

# 내부조직에 따른 망간단괴의 광물·지화학적 특성

## Mineralogical and Geochemical Characteristics in Internal Texture of Manganese Nodules

최현수, 이성록, 장세원

한국자원연구소 석유해저연구부(hunsoo@kigam.re.kr)

### 1. 서론

단괴를 형성하는 철·망간산화물은 단괴의 성인, 성장과정 등의 성장환경에 따라 광물조성 및 화학조성이 달라진다 (Sorem and Fewks, 1979). 단괴의 각 성장단계에 있어 광물조성과 화학조성은 밀접한 관계를 가진다. 철·망간산화물은 그 종류에 따라 각각 특성 유용금속을 함유하는 정도의 차이를 보이므로 (Giovanoli and Brütch, 1979; Crane, 1981), 그 광물조성에 따라 화학조성의 차이를 보인다. 또한 단괴내부 조직의 미세층리들은 그 반사도의 차이는 Mn과 Fe의 함량의 차이에 의한 것이다 (Friedrich et al., 1969). 그러므로 망간단괴의 화학조성, 광물조성 및 내부조직은 서로 밀접한 관련성을 가지며 그 성장환경을 대변하고 있다.

본 연구는 단괴내부의 내부조직에 따른 광물학적 및 지화학적 연구를 통하여 각 층리의 광물조성 및 화학조성의 변화에 대하여 살펴보고자 한다. 아울러 각 조직대에 따른 화학조성간의 상관관계와 화학조성과 광물조성과의 상관관계도 함께 살펴보고자 한다.

### 2. 연구 및 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 북동태평양의 클라리온-클리퍼든 균열대의 우리 나라 광구지역에서 1998년 정밀탐사기간동안 채취된 시료 중에서 비교적 그 크기가 크고 여러 가지 미세조직과 거시조직을 보이는 세 개의 시료를 선택하였다. 각 시료는 저속 다이아몬드 톱을 이용하여 크기에 따라 양분 또는 사분하였다. 한 단면은 건조시켜 연마편을 제작하여 현미경하에서 조직관찰 및 광물의 감정을 실행하였으며, 전자현미분석기를 이용하여 화학분석을 시행하였다. 전자현미분석은 한국기초과학지원연구소의 CAMECA SX50을 이용하였다. 분석결과는 Windows용 SPSS를 이용하여 분산분석을 실시하여 각 조직대별 함량차이의 유의성을 추정하였으며, 각 조직대별 및 전체에 대한 클러스터(Cluster)분석을 실시하여 원소간의 상관관계를 살펴보았다.

또 다른 단면에서는 각 조직대별 광물조성을 파악하고자 X-선 회절분석을 위한 시료를 실체현미경하에서 소형 치과용 드릴을 이용하여 채취하여 마노유발로 분쇄하였다. 파쇄된 분말시료에 대한 미처리 상태의 X-선 회절상을 얻은 후, 이를 다시 105℃로 하루동안 가열 건조시켜 다시 X-선 회절상을 얻었다. X-선 회절기는

한국자원연구소의 Graphite monochromater가 부착된 Philips X'Pert MPD를 사용하였다. 처리 전 시료의 X-선회절 분석에 의해 10Å 회절선은 부서라이트와 토도로카이트에 의한 것으로, 7Å 회절선은 버네사이트에 의한 것으로 간주한다. 동일 시료를 105°C로 하루동안 가열한 후 얻은 X-선 회절상에서의 10Å 회절선은 토도로카이트로, 증가된 7Å 회절선은 부서라이트로 분류한다 (Choi, 1994). 10Å이나 7Å 회절선의 크기에 비해 2.4Å 또는 1.4Å 회절선이 강하게 나오는 시료에는 버나다이트의 함량이 높은 것으로 구성광물감정을 실행하였다.

### 3. 결 과

단괴 내부를 거시적 조직과 미세조직을 함께 고려하여 주상조직을 갖는 층상대 (columnar textured layered zone), 첨상조직을 갖는 층상대 (cusplate textured layered zone), 첨상조직을 갖는 다공질대 (cusplate textured porous zone), 첨상조직을 갖는 괴상대 (cusplate textured massive zone) 및 괴상조직을 갖는 괴상대 (massive textured massive zone)의 다섯 가지로 구분하였다.

첨상조직을 갖는 괴상대는 부서라이트를 주구성광물로 하고 있으며 곳에 따라 버네사이트와 토도로카이트가 수반되고 있다. 토도로카이트는 대체로 내부산화물층에서 주로 수반되며, 버네사이트는 퇴적물에 묻혀서 성장된 단괴의 최하부에서만 산출된다. 괴상조직을 갖는 괴상대에서는 버네사이트, 부서라이트 및 토도로카이트가 모두 산출되며, 첨상조직을 갖는 다공질대에서는 부서라이트와 토도로카이트가 함께 산출된다. 층상대에서는 버나다이트가 주로 산출되며, 첨상조직을 보이는 부위에서는 부서라이트가 산출되고 있다.

조직대별로 Mn/Fe값에 대한 주요원소들의 상관관계를 살펴보면 Co, Cu, Ni, Zn 및 MgO는 Mn/Fe값에 따라 증가하다 다시 감소하는 경향을 보인다. SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 서로 밀접한 상관관계를 가지며, Mn/Fe값과는 부의 상관관계를 가진다. Na<sub>2</sub>O와 K<sub>2</sub>O는 전체적으로 Mn/Fe값에 정의 상관관계를 보이나, K<sub>2</sub>O에 비하여 Na<sub>2</sub>O가 약간 더 분산되어 있다.

각 조직대에 따라 분석된 원소들을 클러스터 분석하여보면 각각 셋 또는 네 개 썩의 그룹으로 나눌 수 있다. 전체적으로 Mn그룹, Fe그룹, Metal그룹과 Si그룹으로 분류할 수 있다. 각 그룹을 구성하는 원소들을 살펴보면, Mn그룹은 Mn-K<sub>2</sub>O로, Metal그룹은 Cu-Ni- Zn-MgO(-CaO-Na<sub>2</sub>O)로, Fe그룹은 Fe-TiO<sub>2</sub>-Co-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(-CaO)로, Si그룹은 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 있다.

### 4. 결론 및 토의

모든 분석치를 Mn그룹, Fe그룹 및 Metal그룹의 삼각도에 도시하면 (Fig. 1), A, B, C, D의 네 점을 잇는 선상에 도시됨을 알 수 있다. 버나다이트를 주구성광물로 하는 주상조직을 갖는 층상대는 A-B 선상에, 부서라이트를 주구성광물로 하는 첨상조직을 갖는 층상대와 첨상조직을 갖는 괴상대는 B-C 선상에 또한 부서라이트와

토도로카이트를 함유하는 침상조직을 갖는 다공질대와 피상조직을 갖는 피상대는 C-D 선상에 도시된다. 이들의 구성광물을 함께 고려하여 볼 때, A, B, C, D 각 점은 각각 철·코발트산화광물, 머나다이트, 부서라이트 및 토도로카이트를 대표하는 분석치로 볼 수 있다.

또한 각 그룹의 원소들은 주구성광물의 화학조성과 관련되어, Mn그룹은 토도로카이트의 광물조성과 잘 대비된다. Metal그룹의 원소들은 주로 Mn과 함께 부서라이트의 주구성 원소들로서 부서라이트의 층간양이온들로 구성되어 있다. Fe그룹의 광물조성은 산화철광물과 산화코발트광물들로 X-선 회절분석에 의해 뚜렷한 광물상이 산출되지 않아 머나다이트로 구분되어진다. Si그룹은 각 엽리 사이 또는 엽리 내에 존재하는 점토광물 또는 불석광물 등의 규산염광물에 의한 것이다.

## 5. 참 고 문 헌

- Choi, H. (1994) Mineralogical Study on the Interlayer Water in 10 Å Phyllo-manganates. Ph.D. Thesis, Seoul National University, 130 pp.
- Crane, S.E. (1981) Structural chemistry of the marine manganate minerals and model compounds. Univ. of California, San Diego, Ph.D. Thesis.
- Friedrich, G., Rosner, B. and Demirsoy, S. (1969) Erzmikroskopische und mikroanalytische Untersuchungen an Manganerzkonkretionen aus dem Pazifischen Ozean. Mineral. Deposita, 4, 289-307.
- Giovanoli, R. and Brüttsch, R. (1979) L'echange des ions de transition par le manganate-10Å et le manganate-7Å. In: Lalou, C. (Ed.) La Genesis des Nodules de Manganese, No. 289, Coloquium Interantional du Centre National de la Recherche Sccientifique No. 289, 305-315.
- Sorem, R.K. and Fewkes, R.H. (1979) Manganese nodules, research data and methods of investigation. Plenum, New York, 723pp.

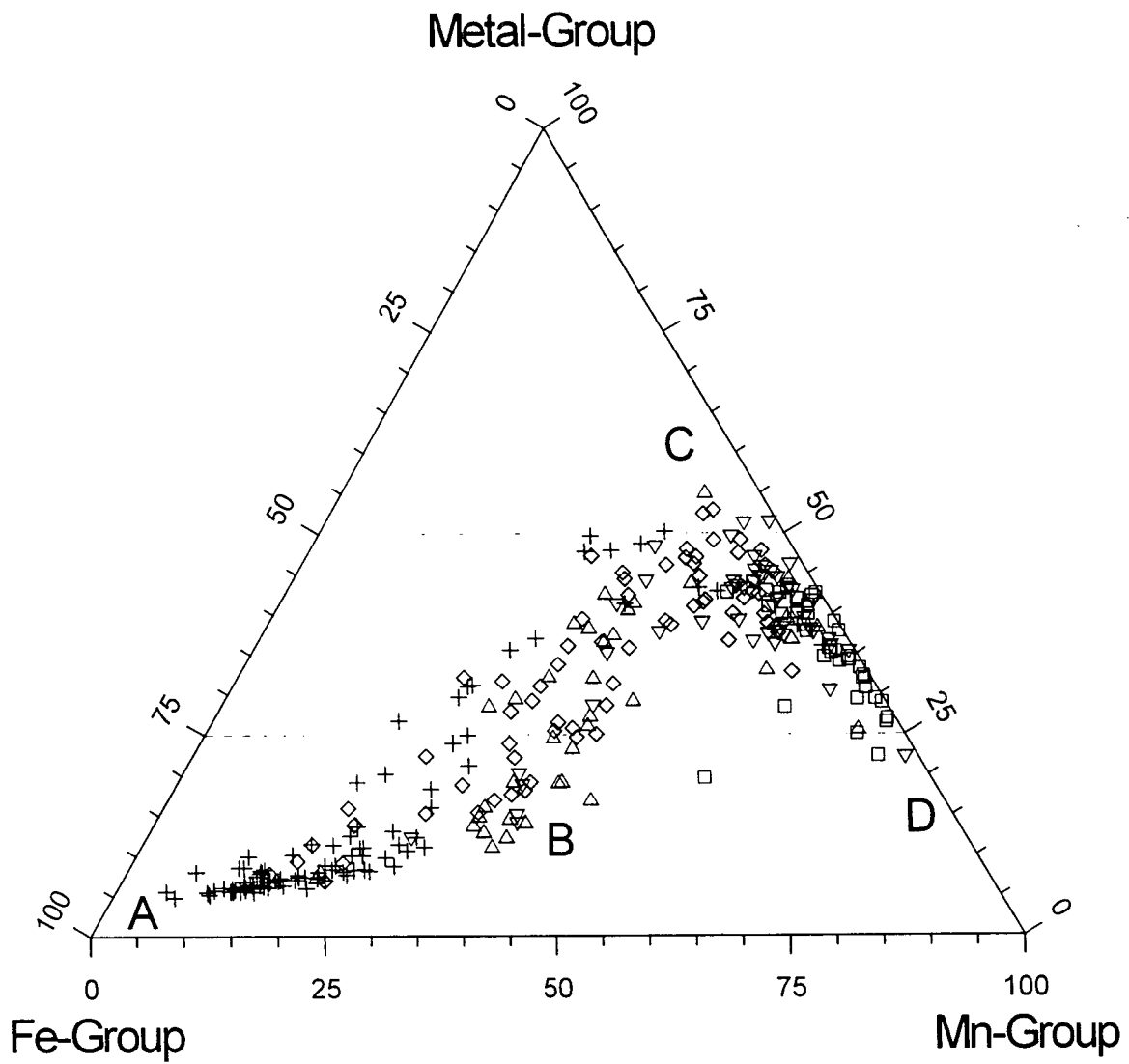


Fig. 1. Metal Group (Cu+Ni+Zn+MgO) - Fe Group (Fe+Co+TiO<sub>2</sub> - Mn Group ((Mn+K<sub>2</sub>O)/5) triangular diagram by electron probe micro analysis data of the cusped textured massive zone ( $\diamond$ ), massive textured massive zone ( $\square$ ), cusped textured porous zone ( $\nabla$ ), cusped textured layered zone ( $\triangle$ ), and columnar textured layered zone (+)