metal transport to the seafloor via sulfur-rich volcanic degassing within  
164 submarine massive sulfide deposits. In the case that magmatic fluid is released to the seawater  
165 above a submarine volcanic system, the magmatic contribution to the formation of the  
166 hydrothermal deposits would be insignificant. Thus, the occurrence of a molten sulfur deposit,  
167 where the condensation of metal-transporting magmatic vapor may occur, would play an  
168 important role in enhancing the efficiency of transferring magmatic fluid to the hydrothermal



169 system (i.e., enhance the leaching, by hydrothermal fluids, of condensed magmatic sulfides in the  
170 sulfur deposit).

## 171 **ACKNOWLEDGMENTS**

172 We thank the crew of the R/V *Onnuri* and onboard scientists for their assistance  
173 during the cruise KODOS 06H. We also thank reviewers for helpful comments on the  
174 manuscript. This work was financially supported by funds from the Ministry of Land,  
175 Transport and Maritime Affairs (PM55881), and in part by the Korea Ocean Research and  
176 Development Institute (PE98419).

## 177 **REFERENCES CITED**

178 [Arculus, R.J., 2005, Arc-backarc systems of northern Kermadec-Tonga: Proceedings of 2005  
179 New Zealand Minerals Conference, p. 45-50.](#)

180 Bloomer, S.H., and Wright, D.J., 1996, Summary of site survey cruise results, Boomerang Leg  
181 08, in support of Proposal 451, Ocean Drilling in the Tonga Forearc: Subduction  
182 Geodynamics, Arc Evolution, and Deformation Processes at a Non-Accretionary  
183 Convergent Margin, Ocean Drilling Program Site Survey Data Bank, Palisades, New York.

- 184 Delmelle, P., and Bernard, A., 1994, Geochemistry, mineralogy, and chemical modeling of the  
185 acid crater of Kawah Ijen Volcano, Indonesia: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58,  
186 p. 2445–2460, doi:10.1016/0016-7037(94)90023-X.
- 187 Delmelle, P., and Bernard, A., 2000, Volcanic lakes, *in* Sigurdsson, H. et al., eds., *Encyclopedia*  
188 *of volcanoes*: San Diego, Academic Press, p. 877–895.
- 189 Drummond, S.E., 1981, Boiling and mixing of hydrothermal fluids: Chemical effects on mineral  
190 precipitation [Ph.D. thesis]: The Pennsylvania State University, 380 p.
- 191 Embley, R.W., Baker, E.T., Butterfield, D.A., Chadwick, W.W., Lupton, J.E., Resing, J.A., de  
192 Ronde, C.E.J., Nakamura, K., Unnicliffe, V., Dower, J.F., and Merle, S.G., 2007, *Exploring*  
193 *the submarine ring of fire: Mariana Arc-Western Pacific: Oceanography*, v. 20, p. 68-79.
- 194 Hannington, M.D., de Ronde, C.E.J., and Petersen, S., 2005, Seafloor tectonics and submarine  
195 hydrothermal systems, *in* Hedenquist, J., et al., eds., *100th Anniversary Volume of*  
196 *Economic Geology*, p. 111–141.
- 197 Kim, J., Son, S.K., Son, J.W., Kim, K.H., Shim, W.J., Kim, C.H., and Lee, K.Y., 2009, Venting  
198 sites along the Fonualei and Northeast Lau Spreading Centers and evidence of hydrothermal  
199 activity at an off-axis caldera in the northeastern Lau Basin: *Geochemical Journal*, v. 43,  
200 p. 1–13.

- 201 Kusakabe, M., Komoda, Y., Takano, B., and Abiko, T., 2000, Sulfur isotopic effects in the  
202 disproportionation reaction of sulfur dioxide in hydrothermal fluids: implications for the  
203  $\delta^{34}\text{S}$  variations of dissolved bisulfate and elemental sulfur from active crater lakes: Journal  
204 of Volcanology and Geothermal Research, v. 97, p. 287–307, doi:10.1016/S0377-  
205 0273(99)00161-4.
- 206 Mavrogenes, J., Henley, R.W., Reyes, A.G., and Berger, B., 2010, Sulfosalt melts: evidence of  
207 high-temperature vapor transport of metals in the formation of high-sulfidation lode gold  
208 deposits: *Economic Geology*, v. 105, p. 257-262.
- 209 Nagaseki, H., and Hayashi, K., 2008, Experimental study of the behavior of copper and zinc in a  
210 boiling hydrothermal system: *Geology*, v. 36, p. 27–30, doi:10.1130/G24173A.1.
- 211 Nakamura, K.T., Butterfield, B., Resing, D.A., Chadwick, J., and Embley, W.W., 2009,  
212 Intermediate products of sulfur disproportionation reaction and their physical role in effusive to  
213 explosive submarine volcanic activity: *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, v.  
214 90 (52), Abstract V51D-1715.
- 215 Oppenheimer, C., and Stevenson, D., 1989, Liquid sulphur lakes at Poás Volcano: *Nature*,  
216 v. 342, p. 790–793, doi:10.1038/342790a0.

- 217 Ramdohr, P., 1980, The ore minerals and their intergrowths, 2nd edition: Berlin, Pergamon  
218 press, 1205 p.
- 219 Seo, J.H., Guillong, M., and Heinrich, C.A., 2009, The role of sulfur in the formation of  
220 magmatic-hydrothermal copper-gold deposits: Earth and Planetary Science Letters, v. 282,  
221 p. 323–328, doi:10.1016/j.epsl.2009.03.036.
- 222 Shanks, W.C., III, Böhlke, J.K., and Seal, R.R.I., 1995, Stable isotopes in mid-ocean ridge  
223 hydrothermal systems: interactions between fluids, minerals, and organisms, *in* Humphris,  
224 S.E. et al., eds., Seafloor hydrothermal systems: Physical, chemical, biological, and  
225 geological interactions: Geophysical Monograph. Series 91, p. 194–221.
- 226 Takano, B., Saitoh, H., and Takano, E., 1994, Geochemical implications of subaqueous molten  
227 sulfur at Yugama crater lake Kusatsu-Shirane volcano, Japan: Geochemical Journal, v. 28,  
228 p. 199–216.
- 229 Williams-Jones, A.E., and Heinrich, C.A., 2005, Vapor transport of metals and the formation of  
230 magmatic-hydrothermal ore deposits: Economic Geology and the Bulletin of the Society of  
231 Economic Geologists, v. 100, p. 1287–1312.
- 232 Williams-Jones, A.E., Migdisov, A.A., Archibald, S.M., and Xiao, Z., 2002, Vapor-transport of  
233 ore metals, *in* Hellmann, R., and Wood, S.A., eds., Water-rock interactions, ore deposits,

234 and environmental geochemistry: A tribute to David A. Crerar: The Geochemical Society,  
235 Special Publication 7, p. 279–305.

236 Yang, K., and Scott, S.D., 2002, Magmatic degassing of volatiles and ore metals into a  
237 hydrothermal system on the modern sea floor of the eastern Manus back-arc basin, western  
238 Pacific: *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 97,  
239 p. 1079–1100.

240 Yang, K., and Scott, S.D., 2006, Magmatic fluids as a source of metals in seafloor hydrothermal  
241 systems, *in* Christie, D.M. et al., eds., *Back-arc spreading systems: Geological, biological,*  
242 *chemical, and physical interactions: Geophysical Monograph. Series 166*, p. 163–184.

243 Zajacz, Z., and Halter, W., 2009, Copper transport by high temperature, sulfur-rich magmatic  
244 vapor: Evidence from silicate melt and vapor inclusions in a basaltic andesite from the  
245 Villarrica volcano (Chile): *Earth and Planetary Science Letters*, v. 282, p. 115–121,  
246 doi:10.1016/j.epsl.2009.03.006.

247 Zoller, W.H., Parrington, J.R., and Phelan, J.M., 1983, Iridium enrichment in airborne particles  
248 from Kilauea volcano, January 1983: *Science*, v. 222, p. 1118-1121.

## 249 **FIGURE CAPTIONS**

250 Figure 1. Topographic map of the study area in the northeast Lau Basin, showing the location of  
251 the Northeast Lau Spreading Center (NELSC) and the MTJ-1 caldera. The arrow indicates the

252 location of the molten sulfur sampled from the central volcanic cone. The signal of a  
253 hydrothermal plume was observed at a depth of ~1200 m near the central cone (Kim et al.,  
254 2009).

255 Figure 2. A: Photograph of molten sulfur enveloping the dredge chain. The sulfur samples were  
256 semi-solidified and slowly hardened after recovery of the dredge from a depth of ~1700 m.  
257 Diameter of the dredge chain is ~10 cm. B and C: Photographs of various forms of molten sulfur.  
258 B: Molten sulfur samples occurring as massive blocks and quenched flow of 5–10 cm in size.  
259 The ruler is graduated in centimeters. C: Thin, tabular, crust of molten sulfur that possibly  
260 formed at the interface between a molten sulfur pool and seawater. Grid spacing is 2 cm.

261 Figure 3. Microphotographs and backscattered SEM images of molten sulfur viewed in polished  
262 sections. A: Covellite inclusions (blue color) of **irregular** shapes within a sulfur matrix. B:  
263 Spherical covellite inclusions, possibly indicating their formation from a gas phase. C:  
264 Contrasting occurrences of covellite and pyrite inclusions in a sulfur matrix. Cu-As sulfosalt  
265 (tennantite?) occurs as small inclusions intergrown with covellite. D and E: Backscattered SEM  
266 images of covellite and pyrite inclusions (the analyzed areas are indicated by rectangles in C).  
267 Covellite and Cu-As sulfosalt appear to be co-precipitated with the sulfur matrix (D), whereas  
268 pyrite occurs as trapped foreign material within molten sulfur (E).

269 Figure 4. Sulfur isotope composition of molten sulfur, yellow sulfur, and pyrite associated with  
270 altered dacite from the MTJ-1 caldera. The molten sulfur shows a low and narrow range of  $\delta^{34}\text{S}$   
271 values compared with the pyrite and void-filling sulfur within the dacite. Alunite samples show a  
272 wide range of  $\delta^{34}\text{S}$  values that are lower than values obtained for seawater sulfate.

273 <sup>1</sup>GSA Data Repository item 2011xxx, xxxxxxxx, is available online at  
274 [www.geosociety.org/pubs/ft2011.htm](http://www.geosociety.org/pubs/ft2011.htm), or on request from [editing@geosociety.org](mailto:editing@geosociety.org) or Documents  
275 Secretary, GSA, P.O. Box 9140, Boulder, CO 80301, USA.

276

277

278

TABLE 1. ELEMENTAL COMPOSITIONS OF THE MOLTEN SULFUR, ALTERED AND FRESH DACITE, AND NELSC CHIMNEYS

Element	Unit	D.L.*	Elemental composition <sup>†</sup>				Enrichment Factor (EF) <sup>‡</sup>		
			Gray sulfur (n = 4)	Altered rock (n = 3)	Fresh dacite (mean, n = 17)	NELSC Chimney (n = 5)	Gray sulfur	Altered dacite	NELSC chimney
Au	ppm	0.002	1.7 (0.1–2.8)	0.03 (0.03–0.04)	- <sup>§</sup>	1.6 (0.8–2.2)	1671.1 <sup>#</sup>	14.6	6.6
Ag	ppm	0.1	0.9 (0.6–1.2)	-	-	13.3 (1.2–31.7)	17.1	0.8	1.1
Fe	%	0.01	0.68 (0.11–1.03)	7.2 (4.7–11.1)	5.39	34.0 (26.5–43.1)	0.26	1.1	0.05
Cu	ppm	1	17550 (12100–21500)	199 (145–253)	121	55261 (28100–141000)	291.6	1.4	3.8
Zn	ppm	1	47 (17–99)	113 (73–190)	94	11212 (209–27700)	1.0	1.0	1.0
Pb	ppm	2	2.5 (<2–3)	-	-	137 (47–262)	2.5	0.4	0.6
As	ppm	5	421 (252–641)	12 (9–17)	-	350 (160–723)	169.1	1.9	0.6
Ba	ppm	3	4 (2–6)	224 (170–251)	276	-	0.03	0.7	-
Ca	%	0.01	0.04 (0.03–0.04)	2.28 (0.46–3.72)	3.79	-	0.02	0.5	-
S	%	0.001	>20	7.2 (0.4–14.7)	-	>20	339.1	59.7	1.4
Cd	ppm	0.1	2.2 (1.1–3.5)	-	<0.1	34.4 (3.3–66.9)	44.2	4.2	2.9
Mn	ppm	3	16 (<3–16)	349 (70–876)	1091	205 (32–356)	0.03	0.3	0.002
Mo	ppm	1	55 (12–88)	4 (<1–4)	-	45 (21–88)	110.1	3.3	0.4
Ni	ppm	1	2 (<1–2)	26 (2–72)	20	4 (1–9)	0.2	1.1	0.002
Bi	ppm	0.1	19.1 (11.9–34.9)	-	-	4.2 (2.9–5.0)	384.6	0.8	0.4
Ga	ppm	1	-	24 (15–42)	14	34 (3–64)	-	1.5	0.02
Ge	ppm	0.1	-	<0.1–1	2	2.2 (0.3–3.8)	-	0.4	0.01
Sb	ppm	0.2	28.2 (22–34.3)	1.2 (0.9–1.6)	N.A.	14.2 (3.3–23.1)	283.3	4.9	0.6
Se	ppm	1	5.4 (4.4–6.3)	29.5 (23–36)	-	2.3 (1.3–4.2)	10.9	24.5	0.2
Te	ppm	0.1	1.8 (0.5–3.3)	-	-	6.5 (5.3–7.9)	36.2	0.8	0.6
Tl	ppm	0.1	0.3 (0.1–0.7)	0.2 (<0.1–0.2)	0.1	17 (7–31)	6.5	1.7	1.4

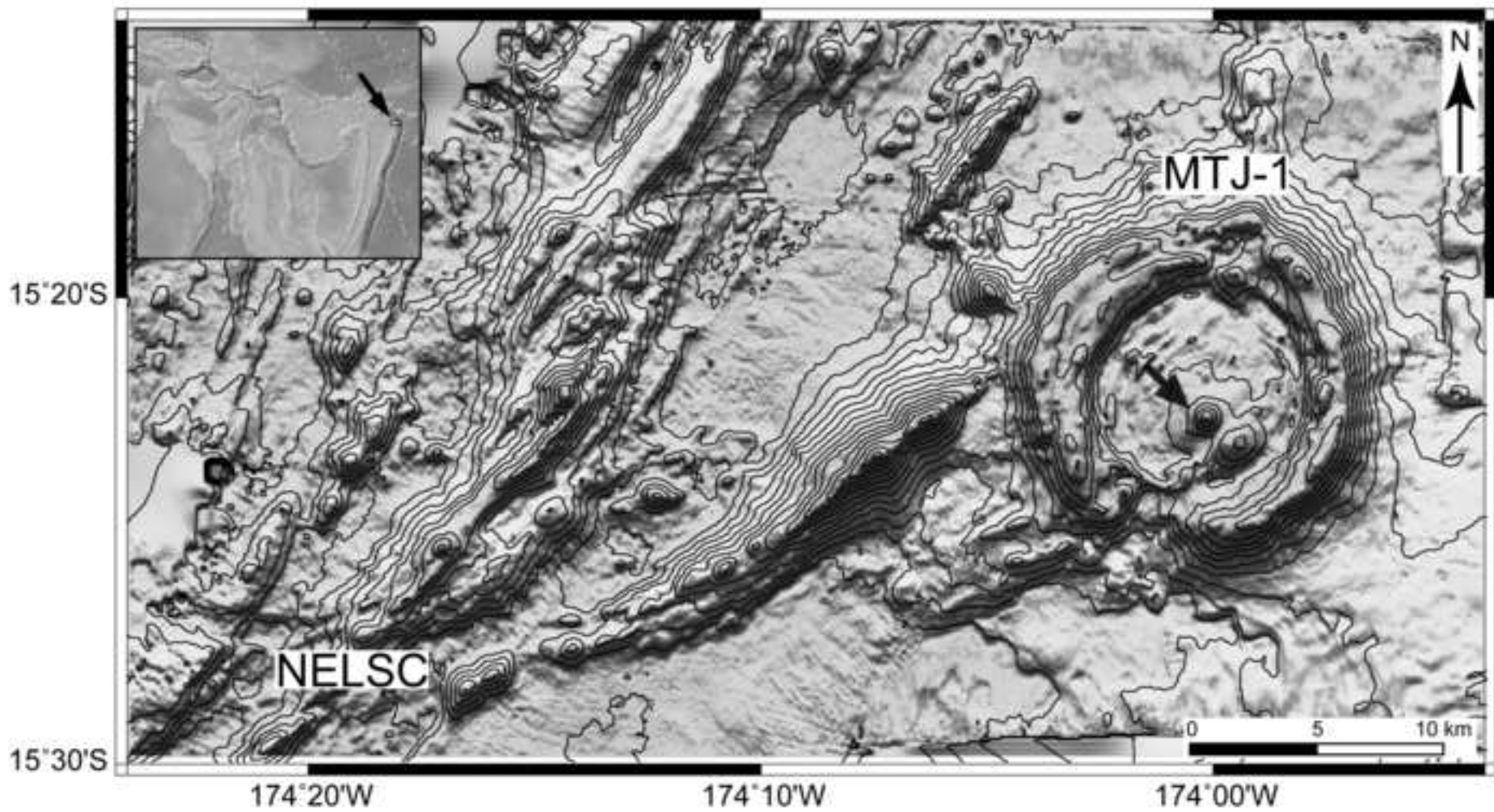
Note:  $EF_i = (E_i/Zn)_{\text{precipitate}} / (E_i/Zn)_{\text{fresh dacite}}$ . Zn is used here as a nonvolatile reference element as Zn preferentially fractionates into the liquid (Nagaseki and Hayashi, 2008).

\*D.L. = Detection Limit. <sup>†</sup>The values of individual analyses are provided in Table DR1 in the supplementary material.

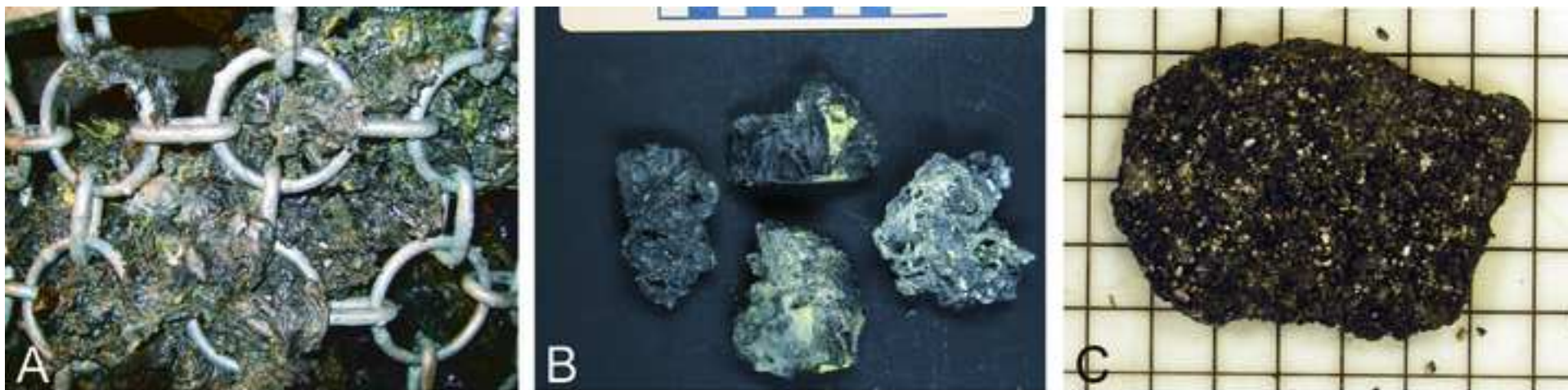
<sup>§</sup>- indicates not analyzed or below detection limit

<sup>#</sup> Detection limit value is used for calculation of EF value in italic for comparison because those values in the fresh dacite are not available.



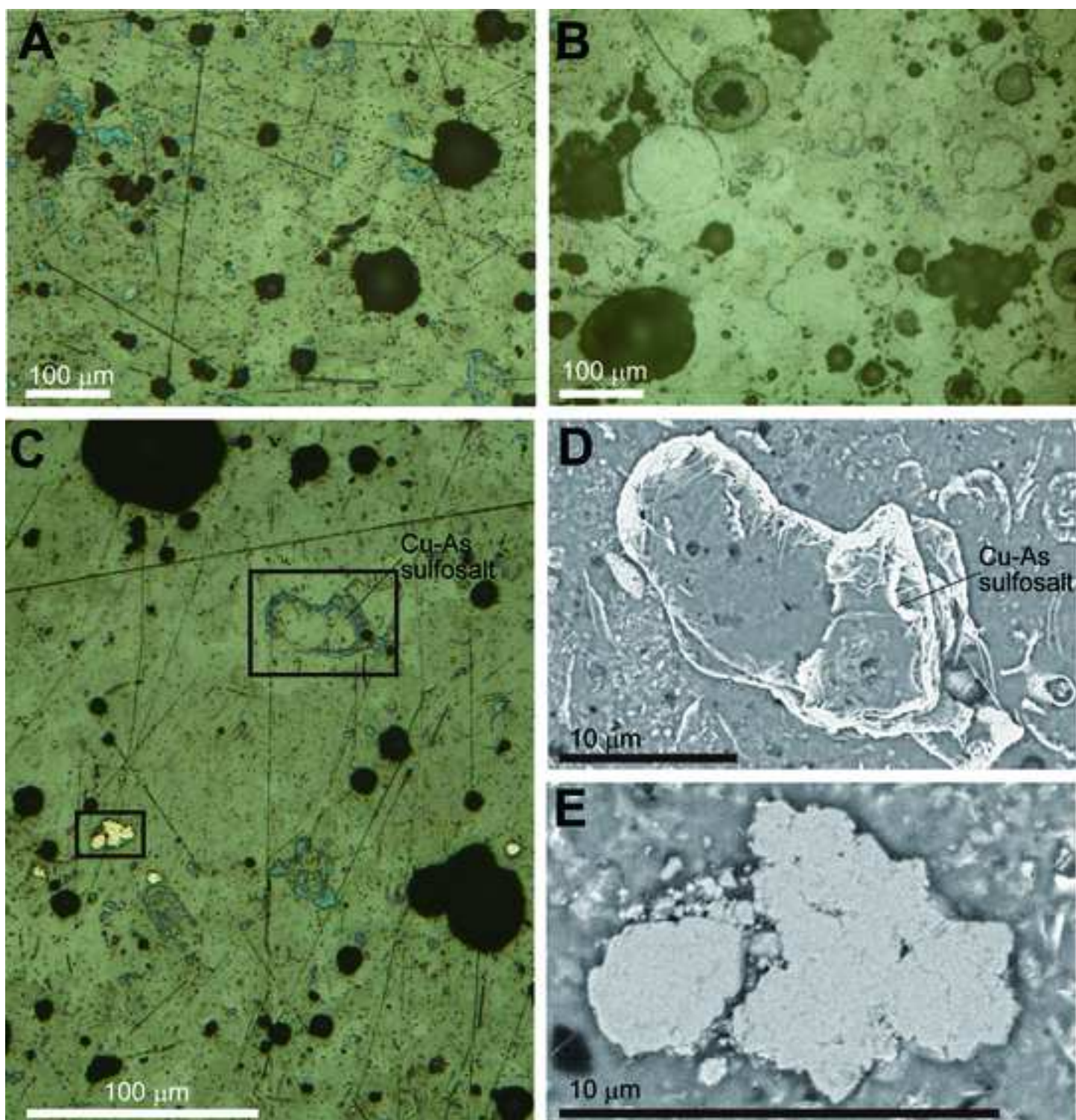


Jonguk\_Kim\_Figure01.jpg

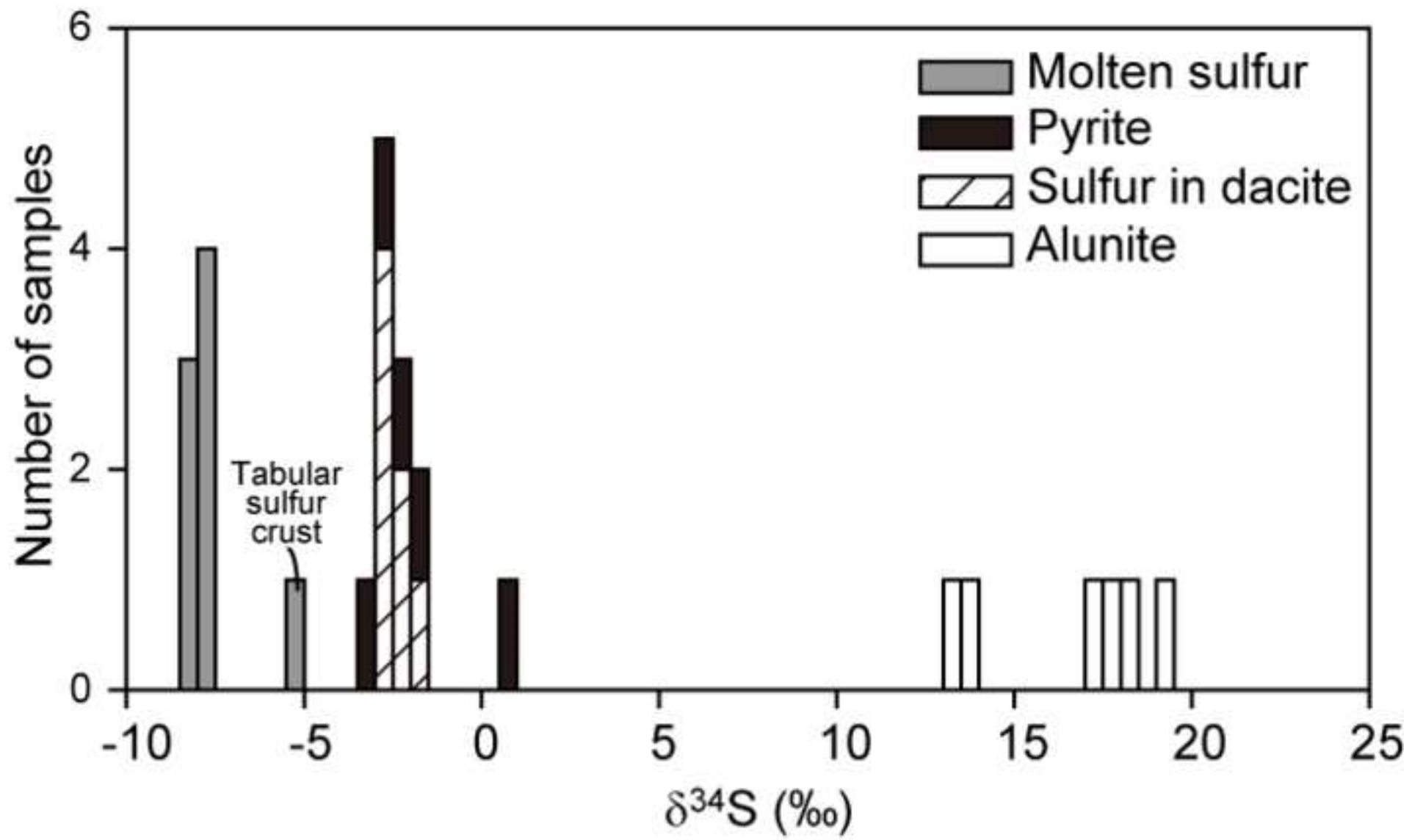


Jonguk\_Kim\_Figure02.jpg



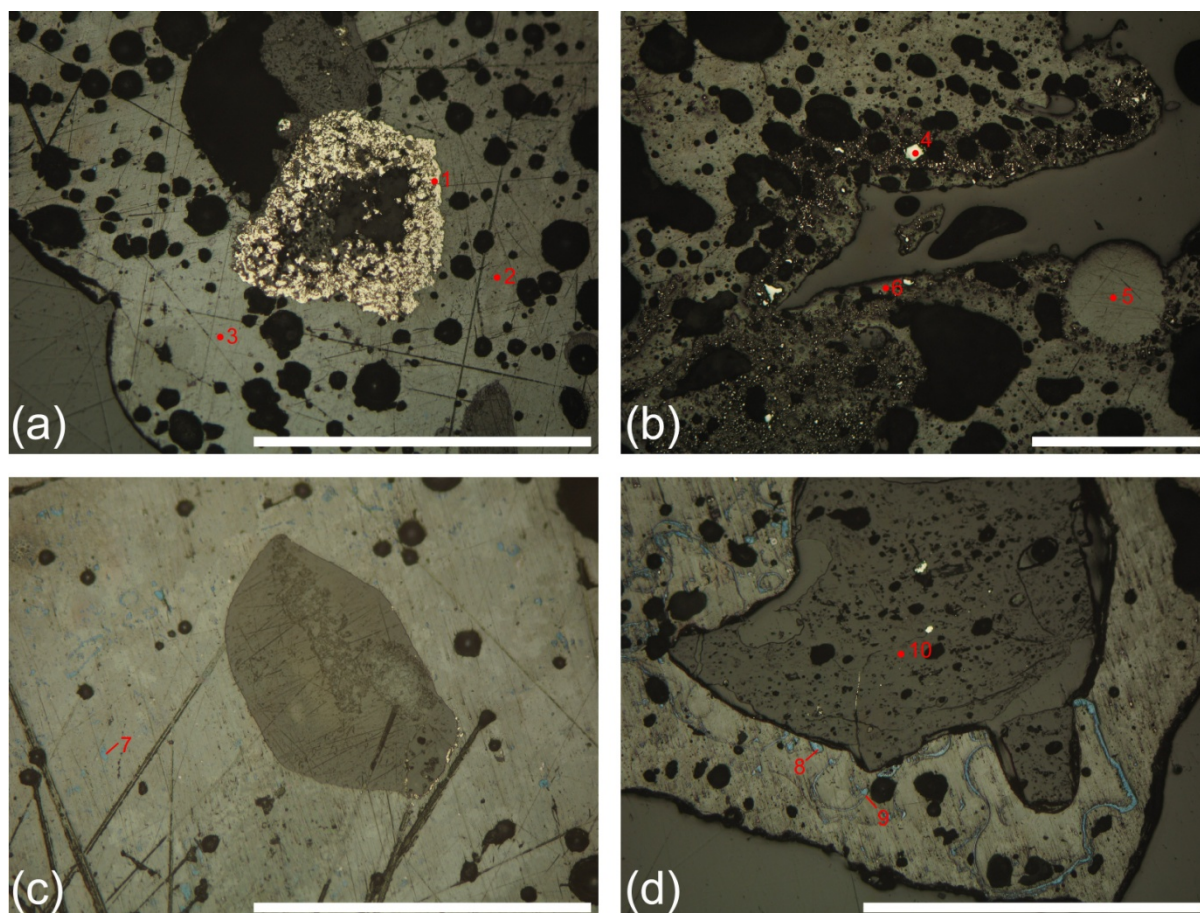


Jonguk\_Kim\_Figure03.jpg



Jonguk\_Kim\_Figure04.jpg

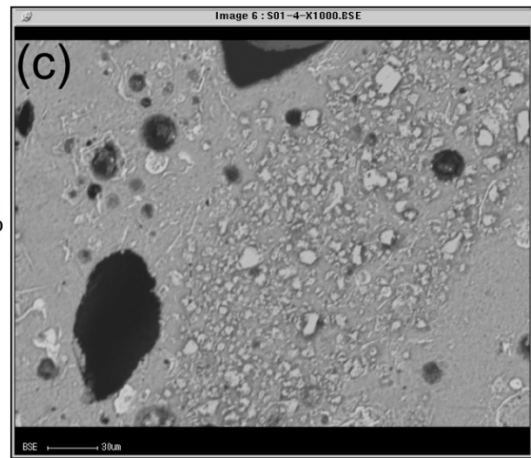
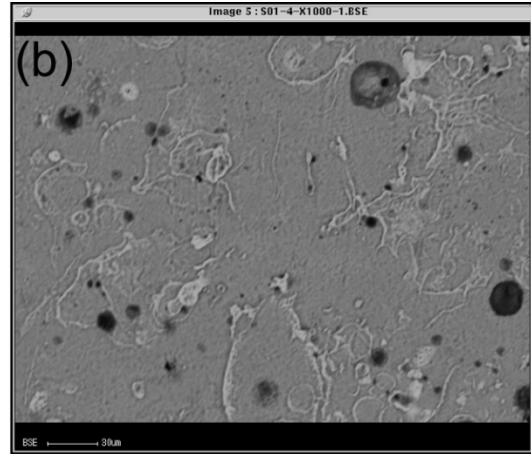
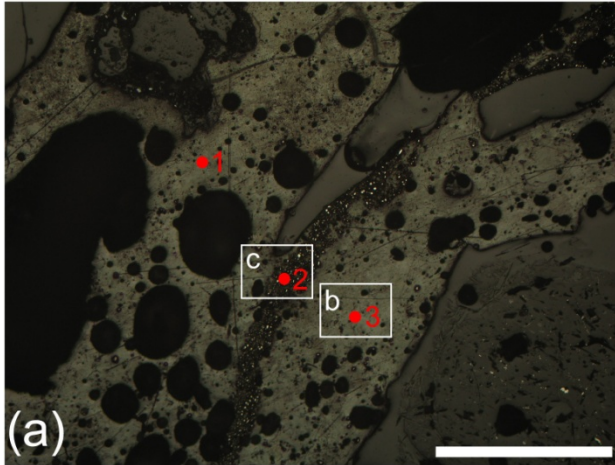




## WDX (Semi-quantitative analysis)

- 1 - pyrite: Si, 2.6%; **S, 54.4%**; **Fe, 41.8%**; Cu, 0.3%; As, 0.3%; Mo, 0.5%
- 2 - gray sulfur: **S, 95.0%**; Fe, 0.2%; **Cu, 3.6%**; Mo, 0.9%; Zn, 0.2%
- 3 - gray sulfur: **S, 88.4%**; Fe, 0.1%; **Cu, 10.2%**; Mo, 0.8%; Ni, 0.2%
- 4 - pyrite: **S, 52.8%**; **Fe, 46.3%**; As, 0.2%; Mo, 0.5%
- 5 - gray sulfur: **S, 96.8%**; Fe, 0.1%; **Cu, 1.8%**; Mo, 1.3%
- 6 - gray sulfur: **S, 84.3%**; Fe, 5.6%; **Cu, 9.2%**; Mo, 0.9%
- 7 - blue inclusion (covellite): **S, 32.6%**; Fe, 0.5%; **Cu, 66.5%**; Mo, 0.3%
- 8 - blue inclusion (covellite): **S, 32.5%**; Fe, 0.1%; **Cu, 66.7%**; Mo, 0.3%, As, 0.3%
- 9 - blue inclusion (covellite): **S, 32.4%**; Fe, 0.3%; **Cu, 62.1%**; Mo, 0.3%, As, 4.5%
- 10 - silicate grain: SiO<sub>2</sub>, 68.7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9.7; FeO, 1.7; CaO, 3.4; MgO, 0.8

Figure DR1. Photomicrographs of the polished molten sulfur samples from the MTJ-1 caldera. Red dots with number indicate the points for WDX analysis. (a) sulfide (pyrite) grain trapped within gray sulfur matrix. The gray sulfur matrix are highly enriched in Cu (points 2 and 3). (b) Trapped pyrite grains are usually observed near pore or opening (see Figure A2). (c) and (d) Silicates grains trapped within gray sulfur. Various sized and shaped blue-colored inclusions (covellite) are ubiquitous within gray sulfur matrix, which may explain the high Cu contents in the sulfur matrix. Scale bars are 1 mm.



WDX (Semi-quantitative analysis)

1. gray sulfur

S, 94.3%; Fe, 0.2%; Cu, 4.4%; Mo, 1.1%

2. gray sulfur with sulfide (pyrite)

S, 70.0%; Fe, 28.7%; Cu, 0.4%; Mo, 0.8%; As, 0.1%

3. gray sulfur

S, 98.6%; Cu, 0.2%; Mo, 1.0%

Figure DR2. (a) Photomicrographs of polished molten sulfur materials, showing different occurrence of covellite and pyrite. Red dots with number indicate the points for WDX analysis. Boxes labeled with b and c indicate the area for BSE images for (b) and (c). Scale bar is 1 mm. (b) BSE image (x 1000) for gray sulfur matrix without trapped pyrite. Covellite inclusions occur as small anhedra blebs and bubble-like shapes, which may indicate those covellites were directly precipitated from gas phase. The low Cu content in point 3 suggests that observed high Cu content in sulfur matrix might result from covellite inclusions. (c) BSE image (x 1000) for gray sulfur matrix with trapped pyrite grains. Unlike covellite, pyrite grains show more crystallized euhedral to subhedral shapes and concentrated near pore, which suggests that those pyrite were trapped into the molten sulfur as foreign material.

## Supplemental table

[Click here to download Supplemental file: supplementary\\_material\\_Kim\\_Table\\_DR1.xlsx](#)

Table DR1. Elemental compositions of the molten sulfur, fresh dacite, altered dacite, and NELSC chimney

		sulfur 01	sulfur 02	sulfur 03	sulfur 04	mean	mean*
		MTJ-1	MTJ-1	MTJ-1	MTJ-1		MTJ-1
		sulfur flow	sulfur flow	massive	tabular		fresh dacite
Au	ppm	2.8	2.8	1.0	0.1	1.7	n.a.
Ag	ppm	0.7	0.6	0.9	1.2	0.9	n.a.
Fe	%	0.62	1.03	0.11	0.99	0.69	5.39
Cu	ppm	20700	21500	15900	12100	17550.0	121
Zn	ppm	99	19	17	52	46.8	94
Pb	ppm	2 < 2	< 2		3	2.5	-
As	ppm	301	252	488	641	420.5	n.a.
Ba	ppm	2	6	2	5	3.8	276
Ca	%	< 0.01	0.03	< 0.01	0.04	0.04	3.79
S	%	19.93	15.45	18.34	13.74	16.9	n.a.
Cd	ppm	1.6	1.1	2.6	3.5	2.2	-
Mn	ppm	< 3	< 3	< 3	16	16.0	1091
Mo	ppm	88	47	72	12	54.8	n.a.
Ni	ppm	< 1	2 < 1	< 1		2.0	20
Bi	ppm	13.9	11.9	15.8	34.9	19.1	-
Ga	ppm	< 1	< 1	< 1	< 1		14
Ge	ppm	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1		2
Sb	ppm	27.8	22	28.6	34.3	28.2	n.a.
Se	ppm	6.3	4.7	4.4	6.3	5.4	-
Te	ppm	3.3	2.3	1.1	0.5	1.8	n.a.
Tl	ppm	0.7	0.3	0.1	0.2	0.3	0.1

\* Only mean value of the fresh dacite is provided because original data is in preparation for publication

DG061804	DG061805	DG062004	mean	H06 DG12-1	H06 DG12-2	H06 DG12-3	H06 DG12-3	H06 DG12-3
MTJ-1	MTJ-1	MTJ-1		NELSC	NELSC	NELSC	NELSC	NELSC
altered	daci	altered	daci	altered	daci	altered	daci	altered
dacite		dacite		chimney	chimney	chimney	chimney	chimney
n.a.	0.03	0.04	0.04	1.08	0.77	2.23	1.79	1.96
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.2	1.2	31.7	3.2	29.3
5.71	4.7	11.05	7.2	43.1	38.2	28.6	33.7	26.5
199	145	253	199.0	34706.7	36300	36200	141000	28100
190	76	73	113.0	658.7	209	27700	1490	26000
-	-	-	n.a.	47.0	47	258	73	262
8.9	9	17	11.6	248.7	160	360	723	260
250	251	170	223.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
3.72	2.57	0.56	2.3	0.0	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01
0.384	6.45	14.7	7.2	17.7	18.38	17.17	13.34	17.01
-	-	0.5	0.5	3.3	< 0.5	63.5	3.8	66.9
876	70	101	349.0	185.7	179	356	32	271
-	-	4	4.0	87.7	48	38	21	31
4	2	72	26.0	1.0	2	< 1	9	< 1
-	-	-	n.a.	2.9	5.03	4.57	4.07	4.29
15	16	42	24.3	2.7	3	57	47	64
1	1	-	1.0	0.8	3.1	3.8	3	0.3
1	0.9	1.6	1.2	4.7	3.3	20	23.1	20
-	23	36	29.5	1.7	2.2	2.1	1.3	4.2
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5.4	5.5	7.9	7.3	6.5
0.2	-	-	0.2	7.5	7.7	25.8	13.6	30.9



mean

chimney

1.6

13.3

34.0

55261.3

11211.5

137.4

350.3

n.a.

0.0

16.7

34.4

204.7

45.1

4.0

4.2

34.7

2.2

14.2

2.3

6.5

17.1