

남극 중앙해령 및 맨틀 암석의  
안정동위원소 지구화학

Stable isotope geochemistry of  
Antarctic MOR basalts and mantle rocks



서울대학교

# 제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “남극권 맨틀활동과 지체구조진화 연구” 과제의 위탁연구 “남극 중앙해령 및 맨틀 암석의 안정동위원소 지구화학” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자 : 박 송 현  
위탁연구기관명 : 서 울 대 학 교  
위탁연구책임자 : 서 정 훈  
위탁참여연구원 : 이 준 희  
“ : 박 하 현

## 보고서 초록

위탁연구과제명	남극 중앙해령 및 맨틀 암석의 안정동위원소 지구화학				
위탁연구책임자	서정훈	해당단계 참여연구원수	7	해당단계 연구비	90,000,000 원
연구기관명 및 소속부서명	인하대학교 에너지자원공학과/ 서울대학교 지구환경과학부		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	33
<p>1. 남극 중앙해령 암석의 안정동위원소 분석</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 남극 중앙해령 탐사(KR1~KR4)에서 채취한 화산암질 글라스를 선별하여 주원소 분석 및 파우더 제작</li> <li>- 한국기초과학지원연구원의 MC-ICP-MS를 이용한 마그네슘 안정동위원소 분석 시도</li> <li>- 분석 결과 동위원소의 간섭 및 기기의 질량분별작용 등으로 인한 마그네슘 안정동위원소의 비의 차이 발견</li> </ul> <p>2. 남극 중앙해령 글라스 내의 microlite 광물 및 할로겐원소 분석</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 남극 중앙해령 글라스 내에 포함된 microlite 광물들에 대한 petrography 및 EPMA 분석 실시</li> <li>- Oregon State University 및 극지연구소의 EPMA를 이용하여 글라스 시료의 주원소 및 일부 할로겐 원소(F 및 Cl)의 정량분석을 실시</li> <li>- 일부 할로겐 원소(Br 및 I)는 중국 우한의 China University of Geosciences의 HR-ICP-MS를 이용하여 분석</li> <li>- KRI의 경우 그 비율이 기준에 예상되던 mantle의 범위를 크게 넘어서 나타나며, 일부 값의 경우 맨틀 값의 범위와 유사</li> <li>- KR2-3의 경우 대부분 I/Cl 비율이 높음</li> <li>- KR4의 경우 mantle의 범위와 매우 유사</li> <li>- 할로겐 원소의 특성 및 사이트별 비율의 변화 규명</li> </ul>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	중앙해령, 현무암질 글라스, 안정동위원소, 할로겐 원소			
	영 어	Mid-ocean ridge, Basaltic glass, Stable isotope, Halogen elements			

# 요 약 문

## I. 제 목

남극 중앙해령 및 맨틀 암석의 안정동위원소 지구화학

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 남극권 중앙해령 맨틀의 기원, 지각물질의 순환 및 맨틀 metasomatism 등의 프로세스 규명
- 질란디아-남극 맨틀의 지구화학적 특징과 맨틀 순환의 기원을 구체화

## III. 연구개발의 내용 및 범위

- 중앙해령 및 맨틀 암석의 안정동위원소 분석
- 남극 중앙해령 글라스의 microlite 광물 분석
- 남극 중앙해령 글라스의 할로젠원소 분석

## IV. 연구개발결과

- MC-ICP-MS를 이용한 남극 중앙해령 암석의 안정동위원소 분석 시도
- KR1부터 KR3 ridge에서 획득된 글라스 내에 포함된 microlite 광물들에 대한 petrography 실시
- 화산암질 글라스 시료의 주원소 및 할로젠원소(F, Cl, Br, I)의 정량화 및 ridge-plume 간의 상호관계 규명

## V. 연구개발결과의 활용계획

- 남극 중앙해령의 전반적인 안정동위원소-할로젠원소 분포도 획득
- 해양지각 및 맨틀의 성분 및 구획, 열수 변질 작용, 맨틀 metasomatism 규명

# S U M M A R Y

## (영 문 요 약 문)

### I. Title

Stable isotope geochemistry of Antarctic MOR basalts and mantle rocks

### II. Purpose and Necessity of R&D

- Determination of source, convection and metasomatism processes of mantle
- Study of Zealandia-Antarctic mantle geochemical characteristics

### III. Contents and Extent of R&D

- Stable isotope measurement of Antarctic MOR basalts and mantle rocks
- Petrography of MOR glass
- Quantitative halogen elements analysis of MOR glass

### IV. R&D Results

- Trial of Mg stable isotope analysis by MC-ICP-MS
- Petrography and EPMA analysis on microlite minerals in MOR glass
- Quantification of halogen elements (F, Cl, Br, I)

### V. Application Plans of R&D Results

- Distributions of an overall stable isotopes-halogen elements in Antarctic MOR
- Determination of components of oceanic crusts and mantle, hydrothermal alterations, and mantle metasomatism

# 목 차

제 1 장 서론

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 7 장 참고문헌

## 제 1 장 서론

마그네슘 및 철은 맨틀 및 해양지각 등 고철질 암석의 주요한 구성성분이며, 맨틀의 부분용융 및 마그마의 분화작용에서 그 함량 변화가 많이 일어난다. 최근에는 높은 정밀도의 다검출 플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS)의 도입으로 인해, 마그네슘과 철의 안정동위원소를 분석하여 맨틀 성분, 분화-부분용융 프로세스, 그리고 맨틀 metasomatism 등의 지구화학적 규명을 하려는 시도가 많아지고 있다(Williams and Bizimis, 2014; Liu et al., 2017). 또한 구리 및 아연 등 열수작용 등 유체의 활동에 민감한 원소의 안정동위원소 분별작용을 이용하여 해저 열수 작용, 그리고 맨틀 및 해양지각 변질 과정의 프로세스를 밝히려는 시도가 많이 이루어지고 있다(Wang et al., 2017; Zou et al., 2019).

마그네슘은 24, 25, 그리고 26의 안정동위원소로 구성되어 있으며 자연적인 함량은 각각 79%, 10%, 그리고 11%로 구성되어 있다. 마그네슘은 유체의 활동에 매우 민감한 원소들 중 하나이며, 또한 동위원소 질량 24와 26의 상대적인 질량차이가 크기 때문에, 유체와 관련된 다양한 지각의 프로세스를 연구하는데 사용되어 왔다. 일반적인 평형 안정동위원소와 같이 마그네슘 안정동위원소의 분별작용은 퇴적작용, 풍화, 그리고 저온변질 등 상대적 저온의 암석-유체 반응 프로세스에 의하여 많이 발생하고, 맨틀 부분용융 및 마그마 분화 등 고온의 프로세스에 의해서는 상대적으로 작게 발생한다고 알려져 있다. 마그네슘의 산화환원 정도는 다양하지 않기 때문에 이들 변화에 의한 동위원소 분별은 크게 고려되고 있지 않다.

철의 안정동위원소는 질량 54, 56, 그리고 57의 동위원소로 구성되며 대부분 메이저 동위원소인 54와 마이너인 56, 그리고 57 간의 분별작용을 비교한다. 철의 안정동위원소 또한 평형 상태에서 온도에 민감한 특성을 보인다. 하지만 마그네슘과 달리 철은 다양한 산화-환원 정도를 가지고 있으며, 또한 철이 포함되는 광물에 따른 독특한 분별작용(mineral-specific isotope partitioning)을 보인다. 따라서 맨틀의 부분용융작용 그리고 마그마의 분별작용 등에 따른 상당한 동위원소 비의 차이를 보이고 있다. 또한 이러한 이유로 해양 지각을 구성하는 중앙해령 현무암과 해저산 현무암의 기원 및 프로세스에 따라 다른 철 동위원소 비를 가지고 있다는 점이 해저산 및 OIB 기원의 관여가 높은 남극 중앙해령의 현무암에 적용하기 좋은 특징을 지닌다.

구리는 63 및 65 질량의 동위원소를 가지고 있고, 아연은 64 및 66 등 질량의 동위원소를 가진다. 현재까지 구리 및 아연 동위원소에 대해서는 주로 광석광물의 침전작용에서 일어나는 동위원소 분별작용들만이 연구가 되었지만, 최근에는 암석 내에 포함된 구리 및 아연 동위원소 분별에 대한 연구 또한 이루어지고 있다. 특히 암석의 변질 및 맨틀암석의 metasomatism 과정에서 구리 및 아연의 동위원소 분별이 보고되고 있다.

한편 마그마는 지표면으로 상승하여 분출되기까지 분별결정작용, 혼합과정 그리고 동화작용 등을 걸쳐서 원시마그마와 다른 조성을 보인다(O'Hara, 1968; Duncan and Green, 1987; Langmuir et al., 1992; Rubin et al., 2009; Shorttle, 2015). 마그마 내에 포함된 휘발성원소들은 화산의 폭발성을 좌우하며, 그 중 할로젠원소, 특별하게 Cl/Br 비율 그리고 I과 F의 양 등은 다양한 지질학적 저장소에서, 예를 들어 바닷물, 해양지각, 상부맨틀, 하부맨틀에서 독특하게 나타난다. 바닷물의 열수 교대작용과 섭입환경의 지구 내부의 할로젠 순환은 지각의 형성과 화산작용, 지구 기후변화에 매우 중요하다. 마그마가 지표면으로 상승함에 따라 압력이 낮아지면서 할로젠원소들은 기체화가 되고 마그마 용액과 분리되는 현상이 나타난다. 그러므로 원시마그마의 할로젠원소들을 분석하기는 매우 어렵다. 하지만 멜트포유물은 마그마 진화과정 동안 초기에 아직 분화되지 않은 마그마와 휘발성 물질들이 광물 안에 포획되어 형성된 것으로(Anderson, 1974; Clocchiatti, 1975; Sobolev and Kostyuk, 1975; Sobolev, 1983; Roedder, 1984), 멜트포유물을 연구함에 따라 마그마 결정화 온도, 마그마 냉각에 따른 상 변화, 마그마 냉각속도, 원시마그마의 할로젠원소 함량 등을 알 수가 있다(Roedder 1979). 따라서 멜트포유물은 원시마그마에 대한 많은 정보를 얻을 수 있는 귀중한 자료이다. 화산암 글라스도 마그마가 급격히 상승하여 차가운 바닷물과 만나 급냉하여 광물의 결정을 만들지 못하고 글라스 형태로 생성되므로, 이를 통해 원시마그마의 성인과 마그마 내의 할로젠원소 등의 연구가 가능하다.

질란디아-남극 segment의 맨틀은 납-스트론튬 등 radiogenic 동위원소를 이용하여 지구화학적으로 인근의 태평양 및 인도양 맨틀과 구분되는 특성을 가지는 점이 최근 밝혀졌다(Park et al., 2019). 이러한 맨틀의 불균질성을 바탕으로 기존에 활발히 연구된 태평양-대서양-인도양 등 지역이 아닌 질란디아-남극 중앙해령 및 맨틀 암석의 독특한 지구화학적 특징 및 성인을 규명할 필요성이 높아졌다. 우리는 기존에 획득된 남극 중앙해령 베개 현무암, 반상질 암상, 그리고 글라스 시료 등의 암석

에 포함된 마그네슘, 철, 구리, 그리고 아연의 동위원소 및 할로젠원소를 분석하여 이 지역 해양 지각 및 맨틀의 성분 및 구획, 열수 변질 작용, 맨틀 metasomatism, 그리고 지각 물질 순환 등을 규명하고자 한다. 이를 통해 새로운 지역의 새로운 안정동위원소와 할로젠원소 특성을 연구하고, 이 지역 열수 작용에 대한 단서를 확보할 수 있다.



## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

기존의 수소, 산소, 그리고 황의 안정동위원소 연구와 달리, 마그네슘, 철, 구리, 그리고 아연 등의 동위원소에 대한 연구는 최근의 높은 정밀도를 가진 다검출 플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS) 도입에 의해서 이루어졌다. 마그네슘 동위원소는 맨틀과 해양지각의 기원 및 맨틀 metasomatism과 관계가 깊고, 철 동위원소는 맨틀 부분용융 및 마그마 분화과정과 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 한편 구리 및 아연 동위원소는 상대적 저온의 열수 변질과정에서 많은 분별이 이루어지는 것으로 보고된다.

할로젠 원소들 중 Cl/Br 비율, I 및 F의 함량 등은 다양한 지질학적 저장소에서 각기 다른 특성을 나타내며, 중앙해령 화산암석 글라스 및 멜트포유물에 대한 할로젠 원소 분석은 중앙해령을 생성하는 마그마 성인 규명과 맨틀 재순환에 대한 연구에 중요한 역할을 할 수 있다. 화성암의 무거운 할로젠 원소인 Br, I 분석은 국내외적으로 매우 미비하다. 국외에서는 불활성 기체 분석 방법인 INAA를 이용하여 할로젠 원소 정량분석을 하고 있다. 하지만 위 방법은 1개의 샘플 모두를 사용하여 분석하는 방법으로, 현무암질 글라스 경우에는 미세한 결정 부분까지도 포함하는 것으로 이에 대한 오류도 고려해야 한다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 3-1 남극 중앙해령 글라스의 안정동위원소 분석

남극 중앙해령 탐사에서 R/V 아라온의 락코어와 드렛지를 이용하여 화산암 시료를 채취하였다. 탐사지역은 기존에 연구하였던 KR1, KR2 그리고 새롭게 탐사한 KR3, KR4 지역이며, KR1, KR2 지역에서는 탐사하지 못한 해저산을 중심으로 드렛지를 실시하였으며, KR3, KR4 지역에서는 락코어를 중심으로 화산암 시료를 채취하였다. 그중 KR1, KR2 및 KR3에서 채취한 화산암 글라스 중에 신선한 부분만을 선별하여 암석기재를 실시하고, EPMA를 이용하여 Mg, Fe, Si, Na, Ca 등 암석의 주원소 함량을 분석하였다(표 1).

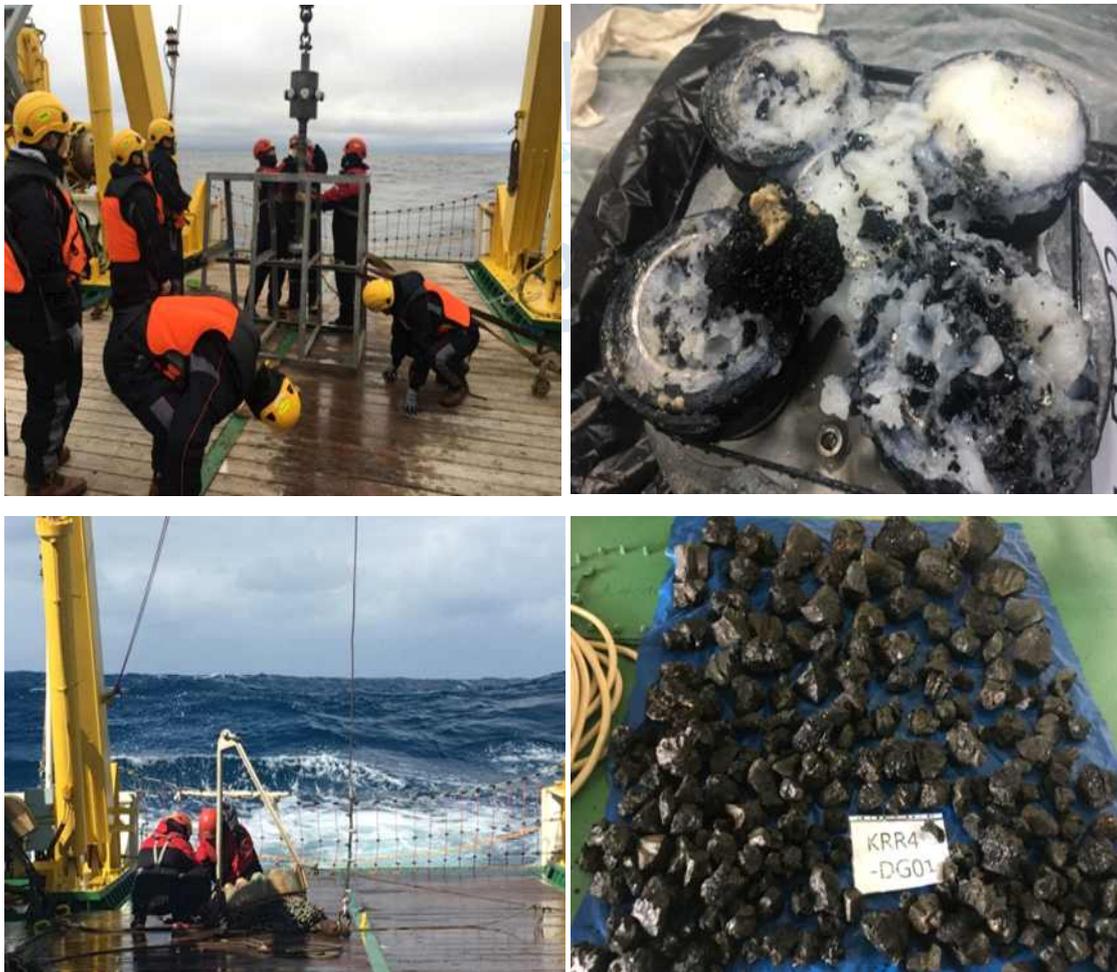


그림 1. R/V 아라온에서 이용한 락코어 및 드렛지 그리고 채취 시료 사진.

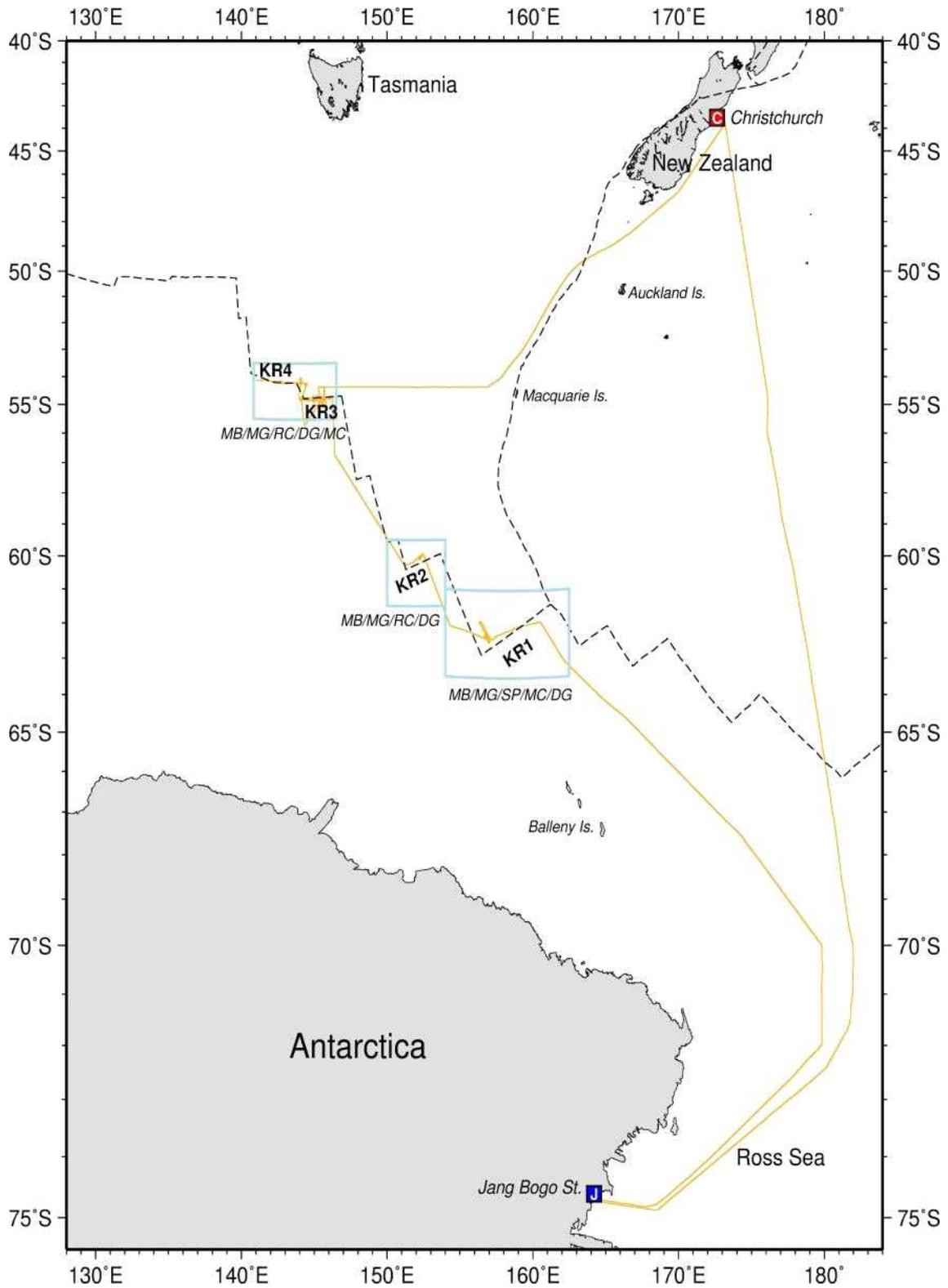


그림 2. 아라온의 항적도 및 탐사가 수행된 중앙해령 KR1-KR4 지역(2016/2017).

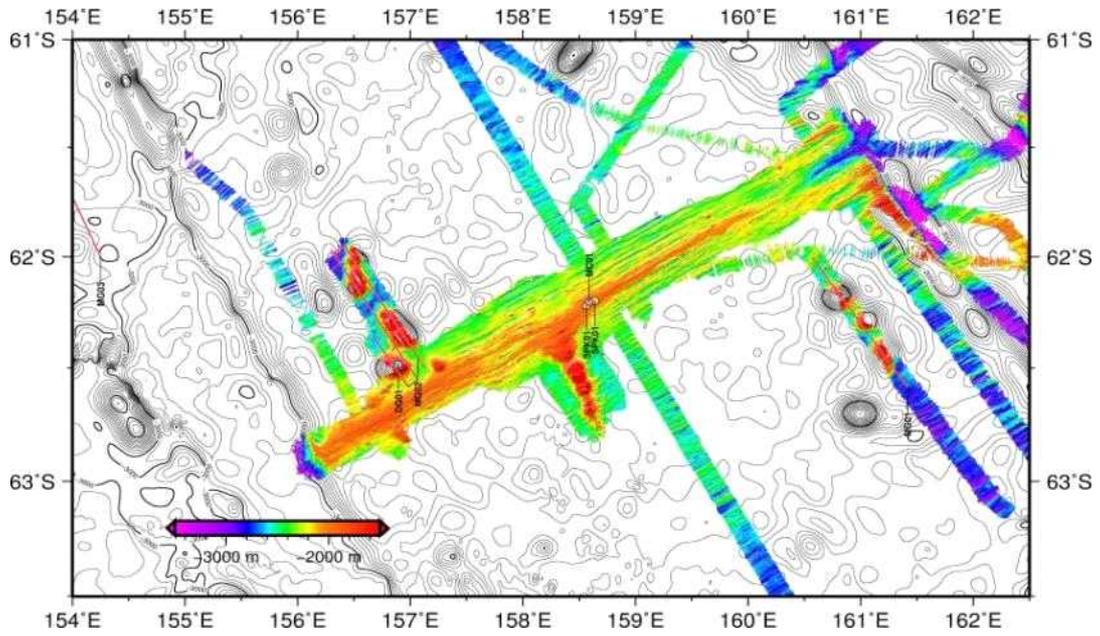


그림 3. KR1 해저지형도 및 드렛지 샘플 채취 위치.

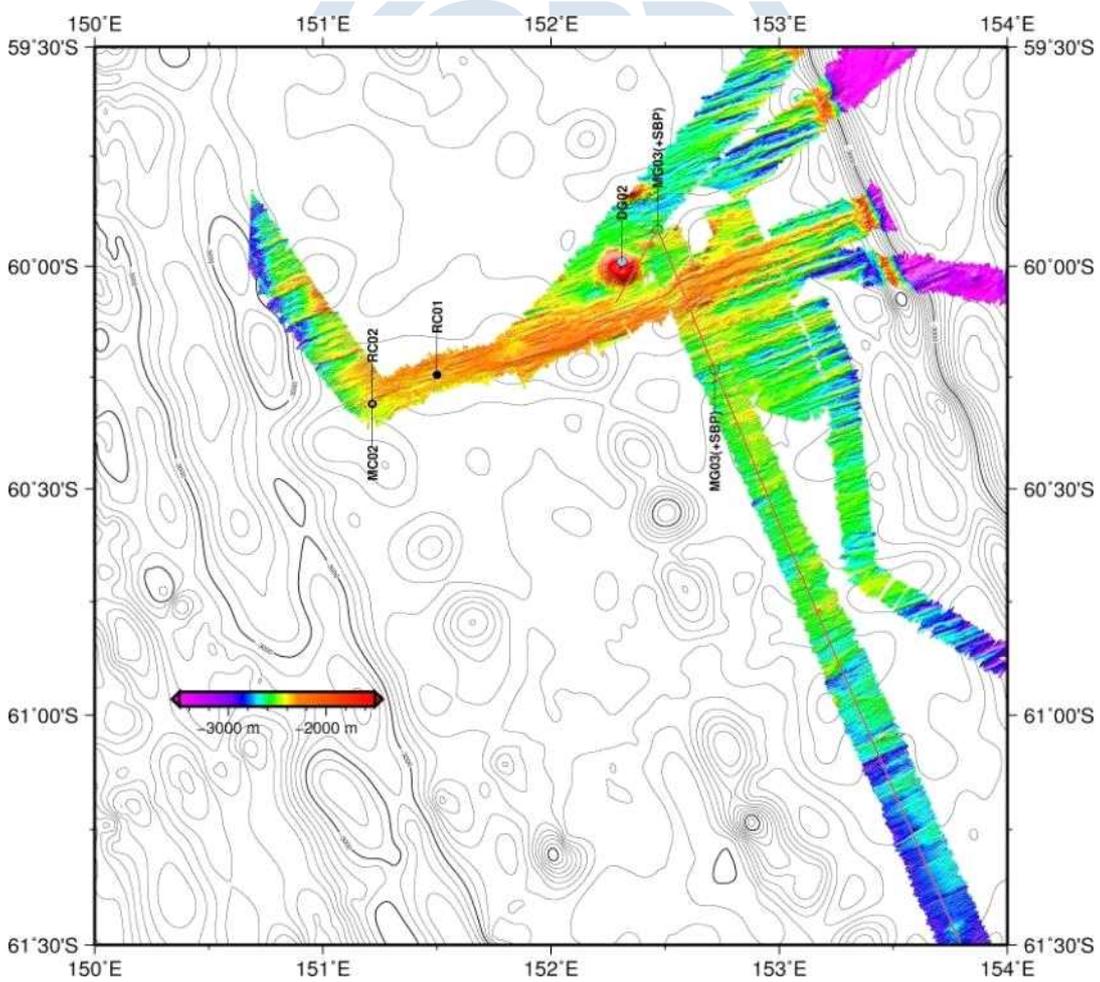


그림 4. KR2 해저지형도 및 락코어 및 드렛지 샘플 채취 위치.

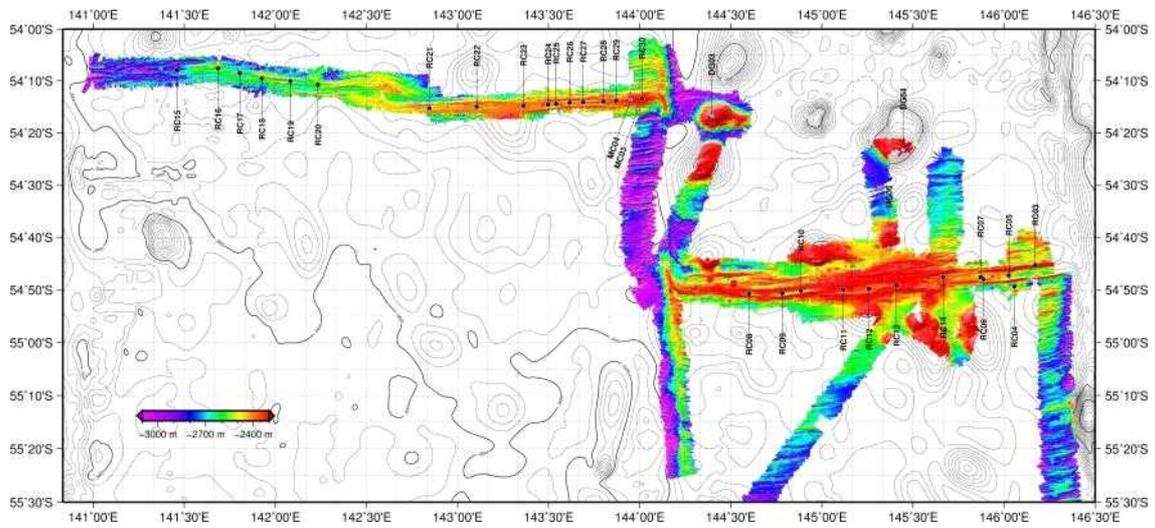


그림 5. KR3 및 KR4의 해저지형도 및 락코어 샘플 채취 위치.



표 1. EPMA를 이용하여 얻어진 주원소 분석 결과표.

Sample number	Major elements (wt%)									
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO
KRR1-RC05	4.82	1.68	14.00	60.48	0.47	0.92	5.20	1.48	0.18	10.27
KRR1-RC10	2.39	7.58	14.49	51.31	0.11	0.08	12.06	1.31	0.18	9.99
KRR2-RC02NE	2.41	7.85	14.54	50.85	0.11	0.11	12.18	1.25	0.19	9.99
KRR2-RC03NE	2.54	7.22	14.19	51.17	0.12	0.10	11.68	1.47	0.20	10.79
KRR2-RC10NE	2.86	6.34	13.80	50.78	0.20	0.17	11.02	1.89	0.22	12.20
KRR2-RC14NE	2.65	7.34	14.72	50.62	0.15	0.15	11.77	1.45	0.19	10.44
KRR2-RC17NE	2.97	6.77	15.14	50.30	0.22	0.30	10.90	1.93	0.19	10.82
KRR2-RC21NE	2.87	6.74	14.37	51.03	0.18	0.25	11.26	1.68	0.20	10.94
KRR2-RC23NE	3.13	6.81	14.51	50.79	0.20	0.26	11.28	1.72	0.19	10.58
KRR2-RC24NE	2.66	8.75	16.69	48.60	0.08	0.05	11.60	1.11	0.17	9.75
KRR2-RC26NE	2.59	7.33	14.51	50.37	0.17	0.22	12.17	1.52	0.19	10.42
KRR2-RC30NE	2.68	8.30	15.95	49.07	0.10	0.08	11.80	1.30	0.18	10.04
KRR2-RC31NE	2.86	7.25	14.64	50.42	0.16	0.14	11.83	1.62	0.19	10.38
KRR3-RC02m	3.05	7.64	15.43	50.05	0.16	0.17	11.67	1.58	0.18	9.59
KRR3-DG02-1	2.85	6.98	14.66	50.56	0.20	0.27	11.51	1.70	0.19	10.61
KRR3-DG05-1	2.82	7.31	14.73	50.31	0.14	0.19	12.14	1.43	0.19	10.26

극지연구소

### 3-1-1 동위원소 분석을 위한 암석 시료 전처리

암석기재 및 주원소 분석이 완료된 14개 락코어 및 2개 드렛지 글라스 시료에 대해 파우더 제작을 완료하고, 한국기초과학지원연구원의 MC-ICP-MS를 이용한 마그네슘 안정동위원소 분석을 실시하고자 하였다. 동위원소 분석을 위한 암석 시료 전처리 단계는 다음과 같다.

- Column: Biorad사의 Poly-Prep chromatography column (0.8x4cm)

- Resin: cation-exchange resin (Bio-rad, 50W-X8, 200~400 mesh)

- Cleaning

- ① 0.6N HCl로 칼럼 세척
- ② 양이온 교환수지 0.8g 충전 후, 0.15 N HF와 6N HCl로 교환수지 내 불순물 제거
- ③ 3차 증류수와 0.4N HCl로 매질 변환

- Digestion

- ① 시료 내 Mg 양이 약 10 $\mu$ g이 되도록 시료 양 조절
- ② 테플론 용기에 시료를 담은 후 혼합산(HNO<sub>3</sub>:HF=3:5)을 넣은 후 약 180~200 $^{\circ}$ C에서 시료를 완전히 용해(24시간 이상)
- ③ 0.4N HCl 0.5ml를 넣어 매질 변환

- Separation

- ① sample loading with 0.4N HCl 0.5ml
- ② 0.15N HF 5ml (Al & Ti 제거 목적)
- ③ 3차 증류수 2ml
- ④ 0.5N HCl + 95% acetone 10ml (Fe & Mn 제거)
- ⑤ 3차 증류수 2ml
- ⑥ 1N HNO<sub>3</sub> 8ml → Na 제거
- ⑦ 1N HNO<sub>3</sub> 12ml → Mg elution

- Mg 회수율이 96~97% 이상이면 원소 분리에 따른 마그네슘 동위원소 분별작용이 없는 것으로 여겨지나, 99% 이상의 Mg이 회수되어야 한다.



### 3-1-2 MC-ICP-MS를 이용한 안정동위원소 분석

전처리 단계 이후 MC-ICP-MS를 이용한 안정동위원소 분석을 실시하였다.

- 독일 Thermo Scientific사의 Neptune MC-ICP-MS 이용
- Faraday Cup setting: 최외곽과 중앙의 파라데이 검출기 이용 (L4:  $^{24}\text{Mg}$ , C:  $^{25}\text{Mg}$ , H4:  $^{26}\text{Mg}$ )
- 플라즈마 조건(RF power): 800W(일반적으로는 1200W 에서 분석을 수행하나, Mg 동위원소의 경우  $\text{C}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ , CN과 같은 동중원소 간섭이 24, 25, 26 질량수에 미치는 영향이 크다 따라서 이를 최소화하기 위해 저온 플라즈마 조건인 800W에서 분석을 수행하였다.)
- Skimmer cone: X-type(스키머 콘 역시 동중원소의 간섭 영향을 최소화하기 위해 일반적으로 널리 사용되는 H-type 대신 X-type을 사용하였다.)
- Inlet system: quartz spray chamber
- 보정법: 국제공인 Mg 동위원소 표준시료(DSM-3)를 이용한 표준시료-시료-표준시료 외부 보정법(Bracketing method) 사용
- 기기 tuning 시에는 정확한 Mg 동위원소 분석을 위하여 세 가지 Mg 동위원소 표준시료(DMS-3, CAM-1 & NIST SRM 980)를 모두 분석하여, 정확한 값을 얻을 때만 분석을 수행하여야 한다. SRM 980의 경우 Mg 동위원소 조성의 균질성이 상대적으로 떨어지는 관계로 앞의 두 표준물질에 의존해야 한다. 그러나 두 표준물질 모두 상업적인 판매가 안되고, 현재는 구하는 것이 어려워 기기의 상태가 좋을 때만 사용해야 하는 제한적인 상황이다.

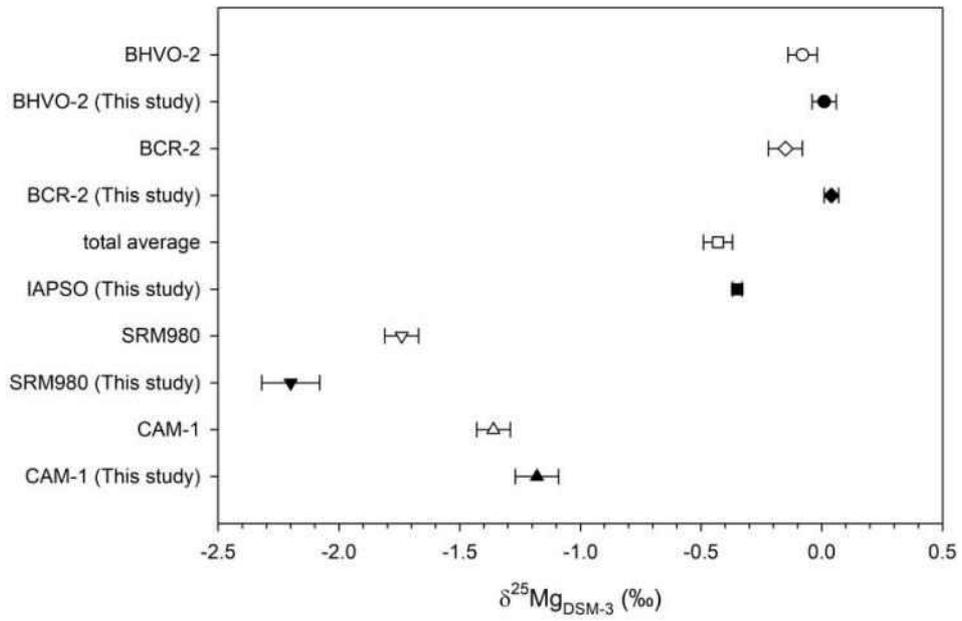


그림 6. 표준 시료(Standard Reference Material)의 마그네슘 안정 동위원소 ( $\delta^{25}\text{Mg}$ ) 분석 결과.



표 2. 마그네슘 동위원소 분석에 사용된 표준 시료 및 참고문헌과의 비교.

sample	$\delta^{26}\text{Mg}$	$2\sigma$	$\delta^{25}\text{Mg}$	$2\sigma$	number	reference
CAM-1	-2.26	0.16	-1.18	0.09	4	this study
CAM-1	-2.63	0.11	-1.36	0.07		Teng et al. (2007)
SRM980	-4.23	0.16	-2.20	0.12	5	this study
SRM980	-3.40	0.13	-1.74	0.07		Teng et al. (2007)
IAPSO	-0.61	0.09	-0.35	0.02	4	this study
total average	-0.83	0.11	-0.43	0.06		Ling et al. (2011)
BCR-2	0.08	0.07	0.04	0.03	4	this study
BCR-2	-0.30	0.11	-0.15	0.07		Huang et al. (2009)
BHVO-2	0.09	0.08	0.01	0.05	4	this study
BHVO-2	-0.16	0.10	-0.08	0.06		Huang et al. (2009)



앞서 설명된 마그네슘 동위원소 분리·분석법을 사용해 3종의 Mg 동위원소 표준물질(DSM-3, CAM-1, SRM980)과 4종의 해수 및 암석 표준시료의  $\delta^{25}\text{Mg}$  와  $\delta^{26}\text{Mg}$  값을 구하였다(그림 6 및 표 2). 3종의 Mg 동위원소 표준물질의  $\delta^{26}\text{Mg}$  값은 기존의 논문에서 보고된 값과 상당한 차이를 보였다. 또한  $\delta^{26}\text{Mg}$  값은 역시 기존 논문과 차이를 보였다.

Mg 동위원소 표준물질의 값이 기존에 알려진 값과 다르게 측정되면서, 이를 이용하여 보정한 해수 및 암석 표준물질의  $\delta^{25}\text{Mg}$  와  $\delta^{26}\text{Mg}$  값 역시 기존에 보고된 값과는 차이를 보였다.

이러한 차이를 야기한 이유는 크게 두 가지로 생각해 볼 수 있다. 첫 째는 동중원소의 간섭이다. 마그네슘 동위원소 분석 시  $\text{C}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ , CN 과 같은 동중원소 간섭이 24, 25, 26 질량수에 미치는 영향이 완전히 제거되지 못한 경우이다. Fe, Mn, Ti, Al 등의 불순물들은 표준물질에 거의 존재하지 않으며, 암석 및 해수 시료는 칼럼을 통해 해당 물질들이 제거됨을 확인하였다. 따라서 Ar gas 및 He 가스에 포함된  $\text{C}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ , CN 등의 영향이 상대적으로 컸을 가능성이 있다.

두 번째로는 분석 중 일어날 수 있는 기기의 질량분별작용이다. MC-ICP-MS를 이용한 동위원소 분석 시 발생하는 기기의 질량분별작용으로 인해 실제 동위원소 조성의 편향이 일어났을 가능성이 있다. 동중원소의 간섭을 줄이기 위해서 저온 플라즈마 방식으로 분석을 수행한 것이 이러한 기기 내에서의 질량분별작용을 크게 하였는지는 불확실하다.

분석결과를 종합하면, Mg 동위원소 표준물질의 정확도에서 큰 차이를 보이기에 현재의 상황에서는 시료의 Mg 동위원소 분석을 수행하는 것은 바람직하지 않다고 여겨진다. 발생한 분석 오차를 줄이기 위해서는 분석 조건을 여러 가지로 변화하면서 최적의 분석 조건을 찾는 것이 필요하다.

## 3-2 남극 중앙해령 글라스 내의 microlite 광물 및 할로겐 원소 분석

### 3-2-1 글라스 내 microlite 광물 분석

KR1부터 KR4에서 획득된 글라스 내에 포함된 microlite 광물들에 대한 petrography 및 EPMA 분석을 실시하였다. 미국 Oregon State University의 EPMA 분석기기를 사용하여, BSE 이미지 및 광물 및 글라스의 포인트 분석을 실시하였다.

광물 EPMA 분석 결과 글라스 내 존재하는 광물들은 대부분 사장석이며, 일부 단사휘석 및 사방휘석을 포함한 휘석들이 존재한다. 일부 글라스 시료 내에는  $\text{FeS}_x$  상으로 확인되는 opaque한 물질이 존재하며, 성분 및 그 형태(원형)로 미루어 볼 때 sulfide melt로 생각된다. SEM EDS 분석을 통한 방정량 결과  $\text{FeS}_x$  상에 일부 Cu가 포함되어 있음을 확인할 수 있었고, 추후 LA-ICP-MS를 통해 미량원소 확인이 필요할 것으로 생각된다.

사장석 및 휘석의 microlite들은 글라스 내에 서로 모여 있는 glomerocryst 혹은 개별 microlite 광물 등 독립적으로 분포되는 특징을 보인다. 사장석 lath들은 flow 조직을 보이지 않는다. 사장석들은 일부 swallow-tail 조직의 급냉된 특징을 보이고 하며, 일부는 재-용융된 skeletal형의 조직을 가진다. 직사각형 및 skeletal 사장석의 경우 anorthite fraction ( $X_{An}$ )이 0.7-0.8에 이르며, lath 형태의 사장석의 경우 0.5-0.6으로 좀 더 분화된 특징을 보인다. 따라서 마그마 내 초기의 사장석이 나타나며 이들이 재용융을 겪었고, 이후 좀 더 분화된 마그마의 분출에 의해 급냉된 사장석이 나타난다고 해석된다.

휘석의 경우 단사휘석(orthopyroxene)과 사방휘석(clinopyroxene)이 골고루 나타나지만, 단사휘석은 특징적으로 재용융된 특징을 보인다. 하지만 사방휘석은 그러한 특징을 볼 수 없다. 또한 사방휘석의 경우 사장석들의 lath들을 감싸는 poikilitic한 특징을 보이고 있으나, 단사휘석은 그렇지 않다. 따라서 단사휘석이 초기에 정출되고, 재용융을 받았으며, 점차 사방휘석으로 진화되는 특징을 가진다고 생각할 수 있다. 일부 사방휘석과 사장석이 함께 뭉쳐서 나타나는 glomerocryst 주위에는 용융체와 반응하면서 나타난 "reaction rim"이 존재하며, 이는 또한 사장석과 사방휘석

이 나타난 이후 멜트가 급냉하는 특징을 지시한다. 사방회석의 경우 Mg#는 0.56-0.70로, 그리고 단사회석의 경우 0.46-0.75로 나타난다. 글라스 시료들 중에서 감람석은 발견되지 않았으며, 분화된 마그마에 의해 초기에 형성된 감람석이 재용 용되어 사라진 것이라 추측된다.



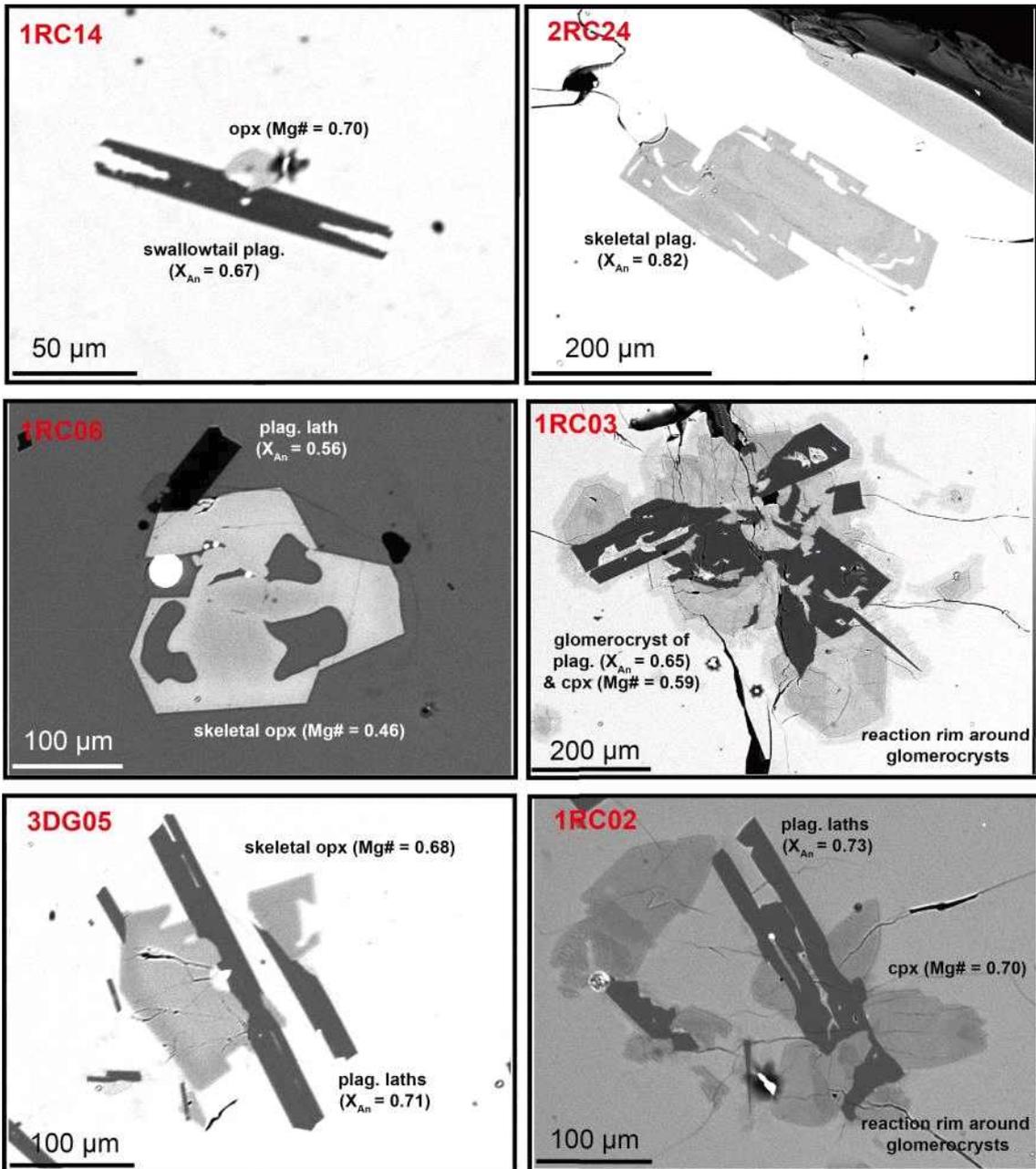


그림 7. 글라스 내 microlite의 BSE image와 사장석 및 휘석의 EPMA 분석값 및 그 해석.

### 3-2-2 글라스 내 할로겐원소 분석

Oregon State University 및 극지연구소의 EPMA를 이용하여 글라스 시료의 주 원소 및 일부 할로겐 원소(F 및 Cl)의 정량분석을 실시하였다. 글라스 시료의 일부 할로겐 원소(Br 및 I)는 중국 우한 China University of Geosciences의 HR-ICP-MS를 이용하여 분석하였다. Br과 I 분석의 error (1 sigma/average)는 2-30% 가량으로 나타났다. 대부분의 Br은 검출이 되었지만, 일부 I은 0.025 ppm이하의 경우 검출되지 않았다. 검출한계 이하로 나타난 I의 경우 검출한계를 그림에 표시하였다.

글라스의 할로겐 원소 분화를 살펴보면, 글라스 내의 분화도가 증가함에 따라 감소하는 특징을 보이고 있으며(특히 Cl 그리고 F), 이는 글라스 내 할로겐 원소들이 기원 마그마에서 존재하고 있음을 지시하며, 바닷물의 침투 등으로 인하여 포함된 것이 아니라는 것을 지시한다. I 및 일부 Br의 경우 이러한 분화에 의한 효과가 뚜렷하게 나타나지 않는 것을 보인다. 따라서 용융체 내의 Br 및 I의 함량은 분화에 의한 효과가 아닌 다른(아마도 기원 차이) 요소에 의하여 나타날 가능성이 있다. 글라스 내의 Br 및 I 값은 매우 작은 관계로  $10^3 \cdot \text{Br}/\text{Cl}$  그리고  $10^3 \cdot \text{I}/\text{Cl}$ 로 표시하여 그 효과를 더욱 잘 드러낼 수 있게 표시하였다.

글라스의 할로겐 원소의 특징을 살펴보면 글라스 내 할로겐 원소의 비율은 매우 다양하게 나타나며, 이들은 멜트의 MgO wt.% 혹은 Mg#와 함께 표시될 때 특정한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. Br과 I 공통적으로 일부 Mg#가 매우 높은 글라스의 경우 Br과 I이 매우 높은 특징을 가지며, 이들은 분화도가 증가함에 따라서 mantle 혹은 seawater의 할로겐 비율에 수렴하는 경향성을 보인다. Br/Cl 비율의 경우 대부분 남극 중앙해령 글라스들이 mantle의 범위와 유사한 값들을 가지지만, I의 경우 기존에 예측된 mantle 값의 범위를 넘어서는 특징을 보인다.

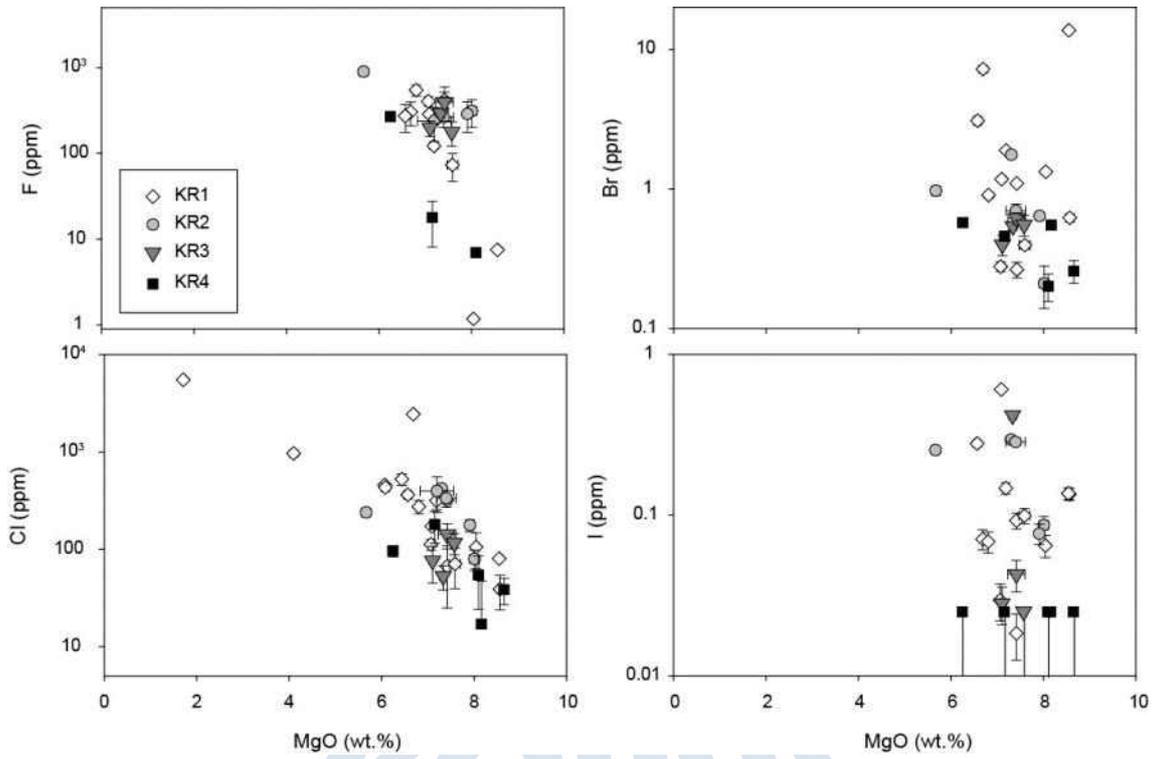


그림 8. 할로겐 값과 현무암질 글라스의 분화 정도(MgO wt.%)와의 상관관계.

극지연구소

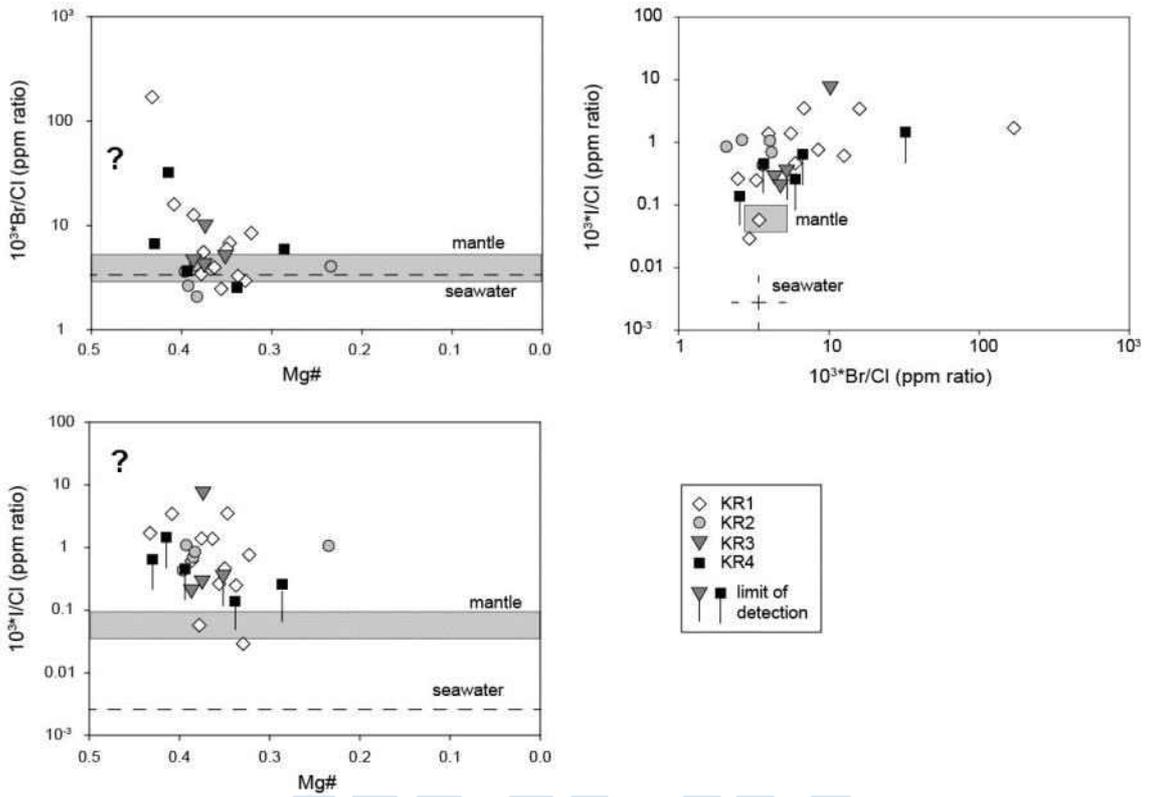


그림 9. 할로겐 비율 그리고 바닷물 및 맨틀 범위의 도시.

극지연구소

KR1에서 KR4까지 사이트별 할로젠 비율의 변화를 살펴본 결과, 할로젠 원소 비율과 사장석 및 휘석의 성분과는 큰 경향성을 찾기 어려웠다. Br의 경우 일부 크게 튀는 값을 제외하고는 대부분 mantle값의 범위에서 크게 벗어나지 않았다. 하지만 I의 경우 그 비율이 기존에 예상되던 mantle의 범위를 크게 넘어서 나타나며, 일부 값의 경우 맨틀값의 범위와 유사하게 나타난다. 맨틀과 유사한 I/Cl의 글라스는 KR1 ridge 내 중심부 해저산이 집중된 지역에서 특징적으로 나타난다. KR2-3의 경우는 대부분 I/Cl 비율이 높게 나타났다. KR4의 경우 대부분의 I이 검출한계 이하로 나타나서 절대값을 알 수는 없지만, 검출한계를 표시해 본다면, mantle의 범위와 매우 유사하게 나타나는 것을 알 수 있다.

할로젠의 비율을 통해 알 수 있는 가장 특징적인 결과는 남극 중앙해령 글라스의 할로젠의 비율이 매우 독특하며(I이 높음), ridge-plume 간의 상호관계에 따른 할로젠 비율의 특징을 알 수 있다는 점이다.

이를 추후 기존에 분석된 LA-ICP-MS 미량원소 값 그리고 동위원소 비율 등과 비교하여 좀더 새로운 implication을 찾을 수 있을 것이라 기대된다. 또한 현재 분석이 시도되고 있는 Mg 동위원소 값과 비교할 예정이다.

극지연구소

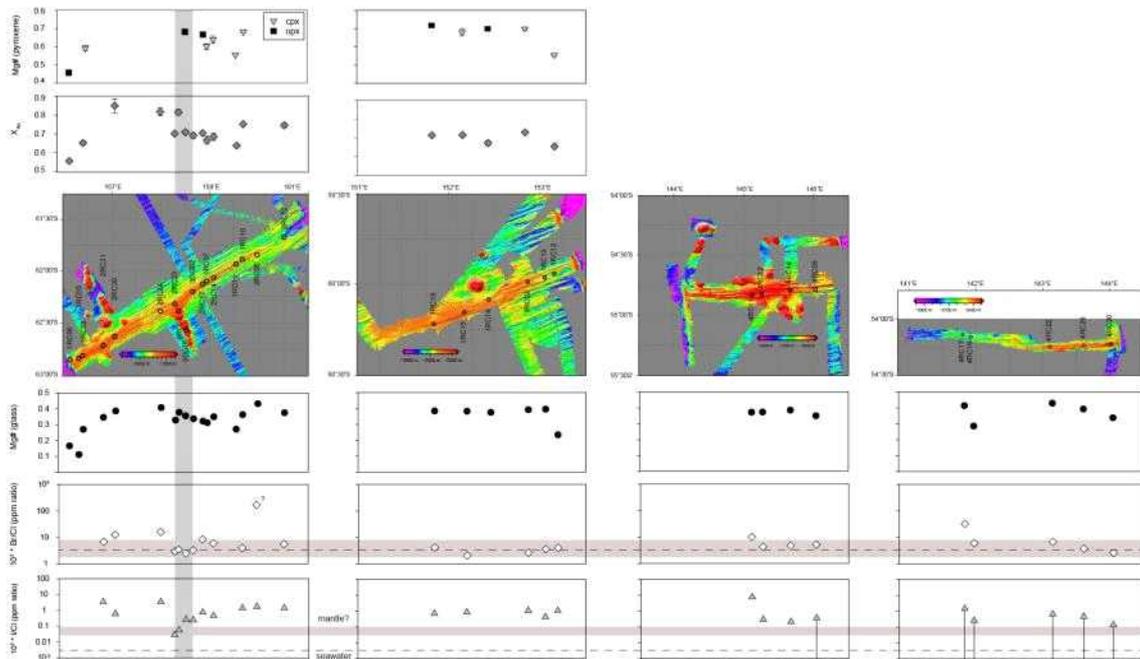
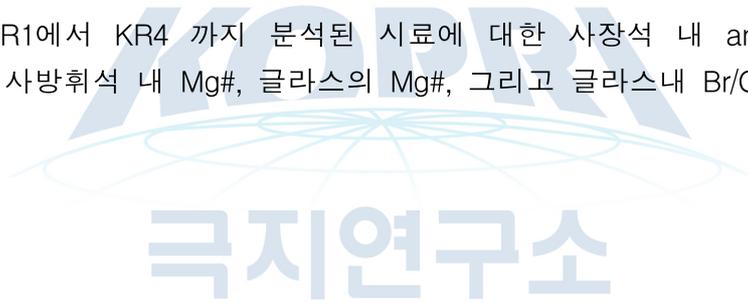


그림 10. 할KR1에서 KR4 까지 분석된 시료에 대한 사장석 내 anorthite fraction ( $X_{An}$ ), 단사 및 사방휘석 내 Mg#, 글라스의 Mg#, 그리고 글라스내 Br/Cl 및 I/Cl 비율.



## 제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

할로겐 원소들 중 Cl/Br 비율, I 및 F의 함량 등은 다양한 지질학적 저장소에서 각기 다른 특성을 나타내며, 중앙해령 화산암석 글라스 및 멜트포유물에 대한 할로겐 원소 분석은 중앙해령을 생성하는 마그마 성인 규명과 맨틀 재순환에 대한 연구에 중요한 역할을 할 수 있다.

화성암의 무거운 할로겐 원소인 Br, I 분석은 국내외적으로 매우 미비하다. 국외에서는 불활성 기체 분석 방법인 INAA를 이용하여 할로겐 원소 정량분석을 하고 있다. 하지만 위 방법은 1개의 샘플 모두를 사용하여 분석하는 방법으로, 현무암질 글라스 경우에는 미세한 결정 부분까지도 포함하는 것으로 이에 대한 오류도 고려해야 한다. 그러므로 SIMS를 이용하면 우리가 원하는 균질한 현무암질 글라스 부분뿐만 아니라 멜트포유물을 선택하여 분석할 수 있으므로 분석의 정확성에 있어서 더 좋은 분석법으로 생각된다.

기존 위탁과제 연구를 통하여 우리는 실제로 natural 글라스 내에 포함된 F, Cl, Br, I 등의 할로겐 원소를 SIMS microanalysis로 정량화할 수 있음을 확인하였다. 또한 Oregon State University 및 극지연구소의 EPMA를 이용하여 글라스 시료의 주원소 및 일부 할로겐 원소(F 및 Cl)의 정량분석을 실시하였고, 글라스 시료의 일부 할로겐 원소(Br 및 I)는 중국 우한 China University of Geosciences의 HR-ICP-MS를 이용하여 분석하였으며, 이를 통해 중앙해령 글라스 내에 충분한 할로겐 원소들이 함유되어 있다는 것을 확인하였다. 하지만 일부 Br 및 I 등 일부 할로겐 원소의 경우 충분한 detection limit이 확보되지 못하여 모든 natural 글라스 내에서 충분한 검출을 하지 못한 한계점을 확인하였다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

할로젠원소들은 마그마 내에서 배출되는 열수 내에서 금속광상을 형성하는 데 매우 중요한 역할을 한다. 우리가 마그마 내의 황과 할로젠 원소의 거동을 연구한다면, 다양한 광물자원의 형성 기작을 밝히는데도 중요한 역할을 하리라 기대된다. 마그마 내의 할로젠원소를 정량화하는 것은 유사한 광상들의 세부적인 성인차이를 식별하고 탐사과정에 적용할 수 있는 중요한 분석 도구가 될 수 있을 것이다.

SIMS를 이용한 할로젠원소(Cl, Br, I) 분석 방법은 전 세계적으로 아직 정립되지 않은 방법이다. 우리만의 독자적인 할로젠 원소 정량 분석 방법을 정립한다면 다양한 지역의 현무암질 글라스를 이용한 할로젠 원소 정량 분석을 통해 원시마그마 성인 규명 및 맨틀 재순환에 대한 연구에 많은 도움이 될 것이다.

또한 MC-ICP-MS를 이용한 남극 중앙해령 및 맨틀암석의 안정동위원소 분석에 성공한다면, 할로젠원소 비와의 비교를 통해 해양지각 및 맨틀의 성분 및 구획, 열수 변질 작용, 맨틀 metasomatism 등을 명확히 규명할 수 있을 것이다.

극지연구소

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

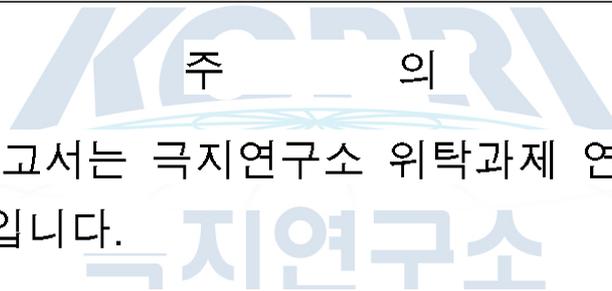
할로젠원소 분석 방법은 해외에서 많이 개발되고 있다. 이전에는 INAA를 이용한 분석방법을 많이 이용하였다면, 최근에는 중국지질대학교에서 SF-ICP-MS를 이용한 분석 방법도 개발되었다. 전처리 과정 중 클린랩에서  $\text{NH}_3\text{HF}$ 을 이용하여 열과 압력을 이용한 digestion를 하여 할로젠 원소들을 포집 후 이를 SF-ICP-MS를 이용하여 분석하는 방법이다.



## 제 7 장 참고 문헌

- Anderson, A.T., 1974, Evidence for a picritic, volatile-rich magma beneath Mt. Shasta, California. *Journal of Petrology*, 15, 243-267.
- Clocchiatti, R., 1975, Glassy inclusions in crystals of quartz; optical, thermo-optical and chemical studies, and geological applications. *Soc. Geol. Fr., Mem., New Series*, 54(122), 96.
- Duncan, R.A. and Green, D.H., 1987, The genesis of refractory melts in the formation of oceanic crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 96, 326-342.
- Langmuir, C.H., Klein, E.M., and Plank, T., 1992, Mantle flow and melt generation at mid-ocean ridges. *Geophysical Monograph Series*, 71, 183-280.
- Liu, P.-P., Teng, F.-Z., Dick, H.J.B, Zhou, M.-F., and Chung, S.-L., 2017, Magnesium isotopic composition of the oceanic mantle and oceanic Mg cycling. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 206, 151-165.
- O'Hara, M.J., 1968, Are ocean floor basalt primary magma?. *Nature*, 220, 683-686.
- Park, S.-H., Langmuir, C.H., Sims, K.W.W., Blichert-Toft, J., Kim, S.-S., Scott, S.R., Lin, J., Choi, H., Yang, Y.-S., and Michale, P.J., 2019, An isotopically distinct Zealandia? Antarctic mantle domain in the Southern Ocean. *Nature Geoscience*, 12, 206-214.
- Roedder, E., 1984, Fluid inclusions. *Rev. Mineral.* 14, pp. 620.
- Rubin K. H., Sinton J. M., Maclennan J., and Hellebrand E., 2009, Magmatic filtering of mantle compositions at mid-ocean-ridge volcanoes. *Nature Geoscience*, 2, 321-328.
- Shorttle O., 2015, Geochemical variability in MORB controlled

- byconcurrent mixing and crystallisation. *Earth and Planetary Science Letters*, 424, 1-14.
- Sobolev, V.S. and Kostyuk, V.P. (Eds.), 1975, *Magmatic crystallization based on a study of melt inclusions*. Nauka, Novosibirsk, pp. 184.
- Sobolev, A.V., 1983, *Origin of Siberian Meimechites in relation to the general problem of ultramafic magma*. PhD Thesis, Vernadsky Institute of Geochemistry, Moscow, USSR, pp. 300 (in Russian).
- Wang, Z.-Z., Liu, S.-A., Liu, J., Huang, J., Xiao, Y., Chu, Z.-Y., Zhao, X.-M., and Tang, L., 2017, Zinc isotope fractionation during mantle melting and constraints on the Zn isotope composition of Earth's upper mantle. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 198, 151-167.
- Williams, H.M. and Bizimis, M., 2014, Iron isotope tracing of mantle heterogeneity within the source regions of oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 404, 396-407.
- Zou, Z., Wang, Z., Li, M., Becker H., Geng, X., Hu, Z., and Lazarov, M., 2019, Copper isotope variations during magmatic migration in the mantle: Insights from mantle pyroxenites in Balmuccia Peridotite Massif. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(11), 11130-11149.



1. 이 보고서는 극지연구소 위탁과제 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 위탁연구과제로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.