

Lead isotope measurement of geological reference materials using thermal ionization mass spectrometry

Hyo Min Lee[★], Hui Je Jo, and Taehoon Kim

Geoscience Platform Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Korea

(Received September 29, 2020; Revised December 2, 2020; Accepted December 3, 2020)

열이온화질량분석기를 이용한 암석표준시료에 대한 납 동위원소 분석

이호민[★] · 조희제 · 김태훈

지오플랫폼연구본부, 한국지질자원연구원
(2020. 9. 29. 접수, 2020. 12. 2. 수정, 2020. 12. 3. 승인)

Abstract: Lead (Pb) has been shown to be a useful tracer of contamination sources and geochemical processes such as age dating and crustal evolution. These studies require a chromatographic technique for Pb separation from geological samples. This paper presents a comparison study on the effect of eluent concentration between 6M HCl and 8M HCl on the separation of Pb from Pb resin. The results showed that the separation of Pb using 6M HCl as the eluent was not effective compared to the separation using 8M HCl. To verify this method, we measured the Pb isotopic compositions of the Pb isotopic standard (NIST NBS981) and geological reference materials (BCR-2, GSP-2, and JG-1a) using a thermal ionization mass spectrometer (TIMS). The results correspond well with the reported values within the error range, implying that this method can be useful.

요약: 납은 암석의 연대측정, 지각의 진화 및 오염원의 기원 추적과 같은 지구화학적 연구에 유용하게 사용되어지는 원소로, 이를 위해선 고순도 원소 분리가 선행되어야한다. 본 연구에서는 납을 분리해 내는데 있어서 용리액의 농도가 6M HCl 과 8M HCl 중 어느 것이 더 효율적인지 비교 검토 하였다. 그 결과, 6M HCl의 경우 8M HCl 보다 용리액을 다량으로 사용했음에도 불구하고 납 분리에 있어서는 효율적이지 않았다. 그리고 납 분리법에 대한 신뢰성 검증을 위하여 납 동위원소 표준물질(NIST NBS981) 과 암석표준시료(BCR-2, GSP-2, JG-1a)의 납 동위원소비를 열이온화질량분석기로 측정 한 결과, 기존 보고 값과 오차 범위 내에서 잘 일치하였다.

Key words: Pb isotope, TIMS, Pb separation, geological reference material

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-3661 Fax : +82-(0)42-868-3421

E-mail : hmlee@kigam.re.kr

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 the original work is properly cited.

1. 서 론

납(Pb)은 주기율표 14 족 6주기에 속하는 탄소족원소로 원자번호 82, 원자량 207.2 g/mol 인 전이후금속(post-transition metal) 중 하나이며, 4 개의 안정동위원소인 ^{204}Pb (1.4%), ^{206}Pb (24.1%), ^{207}Pb (22.1%), ^{208}Pb (52.4%)로 구성되어 있다. ^{204}Pb 는 비방사기원(non-radiogenic) 안정동위원소이고 ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb 는 우라늄(U), 토륨(Th)의 원소 붕괴 사슬(decay chain)의 최종 산물인 방사기원(radiogenic) 동위원소이다.

납 배출은 암석이나 광물의 풍화작용, 화산활동 등에 의한 미량의 자연적 배출과 화석연료 연소, 광산, 제련 활동 등으로부터 다량 배출되는 인위적 배출로 구분된다. 이러한 납 배출로 인한 오염으로 자연계 납 동위원소비가 변하게 되며, 이를 이용하여 오염원의 기원 추적 및 이동경로 추적 연구에 납 동위원소 분석을 많이 활용하고 있다.¹ 예를 들면, 퇴적물 중의 납 오염 기원에 대한 연구,²⁻³ 유입된 먼지입자의 기원지 추적을 위한 빙하 코어 납 동위원소 분석,⁴⁻⁵ 납 동위원소비를 이용한 청동기 유물의 산지 추정⁶ 등 다양한 분야에서 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

암석의 연대측정, 지각의 진화 및 오염원의 기원 추적과 같은 지구화학적 연구활동은 열이온화질량분석기(Thermal Ionization Mass Spectrometer, TIMS), 다중검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, MC-ICP-MS)와 같은 분석 장비를 이용한 동위원소비 측정에 의해 이루어진다. 정확한 동위원소비 측정을 위해서는 다른 원소들의 간섭이 없도록 관심원소별 고순도 분리가 기본적으로 선행되어야 한다. 따라서 원소 분리에 관련된 용리액의 종류와 농도, 레진의 종류와 입자 크기 등의 최적 조건을 찾고, 회수율을 높이는 노력이 필요하다. 예를 들면, 란탄 레진법에서 용리액의 농도가 Nd 분리에 미치는 영향을 비교한 연구,⁷ 그리고 두 종류의 이온 교환 레진(Sr resin, Pb resin)의 납 분리 효율 및 회수율을 비교한 연구 등이 있다.⁸ 본 연구에서는 6M HCl과 8M HCl을 이용한 방법 중 더 효율적이고 정확도가 높은 방법이 무엇인지 비교 실험을 실시하였다.

일반적으로 열이온화질량분석기를 이용한 납 동위원소분석을 하기 위해서는 HBr를 이용한 2차례의 원소분리과정이 필요하다. 그러나 HBr를 이용한 분리법은 높은 분석 재연성과 낮은 분석 오차에도 불구하고 현재 국내에서 상용으로 구하기가 어려우며 실제 전

처리 과정에서 오랜 시간이 소요된다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 HCl과 Eichrom사의 추출 크로마토그래피 납 레진을 이용하여 간단하면서도 효율적인 납 원소 분리법을 확립하고자 하였다. 또한 납 분리법의 신뢰성 검증을 위해 열이온화질량분석기를 이용하여 미국 지질조사소(United States Geological Survey)와 일본 지질조사소(Geological Survey of Japan)에서 제공하는 암석표준시료의 납 동위원소 분석을 실시하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 실험 기구

세척, 초순수 제조, 산 희석, 암석 시료 분해 및 납 원소 분리 등 모든 실험은 한국지질자원연구원에 설치된 내산성 청정실험실(class 1000)에서 수행하였다. 납 동위원소분석에 필요한 테플론 용기(Saville사 및 ODLAB사)는 Merck사 GR급(EMSURE[®]) HNO₃과 Supra급 HCl 및 초순수(Milli-Q water, 18.2 MΩ)를 이용하여 세척하였다. 그리고 Merck사 초고순도(Pb ≤ 50 ppt) HCl, HNO₃ 및 HClO₄과 고순도(Pb ≤ 0.5 ppt) HF를 사용하여 시료를 분해하였다.

납 분리 실험을 위해 4 종류의 ICP-MS 무기표준물질(Inorganic Ventures사; CCS-1, CCS-4, CCS-5, CCS-6, 100 µg/mL)을 사용하였다. 혼합한 용액의 표준물질 원소 농도가 약 1.0 µg/mL가 되도록 제조하였다. 그리고 실험에 사용한 시료는 미국지질조사소와 일본지질조사소의 암석표준시료인 BCR-2, GSP-2, JG-1a 이다. 보고된 전암 주원소 분석결과에 따르면 BCR-2는 현무암 조성을, GSP-2와 JG-1a는 화강섬록암 조성을 보인다.^{9,10} 시료 내 납 분리를 위해 Bio-Rad사의 크로마토그래피 컬럼(2 mL Poly-Prep[®] chromatography columns, 0.8 × 4 cm, 10 mL reservoir)과 Eichrom사의 추출 크로마토그래피 납 레진(extraction chromatographic Pb resin, 100~150 µm)를 사용하였다. 납 레진은 6M HCl과 초순수를 이용하여 3~5번 이상 세척한 후 초순수에 보관하였다. 용출 시약(elution reagent)은 ODLAB사 초고순도(Pb < 10 ppt) HCl을 사용하였다. 자체 제작한 크로마토그래피 컬럼 거치대를 이용하여 한번에 10개의 시료를 동시에 처리 가능하다.

6M과 8M HCl에 따른 납 회수율 비교 평가를 위해 기 보고된 납 분리법을 참고하였다.⁸ 납 분리 실험을 위해 혼합된 ICP-MS 표준용액과 암석표준시료의 납 함량이 약 200 ng이 되도록 시료를 준비하였다. 크로마토그래피 컬럼에 0.4 mL의 납 레진을 충전시킨 후,

각각 10 mL의 고순도(Pb <100 ppt) 8M HCl와 초고순도 2M HCl을 이용하여 컬럼 내벽 및 레진을 세척하였다. 납 분리 과정 중에는 초고순도 HCl을 이용하였다. 6M HCl 6 mL을 이용해 다시 한 번 레진을 세척 후 2M HCl 2 mL를 이용해 매질을 변화시켰다. 건고된 ICP-MS 표준용액 또는 암석 용액을 2M 0.5 mL HCl으로 녹여 컬럼에 로딩한 후 동일한 양의 2M HCl을 넣어 시료가 레진에 잘 흡착되도록 하였다. 2M HCl 4 mL를 넣어 시료 내 기질 원소(matrix elements) 등을 제거한 후 6M HCl 6 mL 또는 8M HCl 2 mL를 넣어 납 원소를 용출 시켰다. 용출 후 6M HCl 6 mL를 이용하여 레진에 납이 남아있는지 확인하였다. 본 실험에서는 시료를 로딩한 다음 세척부터 납 용출 구간을 0.5 또는 1 mL씩 시료를 취하였고, 각각을 10배로 희석한 후 한국지질자원연구원의 ICP-MS(NexION™ 350X, PerkinElmer)로 측정하였다.

2.2. 납 동위원소 표준물질(NIST NBS981)의 용액 제조

미국 국립표준기술연구소(National Institute of Standards and Technology)에서 구입한 Pb 금속물질(metal wire)의 무게를 정확하게 측정 후, 초고순도 3M HNO₃에 넣고 중탕하여 완전히 녹였다. 그리고 표준시료 및 시약 무게를 이용하여 농도 계산을 하였다. 2000 µg/mL의 모액(stock solution)을 만든 후 20배 희석하여 실험에 사용하였다.

2.3. 암석 시료전처리

암석표준시료를 분해하기 위해 HF-HNO₃-HClO₄ 시약을 이용한 산분해법을 이용하였다.¹¹ 60 mL 테플론 용기에 약 100~200 mg의 시료를 취하였다. 시료 양에 따라 2~3 mL의 Conc. HF와 1~1.5 mL의 Conc. HNO₃을 순차적으로 넣고 초음파 세척기(ultrasonic cleaner)를 이용해 물리적으로 미세한 입자를 분리시킨 후, 140 °C

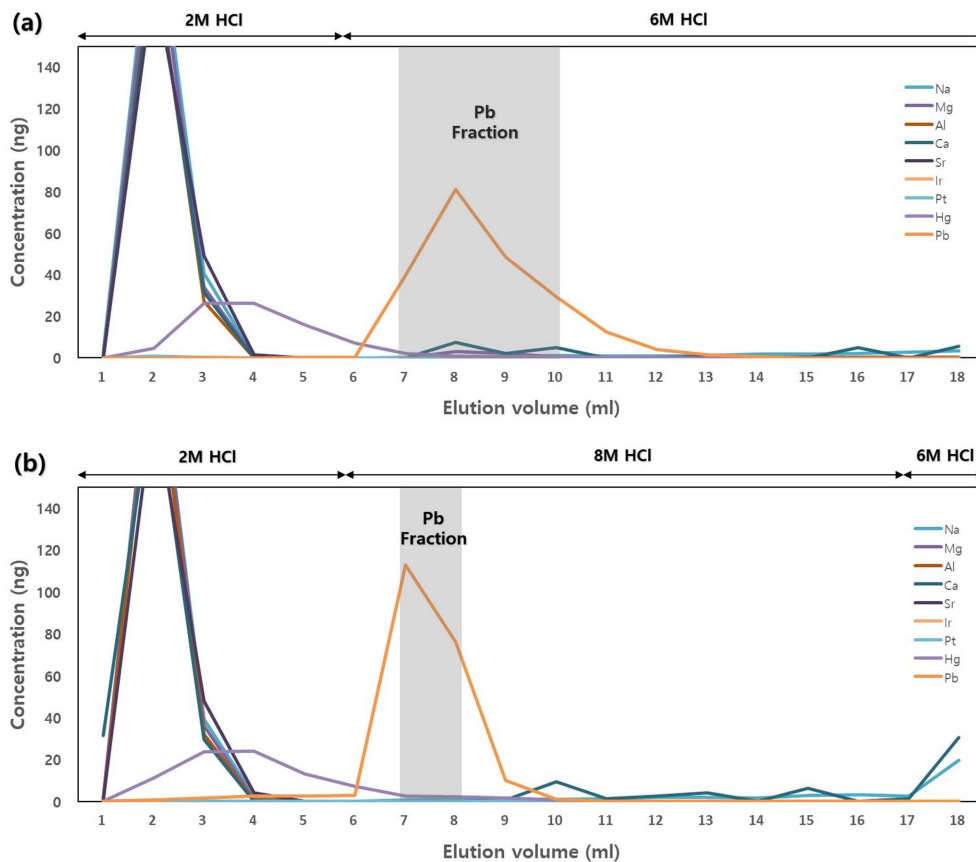


Fig. 1. Elution curves of Pb for the ICP multi-elements standard solution using (a) 6M HCl and (b) 8M HCl.

에서 48시간 이상 가열하였다. 시료에 100-200 μL 의 Conc. HClO_4 를 첨가하여 하루 동안 건조시키고, 다시 건조된 시료에 Conc. HCl 1 mL를 넣고 하루 동안 가열한 후 110 $^\circ\text{C}$ 에서 완전히 건조시켰다. 마지막으로 건조된 시료에 6M HCl 2 mL를 넣어 잔류 물질 없이 시료가 완전히 용해되었는지 확인하였다. 용해된 시료는 110 $^\circ$ 에서 재차 건조시킨 후, 실험에 사용하기 위해 2M HCl 0.5 mL를 넣어 매질을 변화시켰다.

3. 결과 및 토의

3.1. 용리액 농도에 따른 납 원소 분리 및 회수

납 원소 회수는 레진의 특성, 용리액의 종류, 용리액의 농도 등에 영향을 받는다.¹²⁻¹³ Eichrom 납 레진은 이소테카놀(isodecanol)로 희석한 크라운 에테르(crown ether, 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano]-18-crown-6)이며, 이소테카놀은 노르말 옥탄올(n-octanol)보다 긴 카보네이트 체인(carbonated chain)을 가지고 있다. 납 레진은 동일 용리액에 대해 Sr 레진보다 낮은 크기 인자(capacity factor, k')를 가지며, HNO_3 는 상대적으로 높은 k' 값($k' > 100$)을 가져 6-9 M HCl 을 이용하여 효과적으로 납을 추출할 수가 있다.¹² 최근 연구 결과에서는 같은 물질로 이루어져 있는 Eichrom Sr 레진에서 8M HCl 이 6M HCl 보다 효과적으로 납을 분리

하였다.¹³

Fig. 1과 Table 1에서는 납 분리 효율을 나타내었다. 실험 1에서는 산 농도(6M 및 8M HCl)에 따른 납의 분리 효율을 비교하였다. 실험 2에서는 8M HCl 을 사용하여 동일한 납 분리 과정을 2번 실시하여 납의 회수율을 알아보았다. 마지막으로 실험 3에서는 동일한 납 분리법을 통해 실제 암석시료에서도 납의 회수율이 높은지 확인하였다.

실험 1의 과정 P3-P5에서 약 6%의 납이 손실되었는데, 이는 레진 패킹(resin packing)이 제대로 되지 않아 레진 내 동공이나 채널링(channeling) 등에 의해 발생한 것으로 생각된다 (Table 1). 실험 2에서는 컬럼 시작 전 8M 및 2M HCl 10 mL를 이용하여 충분히 레진 패킹하여 납 손실을 없앴다. 납 용출 과정(P6)에서 6M HCl 이용하였을 때 약 4 mL 이상 사용하여야 납 90% 이상을 회수할 수 있었다(Fig. 1(a)). 그리고 6 mL를 사용하고 난 후에서 약 1% 가량 납을 회수하지 못했다. 반면, 8M HCl 을 이용하였을 때에는 2 mL만 사용하여도 90% 이상 납을 회수하였고, 6 mL를 사용하면 납을 100% 회수할 수 있었다(Fig. 1(b)).

실험2의 경우, 첫 번째 분리 과정 P2-P5에서 대부분의 기질 원소(matrix elements)를 대부분 용출하였기 때문에 두 번째 과정 P2-P5에서 기질 원소 함량이 없거나 낮았다. 실험 1과 마찬가지로 8M HCl 2 mL만

Table 1. Pb recovery (%) of samples

| Procedure | Eluting reagent | Eluting volume (mL) | Test 1-1 (ICP-std, 6M HCl) | Test 1-2 (ICP-std, 8M HCl) | Test 1-3 (ICP-std, 8M HCl) | Test 2-1 (ICP-std, 8M HCl) | Test 2-2 (ICP-std, 8M HCl) | Test 3-1 (GSP-2, 8M HCl) | Test 3-2 (BCR-2, 8M HCl) | Test 3-3 (GSP-2, 8M HCl) | Test 3-4 (BCR-2, 8M HCl) |
|---------------------|-----------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Conditioning (P2) | 2M HCl | 1.0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Loading sample (P3) | 2M HCl | 0.5 | - | 2.6% | 0.33% | - | - | 3.5% | - | 2.7% | 0.06% |
| Rinsing (P4) | 2M HCl | 0.5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Rinsing (P5) | 2M HCl | 1.0 | 0.07% | 1.6% | 0.86% | - | - | - | - | - | - |
| | 2M HCl | 1.0 | 0.03% | 1.5% | 1.2% | - | - | - | - | - | - |
| | 2M HCl | 1.0 | 0.07% | 1.5% | 1.2% | - | - | 0.54% | 0.34% | 0.54% | 0.63% |
| | 2M HCl | 1.0 | 0.17% | 1.6% | 1.3% | 0.07% | 0.004% | 0.11% | 0.02% | 0.09% | 0.04% |
| Eluting Pb (P6) | 6-8M HCl | 0.5 | 18% | 71% | 54% | 66% | 82% | 19% | 22% | 28% | 25% |
| | 6-8M HCl | 0.5 | 18% | 71% | 54% | 66% | 82% | 47% | 53% | 51% | 54% |
| | 6-8M HCl | 1.0 | 37% | 20% | 36% | 32% | 16% | 29% | 25% | 17% | 20% |
| | 6-8M HCl | 0.5 | 22% | 0.98% | 4.8% | 1.7% | 0.7% | 0.49% | 0.45% | 0.26% | 0.35% |
| | 6-8M HCl | 0.5 | 22% | 0.98% | 4.8% | 1.7% | 0.7% | 0.07% | 0.04% | 0.02% | 0.05% |
| | 6-8M HCl | 1.0 | 13% | - | 0.53% | 0.12% | 0.2% | - | - | - | - |
| | 6-8M HCl | 1.0 | 5.8% | - | 0.0004% | - | 0.36% | - | - | - | - |
| | 6-8M HCl | 1.0 | 1.8% | - | - | - | 0.36% | - | - | - | - |
| Washing (P7) | 6M HCl | 1.0 | 0.76% | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 6M HCl | 1.0 | 0.25% | - | - | - | - | - | - | - | - |

Table 2. Column chromatographic procedures for the separation of Pb

| Process | Reagent | Volume (mL) |
|----------------------|---------|-------------|
| Cleaning column | 6M HCl | 10 |
| Cleaning column | 2M HCl | 10 |
| Cleaning column (P1) | 6M HCl | 4 |
| Conditioning (P2) | 2M HCl | 2 |
| Loading sample (P3) | 2M HCl | 0.5 |
| Rinsing (P4) | 2M HCl | 0.5 |
| Rinsing (P5) | 2M HCl | 4 |
| Eluting Pb (P6) | 8M HCl | 2 |
| Cleaning column (P7) | 6M HCl | 10 |
| Cleaning column | DIW | 10 |

사용하여도 95 % 이상의 납 회수율을 보였다(Table 1). 일반적으로 지각 물질 내 주원소 함량은 % 단위가기¹⁴ 때문에 분리 과정을 반복할수록 순도 높은 납을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

실험 3에서는 암석표준물질인 GSP-2과 BCR-2 시료를 이용하여 납 회수율을 측정하였다. 두 시료 모두 8M HCl 2 mL만 사용하여도 대부분의 납 원소를 회수할 수 있었다(>96%). 그러나 현무암과 달리 화강섬록암 시료의 분리 과정 P2에서는 6 % 이상의 납 손실이 일어났다. 정확한 원인을 파악하기 어렵지만 기질 및 간섭 원소와 함께 일부 납이 용출 되었을 것으로 생각되며, 납 용출구간 전(P5)에 약간의 납 손실이 있었지만 1 % 이하로 무시할만한 수준이었다. 위 납 분리법을 통해 대표적 암석 시료인 화강섬록암, 현무암에서 고순도의 납을 분리할 수 있었고, 원소 분리에서 8M HCl이 6M HCl 보다 더 효과적이었다. 이번 연구에서 확립된 납 분리법은 Table 2에 나타내었다.

3.2. TMS 납 동위원소 분석

분리된 암석표준시료의 납 동위원소비는 한국지질자원연구원의 열이온화질량분석기 (TRITON Plus TMS, Thermo ScientificTM)를 이용하여 측정하였다. 분리된 납은 실리카 젤(silica gel)과 0.1M H₃PO₄을 activator로 사용하여 Re single filament에 로딩하고 동위원소비를 측정하게 된다. 납의 경우 4개의 납 동위원소 중 ²⁰⁴Pb만 비방사기원 안정동위원소이기 때문에 내부 보정(internal calibration)이 불가능하다. 이런 경우 double spike를 써서 보정할 수 있으나,¹⁵ 상용으로 구하기 어렵기 때문에 많이 이용되지는 않는다. 따라서 분석 중 발생하는 질량 분별을 납 동위원소 표준물질인 NIST NBS981의 납 동위원소비를 측정하여

보정하는 외부 보정(external calibration)을 적용하였다.

열이온화질량분석기로 측정된 NIST NBS981과 암석표준시료들의 납 동위원소비는 Table 3에 나타내었다. 신뢰도 평가를 위해 1996년 보고한 값을 사용하였으며,¹⁵ 이를 이용하여 계산한 fractionation factor를 암석표준시료의 분석 결과에 적용하여 외부 보정하였다. NIST NBS981을 20회 반복 측정된 결과, 동위원소비는 각각 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb = 16.896 ± 0.003(2σSE), ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb = 15.436 ± 0.004(2σSE), ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb = 36.525 ± 0.012(2σSE) 이었으며, 이는 spike 보정을 하지 않은 A 그룹의 보고값인 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb = 16.891 ± 0.002(2σSE), ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb = 15.429 ± 0.002(2σSE), ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb = 36.515 ± 0.007(2σSE)¹⁶와 오차범위 내에서 일치하였다(Table 3). 그러나 spike 보정을 실시한 B 그룹의 보고값¹⁶ 보다는 낮은 값을 보였다(Fig. 2). A, B 그룹의 납 동위원소비 차이는 보정 방법의 차이로, 본 연구에서는 spike

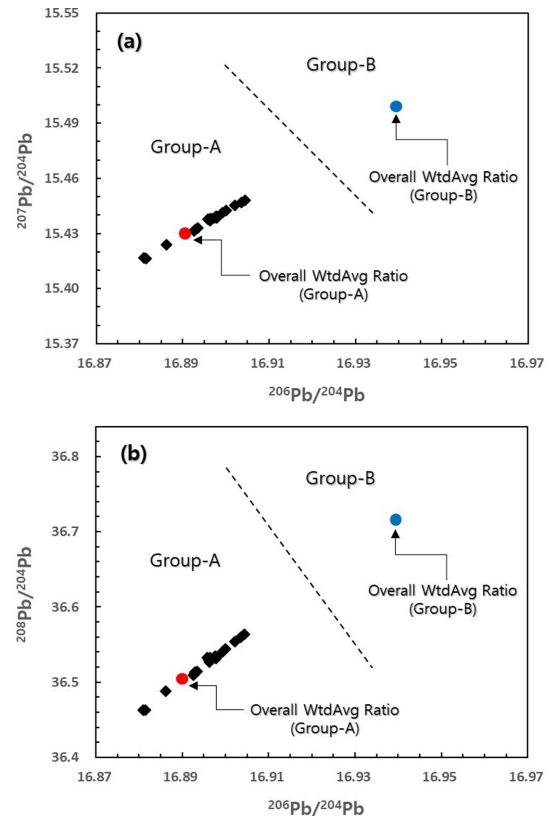


Fig. 2. Plots of (a) ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb and (b) ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb for NIST NBS981 (this study; ◆). Group A and Group B represent TMS results without and with spiked calibration method, respectively.¹⁶

Table 3. Pb isotopic compositions of geological reference materials and NIST NBS981

| Sample | | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $\pm 2\sigma\text{SE}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $\pm 2\sigma\text{SE}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $\pm 2\sigma\text{SE}$ |
|---------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| BCR-2 | #1 | 18.775 | 0.002 | 15.619 | 0.001 | 38.715 | 0.004 |
| | #2 | 18.755 | 0.005 | 15.623 | 0.004 | 38.742 | 0.009 |
| | Mean | 18.765 | 0.019 | 15.621 | 0.004 | 38.729 | 0.027 |
| | Reference value ¹⁷ | 18.753 | 0.020 | 15.625 | 0.004 | 38.724 | 0.041 |
| GSP-2 | #1 | 17.614 | 0.001 | 15.574 | 0.001 | 51.204 | 0.002 |
| | #2 | 17.636 | 0.001 | 15.573 | 0.001 | 51.420 | 0.006 |
| | Mean | 17.625 | 0.022 | 15.573 | 0.002 | 51.312 | 0.216 |
| | Reference value ¹⁷ | 17.580 | 0.092 | 15.510 | 0.007 | 50.945 | 0.348 |
| JG-1a | #1 | 18.603 | 0.002 | 15.603 | 0.001 | 38.697 | 0.004 |
| | #2 | 18.643 | 0.002 | 15.621 | 0.002 | 38.827 | 0.004 |
| | Mean | 18.623 | 0.039 | 15.612 | 0.019 | 38.762 | 0.129 |
| | Reference value ¹⁸ | 18.606 | 0.001 | 15.610 | 0.001 | 38.687 | 0.003 |
| NIST NBS981 (N=20) | | 16.896 | 0.003 | 15.436 | 0.004 | 36.525 | 0.012 |
| NIST NBS981 (N=10)^a | | 16.899 | 0.004 | 15.441 | 0.005 | 36.544 | 0.021 |
| Reference value ¹⁶ | | 16.891 | 0.002 | 15.429 | 0.002 | 36.515 | 0.007 |
| Reference value ¹⁵ | | 16.936 | 0.001 | 15.489 | 0.001 | 36.701 | 0.003 |

^aundergoing column chromatographic procedures for the separation of Pb

보정을 실시하지 않았기 때문에 A 그룹의 보고값과 잘 일치함을 확인하였으며, 가장 정확하다고 알려진 spike 보정을 실시한 B 그룹의 보고값을 외부 보정하는데 적용하였다. 현무암 표준시료인 BCR-2의 납동위원소비는 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.765 \pm 0.019(2\sigma\text{SE})$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.621 \pm 0.004(2\sigma\text{SE})$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.729 \pm 0.027(2\sigma\text{SE})$ 이었으며, 화강섬록암 표준시료인 GSP-2는 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.625 \pm 0.022(2\sigma\text{SE})$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.573 \pm 0.002(2\sigma\text{SE})$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 51.312 \pm 0.216(2\sigma\text{SE})$, JG-1a는 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.623 \pm 0.039(2\sigma\text{SE})$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.612 \pm 0.019(2\sigma\text{SE})$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.762 \pm 0.129(2\sigma\text{SE})$ 으로 기존 연구에서 보고된 값¹⁷⁻¹⁸과 오차범위 내에서 일치 하였다. 그러나 화강섬록암인 GSP-2와 JG-1a의 경우 상대적으로 넓은 오차범위를 보이고 보고값 보다 약간 높은 값을 보였다(Table 3). 이는 비교적 중조립질 암석인 화강섬록암 시료가 가진 불균질성에 기인한 것으로 생각된다.

또한 본 연구를 통해 확립한 납 분리법이 동위원소비에 영향을 주는지 확인하기 위해 NIST NBS981 (N=10)을 암석표준시료와 동일하게 납 분리하여 납동위원소비를 측정하였다. 그 결과, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.899 \pm 0.004(2\sigma\text{SE})$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.441 \pm 0.005(2\sigma\text{SE})$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.544 \pm 0.021(2\sigma\text{SE})$ 으로 납 분리 실험을 하지 않은 결과 값과 오차 범위 내에서 잘 일치하는 것을 확인하였다. 이는 납 분리 실험에 사용한 초순수, 시약, 사용 용기, 내산성 청정실험실 등 실험 환경의 바

다값(blank) 수준이 납 동위원소 분석에 적합함을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 납 레진과 HCl을 이용하여 납을 분리하였고, 용리액 농도에 따른 납 회수율을 비교 검토하였다. 8M HCl로 분리할 경우, 6M HCl로 분리했을 때 보다 적은 용리액을 사용하여 납을 96% 이상 회수하였다. 이는 용리액의 농도가 6M 보다 8M HCl일 때 납을 더 효율적으로 분리한다는 것을 의미한다. 또한 열이온화질량분석기를 이용하여 납 동위원소 표준 물질인 NIST NBS981과 암석표준시료인 BCR-2, GSP-2, JG-1a의 납동위원소비를 측정된 결과, 기존 논문에서 보고된 값들과 오차 범위 내에서 잘 일치하는 좋은 결과를 보여주었다. 따라서 본 연구를 통해 확립한 납 동위원소 분리법은 암석 시료 및 다양한 시료에 적용하여 활용 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 한국지질자원연구원의 주요사업인 “지질 자원물질 시험·감정·분석법의 다양화 및 효율화”의 지원을 받아 수행되었다(20-3119-1). 이 논문에 대해 유익한 조언과 세심한 심사를 해주신 심사위원님과 표

준 물질을 제공하여 주신 한국지질자원연구원 최원명님께 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Cloquet, J. Carignan, G. Libourel, T. Sterckeman and E. Perdrix, *Envi. Sci. Tech.*, **40**(8), 2525-2530 (2006).
2. A. T. Townsend and I. Snape, *J. Anal. Atomic Spectrometry*, **17**, 922-928 (2002).
3. J-J. Park, K-J. Kim, S-M. Yoo, E-H. Kim, K-S. Seok, H.S. Shin and Y-H. Kim, *Anal., Sci. Technol.*, **25**(6), 429-434 (2012).
4. A. Simonettic, C. Gariepy and J. Carignan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 5-20 (2000).
5. J-H. Kang, H. Hwang, C. Han, S. D. Hur, S-J. Kim and S. Hong, *Chemosphere*, **187**, 294-301 (2017).
6. E. W. Lee, S. J. Kim, W. R. Han, M. S. Han and J. J. Hwang, *J. Conservation Sci. Korea*, **30**(4), 345-351 (2014).
7. H-M. Lee, S-G. Lee and T. Tanaka, *J. Petrol. Soc. Korea*, **24**(4), 365-371 (2015).
8. H. B. Choi, J. S. Ryu, S. Park and J. Lee, *J. Geol. Soc. Korea*, **54**(3), 311-318 (2018).
9. I. Raczek, B. Stoll, A. W. Hofmann and K. P. Jochum, *Geostand. Newsl.*, **25**(2), 77-86 (2001).
10. A. Ando, H. Kamioka, S. Terashima and S. Itoh, *Geochem. J.*, **23**, 143-148 (1989).
11. T. Yokoyama, A. Makishima and E. Nakamura, *Chem. Geol.*, **157**, 175-187 (2010).
12. E. P. Horwitz, M. L. Dietz, S. Rhoads, C. Felinto, N. H. Gale and J. Houghton, *Anal. Chim. Acta*, **292**(3), 263-273 (1994).
13. C. Deniel and C. Pin, *Anal. Chim. Acta*, **426**, 95-103 (2001).
14. H. D. Holland and K. K. Turekian, 'Treatise of Geochemistry', 1st Ed., Elsevier, 2004.
15. W. Todt, R. A. Cliff, A. Hanser and A. W. Hofmann, *Earth Processes: Reading the Isotopic Code*, 429-437 (1996).
16. H. Yuan, W. Yuan, C. Cheng, P. Liang, X. Liu, M. Dai, Z. Bao, C. Zong, K. Chen and S. Lai, *Solid Earth Sci.*, **1**, 74-78 (2016).
17. D. Weis, B. Kieffer, C. Maerschalk, J. Barling, J. de Jong, G. Williams, N. Mattielli, J. S. Scoates, R. M. Friedman and J. B. Mahoney, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **7**, 8 (2006). <https://doi.org/10.1029/2006GC001283>.
18. M. Tanimizu and T. Ishikawa, *Geochem. J.*, **40**, 121-133 (2006).

Authors' Position

Hyo Min Lee : Senior Researcher
 Hui Je Jo : Senior Engineer
 Taehoon Kim : Engineer