

마샬공화국 고코발트망간각 화학조성의 원소 상관관계

Elemental Correlations of Chemical Compositions in Co-rich Mn-crusts of the Republic of Marshall Islands

황의덕 (Eu-Dug Hwang)* · 장세원 (Se Won Chang)** ·
김두영 (Doo-Young Kim)***

* 산업자원부 자원개발과

(Resources Development Division, Ministry of Commerce, Industry and Energy, Gwacheon 427-760, Korea)

** 한국자원연구소 석유해저연구부

(Petroleum and Marine Research Division, Korea Institute of Geology, Mining and Materials,

Taejon 305-350, Korea)

*** 인하대학교 지구환경공학부

(Division of Environment and Geosystem, Inha University, Inchon 402-751, Korea)

요약 : 미국지질조사소가 단독 또는 스크립스 해양연구소, 하와이 대학 및 한국해양연구소와 공동으로 실시한 망간각 탐사 중에서 마샬공화국의 배타적 경제 수역내에 부존하는 고코발트망간각에 대한 자료를 종합하여 산출상태 및 분포특성을 검토하고 화학조성의 변화, 원소간의 상관관계, 군집분석 및 원소요인 분석을 실시하였다. 총 21개 해산의 62개 시료 중 망간각의 평균두께는 30 mm이고 Co 함량은 평균 0.58 wt%, Ni 함량은 평균 0.40 wt%이다. 62개 시료의 화학분석결과에 대한 상관관계 분석, 군집분석 및 Q-mode에 의한 요인분석결과에서 다음과 같은 4개의 광물상과 이에 속하는 원소가 해석되었다. 1) Carbonate Fluorapatite: P, Ca, CO₂, Y, Sr; 2) Mn-oxide 광물: As, Mn, Co, Na; 3) Al-silicate 광물: Pd, Si, Al, Cu, Fe; 4) PGE-bearing 광물: Rh, Pt, Ir.

ABSTRACT : Characteristics and variations of chemical compositions in Co-rich crusts occurred in the EEZ of the Republic of Marshall Islands were reviewed. Correlation coefficient analysis, hierarchical cluster analysis, and Q-mode factor analysis for 62 samples were done in this study. All data were selected and gathered from the open file report of the cooperative cruise done by United States Geological Survey with Scripps Institute of Oceanography, University of Hawaii or Korea Ocean Reserach Development Institute. The average of crust thickness, Co content, and Ni content of 62 samples from the 21 seamounts were 30mm, 0.58 wt% and 0.40%, respectively. The mineral phases and associated elements assigned by correlation coefficients, cluster analysis and Q-mode factor analysis are following four. 1) CFA: P, Ca, CO₂, Y, Sr; 2) Mn-oxide mineral: As, Mn, Co, Na; 3) Al-silicate mineral: Pd, Si, Al, Cu, Fe; 4) PGE-bearing mineral: Rh, Pt, Ir.

서 론

고코발트망간각은 대양저에 분포하는 수많은 해저산의 수심 800~2,500m에서 기반암을 피복하고 있다. 고코발트망간각은 망간단괴와 같이 영국의 해양조사선 Challenger호에 의하여 최초 발견되었고, 그 후에도 Mid-Pacific Mountains (MPM)에서 Hamilton (1956), 하와이 해역에서 Moore (1966)가 발견하여 연구하였지만, 그동안 과학자들의 큰 관심을 끌지 못하였다. 그러나 고코발트망간각은 대부분 배타적 경제수역 (Exclusive Economic Zone, EEZ)내에 부존하고 있고, 코발트의 함량이 삼해저 망간단괴에 비하여 3~5배 가량 높을 뿐더러 백금 또한 자원으로서 평가받고 있으므로, 80년대에 들어서는 새롭게 미국, 일본, 독일, 러시아, 프랑스, 인도, 중국 등에 의해 탐사와 연구가 활발히 진행되었다. 이 중에서도 마샬공화국의 배타적 경제수역 내에 부존하는 고코발트망간각은 그 자원잠재력이 가장 큰 것으로 알려져 있다 (Hein *et al.*, 1987; 1988; 1990).

미국지질조사소는 중서부 태평양의 해저산들을 대상으로 단독 또는 스크립스 해양연구소, 하와이 대학 및 한국해양연구소 등과 공동으로 1984년부터 1991년까지 4차례의 해양탐사를 실시하였다. 본 연구에서는 미국지질조사소 식별기준으로 L-9-84-CP (Schwab *et al.*, 1986; Hein *et al.*, 1988), M-5-88-WP, F-10-89-CP (Hein *et al.*, 1990) 및 TUNES 6 (Hein *et al.*, 1997)의 탐사 결과와 시료분석결과 중에서 마샬공화국의 배타적 경제수역 내에 부존하는 고코발트망간각에 대한 자료를 종합하여 산출상태 및 분포특성을 검토하고 화학조성의 변화, 원소간의 상관관계, 군집분석 및 원소 요인분석을 실시하였다.

지질학적 배경과 망간각의 산출특성

마샬공화국은 Mid-Pacific Mountains와 Ontong-Java Plateau 사이에 위치하는 수많은 환초, 기요 (guyot)와 해저산들로 구성된, 비교적 평행한 수개의 화산열도로 이루어진 마샬군도에 속한다. 마

샬군도의 기반을 이루는 삼해저 평원은 수심 5,000~5,500m로서 중부 태평양 분지, 동부 마리아나 분지 (Mariana Basin), 나우루 분지 (Nauru Basin) 사이에 위치한다. Fiji plateau의 북쪽 경계부터 12° N까지 뻗쳐있는 N20° W 방향의 Marshall-Gilbert Ridge가 마샬군도의 동쪽을 이루며, 이에 나란한 방향의 Ratak과 Ralik 체인은 Marshall-Gilbert Ridge의 북쪽 끝 부분에 위치한다. 일반적으로 현생 환초들이 있는 화산체들은 대부분 Marshall-Gilbert, Ratak 및 Ralik 체인에 속한다. 마샬군도의 북쪽 끝은 Marcus-Wake 와 Magellan 해저산 체인에 의해 교차되며 막혀 있다. Marcus-Wake 체인은 약 20° N, 즉 Wake 섬 근처에서 마샬군도와 교차하고 Magellan 체인은 약 10° N에서 Ralik 체인과 합쳐진다. 이들 2개의 체인은 북쪽 마샬군도로부터 갈라져서 Izu-Bonin과 Mariana 해구를 향해 N60° W로 향하고 있다 (Sager *et al.*, 1993).

이 체인들간의 경향성은 중기에서 후기 Cretaceous 까지 일어난 태평양판 운동의 변화를 나타내며, 남쪽과 동쪽으로 갈수록 나중인 점진적인 화산활동에 의해 화산이 형성되었으므로 Magellan과 Marcus-Wake 체인들이 Ralik 체인보다 오래된 것으로 생각된다 (Duncan and Clague, 1985).

마샬군도에서는 두 단계의 화산활동이 있었으며, 그 첫 번째는 아마도 Aptian부터 Albian 시대의 해저 화산활동으로 (Jenkyns and Schlanger, 1981; Pringle, 1992; Lincoln *et al.*, 1994). 이에 의해 마샬군도 화산들 일부가 해수면 위로 올라가게 되었으며 탄산염 대지가 형성되는 위치가 되었고, 화산들이 침하하면서 아마도 Cenomanian에 탄산염 대지가 가라 앉았고, Santonian과 Campanian에 재개된 화산활동으로 화산들이 다시 수면 위로 상승했다. 6개의 기요와 환초에서 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 방사선 동위원소 연대측정 결과는 75.9~87.6Ma (late Campanian)를 나타낸다 (Davis *et al.*, 1989).

마샬군도의 두 시기의 화산활동은 서태평양 전역에 걸쳐서 유사하며, 이는 115~90Ma와 83~65 Ma (Schlanger *et al.*, 1981; Rea and Vallier,

1983) 두 시기에 화산활동이 태평양의 적도북부에서 서쪽 해구에 이르기까지 동시에 일어났다는 것을 나타낸다. 이러한 서부 태평양 해저산 지역의 화산활동은 현재는 남동 태평양에 위치하는 일련의 열점들 위를 태평양판이 이동한 결과로 생각되며 (Duncan and Clague, 1985; McNutt and Fisher, 1987), 마샬군도에서 화산활동과 융기가 두 시기라는 것은 이 지역이 두 개의 열점 팽창지역을 통과했다는 것이다 (Rea and Vallier, 1983). 또한 후기 Cretaceous 화산활동 이후에 침강이 일어나 화산들의 일부는 가라앉았고 나머지는 현재의 환초와 Eocene과 Neogene의 두꺼운 탄산염 퇴적층을 형성하였다 (Sager *et al.*, 1993).

Limalok, Lo-En 및 Wodejebato 기요에 분포하는 고코발트망간각은 원양성 유공충연니로 덮혀 있다. 연니는 비교적 균일하며 분급이 양호하고, 직경이 0.1~0.25mm이다 (Cole, 1954). Lo-En 기요에서 연니에 덮혀 있는 기반암은 후기 Oligocene시대에, Limalok와 Wodejebato 기요의 기반암은 초기 Miocene에 생성되었다. Limalok 기요의 생층서 연구에 의하면, 천부 탄산염대지는 중기 Eocene에 생성되었으며 고코발트망간각 내의 간극을 채우고 있는 원양탄산염은 Oligocene에 형성되었고 고코발트망간각은 중기 Eocene과 초기 Miocene 사이에 형성되었다. 적도 태평양 지역에서는 후기 Cretaceous 내지 초기 Tertiary (90~60Ma) 기간이 Tertiary보다는 낮은 생물생산력을 나타내고 있다 (Bogdanov *et al.*, 1995).

한편 해류속도와 생물생산력이 증가된 후기 Paleocene 내지 초기 Eocene (60~50Ma) 동안 해저산의 상승이 가속되었고 냉각되기 시작되었다. 따라서 남쪽대양에서 급격한 기온변화가 생겼다. 또한 후기 Oligocene 내지 초기 Miocene 동안 적도 부근의 생물생산력 증가와 원양탄산염의 퇴적증가는 남쪽지역 기요의 고코발트망간각이 성장하는 것을 억제시켰다. 마샬군도 내의 고코발트망간각은 약 30 m.y.에 걸쳐서 형성되었으며 대부분 해수로부터 금속이 풍부한 산화물이 천천히 축적되어 생

성된 수성기원이다. 즉, 대양판의 수평이동에 따라 기요도 같이 이동하였고, 지각 평형조정에 의해 수직이동이 동시에 일어나서 다른 화학성분을 갖는 해수에 접하게 되었다 (Bogdanov *et al.*, 1995). 고코발트망간각의 침전은 해류가 속도 1~38cm/sec로 기요의 정상을 넘어서 흐를 때와 기요가 수심 400~1,050m로 (즉, 기요가 저산소지역에 위치할 때 혹은 저산소지역 근처에 있을 때) 침강할 때에 일어났다 (Bergeren, 1995).

고코발트망간각이 채취된 해저산은 대부분 정상이 평탄한 기요로서 주로 유공충의 모래와 연니로 구성된 Pleistocene 내지 Holocene의 원양퇴적물에 의하여 정상이 피복되어 있으며 고코발트망간각은 주로 경사가 급한 상부사면에 분포하고 있다. 일부 지역에서는 이를 퇴적물 위에 망간단괴나 철망간산화물이 얇게 피복된 암설이 분포하기도 한다. 그러나 Lalibjet 해저산의 경우처럼 정상의 일부분이 퇴적물에 피복되지 않고 기반암이 넓게 노출되어 있는 경우도 있다.

동쪽의 Ratak 체인에 속하는 해산을 피복하는 고코발트망간각은 일반적으로 두께가 1mm 이하로 얇고 서쪽의 Ralik 체인으로 갈수록 두꺼워지는 경향이 있어서 Lomilik 해산에서는 최대 180mm 까지의 두께를 보여준다 (Fig. 1). 비교적 두꺼운 망간각은 2~7 개의 층으로 구성되며 통상 3 개의 층상 구조를 갖는다. 표면조직은 포도상이 우세하나 여러가지 요인에 의해 포도상부터 매끄러운 표면까지 점이적으로 매우 다양하고 입상인 경우도 나타나며, 단면의 각 층의 조직은 엽리상, 괴상, 주상, 조밀질, 다공질 등의 변화를 보여준다.

고코발트망간각 표면층의 성장률은 평균 1.7 mm/m.y.이고 전체적인 성장률은 1.5~16.0 mm/m.y.로 변화가 많고, 전체 평균은 4.7 mm/m.y.이다 (Puteanus and Halbach, 1988). 대개의 경우 수성기원 망간각의 성장률은 1~10mm/m.y.지만 본 지역에서는 15mm/m.y.까지의 범위를 보여준다 (Hein *et al.*, 1987: 1990).

본 연구 지역에서 고코발트망간각이 피복하고 있는 기반암은 각력암과 현무암이 주를 이루며 그 외에도 hyaloclastite, 부분적으로 인산염화된 석

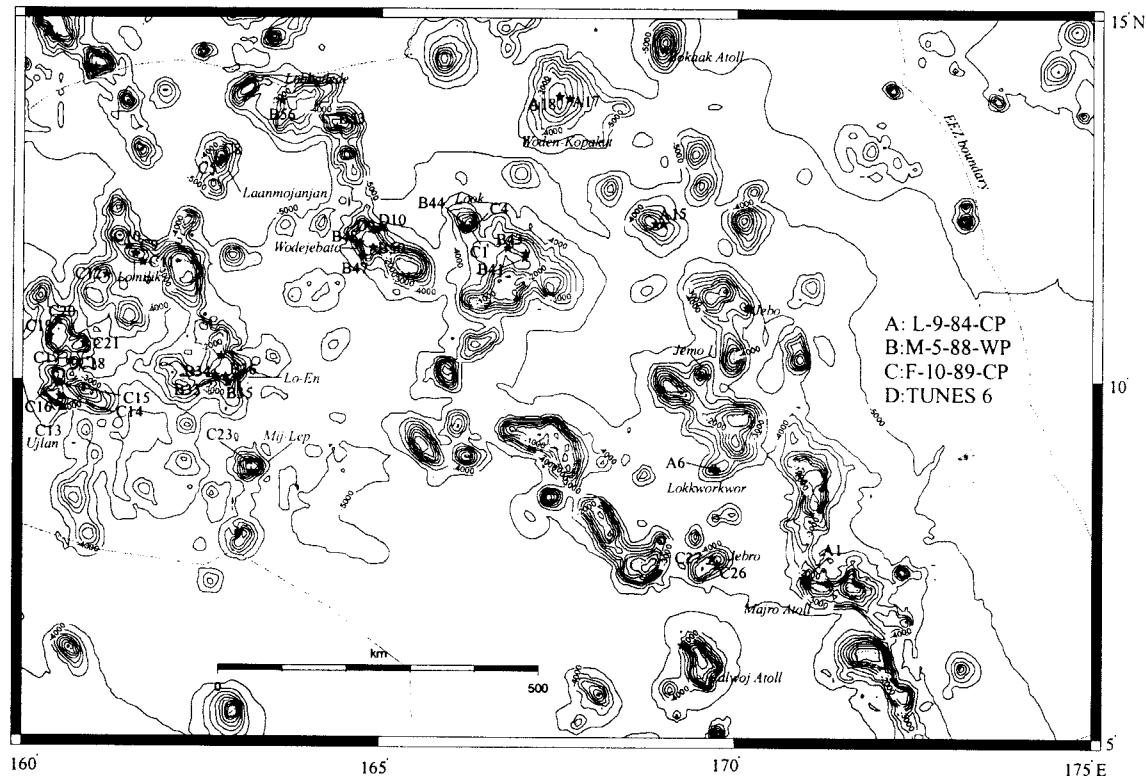


Fig. 1. Bathymetry and dredge locations in the EEZ of the Marshall Islands.

Table 1. Dredge summary of Co-rich in the EEZ of Marshall Islands.

Cruise ID	Location	Sample No.	Analysis No.	Latitude (N)	Longitude (E)	Water depth (m)	Substrate	Thickness (mm)
F-10-89-CP	Lami	C9	D9-7A	11° 45.1'	161° 33.6'	2530-2525	Limestone	75
				11° 45.4'	161° 33.6'			
	Lomilik	C10	D10-1-1A	11° 50.0'	161° 28.7'	2000-1800	Limestone	30
			D10-2-1	11° 51.3'	161° 28.3'			35
	Lojemeja	C11	D11-15A	11° 37.0'	161° 41.1'	1870-1690	Breccia	140
				11° 39.0'	161° 39.8'			
	Ujlan	C12	D12-1A	11° 28.1'	161° 10.4'	1910-1800		120
				11° 27.8'	161° 9.1'			
	Lalibjet	C13	D13-3A	9° 37.2'	160° 32.6'	2130-2050	Breccia	55
				9° 37.3'	160° 33.0'			
	C14	D14-1A		9° 46.1'	160° 31.2'	2000-1825	Breccia	120
		D14-4		9° 45.3'	160° 31.8'			19
	C15	D15-2		9° 56.9'	160° 30.2'	2075-2040	Breccia	33
				9° 56.7'	160° 30.3'			
		D16-2A		9° 58.2'	160° 29.2'	1610-1600	Breccia	105
	C16	D16-8-1		9° 58.3'	160° 29.0'			20
		C17	D17-1	10° 7.6'	160° 27.5'	2000-1850		55
				10° 7.2'	160° 27.2'			

마샬공화국 고코발트망간각 화학조성의 원소 상관관계

Table 1 continued.

Cruise ID	Location	Sample No.	Analysis No.	Latitude (N)	Longitude (E)	Water depth (m)	Substrate	Thickness (mm)
F-10-89-CP	Lotab	C18	D18-1A	10° 15.5'	160° 40.4'	1925-1800	Limestone	100
			D18-3A	10° 15.5'	160° 40.7'			50
			D18-6					100
	Likelep	C19	D19-1A	10° 36.0'	160° 22.1'	2160-1900	Breccia	35
			D19-2B	10° 35.9'	160° 22.5'			5
		C20	D20-4	10° 48.0'	160° 29.6'	2140-1920	Breccia	62
	Lajutokwa	C21	D21-4	10° 30.2'	160° 51.1'	2100-1850	Breccia	20
			D21-10A	10° 30.1'	160° 51.5'			18
M-5-88-WP	Bwewa-Kan	B53	RD53-3C	13° 29.7'	164° 23.3'	1600-1575	Basalt	33
				13° 29.8'	164° 22.7'			
	Lobbadeede	B56	RD56-1	13° 52.6'	163° 36.5'	2475-2375	Basalt	53
F-10-89-CP	N.Laanmojanjan	C5	D5-1-1	13° 0.2'	162° 44.0'	2000-1900	Breccia	17
			D5-1-2	13° 0.2'	162° 43.9'			19
		C8	D8-1-1A	13° 3.9'	162° 46.0'	1550-1180	Tr. Breccia	35
M-5-88-WP	Lo-En	B33	RD33-1A	10° 0.1'	162° 43.0'	2440-1547	Basalt	17
				10° 1.8'	162° 42.1'			
		B34	RD34-A	10° 2.6'	162° 42.1'	1390-1292	Breccia	6
				10° 3.2'	162° 41.1'			
F-10-89-CP	Mij-Lep	B35	RD35-A	9° 56.4'	162° 52.4'	1789-1243	Breccia	83
				9° 59.5'	162° 51.8'			
		B36	RD36-1A	10° 3.1'	162° 49.8'	1124-1104	Basalt	35
				10° 2.5'	162° 51.3'			
M-5-88-WP	Wodejebato	C23	D23-1A	8° 52.0'	163° 10.3'	1390-1300		82
			D23-3	8° 51.7'	163° 10.6'			25
TUNES6	Wodejebato	B47	RD47-A	11° 43.3'	164° 45.5'	2691-2414	Basalt	17
				11° 44.0'	164° 45.7'			
		B48	RD48-2A	11° 54.4'	164° 42.8'	1639-1592	Basalt	9
M-5-88-WP	Look			11° 54.6'	164° 42.4'		Breccia	
		B50	RD50-A	11° 51.0'	164° 53.5'	1428-1401	Limestone	63
				11° 51.3'	164° 53.5'			
F-10-89-CP	Look	D9	D9-11	12° 6.0'	164° 56.3'	3000-1500	Basalt	30
			D9-22A	12° 3.6'	164° 56.3'			41
M-5-88-WP	Look	D10	D10-1A	12° 7.0'	165° 0.7'	3000-1500	Basalt	49
				12° 6.5'	165° 1.2'			
F-10-89-CP	Look	B44	RD44-1A	12° 7.7'	166° 8.7'	2376-2040	Basalt	30
				12° 7.8'	166° 8.9'			
M-5-88-WP	Luwituntun	C1	D1-1	12° 7.0'	166° 13.9'	1540-1250	Breccia	40
			D1-3	12° 7.3'	166° 13.4'			20
			D1-18					50
M-5-88-WP	Luwituntun	C4	D4-2A	12° 10.8'	166° 18.6'	2025-2000	Basalt	4
			D4-3D	12° 11.2'	166° 18.4'			37
M-5-88-WP	Luwituntun	B41	RD41	11° 42.7'	167° 1.0'	1962-1583	Basalt	23
				11° 44.1'	167° 1.4'			

Table 1 continued.

Cruise ID	Location	Sample No.	Analysis No.	Latitude (N)	Longitude (E)	Water depth (m)	Substrate	Thickness (mm)
M-5-88-WP	Luwituntun	B43	RD43-1F	11° 51.2'	166° 46.9'	2248-2177	Basalt	42
			RD43-2A	11° 51.4'	166° 47.1'			4
			RD43-3					12
L-9-84-CP	Woden-Kopakut	A17	D17-2-A	13° 54.3'	167° 37.6'	1600	Breccia	5
			D17-6	13° 54.2'	167° 38.3'		Limestone	30
			D17-6b					30
	Lawun-Pikaar	A18	D18-10b-A	13° 54.0'	167° 39.2'	1600	Breccia	2
			D18-11	13° 54.0'	167° 38.5'			6
		A15	D15-1e-A	12° 11.0'	168° 59.7'		1800-1300	Breccia
F-10-89-CP	Jebro	C26	D26-5-1	7° 25.7'	169° 45.0'	1740-1700	Breccia	33
			D26-8-2	7° 25.5'	169° 44.8'			7
		C27	D27-2-1	7° 31.4'	169° 39.9'	1670-1570	Breccia	63
				7° 31.4'	169° 40.7'			
L-9-84-CP	Majuro	A1	DI-1	7° 15.0'	171° 0.5'	2250-2230	Basalt	2
			DI-3	7° 14.4'	171° 0.9'			2
			DI-8					2

회암 (phosphatized limestone), 화산쇄설성 사암 내지 실트스톤 또는 이암, 인회암 및 ironstone 을 철망간산화물이 얇게 피복하기도 한다.

시료 및 연구방법

본 연구의 원소 상관관계 분석에 사용된 고코발트망간각의 화학조성은 L-9-84-CP (Schwab *et al.*, 1986; Hein *et al.*, 1988), M-5-88-WP, F-10-89-CP (Hein *et al.*, 1990) 및 TUNES 6 (Hein *et al.*, 1997)의 4차례의 탐사기간 동안 채취한 시료 중에서 마샬공화국 EEZ 내 21개 해저 산의 총 62개 고코발트망간각 시료(Table 1)의 전암 화학분석결과이다. 또한 각각의 시료채취망에서 수개의 시료가 분석된 경우에 각각의 두께를 비중치로 주어서 각 시료채취지점에서 망간각의 평균화학조성을 산출하였고 충별 화학분석결과에서는 망간각의 충별 두께를 비중치로 간주하여 산출된 총 10개 시료의 대표적인 화학조성을 사용하였다.

한편 망간각에 함유된 화학원소간의 상관관계 군집분석 및 요인분석을 위하여, 화학분석시의 조건변화에 따라서 망간각의 수분함량이 변화되므로 흡착수 (H_2O)를 제외한 화학조성을 재산출하였으며 전암분석결과 62개만을 고려하였다.

화학원소간의 상관관계 분석과 군집분석에는 피어슨 상관계수를 사용하였으며 요인분석은 Q-mode에 의하여 분석하였으며, 이를 위하여 각각의 함량은 최대값에 의한 백분율로 환산되어 선형결합에 사용되었으며 cosine theta coefficient가 계산되었다. 요인들은 주성분 고유치의 직교회전으로부터 베리맥스 회전을 사용하여 추출되었다(Klovan and Imbrie, 1971).

연 구 결 과

화학조성

각 시료채취지점의 평균값을 이용하여 본 지역

마샬공화국 고코발트망간각 화학조성의 원소 상관관계

에 분포하는 고코발트망간각의 두께, Mn/Fe비, Co 함량 및 Ni 함량의 지역적인 분포를 도시한 등고선 그림에 의하면(Fig. 2) 전반적으로 망간각의 두께는 Lomilik에서 가장 두껍고 동쪽의 Ratak 체인으로 갈수록 얇아진다. 한편 망간각의 Co 함량은 실온 건조시 평균 0.58 wt%, 최대 1.24 wt%이고 흡착수를 제거한 평균은 0.75%, 최대 1.70%이다(Table 2). Ratak 체인의 해산으로 갈수록 Co의 함량이 높아지는 경향을 보여주며 망간각의 두께가 비교적 두꺼운 Wodejebato와 Lo-En에서는 Ratak 체인보다 절반 정도로 낮아진다. 이는 Co 함량의 분포는 대체로 각의 두께와 반비례하는 경향을 보여주기 때문에 생각된다(Fig. 2).

반면 Mn/Fe 비는 Lo-En에서 높은 이상치를 보이며 그외 지역에서는 전반적으로 동쪽으로 갈수록 높은 경향을 보인다. 본 지역에서 산출되는 망간각의 Ni 함량은 실온 건조시 평균 0.40 wt%, 최대 0.84 wt%이고 흡착수를 제거한 평균은 0.50%, 최대 0.97%이다(Table 2). Ni 함량의 분포는 Co 함량의 분포와는 거의 상관없이 전 지역

에 일정한 편이으로 뚜렷한 경향성이 없으나 Lo-En 해산 부근에서 가장 높은 값을 보여준다 (Fig. 2).

본 지역 망간각의 화학조성을 Ni-Cu, Co, Fe-Al*10-Mn, Fe-Mn-(Co+Cu+Ni)*10 삼각 다이아그램에 도시하면 전반적으로 서부 태평양 지역에 산출되는 망간각의 평균 조성과 유사하며, Ratak 체인의 망간각이 Ralik 체인의 망간각보다 Co 함량이 높고 Cu 함량이 비교적 적은 편이다. 또한 Ratak 체인의 망간각이 Mn 함량은 높은 반면 Al 함량은 적다. 성인적으로는 모두가 수성기원을 나타내고 있다(Fig. 3).

원소간의 상관관계

총 62개의 고코발트 망간각의 화학분석결과로부터 피어슨의 상관계수를 이용하여 상관관계를 분석하였다. 분석된 화학원소 이외에도 시료가 채취된 평균 수심, 각의 두께 및 Mn/Fe비에 대하여도 상관관계를 분석하였다. 그러나 Pt, Pd, Rh는 총 17

Table 2. Statistics for 62 bulk crusts from the EEZ of the Marshall Islands.

Element N	Chemical composition of air-dried basis					Hygroscopic water-free(0% H ₂ O) composition					
	Avg.	Med.	Std.	Max.	Min.	Avg.	Med.	Std.	Max.	Min.	
Fe	62	12.7	12.6	2.0	18.1	7.5	16.0	16.0	2.3	20.6	9.5
Mn	62	19.2	19.0	2.4	24.1	12.0	24.3	24.4	3.5	31.6	13.0
Si	62	2.31	2.24	0.98	5.10	0.55	2.90	2.92	1.18	5.74	0.69
Na	62	1.36	1.37	0.15	1.83	1.06	1.72	1.70	0.23	2.49	1.23
Mg	62	0.87	0.88	0.14	1.40	0.41	1.10	1.12	0.17	1.62	0.55
K	62	0.40	0.38	0.09	0.83	0.25	0.50	0.49	0.12	1.13	0.32
Ca	62	4.02	2.35	2.76	12.80	0.67	4.96	3.05	3.22	13.84	0.89
Ti	62	0.87	0.83	0.29	2.00	0.48	1.10	1.05	0.40	2.71	0.60
Al	62	0.54	0.47	0.29	1.61	0.15	0.67	0.58	0.34	1.79	0.17
P	62	1.11	0.45	1.05	4.70	0.22	1.36	0.55	1.24	5.08	0.30
H ₂ O ⁻	62	6.0	5.9	1.3	10.6	3.1	7.6	7.5	1.5	12.4	4.2
H ₂ O ⁻	62	20.6	21.4	5.6	31.4	7.5					
CO ₂	62	0.75	0.55	0.43	2.10	0.31	0.93	0.72	0.50	2.27	0.41
LOI	42	32.2	33.3	4.8	39.9	20.2	40.1	40.9	8.3	54.7	21.8
Ba	62	1514	1400	584	4300	830	1902	1754	728	5764	1114

Table 2 continued.

Element N	Chemical composition of air-dried basis					Hygroscopic water-free(0% H ₂ O) composition					
	Avg.	Med.	Std.	Max.	Min.	Avg.	Med.	Std.	Max.	Min.	
Co	62	5840	5350	2364	12400	1900	7457	6909	3210	16986	2054
Cu	62	810	690	521	2300	200	1017	917	657	3104	273
Mo	62	404	390	107	730	200	510	507	132	913	216
Ni	62	3990	3850	942	8400	2600	5044	4820	1191	9722	3135
Sr	62	1331	1300	152	1800	1100	1675	1655	137	2038	1389
V	62	529	510	74	760	420	667	657	87	858	454
Y	62	183	160	72	430	82	228	204	79	495	110
Ce	62	817	765	224	1900	470	1030	990	258	2144	544
As	62	183	190	44	260	76	232	236	61	349	97
Cd	62	2.8	2.7	0.7	4.8	1.5	3.6	3.4	0.9	6.3	1.7
Cr	62	10.3	6.7	13.1	95.0	1.0	12.7	8.6	15.4	110.0	1.3
Pb	62	1294	1200	293	2800	830	1635	1611	360	3160	897
Zn	62	614	605	97	1100	440	774	765	110	1273	600
Au	14	<14	<10	<6	<20	<10	<18	<13	<7	<14	<12
Pt	17	420	380	181	1000	200	533	498	231	1279	274
Pd	17	2.2	1.9	1.0	4.5	1.2	2.8	2.4	1.2	5.1	1.6
Rh	17	21	18	9	44	4	26	23	11	56	6
Ru	15	15	14	5	23	9	19	17	6	31	12
Ir	15	5.8	5.2	1.6	10.0	4.3	7.3	6.5	2.1	12.8	5.4
W.Depth	62	1857	1881	352	2900	1114					
Thickness	62	37	30	33	140	2					

개, Ru, Ir은 총 15개의 분석결과에서 상관관계를 구하였다. 따라서 99%의 신뢰도에 있어서 상관계수 0.323이상이 Pt, Pd, Rh, Ru 및 Ir을 제외한 다른 원소들에 대하여 유의한 값이 되며, Pt, Pd, Rh는 0.597, Ru와 Ir은 0.631이 유의한 최소의 상관계수가 된다.

각각의 원소에 대하여 높은 상관관계를 보여주는 원소를 상관정도가 높은 것부터 열거하면 다음과 같다. Mn : Co, Na, As, Cd, Mn/Fe, Pb, Mo, Ni; Fe : Si; Si : Al, Fe, Ru; P : Ca, CO₂, Y; Mg : Ni, Cd; K : Ru, Na; Ca : P, CO₂, Y; Al : Si, Cu. 이러한 상관관계는 원소들의 분배가 복잡하므로 쉽게 해석될 수 없으나, Mn, Co, Na, As, Cd, Pb, Mo, Ni 등은 Mn-oxide 광물에, Ca, P, CO₂, Y는 Carbonate

Fluorapatite(CFA)에, Si, Al, Fe는 Al-silicate 광물에 기인하는 것으로 해석될 수 있다.

군집분석

상관관계 분석에서 산출된 피어슨의 상관계수를 이용하여 군집분석을 실시하였다. 화학원소 중에서 총 62개 시료집단에 대하여는 Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir 과 LOI를 제외한 26개 원소에 대하여, 15개 시료집단에 대하여는 Au와 Pd를 제외한 31개 원소에 대하여 군집분석을 실시하였다. 따라서 62개 시료집단은 99%의 신뢰도에 있어서 상관계수 0.323 이상이 유의한 값이 되며, 15개 시료집단은 0.631이 유의한 최소의 상관계수가 된다.

군집분석에서는 최소 4개의 광물상이 추출되는

마셜공화국 고코발트방간각 화학조성의 원소 상관관계

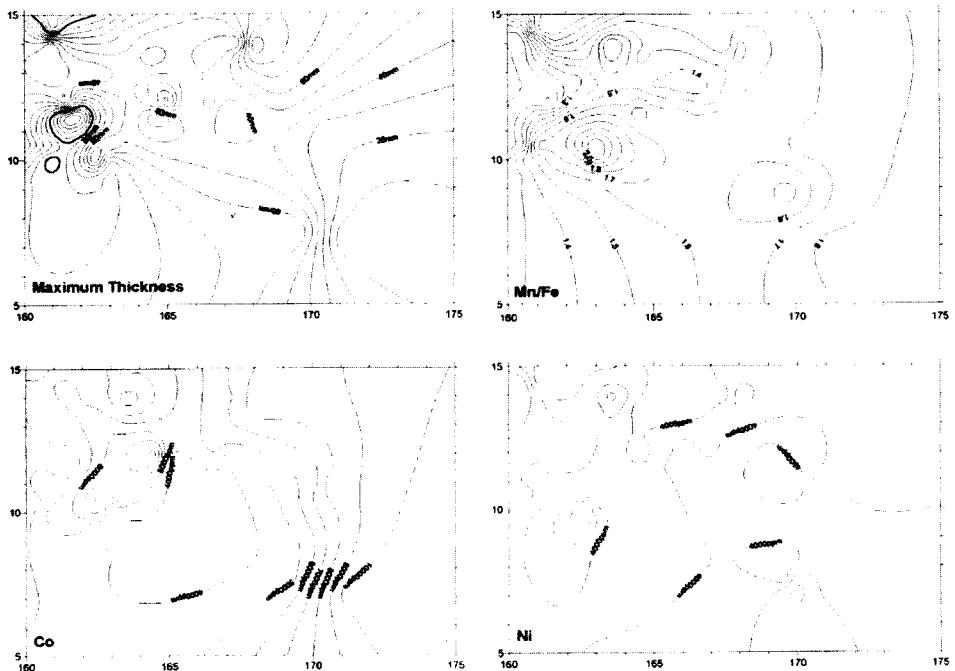


Fig. 2. Contour diagrams showing the variations in maximum thickness, Mn/Fe ratio, Co content, and Ni content of Co-rich crusts in the Marshall Islands.

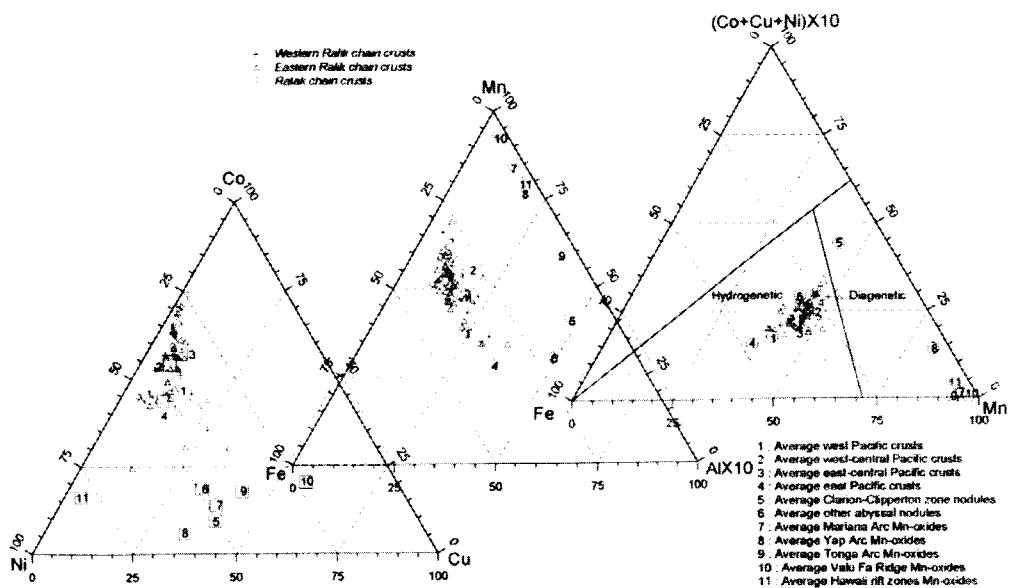


Fig. 3. Ni-Cu-Co, Fe-Al*10-Mn, and Fe-Mn-(Co+Cu+Ni)*10 ternary diagrams of the Co-rich crusts in the Marshall Islands. All data are plotted in the hydrogenetic region and are similar to average chemical compositions of Pacific crusts.

요인분석

요인분석을 위하여 수집 산출된 화학분석결과는 총 62개의 시료인데 분석된 원소의 종류 및 시료수에 따라 세 개의 집단으로 나누어 요인분석을 실시하였다. 추출된 요인은 모두 네 가지인데, 세 번째 요인까지는 1 이상의 회전고유치를 갖으나 네 번째 요인은 1 미만의 값을 갖는다. 첫 번째 시료집단은 15개 시료에 대하여 30개의 화학원소의 변수를 분석하였는데, 공유치는 모두 0.98 이상이고 sample variance는 합계가 98.9%이다. 두 번째 시료집단은 17개 시료에 대하여 29개의 화학원소의 변수를 분석하였고 공유치는 모두 0.97 이상이고 sample variance는 합계가 98.7%이다. 세 번째 시료집단은 17개 시료에 대하여 29개의 화학원소의 변수를 분석하였고 공유치는 모두 0.95 이상이고 sample variance는 합계가 98.7%이다.

추출된 요인들은 세 가지 시료집단 모두가 동일하게 해석될 수 있다. 요인 중 첫 번째는 CFA로 해석되며, 이는 세 집단을 비교할 때 전반적으로 베리맥스 회전요인점수가 0.2 이상인 P, Ca, CO₂, Y, Sr 등이 공통적으로 이 요인에 속하는 변수라고 해석된다. 두 번째는 Mn-oxide 광물로 해석되며, 이는 세 집단을 비교할 때 전반적으로 베리맥스 회전요인점수가 0.2 이상인 As, Mn, Co, Na 등과 다소 낮은 요인점수를 보여주기는 하지만 Fe, V 등도 공통적으로 이 요인에 속하는 변수라고 해석된다(Fig. 5). 세 번째는 Al-silicate 광물로 해석되며, 이는 세 집단을 비교할 때 전반적으로 베리맥스 회전요인점수가 0.2 이상인 Pd, Si, Al, Cu, Fe 등이 공통적으로 이 요인에 속하는 변수라고 해석된다. 네 번째는 고유치 및 sample variance가 낮아서 통계적으로 다소 무리이지만 백금족원소 함유 광물로 해석되며, 이는 세 집단을 비교할 때 전반적으로 베리맥스 회전요인점수가 0.2 이상인 Rh, Pt, Ir, Pd, Mg, Co 등이 공통적으로 이 요인에 속하는 변수라고 해석된다(Fig. 6).

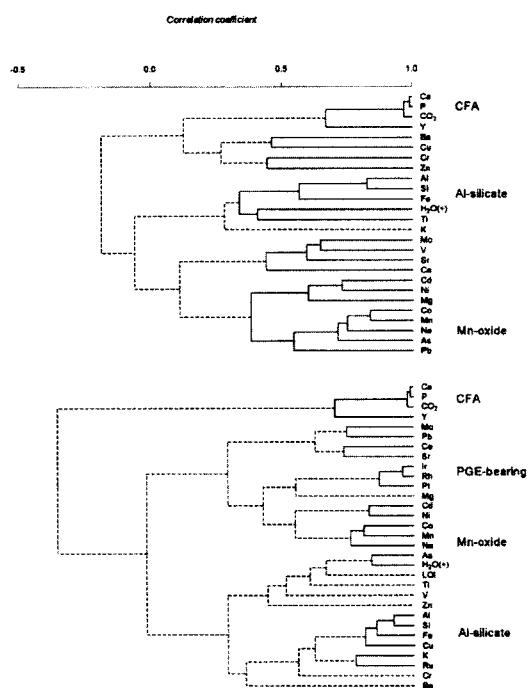


Fig. 4. Results of hierarchical cluster analysis for hygroscopic water-free compositions of bulk crusts(upper; n=62, lower; n=15). A possible grouping demonstrates four phases at least.

데, 첫 번째는 CFA로 해석되며, 이는 62개 집단과 15개 집단 모두에서 뚜렷하게 인지된다. 피어슨의 상관계수가 0.669 이상인 Ca, P, CO₂, Y 등이 공통적으로 이 광물상에 속하는 원소이다. 두 번째는 Mn-oxide 광물로 해석되며, 상관계수가 0.714 이상인 Co, Mn, Na, As 등이 공통적으로 이 집단에 속하는 원소라고 해석된다. 세 번째는 Al-silicate 광물로 해석되며, 상관계수가 0.566 이상인 Si, Al, Fe 등이 공통적으로 이 광물상에 속하는 원소라고 해석된다. 네 번째는 15개 시료집단에서만 군집분석이 수행된 것으로 백금족원소 함유(PGE-bearing) 광물로 해석되며, 이는 세 집단을 비교할 때 전반적으로 베리맥스 회전요인점수가 0.871 이상인 Ir, Rh, Pt 등이 공통적인 원소라고 해석된다(Fig. 4).

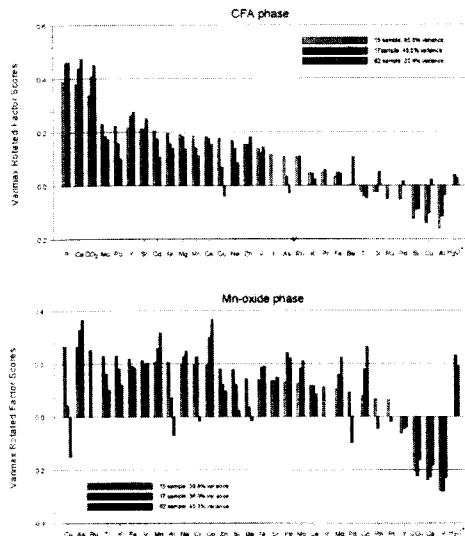


Fig. 5. Two groups(CFA phase and Mn-oxide phase) of four Q-mode factors for hygroscopic water-free(0% H_2O) compositions of the 15, 17, and 62 bulk Co-rich crust data sets. The four factors of each data set accounts for 98.9, 98.7, and 98.3% in order.

토의

본 연구에서 이용된 고코발트 망간각에 대한 자료¹는 연구지역의 규모에 비추어 볼 때 그 수가 제한적이고 특정 구간의 수심에서 채취된 것으로 전 지역의 특성을 나타낸다고 보기는 다소 어렵다고 생각된다. 특히 각의 두께와 Co의 함량은 그 빈도 분포로 보아 Mn, Fe, Ni 등과 비교할 때 불규칙한 분포를 보여 준다. 망간각은 망간단괴와 달리 수평적인 변화뿐 아니라 수심에 따른 수직적인 변화를 보여주기 때문에 각 시료채취 지점에서의 수직적인 변화를 고찰할 수 있어야 그 분포상황을 제대로 파악할 수 있다고 생각된다.

그러나 원소간의 상관관계에 대한 통계적인 분석은 의미를 갖기 때문에 본 연구지역의 특성을 잘 보여준다고 생각할 수 있다. 그러나 단지 원소간의 상관계수 만으로는 함유된 원소가 여러 광물상에

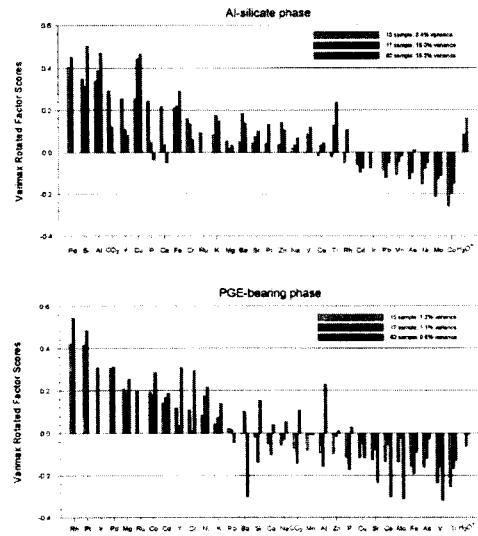


Fig. 6. Two groups(Al-silicate phase and PGE-bearing phase) of four Q-mode factors for hygroscopic water-free(0% H_2O) compositions of the 15, 17, and 62 bulk Co-rich crust data sets. The four factors of each data set accounts for 98.9, 98.7, and 98.3% in order.

분배된 관계로 어느 원소가 어떤 광물상에 기인하는지 확실히 알 수 없고 추가적으로 피어슨의 상관계수를 이용한 군집분석을 실시하는 것이 바람직하다. 군집분석 결과와 Q-mode에 의한 요인분석 결과에서 알 수 있듯이 제한된 수의 시료에서는 모집단의 선택에 따라 다소 다른 결과를 나타낼 수 있다. 따라서 여러 가지의 모집단에 모두 공통인 결과만을 채택한다면 표본 수의 부족에 따른 차이를 극복할 수 있다고 생각한다. 기존의 연구에서 광물상과 그에 속하는 원소에 대한 해석이 다소 차이를 보이는 것은 이러한 이유때문이라고 생각된다.

군집분석 결과에서 CFA에 속하는 원소로 Ca, P, CO₂, Y가 인지되는 반면, Q-mode에 의한 요인분석에서는 Sr이 추가적으로 인지된다. Mn-oxide 광물에 속하는 원소는 As, Mn, Co, Na로서 두 가지 방법이 일치한다. 이번 군집분석에서는 Pd를 제외하고 분석하였으나 Pd를 추가한 10개

시료집단에 대한 군집분석에서는 Pd는 Ru 및 K와 밀접히 관련된다. 따라서 군집분석에서 Al-silicate 광물에는 Si, Al, Fe 만이 인지되지만 Q-mode 요인분석에서는 Pd와 Cu가 추가로 인지된다. 그러나 군집분석에서도 통계적으로 유의한 값에는 못 미치지만 K, Ru, Pd 가 Si, Al, Fe의 광물상과의 관련성을 보여준다. 따라서 요인분석에서 Cu 만이 추가로 인지된 것으로 해석된다. 군집분석 결과에서 백금족원소 함유 광물에 속하는 원소로 Ir, Rh, Pt 만이 인지되는 반면 Q-mode 요인분석에서는 Pd, Mg, Co 등이 추가로 인지된다. 이 요인분석 결과를 군집분석 결과와 비교해보면 군집분석에서 Mg, Ni, Cd이 밀접히 관련되어 나타나므로, 이 백금족원소 함유 광물은 Mn-oxide 광물과도 관련이 있는 듯하다.

따라서 상관계수 분석, 군집분석, Q-mode 요인분석을 함께 고찰하면, 본 지역에서 산출되는 수성 기원의 고코발트 망간각에서는, P, Ca, CO₂, Y, Sr 이 CFA에, As, Mn, Co, Na 이 Mn-oxide 광물에, Pd, Si, Al, Cu, Fe 이 Al-silicate 광물에 고유하게 함유된 원소라고 생각된다. 또한 Ir, Rh, Pt는 백금족원소 함유 광물에 고유하게 함유된 원소이지만 백금족원소 함유 광물상 자체는 Mn-oxide 광물과 밀접히 관련되어 산출한다고 생각된다.

결 론

본 연구에서는 마샬공화국 EEZ 내의 획득 가능한 망간각의 산출상태 및 화학조성의 자료를 검토하고 흡착수 (H_2O^-)를 제외한 화학조성을 재산출하였으며 전암분석결과 62개에 대하여 상관계수 분석, 군집분석, Q-mode 요인분석을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전반적으로 망간각의 두께는 Lomilik에서 가장 두껍고 동쪽의 Ratak 체인으로 갈수록 얇아진다.
2. 망간각의 Co 함량은 실온 건조시 평균 0.58 wt%, 최대 1.24 wt%이고 흡착수를 제거한 평균은 0.75%, 최대 1.70%이며 동쪽의 Ratak 체인

에 속하는 해산으로 갈수록 Co의 함량이 높아지는 경향을 보여준다.

3. 망간각의 Mn/Fe 비는 Lo-En에서 높은 이상치를 보이며 전반적으로는 동쪽으로 갈수록 높은 경향을 보인다.

4. 망간각의 Ni 함량은 실온 건조시 평균 0.40 wt%, 최대 0.84 wt%이고 흡착수를 제거한 평균은 0.50%, 최대 0.97%이다. Ni 함량의 분포는 뚜렷한 경향성이 없다.

5. 상관계수 분석, 군집분석, Q-mode 요인분석을 함께 고찰할 때, 본 지역의 고코발트 망간각은 P, Ca, CO₂, Y, Sr 이 CFA에, As, Mn, Co, Na 이 Mn-oxide 광물에, Pd, Si, Al, Cu, Fe 이 Al-silicate 광물에 고유하게 함유된 원소라고 생각된다. 또한 Ir, Rh, Pt는 백금족원소 함유 광물에 고유하게 함유된 원소이지만 백금족원소 함유 광물상 자체는 Mn-oxide 광물과 밀접히 관련되어 산출한다고 생각된다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 및 총무처의 지원을 받아 미국지질조사소를 방문하여 수행된 연구 중의 일부이며(장세원, 황의덕), 또한 황의덕의 인하대학교 1998년 박사학위 논문인 고코발트망간각의 자원잠재력 평가의 일부분이다. 각종 자료를 제공해 준 미국 지질조사소의 J. R. Hein 박사와 한국 해양연구소의 강정극박사를 포함하여 L-9-84-CP, M-5-88-WP, F-10-89-CP, TUNES 6의 탐사 및 보고서 작성에 참여한 미국지질조사소, 스크립스 해양연구소, 하와이대학, 한국해양연구소, 한국자원연구소의 모든 분들께 감사드린다

참 고 문 헌

- Bogdanov, Y.A., Bogdanova, O.Y., Dubinin, A.V., Gorand, A., Gorshkov, A.I., Gurvich, E.G., Isaeva, A.B., Ivanov, G.V., Jansa, L.F., and Monaco, A. (1995) Composition of ferromanganese

- crusts and nodules at Northwestern Pacific Guyots and geologic and paleoceanographic considerations. Proceeding of the Ocean Drilling Program, 144, 745-761.
- Bergernsen, D.D. (1995) Physiography and architecture of Marshall Islands guyots drilled during Leg 144: Geophysical constrains on platform development. In : Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results, 144, 561-604.
- Cole, W.S. (1954) Larger foraminifera and smaller diagnostic foraminifera from Bikini drill hole. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 260-V : Washington(U.S. Govt. Printing Office), 743-784.
- Davis, A.S., Pringle, M.S., Pickthorn, L.B.G., Clague, D.A., and Schwab, W.C. (1989) Petrology and age of alkalic lava from the Ratak chain of the Marshall Islands. J. Geophys. Res., 94, 5757-5774.
- Ducan, R.A. and Clague, D.A. (1985) Pacific plate motions recorded by linear volcanic chains. In : Narin, A.E.M., Stehli, F.G., and Uyeda, S. (Eds.) The Ocean Basins and Margins (plenum), 7A : The Pacific Ocean, New York, 89-121.
- Emery, K.O. et al. (1954) Geology of Bikini and nearby atolls. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 260-A, 265p.
- Hein, J.R., Morgenson, L.A., Clague, D.A., and Koski, R.A. (1987) Cobalt-rich ferromanganese crusts from the Exclusive Economic Zone of the United States and nodules from the oceanic Pacific. In: Scholl, D.W., Grantz, A. and Vedder, J.G. (Eds.), Geology and Resource Potential of the Continental Margin of Western North America and Adjacent Ocean Basins-Beaufort Sea to Baja California. Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources, Earth Science Series, Houston, Texas, 6, 753-771.
- Hein, J.R., Schwab, W.C. and Davis, A.S. (1988) Cobalt-and platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands. Marine Geology, 78, 255-283.
- Hein, J.R., Schulz, M.S. and Gein, L.M. (1990) Central Pacific, cobalt-rich ferromanganese crusts: Historical perspective and regional variability. In : Keating, B. and Bolton, B. (Eds.), Geology and Offshore Mineral Resources of the Central Pacific Region, Circum Pacific Council for Energy and Mineral Resources, Earth Science Series, 14, 261-283, Houston, Texas.
- Hein, J.R., Zielinski, S.E., Staudigel, H., Chang, S.W., Greene, M., and Pringle, M.S. (1997) Composition of Co-rich ferromanganese crusts and substrate rocks from the NW Marshall Islands and international waters to the north, Tunes 6 cruise. U.S. Geological Survey Open File Report 97-482, 65p.
- Jenkyns, H.C. and Schlanger, S.O. (1981) Significance of plant remains in redeposited Aptian sediments. Hole 462A, Nauru Basin to Cretaceous Oceanic-oxygenation models. In : Larson, R.L. and Schlanger, S.O., et al., Init. Reports. DSDP, 61, 557-562.

- Klovan, J.E. and Imbrie, J. (1971) An algorithm and FORTRAN-IV program for large scale Q-mode factor analysis and calculation of factor scores. *Mathematical Geology*, 3, 61-77.
- Kulp, L.J. (1963) Potassium-argon dating of volcanic rocks, *Bull. Volcanol.*, 26, 247-280.
- Lincoln, J.M., Pringle, M.S., and Silva, P. (1994) Early and Late Cretaceous volcanism and reef-building in the Marshall Islands. In : Pringle, M.S., Sager, W.W., Sliter, W.V., and Stein, S. (Eds.), *The Mesozoic Pacific*. Am. Geophys. Union, Geophys. Monogr. Ser.
- McNutt, M.K. and Fisher, K.M. (1987) The South Pacific superswell. In : Keating, B.H., Fryer, P., Batiza, R., and Boehlert, G.W. (Eds.), *Seamounts, Islands, and Atolls*. Am. Geophys. Union, Geophys. Monogr. Ser., 43, 25-34.
- Pringle, M.S. Jr. (1992) Geochronology and petrology of the Musicians Seamounts, and the search for hot spot volcanism in the Cretaceous Pacific [Ph.D. dissert.]. Univ. of Hawaii, Honolulu.
- Puteanus, D. and Halbach, P. (1988) Correlation of Co concentration and growth rate-A method for age determination of ferromanganese crusts. *Chemical Geology*, 69, 73-85.
- Rea, D.K., and Vallier, T.L. (1983) Two Cretaceous volcanic episodes in the Western Pacific Ocean. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 94, 1430-1437.
- Sager, W.W., Winterer, E.L., Firth, J.V., et al. (1993) Site 870. In : *Proceedings of Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 143, 297-374.
- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., and Silva, P. (1981) Volcanism and vertical tectonics in the Pacific Basin related to global Cretaceous transgressions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 52, 435-449.
- Schwab, W.C., Hein, J.R., Davis, A.S., Morgenson, L.A., Daniel, C.L., and Haggerty, J.A. (1986) Geological and geochemical data for seamounts and associated ferromanganese crusts in the Ratak chain, Marshall Islands. U.S. Geological Survey Open File Report 86-338, 36p.

1999년 6월 17일 원고접수, 11월 1일 게재승인.