

## XRF 코어스캐너를 이용한 북동태평양 퇴적물 내 원소의 고해상분석

### High Resolution Elements Analysis in N-E Pacific Sediments using XRF Core Scanner

엄 인 권(In Kwon Um) · 김 지 훈(Ji Hoon Kim) · 남 승 일(Seung Il Nam) ·  
최 현 수(Hunsoo Choi)\* · 박 옥 분(Okboon Park)

한국지질자원연구원

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 350-305, Korea)

요약 : 북동태평양 클라리온-클리퍼톤 지역에서 채취된 주상시료 내 원소의 수직적인 변화를 살펴보기 위하여 XRF 코어스캐너를 이용하여 주요원소(Al, Ca, Fe, Mn, Ti, Ba) 및 미량원소(Pb, Sr, V, Zr, Zn)를 2 mm 간격으로 분석하였다. XRF 코어스캐너의 분석 능력을 검증하기 위하여 동일 주상시료에서 부시료를 채취하여 ICP-AES 정량분석을 실시하였다. XRF 코어스캐너와 ICP-AES 측정값의 상관계수는 Mn ( $r^2 > 0.89$ )을 제외하면 대체적으로 낮다. 그러나 두 측정값의 수직적인 분포형태는 매우 유사하며 퇴적물 색상에 의해 분류된 퇴적상 변화와 거의 일치된다. Mn/Al 비는 각 퇴적상(Facies I, Facies II, Facies III)에서 뚜렷한 차이를 보인다. 그리고 각 퇴적상 경계가 뚜렷한 BC08-02-05와 BC08-02-13에서는 퇴적상에 따른 뚜렷한 Mn/Al 비의 변화가 보이나, 퇴적상 경계가 생물활동으로 점이적인 BC08-02-02, BC08-02-09 그리고 BC08-02-10에서는 점이적인 Mn/Al 비가 나타났다. 각 퇴적상의 원소 함량 차이는 퇴적물내 산화-환원 환경 변화에 의해서 조절되며, 원소들의 수직적인 분포형태는 퇴적물내 생물활동에 영향을 받는 것으로 나타났다.

주요어 : XRF 코어스캐너, 고해상 분석, C-C 지역, 원소/Al 비

**ABSTRACT:** The XRF core scanner was used to analyze high resolution chemical elements in deep sea sediment cores from Clarion-Clipperton fracture zone of the northeastern Pacific. Comparison of data estimated by the XRF core scanner with ICP-AES showed relatively weak correlation coefficients between elements (especially Ba, Pb, Sr, Zr) except for Mn contents ( $r^2 > 0.89$ ). However down-core variations of most elements seemed to be well matched each other and furthermore, XRF core scanner data reflected changes of sedimentary facies characterized by sediment colors. Mn/Al ratio dramatically changed at boundaries of facies in BC08-02-05 and BC08-02-13 but progressive changes occurred in BC08-02-02, BC08-02-09 and BC08-02-10 where the sediments have been affected by bioturbations. The difference of Mn/Al ratio in each facies (Facies I, Facies II, Facies III) has been caused by redox condition of depositional environment. Vertical change of Mn/Al ratio were divided into two types probably affected by activities of benthic organisms in the study area.

**Key words:** XRF core scanner, High resolution, C-C zone, element/Al ratio

\*교신저자: hunsoo@kigam.re.kr

## 서 론

해양 퇴적물에 포함된 원소들은 퇴적물의 근원지, 퇴적환경, 해수의 물리·화학적 특징 등에 의해 차이를 가지며, 주상시료 내 원소의 수직적인 함량 변화는 고해양환경 및 퇴적물 근원지 변화 등의 연구에 활용되고 있다(Calvert and Pedersen, 1993; Piper and Isaacs, 1996; Matthai *et al.*, 1998; Fisher *et al.*, 1999; Morford and Emerson, 1999; Riihlemann *et al.*, 1999; Wehausen *et al.*, 2000; Yang *et al.*, 2003; Nameroff *et al.*, 2004; Francoise *et al.*, 2005; Pujol *et al.*, 2006; Sangiorgi *et al.*, 2006; Jimenez-Espejo *et al.*, 2007; März *et al.*, 2009).

최근까지 주상시료 내 원소 분석은 전처리 과정을 거친 부시료를 X선 회절분석기(XRD), X선 형광분석기(XRF), 유도결합플라즈마 원자흡광기(ICP-AES) 등의 장비를 이용하여 분석하였다(Croudace and Gilligan, 1990; Cook *et al.*, 1997; 엄인권 외, 2004; 최현수 외, 2007; Bayon *et al.*, 2007). 이러한 방법은 부시료 채취부터 분석까지 소요되는 시간이 길고, 전처리 과정이 복잡하여 오염의 가능성이 있다.

부시료 채취나 전처리 과정 없이 퇴적물 내 원소 함량을 측정할 수 있는 XRF 코어스캐너는 1988년 처음 개발되어, 2 cm 간격의 주상시료 내 원소를 측정하였으며, 이후 지속적인 개발에 의해 수 mm 간격의 고해상 원소 분석이 가능하게 되었다(Jansen, 1998; Kido *et al.*, 2006; Rothwell *et al.*, 2006; Diekmann *et al.*, 2008). XRF 코어스캐너는 기존 방법에 비해 주상시료 내 원소의 상대적인 함량을 고해상도로 측정할 수 있고 비파괴 검사를 수행함으로써 부시료 채취시에 발생할 수 있는 오차요인을 제거하여 신뢰성을 높일 수 있는 장점이 있다. 또한 XRF 코어스캐너는 한 번의 분석에 의해서 퇴적환경 변화를 추정하는 프록시로 사용되는 다양한 원소들을 동시에 측정할 수 있다(Croudace *et al.*, 2006). 하지만 XRF 코어스캐너는 주상시료 내의 함유된 원소가 X-선(형광)을 반사한 강도를 측정된 비 정량적인 자료이므로, XRF 코어스캐너로 측정된 결과를 실제 연구에 적용하기 위해서는 시료의 정량적인 분석을 통해 분석결과와 대비하는 것이 중요하다. 일반적으로 대부분의 퇴적환경 변화를 지시하는 프록시는 각 원소의 절대적인 함량으로 사용되기보다 알루미늄

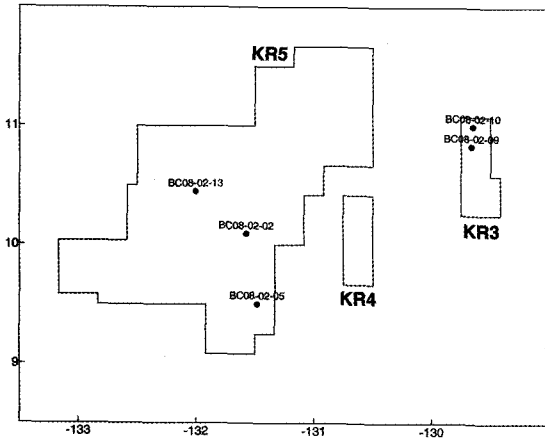
(Al) 등과 같은 보존적인 원소를 이용하여 보정하거나 원소들의 비를 사용하기 때문에 비정량적인 자료를 통한 상대적인 변화 연구는 가능하다(Thomson *et al.*, 1998; Rothwell *et al.*, 2006; Sangiorgi *et al.*, 2006).

북동태평양 클라리온-클리퍼튼 균열대(Clarion-Clipperton fracture zone, C-C 지역)는 퇴적물이 10 mm/kyr 이하로 매우 낮고 평균입도가 6.3  $\phi$  로 대부분 실트와 점토로 이루어진 세립질 퇴적물이 우세한 지역이다(Miller and Mangini, 1980). 또한 생물기원 입자 함량은 적고 바람에 의해 이동된 육성기원 퇴적물이 주요 유입원으로 조사되었다(Miller and Mangini, 1980; 지상범 외, 2006). 이와 같이 퇴적물이 낮은 심해환경인 C-C 지역에서 수 백에서 수 천년 내의 퇴적환경 변화를 연구하기 위해서는 매우 세밀한 간격의 퇴적물 내 원소 분석이 필수적이다. 본 연구의 목적은 XRF 코어스캐너를 이용하여 북동태평양 C-C 지역에서 채취된 주상시료 내 원소의 고해상 분석을 통하여 수직적인 퇴적환경의 변화를 살펴보는 데 있다.

## 재료 및 방법

본 연구에서는 2008년 북동태평양 C-C 지역에서 상자형 퇴적물 채집기(Box Corer)를 이용하여 채취된 5개의 주상시료를 사용하였다(그림 1). 각 주상시료의 길이는 250~410 mm이며 퇴적물의 색상에 의해 2~3개의 퇴적상(Facies I, Facies II, Facies III)으로 구분된다. Facies I은 모든 주상시료의 최상부에 분포하는 갈색/암갈색의 균질한 니질퇴적층으로 함수율이 매우 높다. Facies II는 Facies I과 Facies III 사이에 존재하는 퇴적층으로 연갈색이며 생물교란 흔적이 나타난다. Facies III는 Facies II나 Facies I의 하부에 분포는 흑색/암갈색 퇴적층으로 생물교란 흔적이 나타난다. BC08-02-05, BC08-02-09, BC08-02-10에서는 Facies I과 Facies II로 구성되어 있으며, BC08-02-02에서는 Facies I과 Facies III로 구성되어 있다. 그러나 BC08-02-13에서는 Facies I, Facies II 그리고 Facies III가 모두 나타난다(그림 4).

퇴적물 내 원소의 고해상분석은 한국지질자원연구원 보유 Avaatech사의 XRF 코어스캐너 장비를 이용하였으며, 2 mm 간격으로 주상시료의 원소 함량 변화를 측정하였다. XRF 코어스캐너 분석은 대상 원소별로 가속전압과 전류를 달리하여 측정하



**Fig. 1.** Sampling location. Cores BC08-02-02, BC08-02-05 and BC08-02-13 were collected in KR5 area while BC08-02-09 and BC08-02-10 were collected in KR3 area.

였고, 측정 슬릿의 크기는 15 × 2 mm, 측정시간은 30초로 하였다(박옥분과 남승일, 2009). XRF 코어스캐너의 자세한 분석조건은 표 1에 표시하였다. XRF 코어스캐너의 분석 능력을 검증하기 위하여 BC08-02-05와 BC08-02-09 주상시료에서 5~10 mm 간격으로 부시료를 채취하였다. 채취된 부시료는 동결건조 후 산처리하여 유도결합플라즈마 원자흡광분석기(Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; Labtest, Labtam 3000)를 사용하여 Al, Ca, Fe, Mn, Ti, Ba, Pb, Sr, V, Zr, Zn를 정량분석하였다. 유도결합플라즈마 원자흡광분석기 분석시 미국 지질조사소(USGS)의 표준물질(MAG -1)을 사용하여 분석의 정확도를 확인하였다. 주요원소의 정확도는 ±1% 범위이고 V와 Zn의 경우 ± 5% 이내로 양호하였으나, Ba (±8.5%), Pb (±12.5%), Sr (± 10%), Zr (±10%)은 다소 낮은 정확도를 보였다.

### 결과 및 토의

#### XRF 코어스캐너 자료의 신뢰성

ICP-AES와 XRF 코어스캐너로 측정한 결과의 수직 변화는 매우 유사하다(그림 2). BC08-02-05는 퇴적물 색상에 의해 두개의 퇴적상으로 뚜렷하게 구분된 시료로서 XRF 코어스캐너와 ICP-AES로 측정된 대부분의 원소함량 변화는 퇴적상이 변

**Table 1.** Instrumental settings of the XRF core scanner

Core	Acceleration Voltage		
	10 kV	30 kV	50 kV
BC08-02-02	900 μA	1900 μA	1300 μA
BC08-02-05	900 μA	1900 μA	1500 μA
BC08-02-09	900 μA	1900 μA	1600 μA
BC08-02-10	900 μA	1900 μA	1500 μA
BC08-02-13	900 μA	1900 μA	1500 μA
Element	Al, Ca, Ti, V, Zn, Sr, Pb Br, Zr Mn, Fe		

화하는 60 mm 구간에서 급격하게 나타난다. XRF 코어스캐너 측정값 중 표층부터 10 mm의 구간에서 XRF 코어스캐너의 측정값이 매우 낮게 나타나는데, 이것은 XRF 코어스캐너 측정시 슬릿의 위치가 중앙에 위치하여 퇴적물이 없는 구간을 측정 한 결과이다. 이러한 현상은 퇴적물이 일부 유실된 260 mm 구간에서도 나타난다. Pb를 제외한 XRF 코어스캐너 측정값의 수직분포는 퇴적상이 변화하는 60 mm 구간에서 뚜렷하게 변화하는 양상을 보인다. Pb의 경우 XRF 코어스캐너 측정값은 퇴적상 변화에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않지만, ICP-AES로 측정한 값에서는 다른 원소들의 분포와 유사하게 60 mm 구간에서 변화를 보인다(그림 2).

BC08-02-09는 색상을 기준으로 두개의 퇴적상으로 구별되나 BC08-02-05와 달리 두 퇴적상이 점진적으로 혼합되어 뚜렷하게 구분되지 않는다(그림 2). 주상시료 내 원소의 수직분포는 BC08-02-05와 다르게 Mn과 Fe를 제외하고 퇴적상에 따른 변화가 뚜렷하게 관찰되지 않는다. Mn은 표층에서 높고 두 퇴적상이 점진적으로 변화하는 70~100 mm에서 점진적으로 감소하는 경향을 보이며 100 mm 이하에서는 낮게 나타난다. Fe는 Mn이 높게 나타난 표층에서 낮으며 점진적으로 증가하는 경향을 보인다. BC08-02-09에서 Mn과 Fe를 제외한 다른 원소들은 퇴적상에 따른 변화가 뚜렷하게 나타나지 않으나 Ba의 경우 두 퇴적상이 혼합된 부분 아래에서 증가한다. BC08-02-09에서는 BC08-02-05와는 다르게 Pb 이외에도 Ba, V 그리고 Zr에서도 XRF 코어스캐너와 ICP-AES 분석 자료간의 불일치가 나타난다. Ba는 두 퇴적층의 혼합부분에서 반대의 경향을 보이며, Pb와 Zr은 일

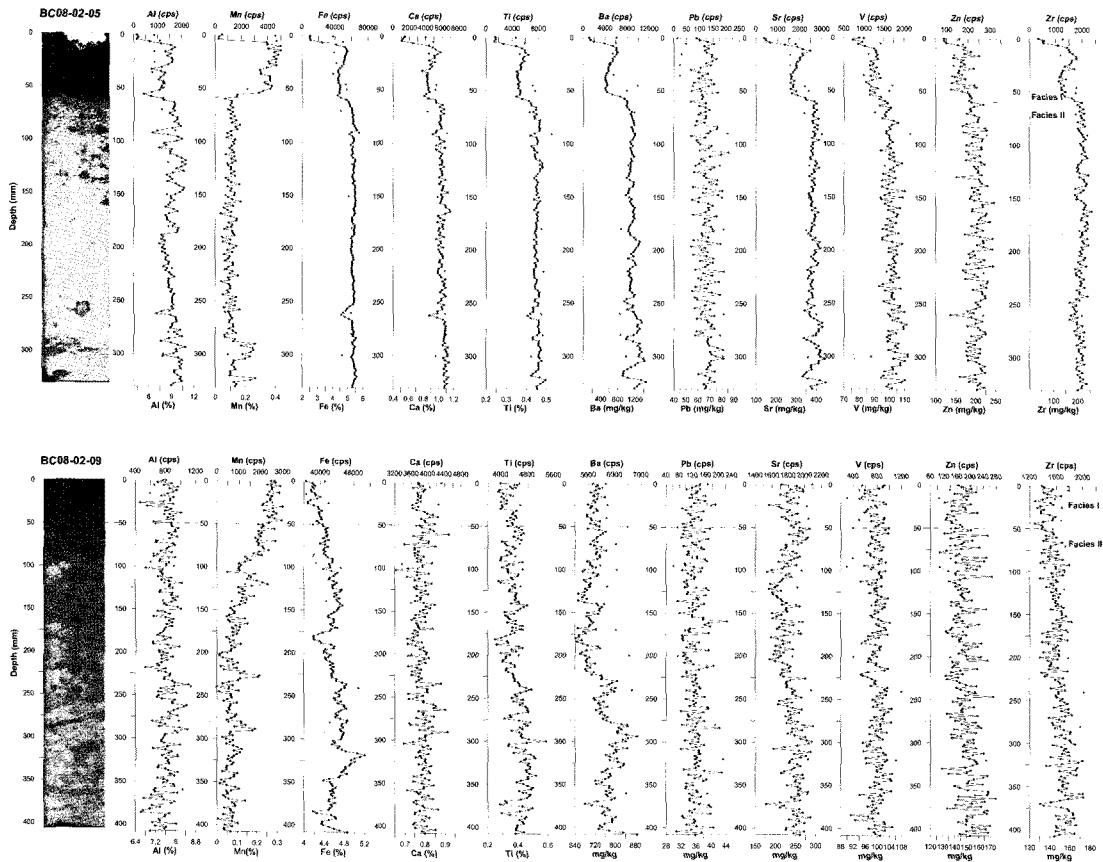


Fig. 2. Comparison of analyzed data (BC08-02-05 and BC08-02-09) by ICP-AES and XRF Core Scanner. The red dots represent data using ICP-AES (lower axis) and black dots represent XRF Core Scanner (upper axis).

부 구간에서 일치하지 않는다. V의 경우 ICP-AES 분석에 의하면 변화가 나타났지만, XRF 코어스캐너 분석 자료에서는 변화가 관찰되지 않았다.

ICP-AES와 XRF 코어스캐너로 측정된 값의 수직적인 변화형태는 유사하게 나타난다(그림 2). 그러나 두 분석 값의 상관계수는 0.89 이상인 Mn을 제외하고 나머지 원소들의 상관계수는 매우 불량하며, 특히 Al, Ba, Pb, V는 0.30 이하로 매우 낮다(그림 3). 이러한 분석 값의 차이는 BC08-02-05와 BC08-02-09의 Facies I에서 주로 나타난다(그림 2). Facies I에서 분석 값의 차이는 주상시료 내의 함수율에 의한 영향을 생각할 수 있다. 기존연구에서 조사지역 표층에 나타나는 Facies I의 함수율은 70~80%로 다른 퇴적상에 비해 높다(이현복 외, 2008). XRF 코어스캐너 분석시 퇴적물의 높은 함수율은 X선을 난반사시켜 분석 오차 요인으로

작용한다(Kido *et al.*, 2006; Tjallingii *et al.*, 2007; Weltje and Tjallingii, 2008). 절단된 주상시료 표면의 불균질성 역시 분석 오차 요인으로 작용한다. BC08-02-05의 표층과 같이 뚜렷한 퇴적물의 불균질성 외에도 미세한 퇴적물의 불균질성이 퇴적물과 슬릿의 접촉에 영향을 끼칠 수 있다(Jansen *et al.*, 1998; Weltje and Tjallingii, 2008). 또한 ICP-AES 분석 값의 오차역시 두 분석자료간의 불일치 요인으로 생각할 수 있다. 일반적으로 ICP-AES로 측정하기 위해서 몇 번의 전처리과정을 거쳐야 하며, 원소나 퇴적물의 특성에 따라 회수율이 달라진다(Scott, 1978; Cook *et al.*, 1997; Dixon *et al.*, 1997; McKay *et al.*, 1997). 특히 ICP-AES의 표준물질 분석자료 중 Ba, Pb, Sr, Zr의 상대표준편차가 비교적 높는데, 두 기기의 분석결과에서 불일치가 나타나는 원소 역시 이와 동일하다. 또한 ICP-AES 분석

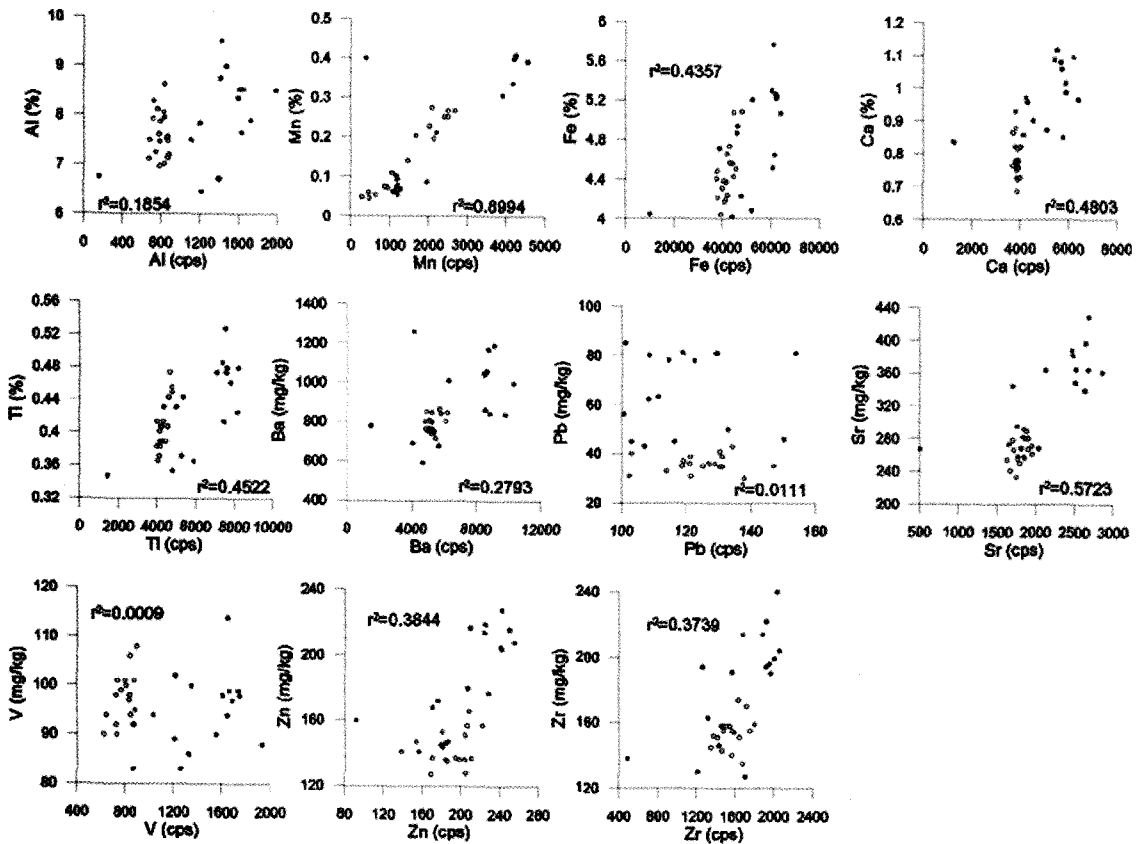


Fig. 3. Pair diagrams between XRF Core Scanner data (X-axis) and ICP-AES data (Y-axis). Filled dots represent BC08-02-05 and blank dots represent BC08-02-09.

은 5~10 mm 구간의 혼합퇴적물을 이용하여 분석하였기 때문에 2 mm 간격으로 측정된 XRF 코어스캐너의 분석 값과 일치하지 않을 수 있다. 마지막으로 XRF 코어스캐너에 의한 불일치를 생각할 수 있다. XRF 코어스캐너는 일반적인 ICP-AES나 XRD 분석과는 달리 혼합되지 않은 표면을 측정하는 것으로서 원소별로 전압을 달리하여 측정한다. 본 연구에서는 두 측정 값이 일치하는 원소들은 10 kV에서 측정된 원소들이며, 반대로 불일치가 나타나는 원소들은 30 kV와 50 kV에서 측정된 원소들이다. 따라서 XRF 코어스캐너의 작동시 낮은 전압에서 높은 전압으로 이행시 전압으로 전이되는 시점에서 전압에 의한 바탕값의 변동이 일어날 가능성이 있다(표 1). 결과적으로 XRF 코어스캐너의 측정값과 정량분석값의 대비는 다양한 함수율과 원소들의 함량을 갖는 여러 종류의 시료를 분석하고, 다양한 함량의 표준물질을 사용한 검정

이 이루어져야 한다. 또한 ICP-AES 정량 분석에도 다양한 원소들의 함량을 갖는 여러 표준물질을 사용하여 검정을 병행할 필요가 있다.

XRF 코어스캐너로 측정된 분석값과 ICP-AES로 분석된 정량분석값의 상관관계가 미약함에서 불구하고 Pb를 제외한 XRF 코어스캐너 분석값은 주상시료 내 전반적인 수직 분포형태가 ICP-AES로 분석한 값과 유사하며, 특히 퇴적상의 변화에 보다 잘 일치한다.

#### 주상시료 퇴적물의 원소분포

퇴적물 내 대부분의 금속원소는 퇴적물 입자의 크기에 영향을 받는다. 따라서 입도에 의한 영향을 배제한 원소의 수직분포를 살펴보기 위해 XRF 코어스캐너 결과를 AI를 이용하여 정규화(normalization)하여 입자 크기에 대한 보정을 실시하였다

(Calvert and Pedersen, 1993; Morford and Emerson, 1999).

BC08-02-02

BC08-02-02의 퇴적상은 표층에 Facies I이 발달하며, 40 mm 구간에서 점이적으로 Facies III가 Facies I과 연갈색의 Facies II의 일부와 혼합되어 있다. Facies III는 생물교란의 흔적이 넓게 분포하고 Facies I과 Facies II의 퇴적체가 교란의 흔적을 따라 분포한다. Al로 정규화한 각 원소의 수직 분포는 Facies I과 Facies III의 경계 부근에서 급격한 변화를 보인 후 다시 일정하게 유지된다(그림 4). Mn/Al, Ba/Al 비는 Facies I에서 낮고 40 mm 구간에서 급격히 감소한 후 다시 증가하는 경향을 보이며, Ca/Al 비는 각 Facies들의 경계에서 급격히 증가하는 것 이외에는 유사한 범위를 보인다. 나머지 Fe/Al, Ti/Al, Pb/Al, Sr/Al, V/Al, Zn/Al, Zr/Al 비는 각 Facies들의 경계부에서 높은 비를 보이고 그 경계부 이하에서는 Facies I에 비해 다소 낮게 나타났다. 또한 Facies III에 연갈색의 Facies II가 나타나는 구간(50 cm, 100 cm)에서는 Mn/Al, Ca/Al, Ti/Al, Ba/Al, Sr/Al, V/Al, Zr/Al 비가 급격히 변하는 경향이 나타났다(그림 4).

BC08-02-05

BC08-02-05는 표층에 Facies I이 발달되며, 60 mm 이하에 뚜렷한 경계로 Facies II가 퇴적되어 있으며 Facies II 상부에 생물교란의 흔적이 보이며 Mn/Al 비를 제외한 모든 원소 비는 Facies I과 Facies II의 경계에서 급격하게 증가한다(그림 4). Mn/Al 비는 Facies I에서 높으나 Facies II에서는 급격히 감소하여 낮고, Fe/Al, Ca/Al, Ti/Al, Ba/Al, Pb/Al, Sr/Al, V/Al, Zn/Al, Zr/Al 비는 경계면을 제외한 Facies I과 Facies II에서 비교적 일정하다(그림 4).

BC08-02-09

BC08-02-09는 표층에 Facies I이 발달되어 있으며 50 mm 이하로 Facies II가 Facies I과 점이적으로 혼합되어 나타난다(그림 4). Mn/Al 비는 Facies I에서 높고 50 mm 이하에서 감소하기 시작하여 250 mm 이하에서 일정하게 유지된다. Fe/Al, Ca/Al, Ti/Al, Ba/Al, Pb/Al, Sr/Al, V/Al, Zn/Al, Zr/Al 비는 50 mm 이하에서 250 mm까지 약간 증가하거나 일정한 경향을 보이며 250 mm 이하에서 증가하는

경향이 나타났다(그림 4).

BC08-02-10

BC08-02-10은 표층에 Facies I이 발달되어 있으며 100 mm 이하로 생물교란의 흔적이 있는 Facies II에 Facies I 퇴적물이 혼합되어 나타난다(그림 4). BC08-02-10에서는 다른 주상시료와는 달리 동일한 퇴적체인 Facies I 내에서도 급격한 변화를 보인다. 이러한 변화는 XRF 코어스캐너 자료의 30 mm 구간에서 Al의 급격한 변화가 나타나는 반면, ICP-AES 자료에서는 동일 구간에 변화가 나타나지 않는다. 따라서 30 mm 구간의 변화원인을 정확하게 알기 위해서는 추가적인 분석과 퇴적학/지화학적인 연구가 필요하다. Mn/Al 비는 Facies I에서 높고 퇴적층의 경계에서 감소하는 경향을 보이며 150 mm 이하에서는 일정하게 낮아진다. 반면 Fe/Al, Ca/Al, Ti/Al, Ba/Al, Pb/Al, Sr/Al, V/Al, Zn/Al, Zr/Al 비는 경계면에서 변화가 나타난 후 Facies II에서 Facies I과 유사하거나 약간 증가하는 경향을 보인다(그림 4).

BC08-02-13

BC08-02-13은 다른 주상시료와는 달리 Facies I, Facies II, Facies III로 이루어져 있다(그림 4). 표층부터 65 mm까지는 Facies I이 퇴적되어 있으며, 직하부에서 225 mm까지 Facies II가 존재한다. Facies II의 상부는 Facies I과 하부는 Facies III과 혼재된 양상을 보인다. Facies III은 225 mm 이하부터 나타나며 BC08-02-02와 같이 Facies III 내에 Facies II가 부분적으로 나타난다. BC08-02-13의 원소 비는 Facies I과 Facies II의 경계면에서 뚜렷하게 변화한다. 그러나 두 퇴적층이 점이적으로 혼합하는 Facies II와 Facies III의 경계에서는 뚜렷한 변화를 보이지 않는다. Mn/Al 비는 Facies II에서 낮고 Facies III에서 증가하며 Fe/Al, Ca/Al, Ti/Al, Ba/Al, Pb/Al, Sr/Al, V/Al, Zn/Al, Zr/Al 비는 전 구간에 걸쳐 대체로 일정하다. 주상시료의 150 mm 이하 구간에서는 2회의 원소 비 증가가 나타나는데, 이는 퇴적물의 유실로 인해 Al이 낮게 측정된 결과로 추정된다(그림 4).

북동태평양의 퇴적환경

BC08-02-02를 제외한 모든 주상시료의 Facies I에서는 Mn/Al 비가 3 정도로 유사하게 나타났다.

XRF 코어스캐너를 이용한 북동태평양 퇴적물 내 원소의 고해상분석

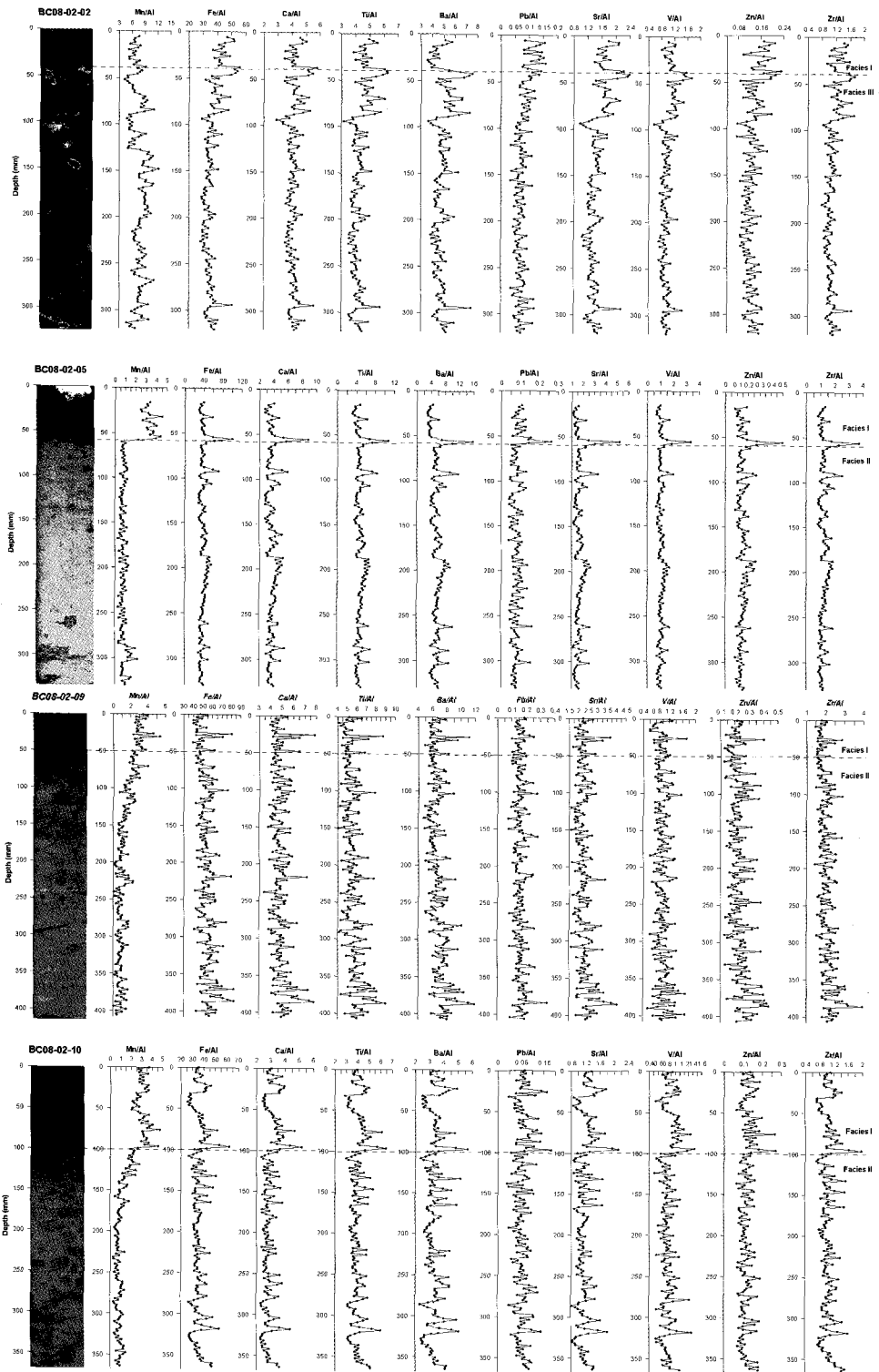


Fig. 4. Vertical profiles of Al-normalized values in study cores.

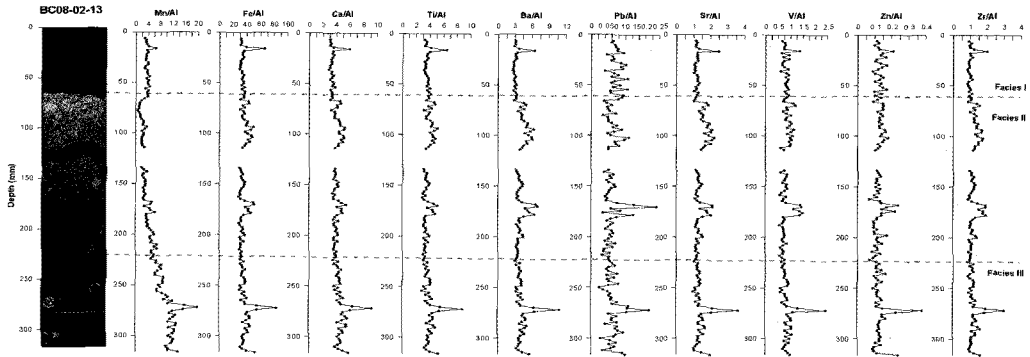


Fig. 4. Continue.

Facies I의 Mn/Al 비는 1 정도인 Facies II에 비해 높으며, 6 이상인 Facies III에 비해 낮다. 이러한 Mn/Al 비의 차이는 퇴적물의 기원 변동에 의한 결과일수도 있으나, 퇴적물의 기원을 지시하는 Ti/Al 비나 생물생산력을 지시하는 Ba/Al 비 등 다른 환경요인을 지시하는 프록시들의 변화가 각 주상시료에서 크지 않은 것으로 나타났다. 따라서 북동태평양 C-C 지역의 퇴적물 내 Mn 함량의 차이는 퇴적물 기원지 변동보다는 퇴적물 내 산화-환원 환경변화에 따른 영향으로 해석된다(Calvert and Pedersen, 1993; Mattahai *et al.*, 1998; Wehausen *et al.*, 2000; Hendy and Pedersen, 2005; Sangiorgi *et al.*, 2006).

일반적으로 Mn은 산화환경에서는 MnO<sub>2</sub>의 형태로 고체상으로 존재하며, 환원환경에서는 용존상태로 존재한다. 이와 반대로 V와 Zn의 경우 산화 환경(oxic condition)에서 용존상태로 존재하며, 환원 환경(anoxic condition), 특히 황화 환경(sulfidic condition)하에서 황화물과 결합하여 퇴적물내 높은 농도로 축적 된다(Calvert and Pedersen, 1993; Piper and Isaacs, 1996; Nameroff *et al.*, 2004; Francoise *et al.*, 2005). Facies III이 퇴적될 시기에는 Mn/Al 비가 높고 V/Al 비와 Zn/Al 비가 다른 퇴적상에 비해 낮아 이 퇴적시기가 전체구간 중 가장 산소가 풍부한 환경이었을 것으로 판단된다. Facies II 퇴적 시기는 Mn/Al 비가 전체 퇴적상에서 가장 낮고 V/Al 비와 Zn/Al 비가 Facies III와 비교해서 높아 퇴적당시 아산화 환경(suboxic condition) 혹은 무산소 환경(anoxic condition)이었을 것으로 추측된다. 마지막으로 Facies I 퇴적 시기의 Mn/Al 비는 Facies II와 Facies III의 중간에 위치하며 V/Al과 Zn/Al의 비는 Facies II와 유사하게 나타나는데, 이것은 아산화 환경(suboxic condition) 또는 산화 환

경(oxic condition)을 지시한다(그림 4). 각 퇴적층의 정확한 퇴적 시기와 퇴적 환경을 알기 위해서는 산화-환원 변화에 민감한 원소(redox sensitive element)의 추가분석을 통한 지화학적인 연구와 연대 측정을 통한 퇴적학적 연구가 필요하다(Calvert and Pedersen, 1993; Colodner *et al.*, 1995; Crusius *et al.*, 1996).

Mn/Al 비의 수직분포 형태는 크게 두 가지로 구분된다. Facies I과 Facies II의 경계가 뚜렷한 BC08-02-05와 BC08-02-13의 경우 두 Facies에서 Mn/Al 비가 급격하게 변화한다. 반면 Facies I과 Facies II가 뚜렷하지 않은 BC08-02-09와 BC08-02-10에서는 Mn/Al 비가 점진적인 변화를 보인다. 따라서 Facies I과 Facies II에서 Mn/Al 비의 분포 형태의 차이를 일으키는 주요 원인은 생물활동으로 인한 교란으로 판단된다. 생물활동이 활발하게 나타난 BC08-02-09와 BC08-02-10은 KR3 지역으로 Mn/Al의 비가 낮은 Facies II 상부에 비가 높은 Facies I이 퇴적된 이후 생물활동으로 인해 두개의 퇴적층이 점진적으로 혼합된 것으로 보인다. 반면 KR5 지역에서 채취된 BC08-02-05와 BC08-02-13은 활발하지 않은 생물활동으로 인해 각 퇴적층의 Mn/Al 비가 그대로 반영되어 나타나는 것으로 보인다. 그러나 KR5 지역에서도 BC08-02-02의 경우 Facies II가 삭박되어 나타나지 않는 것으로 판단할 때 조사지역은 다양한 퇴적환경으로 이루어진 것으로 생각된다.

## 결론

북동태평양 C-C 지역에서 채취된 주상시료 내 원소들의 수직적인 함량 변화를 살펴보기 위하여



XRF 코어스캐너를 이용하여 고해상 분석을 실시하였다. 그리고 XRF 코어스캐너의 측정결과의 신뢰성을 확인하기 위해 동일한 주상시료에서 일정 간격으로 부시료를 채취하여 ICP-AES를 이용하여 정량 분석하여 두 측정 값을 비교하였다.

XRF 코어스캐너와 ICP-AES로 측정한 결과의 상관계수는 Mn을 제외하고 매우 낮은 상관계수를 보이는데, 이러한 원인을 밝히기 위해서는 다양한 시료와 조건에서 지속적인 실험이 필요하다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서 측정된 XRF 코어스캐너 분석 값은 ICP-AES로 분석한 결과와 주상시료 내 수직적인 분포형태가 매우 유사하며, 퇴적층의 변화에 일치하는 경향을 보인다.

북동태평양 C-C 지역에서는 각 퇴적상의(Facies I, Facies II, Facies III) 원소 함량의 차이가 나타나는데, 이것은 퇴적물 기원지 변동이나 생물활동의 영향이기보다는 퇴적물 내 산화-환원 환경 변화에 기인한 것으로 해석된다. 또한 주상시료의 수직적인 원소 분포형태는 일부 생물활동에 의한 영향으로 판단된다.

XRF 코어스캐너는 본 연구에서 분석된 주요 원소 및 미량원소 이외에도 Al부터 U까지 대부분의 원소를 분석할 수 있다. 특히 퇴적물의 근원지 추적에 사용되는 Ti, Cr, K와 퇴적물 내 산화-환원 환경을 지시하는 Mn, Cd, Cu, Ni, Zn, V, Mo, Re, U, 표층의 생물생산을 지시하는 Ba 등은 퇴적물이 낮은 지역의 퇴적환경변화 연구 또는 단기간 퇴적환경변화 연구에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 사 사

본 연구는 국토해양부의 지원으로 수행된 “심해저 광물자원의 광물·지화학적 요인연구” 사업의 연구결과 중 일부임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다. 아울러 이 논문을 심사하고 교열해주신 익명의 심사위원과 운혜은 박사님께도 감사드립니다.

## 참고문헌

- 박옥분, 남승일 (2009) XRF 코어 스캐너를 이용한 시추 코어의 초고해상 화학성분 분석방법. *지질학회지*, 45(1), 77-83.
- 엄인권, 임동일, 이미경, 전수경, 정희수 (2004) 한국 동해안 영일만 표층 퇴적물의 금속함량과 공간 변화 특성. *대한환경공학회지*, 25(7), 477-490.
- 이현복, 지상범, 박정기, 김기현, 주세중, 오재경 (2008) 북동태평양 대한민국 광구 KR1, 2, 5 지역 표층 퇴적물의 물리적 특성 비교. *한국해양학회지*, 13(3), 168-177.
- 지상범, 이현복, 김종욱, 형기성, 고영탁, 이경용 (2006) 북동태평양 클라리온-클리퍼톤 균열대 심해저 퇴적물의 물리적 특성에 관한 연구. *자원환경지질*, 39(6), 739-752.
- 최현수, 강중석, 장세원, 고상모, 엄인권 (2007) 망간단괴의 분화율과 망간단괴 분말 및 해저퇴적물의 물리적 특성. *한국광물학회지*, 20(4), 277-287.
- Bayon, G., Pierre, C., Etoubleau, J., Voisset, M., Cauquil, R., Marsset, T., Sultan, N., Le Drezen, E., and Fouquet, Y. (2007) Sr/Ca and Mg/Ca ratios in Niger Delta sediments: Implications for authigenic carbonate genesis in cold seep environments. *Marine Geology*, 241, 93-109.
- Calvert, S.E. and Pedersen, T.F. (1993) Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology*, 113, 67-88.
- Colodner, D., Edmond, J., and Boyle, E. (1995) Rhenium in the Black Sea: comparison with molybdenum and uranium. *Earth and Planetary Science Letters*, 131, 1-15.
- Cook, J.M., Gardner, M.J., Griffiths, A.H., Jessep, M.A., Ravenscroft, J.E., and Yates, R. (1997) The comparability of sample digestion techniques for the determination of metals in sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 637-644.
- Croudace, I.W. and Gilligan, J. (1990) Versatile and accurate trace element determinations in iron-rich and other geological samples using X-ray fluorescence analysis. *X-ray Spectrometry*, 19, 117-123.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., and Dage, D. (1996) Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 145, 65-78.
- Diekmann, B., Hofmann, J., Henrich, R., and Fütterer, D.K. (2008) Detrital sediment supply in the southern Okinawa Trough and its relation to sea-level and Kuroshio dynamics during the late Quaternary. *Marine Geology*, 255, 83-95.
- Dixon, E.M., Gardner, M.J., and Hudson, R. (1997) The Comparability of sample preparation techniques for the determination of metals in sediments. *Chemosphere*, 35, 2225-2236.
- Fisher, G., Kalberer, M., Donner, B., and Wefer, G. (1999) Use of Proxies in Paleoceanography. In: *Stable Isotopes of Pteropod Shells as Recorders of Sub-Surface Water Condition*, edited by Fisher, G. and G. Wefer, Springer, New York, pp. 191-206.
- Francoise, E.P., Seidel, J.L., Jezequel, D., Metzger, E., Prevot, T., Simonucci, C., Sarazin, G., Viollier, E.,

- Etcheber, H., Jouanneau, J.M., Weber, O., and Radakovitch, O. (2005) Sedimentary record of redox-sensitive element (U, Mn, Mo) in a transitory anoxic basin (the Thau lagoon, France). *Marine Chemistry*, 95, 271-281.
- Hendy, I.L. and Pedersen, T.F. (2005) Is pore water oxygen content decoupled from productivity on the California Margin? Trace element results from Ocean Drilling Program Hole 1017E, San Lucia slope, California. *Paleoceanography*, 20, PA4026, doi:10.1029/2004PA001123.
- Jansen, J.H.F., Van der Gaast, Koster, B., and Vaars, A.J. (1998) CORTEX, a shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores. *Marine Geology*, 151, 143-153.
- Jimenez-Espejo, F.J., Martinez-Ruiz, F., Sakamoto, T., Iijima, K., Gallego-Torres, D., and Harada, N. (2007) Paleoenvironmental changes in the western Mediterranean since the last glacial maximum: High resolution multiproxy record from the Algero-Balearic basin. *Paleogeography Paleoclimatology Paleoecology*, 246, 292-306.
- Kido, Y., Koshikawa, T., and Tada, R. (2006) Rapid and quantitative major element analysis method for wet fine-grained sediments using an XRF micro-scanner. *Marine Geology*, 229, 209-225.
- Matthai, C., Brich, G.F., and Szymczak, R. (1998) Suboxic, early diagenetic processes in surficial sediments near a deepwater ocean outfall, Sydney, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 64, 1-17.
- März, C., Beckmann, B., Franke, C., Vogt, C., Wagner, T., and Kasten, S. (2009) Geochemical environmental of the Coniacian-Santonian western tropical Atlantic at Demerara Rise. *Paleogeography Paleoclimatology Paleoecology*, 273, 286-301.
- McKay, J.L., Pedersen, T.F., and Mucci, A. (2007) Sedimentary redox conditions in continental margin sediments (N.E. Pacific)-Influence on accumulation of redox-sensitive trace metals. *Chemical Geology*, 238, 180-196.
- Miller, P.J. and Magani, A. (1980) Organic Carbon decomposition rates in sediments of the Pacific manganese nodule belt dated by TH-230 and Pa-231. *Earth Planetary Science Letter*, 51, 94-114.
- Morford, J.L. and Emerson, S. (1999) The Geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 63, 1735-1750.
- Nameroff, T.J., Calvert, S.E., and Murray, W. (2004) Glacial-interglacial variability in the eastern tropical North Pacific oxygen minimum zone recorded by redox-sensitive trace metals. *Paleoceanography*, 19, 1-19.
- Piper, Z. and Isaacs, C.M. (1996) Instability of bottom-water redox conditions during accumulation of Quaternary sediment in the Japan Sea. *Paleoceanography*, 11(2), 171-190.
- Pujor, F., Berner, Z., and Stüben, D. (2006) Paleoenvironmental changes at the Frasnian/Famennian boundary in key European sections: Chemostratigraphic constraints. *Paleogeography Paleoclimatology Paleoecology*, 240, 120-145.
- Riihlemann, C., Müller, P.J., and Schneider, R.R. (1999) Use of Proxies in Paleoceanography. In: *Organic Carbon and Carbonate as Paleoproductivity Proxies: Examples from High and Low Productivity Areas of the Tropical Atlantic*, edited by Fisher, G. and G. Wefer, Springer, New York, 315-344.
- Rothwell, R.G., Hoogakker, B., Thomson, J., Croudace, I.W., and Frenz, M. (2006) Turbidite emplacement on the southern Balearic Abyssal Plain (western Mediterranean Sea) during Marine Isotope Stage 1-3: an application of ITRAX XRF scanning of sediment cores to lithostratigraphic analysis. In: Rothwell, R.G. (ed.) *New Techniques in sediment Core Analysis*. Geological Society, London, Special Publications, 267, 79-98.
- Sangiorigi, F., Dinelli, E., Maffioli, P., Capotondi, L., Giunta, S., Morigi, C., Principato, M.S., Negri, A., Emeis, K., and Corselli, C. (2006) Geochemical and micropaleontological characterisation of a Mediterranean sapropel S5: A case study from Core BAN-89GC09 (south of Crete). *Paleogeography Paleoclimatology Paleoecology*, 235, 192-207.
- Scott, K. (1978) Cause and control of losses of chromium during nitric-perchloric acid digestion of aquatic sediments. *Analyst*, 103, 754-758.
- Tjallingii, R., Röhl, U., Kölling, M., and Bickert, T. (2007) Influence of the water content on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8, doi:10.1029/2006GC001393.
- Wehausen, R. and Brumsack, H.J. (2000) Chemical cycles in Pliocene sapropel-bearing and sapropel-barren eastern Mediterranean sediments. *Paleogeography Paleoclimatology Paleoecology*, 158, 325-352.
- Weltje, G.J. and Tjallingii, R. (2008) Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. *Earth and Planetary Science Letters*, 274, 423-438.
- Yang S.Y., Jung, H.S., Lim D.I. and Li, C.X. (2003) A review on the provenance discrimination of sediments in the Yellow Sea. *Earth-Science Reviews*, 63, 93-120.

접수일(2009년 4월 7일), 수정일(1차 : 2009년 6월 12일),  
 게재확정일(2009년 6월 12일)