

## 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용한 대형 규조류 규소 동위원소 분석법

최아영<sup>1</sup> · 류종식<sup>2</sup> · 형기성<sup>3</sup> · 김문기<sup>3</sup> · 나공태<sup>4</sup> · 정혜령<sup>4</sup> · 임현수<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 지질환경과학과, 46241, 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2

<sup>2</sup>부경대학교 지구환경과학과, 48513, 부산광역시 남구 용소로 45

<sup>3</sup>한국해양과학기술원 대양자원연구센터, 49111, 부산광역시 영도구 해양로 385

<sup>4</sup>한국해양과학기술원 해양환경연구센터, 49111, 부산광역시 영도구 해양로 385

## Silicon Isotope Measurement of Giant Diatoms Using MC-ICP-MS

Ah Yeong Choi<sup>1</sup>, Jong-Sik Ryu<sup>2</sup>, Kiseong Hyeong<sup>3</sup>, Mun Gi Kim<sup>3</sup>,  
Kongtae Ra<sup>4</sup>, Hyeryeong Jeong<sup>4</sup>, and Hyoun Soo Lim<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Geological Sciences, BK21 School of Earth and Environmental Systems,  
Pusan National University, Busan 46241, Korea

<sup>2</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

<sup>3</sup>Global Ocean Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology, Busan 49111, Korea

<sup>4</sup>Marine Environmental Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology,  
Busan 49111, Korea

**Abstract:** Silicon (Si) is the second most abundant element in the crust and consists of three stable isotopes, <sup>28</sup>Si (92.23%), <sup>29</sup>Si (4.67%), and <sup>30</sup>Si (3.10%). Si isotopes are widely studied worldwide as a proxy for the biogeochemical cycle of Si to reconstruct the paleoenvironment and paleoclimate. However, in Korea, there have been no studies on biogenic silica using Si isotopes. In this study, we carried out Si isotope measurements of giant diatoms, summarizing the previously reported alkali fusion methods and establishing the best Si separation method for biogenic silica. Samples were completely digested using alkali fusion at high temperatures, effectively separating Si using an AG<sup>®</sup> 50W-X8 cation exchange resin. To evaluate the precision and accuracy of our measurements, Si isotope standard material (NBS-28) and USGS reference materials (AGV-2, GSP-2, BHVO-2) were analyzed. The results are in excellent agreement with the reported values within the acceptable error. The Si isotope measurement method developed in this study is expected to help in understanding the paleoclimate and paleoenvironment by tracing the Si cycle.

**Keywords:** silicon, alkali fusion method, Si isotope analysis, giant diatoms

**요약:** 규소(Si)는 지각의 구성 원소 중 두 번째로 흔히 존재하는 원소로, 3개의 안정동위원소, <sup>28</sup>Si (92.23%), <sup>29</sup>Si (4.67%), <sup>30</sup>Si (3.10%)를 가진다. 규소 동위원소는 규소의 생지화학적 순환에 대한 지시자로 고환경 및 고기후 복원을 위해 전 세계에서 널리 연구되고 있다. 그러나 국내에서는 아직까지 생물 기원 규소에 대한 규소 동위원소 연구가 전무한 실정이다. 본 연구에서는 대형 규조류 시료에 대한 규소 동위원소 분석을 위해 기존 보고된 알칼리 용융법을 정리하고 생물 기원 규소 분석에 가장 적합한 규소 분리법을 구축하고자 하였다. 해당 시료를 고온 알칼리 용융을 통해

\*Corresponding author: tracker@pusan.ac.kr

Tel: +82-51-510-2251

완전 용해시킨 후 시료 내 규소를 AG<sup>®</sup> 50W-X8 양이온 교환수지를 이용하여 효과적으로 분리하였다. 분리된 시료에 대한 신뢰성 검증을 위하여 Si 동위원소 표준물질(NBS-28) 및 USGS 암석 표준시료(AGV-2, GSP-2, BHVO-2)에 대한 분석을 함께 실시하였으며, 분석된 시료 모두 기존 연구결과와 오차범위 내에서 일치하는 값을 나타내었다. 본 연구에서 개발한 규소 동위원소 분석법은 향후 국내의 지구과학 및 관련 연구 발전에 많은 도움을 줄 것으로 기대된다.

주요어: 규소, 알칼리 용융법, 규소 동위원소 분석, 대형 규조류

## 서 론

규소(Si)는 지구의 지각에서 두 번째로 흔히 존재하는 원소(O; 49%, Si; 31%, Epstein, 1999)이므로 지구과학 연구에 있어 매우 중요하다. Si는 자연 상태에서 <sup>28</sup>Si (92.23%), <sup>29</sup>Si (4.67%) 및 <sup>30</sup>Si (3.10%)의 세 가지 안정동위원소로 존재하며, 이들 사이의 질량차는 최대 ~7%에 달하여 다양한 생지화학적 반응에 의해 큰 동위원소 분별이 일어난다(De Bièvre and Taylor, 1993; Leng et al., 2009; Engström et al., 2010; Poitrasson, 2017). 상온에서 Si의 평형상태 동위원소 분별 모델에 따르면, 광물 침전 시 최대 -2.05‰ ( $\Delta^{30}\text{Si}_{\text{clay-solution}}$ )의 동위원소 분별이 일어남이 보고되었다(Hughes et al., 2013). 또한 해면(sponge)의  $\Delta^{30}\text{Si}_{\text{sponge-ocean}}$ 은 최대 -6.52‰로, 지표 환경의 생물학적 섭취(biological uptake)를 통해 상당한 Si 동위원소 분별이 일어남을 확인할 수 있다(Hendry and Robinson, 2012). Si 안정동위원소를 이용한 연구의 범위는 질량분석기 및 동위원소 분석기술의 발달에 따라 마그마 작용, 달, 운석, 시생대 화강암류의 기원 등으로 더욱 다양해졌다(Armytage et al., 2011; Armytage et al., 2012; Savage et al., 2013; Zambardi et al., 2013; Dauphas et al., 2015; Deng et al., 2019). 그중에서 가장 활발히 진행 중인 연구는 대륙 내 규산염 광물의 풍화에서 해저에 축적되기까지의 일련의 생지화학 과정인 Si 순환에 대한 연구이다(Zhang et al., 2015; Frings et al., 2016). 특히 규조류나 방산충과 같은 규산질 유기물에 의한 해양의 Si 순환은 대기 중 이산화탄소 분압과 밀접하게 연관되므로 고환경 및 고기후 복원을 위한 생지화학적 추적자로 널리 활용되고 있다(Pondaven et al., 2000; Brzezinski et al., 2003; Opfergelt et al., 2011; Opfergelt et al., 2013; Tréguer and De La Rocha, 2013; Frings et al., 2016; Geilert et al., 2020). 그러나 국내에서는 생물 기원 규소(Biogenic silica, BSi)에 대한 Si 동위원소 분석 연구가 아직 미흡한 실정이다.

Si 동위원소 분석을 위해서는 고체 상 물질을 액상화시키는 과정이 필요하다. 종전까지는 플루오린화수소산(HF)을 이용해 시료를 용해하였으나 HF에 의해 형성되는 사플루오린화규소(SiF<sub>4</sub>(g))로 인해 회수율이 떨어지고 그 과정에서 분별이 발생하여 분석 결과의 신뢰도가 낮아지는 문제점이 있어 새로운 실험 방법의 필요성이 대두되었다(Cardinal et al., 2003; Ragueneau et al., 2005; George et al., 2006; van den Boorn et al., 2006). 이에 따라 pH가 낮을 때 용해도가 증가하는 실리카의 성질을 이용하여 수산화나트륨(NaOH), 과산화나트륨(Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 등의 용융제를 활용한 알칼리 용융법이 고안되었다(Ragueneau et al., 2005; George et al., 2006; van den Boorn et al., 2006; Bayon et al., 2009; Zhang et al., 2014; Bayon et al., 2018). 알칼리 용융법은 크게 두 가지 방법으로 나눌 수 있는데, 저온(200°C 이하)에서 장시간의 부식(etching)을 통해 시료를 용융하는 방법(Ragueneau et al., 2005; van den Boorn et al., 2006; Cardinal et al., 2007; Xiong et al., 2015)과 고온(630°C 이상)에서 단시간에 시료를 용융하는 방법이 있다(George et al., 2006; Bayon et al., 2009; Bayon et al., 2018). 저온으로 용융하는 방법은 BSi 분석 시 다른 물질에 의한 분석값 오염을 최소화하기 위해 사용되나, 시간이 많이 소요되거나 일부 시료만 부식된다는 단점이 있다(van den Boorn et al., 2006; Cardinal et al., 2007).

또한 Si 동위원소 분석에 있어 여러 간섭 효과를 최소화하기 위해서는 분석대상 물질로부터 Si만을 추출할 수 있는 원소 분리가 요구된다. HF를 이용하여 Si를 용해하던 과거에는, 플루오린화규소산(H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)의 상태로 존재하는 Si를 분리하기 위해 음이온 교환수지를 사용하였다(Engström et al., 2006). 그러나 알칼리 용융법을 통해 용해된 시료의 경우에는 Si가 규산(Si(OH)<sub>4</sub>)의 형태로 존재하므로 양이온 교환수지를 이용하여 Si 추출이 가능하며, Si는 다른 원소와 달리 양이온 교환수지에 흡착되지 않으므로 증류수를 통해 쉽게 용리된다(George et al., 2006).

본 연구에서는 시료의 매질을 효율적으로 변경하는 고온 알칼리 용융법을 검증하였으며, 양이온 교환수지(Bio-rad AG<sup>®</sup> 50W-X8, 200-400 mesh)를 사용함으로써 신속하고 간단한 Si 분리법을 확립하였다. 또한, 실제 BSi 시료에 대하여 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS)를 이용한 고해상도 동위원소 분석을 통해 Si 동위원소 분석법을 개발하였다.

### 실험 방법 및 동위원소 분석

#### 시료 전처리

시료 준비: 본 연구에 이용된 시료는 서태평양 마리아나 해구 부근(17°30'043"N, 152°13'777"E, 5239 m)에서 채취된 주상 시료 PC 03-01-02 pilot 내에 산출되는 대형 규조류 *Ethmodiscus rex* (*E. rex*)이다 (Fig. 1). 규조류는 일반적으로 직경이 2-200 μm, 세포 하나의 부피는 10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup> μm<sup>3</sup>이지만, 대형 규조류인 *E. rex*의 직경은 최대 1.9 mm, 세포 하나의 부피는 최대 10<sup>9</sup> μm<sup>3</sup>에 달한다(Villareal, 1992; Hasle et al., 1996). 시료는 주상 시료의 깊이에 따라 4-5 cm (SP-1), 6-7 cm (SP-7), 12-13 cm (SP-8), 13-14.5 cm (SP-2), 17.5-18.5 cm (SP-3), 19.5-20.5 cm (SP-9), 22.5-23.5 cm (SP-4), 25.5-27 cm (ST-2, SP-10), 28-29 cm (SP-5), 33-34 cm (SP-11), 39-40 cm (SP-6), 45-46 cm (SP-12)로 나누어 준비하였다. 동위원소 분석 시 시료 내 규조류 외의 기타 물질(방산층, 자생 규산염 광물 등)에 의해 오염된 값을 산출할 수 있으므로 세척 작업을 통해 시료를 전처리하였다. 세척의 전 과정은 Xiong et al. (2012), Xiong et al. (2015)에 제시된 방법을 일부 수정하여 시행하였으며, 자세한 세

척 방법은 Fig. 2에 나타내었다.

Si 안정동위원소 분석을 위해 미국국립표준기술연구소(NIST)의 Si 및 O 동위원소 표준물질 NBS-28 (Silica Sand)을 이용하였으며, 분석 결과의 신뢰성 검증을 위해 미국지질조사국 암석 표준시료(USGS SRM, AGV-2; Andesite, GSP-2; Granodiorite, BHVO-2; Basalt)를 함께 분석하였다. 암석 표준시료의 δ<sup>30</sup>Si<sub>NBS-28</sub>값은 각각 -0.21±0.07‰ (2σ, n=11, AGV-2), -0.19±0.10‰ (2σ, n=11, GSP-2), -0.29±0.09‰ (2σ, n=188, BHVO-2)로 알려져 있다(Savage et al., 2011). NBS-28과 USGS SRM의 경우 다른 전처리를 하지 않고 바로 실험하였다.

알칼리 용융법: 동위원소 분석에 앞서 고체 상태의 표준시료(NBS-28, AGV-2, GSP-2, BHVO-2) 및 세척된 대형 규조류 시료(ST-2, SP-1~SP-12)를 액상화시키기 위해 알칼리 용융법을 이용하였다. 주요 방법은 George et al. (2006); Bayon et al. (2009)에 기초하여 일부 수정되었으며, 그 순서는 다음과 같다.

1. 시료 약 5 mg을 Glassy Carbon Beaker에 담는다.
2. 비커 내에 각각 NaOH 200 mg과 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 mg를 넣고 고온 전기로(Muffle furnace)를 이용하여 650°C에서 12분 간 시료를 용융시킨다.
3. 전기로에서 꺼낸 비커는 3분 간 식힌다.
4. 비커 내에 Milli-Q 물(18.20 MΩ cm, Millipore)을 10 mL 첨가하여 미리 세척된 팔콘 튜브로 옮겨 담는다. 이 과정을 세 번 반복한다(총 30 mL).
5. Si의 회수율을 감소시키는 알루미늄 및 철 산화물(Fe-oxide)의 생성을 방지하기 위해 5% 질산

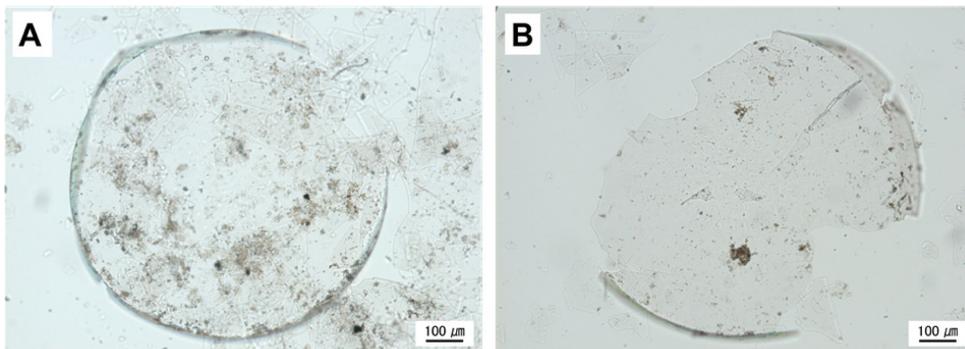


Fig. 1. Microphotographs of *Ethmodiscus rex* fragments with less damage and relatively intact form at 46-47 cm interval of core PC 03-01-02 pilot.

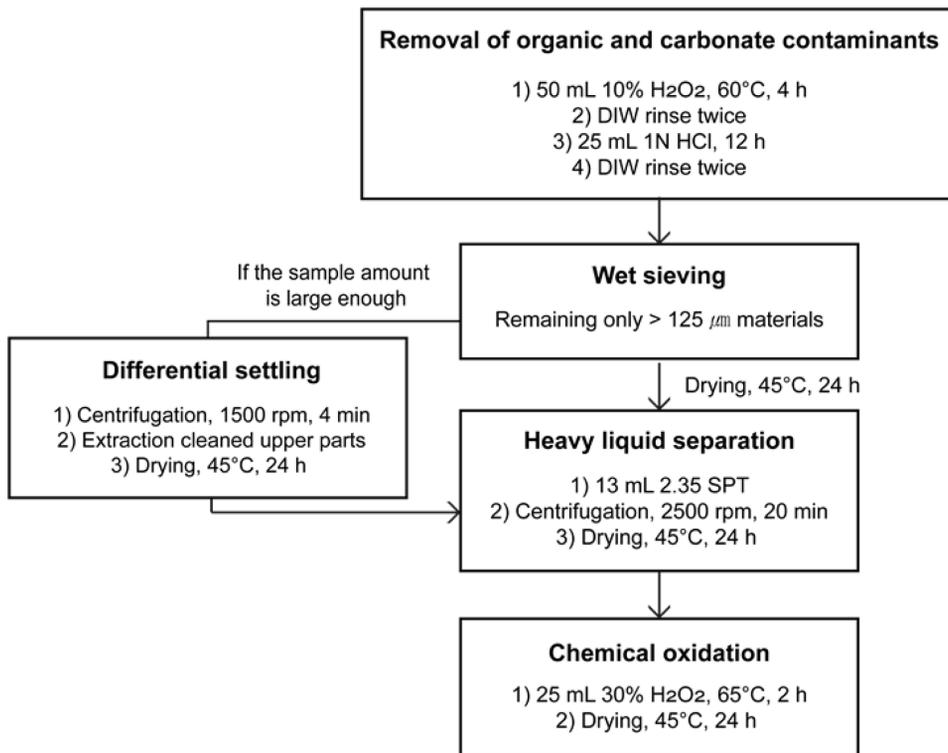


Fig. 2. Flow chart of the pre-cleaning method for giant diatom samples (Modified from Xiong et al., 2012; Xiong et al., 2015).

20 mL를 첨가한 후 팔콘 튜브로 옮겨 닫는다.

6. 튜브 내의 용융물이 모두 용해될 수 있도록 초음파 발생장치(ultrasonic cleaner)를 이용하여 50°C에서 20분 간 진동을 가한다.

이때, USGS 암석 표준시료(AGV-2, GSP-2, BHVO-2)의 경우 최종 결과 농도를 유사하게 맞추기 위해 SiO<sub>2</sub>의 함량에 따라 서로 다른 시료량(AGV-2; 8.4 mg, GSP-2; 7.6 mg, BHVO-2; 10 mg; Raczek et al., 2001)을 사용하였다.

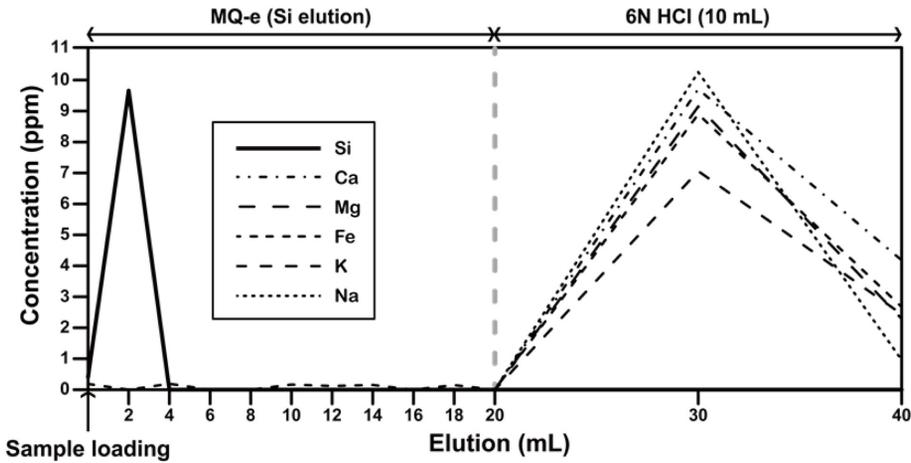
#### Si 원소분리

시료 내 매질로부터 Si만을 분리하기 위해서 양이온 교환수지(Bio-rad AG® 50W-X8 Cation Exchange Resin, analytical grade, 200-400 mesh, H<sup>+</sup> form) 2 mL를 칼럼에 충전하여 실험하였다.

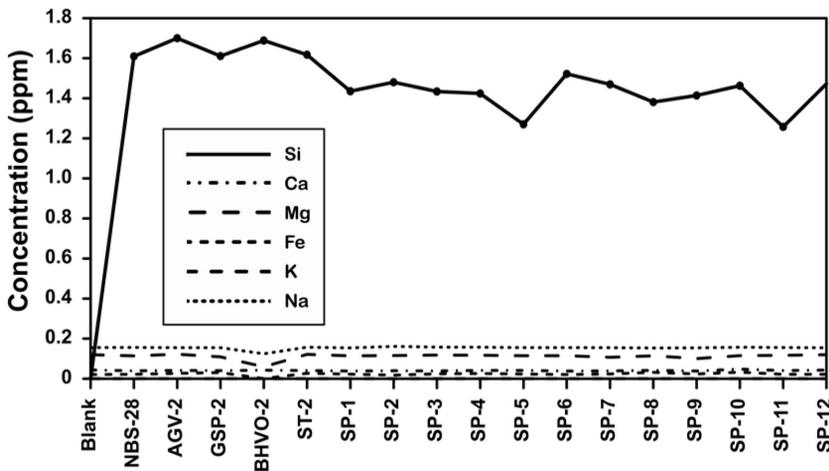
먼저 시료의 Si 분리 구간 검증을 위해 ICP 혼합 표준용액(Sigma-Aldrich Periodic table mix 1 for ICP)을 이용하여 시험하였다. 칼럼 세척 과정 및 원소분리 과정은 Table 1에 나타내었다. 분리된 Si용액

Table 1. Si separation scheme for multi-ICP standard solution (Modified from George et al., 2006)

Separation stage	Solution matrix	Volume (mL)
	Sigma-Aldrich Periodic table mix 1 for ICP 1 mL (10 ppm)	
	Biorad AG® 50W-X8 Cation Exchange Resin 200-400 mesh 2 mL	
Pre-cleaning	6N HCl	10
	6N HCl	10
Pre-rinse	MQ	10 (until pH is neutral, at least 4 times)
Sample loading	Periodic table mix 1 for ICP	1
Si elution	MQ	2 (Repeat 10 times)
Post-cleaning	6N HCl	10
	6N HCl	10



**Fig. 3.** Elution curves of major elements as well as Si. Si in the sample was all separated from other major elements within 2 mL of the elution section. Some Fe appears before the cleaning sections, but this is considered to be a background value of ICP-OES.



**Fig. 4.** Si separation results for each sample analyzed using ICP-OES. The results of all sample showed concentrations between 1.2 and 1.7 ppm, and Si was separated from the samples with ~100% recovery.

을 한국해양과학기술원의 유도결합 플라즈마 분광기 (ICP-OES)를 이용하여 분석하여 회수율 ~100%로 다른 원소와 완벽하게 분리되었음을 확인하였다(Fig. 3).

알칼리 용융이 완료된 분석대상 시료에 대해 상기된 방법을 따라 원소분리를 진행하였다. 총 50 mL의 시료 중 1 mL만을 취하여 로딩하였으며, 용리 과정은 Milli-Q 물을 통해 1 mL씩 세 번(총 3 mL) 진행하였다. ICP-OES를 이용하여 분석한 결과, SP-5 (회수율 88.9%)를 제외한 모든 시료의 Si는 ~100%의 회수율로 분리되었음을 확인하였다(Fig. 4).

### Si 동위원소 분석

본 연구에서는 한국해양과학기술원 해양환경연구센터의 Neptune MC-ICP-MS 기기를 사용하였으며, Si 동위원소  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ 는 각각 L4, C, H4 파라데이 검출기를 통해 분석하였다. C, H, N, O 화합물에 의한 Si 동위원소(각각  $^{28}\text{Si}$ 에 대해서는  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$  및  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{29}\text{Si}$ 에 대해서는  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ ,  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+\text{H}^+$  및  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$ ,  $^{30}\text{Si}$ 에 대해서는  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$  및  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$ ; De La Rocha, 2002; Cardinal et al., 2003; George et al., 2006; Shahar and Young, 2007; Zhang et al., 2015)을 최소화하기 위해 고분해능 ( $M/\Delta M = \sim 10,000$ )에서

**Table 2.** Instrument operating conditions for Si isotope determination using Neptune MC-ICP-MS

Instrumental setting	
Instrumental resolution	High
Cup configuration	<sup>28</sup> Si(L4)- <sup>29</sup> Si(C)- <sup>30</sup> Si(H4)
Cool gas	16 L/min
Auxiliary gas	0.8 L/min
Sample gas	1.125 L/min
RF forward power	1250 W
Extraction lens	-2.0 kV
Focus lens	-700.0 kV

분석하였다(Table 2). 분석과정 중 발생할 수 있는 각 동위원소 간 질량 분별(mass fractionation)을 보정하기 위해 Si 동위원소 표준물질인 NBS-28를 함께 분석하는 Standard Sample Bracketing(SSB)법을 적용하였다. 동위원소 분석 전 모든 분석 시료의 농도는 1 ppm으로 통일하였다.

Si 안정동위원소 분석 결과를 제시하기 위해 질량이 큰 동위원소(<sup>29</sup>Si, <sup>30</sup>Si)와 <sup>28</sup>Si 사이의 성분비를 나타내는 델타(δ) 표기법을 적용하여 다음과 같이 보고하였다:

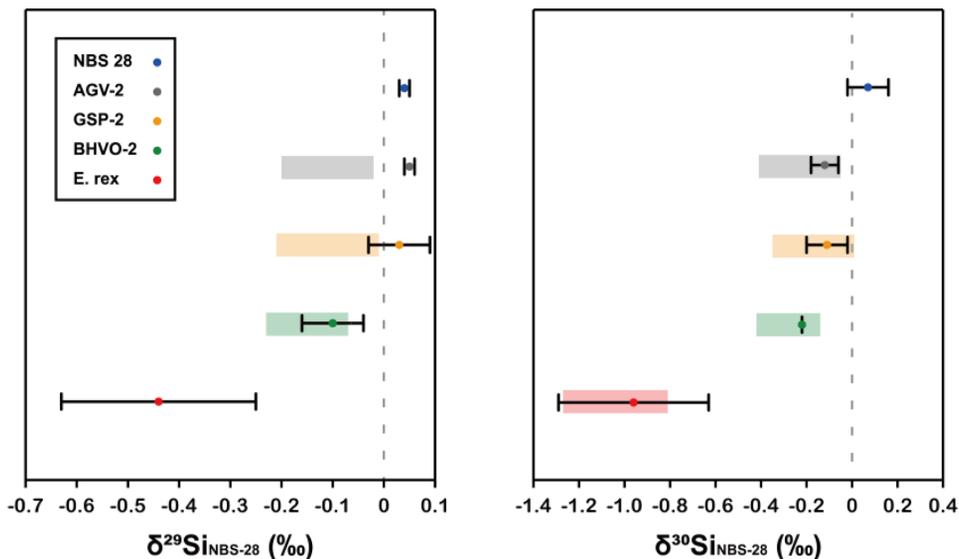
$$\delta^x Si = \left\{ \frac{(^x Si / ^{28} Si)_{spl}}{(^x Si / ^{28} Si)_{std}} \right\} \times 1000 (\text{‰})$$

여기서 x는 29 혹은 30이며, spl은 시료, std는 표준물질을 나타낸다.

## 결과 및 토의

Fig. 5와 Table 3에 본 연구에서 분석된 Si 동위원소 표준물질(NBS-28), 3종의 USGS 암석 표준시료 (AGV-2, GSP-2, BHVO-2) 및 주상 시료 PC 03-01-02 pilot의 깊이별 대형 규조류(*E.rex*)에 대한 Si 동위원소 비를 나타내었다.

Si 동위원소 표준물질인 NBS-28의  $\delta^{29}Si_{NBS-28}$ 과  $\delta^{30}Si_{NBS-28}$ 값은 각각  $0.04 \pm 0.01\text{‰}$  ( $2\sigma$ ,  $n=3$ ),  $0.07 \pm 0.09\text{‰}$  ( $2\sigma$ ,  $n=3$ )로 알려진 값 0과 일치하였다. 안산암 표준시료인 AGV-2의  $\delta^{30}Si_{NBS-28}$ 값은  $-0.12 \pm 0.06\text{‰}$  ( $2\sigma$ ,  $n=2$ )로 Zambardi and Poitrasson (2011)이 보고한  $-0.15 \pm 0.06\text{‰}$  ( $2\sigma$ )과 일치하며, 기존 논문이 제시하는 다른 값과도 오차범위 내에서 일치하였다 (Savage et al., 2011; Sikdar and Rai, 2017; Zhang et al., 2020). 화강섬록암 표준시료인 GSP-2의  $\delta^{30}Si_{NBS-28}$ 값은  $-0.11 \pm 0.09\text{‰}$  ( $2\sigma$ ,  $n=3$ )로 기존에 제시된 값에 대해 오차범위 내에서 일치하였다(Savage et al., 2011; Savage et al., 2012; Sikdar and Rai, 2017; Zhang et al., 2020). 현무암 표준시료인 BHVO-2의  $\delta^{30}Si_{NBS-28}$ 값은  $-0.22 \pm 0.00\text{‰}$  ( $2\sigma$ ,  $n=2$ )로 다른 논문에서 보고된 값과 일치하는 값을 나타내었



**Fig. 5.** The  $\delta^{29}Si_{NBS-28}$  and  $\delta^{30}Si_{NBS-28}$  values of three geochemical reference materials (AGV-2, BHVO-2, GSP-2). Symbol and colored area represent measured values in this study and the average of reported values, respectively.

**Table 3.** The  $\delta^{29}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$  and  $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$  values of *E. rex* and standard materials

Sample	$\delta^{29}\text{Si}$	2sd	$\delta^{30}\text{Si}$ (‰)	2sd	n	Reference
<i>Si isotope standard</i>						
NBS-28	0.04	0.01	0.07	0.09	3	This study
<i>Andesite</i>						
A-2 (AGV-2)	0.05	0.01	-0.12	0.06	2	This study
AGV-2	-0.11	0.09	-0.23	0.18	13	Zhang et al. (2020)
AGV-2	-0.10	0.05	-0.21	0.05	8	Sikdar and Rai (2017)
AGV-2	-0.10	0.03	-0.21	0.07	11	Savage et al. (2011)
AGV-2	-0.07	0.05	-0.15	0.06		Zambardi & Poitrasson (2011)
<i>Granodiorite</i>						
G-2 (GSP-2)	0.03	0.06	-0.11	0.09	3	This study
GSP-2	-0.11	0.10	-0.17	0.18	18	Zhang et al. (2020)
GSP-2	-0.14	0.06	-0.23	0.07	14	Sikdar and Rai (2017)
GSP-2	-0.10	0.07	-0.20	0.11	44	Savage et al. (2012)
GSP-2	-0.11	0.03	-0.19	0.10	11	Savage et al. (2011)
<i>Basalt</i>						
BHVO-2	-0.10	0.06	-0.22	0.00	2	This study
BHVO-2	-0.15	0.06	-0.28	0.08	79	Sikdar and Rai (2017)
BHVO-2	-0.13	0.04	-0.26	0.05	9	Dauphas et al. (2015)
BHVO-2	-0.15	0.08	-0.28	0.14	223	Armytage et al. (2011)
BHVO-2	-0.15	0.08	-0.29	0.09	188	Savage et al. (2011)
BHVO-2	-0.17	0.04	-0.29	0.11	8	Abraham et al. (2008)
<i>Giant diatom (E. rex)</i>						
PC030102	Depth (cm)					This study
	4-5	-0.60	-1.17		1	
	6-7	-0.49	-1.08		1	
	12-13	-0.32	-0.71		1	
	13-14.5	-0.41	-1.06		1	
	17.5-18.5	-0.46	-1.00		1	
	19.5-20.5	-0.48	-0.88		1	
	22.5-23.5	-0.48	-1.05		1	
	25.5-27 <sup>1</sup>	-0.38	-0.96		1	
	25.5-27 <sup>2</sup>	-0.49	-1.02		1	
	28-29	-0.40	-0.92		1	
	33-34	-0.23	-0.56		1	
	39-40	-0.56	-1.02		1	
	45-46	-0.41	-1.03		1	
<i>E. rex</i>			-1.04	0.23	19	Xiong et al. (2015)

sd: standard deviation; n: number of measurements, <sup>1</sup>: ST-2, <sup>2</sup>: SP-10

다(Abraham et al., 2008; Armytage et al., 2011; Savage et al. 2011; Dauphas et al., 2015; Sikdar and Rai, 2017). 또한 주상 시료 PC 03-01-02 pilot 내의 대형 규조류(*E. rex*) 시료의 경우 평균  $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS}}$ .

$_{28}$ 값은  $-0.96 \pm 0.33\%$  ( $2\sigma$ ,  $n=13$ )로, USGS 암석 표준 시료 Diatomite에 대해 보고된  $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 값인  $1.34 \pm 0.28\%$  ( $2\sigma$ ,  $n=27$ ; van der Boorn et al., 2006)과는 크게 차이나지만 Xiong et al. (2015)에서 보고한 인

근 지역에서 채취된 *E. rex*의  $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$  값인  $-1.04 \pm 0.22\%$  ( $2\sigma$ ,  $n=19$ )과는 일치하였다. 본 연구의 시료와 Xiong et al. (2015)이 보고한 *E. rex*의  $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$  값 집단에 대하여 T-검정한 결과, 유의수준을 5%로 하였을 때 p-값이 0.097304 ( $>0.05$ )이므로 두 집단 간에 유의미한 차이를 보이지 않음을 알 수 있었다.

이러한 결과를 통해 본 연구에서 사용한 알칼리 용융법 및 Si 분리법이 성공적임을 검증하였으며, 이를 통해 국내에서도 더욱 간단하고 편리한 BSi의 Si 동위원소 분석이 가능하게 되었다. 특히 세계적으로 Si의 생지화학적 순환에 대한 각종 연구가 진행되고 있는 데에 따라, 본 분석법이 국내에서도 Si 동위원소를 이용한 지구과학 및 관련 연구 발전에 많은 도움을 줄 것으로 기대된다.

## 사 사

이 논문은 부산대학교 국립대학육성사업(2019-2020)의 지원을 받아 연구되었습니다. 퇴적물 시료를 제공해주신 한국해양과학기술원 대양자원연구센터(PE99924)에도 감사드립니다.

## References

- Abraham, K., Opfergelt, S., Fripiat, F., Cavagna, A.-J., de Jong, J. T. M., Foley, S. F., André, L., and Cardinal, D., 2008,  $\delta^{30}\text{Si}$  and  $\delta^{29}\text{Si}$  Determinations on USGS BHVO-1 and BHVO-2 Reference Materials with a New Configuration on a Nu Plasma Multi-Collector ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(2), 193-202.
- Armytage, R. M. G., Georg, R. B., Savage, P. S., Williams, H. M., and Halliday, A. N., 2011, Silicon isotopes in meteorites and planetary core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(13), 3662-3676.
- Armytage, R. M. G., Georg, R. B., Williams, H. M., and Halliday, A. N., 2012, Silicon isotopes in lunar rocks: Implications for the Moon's formation and the early history of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77, 504-514.
- Bayon, G., Barrat, J. A., Etoubleau, J., Benoit, M., Révillon, S., and Bollinger, C., 2009, Determination of rare earth elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in geological samples by ICP-MS after Tm addition and alkaline fusion. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32, 51-62.
- Bayon, G., Delvigne, C., Ponzevera, E., Borges, A.V., Darchambeau, F., De Deckker, P., Lambert, T., Monin, L., Toucanne, S., and André, L., 2018, The silicon isotopic composition of fine-grained river sediments and its relation to climate and lithology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 229, 147-161.
- Brzezinski, M. A., Dickson, M.-L., Nelson, D. M., and Sambrotto, R., 2003, Ratios of Si, C and N uptake by microplankton in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 50(3-4), 619-633.
- Cardinal, D., Alleman, L. Y., de Jong, J., Ziegler, K., and André, L., 2003, Isotopic composition of silicon measured by multicollector plasma source mass spectrometry in dry plasma mode. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(3), 213-218.
- Cardinal, D., Savoye, N., Trull, T. W., Dehairs, F., Kopczynska, E. E., Fripiat, F., Tison, J.-L., and André, L., 2007, Silicon isotopes in spring Southern Ocean diatoms: Large zonal changes despite homogeneity among size fractions. *Marine Chemistry*, 106(1-2), 46-62.
- Dauphas, N., Poitrasson, F., Burkhardt, C., Kobayashi, H., and Kurosawa, K., 2015, Planetary and meteoritic Mg/Si and  $\delta^{30}\text{Si}$  variations inherited from solar nebula chemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, 427, 236-248.
- De Bièvre, P. and Taylor, P. D. P., 1993, Table of the isotopic compositions of the elements. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 123(2), 149-166.
- De La Rocha, C. L., 2002, Measurement of silicon stable isotope natural abundances via multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3(8), 1-8.
- Deng, Z., Chaussidon, M., Guitreau, M., Puchtel, I. S., Dauphas, N., and Moynier, F., 2019, An oceanic subduction origin for Archaean granitoids revealed by silicon isotopes. *Nature Geoscience*, 12, 774-778.
- Engström, E., Rodushkin, I., Baxter, D. C., and Öhlander, B., 2006, Chromatographic Purification for the Determination of Dissolved Silicon Isotopic Compositions in Natural Waters by High-Resolution Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 78(1), 250-257.
- Engström, E., Rodushkin, I., Ingri, J., Baxter, D. C., Ecke, F., Österlund, H., and Öhlander, B., 2010, Temporal isotopic variations of dissolved silicon in a pristine boreal river. *Chemical Geology*, 271(3-4), 142-152.
- Epstein, E., 1999, SILICON. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 50(1), 641-664.
- Frings, P. J., Clymans, W., Fontorbe, G., De La Rocha, C. L., and Conley, D. J., 2016, The continental Si cycle and its impact on the ocean Si isotope budget.

- Chemical Geology, 425, 12-36.
- Geilert, S., Grasse, P., Doering, K., Wallmann, K., Ehlert, C., Scholz, F., Frank, M., Schmidt, M., and Hensen, C., 2020, Impact of ambient conditions on the Si isotope fractionation in marine pore fluids during early diagenesis. *Biogeosciences*, 17, 1745-1763.
- Georg, R. B., Reynolds, B. C., Frank, M., and Halliday, A. N., 2006, New sample preparation techniques for the determination of Si isotopic compositions using MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 235(1-2), 95-104.
- Hasle, G. R., Syvertsen, E., Steidinger, K. A., and Tangen, K., 1996, *Identifying Marine Diatoms and Dinoflagellates*, Academic Press, Massachusetts, USA, 598 p.
- Hendry, K. R. and Robinson, L. F., 2012, The relationship between silicon isotope fractionation in sponges and silicic acid concentration: Modern and core-top studies of biogenic opal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 81, 1-12.
- Hughes, H. J., Sondag, F., Santos, R. V., André, L., and Cardinal, D., 2013, The riverine silicon isotope composition of the Amazon Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121, 637-651.
- Leng, M. J., Swann, G. E. A., Hodson, M. J., Tyler, J. J., Patwardhan, S. V., and Sloane, H. J., 2009, The Potential use of Silicon Isotope Composition of Biogenic Silica as a Proxy for Environmental Change. *Silicon*, 1(2), 65-77.
- Opfergelt, S., Burton, K. W., Pogge von Strandmann, P. A. E., Gislason, S. R., and Halliday, A. N., 2013, Riverine silicon isotope variations in glaciated basaltic terrains: Implications for the Si delivery to the ocean over glacial-interglacial intervals. *Earth and Planetary Science Letters*, 369-370, 211-219.
- Opfergelt, S., Georg, R. B., Burton, K. W., Guicharnaud, R., Siebert, C., Gislason, S. R., and Halliday, A. N., 2011, Silicon isotopes in allophane as a proxy for mineral formation in volcanic soils. *Applied Geochemistry*, 26, S115-S118.
- Poitrasson, F., 2017, Silicon Isotope Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1), 289-344.
- Pondaven, P., Ragueneau, O., Treguer, P., Hauvespre, A., Dezileau, L., and Reyss, J. L., 2000, Resolving the 'opal paradox' in the Southern Ocean. *Nature*, 405(6783), 168-172.
- Raczek, I., Stoll, B., Hofmann, A. W., and Peter Jochum, K., 2001, High-Precision Trace Element Data for the USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25(1), 77-86.
- Ragueneau, O., Savoye, N., Del Amo, Y., Cotten, J., Tardiveau, B., and Leynaert, A., 2005, A new method for the measurement of biogenic silica in suspended matter of coastal waters: using Si:Al ratios to correct for the mineral interference. *Continental Shelf Research*, 25(5-6), 697-710.
- Savage, P. S., Georg, R. B., Williams, H. M., and Halliday, A. N., 2013, The silicon isotope composition of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 109, 384-399.
- Savage, P. S., Georg, R. B., Williams, H. M., Burton, K. W., and Halliday, A. N., 2011, Silicon isotope fractionation during magmatic differentiation. *Geochim Cosmochim Acta*, 75, 6124-6139.
- Savage, P. S., Georg, R. B., Williams, H. M., Turner, S., Halliday, A. N., and Chappell, B. W., 2012, The silicon isotope composition of granites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 92, 184-202.
- Shahar, A. and Young, E., 2007, Astrophysics of CAI formation as revealed by silicon isotope LA-MC-ICPMS of an igneous CAI. *Earth and Planetary Science Letters*, 257(3-4), 497-510.
- Sikdar, J. and Rai, V. K., 2017, Simultaneous chromatographic purification of Si and Mg for isotopic analyses using MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(4), 822-833.
- Treguer, P. J. and De La Rocha, C. L., 2013, The World Ocean Silica Cycle. *Annual Review of Marine Science*, 5(1), 477-501.
- van den Boorn, S. H. J. M., Vroon, P. Z., van Belle, C. C., van der Wagt, B., Schwieters, J., and van Bergen, M. J., 2006, Determination of silicon isotope ratios in silicate materials by high-resolution MC-ICP-MS using a sodium hydroxide sample digestion method. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(8), 734.
- Villareal, T. A., 1992, Buoyancy properties of the giant diatom *Ethmodiscus*. *Journal of Plankton Research*, 14(3), 459-463.
- Xiong, Z., Li, T., Algeo, T., Doering, K., Frank, M., Brzezinski, M. A., Chang, F., Opfergelt, S., Crosta, X., Jiang, F., Wan, S., and Zhai, B., 2015, The silicon isotope composition of *Ethmodiscus rex* laminated diatom mats from the tropical West Pacific: Implications for silicate cycling during the Last Glacial Maximum. *Paleoceanography*, 30(7), 803-823.
- Xiong, Z., Li, T., and Crosta, X., 2012, Cleaning of marine sediment samples for large diatom stable isotope analysis. *Journal of Earth Science*, 23(2), 161-172.
- Zambardi, T. and Poitrasson, F., 2011, Precise determination of silicon isotopes in silicate rock reference materials by MC-ICP-MS. *Geostand Geoanal Res*, 35, 89-99.
- Zambardi, T., Poitrasson, F., Corgne, A., Méheut, M., Quitté, G., and Anand, M., 2013, Silicon isotope variations in the inner solar system: Implications for

- planetary formation, differentiation and composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121, 67-83.
- Zhang, A., Zhang, J., Zhang, R., and Xue, Y., 2014, Modified enrichment and purification protocol for dissolved silicon-isotope determination in natural waters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(12), 2414-2418.
- Zhang, A., Zhang, J., Zhang, R., and Xue, Y., 2015, Determination of Stable Silicon Isotopes Using Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 43(9), 1353-1359.
- Zhang, C., Zhao, H., Zhang, W., Luo, T., Li, M., Zong, K., Liu, Y., and Hu, Z., 2020, A high performance method for the accurate and precise determination of silicon isotopic compositions in bulk silicate rock samples using laser ablation MC-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35, 1887-1896.

---

Manuscript received: February 9, 2021

Revised manuscript received: February 17, 2021

Manuscript accepted: February 17, 2021