

다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기에 의한 Sr 동위원소 분석을 위해 전처리된 시료의 최적 조건: Eichrom사 Sr 수지(SR-R50-S)와 Bio-Rad사 수지(AG[®]50W-X8) 비교

김명정^{1,2} · 이승구^{1*}¹한국지질자원연구원 국토지질연구본부²한국표준과학연구원 화학바이오표준본부 방사능측정표준팀

Optimal Conditions for Pretreated Sample for Sr Isotope Analysis by MC-ICP-MS: A Comparison Between Eichrom (SR-R50-S)'s and Bio-Rad(AG[®]50W-X8)'s Resins

Myoung Jung Kim^{1,2} and Seung-Gu Lee^{1*}¹Geology Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Korea²Team of Radioactivity Metrology, Division of Chemical and Biological Metrology,
Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, Korea

요약: 지질과학 분야에서 암석의 생성 시기, 지각과 맨틀 진화연구의 기초자료로 활용되는 Sr 동위원소비는 열이온화 질량분석기(thermal ionization mass spectrometry, TIMS) 혹은 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(multi-collector plasma ionization mass spectrometry, MC-ICP-MS)와 같은 질량분석기를 이용하여 측정할 수 있다. 이 기술보고에서는, Sr 동위원소비 측정시, 원소의 불완전한 화학적 분리가 Sr 동위원소비의 참값(true value)에 어떤 영향을 미치는지를 비교하였다. 실험에는 상업용 레진, NBS987(NIST SRM987) Sr 동위원소 표준물질 그리고 일본지질조사소의 암석표준시료 JG1a, JB3, JA1를 이용하였다. 비교실험 결과, NBS987 Sr 동위원소 표준시료, 일본지질조사소의 암석표준시료 JG1a, JB3, JA1 모두 불완전한 분리에 의해 Rb이 남아있는 경우 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr의 측정값이 변하는 것이 명확하게 관찰된다. 이는 질량분석기 특히 MC-ICP-MS로 동위원소비를 측정하고자 하는 경우, 동종동위원소의 간섭에 대한 보정에도 불구하고 측정값은 참값에서 벗어나므로 완전한 분리가 중요한 인자임을 지시해준다. 그러므로 MC-ICP-MS를 이용한 Sr 동위원소비 측정결과를 보고할 때는, 동종동위원소에 의한 영향을 판단할 수 있도록 Sr의 동위원소 전체의 측정강도와 더불어 ⁸⁵Rb의 측정강도도 함께 보고되어야 할 것이다.

핵심어: Sr 동위원소, MC-ICP-MS, 컬럼크로마토그래피, 수지

Abstract: The Sr isotope ratio, which is used as basic data for rock formation time, crustal and mantle evolution studies, is determined by mass spectrometer such as thermal ionization mass spectrometry (TIMS) or multi-detector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). In this technical report, we compared how incomplete chemical separation of elements affects the determination of Sr isotope ratios. For the experiment, commercial resin, NBS987(NIST SRM987) Sr isotope standard, and rock standard samples from the Geological Survey of Japan (GSJ) such as JG1a, JB3 and JA1 were used. As a result of the comparative experiment, it was clearly observed that the measured values of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr change when Rb remains due to incomplete separation of the NBS987 Sr isotope standard sample as well as the rock standard samples of GSJ. This indicates that complete separation is an important factor since the calculated value deviates from

*Corresponding author
Tel: +82-42-868-3376
E-mail: sgl@kigam.re.kr

the true value even though correction for isotope interference by isobar is performed when measuring the isotope ratio with MC-ICP-MS. This also suggests that, when reporting the measurement result of Sr isotope ratio using MC-ICP-MS, the measurement strength of ^{85}Rb should be reported together with the measurement strength of all isotopes of Sr so that isotope interference by isobar can be judged.

Keywords: Sr isotope, MC-ICP-MS, Column chromatography, Resin

서 론

동위원소 지구화학 자료는 현재 지질과학 연구의 최첨단 자료 중의 하나이다. 그리고 암석과 같은 지질 시료로부터의 동위원소 지구화학 자료는 주로 질량분석기를 활용하여 얻게 된다. 최근에는 이차이온 질량분석기(secondary ion mass spectroscopy, SIMS)와 같은 이차이온을 활용하는 질량분석기의 개발과 더불어 복잡한 산분해법 없이 광물 시료의 표면 분석을 통해 동위원소 자료를 획득할 수 있게 되었지만, 열이온화 질량분석기(thermal ionization mass spectrometry, TIMS) 혹은 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(multi-collector plasma ionization mass spectrometry, MC-ICP-MS)와 같은 전통적인 질량분석기는 산분해 화학실험을 거쳐 얻어진 시료를 통해 동위원소 자료를 얻게 된다. 때에 따라서는 MC-ICP-MS도 레이저 삭막장치(laser ablation system)를 활용하여 고체 시료로부터 직접 동위원소 자료를 얻을 수도 있다. 하지만 고체 시료를 이용하는 경우, 측정 가능한 시료의 종류와 동위원소의 종류가 제한된다. 반면에 액체 시료를 활용한 MC-ICP-MS는 SIMS, TIMS와 같은 질량분석기와 비교했을 때, 보다 다양한 원소들의 동위원소비에 대한 정보를 획득하게 해준다(Bacon *et al.*, 2020; Zuma *et al.*, 2020).

자연계에 존재하는 스트론튬(strontium, Sr) 동위원소는 ^{84}Sr (0.56%), ^{86}Sr (9.86%), ^{87}Sr (7.00%), ^{88}Sr (82.58%)이다(Rosman and Taylor, 1998). ^{87}Sr 은 방사기원 동위원소로 ^{87}Rb 의 베타 붕괴(β decay)에 의해 생성된다. 따라서 초기 Rb/Sr비에 따라 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 달라진다. 스트론튬의 방사성 동위원소비($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)는 20세기 중반부터 암석의 생성시기, 지각과 맨틀 진화연구의 기초자료로 활용되어왔고, 최근에는 안정동위원소비인 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비에 관한 연구도 활발하게 이루어지고 있다(Amsellem *et al.*, 2018; Paytan *et al.*, 2021; Su *et al.*, 2021; Yoshimura *et al.*, 2021). 이와 같은 동위원소 지구화학연구를 수행하기 위해서는 동위원소 지구화학의 개념과 더불어 기본적으로 실험과정에 대한 정

확한 이해가 필수적이다. 하지만 국내의 대부분의 연구자의 경우, 실험결과 즉 특정 동위원소비 값만 받아볼 뿐, 그 실험과정에 대한 정보가 매우 부족하다. 따라서 Sr뿐만이 아니라 칼슘, 마그네슘, 철, 네오디뮴, 납, 우라늄 등 다양한 원소의 동위원소자료를 활용하고자 하는 경우에도, 항상 그 전과정이 자세하게 기재되어야 한다. 이는 올바른 지구화학적 해석을 유추해내기 위한 가장 기본적이면서도 반드시 자세하게 기술해야 하는 중요한 요소이기 때문이다.

최근에는 국내 여러 연구기관이 위와 같은 질량분석기를 보유함으로써, 다양한 전공의 연구자가 본인이 필요로 하는 동위원소비 자료를 더욱더 용이하게 획득할 수 있게 되었다. TIMS를 이용하여 지질시료로부터 분리된 Sr (이 기술보고에서는 Sr만을 언급하고자 한다)의 동위원소비를 측정하고자 할 때, 분리 실패로 함유된 소량의 루비듐(rubidium, Rb)은 Sr과 Rb의 이온화되는 온도가 다르므로 낮은 온도에서 이온화되는 Rb을 제거한 후 Sr 동위원소비를 측정할 수가 있다(물론 이 과정에서 Sr 동위원소의 분별작용이 일어나기도 한다). 하지만, MC-ICP-MS의 경우 두 원소가 동시에 이온화되기 때문에, 상기와 같은 과정은 불가능하다. 따라서 동중동위원소(Isobar) 간섭에 의한 보정만 진행할 수 있다. TIMS의 경우에도 Rb을 제거한 후에도 동중동위원소 간섭에 의한 보정은 필요하다. 이는 MC-ICP-MS를 이용한 Sr 동위원소비 분석은 TIMS에 비해 정확도에 대한 위험성이 높다는 것을 의미한다(Pin *et al.*, 2014).

앞 절에서도 언급한 바와 같이, 국내의 다양한 연구기관이 보유하고 있는 질량분석기를 이용하여 다양한 연구목적에 따라 Sr, Nd, Pb, U, Mg, Li, Eu, Fe등과 다양한 원소의 동위원소 분석실험을 수행하고자 할 때, 기본적으로는 청정실험실에서의 기초실험 즉 시료분해 및 원소분리과정이 필요하다. 특히 Pb와 Fe은 주변으로부터의 오염의 영향을 쉽게 받을 수 있으므로 높은 수준의 주의가 필요하다. 하지만, 이 중 Sr은 실험 방법이 범용화되어 있는 가장 기초적인 동위원소 지구화학용 원소로서, 청정실험실이 준비되어

있지 않더라도 화학실험을 할 수 있는 후드가 준비된 실험실만 있으면 비교적 쉽게 실험을 진행해 나갈 수가 있다. 최근 Lee *et al.* (2018) 또한 Sr 동위원소비를 측정하기 위한 실험과정을 보고한 바 있다. Lee *et al.* (2018)의 보고에는 Sr의 분리과정의 최종 결과 즉 사용한 레진에 대한 사용된 산의 최종 양(volume)만을 기술해 놓았다. 원소분리에 사용되는 산의 양은 레진의 양과 레진의 입도 및 컬럼의 길이에 따라 차이가 난다. 따라서, 전처리시스템을 구축한 다음에는 연구자 본인의 실험시스템에 적합한 컬럼교정을 반드시 하여야 한다.

이 기술보고에서는 Sr의 예를 가지고 동위원소 분석 실험과정을 기술해 나가고자 한다. 그리고 분리가 불완전한 경우, 동위원소비의 참값(true value)에 어떤 영향을 미치는지에 대한 실제 예를 제시함으로써, 동위원소 자료의 올바른 판단법을 같이 제시하고자 한다. 이를 위해, 이 연구에서는 Sr 표준물질 NBS987(NIST SRM987)과 2종류의 수지(resin)를 이용하여 분리한 후 회수율 및 Sr 동위원소비를 비교하였다. 사용한 수지는 Eichrom사 Sr 2 mL 카트리지 수지(SR-R50-S, 50-100 μm , Lot. No. SRSR18E)와 Bio-Rad사 양이온교환수지(AG[®]50W-X8, 200-400 mesh)이다. 최근 질량분석기의 발달과 더불어, 동위원소 지구화학 연구기법은 지구시스템의 수많은 지구화학적 진화 혹은 변화를 해석하는 첨단기법이 되고 있다. 이 기술보고의 주목적은 우리나라 또한 동위원소 지구화학 연구를 수행함에 있어 그 기본 실험과정을 조금이나마 쉽게 이해할 수 있도록 비교적 자세하게 소개하는데 있다. 특히 처음으로 동위원소 지구화학 연구를 시작하는 신진연구자가 실험방법을 설계하는데 있어서의 참고자료로 활용하여 보다 다양한 분야에 응용할 수 있는 기초를 제공하는데 있다.

실험 방법

시약 및 실험도구

Sr의 컬럼 분리 실험에 필요한 테플론 용기(teflon vial, Savillex)는 사용 전 ODLAB사의 UP(Ultra-Pure)급 30% 염산(hydrochloric acid, HCl), 70% 질산(nitric acid, HNO₃)을 혼합하여 만든 왕수(aqua regia, HCl:HNO₃ = 2:1)로 세척하였다. 테플론 용기에 왕수를 1/5 정도 채워 용기를 밀폐시킨 후 가열판(hot plate)에서 약 140°C로 24시간 이상 가열하였다. 그다음 초순수

(Milli-Q water, 18.2 M Ω)를 이용하여 3회 이상 세척 후 다시 초순수를 가득 채워 용기를 밀폐시킨 후 가열판에서 약 140°C로 24시간 이상 가열하였다. 그리고 다시 초순수를 이용하여 3회 이상 세척한 후 건조하여 사용하였다.

표준물질

Sr 분리 실험을 위해 미국 국립표준기술연구소(National Institute of Standards and Technology, NIST)에서 구입한 Sr 표준물질 NBS987과 상업용으로 판매되고 있는 AccuStandard사의 ICP-MS용 Rb 표준용액(Plasma Emission Standard, 100 ppm)을 사용하였다. Sr 동위원소 및 Rb 표준물질은 각각 무게를 정확하게 측정 후, 초고순도 70% 질산을 이용하여 만든 2% 질산으로 1 ppm 농도의 모액(stock solution)을 만든 후 실험에 사용하였다.

수지

본 실험에는 두 종류의 수지를 사용하였다. 하나는 Eichrom사의 2 mL 카트리지 Sr 수지(SR-R50-S, 50-100 μm , Lot. No. SRSR18E)이고, 또 하나는 Bio-Rad사의 양이온 교환 수지(AG[®]50W-X8, 200-400 mesh)이다. 이처럼, 두 종류의 수지를 이용한 것은, 우선 수지의 종류가 원소 분리 시의 회수율 혹은 동위원소비 측정에 영향을 주는지를 확인하는 데 있다.

먼저, Eichrom사 Sr 수지는 질산 농도가 증가함에 따라 Sr의 흡수가 증가하는데, 8 M 질산에서 Sr의 k' (capacity factor)를 가지며 k' 값은 90이다. 반면, 0.05 M 미만의 질산 농도에서 Sr에 대한 k' 값은 1 미만으로 떨어진다. 실험적으로 결정된 수지의 최대 용량은 2 mL 컬럼 당 약 12 mg이다(Horwitz *et al.*, 1992). 단, 권장 작업 용량은 2 mL 컬럼 또는 카트리지 당 8 mg이다. Eichrom Sr 수지의 경우는 입자의 사이즈가 작을수록 용출대역이 좁아진다. 이로 인해 크로마토그래피의 성능은 향상되지만, 중력의 흐름으로 속도가 느려져 결과적으로 분석 시간이 길어진다. 따라서 진공 펌프를 사용하면 용출 속도가 빨라지기 때문에 작은 입자의 수지도 사용 가능하다. 본 연구에서 사용된 50-100 μm 수지는 Eichrom사의 진공 박스시스템(vacuum box system)을 함께 사용할 수 있도록 카트리지에 포장되어 있다.

Bio-Rad사 양이온교환수지(AG[®]50W-X8, 200-400 mesh)는 고압 멸균된 수지로서 중력 또는 저압 크로

마토그래피에 사용되며, 열적 안정성이 높고($\sim 150^{\circ}\text{C}$), 고해상도 분석 프로토콜에 효과적이다. 또한, 산, 염기, 유기용매, 산화 환원제에 대한 높은 저항성을 가진다.

컬럼분리법

Eichrom Sr 수지를 이용한 분리법(Fig. 1a and Fig. 1c) Eichrom Sr 수지를 이용한 분리법은 시료의 종류, Sr 함량 등에 따라 다양하다(Feuerstein *et al.*, 2008; Maxwell *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2018). 본 실험에서는 Eichrom사의 Sr 수지 SR-R50-S (50-100 μm , Lot. No. SRSR18E)를 아크릴로 제작한 선반에 고정한 다음, 진공 박스에 컬럼을 설치하여 내부를 진공상태로 만든 후 컬럼 분리를 하였다(Fig. 1a). Sr 분리를 위해 8 M 및 0.05 M 질산을 이용하였으며(Eichrom Technologies,

Inc., 2014), 속도는 1초에 약 한 방울이 떨어지게끔 진공 펌프(Lafil 400)를 설정하였다. 컬럼 위치에 따라 용출 속도가 조금씩 다르므로, 컬럼마다 용출 속도를 조절하여 모든 컬럼의 속도를 유사하게 조절하는 작업이 필요하다.

자세한 분리 방법은 다음과 같다. 먼저, 8 M 질산 30 mL로 컬럼을 세척 후 8 M 질산 5 mL로 컬럼을 안정화시킨 후 시료를 주입하였다. 분리에 사용된 표준물질 시료는 시료를 취한 후 테플론 용기에 담아 약 140°C 에서 시료를 완전히 건조 시킨 다음, 8 M 질산 8 mL로 매질을 변화시켜 주입하였다. 이후 8 M 질산 10 mL를 넣어 다른 원소들을 제거 후 0.05 M 질산을 이용하여 20 mL를 취하였다. Eichrom사의 분리법 SRW01VBS(Eichrom Technologies, LLC., 2014)은 물의 Sr 동위원소 분석법으로 15 mL를 추천하였지

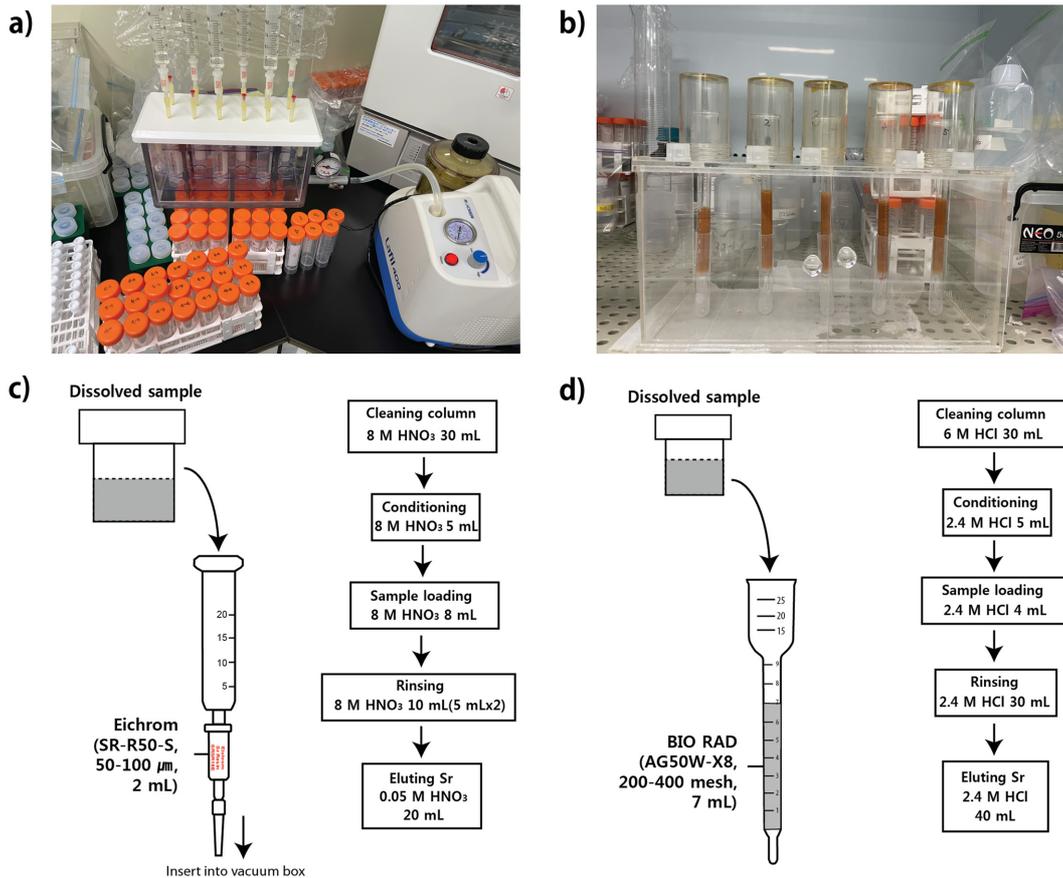


Fig. 1. Column chromatography for Sr separation. a) Sr resin column of Eichrom (SR-R50-S), b) HCl column using AG[®]50W-X8 (Bio-Rad Sr resin), c) Procedures of column chromatography using Eichrom SR-R50-S for Sr resin, d) Procedures of column chromatography using AG[®]50W-X8 Sr resin.

만, 본 연구에서는 20 mL를 회수해 Sr 분리구간 이후를 확인하였다. 회수 후 MC-ICP-MS 분석을 위해 질산을 추가하여 2% 농도로 만들어주었다.

Bio-Rad 양이온 수지(AG®50W-X8)를 이용한 분리법 (Fig. 1b and 1d): AG®50W-X8 (Bio-Rad사) 양이온 수지는 사용전 6 M 염산으로 여러 번 세정한 후, 자체 제작한 내경이 약 1 cm인 유리 컬럼에, 7 mL를 채워 사용하였다(Fig. 1b).

컬럼에 수지를 채운 후, 먼저 6 M 염산으로 컬럼에 30 mL 흘려보내 세척하였다. 처음으로 컬럼을 준비하게 된 경우라면 이 과정을 여러 번 반복해야 한다. 그리고 원소분리를 시작함에 앞서, 바탕값(blank)을 확인하여 수지에 불순물이 남아있는지에 대해 확인하여야 한다.

이와 같은 기초 준비가 완료되었으면, 캘리브레이션을 거쳐 본인이 필요로 하는 개개의 원소에 대한 실험구간을 정하도록 한다. 염산을 이용한 원소분리의 경우, Rb과 Sr은 2-2.5 M의 염산을 이용한다. 각각의 분리구간은 컬럼의 직경, 수지의 양, 염산의 농도에 따라 다르기 때문에, 처음에는 1 mL씩 흘려보내면서 용리액을 모두 받아, 구간별로 나오는 용액내 함유원소를 조사하도록 해야 한다. 왜냐하면, 컬럼에서의 내경과 수지의 양 그리고 염산의 농도에 따라 다르기 때문이다.

이 연구에서 사용된 컬럼에서의 내경과 수지의 양 그리고 2.4 M의 염산을 이용하게되면 기본적으로는 다음과 같다. 즉 6 M 염산에 의한 수지 세정 후, 2.4 M 염산 5 mL로 매질을 변화시키고, 시료를 2.4 M 염산 4 mL로 용해하여 컬럼에 주입하였다. 6 M 염산으로 컬럼 세정 후, 2.4 M 염산으로 매질 즉 수지의 상태를 조절하는 것은 시료 주입을 2.4 M 염산을 이용하기 때문이다. 이와 같은 과정을 거치지 않고 6 M 염산 세척 후, 그 상태에서 2.4 M 염산에 용해시킨 시료를 주입하게 되면, 세척과정 후 수지에 남아있는 6 M 염산의 잔류물에 의해 시료용액의 산농도가 바뀌게 되고, 그 결과 2.4 M 염산용액 속에 함유된 원소들이 수지에 흡착되지 않고 수지로부터 용리되어 나오는 손실이 발생되어 잘못된 결과를 얻게 된다.

따라서 이 연구에서는 1차적으로 2.4 M 염산을 30 mL을 흘려 보내면서 기질 원소들을 먼저 제거하고, 2.4 M 염산 40 mL로 Sr를 분리하였다(Fig. 1d). 분리된 Sr 용액은 테플론 용기로 옮겨 가열판에서 140°C로 건조시킨 후, Sr 동위원소로 측정하기 위해 2% 질산으로

희석하였다. MC-ICP-MS로 Sr 동위원소비를 측정하고자 할 때, 희석률은 분리된 Sr의 양에 따라 결정되지만, 일반적으로는 100-200 ppb (100-200 ng/mL) 정도로 만든다. 그리고 실제 산분해된 지질시료를 가지고 Sr 혹은 기타 원소를 분리하고자 하는 경우, 전 실험과정(시료 산분해, 컬럼분리 등..)에 사용된 산의 전체바탕값(total blank)을 확인하여야 한다.

암석표준시료에서의 Sr 동위원소비 측정실험과정

앞 절에서의 NBS987 Sr 동위원소 표준시약을 이용한 Sr 분리과정 실험과 더불어, 이미 Sr 동위원소비의 값이 보고되어있는 일본지질조사소의 화강암 화학 조성 표준시료 JG1a, 현무암 표준시료 JB3 그리고 안산암 표준시료인 JA1을 이용하여 동종동위원소의 존재가 MC-ICP-MS를 이용하여 Sr 동위원소비를 측정할 때 미치는 영향을 조사하였다.

표준물질의 산분해는 테플론 바이알에 약 100 mg의 분말시료를 넣은 후, 초고순도 질산(65% HNO₃)과 불산(70% HF) 각각 1 mL와 2 mL의 혼합산을 섞어 뚜껑을 닫은 후(거의 밀봉상태) 가열판에서 140°C에서 48시간(2일) 이상 가열시켰다. 이후, 뚜껑을 열고 우선 불산 성분을 제거하기 위해 초고순도 가염소산 0.2 mL를 추가한 후 180°C에서 산을 증발시켰다. 산이 완전히 증발된 이후 케이크가 만들어진 다음에는 컬럼분리를 수행하고자 2.4 M 염산 4 mL를 넣어 용해시켰다. 그리고 컬럼에 용해시료를 넣기 전에, 용해된 시료는 원심분리기를 이용하여 용액 속에 남아있는 미세한 고형물질을 분리시켰다. 분해가 완전히 된 경우에는 원심분리기를 사용한다고 할지라도 침전물이 거의 발생 되지 않지만, 산분해가 불완전하게 이루어진 경우에는 원심분리 시 소량의 침전물이 발생되어 컬럼분리가 방해되거나 실패하는 원인이 된다.

MC-ICP-MS를 이용한 Sr 동위원소비 측정

Sr 동위원소비는 MC-ICP-MS (Neptune plus, Thermo Scientific Ltd.)를 이용하여 습식 플라즈마 조건으로 분석하였다. 각 동위원소 ⁸⁴Sr, ⁸⁵Rb, ⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr, ⁸⁸Sr은 패러데이 컵(Faraday cup)를 사용하여 동시에 측정하였고, 분석조건은 Table 1과 같다. 분석과정 중 발생할 수 있는 검출기별 각 동위원소 간의 편향차이(mass bias correction)는 ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr=8.375209값을 사용하여 보정하였다.

Table 1. Instrumental conditions of MC-ICP-MS for Sr isotope analysis

Instrument settings	
RF power (W)	1200
Plasma Ar gas flow rate (L/min)	16
Auxiliary Ar gas flow rate (L/min)	1
Ar carrier gas flow rate (L/min)	1.04
Sample cone	Nickel, 1.1 mm orifice
Skimmer cone	X-cone; nickel, 0.8 mm orifice
Sample uptake rate	80-100 μ L/min
Sample uptake time	150 s
Wash time	250 s
Lens settings	Optimized for maximum analyte signal intensity, flat-topped peaks and stability
Data acquisition parameters	
Scan type	Static measurements
Cup configuration	^{82}Kr , ^{83}Kr , ^{84}Sr , ^{85}Rb , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr
zoom optics	Focus quad; 5V and dispersion quad; 0V
Sensitivity	100 mV/ppb
Integration time	4.19s
Number of integrations	1
block/cycle	9/12

결과 및 토의

Sr 동위원소 표준물질 NBS987을 이용한 Sr 수지의 비교실험을 수행하기에 앞서, 이 실험에 사용된 Neptune MC-ICP-MS의 동위원소분석 결과의 정확도와 안정도를 검토하였다(Fig. 2). Fig. 2에서와 같이, 실험실에서 사용하는 NBS987 표준용액의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 살펴보면, 표준물질에 대해 측정된 평균

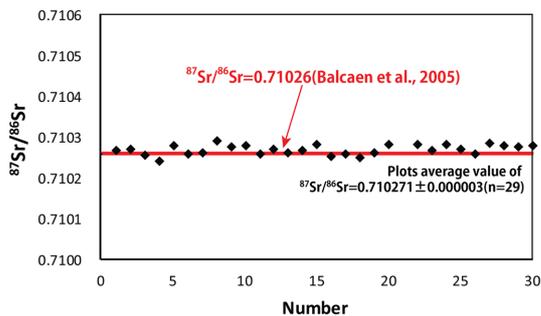


Fig. 2. The plots indicate the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of NBS987 (n=29) in this lab. The red line indicates the certified value of NBS987 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.71026$ (commonly accepted value) (Balcaen *et al.*, 2005).

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비 값은 0.710271 ± 0.000003 (n=29, 2σ)로 추천값 0.71026 (Balcaen *et al.*, 2005)과 거의 일치한다.

Rb(동종동위원소) 함량이 Sr 동위원소비에 미치는 영향

TIMS 혹은 MC-ICP-MS로 동위원소비 측정실험을 할 때는 불완전 분리로 인해 발생 될 수 있는 항상 동종동위원소에 의한 간섭이 필요하다. MC-ICP-MS 같은 경우에는 불순물의 농도에 따라 보정이 쉽게 되지 않는 경우가 많다. 따라서, 이 연구에서는 실험에 들어가기에 앞서 표준용액을 이용하여 Sr 동위원소 분석 시 Rb의 동종동위원소(^{87}Rb) 존재가 ^{87}Sr 에 미치는 영향을 조사하였다.

Table 2와 Fig. 3은 NBS987 100 ppb 용액 내 Rb의 농도를 0 ppb, 0.1 ppb, 0.5 ppb, 1 ppb, 5 ppb와 같이 인위적으로 다르게 주입한 후 MC-ICP-MS로 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 측정된 결과이다.

MC-ICP-MS를 이용한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 분석할 때에는 동종동위원소인 ^{87}Rb 의 간섭이 항상 존재한다. 하지만, ^{87}Rb 값은 ^{87}Sr 과 질량이 겹쳐 측정값을 알 수 없기 때문에 ^{85}Rb 을 측정하여 환산한 다음 아래의 식 (1)과 같이 하여 ^{87}Sr 의 값을 보정한다.

Table 2. Degree of change in Sr isotope ratio with increasing concentration of Rb impurity

Input amounts of Rb (ppb)	Intensity(V)					⁸⁴ Sr/ ⁸⁶ Sr (2σ SE)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr (2σ SE)	⁸⁸ Sr/ ⁸⁶ Sr (2σ SE)	Degree of ⁸⁷ Rb interference (%) ¹⁾
	⁸⁴ Sr	⁸⁵ Rb	⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr	⁸⁸ Sr				
0 ppb	0.0702	0.0000	1.2903	0.9331	11.2007	0.056509 ±0.000004	0.710245 ±0.000004	8.680818 ±0.000061	0.00
0.1 ppb	0.0639	0.0080	1.1749	0.8529	10.2002	0.056500 ±0.000005	0.710251 ±0.000003	8.681922 ±0.000045	0.36
0.5 ppb	0.0639	0.0430	1.1747	0.8668	10.1985	0.056554 ±0.000004	0.710254 ±0.000004	8.681746 ±0.000055	1.91
1 ppb	0.0638	0.0827	1.1720	0.8808	10.1752	0.056515 ±0.000005	0.710275 ±0.000003	8.681967 ±0.000051	3.62
5 ppb	0.0637	0.3979	1.1706	1.0059	10.1637	0.056461 ±0.000005	0.710306 ±0.000003	8.682549 ±0.000054	15.23

¹⁾Degree of ⁸⁷Rb interference = $\frac{{}^{87}\text{Rb}^*}{({}^{87}\text{Rb}^* + {}^{87}\text{Sr}_{\text{real}})} \times 100(\%)$, where calculated intensity of ⁸⁷Rb* = intensity of ⁸⁵Rb x 27.83%/72.17 (%) (Rosman and Taylor, 1998)

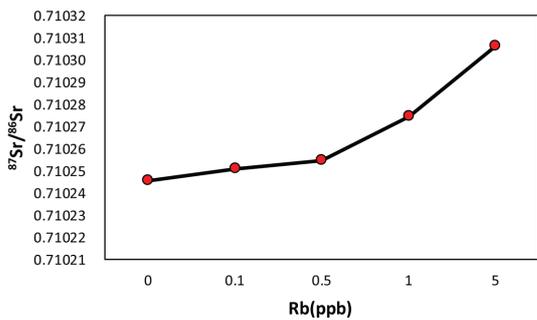


Fig. 3. Degree of change in Sr isotope ratio with increasing concentration of Rb impurity. This diagram clearly shows that ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio is affected by a little amounts of Rb impurity (0.1% of Rb concentration against Sr concentration).

$${}^{87}\text{Sr}_{\text{meas.}} = {}^{87}\text{Rb}^* + {}^{87}\text{Sr}_{\text{real}} \quad (1)$$

이때 ${}^{87}\text{Rb}^* = \text{intensity of } {}^{85}\text{Rb} \times 27.83(\%) / 72.17(\%)$ (Rosman and Taylor, 1998)으로 구할 수 있다.

또한, 측정된 ${}^{87}\text{Sr}_{\text{meas.}}$ 값은 ${}^{87}\text{Rb}^*$ 값이 포함되어 있는 ${}^{87}\text{Rb}^* + {}^{87}\text{Sr}_{\text{real}}$ 을 의미한다. 이것을 토대로 ${}^{87}\text{Rb}^* / ({}^{87}\text{Rb}^* + {}^{87}\text{Sr}_{\text{real}}) \times 100(\%)$ 으로 계산해 보면 ${}^{87}\text{Rb}^*$ 이 Sr 동위원소 분석에 얼마나 영향을 주었는지를 알 수 있다.

Fig. 3은 Sr 동위원소의 측정에 있어서 ${}^{87}\text{Sr}$ 에 대한 ${}^{87}\text{Rb}$ 의 보정이 진행되었음에도 불구하고, Rb 함량이 증가함에 따라 ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 비가 점차 증가하는 것이 명확히 보여준다. 이는 컬럼분리시 불완전분리에 의해 Rb이 남아있는 경우 ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 의 측정값이 참값과는 다르다는 것을 뜻한다.

수지 종류에 따른 Sr 회수율 및 동위원소비

일반적으로 용액 내 Sr 회수는 수지의 특성, 용리액의 종류, 용리액의 농도 등의 영향을 받는다. Table 3은 두 종류의 수지(Eichrom SR-R50-S, Bio-Rad AG[®]50W-X8)를 이용하여, Sr 용액과 Rb 용액을 섞은 후, 컬럼교정을 위한 컬럼분리 과정동안의 구간별 Sr의 회수율, Rb의 잔류 정도 및 Sr 동위원소 비 측정결과이다. 정확한 Sr 회수율 구간을 정하기 위해, Sr 분리 단계에서 2 mL 단위로 받아 구간별로 회수하여 비교하였다. Eichrom사 수지와 Bio-Rad사의 이용한 Sr 분리는 각각 0.05 M 질산과 2.4 M 염산을 각각 2 mL씩 구간별로 수행하였다. 앞 절에서 Eichrom사의 분리법(SRW01VBS)은 물의 Sr 동위원소 분석법으로 15 mL를 추천하였지만, 이 실험에서는 20 mL에 해당하는 구간의 질산액을 회수하였다. 분리가 완료된 용리액은 완전히 건조시킨 후(이 과정은 TIMS를 이용한 Sr 동위원소비 측정에도 동일하게 적용할 수 있다), 2% 질산 6 mL로 희석하여 희석용액의 무게를 측정 한 후 MC-ICP-MS를 이용하여 분석하였다.

Eichrom (SR-R50-S)과 Bio-Rad (AG[®]50W-X8)의 컬럼 분리 실험결과(Table 3)를 보면, Eichrom (SR-R50-S) 수지는 약 96%의 회수율을 보였고, Bio-Rad (AG[®]50W-X8) 수지는 100%에 가까운 회수율을 보여준다. Eichrom 수지의 회수율이 낮게 나타난 원인에 대해서는, 이 기술보고의 기본 목적을 벗어나기 때문에 이의 원인을 밝히기 위한 추가 실험을 하지는 않았다. 하지만 일반 연구자가 컬럼교정을 처음 하는 경우라면, 특히 Eichrom사의 수지와 같이 이미 실험방법이 규

Table 3. Results of ^{85}Rb , Sr isotope Intensity, Sr isotope ratio determined by MC-ICP-MS and recovery rate (%) of Sr by elution section during column chromaography using Eichrom Sr resin and Bio-Rad Sr resin

Sample	Intensity(V)					$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (2 σ SE)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (2 σ SE)	$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (2 σ SE)	Degree of ^{87}Rb interference (%) ¹⁾	Recovery (%)
	^{84}Sr	^{85}Rb	^{86}Sr	^{87}Sr	^{88}Sr					
<i>Eichrom (Sr:Rb=1.02 μg:4.99 μg)</i>										
Eichrom-1	0.0003	0.0003	0.0067	0.0050	0.0585	0.052904 \pm 0.000810	0.709064 \pm 0.000218	8.685156 \pm 0.002832	2.314391	0.35
Eichrom-2	0.0075	0.0003	0.1377	0.0997	1.1958	0.055974 \pm 0.000041	0.710391 \pm 0.000014	8.685039 \pm 0.000175	0.099340	7.05
Eichrom-3	0.0751	0.0003	1.3785	0.9969	11.9626	0.056472 \pm 0.000004	0.710274 \pm 0.000003	8.677930 \pm 0.000043	0.009774	70.57
Eichrom-4	0.0146	0.0002	0.2684	0.1941	2.3277	0.056126 \pm 0.000020	0.710357 \pm 0.000007	8.674182 \pm 0.000092	0.033541	13.73
Eichrom-5	0.0020	0.0002	0.0372	0.0270	0.3231	0.056653 \pm 0.000128	0.710565 \pm 0.000036	8.675652 \pm 0.000474	0.260436	1.91
Eichrom-6	0.0017	0.0002	0.0317	0.0230	0.2749	0.053042 \pm 0.000152	0.711280 \pm 0.000039	8.6885184 \pm 0.000501	0.275204	1.62
Eichrom-7	0.0007	0.0002	0.0138	0.0100	0.1195	0.048409 \pm 0.000373	0.711992 \pm 0.000099	8.695469 \pm 0.001364	0.711400	0.70
Eichrom-8	0.0002	0.0001	0.0032	0.0023	0.0274	0.025645 \pm 0.001942	0.715461 \pm 0.000425	8.730233 \pm 0.006344	1.462202	0.16
Eichrom-9	0.0001	0.0001	0.0017	0.0012	0.0142	0.028145 \pm 0.003303	0.718138 \pm 0.000713	8.701523 \pm 0.010577	1.671427	0.08
Eichrom-10	0.0001	0.0000	0.0013	0.0009	0.0112	–	0.716643 \pm 0.001177	8.926561 \pm 0.015353	1.662952	0.07
Total										96.24
<i>Bio-Rad (Sr:Rb=0.71 μg:0.7 μg)</i>										
Bio-Rad1	0.0002	0.0484	0.0048	0.0228	0.0415	0.056449 \pm 0.000948	0.710989 \pm 0.001439	8.669964 \pm 0.003231	81.732274	0.31
Bio-Rad2	0.0004	0.0128	0.0083	0.0111	0.0720	0.059689 \pm 0.000671	0.709681 \pm 0.000172	8.654874 \pm 0.002249	44.375614	0.54
Bio-Rad3	0.0008	0.0041	0.0155	0.0129	0.1349	0.060264 \pm 0.000350	0.709919 \pm 0.000081	8.668845 \pm 0.001038	12.317277	1.01
Bio-Rad4	0.0014	0.0011	0.0267	0.0197	0.2319	0.057710 \pm 0.000197	0.709439 \pm 0.000067	8.672116 \pm 0.000686	2.107257	1.74
Bio-Rad5	0.0023	0.0003	0.0419	0.0304	0.3634	0.058827 \pm 0.000116	0.709671 \pm 0.000035	8.668474 \pm 0.000412	0.387207	2.72
Bio-Rad6	0.0039	0.0002	0.0717	0.0520	0.6224	0.055850 \pm 0.000078	0.710238 \pm 0.000023	8.6757333 \pm 0.000259	0.165662	4.66
Bio-Rad7	0.0068	0.0002	0.1246	0.0902	1.0807	0.056518 \pm 0.000043	0.710333 \pm 0.000015	8.673995 \pm 0.000214	0.096102	8.09
Bio-Rad8	0.0107	0.0002	0.1969	0.1424	1.7079	0.056370 \pm 0.000026	0.710211 \pm 0.000012	8.672641 \pm 0.000111	0.055489	12.79
Bio-Rad9	0.0141	0.0002	0.2583	0.1868	2.2395	0.056280 \pm 0.000024	0.710277 \pm 0.000011	8.670520 \pm 0.000114	0.042558	16.77
Bio-Rad10	0.0149	0.0002	0.2731	0.1975	2.3677	0.056471 \pm 0.000021	0.710326 \pm 0.000008	8.668960 \pm 0.000109	0.038701	17.73
Bio-Rad11	0.0120	0.0002	0.2216	0.1602	1.9204	0.056429 \pm 0.000024	0.710252 \pm 0.000010	8.666897 \pm 0.000125	0.046458	14.38
Bio-Rad12	0.0079	0.0002	0.1447	0.1047	1.2544	0.056043 \pm 0.000035	0.710355 \pm 0.000014	8.667751 \pm 0.000162	0.057977	9.39
Bio-Rad13	0.0044	0.0001	0.0815	0.0590	0.7067	0.056300 \pm 0.000079	0.710369 \pm 0.000023	8.665947 \pm 0.000259	0.072838	5.29
Bio-Rad14	0.0022	0.0001	0.0403	0.0291	0.3491	0.056667 \pm 0.000139	0.710114 \pm 0.000035	8.662654 \pm 0.000453	0.066880	2.61
Bio-Rad15	0.0010	0.0000	0.0187	0.0135	0.1617	0.055744 \pm 0.000333	0.709867 \pm 0.000081	8.660461 \pm 0.001017	0.045232	1.21
Bio-Rad16	0.0004	0.0000	0.0081	0.0059	0.0706	0.049369 \pm 0.000734	0.709875 \pm 0.000189	8.671694 \pm 0.002109	0.097574	0.53
Bio-Rad17	0.0002	0.0000	0.0037	0.0027	0.0319	0.040807 \pm 0.001511	0.708344 \pm 0.000353	8.708843 \pm 0.005030	0.368019	0.24
Bio-Rad18	0.0001	0.0000	0.0017	0.0013	0.0151	0.040434 \pm 0.002971	0.712836 \pm 0.000793	8.725914 \pm 0.009653	0.768668	0.11
Bio-Rad19	0.0000	0.0000	0.0010	0.0007	0.0087	–	0.726527 \pm 0.001436	9.077824 \pm 0.018965	0.358857	0.07
Bio-Rad20	0.0000	0.0000	0.0008	0.0006	0.0068	–	0.721812 \pm 0.001817	8.932388 \pm 0.026462	1.327077	0.05
Total										100.25

¹⁾Degree of ^{87}Rb interference = $^{87}\text{Rb}^*/(^{87}\text{Rb}^* + ^{87}\text{Sr}_{\text{real}}) \times 100(\%)$, where calculated intensity of $^{87}\text{Rb}^*$ = intensity of $^{85}\text{Rb} \times 27.83(\%)/72.17(\%)$ (Rosman and Taylor, 1998)

격화되어 있는 경우가 아닌 Bio-Rad (AG®50W-X8) 수지와 같이 연구자 본인이 설계한 컬럼을 이용하는 경우라면, 이 기술보고에서 한 것과는 다르게, 전단계 모든 과정에서 시료 즉 용리액을 받아서 각각에 대해 측정을 한 다음, 그를 토대로 회수율 구간을 정하고 그 후에 회수구간을 정확히 책정하여야 한다.

Lee and Tanaka (2021a, 2021b)는, 안정동위원소 분별작용을 연구함에 있어서, 불순물의 미세한 존재가 동위원소비를 정확히 측정하는데 어떤 영향을 주는지 실험적으로 증명하여 보고하였다. 특히 최근에는 Sr의 안정동위원소비($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비)를 이용한 연구도 진행되고 있는 바, Sr의 회수율과 순도는 매우 중요한 역할을 한다. 컬럼에서 원하는 원소(이 보고에서는 Sr)의 용리구간을 정확히 정하기 위해서는 Table 3과 더불어 Fig. 4와 같이 구간별로 변하는 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비의 변화도 살펴보아야 한다.

Table 3에서 Sr이 분리되기 시작하는 시점을 보면 Eichrom 수지의 경우 초기의 Eichrom-1은 0.35%, Eichrom-7에서 Eichrom-10의 구간은 1% 미만의 회수율을 보여준다. Bio-rad의 경우에도 초기와 후기의 여러 구간에서는 각각 1% 미만의 회수율을 보인다. 이를 다시 도면으로 작성하여 비교하면, Fig. 4와 같다.

Fig. 4a와 4b는 Table 3의 Eichrom사 수지와 Bio-Rad사의 수지에 대한 구간별 Sr 분리 결과를 Sr의 회수도와 Sr 동위원소비로 나타낸 도면이다. 도면의 좌측 Y축은 구간별 회수도이고, 우측의 Y축은 이때의 각 구간별 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 측정하여 도시한 결과이다. Fig. 4를 보면 Eichrom 수지와 Bio-Rad 수지로부터의 Sr 회수 초기와 후반부 모두 Sr의 동위원소비($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)가 다르게 나타나는데, 이는 MC-ICP-MS로 Sr 동위원소비를 측정할 때 Sr의 농도가 너무 낮은 관계로 나타나는 현상이다. 다시 말해, 실제로 지질시료

용액으로부터 Sr을 회수하고자 할 때에는, 이 구간을 모두 포함하여야 할 것이다. 또한, 정확한 회수구간을 정하기 위해서는 반복실험을 통해 구간의 재현성을 확인하여야 한다. 이와 같은 실험과정을 거쳐 Sr 원소의 회수구간이 정해지면, 회수구간에 따라 Sr을 회수한 후 Sr 동위원소비를 측정하여 올바르게 했는지 검토하여야 한다. 특히 MC-ICP-MS를 이용하여 동위원소비를 측정하게 되면, 회수율 구간에 따라 이미 동위원소 분별작용이 발생되어 있기 때문이다. 상기의 검증과정이 완료되면, 새로운 수지로 교체하기 전까지는, 대부분의 모든 지질시료에 대해 이후는 동일한 과정으로 적용하여 실험을 진행하면 된다.

수지에 따른 Sr 동위원소 표준시료 NBS987의 측정 결과

앞에서 Sr을 구간별로 회수한 결과를 바탕으로 두 종류의 수지를 이용하여 Sr과 Rb 표준물질의 비를 달리하여 Sr 분리 실험을 하였다(Fig. 1c와 Fig. 1d 참조). 이때 Sr은 단계적으로 받지 않고 한꺼번에 회수하였고, 그 결과는 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 Eichrom사 수지의 회수율은 모두 96% 이상이고, Rb 또한 잘 제거되었으며, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 값도 평균 0.710257 ± 0.000003 (n=5)으로 실험실 평균값과 비교하였을 때 0.001%내에 속한다. Bio-Rad AG®50W-X8 양이온교환수지의 경우에도 회수율이 모두 90% 이상임을 알 수 있다. $^{87}\text{Rb}^*/(^{87}\text{Rb}^* + ^{87}\text{Sr}_{\text{real}}) \times 100(\%)$ 으로 Rb 또한 잘 제거되었음을 확인하였고, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비 역시 0.710271 ± 0.000002 (n=3)으로 실험실 평균과 일치함을 알 수 있다. 회수율만 비교해보면 두 수지 모두 90%이상 회수되었지만 Eichrom사 수지를 이용하였을 때가 더 회수율이 좋음을 알 수 있다. 이는 앞 절에서 수행한 두 수지 간의 컬럼교정 결과와는

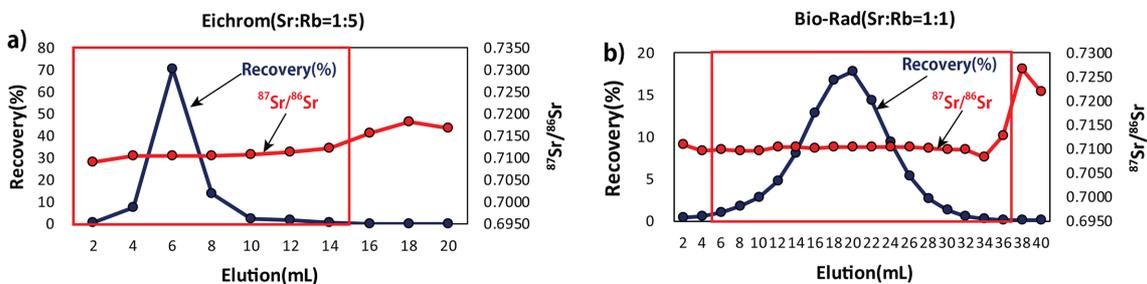


Fig. 4. Comparison of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio for each eluted section of a) Eichrom's and b) Bio-Rad's resin.

다르게 나타났는데, 그 이유에 대해서는 명확히 밝혀 내지는 못하였다. 단지, 양이온 교환수지의 경우, 회수율이 낮아진 것은 2.4M 염산으로 Sr을 회수하고자 할 때, Table 3의 회수구간별 실험결과에서 Bio-Rad1 부터 Bio-Rad4의 결과를 비교해보면, Bio-Rad1 구간과 Bio-Rad2구간 까지는 Rb이 Sr보다 더 많이 산에 의해 용출되었음을 알 수 있다. 이와 같은 연유로 인해 Rb의 간섭을 최소화 시키고자 앞의 세 구간과 뒷부분의 구간을 조절하여 받은데 기인 된 것으로 추정된다. 그리고, 실제 지질시료를 가지고 실험할 경우, 시료내 Rb과 Sr의 함량차에 따라 서로 중복되어 분리되어 나오는 구간이 더 연장되는 경우도 많다. 이 같은 경우, 서론에서 언급했던 바와 같이, TIMS로 측정하게 되면 필라멘트에서의 온도차를 이용하여 Rb을 먼저 제거시킬 수가 있으므로 Rb이 함유된 상태로 Sr을 포집하면 된다. 하지만, MC-ICP-MS로 Sr 동위원소를 측정하고자 하면, Sr의 회수율을 향상시키기 위해 Rb이 포함된 채로 1차 분리한 후, 이를 다시 건조시켜서 동일 컬럼에서 동일한 과정을 거쳐 2차

분리하면 Sr의 순도와 회수율을 증가시키도록 해야 된다.

반면에 Eichrom사 수지와 Bio-Rad사 수지 결과 (Table 4)를 Fig. 5와 같이 전체 회수량을 토대로 하여 측정된 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 살펴보면, 모두 오차범위 안에 속하지만, Eichrom사에 비해 Bio-Rad사가 더 일정한 것을 볼 수 있다. Li *et al.* (2015)은 Eichrom사 수

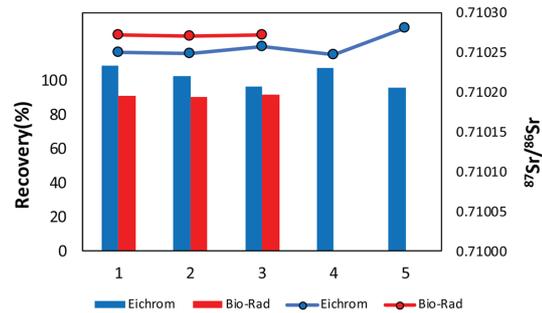


Fig. 5. Comparison of the Sr column recovery rate and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio between Eichrom's and Bio-Rad's resin.

Table 4. Analytical results of ^{85}Rb , Sr isotope Intensity, Sr isotope ratio determined by MC-ICP-MS and recovery rate (%) of Sr by elution section during column chromatography using Eichrom Sr resin and Bio-Rad Sr resin

Sample	Rb:Sr (g)	Intensity (V)					$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (2σ SE)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (2σ SE)	$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (2σ SE)	Degree of ^{87}Rb interference (%) ¹⁾	Recovery (%)
		^{84}Sr	^{85}Rb	^{86}Sr	^{87}Sr	^{88}Sr					
<i>Eichrom</i>											
E2(Sr only)	0.81	0.0671	0.0003	1.2309	0.8898	10.6734	0.056537 ±0.000004	0.710250 ±0.000003	8.671184 ±0.000035	0.014211	109.04
E3(Rb:Sr=1:1)	0.8:0.82	0.0639	0.0003	1.1723	0.8475	10.1657	0.056561 ±0.000005	0.710249 ±0.000004	8.671089 ±0.000042	0.015376	102.59
E4(Rb:Sr=1:1)	0.8:0.82	0.0603	0.0019	1.1065	0.8006	9.5952	0.056500 ±0.000006	0.710258 ±0.000004	8.671168 ±0.000038	0.089671	96.83
E5(Rb:Sr=1:1)	0.8:0.8	0.0651	0.0038	1.1954	0.8656	10.3660	0.056600 ±0.000004	0.710247 ±0.000003	8.670958 ±0.000037	0.167288	107.22
E6(Sr only)	0.81	0.0590	0.0009	1.0826	0.7829	9.3872	0.056484 ±0.000006	0.710280 ±0.000003	8.670857 ±0.000040	0.044082	95.90
<i>Bio-Rad</i>											
C2(Rb:Sr=1:1)	0.7:0.71	0.0777	0.0015	1.4247	1.0302	12.3497	0.056494 ±0.000030	0.710272 ±0.000002	8.668013 ±0.000044	0.056212	90.80
C3(Rb:Sr=5:1)	3.47:0.72	0.0833	0.0177	1.5264	1.1102	13.2328	0.056468 ±0.000030	0.710271 ±0.000003	8.669338 ±0.000044	0.612299	90.65
C4(Rb:Sr=1:2)	0.7:1.43	0.1656	0.0024	3.0368	2.1960	26.3329	0.056479 ±0.000020	0.710272 ±0.000002	8.671299 ±0.000028	0.041994	91.55

¹⁾Degree of ^{87}Rb interference = $^{87}\text{Rb}^*/(^{87}\text{Rb}^*+^{87}\text{Sr}_{\text{real}}) \times 100(\%)$, where calculated intensity of $^{87}\text{Rb}^*$ = intensity of $^{85}\text{Rb} \times 27.83(\%)/72.17(\%)$ (Rosman and Taylor, 1998)

지로부터 방출된 유기성분들의 영향에 의해 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 영향을 받아 불안정한 값을 보여준다고 하였다. 이 기술보고에서의 실험결과도 동일하게 나온 바, Sr 동위원소비를 활용한 연구 특히 안정동위원소비를 활용하고자 하는 연구자는 컬럼분리용 수지를 결정하는데 있어서 신중하여야 할 것이다.

일본지질조사소 암석지화학 표준시료인 JG1a, JB3, JA1의 Sr 동위원소 측정 결과

일본지질조사소의 암석표준시료 JG1a, JB3, JA1에 대해 측정된 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비 값은 Table 5에 기재되어 있다. 이 과정에서 Sr원소분리는 AG[®]50W-X8 양이온 수지를 이용하였다.

불완전한 분리로 남아있는 Rb의 존재가 MC-ICP-MS를 이용하여 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 측정할 때 참값에 끼친 영향을 비교하기 위해 $^{87}\text{Rb}^*/(^{87}\text{Rb}^*+^{87}\text{Sr}_{\text{real}})\times 100(\%)$ 의 관계식을 이용하여 ^{85}Rb 을 ^{87}Rb 으로 환산한 값도 함께 Table 5에 기재하였다. Table 5에는 이미 보고된 바

있는 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비 값도 참고자료로서 기재되어 있다.

Table 5에 기재 되어있는 참고치는 모두 TIMS로 측정된 값이다. 아울러 여기서 고려해야 할 중요한 사항은 Table 5의 값은 비교하기 위한 참고치일 뿐 추천값(즉 일본지질조사소의 공식적인 제안값)이 아니라는 것이다. 이처럼, 공식적인 추천값이 없는 것은 Table 5에서도 볼 수 있는 바와 같이, TIMS로 측정하였음에도 불구하고 연구자에 따라 미세한 차이가 발생한다. 이의 발생에 대한 원인에 대해서는 참고문헌 내에 TIMS의 측정과 관련된 내용이 자세히 기재 되어있지 않으므로, 이 기술보고에서 언급할 수가 없다. 따라서, 이 기술보고에서는, MC-ICP-MS로 Sr 동위원소를 측정하고 할 때, Rb의 존재가 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 측정값에 끼친 영향을 살펴보고자, Table 5의 값을 토대로 Fig. 6과 같이 도시하였다.

우선, Fig. 6은 Fig. 3에서 볼 수 있었던 바와 같이, 실제 지질시료에서의 Sr 분리 용액 내에 Rb이 높아지면, 즉 Rb과 Sr의 분리가 불완전하면, 이에 따라 $^{87}\text{Sr}/$

Table 5. Sr isotopic compositions of GJS rock reference samples

Sample	Intensity (V)					$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (2σ SE)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (2σ SE)	$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (2σ SE)	Degree of ^{87}Rb interference (%) ¹⁾	Reference $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
	^{84}Sr	^{85}Rb	^{86}Sr	^{87}Sr	^{88}Sr					
JG1a-1	0.0152	0.0004	0.4732	0.3424	4.1020	0.056493 ±0.000011	0.710926 ±0.000005	8.669295 ±0.000052	0.045669	0.710973 Kagami <i>et al.</i> (1989)
JG1a-2	0.0258	0.0002	0.2800	0.2027	2.4282	0.056498 ±0.000018	0.710952 ±0.000008	8.672572 ±0.000091	0.040699	0.710924 Yamamoto and Maruyama (1996)
JG1a-3	0.0600	0.0417	1.0861	0.8006	9.3736	0.056423 ±0.000006	0.711014 ±0.000004	8.631020 ±0.000072	2.009418	Na <i>et al.</i> (1995)
JG1a-4	0.0629	0.1528	1.1635	0.9086	10.2078	0.056309 ±0.000005	0.711022 ±0.000004	8.774194 ±0.000051	6.486344	0.710988
JB3-1	0.0903	0.0113	1.5690	1.1335	13.7453	0.056265 ±0.000006	0.703453 ±0.000003	8.761246 ±0.000063	0.383092	
JB3-2	0.0851	0.0032	1.3889	1.0008	12.1694	0.056406 ±0.000005	0.703450 ±0.000003	8.762304 ±0.000084	0.122198	0.703480 Kurasawa (1984)
JB3-3	0.0450	0.0151	0.8220	0.5976	7.2004	0.054858 ±0.000002	0.703739 ±0.000005	8.764520 ±0.000182	0.976948	
JA1-1	0.0833	0.0356	1.5065	1.0882	12.9544	0.056389 ±0.000005	0.703578 ±0.000003	8.599802 ±0.000251	1.262130	0.703590 Kurasawa (1984)
JA1-2	0.0659	0.0603	1.1903	0.8724	10.2331	0.056357 ±0.000005	0.7035828 ±0.000004	8.598599 ±0.000215	2.667043	0.703507 Kagami <i>et al.</i> (1989)
JA1-3	0.0296	0.0157	0.5410	0.3954	4.7240	0.055939 ±0.000009	0.704312 ±0.000005	8.734237 ±0.000096	1.527374	0.703533 Na <i>et al.</i> (1995)

¹⁾Degree of ^{87}Rb interference = $^{87}\text{Rb}^*/(^{87}\text{Rb}^*+^{87}\text{Sr}_{\text{real}})\times 100(\%)$, where calculated intensity of $^{87}\text{Rb}^*$ = intensity of $^{85}\text{Rb}\times 27.83(\%)/72.17(\%)$ (Rosman and Taylor, 1998)

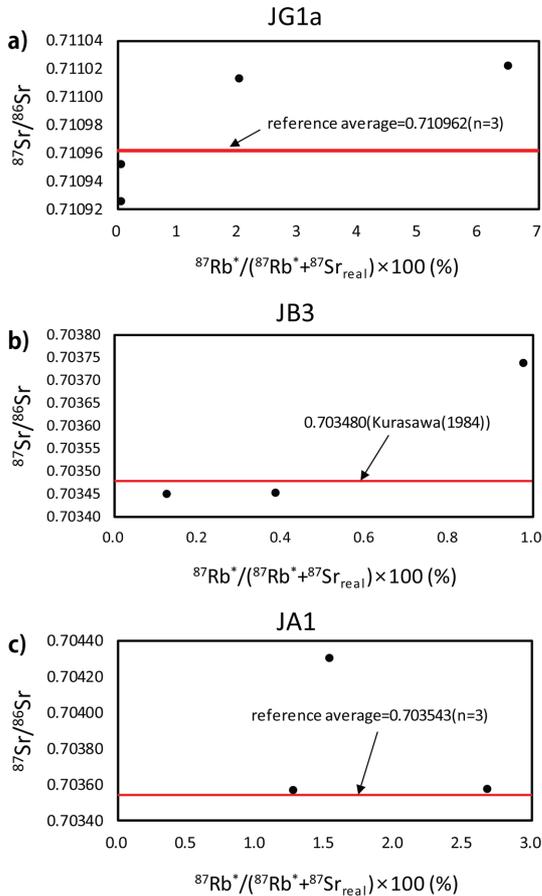


Fig. 6. The plots indicate the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{87}\text{Rb}^*/(^{87}\text{Rb}^*+^{87}\text{Sr}_{\text{real}}) \times 100(\%)$ values of the GSJ reference rock samples a) JG1a, b) JB3, c) JA1. The red line indicates average value from the references (see Table 5).

^{86}Sr 비 값이 ^{87}Rb 의 영향을 받아 증가한다는 것을 보여준다(Table 5 및 Fig. 6의 JG1a). 이는 MC-ICP-MS를 이용하여 Sr 동위원소를 측정할 때에는 Rb의 완전한 제거가 가장 우선적으로 고려되어야 할 중요한 대상을 지시해준다.

이외에, Table 5와 Fig. 6에서 ^{87}Rb 의 영향 이외에도 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 의 측정값이 시료에 따라 다르게 미세한 차이가 관찰된다. JB3-3 시료는 ^{87}Rb 의 간섭이 0.98% 정도임도 불구하고 다른 JB3-1, JB3-3, 그리고 Kurasa (1984)의 값보다 높게 나타난다. 또한 JA1시료에서는 약 1.2 내외의 비교적 높은 ^{87}Rb 간섭이 존재함에도 불구하고 JA1-3을 제외하면 참고치와 유사한 결과를 보여주고 있다. 이와 같이, JA1-3 혹은 JB3-3과 같은

측정결과가 발생하는 요인은 각각 동위원소의 측정 강도에 따른 것이다. 다시 말해, 원소 분리 및 회수율이 거의 완벽하면 Table 5의 JG1a-2 같이 Sr 동위원소의 측정강도(beam intensity)가 약해도 참값에 가까운 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 의 측정값을 얻게 된다. 하지만, 측정시의 용액내 Sr의 농도가 낮으면, 결과기에 ^{87}Rb 의 간섭이 없는 것 같이 보여도, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 의 실제 측정값은 참값으로부터 멀어진다. 그러므로, Table 5와 Fig. 6은 MC-ICP-MS를 이용하여 동위원소비를 측정하고자 하는 경우, 측정하고자하는 원소의 순도와 농도가 왜 중요한지를 잘 설명해주는 결과라 할 수 있다.

결론

이 기술보고에서는 Eichrom사와 Bio-Rad사의 양이온수지를 이용한 Sr 원소분리과정이 수지의 종류에 따라 Sr 동위원소의 분석실험결과에 나타나는 영향과 암석에서의 관심원소의 화학적 분리가 불완전한 경우 동위원소비의 참값(true value)에 어떤 영향을 미치는지에 대해 검토하였다.

MC-ICP-MS를 이용하여 Sr 동위원소비를 측정할 경우, Rb 원소의 제거가 필수적이기 때문에 기기분석 수행 전 Sr 분리 시료 내 Rb의 제거 유무의 중요함을 확인하였다. Sr 동위원소 분석을 위해 Eichrom사 혹은 Bio-Rad사의 수지를 이용했을 때, 이 실험에서 Eichrom사의 수지가 회수율은 조금 더 뛰어나지만 Bio-Rad사의 수지는 Sr 동위원소비가 더 안정적으로 일정하게 나오는 것으로 나타났다. 또한 일본지질조사소의 암석표준시료 JG1a, JB3, JA1 모두 불완전한 분리에 의해 Rb이 남아있는 경우 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 의 측정값이 변하는 것이 명확하게 관찰되었다. 이는 MC-ICP-MS로 동위원소비를 측정하고자 하는 경우, 완전한 분리가 중요한 인자임을 지시해준다.

이 기술보고 자료에서 동위원소 지구화학에 관련된 모든 실험과정을 기재할 수는 없지만, 적어도 연구자 본인이 받은 Sr 동위원소 자료의 올바른 판단법 혹은 연구자 자신이 직접 실험할 경우 판단할 수 있는 자료에 대한 기준을 이해하는 데 도움이 될 것이다. 특히 MC-ICP-MS와 같은 질량분석기를 이용하여 얻은 분석자료에 대한 시료의 전처리가 완벽하였는지를 판단할 수 있는 최소한의 기준을 이해할 수 있다는 사실만으로도, 우리나라의 동위원소 지구화학의 연구역량 발전에 기여할 수 있을 것이다. 동위원

소 지구화학 실험을 하고자 하는 경우, 반드시 자신의 실험실 조건에 맞도록 컬럼교정을 하여야 한다. 아울러, 컬럼 사용 후 일정한 시간이 지나면 레진의 효율이 낮아지므로, 재교정 혹은 새로운 레진으로 교환하여 사용하여야 한다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 주요사업인 국토 지질조사 및 지질도-지질주제도 발간(과제번호 22-3111-1) 및 한국연구재단의 기본연구사업(화강암질 마그마의 분화과정이 희토류원소의 방사성 동위원소와 안정동위원소 조성변화에 미치는 영향(2020R1F1A1075924, NP2020-012) 과제의 지원 하에 수행되었다. 이 기술 보고의 내용이 향상되도록 세밀하게 검토해주신 한국기초과학지원연구원의 정연중 박사님과 익명의 심사위원께 깊은 감사드립니다.

REFERENCES

Amsellem, E., Moynier, F., Day, J.M., Moreira, M., Puchtel, I.S. and Teng, F.Z., 2018, The stable strontium isotopic composition of ocean island basalts, mid-ocean ridge basalts, and komatiites. *Chemical Geology*, 483, 595-602.

Bacon, J.R., Butler, O.T., Cairns, W.R., Cook, J.M., Davidson, C.M., Cavoura, O. and Mertz-Kraus, R., 2020, Atomic spectrometry update—a review of advances in environmental analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(1), 9-53.

Balcaen, L., Schrijver, I.D., Moens, L. and Vanhaecke, F., 2005, Determination of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio in USGS silicate reference materials by multi-collector ICP-mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242, 251-255.

Eichrom Technologies, LLC., 2014, Analytical Procedures, Strontium-89/90 in Water (with vacuum box system), Method No. SRW01VBS, http://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/srw01-15_sr-water-vbs.pdf

Feuerstein J., Boulyga S.F., Galler P., Stingeder G. and Prohaska T., 2008, Determination of ^{90}Sr in soil samples using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with dynamic reaction cell (ICP-DRC-MS). *Journal of Environmental Radioactivity*, 11, 1764-9

Horwitz, E.P., Chiarizia, R. and Dietz, M.L., 1992, A Novel Strontium-Selective Extraction Chromatographic Resin. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 10, 313.

Kagami, H., Yokose, H., Honma, H., (1989) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios of GSJ rock reference samples; JB-1a, JA-1

and JG-1a, *Geochemical Journal*, 23, 209-214.

Kurasawa, H., 1984, Strontium isotopic consequence of the volcanic rocks from Fuji, Hakone and Izu areas. *Chishitsu Chosajo Geppo*, 35(12), 637-659.

Lee, S.-G. and Tanaka, T., 2021a, Gd matrix effects on Eu isotope fractionation using MC-ICP-MS: Optimizing Europium isotope ratio measurements in geological rock samples. *International Journal of Mass Spectrometry*, 156, 42-50.

Lee, S.-G. and Tanaka, T., 2021b, Eu isotope fractionation in highly fractionated igneous rocks with large Eu negative anomaly. *Geochemical Journal*, 55/6, e9-e17.

Lee, S.-W., Park J., Park, H.-W., Hwang, J.Y., Kim, K., Chung, H.-M. and Choi, J.-W., 2018, Improving strontium isotope ratio analysis using MC-ICP-MS, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 21(4), 237-242.

Li, C.-F., Chu, Z.-Y., Guo, J.-H., Li, Y.-L., Yang, Y.-H., Li, X.-H., 2015, A rapid single column separation scheme for high-precision Sr-Nd-Pb isotopic analysis in geological spectrometry. *Analytical Methods*. 7, 4793.

Maxwell, S.L., Culligan, B.K., Hutchinson, J.B., Utsey, R.C., McAlister, D.R., 2015, Rapid Determination of ^{90}Sr in Seawater Samples, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303, 709-717.

Na C.-k., Nakano.T., Tazawa K., Sakagawa M., Ito T., 1995, A systematic and practical method of liquid chromatography for the determination of Sr and Nd isotopic ratios and REE concentrations in geological samples. *Chemical Geology*, 123, 225-237.

Paytan, A., Griffith, E.M., Eisenhauer, A., Hain, M.P., Wallmann, K. and Ridgwell, A., 2021, A 35-million-year record of seawater stable Sr isotopes reveals a fluctuating global carbon cycle. *Science*, 371, 6536, 1346-1350.

Pin, C., Gannoun, A. and Dupont, A., 2014, Rapid, simultaneous separation of Sr, Pb, and Nd by extraction chromatography prior to isotope ratios determination by TIMS and MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29, 1858-1870.

Rosman, K.J.R. and Taylor, R.D.P., 1998, Isotopic compositions of the elements 1997. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27, 1275.

Su, N., Yang, S., Deng, K., Chang, Y.P., Xu, J. and Wu, Z., 2021, Radiogenic and stable Sr isotopes constrain weathering processes in rapidly eroding Taiwan catchments. *Earth and Planetary Science Letters*, 576, 117235.

Yamamoto, M. and Maruyama, T., 1996, The Sr and Nd isotopic analysis and the quantitative analysis of Rb and Sr by using MAT 261. Rep. of the Research Institute of Natural Resources, Mining College, Akita University. 61, 17-30.

Yoshimura, T., Wakaki, S., Kawahata, H., Hossain, H. M., Manaka, T., Suzuki, A., Ishikawa, T. and Ohkouchi, N., 2021, Stable strontium isotopic compositions of river water, groundwater and sediments from the Ganges-Brahmaputra-Meghna River system in Bangladesh. *Frontiers*

in Earth Science, 1.

Zuma, M.C., Lakkakula, J. and Mketi, N., 2020, Recent trends in sample preparation methods and plasma-based spectrometric techniques for the determination of rare earth elements in geological and fossil fuel samples. Applied Spectroscopy Reviews, 1-25.

Received August 2, 2022

Review started August 3, 2022

Accepted October 13, 2022

[저 자 정 보]

- 김명정 : 한국표준과학연구원, 방사능 측정연구팀, 박사 후 연구원(Post-Doc)
- 이승구 : 한국지질자원연구원, 국토지질연구본부, 책임 연구원