

표준물질을 이용한 몰리브덴 동위원소 분석

조윤수¹ · 길영우^{1*} · 류종식² · 설정환¹ · Nguyen The Cong¹ · 정우철¹ · 박상희²

¹전남대학교 에너지자원공학과, ²한국기초과학지원연구원 지구환경연구부

Molybdenum Isotope Analysis of Standard Reference Materials

Yunsoo Jo¹, Youngwoo Kil^{1*}, Jongsik Ryu², Junghwan Seol¹, The Cong Nguyen¹, Woochul Jung¹ and Sanghee Park²

¹Department of Energy and Resources Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

²Division of Earth and Environmental Sciences, Korea Basic Science Institute, Ochang 363-883, Korea

(Received: 2 April 2016 / Revised: 11 April 2016 / Accepted: 12 April 2016)

Mo isotope, one of highly redox-sensitive isotopes, has been shown to be useful tracers of geochemical processes. Many studies for Mo isotope have documented with the help of recently developed analysis tools, but it has not yet been documented in the Korea. In this study, we introduce two-stage column separation method of Mo using column tube (BioRad PolyPrep® column, 10 ml) and anion exchange resin (BioRad Resin AG® 1-X8, 200–400 mesh). Mo isotope ratios in the solid SRMs (BHVO-2, SDO-1, PACS-2) and liquid SRM (IAPSO) were measured on MC-ICP-MS (Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) and then compared with reference Mo isotope ratios. Mo isotope ratios in our study overlap with reference Mo isotope ratios within analytical error.

Key words : Mo isotope, SRM, MC-ICP-MS, anion exchange resin, column tube

산화·환원 환경에 민감하게 분별되는 몰리브덴(Mo) 안정동위원소는 지구화학적 과정을 유추할 수 있는 지시자로 사용될 수 있다. 최근 분석기기의 발달로 Mo 동위원소를 활용한 지질물질 연구가 많이 보고되고 있지만, 국내에서는 Mo 동위원소에 관한 연구가 없었다. 이번 연구에서는 컬럼관(BioRad PolyPrep® column, 10 ml)과 음이온 교환수지(BioRad Resin AG® 1-X8, 200–400 mesh)를 이용한 두 번에 걸친 컬럼 작업을 통해 Mo를 분리 및 회수하였다. 이 분리법을 이용하여 고체(BHVO-2, SDO-1, PACS-2) 및 액체(IAPSO) 표준시료의 Mo 동위원소 분석을 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; MC-ICP-MS)로 측정된 결과, 측정된 표준물질의 Mo 동위원소 분석값은 참값과 오차 범위 내에서 잘 일치하였다.

주요어 : 몰리브덴 동위원소, 표준물질, 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기, 음이온 교환수지, 컬럼관

1. 서 론

지질물질을 대상으로 수소(H), 탄소(C), 질소(N), 산소(O), 황(S)과 같은 안정동위원소에 관한 연구는 오래

전부터 수행되어져 왔으나, 최근 분석기기 발달로 인하여 리튬(Li), 철(Fe), 마그네슘(Mg), 니켈(Ni), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo)과 같은 비전통 안정동위원소(non-traditional stable isotope)에 대한 연구가 활발하게 진

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

*Corresponding author: ykil@jnu.ac.kr

행되고 있다. 그러나 국내에서는 Li, Mg 이외에 비전통 안정동위원소에 관한 연구가 수행되지 않았다(Kil *et al.*, 2009; Ryu *et al.*, 2011; Choi *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2014; Ryu *et al.*, 2014; Cheong and Ryu, 2014).

Mo은 ^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , ^{100}Mo 의 7개 동위원소를 가지고 있으며, 이 동위원소들은 자연 상태에서 9.2~24.1%의 존재비를 가진다(Laeter *et al.*, 2003). 기존 연구에 의하면 화강암이나 현무암 같은 화성암의 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 과 $\delta^{97/95}\text{Mo}$ 은 0‰에 가까운 값을 가지며, 마그마에서 일어나는 지질학적 과정 속에서 Mo 동위원소 분별이 없다고 하였다(Anbar, 2004; Malinovsky *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2015). 그러나 최근 분석기기의 발달로 해수나 열수에서의 Mo 동위원소의 거동에 대한 연구가 다수 수행되었고(Hannah *et al.*, 2007; Mathur *et al.*, 2010; Greber *et al.*, 2011; Nakagawa *et al.*, 2012), 산화·환원상태에 민감한 Mo 동위원소의 특징을 이용하여 고기 해양퇴적 환경을 추적하는 유추자로서 Mo 동위원소가 이용되기도 하였다(Barling *et al.*, 2001; Siebert *et al.*, 2003; Barling and Anbar, 2004; Malinovsky *et al.*, 2005; Pearce *et al.*, 2008).

최근 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS)의 발달은 Mo 동위원소의 정밀한 측정을 가능하게 했다(Wieser *et al.*, 2007; Wen *et al.*, 2010; Greber *et al.*, 2012; Nakagawa *et al.*, 2012). MC-ICP-MS는 용액상태로 동위원소 분석이 가능하여 동위원소를 빠르고 정확하게 분석할 수 있는 장점이 있으나, 분석 시 아르곤가스나 용액시료에 의해 발생하는 간섭(interference)이 있다는 것이 큰 단점이다(Malinovsky *et al.*, 2005). 따라서 정확한 Mo 동위원소 값을 측정하기 위해서는 이온교환 크로마토그래피 분리법(ion exchange chromatography; IEC)을 이용하여 시료 내에서 Mo를 완벽하게 분리할 필요가 있다. 이온교환 크로마토그래피를 이용하여 Mo를 분리하는 연구는 다양하게 수행되었으나(Barling *et al.*, 2001; Malinovsky *et al.*, 2005; Pearce *et al.*, 2009; Wen *et al.*, 2010), 두 번에 걸친 컬럼 작업을 통해 완벽하게 간섭 원소로부터 Mo를 분리하는 연구는 미비하다(Nagai and Yokoyama, 2014).

본 연구에서는 컬럼관(BioRad PolyPrep® column, 10 ml)과 음이온 교환수지(BioRad Resin AG® 1-X8, 200–400 mesh)를 사용한 두 번에 걸친 컬럼 작업을 통해 Mo를 분리 및 회수 하고, MC-ICP-MS를 이용

한 Mo 동위원소 분석 조건을 알아보았다. 또한 이 분석방법을 이용하여 고체 및 액체 표준물질 내의 Mo 동위원소 값을 정확히 측정하였다. 이 연구 결과를 통해 국내에서도 Mo 동위원소를 이용한 지질과정 연구가 가능할 것으로 보인다.

2. 실험 절차

실험 방법은 크게 Mo를 분리 및 회수하기 위한 컬럼작업(chromatography)과 다검출기 유도결합플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS)를 이용한 표준시료 분석 조건으로 나누어 설명된다. Mo 동위원소($\delta^{98/95}\text{Mo}$)는 표준물질(JMC-Mo; Johnson Matthey Specure, lot. # 34-479397C)에 대한 상대적인 값을 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ (‰) = $[(^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo})_{\text{sample}} / (^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo})_{\text{standard}} - 1] \times 1000$ 에 적용하여 계산되었다.

2.1. Mo 원소분리 및 회수

실험 전 안전 및 오염에 주의가 필요하였고, 모든 전처리 작업은 후드 안에서 이루어졌다. 실험에는 ppt 단위로 불순물이 들어 있는 초고순도 시약(Optima, Fisher Scientific)과 3차 증류수(DIW, 18.2 MΩ)가 사용되었고, 컬럼관을 고정하기 위해 선반(rack)을 제작하였다(Fig. 1). Mo 원소분리 및 회수 실험은 대부분 원소들이 30 ppm 단위로 들어 있는 NIST 612 표준 물질을 이용하여 아래와 같이 두 번에 걸친 컬럼 작업을 통해 수행되었다. 컬럼 작업을 수행하기 전 NIST 612 30 mg을 정량하여 혼합산(HF : HNO₃ : HClO₄

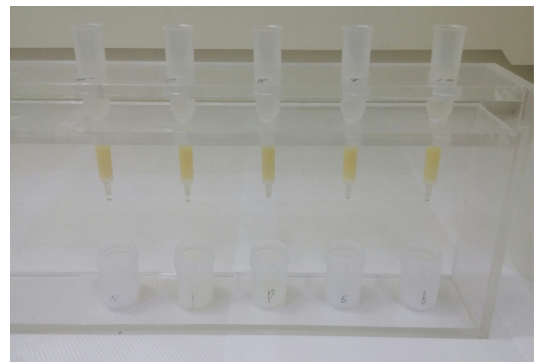


Fig. 1. Photograph of ion exchange chromatography column using column tube (BioRad PolyPrep® column, 10 ml) and anion exchange resin (BioRad Resin AG® 1-X8, 200–400 mesh) to separate Mo from SRMs (standard reference materials).

= 4 : 4 : 1) 5 ml와 함께 60 ml 테플론 용기 (Saville, USA)에 넣고, 완전히 용해되도록 열판(hot plate)에서 170°C로 24시간동안 가열하였다(Cho and Choi, 2009). 시료가 완벽하게 용해되면 140°C에서 건조시켰다.

이번 연구에서 사용되는 이온교환 크로마토그래피 방법은 Nagai and Yokoyama. (2014)의 방법을 참조하였으나, 음이온 교환수지의 양과 음이온 교환수지의 컬럼 구간을 달리하여, 컬럼 시간을 줄였고 Mo 분리 구간도 달리하였다.

2.1.1. 1차 컬럼

1차 컬럼을 하기에 앞서 증류수를 이용하여 컬럼관에 음이온 교환수지를 1 ml 넣은 다음 아크릴 선반에 거치하였다(Fig. 1). 1차 컬럼 순서는 표 1과 같다. 6M HCl 5 ml를 컬럼관에 통과시켜 음이온 교환수지 내에 존재하는 이온들을 제거한 후, 음이온 교환수지의 매질을 바꾸어주기 위하여 6M HNO₃ + 3M HF 5 ml, 0.4M HCl + 0.5M HF 2 ml를 차례로 컬럼관에 통과시켜 주었다. 각 단계 사이에는 증류수 5 ml를 통과 시켜 세척하였다(Table 1).

표 1에서와 같이 건조된 시료(NIST 612)를 0.4M

HCl + 0.5M HF 1 ml로 용해시켜 컬럼관을 통과 시킨 후, 순차적으로 0.4M HCl + 0.5M HF, 9M HCl + 0.05M HF, 9M HCl + 1M HF, 6M HNO₃ + 3M HF를 컬럼관에 통과 시켰다. 통과 시킨 용액은 Mo 분리곡선(elution curve)을 만들기 위해 1 ml 씩 테플론 용기에 받아, 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 이용하여 용액 내 원소 농도를 분석을 하였다. 분석 값을 이용하여 그림 2a와 같이 1차 컬럼 분리곡선을 작성하였다. 1차 컬럼 결과 19~22 ml 구간사이에서 Mo가 분리되었다(Fig. 2a). 그러나 Mo뿐만 아니라 Nb, Zn, Zr이 같이 분리되어, 이로부터 Mo를 분리하기 위한 2차 컬럼 작업이 필요하였다. NIST 612 표준물질의 Mo 농도는 37.4 ppm인데, 1차 컬럼 후 회수된 Mo 농도가 36.1 ppm이다. 일반적인 ICP-MS 분석에러(10~15%)를 고려할 때 1차 컬럼 작업 후 Mo이 100% 회수 되었다는 것을 알 수 있었다.

2.1.2. 2차 컬럼

Mo이 100% 회수된 1차 컬럼 19~22 ml 구간의 용액을 열판위에서 건조하여 2차 컬럼에 사용하였다. 2차 컬럼에 앞서 증류수를 이용하여 컬럼관에 음이온 교환수지를 0.3 ml를 넣은 다음 아크릴 선반에 거치하였다.

1차 컬럼에서와 같이 6M HCl 2 ml를 컬럼관에 통과시켜 음이온 교환수지 내에 존재하는 이온들을 제거한 후, 6M HNO₃ + 3M HF 2 ml, 2M HF 1 ml 넣어 수지의 매질을 바꿔주었다. 각 단계 사이에는 증류수를 통과시켜 세척하였다(Table 1).

이 후 1차 컬럼 시료를 2M HF 0.2 ml로 용해하여 컬럼관에 통과시킨 후 순차적으로 2M HF, 6M HCl + 0.1M HF, 6M HNO₃ + 3M HF를 컬럼관에 통과 시켰다(Table 1). 통과 시킨 용액은 Mo 분리곡선을 만들기 위해 0.2 ml 씩 테플론 용기에 받아, ICP-MS를 이용하여 용액 내 원소 농도를 분석을 하였다.

분석 값을 이용하여 그림 2b와 같이 2차 컬럼 분리곡선을 작성하였다. 2차 컬럼 결과 3~4 ml 구간사이에서 Mo이 분리되었다(Fig. 2b). 2차 컬럼 작업 결과 Nb, Zn, Zr 원소는 Mo에서 완전하게 분리되었다. 2차 컬럼 후 회수된 Mo 농도는 36.0 ppm로서 1차 컬럼 후 회수된 Mo(36.1 ppm)가 2차 컬럼 후 100% 회수 되었다.

2.2. 실험기기

본 연구에 사용된 MC-ICP-MS는 한국기초과학지원

Table 1. Simplified ion exchange chromatography process for separating Mo

Purpose	Reagent	Volume (ml)
1st column		
	6M HCl	5
	DIW	5
resin cleaning	6M HNO ₃ + 3M HF	5
	DIW	5
	0.4M HCl + 0.5M HF	2
load sample	0.4M HCl + 0.5M HF	1
remove major element	0.4M HCl + 0.5M HF	3
	9M HCl + 0.05M HF	5
	9M HCl + 1M HF	10
Mo fraction	6M HNO ₃ + 3M HF	5
2nd column		
	6M HCl	2
	DIW	2
resin cleaning	6M HNO ₃ + 3M HF	2
	DIW	1
	2M HF	1
load sample	2M HF	0.4
remove Zn	2M HF	0.4
remove Nb, Zr	6M HCl + 0.1M HF	2
Mo fraction	6M HNO ₃ + 3M HF	1.2

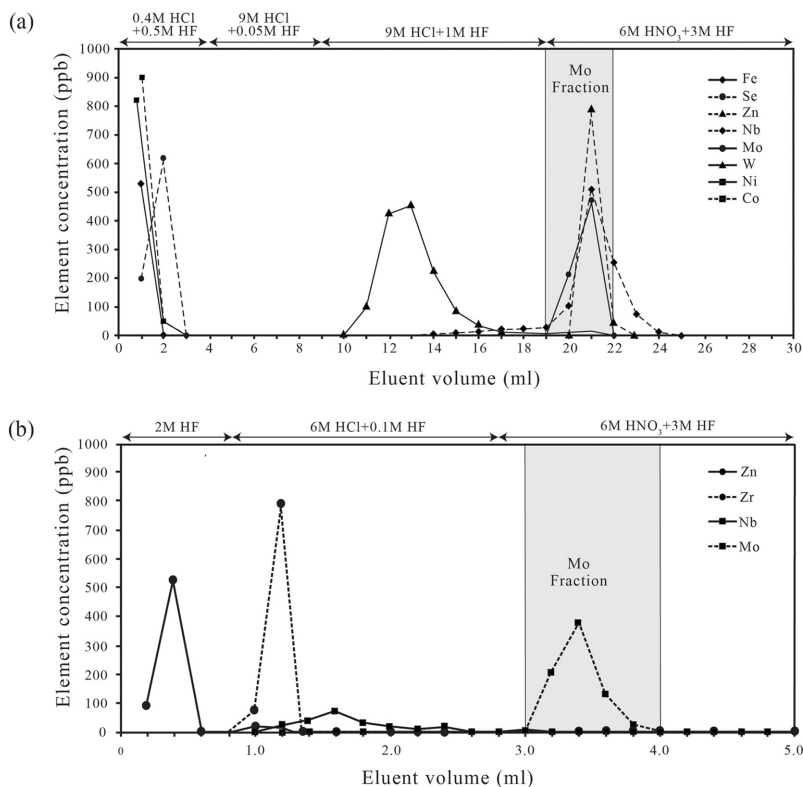


Fig. 2. Elution curve (NIST 612) of (a) the first column and (b) the second column.

Table 2. MC-ICP-MS instrument setting

RF forward power	1200 W
RF reflected power	< 2 W
Cooling gas	15 L/min
Auxiliary gas	0.75 - 0.80 L/min
Sample gas	0.985 - 0.990 L/min
Extraction	-2 kV
Focus	-0.654 kV
Acceleration voltage	10 kV
Interface cones	Nickel X-type
Spray chamber	Quartz dual cyclonic
Nebulizer	ESI PFA MicroFlow
Sample uptake rate	100 μ L/min
Instrumental resolution	ca. 400
Mass analyzer pressure	2.9×10^{-9} mbar

연구원에 설치된 독일 Thermo Scientific 사의 Jet Interface로 업그레이드된 Neptune 모델이다. 이 기기는 고온의 플라즈마에서 이온화된 원소가 에너지 필터(ESA)와 전자기석을 통과하면서 질량/전하 비율에 의해 분리된 이온들을 9개의 파라데이 검출기로 동시에 검출할 수 있는 질량분석기로 분해능이 뛰어나 최근

동위원소 분석에 많이 이용되는 기기이다.

Mo 동위원소는 정적모드(static mode)를 이용하여 ⁹⁰Zr, ⁹¹Zr, ⁹⁴Mo, ⁹⁵Mo, ⁹⁶Mo, ⁹⁷Mo, ⁹⁸Mo, ⁹⁹Ru, ¹⁰⁰Mo를 동시에 분석하였고 이때 분석 조건은 표 2와 같다. MC-ICP-MS로 Mo 표준물질인 JMC-Mo ($\delta^{98/95}\text{Mo} = 0 \pm 0.08\%$)를 분석한 결과 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 값은 $0.02 \pm 0.12\%$ (2σ , $n=15$)이었으며 기존 보고된 값과 오차범위에서 일치하였다(Greber *et al.*, 2012) (Table 3). 시료 분석 시 JMC-Mo 표준물질을 이용한 외부 보정법(external bracket method)을 사용하여 시료에 대한 분석 값을 보정하였다.

3. Mo 동위원소 분석 및 토의

정확하게 Mo 동위원소 분석이 가능한지를 알아보기 위해 국제적으로 공인된 표준물질을 다양하게 선정하였다. Mo 동위원소 분석에 사용된 표준물질은 지질 표준물질인 BHVO-2(basalt std.; Mo = 3.5 μ g/g), SDO-1 (shale std.; Mo = 134 μ g/g), PACS-2(marine sediment std.; Mo = 5.43 μ g/g)와 해수 표준물질 IAPSO(seawater

Table 3. Comparison $\delta^{98/95}\text{Mo}$ of SRMs (standard reference materials) with reference values. $\delta^{98/95}\text{Mo}$ values were calculated by $\delta^{98/95}\text{Mo} (\%) = [({}^{98}\text{Mo}/{}^{95}\text{Mo})_{\text{sample}}/({}^{98}\text{Mo}/{}^{95}\text{Mo})_{\text{standard}} - 1] \times 1000$, where $({}^{98}\text{Mo}/{}^{95}\text{Mo})_{\text{standard}}$ was ${}^{98}\text{Mo}/{}^{95}\text{Mo}$ of JMC-Mo standard

Sample	Mo recovery rate (%)	$\delta^{98/95}\text{Mo}$ (%) This study	2SD	n	$d^{98/95}\text{Mo}$ (%) reference	2SD	Reference solution	References	
Mo standard	JMC-Mo	0.02	0.12	15	-0.05	0.13	NIST 3134	Wen <i>et al.</i> (2010)	
					-0.04	0.13	NIST 3134	Wen <i>et al.</i> (2010)	
					0.00	0.08	JMC-Mo	Greber <i>et al.</i> (2012)	
					-0.26	0.03	NIST 3134	Hin <i>et al.</i> (2013)	
					-0.07	0.13	NIST 3134	Hin <i>et al.</i> (2013)	
Rock and Sediment	BHVO-2	89	-0.32	0.24	20	-0.06	0.05	NIST 3134	Hin <i>et al.</i> (2013)
						1.16	0.16	JMC-Mo	Duan <i>et al.</i> (2010)
	SDO-1	95	0.66	0.11	20	1.16	0.16	JMC-Mo	Kendall <i>et al.</i> (2011)
						1.20	0.30	Claritas-Mo	Poulson Brucker <i>et al.</i> (2009)
						1.14	0.30	Claritas-Mo	Poulson Brucker <i>et al.</i> (2009)
						0.82	0.11	NIST 3134	Goldberg <i>et al.</i> (2013)
						0.78	0.10	NIST 3134	Goldberg <i>et al.</i> (2013)
						0.80	0.16	NIST 3134	Goldberg <i>et al.</i> (2013)
	PACS-2	85	0.91	0.16	20	1.30	0.30	Claritas-Mo	Poulson Brucker <i>et al.</i> (2009)
	Sea water	IAPSO	91	1.88	0.08	20	2.11	0.05	NIST 3134
2.13							0.09	NIST 3134	Greber <i>et al.</i> (2012)
2.07							0.09	NIST 3134	Greber <i>et al.</i> (2012)
2.10							0.09	NIST 3134	Greber <i>et al.</i> (2012)

std.; Mo = 0.01 $\mu\text{g/g}$)이다(GEOREM; <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>). 고체 표준물질 시료는 테플론 용기와 혼합산(HF : HNO₃ : HClO₄ = 4 : 4 : 1)을 이용하여 용해하였다. 해수 표준물질 IAPSO는 Mo 농도가 낮아 10배 농축하여 실험에 사용하였다.

1차와 2차 컬럼 작업 전에 증류수를 이용하여 컬럼관에 음이온 교환수지를 각각 1 ml, 0.3 ml 채워 선반에 거치하였다. 이 후 위에서 언급한 방법으로 1차와 2차 컬럼 수지를 세척하고, 매질을 바꾸어 주었다(Table 1). 컬럼 작업은 1차 컬럼 19~22 ml 구간과 2차 컬럼 3~4 ml 구간의 용액을 이용하여 표 1의 절차에 따라 수행하였다. 컬럼 작업 후 음이온 교환수지를 재활용하기 위해 6M HCl을 가득 부어 버린 후 증류수를 가득 부어 버리는 작업을 2회 반복하고, 증류수 3 ml를 컬럼관에 채우고 밀봉하였다.

ICP-MS를 이용한 표준시료들의 Mo 회수율은 표 3에서와 같이 85~99%이다. 일반적인 ICP-MS 분석오차(10~15%)를 고려할 때 컬럼 작업을 통해 Mo는 대부분 회수되었다고 할 수 있다.

MC-ICP-MS로 측정된 표준물질들의 Mo 동위원소 값은 표 3과 같다. 측정된 Mo 동위원소 값들을 기존 논문들에 소개되어 확인된 Mo 동위원소 값들과 비교

하여 보았다(Table 3)(Pearce *et al.*, 2009; Poulson Brucker *et al.*, 2009; Duan *et al.*, 2010; Wen *et al.*, 2010; Kendall *et al.*, 2011; Greber *et al.*, 2012; Goldberg *et al.*, 2013; Hin *et al.*, 2013).

$\delta^{98/95}\text{Mo}$ 를 구하기 위해 사용되는 대표적인 표준물질은 JMC-Mo와 NIST 3134이다. 기존 연구자들에 의하면 두 표준물질 간 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 값이 0.26% 정도 차이를 보이기도하나(Greber *et al.*, 2012; Hin *et al.*, 2013), 0.04% 정도로 유사하기도 하다(Wen *et al.*, 2010)(Table 3). 또한 표 3에서 Poulson Brucker *et al.* (2009)은 JMC-Mo와 Claritas-Mo의 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 값이 0.02~0.04% 정도의 차이를 보이며 유사하다고 언급하였다(Table 3). 이는 현재로서는 표준물질로 사용되어져 왔던 JMC-Mo, NIST 3134, Claritas-Mo의 정확한 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 값을 확인할 수는 없다는 것이다.

JMC-Mo, NIST 3134, Claritas-Mo의 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 값이 유사하다고 가정한다면, 이번 연구에서 분석된 암석 및 퇴적물 표준물질 중 BHVO-2, SDO-1, PACS-2의 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 값은 각각 $-0.32 \pm 0.24\%$, $0.66 \pm 0.11\%$, $0.91 \pm 0.16\%$ 로 기존 논문에서 보고된 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 값과 오차범위 내에 일치한다(Table 3). 해수 표준물질 IAPSO의 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 값은 $1.88 \pm 0.08\%$ 로 기존 논문

보고된 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 값과 약간의 차이를 보이거나 유사하다 (Table 3). 결과적으로 이번 실험에서 얻은 Mo 동위원소 값은 오차범위 내에서 대부분 일치하는 좋은 결과를 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 컬럼관(BioRad PolyPrep® column, 10 ml)과 음이온 교환수지(BioRad Resin AG® 1-X8, 200–400 mesh)를 이용하여 두 번에 걸친 컬럼 작업을 통해 NIST 612에서 Mo 원소를 분리 및 회수 하였다. 또한 MC-ICP-MS를 이용하여 고체 및 액체 표준물질(BHVO-2, SDO-1, PACS-2, IAPSO)들의 Mo 동위원소를 MC-ICP-MS를 활용하여 측정된 결과, 기존 논문에 보고된 값들과 오차 범위 내에서 잘 일치함을 알았다. 본 실험으로 얻어진 Mo 동위원소 분석법을 지질 시료에 적용하면 국내에서도 Mo 동위원소를 활용한 연구가 가능할 것으로 보인다.

사 사

이 논문에 세심한 심사를 해주신 심사위원께 진심으로 감사드립니다. 이 연구는 한국연구재단의 ‘금속 비전통 안정동위원소 분석기술 개발 및 지질학적 응용 연구’ 과제(NRF-2014R1A1A4A01004570)의 일환으로 수행되었습니다.

References

- Anbar, A.D. (2004) Molybdenum Stable Isotope: Observation, Interpretations and Directions. In: Johnson C.M., Beard B. and Albarède F. (eds), *Geochemistry of non-traditional stable isotopes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55, p.429-454.
- Barling, J., Arnold, G.L. and Andar, A.D. (2001) Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters*, v.193, p.447-457.
- Barling, J. and Anbar, A.D. (2004) Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. *Earth and Planetary Science Letters*, v.217, p.315-329.
- Cheong, C.S. and Ryu, J.S. (2014) Use of Magnesium Stable Isotope Signature for the Petrogenetic Interpretation of Granitic Rocks. *The Journal of The Petrological Society of Korea*, v.23, p.221-227.
- Cho, N.C. and Choi, S.Y. (2009) A Provenance Study and Chemical Compositions of the Obsidian from Janghung-ri Paleolithic Site, Cheolwon. *Korean Association Of University Museums*, v.12, p.67-82.
- Choi, M.S., Lee, S.W., Ryu, J.S., Lee, K.S. and Shin, H.S. (2012) Magnesium isotope analysis using MC-ICP-MS. *Journal of the Geological Society of Korea*, v.4, p.357-363.
- Duan, Y., Anbar, A.D., Arnold, G.L., Lyons, T.W., Gordon, G.W. and Kendall, B. (2010) Molybdenum isotope evidence for mild environmental oxygenation before the Great Oxidation Event. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.74, p.6655-6668.
- Goldberg, T., Gordon, G., Izon, G., Archer, C., Pearce, C.R., McManus, J., Anbar, A.D. and Rehkämper, M. (2013) Resolution of inter-laboratory discrepancies in Mo isotope data: an intercalibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.28, p.724-735.
- Greber, N.D., Hofmann, B.A., Voegelin, A.R., Villa, I.M. and Nägler, T.F. (2011) Mo isotope composition in Mo-rich high- and low-T hydrothermal systems from the Swiss Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.75, p.6600-6609.
- Greber, N.D., Siebert, C., Nägler, T.F. and Pettke, T. (2012) $\delta^{98/95}\text{Mo}$ values and Molybdenum Concentration Data for NIST SRM 610, 612 and 3134: Towards a Common Protocol for Reporting Mo data. *Geo-standards and Geoanalytical Research*, v.36, p.291-300.
- Hannah, J.L., Stein, H.J., Wieser, M.E., de Laeter, J.R. and Varner, M.D. (2007) Molybdenum isotope variations in molybdenite: Vapor transport and Rayleigh fractionation of Mo. *Geology*, v.35, p.703-706.
- Hin, R.C., Burkhardt, C., Schmidt, M.W., Bourdon, B. and Kleine, T. (2013) Experimental evidence for Mo isotope fractionation between metal and silicate liquids. *Earth and Planetary Science Letters*, v.379, p.38-48.
- Kendall, B., Gordon, G.W., Poulton, S.W. and Anbar, A.D. (2011) Molybdenum isotope constraints on the extent of late Paleoproterozoic ocean euxinia. *Earth and Planetary Science Letters*, v.307, p.450-460.
- Kil, Y.W., Ryu, J.S., Shin, H.S. and Shin, H.J. (2009) Lithium isotope analysis of rock seawater reference materials. *Journal of the Geological Society of Korea*, v.2, p.107-113.
- Laeter, J.R.D., Böhlke, J.K., Bièvre, P.D., Hidaka, H., Peiser, H.S., Rosman, K.J.R. and Taylor, P.D.P. (2003) Atomic weights of the elements: review 2000. *Pure and Applied Chemistry*, v.75, p.683-800.
- Lee, S.W., Ryu, J.S. and Lee, K.S. (2014) Magnesium isotope geochemistry in the Han River, South Korea. *Chemical Geology*, v.364, p.9-19.
- Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D.C., Ingri, J. and Öhlander, B. (2005) Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, v.245, p.94-107.
- Mathur, R., Brantley, S., Anbar, A.D., Munizaga, F., Maksae, V., Newberry, R., Vervoort, J. and Hart, G. (2010) Variation of Mo isotopes from molybdenite in high-temperature hydrothermal ore deposits. *Mineralium Deposita*, v.45, p.43-50.
- Nagai, Y. and Yokoyama, T. (2014) Chemical Separation of Mo and W from Terrestrial and Extraterrestrial Sam-

- ples via Anion Exchange Chromatography. *Analytical Chemistry*, v.86, p.4856-4863.
- Nakagawa, Y., Takano, S., Firdaus, M.L., Norisuye, K., Hirata, T., Vance, D. and Sohrin, Y. (2012) The molybdenum isotopic composition of the modern ocean. *Geochemical Journal*, v.46, p.131-141.
- Pearce, C.R., Cohen, A.S., Coe, A.L. and Burton, K.W. (2008) Molybdenum isotope evidence for global ocean anoxia coupled with perturbations to the carbon cycle during the Early Jurassic. *Geology*, v.36, p.231-234.
- Pearce, C.R., Cohen, A.S. and Parkinson, I.J. (2009) Quantitative Separation of Molybdenum and Rhenium from Geological Materials for Isotopic Determination by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v.33, p.219-229.
- Poulson Brucker, R.L., McManus, J., Severmann, S. and Berelson, W.M. (2009) Molybdenum behavior during early diagenesis: Insights from Mo isotopes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v.10, Q06010.
- Ryu, J.S., Jacobson, A.D., Holmden, C., Lundstrom, C. and Zhang, Z. (2011) The major ion, $\delta^{44/40}\text{Ca}$, $\delta^{44/42}\text{Ca}$, and $\delta^{26/24}\text{Mg}$ geochemistry of granite weathering at pH = 1 and T = 25°C: power-law processes and the relative reactivity of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.75, p.6004-6026.
- Ryu, J.S., Vigier, N., Lee, S.W., Lee, K.S. and Chadwick, O.A. (2014) Variation of lithium isotope geochemistry during basalt weathering and secondary mineral transformations in Hawaii. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.145, p.103-115.
- Siebert, C., Nägler, T.F., von Blanckenburg, F. and Kramers, J.D. (2003) Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters*, v.211, p.159-171.
- Wen, H., Carignan, J., Cloquet, C., Zhu, X. and Zhang, Y. (2010) Isotopic delta values of molybdenum standard reference and prepared solutions measured by MC-ICP-MS: Proposition for delta zero and secondary references. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.25, p.716-721.
- Wieser, M.E., Laeter, J.R.D. and Varner, M.D. (2007) Isotope fractionation studies of molybdenum. *International Journal of Mass Spectrometry*, v.265, p.40-48.
- Yang, J., Siebert, C., Barling, J., Savage, P., Liang, Y.H. and Halliday, A.N. (2015) Absence of molybdenum isotope fractionation during magmatic differentiation at Hekla volcano, Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.162, p.126-136.