

# KARAKTERISASI MATERIAL

*MIKRO X-RAY FLUORESCENCE*

**FITRIA HIDAYANTI**

**BUKU AJAR**

**KARAKTERISASI MATERIAL:  
*MIKRO X RAY FLUORESCENCE***

**FITRIA HIDAYANTI**

**LP UNAS**

## **Karakterisasi Material: Mikro X Ray Fluorescence**

**Oleh : Fitria Hidayanti**

Hak Cipta© 2021 pada Penulis

Editor : Erna Kusuma Wati  
dan Kiki Rezki Lestari

Penyunting : Hendra Mahendrata dan Fitri Rahmah

Desain Cover : Rudi Ristanto

**ISBN: 978-623-7376-97-2**

Hak Cipta dilindungi Undang-undang.

Dilarang memperbanyak atau memindahkan sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apapun, baik secara elektronis maupun mekanis, termasuk memfotocopy, merekam atau dengan sistem penyimpanan lainnya, tanpa izin dari Penulis.

Penerbit : LP\_UNAS

Jl.Sawo Manila, Pejaten Pasar Minggu, Jakarta Selatan

Telp. 021-78067000 (Hunting) ext.172

Faks. 021-7802718

Email : bee\_bers@yahoo.com

ISBN 978-623-7376-97-2 (PDF)



# KATA PENGANTAR

---

Dalam pembuatan buku ajar **Karakterisasi Material: Mikro X Ray Fluorescence** ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada beberapa pihak yang telah banyak membantu. Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Dr. El Amry Bermawi Putra, MA selaku Rektor Universitas Nasional
2. Wakil Rektor Bidang Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Nasional
3. LP Unas
4. Jajaran dosen dan karyawan di lingkungan Universitas Nasional

Demikianlah semoga buku ajar **Karakterisasi Material: Mikro X Ray Fluorescence** ini dapat bermanfaat bagi mahasiswa termasuk mahasiswa Program Studi Teknik Fisika Universitas Nasional. Tentunya dalam pembuatan buku ajar ini, tidak luput dari kesalahan. Untuk itu, kami mohon masukan dari para pembaca untuk perbaikan buku ajar ini.

Jakarta, Mei 2021

Penulis

**Fitria Hidayanti**

# DAFTAR ISI

---

Kata Pengantar .....	iii
Daftar Isi .....	v
Bab 1. Studi Mikro XRF.....	1
1. Pendahuluan .....	3
2. Pengembangan Pemindai Inti XRF .....	5
3. Komunitas Pemindai Inti .....	14
4. Lingkup Volume .....	18
5. Aplikasi Sedimen Laut .....	19
6. Aplikasi Lacustrine, Fluvial dan Terrestrial .....	29
7. Geometri Lingkungan dan Aplikasi Forensik ....	44
8. Optimasi Teknologi Pemindai Inti .....	49
Referensi .....	66
Bab 2. XRF Core Scanning Marine .....	75
1. Pendahuluan .....	76
2. Sejarah Pemindaian Inti XRF Sedimen Laut ....	80

3. Review Aplikasi Ilmu Kelautan .....	95
4. Metode Analisis Data .....	139
5. Proksi Geokimia .....	157
6. Fe, Ti dan Suseptibilitas Magnetik .....	182
7. Penutup .....	190
Referensi .....	196
Bab 3. Optimalisasi Kondisi Pengukuran Itrax .....	204
1. Pendahuluan .....	205
2. Bahan dan Metode .....	212
3. Hasil dan Diskusi .....	217
4. Kesimpulan .....	256
Referensi .....	261
Tentang Penulis .....	269

# BAB 1 STUDI MIKRO XRF

---

Pemindai inti XRF merupakan inovasi besar dalam analisis urutan sedimen berinti dan telah merevolusi penelitian palaeoenvironmental selama dekade terakhir. Pemindai tersebut memberikan kemampuan untuk secara cepat dan non-destruktif merekam variasi proxy elemen pada skala dekadal, tahunan, dan bahkan sub-tahunan. Penggunaannya, awalnya oleh komunitas ilmu kelautan, segera diambil oleh peneliti inti danau, terutama setelah munculnya model resolusi tinggi yang menggabungkan x-radiografi, yang sangat cocok untuk analisis urutan varved. Dampaknya terhadap ilmu lingkungan terlihat dalam peningkatan eksponensial dalam makalah penelitian yang diterbitkan sejak 2005 yang melibatkan penggunaannya. Meskipun aplikasi utama mereka telah dalam studi inti laut dan danau Kuartar, mereka

juga telah digunakan dalam analisis inti batuan keras terestrial dalam aplikasi pertambangan, analisis inti loess, speleothems, inti dari rawa gambut dan tepi sungai dan inti yang dikumpulkan untuk forensik lingkungan dan studi polusi. Lebih lanjut, kelompok makalah penting telah membahas masalah interpretasi dan kalibrasi, meningkatkan kekokohan kumpulan data yang diperoleh. Dalam makalah ini kami meninjau aplikasi kelautan dan lacustrine dari pemindaian inti XRF, bersama dengan aplikasi forensik lingkungan dan penelitian tentang pengoptimalan dan kalibrasi data yang disajikan dalam volume saat ini. Kami memberikan sinopsis dari temuan utama dan ringkasan singkat dari pekerjaan saat ini. kohort makalah yang penting telah membahas masalah interpretasi dan kalibrasi, meningkatkan kekokohan kumpulan data yang diperoleh. Dalam makalah ini kami meninjau aplikasi kelautan dan lacustrine dari pemindaian inti XRF, bersama dengan aplikasi forensik lingkungan dan

penelitian tentang pengoptimalan dan kalibrasi data yang disajikan dalam volume saat ini. Kami memberikan sinopsis dari temuan utama dan ringkasan singkat dari pekerjaan saat ini. kohort makalah yang penting telah membahas masalah interpretasi dan kalibrasi, meningkatkan kekokohan kumpulan data yang diperoleh. Dalam makalah ini kami meninjau aplikasi kelautan dan lacustrine dari pemindaian inti XRF, bersama dengan aplikasi forensik lingkungan dan penelitian tentang pengoptimalan dan kalibrasi data yang disajikan dalam volume saat ini. Kami memberikan sinopsis dari temuan utama dan ringkasan singkat dari pekerjaan saat ini.

## **1. Pendahuluan**

Pemindai inti sedimen non-destruktif, beresolusi tinggi yang menggabungkan spektrometri Xfluoresensi (XRF) dan sensor lainnya sekarang

banyak digunakan dalam ilmu bumi dan lingkungan, dan telah secara radikal meningkatkan kapasitas kami untuk merekam perubahan lingkungan dan proses hingga tahunan dan bahkan skala sub-tahunan. Instrumen tersebut mengukur variasi elemen inti bawah, biasanya dalam kisaran Al ( $Z = 13$ ) ke U ( $Z = 92$ ), dengan batas deteksi hingga beberapa ppm dalam kondisi yang menguntungkan tergantung pada waktu penghitungan perolehan dan efisiensi eksitasi tabung sinar-X. Analisis berlangsung cepat dengan sedikit intervensi pengguna dan sampel memerlukan sedikit persiapan sebelum penyelidikan.

Sedimen laut dan danau telah lama dikenal sebagai perekam perubahan lingkungan yang sangat baik. Urutan tersebut mungkin berisi catatan panjang proses bumi seperti perubahan iklim, peristiwa lokal dan regional (misalnya banjir, tsunami, gempa bumi,

letusan gunung berapi, tanah longsor, badai) dan perubahan antropogenik (misalnya perubahan penggunaan lahan, polusi). Sejumlah besar proxy elemen telah diakui sebagai indikator penting iklim, pelapukan dan erosi, kondisi redoks, produktivitas organik dan perubahan massa air. Meskipun nilai dari banyak proxy ini dikenali sebelum munculnya pemindai inti XRF, instrumen ini telah merevolusi kemampuan kami untuk mengekstrak data lingkungan resolusi tinggi dari catatan sedimen.

## **2. Pengembangan Pemindai Inti XRF**

Pengakuan perubahan iklim sebagai masalah lingkungan dan politik yang serius dari tahun 1980-an dan seterusnya dan koleksi inti sedimen yang berkembang untuk penelitian ilmiah menuntut cepat, instrumen resolusi tinggi dikembangkan untuk menyelidiki proses lingkungan, terutama melalui proxy elemen. Asal usul instrumen generasi baru ini

dapat ditelusuri kembali ke pemindai CORTEX yang dikembangkan oleh Institut Penelitian Laut Belanda (NIOZ) pada akhir 1980-an (Jansen et al.1998). Ini dikomersialkan sebagai pemindai inti AVAATECH oleh Avaatech Analytical X-ray Technology dengan pemasangan di Universitas Bremen dan NIOZ pada tahun 2002. Namun, resolusi inti bawah instrumen awal adalah yang terbaik 1 cm, yang berarti peneliti hanya dapat mengukur elemen secara realistis proksi ke skala waktu seratus hingga dekade. Rekonstruksi perubahan lingkungan masa lalu pada skala tahunan atau sub-tahunan, misalnya, melalui studi varve tahunan, diperlukan resolusi milimetrik atau sub-milimetrik. Hal ini menyebabkan pengembangan kemampuan resolusi tinggi untuk pemindai AVAATECH (Richter et al.2006). Sebuah perusahaan independen yang dipimpin oleh Pusat Oseanografi Southampton (sekarang Pusat Oseanografi Nasional), Inggris, dan CoxAnalytical Systems, Gothenburg, Swedia, menghasilkan

pemindai inti prototipe ITRAX yang inovatif yang dikirimkan pada tahun awal 2003. Instrumen ini mengintegrasikan analisis elemen resolusi tinggi dengan pencitraan optik dan radiografi (Croudace et al. 2006). Pemindai inti XRF lainnya dikembangkan secara independen. Ini termasuk pemindai Eagle III BKA (Haschke 2006), TATSCAN-F2 (Sakamoto et al. 2006) dan baru-baru ini sistem Geotek, yang menggabungkan spektrometer Olympus Delta XRF. Instrumen AVAATECH dan ITRAX saat ini paling banyak digunakan dan ada di lebih dari 65 institusi di seluruh dunia.

Jumlah makalah ilmiah yang dihasilkan melalui analisis pemindai inti XRF dari inti sedimen meningkat pesat pada dekade pertama abad kedua puluh satu (Gbr. 1). 1.1). Pertumbuhan output yang cepat, hampir eksponensial, khususnya terlihat setelah tahun 2005, dengan tersedianya model resolusi tinggi (sub-milimetrik, disebut XRF). Awalnya, penggunaan pemindai inti XRF sebagian

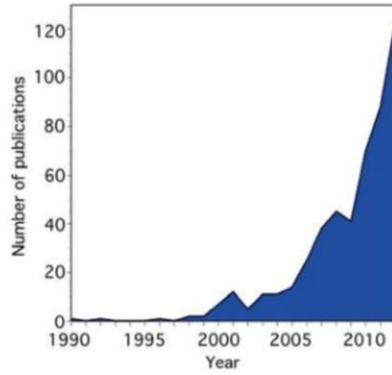
besar terbatas pada sedimen laut Kuarter (Gbr. 2b).1.2). Sejumlah kecil tetapi signifikan dari studi terkait dengan urutan pra-Kuarter, sebagian besar ditemukan di lokasi Program Pengeboran Laut (ODP). Namun dari 2005, literatur yang meningkat muncul, berdasarkan analisis inti danau yang melampaui makalah yang diterbitkan tentang inti laut dari 2011 (Gbr. 1). 1.2).

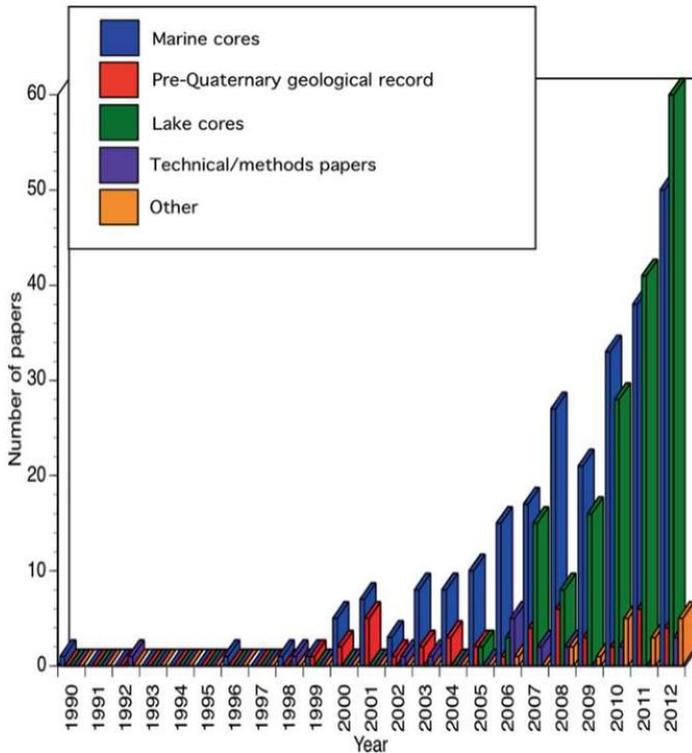
Pencarian literatur menunjukkan setidaknya 496 makalah yang terkait dengan penggunaan pemindai inti XRF diterbitkan hingga Januari 2013. Setengah dari ini berhubungan dengan studi inti laut, sementara lebih dari sepertiga berhubungan dengan inti danau (35%; Gambar. 1.3). Catatan Pra-Kuarter menyumbang 8% dari publikasi, dan makalah teknis yang menjelaskan instrumen, metodologi, optimasi data dan akurasi kalibrasi untuk 4% dari makalah yang diterbitkan. Makalah yang berkaitan dengan analisis

pemindai inti XRF dari inti batuan keras terestrial, aplikasi pertambangan, inti rawa gambut dan inti yang dianalisis untuk forensik lingkungan dan studi polusi menyumbang 3% dari total (Gbr. 1).1.3).

Dari makalah pemindai inti XRF yang direferensikan yang diterbitkan hingga Januari 2013, instrumen AVAATECH / CORTEX dan ITRAX digunakan untuk sekitar 95% studi (Gbr. 3d). 1.4) dengan pemindai inti AVAATECH digunakan di 58% makalah. Pemeriksaan jenis pemindai inti yang digunakan dalam studi yang dipublikasikan terhadap bidang sains menunjukkan bahwa instrumen AVAATECH telah digunakan terutama oleh para ilmuwan kelautan.

**Gambar 1.1** Publikasi yang dihasilkan dari pemindaian inti XRF dari inti sedimen dari 1990-2012 ( $n=496$ , sumber Google Cendekia)

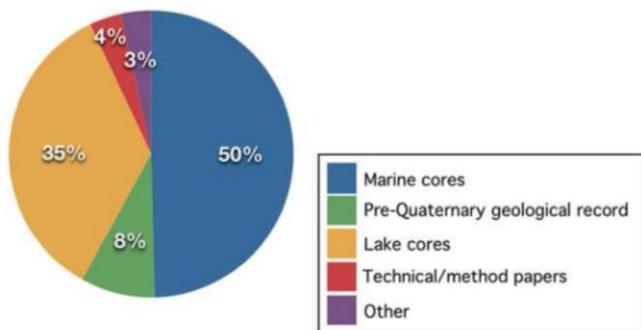




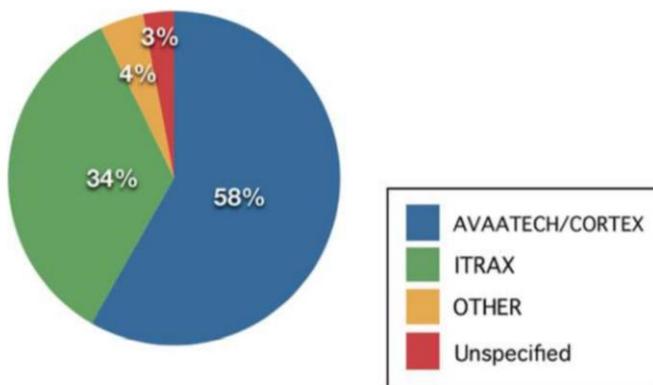
**Gambar 1.2** Perincian publikasi pemindai inti XRF yang dirujuk menurut jenis inti yang dipelajari. Inti laut sebagian besar berhubungan dengan catatan Kuartar, yang dari catatan pra-Kuartar sebagian besar adalah inti ODP. Kategori lainnya termasuk inti batuan keras terestrial, aplikasi pertambangan, inti loess, speleothems, inti dari rawa gambut dan tepi sungai, dan inti yang dipelajari di lingkungan studi forensik dan polusi ( $n=496$ , sumber Google Cendekia)

Sedangkan ITRAX sebagian besar digunakan oleh komunitas inti danau (Gbr. 1.5). Ini mungkin

mencerminkan adopsi awal pemindai inti oleh kelompok penelitian kelautan aktif di tahun-tahun awal milenium baru sebelum munculnya ITRAX di luar instrumen prototipe. Daya tarik ITRAX ke peneliti inti danau mungkin, sebagian, berhubungan dengan radiografi X integral, terutama berguna dalam merekam sedimen varved, dan memberikan informasi tentang produktivitas masa lalu dan masukan erosi. Selain itu, kemampuan resolusi tinggi ITRAX dari model awal sangat cocok untuk analisis dekadal, tahunan, dan bahkan sub-tahunan, yang disukai oleh studi lakustrin dan terestrial. Studi pemindai inti dari pra-Kuarter.

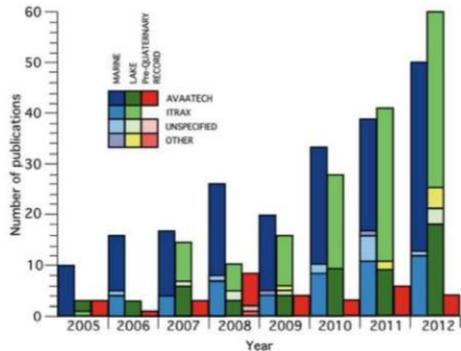


**Gambar 1.3** Rincian total publikasi pemindai inti XRF yang direferensikan hingga Januari 2013 menurut jenis inti yang dipelajari. Inti laut sebagian besar berhubungan dengan catatan Kuarter, yang dari catatan pra-Kuarter sebagian besar adalah inti ODP/IODP. Kategori lainnya termasuk inti batuan keras terestrial, aplikasi pertambangan, inti dari rawa gambut dan inti yang dipelajari dalam forensik lingkungan dan studi polusi ( $n=496$ , sumber Google Cendekia)



**Gambar 1.4** Rincian total publikasi pemindai inti XRF yang dirujuk hingga Januari 2013, menurut jenis pemindai inti yang digunakan. Pemindai inti AVAATECH/CORTEX dan ITRAX digunakan untuk ~95% studi yang dipublikasikan. (Sumber Google Cendekia)

**Gambar 1.5** Rincian total publikasi pemindai inti XRF yang dirujuk dari 2005 hingga 2012, menurut jenis pemindai inti yang digunakan dalam studi inti laut, inti danau, dan catatan geologis pra-Kuarter. Dominasi instrumen AVAATECH dalam analisis inti laut dan keunggulan ITRAX dalam studi inti danau sudah jelas. (Sumber Google Cendekia)



catatan geologis, sebagian besar pada inti Program Pengeboran Laut (ODP), hampir secara eksklusif disimpan di instrumen AVAATECH.

### 3. Komunitas Pemindai Inti

Analisis pemindai inti XRF adalah salah satu dari serangkaian alat di kotak peralatan ilmuwan lingkungan. Ini termasuk teknik core logging otomatis atau semi-otomatis, yang telah berkembang pesat selama dua dekade terakhir. Pada bulan Juli 1997, Institut Riset Perancis untuk

Eksplorasi Laut (IFREMER), Brest, menyelenggarakan lokakarya penebangan inti sebagai bagian dari Aksi Konser Eropa CORSARES yang didanai Uni Eropa (1996–1997), yang meninjau perkembangan di berbagai metode logging (Auffret 1997). Tak lama kemudian Ortiz dan Rack (1999) meninjau alat non-invasif saat ini dan masa depan untuk studi iklim resolusi tinggi dalam makalah benchmark. Sejak itu, pengembangan teknologi baru dan mapan untuk analisis inti dan identifikasi proxy terus berlanjut, mengarah ke lokakarya komunitas tentang 'Kemajuan dalam teknologi coring, pengeboran, dan pengukuran non-invasif untuk penyelidikan paleoceanografi: Diskusi komunitas tentang keadaan seni' pada Konferensi Internasional Paleoceanografi ke-7 (Sapporo, Jepang, September 2001). Lokakarya ini, yang didukung oleh Joint Oceanographic Institutions/Ocean Drilling Program dan program IMAGES, diselenggarakan secara khusus untuk

membahas masalah kalibrasi, penanganan data, dan bagaimana pengukuran non-invasif paling baik digunakan untuk mengembangkan proxy sedimentologi dan paleoceanografi. Pada bulan September 2003, komunitas bertemu lagi di Pusat Oseanografi Southampton, Inggris, untuk meninjau perkembangan dalam penebangan dan pencitraan inti. Pertemuan ini penting untuk debut pemindai inti ITRAX dan prosesnya diterbitkan sebagai Rothwell (2006). Sejak tahun 2003, jumlah penelitian yang menggunakan pemindai inti telah meningkat hampir secara eksponensial (Gbr. 1).1.1) dan basis pengguna berkembang untuk memasukkan substansial kelompok pengguna inti danau (Gbr. 1.2). Lebih lanjut, peningkatan efisiensi dalam detektor XRF digital telah mengurangi waktu pengukuran secara signifikan dan meningkatkan rasio signal-tonoise, menghasilkan sensitivitas unsur yang lebih besar pada instrumen modern.

Pada bulan April 2010, komunitas pengguna ITRAX bertemu di Lipari, Italia, untuk meninjau aplikasi pemindai inti ITRAX, sedangkan pada bulan September, tahun yang sama, pengguna AVAATECH bertemu di NIOZ, Texel, Belanda, untuk membahas aspek teknis dan penerapan inti XRF pemindaian dalam palaeoceanography (Tjallingii et al. 2011). Volume saat ini berasal dari makalah yang dipresentasikan pada lokakarya ini dengan kontribusi tambahan yang signifikan. Ini menyatukan makalah oleh para peneliti terkemuka yang telah menggunakan pemindai inti XRF dalam berbagai aplikasi ilmiah serta mempertimbangkan aspek teknis yang berkaitan dengan penggunaan pemindai inti, seperti pengoptimalan dan kalibrasi data. Dengan peningkatan pesat dalam penggunaan pemindai inti non-destruktif dalam penelitian palaeoenvironmental selama dekade terakhir, kami percaya volume ini akan menjadi tambahan yang tepat waktu dan berguna untuk literatur,

menyediakan makalah benchmark untuk pengguna saat ini dan calon pengguna instrumen tersebut.

#### **4. Lingkup Volume**

Pemindai inti XRF pertama kali dikembangkan untuk digunakan dalam analisis sedimen laut resolusi tinggi, meskipun sejak 2005, pemindai ini semakin banyak digunakan untuk memperoleh catatan lingkungan resolusi tinggi dari danau (Gbr. 1). 1.2). Mereka juga terbukti sangat efektif untuk merekam polusi logam berat, menjadi alat diagnostik penting dalam bidang forensik lingkungan yang sedang berkembang. Bersamaan dengan penggunaannya dalam menentukan sejarah lingkungan melalui proksi unsur, peneliti juga telah mempertimbangkan aspek teknis yang berkaitan dengan penggunaan pemindai inti, seperti pengoptimalan dan kalibrasi data. Hal ini telah menyebabkan pemahaman yang lebih besar tentang apa sebenarnya proksi yang

berbeda, dan mengembangkan cara yang lebih baik untuk mengekspresikan data untuk mendapatkan informasi yang bermakna secara geologis, seperti rasio log elemen (Weltje dan Tjallingii 2008). Empat bidang penelitian ini: inti laut, inti danau, aplikasi forensik lingkungan, dan pengoptimalan data dan kalibrasi membentuk bagian alami untuk makalah dalam karya ini (Gbr. 1).1.6).

## **5. Aplikasi Sedimen Laut**

Dua dekade terakhir telah melihat berbagai macam aplikasi ilmu kelautan untuk pemindai inti XRF. Rothwell dan Croudace (volume ini) meninjau sejarah perkembangan fluoresensi sinar-X dan penerapannya pada sedimen laut, dan perkembangan pemindai inti XRF. Aplikasi sedimen laut dari pemindaian inti XRF adalah karakterisasi inti, penentuan perubahan iklim melalui siklus yang didorong oleh iklim yang tercermin dalam variasi Ca

atau Fe, pengenalan peristiwa sedimentologi seperti lapisan abu, turbidit, puing-puing rakit es dan aeofluks debu lian, studi asal, interpretasi fasies, studi diagenesa dan korelasi inti. Rothwell dan Croudace merefleksikan aplikasi ilmu kelautan utama dari teknik ini dan mengidentifikasi 60 elemen atau rasio yang telah digunakan oleh para peneliti untuk mendokumentasikan berbagai perubahan lingkungan dan proses di alam laut. Selain itu, unsur-unsur telah dikaitkan dengan kerentanan magnetik untuk mengenali proses autigenik dan diagenetik. Penulis merangkum asal, aplikasi, dan keterbatasan proxy ini dan memberikan panduan untuk pemilihan dan potensi proxy elemen. Mereka juga mengaitkan indikator unsur dan pendukung untuk mengidentifikasi kondisi lingkungan dan mengukur proses fisik Sistem Bumi.



Meskipun pemindai inti XRF menyediakan akuisisi cepat kumpulan data elemen resolusi tinggi, kurangnya protokol standar untuk pengaturan parameter dapat mengurangi kualitas data dibandingkan dengan apa yang mungkin dicapai dengan pengaturan optimal. Selanjutnya, ketidakpastian yang melekat mengenai volume yang tepat dan kepadatan sedimen yang tereksitasi menghambat kuantifikasi data pemindai inti. Rodriguez-Jermade dkk. (volume ini) memeriksa inti heterogen dari Laut Alboran (Laut Mediterania Barat) untuk menilai faktor-faktor yang memengaruhi kualitas data, seperti jenis tabung sinar-x, waktu pemaparan, dan kondisi penyimpanan. Meskipun peningkatan waktu pemaparan memberikan data yang lebih kuat terutama untuk elemen ringan ( $Z < 20$ ) dan yang ada pada konsentrasi rendah, pemindaian resolusi tinggi dari inti panjang adalah proses yang panjang. Misalnya, kumpulan profil elemen mayor dan minor

(Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, As, Pb, Mn, Zn, Br, Rb, Sr dan Zr) pada ukuran langkah 500 m untuk 1 m inti menggunakan ITRAX dapat memakan waktu 16 jam, maka panjangnya 20 m inti dapat mengambil 1 bulan waktu instrumen. Jadi penentuan waktu eksposur yang optimal untuk memberikan perekaman elemen yang memadai tetapi meminimalkan runtime sangat diinginkan. Penulis mengusulkan pedoman dasar pengguna akhir untuk studi ITRAX untuk menetapkan metodologi operasional, terutama untuk akuisisi efektif jumlah elemen ringan dan reproduktifitas data setelah penyimpanan inti.

Kemostratigrafi, atau stratigrafi kimia, berdasarkan lapisan pembeda pada variasi geokimia telah lama dikenal sebagai alat yang ampuh dalam studi korelasi inti dan asalnya, terutama untuk lapisan yang dideposisi ulang (misalnya Pearce dan Jarvis

1995). Turbidit dapat menunjukkan tanda geokimia yang unik dan pemindaian inti XRF berpotensi menawarkan cara yang cepat dan efisien untuk mengkarakterisasi turbidit dan mengidentifikasi area sumber. Berburu dkk. Studi kasus yang kuat menggunakan data pemindai inti ITRAX yang dikalibrasi untuk membedakan lapisan turbidit di Cekungan Agadir, di luar NWAfrica. Turbidit yang dipelajari berasal dari sistem distribusi aliran massa turbidit ekstensif yang memanjang ke arah barat dari tepi benua Afrika NWA melalui Cekungan Agadir dan Dataran Abyssal Seine ke Dataran Abyssal Madeira perairan dalam di barat. Sistem ini telah dipelajari secara ekstensif selama 25 tahun terakhir dan turbidit diidentifikasi sebagai jenis organik silisiklastik, vulkaniklastik dan berkapur (lihat Frenz et al.2009 dan referensi di dalamnya). Berburu dkk. menggunakan data ITRAX yang dikalibrasi untuk membedakan turbidit berdasarkan karakteristik asalnya dalam kategori luas ini. Sementara turbidit

vulkaniklastik dapat dibedakan karena perbedaan kimia magma di daerah sumber, analisis turbidit silisiklastik menunjukkan bahwa asal lereng kontinen individu juga dapat diidentifikasi, karena komposisi masing-masing turbidit terletak pada susunan yang agak berbeda pada elemen crossplots. Para penulis menunjukkan pentingnya membatasi analisis ke turbidit penutup lumpur sebagai ukuran butir dapat mempengaruhi komposisi geokimia. Selanjutnya, analisis material allochthonous berbutir halus mengurangi efek kadar air variabel, seperti sedimen dengan karakteristik porositas-permeabilitas yang sama dibandingkan. Sedimen mudcap berbutir halus homogen selanjutnya lebih baik sejajar dengan serbuk halus homogen yang digunakan dalam analisis WD-XRF.

Bahaya alam merupakan fokus penting untuk penelitian geologi. Dalam beberapa tahun terakhir

telah banyak perhatian terhadap potensi ancaman tsunami yang ditimbulkan oleh runtuhnya sisi pulau vulkanik (misalnya Ward and Day2001; Menangkal2001; Løvholt dkk.2008). Potensi tsunamigenik longsoran akan bergantung pada volume material yang dipindahkan ke laut, yang mungkin mencerminkan apakah keruntuhan itu tunggal atau bertingkat. Kegagalan bertingkat jelas mengurangi risiko tsunami dan identifikasi jenis kegagalan akan menginformasikan perdebatan tentang kemungkinan bahaya tsunami dan ancaman bagi penduduk pesisir. Runtuhnya sisi pulau vulkanik akan menghasilkan arus kekeruhan, yang endapannya menumpuk di cekungan yang berdekatan. Beberapa urutan fining-upwards (subunit) dalam basis turbidit telah ditafsirkan sebagai mencerminkan kegagalan multistage pada sumbernya (Garcia 1996; Di Roberto dkk.2010). Berburu, dkk. (Bab 5) menggunakan pemindaian inti ITRAX untuk membantu korelasi subunit tersebut

dalam dua megaturbidit vulkaniklastik volume tinggi yang ekstensif dalam Sistem Turbidit Maroko, di luar NWAfrica. Data ITRAX digunakan untuk menentukan komposisi geokimia subunit, menunjukkan komposisi masing-masing subunit yang agak berbeda. Ini mendukung interpretasi bahwa arus kekeruhan dihasilkan oleh kegagalan bertingkat. Ca menurun ke atas melalui subunit yang menunjukkan kegagalan awal adalah kapal selam, tetapi secara progresif menjadi asal subaerial. Interpretasi dari data ITRAX ini didukung oleh penentuan kaca vulkanik geokimia menggunakan Eagle III instrumen XRF yang menunjukkan kaca vulkanik dari setiap subunit membentuk bidang komposisi diskrit, menunjukkan setiap subunit mewakili kegagalan yang terpisah.

Interpretasi data pemindai inti bukanlah hal sepele karena berbagai faktor fisik dan operasional dapat

memengaruhi laju penghitungan, termasuk perubahan ukuran butir, kadar air, dan heterogenitas sampel lainnya. Sejumlah penulis menilai akurasi dan presisi pemindai inti XRF berdasarkan faktor-faktor ini (misalnya Tjallingii et al. 2007; Hennekam dan de Lange 2012; Wilhelms-Dick dkk. 2012), meskipun sampai saat ini, studi ini berfokus pada pemindai inti AVAATECHXRF. MacLachlan dkk. (volume ini) memeriksa efek potensial dari variabel kadar air dan ukuran butir pada laju penghitungan menggunakan inti laut dan pemindai inti ITRAX. Studi empiris penulis mengidentifikasi ambang batas tertentu di mana kadar air dan variabilitas ukuran butir dapat secara signifikan mempengaruhi tingkat penghitungan, terutama untuk elemen yang lebih ringan. Ini ditempatkan pada > 25% berat material berukuran pasir dan kadar air di atas 40%.

## **6. Aplikasi Lacustrine, Fluvial, dan Terrestrial**

Sedimen danau dapat menjadi arsip penting dari perubahan lingkungan, merekam dinamika daerah tangkapan dan variabilitas iklim regional. Dalam beberapa tahun terakhir, telah terjadi peningkatan penggunaan pemindai inti XRF oleh komunitas inti danau (Gbr. 1).1.2) dengan teknik membuat kontribusi besar untuk hasil dari proyek pengeboran danau besar. Davies dkk. (volume ini) secara komprehensif meninjau penggunaan pemindaian inti XRF pada sedimen danau dan memeriksa proxy elemen yang digunakan oleh peneliti inti danau. Para penulis menunjukkan aplikasi luas pemindaian inti XRF dalam penelitian paleolimnologi, yang mencakup pencatatan sejarah banjir, tanah longsor, kekeruhan dan lahar; deteksi tephras, penghitungan varve, perolehan catatan paleoklimat, dan pengembangan kronologi. Ini juga telah digunakan untuk menentukan perubahan antropogenik seperti ekspansi pertanian, penggundulan hutan, polusi

logam dari pertambangan dan/atau pembuangan industri dan gangguan daerah tangkapan lainnya. Identifikasi endapan peristiwa tertentu (misalnya dari banjir, gempa bumi, letusan gunung berapi) dan episodisitasnya memberikan data berharga bagi lembaga yang terlibat dalam mitigasi bahaya alam. Sedimen danau biasanya menunjukkan variabilitas yang lebih besar, dan memiliki kandungan air dan bahan organik yang lebih tinggi dan lebih bervariasi daripada sedimen laut, sehingga memerlukan normalisasi integral elemen. Para penulis menunjukkan bahwa berbagai elemen berguna untuk merekam input detrital, perubahan rezim pelapukan, variabilitas ukuran butir dan pilihan proxy tergantung pada konteks cekungan lokal. Seperti di lautan, beberapa elemen adalah proxy yang berguna untuk proses di dalam danau seperti produktivitas, perubahan kondisi redoks, dan untuk korelasi. Selanjutnya, parameter pemindaian lainnya dapat memberikan informasi penting tentang sifat

sedimen. Sebagai contoh,2011) dan juga dapat digunakan untuk merekam variasi kadar air. Davies dkk. (volume ini) menyimpulkan bahwa interpretasi data pemindai inti danau harus diinformasikan oleh karakter daerah tangkapan air lokal dan proses di dalam danau dan didukung oleh pendekatan multi-proksi.

Dibandingkan dengan studi kelautan dan danau, penerapan pemindaian inti mikro-XRF relatif sedikit pada sedimen fluvial meskipun sistem sungai sensitif terhadap perubahan lingkungan dan kedekatannya dengan ruang hidup manusia. Urutan fluvial biasanya lebih terfragmentasi dan tidak memiliki kontinuitas catatan laut dan danau. Mereka juga dipengaruhi oleh pedogenesis dan gangguan manusia pada umumnya. Namun, mereka dapat memiliki potensi yang signifikan untuk analisis paleoenvironmental. Sedimen ini diperiksa oleh

Turner et al. (volume ini) yang mempresentasikan aplikasi pemindaian inti XRF di tiga bidang pengelolaan sungai utama: rekonstruksi banjir, pemetaan polusi dan asalnya, dan dinamika sedimen dataran banjir. Mereka menunjukkan seberapa cepat penyelidikan geokimia dari endapan fluvial yang disediakan oleh pemindaian inti XRF, dapat mendukung rekonstruksi dataran banjir dan studi penyebaran kontaminan (khususnya di daerah tangkapan yang ditambang logam). Seperti yang penulis tunjukkan, dengan meningkatnya tekanan populasi dan perubahan iklim yang akan datang, tidak pernah ada kebutuhan yang lebih besar untuk memahami sistem fluvial, perilaku non-stasionernya, dan risiko banjir terkait. Pemindai inti mikro-XRF dengan potensi resolusi temporal ultra-tingginya memberikan cara baru untuk menyelidiki catatan banjir sepanjang milenium dari urutan aluvial berbutir halus.

Produktivitas biologis merupakan parameter penting dalam rekonstruksi paleoenvironmental dan beberapa elemen seperti Ba dan Si adalah proksi produksi yang sudah lama ada. Si biogenik adalah indikator yang umum digunakan untuk produksi diatom masa lalu dan memberikan catatan respons biologis terhadap perubahan lingkungan baik di lautan maupun di danau. Namun, metode kimia basah tradisional untuk menentukan silika biogenik itu membosankan, memakan waktu, dan merusak. Ketergantungan pada sampel fisik diskrit juga berarti rekonstruksi catatan resolusi tinggi jarang memungkinkan. Brown (volume ini) mengeksplorasi menggunakan pemindai inti XRF untuk dengan cepat memperoleh catatan resolusi tinggi dari konsentrasi silika biogenik, menggunakan Si/Ti sebagai proksi. Dia menguji hubungan antara unsur-unsur ini, efisiensinya dalam merekam produktivitas diatom, dan mengusulkan waktu penghitungan optimal, menggunakan rekaman

sedimentasi 25-kyr yang dikalibrasi di Danau Malawi, Afrika Timur. Seperti yang ditunjukkan Brown, kehati-hatian diperlukan dalam memilih proxy yang sesuai untuk input klastik, karena elemen detrital dapat dipengaruhi oleh ukuran butir (misalnya Ti), diagenesis (misalnya Fe) atau vulkanik (misalnya K, Zr). Oleh karena itu pengaturan pengendapan merupakan kontrol penting pada pemilihan proxy dan pengembangan strategi kalibrasi khusus lokasi. Pergeseran temporal dalam parameter pemasangan kalibrasi mungkin juga diperlukan karena perubahan tekstur dan peningkatan inti konsolidasi sedimen, dan/atau pasokan material pelapukan detrital yang bervariasi.

Area lain di mana pemindai inti XRF dapat memberikan analisis otomatis yang cepat, jauh lebih cepat dan pada resolusi yang lebih tinggi daripada metode laboratorium tradisional, adalah dalam

penghitungan varve untuk menyusun kronologi resolusi tinggi. Cuvén dkk. (volume ini) menjelaskan pengoptimalan dan penggunaan pemindai inti ITRAX untuk menghitung varve dalam sedimen lakustrin dari Arktik Tinggi Kanada, menunjukkan potensi ITRAX untuk investigasi berbasis tekstur. Penulis memeriksa dan memvalidasi tes untuk keberadaan elemen, waktu pemaparan yang optimal, dan reproduktifitas hasil, semua faktor penting untuk analisis yang kuat dari data pemindai inti. Mereka juga memeriksa efek potensial pada akuisisi spektral XRF resolusi tinggi dari ketidakteraturan pada permukaan inti. Setelah mempertimbangkan faktor fisik yang dapat mempengaruhi perolehan data untuk laminasi halus, penulis mengusulkan metodologi untuk memaksimalkan kualitas data pemindai inti ITRAX untuk sedimen yang dilaminasi halus. Studi kasus Arktik Tinggi Kanada menunjukkan kemampuan ITRAX untuk secara cepat mengkarakterisasi

sedimen yang dilaminasi halus pada resolusi ultra-tinggi. Selanjutnya data memungkinkan estimasi ukuran butir memberikan proksi palaeohidrologi baru.

Tephrochronology adalah alat kronostratigrafi utama, menyediakan metode yang kuat untuk mengkorelasikan dan penanggalan urutan sedimen. Ini sangat berguna untuk urutan penanggalan tanpa penanda stratigrafi lainnya dan memiliki aplikasi luas dalam penelitian palaeoenvironmental. Kemampuan untuk mendeteksi cryptotephra distal yang tidak terlihat dengan mata telanjang akan menjadi kemajuan yang signifikan, memperluas penggunaan tephrochronology lebih jauh dari sumber vulkanik, dan membantu merekam letusan yang deposit proksimalnya kurang terjaga atau tertutup oleh peristiwa lain (Payne et al.2008). Pemindaian inti XRF mungkin tampak sebagai alat potensial yang

berharga untuk mendeteksi cryptotephra. Balascio dkk. (volume ini) menyelidiki deteksi pemindai inti tephra riolitik dan basaltik di kedua inti sintetis yang ditaburkan dengan lapisan tephra megaskopik dan mikroskopis dan inti danau dari Norwegia utara yang mengandung cryptotephra Islandia. Mereka menunjukkan bahwa deteksi cryptotephra bermasalah, terutama untuk gelas riolitik, yang mencerminkan komposisi minerogenik kerak benua bagian atas, dan karenanya diperlukan kehati-hatian dalam aplikasi ini.

Meskipun pemindai inti AVAATECH dan ITRAX adalah instrumen utama yang digunakan saat ini, pemindai mikro-XRF EAGLE III (dikembangkan oleh Röntgenanalytic Messtechnik GmbH, Jerman, dan dijelaskan oleh Haschke et al. 2002, dan Haschke 2006) adalah alat yang efektif untuk studi resolusi tinggi variabilitas geokimia subsampel kecil (hingga

15x15 cm). Berbeda dengan instrumen AVAATECH dan ITRAX, EAGLE III menyimpan sampel di dalam ruang kedap vakum yang besar untuk meningkatkan deteksi elemen cahaya dan menggunakan lensa polikapiler untuk memfokuskan titik sinar-X melingkar kecil ke permukaan sampel. Akuisisi spektrum XRF dipengaruhi oleh berbagai sifat fisik yang melekat pada pengukuran sampel alami. Ini termasuk porositas, variasi tekstur dan kekasaran permukaan, geometri dan heterogenitas lapisan, komposisi matriks, dan kandungan bahan organik dan air (Löwemark et al.2011; Boning dkk.2007). Efek dari parameter ini menjadi semakin penting karena ukuran titik sinar XRF berkurang, misalnya, dalam studi sedimen yang dilaminasi halus. Dulski dkk. (volume ini) menggunakan catatan laminasi tahunan yang terpelihara dengan baik dari palaeolake Kuartar Italia untuk mengeksplorasi penerapan analisis mikro-XRF resolusi tinggi dalam menghitung dan mengkarakterisasi varve

menggunakan tanda musiman elemen tertentu. Pemindaian grid terperinci menggunakan pemindai EAGLE III XL memberikan gambar 3D resolusi tinggi dari varves yang menyajikan untuk pertama kalinya wawasan rumit tentang struktur elemen varve. Selain itu penulis menilai potensi sumber kesalahan dibandingkan dengan jumlah varve yang ditentukan melalui pemeriksaan sayatan tipis. Penulis mendemonstrasikan nilai data micro-XRF dalam analisis mikrofases dan memvisualisasikan struktur katup internal.

Karena pengetahuan lingkungan Holosen telah menjadi jenuh (setidaknya di Eropa dan Amerika Utara), para peneliti inti danau beralih ke catatan yang lebih panjang dan melakukan lebih banyak pekerjaan secara kolektif dengan pengembangan program internasional, seperti Program Pengeboran Ilmiah Kontinental Internasional (ICDP). Proyek

pengeboran danau dalam dalam program tersebut, dapat memulihkan beberapa 100 m inti yang mencakup beberapa juta tahun. Pemindaian inti dari sekuens panjang tersebut menghadirkan tantangan terkait dengan penuaan tabung sinar-X yang memengaruhi laju penghitungan dan masalah yang terkait dengan heterogenitas sedimen, seperti pemadatan inti bawah, perubahan porositas, perubahan kandungan bahan organik, dan variasi tekstur. Ohlendorf dkk. (volume ini) membandingkan hasil pemindaian dua sekuens inti danau yang panjang—dari Laguna Potrok Aike, Patagonia tenggara, Argentina, dan dari Danau El'gygytgyn di timur jauh Arktik Rusia. Di Laguna Potrok Aike, total 510 m sedimen ditemukan memanjang ke belakang setidaknya 51 ka. Di Danau El'gygytgyn, sedimen sepanjang 355 m terkubur memanjang ke belakang c. 3.6 M. Menariknya, inti dari kedua danau dianalisis menggunakan metodologi yang berbeda untuk masing-masing danau. Yang dari Laguna Potrok

Aike dipindai menggunakan tabung Mo dan Cr pada tegangan konstan tetapi arus tabung disesuaikan untuk setiap bagian untuk mempertahankan laju penghitungan yang konstan. Inti dari Danau El'gygytgyn juga dipindai dengan tabung Mo dan Cr tetapi tegangan dan arus dijaga konstan untuk semua bagian. Penulis menyimpulkan bahwa untuk rangkaian sedimen yang relatif pendek (~10–30 m) pengaturan tegangan dan arus konstan mungkin yang terbaik, karena penuaan tabung tidak akan signifikan dan pergeseran profil pada jeda bagian karena pengaturan instrumen yang berbeda dapat dihindari. Untuk urutan panjang, metodologi laju penghitungan konstan muncul lebih baik karena memastikan kesesuaian dalam rasio sinyal terhadap kebisingan dan batas deteksi untuk semua bagian. Selanjutnya, peningkatan mendadak dalam jumlah karena perubahan tabung sinar-X dan perubahan intensitas hitungan karena perubahan litologi dihindari. Penulis menekankan pentingnya

normalisasi untuk mengurangi pengaruh eksternal (misalnya dari penuaan tabung, perubahan sifat fisik) metodologi mana pun yang digunakan.

Karena pemindaian inti XRF menjadi semakin banyak digunakan, penting untuk memeriksa apakah data pemindai inti dapat diubah menjadi data komposisi yang lebih kuantitatif. Perbedaan utama antara pemindaian inti dan analisis WD-XRF konvensional adalah bahwa pemindaian inti memperoleh data dari sedimen basah sedangkan analisis konvensional didasarkan pada konsentrasi massa kering. Jadi, dalam sedimen jenuh air, konsentrasi massa basah mungkin hanya sebagian kecil dari konsentrasi massa kering untuk elemen tertentu. Normalisasi dengan elemen detrital (misalnya Thomson et al. 2006; Rothwell dkk.2006) atau radiasi hamburan Compton (Kylander et al. 2012) membantu mengurangi variasi karena faktor-

faktor seperti perubahan kadar air. Namun, tindakan tersebut tidak sepenuhnya menghindari artefak data terkait kandungan air, karena redaman massa sinar-X bervariasi dengan energi foton (Hennekam dan de Lange2012). Selanjutnya, perbandingan langsung hasil pemindai inti dengan data lain mungkin sulit karena sifatnya yang semi-kuantitatif. Dalam sedimen laut, konsentrasi Cl memberikan indikator kadar air (Hennekam dan de Lange2012) tetapi untuk danau air tawar pendekatan lain diperlukan, terutama karena saturasi air dapat bervariasi secara signifikan dalam sedimen lakustrin. Boyle dkk. (volume ini) memeriksa metode untuk menentukan kadar air dalam inti dan kemungkinan koreksi untuk mengubah hasil pemindai inti menjadi data yang lebih kuantitatif. Mereka mencatat bahwa semua spektrum XRF dispersif energi berisi data yang berkaitan dengan kadar air, misalnya, kadar air yang lebih tinggi akan menurunkan nomor atom rata-rata, menyebabkan lebih banyak hamburan dan puncak

hamburan Compton dapat digunakan untuk melakukan koreksi. Penulis menggunakan Olympus Delta XRF Analyzer yang dipasang pada jalur logging Geotek MSCL-XZ untuk memperoleh data pemindai XRF dari inti danau Swedia dan Cumbrian, bersama dengan pengukuran dari subsampel kering, untuk mengembangkan metode untuk memperkirakan konsentrasi massa kering dari inti basah. Dua teknik koreksi diterapkan.

## **7. Geokimia Lingkungan dan Aplikasi Forensik**

lingkungan yang muncul. Forensik lingkungan adalah penyelidikan ilmiah terhadap udara, air, tanah, dan biota yang terkontaminasi, dengan tujuan untuk menentukan penyebab pencemaran dan memberikan bukti untuk pemulihan hukum. Disiplin memiliki masyarakat terpelajarnya sendiri (Masyarakat Internasional Forensik Lingkungan,

Amherst, Massachusetts) dan jurnal (Jurnal Forensik Lingkungan diterbitkan oleh Taylor dan Francis). Croudace dkk. (volume ini) menunjukkan nilai pemindaian inti XRF dalam merekam polusi logam berat antropogenik yang signifikan di sedimen dari Augusta Bay, Sisilia, menggunakan pemindai inti ITRAX. Margin teluk telah banyak diindustrialisasi sejak 1950-an menjadi pusat pemrosesan utama untuk industri kimia dan petrokimia. Hal ini mengakibatkan kontaminasi serius pada sedimen dekat pantai yang diperburuk oleh sirkulasi air yang terbatas. Pelepasan dari bekas pabrik klor-alkali telah menimbulkan bahaya yang signifikan melalui polusi merkuri di beberapa bagian teluk. Menggunakan  $^{137}\text{Cs}$  Penanggalan Cs untuk menetapkan kronologi sedimen yang andal, penulis menunjukkan bahwa meskipun polusi Hg menurun karena pengenalan langkah-langkah pengurangan merkuri pada akhir 1970-an, peningkatan yang tidak dapat dijelaskan kemudian

mungkin terkait dengan pembuangan yang tidak sah. Penulis memvalidasi data ITRAX mereka terhadap dataset WD-XRF konvensional, menunjukkan data ITRAX secara akurat mencerminkan variasi elemen. Kecepatan analitis dan kemampuan resolusi tinggi dari analisis pemindai inti XRF jelas menjadikannya instrumen pilihan dalam investigasi forensik lingkungan.

Miller dkk. (volume ini) memajukan tema ini dengan menggunakan pemindai inti ITRAX untuk merekam sinyal polusi modern di Danau Windermere, NW England, menggunakan  $^{210}\text{Pb}$  dan  $^{137}\text{Cs}$  dating untuk membangun kronologi yang kuat. Dalam DAS Windermere, pencemaran logam berat historis dari pertambangan lokal, pembuangan limbah, industri berat dan pembakaran bahan bakar fosil adalah signifikan (Millward et al.2000). Data ITRAX menunjukkan pengayaan timbal dalam sedimen dari

tahun 1930-an dan peningkatan signifikan dalam seng, tembaga, dan timbal dari sekitar tahun 1960 di bagian utara danau. Catatan serupa ditemukan dari selatan, meskipun pengayaan Zn dan Cu dicatat sebelumnya. Para penulis menyelidiki sumber kontaminasi timbal dengan memeriksa perubahan rasio isotop timbal ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) dengan kedalaman. Meskipun penambangan timah lokal kemungkinan merupakan sumber yang sudah lama ada, data isotop Pb menunjukkan bahwa pengayaan timbal awal juga berasal dari batubara Karbon, kemungkinan besar dari pembakaran batubara lokal termasuk kapal uap berbahan bakar batubara yang beroperasi di danau dari 1845. Berkurang dalam  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  Rasio Pb sejak tahun 1920-an mencerminkan penurunan kapal uap dan meningkatnya kontaminasi dari bensin bertimbal. Pencemaran Cu dan Zn yang diukur sebagian besar disebabkan oleh pencucian logam yang disebabkan oleh banjir setelah penghentian penambangan dan

limbah yang diproses dan masukan limbah manusia. Para penulis menunjukkan bahwa analisis pemindai inti XRF (divalidasi terhadap WD-XRF) adalah metode yang efisien untuk memperoleh data kontaminasi yang kuat, yang bila dikombinasikan dengan radiokronologi dan data isotop timbal, dapat memberikan catatan polusi historis yang dapat ditafsirkan.

Efektivitas pemindaian inti XRF dalam mendokumentasikan pengaruh manusia pada sistem alam lebih lanjut ditunjukkan oleh Gadd et al. (volume ini) yang menggunakan pemindai inti ITRAX untuk merekam perubahan lingkungan di daerah aliran sungai dekat Sydney, Australia, selama satu abad terakhir. Dari lingkungan yang hampir murni pada tahun 1950-an, daerah tangkapan sungai telah mengalami urbanisasi yang luas dan berkelanjutan dengan perumahan baru, tambang, tempat

pembuangan sampah, dan bahkan tempat penguburan limbah nuklir kecil. Peningkatan signifikan Pb terlihat dalam catatan ITRAX (dikonfirmasi oleh WD-XRF) bagian atas teras mencerminkan peningkatan penggunaan kendaraan bermotor di daerah tersebut. Interpretasi ini didukung oleh penurunan Pb di bagian paling atas dari teras, yang mencerminkan penghentian secara bertahap bensin bertimbal selama 20 tahun terakhir tidak cukup untuk menimbulkan risiko ekologis dan telah terjadi pengendalian limbah nuklir yang efisien. Makalah ini menunjukkan nilai pemindaian inti XRF dalam memantau kesehatan lingkungan secara efisien dan menilai potensi kerusakan lingkungan.

## **8. Optimasi Teknologi Pemindai Inti**

Laju sedimentasi dalam sistem alami dapat bervariasi secara signifikan sesuai dengan mekanisme pengendapan, misalnya di danau dan

cekungan bawah laut, masuknya sedimen terrigenous secara episodik dapat secara signifikan meningkatkan laju sedimen dalam waktu singkat. Ini akan memperumit model hubungan kedalaman usia yang mulus berdasarkan tanggal spot radiometrik, yang berpotensi menyebabkan kesalahan kencana yang signifikan. Arnaud dan Révillon (volume ini) mengusulkan penggantian penggunaan kedalaman dengan inventaris kumulatif elemen yang fluksnya cenderung berubah jauh lebih sedikit daripada fluks sedimen total. Mereka menguji metode mereka pada inti danau Alpine menggunakan Ca karena fluksnya tidak bergantung pada masukan detrital, di mana ia meningkatkan model kedalaman usia yang telah ditetapkan sebelumnya. Teknik ini menghasilkan model umur yang ditetapkan secara objektif yang mengenali parameter sedimentologi dan geokimia.

Data pemindai inti XRF akan dipengaruhi oleh berbagai sifat sedimen yang bervariasi di bagian bawah inti seperti ukuran butir, kadar air, densitas curah, dan jumlah bahan organik. Investigasi efek parameter ini, sebaiknya dengan kuantifikasi, sangat penting jika penghitungan XRF ingin diinterpretasikan dengan benar dalam hal kelimpahan elemen. Bertrand dkk. (volume ini) menyelidiki pengaruh ukuran butir pada area puncak elemen XRF dengan membandingkan data pemindai inti dengan data elemen dari pengukuran ICP-AES di dua inti dari fjord Patagonian Chili yang memiliki ukuran butir variabel. Studi mereka menunjukkan ukuran butir memiliki pengaruh terbatas pada inti di mana variasi tekstur berada dalam 10 m; dan bahwa dalam inti dengan variasi ukuran butir yang lebih besar, mengoreksi area puncak untuk kadar air secara signifikan meningkatkan presisi pengukuran XRF.

Pemindai inti ITRAX selain memiliki kemampuan XRF juga dapat merekam gambar X-radiografi resolusi tinggi dengan kualitas tinggi. Kamera sinar-X-nya terletak tepat di bawah penutup sumber sinar-X sehingga memberikan konfigurasi ideal untuk memperoleh radiografi-x yang tidak terdistorsi dari sedimen yang dilaminasi halus. Namun, pengaturan instrumen yang berbeda, penuaan tabung sinar-X, dan faktor lainnya dapat memberikan tantangan yang signifikan untuk menghubungkan x-radiograf dari bagian inti yang berurutan dan membandingkan radiografi-x dari inti yang berbeda atau diperoleh dengan menggunakan instrumen yang berbeda. Fransiskus dkk. (volume ini) mengembangkan standar radiografi yang kecil, berbiaya rendah, tetapi presisi yang dapat digunakan untuk mengkalibrasi radiografi-x ITRAX dan memungkinkan penggabungan yang efektif dari radiografi-x dan kurva densitas dari bagian inti yang berurutan; serta perbandingan objektif data x-radiografi yang

diperoleh dengan menggunakan instrumen yang berbeda. Mereka menekan protokol standarisasi yang akan mengoreksi penuaan inti, pengaturan instrumen yang berbeda dan sifat inti intrinsik.

Keuntungan besar pemindai inti XRF dibandingkan dengan WDXRF laboratorium konvensional dalam hal kecepatan, resolusi, dan kapasitas untuk menghasilkan catatan downcore berkelanjutan, diimbangi oleh sifat data semi-kuantitatif, biasanya dinyatakan sebagai intensitas. Oleh karena itu, metode kuat yang dapat diterapkan secara universal untuk mengubah data pemindai inti menjadi ukuran kuantitatif komposisi sedimen akan sangat bermanfaat. Ada beberapa pendekatan untuk kalibrasi data pemindai inti. Yang paling banyak digunakan adalah kalibrasi linier langsung di mana analisis WD-XRF sampel diskrit diplot terhadap penghitungan berdasarkan elemen demi elemen.

Namun, data pemindai inti umumnya menunjukkan sebaran yang cukup besar karena heterogenitas sedimen yang ada dalam sistem alami (misalnya perubahan kadar air, kandungan organik, dan ukuran butir, bersama dengan efek bioturbasi dan karena genangan air di bawah lapisan permukaan antipengerasan yang digunakan dalam beberapa analisis) yang dapat membahayakan ketelitian kalibrasi. Weltje dan Tjallingii (2008) menunjukkan bahwa kalibrasi kuantitatif yang kuat dari data pemindai inti XRF paling baik dilakukan dengan menggunakan rasio log intensitas. Weltje dkk. (volume ini) mengembangkan model kalibrasi rasio-log dan memperkenalkan kalibrasi rasio-log multivariat yang menggabungkan ketidakpastian pengukuran, mengakomodasi efek penyerapan dan peningkatan pada intensitas dan menegaskan kovarians antara intensitas dan konsentrasi elemen. Penulis selanjutnya memperkenalkan perangkat lunak yang tersedia untuk masyarakat luas untuk

kalibrasi kuantitatif yang efisien dari keluaran pemindai inti.

Pengguna pemindai inti memiliki berbagai opsi untuk mengoptimalkan pengumpulan data. Pemilihan tabung sinar-X yang paling tepat (tabung anoda Mo, Cr, Cu dan Rh adalah yang paling umum digunakan dalam pemindai inti XRF), arus tabung, tegangan, dan apakah akan menggunakan film plastik untuk mengurangi pengeringan sampel selama analisis, semuanya akan mempengaruhi hasil analisis. Sifat inheren lebih lanjut dari sedimen alami (seperti ukuran butir dan variasi kadar air) dan faktor yang terkait dengan pengawetan dan persiapan sampel (seperti retak permukaan dan permukaan sampel yang tidak rata) juga akan mempengaruhi kualitas data. Jarvis dkk. (volume ini) meninjau kisaran parameter yang memengaruhi respons pemindai inti ITRAX dan menilai pengaruhnya terhadap integritas

data. Mereka secara empiris menguji respons pemindai inti terhadap variasi sistematis dalam pengaturan instrumen (tabung, arus, tegangan, waktu hitung), parameter sedimen (ukuran butir dan variasi kadar air), dan sifat permukaan sampel (keberadaan dan jenis film anti-pengerasan, variasi kemiringan permukaan). Para penulis selanjutnya membahas ketidakpastian dalam data pemindai inti dan secara empiris memeriksa faktor-faktor yang mempengaruhi reproduktifitas pemindaian. Mereka menyimpulkan dengan serangkaian rekomendasi untuk mengoptimalkan parameter pemindaian ITRAX.

Pemindai inti menyediakan trek logging yang efektif yang dapat dipasang instrumen pemindaian lainnya, selain XRF, misalnya, sensor kerentanan magnetik, seperti yang terlihat pada beberapa model ITRAX. Selanjutnya, sensor pemindai dapat

dimodifikasi untuk memberikan data tambahan. Grove dkk. (volume ini) memodifikasi kamera garis-scan CCD pada pemindai AVAATECH untuk merekam variabilitas inti dalam sifat luminescent kerangka karang, yang terkait dengan perubahan temporal dalam debit sungai, dan karenanya curah hujan, di Mozambik, Madagaskar, dan Great Barrier Reef, Australia.

Dengan beberapa instrumen pemindai inti XRF yang saat ini digunakan (AVAATECH, ITRAX, Eagle III dan yang terbaru GEOTEK/Olympus Delta XRF), masing-masing menggunakan metode yang sedikit berbeda untuk pengumpulan dan keluaran data, perbandingan antar perangkat tepat waktu untuk menilai instrumen yang paling sesuai untuk tugas penelitian tertentu. Schillereff dkk. (volume ini) membandingkan hasil dari pemindaian inti danau Skotlandia yang dilaminasi menggunakan Geotek

XZ MSCL mereka yang membawa penganalisis Olympus Delta XRF dengan data yang diperoleh menggunakan pemindai inti ITRAX. Mereka juga membandingkan hasil dari dua sampel batuan kering berukuran 5x2 cm; batu pasir yang dilaminasi halus dan blok obsidian yang homogen. Kedua sampel dipindai menggunakan instrumen ITRAX, GEOTEK dan Eagle III. Itrax dan Eagle memindai sampel pada resolusi 200 m. Karena resolusinya yang lebih tinggi, Data ITRAX tampak lebih berdurasi atau bersuara dari pada Geotek/Olympic Delta XRF, tetapi ada korespondensi yang kuat antara kedua catatan tersebut, meskipun besaran puncaknya berbeda-beda. Instrumen resolusi tinggi menawarkan pengguna kemungkinan untuk memeriksa variasi kimia skala halus tetapi juga, melalui pengukuran dinamis, kemampuan untuk menghaluskan kebisingan granular jika itu menjadi masalah. Geotek dengan resolusi yang lebih rendah terbukti memberikan data yang sangat cocok untuk

studi yang dilakukan tetapi mungkin kurang cocok untuk variasi skala yang sangat halus. Penulis merefleksikan apakah pemindaian XRF resolusi tinggi rutin menyajikan terlalu banyak data, mengaburkan rekaman dengan noise. Data dari inti Skotlandia yang dikumpulkan pada resolusi analitik yang lebih rendah memberikan catatan yang lebih jelas untuk beberapa elemen yang waktu penghitungan yang lebih lama akan membuat lebih tepat, membuat kasus yang baik untuk merapikan data ITRAX untuk catatan inti yang panjang. Memang, penulis menyarankan bahwa untuk merekam perubahan lingkungan jangka panjang, instrumen Geotek dengan resolusi yang lebih rendah dan pengukuran yang cepat adalah pendekatan yang efektif untuk inti yang diperiksa. Data juga dapat dengan mudah dikalibrasi menggunakan metode yang diusulkan oleh Boyle et al. (volume ini), yang secara kebetulan berlaku untuk semua metode mikro-XRF. Perbandingan data dari

batu pasir kering yang dilaminasi menunjukkan bahwa ITRAX adalah yang paling efisien dalam merekam variasi elemen di seluruh lamina, menunjukkannya sebagai alat yang paling tepat untuk menyelidiki sekuens yang dilaminasi setiap tahun dan merekam horizon peristiwa tipis, (misalnya lapisan abu). instrumen Geotek dengan resolusi yang lebih rendah dan pengukuran yang cepat merupakan pendekatan yang efektif untuk inti yang diperiksa. Data juga dapat dengan mudah dikalibrasi menggunakan metode yang diusulkan oleh Boyle et al. (volume ini), yang secara kebetulan berlaku untuk semua metode mikro-XRF. Perbandingan data dari batu pasir kering yang dilaminasi menunjukkan bahwa ITRAX adalah yang paling efisien dalam merekam variasi elemen di seluruh lamina, menunjukkannya sebagai alat yang paling tepat untuk menyelidiki sekuens yang dilaminasi setiap tahun dan merekam horizon peristiwa tipis, (misalnya lapisan abu). instrumen

Geotek dengan resolusi yang lebih rendah dan pengukuran yang cepat merupakan pendekatan yang efektif untuk inti yang diperiksa. Data juga dapat dengan mudah dikalibrasi menggunakan metode yang diusulkan oleh Boyle et al. (volume ini), yang kebetulan berlaku untuk semua metode mikro-XRF. Perbandingan data dari batu pasir kering yang dilaminasi menunjukkan bahwa ITRAX adalah yang paling efisien dalam merekam variasi elemen di seluruh lamina, menunjukkannya sebagai alat yang paling tepat untuk menyelidiki sekuens yang dilaminasi setiap tahun dan merekam horizon peristiwa tipis, (misalnya lapisan abu).

Meskipun sebagian besar aplikasi pemindaian inti XRF terkonsentrasi pada inti laut dan danau, teknik ini telah digunakan pada berbagai bahan lain, termasuk speleothem, inti gambut dan rawa, serta inti bor batuan keras. Kelloway dkk. (volume ini)

mengeksplorasi aplikasi untuk mengebor inti yang diperoleh selama pencarian batu bara. Meskipun batu bara terutama merupakan bahan tanaman yang terlitifikasi, ia dapat mengandung komponen mineral yang signifikan, yang dapat menjadi penting dalam menilai kesesuaian batu bara untuk proses industri yang berbeda (misalnya Bryers1996; Suárez-Ruiz dan Crelling2008). Potensi pemindaian inti XRF jelas karena catatan terperinci dari elemen anorganik downcore dapat diperoleh dengan cepat. Para penulis menggunakan pemindai inti ITRAX untuk menyelidiki inti yang mengandung batubara bituminous dari Bowen Basin, Queensland, Australia. Beberapa daerah kaya mineral padat diidentifikasi. Tingkat hamburan balik Compton, berbanding terbalik dengan kepadatan dan nomor atom rata-rata, ditafsirkan secara efektif mewakili jumlah relatif bahan organik. Data yang diperoleh memberikan pemahaman rinci tentang distribusi mineral melalui akuisisi profil elemen utama,

dikalibrasi oleh WD-XRF dari bubuk dan standar batubara referensi yang ditekan. Dikombinasikan dengan gambar inti optik resolusi tinggi dan radiografi X, profil geokimia membantu mengidentifikasi pita lempung dan nodul siderit.

Pemindai inti XRF menghasilkan volume data yang besar yang perlu divisualisasikan dengan mudah dan efektif untuk memungkinkan evaluasi, interpretasi, dan presentasi. Croudace dan Rothwell (volume ini) menjelaskan program perangkat lunak intuitif yang dikembangkan secara independen yang secara efisien membantu visualisasi optik ITRAX, citra x-radiografik, dan profil elemen. Kegunaannya dibuktikan dengan penggunaannya di banyak institusi ITRAXholding. Program ini memiliki banyak fitur yang memberikan kontrol yang baik kepada pengguna. Ini menskalakan dan menampilkan gambar optik dan x-radiograf inti dengan benar,

hingga sepuluh elemen sebagai profil downcore berdampingan, dan memberikan opsi perataan dan normalisasi. Selanjutnya, data dari hingga tujuh bagian inti yang terpisah dapat dirakit sebagai urutan dalam satu gambar yang memungkinkan data dari seluruh inti atau interval inti yang panjang untuk divisualisasikan.

Dalam bab terakhir, Croudace dan Rothwell (volume ini) merefleksikan perkembangan masa depan untuk pemindai inti XRF yang akan menarik bagi para ahli geosains. Peneliti inti (termasuk pekerja yang memeriksa stalagmit dan lingkaran pohon) akan selalu tertarik untuk memperluas kemampuan pemindai non-destruktif mereka melalui peningkatan atau inovasi yang menyediakan catatan proxy resolusi tinggi yang sensitif. Beberapa pengembangan baru yang tersedia mencakup peningkatan pada detektor penyimpangan silikon

sinar-X (SDD) dan pemrosesan pulsa terkait yang mengarah pada peningkatan signifikan dalam kecepatan analitis. Perkembangan lain yang dibahas secara singkat mungkin melibatkan penambahan yang sudah tersedia, tetapi kurang dievaluasi untuk studi inti, sensor teknologi berbasis laser (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Fourier Transform-Raman).

## Referensi

Auffret GA (ed) (1997) CORSAIRES-IFREMER core logging workshop, 24–26 July 1997, Plouzané, France, abstracts volume (unpublished)

Böning P, Bard E, Rose J (2007) Toward direct micron-scale XRF elemental map and quantitative profiles of wet marine sediments. *Geochem Geophys Geosys* 8. doi:10.1029/2006GC001480

Bryers RW (1996) Fireside slagging, fouling and high-temperature corrosion of heat transfer surface due to impurities in steam-raising coals. *Prog Energy Combust Sci* 22:29–210

Burnett A, Soreghan M, Scholz C, Brown E (2011) Tropical East African climate change and its relation

to global climate: a record from Lake Tanganyika, Tropical East Africa, over the past 90 + kyr. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 303:155–167. doi:10.1016/j.palaeo.2010.02.011

Croudace IW, Rindby A, Rothwell RG (2006) ITRAX: description and evaluation of a new multifunction X-ray core scanner. In: Rothwell RG (ed) *New techniques in sediment core analysis*. *Geol Soc Spec Publ* 267:51–63

Di Roberto A, Rossi M, Bertagnini A, Marani MP, Gamberi F (2010) Distal turbidites and tsunamigenic landslides of Stromboli Volcano (Aeolian Islands, Italy). In: Mosher DC, Shipp C, Moscardelli L, Claytor J, Baxter C, Lee H, Urgeles R (eds) *Submarine mass movements and their consequences, advances in*

natural and technological hazard research 28:719–732

Frenz M, Wynn RB, Georgiopoulou A, Bender VB, Hough G, Masson DG, Talling PJ, Cronin B (2009) Provenance and pathways of late Quaternary turbidites in the deep-water Agadir Basin, northwest African margin. *Int J Earth Sci* 98:721–733

Garcia MO (1996) Turbidites from slope failure of Hawaiian volcanoes. In: McGuire WJ, Jones AP, Neuberg J (eds) *Volcano instability on the Earth and other planets*. *Geol Soc Spec Publ* 110:281–294

Hascke M (2006) The Eagle III BKA system, a novel sediment core X-ray fluorescence analyser with very high spatial resolution. In: Rothwell RG (ed) *New techniques in sediment core analysis*. *Geol Soc*

Spec                      Publ                      267:                      31–37.  
doi:10.1144/GSL.SP.2006.267.01.02

Haschke M, Scholz W, Theis U, Nicolosi J, Scruggs B, Herzceg L (2002) Description of a new micro-X-Ray spectrometer. *J Phys IV France* 12:83–95.  
doi:10.1051/jp4:20020216

Hennekam R, de Lange G (2012) X-ray fluorescence core scanning of wet marine sediments: methods to improve quality and reproducibility of high-resolution paleoenvironmental records. *Limnol Oceanogr Methods* 10:991–1003

Jansen JHF, Van der Gaast SJ, Koster B, Vaars A (1998) CORTEX, a shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores. *Mar Geol* 151:143–153

Kylander ME, Lind EM, Wastegård S, Löwemark L (2012) Recommendations for using XRF core scanning as a tool in tephrochronology. *Holocene* 22:371–375

Löwemark L, Chen HF, Yang TN, Kylander M, Yu EF, Hsu YW, Lee TQ, Song SR, Jarvis S (2011) Normalising XRF-scanner data: a cautionary note on the interpretation of high-resolution records from organic-rich lakes. *J Asian Earth Sci* 40:1250–1256. doi:10.1016/j.jseaes.2010.06.002

Løvholt F, Pedersen G, Gisler G (2008) Oceanic propagation of a potential tsunami from the La Palma Island. *J Geophys Res* 113:C9. doi:10.1029/2007JC004603

Millward D, Johnson EW, Beddoe-Stephens B, Young B, Kneller BC, Lee MK, Fortey NJ (2000) British Geological Survey: geology of the Ambleside district. Memoir for 1:50 000 Geological Sheet 38 (England and Wales). The Stationary Office, London

Ortiz JD, Rack FR (1999) Non-invasive sediment monitoring methods. In: Abrantes F, Mix A (eds) Reconstructing ocean history: a window into the future. Kluwer/Plenum Press, New York, pp 343–380

Payne R, Blackford J, van der Plicht J (2008) Using cryptotephra to extend regional tephrochronologies: an example from southeast Alaska and implications for hazard assessment. *Quat Res* 69:42–55

Pearce TJ, Jarvis I (1995) High-resolution chemostratigraphy of Quaternary distal turbidites: a case study of new methods for the analysis and correlation of barren sequences. In: Dunay RE, Hailwood EA (eds) Non-biostratigraphical methods of dating and correlation. Geol Soc Spec Publ 89:107–143

Richter TO, Van der Gaast S, Koster B, Vaars A, Gieles R, de Stigter HC, de Haas H, van Weering TCE (2006) The Avaatech XRF core scanner: technical description and applications to NE Atlantic sediments. In: Rothwell RG (ed) New techniques in sediment core analysis. Geol Soc Spec Publ 267:39–50

Rothwell RG (2006) New techniques in sediment core analysis, Geol Soc Spec Publ 267

Rothwell RG, Hoogakker B, Thomson J, Croudace IW, Frenz M (2006) Turbidite emplacement on the southern Balearic Abyssal Plain (western Mediterranean Sea) during Marine Isotope Stages 1–3: an application of ITRAX XRF scanning of sediment cores to lithostratigraphic analysis. In: Rothwell RG (ed) New techniques in sediment core analysis. Geol Soc Spec Publ 267:79–98. doi:10.1144/GSL.SP.2006.267.01.06

Sakamoto T, Kuroki K, Sugawara T, Aoike K, Iijima K, Sugisaki S (2006) Non-destructive X-Ray fluorescence (XRF) core-imaging scanner, TATSCAN-F2. Sci Drill 2:37–39

Suárez-Ruiz I, Crelling JC (eds) (2008) Applied coal petrology: application of petrology to coal utilization. Academic Press, Amsterdam 388 pp

# **BAB 2 XRF CORE SCANNING MARINE**

---

Pemindai inti XRF, dengan kemampuan analitisnya yang cepat dan tidak merusak, kini telah digunakan selama dua dekade dalam analisis sedimen laut. Awalnya mereka digunakan untuk merekam variasi parameter fundamental seperti stratigrafi kalsium karbonat dan pengiriman sedimen terrigenous, menggunakan integral elemen utama, seperti Ca dan Fe, untuk memberikan wawasan rinci tentang proses oseanografi dan iklim. Dalam beberapa tahun terakhir, pemilihan proxy telah berkembang menjadi normalisasi rutin dan presentasi sebagai rasio log untuk memasukkan 60 elemen atau rasio untuk mendokumentasikan berbagai perubahan lingkungan dan proses. Kami meninjau pengembangan dan penerapan pemindaian inti XRF

dari sedimen laut dan mendiskusikan dasar proxy tertentu, penggunaan dan keterbatasannya untuk membantu pengguna dalam pemilihannya.

## **1. Pendahuluan**

Dalam waktu kurang dari 20 tahun, pemindai inti XRF telah berkembang dari instrumen prototipe tunggal menjadi instrumen resolusi tinggi yang tersedia secara komersial yang secara rutin digunakan dalam penelitian palaeoenvironmental di seluruh dunia. Awalnya, penggunaan terbatas pada sedimen laut dan jumlah publikasi kecil, tetapi penggunaan dan publikasi yang dihasilkan meningkat pesat pada dekade pertama abad kedua puluh satu dengan meningkatnya aplikasi ke inti danau dan catatan terestrial (Rothwell dan Croudace, volume ini).

Pemindai inti modern dapat menganalisis sedimen pada interval sub-milimetrik (disebut mikro-XRF atau XRF), memungkinkan wawasan pada skala dekadal, tahunan, dan bahkan sub tahunan.

Sedimen laut dan danau dapat menyediakan arsip paleoenvironmental rinci yang dapat diakses melalui data proxy elemen. Data ini biasanya mencerminkan iklim masa lalu. Di benua, curah hujan, suhu dan vegetasi adalah kontrol utama pada pelapukan kimia dan erosi fisik. Pada skala waktu geologi, ukuran ini diawetkan dalam kimia dan mineralogi sedimen yang diangkut oleh sungai dan angin ke laut dalam atau danau. Di lautan, elemen proxy juga dapat memberikan data berharga tentang produktivitas, pergerakan air, dan diagenesis.

Instrumen mikro-XRF telah menjadi alat yang semakin kuat untuk mempelajari variabilitas kimia resolusi tinggi yang terkait dengan perubahan lingkungan. Studi resolusi tinggi tentang arsip sedimen berkelanjutan sangat penting untuk memahami perubahan iklim pada skala musiman hingga milenium. Ca, Fe, Sr, K dan Ti, unsur-unsur yang umum terdapat dalam sedimen laut, banyak digunakan sebagai pelacak dalam rekonstruksi lingkungan (misalnya Gebhardt et al.2008; Rooij van dkk.2007; Vidal dkk. 2002; Grützner dkk.2003; Arz dkk.2001b, 2003; Kuhlmann dkk. 2004b; Romero dkk.2008; Calvert dan Pederson2007; dan lain-lain). Dalam makalah ini kami meninjau pengembangan dan penerapan studi mikro-XRF sedimen laut, membahas metode untuk analisis data yang kuat dan memberikan katalog integral dan rasio elemen yang telah digunakan sebagai proxy, membahas asal, aplikasi, dan batasannya. Akhirnya kami meninjau hubungan proksi terhadap kerentanan

magnetik, yang bersama-sama dengan spektrofotometri, mungkin secara jelas berkorelasi dengan kelimpahan elemen.

Makalah ini menunjukkan proxy apa yang telah digunakan oleh para peneliti yang menyelidiki catatan kelautan, ini menunjukkan apa yang telah dilakukan dan apa yang dapat dilakukan, dengan tujuan memandu pengguna pemindai inti dalam pemilihan dan potensi proxy. Sampai saat ini, belum ada gambaran sistematis tentang proxy elemen dan penerapannya pada sedimen laut.

## **2. Sejarah Pemindaian Inti XRF Sedimen Laut**

### **Metode Awal Non-kimiawi untuk Menentukan Perubahan Iklim**

Fokus utama geologi kelautan sejak abad ke-19 adalah penentuan catatan lingkungan dan proses dari sedimen berinti. Awalnya perubahan temporal dalam distribusi mikrofosil digunakan untuk merekam perubahan iklim. Pekerjaan perintis termasuk Schott (1935) mengerjakan inti yang dikumpulkan oleh Jerman Meteor ekspedisi ke Atlantik Selatan tahun 1925–1927; Cushman dan Henbest (1940) menggunakan inti dari transek WE Atlantik Utara oleh kapal kabel Amerika Tuan Kelvin; Phleger (1947) menggunakan inti Laut Tyrrhenian yang dikumpulkan oleh kapal Swedia.

Skagerak menggunakan corer piston yang baru dikembangkan (Kullenberg 1947); dan Phleger dkk. (1953) menggunakan inti yang dikumpulkan oleh Elang laut selama ekspedisi laut dalam Swedia tahun 1947–1948. Secara kolektif, karya-karya ini mengarah pada pendirian paleoceanografi sebagai disiplin ilmu yang berbeda dalam ilmu bumi.

### **Penemuan Fluoresensi Sinar-X**

Penemuan fluoresensi sinar-X (XRF) merevolusi kemampuan untuk secara efisien mengekstrak catatan lingkungan terperinci dari alam laut. Kemampuan bahan untuk berfluoresensi ketika tereksitasi oleh sinar-X yang datang, memancarkan radiasi sekunder dari panjang gelombang karakteristik yang bergantung pada nomor atom, diakui dalam dua dekade sejak penemuan sinar-X oleh Röntgen pada tahun 1895. Fenomena ini, dasar dari analisis XRF (XRFA), muncul ketika elektron

dikeluarkan dari kulit atom bagian dalam melalui eksitasi sinar-X. Kekosongan yang dihasilkan diisi oleh elektron yang bergerak dari kulit elektron terluar dengan perbedaan energi yang dipancarkan sebagai radiasi elektromagnetik, yang panjang gelombangnya khas untuk setiap elemen (lihat Jenkins dan De Vries).1970, untuk diskusi lebih lanjut).

Potensi eksitasi sinar-X, dan fluoresensi sekunder, untuk menentukan komposisi material dengan cepat direalisasikan ketika Henry Moseley menunjukkan hubungan matematis sistematis antara panjang gelombang sinar-X fluoresen dan nomor atom logam yang digunakan sebagai target dalam tabung sinar-X (Moseley 1913/1914). Awalnya elektron digunakan sebagai sumber eksitasi, tetapi ini sangat tidak efisien dalam menciptakan sinar-X, dengan hampir 99% energi hilang sebagai panas. Namun,

Hadding menganalisis sampel mineral pada tahun 1922 menggunakan teknik ini. Metode yang jauh lebih efisien adalah dengan menggunakan sumber sinar-X dengan target logam untuk menginduksi fluoresensi. Teknik ini pertama kali digunakan oleh Coster dan Nishina pada tahun 1925, dengan Glocker dan Schreiber melakukan analisis kuantitatif bahan pertama menggunakan XRF pada tahun 1928.

Butuh waktu 20 tahun lagi bagi teknologi detektor untuk menjadikan XRF sebagai metode praktis untuk analisis geokimia rutin, dengan spektrometer sinar-X pertama yang tersedia secara komersial muncul pada 1950-an. Pada tahun 1970, munculnya detektor silikon melayang lithium solidstate resolusi tinggi, Si(Li) (misalnya Jenkins1988), menetapkan dasar untuk teknologi apa yang paling banyak digunakan saat ini, yaitu Silicon Drift Detector (Gatti

dan Rehak 1984). Ada dua varian XRFA utama, dispersi panjang gelombang (WDXRF) dan dispersi energi (ED-XRF). Yang pertama memberikan resolusi analitis tertinggi dalam hal pemisahan unsur. Dalam WD-XRF, penentuan unsur biasanya dilakukan dengan memindai melalui rentang panjang gelombang—dalam praktiknya, goniometer sudut bergerak ke posisi unsur tertentu seperti yang ditentukan oleh Hukum Bragg  $n\lambda=2d.\sin\theta$ . Dalam praktiknya, analisis bahan bersifat destruktif dan biasanya dilakukan dalam ruang hampa pada sub-sampel seperti cakram yang dihomogenisasi. Instrumen WD-XRF sering merupakan perangkat pemindaian berurutan meskipun spektrometer simultan juga ada. Desain WD-XRF yang menuntut tidak cocok untuk pemindaian inti sedimen tetapi mereka adalah instrumen yang sangat baik untuk analisis kuantitatif sub-sampel dari inti. Munculnya perangkat solid-state kompak (dioda) memungkinkan pengembangan detektor dispersi

energi yang mengumpulkan spektrum energi secara bersamaan. Silicon Drift Detector adalah varian terbaru dari perangkat EDS dan perkembangannya telah memberikan kontribusi teknis yang signifikan pada pemindai inti dan instrumen XRF lainnya. Resolusi energi yang sangat baik dan toleransi tingkat hitungan dan fakta bahwa mereka tidak memerlukan pendinginan LN2 menjadikannya detektor pilihan dalam analisis mikro-XRF.

### **Studi Geokimia Awal Sedimen Laut**

Analisis geokimia sedimen laut dari tahun 1930-an dan seterusnya menetapkan nilai data geokimia dalam mempelajari sifat dan proses laut (misalnya Correns 1937; Bramlette dan Bradley1940; Arrhenius1952; Goldberg1954; Goldberg dan Arrhenius1958 ). Awalnya variasi tekstur dan mineralogi digunakan untuk mendokumentasikan proses dan perubahan lingkungan. Misal seperti

Radczewski (1939) menggunakan kehadiran berlapis besi wüstenquartz dalam inti yang dikumpulkan oleh Meteor di Cekungan Tanjung Verde untuk menunjukkan deposisi aeolian di laut dalam. Rex dan Goldberg (1958) menunjukkan variasi kuarsa yang tertiuap angin dengan kedalaman di sedimen Pasifik Utara terkait dengan perubahan iklim. Dari sini, pengenalan proksi unsur untuk ukuran butir yang lebih besar, seperti Si/Al, Ti/Al dan Zr/Al adalah langkah singkat karena Si, Ti dan Zr biasanya berada dalam butiran mineral yang lebih besar (lihat Calvert dan Pedersen 2007). Proksi unsur untuk palaeoproductivity juga dikenali lebih awal dengan Goldberg dan Arrhenius (1958) menafsirkan peningkatan barium dalam sedimen Pasifik sebagai cerminan peningkatan produktivitas permukaan (lihat Dymond dan Collier 1996; Klum dkk. 2000) untuk informasi lebih lanjut tentang Ba sebagai proksi produktivitas). Analisis elemen dengan demikian bergabung dengan

mikropalaeontologi sebagai alat penelitian palaeoceanografi utama.

### **Pengembangan Pemindai Inti XR**

Pada tahun 1970-an, analisis fluoresensi sinar-X berbasis laboratorium adalah teknik rutin yang mapan untuk menganalisis sedimen laut, yang telah lama dikenal sebagai menyimpan arsip jangka panjang dari perubahan lingkungan masa lalu. Sebelum tahun 1988, analisis XRF memerlukan pengambilan sampel terpisah, yang digiling menjadi bubuk halus dan ditekan menjadi pelet atau digabungkan dengan fluks borat untuk menghasilkan manik-manik kaca yang dapat dianalisis untuk menghitung kelimpahan elemen. Proses ini, meskipun masih digunakan untuk menghasilkan data dengan kualitas yang sangat baik, bersifat merusak inti dan membutuhkan waktu

persiapan dan analisis yang signifikan, serta membatasi resolusi praktis yang dapat dicapai.

Metode analisis standar untuk analisis sampel diskrit dengan demikian terputus-putus, memakan waktu, dan mahal. Metode core logging non-destruktif yang relatif cepat menghasilkan data berkelanjutan pada skala yang jauh lebih halus (hingga sub-milimeter) daripada yang praktis untuk metode pengambilan sampel individu dan penerapannya pada pengukuran XRF membuktikan keuntungan luar biasa bagi ilmu lingkungan.

Pemindai XRF non-destruktif pertama yang dapat menghasilkan catatan elemen kontinu dari inti sedimen terbelah adalah CORTEX (pemindai CORE TEXel) yang dikembangkan oleh Institut Penelitian Laut Belanda (NIOZ), Texel, Belanda, di 1988.

Instrumen ini adalah pelopor pemindai inti AVAATECHXRF modern yang tersedia secara komersial, dan karena permulaannya, instrumen ini bertanggung jawab untuk memproduksi sekitar dua pertiga dari semua publikasi peer-review yang mengutip pemindaian inti XRF sebagai metode. CORTEX dijelaskan oleh Jansen et al. (1992, 1998). Meskipun, semi-kuantitatif dalam variasi unsur tersebut diukur sebagai 'hitungan' per detik, konsentrasi absolut dapat diperoleh setelah kalibrasi menggunakan analisis WD XRF konvensional yang relatif sedikit dari sampel diskrit (lihat misalnya, makalah oleh Hunt et al., volume ini ).

Keuntungan utama dari instrumen CORTEX adalah bahwa ia dapat dikemas untuk berlayar di laut, memungkinkan perolehan catatan proxy dalam beberapa jam setelah coring. Hasil pertama dari Cekungan Angola (Jansen et al.1990, 1996, 1998)

menunjukkan CORTEX menghasilkan data semi-kuantitatif yang andal untuk elemen K hingga Sr. Catatan XRF inti terus menerus dapat dikaitkan dengan stratigrafi karbonat,  $\delta^{18}\text{O}$  merekam, dan mengidentifikasi transisi redoks dan variasi dalam input yang luar biasa (Jansen et al. 1998).

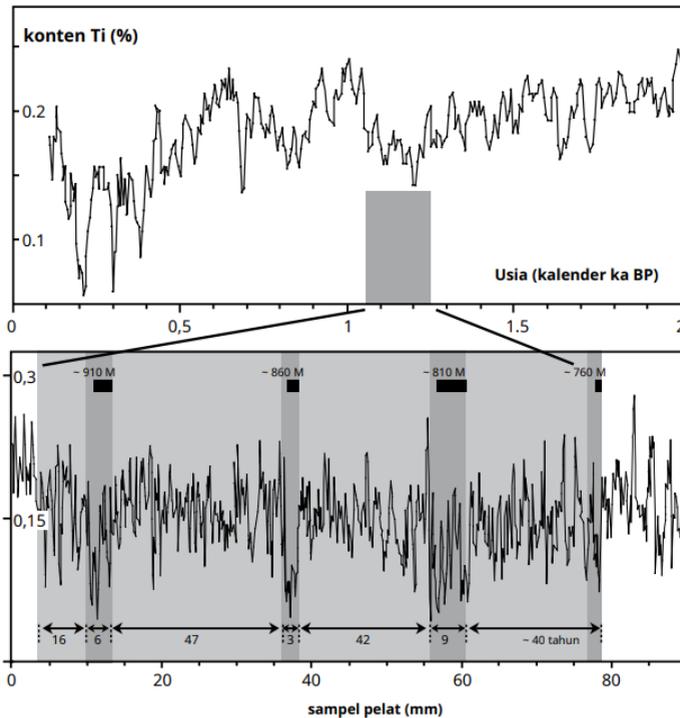
Nilai instrumen baru dalam paleoceanografi dengan cepat diakui. Instrumen CORTEX yang diperbarui dipasang di Universitas Bremen pada tahun 1997 (Röhl dan Abrams2000) dengan kapasitas untuk mengukur rangkaian elemen yang luas dari K ( $Z=19$ ) hingga Sr ( $Z=38$ ). Pemindai generasi kedua, sekarang diproduksi oleh AVAATECH Analytical X-Ray Technology dari Alkmaar, Belanda (biasanya disebut sebagai pemindai AVAATECH), dikirim ke Bremen dan NIOZ di 2002. Pemindai inti AVAATECH telah ditingkatkan dan dimodifikasi, memungkinkan kecepatan pengukuran yang lebih

tinggi, batas deteksi yang lebih baik, peningkatan jumlah elemen yang dapat dideteksi, dan resolusi spasial yang lebih tinggi. Sebelum tahun 2005 pemindai digunakan hampir secara eksklusif untuk penelitian tentang inti laut, dan inti dari catatan geologis pra-Kuarter, seperti yang dikumpulkan oleh Program Pengeboran Laut (ODP). Rincian teknis untuk pemindai CORTEX dan AVAATECH disediakan oleh Richter et al. (2006).

Pengembangan paralel adalah pemindai inti XRF Eagle II dan III BKA, yang dibuat oleh Röntgenanalytic Messtechnik GmbH, Jerman (Haschke et al. 2002; Hascke 2006). Instrumen ini, dikembangkan dari Eagle probe, memiliki beberapa inovasi termasuk penggunaan optik kapiler untuk memfokuskan berkas sinar-X insiden yang memungkinkan resolusi spasial yang sangat tinggi, hingga ukuran titik 30  $\mu$ m dan ukuran langkah 10  $\mu$ m.

Selanjutnya, analisis dalam ruang yang dikendalikan lingkungan, mengurangi kebutuhan untuk melindungi inti dari pengeringan selama analisis, sehingga menghilangkan artefak data potensial yang disebabkan oleh film pelindung yang diterapkan selama analisis AVAATECH untuk mencegah pengeringan teras. Dalam makalah ini, Haug et al. (2003) menggunakan pemindai Eagle II untuk menunjukkan bahwa kekeringan yang hebat, disimpulkan dari penggunaan Ti sebagai proksi untuk curah hujan dan limpasan (Gbr. 2). 2.1) di inti dari Cekungan Cariaco, lepas pantai Venezuela, mungkin telah berkontribusi pada runtuhnya peradaban Maya Klasik pada abad kesembilan M Titanium, komponen umum dalam oksida Fe-Ti dan mineral lainnya dalam batuan seperti gneisses atau sekis, dipasok ke lautan dengan transportasi angin dan sungai. Pekerjaan terbaru, bagaimanapun, menunjukkan pengurangan curah hujan di Amerika Tengah mungkin sederhana, tetapi cukup untuk

menyebabkan kekurangan air kritis (Medina-Elizalde dan Rohling2012).



**Gambar 2.1** Kandungan Ti dalam dua inti dari Cekungan Cariaco, lepas pantai Venezuela, diukur pada resolusi spasial yang berbeda. Ti digunakan di sini sebagai proxy untuk pengiriman sedimen terrigenous dari DAS sekitarnya dan mencerminkan perubahan curah hujan. Episode Ti rendah (batang hitam tebal bertanggal) berkorelasi dengan waktu ditinggalkannya kota Maya berdasarkan catatan arkeologi. (Direproduksi dengan izin dari Haschke2006, dan diadaptasi dari Haug et al. 2003, Gambar. 2.2 dan 2.3)

Instrumen lain, pemindai inti ITRAX XRF, dikembangkan dan didanai oleh Pusat Oseanografi Southampton (sekarang Pusat Oseanografi Nasional, Inggris) sebagai usaha kolaboratif bersama dengan Cox Analytical Systems, Gothenburg, Swedia. Instrumen ITRAX pertama dikirim ke SOC pada tahun 2003. Fitur unik dari ITRAX adalah kombinasi dari panduan gelombang sinar-x kapiler persegi panjang dan sistem mikroradiografi digital, memungkinkan akuisisi x-radiografi digital berkelanjutan serta catatan XRF . Gambar radiografi yang dihasilkan memiliki rentang dinamis tinggi 2 of 16 nilai tingkat abu-abu dan ukuran piksel minimum 20  $\mu$ m (lihat Francus et al., volume ini). ITRAX dijelaskan oleh Croudace et al. (2006) dan telah menjadi, dengan pemindai AVAATECH, dua yang paling banyak digunakan dalam penelitian palaeoenvironmetal.

Pengukuran XRF biasanya menunjukkan rasio signal-to-noise yang jauh lebih tinggi dan kesepakatan inti-ke-inti yang lebih konsisten daripada pengukuran properti fisik lainnya seperti kepadatan, reflektansi warna, dan kerentanan magnetik, sehingga menyediakan arsip komprehensif untuk analisis deret waktu yang relatif lengkap. bagian (misalnya Pälike et al. 2001; Rohl dkk.2003; Jaccard dkk.2005; Tjallingii dkk.2007; dan lain-lain).

### **3. Review Aplikasi Ilmu Kelautan**

Dua dekade terakhir telah melihat berbagai macam aplikasi ilmu kelautan untuk pemindai inti XRF tetapi sebagian besar jatuh ke bidang berikut:

- deskripsi dan karakterisasi inti

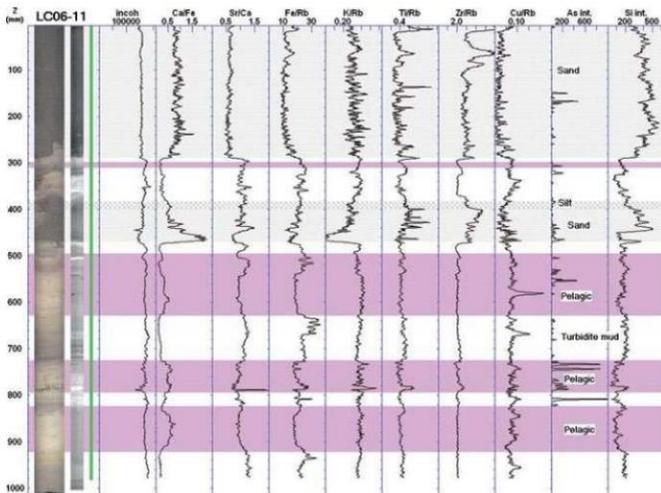
- studi tentang siklus yang didorong oleh iklim yang tercermin, misalnya, dalam  $\text{CaCO}_3$  atau Fe fluktuasi dari waktu ke waktu
- aplikasi sedimentologi, di mana fitur atau peristiwa seperti lapisan abu, turbidites, puing-puing rakit es, fluks debu aeolian, atau tahap awal pengaruh laut dapat dikenali melalui komposisi eksotis atau karakter terlokalisasi atau terorganisir.
- studi asal sedimen berdasarkan perbedaan kimia di daerah sumber
- analisis klaster dan interpretasi fasies lingkungan sedimen
- studi diagenesis
- korelasi inti dan catatan log inti resolusi tinggi yang disetel ke orbit
- studi dampak lingkungan dan forensik lingkungan.

## **Deskripsi dan Karakterisasi Inti**

Pemindaian inti XRF telah digunakan, seperti banyak teknik lainnya, sebagai alat karakterisasi inti, memungkinkan unit litologi dan variasi tekstur/mineralologis untuk diidentifikasi dan dijelaskan. Pemindaian inti XRF dapat dikatakan memberikan hasil analisis paling rinci dalam waktu secepat mungkin, terutama untuk mengidentifikasi lapisan sedimen yang layak untuk penyelidikan atau penanggalan yang lebih rinci.

Rothwell dkk. (2006), misalnya, menggunakan rentang integral dan rasio elemen untuk mengkarakterisasi interbedded turbidites dan pelagites dari Balearic Abyssal Plain, Laut Mediterania Barat. Hamburan Compton, yang berbanding terbalik dengan koefisien penyerapan massa dan nomor atom rata-rata, menurun pada lapisan lanau dan pasir karena fraksinasi mineral

terkait ukuran/kepadatan. Grading karena variasi mineral juga dapat dilihat pada parameter ini, meskipun tidak terlihat jelas. Lapisan pteropod diskrit dicirikan oleh penurunan tajam dalam hamburan Compton, mungkin karena penampian saat ini, karena nomor atom rata-rata jatuh dengan kemasannya sedimen yang lebih longgar. Karena Al saat itu berada pada batas deteksi ITRAX dan jumlahnya rendah, Rothwell et al. (2006) mempertimbangkan elemen detrital lainnya untuk normalisasi. Rb lebih disukai daripada Ti, karena rasio Rb menunjukkan hubungan yang lebih baik dengan gradasi dan nilai hamburan Compton dalam sedimen yang diteliti.



**Gambar 2.2** Profil elemen XRF yang diperoleh ITRAX melalui turbidit interbedded (putih atau berornamen) dan pelagit (mauve) dari Balearic Abyssal Plain, Laut Mediterania barat. Batas antara lumpur turbidit dan pelagis sulit dibedakan secara visual tetapi terlihat jelas pada profil  $Ca/Fe$ , dengan  $Ca/Fe$  menunjukkan lebih banyak variabilitas pada lumpur pelagis karena foraminifera yang tersebar. Turbidit memiliki profil yang lebih seragam karena penghilangan foraminifera melalui pengendapan gravitasi. Profil Si menunjukkan pasir bagian atas (antara 0 dan 300 mm) masif dan tidak bergradasi, sedangkan pasir antara 400 dan 480 mm bergradasi normal (dari Rothwell et al. 2006). Gambar dihasilkan menggunakan ItraxPlot™ (lihat Croudace dan Rothwell, volume ini)

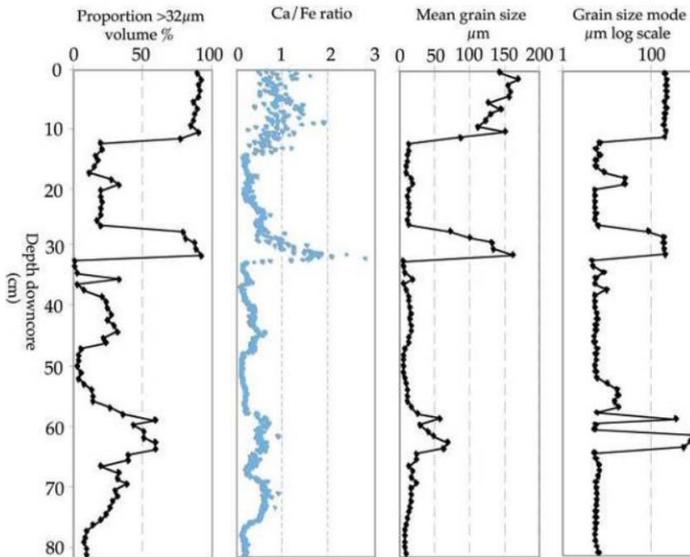
Rasio elemen ditemukan berguna sebagai proxy oleh Rothwell et al. (2006) adalah:

- $Ca/Fe$  (rasio karbonat biogenik: liat detrital, berguna untuk diskriminal (Gbr. 2.2), grading

sedimen, penilaian karakter tekstur, dan hubungan distalitas-proksimalitas sumber)

- Sr/Ca (menunjukkan aragonit Sr tinggi yang membutuhkan sumber air dangkal)
- Fe/Rb (umumnya menunjukkan efek fraksinasi terkait ukuran butir dalam turbidites dan Fe meningkat dalam oksik, atau sebelumnya oksik, bagian dari turbidit)
- K/Rb (umumnya ditingkatkan pada lumpur turbidit dibandingkan dengan lanau, pasir)
- Zr/Rb dan Ti/Rb (umumnya ditingkatkan pada basa turbidit, mungkin memiliki nilai lumpur lagic, mencerminkan keberadaan K, seperti Rb, di tanah liat) sebagai indikator asal)
- Cu/Rb (menunjukkan mobilisasi diagenetik dari Cu)
- As (menunjukkan adanya pirit).

Rothwell dkk. (2006) menunjukkan bahwa pemindaian inti XRF memberikan cara cepat yang efisien untuk membedakan lumpur pelagis dari lumpur turbidit yang mungkin terlihat secara visual serupa; dapat mengidentifikasi kedatangan awal lapisan turbidit; dan memberikan indikator yang andal untuk variasi dan gradasi ukuran butir (Gbr.2.3).



**Gambar 2.3** Profil ukuran butir dan profil Ca / Fe melalui interval inti ditunjukkan pada Gambar. 2.2. Catatan Ca/Fe memberikan proksi yang baik untuk variasi tekstur, dengan korespondensi yang dekat dengan ukuran butir rata-rata dan proporsi butir > 32 µm menunjukkan Ca berhubungan dengan keberadaan foraminifera (Dari Rothwell et al.2006)

Contoh lebih lanjut dari pemindai inti XRF yang digunakan untuk karakterisasi inti ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Karakterisasi inti merupakan prasyarat untuk analisis inti lebih lanjut dan menentukan sejarah

lingkungan. Karakterisasi dasar dapat mengungkapkan lingkungan sedimen yang berbeda dan perubahan fasies di bagian bawah. Sebagai contoh, Wolters et al. (2010) menggunakan pemindaian inti XRF untuk mendokumentasikan catatan ~ 1500 tahun tentang perubahan vegetasi awal Holosen dan pengembangan lumpur di lanskap Laut Utara yang sekarang 33 m di bawah permukaan laut (Gbr. 2). 2.4). Penerapan gabungan metode botani dan geokimia dengan cepat menentukan cakrawala utama yang menunjukkan kondisi laut dan lingkungan yang berbeda menunjukkan ciri-ciri elemen tertentu—lumpur berpasir glasio-fluviatil basal dengan Si tinggi dan Al, K dan Ti yang relatif tinggi, dan pengembangan gambut dengan peningkatan S dan penurunan Si, Al, K dan Ti (Gbr.2.4). Puncak Mn dan Fe menunjukkan tingkat air tanah yang berfluktuasi pada tahap awal pengembangan lumpur, yang tidak terlihat dalam catatan vegetasi. Fluktuasi Ca dan S

menunjukkan garis pantai yang berosilasi. Penulis menyimpulkan bahwa kontak transgresif paling tepat ditempatkan oleh inti XRF.

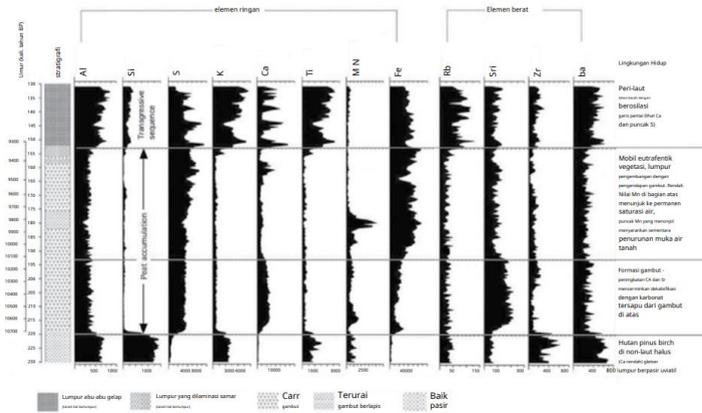
**Tabel 2.1** Contoh studi di mana pemindai inti XRF telah digunakan terutama untuk mengkarakterisasi inti sedimen laut

Referensi)	Daerah	Catatan
Bergh dkk. (2003), Kaars van der dan Bergh van der (2004)	Teluk Banten, NW Jawa	Dicirikan sebagai tsunamiite Krakatau tahun 1883, catatan Ca dengan cepat mendefinisikan tsunamiite—lapisan pasir tipis dari bioklas, pelet, dan abu vulkanik yang dikerjakan ulang.
Franke dkk. (2004)	SWAtlantik	Kumpulan data palaeomagnetik dan sedimentologi gabungan, termasuk kandungan karbonat, opal dan terrigenous, distribusi ukuran butir dan komposisi mineral lempung
Nørgaard-Pedersen dkk. (2006)	Loch Etive, W Scotland	Pemindai inti Profil Ca dan Fe diukur dengan sampel diskrit spektrometri XRF
Bergh dkk. (2007)	Ba Lat prodelta (Sungai Merah Vietnam)	Ca dan Fe Downcore diukur, dengan Fe yang relatif rendah di endapan rak berpasir
Lebreiro dkk. (2009)	margin benua Portugis	Komposisi elemen yang dikarakterisasi dari sedimen yang berasal dari laut dalam dan daratan. K/Ca, Ti/Ca dan Fe/Ca dan suseptibilitas magnetik mengikuti tren serupa dengan puncak-puncak menonjol yang cocok dengan peristiwa Heinrich
Ren dkk. (2009)	Ameralik Fjord, SWGreenland	Diukur Fe, Ti, K, Si, Ca dan Br. Fe, Ti, K dan Si elemen umum di batuan dasar pedalaman, dan intensitas yang digunakan sebagai indikator pengaruh terestrial, termasuk debit air lelehan. Ca dan Br ditafsirkan sebagai mencerminkan produksi biogenikgenic
Tanah dkk. (2010)	Gundukan karbonat, SWRockall Trough margin	Ca/Fe dan kerentanan magnetik menyarankan kontrol regional pada akumulasi sedimen, daripada kontrol lokal spesifik lokasi
Pirlet dkk. (2010)	Gundukan karbonat Magellan, Porcupine Seabight, NE Atlantik	Fe, Ca dan Sr efektif dalam membedakan batas litologi

Pemindaian (melalui peningkatan K, Ti, Si), karena interpretasi visual dari litostratigrafi dapat menjadi tidak pasti dan analisis pollen terutama didasarkan pada partikel di udara.

## **Studi Siklus Berbasis Iklim dalam Endapan Sedimen yang Tercermin dalam Fluktuasi Elemen (misalnya Ca atau Fe) Seiring Waktu**

Aplikasi utama pemindaian XRF dari inti laut adalah untuk menentukan perubahan yang didorong oleh iklim dalam komposisi sedimen, sebagian besar berkaitan dengan glasial-interglasial.



**Gambar 2.4** Profil elemen melalui inti dari Teluk Heligoland, Laut Utara Selatan, mendokumentasikan transisi inti dari lumpur berpasir glasio-fluviatil non-laut dengan hutan pinus birch (*bawah*), melalui pengembangan carr dan mire dengan formasi gambut yang luas hingga ke laut marginal lingkungan hidup (*puncak*). Data vegetasi diperoleh dari analisis pollen. Urutannya dibagi menjadi empat zona geokimia (dibatasi oleh garis abu-abu pada gambar), dicirikan oleh intensitas elemen yang berbeda, terkait dengan litologi inti dan berguna untuk rekonstruksi sejarah vegetasi. Profil mn dalam gambut menunjukkan tingkat kejenuhan air. Ca dan S puncak dalam urutan transgresif (*puncak*) saran-mendapatkan garis pantai yang beresilasi. (Diadaptasi dan direproduksi dengan izin dari Wolters et al.2010)

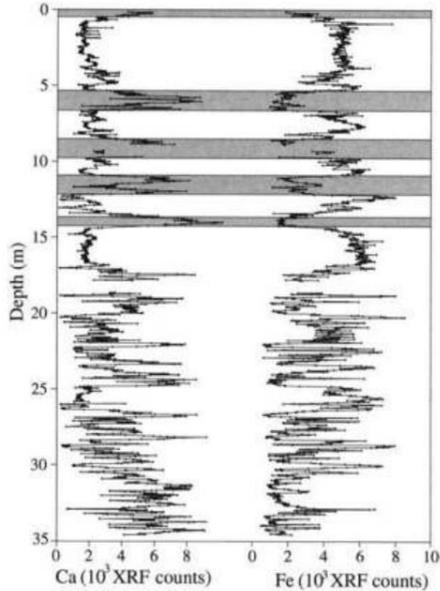
Siklus sosial (misalnya Moreno et al. 2002; Lebreiro dkk.2009). Dua parameter utama yang diukur adalah Fe sebagai proksi untuk input terrigenous (misalnya Vidal et al.2002; Grützner dkk.2003, 2005) dan Ca sebagai ukuran produksi biogenik (misalnya Cheshire et al. 2005; Solignac dkk.2011). Ti juga

telah banyak digunakan sebagai indikator terrigenous (misalnya Peterson et al.2000; Haug dkk.2001, 2003) dan lebih disukai daripada Fe, karena tidak sensitif terhadap redoks. Varians Ti dan Fe, atau penggunaan proksi diagenesa Fe/K (di mana adalah susceptibilitas magnetik; Itambi et al.2010), akan menunjukkan apakah alterasi Fe telah signifikan (Rincón-Martinez dkk. 2010).

Sudah diketahui bahwa catatan CaCO<sub>3</sub> di Samudra Atlantik terkait dengan siklus glasial-interglasial, dengan konsentrasi karbonat yang lebih tinggi selama interglasial (misalnya Balsam dan McCoy 1987). Oleh karena itu, catatan stratigrafi awal dapat didasarkan pada catatan inti Ca dan Fe, menelusuri fluktuasi kelimpahan relatif karbonat biogenik dan bahan terrigenous (Richter et al. 2006, Gambar. 2.5).

Studi pemindai inti XRF telah melibatkan inti yang berisi catatan glasiasi Kuartar dan inti yang lebih tua yang ditemukan oleh Program Pengeboran Laut. Perubahan mendadak pada Fe (dan Ti) dan Ca biasanya berkorelasi baik dengan glasial-interglasial transisi (Gbr. 2.5). Episode arung jeram gunung es yang lebih pendek biasanya ditandai dengan puncak Fe dan Ti. Namun, perawatan diperlukan dalam interpretasi karena variabilitas mungkin berhubungan dengan pengenceran terrigenous dan/atau pelarutan kalsit variabel. Karena kandungan silisiklastik dapat dipengaruhi secara substansial oleh perubahan produktivitas dan pelarutan karbonat, Rincón-Martinez dkk. (2010) mengusulkan tingkat akumulasi massa silisiklastik yang dihitung (AR) sebagai proksi yang lebih andal untuk perubahan pasokan yang luar biasa.

**Gambar 2.5** Tingkat penghitungan Ca dan Fe untuk inti dari Rosemary Bank, NW of Scotland, menunjukkan variabilitas glasial-interglasial dalam fluks elemen. Interglasial interglasial diarsir (Ca tinggi, Fe rendah). (Direproduksi dengan izin dari Richter et al.2006)



Situasi kebetulan muncul dari Afrika Barat di mana Fe dan Ti masing-masing mewakili fluvial dan fluks aeolian, memungkinkan Fe/Ti digunakan sebagai diskriminan (Itambi et al. 2010). Di sini, Fe sebagian besar diangkut oleh sungai (misalnya melalui Sungai Sanaga dan Ougoue) dan karena itu bervariasi dengan perubahan hidrologi. Ti adalah proksi debu

Sahara yang baik dan telah digunakan oleh beberapa penulis untuk melacak masukan aeolian, karena loess cenderung mengkonsentrasikan mineral berat, dan karenanya diperkaya dengan elemen kekuatan medan yang tinggi, seperti Ti (Balsam et al.1995; Zabel dkk.2001; Itambi dkk.2009).

Contoh lebih lanjut dari penggunaan pemindai inti XRF untuk merekam siklus yang didorong oleh iklim diberikan dalam Tabel 2.2.

**Tabel 2.2** Contoh studi di mana pemindai inti XRF telah digunakan untuk merekam siklus yang didorong oleh iklim dalam input biogenik dan terrigenous

Referensi	Daerah	Usia	Catatan
Bahr dkk. (2005)	Laut Hitam	Kuarter	Ti/Ca digunakan untuk mengidentifikasi episode utama air Kaspia yang tumpah ke Laut Hitam selama deglaciation
hepp dkk. (2006)	Situs ODP 1095 (Pena Antartika-pulau pasifik margin sedi- <small>perampangan pitaras</small> )	Pliosen	Fe dan Ti (terrigenous) dan Ca (biogenic CaCO <sub>3</sub> ) berkorelasi dengan siklus glasial dengan transisi sebagai perubahan mendadak. Arung jeram di akhir deglaciation terlihat sebagai amplitudo data Fe dan K maksimum
Møller dkk. (2006)	Fjord Ameralik, SWGreenland	<sup>terrestrial</sup> Holosen	Fe digunakan sebagai indikator terrigenous dan Ca untuk mencatat variasi produktivitas laut dan input Ca biogenik relatif terhadap input mineral terestrial
Blanchet dkk. (2007)	Baja California	Kuarter	Si dan K menunjukkan tren yang sama, berbanding terbalik dengan TOC, menunjukkan bahwa Si dibawa terutama oleh fraksi silikat. Fe, Ti, K dan Si berkorelasi dengan parameter magnetik yang menunjukkan variasi konsentrasi magnetik terutama mencerminkan perubahan input yang luar biasa
Diekman dkk. (2008)	Situs ODP 1202 (Okinawa Lewat)	Kuarter	K/Ti digunakan untuk menekankan perbedaan dalam material terrigenous, dan terkait dengan jumlah mika dan silikat lemparan liat yang ada. Variasi K/Ti mengungkapkan perubahan asal sedimen, sebagian besar dikendalikan oleh perubahan permukaan laut
Sporforth dkk. (2008)	Pengalaman IODP edisi 302 (ACEX) (Lomonosov Ridge, Tengah Samudra Arktik)	Tengah Eosen	Masukan unsur-unsur luar biasa terkait dengan perubahan iklim pedalaman. Data XRF memberikan informasi tambahan tentang perubahan laju sedimentasi dari perubahan siklus yang disesuaikan dengan gaya orbital
Lippold dkk. (2009)	Situs ODP 1063 (Kebangkitan Bermuda)	Kuarter	Rasio elemen litogenik terhadap Ca selama peristiwa Heinrich 1-3, menunjukkan elemen litogenik memuncak selama periode dingin
Itambi dkk. (2010)	Teluk Guinea, khatulistiwa timur-real atlantik	Kuarter	Fe/Ti digunakan untuk membedakan input fluvial dan aeolian. Fe mewakili sebagian besar masukan fluvial dan bervariasi positif dengan perubahan hidrologi. Ti menetapkan indikator untuk debu Sahara. Masukan Fe lebih tinggi selama periode hangat karena limpasan yang lebih besar, Ti lebih tinggi selama periode dingin karena peningkatan fluks aeolian. Modifikasi sedimen pasca pengendapan komposisi diperiksa menggunakan proksi diagenesa Fe/x. Sebagian besar rekaman tidak terpengaruh dan karenanya merekam sinyal iklim primer dari benua yang berdekatan
Rincon-Martinez dkk. (2010)	Situs ODP 1239 (~120 km off orang Ekuador pantai dekat dengan Guayas/Esmer-drainase aldas sistem)	Kuarter	Fe-Ti dikombinasikan dengan tingkat akumulasi massa silisiklastik digunakan untuk menentukan pasokan terrigenous. Rasio log Fe dan Ti terhadap Ca digunakan untuk mencatat pengenceran karbonat. Catatan luar biasa menunjukkan glasial yang konsisten consistent-pola interglasial. Sedimen didominasi terrigenous selama interglasial dan kandungan silisiklastik jauh lebih rendah selama glasial, terkait dengan limpasan pedalaman, menunjukkan kondisi interglasial yang lembab dan pedalaman yang lebih gersang selama glasial

## **Aplikasi Sedimentologi, Dimana Fitur atau Peristiwa Utama Dapat Diakui Oleh Komposisi Eksotisnya atau Karakteristik Bed yang Terlokalisasi dan/atau Terorganisir**

Aplikasi analisis XRF yang banyak digunakan adalah mengidentifikasi dan mengkarakterisasi endapan sedimenologis primer yang mencerminkan peristiwa-peristiwa diskrit pada komposisi eksotiknya, sifat lokalnya, dan/atau karakteristik lapisan yang terorganisir. Lapisan tefra, misalnya, dapat menunjukkan sebagai puncak-puncak yang berlainan dalam Si, Ti, Zr, atau K, tergantung pada komposisi asam, basa atau intermediet, yang mencerminkan keberadaan kaca vulkanik dan mineral vulkanik. Tephras sangat penting sebagai cakrawala penanda waktu-sinkron. Deteksi cryptotephras — abu vulkanik distal yang tersebar tidak terlihat dengan mata mungkin tampak sebagai aplikasi analisis XRF yang menjanjikan, meskipun ada beberapa penelitian yang dilaporkan (tetapi lihat

Balascio et al., volume ini). Deteksi cyptotephras akan memungkinkan identifikasi tephras lebih jauh dari sumber vulkanik, 2008). Demikian juga, lapisan puing-puing rakit es (IRD), juga penanda sinkron waktu yang penting, dapat menunjukkan elemen terrigenous yang memuncak (Itambi et al. 2009; Jaeschke dkk.2007; Lebreiro dkk. 2009). Baik lapisan IRD dan tephra biasanya juga menunjukkan puncak kerentanan magnetik. Peristiwa lain yang berumur pendek tetapi signifikan secara regional seperti banjir ekstrem dapat meninggalkan tanda elemen yang jelas. Misalnya, Kleiven dkk. ( 2007) mengukur Ca, K dan Si dalam inti dari Erik Drift, selatan Greenland, merekam pengenceran karbonat biogenik oleh material terrigenous, ketika banjir air tawar Danau Agassiz meledak ke NEAtlantic.

Selain dengan cepat mengidentifikasi peristiwa singkat seperti arung jeram, letusan gunung berapi,

dan banjir, pemindaian inti XRF sangat efektif dalam mendokumentasikan sejarah jangka panjang dari fluks terrigenous seperti pasokan debu aeolian, terutama daerah kering lepas pantai, seperti Afrika Utara (mis. Hanebuth dan Lantzsich 2008; Hanebuth dan Heinrich 2009). Unsur-unsur asal terrigenous (Si, Fe, K, Ti, Al) akan menunjukkan pola distribusi yang sebanding dalam oposisi logis terhadap kandungan karbonat/Ca. Peningkatan relatif unsur-unsur terrigenous yang representatif (Fe, Si, K) vs. karbonat (Ca) dan Fe saja telah efektif digunakan sebagai proxy debu aeolian. Data tersebut memungkinkan kesimpulan tentang kekuatan angin dan iklim pedalaman (yaitu lembab versus gersang) yang mungkin, bersama dengan episode IRD, berhubungan dengan gaya orbital tipe Milankovitch (misalnya Sangiorgi et al. 2008).

## **Studi Sumber Sedimen Berdasarkan Perbedaan Kimia di Daerah Sumber**

Rasio unsur sampel dari daerah tangkapan yang berbeda dapat memberikan informasi tentang asal sedimen fluvial (misalnya Amorosi et al. 2002; Moldenhauer dkk.2008). Beberapa studi berbasis pemindai inti telah menggunakan perbedaan kimia di daerah sumber untuk mendokumentasikan sejarah regional jangka panjang dari fluks sedimen (Tabel2.3).

**Tabel 2.3** Beberapa contoh studi di mana pemindai inti XRF telah digunakan dalam studi asal sedimen berdasarkan perbedaan kimia di daerah sumber

Referensi	Daerah	Catatan
Stuut dkk. (2007)	lereng Chili, Pasifik Barat Daya	Mengukur K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, dan Sr dalam multi-core. Rasio elemen menunjukkan tren garis lintang yang berbeda yang mengidentifikasi empat area dengan campuran elemen yang khas. Sedimen terrigenous yang diendapkan di bagian utara Chili kemungkinan besar dituip angin, sedangkan lebih jauh ke selatan di bawah kondisi yang lebih lembab, sedimen terrigenous mungkin terbawa oleh sungai. Data geokimia mendokumentasikan pergeseran ke selatan dalam input terrigenous melalui sumber aeolian dan fluvial, dan asal sedimen fluvial yang terdiskriminasi
Kujau dkk. (2010)	DeSoto Bisyayon, Teluk Meksiko	Fe/Ti, K/Ti, dan K/Fe digunakan untuk mengkaraktirisasi sumber terrigenous. Korelasi antara Ti dan Fe menyarankan sumber yang sama. Plot rasio dalam bidang tangkapan Sungai Mississippi yang diketahui dan berbeda dari tangkapan Alabama/Mobile, menunjukkan sumber sedimen utama Mississippi. Diskriminasi K penting dengan konsentrasi K tinggi di DAS Mississippi dan K rendah di daerah Alabama/Mobile, sehingga indikator downcore K untuk fluks sedimen Sungai Mississippi berubah. K/Ti dengan demikian membedakan pasokan sedimen Sungai Mississippi dan Alabama/Mobile
Monien dkk. (2010)	Es McMurdo Rak, WRoss Laut, Antartika	K/Ti dan Fe/Ti digunakan untuk membedakan sumber sedimen pada inti ANDRILL AND-1B sepanjang 1285 m. Perbedaan rasio menunjukkan tiga fasies geokimia, yang mewakili tiga area sumber: McMurdo Volcanic Group (MVG) lokal, batuan Gunung TransAntartika di sebelah barat Pulau Ross, dan batuan Gunung TransAntartika yang lebih selatan. Variasi inti dalam fasies geokimia yang diinterpretasikan mewakili lima fase paleoklimat utama selama 14 tahun terakhir. Analisis Ma.Statistik menunjukkan sumber yang berbeda selama interval inti dan proses transportasi material yang teridentifikasi, seperti pola aliran es, pengaruh air lelehan dan perubahan volume es. Data menunjukkan asal sedimen dalam McMurdo Sound berubah secara sistematis dari waktu ke waktu
Montero-Serrano dkk. (2010)	Cekungan Pigmi, Teluk Meksiko	Ti dan K menunjukkan tren yang sama, konsisten dengan osilasi mineral lempung, diinterpretasikan sebagai mencerminkan perubahan mineral lempung terrigenous. Data mineralogi dan geokimia menunjukkan sedimen detrital Holosen memiliki dua sumber. Yang pertama dengan kandungan smektit yang tinggi, yang kedua diperkaya dengan illit dan klorit dengan K dan Ti yang tinggi. Pekerjaan sebelumnya menyarankan anggota akhir pertama sesuai dengan provinsi DAS NWMississippi dan Missouri dan yang kedua provinsi NE Great Lakes. Fluktuasi debit Sungai Mississippi mencerminkan perubahan antara dua sumber terrigenous yang dominan (smektit vs. illit+klorit), ditafsirkan sebagai mencerminkan migrasi berturut-turut dari sabuk curah hujan utama di atas NAmerica

## **Analisis Klaster dan Interpretasi Fasies Lingkungan Sedimen**

Analisis cluster adalah metode penting untuk mengeksplorasi data pemindai inti dan mungkin berguna dalam interpretasi fasies, mengidentifikasi sumber sedimen allochthonous (misalnya Hunt et al., volume ini), atau untuk membagi sedimen menjadi zona geokimia (misalnya dalam sedimen hidrotermal, Müller et Al. 2010). Grup dengan jarak kecil antara anggota cluster, area ruang data yang padat, atau distribusi statistik tertentu dapat membedakan subset yang signifikan secara geologis. Analisis komponen utama (PCA) dapat digunakan untuk membedakan data elemen untuk mengidentifikasi fasies sedimen yang berbeda. Misalnya, Harff et al. (2011) menggunakan PCA untuk interpretasi fasies di inti Laut Baltik (Eastern Gotland Basin) yang mengidentifikasi tiga faktor yang masing-masing dicirikan oleh karakter elemen tertentu:

- Salah satu faktor berdasarkan beban negatif yang tinggi untuk Al, Si, K, Ti dan Fe, diinterpretasikan
- Faktor kedua berdasarkan beban tinggi Mn dan Ca yang mewakili diagnosis dini
- Faktor ketiga (dengan S dominan) dianggap sebagai proksi penipisan oksigen di botsebagai proxy untuk bahan detrital. pembentukan bersih fase Ca-Mn-karbonat.

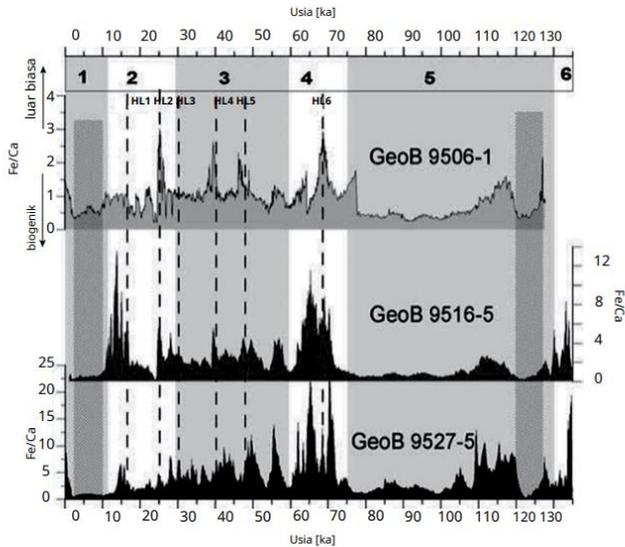
Variasi K dan Ti terkait dengan debit terestrial yang lebih tinggi ke dalam cekungan, baik melalui curah hujan dan limpasan yang lebih tinggi atau melalui erosi pantai yang lebih banyak oleh badai atau arus. K dan Ti yang lebih rendah dikaitkan dengan penurunan relatif pelepasan terestrial bersama dengan deposisi pelagis, atau ditafsirkan sebagai fungsi dari masukan debu aeolian. Konsentrasi S yang tinggi menunjukkan lingkungan anoksik.

Itambi dkk. (2009) menggunakan analisis fuzzy cluster elemen dan magnet yang dinormalisasi data netik untuk membedakan input fluvial dan aeolian di lepas pantai Senegal, NW Africa, diinterpretasikan sebagai mengindikasikan periode lembab dan kering selama Kuartar akhir. Analisis fuzzy cluster menunjukkan empat cluster:

- Tanda debu aeolian yang dicirikan oleh Ti tinggi dan pengayaan K. Ti kembali dianggap sebagai ciri khas debu Sahara karena adanya rutil fase kaya Ti (Schütz dan Rahn 1982).
- Sebuah cluster diagenesa—ditandai dengan konsentrasi tinggi dalam elemen terrigenous Fe dan Al ditambah dengan nilai parameter magnetik yang sangat rendah. Fe tinggi dan remanen rendah diinterpretasikan sebagai refleksi disolusi reduktif magnetit, meninggalkan fasa Fe yang kurang magnetis

(misalnya Karlin et al.1987) mungkin karena peningkatan masuknya bahan organik (Canfield dan Berner 1987).

- Cluster ketiga yang dicirikan oleh Ca tinggi dan sinyal terrigenous rendah, diinterpretasikan mewakili produktivitas laut, dan tipe dominan selama interglasial (Gbr. 2.6).
- Cluster 4 didominasi oleh magnetisasi remanen anhisteris tinggi (ukuran konsentrasi mineral ferrimagnetik berbutir halus) dan sinyal terrigenous bernilai menengah. Fe relatif tinggi (khas sedimen fluvial di wilayah tersebut) meskipun Ti tinggi menunjukkan beberapa masukan aeolian. Cluster ini ditafsirkan sebagai asal fluvial dengan kontribusi aeolian yang signifikan.



**Gambar 2.6** luar biasa versus input biogenik yang ditunjukkan oleh Fe/Ca dalam tiga inti pada konmargin tinal dari Senegal, NW Afrika. Tahap isotop oksigen menunjukkan bagian atas dan interglasial berarsir. Fe / Ca menunjukkan peningkatan input terrigenous selama peristiwa seperti Heinrich dan maxima glasial. GeoB9506-1 adalah inti paling utara dan GeoB9527-5 paling selatan. Plot berada pada skala sumbu y yang berbeda karena peningkatan Fe ke selatan dan peningkatan Ca ke utara. Ini mengilustrasikan bagaimana Fe/Ca yang diukur dengan pemindai inti dapat dengan cepat memberikan catatan temporal dari input luar biasa dan tekanan iklim terkait. (Direproduksi dengan izin Dari Itambi et al.2009)

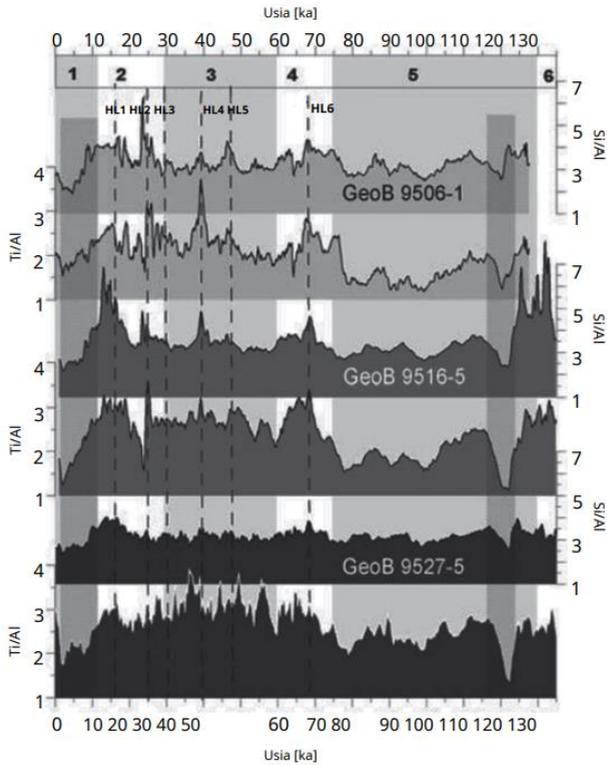
Dari empat klaster yang teridentifikasi, tiga mewakili sumber sedimen primer, dan satu, sedimen yang dicetak berlebihan oleh proses pasca pengendapan. Adkins dkk. (2006) menunjukkan bahwa dengan menormalkan fluks terrigenous dan karbonat, fraksi

terrigenous mengencerkan catatan karbonat dan merupakan indikator yang baik untuk perubahan iklim di wilayah ini (Gbr. 1). 2.6). Ti/Al dan Si/Al masing-masing menunjukkan curah hujan benua dan kekuatan angin. Nilai tinggi menunjukkan fluks aeolian yang jelas dan nilai rendah menunjukkan curah hujan yang lebih besar (Gbr.2.7). Masukan terrigenous meningkat secara signifikan selama periode glasial. Sedimen Aeolian, menunjukkan kegersangan benua, diendapkan pada maxima glasial.

### **Studi Diagenesis dan Modifikasi Sekunder**

Setelah pengendapan, proses geokimia dan mikrobiologi dapat mengubah komposisi sedimen asli. Proses diagenesa awal mempengaruhi pelestarian sinyal primer dan pemahaman mereka penting untuk interpretasi proxy. Perincian dari bahan organik dalam sedimen biasanya mengarah

ke zonasi redoks dengan sedimen oksik permukaan, yang dilatarbelakangi oleh tingkat pasca-oksik, sulfida, dan metanik, yang ditentukan oleh hasil energi keseluruhan dari reaksi (Froelich et al. 1979; Berner1981). Saat sedimen laut melewati urutan zona redoks ini selama penguburan, sinyal diagenesa sekunder mempengaruhi komposisi sedimen primer (misalnya Thomson et al.1986, 1996; dan lain-lain).



**Gambar 2.7** Ti/AI (proksi untuk curah hujan kontinental dan limpasan) dan Si/AI (proksi untuk intensitas angin) digunakan untuk membedakan masukan sedimen aeolian versus fluvial di tepi kontinen Senegal. Si/AI berkorelasi positif dengan masukan aeolian di dua inti utara (GeoB9506-1 dan GeoB9516-5) tetapi anti-korelasi di inti paling selatan (GeoB9527-5). Nilai Si/AI yang tinggi menunjukkan kontribusi aeolian yang tinggi dan nilai yang rendah mencerminkan peningkatan curah hujan kontinental. Masukan terrigenous meningkat secara signifikan selama periode glacial. Sedimen Aeolian, menunjukkan kegersangan benua, diendapkan pada maxima glacial. Proksi elemen untuk presipitasi dan kegersangan pedalaman memberikan wawasan terperinci tentang iklim pedalaman dan dinamika sedimen yang dihasilkan. (Direproduksi dengan izin dari Itambi et al.2009)

Meskipun proses diagenesa dapat memodifikasi catatan sedimen, mereka dapat mengungkapkan perubahan paleoenvironmental yang penting. Lapisan diagenesa seringkali tipis dan biasanya membutuhkan setidaknya pengambilan sampel sub-sentimetrik untuk resolusi yang memadai. Oleh karena itu hanya teknik pemindaian cepat, seperti yang disediakan oleh pemindai inti, yang memungkinkan analisis resolusi tinggi dari inti sedimen yang panjang dan banyak dalam waktu yang wajar.

Funk dkk. (2004a) menyajikan metode baru untuk mempelajari diagenesis dalam dua persamaan inti Atlantik torial. Fe mewakili sinyal iklim dan diagenetik gabungan, jadi rasio besi/suseptibilitas ( $Fe/k$ ) dapat digunakan sebagai proksi untuk pelarutan magnetit. Kombinasi kerentanan magnetik dan log turunan pemindai inti Fe mengungkapkan

interval yang terpengaruh secara diagenetik dengan kecepatan dan presisi yang belum pernah terjadi sebelumnya. Fe / Ti digunakan untuk menemukan cakrawala presipitasi besi samar yang terkait dengan lapisan yang mendasari pembubaran magnetit parsial. Menggabungkan log magnetik dan geokimia efektif dalam mendeteksi diagenesis mineral besi magnetik dan nonmagnetik terkait redoks, dan dalam membedakan variasi input primer dan overprinting diagenetik.

Fe peka redoks dan varians dengan Ti inert adalah panduan untuk efek diagenetik seperti disolusi, migrasi, dan rekristalisasi. Peningkatan tajam Fe/Ti juga dapat mengindikasikan besi diagenesa (Richter et al.2006). Rasio Fe/elemen lainnya dapat digunakan untuk mendeteksi diagenesis Fe. Blanchet dkk. (2009) mencatat lapisan greigite abu-abu dalam inti dari Santa Barbara Basin, California.

Greigite (Fe S ) dapat terbentuk sebagai spesies perantara selama konversi FeS menjadi pirit (FeS ) (Berner1984). Rasio Fe/K yang sedikit lebih tinggi (serta Fe/Ti dan Fe/Al) tepat di bawah lapisan yang kaya greigite menyarankan migrasi Fe selama diagenesis awal.

Richter dkk. (2006) menggunakan Fe, Mn dan S untuk melacak proses diagenesa awal di gunung lumpur di margin Faroe-Shetland, mencatat perubahan S ditandai batas redoks. Puncak Fe dan Mn yang tajam ditafsirkan sebagai front palaeo-oksidasi. Puncak Fe diagenetik dikonfirmasi oleh peningkatan tajam Fe/Ti. Banyak puncak S yang tibatiba di bagian bawah gunung lumpur yang tereduksi menyiratkan pengendapan pirit atau fase Fe-sulfida lainnya. Pyritisasi adalah proses luas di sedimen kaya organik marginal, yang mengarah ke

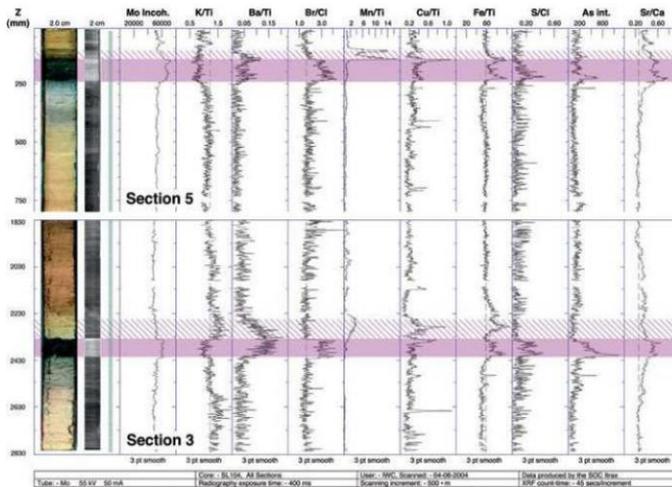
pembubaran progresif oksida besi dan pembentukan pirit (FeS) secara bertahap.

Thomson dkk. (2006) menggunakan berbagai elemen dan rasio untuk mempelajari diagenesis dengandi inti bantalan sapropel dari Mediterania Timur. Ini termasuk:

- Ba/Ti (indikator produktivitas)
- Br/Cl (menunjukkan peningkatan bahan organik, porositas lebih tinggi)
- Mn/Ti (menunjukkan tingkat oksidasi sapropel pasca pengendapan)
- Cu/Ti (penanda yang berguna untuk oksidasi pasca pengendapan)
- Fe/Ti, S/Cl
- As (indikator authigenesis pirit)
- Sr/Ca (adanya aragonit, didalilkan terbentuk sebagai akibat dari alkalin yang dihasilkan

oleh diagenesis reduksi sulfat dalam sapropel).

Ba / Ti, Mn / Ti dan Cu / Ti sangat berguna dalam merekam lokasi yang disimpulkan dari bagian depan oksidasi aktif di sapropel (Gbr. 2b). 2.8). Dalam studi ini, rasio unsur/Ti muncul sebagai alternatif yang masuk akal untuk rasio unsur/Al yang biasanya digunakan untuk menentukan kadar aluminosilikat detrital, dan rasio unsur/Cl menunjukkan di mana S dan Br meningkat secara signifikan di atas nilai garam laut karena pembentukan pirit atau asosiasi dengan bahan organik.



**Gambar 2.8** Rasio elemen yang dipilih, As dan Mo Compton menyebarkan puncak melalui dua sapropel yang mengandung inti dari Mediterania Timur (*sapropel hitam* dalam foto inti, *kiri*, dan ditandai oleh *pita magenta*). Sapropel menunjukkan Ba, Br, Cu, Fe, S, As dan Sr yang tinggi. Puncak sapropel yang teroksidasi, meskipun tidak lagi terlihat jelas, dapat diidentifikasi dengan peningkatan Ba, Mn, Cu dan Fe (ditandai dengan *hachure miring magenta*). Kandungan air yang tinggi dalam sapropel yang tidak teroksidasi (*pita magenta*) menyebabkan peningkatan lokal dalam hamburan Compton (tidak koheren), dan perubahan yang dihasilkan dalam efisiensi eksitasi mungkin mempengaruhi keteguhan yang diharapkan dari K/Ti (Direproduksi dengan izin dari Thomson et al. 2006). Gambar dihasilkan menggunakan ItraxPlot

Pengayaan lokal dari elemen peka redoks yang terkait dengan karbon organik atau pembentukan sulfida dapat dengan mudah diidentifikasi melalui rasio yang dipilih, dan tren profil memberikan bukti oksidasi sapropel pasca pengendapan. Bentuk profil

menunjukkan arah pergerakan beberapa elemen (misalnya Fe, As, Cu) selama diagenesis. Zona sempit dengan konsentrasi tinggi unsur-unsur tertentu, seperti Cu, yang mungkin terlewatkan oleh analisis konvensional berdasarkan sampel diskrit, secara efektif direkam.

### **Korelasi Inti dan Catatan Log Inti Resolusi Tinggi Penyetelan Orbital**

Pemindaian inti XRF adalah alat yang efisien untuk korelasi inti-ke-inti atau lubang-ke-lubang (misalnya di lokasi pengeboran IODP dan ODP) dan mengonfirmasi catatan kedalaman komposit (misalnya Jansen dan Dupont 2001; Hofmann dkk.2005). Biasanya, catatan XRF lebih konsisten untuk korelasi, dan memiliki rasio signal-to-noise yang jauh lebih tinggi daripada pengukuran properti fisik kapal standar (Röhl dan Abrams2000).

Dengan demikian, data XRF memungkinkan perakitan skala kedalaman komposit resolusi tinggi yang lebih akurat. Perbandingan unsur yang digunakan antara lain Ca, K, Ti/Ca (Bahr et al. 2008), Fe (Westerhold et al. 2005) dan Ca/Fe (Dorschel et al. 2005).

Pemindaian inti telah terbukti berharga untuk penanggalan inti melalui korelasi temporal dengan inti terdekat dengan model usia yang mapan, dengan Ca dan Fe sangat berguna dalam hal ini (misalnya West et al. 2004), berpotensi menyediakan kerangka waktu resolusi sangat tinggi (misalnya Kwiecien et al. 2008). Selain itu pemindaian inti telah digunakan secara efektif untuk mengkorelasikan dengan

catatan referensi iklim. Brendrien dkk. (2010) menghubungkan inti piston panjang dari Laut Norwegia dengan NGRIP Greenland Utara 2180 rekam menggunakan Ca. Lompatan Ca terkait dengan transisi iklim. Dalam interval di mana Ca menunjukkan sedikit kemiripan dengan NGRIP, Ti/K digunakan untuk korelasi. Ti/K sangat mirip dengan catatan kerentanan magnetik, fitur yang terlihat pada inti lain dari Laut Nordik (Richter et al.2006). Frenz dkk. (2009) menggunakan data elemen pemindai inti untuk sementara mengkorelasikan turbidit individu dari dataran abyssal yang berdekatan di NEAtlantic. Turbidit yang berasal dari margin Maroko menunjukkan Si yang tinggi, sedangkan turbidit vulkaniklastik yang berasal dari Madeira dan Kepulauan Canary kaya akan Fe. Satu turbidit, terkait dengan tanah longsor

besar di Tenerife, dapat diidentifikasi dengan kandungan K yang relatif tinggi.

Pemindaian inti XRF telah digunakan untuk menyetel catatan log inti ODP resolusi tinggi secara orbit. Ini telah sangat berguna dalam studi pemanasan global sementara termasuk Paleosen-Eosen Thermal Maksimum (PETM). Misalnya, Zachos et al. (2010) menyetel secara orbital urutan Eosen bawah ke Paleosen atas (termasuk PETM) di Situs ODP 1262 (Walvis Ridge, SEAtlantic) menggunakan properti fisik log inti resolusi tinggi dan catatan pemindaian inti XRF, menghasilkan Paleosen atas yang paling lengkap secara stratigrafi ke bawah Urutan Eosen pulih hingga saat ini. Contoh lain termasuk Westerhold et al. (2009) yang menggunakan rekaman pemindaian inti logam jejak resolusi tinggi untuk

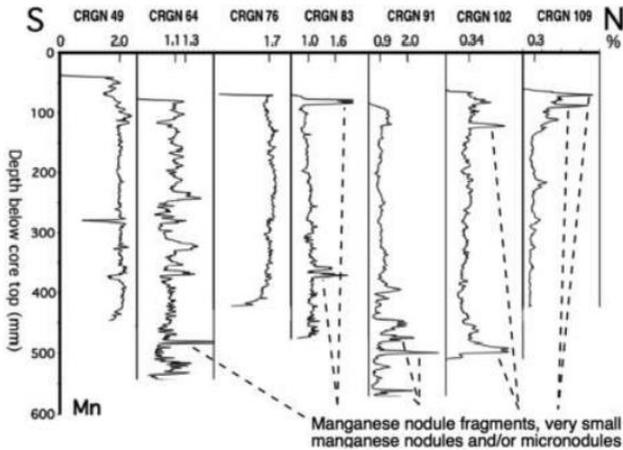
menentukan waktu relatif antara onset PETM dan dua lapisan tefra yang menonjol di Situs ODP 550 (Goban Spur, NE Atlantic); dan Sluijs et al. (2011) yang menggunakan pemindaian inti XRF dan teknik lainnya untuk merekonstruksi kondisi paleoenvironmental di seluruh PETM di Situs ODP 1172 (Dataran Tinggi Tasman Timur, lepas pantai Australia Selatan).

Sinyal elemen siklis yang kuat (misalnya Fe, K, Ti, Al, Si) yang kompatibel dengan gaya orbital tipe Milankovitch dicatat dalam beberapa urutan termasuk sedimen Eosen Tengah (~46 Ma) dari Lomonosov Ridge, Samudra Arktik (Sangiorgi et al. 2008); Sedimen Miosen Atas (6.5–10.2 Ma) dari Situs ODP 1085 dan 1087 (SWAfrican Continental margin, SE Atlantic) (Westerhold et al. 2005) dan dari catatan Ca

Kuarter dalam sedimen NAtlantik (lihat Richter et al. [2006](#)).

## **Studi Dampak Lingkungan**

Pemindai XRF telah terbukti berguna dalam menilai tingkat dan besarnya polusi antropogenik, misalnya dalam bidang forensik lingkungan yang muncul (lihat Croudace et al., volume ini). Namun, aplikasi baru telah dalam studi dampak lingkungan laut dalam. Cronan dkk. ([2010](#)) menggunakan pemindai inti XRF untuk menilai variabilitas kimia dan karenanya kondisi redoks substrat di sepanjang transek inti.



**Gambar 2.9** Pemindai inti Profil Mn melalui inti kotak dari transek NS di Cekungan Penrhyn, Samudra Pasifik S. Puncak Mn bukanlah fitur diagenetik, tetapi nodul atau fragmen Mn kecil dan/atau mikronodul yang terkubur. Jelas tidak adanya bagian depan oksidasi/reduksi yang dihasilkan dari oksidasi  $Mn^{2+}$  ke  $Mn^{4+}$  di perairan interstisial dan pengendapannya sebagai  $MnO$  menunjukkan tidak ada diagenesis sub-oksik di inti-inti ini, menunjukkan penambangan nodul Mn hanya akan mensuspensi kembali lempung pelagis oksik. (Diadaptasi dari Cronan et al.2010)

di Cekungan Penrhyn (Samudra Pasifik Tengah). Hal ini bertujuan untuk mengetahui potensi dampak lingkungan dari penambangan nodul Mn jika hal ini terjadi. Di daerah kaya nodul Mn, substrat teroksidasi sampai sekitar 50 cm di bawah dasar laut, kedalamannya mungkin

terganggu oleh penambangan (Gbr. 2).<sup>2.9</sup>. Sebaliknya, bagian dari Cekungan Peru (Samudra Pasifik Timur) memiliki kondisi suboksik di bawah kedalaman ~10 cm di bawah dasar laut.

Oleh karena itu, ekstraksi nodul Mn kemungkinan akan meresuspensi lempung pelagis oksik di Cekungan Penrhyn, sedangkan sedimen suboksik akan terganggu selama penambangan di Cekungan Peru.

#### **4. Metode Analisis Data**

Pemindai inti XRF tidak dapat mengirimkan data dengan kualitas kuantitatif yang sama seperti analisis WD-XRF atau ICP-OES, karena volume eksitasi yang digunakan kecil, jalur udara, dan efek mineralogi, tekstur,

porositas, dan kandungan air. Keuntungan utama pemindai adalah kecepatan analitik dan produksi rekaman kontinu beresolusi tinggi. Namun pendekatan yang cermat terhadap analisis data diperlukan untuk memastikan penilaian data yang akurat. Dalam banyak kasus, data pemindai inti berkorelasi baik dengan data kuantitatif dan memiliki keuntungan bahwa fitur komposisi resolusi tinggi dapat diidentifikasi.

## **Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Kualitas Data**

### **Tipe Inti**

Pemindai inti modern dapat mengakomodasi berbagai diameter dan panjang inti, termasuk saluran-u. Namun, kehati-hatian diperlukan dalam

menafsirkan catatan dari inti piston raksasa karena peregangan yang biasa terlihat di bagian atas dan kompresi di bagian bawah (Széreméta et al.2004). Data dari bagian atas teras mungkin dipengaruhi oleh kadar air yang lebih tinggi (lihat MacLachlan et al., volume ini), meskipun Tjallingii et al. (2007) menunjukkan sebagian besar unsur (Z>Si) relatif tidak terpengaruh oleh perubahan sifat fisik seperti kadar air. Karena analisis pemindai inti dilakukan pada sedimen curah dan bukan pada fraksi bebas karbonat, variasi elemen dapat dilebih-lebihkan karena efek pengenceran, faktor kunci dalam analisis.

Perubahan profil XRF dapat disebabkan oleh faktor buatan yang tidak berhubungan dengan sedimen, seperti

pergeseran bagian, kesalahan kalibrasi, dan perbedaan kadar air dari satu bagian ke bagian lainnya (Solignac et al. 2011).

## **Persiapan Sampel**

Meskipun pemindaian XRF tidak merusak, perawatan diperlukan untuk mencegah pengeringan inti selama analisis untuk menghindari penyusutan dan retak. Berbeda dengan sistem Eagle II BKA (Haschke2006), yang mendinginkan ruang sampel untuk mencegah pengeringan, pemindai ITRAX dan AVAATECH memerlukan aplikasi film polipropilen tipis dengan kemurnian tinggi (biasanya setebal 1,5–6 m) di atas permukaan sedimen sebelum analisis.

Sifat kohesif dan perekat air interstisial dapat menyebabkan lapisan air tipis terbentuk di bawah film. Ini secara artifisial meningkatkan kadar air dalam volume sampel yang dianalisis dan akan memiliki efek penyerapan yang sangat kuat untuk elemen yang lebih ringan yang mengurangi intensitas elemen. Atenuasi terutama signifikan hanya untuk Al dan Si. Pengumpulan air langsung di bawah film juga dapat menghasilkan nilai CI yang lebih tinggi (Tjallingii et al.2007). Intensitas XRF juga dapat dipengaruhi oleh penyerapan di celah udara antara permukaan sampel dan detektor (Croudace et al.2006). ITRAX mengurangi hal ini dengan memasang nosel pompa vakum di bagian depan detektor, meskipun celah udara pendek tetap ada antara nosel dan permukaan

sampel. Sistem optik pemindai inti AVAATECH adalah He-flushed dan membuat kontak dengan sedimen selama pengukuran untuk meningkatkan deteksi elemen cahaya.

### **Pengaruh Heterogenitas Sampel**

Pengaturan perangkat keras, geometri sampel, dan heterogenitas sedimen skala kecil yang disebabkan oleh porositas variabel, kadar air, perubahan ukuran butir, dan efek matriks mungkin secara teoritis, tetapi tidak harus secara signifikan, mempengaruhi kualitas data (Röhl dan Abrams [2000](#); Tjallingii dkk.[2007](#); Weltje dan Tjallingii[2008](#)). Efek penyerapan/peningkatan dapat terjadi

ketika bagian dari fluoresensi yang dipancarkan dari Fe dan Ti diserap atau dihamburkan oleh peningkatan kandungan Ca, dan bagian dari fluoresensi yang dipancarkan oleh Ca juga dapat mengeksitasi K. Peningkatan intensitas Ca dapat menyebabkan penyerapan efek yang mempengaruhi deteksi Fe dan Ti (Böning et al. 2007). Sedimen berpasir biasanya memiliki kekasaran permukaan yang lebih besar dan ketidakhomogenan mineral yang menghasilkan peningkatan hamburan radiasi (Jansen et al. 1998). Selain itu, data pemindai inti XRF mungkin bergantung pada perubahan kepadatan meskipun ini sedikit diukur (Tjallingii et al. 2007). Ketidakstabilan sumber dan detektor, statistik penghitungan dan algoritma yang diperlukan untuk mengubah

spektrum emisi sinar-X menjadi konsentrasi elemen relatif juga dapat menambah ketidakpastian data (Funk et al. [2004b](#)).

Kadar air tidak dapat diukur secara langsung oleh pemindai inti XRF, tetapi diketahui mempengaruhi intensitas bersih elemen dengan berat atom rendah seperti Al dan Si. Ge dkk. ([2005](#)), Kido dkk. ([2006](#)) dan Tjallingii dkk. ([2007](#)) menunjukkan bahwa koreksi intensitas unsur untuk kadar air meningkatkan prediksi konsentrasi unsur.

Tjallingii dkk. ([2007](#)) membandingkan pengukuran pemindai XRF dari inti di luar Tanjung Blanc, NW Afrika, dengan sampel bubuk kering dari inti yang sama dan menemukan bahwa analisis dari

permukaan inti basah menghasilkan intensitas yang sangat berkurang untuk Al dan Si. Hal ini berkaitan dengan kadar air dari volume sampel yang dianalisis. Intensitas Cl digunakan sebagai proksi untuk air laut untuk menetapkan fungsi Al dan Si yang dikoreksi untuk penyerapan radiasi oleh kandungan air. Unsur-unsur yang lebih berat K, Ca, Ti dan Fe jauh lebih sedikit dipengaruhi oleh variasi sifat fisik di dalam teras.

### **Kedalaman Respon**

Sinar-X sekunder yang dihasilkan oleh eksitasi oleh sinar primer akan kehilangan intensitas melalui hamburan dan/atau penyerapan fotolistrik saat melewati sedimen dan udara ke detektor. Tingkat

kehilangan intensitas tergantung pada energi foton sinar-X dan komposisi matriks sampel, menurut Hukum Beer-Lambert, yang menghubungkan intensitas yang ditransmisikan dengan fungsi intensitas dan energi asli, yang dikendalikan oleh koefisien penyerapan massa, sampel kerapatan matriks dan panjang lintasan. Koefisien penyerapan massa ( $\mu$ ) akan spesifik untuk panjang gelombang sinar-X yang diberikan untuk matriks sampel yang ditentukan.

$$I_x = I_0 \exp^{-\mu \rho x} \text{ (Jenkins 1988)}$$

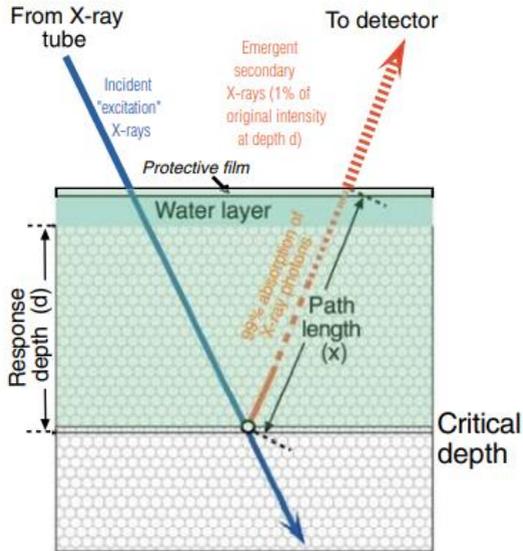
where

- $I_x$  transmitted intensity
- $I_0$  original intensity
- $\mu$  mass absorption coefficient ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ )
- $\rho$  sample matrix density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
- $x$  path length (cm)

Namun, rumus ini berkaitan dengan analisis sampel homogen dengan vakum

antara sampel dan alat ukur. Penambahan lapisan air dan film di atas permukaan sampel dalam pemindaian inti, dan pengukuran di udara, secara khusus akan meningkatkan redaman elemen ringan, meskipun efek pada elemen yang lebih berat mungkin tidak signifikan.

Respon atau kedalaman kritis dalam pemindaian inti XRF didefinisikan sebagai kedalaman di bawah permukaan inti di mana 99% foton sinar-X muncul ke arah detektor diserap sepanjang jalurnya (Gbr. 2.10). Kedalaman respons juga akan bergantung pada sudut pancaran yang muncul dan geometri analisis instrumen.



**Gambar 2.10** Definisi respon atau kedalaman kritis ( $d$ )—didefinisikan sebagai kedalaman di bawah inti potong permukaan dari mana sinar-X yang muncul dilemahkan hingga 1% dari intensitas aslinya (pada kedalaman  $d$ ), mengalami penyerapan 99% di atas panjang jalurnya  $x$  (dimodifikasi setelah Seaman 2000). Film XRF pelindung

ditempatkan di atas permukaan inti untuk mencegah pengeringan selama analisis biasanya mengarah pada pembentukan lapisan air tipis antara film dan sedimen melalui aksi kapiler. Ini melemahkan sinar-X fluoresen yang muncul lebih jauh dengan efek yang lebih besar secara proporsional pada elemen yang lebih ringan dengan kedalaman respons yang relatif kecil daripada elemen yang lebih berat dengan kedalaman respons yang lebih besar. Area yang diarsir hijau di atas kedalaman kritis menunjukkan volume dari mana sinyal berasal

Berkas sinar-X yang datang menembus sedimen, elemen-elemen yang menggairahkan untuk memancarkan energi garis karakteristik yang direkam oleh detektor. Hukum Moseley

menyatakan bahwa unsur-unsur dengan nomor atom yang lebih tinggi ('lebih berat') akan memancarkan sinar-X dengan energi fluoresen yang relatif tinggi yang kurang rentan terhadap penyerapan dan menyebar sepanjang jalur mereka ke detektor. Oleh karena itu intensitas radiasi fluoresen yang muncul dan kedalaman respons terkait erat dengan nomor atom, dengan kedalaman respons yang semakin dalam untuk elemen yang lebih berat. Misalnya, kedalaman respons tipikal untuk Al ( $Z=13$ ) telah dihitung pada ~8 m, untuk Ca ( $Z=20$ ) ~35 m, dan untuk Fe ( $Z=26$ ), ~180 m (Tjallingii2006; Pott1987). Bagaimana sedimen menyerap radiasi sepanjang lintasannya tergantung pada komposisi dan sifat fisiknya (Jenkins dan De Vries1970; Pott1987) dan diukur dengan

koefisien atenuasi massa. Nilai ini dihitung sebagai jumlah kontribusi tunggal semua elemen sebanding dengan fraksi massa unsurnya (Potts1987).

### **Merencanakan Data Pemindai Inti— Pentingnya Normalisasi dan Rasio Log**

Rasio plot, daripada integral elemen, untuk mengukur variasi elemen sangat penting untuk menghindari efek penjumlahan tertutup (Rollinson 1993; weijden2002). Misalnya, pengenceran oleh CaCO dapat menutupi variabilitas elemen terestrial, oleh karena itu, elemen terrigenous (misalnya Fe, Ti dan K) harus dinormalisasi menjadi Ca, untuk memperhitungkan perubahan temporal dalam produksi CaCO. Efek closed-sum mungkin signifikan jika elemen di luar batas deteksi

merupakan komponen sedimen yang signifikan. Bahan organik dan gambut mungkin adalah contoh yang paling umum dari jenis ini, tetapi lebih sering mempengaruhi inti.

Weltje dan Tjallingii (2008) mendiskusikan normalisasi untuk meniadakan efek penjumlahan tertutup dan perhatikan rasio yang cacat oleh asimetri, yaitu kesimpulan berdasarkan rasio  $X/Y$  tidak dapat langsung diterjemahkan ke dalam pernyataan serupa tentang  $Y/X$ . Karena tidak ada aturan formal tentang elemen mana yang pembilang atau penyebutnya, analisis statistik rasio bergantung pada keputusan kebetulan. Mereka menyimpulkan bahwa pemodelan statistik yang ketat dari data komposisi

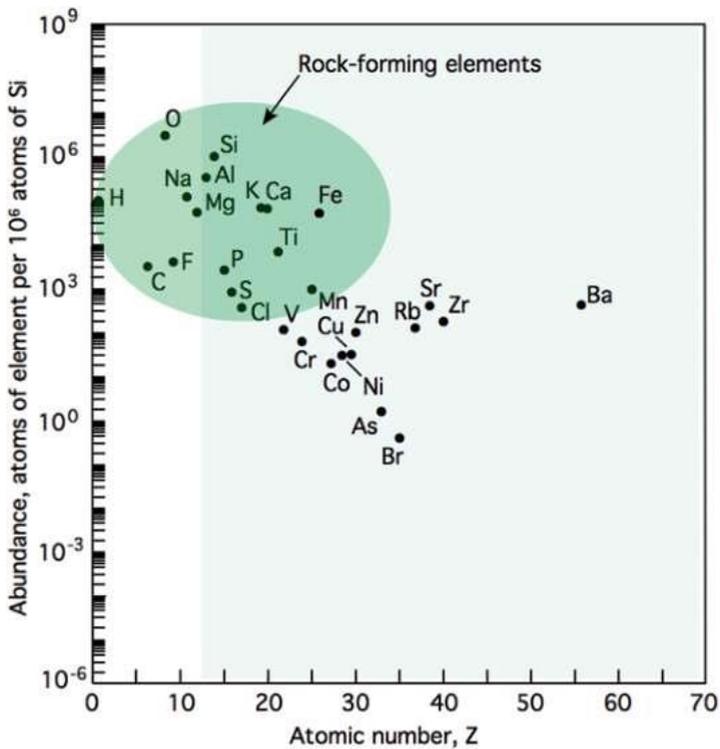
memerlukan komposisi yang dinyatakan sebagai logaritma rasio kelimpahan, yang disebut rasio log (Aitchison 1982, 1986). Berbeda dengan rasio, rasio log sebagian besar terdistribusi normal dan tunduk pada statistik multivariat, sehingga lebih cocok untuk memecahkan masalah kalibrasi pemindai inti. Weltje dan Tjallingii (2008) menyajikan persamaan kalibrasi untuk pemindai inti XRF berdasarkan rasio log intensitas dan konsentrasi. Analisis data komposisional hanya mempertimbangkan besaran relatif dalam bentuk log-rasio proporsi, jumlah, dan intensitas. Mereka merekomendasikan bahwa data pemindai inti mentah dilaporkan sebagai rasio log intensitas elemen karena ini memberikan catatan paling kuat tentang perubahan kimia relatif dan mengurangi risiko interpretasi.

Weltje dan Tjallingii (2008) mengusulkan penghapusan pelaporan intensitas "mentah" atau integral puncak sebagai keluaran pemindai inti XRF karena ini tidak memiliki hubungan yang unik dengan komposisi sedimen dan dipengaruhi oleh ketidakpastian statistik (seperti rasio normal karena asimetrinya). Pemodelan persamaan kalibrasi rasio log pada inti dari lepas Cape Blanc, Afrika NW, yang diturunkan dari inti basah pemindaian inti dan sedimen bubuk kering, dikalibrasi dengan analisis XRF kuantitatif dari sampel bubuk kering diskrit, menunjukkan kesesuaian yang sangat baik antara log yang diprediksi dan diukur. konsentrasi rasio. Ini menunjukkan rasio log intensitas berhubungan dengan rasio log konsentrasi dengan transformasi linier.

Merencanakan data pemindai inti mentah sebagai intensitas rasio log dengan demikian memberikan gambaran yang lebih akurat tentang variasi geokimia inti bawah dan dengan kalibrasi memungkinkan pemindaian inti berkembang menjadi teknologi kuantitatif yang lebih ketat (lihat Weltje et al., volume ini).

## **5. Proksi Geokimia**

Komposisi geokimia sedimen tergantung pada banyak faktor, seperti jenis dan pelapukan batuan induk, transportasi, kondisi pengendapan dan diagenesis (Weltje dan von Eynatten 2004). Analisis statistik data geokimia membantu dalam mengidentifikasi berbagai sumber bahan detrital (Eynatten et al.2003).

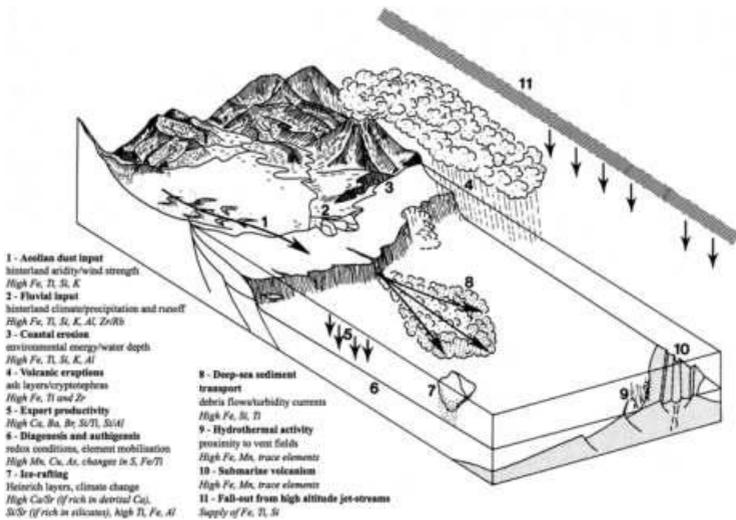


**Gambar 2.11** Kelimpahan unsur-unsur kimia di kerak benua atas bumi sebagai fungsi nomor atom ditunjukkan dinormalisasi menjadi 10<sup>6</sup> atom Si. Hanya unsur-unsur

yang mungkin terlihat pada sedimen laut yang tidak tercemar yang ditampilkan. Elemen yang terdeteksi oleh pemindai inti saat ini digambarkan dalam blok biru pucat ( $Z > 12$ ). Perhatikan bahwa sejumlah elemen pembentuk batuan (Mg, Na, F, C, O dan H) berada di luar jangkauan deteksi pemindai inti saat ini karena penyerapan sinar-X yang signifikan. (Data milik Survei Geologi AS)

Dalam rentang pengukuran pemindai inti tipikal (Al-U) hanya elemen tertentu yang biasa ditemui dalam sedimen laut yang tidak tercemar. Ini adalah urutan kenaikan nomor atom—Al, Si, P, S, Cl (mencerminkan kadar air laut), K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As (jika diperkaya secara diagenetik), Br, Rb, Sr, Zr dan Ba—elemen pemantul yang biasa ditemukan pada batuan kerak dan sedimen

(Gbr. 2.11). Unsur utama yang muncul dalam jumlah yang signifikan adalah K, Ca dan Fe. Secara umum, unsur-unsur utama dapat dianggap mewakili input komponen sedimen. Fe, Ti, Si, K dan Al terjadi terutama pada silikat dan oksida terrigenous, sehingga membentuk beban detrital, biasanya berasal dari daratan melalui erosi batuan kontinental dan menunjukkan transportasi sedimen dari darat ke laut dalam (Gbr. 1).2.12). Si dan Ca mungkin memiliki asal biogenik laut, seringkali substansial secara volumetrik, sedangkan Fe dan Mn mungkin menunjukkan perubahan diagenetik. Berpotensi Al dapat dipengaruhi secara signifikan oleh efek matriks, seperti kadar air, yang menghasilkan jumlah yang tidak signifikan secara statistik, meskipun hal ini dapat dikurangi.



**Gambar 2.12** Jalur elemen ke dan di dalam lingkungan laut, dengan indikator lingkungan. Elemen terrigenous (Fe, Ti,

Si, K dan Al) biasanya berasal dari daratan dari erosi batuan kontinental, dan menunjukkan transportasi sedimen dari darat ke laut dalam. Si dan Ca dapat disuplai oleh produktivitas air permukaan dan secara volumetrik cukup besar. Letusan gunung berapi, arung jeram, aktivitas hidrotermal dan vulkanisme bawah laut juga merupakan sumber elemen penting. Diagenesis dan authigenesis dalam sedimen adalah proses penting untuk daur ulang elemen. (Dimodifikasi dari Rothwell1989)

Dengan menggunakan tabung Cr yang memberikan peningkatan signifikan dalam efisiensi eksitasi untuk elemen yang lebih ringan. Ti dapat digunakan untuk mengkarakterisasi komponen detrital. Fe mudah larut dan dapat diintegrasikan ke

dalam sulfida atau fosfat besi autigenik, oleh karena itu Ti, yang tidak sensitif terhadap redoks, dapat menjadi indikator beban detrital yang lebih baik.

Unsur minor mencakup berbagai logam transisi blok-d. Akumulasi logam transisi mungkin mencerminkan produktivitas pada saat penguburan (Finney et al.1988; Shaw dkk.1990). Hubungan antara produktivitas dan pengangkutan logam jejak mendukung penggunaannya sebagai pelacak fluks logam detrital dan telah menjadi subyek beberapa penelitian. Namun, akumulasi logam dalam sedimen tidak hanya tergantung pada fluks logam detrital, tetapi juga pada perubahan kondisi redoks sedimen yang akan mempengaruhi akumulasi dan siklus logam (Shaw et al.1990).

Survei literatur tentang pemindaian inti XRF sedimen laut (dari 1998 hingga pertengahan 2011) menunjukkan 60 elemen integral atau rasio telah digunakan untuk studi palaeoenvironmental atau proses (Tabel 2.4). Selain itu, dua elemen telah dikaitkan dengan kerentanan magnetik untuk mengenali proses autigenik dan diagenetik. Beberapa asosiasi/tren elemen dianggap sebagai indikator lingkungan yang penting (Tabel 2.5). Meja 2.6 merangkum asal, aplikasi, dan batasan proxy ini dan memberikan panduan bagi pengguna ITRAX untuk pemilihan dan potensi proxy elemen.

**Table 2.4** Elements and element ratios used as process and environmental proxies reported in the literature from 1998 to 2011

Element or ratio	Interpretation/use/indicator	References
Ca	Carbonate stratigraphy, prediction of $\delta^{18}\text{O}$ record, carbonate content	Arz et al. (2001a, b); Bahr et al. (2005); Bozzano et al. (2002); Brendryen et al. (2010); Coolen et al. (2009); Dorschel et al. (2007); Foubert and Henriot (2009); Funk et al. (2004b); Gebhardt et al. (2008); Heinrich et al. (2010); Helmke et al. (2005); Hepp et al. (2006); Hibbert et al. (2010); Hofmann et al. (2005); Jaccard et al. (2009); Jansen et al. (1998); Jorry et al. (2011); Kleiven et al. (2007); Krastel et al. (2006); Kwiecien et al. (2009); López-Martínez et al. (2006); MacLeod et al. (2001); Pálke et al. (2001); Peterson et al. (2000); Prins et al. (2000, 2001); Richter et al. (2001); Richter et al. (2006); Risebrobakken et al. (2006); Röhl and Abjams (2000); Slujs et al. (2011); West et al. (2004)
	Aragonite preservation/bottom-water corrosiveness/alkalinity/thermo/haline circulation changes/productivity	Bourget et al. (2011); Cheshire et al. (2005); Iambi et al. (2009, 2010); Kim et al. (2010); Møller et al. (2006); Rebolledo et al. (2008); Ren et al. (2009); Rooij van et al. (2007); Solignac et al. (2011); Soulet et al. (2011)
	Core correlation	Bahr et al. (2008); Kwiecien et al. (2008); Soulet et al. (2011)
	Marine transgression	Wolters et al. (2010)
Ca/Fe	Carbonate stratigraphy, timescale development, core correlation	Dorschel et al. (2005); Marsh et al. (2007); Pálke et al. (2001); Peck et al. (2007); Rothwell et al. (2006)
	Terrigenous turbidite mud discrimination, carbonate:detrital clay ratio	Hanebuth and Lantsch (2008); Iambi et al. (2009); Rooij van et al. (2011); Rothwell et al. (2006)
	Textural character/grading in turbidites, sediment fabric character, productivity	Rothwell et al. (2006); Vare et al. (2009)
	Variation in terrigenous sediment delivery	Nizou et al. (2010)
Ca/Cr+Fe	Core correlation	Eisele et al. (2008)
Ca/Ti	Calcium carbonate content	Prva et al. (2008)
	Relative changes in biogenic versus lithogenic sedimentation	Ingram et al. (2010)

**Table 2.4** (continued)

Element or ratio	Interpretation/use/indicator	References
Cu/Al	Calcium carbonate stratigraphy/calcium carbonate preservation Changes in biogenic/terrigenous contributions	Jaccard et al. (2005, 2010) Blanchet et al. (2009) Hebbeln et al. (2006)
Ca/K	Biogenic carbonate/illite variation	Hodell et al. (2008)
Ca/Sr	High detrital carbonate, ice-raftered layers (Heinrich Events)	Arz et al. (2001b)
Sr	Pteropod abundance Distinguishing between foraminiferal calcite and coralline aragonite	Foubert and Henriot (2009); Richter et al. (2006)
Sr/Ca	Marker of strictly biogenic origin	Zaragosi et al. (2006)
Fe	Presence of high-Sr aragonite (requires shallow-water source) Often correlates well with magnetic susceptibility Variations in terrigenous sediment delivery	Grove et al. (2010); Rothwell et al. (2006); Thomson et al. (2006) Jansen et al. (1998); Kuhlmann et al. (2004a); Westerhold et al. (2008) Arz et al. (1998, 1999, 2001b, 2003); Carlson et al. (2008); Foubert and Henriot (2009); Gil et al. (2006); Grütznier et al. (2003, 2005); Harff et al. (2011); Henrich et al. (2010); Hepp et al. (2006); Itambi et al. (2010); Jahn et al. (2005); Kaiser et al. (2007); Lamy et al. (2004); MacLeod et al. (2001); McGregor et al. (2009); Möller et al. (2006); Mohadi et al. (2007); Peterson et al. (2000); Rebolledo et al. (2008); Richter et al. (2001); Rincom-Martinez et al. (2010); Röhl et al. (2004, 2007); Vidal et al. (2002); Westerhold et al. (2005, 2007)
	Aeolian dust input/hinterland aridity/variation in wind strength	Andres et al. (2003); Arz et al. (2001b); Bozzano et al. (2002); Hanebuth and Heinrich (2009); Hanebuth and Lantzosch (2008); Helmke et al. (2008); Henrich et al. (2010); Jahn et al. (2003); Rohling et al. (2008)
	Changes in carbonate productivity, increased input from terrestrial sources, carbonate dissolution	Hofmann et al. (2005); Norris and Röhl (1999); Pflüke et al. (2001); Röhl and Abrams (2000); Westerhold et al. (2008); Zachos et al. (2010)
	Carbonate dissolution caused by poor deep-water ventilation	Holbourn et al. (2005, 2007); Westerhold and Röhl (2009)
	Rainfall and run-off proxy	Haug et al. (2001); Kissel et al. (2001); Lamy et al. (2001); Revel et al. (2010)

**Table 2.4** (continued)

Element or ratio	Interpretation/use/indicator	References
	Climate—paleoceanographic cycles	Rohli et al. (2001)
	Identification of pyrite layers	Seeborg-Elverfeldt et al. (2005)
	Identification of palaeo-oxidation fronts	Richter et al. (2006)
	Identification of hard grounds	Richter et al. (2006)
	Volcanic debris and tephra	Peck et al. (2007)
	Ice-nifted debris	Peck et al. (2007)
	Sediment density	Agnihotri et al. (2008)
	Turbidite provenance and correlation	Frenz et al. (2009)
	Reducing conditions on seafloor	Stuijs et al. (2009)
Fe/Ca	Variations in terrigenous sediment delivery, hinterland climate, detrital:carbonate ratio	Adgebie et al. (2003); Ariz et al. (1998; 1999); Dickson et al. (2010); Hebbeln and Cortes (2001); Rogerson et al. (2006a, b)
	Aeolian dust input	Hanebuth and Heinrich (2009)
	Changes in hinterland land use	McGregor et al. (2009)
Fe/Si	Terrigenous input to Antarctic sediments (SI = diatom frustules)	Konfirst et al. (2011)
Fe/Al	Anoxic bottom waters	Spooforth et al. (2008)
Fe/K	Basaltic material in IRD	Kuijpers et al. (2003)
	Changes in terrigenous mineralogy	Blanchet et al. (2009)
	Hinterland humidity and rainfall, aeolian dust provenance, enhanced fluvial transport	Zarriess and Mackensen (2010); Zarriess et al. (2011)
Fe/ $\kappa^a$	Intensity of magnetite dissolution, identification of diagenetically-affected layers, sub-oxic magnetite diagenesis, reductive diagenesis	Funk et al. (2004a, b); Hepp et al. (2009); Hofmann et al. (2005); Hofmann and Fabian (2007); Itumbi et al. (2010); Land et al. (2011)

**Table 2.4** (continued)

Element or ratio	Interpretation/use/indicator	References
Fe/Ti	Detection of iron relocation	Blanchet et al. (2009); Funk et al. (2004a, b); Hepp et al. (2009); Kuhlmann et al. (2004a); Land et al. (2011); Richter et al. (2006)
	Pyrite authigenesis	Thomson et al. (2006)
	Changes in terrigenous mineralogy	Blanchet et al. (2009)
	Fluvial v. aeolian terrigenous input	Iambi et al. (2010)
	Sediment provenance	Monien et al. (2010)
Fe/Zr	Hinterland precipitation	Hanebuth and Lantusch (2008)
Fe/Rb	Mobilisation of Fe during redox-related diagenesis	Rothwell et al. (2006)
Al/Si	Clay content	Hoang et al. (2010)
Al/Ca	Terrigenous input variability	Nizou et al. (2011)
Si	Terrigenous or productivity indicator	Rothwell et al. (2006)
	Variation in terrigenous sediment delivery	Blanchet et al. (2007); Kleiven et al. (2007)
	Turbidite provenance	Frenz et al. (2009)
Si/Ti	Proxy for biogenic silica content	Agnihotri et al. (2008); Marsh et al. (2007)
Si/Ca	Aeolian dust input	Hanebuth and Heinrich (2009)
Si/Sr	Ice-rafted layers	Hodell et al. (2008)
Si/Al	Wind strength	Iambi et al. (2009)
	Changes in aluminosilicates	Tisserand et al. (2009)
	Biogenic production/export	Dickson et al. (2010)

**Table 2.4** (continued)

Element or ratio	Interpretation/use/indicator	References
Ti	Variations in terrigenous sediment delivery	Adgeybe et al. (2003); Arz et al. (1998, 1999, 2001b, 2003); Beg et al. (2010); Blanchet et al. (2007); Carlson et al. (2008); Cheshire et al. (2005); Denis et al. (2006); Harff et al. (2011); Hepp et al. (2006); Iambi et al. (2010); Jaccard et al. (2009); Jansen et al. (1998); MacLeod et al. (2001); Marsh et al. (2007); Rebolledo et al. (2008); Rincón-Martínez et al. (2010); Teodoru et al. (2007)
	Rainfall and run-off proxy	Chiessi et al. (2009); Haug et al. (2001, 2003); Kissel et al. (2010); Petersen et al. (2000); Revel et al. (2010)
	Aeolian dust input/hinterland aridity	Arz et al. (2001b); Iambi et al. (2009); Rohling et al. (2008); Xu et al. (2008)
	Sediment density	Agnihotri et al. (2008)
	Tephra layers	Westerhold et al. (2009)
	Sediment provenance	Monteno-Serrano et al. (2010)
	Melting sea ice	Solignac et al. (2011)
	Variations in terrigenous sediment delivery, hinterland climate	Arz et al. (1998, 1999); Bahr et al. (2005, 2008); Beg et al. (2010); Bourget et al. (2008); Henrich et al. (2010); Hoang et al. (2010); Jäschke et al. (2007); Kwiecien et al. (2009); Tjallingii et al. (2010)
	Wind strength, aeolian dust input	Pienau et al. (2010, 2011); Romero et al. (2008)
	Ice-melted material (Heinrich events/melt-water discharges)	Lebreiro et al. (2009); Soulet et al. (2011)
Ti/Al	Variation in aeolian input, wind intensity	Jimenez-Espejo et al. (2007a); Jullien et al. (2007); Tisserand et al. (2009); Ziegler et al. (2009)
	Increase in particle size, environmental energy changes	Spooforth et al. (2008)
	Continental precipitation	Iambi et al. (2009)

**Table 2.4** (continued)

Element or ratio	Interpretation/use/indicator	References
Ti/K	Variations in sediment source or grain-size character, identification of ice-rafterd sediment	Brendryen et al. (2010); Prins et al. (2001); Siani et al. (2010); Spof-forth et al. (2008)
Ti/Fe	Aeolian dust transport and wind strength	Zarriss and Mackensen (2010)
Ti/Rb	Sediment provenance	Konfirst et al. (2011)
Ti/Sr	Increased heavy resistate minerals	Rothwell et al. (2006)
w/Ti	Terrigenous versus biogenic supply	Zaragosi et al. (2006)
Zr	Authigenesis	Land et al. (2011)
Zr/Ti	Tephra layers	Westerhold et al. (2009)
Zr/Rb	Presence of volcanic phases, tephra	Marsh et al. (2007)
Zr/Sr	Increased heavy resistate minerals	Rothwell et al. (2006)
Zr/Fe	River floods	Wang et al. (2011)
Mn	Ice-rafterd debris	Hodell et al. (2010)
	Sediment provenance	Konfirst et al. (2011)
	Identification of redox transitions	Hofman et al. (2005); Jansen et al. (1998); Rey et al. (2008); Richter et al. (2006); Wolters et al. (2010)
Mn/Fe	Variations in water column ventilation and riverine input	Lowemark et al. (2008); O'Regan et al. (2010)
Mn/Ti	Identification of redox transitions, sub-oxic diagenesis	Marsh et al. (2007)
	Identification of redox transitions	Funk et al. (2004b); Hepp et al. (2009); Land et al. (2011); Rey et al. (2008); Thomson et al. (2006)
Mn/Al	Change in oxygenation levels	Spofforth et al. (2008)
	Identification of redox transitions	Jacand et al. (2009)
K	Ash layers	Patilke et al. (2001)
	Indicator of terrigenous supply	Harff et al. (2011); Hepp et al. (2006); Holzwarth et al. (2010); Kleiven et al. (2007); Kuhlmann et al. (2004b); Kujau et al. (2010); Kwiecien et al. (2009)

**Table 2.4** (continued)

Element or ratio	Interpretation/use/indicator	References
	Land aridity/humidity	Romero et al. (2008)
	Turbidite provenance and correlation	Frenz et al. (2009)
	Sediment provenance	Montero-Serrano et al. (2010)
K/Ti	Changes in acidic/basaltic terrigenous sources	Hodell et al. (2010); Richter et al. (2006)
	Sediment provenance	Dickmann et al. (2008); Kujau et al. (2010); Monien et al. (2010)
	Intensity of weathering and erosion	Piva et al. (2008)
K/Ca	Aeolian dust input	Hanebuth and Heinrich (2009)
	Ice-ratified layers (Heinrich events)	Lebreiro et al. (2009)
	Variations in terrigenous sediment delivery	McGregor et al. (2009)
K/Rb	May be enhanced in turbidite muds	Rothwell et al. (2006)
K/Al	Continental run-off/chemical weathering	Clift et al. (2008); Dickson et al. (2010)
	Provenance changes	Spofforth et al. (2008)
Zn	Source areas, anthropogenic pollution	Hebbeln et al. (2003); Cagge and Austin (2010)
Ba	Export palaeoproductivity	Gebhardt et al. (2008); Jaccard et al. (2009); Rohl et al. (2007); Ziegler et al. (2009)
	Core correlation	Rohl et al. (2007)
	Oil-field discharges	Breter et al. (2010)
Ba/Ca	Aragonite in corals	Grove et al. (2010)
Ba/Al	Productivity	Hillenbrand et al. (2009); Jaccard et al. (2005, 2010)
	Correlation with ice core records for age modelling	Galbraith et al. (2008)
Ba/Ti	Productivity	Jaccard et al. (2005); Thomson et al. (2006)
Cu/Rb	Diagenetic mobilisation of copper	Rothwell et al. (2006)
Cu/Ti	Post-depositional oxidation of organic-rich layers	Thomson et al. (2006)

**Table 2.4** (continued)

Element or ratio	Interpretation/use/indicator	References
As	Presence of pyrite	Rothwell et al. (2006); Thomson et al. (2006)
S	Identification of redox transitions, precipitation of pyrite	Richter et al. (2006)
	Presence of pyrite	Blanchet et al. (2007)
	Reducing seafloor conditions/bottom-water anoxia	Harff et al. (2011); Sluijs et al. (2009)
S/Cl	Pyrite authigenesis, enrichment in organic matter	Thomson et al. (2006)
Rb	Increased clay contribution to sediments	Rothwell et al. (2006)
Br	Presence of organic matter, marine organic carbon content, productivity	Caley et al. (2011); McHugh et al. (2008); Ren et al. (2009); Ziegler et al. (2008, 2009)
Br/Cl	Presence of organic-rich layers, increased porosity	Rothwell et al. (2006); Thomson et al. (2006)
Br/Tl	Productivity	Agnihotri et al. (2008)

<sup>a</sup> Iron/susceptibility ratio

**Table 2.5** Environmental interpretation using geochemical proxy data

Environment indicators	Elemental indicators	Supporting indicators	References
Reducing conditions, anoxic or suboxic bottom waters	High Fe/Al, high S, high Fe/S, elevated trace element/Al ratios, high As	High TOC, framboidal pyrite, megascopic chemical laminae, reduction haloes	Harff et al. (2011); Stuifs et al. (2008); Spöf-forth et al. (2008)
Influx of terrigenous material	High Al, Si, Fe, K and Ti, low Cu/Fe, high Fe/Ca, high Ti/Ca	Textural changes, graded beds, increased magnetic susceptibility, low sediment colour reflectance	Arz et al. (2001b, 2003); Bahr et al. (2008); Bozzano et al. (2002); Carlson et al. (2008); Chiessi et al. (2009); Denis et al. (2006); Dieksen et al. (2010); Hanebuth and Lantzech (2008); Harff et al. (2011); Iambi et al. (2009, 2010); Kissel et al. (2010); Moller et al. (2006); Rebelledo et al. (2008); Rogerson et al. (2006a, b); Romero et al. (2008)
Aeolian dust input, hinterland aridity, wind strength	High Fe, high Ti, high Ti/Al, high Cu/Ti, high Si/Al, low Al/Ca, low Fe/K, high Ti/Fe, high Ti/Ca, high K, high Fe/Ca, high Si/Ca, high K/Ca	Coarser sediment particles, increased magnetic susceptibility, iron-coated <i>waistengquartz</i> (off-shore desert areas)	Andres et al. (2003); Arz et al. (2001b, 2003); Bozzano et al. (2002); Hanebuth and Heinrich (2009); Hanebuth and Lantzech (2008); Helmke et al. (2008); Iambi et al. (2009, 2010); Iambi et al. (2003); Jullien et al. (2007); Nizou et al. (2010, 2011); Pierau et al. (2010, 2011); Revel et al. (2010); Romero et al. (2008); Tisserand et al. (2009); Xu et al. (2008); Jiménez-Espejo et al. (2007a)
Humid hinterland	Low Fe, high Al/Ca, high Ti/Ca	Coarser sediment particles, increased magnetic susceptibility, higher amounts of land-derived organic matter evidenced by C/N ratios, freshwater and benthic diatoms, presence of continental-derived organisms, e.g. crysophycean cysts and phytooliths	Helmke et al. (2008); Jaeschke et al. (2007); Nizou et al. (2011)
Hinterland precipitation and river runoff	Fe/Al, high Fe, high Ti, Ti/Al, high Zr/Rb, K, high Fe/K, high K		Haug et al. (2001); Holzwarth et al. (2010); Iambi et al. (2009); Jahn et al. (2005); Kissel et al. (2010); Kuhlmann et al. (2004b); Lamy et al. (2001); Petersen et al. (2000); Wang et al. (2011); Zarnitsess et al. (2011)

**Table 2.5** (continued)

Environment indicators	Elemental indicators	Supporting indicators	References
Ice-melted debris	High Ca/Sr (if rich in detrital carbonate), high Si/Sr (if rich in silicates), high Ti, high Ti/Ca, high K/Ca, high Fe/Ca, high Al	Coarse angular poorly sorted siliceous or lithic grains with glacial origin microfeatures (e.g. linear step-like fractures, striations), increased magnetic susceptibility, megascopic dropstones with or without deformation structures, increases in bulk density	Hodell et al. (2008); Lambi et al. (2009); Jaeschke et al. (2007); Lebreiro et al. (2009)
Glacial-interglacial transitions	Abupt anti-correlated changes in Ca, Fe and Ti	Changes in grey-scale reflectance, sediment lightness ( $I^*$ values), changes from cold-water to warm-water foraminifer species, changes in lithology, changes in carbonate dissolution	Hepp et al. (2006)
Volcanic ash layers	High Ti and Zr (ash layers with low Ti and high Zr composition point to alkaline magma type)	Magnetic susceptibility peaks, mega- and microscopic volcanic glass shards, coarser grain-size, presence of accessory minerals	Westenhold et al. (2009)
Biogenic silica	High Si/Ti, high Si/Al	Siliceous microfossils (diatoms, radiolarians, silicoflagellates, and spicules), increased porosity and lower grain density and compressional velocity	Agnihotri et al. (2008); Dickson et al. (2010); Marsh et al. (2007)
Organic productivity	High Br/Ti, high Br, high Ba, high Ba/Al, high Ca, high Ba/Ti	Higher water contents and plasticity, lower wet bulk densities, higher undisturbed shear strength, redox-sensitive features such as oxidation fronts and haloes, presence of authigenic gypsum, dark colour, decreased lightness ( $I^*$ values), rust-brown streaks or laminae	Agnihotri et al. (2008); Caley et al. (2011); Hillenbrand et al. (2009); Lambi et al. (2010); Ren et al. (2009); Thomson et al. (2006); Ziegler et al. (2009)
High salinity	High Sr	Anagomic and evaporitic crusts, laminated or partially laminated sediments	Arz et al. (2001b, 2003)

**Tabel 2.6** Asal, aplikasi, dan batasan proxy unsur yang ditemukan di sedimen laut

### **Kalsium (Ca)**

Asal: Mungkin biogenik atau detrital, meskipun sumber biogenik secara volumetrik jauh lebih penting. Ca sebagai  $\text{CaCO}_3$  digunakan sebagai bahan uji untuk kelompok plankton laut yang ada di mana-mana, terutama foraminifera dan coccolithophorids. Integral Ca adalah proksi yang diakui untuk produktivitas lautan dan variasi Ca biasanya mencerminkan stratigrafi  $\text{CaCO}_3$  di inti pelagis. Sumber detrital mungkin penting di perairan dekat pantai dan muara, misalnya Rebolledo et al. (2008) menemukan sekitar setengah kandungan Ca di beberapa sedimen

Fjord Chili terkait dengan karbonat dengan sisanya berasal dari pelapukan plagioklas di DAS fjord.

Menggunakan: Ca biasanya anti-korelasi dengan Fe dan elemen terrigenous lainnya (misalnya MacLeod et al. 2001) sebagai modulasi iklim produktivitas biasanya mengarah ke Ca rendah selama glasial dan nilai yang lebih tinggi selama interglasial (misalnya Arz et al. 2001b, 2003; Gebhardt dkk.2008; Rooij van dkk.2007). Jadi Ca umumnya merupakan indikator iklim yang efektif dan efisien untuk membangun kerangka stratigrafi (misalnya Jorry et al.2011; Kwiecien dkk.2008). Ca yang lebih rendah mungkin berkorelasi dengan pelarutan karbonat dan/ atau pengenceran oleh bahan terrigenous. Pelarutan Ca dapat

memberikan proksi untuk korosi dasar air (terutama jika didukung oleh pelarutan foraminifer) dan karenanya alkalinitas (misalnya Gebhardt et al.2008) dan berhubungan dengan perubahan massa air laut (misalnya Arz et al. 2001a). Asal detrital Ca dapat disimpulkan dengan korelasi dengan Fe (misalnya Röhl et al. 2004) untuk melihat apakah Ca mencerminkan pasokan yang luar biasa. Karbonat biogenik dan detrital dapat dibedakan dengan Ca/Sr, karena Sr difiksasi oleh organisme yang mengapur pada saat yang sama dengan Ca sehingga dapat digunakan sebagai penanda asal biogenik. Co-variasi Ca dan Sr menunjukkan Ca terutama bersumber dari  $\text{CaCO}_3$  biogenik (misalnya Carlson et al.2008)

Batasan: Variasi Ca, khususnya di lingkungan marginal, mungkin mencerminkan pengenceran oleh material yang luar biasa daripada perubahan produktivitas Revel dkk. (2010) ditemukan Ca rendah selama periode pluvial di inti dari tepi sungai Nil, ditafsirkan terutama karena pengenceran terrigenous. Fasies yang kaya karbonat, yang terjadi secara sistematis selama periode glasial/ kering dicirikan oleh penurunan drastis dalam laju akumulasi, yang diinterpretasikan sebagai cerminan penurunan intensitas banjir Nil yang signifikan.

Mengukur jumlah Ca: Jumlah Ca dapat dikonversi ke konsentrasi  $\text{CaCO}_3$  dengan analisis sampel diskrit dan analisis regresi López-Martínez dkk. (2006) mengonversi

intensitas Ca menjadi konsentrasi  $\text{CaCO}_3$  (wt.%) dengan menerapkan persamaan regresi yang diturunkan dari korelasi linier ( $r=0,94$ ) pengukuran pemindai dan 100 analisis  $\text{CaCO}_3$  LECO pada sampel diskrit dalam inti Pleistosen Akhir dari Situs ODP 1060 (Blake Outer Ridge, NEAtlantic). Kandungan  $\text{CaCO}_3$  berhubungan dengan produktivitas. Perubahan  $\text{CaCO}_3$  di Situs ODP 1060 menunjukkan pola Dansgaard/Oeschger dengan nilai yang lebih tinggi selama interstadial Greenland

#### Aplikasi dan literatur

- Stratigrafi kalsium karbonat

Coolen dkk. (2009); Dorschel dkk. (2007); Foubert dan Henriët (2009); Henrich dkk. (2010); Hibbert dkk. (2010); Kwiecien dkk. (2008); Risebrobakken dkk. (2006);

Rebolledo dkk. (2008 ); Ziegler dkk. (2009)

- Produktivitas laut

Cheshire dkk. (2005); Ren dkk. (2009);  
Salignac dkk. (2011)

- Studi iklim

Arz dkk. (2001b, 2003); Gebhardt dkk.  
(2008); Jorry dkk. (2011); Kim dkk. (2010);  
Rooij van dkk. (2007); Rebolledo dkk.  
(2008)

- Pelarutan dan pengenceran karbonat.  
Korosifitas/alkalinitas air dasar

- Perubahan massa air laut

Arz dkk. (2001a); Gebhardt dkk. (2008);  
Rohl dkk. (2000)

- Pasokan detrital Ca

Abrantes dkk. (2008); Carlson dkk. (2008);  
Rohl dkk. (2004)

- Pelestarian pteropoda dan iklim

pedalaman

Bourget dkk. (2011); Klöcker dan Henrich (2006); Pourmand dkk. (2004); Prins dkk. (2000); Sirocko dkk. (1996)

## **Ca/Fe**

Menggunakan: Ca/Fe mencerminkan karbonat biogenik: tanah liat detrital rasio dan banyak digunakan untuk menentukan stratigrafi karbonat dan produktivitas di inti pelagis. Juga digunakan untuk membedakan lumpur pelagis dan lumpur yang diendapkan ulang dan menilai karakter tekstur dalam sekuens yang mengandung turbidit (Rothwell et al.

2006). Kedua elemen ini masing-masing mencerminkan produksi laut dan input luar biasa. Penggunaan utama Ca/Fe adalah sebagai proksi untuk pengiriman sedimen terrigenous (Fe) dibandingkan dengan Ca asal laut (misalnya Nizou et al. 2010) meskipun perawatan diperlukan karena Fe sensitif terhadap redoks. Co-variants Fe dan indikator terrigenous lainnya (misalnya Ti, K) akan menunjukkan kepentingan relatif dari diagenesa efek. Korelasi ekskursi Ca/Fe dengan anomali, ditumpangkan pada iklim jangka Panjang sinyal, mungkin alat asal yang berpotensi berguna (misalnya Peck et al. 2007).

## **6. Fe, Ti dan Suseptibilitas Magnetik**

Dari sifat fisik yang secara rutin dicatat selama analisis inti, kerentanan magnetik bility, , telah terbukti paling jelas berkorelasi dengan

kelimpahan elemen tertentu. Umumnya kerentanan magnetik mencerminkan adanya konsentrasi mineral besi, dengan penekanan pada fase feromagnetik. Nilai intensitas dilaporkan dalam satuan tak berdimensi.

Suseptibilitas magnetik adalah derajat magnetisasi dalam menanggapi medan magnet yang diterapkan, dan tiga kategori magnetisasi diakui:

- **Diamagnetisme (bukan magnet)** Mineral diamagnetik sedikit ditolak oleh medan magnet, tidak mempertahankan magnetisasi, menunjukkan kerentanan magnetik negatif dan dianggap nonmagnetik. Contohnya adalah kuarsa, kalsit, plagioklas, apatit.
- **Paramagnetisme** (magnetisme lemah tapi sementara) Mineral paramagnetik dimagnetisasi/ditarik dengan lemah ke

medan magnet, tetapi tidak mempertahankan magnetisasi. Hal ini karena beberapa unsur seperti Fe, Ti, Mn, Cr, V, Co, Ni, dan Cu dapat memberikan magnet lemah dalam medan magnet. Mineral yang mengandung unsur-unsur ini mungkin bersifat magnetis lemah dan dipisahkan satu sama lain menggunakan pemisah magnetik. Namun, mineral paramagnetik hanya menunjukkan magnetisme di bawah medan magnet luar. Ketika medan dihilangkan, mineral tidak menunjukkan kemagnetan. Contohnya adalah piroksen, amfibol, biotit, garnet

- **Ferromagnetisme/ferrimagnetisme**  
(magnet permanen) Mineral feromagnetik sangat tertarik ke medan magnet dan mempertahankan magnetisasi setelah medan dihilangkan, dan menunjukkan kerentanan magnet positif yang tinggi.

Mineral feromagnetik yang paling penting adalah Fe-Ti oksida (ulvospinel, ilmenit, pseudobrookite, magnetit, hematit), maka Ti dan Fe, proksi terrigenous yang penting, umumnya berkorelasi erat dengan kerentanan. Zat feromagnetik menunjukkan perilaku yang mirip dengan feromagnet tetapi memiliki urutan magnetik yang berbeda.

Suseptibilitas magnetik mencerminkan konsentrasi mineral Fe dan Ti, dengan penekanan pada spesies ferri/ferromagnetik (Kent 1982; Doh dkk.1988; dan lain-lain). Pembubaran diagenetik reduktif Fe adalah mineral-selektif dan mengarah ke pembubaran bertahap mineral besi utama magnetik Fe seperti magnetit, maghemite dan hematit. Besi besi yang dihasilkan umumnya mengendap sebagai Fe paramagnetik 3+oxyhydroxides, tetapi juga dapat

membentuk magnetit biogenik (Smirnov dan Tarduno 2000). Variasi dalam karena itu dapat mencerminkan variasi dalam input utama ferbahan romagnetik atau alterasi diagenetik. Pemindaian inti XRF sebagian besar tidak bias oleh mineralogi dan tidak mengikuti variasi kerentanan karena perubahan, atau konversi, dari spesies besi yang sangat magnetis menjadi magnet yang lemah. Dengan menggabungkan dengan Fe terukur XRF, interval di mana konversi tersebut terjadi karena reduksi Fe tion dapat diidentifikasi (Funk et al. 2004a). Normalisasi ke Ti akan menyoroiti pergeseran positif dalam sinyal karena pengendapan magnetit biogenik. Nilai mutlak dari rasio ini akan tergantung pada karakteristik sumber mineral magnetik lokal dan sedimen komposisi. Korelasi dan Fe disajikan oleh Abrantes et al. (2008), Kuhlmann dkk. (2004a) dan Hofmann dkk. (2005).

Meskipun, jumlah Fe umumnya berkorelasi baik dengan , dalam korelasi inti-ke-inti Fe umumnya lebih sensitif karena, tidak seperti , kandungan Fe total tidak bergantung pada redoks. negara bagian (misalnya Jansen dan Dupont 2001; Westerhold dkk.2007). Pengukuran kerentanan magnetik sensitif terhadap keadaan oksidasi mineral yang mengandung Fe serta proporsi kalsium karbonat diamagnetik — menunjukkan bahwa rekaman XRF Fe mungkin menunjukkan sinyal yang jauh lebih jelas daripada nilai kerentanan. Namun, kedua parameter menunjukkan fitur yang sama dan polaritas yang sama (yaitu Fe tinggi akan berkorelasi dengan tinggi ). Richter dkk. (2001) menunjukkan tren paralel jangka panjang dan Fe, meskipun profilnya berbeda secara detail. Puncak Fe dan mungkin tidak memiliki amplitudo relatif yang sama, atau terjadi persis pada kedalaman inti yang sama. Richter dkk. (2001) mencatat puncak

yang tajam di dasar kekeruhan bertepatan dengan tingkat penghitungan Fe yang sangat rendah, dan Fe minima ini ditafsirkan sebagai artefak yang terkait dengan variabilitas ukuran butir.

Kerentanan magnetik dapat merekam perubahan kecil dalam jumlah lapisan besi mineral lempung dan butir kuarsa (Sarnthein et al. 1982), menurunkan nilai catatan potensial sebagai catatan masukan debu di udara. Namun, penggunaan sebagai proksi untuk debu aeolian memerlukan konfirmasi dengan indikator debu independen. Misalnya, Rohling et al. (2008) menggunakan Fe dan Ti untuk memvalidasi catatan Red Inti laut sebagai proxy untuk input debu aeolian. Variabilitas dalam konten Fe dikaitkan dengan fluktuasi hematit, dicerminkan oleh also, yang juga berkorelasi kuat dengan Ti, proxy yang banyak digunakan untuk debu aeolian

di seluruh Mediterania—wilayah Timur Tengah (misalnya Wehausen dan Brumsack 2000; Ivanochko dkk.2005).

Suseptibilitas magnetik tidak hanya dikendalikan oleh konsentrasi mineral feromagnetik tetapi juga dipengaruhi oleh konsentrasi karbonat, yaitu peningkatan karbonat. dapat mengurangi nilai (misalnya Andrews dan Tedesco 1992; Hofmann dkk.2005), karenanya Catatan Ca mungkin berbanding terbalik dengan Fe dan . Tetapi anti-korelasi ini mungkin tidak tegas karena komponen non-magnetik lainnya dapat mempengaruhi Ca dan anti-corhubungan (Helmke et al. 2005). Perbedaan kecil dalam variasi sinyal antara , Fe dan Ca mungkin konsisten antara inti dan dengan demikian berguna untuk tujuan korelasi (Hofmann et al. 2005).

Proses diagenesa dapat secara signifikan

mempengaruhi data dan Fe, terutama finepembubaran magnetit berbutir karena oksidasi karbon (Kuhlmann et al. 2004a). Perbandingan dengan Ti (Fe/Ti) diperlukan untuk mengkonfirmasi catatan Fe, karena Ti secara diagenetik inert. Diagenesis reduktif pasca pengendapan dapat mereduksi mineral Fe ferimagnetik erals untuk senyawa besi paramagnetik berkurang . Karena laju difusi kecil, diagenesis meningkatkan Fe/k di atas nilai konstanta karakteristik untuk yang tidak berubah konsentrasi Fe lokal berubah sedikit selama proses ini. Akibatnya, reduktif fase terrigenous (Hofmann et al. 2005).

## **7. Penutup**

Pengembangan pemindai inti XRF telah menyebabkan revolusi dalam analisis lingkungan selama dua dekade terakhir karena kemampuan, kecepatan, dan resolusinya. Memang, pemindai

inti XRF sekarang menempati peringkat sebagai salah satu alat paling kuat di kotak peralatan para ilmuwan lingkungan. Penerapannya dalam geologi kelautan telah membawa kemajuan besar dalam memahami iklim masa lalu dan proses iklim, meteorologi, sedimentologi dan oseanografi dengan detail yang belum pernah terjadi sebelumnya.

Sebuah tinjauan literatur ilmu kelautan menggunakan pemindai inti menunjukkan 60 integral atau rasio elemen yang berbeda telah digunakan untuk studi palaeoenvironmental atau proses. Beberapa di antaranya (misalnya Ca, Ca/Fe, Fe, Ti) telah digunakan secara luas, hampir secara rutin, digunakan sebagai proxy untuk kandungan karbonat atau pengiriman sedimen terrigenous, yang lain adalah proxy penting untuk produktivitas (misalnya Ba, Ba/Al, Ba/Ti, Br/Ti), tetapi beberapa memiliki aplikasi

yang lebih terbatas. (misalnya dalam studi diagenesis dan authigenesis).

Namun, penyajian dan analisis data pemindai inti bukanlah hal yang sepele. Penggunaan awal integral elemen utama (misalnya Ca dan Fe) untuk merekam kalsium karbonat atau pengirisan sedimen terrigenous telah digantikan oleh pelaporan rutin sebagai rasio yang dinormalisasi untuk meniadakan efek jumlah tertutup. Kesulitan statistik rasio karena asimetri mereka karena tidak ada 'hukum' tentang bagaimana rasio harus dipesan menyebabkan Weltje dan Tjallingii (2008) untuk mengusulkan intensitas rasio log sebagai sinyal yang paling mudah ditafsirkan dari perubahan relatif dalam komposisi elemen, dan yang paling kecil kemungkinannya untuk menghasilkan kesalahan interpretasi.

Proksi elemen yang diperoleh pemindai inti telah

terbukti sangat berharga dalam menyediakan data yang kuat tentang perubahan lingkungan dan proses yang tercatat dalam sedimen laut, khususnya perubahan dalam masukan yang luar biasa (dan kesimpulan iklim terkait) dan produktivitas, tetapi peringatan berlaku dan beberapa proksi lebih andal daripada yang lain. Singkatnya:

**Variasi dalam pengiriman sedimen terrigenous—Fe tinggi, K atau Ti, Ca/Fe rendah, Fe/Ca tinggi, Ti/Ca tinggi.** Meskipun Fe telah banyak digunakan, ia peka terhadap redoks dan karenanya dapat dipengaruhi oleh proses diagenetik. Dengan demikian Ti yang tidak sensitif terhadap redoks adalah pilihan yang lebih baik untuk mengukur fluks sedimen terrigenous, terutama sebagai proxy curah hujan dan limpasan. Namun kedua elemen dapat dipengaruhi oleh pemadatan dan variasi kadar air,

menghasilkan nilai palsu yang lebih rendah menuju puncak inti.

**Indikator produktivitas—Ba tinggi, Br, Ca, Br/Ti tinggi, Ba/Al tinggi, Ba/Ti tinggi.** Ba adalah proksi yang paling umum digunakan untuk produktivitas ekspor, meskipun Ba dapat dipengaruhi oleh kehilangan pasca pengendapan terutama di lingkungan suboksik dan anoksik yang dipengaruhi oleh penipisan sulfat seperti yang terlihat di banyak tepi benua, di mana kandungan karbon organik yang relatif tinggi menghasilkan potensi redoks yang lebih rendah di kedalaman dangkal. Penilaian produktivitas membutuhkan pendekatan multi-proksi dan jika memungkinkan, pengukuran karbon organik dan opal biogenik. Variasi Ca mungkin mencerminkan pengenceran yang luar biasa daripada perubahan produktivitas, terutama di lingkungan marjinal.

Makalah ini telah meninjau penerapan rangkaian proxy yang luas untuk sedimen laut dengan tujuan menyediakan pengguna pemindai inti dengan primer tentang asal, penggunaan, dan potensi keterbatasannya, untuk memandu pemilihan proxy dan membantu interpretasi catatan pemindai inti XRF dari sedimen laut.

## **Referensi**

Abrantes F, Alt-Epping U, Lebreiro S, Voelker A, Schneider R (2008) Sedimentological record of tsunamis on shallow-shelf areas: the case of the 1969 AD and 1755 AD tsunamis on the Portuguese Shelf off Lisbon. *Mar Geol* 249:283–293. doi:10.1016/j.margeo.2007.12.004

Adgebie AT, Schneider RR, Röhl U, Wefer G (2003) Glacial millennial-scale fluctuations in central African precipitation recorded in terrigenous sediment supply and freshwater signals offshore Cameroon. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 197:323–333. doi:10.1016/S0031-0182(03)00474-7

Adkins J, de Menocal P, Eshel G (2006) The “African humid period” and the record of marine upwelling from excess  $^{230}\text{Th}$  in Ocean Drilling Program Hole 658C. *Paleoceanography*

21:PA4203. doi:10.1029/2005PA001200

Aitchison J (1982) The statistical analysis of compositional data (with discussion). *J Roy Stat Soc B* 44:139–177

Aitchison J (1986) The statistical analysis of compositional data. Chapman and Hall, London

Agnihotri R, Altabet MA, Herbert TD, Tierney JE (2008) Subdecadally resolved paleoceanography of the Peru margin during the last two millennia. *Geochem Geophys Geosyst* 9:Q05013. doi:10.1029/2007GC001744

Amorosi A, Centineo CM, Dinelli E, Lucchini F, Tateo F (2002) Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po Plain. *Sediment Geol* 151:273–292

Andres MS, Bernasconi SM, McKenzie JA, Röhl U (2003) Southern Ocean deglacial record supports global Younger Dryas. *Earth Planet Sci Lett* 216:515–525. doi:10.1016/S0012-821X(03)00556-9

Andrews JT, Tedesco K (1992) Detrital carbonate-rich sediments, northwestern Labrador Sea: implications for ice-sheet dynamics and iceberg rafting (Heinrich) events in the North Atlantic. *Geology* 20:1087–1090

Arrhenius G (1952) Sediment cores from the East Pacific. In: Pettersson H (ed) *Reports of the Swedish Deep-Sea Expedition (1947–1948)*, Elanders Boktryckeri Aktiebolag, Göteborg

Arz HW, Pätzold J, Wefer G (1998) Correlated millennial-scale changes in surface hydrography

and terrigenous sediment yield inferred from last-glacial marine deposits off Brazil. *Quat Res* 50:157–166

Arz HW, Pätzold J, Wefer G (1999) Climatic changes during the last deglaciation recorded in sediment cores from the northeastern Brazilian Continental Margin. *Geo Mar Lett* 19:209–218. doi:10.1007/s003670050111

Arz HW, Gerhardt S, Pätzold J, Röhl U (2001a) Millennial-scale changes of surface- and deep-water flow in the western tropical Atlantic linked to Northern Hemisphere high-latitude climate during the Holocene. *Geology* 29:239–242. doi:10.1130/0091-7613(2001) 02920CO;2

Arz HW, Pätzold J, Moammar MO, Röhl U (2001b) Late Quaternary climate records from the Northern Red Sea: results on gravity cores

retrieved during the R/V METEOR Cruise M44/3.  
J King Abdulaziz Univ Mar Sci 12:101–113

Arz HW, Pätzold J, Müller PJ, Moammar MO  
(2003) Influence of Northern Hemisphere climate  
and global sea level rise on the restricted Red Sea  
marine environment during termination I.  
Paleoceanography 18:1053.  
doi:10.1029/2002PA000864

Arz HW, Lamy F, Pätzold J (2006) A pronounced  
dry event recorded around 4.2 ka in brine  
sediments from the northern Red Sea. Quat Res  
66:432–441. doi:10.1016/j.yqres.2006.05.006

Backman J, Jakobsson M, Frank M, Sangiorgi F,  
Brinkhuis H, Stickley C, O'Regan M, Løvlie R,  
Pälike H, Spofforth D, Gattacecca J, Moran K,  
King J, Heil C (2008) Age model and core seismic  
integration for the Cenozoic Arctic Coring

Expedition sediments from the Lomonosov Ridge.  
Paleoceanography 23:PA1S03.  
doi:10.1029/2007PA001476

Bahr A, Lamy F, Arz H, Kuhlmann H, Wefer G  
(2005) Late glacial to Holocene climate and  
sedimentation history in the NW Black Sea. Mar  
Geol 214:309–322.  
doi:10.1016/j.margeo.2004.11.013

Bahr A, Lamy F, Arz HW, Major C, Kwiecien O,  
Wefer G (2008) Abrupt changes of temperature  
and water chemistry in the late Pleistocene and  
early Holocene Black Sea. Geochem Geophys  
Geosyst 9:Q01004. doi:1029/2007GC001683

Balsalm WL, McCoy FW (1987) Atlantic  
sediments: glacial/interglacial comparisons.  
Paleoceanography 2:531–542

Balsam WL, Otto-Bliesner B, Deaton BC (1995) Modern and last glacial maximum eolian sedimentation patterns in the Atlantic Ocean interpreted from sediment iron oxide content. *Paleoceanography* 10:493–507

Baturin GN, Shevchenko Y, Zavadskaya NN (1987) On the structure and comparison of ore crusts from subsea mountains of the northern Pacific. *Okeanologiya* 27:624–629

Behling H, Arz HW, Pätzold J, Wefer G (2000) Late Quaternary vegetational and climate dynamics in northeastern Brazil inferences from marine core GEOB 3104-1. *Quat Sci Rev* 19:981–994. doi:10.1016/S0277-3791(99)00046-3

Bennekom van AJ, Jansen JHF, Van der Gaast SJ, Van Iperen JM, Pieters J (1989) Aluminium-rich opal: an intermediate in the preservation of

biogenic silica in the Zaire (Congo) deep-sea fan.  
Deep Sea Res 36:173–190

Berg S, Wagner B, Cremer H, Leng MJ, Melles M  
(2010) Late Quaternary environmental and  
climate history of Rauer Group, East Antarctica.  
Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol  
297:201–213. doi:10.1016/j.palaeo.2010.08.002

# BAB 3 OPTIMALISASI KONDISI PENGUKURAN ITRAX

---

Pemindai XRF memungkinkan pengiriman data geokimia dan properti fisik dengan resolusi tinggi dan cepat dari inti sedimen. Namun, kurangnya protokol standar untuk mengukur pengaturan parameter dapat menyebabkan hasil kualitas yang lebih rendah dari potensi nyata instrumen, terutama mengenai elemen cahaya. Dalam studi ini, inti sedimen dari gunung lumpur di Laut Alboran (lepas laut Spanyol) dengan karakter sedimen yang sangat heterogen dianalisis menggunakan Itrax™ Core Scanner (ITRAX). Studi ini menilai beberapa faktor yang mempengaruhi pengukuran: jenis anoda yang digunakan, waktu paparan sinar-X, dan efek yang dihasilkan dari paparan sampel terhadap suhu kamar selama analisis serta yang

disebabkan oleh penyimpanan berpendingin. Kualitas dan akurasi data ITRAX dievaluasi dengan perbandingan dengan pengukuran kuantitatif yang diperoleh dengan XRF konvensional dan ICP-OES pada sampel diskrit. Hasil yang diperoleh menyarankan 20 detik adalah waktu pemaparan yang optimal karena ini memberikan hasil kualitas yang baik untuk sebagian besar elemen yang dianalisis, termasuk elemen ringan dan elemen jejak (misalnya Al (1,9– 6,6%), Cr (84-161 g g<sup>1</sup>), Ni (35–62,5 g g<sup>1</sup>)). Selain itu, waktu analisis ini tidak terlalu merusak kondisi teras. Kapasitas ITRAX untuk mengidentifikasi proses diagenesa dan autigenik dalam jenis lingkungan geokimia juga ditunjukkan.

## **1. Pendahuluan**

Pemindai fluoresensi sinar-X (XRF) seperti Itrax™ Core Scanner (ITRAX) adalah alat yang berharga dalam penelitian geologi dan sedimentologi karena

memungkinkan perolehan cepat properti fisik resolusi tinggi dan data geokimia dari inti sedimen. Sejumlah penelitian ilmiah dalam beberapa tahun terakhir telah menunjukkan nilainya di berbagai bidang ilmu bumi seperti paleoceanografi (Peterson et al.2000; Hodel dkk. 2008; McHugh dkk.2008; Rebolledo dkk.2008; Hibbert dkk.2010; Hanslik dkk.2013), paleoklimatologi (Donnelly dan Woodruff 2007; Lowemark dkk. 2008; Metcalfe dkk.2010; Vasskog dkk.2011; Aarnes dkk.2012), dendrokronologi (Helama et al. 2008, 2010), pertambangan (Guyard et al. 2007) dan ilmu forensik (Smith et al. 2008). Saat ini mereka banyak digunakan untuk karakterisasi fasies di sedimen laut dan danau dan interpretasi selanjutnya dari evolusi geologi lautan dan danau (Teodoru et al.2007; Coolen dkk.2009; Kylander dkk.2011; Giguet-Covex dkk.2012). Beberapa penulis (misalnya Thomson et al.2006; Rey dkk.2008; Muhammad dkk.2010) juga telah mempelajari

proses diagenesa dalam sedimen laut dengan pemindai XRF ini. Karena resolusi spasial yang tinggi (hingga 100 m), mereka juga telah digunakan untuk mempelajari sedimen varved dan tephras (Guyard et al.2007; Domba dkk.2007; Fransiskus dkk.2009; Cuven dkk.2010; Langdon dkk.2011).

Terlepas dari kelebihanannya, instrumen ini juga memiliki keterbatasan dalam menentukan tingkat konsentrasi. Faktor penting dalam keterbatasan ini berasal dari ketidakpastian yang terkait dengan penentuan volume yang tepat dan kepadatan segmen inti yang diperiksa. Ini menghalangi konversi hitungan per detik ke konsentrasi absolut, dan karena itu hasilnya tidak kuantitatif. Selain itu, variasi mineralogi, ukuran butir dan kepadatan mengurangi kualitas data dibandingkan dengan analisis fluoresensi sinar-X konvensional di mana parameter yang dirujuk diketahui (Croudace et al.2006). Tjallingii dkk. (2007) dalam sebuah studi

tentang pengaruh kadar air pada pengukuran XRF menyimpulkan bahwa intensitas elemen cahaya berkurang secara signifikan dengan meningkatnya kebasahan.

ITRAX di Universitas Vigo yang digunakan dalam penelitian ini telah menjalankan sampel menggunakan tabung sinar-X anoda Mo dan Cr (tabung Mo dan tabung Cr). Mo-tube relatif tidak efisien dalam mendeteksi elemen ringan seperti Al atau Si. Tabung Cr lebih baik untuk mendeteksi unsur-unsur ini, tetapi tidak menghasilkan data yang konsisten untuk beberapa unsur berat (misalnya Ni, Cu dan unsur tanah jarang (REE)) (Croudace et al.2006). Oleh karena itu Motube umumnya digunakan di sebagian besar studi. Jarang ada perbandingan langsung dari hasil yang diperoleh dengan kedua tabung telah dilakukan (Burnett et al.2011; Giralt dkk. 2011; Lowemark dkk.2011).

Waktu pemaparan sinar-X adalah parameter kunci yang dapat meningkatkan jumlah elemen cahaya; Namun, ini belum distandarisasi hingga saat ini. Sebuah survei literatur menunjukkan waktu pemaparan yang paling banyak digunakan adalah 10 detik (misalnya Löwemark et al. 2008; Rolland dkk.2008, dan lainnya), meskipun waktu pemaparan dapat bervariasi antara 1 detik (Guyard et al. 2007; St-Onge dkk.2008; Unkel dkk.2008) dan 100 detik (Croudace et al. 2006). Penulis lain (misalnya Cuven et al.2007) pilih waktu pemaparan sinar-X pada indikator kualitas data yang berbeda, seperti pemasangan ke normal distribusi nilai elemen yang diperoleh dari inti sedimen yang dianalisis dan perolehan persentase nilai sebesar 0 hingga 30%.

Dalam studi ini kami menganalisis inti sedimen dari gunung lumpur yang terletak di Laut Alboran (lepas

pantai SE Semenanjung Iberia). Gunung lumpur mengeluarkan material klastik dan lempung dari zona yang lebih dalam, menghasilkan breksi lumpur yang terdiri dari matriks lempung atau lempung lanau yang mengandung klastik heterogen dalam hal komposisi, bentuk, dan ukuran (Sautkin et al.2003). Kepentingan geokimia dari endapan ini adalah bahwa mereka memberikan informasi penting tentang sedimen yang lebih dalam yang mendasarinya (Ivanov et al.1996; tukang kebun2001; Mazurenko dkk.2002; Somoza dkk.2003). Namun, pemindai XRF jarang digunakan untuk karakterisasi kimianya (misalnya Richter et al. 2006).

Makalah ini mengusulkan beberapa pedoman dasar pengguna akhir untuk studi ITRAX dalam rangka membangun metodologi operasional untuk memfasilitasi pemilihan tabung sinar-X yang paling tepat dan waktu paparan yang optimal untuk

setiap kasus tertentu. Kami mendasarkan penelitian kami pada perbandingan data yang diperoleh dengan tabung Cr- dan Mo dari inti yang sama dan hasil yang diperoleh dengan menggunakan waktu paparan sinar-X yang berbeda. Dengan cara ini, kami menentukan waktu pemaparan yang diperlukan dengan tabung-Mo, untuk mendapatkan tingkat deteksi yang sama untuk elemen ringan seperti dengan tabung-Cr, menjaga konsistensi elemen berat dan menghindari analisis ulang inti. Pada saat yang sama, kualitas data dievaluasi dengan menghubungkan hasil ITRAX dengan pengukuran kuantitatif yang diperoleh dengan analisis XRF dan ICP-OES konvensional. Selanjutnya, kami juga telah menilai efek waktu penyimpanan berpendingin dan waktu analisis yang dihabiskan pada suhu kamar. Semua informasi ini adalah kunci untuk memilih kondisi terbaik untuk mendapatkan hasil berkualitas tinggi dengan pelestarian inti yang baik.

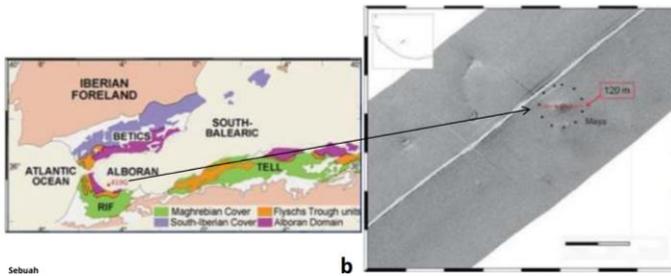
## **2. Bahan dan Metode**

Untuk studi ini kami menganalisis inti gravitasi sepanjang 167 cm (sebutan inti 419G) yang dikumpulkan oleh kapal penelitian Rusia 'Profesor Logachev' pada Juni 2008 (pelayaran SAGAS 08) dari bagian atas gunung lumpur 'Maya', pada kedalaman air dari 410 m. Gunung lumpur ini memanjang sekitar 120 m ke arah timur laut di selatan Laut Alboran (Gbr.3.1).

Inti dipotong menjadi tiga bagian (Gbr. 3.2). Saluran U berdiameter 2 cm adalah diekstraksi dari masing-masing. Bagian atas 105 cm terdiri dari sedimen kaya foraminifera hemipelagic lanau sedang dengan beberapa fragmen cangkang. Antara 105 dan 115 cm, inti terdiri dari breksi lumpur dengan puing-puing karang air dingin dan fragmen cangkang. Antara 115 dan 167 cm, inti terdiri dari

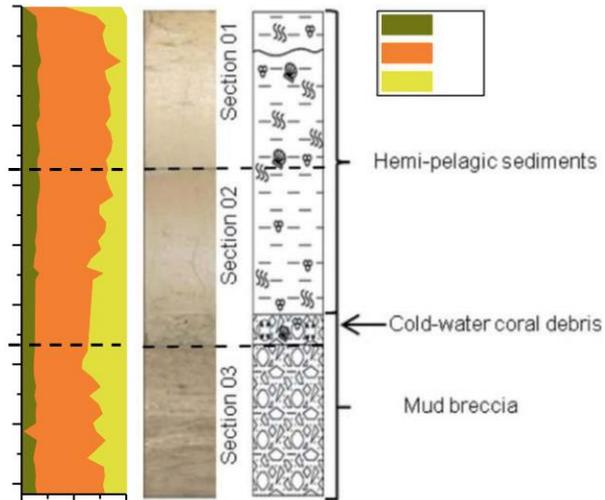
breksi lumpur abu-abu yang mengandung klastik lunak tetapi terlitifikasi hingga 3 cm tertanam dalam matriks lanau kasar. Bagian ini sedikit lebih kasar dan lebih buruk di foraminifera daripada yang pertama. Antara 130 dan 150 cm, ada pita dengan warna berbeda, yang mencerminkan elemen yang dipindahkan.

Core 419G dianalisis, setelah 7 bulan penyimpanan pada 3°C, menggunakan ITRAX di University of Vigo. Inti ditutupi dengan film pelindung transparan untuk sinar-X untuk menghindari pengeringan. Analisis pertama dilakukan dengan menggunakan Cr- dan Mo-tabung untuk perbandingan. Waktu analisis pertama ini disebut menjadi 'nol waktu' akhirat. Dalam kedua kasus, waktu paparan sinar-X 10 detik digunakan. Parameter yang digunakan untuk analisis ini diringkas dalam Tabel 3.1.



Sebuah

**Gambar 3.1** Sebuah Peta Laut Alboran menunjukkan lokasi inti 419G yang diambil dari gunung lumpur Maya ( $35^{\circ}27.11'LU$ ,  $04^{\circ}37.14'W$ ). **b** Gambar sonar pemindaian samping menunjukkan morfologi dan skala gunung lumpur



**Gambar 3.2** Persentase ukuran butir, foto dan log sedimen dari inti terbelah 419G. Fasies sedimen utama dan batas setiap bagian inti ditunjukkan pada shown *Balk*

**Tabel 3.1** Fluoresensi sinar-X dan parameter radiografi yang digunakan dengan tabung Mo dan Cr

Parameter radiografi					Parameter XRF		
Tabung	Paparan waktu (md)	Tegangan (kv)	Arus (mA)	Resolusi ( $\mu\text{m}$ )	Paparan waktu	Tegangan (kv)	Arus (mA)
Mo	200	45	55	300	10	30	45
Cr	275	50	38	300	10	30	50

Inti kemudian disimpan selama 17 bulan pada suhu 3°C dan kemudian dianalisis dengan Motube menggunakan waktu paparan 10, 20, 40 dan 80 detik. Parameter fluoresensi radiografi dan sinar-X lainnya tidak berubah. Semua hasil dievaluasi ulang menggunakan perangkat lunak berpemilik Cox Q-Spec 6.5.2. Keandalan data ITRAX dievaluasi dengan menggunakan beberapa Cuven et al. (2007) kriteria seperti persentase nilai XRF sama dengan nol dan kesesuaian dengan distribusi normal nilai XRF. Pada saat yang sama, kepercayaan dan keakuratan kriteria ini telah dievaluasi menggunakan data kuantitatif. Data XRF konvensional diperoleh dari LópezRodríguez et al. (dalam persiapan) untuk elemen utama. Dalam hal

ini, analisis dilakukan setiap 2 cm pada bagian pertama, setiap 5 cm pada bagian kedua dan setiap 10 cm pada bagian ketiga. Sampel disiapkan sebagai pelet yang ditekan dan dianalisis di laboratorium XRF di Institut Ilmu Bumi Andalusia (CSIC-UGR), menggunakan Spektrometri Fluoresensi Sinar-X Dispersive Panjang Gelombang (WDXRF; Bruker AXS S4 Pioneer dengan tabung sinar-X anoda Rh ), dengan batas deteksi analitis 0,1% dan kesalahan instrumental < 1%.

Tambahan, Data dilengkapi dengan pemindaian mikroskop elektron (SEM) citra sampel yang dipilih di Universitas Vigo menggunakan instrumen JEOL JSM-6700F. Sampel dipilih secara khusus dari zona breksi lumpur pada puncak yang signifikan dalam profil geokimia. Selain itu, data distribusi ukuran butir diperoleh setiap 3 cm menggunakan Penganalisis Ukuran Partikel Difraksi Laser LS 13

320 di Universitas Vigo, tetapi tidak termasuk puing karang air dingin dan klastik lunak breksi lumpur.

### **3. Hasil dan Diskusi**

#### ***Faktor-Faktor yang Mempengaruhi ITRAXTM Akuisisi Data Pemindai Inti***

#### **Perbandingan Hasil Al dan Si yang Diperoleh dengan Tabung Cr- dan Mo**

Pentingnya kedua Al dan Si dalam studi sedimen laut membuat perbaikan dalam deteksi mereka sangat diperlukan. Al merupakan salah satu konstituen terpenting dalam aluminosilikat, khususnya lempung, sehingga sering digunakan sebagai proksi ukuran butir pada jenis sedimen tertentu (Windom et al.1989; Keriuhan1992). Si menunjukkan adanya material terrigenous karena

mencapai sedimen laut melalui input yang sama (sungai, transportasi angin, dll.), meskipun puncak individu menunjukkan keberadaan opal biogenik (Schulz2006). Selain itu, tephra juga berkontribusi pada Si yang mendukung perkembangan populasi diatom (Cruces et al.2006). Oleh karena itu Si merupakan indikator yang baik dari asal dan produktivitas sedimen laut.

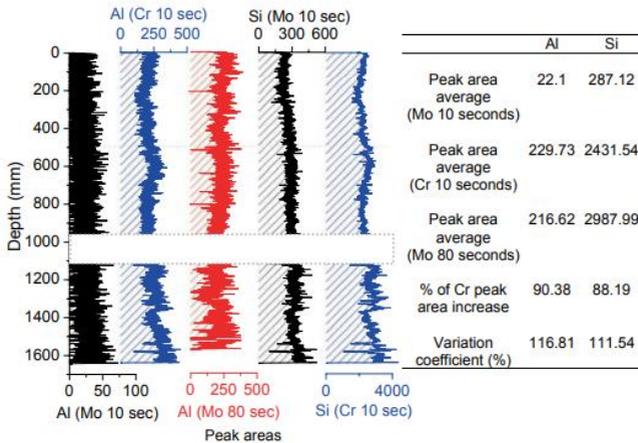
Namun, karena nomor atomnya yang rendah, unsur kimia yang paling sulit dideteksi dengan ITRAX adalah Al dan Si, terutama pada sedimen hemipelagic. Angka3.3 menunjukkan perbandingan profil geokimia Al dan Si yang diperoleh dengan tabung Cr- dan Mo untuk inti 419 G menggunakan waktu pemaparan 10 detik dan 80 detik dalam kasus Al. Selain itu, koefisien variasi data, yang memberikan nilai perbedaan antara rata-rata area puncak yang diperoleh untuk elemen-elemen ini dengan kedua tabung menggunakan waktu

pemaparan 10 detik, juga ditampilkan. Rata-rata area puncak meningkat untuk kedua elemen dengan urutan besarnya menggunakan tabung-Cr. Namun, persentase peningkatannya sedikit lebih tinggi dalam kasus Al, melebihi 90%. Data ini menghasilkan resolusi yang lebih baik dalam profil Al dan Si ketika tabung-Cr digunakan dibandingkan tabung-Mo, menyoroti penurunan kebisingan yang signifikan dalam kasus Al. Lowemark dkk. (2011) juga meningkatkan hasil Al dengan cara yang sama menggunakan tabung Cr untuk menganalisis sedimen lakustrin. Namun, penggunaan waktu pemaparan 80 detik dengan tabung-Mo menghasilkan resolusi yang sama dan area puncak rata-rata untuk Al seperti pada tabung-Cr.

Tabung Cr terutama mengeksitasi elektron dalam unsur-unsur ringan, sehingga lebih tepat untuk mengukur unsur-unsur dengan atom bilangan yang lebih rendah dari K ( $Z = 19$ ) (Löwemark dkk. 2011).

Peningkatan kegembiraan elemen ringan ini dicapai dengan merugikan elemen berat sehingga lebih sulit untuk mendapatkan data yang dapat diandalkan pada yang terakhir untuk kuantifikasi berikutnya (Croudace et al.2006). Oleh karena itu analisis ulang inti dengan tabung-Mo mungkin diperlukan, duplikasi waktu pengukuran dan meningkatkan risiko pengeringan sedimen. Selain itu, kesulitan yang melekat dalam menyelaraskan kedua pengukuran secara tepat memberikan ketidakpastian lebih lanjut. Pilihan lain yang lebih praktis untuk meningkatkan deteksi Al dan Si adalah meningkatkan waktu penghitungan tabung-Mo, seperti yang ditunjukkan oleh Cuven et al. (2007) dengan inti danau dan inti laut dari Pasifik Utara. Menurut Francus et al. (2009) waktu pemaparan lebih dari 20 detik diperlukan untuk mendapatkan data yang baik untuk Al dan Si, sedangkan Cuven et al. (2007) merekomendasikan waktu pemaparan antara 5 dan 20 detik tergantung

pada jenis sedimen. Kurangnya kesepakatan dalam memilih waktu pencahayaan yang optimal, dan peningkatan profil Al menggunakan 80 detik (Gbr. 3.3), mengarahkan kami untuk melakukan studi banding dengan menggunakan waktu pemaparan yang berbeda. Tujuan kami adalah memilih waktu hitungan yang menyediakan data berkualitas untuk elemen ringan dengan tabung-Mo tanpa mengeringkan sedimen. Dengan cara ini, analisis ulang inti dengan kedua tabung sinar-x akan dihindari.



**Gambar 3.3** Perbandingan profil geokimia Al dan Si diperoleh dengan tabung Cr- dan Mo, dengan waktu tinggal paparan sinar-X 10 detik. Dalam kasus Al, profil yang diperoleh dengan tabung-Mo menggunakan 80 detik menunjukkan peningkatan yang diperoleh dengan meningkatkan waktu paparan. Hasil ITRAX dinyatakan sebagai daerah puncak setiap elemen diperoleh dari semua spektrum yang diukur. Meja (*Barik*) menunjukkan rata-rata area puncak Al dan Si diperoleh dari keseluruhan inti menggunakan tabung sinar-X dan waktu paparan yang berbeda. Persentase kenaikan luas puncak yang diperoleh dengan tabung Cr dan koefisien variasi memberikan pengukuran perbedaan antara rata-rata luas puncak yang diperoleh dengan kedua tabung untuk Al dan Si menggunakan waktu paparan 10 detik

## Studi Perbandingan Core 419G Menggunakan Waktu Eksposur Berbeda

Waktu paparan adalah faktor kunci dalam memperoleh data yang andal untuk elemen ringan seperti Al dan Si dan itu memengaruhi tingkat deteksi semua elemen. Meja3.2 menunjukkan

evolusi keterdeteksian elemen yang diukur dengan tabung Cr- dan Mo menggunakan waktu paparan sinar-X yang berbeda, bersama dengan rentang konsentrasinya yang diperoleh dengan pengukuran kuantitatif sampel diskrit. Intensitas XRF yang dinyatakan sebagai luas permukaan puncak meningkat secara proporsional dengan peningkatan waktu hitungan untuk semua elemen yang dianalisis tetapi dengan tren yang berbeda. Ca dan Fe menunjukkan gradien tertinggi, sedangkan peningkatan ini lebih rendah untuk REE, Al dan elemen jejak (misalnya Pb, Ni). Untuk mendapatkan intensitas XRF dengan tabung-Mo untuk Al dan Si yang serupa dengan yang diperoleh dengan Cr tube, perlu untuk meningkatkan waktu pemaparan hingga 80 detik untuk tabung-Mo. Pengambilan memperhitungkan fasies, rata-rata jumlah total per detik sedikit lebih tinggi di breksi lumpur (2%) terlepas dari waktu pemaparan yang digunakan. Namun, intensitas

XRF dari S meningkat sebesar 90% di breksi lumpur, meskipun untuk sebagian besar elemen yang dianalisis, variasi ini kurang dari 20% antar fasies, dan juga tidak tergantung pada waktu pemaparan.

**Tabel 3.2** Evolusi deteksi dinyatakan sebagai rata-rata area puncak berdasarkan tabung dan waktu pemaparan yang digunakan. Rentang konsentrasi diperoleh dari analisis XRF dan ICP-OES konvensional dan dinyatakan sebagai persen-usia untuk elemen utama dan sebagai g/g untuk elemen jejak

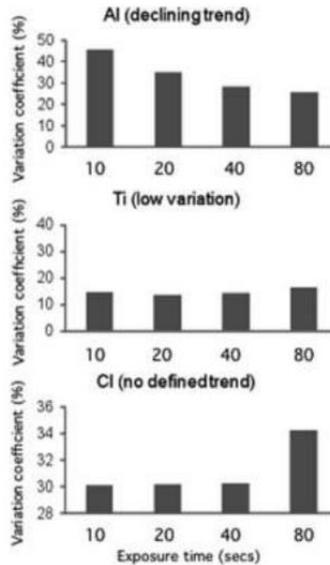
Elemen	Rata-rata area puncak dengan tabung Mo					Daerah puncak rata-rata dengan Cr-tabung	Rentang konsentrasi	
	10 detik	20 detik	40 detik	80 detik	10 detik		XRF	ICP-OES
<i>Al</i>	28.54	54.51	104,59	216,62	229,73		11.59-18.49	1,93-6,63
<i>Si</i>	375.08	739,79	1423.30	2987,99	2431.54		38.21-44.88	0,02-0,15
<i>K</i>	1714.49	3341.35	6774.15	13.190	11.591,54		1,76-2,91	1.10-2.00
<i>Ti</i>	1579,82	3086.05	6303.69	12.061	9803.60		0,53-0,84	0,22-0,45
<i>Fe</i>	68.692,05	134.872,1	273.908,8	526.771	-		5,39-8,13	2.05-4.86
<i>MN</i>	392.72	769.01	1545.86	2991.85	-		0,04-0,08	0,02-0,07
<i>Ca</i>	13.829.43	28.079.10	53,084,67	119.712	79.506,68		2.00-15.05	0,74-8,44
<i>S</i>	184,04	434.28	641.33	2479.89	399.01		0,12-1,20	0,14-2,17
<i>Cl</i>	283.00	534,87	1195,58	2123.97	2967.59		0,63-4,07	-
<i>Br</i>	416,02	769,97	1357.25	1814,67	-		30-136	-
<i>Sr</i>	2225.43	4380.17	8936.52	17.168.32	-		152-501	75.1-541.9
<i>ba</i>	28.02	61.86	140.85	254,60	201,51		193-467	86,6-450,3
<i>V</i>	92.47	179,60	361.06	694.60	-		<1-192	4.6-65
<i>Strontium</i>	48.76	81,29	151.87	265,95	-		-	<10-28,7
<i>Strontium</i>	785,42	1492.90	2988.06	5733.93	-		-	15,3-26,9
<i>Cr</i>	132,14	260.05	538.30	1011.26	-		115-260	84.5-161.2
<i>Cu</i>	60.27	93.18	143,52	366.29	-		46-70	10.3-43.9
<i>Ni</i>	56.12	103.30	203,54	430.55	-		54-89	35-62.5
<i>Zn</i>	407.37	798.17	1615.26	3133.13	-		85-120	59,9-114,5
<i>Rb</i>	549.12	1067.44	2182.07	4078,04	-		62-120	<20-132.1
<i>kamu</i>	114,87	216,36	428.94	766.70	-		10-19	0,78-12,94
<i>Zr</i>	811,25	1521.16	3147.54	5698,58	-		119-151	44.6-102.8
<i>Pb</i>	58.04	105.70	209,66	370.77	-		<1-39	0,8-14,7
<i>PT</i>	73,78	170.71	316.01	726,83	-		-	<6-27,5
<i>ga</i>	194.17	409.54	814.08	1670.90	-		12-27	187,4-254.6
<i>La</i>	19.84	31.23	57.64	101,60	117,01		-	2.1-23.8
<i>Ce</i>	38.29	60.41	128.40	219,03	-		-	13.6-15.6
<i>Nd</i>	12.54	21.30	49.11	65,66	-		-	12-20.1
<i>Pr</i>	22.46	35,35	84,67	121,06	-		-	4.2-11.2

Peningkatan waktu pemaparan (Mo-tube) mempengaruhi variabilitas elemen dengan menaikkan standar deviasi dalam semua kasus. Untuk membuat perbandingan antara variabilitas

elemen yang berbeda perlu untuk menghitung koefisien variasi mengingat besarnya masing-masing berbeda secara signifikan tergantung pada elemen yang dianalisis dan waktu pemaparan yang digunakan. Angka 3.4 menunjukkan contoh perilaku variabilitas tergantung pada waktu pemaparan. Untuk Al dan unsur-unsur yang ada dalam konsentrasi rendah seperti V atau Pb, koefisien variasi menurun seiring dengan bertambahnya waktu pemaparan (tren menurun). Hal ini berarti nilai rata-rata daerah puncak menjadi lebih representatif dan dispersi data semakin berkurang. Untuk unsur-unsur yang muncul dalam konsentrasi tinggi dalam sampel, seperti Fe, Ca dan Ti dan lain-lain seperti Zn, waktu hitung tidak secara signifikan mempengaruhi koefisien variasi, yang tetap kurang lebih konstan (variasi rendah). Ini mencerminkan bahwa data yang andal diperoleh dengan 10 detik pemaparan untuk elemen-elemen

ini, dan, sebagai konsekuensinya, dispersinya tidak boleh berbeda secara substansial dengan peningkatan waktu pemaparan. Beberapa unsur seperti Cl, Zr dan Mn, tidak menunjukkan pola yang jelas dengan hitungan waktu. Dalam kasus Cl, ia tetap kurang lebih konstan, namun meningkat pada waktu eksposur 80 d (tidak ada tren yang ditentukan). Untuk Cl ini mungkin karena ketidakhomogenan yang disebabkan oleh pengendapan garam pada penutup film plastik.

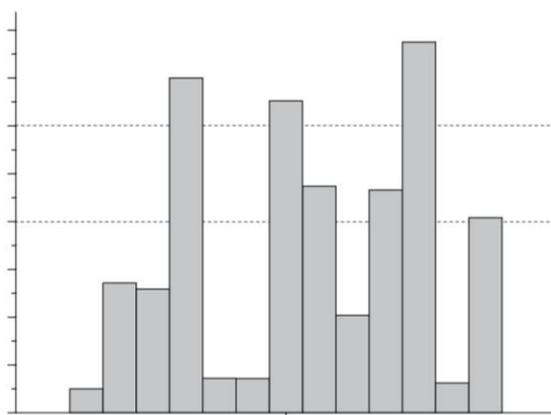
**Gambar 3.4** Contoh evolusi variabilitas data (dinyatakan sebagai koefisien variasi) tergantung pada waktu pemaparan



Untuk mengevaluasi kualitas data yang diperoleh dengan menggunakan tabung-Mo, persentase untuk nilai permukaan puncak yang sama dengan nol dihitung untuk berbagai elemen yang diukur dengan waktu pemaparan 10 detik. Angka 3.5 menunjukkan elemen yang menyajikan persentase nilai nol lebih besar dari 1% dalam hasil mereka, karena persentase yang lebih kecil tidak dianggap penting. Menurut Cuvén et al.

(2007), ketika persentase nilai yang sama dengan nol lebih besar dari 30% dari total poin yang dianalisis untuk elemen yang sama, hasilnya tidak dianggap andal. Dalam kasus seperti itu, elemen tersebut harus dihilangkan, atau waktu pemaparan ditingkatkan. Jika elemen itu ada dalam sampel, persentase nilai permukaan puncak yang sama dengan nol akan berkurang ketika waktu penghitungan meningkat. Mempertimbangkan batas 30%, hanya data As, Ba, dan Nd yang tidak dapat diandalkan dengan waktu pemaparan 10 detik (Gbr. 1). 3.5). Berdasarkan data ini, batas 20% ditetapkan untuk mendeteksi hasil yang tidak dapat diandalkan, untuk menilai validitas La, Pr dan Pb dan untuk memperoleh data dengan kualitas yang lebih baik. Dalam hal hasil permukaan puncak Al dapat diandalkan karena persentase nilai sama dengan nol adalah 2,5%. Namun, nilai rata-rata permukaan puncak sangat rendah seperti dapat

dilihat pada Tabel 3.2, dan hasil yang lebih baik jelas dicapai dengan menggunakan waktu pencahayaan 40 detik atau lebih. Usulan dari Cuvén et al. (2007) karenanya harus dipertimbangkan dalam hal ini sebelum diterima untuk serangkaian pengukuran tertentu.



**Gambar 3.5** Elemen yang menyajikan persentase area puncak sebesar 0 hingga 1% dengan waktu pencahayaan 10 detik

Tabel 3.3 menunjukkan evolusi persentase area puncak yang sama dengan nol saat meningkatkan waktu pencahayaan. Hanya elemen-elemen

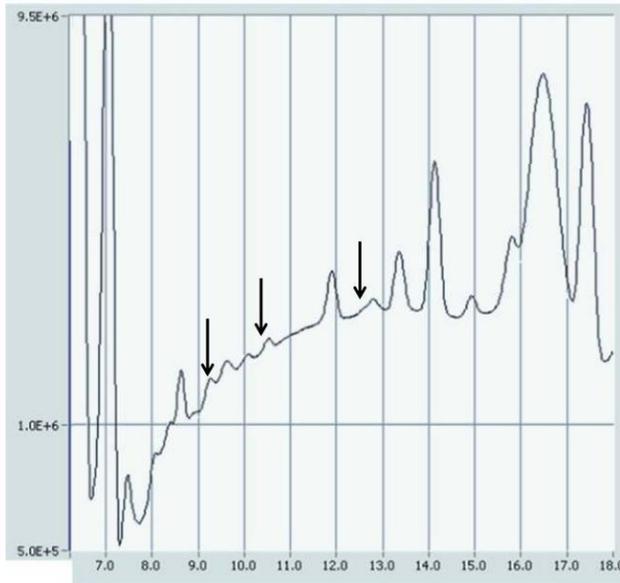
dengan persentase lebih besar dari 1% pada waktu pemaparan 10 detik yang dipertimbangkan. Nilai yang lebih tinggi dari 20% disorot dalam huruf tebal. Pada peningkatan waktu hitungan hanya menjadi 20 detik, data untuk semua elemen meningkat, dengan persentase nilai yang sama dengan nol berkurang. Lima puluh empat persen elemen meningkat dengan eksposur hingga 40 detik, dan 31% hingga 80 detik. Hal ini mencerminkan bahwa konsentrasi unsur-unsur ini (kecuali Al) dalam sedimen sangat rendah, dan waktu pemaparan yang lebih lama diperlukan untuk mendapatkan data yang valid. Oleh karena itu, kehadiran unsur-unsur ini dalam sedimen dapat dikonfirmasi dengan metode ini, membuktikan bahwa persentase nilai nol secara progresif dan signifikan berkurang dengan bertambahnya waktu pemaparan. Dengan cara ini, konfirmasi kuantitatif yang dibuat dalam penelitian ini dengan analisis XRF dan ICP-OES

konvensional dapat dihindari. Pilihan lain untuk konfirmasi elemen adalah dengan memeriksa secara rinci spektrum yang diperoleh dengan waktu pemaparan yang tinggi. Angka 3.6 menunjukkan garis L dan K dari Pb dalam spektrum yang diperoleh dengan waktu hitung 80 detik. Spektrum ini mendukung keandalan hasil Pb meskipun konsentrasinya rendah. Namun, jika data dianggap dapat diandalkan, penambahan waktu pemaparan mungkin kontraproduktif karena berbagai alasan. Pertama karena semakin lama waktu pemaparan semakin tinggi dispersi koheren dan inkoheren, mengakibatkan penurunan yang tidak diinginkan dari signal to noise ratio (SNR). Kedua adalah potensi gangguannya dengan puncak fluoresensi elemen lain yang tidak muncul dengan waktu pemaparan yang lebih pendek. Dalam hal ini, kita harus mempertimbangkan secara serius bahwa meningkatkan laju penghitungan dengan meningkatkan waktu

pemaparan dapat menghasilkan artefak jumlah puncak. Efek ini cukup umum ketika dua foton intens tiba di detektor secara bersamaan dan tidak dapat dipisahkan oleh pemrosesan sinyal. Ini umumnya mempengaruhi unsur-unsur utama dalam sampel seperti Fe (Robinson et al.2005). Selanjutnya, jika radiasi sangat tinggi, sebagian dari radiasi dapat lolos dari detektor, tergantung pada dimensi detektor. Dalam hal ini, energi yang terdeteksi lebih rendah daripada energi foton sinar-X karakteristik (Aichinger et al. 2012). Untuk mengatasi kedua masalah tersebut, ITRAX memiliki opsi, yang memungkinkan operator untuk menambahkan garis tambahan (seperti jumlah puncak, garis lepas atau garis difraksi) ke proses pemasangan (Q-Spec 6.5.2. Manual). Opsi ini menghindari kebingungan artefak tersebut dengan puncak elemen dan meminimalkan masalah yang terkait dengan peningkatan waktu pencahayaan.

**Tabel 3.3** Persentase nilai area puncak sama dengan nol untuk elemen kimia berbeda yang ditampilkan oleh waktu paparan. Nilai yang lebih besar dari 20% disorot dalam huruf tebal

Elemen	Persentase area puncak sama dengan nol			
	10 detik	20 detik	40 detik	80 detik
<i>Al</i>	2.5	0.4	0.1	0.4
<i>Ni</i>	13.6	12.0	13.0	7.4
<i>Cu</i>	12.9	12.2	12.9	5.5
<i>sehagar</i>	<b>35.0</b>	<b>29.9</b>	<b>21.8</b>	16.4
<i>Br</i>	3.6	2.7	0.8	2.6
<i>kamu</i>	3.6	0.8	0.2	0.4
<i>ba</i>	<b>32.6</b>	17.7	7.3	8.0
<i>La</i>	<b>23.7</b>	18.0	9.0	5.7
<i>PT</i>	3.1	0.2	0.1	0.4
<i>Pb</i>	<b>20.4</b>	12.4	4.8	2.9
<i>Ce</i>	10.2	7.2	1.0	0.9
<i>Pr</i>	<b>23.3</b>	17.6	4.2	6.0
<i>Nd</i>	<b>38.8</b>	<b>29.8</b>	12,7	17.6



**Gambar 3.6** Spektrum XRF diperoleh dari sedimen hemipelagic dengan ITRAX menggunakan waktu paparan 80 detik. Meskipun konsentrasi Pb sangat rendah (0,78-14,72 g g<sup>-1</sup>) Garis L dan K dapat diidentifikasi dalam spektrum (ditandai dengan *panah*)

Menurut Cuven et al. (2007), metode yang berguna untuk memilih mantan yang sesuai waktu pose adalah melalui pemeriksaan kecocokan dengan distribusi normal dari nilai-nilai elemen yang ada dalam sedimen yang dianalisis. Angka 3.7 menunjukkan bahwa 10 detik waktu

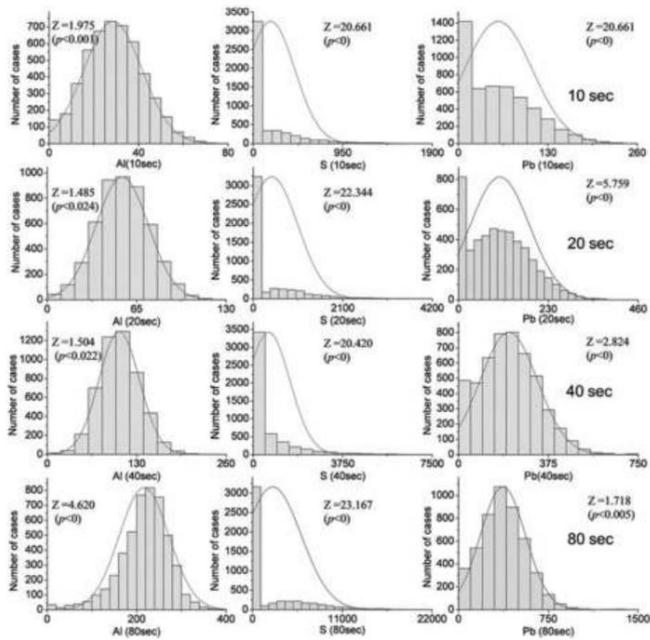
pemaparan untuk tabungMo cukup untuk mendapatkan data yang dapat diterima untuk Al, meskipun sensitivitasnya rendah terhadap detektor ITRAX terhadap pengukuran ini (Q-Spec 6.5.2. Manual; Cuven et al. 2007). Deteksi meningkat terutama untuk waktu pencahayaan 20 detik. Hasil untuk S tidak menunjukkan distribusi normal meskipun fakta bahwa mereka termasuk dalam kelompok elemen dengan tingkat deteksi yang sedang (Q-Spec 6.5.2. Manual; Cuven et al. 2007) dengan instrumen ini dan rentang konsentrasinya relatif tinggi (0,14– 2,17%). Namun, Pb, yang merupakan elemen yang sangat terdeteksi (Q-Spec 6.5.2. Manual; Cuven et al.2007) dengan instrumen ini, hanya ada dalam konsentrasi rendah di inti yang dipelajari (0,8-14,7 g g<sup>1</sup>). Saat menggunakan waktu eksposur 10 dan 20 d, deteksinya bagus, tetapi menjadi jauh lebih baik dengan eksposur 40 dan 80 d. Untuk mendemonstrasikan signifikansi statistik dari

perubahan yang dihasilkan dalam distribusi data, kami telah menghitung statistik Kolmogorov-Smirnov Z untuk Al, S, dan Pb pada 10, 20, 40, dan 80 detik waktu paparan. Statistik ini digunakan untuk memeriksa apakah kumpulan data empiris mengikuti distribusi normal. Semakin besar nilai Z (lower signification level) maka data akan semakin menjauh dari distribusi normal. Angka 3.7 menunjukkan bagaimana Pb menunjukkan penurunan progresif dalam statistik Z dengan waktu pemaparan, lebih mendekati distribusi normal. Ini menguatkan pengamatan grafis kami. Sebaliknya, hanya kumpulan data Al yang diperoleh dengan waktu pemaparan 20 dan 40 detik yang mengikuti distribusi normal dengan tingkat signifikansi 0,01. Lebih lanjut, S tidak pernah mendekati distribusi normal dalam kasus manapun, dan menunjukkan nilai Z yang tinggi. Terlepas dari hal di atas, kita harus mempertimbangkan keandalan pengukuran ini

berdasarkan korelasinya yang baik dan signifikan dengan analisis XRF konvensional, bahkan menggunakan waktu paparan 10 detik untuk S (Tabel 3.4). Ketidaksihesuaian dengan distribusi normal untuk S disebabkan oleh alasan tekstur karena unsur ini lebih terkonsentrasi di breksi lumpur (rata-rata  $0,7\% \pm 0,24\%$ ) daripada di sedimen hemipelagic (rata-rata  $0,25\% \pm 0,1\%$ ). Bertentangan dengan Cuven et al. (2007) temuan, data kami menunjukkan bahwa kesesuaian dengan distribusi normal bukan merupakan kriteria yang valid untuk elemen yang tidak terdistribusi secara merata di sepanjang teras, atau untuk elemen yang dihasilkan dari kontaminasi temporal pada horizon tertentu (menunjukkan puncak yang terisolasi pada kedalaman tertentu). Selanjutnya, beberapa kehati-hatian perlu diambil ketika menggunakan pendekatan ini. Al dan Pb memiliki rentang konsentrasi yang sama di sepanjang inti dan

dalam kedua kasus kedekatan dengan distribusi normal meningkatkan kualitas data. Ini telah dikonfirmasi oleh perbandingan ITRAX data dengan data kuantitatif (Tabel 3.4) diperoleh dengan XRF konvensional dan ICP-OES. Al menunjukkan korelasi yang signifikan hanya dengan waktu pemaparan 10 detik, tetapi meningkat dengan 20 dan 80 detik. Namun, Pb membutuhkan waktu pemaparan 40 detik untuk mendapatkan korelasi yang signifikan dan meningkat dengan 80 detik. Secara umum, korelasi lebih baik antara data XRF konvensional dan ITRAX untuk sebagian besar elemen utama karena kedua teknik tersebut serupa. Namun, Si dan sebagian besar elemen jejak menunjukkan korelasi yang lebih baik dengan data ICP-OES karena konsentrasinya yang rendah dalam sampel. Jumlah korelasi signifikan positif terbesar diperoleh dengan waktu pemaparan 20 detik. 75,9% dari korelasi ini memburuk dengan 40 detik

tetapi meningkat lagi dengan waktu hitungan 80 detik (62,1%). Beberapa elemen seperti, La, Nd, Pt dan Pr tidak menunjukkan korelasi positif yang signifikan dengan pengukuran ITRAX bahkan dengan waktu pemaparan 80 detik, mungkin karena konsentrasinya yang sangat rendah. Meningkatkan waktu pemaparan dapat dianggap sebagai pilihan untuk meningkatkan hasil untuk elemen-elemen ini.



**Gambar 3.7** Distribusi normal untuk Al, S dan Pb pada waktu pemaparan sinar-X 10, 20, 40 dan 80 detik (Motube). Statistik Z ditampilkan di setiap plot

**Tabel 3.4** Koefisien korelasi Pearson ( $r$ ) antara pengukuran ITRAX dan data kuantitatif yang diperoleh dari analisis XRF konvensional dan ICP-OES sampel diskrit

Elemen	$r$ nilai-nilai 10 detik	$r$ nilai-nilai 20 detik	$r$ nilai-nilai 40 detik	$r$ nilai-nilai 80 detik	
<i>Al</i>	0,419 <sup>tidak</sup>	<b>0,487<sub>b</sub></b>	0,029	<b>0,497<sub>b</sub></b>	Konvensional Analisis XRF
<i>K</i>	<b>0,798<sub>b</sub></b>	<b>0,792<sub>b</sub></b>	<b>0,739<sub>b</sub></b>	<b>0,904<sub>b</sub></b>	
<i>Ti</i>	<b>0,651<sub>b</sub></b>	<b>0,545<sub>b</sub></b>	0,193	<b>0,695<sub>b</sub></b>	
<i>Fe</i>	<b>0,634<sub>b</sub></b>	<b>0,540<sub>b</sub></b>	<b>0,463<sub>b</sub></b>	<b>0,628<sub>b</sub></b>	
<i>MN</i>	<b>0,611<sub>b</sub></b>	0,395 <sup>tidak</sup>	<b>0,507<sub>b</sub></b>	0,431 <sup>tidak</sup>	
<i>Ca</i>	<b>0,841<sub>b</sub></b>	<b>0,734<sub>b</sub></b>	<b>0,623<sub>b</sub></b>	<b>0,590<sub>b</sub></b>	
<i>Sri</i>	<b>0,867<sub>b</sub></b>	<b>0,795<sub>b</sub></b>	<b>0,802<sub>b</sub></b>	<b>0,803<sub>b</sub></b>	
<i>ba</i>	0,197	<b>0,471<sub>b</sub></b>	<b>0,466<sub>b</sub></b>	<b>0,489<sub>b</sub></b>	
<i>S</i>	<b>0,761<sub>b</sub></b>	<b>0,809<sub>b</sub></b>	<b>0,666<sub>b</sub></b>	<b>0,912<sub>b</sub></b>	
<i>Cl</i>	0,160	0,266	0,249	0,180	
<i>Br</i>	0,312	<b>0,932<sub>b</sub></b>	<b>0,952<sub>b</sub></b>	<b>0,909<sub>b</sub></b>	
<i>Rb</i>	<b>0,735<sub>b</sub></b>	<b>0,834<sub>b</sub></b>	<b>0,824<sub>b</sub></b>	<b>0,894<sub>b</sub></b>	
<i>kamu</i>	0,434 <sup>tidak</sup>	0,381 <sup>tidak</sup>	0,078	0,354 <sup>tidak</sup>	
<i>Zr</i>	0,111	0,383 <sup>tidak</sup>	0,270	<b>0,523<sub>b</sub></b>	
<i>Si</i>	0,046	0,130	0,362 <sup>tidak</sup>	0,353 <sup>tidak</sup>	
<i>sekapar</i>	0,357 <sup>tidak</sup>	0,402 <sup>tidak</sup>	0,179	<b>0,557<sub>b</sub></b>	
<i>V</i>	<b>0,861<sub>b</sub></b>	<b>0,763<sub>b</sub></b>	<b>0,669<sub>b</sub></b>	0,518 <sub>b</sub>	
<i>Cu</i>	<b>0,447<sub>b</sub></b>	0,089	0,155	0,176	
<i>Cr</i>	<b>0,716<sub>b</sub></b>	<b>0,681<sub>b</sub></b>	<b>0,589<sub>b</sub></b>	<b>-0,704<sub>b</sub></b>	
<i>Ni</i>	<b>0,784<sub>b</sub></b>	<b>0,736<sub>b</sub></b>	<b>0,756<sub>b</sub></b>	<b>0,784<sub>b</sub></b>	
<i>tanamur</i>	<b>0,625<sub>b</sub></b>	<b>0,480<sub>b</sub></b>	0,314	0,010	
<i>Zn</i>	0,391 <sup>tidak</sup>	0,372 <sup>tidak</sup>	0,335	<b>0,676<sub>b</sub></b>	
<i>Pb</i>	0,289	0,138	0,462 <sup>tidak</sup>	<b>0,437<sub>b</sub></b>	
<i>PT</i>	0,466 <sub>b</sub>	0,286	0,152	0,011	
<i>ga</i>	<b>0,594<sub>b</sub></b>	<b>0,588<sub>b</sub></b>	0,401 <sup>tidak</sup>	0,123	
<i>La</i>	0,359 <sup>tidak</sup>	0,199	0,428 <sup>tidak</sup>	0,154	
<i>Ce</i>	0,077	0,296	0,039	0,381 <sup>tidak</sup>	
<i>Nd</i>	0,041	0,187	0,095	0,259	
<i>Pr</i>	0,347 <sup>tidak</sup>	0,076	0,143	0,147	

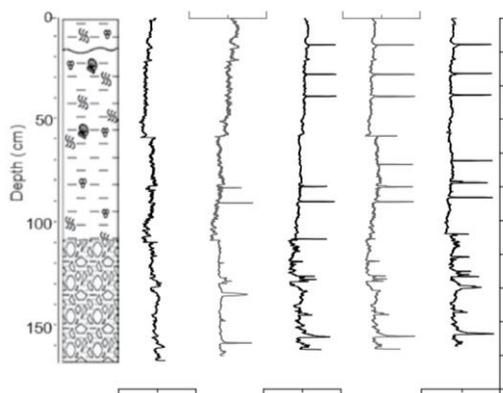
Data ITRAX dirata-ratakan setiap 1 cm. Korelasi positif yang signifikan disorot dalam huruf tebal  
Sebuah Korelasi signifikan pada level 0,05

<sub>b</sub> Korelasi signifikan pada level 0,01.  $N=33$

## **Efek Penuaan pada Core 419G**

Faktor penting dalam reproduktifitas hasil adalah efek penuaan inti. Selama penyimpanan (termasuk pendinginan pada 3°C) akan terjadi kontraksi bertahap dan pemendekan inti karena pengeringan sedimen. Namun efek ini secara signifikan lebih besar selama waktu analisis ITRAX karena inti berada pada suhu kamar (hingga 20 °C) selama analisis. Peningkatan waktu analisis menghasilkan pengeringan permukaan inti yang progresif dan menghasilkan retakan. Retakan ini menjadi lebih dalam dengan waktu analisis. Untuk alasan ini, analisis ulang inti akan mempersulit pencocokan hasil ITRAX dengan jenis data pemindai lainnya (misalnya Geotek Multi Sensor Core Logger atau 2G Cryogenic Magnetometer). Untuk inti yang dipelajari, pengeringan tidak mempengaruhi fasies yang berbeda dengan cara yang sama. Analisis 24 jam pertama pada 20°C tidak

menghasilkan perubahan panjang teras dan setelah 69 jam hanya interval breksi lumpur yang terpengaruh. Setelah 135 jam pemaparan, bagian atas sedimen hemipelagic (54 cm pertama) dipersingkat, dan pada 183 jam, semua panjang fasies berkurang. Retakan menjadi lebih banyak dan terlihat pada breksi lumpur, karena kandungan airnya lebih rendah.3.8 menunjukkan perubahan fisik inti seperti yang terlihat dari studi tingkat keabuan sinar-X, di mana terlihat jelas munculnya retakan (puncak) dan pengurangan panjang fasies.



**Gambar 3.8** Core 419G tingkat abu-abu sesuai dengan waktu yang dihabiskan pada suhu kamar. Puncak mewakili retakan yang disebabkan oleh pengeringan

**Tabel 3.5** Persentase kenaikan atau penurunan dan standar deviasi untuk beberapa elemen yang dianalisis dalam kondisi yang sama (tabung-Mo dan waktu pemaparan 10 detik) setelah 17 bulan. Titik data dari retak tidak dianggap

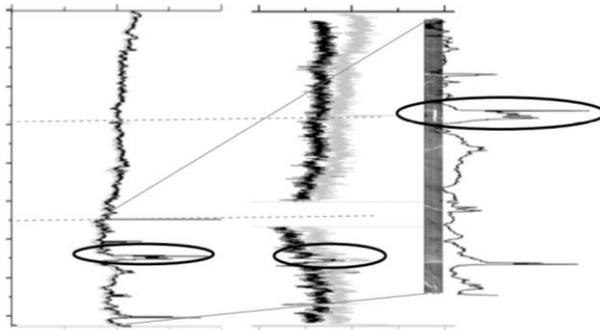
Elemen	% Naik atau turun ± standar deviasi	Elemen	% Naik atau turun ± standar deviasi
Al	+ 18,07±3,65	Ni	16.13±7.63
Si	+ 23,34±61,91	Zn	+ 1,64±6,60
K	+ 6.13±74.37	Sebagai	+ 34,23±11.80
Ti	+ 4.45±68.10	Cl	27.97±77.71
M N	+ 15,93±44,24	Br	+ 25,19±74,11
Fe	+ 2.52±1225.38	Rb	11,81±52,02
Ca	+ 13,08±1278,78	Zr	10.58±67.84
Sri	8.56±147.34	La	23,38±4,28
S	+ 66,60±86,67	PT	16.30±10.16
ba	57,45±26,75	Pb	0.17±0.07
V	+ 5,71±3,73	Ce	15,37±4,92
Cr	11,17±11,75	Pr	47.90±14.60
Berama	+ 4.60±25.57	Nd	57.62±12.05
Cu	+ 20.16±8.59		

Pengaruh waktu penyimpanan didinginkan pada inti juga diperiksa. Meja 3.5 menunjukkan perubahan (dinyatakan sebagai persentase rata-rata kenaikan atau penurunan di daerah puncak) dalam distribusi elemen setelah 17 bulan penyimpanan pada 3°C. Rata-rata luas puncak meningkat pada 52% unsur (Al, Si, K, Ti, Mn, Fe, Ca, S, V, Co, Cu, Zn, As dan Br), sedangkan penurunan terlihat pada 48% (Sr, Ba, Cr, Ni, Cl,

Rb, Zr, La, Pt, Pb, Ce, Pr dan Nd).

Kandungan air sedimen memiliki pengaruh besar pada nilai fluoresensi sinar-X. Penyerapan air dari sinar-X secara praktis menghasilkan pengurangan intensitas secara umum, terutama untuk elemen ringan. Ini lebih sensitif terhadap efek penyerapan daripada unsur-unsur berat karena energi fluoresensi karakteristik meningkat dengan kuadrat nomor atom (Hukum Moseley), jadi ketika energi ini lebih lemah, kerentanan terhadap dispersi dan efek penyerapan meningkat (Tjallingii et al. 2007). Peningkatan rata-rata luas puncak Al dan Si mungkin karena kandungan air yang semakin berkurang seiring waktu dan efek penyerapan yang lebih sedikit. Namun, elemen yang menunjukkan peningkatan terbesar di area puncak adalah S, yang menunjukkan kemampuan deteksi menengah dengan ITRAX (Q-Spec 6.5.2. Manual; Cuven et al.2007). Sebagian besar unsur

yang menunjukkan peningkatan persentase di daerah puncak kurang dari 10% sangat terdeteksi dan ditemukan dalam konsentrasi yang signifikan dalam sedimen (misalnya Fe, Ti dan K). Elemen yang paling terpengaruh oleh pengeringan adalah Nd dan Ba yang area puncaknya berkurang 57%.



**Gambar 3.9** Tingkat abu-abu untuk inti 419G selama analisis pertama (*Abu-abu profil*), dan analisis kedua dibuat 17 bulan kemudian (*hitam Profil*). Di sebelah kanan profil rasio inc/coh ditampilkan, diikuti oleh gambar radiografi X-breksi lumpur dari dekat (bagian 03) dengan profil tingkat keabuan yang diperoleh pada bulan ke-17 yang ditumpangkan. Itu *lingkaran sorot* korelasi tingkat abu-abu maksimum dengan nilai rasio inc/coh maksimum ketika retakan signifikan muncul

Sedimen hemipelagic 54 cm pertama berubah lebih sedikit dengan waktu (yaitu menunjukkan lebih sedikit penuaan) karena asal, tekstur dan

komposisinya memungkinkan kadar air yang lebih tinggi. Panjang interval tidak menunjukkan perubahan dan akibatnya merupakan salah satu zona yang lebih cocok untuk mempelajari korelasi antara pengukuran waktu nol dan pengukuran waktu 510 hari. Korelasi terbaik diperoleh untuk Ca dengan anr dari 0,861 ( $p < 0,01$  dan  $n=3292$ ) dan Sr dengan r 0,671 ( $p < 0,01$  dan  $n=3292$ ).

Korelasi terburuk ditemukan dengan elemen ringan dan REE. Fasies lain melihat panjang sedimennya berkurang sekitar satu sentimeter karena pengeringan, dan dalam hal ini titik pengukuran yang sama tidak dapat dibandingkan.

Gambar X-radiografi sedimen hemipelagic tampaknya tidak terpengaruh oleh waktu yang dihabiskan dalam penyimpanan berpendingin. Korelasi antara tingkat keabuan yang terlihat pada dua pengukuran sangat baik untuk fasies ini, yang

paling ber lumpur dan paling seragam. Dalam sedimen hemipelagic pertama 54 cm dan  $r$  dari 0,950 ( $p < 0.01$  dan  $n=1774$ ) diperoleh, dan dalam sentimeter berikut sampai perubahan fasies,  $r$  adalah 0,962 ( $p < 0.01$  dan  $n=1525$ ). Untuk breksi lumpur,  $r$  dikurangi menjadi 0,806 ( $p < 0.01$  dan  $n=1747$ ), dengan perubahan paling signifikan pada gambar radiografi X (Gbr. 3.9). Seiring waktu, puncak tingkat abu-abu meningkat pesat di fasies ini karena munculnya banyak retakan pengeringan. Selain komposisi kimia sedimen, ITRAX juga mengukur dispersi koheren (coh) dan inkoheren (inc) yang dihasilkan selama pemindaian XRF. Tingkat keabuan untuk inti 419G pada waktu 0 dan pada waktu 510 hari, diikuti oleh rasio inc/coh dan amplifikasi sinar-X breksi lumpur dapat dilihat pada Gambar.3.9. Puncak rasio inc/coh bertepatan dengan adanya retakan yang signifikan pada breksi lumpur. Rasio ini tergantung pada nomor atom rata-rata bahan sedimen.

Umumnya berkorelasi dengan kandungan C organik (Burnett et al.2011) karena unsur ini memiliki berat atom rata-rata lebih kecil dari karbonat, aluminosilikat atau silika. Namun dalam hal ini, tidak adanya sedimen yang menyebabkan turunnya rata-rata nomor atom. Oleh karena itu, untuk menggunakan rasio inc/coh sebagai indikator bahan organik dan untuk mendapatkan data geokimia yang andal, penting untuk menghilangkan artefak yang disebabkan oleh retakan yang signifikan pada inti. Selain itu, kombinasi informasi ini dengan indikator variasi bahan organik lainnya, seperti rasio Br atau Br/Cl (Ziegler et al.2008; Cartapanis dkk.2011), membantu menghindari interpretasi yang salah.

### ***Profil Geokimia dari Gunung Lumpur Maya***

Angka 3.10 menunjukkan beberapa profil geokimia yang diambil dengan tabung-Mo dengan waktu pemaparan sinar-X 10 detik. Variabilitas

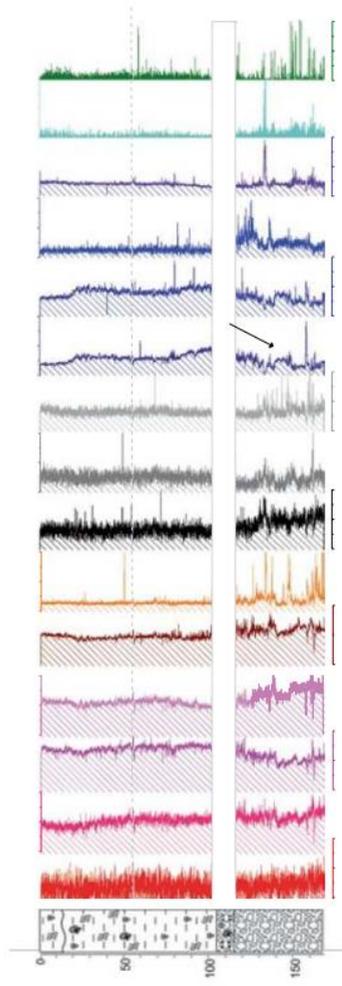
yang terjadi pada beberapa profil disebabkan oleh tingkat deteksi yang rendah dengan tabung-Mo (yaitu SNR rendah). Al adalah elemen dengan profil paling bising, karena kemampuan deteksinya yang rendah dengan tabung-Mo (Q-Spec 6.5.2. Manual; Cuven et al.2007) Fe dan Mn, keduanya sangat terdeteksi (Q-Spec 6.5.2. Manual; Cuven et al. 2007), memiliki maksimum antara 132 dan 146 cm untuk Fe, dan antara 130 dan 143 cm untuk Mn. Distribusi dimana puncak Mn sedikit lebih dangkal daripada puncak Fe, umumnya dikaitkan dengan proses diagenetik (Haese et al.2000; Rey dkk.2008), mengingat kepekaan yang lebih besar dari yang pertama terhadap perubahan potensial redoks. Cu dan Zn, juga sangat terdeteksi (Q-Spec 6.5.2. Manual; Cuven et al.2007), menunjukkan maxima di zona breksi lumpur. Maksima ini ditafsirkan sebagai konsekuensi dari presipitasi sulfida di bawah kondisi anoksik (Calvert dan Pedersen1993).

Profil untuk Ca dan Sr sangat mirip satu sama lain. Dari kedalaman 20 cm, kandungan Ca meningkat karena adanya foraminifera pada sedimen hemipelagic. Dalam breksi lumpur Ca berkurang karena sedimen lebih berlumpur dan mengandung lebih sedikit foraminifera. Namun, beberapa puncak muncul di fasies ini dan menunjukkan adanya karbonat autigenik terkait metana, yang dianggap sebagai paleoproksi untuk rembesan metana purba. Karbonat ini mungkin aragonit, disimpulkan dari puncak yang ada dalam rasio Sr/Ca dan Mg/Ca. Menurut Thomson dkk.2004, puncak ini dapat menunjukkan adanya magnesium kalsit dan/atau aragonit yang tinggi. Peningkatan S terkait dengan puncak ini menunjukkan aragonit telah terbentuk sebagai konsekuensi dari reduksi sulfat selama diagenesis, seperti yang ditunjukkan oleh Milliman dan Müller ( 1973) dan Calvert dan Fontugne (2001) untuk kalsit kaya Mg yang ditemukan di

lingkungan geokimia yang setara di Mediterania timur. Koeksistensi oksidasi metana anaerobik (diduga dari adanya karbonat autigenik) dan reduksi sulfat dalam breksi lumpur (juga dibuktikan dengan pengayaan S) menunjukkan akumulasi signifikan bahan organik dan/atau penurunan relatif oksigenasi dengan kedalaman.

Pemindaian mikroskop elektron (data tidak ditampilkan) mengkonfirmasi keberadaan pirit dan rhodochrosite, terkait dengan Fe dan Mn maxima, serta barit yang bertepatan dengan Ba maxima di breksi lumpur.

**Gambar 3.10** Geokimia profil beberapa elemen yang diperoleh dengan tabung-Mo di mana intensitas sinyal dinyatakan sebagai area puncak untuk setiap elemen. Pita putus-putus mewakili zona yang mengandung puing-puing karang yang melimpah, tidak dianalisis dengan ITRAX karena permukaannya yang kasar dan tidak beraturan



#### **4. Kesimpulan**

Peningkatan waktu paparan sinar-X pada prinsipnya menguntungkan unsur-unsur yang memiliki kemampuan deteksi rendah (misalnya Al dan Si), atau yang ditemukan dalam konsentrasi sangat rendah dalam sedimen (misalnya Pb dan REE), sementara itu memiliki efek yang kurang signifikan untuk unsur-unsur yang ditemukan dalam konsentrasi yang lebih tinggi atau lebih mudah terdeteksi. Namun, waktu pemaparan tidak mempengaruhi variasi intensitas XRF elemen tergantung pada litologi sampel.

Kesesuaian dengan distribusi normal yang digunakan oleh Cuven et al. (2007) untuk mengevaluasi relikemampuan data ITRAX tidak valid untuk elemen yang tidak terdistribusi secara merata melalui inti. Ini sangat relevan untuk studi polusi yang berfokus pada penilaian kontaminasi

temporal, atau bagi mereka yang bertujuan untuk membangun stratigrafi peristiwa berdasarkan karakterisasi geokimia cakrawala seperti tephras atau puing-puing rakit es. Namun, ini adalah alat yang berguna untuk mengevaluasi kualitas data dari elemen yang terdistribusi secara homogen.

Pengeringan sedimen meningkatkan deteksi Al dan Si karena hilangnya kadar air mengurangi efek penyerapan pada elemen ringan. Namun, pengurangan kelembaban menghasilkan pembentukan retakan dan pengurangan panjang inti, yang menyebabkan perubahan signifikan pada gambar radiografi X dan menghalangi perbandingan hasil analisis yang berbeda. Studi tentang efek waktu terhadap pelestarian inti menunjukkan bahwa penurunan panjang dapat terjadi setelah ~70 jam analisis. Pengeringan akan lebih akut semakin lama inti menghabiskan pada suhu kamar, dan semakin baik diawetkan,

semakin tinggi kadar airnya.

Adanya retakan yang cukup besar pada sedimen akibat pengeringan menyebabkan peningkatan yang signifikan dalam rasio inc/coh. Penggunaan rasio ini sebagai indikator bahan organik harus dikombinasikan dengan studi rinci gambar X-radiografi sedimen dan indikator variasi bahan organik lainnya seperti rasio Br atau Br/Cl.

Mempertimbangkan kualitas hasil yang diperoleh untuk elemen yang berbeda menggunakan tabung-Mo dan pengawetan sedimen, waktu pemaparan yang paling tepat untuk analisis inti dengan karakteristik ini pada resolusi 300 m dianggap 20 detik. Rekomendasi ini diperkuat dengan memburuknya korelasi antara data kuantitatif dan data ITRAX yang diperoleh dengan waktu pemaparan 40 detik dan pengeringan teras setelah waktu penghitungan

80 detik. Namun, waktu pemaparan 80 detik atau lebih adalah direkomendasikan untuk mendapatkan hasil yang lebih baik untuk Si ketika konsentrasinya dalam sampel lebih rendah dari 0,15%.

Kondisi dan pertimbangan sebelumnya akan berlaku untuk sedimen kaya karbonat dengan kandungan terrigenous rendah (bahkan sedimen danau) dan misalnya, bisa efektif dalam mempelajari sedimen varved atau peristiwa Heinrich distal. Selain itu, penerapan ITRAX untuk studi gunung lumpur bawah laut telah membuktikan kegunaannya untuk mengidentifikasi lapisan yang kaya akan karbonat autigenik yang berhubungan dengan metana. Selain itu, pemindaian inti ITRAX memberikan informasi berharga untuk mempelajari signifikansi reaksi diagenetik yang terkait dengan degradasi bahan organik dan

pentingnya dalam siklus laut global. Ini menunjukkan kapasitas instrumen untuk mengidentifikasi proses geokimia ini di lingkungan khusus ini.

## Referensi

Aarnes I, Bjune AE, Birks HH, Balascio NL, Bakke J, Blaauw M (2012) Vegetation responses to rapid climatic changes during the last deglaciation 13,500–8,000 years ago on southwest Andøya, arctic Norway. *Veget Hist Archaeobot* 21:17–35

Aichinger H, Dieker J, Joite-Barfuß S, Säbel M (2012) Production and measurements of X-rays. In: Aichinger H, Dieker J, Joite-Barfuß S, Säbel M (eds) *Radiation exposure and image quality in X-ray diagnostic radiology: physical principles and clinical applications*, 2nd edn. Springer, New York

Burnett AP, Soreghan MJ, Scholz CA, Brown ET (2011) Tropical East African climate change and its relation to global climate: a record from Lake Tanganyika, *Trop*

Calvert SE, Fontugne MR (2001) On the late Pleistocene-Holocene sapropel record of climatic and oceanographic variability in the eastern Mediterranean. *Paleoceanography* 16:78–94

Calvert SE, Pedersen TF (1993) Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Mar Geol* 113:67–88

Cartapanis O, Tachikawa K, Bard E (2011) Northeastern Pacific oxygen minimum zone variability over the past 70 kyr: impact of biological production and oceanic ventilation. *Paleoceanography* 26:PA4208. doi:10.1029/2011PA002126

Coolen MJL, Saenz JP, Giosan L, Trowbridge NY, Dimitrov P, Dimitrov D, Eglinton TI (2009) DNA and lipid molecular stratigraphic records of

haptophyte succession in the Black Sea during Holocene. *Earth Planet Sci Lett* 284:610–621

Cox Analytical System (2008) Itrax Core Scanner: Q-Spec 6.5.2. Software Manual. Mölndal, 13 pp

Croudace IW, Rindby A, Rothwell RG (2006) ITRAX: description and evaluation of a new multifunction X-ray core scanner. In: Rothwell RG (ed) *New techniques in sediment core analysis*. *Geol Soc Spec Publ* 267:51–63

Cruces F, Urrutia R, Parra O, Araneda A, Treutler H, Bertrand S, Fagel N, Torres L, Barra R, Chirinos L (2006) Changes in diatom assemblages in an Andean lake in response to a recent volcanic event. *Arch Hydrobiol* 165:23–35. doi:10.1127/0003-9136/2006/0165-0023

Cuven S, Francus P, Cremer JF (2007) Protocoles d'utilisation et essais de calibration du scanner de microfluorescence X de type "ITRAX Core Scanner". Rapport de recherche N° 954. ISBN: 978-2-89146-552-6

Cuven S, Francus P, Lamoureux SF (2010) Estimation of grain-size variability with micro X-ray fluorescence in laminated lacustrine sediments, Cape Bounty, Canadian High Arctic. *J Paleolimnol* 44:803–817

Din TB (1992) Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. *Mar Pollut Bull* 24:484–491

Donnelly JP, Woodruff JD (2007) Intense hurricane activity over the past 5,000 years controlled by El Niño and the West African

monsoon. Nature 447:465–468  
doi:10.1038/nature05834

Francus P, Lamb H, Nakagawa T, Marshall M, Brown E, Suigetsu 2006 Project members (2009) The potential of high-resolution X-ray fluorescence core scanning: applications in paleolimnology. Sci Highlights Paleolimnol 17:93–95. [www.pages-igbp.org](http://www.pages-igbp.org)

Gardner JM (2001) Mud Volcanoes revealed and sampled on the Western Moroccan continental margin. Geophys Res Lett 28(2):339–342. doi:10.1029/2000GL012141

Giguet-Covex C, Arnaud F, Enters D, Poulénard J, Millet L, Francus P, David F, Rey P-J, Wilhelm B, Delannoy J-J (2012) Frequency and intensity of high-altitude floods over the last 3.5 ka in northwestern French Alps (Lake Anterne). Quat

Res 77:12–22

Giralt S, Rico-Herrero MT, Vega JC, Valero-Garcés BL (2011) Quantitative climate reconstruction linking meteorological, limnological and XRF core scanner datasets: the Lake Sanabria case study, NW Spain. *J Paleolimnol.* doi:10.1007/s10933-011-9509-x

Guyard H, Chapron E, St-Onge G, Anselmetti FS, Arnaud F, Magand O, Francus P, Mélières MA (2007) High-altitude varve records of abrupt environmental changes and mining activity over the last 4000 years in the Western French Alps (Lake Bramant, Grandes Rousses Massif). *Quaternary Sci Rev* 26:2644–2660. doi:10.1016/j.quascirev.2007.07.007

Haese RR, Schramm J, Rutgers van der Loeff MM, Schulz HD (2000) A comparative study of

iron and manganese diagenesis in continental slope and deep sea basin sediments of Uruguay (SW Atlantic). *Int J Earth Sci* 88:619–629

Hanslik D, Löwemark L, Jakobsson M (2013) Biogenic and detrital-rich intervals in central Arctic Ocean cores identified using x-ray fluorescence scanning. *Polar Res* 32:18386. <http://dx.doi.org/10.3402/polar.v32i0.18386>. Accessed 7 Feb 2013

Helama S, Vartiainen M, Kolstro T, Peltola H, Meriläinen J (2008) X-ray microdensitometry applied to subfossil tree-rings: growth characteristics of ancient pines from the southern boreal forest zone in Finland at intra-annual to centennial time-scales. *Veget Hist Archaeobot* 17:675–686. doi:10.1007/s00334-008-0147-9

Helama S, Vartiainen M, Kolström T, Meriläinen

J (2010) Dendrochronological investigation of wood extractives. *Wood Sci Technol* 44:335–351. doi:10.1007/s00226-009-0293-y

Hibbert FD, Austin WEN, Leng MJ, Gatliff RW (2010) British ice sheet dynamics inferred from North Atlantic ice-rafted debris records spanning the last 175000 years. *J Quat Sci* 25:461–482

## Tentang Penulis

Fitria Hidayanti lahir di Palembang pada tanggal 04 September 1978 dan telah menyelesaikan pendidikan Sarjana Kimia dari Institut Teknologi Bandung (2002), Magister Material Science dari Universitas Indonesia (2006). Saat ini sedang menyelesaikan Studi Doktorat sejak tahun 2018 di Teknik Metalurgi dan Material, Universitas Indonesia. Sejak tahun 2009, menekuni bidang Teknik Fisika di Universitas Nasional, Jakarta.

## Tentang Penulis



Dr (Can) Fitria Hidayanti lahir di Palembang pada tanggal 04 September 1978 dan telah menyelesaikan pendidikan Sarjana Kimia dari Institut Teknologi Bandung (2002), Magister Material Science dari Universitas Indonesia (2006) dan sedang menyelesaikan studi doktoral pada Teknik Metalurgi dan Material, Universitas Indonesia (2018-sekarang). Sejak tahun 2009, menekuni bidang Teknik Fisika di Universitas Nasional, Jakarta.

ISBN 978-623-7376-97-2 (PDF)

