

생지구화학적 광물변이작용 연구에서 전자에너지 손실 분광 분석 - 스펙트럼 영상법의 활용

Application of Electron Energy Loss Spectroscopy - Spectrum Imaging (EELS-SI) for Microbe-mineral Interaction

양기호(Kiho Yang) · 박한범(Hanbeom Park) · 김진욱(Jinwook Kim)*

연세대학교 지구시스템학과

(Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 03722, Korea)

요약 : 광물 구조에 분포하는 철의 산화수 정보는 유·무기적 퇴적광물형성 시 산화환원 조건 등 과거 퇴적 환경에 대한 정보를 제공한다. 특히, 생광물화작용에서 미생물의 역할을 규명하기 위해서는 고분해능 투과 전자현미경(HRTEM) 및 전자에너지 손실 분광기(EELS)를 활용한 나노스케일 분석이 필요하다. HRTEM-EELS를 이용한 광물구조 내 철의 산화수 및 탄소 결합 구조 분석, Fe(II)/Fe(III) 및 탄소 기원 분포영상으로부터 광물생성의 생물학적 요소를 판별할 수 있다. 이와 같은 나노스케일 분석을 통하여 지질미생물학자들은 미생물-광물작용의 증거를 직접적으로 얻을 수 있다.

주요어 : 전자에너지 손실 분광 분석법, 스펙트럼 영상법, 미생물-광물 간의 반응작용

ABSTRACT : The oxidation states of structural Fe in minerals reflect the paleo-depositional redox conditions for the biologically or abiotically induced mineral formation. Particularly, nano-scale analysis using high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS) is necessary to identify evidence for the microbial role in the biomineralization. HRTEM-EELS analysis of oxidation states of structural Fe and carbon bonding structure differentiate biological factors in mineralization by mapping the distribution of Fe(II)/Fe(III) and source of organic C. HRTEM-EELS technique provides geomicrobiologists with the direct nano-scale evidence of microbe-mineral interaction.

Key words : EELS, spectrum imaging, microbe-mineral interaction

서 론

산화·환원 반응은 생지구화학적 광물 형성 및 변성과정에서 광범위하게 일어나는 반응 작용이며, 특히 철과 망간의 산화수 변화는 광물형성 및 변성 당시의 주변 환경과 미생물의 반응 작용을 지시한다 (Halbach and Puteanus, 1984; Hein and Morgan, 1999; Yang *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2018). 다양

한 산화·환원 환경에서 미생물의 생지구화학적 반응은 철·망간 퇴적물의 형성을 촉진하며(Liao *et al.*, 2011; Huo *et al.*, 2015), 나노 스케일의 철·망간 산화광물의 구조 내 철 산화수 측정으로 퇴적 환경의 복원을 진행할 수 있다(Yang *et al.*, 2019). 따라서 국소 부위에서 진행되는 미생물과 광물 간의 반응작용 및 광물의 형성기원 파악과 퇴적환경의 재구성을 위해서는 나노-마이크론급 분해능의 철

*Corresponding author: +82-2-2123-5668, E-mail: jinwook@yonsei.ac.kr

산화수 분석이 변성된 광물의 표면에서 수행되어야 한다. 천연 지질 및 광물시료는 대체로 미립질이고 공간적 이질성을 나타내고 있기에 광물-미생물의 국소 접촉부위를 특정하여 분석을 수행하기 어렵다(Yang and Kim, 2016). 고분해능 투과 전자현미경(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)은 공간 분해능이 높아서 지난 수십 년 동안 미세 광물 분석에서 가장 강력한 분석 기법으로 사용되었다. 최근 들어 주사투과 전자현미경(scanning transmission electron microscopy, STEM)에 부착된 전자에너지 손실 분광 분석기(electron energy loss spectroscopy, EELS)를 사용하여 TEM 이미지 관찰과 동시에 1 nm 이하 분해능의 광물 구조 내 전이금속의 정량적 산화수 측정이 가능하게 되어 광물의 특성 분석에 폭넓게 이용되고 있다(Garvie and Craven, 1994). EELS는 광물시료의 특정 지점에 대한 일차원적 특성 분석뿐만 아니라 지질시료에 대한 이차원의 원소분포 및 전이금속의 정량적 산화수 분포에 대한 측정이 가능하여 미생물과 광물 간 반응에 의한 미세 부위의 특성 변화 파악이 가능하다(Yang *et al.*, 2019). 또한 시료 내 탄소에 대한 EELS 특성 값 차이를 이용하여 유기탄소와 무기탄소를 구분할 수 있다(Kim *et al.*, 2012). EELS를 이용한 이차원 원소분포와 산화수 특성 측정에는, 에너지필터링-TEM (energy filtered TEM, EFTEM)과 스펙트럼 영상법(spectrum imaging, SI)의 두 가지 방법이 사용되고 있다. 두 가지 측정법(EFTEM과 SI) 모두 전자에너지 손실량을 측정하는 기본 원리는 동일하나 특성 정보를 얻어내는 과정에서 차이점을 보인다. EFTEM은 에너지 필터를 통해 에너지를 분리시켜 특정 에너지의 전자를 선택적으로 이용하여 화학 성분과 전이금속의 산화수 분포 분석을 한다(Kim and Dong, 2011). 에너지 선택용 슬릿(energy selecting slit)을 이용하여 에너지 선택용 윈도우(energy selecting window)를 적용함으로써 고손실 영역(core energy loss)에서 최대 2 eV의 낮은 에너지 분해능을 보이는 한계를 지닌다(Bayle-Guillemaud *et al.*, 2003). 반면에 SI는 STEM 이미지 영역에서 모든 전자에너지 손실 구간에서 높은 에너지 분해능의 연속적인 EELS 스펙트럼을 얻음으로써 2 eV 이하의 미세한 에너지 손실 변화를 측정할 수 있다(Kim *et al.*, 2013). SI는 공간 분해능과 에너지 분해능에서 기존의 EFTEM에 비하여 명확한 비교우위를 가지므로 현재 재료 공학 분야에서 EELS-SI 측정법이 널리 사용이 되고 있으며,

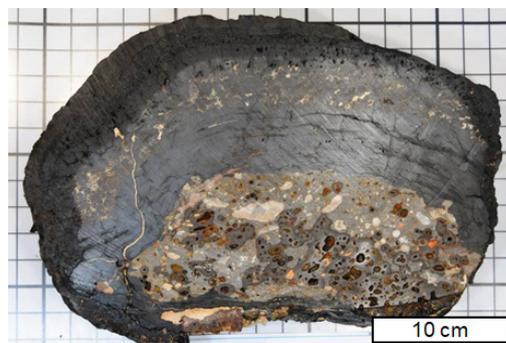


Fig. 1. Photograph of Western Pacific Magellan seamount ferromanganese crust sample (slabbed).

최근 자연시료에 대한 분석도 많이 시도되고 있다. 본 연구에서는 생지구화학적 광물 형성 및 변성 연구에 사용하는 유·무기 탄소의 기원 규명 방법을 전통적인 EELS 스펙트럼 분석법으로 소개하며, 철 산화수 이차원 매핑 분석에 사용되는 최신의 EELS-SI 분석법을 비교하여 설명하고자 한다.

시료 및 연구방법

철·망간각 시료

서태평양 마젤란해산군 OSM 11 해저산(152°02'E, 15°39'N)에서 채취한 철·망간각(ferromanganese crust)을 본 연구에 사용하였다(Fig. 1). 획득한 시료에 대한 광물학적 특성은 Yang *et al.* (2019)에 기술되어 있다. 본 연구의 주요 분석 대상은 미생물-광물 반응에 의한 미생물 흔적 구조(fossilized microbe-like structure)이므로, 주사 전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 투과 전자현미경(TEM) 분석을 위한 시료를 준비하였다. 망간각 시료에 L. R. White Resin을 주입하여 굳힌 다음(Kim *et al.*, 1998), 분쇄하여 내부의 신선한 면에 대한 관찰을 진행하였다. 미생물 흔적 구조는 집속 이온 빔(focused ion beam, FIB)을 이용하여 120 nm 두께로 절삭(FEI Quanta 3D FEG 200V-30kV, FEI Inc., USA)하여 투과 전자현미경 시료를 제작하고(Tecna G2 200kV, FEI Inc., USA), 전자에너지 손실 분광 분석기(EELS) 장비를 이용하여(gatan image filter (GIF) Quantum 963 dual EELS with fast-shutter K2 camera, Gatan Inc., USA) 철의 정량적 산화수 측정 및 분포 매핑을 수행하였다.

EELS-SI 분석조건

STEM을 이용하여 EELS-SI 정성·정량 분석을 진행할 때 필요한 분석 조건은 기존 점 분석(point analysis) 시에 사용한 통상의 EELS 측정 조건과 동일하다(Yang and Kim, 2016). 본 연구에서는 시료 내 철의 산화수 변화에 따른 ELNES 미세구조의 변화를 측정한다. 이때에 철의 전자에너지 손실 임계 에너지가 수 eV 화학적 이동(chemical shift) 하게 되며, 철의 산화수를 측정하는데 사용할 수 있다. 또한 탄소의 ELNES 미세구조 변화를 측정하여, 탄소의 유·무기 기원을 파악하는데 사용한다. 따라서 특정 원소의 전자에너지 손실 임계 에너지의 화학적 이동을 명확하게 파악하기 위하여 EELS 스펙트럼의 높은 에너지 분해능이 매우 중요하다. EELS 스펙트럼의 에너지 분해능은 영손실 피크(Zero loss peak)의 반폭치(full width at half maximum, FWHM)를 측정함으로써 확인할 수 있으며, 통상적인 전계 방사형 전자총(field emission gun, FEG)을 사용하는 TEM의 EELS 스펙트럼 점 분석에서 1.0~1.5 eV 수준의 에너지 분해능을 사용하는 것에 반해, 본 연구의 EELS-SI 분석에서는 단색전자빔 이중수차보정(double cs corrector & monochromator) TEM을 이용하여 0.1 eV 이하의 높은 에너지 분해능을 사용하였다. EELS-SI 분석에서는 전자에너지의 손실량을 시편에 투과된 비탄성산란(inelastic scattering)된 전자를 검출하여 측정하므로, 시편의 두께가 얇고 균일한 것이 유리하다. 초박절편용 마이크로톰(ultramicrotome), 집속 이온 빔, 이온 에칭(ion milling) 등의 방법을 이용하여 얇은 시편을 제작하며, 본 연구에서는 시료 내 특정 구조에 대한 분석을 위하여 집속 이온 빔을 이용하여 120 nm의 두께의 TEM 시편을 제작했다.

EELS-SI 스펙트럼 획득

본 연구에서 EELS-SI 스펙트럼은 Gatan Inc. 본사(Pleasanton, CA, USA)에 설치되어있는 가속전압 200 kV의 Tecnai G2 200kV (FEI Inc., USA)를 이용하였으며, EELS-SI는 TEM에 장착되어있는 gatan image filter (GIF) Quantum 963 dual EELS with fast-shutter K2 camera (Gatan Inc., USA) 분광기로 측정되었다. 스펙트럼의 획득 조건은 STEM camera length = 34 mm, entrance aperture = 2.5 mm, exposure time = 0.01 s, spectrum binning =

1 X, vertical binning = 130 X, dispersion (eV/channel) = 0.25, magnification = 9.9 kX, convergence angle = 10 mrad, collection angle = 40 mrad, beam current = few hundred of pA (~260 pA)이며, 모든 EELS-SI 스펙트럼 획득은 STEM 모드에서 진행되었다(Digiscan STEM pack). 획득된 스펙트럼 정보의 취합 및 가공은 *Gatan Microscopic Suite* (GMS) 3.1 (Gatan Inc., USA) 소프트웨어를 사용하여 진행하였다.

결과 및 토론

점 분석(point analysis) EELS 스펙트럼 획득 및 분석

EELS 스펙트럼을 탄소(C-K edge, 284 eV)와 철(Fe- $L_{2,3}$ edge, 708 eV, 721 eV) 이온화 edge에서 획득하여 분석을 진행한다. 획득된 EELS 스펙트럼에는 배경 신호(background)가 포함되어 있으므로 이를 제거해야 하며 *GMS software* (Gatan Inc.)에서 제공하는 power law 함수를 적용하여 배경 신호를 EELS 스펙트럼에서 제거하여 정량·정성 분석을 한다. Power law 함수 적용을 위하여서는 참조 범위를 지정해야 하며, Fe $L_{2,3}$ -edge와 C K-edge의 이온화 지점 앞 구간의 30 eV를 선정하여 적용한다(Yang and Kim, 2016).

유·무기 탄소 기원 파악

C K-edge ELNES 구조는 화학 결합 상태에 따른 원자구조 및 그에 기원한 전자구조에 의하여 다르게 나타나고 이를 이용하여 시료 내 함유되어 있는 미량 탄소의 유·무기 기원 파악이 가능한 방법을 지문법(fingerprinting method)이라고 하며 비정질 구조의 유기물 기원 탄소와 결정질 구조의 무기 기원 탄소 파악이 가능하다(Kim *et al.*, 2012). 유기물 기원(organic matter, OM)의 탄소가 함유되어 있는 시료에서는 C K-edge가 더 낮은 전자에너지 손실 역치 값을 나타내고, 완전한 C K-edge ELNES 구조를 보이면서 Ca $L_{2,3}$ -edge ELNES 구조가 두드러지지 않게 나타나는 특성을 보인다. 반면에 탄산염 기원의 무기 카본(carbonate, Car)이 함유되어 있는 시료에서는 C K-edge가 더 높은 전자에너지 손실 역치 값을 가지고, 돌출되는 C K-edge ELNES 구조를 보이는 동시에 매우 두드러지는 Ca

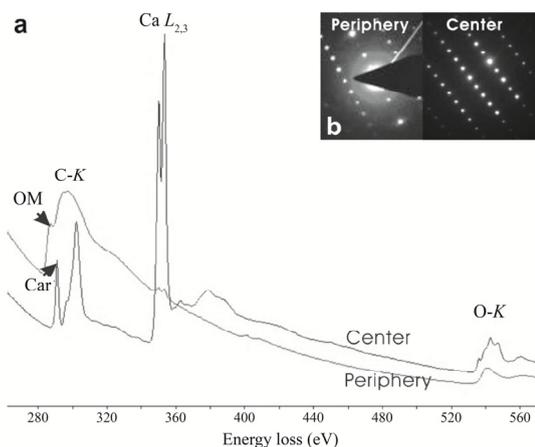


Fig. 2. EELS spectra for the periphery and central regions of the calcite mineral from Yellowstone National Park (YNP). The C-K ELNES from diagnostic organic matter (OM) edge at 288.5 eV was detected in the periphery, whereas the prominent C-K ELNES from carbonate (Car) edge at 290 eV and Ca- $L_{2,3}$ at 346 eV were detected in the central region of carbonate mineral (Data from Kim *et al.*, 2012).

$L_{2,3}$ -edge ELNES 구조를 나타내는 특성을 보인다. 점 분석 EELS 스펙트럼 분석을 통한 미국 옐로우스톤 국립공원 간헐천 탄산염 광물에서, 중심부(center)는 290 eV에서 돌출된 형태의 C K-edge를 보이며 346 eV에서 돌출된 Ca $L_{2,3}$ -edge ELNES 구조를 나타냈다. 반면에 외곽부(periphery)에서는 288.5 eV에서 완만한 형태의 C K-edge를 보이며 346 eV에서 완만한 Ca $L_{2,3}$ -edge ELNES 구조를 나타냈다(Fig. 2). 따라서 탄산염 광물의 중앙부는 무기화학적 반응에 의하여 광물형성이 되었으며 외곽부는 미생물과의 반응 작용에 의하여 형성되었음을 확인하였다(Kim *et al.*, 2012).

정량적 철 산화수 분석

시료의 특정 지점에 대한 정량적 철 산화수 분석은 산화수 변화에 따른 Fe L -edge ELNES 구조의 변화를 이용한다. 시료의 두께 차이에 따른 EELS 스펙트럼의 강도 차이를 보정하기 위하여(continuum signal) 배경 신호가 제거된 EELS 스펙트럼에서 추가적으로 Double-arctangent 함수를 적용하여 시료의 두께에 정규화(normalized)된 EELS 스펙트럼을 이용한다(Yang and Kim, 2012). 정량적 철 산화

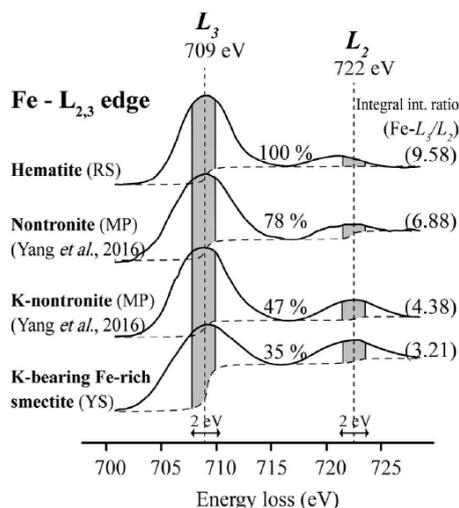


Fig. 3. EELS spectra of the Fe- $L_{2,3}$ edges for Hematite and K-bearing Fe-rich smectite in altered basalt. Quantification of the Fe^{3+} redox state was achieved by plotting on the universal curves (Van Aken *et al.*, 1998) for Fe- L_3 (709 eV) and Fe- L_2 (722 eV) (Data from Yang *et al.*, 2018).

수 측정은 Fe $L_{2,3}$ 의 백색선(white line) 적분 면적비율(L_3/L_2)을 시료 내 Fe^{3+} 의 비율($Fe^{3+} / \Sigma Fe^{tot}$)과의 상관관계를 나타낸 표준 곡선(standard curve)을 이용하여 진행하였다(Van Aken *et al.*, 1998). 심해저에서 획득한 변성된 현무암 표면에서 분석된 적철석(hematite)과 철을 함유하고 있는 스�멕타이트 점토광물(K-bearing Fe-rich smectite)에서의 정량적 철 산화수 분석에서, 적철석에서는 Fe L_3/L_2 면적의 비율이 9.58로 분석되었으며, 스�멕타이트 점토광물에서는 Fe L_3/L_2 면적의 비율이 3.21로 분석되어 각각 ~100 %의 Fe^{3+} 와 ~35 %의 Fe^{3+} 함량이 측정되었다(Fig. 3)(Yang *et al.*, 2018). 따라서 극미량의 시료에서 광물의 구조 내 철의 산화수 분석에 EELS 방법이 매우 정확하면서 유용함을 확인하였다.

EELS-SI 정량적 철 산화수 이차원 매핑 분석

EELS-SI를 이용하는 최대 장점 중 하나는 이차원의 철 산화수 분포를 매핑할 수 있는 것이며, 기존의 점 분석 EELS 스펙트럼 방법에 비하여 시료의 전반적인 특성 파악에 유리하다. 그러나 광물 내 철의 산화수를 정량화하는 방법이 기존 점 분석 EELS 스펙트럼 방법과 상이하다. 기존의 방법은

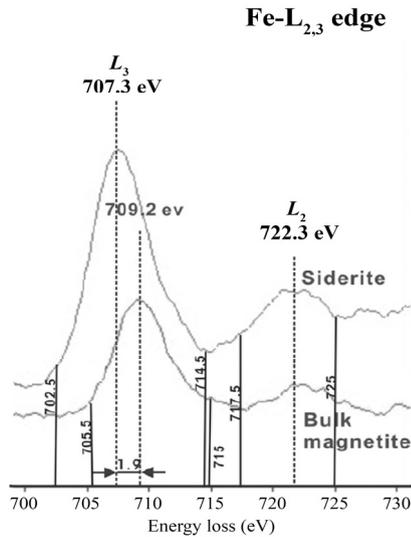


Fig. 4. EELS spectra of magnetite and siderite to measure the chemical shift via Fe oxidation state changes of Fe bearing mineral. The background was extracted by the power law. A chemical shift (1.9 eV) of Fe- L_3 edges was measured. Spectrum at 707.3 eV of Fe- L_3 edges (siderite) showed the Fe $^{2+}$ dominant, and at 709.2 eV of Fe- L_3 edges (magnetite) showed the Fe $^{3+}$ dominant (Data from Kim and Dong, 2011).

Fe L_3 와 Fe L_2 의 edge 면적을 비교하는 방법인 것에 비하여, EELS-SI를 사용한 이차원 매핑 분석에는 Fe L_3 -edge의 화학적 이동(chemical shift)을 사용한다. EELS-SI의 이차원 철 산화수 매핑 분석은, 시료의 Fe L_3 -edge의 화학적 이동 정도를 시각적으로 표현한다. 따라서 연구 시료의 관심지역에 대한 이차원적 면 분석 수행에 앞서 점 분석 EELS를 이용하여 Fe L_3 -edge의 화학적 이동을 확인하여야 한다. 3d 전이금속인 철은 Fe L_3 -edge는 스핀 궤도 갈라짐(spin-orbit splitting)에 의해 Fe $^{2+}$ 와 Fe $^{3+}$ ELNES 구조를 가지며 산화수의 변화에 따라 ELNES 구조변화가 유발되어 전반적인 Fe L_3 -edge가 앞뒤로 이동하는 모양으로 보이고 이는 화학적 이동으로 해석된다. 철 환원 미생물(*Shewanella putrefaciens* CN32)과 자철석 간의 생지구화학적 반응 작용에 의하여 형성된 능철석에 대한 나노스케일의 EELS 분석에서(Kim and Dong, 2011), 철 환원 미생물에 의하여 환원된 능철석은 Fe L_3 -edge 최고점(peak maxima)이 707.3 eV로 분석되었다. 반면에, 환원되지 않은 자철석은 능철석은 Fe L_3 -edge

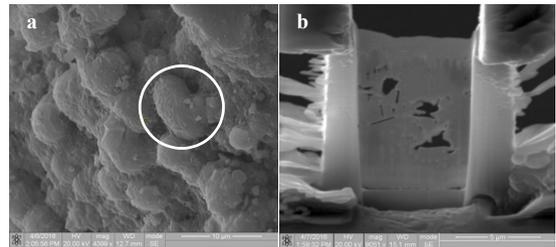


Fig. 5. SEM image of the microbe like structure (white circle) in ferromanganese crust (a), sectioned SEM image of microbe-like structures showing the cavities in middle of the structure (b) (Data from Yang *et al.*, 2019).

최고점이 709.2 eV로 분석되었다. 이를 통해, Fe $^{3+}$ 가 주요한 자철석이 Fe $^{2+}$ 가 포함된 능철석으로 변환될 때 피크 최고점을 기준으로 Fe L_3 -edge의 화학적 이동이 일어난 것이 확인되었다(Fig. 4). 따라서 시료 내 Fe $^{2+}$ 함량이 높을 경우 전자에너지 손실 임계치가 낮아져 energy loss (eV) 축이 왼쪽으로 이동하는 형태로 나타나는 것을 분석 결과 확인할 수 있다(Van Aken *et al.*, 1998).

STEM 분석 위치 특정

STEM 모드의 이미지에서 철 산화수를 이차원 매핑 분석하고자 하는 위치(region of interest, ROI)를 선정하여 수 나노미터의 간격으로 이차원 EELS-SI 스펙트럼을 측정을 시작한다. 본 연구에서는 철·망간을 산화·환원 시키는 *pseudomonas* 박테리아와 유사한 크기(약 3 μm)와 형태를 보이고 있는 미생물 흔적 구조를 서태평양 마젤란 해산군 OSM 11 해산에서 채취한 망간각 내부에서 발견하여 이에 대한 분석을 진행하였다. 집속 이온 빔 기기에 부착된 주사 전자현미경을 이용하여 시료를 관찰하면서 이온 빔을 이용하여 질삭을 진행한 후(Fig. 5a, 흰색 원), TEM Cu-grid에 부착을 하고 STEM 모드에서 관찰을 한다(Fig. 5b). 내부에는 직경 약 1 μm 의 빈 공간(cavity)이 있는 것이 STEM 이미지 관찰 결과 확인되었다.

EELS-SI를 이용한 철 산화수 이차원 매핑 분석

측정 중 일어나는 스펙트럼 에너지 오차를 교정이 되어야 각 지점별 EELS 스펙트럼 값의 비교 및 정량 분석이 가능하다. 따라서 ROI 영역에서 획득

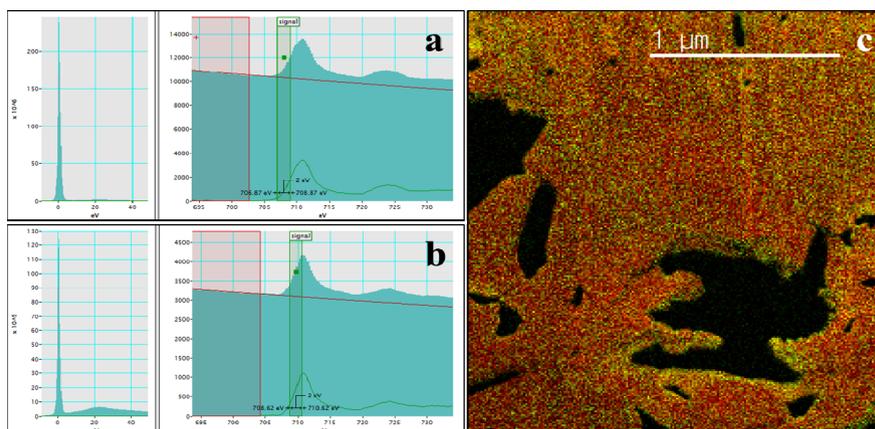


Fig. 6. EELS spectrum including peaks in the zero-loss (elastic), core-loss (693~733 eV) regions. The background was extracted by the power law (red line) (a, b). The signal integration window of 706.8~708.87 eV for spectrum at 706.37 eV of Fe- $L_{2,3}$ edges (a) showing the Fe $^{2+}$ dominant region (green color) on the ZLP aligned spectral image (c), and 708.62~710.62 eV for spectrum at 707.62 eV of Fe- $L_{2,3}$ edges (b) showing the Fe $^{3+}$ dominant region (red color) (c) (Data from Yang *et al.*, 2019).

한 전체 EELS-SI 신호 값은 EELS 스펙트럼의 신호 기준이 되는 각 지점의 영손실 피크를 사용하여 정렬한다(zero loss peak align). EELS-SI 측정을 통하여 획득한 스펙트럼에서 분석을 원하는 원소의 이온화 edge 앞부분의 배경 신호 값을 제거하여, 특정 원소 edge 신호만을 포함하고 있는 SI 값 (signal SI)을 추출·획득한다. 본 연구에서는 철 (Fe- $L_{2,3}$)을 대상으로 진행하였다.

ROI에서 추출·획득된 signal SI에서 multiple linear least-square (MLLS) fitting 함수를 적용 후 비교 분석을 원하는 지역들의 ELNES 미세구조의 화학적 이동 차이에 대하여 STEM 시료 이미지와 함께 도시화하며, ROI 시료 전 영역에서 분포도를 획득한다. 이때 획득한 도시화 된 이미지에 각 영역의 신호에 대하여 임의의 색상을 지정하여, 특정 부분이 어떠한 ELNES 구조를 나타내고 있는지 비교하기 쉽게 색상이 도포된 매핑 이미지를 도시화할 수 있다(Fig. 6c). 본 연구에서는 철의 산화수 차이에 의한 Fe L_{3} -edge ELNES 구조의 화학적 이동(chemical shift) 차이를 측정하였고, 이를 용이하게 비교하기 위하여 Fe L_{3} -edge가 왼쪽으로 화학적 이동(706.37 eV)된 EELS 스펙트럼은 Fe $^{2+}$ 의 산화수가 상대적으로 높게 나타나고 있는 지역이고 녹색으로 표시되었으며(Fig. 6a), Fe L_{3} -edge가 오른쪽으로 화학적 이동(707.62 eV)된 스펙트럼 지역은 Fe $^{3+}$ 의 산화수가 상대적으로 높게 나타나고

있는 지역이고 빨간색으로 표시하였다(Fig. 6b). 따라서 EELS-SI에 의한 광물(Fe-vernadite)의 철 산화수 분포 매핑 결과 상대적으로 시료 중앙부 빈 공간 주변은 녹색으로 표시되어있는 것을 확인할 수 있으며, 이는 빈 공간에 맞닿아있는 철 함유 광물이 외곽 지역에 비하여 상대적으로 환원이 진행되어있는 것으로 해석되었다.

결론

이번 연구에서는 미생물과 광물 간의 반응 작용 연구에서 중요하게 사용되는 EELS 분석법의 소개와 분석 방법에 대하여 기존의 점 분석 EELS 분석법과 최신의 EELS-SI 분석법을 비교하였다. EELS 분석법은 광물 시료에 대하여 TEM 이미징 분석과 함께 물리·화학적 특성 분석이 진행됨으로써 광물의 형성 및 변이의 부위에 대한 직접적 분석이 가능하다는 장점이 있다. 또한 나노스케일의 분해능으로써 미생물과 광물 간의 반응 작용과 같은 국소 부위의 현상 관찰에 유리하다. 점토광물, 탄산염 광물, 그리고 철 산화광물에 대한 점 분석 EELS를 통하여 C K-edge ELNES 구조의 변화를 측정하여 시료 내 유·무기 탄소의 기원을 파악하였고, Fe L_{3} -edge ELNES 구조의 화학적 이동을 측정함으로써 철 산화수의 정량적 변화를 측정하였다. 미생물과 광물 간의 반응 작용은 광물 내 금속의 산화·환

원 반응과 수반되며 탄소 결합 구조 분석을 통한 탄소 기원의 규명으로써 미생물-광물작용의 직접적 증거를 규명할 수 있다. 최신의 EELS-SI 방법은 기존의 EELS 분석의 장점을 보유함과 동시에 높은 공간 분해능과 전이금속의 정량적 산화수 분석 및 분포도 작성능력을 보유함으로써 광물의 생지구화학적 광물 반응 작용 연구에 유용함을 확인하였으며, 향후 다양한 광물 연구에 적용되어 광물의 형성 환경 및 퇴적환경 복원에 많은 도움이 될 것으로 예상된다.

사 사

이 논문은 2018년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입(NRF-2018R1A6A3A01012618).

REFERENCES

- Bayle-Guillemaud, P., Radtke, G., and Sennour, M. (2003) Electron spectroscopy imaging to study ELNES at a nanoscale. *Journal of Microscopy*, 210, 66-73.
- Garvie, L.A.J. and Craven, A.J. (1994) High-resolution parallel electron energy-loss spectroscopy of Mn $L_{2,3}$ -edges in inorganic manganese compounds. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21, 191-206.
- Halbach, P. and Puteanus, D. (1984) The influence of the carbonate dissolution rate on the growth and composition of Co-rich ferromanganese crusts from Central Pacific seamount areas. *Earth and Planetary Science Letters*, 68, 73-87.
- Hein, J.R. and Morgan, C.L. (1999) Influence of substrate rocks on Fe-Mn crust composition. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 46, 855-875.
- Huo, Y., Cheng, H., Post, A.F., Wang, C., Jiang, X., Pan, J., Wu, M., and Xu, X. (2015) Ecological functions of uncultured microorganisms in the cobalt-rich ferromanganese crust of a seamount in the central Pacific are elucidated by fosmid sequencing. *Acta Oceanologica Sinica*, 34, 92.
- Kim, J., Bryant, W., Watkins, J., and Tieh, T. (1998) Electron microscopic observations of shale diagenesis, offshore Louisiana, USA, Gulf of Mexico. *Geo-Marine Letters*, 18, 234-240.
- Kim, J. and Dong, H. (2011) Application of electron energy-loss spectroscopy (EELS) and energy-filtered transmission electron microscopy (EFTEM) to the study of mineral transformation associated with microbial Fe-reduction of magnetite. *Clays and Clay Minerals*, 59, 176-188.
- Kim, J., Kogure, T., Yang, K., Kim, S.T., Jang, Y.N., Baik, H.S., and Geesey, G. (2012) The characterization of CaCO_3 in a geothermal environment: A SEM/TEM-EELS study. *Clays and Clay Minerals*, 60, 484-495.
- Kim, G., Park, J., Shin, K., and Lee, H. (2013) Application of Transmission Electron Microscopy. *Chungmungak*, Paju, 425p (in Korean).
- Liao, L., Xu, X.W., Jiang, X.W., Wang, C.S., Zhang, D.S., Ni, J.Y., and Wu, M. (2011) Microbial diversity in deep-sea sediment from the cobalt-rich crust deposit region in the Pacific Ocean. *FEMS Microbiology Ecology*, 78, 565-585.
- Van Aken, P., Liebscher, B., and Styrsa, V. (1998) Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe $L_{2,3}$ -edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25, 323-327.
- Yang, K. and Kim, J. (2012) Quantitative determination of Fe-oxidation state by electron energy loss spectroscopy (EELS). *Economic and Environmental Geology*, 45, 189-194.
- Yang, K. and Kim, J. (2016) Electron energy loss spectroscopy (EELS) application to mineral formation. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 29, 73-78 (in Korean with English abstract).
- Yang, K., Kim, J., Kogure, T., Dong, H., Baik, H., Hoppie, B., and Harris, R. (2016) Smectite, illite, and early diagenesis in South Pacific Gyre subseafloor sediment. *Applied Clay Science*, 134, 34-43.
- Yang, K., Park, H., Baik, H., Kogure, T., and Kim, J. (2018) The formation of Fe-bearing secondary phase minerals from the basalt-sediment interface, South Pacific gyre: IODP expedition 329. *Clays and Clay Minerals*, 66, 1-8.
- Yang, K., Park, H., Son, S.K., Baik, H., Park, K., Kim, J., Yoon, J., Park, C.H., and Kim, J. (2019) Electron microscopy study on the formation of ferromanganese crusts, western Pacific Magellan Seamounts. *Marine Geology* (Online Published).

Received January 16, 2019, Revised February 20, 2019, Accepted March 7, 2019, Associate Editor: Sung Keun Lee