

<Technical Report> 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용한 아연 동위원소 분석법

박상희¹ · 류종식^{1,*} · 신형선¹ · 길영우²

¹한국기초과학지원연구원 지구환경연구부

²전남대학교 에너지자원공학과

요 약

아연은 생지구화학적 과정에 필수 원소로 그 중요성이 인식되고 있으며 최근 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기 및 분석기술의 발달로 인하여 아연 동위원소를 활용한 다양한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 그러나 국내에서는 아직까지 아연 동위원소 분석법 및 이를 활용한 연구가 전무한 실정이다. 본 연구에서는 기존에 보고된 아연 분리법 중 효율적이고 회수율이 좋은 방법을 비교하여 연구실 환경에 맞는 최적의 방법을 구축하고자 하였다. AG[®] MP-1M 음이온 교환수지를 충전한 칼럼을 이용하여 아연 분리법을 비교하였고 분리된 시료에 대한 신뢰성 검증을 위하여 3 종류의 지질표준물질(BHVO-2, BCR-2, BIR-1a)을 이용하여 분리 및 동위원소 분석을 실시하였다. 본 연구에서 비교한 두 방법 모두 95% 이상의 회수율을 보여주었으나 염산만을 사용한 분리법의 아연 동위원소 값이 기존 보고값과 오차범위 내에서 일치하였다. 본 연구에서 개발된 아연 동위원소 분석법은 향후 지구과학과 환경과학 등 다양한 분야에서 유용하게 활용될 것으로 기대된다.

주요어: 아연 동위원소, 아연 분리법, 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기

Sanghee Park, Jong-Sik Ryu, Hyung Seon Shin and Youngwoo Kil, 2016, Zinc isotope measurements using a Neptune MC-ICP-MS. Journal of the Geological Society of Korea. v. 52, no. 6, p. 953-960

ABSTRACT: Zinc is one of the essential elements in biogeochemical processes. Although recent advances of analytical techniques and multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) have made it possible to provide the insights into various biogeochemical processes using Zn isotopes, none of study has been conducted in South Korea yet. Here, we compared two Zn purification methods and chose the best method in our lab, along with a verification of the method by measuring the Zn isotope compositions of three USGS geological reference materials. All matrix cations causing mass bias were effectively removed through both two methods, resulting in a Zn yield of more than 95%. However, the method using HCl only yielded the Zn isotope compositions, in all excellent agreement with reported values within the error. It is expected that this method will be commonly used to study various processes about Zn in earth and environmental sciences.

Key words: Zn isotopes, MC-ICP-MS, Zn purification method

(Sanghee Park, Jong-Sik Ryu and Hyung Seon Shin, Division of Earth and Environmental Sciences, Korea Basic Science Institute, Cheongju 28119, Republic of Korea; Youngwoo Kil, Department of Energy and Resources Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Republic of Korea)

1. 서 론

아연(Zinc)은 원자번호 30번의 원소로, 주기율표에서 12족(d-블록)에 속하는 전이금속 중 하나이며, 5개의 안정동위원소인 ⁶⁴Zn (48.63%), ⁶⁶Zn (27.90%),

⁶⁷Zn (4.10%), ⁶⁸Zn (18.75%), ⁷⁰Zn (0.62%)로 구성되어 있다(Rosman and Taylor, 1998). 아연은 황화물과 친화력이 크며, 풍부한 배위수로 인한 중요한 생물학적 과정에 필수 원소로 그 중요성이 인식되었으며 최근 질량분석기 및 분석기술의 발달로 인하여 아연

* Corresponding author: +82-43-240-5334, E-mail: jsryu@kbsi.re.kr

동위원소를 활용한 다양한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 예를 들어, 생지화학적 순환 연구(Maréchal *et al.*, 1999; Albarée, 2004; Cloquet *et al.*, 2008), 지표 물질 및 원소순환 연구(Herzog *et al.*, 2009; Moynier *et al.*, 2010; Moeller *et al.*, 2012; Telus *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2013; Sossi *et al.*, 2015; Guinoiseau *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016; Lv *et al.*, 2016), 열수광상 형성 및 광화작용 연구(Chapman *et al.*, 2005; Mason *et al.*, 2005; John *et al.*, 2008; Kelly *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2014; Duan *et al.*, 2016), 인위적 오염원 추적 연구(Weiss *et al.*, 2007; Cloquet *et al.*, 2008; Bigalke *et al.*, 2010)가 진행되고 있다. 그러나 국내에서는 아직까지 Zn 동위원소 분석법 개발 및 관련 연구가 전무한 실정이다.

다른 안정동위원소 분석과 마찬가지로 Zn 동위원소 분석을 위해서는 분석대상물질 내의 Zn을 완벽하게 분리·추출할 수 있는 원소 분리법이 선행되어야 한다. 예를 들어, AG[®] MP-1 음이온 교환수지를 이용하여 단계별로 다양한 농도의 염산과 과산화수소 혼합산과 질산을 이용하여 최초로 Zn를 분리한 Maréchal *et al.* (1999)의 연구를 토대로 단점을 보완하여 수정한 분리법(John *et al.*, 2008; Petit *et al.*, 2008; Bigalke *et al.*, 2010; Moeller *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2014; Duan *et al.*, 2016; Guinoiseau *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016)과 단계별로 다양한 농도의 염산과 질산을 이용한 분리법(Chapman *et al.*, 2005; Mason *et al.*, 2005; Weiss *et al.*, 2007; Cloquet *et al.*, 2008; Kelly *et al.*, 2009), AG[®] 1X8 음이온 교환수지를 이용하여 브롬산을 이용한 분리법(Herzog *et al.*, 2009; Moynier *et al.*, 2010; Telus *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2013) 등이 있다. 본 연구에서는 염산과 과산화수소 혼합산과 질산을 이용한 방법 및 염산을 이용한 방법 중 가장 효율적이고 정확도가 높은 방법을 비교하여 실험을 실시하였다. 과산화수소 혼합산을 이용한 경우, 과산화수소가 구리 및 철을 산화시켜 분리한다고 알려져 있다(Maréchal *et al.*, 1999). 용액 내에 Mg와 Al이 존재하게 되면 분석과정에서 다양한 아르곤화합물($Al^{27}Ar^+$, $Mg^{24}Ar^+$, $Mg^{26}Ar^+$ and etc)을 형성하게 되고, 이는 Zn 동위원소 분석시 간섭을 유발하므로 원소 분리 후 희소율 및 이들 원소의 존재여부를 확인해야 한다(Mason *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2016).

본 연구에서는 음이온 교환수지(AG[®] MP-1M, 100-200 mesh)를 사용하여 다양한 간섭원소를 완벽하게 제거할 수 있는 간단하면서도 효율적인 Zn 분리법을 정립하고, 분리된 Zn에 대하여 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS)를 이용하여 동위원소 분석을 실시하였다.

2. 실험 방법 및 동위원소 분석

2.1 시료 전처리

본 연구에서는 미국지질조사국(USGS)의 암석표준시료 중 아연 함량이 높은 세 개 현무암 표준시료, BHVO-2 ($130 \pm 6 \mu\text{g/g}$, Zn), BCR-2 ($127 \pm 9 \mu\text{g/g}$, Zn), BIR-1a ($70 \pm 9 \mu\text{g/g}$, Zn)을 사용하여 청정실험실(Clean Booth class 1000)에서 다음과 같이 시료를 처리하였다. 시료 내 Zn 양이 $1 \mu\text{g}$ 이 되도록 약 10 mg의 시료를 취한 후 테플론 용기에 담아 질산과 불산이 3:5 (v/v)로 섞인 혼합산을 넣고 약 180-200°C에서 시료를 완전 용해시킨 후 6 N 염산을 넣어 침전된 4불화 규소(SiF_4)를 제거하였다. 이후 시료를 건조시킨 다음 5% 질산으로 희석하여 ICP-AES (PerkinElmer Optima 8300)를 이용하여 Zn 농도 분석을 하였다.

2.2 아연 원소분리

간단하면서도 효율적인 Zn 분리법을 정립하기 위하여 2가지 방법을 비교하여 실시하였다(표 1). 시료 내 Zn 분리를 위하여 Bio-rad사의 칼럼(Poly-Prep[®] chromatography columns, $0.8 \times 4 \text{ cm}$)과 음이온 교환수지(AG[®] MP-1M, 100-200 mesh)를 이용하였다. 모든 원소분리 과정은 후드 내에서 이루어졌으며, 칼럼은 아크릴로 제작한 rack에 고정하여 실험을 실시하였다.

2.2.1 Method A

10% 염산으로 세척된 칼럼에 음이온 교환수지 1 mL (약 0.6 g)를 충전한 후, 10 mL 0.15 N 불산과 25 mL 6 N 염산으로 음이온 교환수지 내에 존재하는 불순물을 제거한 후 3차 증류수와 5 mL 6 N 염산으로 음이온 교환수지의 매질을 변화시켰다. 위의 전처리 과정에서 처리한 시료를 0.5 mL 6 N 염산으로 매질을 변화시켜 음이온 교환수지에 로딩한 후 다음

Table 1. Comparison of two column chromatography separation procedures.

| Process | Method A | | Method B | |
|----------------|-------------------------------------|-------------|--|-------------|
| | Medium | Volume (mL) | Medium | Volume (mL) |
| Resin loading | AG [®] MP-1M, 100-200 mesh | 1 | AG [®] MP-1M, 100-200 mesh | 2 |
| Resin cleaning | 0.15 M HF | 10 | 0.5 N HNO ₃ | 7 |
| | 6 N HCl | 25 | 7 N HCl | 5 |
| | H ₂ O | 5 | H ₂ O | 2 |
| Conditioning | | 5 | cleaning repeated three times | 6 |
| Sample loading | 6 N HCl | 0.5 | 7 N HCl + 0.001% H ₂ O ₂ | 0.5 |
| | | 0.5 | | 0.5 |
| Al, Mg elution | | 3 | | 10 |
| Cu elution | | 2 × 6 | | 2 × 12 |
| Fe elution | 1 N HCl | 2 × 2 | 2 N HCl + 0.001% H ₂ O ₂ | 2 × 5 |
| Washing* | — | | | 2 |
| Zn elution | H ₂ O | 2 × 2 | 0.5 N HNO ₃ | 2 × 4 |

*Washing for matrix changes

과 같은 과정을 통하여 시료 내 Zn을 분리하였다.

- a. 6 N 염산 0.5 mL를 넣어 시료가 교환수지에 충분히 흡착되도록 하였다.
- b. 6 N 염산 3 mL를 넣어 시료 내 Al, Mg 등의 주원소를 제거하였다.
- c. 6 N 염산 12 mL를 넣어 Cu를 제거하였다.
- d. 1 N 염산 4 mL를 넣어 Fe를 제거하였다.
- e. 3차 증류수 4 mL를 넣어 Zn을 분리하였다.

2.2.2 Method B

Method A와 다르게 음이온 교환수지 2 mL (약 1.2 g)을 충전한 후, 7 mL 0.5 N 질산, 5 mL 7 N 염산, 2 mL 3차 증류수를 순차적으로 3번 반복하여 음이온 교환수지 내에 존재하는 불순물을 제거한 후 6 mL 7 N 염산과 0.001% 과산화수소 혼합산으로 매질을 변화시켰다. 위의 전처리 과정에서 처리한 시료를 0.5 mL 7 N 염산과 0.001% 과산화수소 혼합산으로 매질을 변화시켜 음이온 교환수지에 로딩한 후 다음과 같은 과정을 통하여 시료 내 Zn을 분리하였다.

- a. 7 N 염산과 0.001% 과산화수소 혼합산 0.5 mL를 넣어 시료가 교환수지에 충분히 흡착되도록 하였다.

- b. 7 N 염산과 0.001% 과산화수소 혼합산 10 mL를 넣어 시료 내 Al, Mg 등의 주원소를 제거하였다.
- c. 7 N 염산과 0.001% 과산화수소 혼합산 24 mL를 넣어 Cu를 제거하였다.
- d. 2 N 염산과 0.001% 과산화수소 혼합산 10 mL를 넣어 Fe를 제거하였다.
- e. 0.5 N 질산 2 mL를 넣어 매질을 변화시켜준 후 0.5 N 질산 8 mL를 넣어 Zn을 분리하였다.

2.3 아연 동위원소 분석

Method A와 B 방법을 통해서 분리된 Zn의 회수율을 95% 이상이었다. 본 연구에서는 독일 Thermo Scientific사의 Neptune MC-ICP-MS를 사용하였으며 각 동위원소 ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn, ⁷⁰Zn는 파라데이 검출기(L2, C, H1, H2, H4 Faraday cups)를 사용하여 분석하였고, 이때 분석조건은 표 2와 같다. 분석과정 중 발생할 수 있는 각 동위원소간 질량분별(mass fractionation)은 국제 공인 Zn 동위원소 표준시료인 IRMM-3702를 이용한 표준시료-시료-표준시료의 외부 보정법을 사용하였다. 분석된 동위원소비는 천분율(‰)로 나타내고 델타표시법(δ)을 적용하

Table 2. Instrumental settings in this study.

| | |
|-------------------------|----------------------------|
| RF forward power | 1200 W |
| RF reflected power | < 2 W |
| Colling gas | 15 L/min |
| Auxiliary gas | 0.90 L/min |
| Sample gas | 0.965 L/min |
| Extraction lens | -2 kV |
| Focus lens | -523.0 kV |
| Acceleration voltage | 10 kV |
| Skimmer cone | Nickel X-type cone |
| Sampler cone | Jet interface nickel cone |
| Spray chamber | Quartz dual cyclonic |
| Nebulizer | ESI PFA MicroFlow |
| Sample uptake rate | 100 μ L/min |
| Instrumental resolution | 400 |
| Ion getter pressure | 8.65×10^{-9} mbar |

Table 3. The results of *t*-test.

| Sample | Method | n | 평균 | 2σ | <i>t</i> | <i>p</i> |
|--------|--------|----|------|-----------|----------|----------|
| BHVO-2 | A | 23 | 0.35 | 0.14 | 3.90 | 0.00* |
| | B | 5 | 0.21 | 0.18 | | |
| BCR-2 | A | 28 | 0.25 | 0.06 | 2.10 | 0.09 |
| | B | 6 | 0.17 | 0.30 | | |
| BIR-1a | A | 4 | 0.23 | 0.07 | 2.18 | 0.07 |
| | B | 6 | 0.10 | 0.29 | | |

* $p < 0.05$

여 다음과 같이 보고하였다.

$$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM}3702} [\text{‰}] = \left[\frac{({}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{({}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{IRMM}3702}} - 1 \right] \times 1000$$

참고로, IRMM-3702과 JMC-Zn의 동위원소 차이는 0.32‰로 본 연구에서 분석된 동위원소비는 다음과 같이 환산할 수 있다(Cloquet *et al.*, 2008; Petit *et al.*, 2008; Bigalke *et al.*, 2010).

$$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-Zn}} [\text{‰}] = 0.32 + \delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM-3702}} [\text{‰}]$$

3. 결과 및 토의

두 분리법(Method A and B)에 대한 효율성을 비교하기 위하여 ICP 혼합표준용액을 사용하여 아연을

분리하였고, 분리된 아연에 대한 농도분석을 통하여 Method A와 B 방법 모두 아연 회수율이 95% 이상임을 확인하였으며, 칼럼 분리 시 Zn의 실험 바닥값(procedure blank)은 검출한계 이하였다(그림 1). 여러 차례 원소분리 후에도 회수율 및 바닥값은 크게 달라지지 않았다. 이후 Method A와 B 방법으로 3종의 현무암 표준시료 내 아연을 분리하여 동위원소 분석을 실시한 후 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-Zn}}$ 값을 비교하였다(그림 2). A와 B방법에 의해 분리된 BHVO-2의 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-Zn}}$ 값은 각각 $0.35 \pm 0.14\%$ (2σ , $n=23$)과 $0.21 \pm 0.18\%$ (2σ , $n=5$)이었으며 기존 논문에서 보고된 값의 범위에 일치하였다(Herzog *et al.*, 2009; Moynier *et al.*, 2010; Moeller *et al.*, 2012; Telus *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2013; Sossi *et al.*, 2015). A와 B방법에 의해 분리된 BCR-2의 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-Zn}}$ 값은 각각 $0.25 \pm 0.06\%$

(2σ , $n=28$)과 $0.17 \pm 0.30\%$ (2σ , $n=6$)이었으며, A방법에 의해 분리된 아연에 대한 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-Zn}}$ 값은 기존 보고된 값과 잘 일치하지만, B방법에 의해 분리된 아연은 기존 보고된 값에 비해 낮은 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-Zn}}$ 값을 나타내었다(Herzog *et al.*, 2009; Bigalke *et al.*, 2010; Moynier *et al.*, 2010; Moeller *et al.*, 2012; Sossi *et al.*, 2015). 마지막으로 A와 B방법에 의해 분리된

BIR-1a의 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-Zn}}$ 값은 각각 $0.23 \pm 0.07\%$ (2σ , $n=4$)과 $0.10 \pm 0.29\%$ (2σ , $n=6$)로 전자의 경우 기존 보고된 값과 일치하는 반면 후자의 경우 기존 보고된 값과는 큰 차이를 보임을 확인하였다(Herzog *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2013; Sossi *et al.*, 2015). A, B방법에 의해 측정된 각 시료의 Zn 동위원소 값에 대한 두 그룹간(A, B) 차이를 통계분석을 이용하여 확

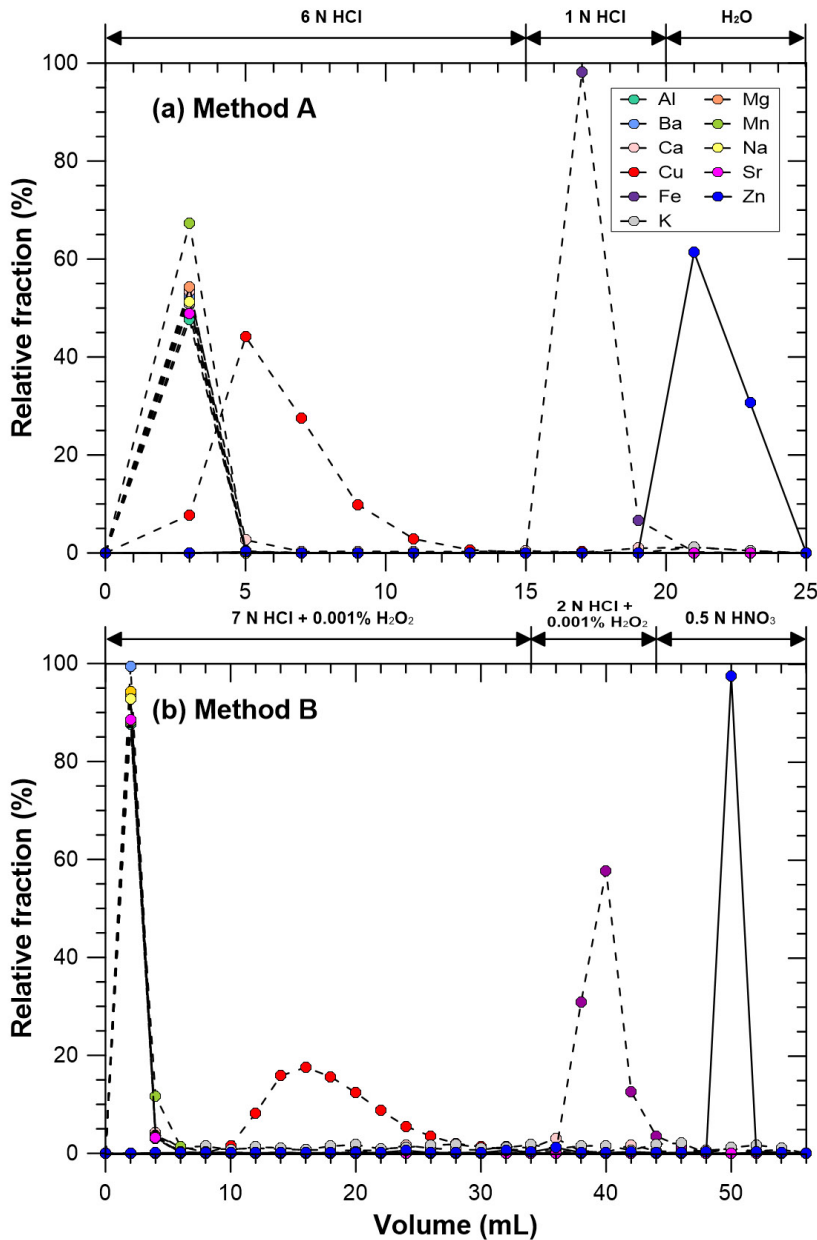


Fig. 1. Elution curve of Cu and Zn for an ICP multi-elements standard solution.

인하기 위하여 독립표본 *t*-test를 실시하였다. BHVO-2 시료의 경우 유의수준 0.05 보다 작은 *p*-value를 나타내어 두 실험 방법에 따른 그룹간 평균 차이가 통계적으로 유의한 것으로 판단되었지만, BCR-2와 BIR-1a 시료의 경우 $p > 0.05$ 로서 A, B 그룹간 차이는 통계적으로 유의하지 않다고 판단할 수 있다. 이러한 결과를 통해 본 연구에서 비교한 두 분리법인 A와 B 방법 중 B 방법이 재연성이 떨어지므로, A방법이 본 실험실에 가장 적합함을 확인하였다. 본 연구에서 구축된 Zn 분리법과 동위원소 분석법이 성공적임을 확인하였고 세계적으로 연구가 활발히 진

행되고 있는 Zn 동위원소에 대한 분석이 국내에서 가능해짐에 따라 분석에 소요되었던 시간과 비용절감 등 경제적인 면 이외에 Zn 동위원소를 이용한 국내 지구과학 및 다양한 분야 연구에서 본 분석법이 널리 활용되어 관련 연구발전에 많은 도움이 될 것으로 기대된다.

사 사

이 연구는 한국기초과학지원연구원(과제번호 C36701) 과 환경부의 이산화탄소저장장환경관리(K-COSEM)

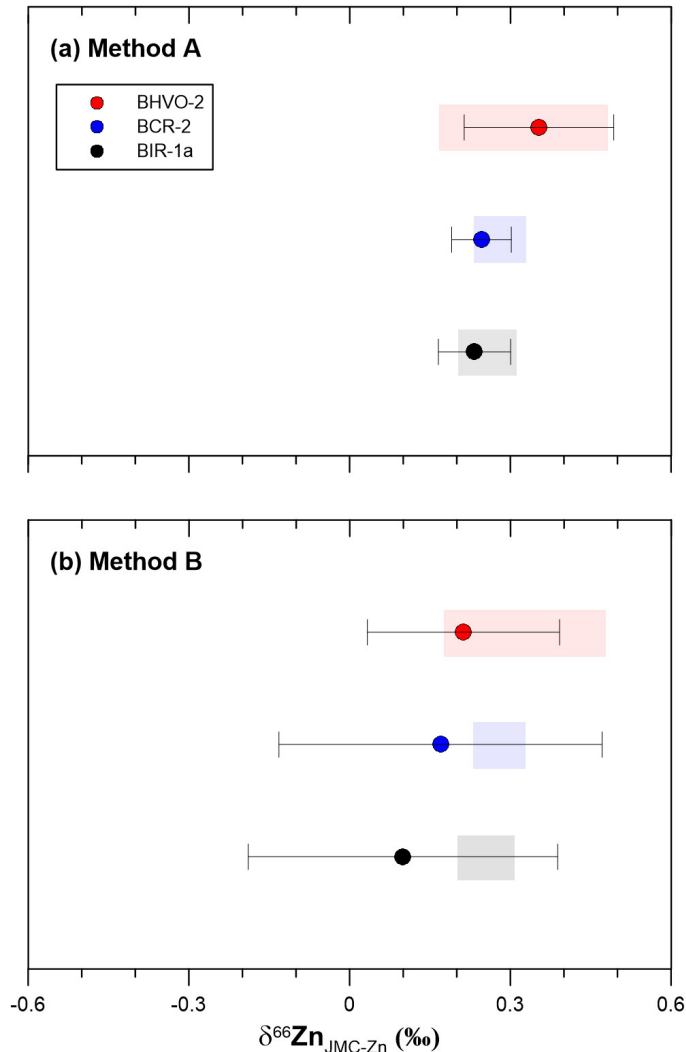


Fig. 2. The $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-Zn}}$ values of three geological reference materials (BHVO-2, BCR-2, and BIR-1a). Symbol and colored area represent measured values in this study and reported values, respectively.

연구단에서 지원받았습니다. 이 논문의 부족한 부분을 개선하도록 도움을 주신 두 분의 익명 심사자에게도 감사드립니다.

REFERENCES

- Albarède, F., 2004, The stable isotope geochemistry of Copper and Zinc. In: Johnson, C.M., Beard, B.L. and Albarede, F. (eds.), *Geochemistry of non-traditional stable isotopes. Reviews Mineralogy and Geochemistry*, 55, 409-427.
- Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J. and Wilcke, W., 2010, Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 6801-6813.
- Chen, H., Savage, P.S., Teng, F.Z., Helz, R.T. and Moynier, F., 2013, Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 369-370, 34-42.
- Chapman, J.B., Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Coles, B.J. and Wilkinson, J.J., 2005, Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(1), 5-16.
- Cloquet, C., Carigan, J., Lehmann, M.F. and Vanhaecke, F., 2008, Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390, 451-463.
- Duan, J., Tang, J. and Lin, B., 2016, Zinc and lead isotope signatures of the Zhaxikang Pb-Zn deposit, South Tibet: Implications for the source of the ore-forming metals. *Ore Geology Reviews*, 78, 58-68.
- Guinoiseau, D., Gélbert, A., Moureau, J., Louvat, P. and Benedetti, M.F., 2016, Zn isotope fractionation during sorption onto kaolinite. *Environmental Science & Technology*, 50, 1844-1852.
- Herzog, G.F., Moynier, F., Albarede, F. and Berezhnoy, A.A., 2009, Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zagami, Pele's hairs, and a terrestrial basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 5884-5904.
- John, S.G., Rouxel, O.J., Craddock, P.R., Engwall, A.M. and Boyle, E.A., 2008, Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys. *Earth and Planetary Science Letters*, 269, 17-28.
- Kelly, K.D., Wilkinson, J.J., Chapman, J.B., Crowther, H.L. and Weiss, D.J., 2009, Zinc isotopes in sphalerite from base metal deposits in the Red Dog district, northern Alaska. *Economy Geology*, 104(6), 767-773.
- Liu, S.A., Wang, Z.Z., Li, S.G., Huang, J. and Yang, W., 2016, Zinc isotope evidence for a large-scale carbonated mantle beneath eastern China. *Earth and Planetary Science Letters*, 444, 169-178.
- Ly, Y., Liu, S.A., Zhu, J.M. and Li, S., 2016, Copper and zinc isotope fractionation during deposition and weathering of highly metalliferous black shales in central China. *Chemical Geology*, (In Press) <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.016>.
- Maréchal, C.N., Télouk, P. and Albarède, F., 1999, Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156, 251-273.
- Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Chapman, J.B., Wilkinson, J.J., Tessalina, S.G., Spiro, B., Horstwood, M.S.A., Spratt, J. and Coles, B.J., 2005, Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chemical Geology*, 221, 170-187.
- Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Horstwood, M., Parrish, R.R., Russell, S.S., Mullane, E. and Coles, B.J., 2004, High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 1. Spectral interferences and their correction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 209-217.
- Moeller, K., Schoenberg, R., Pedersen, R.B., Weiss, D. and Dong, S., 2012, Calibration of the new certified reference materials ERM-AE633 and ERM-AE647 for copper and IRMM-3702 for Zinc isotope amount ratio determinations. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 36(2), 177-199.
- Moynier, F., Beck, P., Yin, Q.Z., Ferroir, T., Barrat, J.A., Paniello, R., Telouk, P. and Gillet, P., 2010, Volatilization induced by impacts recorded in Zn isotope composition of ureilites. *Chemical Geology*, 276, 374-379.
- Petit, J.C.J., Jong, J.D., Chou, L. and Mattioli, N., 2008, Development of Cu and Zn isotope MC-ICP-MS measurement: Application to suspended particulate matter and sediments from the Scheldt Estuary. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(2), 149-166.
- Rosman, K.J.R. and Taylor, P.D.P., 1998, Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 70(1), 217-235.
- Sossi, P.A., Halverson, G.P., Nebel, O. and Eggins, S.M., 2015, Combined separation of Cu, Fe and Zn from rock matrices and improved analytical protocols for stable isotope determination. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(2), 129-149.
- Telus, M., Dauphas, N., Moynier, F., Tissot, F.L.H., Teng, F.Z., Nabelek, P.I., Craddock, P.R. and Groat, L.A., 2012, Iron,

- zinc, magnesium and uranium isotopic fractionation during continental crust differentiation: The tale from migmatites, granitoids, and pegmatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97, 247-265.
- Weiss, D.J., Rausch, N., Mason, T.F.D., Coles, B.J., Wilkinson, J.J., Ukonmaanaho, L., Arnold, T. and Nieminen, T.M., 2007, Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 3498-3517.
- Zhou, J.X., Huang, Z.L., Zhou, M.F., Zhu, X.K. and Muecher, P., 2014, Zinc, sulfur and lead isotopic variations in carbonate-hosted Pb-Zn sulfide deposits, southwest China. *Ore Geology Reviews*, 58, 41-54.

Received : July 1, 2016

Revised : August 22, 2016

Accepted : August 29, 2016