La-Ce 및 Sm-Nd 동위원소계 측정을 위한 란탄-레진법과 HIBA(Hydroxy Isobutyric Acid)분리법의 상호비교

이승구^{1*} · 이효민² · Yoshihiro Asahara³ · 이미정⁴ · 추미경⁴ · 이승렬¹

¹한국지질자원연구원 국토지질연구본부, ²한국지질자원연구원 지질자원분석실,

³일본 나고야대학 지구환경과학과, ⁴극지연구소 극지지구시스템연구부

Ln-resin and HIBA Method for La-Ce and Sm-Nd Isotope Measurement

Seung-Gu Lee^{1*}, Hyomin Lee², Yoshihiro Asahara³, Mi-Jeong Lee⁴,
MiKyeong Choo⁴, and SeungRyeol Lee¹

¹Geological Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

²Geochemical Analysis Department, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

³Department of Earth and Environmental Sciences, Nagoya University, Nagoya 464-8601, Japan

⁴Division of Polar Earth-System Sciences, Korea Polar Research Institute, Incheon 406-840, Korea

요약: 원소의 고순도분리는 동위원소계 연구의 기초가 된다. 이 기술보고에서는 Sm-Nd 연대측정법에 중요한 원소군인 Sm과 Nd의 원소분리에 자주 이용되고 있는 HDEHP를 이용한 테플론분말(란탄-레진)법과 Sm-Nd 동위원소계 및 La-Ce 동위원소계의 연구를 위한 원소분리법인 α -HIBA(α -Hydroxy Isobutyric acid)법의 장단점을 한국지질자원연구원(KIGAM), 기초과학지원연구원(KBSI), 극지연구소(KOPRI) 및 일본 나고야대학과 같은 각 기관별 용리곡선을 통해 비교 소개하였다. 동위원소 지구화학연구를 위한 이 고순도의 원소분리법 비교는 Sm-Nd계 및 La-Ce계 동위원소 지구화학연구자의 실험법 선택에 많은 도움을 줄 것이다.

핵심어: 동위원소 지구화학, Ln-레진법, HIBA

Abstract: A column chemistry is the most useful tools for isolating the elements of interest in isotope geochemistry. Here we introduce the chemical experimental procedure for Sm, Nd, La and Ce separation such as Teflon powder or Ln-resin method using HDEHP of KIGAM, KBSI, KOPRI and α -HIBA(α -Hydroxy Isobutyric acid) method of Nagoya University, Japan. This technical report will provide an useful information in selecting the experiment method for rare earth element isotope system study such as Sm-Nd and La-Ce isotope system.

Key word: Isotope Geochemistry, Ln-resin method, HIBA

서 언

희토류원소에 속하는 원소들로 구성된 Sm-Nd 및 La-Ce 동위원소계는 암석의 연대 측정 및 지구 및 행성의 진화와 같은 지구과학분야에서 유용하게 사용되어진다(Dickin *et al.*, 1987; Tanimizu and Tanaka, 2002; Bock *et al.*, 2005; Murphy *et al.*, 2010).

*Corresponding author
Tel: 042-868-3376
E-mail: sgl@kigam.re.kr

Sm-Nd 동위원소계는, 반감기가 1060억년($\lambda^{147}\text{Sm} = 6.54 \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$)인 ^{147}Sm 이 알파입자를 방출하면서 ^{143}Nd 으로 붕괴되는 원리를 토대로, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 비를 측정하여 이를 암석의 연대측정 및 지각의 진화연구에 유용하게 활용되고 있다. Sm-Nd계와 마찬가지로 희토류원소군에 속하는 La-Ce 동위원소계는, ^{138}La 이 베타붕괴로 인해 ^{138}Ce 으로 바뀌는 원리를 토대로 한 동위원소계로서, $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 비를 측정함으로써 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 비와의 상호비교를 통해 경희토류계(La-Nd)의 지구화학적 혹은 우주화학적 해석에 응용되고 있다.

(Tanaka *et al.*, 1987; Tanimizu and Tanaka, 2002). ^{138}La 은 또한 전자포획(EC, electron capture)에 의해 ^{138}Ba 으로도 바뀐다. 이 때, 각각의 붕괴상수값은 $\lambda_{\beta}^{138}\text{La}=2.77\times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ 과 $\lambda_{\text{EC}}^{138}\text{La}=4.11\times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ 이고 전체붕괴상수값은 $\lambda_{\text{total}}^{138}\text{La}=6.88\times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ 이다. 이와 같은 동위원소계를 이용한 지구화학적 연구를 수행하기 위해서는 열이온화 질량분석기(Thermal Ionization Mass Spectrometer, TIMS) 혹은 다중 검출기 유도 결합플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS)와 같은 분석 장비가 필요하다.

국내에서는 1990년대 초 한국기초과학지원연구원에 열이온화질량분석기가 처음으로 도입된 이후, 최근에는 극지연구소, 원자력연구소, 한국지질자원연구원 등 여러 연구기관에 추가적으로 열이온화질량분석기가 도입됨으로써, 국내에서도 Sr, Nd, U, Pb 등과 같은 원소들의 동위원소비를 이용한 다양한 분야에서의 기초 및 응용연구가 가능하게 되었다.

상기에 언급된 원소들 중 Nd, Ce와 같은 희토류원소의 정밀하고도 정확한 동위원소비를 측정하기 위해서는 같은 희토류원소군에 속한 다른 원소들의 간섭이 없도록 원소별로 고순도의 단체분리가 이루어져야 된다. 특히 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 동위원소의 경우, ^{138}Ce 의 존재도가 매우 낮고(0.19%), 또한 자연계 존재도가 71.7%인 ^{138}Ba 와 겹치는 관계로 인해 고순도분리가 무엇보다도 중요한 실험전제조건이 된다. 희토류원소군의 고순도 분리는 제2차 세계대전중의 맨하탄 계획(Manhattan Project)에서 시작되어졌고(Johnson *et al.*, 1947), Choppin and Silva (1956)은 희토류원소 혹은 액티나이드 원소의 단체분리에 있어서 α -hydroxy-isobutyrate가 매우 효율적임을 증명한 바 있다. 이 후, 이온 크로마토그래피법을 이용한 다양한 희토류원소의 고순도분리 실험법의 개발은 지속적으로 이루어져왔고 (Stewart, 1955; Foti and Wish, 1967; Eugster *et al.*, 1970), 최근에는 암석, 해수와 같은 지구과학시료로부터의 Ce분리 방법에 대해 Rehkämper *et al.* (1996)과 Tazoe *et al.* (2007a, 2007b)이 보고한 바 있다. 특히 Cheong and Kwon (2010)과 Hirahara *et al.* (2009)는 각각 테플론 분말법과 HIBA(Hydroxy Isobutyric Acid)를 이용한 Nd 동위원소의 측정법을 보고하였다. 우리나라에서의 동위원소 지구화학 연구는 미국, 유럽, 일본에 비해 아직 초보수준에 머물러 있는 형편이다. 이 기술 보고에서는 한국지질자원연구원, 한국기초과학지원연구원

혹은 극지연구소에서 사용하고 있는 테플론 분말법(란탄-레진법)과 일본 나고야대학에서의 HIBA분리법의 장단점을 소개하고자 한다. 이 기술보고는 향후 TIMS 혹은 MC-ICP-MS를 이용한 희토류원소계의 동위원소 지구화학연구를 진행하고자 하는 경우, 연구자 본인에게 적합한 원소분리법을 선택하거나 혹은 실험실을 구축하고자 할 때 유용하게 이용될 수 있을 것이다.

희토류원소 및 Ba의 동위원소계의 간섭에 대한 고찰

동위원소비 측정시 관심원소에 미치는 중요한 측정 방해요인 중의 하나는 다른 원소로부터의 간섭이다. Table 1은 Ba의 ^{136}Ba , ^{137}Ba , ^{138}Ba 및 희토류원소중 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb의 동위원소들 간의 상호간섭을 비교한 표이다. Ba의 용융점(melting point)과 비등점(boiling point)은 각각 727°C와 1,897°C이고, Ce의 용융점(melting point)과 비등점(boiling point)은 각각 795°C와 3,633°C이다. 이 기술보고문에서 언급하고자 하는 La, Ce, Nd, Sm을 살펴보면 존재도가 ^{136}Ce , ^{138}Ce 의 경우 각각 0.185%, 0.251%이고 ^{136}Ba 및 ^{138}Ba 은 7.854%, 71.698%로 거의 수십에서 수백 배의 차이가 나고 있다. 따라서, Ce와 Ba의 용융점이 큰 차이가 없기 때문에, Ce 분리시 Ba이 완전히 제거되지 않는다면 Ce의 이온화시 Ba의 영향을 크게 받게 됨을 지시해주고 있다. 그리고 ^{142}Ce 와 ^{142}Nd 의 존재도는 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 각각 11.114%와 27.152%로서 존재도가 높다. 이로 인해, 각각의 동위원소 존재도 측정시 상호간에 영향을 직접적으로 미칠 수 있다. 또한 Nd와 Sm의 경우에도 분리가 불완전할 경우, ^{144}Nd , ^{147}Nd , ^{148}Nd 은 각각 ^{144}Sm , ^{147}Sm , ^{148}Sm 의 영향을 받게 된다. 그러므로 결국 초고순도의 원소 분리가 이루어지지 못한다면, Ce 및 Nd의 동위원소비 측정시 원소 상호간의 간섭으로 인해 각각의 원소들의 정확한 존재도를 결정할 수 없다.

테플론 분말 컬럼법과 HIBA 컬럼법의 희토류원소 분리법 비교

현재 Nd 동위원소분석에 있어서 많이 사용되고 있는 크로마토그래픽 원소분리법은 1990년대 이후 활발하게 사용되고 있는 HDEHP(Hexyl di-ethyl hydrogen

Table 1. Isotope abundance (%) of Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd (Berguland and Wieser, 2011)

Mass	No.	56(Ba)	57(La)	58(Ce)	59(Pr)	60(Nd)	62(Sm)	63(Eu)	64(Gd)
130		0.106							
131									
132		0.101							
133									
134		2.417							
135		6.592							
136		7.854		0.185					
137		11.230							
138		71.700	0.088	0.251					
139			99.911						
140				88.450					
141					100.0				
142				11.114		27.152			
143						12.174			
144						23.798	3.070		
145						8.293			
146						17.199			
147							14.990		
148						5.756	11.240		
149							13.820		
150						5.638	7.380		
151								47.810	
152			$^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$	0.185			26.750		0.203
153								52.190	
154			$^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$	0.251			22.750		2.181
155									14.800
156			$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$	88.450					20.466
157									15.652
158			$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$	11.114					24.835
159									
160									21.864

phosphate)로 코팅된 테플론분말법 혹은 Eichrom Technologies사(USA)의 란탄-레진(Richard *et al.*, 1976; Pin and Zaldugui, 1997; Févre and Pin, 1995; Cheong and Kwon, 2010; Yang *et al.*, 2010)을 이용하는 방법과 용리제로서 HIBA(α -Hydroxy Isobutyric Acid)를 이용한 양이온 교환법이 있다 (Scher and Martin, 2004; Hirahara *et al.*, 2009).

Nd과 Ce의 분리는 Sr, Rb 및 희토류원소의 분리가 서로 연계된 일련의 실험과정을 통해 이루어진다. 먼저 주성분을 제거하고 희토류원소와 Rb, Sr을 분리하는 과정의 한 예를 열거하면 아래와 같다. 일반적으로 약 100 mg의 암석가루시료를 불산과 과염소산

혹은 질산을 이용하여 산분해한 후, 2.4 M HCl 용액으로 용해하여(HCl의 농도는 실험실에 따라 다를 수 있다), 이를 양이온 컬럼(AG50W-X8, 내경 8 mm 길이 50 mm, 컬럼의 크기 또한 실험실에 따라 조정가능)에 흘려보낸다. 다음으로는 염산의 농도를 조절(2.4 M HCl과 6 M HCl)하여, 초기에는 2.4 M HCl을 흘려보내면서 주성분을 먼저 제거하고 차례로 Rb, Sr를 취한 후, 다시 6 M HCl을 이용하여 희토류만을 1차 수집한다. Sr의 순도를 높이고자 하는 경우 내경이 작은 2차 컬럼을 준비한 후 상기의 과정을 반복하면 고순도의 Sr을 분리할 수가 있다(단 회수율은 상당히 낮아질 수 있으므로 주의가 필요하다). 고농도

Experimental Procedure

Fig. 1. Diagram of the extraction chromatographic procedure to separate Sr, Rb, Sm, Nd fraction by HDEHP-coated teflon and HIBA column method.

의 염산을 이용한 양이온 컬럼 분리과정에 있어서 Sr 이 분리되기 시작할 때, Tb, Yb, Lu과 같은 중희토류도 같이 검출되므로 Hf-Lu계와 같은 동위원소계를 연구하고자 하는 경우 희토류원소의 회수영역에 대해 주의가 필요하다.

La, Ce, Nd, Sm의 분리실험은 상기의 양이온 컬럼에서 얻어진 시료에 대해, 다시 HDEHP로 코팅된 테플론분말법(란탄-레진법) 혹은 HIBA법을 이용하여 진행하게 된다. 산의 농도의 차이를 이용하는 테플론분말법의 경우, 먼저 희토류원소의 가벼운 쪽이 먼저 분리된다(예를 들면 Nd). 그리고 차례로 그 다음에 무거운 쪽(예를 들면 Sm)의 순서로 분리가 진행된다. 반면에, HIBA법의 경우는 란탄-레진법과는 반대로 무거운 쪽(Sm)이 먼저 분리되고 그 다음에 가벼운 쪽(Nd→Pr→Ce→La)의 순서로 원소가 분리된다.

란탄-레진법과 HIBA법을 이용한 Nd, Sm의 고순도 분리과정을 간략히 도시화하면 Fig. 1과 같다.

란탄-레진(Ln-resin)법

테플론 분말법 혹은 Eichrom사의 란탄-레진법은 기본적으로 HDEHP를 이용한 분리법으로서, 염산의 농도차이를 이용하여 희토류원소를 분리하는 크로마토그래피법이고, 주로 Sm-Nd계에 응용된다 (Whitehouse, 1989; Tazoe *et al.*, 2007a, 2007b; Makishima *et al.*, 2008; Cheong and Kwon, 2010). 최근 Cheong and Kwon (2010)은 Sm-Nd의 혼합스파이크 첨가한 시료에 대하여 테플론 분말법을 이용하여 분리한 Sm과 Nd의 동위원소비 분석결과를 보고하였다.

Fig. 2a는 최근에 한국지질자원연구원에 준비된 란탄-레진 컬럼의 Sm-Nd에 대한 용리곡선이다. Fig. 2a에서 볼 수 있는 바와 같이, Ce과 Nd의 분리가 완벽하게 이루어지지 않고 있다. 또한 Ce과 Nd사이에서 소량의 Gd이 검출되기도 한다. Cheong and Kwon (2010)은 최근 HDEHP로 코팅된 테플론 분말을 이용한 기초과학지연연구원에서의 용리곡선(elution

Fig. 2. Elution curves of two quartz columns filled with La-resin and coated teflon powder at (a) KIGAM, (b) and (c) KBSI (Cheong and Kwon, 2010), (d) and (e) KOPRI.

curve)을 보고한 바 있다(Fig. 2b와 2c). Fig. 2b와 2c를 보면, 한국기초과학지원연구원에서의 Sm-Nd 용리곡선에서도 Ce와 Nd의 분리가 완벽하게 이루어지

지 않고 있다. Sm과 Gd의 경우 일부 구간에서는 중첩되어 검출되고 있다. 란탄-레진법 혹은 테플론 분말법에서의 이와 같은 Ce와 Nd간의 불완전한 분리는

극지연구소에서 사용하고 있는 테플론 분말법에서의 용리곡선에서도 잘 관찰된다(Fig. 2d와 2e). 한국지질자원연구원의 경우(Fig. 2a 참조)와 마찬가지로 Gd이 Nd과 Ce의 용리곡선상에 검출되고 있다. 앞에서 란탄-레진법의 경우, 희토류원소의 가벼운 쪽이 먼저 분리된다(예를 들면 Nd)라고 언급하였다. 하지만 Fig. 2a, 2d, 2e와 같이 한국지질자원연구원 및 극지연구소 모두 소량의 Gd이 Ce과 Nd의 용출과정에서 검출되고 있는 데, 이에 대해서는 아직 명확하게 밝혀지지 않았다. Nd과 Gd의 동위원소 사이에는 간섭이 존재하지 않지만(Table 1 참조), 좀더 세밀한 연구가 필요하다고 본다.

그리고 Fig. 2와 같이 주변 원소의 간섭이 존재할 경우, 올바른 동위원소비를 구하기 위해서는 간섭을 주고 있는 원소들의 안정동위원소들 간의 비(Gd의 경우 $^{152}\text{Gd}/^{156}\text{Gd}=0.009569$, Faure, 1986)를 토대로 보정하게 된다. 혹은 동위원소비를 측정하고자 하는 원소(예를 들면 Nd)에 다른 성분(Ce, Sm등)이 포함되어 있는 경우, 시료의 양이 충분하다면 동위원소비 측정시 필라멘트의 전류를 올려 상기의 방해물들을 제거한 후, 측정하고자 하는 관심원소의 동위원소비를 측정할 수도 있으나 이때 필라멘트의 온도가 올라가면서 관심원소도 같이 붕괴되므로 주의가 필요하다. Fig. 3은 Ce 동위원소 측정시 필라멘트의 온도가 상

Fig. 3. (a) Decay of $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ beam, increasement of (b) $^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}$ and (c) $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ intensity and due to filament temperature.

승하면서 Ce의 감소가 발생되고, 이에 따라 Nd, Sm과 Pr의 간섭이 일어나고 있는 현상을 보여주는 측정 결과이다. 이와 같은 현상은 원소의 고순도분리에서 회수율이 충분치 않은 경우에 흔히 발생된다. 특히 Ce 동위원소의 경우, Nd 혹은 Sr에 비해 다량의 시료량(1.0 μg 이상)을 필요로 하기 때문에 (Makishima and Nakamura, 1991), Fig. 3a에서 볼 수 있는 바와 같이 시료의 양이 많이 감소된 350 사이클 부분에서 Ce의 강도가 현저하게 감소하고 있다. 이 경우 필라멘트의 온도가 상승되어진 상태이기 때문에, 고순도의 Ce에 소량씩 함유된 Pr, Sm, Nd 등의 간섭이 Fig. 3b와 Fig. 3c에서와 같이 발생되고 있음을 보여준다. 즉 분리된 Ce 시료의 양이 적어지면, 온도가 상승되면서 주변 원소의 동위원소가 강하게 발생되고 이에 따라 Ce의 붕괴도 가속화가 이루어진다. 특히 Ce 동위원소의 경우 ^{136}Ce 과 ^{138}Ce 의 존재도가 각각 0.19%와 0.25%로 매우 낮기 때문에 안정적이면서 신뢰성 있는 Ce 동위원소비를 획득하기 위해서는 ^{140}Ce 의 이온스펙트럼 강도를 크게 하여 장시간 측정할 수 있는 다량의 고순도 Ce 분리 기술이 요구된다. 그러나 Fig. 2a에서 2e의 용리곡선에서 볼 수 있는 바와 같이, HDEHP로 코팅된 테플론 분말법의 경우 Ce이 Pr, Nd, Gd 등과 중첩되어 분리된다. 이와 같은 경우, 안정된 Ce 동위원소 스펙트럼을 확보하기가 어렵고 아울러 보정해야할 원소가 너무 많기 때문에 실제로는 측정을 진행할 수 없게 된다. 뿐만 아니라, HDEHP로 코팅된 테플론 분말법 혹은 란탄-레진법을 이용하여 고순도의 Ce를 분리하고자 하는 경우, Fig. 2와 같이 대개 Ce이 Nd의 영향을 많이 받을 뿐 아니라 Ba 또한 완전히 제거할 수가 없다 (Whitehouse, 1989; Makishima *et al.*, 2008). 이는 테플론 분말법 혹은 란탄-레진법이 Nd 동위원소계 연구에는 유용한 방법이지만, Ce 동위원소계 연구에는 부적합하다는 것을 지시해주는 것이라 볼 수 있다. 최근 chelating resin(Ln-resin)을 이용한 Ce 분리법이 보고되기도 하였지만(Tazoe *et al.*, 2007b), Ba이 함유되어 있는 경우 측정이 거의 불가능하기 때문에, 테플론 분말법을 이용한 Ce분리는 아직 해결해야할 과제가 많다고 볼 수 있다.

HIBA 분리법

α -HIBA(α -Hydroxy Isobutyric Acid) 용액을 용리액으로 사용하는 경우에는 암모니아수를 이용하여

Fig. 4. Elution curve of quartz column using HIBA solution at Nagoya University, Japan.

pH를 4.5로 항상 유지시키면서, 양이온 교환수지(AG50W-X8, 200-400 mesh)와 HIBA 용액의 농도 차이를 이용하여 각각의 희토류원소를 분리하는 방법이다. Fig. 4는 일본 나고야대학의 아사하라 교수팀이 사용하고 있는 HIBA 용액의 원소분리 용리곡선이다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 Sm, Nd, Pr, Ce, La까지의 각각의 원소가 서로 간에 간섭이 거의 없이 분리되어짐을 알 수가 있다. 최근 Hirahara *et al.* (2009) 화성암에서의 Sm과 Nd를 이용하여 분리한 후 얻어진 Nd의 정밀한 동위원소비에 대해 보고한 바 있다. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 의 값만을 측정하고자 할 경우, ^{143}Nd 과 ^{144}Nd 은 주변 원소의 동위원소로부터의 간섭이 없기 때문에(Table 1 및 Fig. 2 참조), 란탄-레진법을 사용해도 문제가 되지는 않을 수도 있다. 뿐만 아니라, 란탄-레진법에서의 레진은 원소분리후 고순도의 초고순도 HCl을 이용하여 세정하면 반복하여 사용할 수가 있다. 그러므로 란탄-레진법은 1회 분리 후 재사용이 불가능하고 따라서 매번 컬럼을 다시 만들어야 하는 HIBA법에 비해 보다 더 편리한 방법이라 할 수 있다. 그러나 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 각 원소들의 단체분리를, HIBA분리법이 테플론 분말법에 비해 보다 더 고순도로 진행시켜준다. 이는 관심원소의 전체 동위원소 존재도를 측정하고자 하는 경우, HIBA법이 더 효율적임을 지시해준다. 하지만, HIBA 용액은 유기용매인 관계로, 산과의 반응에 따른 폭발위험성이 있으므로 별도의 유기청정실험실을 준비해야하는 불편이 있고, 원소의 분리 및 HIBA 용액의 증발에 소요되는 시간이 테플론 분말법에 비해 많이 소모되는 단점이 있다. 아울러 HIBA용액의 pH를 항상 4.5로 유지하도록 주의해야한다.

요약 및 결론

이 기술보고에서는 최근 국내에서도 활발한 연구가 진행되고 있는 동위원소 지구화학 특히 희토류원소 계열의 동위원소지구화학 실험을 진행하고자 할 경우, 범용적으로 사용되고 있는 희토류원소의 분리방법인 HDEHP와 연관된 란탄-레진법과 HIBA 용액법을 비교 검토하고자 하였다. 당 연구팀의 실험결과, 기존 연구결과와 마찬가지로, 란탄-레진법의 경우 용리곡선 측정실험결과에 의하면 Nd 분리시 항상 Ce의 간섭이 발생되고 있음을 확인하였다. 그럼에도 불구하고, 일반적인 Sm-Nd 연대측정이 주목적인 경우, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 동위원소비만을 취급하고자 하는 실험에서는 란탄-레진법을 이용하는 것이 보다 효율적이라 할 수 있다. 하지만 Nd 혹은 Ce 동위원소의 전체 동위원소 존재도를 측정하고자 하는 경우, HIBA 분리법은 란탄-레진법에 비해 주변의 관련 원소들의 동위원소에 의한 간섭이 거의 없기 때문에, 비록 전처리시간이 많이 소모된다 할지라도 HIBA 분리법을 사용하는 것이 보다 더 효율적인 것으로 나타났다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원의 기관고유연구사업인 “행성광물자원 지하화 탐사 기초기술개발연구”의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사를 드린다. 도면 작성에 있어서 많은 도움을 준 한국지질자원연구원의 조경호 석사에게 감사드린다. 본 기술보고의 교정에 많은 도움을 주신 한국기초과학지원연구원의 정연중 박사님과 충남대학교의 최성희 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- Berglund, M., Wieser, E., 2011, Isotopic composition of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83, 397-410.
- Bock, B., Liebetrau, V., Eisenhauer, A., Frei, R., Leipe, T., 2005, Nd isotope signature of Holocene Baltic Mn/Fe precipitates as monitor of climate change during the Little Ice Age. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 2253-2263.
- Cheong, C-S., Kwon, S-T., 2010, Calibration of Sm-Nd Mixed Spike by Teflon Powder Method. *Journal of Analytical Science & Technology*, 1, 30-36.
- Chopin, G.R., Silva, R.J., 1956, Separation of the Lanthanides by Ion Exchange with Alpha-hydroxy Isobutyric Acid. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 3, 153-154.
- Dickin, A.P., Jones, N.W., Thirlwall, M.F., Thompson, R.N., 1987, A Ce/Nd isotope study of crustal contamination processes affecting Palaeocene magmas in Syke, North-west Scotland. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 96, 455-464.
- Eugster, O., Tera, F., Burnett, D.S., Wasseburg, G.J., 1970, Isotopic composition of gadolinium and neutron-capture effects in some meteorites. *Journal of Geophysical Research*, 75, 2753-2767.
- Faure, G., 1986, *Principles of Isotope Geology*. John Wiley & Sons, New York.
- Fèvre, B. Le, Pin, C., 2005, A straightforward separation scheme for concomitant Lu-Hf and Sm-Nd ratio and isotope dilution analysis. *Analytica Chimica Acta*, 543, 209-221.
- Foti, S.C., Wish, L., 1967, A rapid method for the carrier-free determination of individual rare earths by ion exchange at room temperature. *Journal of Chromatography*, 29, 203-209.
- Hirahara, Y., Takahashi, T., Miyazaki, T., Vaglarav, B.S., Chang, Q., Kimura, J-I., Tatsumi, Y., 2009, Precise Nd isotope analysis of igneous rocks using cation exchange chromatography and thermal ionization mass spectrometry (TIMS). *JAMSTEC-R IFREE Special Issue*, 65-72.
- Johnson, W.C., Quill, L.L., Dannis, F., 1947, Rare Earths Separation Developed on Manhattan Project. *Chemical and Engineering News*, 2494.
- Makishima, A., Nakamura, A., 1991, Precise measurement of cerium isotope composition in rock samples. *Chemical Geology*, 94, 1-11.
- Makishima, A., Nath, B.N., Nakamura, E., 2008, New sequential separation procedure for Sr, Nd and Pb isotope ratio measurement in geological material using MC-ICP-MS and TIMS. *Geochemical Journal*, 42, 237-246.
- Murphy, D.T., Brandon, A.D., Debaille, V., Burgess, R., Ballentine, C., 2010, In search of a hidden long-term isolated sub-chondritic $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ reservoir in the deep mantle: Implications for the Nd isotope systematics of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 738-750.
- Pin, C., Zalduegui, J.F.S., 1997, Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta*, 339, 79-89.
- Rehkämper, M., Gärtner, M., Goldstein, S.L., 1996, Separation of Ce from other rare-earth elements with application of Sm-Nd and La-Ce chronometry. *Chemical Geology*, 129, 201-208.
- Richard, P., Shimizu, N., Allégre, C.J., 1976, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, a

- natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 31, 269-278.
- Scher, H.D., Martin, E.E., 2004, Circulation in the Southern Ocean during the Paleogene inferred from neodymium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 228, 391-405.
- Stewart, D.C., 1955, Rapid Separation of Tracer Amounts of Rare Earth Elements of the Yttrium Group. *Analytical Chemistry*, 27, 1279-1282.
- Tanaka, T., Shimizu, H., Kawata, Y., Masuda, A., 1987, Combined La-Ce and Sm-Nd isotope systematics in petrogenetic studies. *Nature* 327, 113-117.
- Tanimizu, M., Tanaka, T., 2002, Coupled Ce-Nd isotope systematics and rare earth elements differentiation of the moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 4007-4014.
- Tazoe, H., Obata, H., Amakawa, H., Nozaki, Y., Gamo, T., 2007a, Precise determination of the cerium isotopic compositions of surface seawater in the Northwest Pacific Ocean and Tokyo Bay. *Marine Chemistry*, 103, 1-14.
- Tazoe, H., Obata, H., Gamo, T., 2007b, Determination of cerium isotopic ratios in geochemical samples using oxidative extraction technique with chelating resin. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22, 616-622.
- Whitehouse, M.J., 1989, Sm-Nd evidence for diachronous crustal accretion in the Lewisian complex of northwest Scotland. *Growth of Continental Crust*. Ed. L.D. Ashwal, *Tectonophysics* 161, 245-256.
- Yang, Y-h., Zhang, H-f., Chu, Z-y., Xie, L-w., Wu, F-y., 2010, Combined chemical separation of Lu, Hf, Rb, Sr, Sm and Nd from a single rock digest and precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf, Rb-Sr and Sm-Nd isotope systems using Multi-Collector ICP-MS and TIMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 290, 120-126.

2012년 10월 22일 접수
 2012년 10월 22일 심사개시
 2012년 12월 4일 채택