



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학 석사 학위논문

아시아 하천 유역의 용존 규소 분석을
통한 풍화 환경에서의 규소 동위원소
조성 평가

Evaluation of silicon isotopic composition

in weathering environments

by analysis of river dissolved silicon of Asian rivers

2017년 7월

서울대학교 대학원

자연과학대학 지구환경과학부

김 승 희

아시아 하천 유역의 용존 규소 분석을
통한 풍화 환경에서의 규소 동위원소 조성 평가

Evaluation of silicon isotopic composition
in weathering environments
by analysis of river dissolved silicon of Asian rivers

지도 교수 허 영 숙

이 논문을 이학 석사 학위논문으로 제출함

2017 년 7월

서울대학교 대학원

자연과학대학 지구환경과학부

김 승 희

김 승 희 의 이학 석사 학위논문을 인준함

2017년 7월

위 원 장 _____ (인)

부위원장 _____ (인)

위 원 _____ (인)

초 록

규소의 생지화학적 순환은 규산염 암석의 풍화와 규소를 소비하는 미생물의 활동, 식물석(phytolith) 순환을 통해 탄소 순환과 맞물려 순환하며 이를 통해 지구 기후변화를 규명할 수 있다. 본 연구는 규소 동위원소 분석법 중 하나인 황산이온 도핑 방법을 황산이온의 농도가 높은 시료에 적용가능한지 실험하고 이 결과를 토대로 강물 시료를 분석했다. 최종 목표로 연구 지역인 Eastern Tibetan Plateau에서 흘러나온 Yangtze(Chsng Jiang), Mekong, Salween, Yellow(Haung He)의 상류 유역과 백두산, 두만강 유역의 용존 규소 동위원소 조성을 분석하여 규산염 암석 풍화의 영향을 파악하려 했다. 또한 동일한 연구 지역에서 보고된 이전 문헌의 $\text{Si}/\text{Cation}_{\text{sil}}$, Ge/Si 값을 이용하여 풍화의 영향 외에 생물 활동, 열수 등의 영향을 구분했다. 시료의 기기 분석에서 바탕 값 보정과 황산이온 도핑 전, 후의 동위원소 조성은 $\delta^{30}\text{Si}$ 기준 약 0.3 ‰의 차이를 나타냈다. 기기 바탕 값이 시료 신호 세기의 1 % 이상인 경우 바탕 값 보정을 통해 보다 정확한 동위원소 조성을 분석할 수 있었다. 또한 황산이온의 농도가 높은 시료에도 도핑 방법을 사용하여 황산이온의 효과를 제거할 수 있음을 확인했다. 이 방법으로 분석한 강물 시료들의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값은 최소 0.12 ‰(백두산 열수 시료) 에서 최대 1.91 ‰(두만강 하류 시료)의 범위를 보였고 대부분의 시료들은 0.6~1.6 ‰의 범위에 나타났다. Si/Cation ,

Ge/Si 값과 같이 비교하여 하천 시료들을 열수 영향과 1차 광물 풍화와 점토 광물 형성의 영향에 따라 나눌 수 있었다. 또한 지열 (geothermal)과 황화 퇴적물, 화산 등의 2차 요인의 영향도 확인할 수 있었다. 열수의 영향은 매우 낮은 Si/Cation, $\delta^{30}\text{Si}$ 값과 매우 높은 Ge/Si 값으로 확연하게 구분됐다. 1차 광물의 풍화와 점토 광물 형성의 영향을 받은 대부분의 시료들은 0.6~1.91 ‰의 $\delta^{30}\text{Si}$ 범위에서 풍화 정도에 따라 Si/Cation이 점차 증가 하였고, 낮은 Ge/Si 값을 보였다. 하지만 풍화와 점토 광물의 영향을 받은 영역의 시료들은 2차 요인의 영향을 같이 받은 시료들이 존재하였고, 이 시료들은 상대적은 높은 Ge/Si 의 값으로 구분할 수 있었다. 시료들을 구분한 영향에 따라 나눈 그룹들의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값의 범위는 열수 영향과 풍화 정도가 가장 강할 것으로 추측되는 두 그룹을 제외하고 나머지는 큰 차이가 없어 뚜렷하게 구별되지 않았다. 구별되지 않는 그룹의 시료들 중 2차 요인의 영향을 받은 시료를 제외하고 1차 광물 풍화, 점토 광물의 형성을 지시하는 것으로 짐작되는 시료들을 따로 나타낸 결과 $\delta^{30}\text{Si}$ 값은 약 1 ‰ 이었고, 이를 연구 지역의 1차 광물 풍화의 영향을 나타내는 것으로 생각할 수 있었다.

주요어: 규소 동위원소($\delta^{30}\text{Si}$), MC-ICP-MS, 황산이온 도핑, 바탕 값 보정, Ge/Si, 암석 풍화

학 번: 2015-22655

목차

표& 수식 목록.....	v
그림 목록.....	vi
1. 서론.....	1
2. 시료 및 연구방법.....	9
2.1 시료 정보	
2.2 알칼리 용융법	
2.3 양이온 교환 수지를 이용한 규소 분리	
2.4 다중 검출기 유도 결합 플라즈마 질량분석기 분석	
2.5 분석 데이터 결과 처리 방법	
3. 연구결과.....	23
3.1 기기 분석법	
3.1.1 바탕 값 보정	
3.1.2 황산이온 처리	
3.2 강물의 화학적 조성과 $\delta^{30}\text{Si}$ 의 관계	
3.2.1 용존 규소의 농도와 동위원소 조성	
3.2.2 용존 양이온 농도와 규소 동위원소 조성	

3.2.3 용존 Ge/Si 비와 규소 동위원소 조성

4. 고찰.....47

4.1 기기 분석법

4.1.1 바탕 값 보정

4.1.2 강물 시료의 황산이온 도핑 방법 적용

4.2 계절 변화와 유량 변화에 따른 강물 조성의 변화

4.3 풍화 메커니즘 모델

4.4 Ge/Si 와 Si/Cation_{sil}을 이용한 작용 메커니즘에 따른 $\delta^{30}\text{Si}$ 범위

5. 결론.....67

참고문헌.....69

Abstract.....77

표 & 수식 목록

[Table. 1] 양이온 교환 수지를 이용한 규소 정제 방법.....	20
[Table. 2] MC-ICP-MS 설정 조건.....	21
[Table. 3] 표준 시료의 황산이온 도핑 전, 후의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값 변화.....	29
[Table. 4] 연구 지역 전체 시료들의 정보와 분석 값.....	33
[Table. 5] 기기 바탕 값 보정과 황산이온 도핑을 한 표준 시료들의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값.....	51
[Equation. 1] 표준물-시료 교차 분석법을 적용한 $\delta^x\text{Si}$ 계산 법.....	20
[Equation. 2] Silica fraction(f_{Si})와 풍화 메커니즘 모델 수식.....	59

그림 목록

[Figure. 1] 자연시료들의 Ge/Si 비와 $\delta^{30}\text{Si}$ 값의 범위.....	8
[Figure. 2] 연구 지역 지도와 시료 채집 위치.....	12
[Figure. 3] 가 고분해능(Pseudo-high resolution) 방법.....	22
[Figure. 4] 바탕 값 보정 전, 후의 Mass dependent fractionation line.....	28
[Figure. 5] $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}$ 비에 따른 시료 신호 세기와 동위원소 비 변화.....	30
[Figure. 6] 황산이온 도핑 전, 후의 IRMM-018a 와 SLRS-4의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값 변화.....	31
[Figure. 7] 강물 시료들의 용존 규소 농도와 $\delta^{30}\text{Si}$ 값 관계.....	43
[Figure. 8] 세계 강들과 연구 지역 강물 시료의 용존 규소 농도, $\delta^{30}\text{Si}$ 값의 비교.....	44

[Figure. 9] $\delta^{30}\text{Si}$ 값 과 용존 규소, 양이온의 비 사이의 관계.....	45
[Figure. 10] $\delta^{30}\text{Si}$ 값과 Ge/Si 사이의 관계와 자연 시료들의 범위.....	46
[Figure. 11] 표준물과 바탕 값의 동일 질량 범위에서의 신호 세기 변화.....	49
[Figure. 12] 바탕 값 보정과 황산이온 도핑한 표준 시료들의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값.....	52
[Figure. 13] 표준 시료들과 강물 시료들의 Mass dependent Fractionation Line.....	53
[Figure. 14] 하천 구역의 유량 변화와 용존 규소 농도, $\delta^{30}\text{Si}$ 값의 변화.....	56
[Figure. 15] Hong River의 동일 지점에서의 계절에 따른 $\delta^{30}\text{Si}$ 값 관계.....	57

[Figure. 16] 풍화 메커니즘 모델과 강물 시료들의 대비.....	60
[Figure. 17] Ge/Si 와 Si/Cation _{sil} 값에 따라 나누어진 시료들의 그룹.....	64
[Figure. 18] Type 에 따라 나눈 그룹들의 $\delta^{30}\text{Si}$ 범위.....	65
[Figure. 19] 2차 요인과 계절의 차이를 제거한 그룹들의 $\delta^{30}\text{Si}$ 범위.....	66

1. 서론

규소의 생지화학적 순환은 암석 풍화와 식물의 흡수(uptake), 규조류(diatom), 방산충(radiolarian)의 성장과 같은 생물 활동을 통해 지질학적 시간 규모에서의 탄소 순환과 밀접한 관련이 있다. 이러한 탄소 순환과의 연관성은 규소의 생지화학적 순환이 지질학적 시간 규모의 지구 기후 변화와 밀접한 관련이 있음을 시사한다 (Bluth and Kump, 1994; Raven et al., 2001). 규소의 생지화학적 순환에서 여러 작용들에 의해 동위원소 조성이 변화하고 변화된 조성을 이용하여 주변 지역의 기후, 환경 변화를 해석하는 것이다. 기후 변화와 규소 동위원소 조성의 변화가 밀접한 관계가 있음을 연구한 사례들이 있다. 육상 암석의 풍화 과정은 대기의 이산화탄소를 고정하여 지질학적 시간 규모에서 대기 이산화탄소의 농도를 조절한다(Berner et al., 1983; 1997). 해양과 담수의 규조류는 생산활동을 통해 대기의 탄소를 해저로 이동시키는데 기후와 환경에 따라 생산성과 이산화탄소의 소비량이 달라진다(Blass et al., 2007; Roseacute et al., 2000). 이와 같은 작용으로 생성된 2차 산물(점토 광물, 규조류 껍질(diatom frustule), 식물석(phytolith) 등)들은 퇴적층에 특징적인 동위원소 조성을 남기게 되고 이를 연구하여 과거 기후, 현재의 환경 변화를 해석한다(Dupré et al., 2003; Sun et al., 2011; Chen et al., 2012; Opfergelt et al., 2012(b)).

자연에서 규소의 동위원소 조성은 여러 작용을 통해 조절된다. 점토 광물의 형성, 철과 알루미늄 산화물 표면에 흡착, 무정형의

규소 침전과 같은 무기적 작용과, 식물의 성장(흡수, 식물석 생성), 생산활동(규조류, 방산충 등의 규소 흡수, 성장-껍질 형성)과 같은 유기적 작용이 대표적 예이다(Opfergelt and Delmelle et al., 2012(a); Fringes et al., 2016 and reference therein). 각 작용들은 기본적으로 규소를 이용할 때 가벼운 동위원소를 우선적으로 이용하여 주변의 동위원소 조성을 무거워지게 한다. 따라서 자연의 규소 동위원소 조성은 환경 마다 다르고 지역적인 작용들의 변화와 기여도에 따라 다양한 범위를 가진다. 또한 위 작용들의 영향은 주변 수계의 조성에 모두 섞여서 나타나고, 용존 규소의 동위원소 조성을 지속적으로 변화시킨다. 용존 규소의 동위원소 조성 값은 ($\delta^{30}\text{Si}$) 점토 광물(-3 ~ -0.1 ‰), 식물석(-2.3 ~ +6.1 ‰), 규조류 껍질(-0.5 ~ +2.6 ‰) 등, 각 작용으로 형성된 2차 산물의 중간 정도 범위(담수: -0.1 ~ +3.4 ‰, 해수: +0.5 ~ +3.1 ‰)를 보여, 용존 성분의 동위원소 조성만으로는 영향을 준 작용들을 구분하기 어렵다(Opfergelt and Delmelle et al., 2012(a)). 때문에 각 작용들의 영향을 구분하고 평가하지 않으면 정확한 주변 환경 해석과 규소 순환의 메커니즘을 규명하기 어려워진다. 따라서 육상, 해양의 규소 동위원소 조성 변화 연구함에 있어 점토 광물 형성, 생물 흡수와 같은 작용들을 구분하고 기여도를 평가하는 것이 필요하다.

여러 작용들은 수계의 규소 동위원소 조성 변화와 함께 다른 용존 성분들도 변화시킨다. 그 중 용존 양이온 양(Na, K, Mg, Ca)의 양을 더한 것. 편의상 Cation으로 표기)과 게르마늄(Ge)은 무기적,

유기적 작용 사이에서 특징적인 변화를 보인다. 강물의 용존 양이온의 양은 암석 풍화와 강수, 증발 등의 영향으로 변화한다. 암석 풍화 초기에는 점토 광물이 형성 되면서 주변 수계의 양이온과 가벼운 규소를 소모한다. 이에 따라 물의 Si/Cation 비는 감소하고 동위원소 조성은 무거워진다. 이후 풍화의 정도가 심해지면서 점토 광물이 변화함에(e.g. 점토(clay) - Kaolinite - Gibbsite) 따라 양이온과 규소가 수계로 방출되어 Si/Cation 비가 증가하고 동위원소 조성은 가벼워진다. 반면 식물과 미생물의 성장 과정에서는 용존 양이온의 변화 없이 규소의 농도와 동위원소 조성이 변화한다. 생물의 영향이 강할수록 수계의 동위원소 조성은 무거워지고, 규소가 소모되어 Si/Cation은 감소한다. 다만 용존 양이온 양은 1차 광물의 조성에 따라 구성 양이온 종류와 농도 차이가 있어 지역마다 값의 차이가 발생할 수 있다. 특히 주변 암질이 탄산염암이나 증발암과 같이 풍화에 약한 광물이 많을 경우 용존 양이온의 양이 매우 높아져 해석이 달라질 수 있다. 여러 요인을 제외한 규산염 암석 풍화의 영향을 확인하기 위해서는 양이온 중 Na, K을 이용할 수 있다. 용존 Na 과 K 은 다른 양이온들과 달리 규산염암의 풍화, 증발암의 용해, 대기 중 유입만이 영향을 준다. 따라서 이를 보정해준 $(Na+K) \cdot (\text{해당 지역의 강수 성분과 증발암의 영향을 보정해준 값})$ 값을 이용하여 연구 지역의 풍화 정도를 유추해볼 수 있다(Moon et al., 2007; Hughes et al., 2012; 2013). $(Na+K)^*$ 와 마찬가지로 규산염 기원의 양이온을 고려한 값으로

Cation_{sil}을 사용할 수 있다. 이 값은 Inverse, Forward calculation을 이용하여 용존 양이온 중 규산염 기원을 추정된 값으로 (Na+K)* 와 같이 규산염 암석의 풍화를 고려한 값이다 (Moon et al., 2007; Han et al., 2009; Noh et al., 2009).

게르마늄은 점토 광물 형성과 생물 활동 과정에서 반대되는 양상을 보인다(Kurtz et al., 2002). 점토 광물이 형성 되는 과정에서 게르마늄은 규소보다 먼저 광물 격자로 들어가게 된다. 주변 수계는 이 때문에 Ge/Si의 비가 감소하고 이와 함께 가벼운 규소 동위원소도 사용되어 물의 동위원소 조성은 무거워진다. 반면에 식물석의 형성, 미생물의 껍질 성장과정에는 규소가 소모되지만 게르마늄은 관여하지 않아 주변 수계의 Ge/Si 비는 증가하게 되고 동위원소 조성은 점토 광물 형성의 과정처럼 무거워지게 된다. 또한 풍화의 세기가 증가할 경우 위의 두 작용들로 형성된 2차 광물은 다시 물에 녹게 된다. 이 경우 형성될 때와는 반대로 물의 Ge/Si 비는 증가(점토 광물의 용해) 또는 감소(미생물의 껍질, 식물석의 용해)하고 동위원소 조성은 가벼워진다(Lugolobi et al., 2010; Cornelis et al., 2011;). Figure 1은 각 작용들을 통해 형성된 자연 시료의 Ge/Si 비와 규소 동위원소 조성의 범위를 나타낸다(Cornelis et al., 2010; Lugolobi et al., 2010; Opfergelt and Delmelle et al., 2012(a); Han et al., 2015; Geilert et al., 2015). 따라서 각 작용에 의해 발생하는 용존 양이온과 게르마늄의 거동 차이를 규소 동위원소 조성과 같이 이용하면 점토 광물 형성과 같은 무기적 작용

과 식물석 형성 등의 유기적 작용을 구분할 수 있다.

규소 생지화학적 순환은 지구상의 수계의 흐름을 따라 진행된다. 육상의 규소 성분은 강을 따라 흐르면서 변화하고 해양에 이르러 해양의 조성 변화에 기여한다(Opfergelt and Delmelle et al., 2012(a); Frings et al., 2016). 강을 따라 운반된 입자들과 용존 성분은 해양 순환 과정을 따라 이동하면서 지하수, 열수 등의 작용으로 다시 육상으로 이동하고 순환하게 된다. 순환 과정에서 강의 역할이 중요한 것은 강을 통해 운반된 육상 산물이 해양 조성을 결정 짓는 공급원 중 87 %에 해당하기 때문이다(Tréguer et al., 1995). 따라서 육상 하천 유역의 동위원소 조성과 환경에 따른 조성 값의 범위를 연구하면 규소 생지화학적 순환의 요소들을 평가하고 전체적인 메커니즘을 규명할 수 있다. 강으로 운반되는 규소의 동위원소 조성 변화를 이용한 순환 규명은 세계 여러 강에서 연구 되고 있다(Ding et al., 2004; Georg et al., (2006a); Cardinal et al., 2010; Engström et al., 2010; Ding et al., 2011; Hughes et al., 2011(b);2012; 2013; Fontorbe et al., 2013). 각 연구들은 전체 강줄기의 상류에서 하류까지의 이동에 따른 용존 규소의 농도, 동위원소 조성 변화와 강을 통해 운반되는 2차 산물(주로 Biogenic opal)에 초점을 맞춰 규소 생지화학적 순환에서 세계 여러 강들이 차지하는 비율과 해양으로 운반되는 규소의 흔적을 추적하려 노력했다.

본 연구에서는 지금까지 보고된 연구들처럼 하천 유역의 규소 동위원소 조성 연구를 통하여 점토 광물의 형성과 생물 활동 등의 영향을 비교하려 하였다. 다만 기존의 연구와는 조금 다르게 목표를 설정하였다. 기존의 하천 유역의 연구들은 main channel을 대상으로 주로 이루어졌다. Main channel 의 한 지점에서 계절 차이에 따른 강물 조성의 변화를 확인하거나 main channel의 상류에서 하류까지의 변화를 확인하여 해당 연구지역에서 나타나는 무기적, 유기적 작용을 구분하고 영향을 평가하는 것에 초점을 맞춰 연구되었다. 하지만 본 연구에서는 소수의 main channel 시료와 다수의 주변 tributary 시료를 비교 분석하여 하천 유역 전반의 조성을 확인하였다. 이와 함께 강물의 동위원소 조성을 Si/Cation, Ge/Si 값의 기준에 따라 점토 광물 형성, 풍화 정도, 열수 작용 등, 영향에 따라 그룹을 나누고 각 그룹이 특정한 범위의 동위원소 조성을 보이는지 비교하였다. 또한 시료들이 위치한 각 지점에서 특징적으로 나타나는 요인들을 확인하고 이들이 동위원소 조성에 주는 영향을 확인하였다. 이와 함께 최근에 규소 동위원소 분석을 위해 사용되는 방법 중 도핑 방법에 대해서도 실험을 하였다. 액체 시료의 동위원소 분석을 위한 전처리 방법은 크게 두 가지이다. 첫째는 TEA-Moly co-precipitation 방법으로 시료에서 규소를 침전시켜 고체 상태로 분리한 뒤 다시 녹여서 사용하는 방법이다. 또 다른 방법은 액체 상태의 시료를 양이온 교환 수지를 이용하여 규소를 정제한 후 존재 하는 음이온들을 도핑 방법으로 모두 일정하게 통

일 시키는 방법이다. 기존 연구를 통해 두 가지 방법 모두 시료의 규소 동위원소 조성을 분석할 수 있음이 입증되었다(Hughes et al., 2011a). 하지만 두 방법 모두 각각 단점이 있다. 우선 TEA-moly 방법은 단계가 복잡하고 시간이 오래 걸리며 단계 사이에 오염의 가능성이 있다. 도핑 방법은 시료들의 매질을 통일 시켜 음이온의 영향을 제거할 수 있지만, 실제로 음이온을 제거한 것이 아니기 때문에 분석 중에 다른 문제가 발생할 가능성이 있다. 본 연구에서는 비교적 쉬운 방법인 도핑 방법을 기존 문헌의 기준에 비해 시료의 음이온 농도가 높은 경우에도 사용할 수 있는지 확인해 보고 도핑 과정에서 생길 수 있는 문제와 해결 방법을 실험하였다. 이후 이어질 챕터에서는 두 연구 목표 중 실험 방법에 대해 먼저 서술한 뒤 강물 시료를 해석한 결과를 순차적으로 설명하였다.

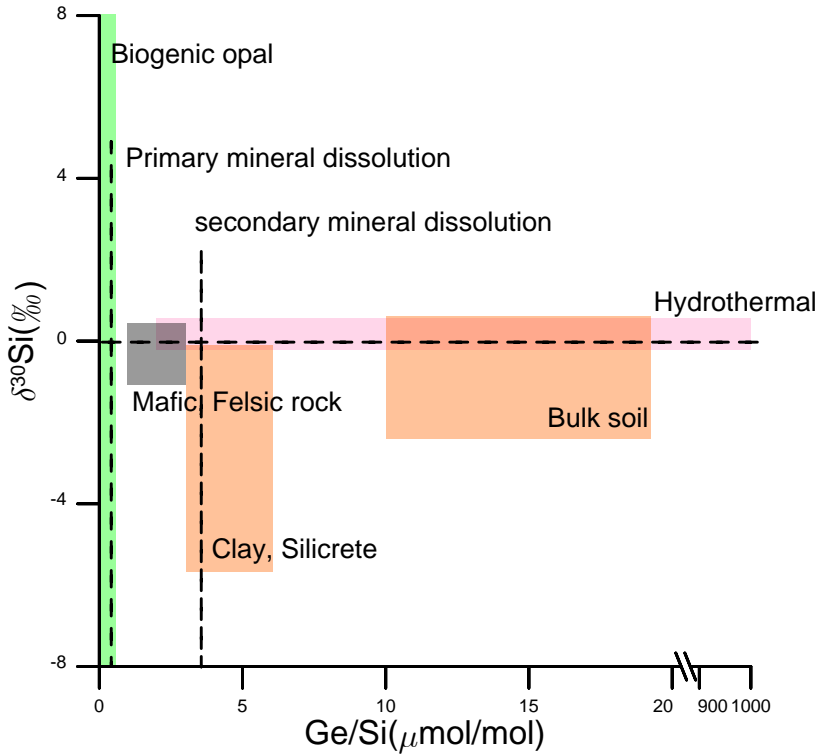


Figure 1 여러 자연시료들의 Ge/Si 비와 $\delta^{30}\text{Si}$ 값의 범위(Cornelis et al., 2010; Lugolobi et al., 2010; Opfergelt et al., 2012(a); Han et al., 2015; Geilert et al., 2015). 유기적, 무기적 작용에 따라 각 영역이 나뉜다. 열수 기원의 경우 범위가 매우 넓지만, 다른 요소들과 구분되는 나타난다. 강물의 경우 각 작용들의 기여도에 따라 자연 시료 영역들의 사이에 도시 될 것으로 예상된다.

2. 시료 및 연구방법

2.1 시료 정보

연구 지역은 크게 두 지역으로, 동부 티벳 고원(Eastern Tibetan Plateau)에서 중국 남서부를 지나는 Chang Jiang(Yangtze River), Mekong, Salween, Huang He(Yellow River), Hong River(Da, Thao, Lo channel) 유역을 포함하는 지역과, 백두산과 두만강이 위치한 한반도 북쪽 끝 지역(Mt. Baekdu, Duman River)으로 나뉜다(Figure 2). 두 지역의 각 하천 유역은 특징적인 암석 구성과 함께 다양한 환경 조건을 지닌다. 분포하는 식생의 종류와 면적, 연평균 기온과 강수량 등의 기후 조건, 암석 풍화의 정도, 열수 기원의 영향 등 다양한 특징을 보인다. 각 유역의 다양한 환경 조건은 규소 동위원소 연구에서 다양한 조건에 따른 변화를 관측할 수 있는 기회를 제공한다. 시료들은 각 강 별로 Chang Jiang, Mekong, Salween: 1999~2004 여름, 2002, 2003 겨울, Hong River: 2001년 여름, 2002~2003 겨울, Mt. Baekdu-Duman River: 2005, 2006 여름 시기에 채취하였다(Moon et al., 2006, Han and Huh et al., 2009, Noh et al., 2009).

Chang Jiang, Mekong, Salween 지역은 전체적으로 탄산염 광물, 규질 쇄설성 광물, 증발암으로 교결된 퇴적암 위에 위치한다. Chang Jiang 과 Mekong 유역은 쥐라기의 저 변성암과 선캄브리아기의 중 - 고 변성암이 넓게 분포하고, Salween 유역의 경우 약

80 %이상 탄산염 광물로 교결된 암석이 주로 나타난다(Noh et al., 2009). Salween과 Mekong 강의 하류 유역에는 Lincang 저반(Batholith) 위로 coal-hosted Lincang Ge deposit가 두 유역을 가로지르며 위치한다(Han et al., 2015). 이 지역은 연평균 기온이 $-7\sim 16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 정도의 범위를 보이며 연 강수량 560 mm 중 60 %가 아열대성 몬순 기후의 영향으로 여름철에 집중되어 나타나고 주변 식생은 고산 식물과 alpine-steppe 초원, 침엽수, 아열대 식물들이 분포한다. 하류 유역의 일부 지역에서는 인간의 영향이 상대적으로 두드러지게 나타나며, 작물의 재배가 이루어 지는 곳이 존재한다(Noh et al., 2009).

Hong River는 각각의 지류(Thao, Da, Lo)에 따라 각기 다른 암석 구성을 보인다. Thao는 전체적으로 변성암이 주를 이루고 있으며, 상류 지역은 석탄을 함유한 퇴적암과 황화 광물을 포함한 초고철질 관입암이 나타난다. Da 지류는 중생대와 고생대의 퇴적암과 소규모의 규장질 관입암으로 이루어져있다. Lo 지류는 저 변성의 변성암과 원생대 에서 고생대의 퇴적암이 주를 이루고 소규모의 화강암질 관입암이 나타난다. Hong River 유역 또한 아열대성 몬순 기후를 보이며 연 평균 기온은 $12\sim 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 정도 이고, 연평균 강수량이 58~100 mm로 역시 여름철에 집중되어 있다. 주변의 식생들은 열대, 아열대성 활엽수림이 주로 분포하고 지역적으로 아열대성 침엽수림이 나타난다(Moon et al., 2007).

백두산은 주로 신생대 시대의 화산분출로 형성된 현무암질에서 조면암질/유문암질의 암석들로 구성되었다. 또한 중생대의 화강암과 소규모의 선캄브리아기 변성암이 기반암을 구성한다. 두만강 상류 유역은 화산암질 암석으로 구성되어 있고, 하류 지역으로 갈수록 화강암질의 기반암 노출 비율이 높아진다. 백두산의 지류는 열수 기원의 영향을 보이며 Songhua River로 흘러 나가고, 두만강은 백두산 인근에서 기원하여 북한과 중국의 경계를 따라 동해로 흘러간다(Han and Huh et al., 2009).

시료들은 현장에서 0.45 μm (주 원소 분석), 0.4 μm (미량 원소 분석) 필터를 거쳐 산 세척된 1 L, HDPE 병에 저장한 후, pH를 2 이하로 낮추기 위해 고농도 질산(HNO_3)으로 산 처리 했다. 이후 유도 결합 플라즈마 분광 광도계(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ICP-OES) 와 불꽃 원자 흡수 분광법(Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS)을 이용해 주 원소(K, Na, Ca, Mg)를 분석했고, ICP-SFMS(Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometer)를 이용해 게르마늄(Ge)을 분석했다(Moon et al., 2007; Han and Huh et al., 2009; Noh et al., 2009; Han et al., 2015). 이후 필터를 거쳐 산 처리된 강물 시료를 이용하여 규소 동위원소 분석을 진행했다.

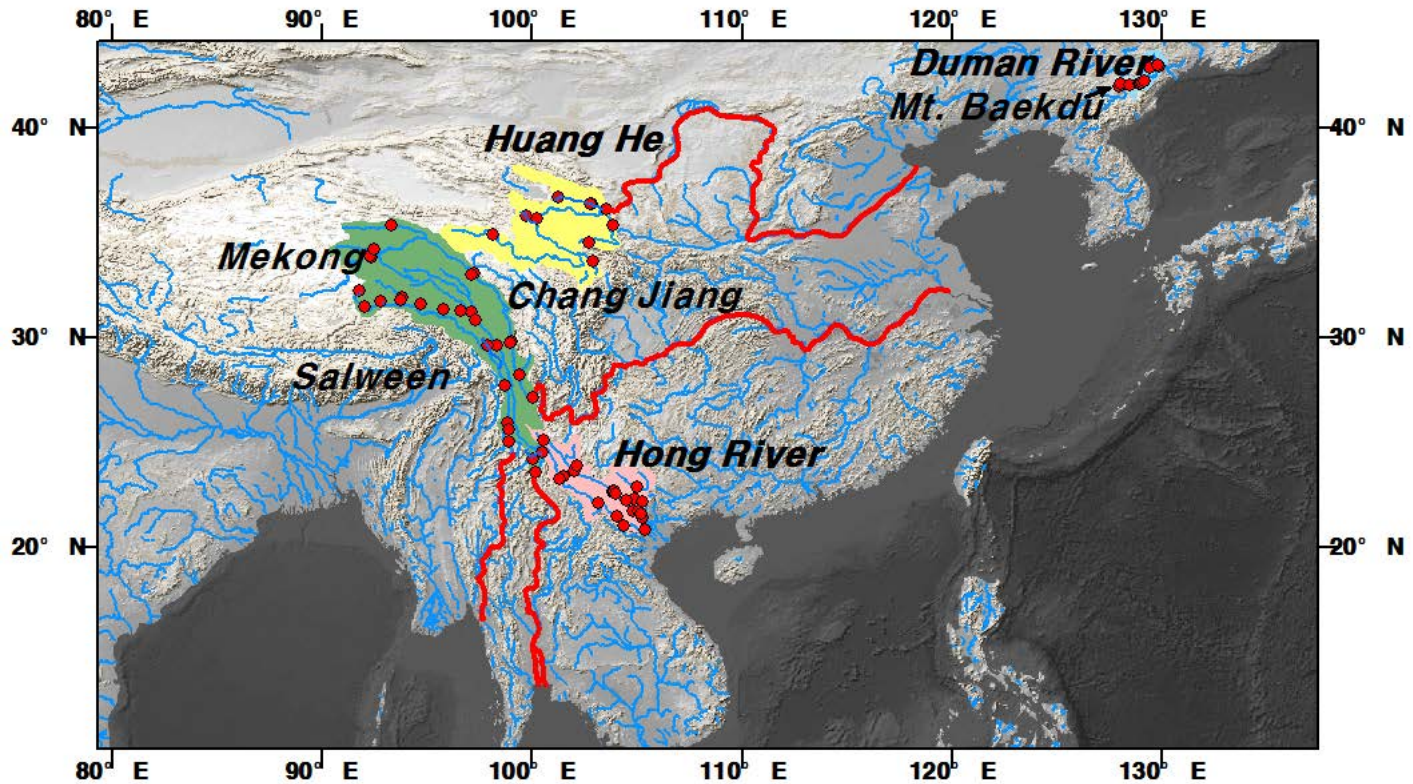


Figure 2 연구 지역 지도. 네 곳의 하천 유역에 따라 색을 달리하여 구분했다(Moon et al., 2007; Han and Huh et al., 2009; Noh et al., 2009; Han et al., 2015). Chang Jiang, Mekong, Salween의 경우 각 강을 표시하고 한 유역으로 나타냈다. 빨간색 점은 시료의 위치를 나타내고, 빨간 실선은 각 강에서 해양으로 이어진 강줄기를 나타낸다. 각 지역별로 환경과 기후가 달라, 다양한 환경 조건에서의 규소 동위원소 변화를 관측 가능하다.

2.2 알칼리 용융법

규소 동위원소 분석을 위한 고체 시료의 용해 방법은 크게 두 가지로 나뉜다. 불산(HF)을 이용하여 액체 용액으로 녹이는 법과 (De La Rocha et al., 2002; Cardinal et al., 2003, Ziegler et al., 2010) 알칼리 용융법을(Georg et al., 2006b); van den Boorn et al., 2006; Abraham et al., 2008, Zambardi et al., 2010) 이용한 방법이 있다. 알칼리 용융법은 가루 형태의 고체 시료와 Alkaline flux(NaOH, LiBO₂ 등)를 일정 비율로 혼합한 뒤, 고온에서 열을 가하여 시료를 녹이는 방법이다. 불산을 이용한 방법이 오랜 기간 사용되어 왔지만, 불산의 위험성과 용해 과정 중 SiF₄ 기체 형성에 의한 규소 회수율 저하, 기기 분석 시 시료의 신호 안정성 저하 등의 문제점이 거론되었다(Cardinal et al., 2003; Georg et al., 2006; van den Boorn et al., 2006). 이후 염산과 불산의 혼합물을 이용한 방법과 알칼리 용융법이 사용하면서 문제가 해결됐다. 본 연구에서는 위와 같은 문제의 발생을 방지하고, 불산의 위험성을 고려하여 Georg et al. (2006b); Zambardi et al. (2010) 을 따라 알칼리 용융법을 이용하여 실험했다. 이 방법을 통해 표준물(NBS-28, IRMM-018a : silica powder, BHVO-1: Hawaiian Volcanic Observatory Basalt, JB-2: Oshima Volcano Basalt, SGR-1: Green River shale) 을 용융 시켰다.

실험 방법은 먼저 Glass Carbon beaker(SIGRADUR G-beaker and G-Lids type GAB 3, HTW Hochtemperature Werkstoffe GmbH)에 시료와 수산화나트륨(NaOH) 알갱이(Sigma-Aldrich®, Sodium hydroxide, ACS reagent, $\geq 97.0\%$, pellets)를 1 : 10 비율로 각각 0.02 g, 0.2 g씩 넣어준다. 준비된 Beaker는 730 °C로 예열된 오븐에서 약 10~15 분간 열을 가해 시료를 녹여준다. 고온에서 용융된 시료가 담긴 Beaker에 초 순수 물(Ultrapure water, UP; Mirae ST Co, Ltd, Puris-Esse UP water system UP Basic, 초 순수 제조장치)을 넣어 용융물(fusion cake)이 Beaker 내부 표면에서 떨어지도록 하고 이후 Teflon beaker에 옮겨 준다. 옮겨진 용액에 용융물이 모두 녹을 수 있도록 고농도의 질산(UP-HNO₃ 10N, 65 % HNO₃, (주)ASP)을 투입하고 초음파발생장치(cole-Parmer®, ultrasonic cleaner, 8891R-MT)에서 25분간 진동을 가한다. 완전한 용해가 이루어지도록 마지막에 약 50~60 °C 온도에서 1~2시간 정도 열을 가하여 시료가 모두 녹을 수 있도록 처리한다. 최종적으로 위의 모든 과정을 거친 용액이 무색을 띄며 침전물이 없는지 확인한다. 퇴적물이나 암석 시료 같은 경우 알루미늄(Al)이나 철 산화물(Fe-Oxide)등의 표면에 규소가 침전 또는 흡착될 수 있다. 이 경우 회수율이 떨어지고 이 과정에서 동위원소 분별 작용이 발생하여 시료의 정확한 동위원소 조성을 분석할 수 없게 된다(Oelze et al 2014; 2015).

2.3 양이온 교환 수지를 이용한 규소 분리

2.2 절의 방법으로 준비한 용액과 강물 시료를 기기 분석 이전에 규소를 용액으로부터 정제했다. 이는 용액에 존재하는 규소와 질량이 비슷한 이온들이 기기 분석에서 오차를 발생시키거나(isobaric effect), 기기 내부에서 염(e.g. Sodium Salt)을 형성하여 손상을 주는 것을 방지하기 위함이다(Tan et al., 1987; Gross et al., 2009). 이러한 이온들을 제거하기 위해 양이온 교환 수지(Bio-Rad AG® 50W-X12, H⁺ form, Cation Exchange Resin)를 이용했다. 처리 방법은 Georg et al. (2006b)을 참고하여 진행하였고, 양이온 교환 수지를 이용하여 규소를 정제하기 전에 수지 내부의 불순물을 제거하고 수지의 pH를 중성으로 맞추기 위해 양이온 교환 수지를 세척 했다. 세척 과정을 포함한 전체 과정은 Table 1에 기입했다. 모든 과정을 거쳐 최종적으로 준비한 시료들의 규소 농도는 1.5 ppm 으로 맞추었고, 용량을 6 mL로 일정하게 통일시켰다. 또한 모든 시료의 매질을 1 % 질산(HNO₃)에 맞춰 매질의 차이가 없도록 했다.

위 방법을 적용하면 양이온은 제거가 되지만 음이온은 규소와 함께 수지를 통과하여 용액에 남게 된다. 남아 있는 음이온들(e.g. SO₄²⁻, NO₃⁻ 등)이 기기 분석에서 시료의 동위원소 조성 값에 영향(매질 효과, matrix effect)을 미치는지에 대한 결과는 연구자에 따라 다소 엇갈린 견해를 보이고 있다. Georg et al. (2006b); Zambardi et al. (2011)은 음이온의 매질 효과가 관측되지 않았다

고 하였고, van den Boorn et al. (2009); Hughes et al. (2011a)의 결과는 매질 효과가 있음을 입증했다. van den Boorn et al. (2009)는 특히 황산이온 (sulfate, SO_4^{2-}) 이 규소 농도 대비 0.02배보다 크면 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Si} < 0.02$ weight ratio, 0.006 molar ratio) 시료의 동위원소 비와 신호 세기가 증가하는 효과가 있음을 확인했다. Hughes et al. (2011a)은 이를 바탕으로 매질에 있는 특정 음이온을 시료들에 동일한 양이 되도록 도핑(Doping)하면 매질 효과를 상쇄시킬 수 있고, 정확한 시료의 값을 분석할 수 있음을 실험을 통해 증명했다. 본 연구에서는 강물 시료들의 기본 황산이온 농도가 높은(1.8~559.1 ppm, 19~5820 μM , $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}$ 비가 0.03~28.94 (weight ratio), 0.01~8.46 molar ratio 범위를 보인다. 그리고 특이적으로 매우 높은 두 시료 80.68(23.58), 359.83(105.21) weight ratio(molar ratio)가 존재한다.) 점을 고려하여 우선적으로 기기 분석에서 매질 효과가 관측되는지 실험했다. 이후 Hughes et al. (2011a)의 실험을 토대로 준비된 모든 시료들(표준 시료(NBS-28, IRMM-018a, BHVO-1, JB-2, SGR-1, SLRS-4(표준 강물 시료)), 강물 시료)에 규소 농도 대비 황산이온의 농도가 30배가 되도록 설정하여 황산이온 표준 용액(Sigma Aldrich, TraceCERT[®], 1000 mg/L sulfate in water)과 고농도 황산(Sigma Aldrich, Sulfuric acid, $\geq 95\%$, TraceSELECT[®], for trace analysis)을 희석하여 투입했다.

2.4 다중 검출기 유도 결합 플라즈마 질량분석기 분석

규소 동위원소 분석은 한국표준과학연구원(KRISS, Korea Research Institute of Standards and Science)의 Neptune Plus(Thermo Fischer Scientific) 다중 검출기 유도 결합 플라즈마 질량분석기(Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, MC-ICP-MS)를 이용하여 진행했다. 기기의 상태와 설정은 분석 당일의 최적 상태에 맞추었고, 규소 연구 중 같은 장비를 사용한 van den Boorn et al. (2006); Zambardi et al. (2010)을 참고해 분석 조건과 요인들을 설정했다(Table 2). 기기 신호의 안정성 유지를 위해 플라즈마(plasma) 시동 이후 약 3 시간 정도 안정화를 시켰다. 또한 분석 중 기기의 질량 편이 현상(mass bias, 질량에 따른 이온화 효율의 차이로 동위원소 비 분석 값이 점차 증가하거나 감소하는 현상)을 보정하기 위해 표준물-시료 교차 분석법(standard-sample-standard bracketing method)을 사용했다. 시료의 신호 감도는 NBS-28을 기준으로 1.5 ppm 당 약 8~10 V로 설정하여 분석했다. 신호 감도를 이보다 높게 설정한 경우 기기 바탕 값과 시료의 신호에서 간섭 현상이 나타나 시료의 값이 불안정 해졌다. 정확한 동위원소 조성을 분석하기 위해 ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si 의 신호에 영향을 주는 산화물(Oxide), 수소화물(hydride)의 간섭 현상을 탈용매화 장치(CETEC Aridus IITM desolvating Nebulizer System)를 사용하여 제거했다. 또한 가 고 분해능(Pseudo-high resolution) 조건에서 간섭현상이 적은, 질량

이 낮은 쪽을 기준으로(Figure 3) 페러데이(faraday) 검출기를 정렬하여 분석했다(Abraham et al., 2008). 시료의 동위원소 비 측정은 한 block당 60 cycle로 분석 횟수를 설정하였고, take up time과 wash time을 3분 이상으로 설정하여 측정 전 시료 신호를 안정화 시키고 이전 시료가 최대한 씻겨 나갈 수 있도록 했다. 시간에 따른 기기 바탕 값(blank signal) 측정과 시료들의 잔여 효과(memory effect)를 제거하기 위해 시료의 매질과 동일하게 황산이온 도핑을 한 1 % 질산(HNO₃)을 모든 시료 사이에 배치했다. 본 연구의 경우 분석 달(月)에 따라 시료 신호 세기의 1~2 %, 3~4 % 정도의 바탕 값을 보였고, 측정된 바탕 값을 이용해 시료 값을 보정했다. 이후 기기 바탕 값과 시료 신호 세기 비율에 따라 보정 전, 후의 값 차이에 영향이 있는지 확인하기 위해 시료들의 규소 농도를 약 2배 가량 높인 후(~3 ppm) 기기 바탕 값의 비율을 1~1.5 % 정도까지 낮추어 이전 결과들과 비교했다. 분석한 시료들의 동위원소 조성을 나타낸 $\delta^{30}\text{Si}$ 값은 표준물-시료 교차 분석법을 이용한 점을 고려하여 van den Boorn et al. (2006)과 같은 계산식을 이용하여 나타냈다(Equation 1)

2.5 분석 결과 데이터 처리 방법

강물 시료의 경우 그 값이 보고된 값들의 범위로 정해져 있을 뿐 특정한 값이 정해진 것이 아니기 때문에 해당 강물 시료의 값이 정확한지 알 수 없다. 또한 기기 바탕 값으로 시료의 값을 보정하였기 때문에 몇 가지 기준을 정하여 검증했다. 데이터 처리 기준은 동위원소 조성 값이 문헌상에 특정되어 있는 표준 시료인 IRMM-018a, BHVO-1, JB-2, SGR-1, SLRS-4의 값을 이용하여 정했다. 단 JB-2의 경우 값을 기재한 문헌은 없지만 BHVO-1과 같은 현무암(Basalt) 시료임을 고려하여 비슷한 값을 보일 것이라 예상했다. 데이터 처리 기준은 van den Boorn et al. (2006)의 기준을 참고하여 설정했다. 처리 기준은 바탕 값 보정을 한 시료들을 이용하여 수립하였다.

(1) 시료의 전, 후로 측정된 NBS의 동위원소 비($^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$)가 각각 0.02 ‰, 0.03 ‰ 이상인 경우 데이터를 제외하였다. 이상일 경우 $\delta^{x}\text{Si}$ 값이 평균으로부터 약 0.4~0.5 ‰ 차이를 보였다.

(2) NBS를 제외한 시료들 중 시료 전, 후로 측정된 바탕 값 (1 % HNO_3)의 동위원소 비 차이가 각각 1 ‰ 이상인 경우 기기 바탕 값의 영향으로 보정 후 동위원소 비의 값이 크게 변화하였다. 이 경우 $\delta^{x}\text{Si}$ 의 차이가 약 0.3 ‰ 이상으로 나타나 값을 사용하지 않았다.

(3) 위의 기준들에 부합되어 사용한 값 들에서 동일한 시료에 대해 평균으로부터 2σ S.D 이상 차이가 나는 값은 제외하였다. 강물 시료는 $-0.1\sim+3.4$ ‰ 의 문헌 범위를 넘긴 경우 시료 값을 사용하지 않았다(Opfergelt and Delmelle et al., 2012(a)).

위의 기준에 부합되는 데이터 중 표준시료들은 총 163개의 시료 중 14 % 인 23개가 제외되었다.

Table 1 양이온 교환 수지를 이용한 규소 정제 방법. Georg et al. (2006b) 을 참고하여 진행했다. 마지막 최종 용액은 규소 농도가 약 1.5 ppm, 용량이 6 mL가 되도록 설정했다.

과정	사용 용액	사용 용량	비고
	3 M HCl	3 mL	
	6 M HCl	3 mL	
	7 M HNO ₃	3 mL	
세척 단계	10 M HCl	3 mL	
	6 M HCl	3 mL	
	3 M HCl	3 mL	
	UP	9 mL	수지의 pH를 중성으로 맞춰 주기 위함
시료 정제 단계	해당 시료	2 mL	
	UP	4 mL	수지에 남아 있을 수 있는 규소를 모두 용리(elution)시키기 위함

$$\delta^{XSi} = \left\{ \frac{({}^XSi/{}^{28}Si)_{smp}}{\sqrt{({}^XSi/{}^{28}Si)_{std1}} \times \sqrt{({}^XSi/{}^{28}Si)_{std2}}} - 1 \right\} \times 1000, \quad X = 29 \text{ or } 30$$

Equation 1 표준물-시료 교차 분석법을 이용함에 따라 적용한 δ^{XSi} 계산 법. X는 29 또는 30으로 Si의 동위원소를 나타낸다. smp 는 시료의 동위원소 비를, std1, 2는 시료 전, 후로 측정된 NBS-28의 동위원소 비 (${}^{29}Si/{}^{28}Si$ or ${}^{30}Si/{}^{28}Si$)를 나타낸다.

Table 2 MC-ICP-MS 설정 조건. Take up time과 wash time은 이전 시료의 영향이 없어지고 현재 시료의 신호가 나타나는 2분을 기준으로 설정했다. 가스(gas)의 사용량을 증가시키면 시료 신호의 세기가 증가되지만(단, cool gas의 경우 증가시키면 세기가 감소) 신호의 안정성이 떨어지고 간섭 현상이 크게 발생하여 사용량을 NBS-28의 ^{28}Si 신호 세기 8 V를 기준으로 최소 조건에 맞추었다.

요인 설정	설정 값
Cool gas (L/min)	13~14
Aux gas (L/min)	0.7~0.8
Sample gas (L/min)	0.9~0.960
RF power (W)	1200
Resolution	Medium
Faraday cup position	L2 (^{28}Si) - H1 (^{29}Si) - H4 (^{30}Si)
Take up time (min)	3
Wash time (min)	3
Aridus-Sweep gas (L/min)	1.80~3.30

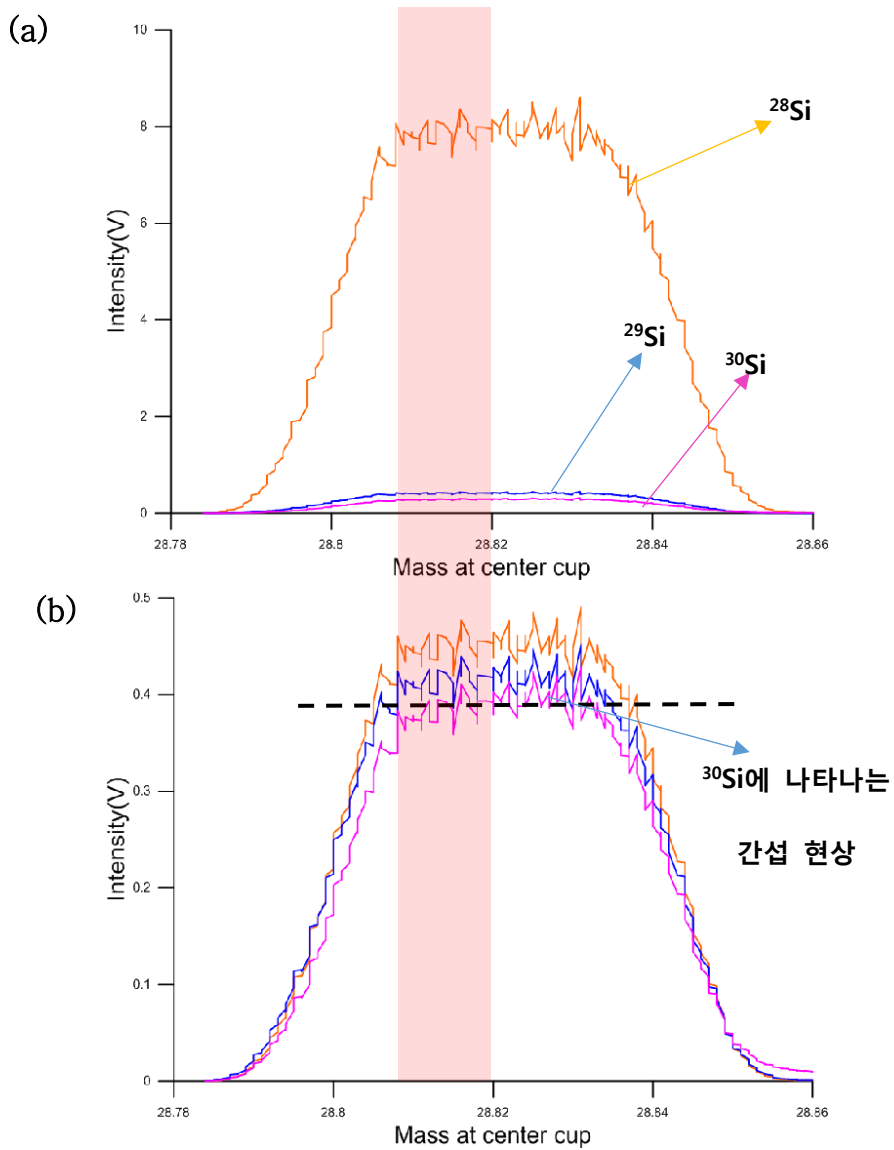


Figure 3 가 고분해능 (Pseudo-high resolution) 방법. (a) NBS-28의 신호를 기준으로 규소 농도 1.5 ppm 당 ^{28}Si 의 세기를 약 8 V의 신호 감도로 설정했다. (b) 각 동위원소의 신호 세기를 비슷하도록 조정하여 비교하면 ^{30}Si 에 작지만 간섭현상이 일어남을 확인 할 수 있다. 간섭현상 때문에 발생하는 동위원소 분석 오차를 줄이기 위해 질량이 낮은 쪽(빨간 사각형)으로 검출기를 정렬하여 분석했다.

3. 연구결과

표준 시료 (IRMM-018a, BHVO-1, JB-2, SGR-1, SLRS-4)의 값은 2~4개 의 동일 시료를 분석한 한 sequence의 평균과 전체 평균으로 나타냈다. 각 표준 시료의 오차 범위 표시 형식은 1σ S.D(표준 편차) 형태(IRMM-018a: Reynolds et al., 2007, BHVO-1: Abraham et al., 2008, SLRS-4: Yang et al., 2014)로 나타냈다(Table. 4). 문헌에서 오차 범위를 S.E(표준 오차)로 나타낸 경우 표준 편차로 환산하여 나타냈다. 반복 측정된 강물 시료들의 값은 각 시료들의 평균 값으로 나타냈고, 오차 범위는 반복 분석된 시료들의 1σ S.D(표준 편차) 값으로 표기했다. 강물 시료들은 sulfate doping 과정에서의 문제 발생으로 인해 $\delta^{30}\text{Si}$ 의 값에 간섭 현상이 크게 나타나 표준 시료의 mass dependent fractionation line(MDFL) 을 토대로 계산하여 나타냈다.

3.1 기기 분석 법

3.1.1 바탕 값 보정

기기 바탕 값의 신호 세기는 시료의 1~4 % 정도를 보였다. 이로 인해 바탕 값이 시료의 값에 영향을 줄 것으로 예상되어 이를 보정하고 전, 후의 결과를 비교했다. 표준 시료들의 값을 이용하여 보정 전, 후로 문헌의 결과와 차이를 보이는지 확인하고 MDFL을 나타내어 비교했다(Figure 4). MDFL의 기울기는 보정 전과 후가

각각 3.12, 2.06으로 모두 문헌보다(문헌의 경우 1.93~1.96, De La Rocha et al., 2002; Georg et al., 2006(a); van den Boorn et al., 2006; Engström et al., 2010; Fontorbe et al., 2013; Hughes et al., 2013) 큰 값을 보인다. 단, 보정을 하지 않은 경우 표준 시료들의 값이 MDFL을 기준으로 매우 넓게 퍼져서 나타나고 보정한 값보다 MDFL의 기울기가 더 큰 값을 보인다. 바탕 값의 크기가 신호 값의 1~4 %로 문헌보다 크기 때문에 보정 전과 후의 차이가 큰 것으로 생각되어 규소의 농도를 2배 정도 높여(~3 ppm) 동일 시료를 재분석했다. 결과는 따로 나타내지 않았지만 농도를 높인 분석에서 바탕 값의 크기는 시료 신호 세기의 1~1.5 % 비율로 낮아졌지만 낮은 농도의 결과와 마찬가지로 보정 전, 후의 값 차이가 크게 나타났고, 마찬가지로 문헌 보다 MDFL의 기울기가 큰, 낮은 농도의 기울기와 비슷한 값을 보였다.

3.1.2 황산이온 처리

2.3절에서 설명한 매질 효과를 확인하기 위해 우선 NBS-28에 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}$ 의 비를 다르게 하여 황산이온의 비율에 따른 결과를 비교했다(Figure 6). 각 비율의 NBS 값은 두 번 측정 한 뒤 평균 값으로 표기했다. 비율이 변할 때 마다 매질 차이로 인해 일시적으로 신호가 흔들려 이전 시료 값보다 낮게 측정되는 것을 보완하기 위함이다. 결과는 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}$ 의 비가 증가할 수록 NBS-28의 신호 세기가 증가 하였으며, 동위원소 비 또한 증가했다(figure. 6). 단

황산이온의 비율이 50배 이상이 되자 동위원소 비가 급격하게 변화했다(Figure. 6(b), (c)). 이는 황산이온의 도핑에 고농도의 황산을 사용하여 비율이 높아질수록 시료에 투여한 황산의 양이 많아져서 나타난 현상으로 생각된다. 실험 후 Aridus 내부를 확인한 결과 내부 튜빙의 연결부가 검게 부식되어 있었고, 군데 군데 갈색의 액체가 남아 있었다. 또한 데이터는 나타내지 않았지만 각 NBS-28 사이에 측정된 기기 바탕 값 또한 신호 세기와 동위원소 비가 모두 증가했다. 이는 황산이온의 비율이 클수록 사용한 고농도의 황산의 양이 증가하여 Aridus 내부 튜빙을 부식시키고, 끈적하게 남아 있을 가능성을 나타낸다. 이에 따라 Aridus를 통과하는 시료들에 영향을 주어 시료의 신호가 불안정해지고, 잔류 효과(memory effect)가 나타난 것이다. 이후의 강물 시료를 포함한 다른 실험들은 황산에 의한 영향이 나타나지 않는 범위에서 강물 시료들의 기존 황산이온의 최대 비율과 근접한 30배에 맞춰 분석했다. 황산이온 영향 비교 실험 이후 다음 분석을 하기 전에 먼저 부식된 부분을 제거하고 0.1 % HF 와 5 %, 1% HNO₃ 를 이용하여 충분한 시간 동안 장치를 세척한 뒤 다음 실험을 진행했다. 또한 기기 신호 안정성이 흔들리는 문제는 분석 sequence에서 충분한 DI wash time 과 시료 take up time을 설정하여(최소 3~4 분으로 설정) 이전 시료의 영향을 최소화 하는 방법으로 보완했다. Hughes et al. (2011a)와 앞의 실험결과를 토대로 시료들의 매질을 동일하게 맞추고 도핑 전, 후에 따른 시료들의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값 변화

를 확인했다. Hughes et al. (2011a)는 표준물과 강물 시료 모두 도핑 전과 후 $\delta^{30}\text{Si}$ 값이 차이를 보이지 않았다. 실험 결과는 Hughes et al., (2011a) 과 IRMM-018a는 일치하지만 SLRS-4는 다른 결과를 보인다(Figure 7). IRMM-018a의 경우 황산이온 도핑 전, 후의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값이 유사하지만, SLRS-4의 경우 큰 차이를 보인다. IRMM-018a는 도핑 전과 후 모두 문헌 값의 범위($\delta^{30}\text{Si}$: -1.65 ± 0.11 , 1σ S.D, Reynolds et al., 2007)와 일치하지만 SLRS-4는 도핑 하지 않은 경우 문헌 값($\delta^{30}\text{Si}$: 1.19 ± 0.15 , 1σ S.D, Yang et al., 2014)과는 매우 다른 값을 보이고, 도핑 후에는 문헌의 값을 나타냈다. 이런 결과는 기존의 시료에 존재하는 황산 이온의 양 차이로 나타난다. Hughes et al., (2011a) 의 시료와 본 연구의 IRMM-018a는 기존의 황산 이온 양이 매우 적어 (Hughes et al., (2011a)는 전체 시료들의 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}$ 가 약 0~ 0.65 wt. % (weight ratio로 표기) 정도이고, 본 연구의 IRMM-018a는 약 0 wt. % 의 값을 지닌다.) 매질 효과를 보이지 않기 때문에 도핑 전, 후의 결과 값이 차이가 없다. 단 van den Boorn et al.,(2009)의 경우 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}$ 의 비가 0.02 wt. % 이상일 경우, 분석 값에 차이가 나타났는데 Hughes et al., (2011a)는 원 시료의 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}$ 비가 그 이상 임에도 도핑 전과 후의 값 차이가 없다. 이는 시료 전처리 방법이 달라서 나타난 것으로 생각된다. 알칼리 용융법을 사용한 van den Boorn et al., (2006)과는 다르게, Hughes et al., (2011a)는 강물 시료들을 TEA-Moly 방법으로 처리하여

강물에서 규소를 추출하고 추가적으로 양이온 교환 수지로 다른 원소들을 제거하였기 때문에 매질 효과가 도핑 전에도 적은 것이다. SLRS-4의 경우 기존의 황산이온 양이 규소 농도 대비 약 7배 (원 시료의 규소 농도 1.8 ppm 대비 황산이온의 농도는 약 12 ppm, 0.12mM) 정도 존재하여 매질 효과가 나타나기 때문에 도핑을 하지 않을 경우 $\delta^{30}\text{Si}$ 값이 상대적으로 매우 높게 나타난다. 황산이온의 도핑 전과 후의 또 다른 차이는, 시료들의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값 오차 범위이다. 오차 범위에서도 마찬가지로 매질 효과를 보인다. SLRS-4는 매질을 통일 시켜 준 도핑 후 오차 범위가 매우 작아졌지만, IRMM-018a의 경우 반대로 도핑의 영향으로 오차 범위가 작지만 약간 커지는 결과를 보인다. 따라서 본 연구 지역 시료들의 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}$ 비가 0.03 wt. %~ 359.83 wt.% 로 범위가 매우 다양하기 때문에 매질 효과를 상쇄시키고 정확한 동위원소 조성 분석을 위해 황산이온 도핑과 전체 시료들의 매질을 통일 시켜야 한다.

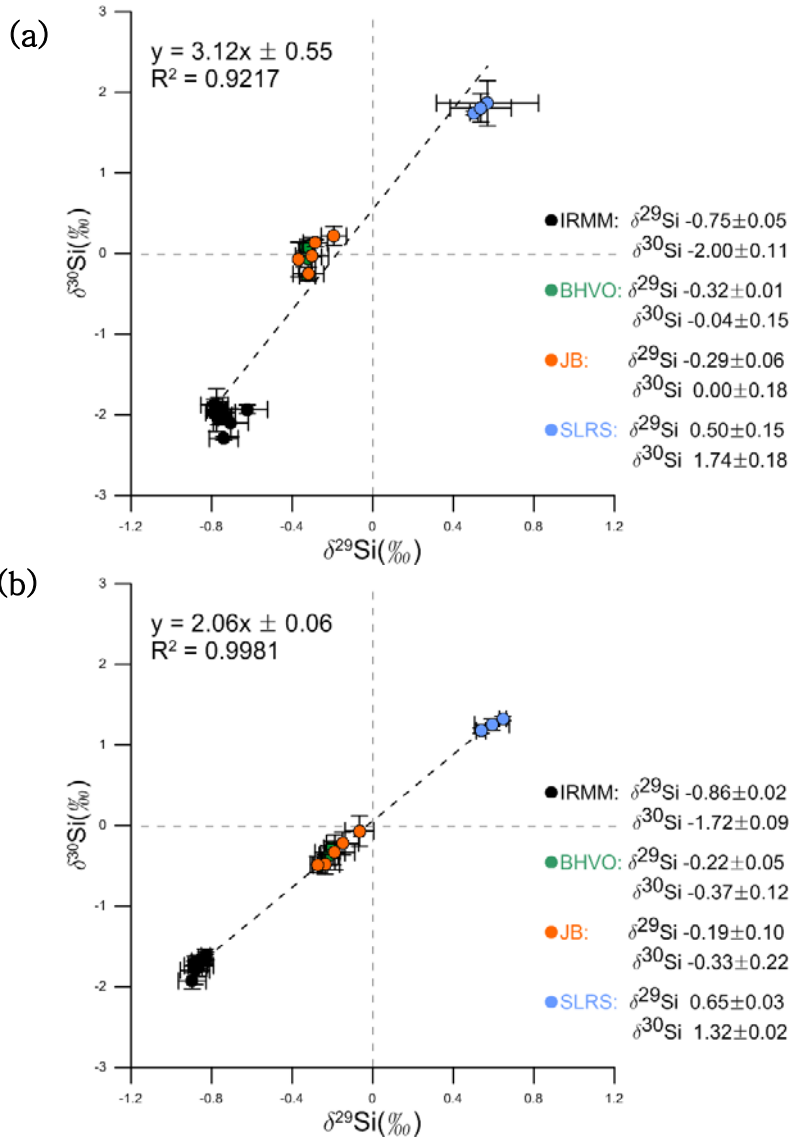


Figure 4 바탕 값 보정 전, 후 결과들의 Mass dependent fractionation Line(MDFL). (a) 바탕 값 보정 전의 결과. (b) 바탕 값 보정 후의 결과. MDFL의 결과는 바탕 값 보정을 했을 경우가 시료들의 값이 대부분 선상에 위치한 것을 볼 수 있다. MDFL 기울기는 문헌의 값(1.93~1.96)보다 컸지만, 보정한 경우(2.06)가 더 근접했다. 표준 시료들의 값도 바탕 값 보정을 한 경우가 문헌의 값을 조금 더 잘 재현했다(IRMM-108a: $\delta^{29}\text{Si} -0.85 \pm 0.07$, $\delta^{30}\text{Si} -1.65 \pm 0.11$ (Reynolds et al., 2007), BHVO-1: $\delta^{29}\text{Si} -0.17 \pm 0.05$, $\delta^{30}\text{Si} -0.33 \pm 0.07$ (Abraham et al., 2008), SLRS-4: $\delta^{29}\text{Si} 0.59 \pm 0.11$, $\delta^{30}\text{Si} 1.19 \pm 0.15$ (Yang et al., 2014)).

Table 3 황산이온 도핑 전, 후 표준 시료의 δ Si 값 변화. 각 오차 범위는 IRMM-018a: Reynolds et al. (2007), SLRS-4: Yang et al. (2014)의 결과에 맞추어 1σ 표준 편차(S.D)로 설정하여 표기했다.

시료 ($\delta^{29}\text{Si}$)			IRMM-018a				SLRS-4							
			시료 처리 방법		$\delta^{29}\text{Si}(\pm\text{SD})$		$\delta^{29}\text{Si}(\pm\text{SD})$		$\delta^{29}\text{Si}(\pm\text{SD})$					
Sulfate Doping 전	바탕 값	1512	-0.76	0.02	-1.60	0.04	1.45	0.03	2.97	0.79				
		1602	-0.70	0.03	-1.81	0.05								
		Average	-0.74	0.03	-1.68	0.08								
	바탕 값	1512	-0.86	0.05	-1.65	0.04								
		1602	-0.80	0.01	-1.62	0.04					1.58	0.03	2.92	0.19
		Average	-0.84	0.04	-1.64	0.03								
Sulfate Doping 후	바탕 값	1512	-0.70	0.05	-2.10	0.11	0.47	0.07	1.72	0.05				
		1602	-0.76	0.03	-1.97	0.06								
		Average	-0.74	0.03	-2.02	0.06								
	바탕 값	1512	-0.88	0.05	-1.80	0.11								
		1602	-0.84	0.02	-1.68	0.05					0.60	0.08	1.27	0.09
		Average	-0.87	0.02	-1.72	0.06								

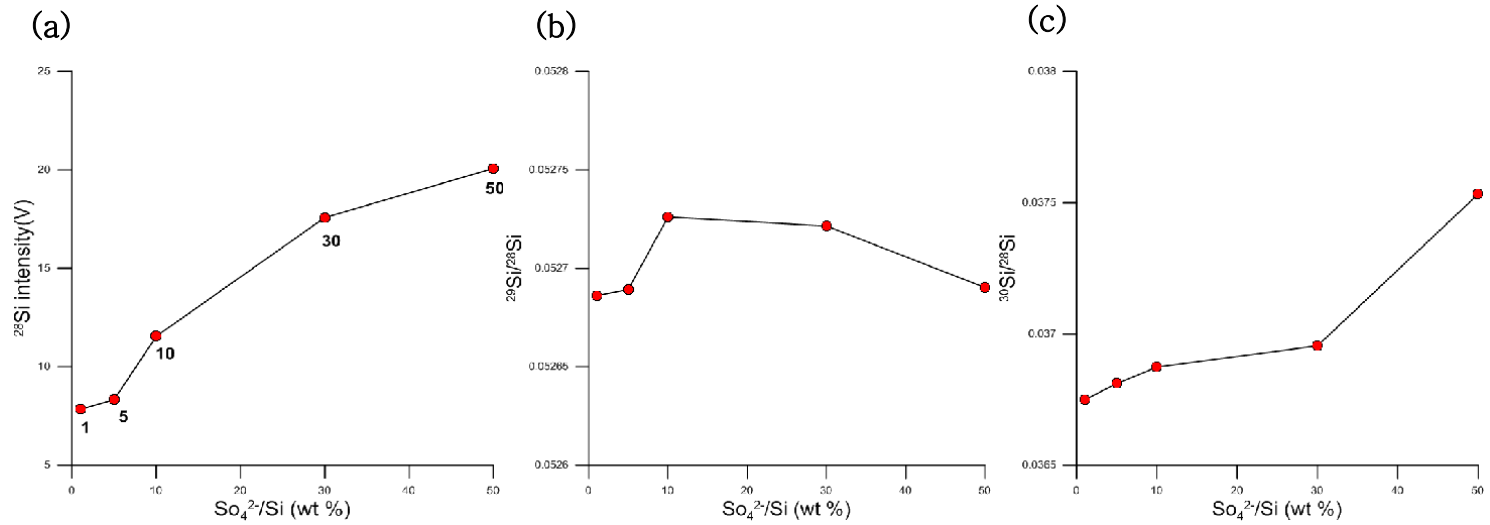


Figure 5 투입한 황산 이온의 양을 점차 증가시켜 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}$ 비를 증가시키기에 따른 NBS-28의 ^{28}Si 신호 세기 변화와 동위원소 비 변화. (a) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}$ 변화에 따른 시료의 ^{28}Si 신호 세기의 변화. (b), (c) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}$ 의 변화와 동위원소 비의 변화. 각각 $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ 의 변화를 나타낸다. 황산 이온의 양이 증가함에 따라 점차 신호의 세기가 증가하고 동위원소 비 또한 증가하는 결과를 보인다. 동위원소 비는 비율이 10에서 30 구간에서는 일정 구간에 수렴하는 듯한 경향을 보였으나 50배 이상이 되자 급격한 값의 변화를 보인다.

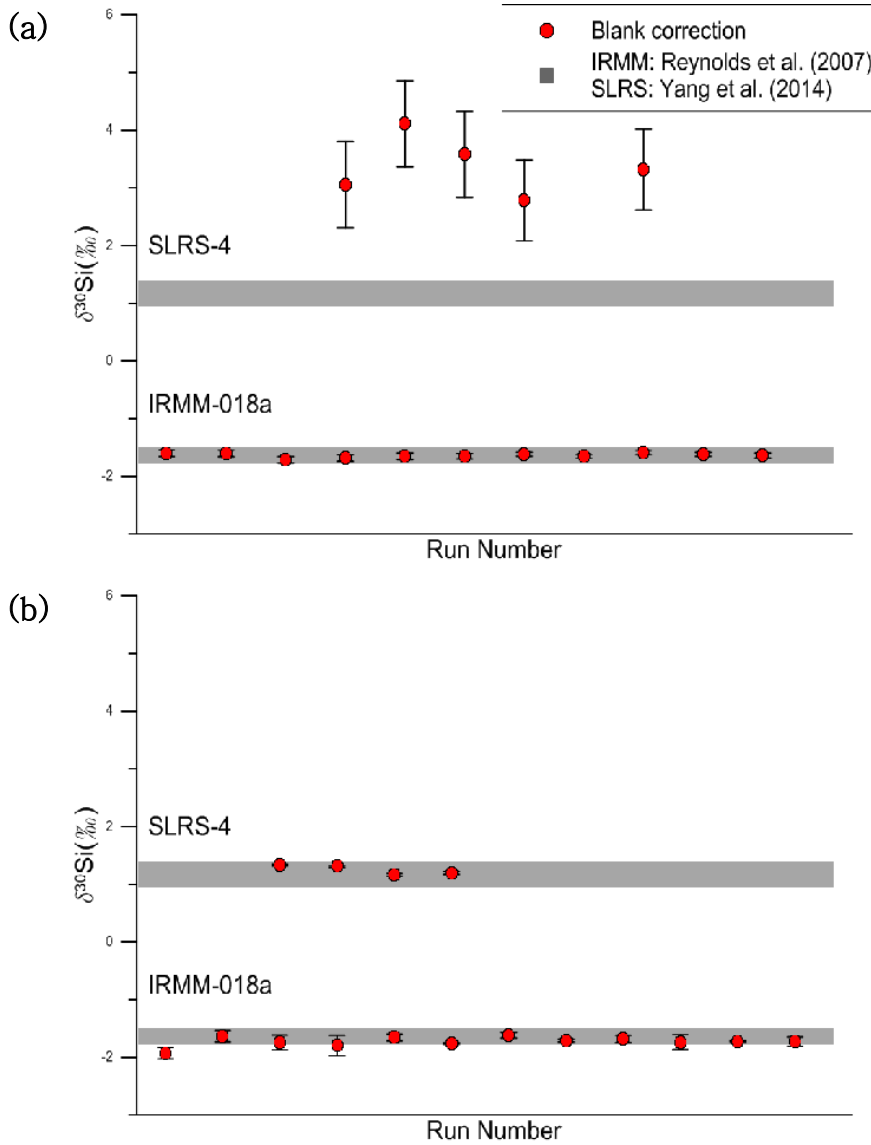


Figure 6 분석한 IRMM-018a, SLRS-4의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값. (a) 황산이온 도핑을 하지 않은 결과 분석 값. (b) 시료들에 황산이온 도핑을 한 결과 분석 값. 황산이온 도핑 이후 IRMM-018a의 분석 오차 범위가 이전에 보다 약 0~0.03‰ 정도 증가했다. 하지만 SLRS-4의 경우 투입 이후 오차 범위가 0.1 ‰ 정도 감소했다. SLRS-4의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값은 황산이온을 투여했을 때 문헌 값의 범위($\delta^{30}\text{Si}$: 1.19 ± 0.15 , 1 σ S.D, Yang et al., 2014)에 포함된다.

3.2 강물의 화학 조성과 $\delta^{30}\text{Si}$ 의 관계

3.1 절에 설명한 바와 같이 강물 시료의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값은 계산을 통해 나타냈다. 계산한 전체 강물 시료들의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값은 대부분 0.6~1.6 ‰ 값을 보이고, 환경적 요인에 따라 조금 낮거나(최소 0.12 ‰), 높은(최대 1.91 ‰) 값들을 보인다(Table 5). 시료들의 규소 동위원소 조성과 강물의 화학 조성 관계에서 백두산 시료 중 강물 시료인 CB 105번을 제외한 열수(Hot spring) 시료들(CB 101, 104, 106) 과 천지 호수 시료(CB 103, Tianchi Lake) 장백 폭포 하부 시료(CB 102, Changbai waterfall) 들은 다른 값들과 확연하게 구분된다. 이 시료들은 모든 관계에서 동위원소 조성이 매우 낮고 다른 조성들도 매우 비슷하여 한 지점에 몰려서 나타났다(Figure 10 11, 12). Huang He의 경우 분석된 강물 시료가 둘 뿐이어서 데이터는 따로 나타내었으나 해석과정에서는 Chang Jiang, Mekong, Salween 값들과 같이 비교했다. 각 강 유역의 용존 양이온과 규소 농도를 해석하는 과정에서 가정한 용존 성분의 기원은 해당 연구 지역의 이전 문헌에서 계산한 forward, inverse calculation 의 결과를 참고했다(Moon et al., 2007; Noh et al., 2009).

Table 4 연구 지역의 영향 요인 해석과 Neptune MC-ICP-MS를 이용하여 분석한 $\delta^{29}\text{Si}$ 값. $\text{Si}/(\text{Na}+\text{K})^*$ 와 $\text{Si}/\text{Cation}_{\text{sil}}$ 은 문헌으로 주어진 시료의 데이터를 이용하여 계산했다.

River name ^a	Sample ID	Date mm/dd/yyyy	Runoff mm yr ⁻¹	Si $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Ge/Si mmol/mol	$\text{Si}/(\text{Na}+\text{K})^*$ -	$\text{Si}/\text{Cation}_{\text{sil}}$ -	$\delta^{29}\text{Si}$ ‰	1 σ S.D -	$\delta^{30}\text{Si}^b$ ‰	1 σ S.D -
Hong River (Moon et al., 2007), n = 43											
<i>Da</i>											
Amo Jiang	RD120	09-07-2001	1256	176	0.9	1.7	1.5	0.43	0.09	0.82	0.17
Amo Jiang	RD217	01-07-2003	266	123	0.8	0.8	0.6	0.65	0.05	1.27	0.11
Babian Jiang	RD121	09-07-2001	1390	150	1.2	1.7	1.4	0.36	0.08	0.69	0.15
Babian Jiang	RD218	01-07-2003	322	108	0.5	0.9	0.4	0.60	0.06	1.16	0.11
Da @ Lai Chau	RD105	08-19-2001	1422	214	0.7	1.7	1.5	0.52	0.01	1.02	0.01
Da @ Lai Chau	RD203	12-29-2002	303	202	0.7	1.4	0.9	0.37	0.09	0.72	0.17
Namna @ Lai Chau	RD104	08-19-2001	1314	264	0.3	2.1	2.1	0.48	0.04	0.94	0.07
Namna @ Lai Chau	RD204	12-29-2002	247	247	0.7	1.7	1.6	0.70	0.02	1.37	0.04
Da @ Muong La, ab reservoir	RD103	08-18-2001	1551	228	0.7	1.9	1.9	0.48	0.07	0.93	0.14
Da @ Muong La, ab reservoir	RD202	12-28-2002	317	207	0.6	1.5	1.2	0.49	0.01	0.96	0.03
Trib of Da @ Yen Chau	RD102	08-17-2001	1489	150	0.2	3.6	8.3	0.43	0.06	0.84	0.12
Da @ Hoa Binh, bl reservoir	RD101	08-17-2001	1560	210	1.1	2.0	1.4	0.45	0.03	0.87	0.07
Da @ Hoa Binh, bl reservoir	RD201	12-27-2002	313	176	0.7	1.3	1.4	0.89	0.04	1.73	0.07
<i>Thao</i>											
Upper Lishe Jiang LB	RD131	09-11-2001	1298	176	1.2	0.9	0.6	0.52	-	1.01	-
Upper Lishe Jiang LB	RD229	01-12-2003	336	107	2.2	0.3	0.2	0.93	0.03	1.82	0.06
Upper Lishe Jiang RB	RD130	09-11-2001	1145	160	1.3	0.9	0.8	0.46	0.02	0.90	0.04

Upper Lishe Jiang RB	RD228	01-12-2003	308	145	4.2	0.4	0.3	0.85	0.07	1.65	0.13
Hong @ Yuan Jiang	RD119	09-05-2001	983	166	1.3	0.8	0.7	0.62	0.05	1.21	0.10
Hong @ Yuan Jiang	RD216	01-06-2003	212	167	1.3	0.6	0.5	0.79	0.00	1.53	0.01
Huanien He	RD118	09-05-2001	512	185	1.4	0.7	0.7	0.72	0.02	1.41	0.04
Huanien He	RD215	01-06-2003	77	118	1.1	0.5	0.4	0.78	0.09	1.51	0.18
Hong @ Cua Khao	RD106	08-22-2001	918	213	1.2	0.9	1.0	0.69	0.09	1.34	0.17
Hong @ Cua Khao	RD205	12-30-2002	188	237	1.4	0.9	0.9	0.64	0.01	1.25	0.01
Nan Xi	RD117	09-04-2001	1098	200	1.7	2.0	1.6	0.51	0.05	0.99	0.09
Xiao Nan Xi	RD116	09-04-2001	1530	126	0.2	2.1	1.9	0.54	0.04	1.05	0.08
Namthe @ Lao Cai	RD107	08-22-2001	1208	198	0.8	2.3	2.0	0.23	0.06	0.43	0.12
Namthe @ Lao Cai	RD206	12-31-2002	239	180	1.4	1.8	-	0.56	0.02	1.08	0.04
Hong @ Yen Bai	RD109	08-23-2001	1087	219	1.5	1.0	1.0	0.49	0.13	0.95	0.26
Hong @ Yen Bai	RD208	12-31-2002	225	231	0.9	1.2	1.0	0.64	0.02	1.24	0.04
Hong @ Phu Tho	RD115	08-26-2001	1131	210	1.4	1.2	1.2	0.65	0.07	1.26	0.13
Hong @ Phu Tho	RD214	01-02-2003	233	219	0.9	1.1	1.0	0.68	0.01	1.32	0.02
<i>Lo</i>											
Lo @ Ha Jiang	RD111	08-24-2001	1233	141	0.3	2.2	1.8	0.53	0.06	1.03	0.12
Lo @ Ha Jiang	RD211	01-01-2003	235	97	0.1	2.1	1.0	0.54	0.02	1.06	0.05
Con @ Vinh Tuy	RD112	08-25-2001	1985	150	1.3	2.1	1.8	0.59	0.08	1.15	0.16
Con @ Vinh Tuy	RD212	01-02-2003	405	218	0.8	1.9	1.2	0.67	0.01	1.31	0.03
Gam @ Chiem Hoa	RD113	08-25-2001	1845	169	0.2	2.5	2.6	0.46	0.08	0.89	0.16
Gam @ Chiem Hoa	RD210	01-01-2003	337	143	0.5	2.1	1.3	0.64	0.04	1.24	0.08
Chay @ Bao Yen	RD108	08-22-2001	1756	183	1.4	2.2	1.7	0.57	0.00	1.11	0.01

Chay @ Bao Yen	RD207	12-31-2002	375	198	1.2	1.7	0.9	0.66	0.06	1.28	0.11
Chay @ Doan Hung	RD209	01-01-2003	376	193	1.1	1.7	0.9	0.77	0.02	1.49	0.03
Lo @ Doan Hung	RD114	08-26-2001	1740	166	1.1	2.3	2.1	-	-	-	-
Lo @ Doan Hung	RD213	01-02-2003	333	157	0.8	2.0	1.1	0.60	0.02	1.16	0.04

Three Rivers (Noh et al., 2009), n = 30

Chang Jiang

Bu Chu	CJ236	06-15-2000	144	94	18.4	0.2	-	0.37	0.16	0.71	0.32
Neier Chu	CJ237	06-15-2000	118	89	6.4	0.1	-	0.50	0.08	0.98	0.16
Tuotuo He	CJ238	06-15-2000	70	154	8.8	0.4	-	0.43	0.14	0.83	0.27
Chumaer He @ Chumaer Hei Yen	CJ239	06-16-2000	2	55	2.4	0.0	-	0.77	0.04	1.49	0.08
Jinsha @ Zhu Ba Long	CJ215	06-05-2000	184	90	5.8	0.3	0.2	0.60	0.01	1.17	0.02
RB trib of Jinsha	CJ216	06-05-2000	393	88	20.5	0.3	0.2	0.52	0.09	1.00	0.17
Gangqu He	TR116	08-11-2004	382	99	2.9	2.1	1.3	0.33	0.04	0.63	0.08
Jinsha @ bridge	TR113	08-10-2004	235	117	3.8	0.3	0.2	0.36	0.17	0.71	0.32

Mekong

Ang Chu	CJ222	06-08-2000	254	66	4.0	0.5	0.3	0.33	0.02	0.65	0.03
Bu Chu hw ab. Lei Wu Chi	CJ223	06-08-2000	256	68	0.8	1.2	0.7	0.41	0.07	0.80	0.13
Bu Chu	CJ220	06-07-2000	242	65	1.4	1.1	0.6	0.44	0.02	0.85	0.04
Mekong @ Ru Mei	CJ217	06-06-2000	241	78	4.8	0.3	0.2	0.39	0.09	0.76	0.17
Noja He	RD128	09-10-2001	553	205	2.1	1.5	0.9	0.66	0.04	1.28	0.08
Mekong @ Da Hai	RD126	09-09-2001	421	132	2.4	0.8	0.5	0.35	0.13	0.68	0.26

Salween

Salween hw into Cuo Na lake nr Amdo	CJ235	06-14-2000	93	103	10.1	0.1	-	0.71	0.06	1.38	0.11
-------------------------------------	-------	------------	----	-----	------	-----	---	------	------	------	------

Na Chu @ Na Chu	CJ234	06-14-2000	56	87	11.9	0.1	-	0.82	0.00	1.59	0.01
Xia Chiu Chu	CJ233	06-12-2000	113	87	8.0	0.3	0.2	0.63	0.10	1.23	0.19
Zi Chu @ Suo Xian	CJ231	06-11-2000	186	59	2.8	0.7	0.5	0.46	0.02	0.89	0.05
RB trib of Zi Chu bl. Suo Xian	CJ232	06-12-2000	196	60	2.7	0.6	0.4	0.58	0.01	1.14	0.02
Rongbu River (L hw)	CJ229	06-10-2000	360	60	1.1	0.6	0.4	0.58	0.04	1.13	0.09
LB trib of Salween	CJ225	06-09-2000	310	84	1.4	1.0	0.6	0.47	0.06	0.92	0.11
Salween bl Gongshan, ab confluence with TR108	TR109	08-07-2004	441	85	4.0	0.5	0.3	0.63	0.07	1.23	0.13
LB trib of Salween	TR108	08-07-2004	1135	98	0.6	5.2	2.7	0.28	0.05	0.55	0.11
Salween ab Liuku	TR106	08-07-2004	513	94	4.1	0.6	0.4	0.16	0.06	0.31	0.12
RB trib of Salween ab Manyun	TR104	08-06-2004	1257	251	5.7	1.7	1.1	0.55	0.09	1.06	0.18
Salween ab Daojie	TR103	08-06-2004	534	98	3.5	0.7	0.4	0.58	0.08	1.12	0.16
Nanding He ab. Yang Tou Yan	RD127	09-10-2001	718	271	11.2	1.6	1.1	0.54	0.15	1.06	0.30
Huang He (Wu et al., 2005), n = 10											
Tao He ab. Lin Tao	CJ247	06-21-1999	243	87	0.8	0.5	0.3	0.59	0.08	1.14	0.15
Huang Shui ab. Min He	CJ245	06-20-1999	69	142	4.5	0.5		0.71	0.03	1.39	0.07
Mt. Baekdu & Duman River (Han et al., 2009), n = 15											
<i>Mt. Baekdu</i>											
Hot Spring @ Tianchi Lake	CB104	08-28-2005	n.d.	787	78.1	0.3	0.2	0.07	0.08	0.13	0.15
Hot Spring of Man Jiang	CB106	08-29-2005	n.d.	1929	112.1	0.1	0.1	0.26	0.14	0.50	0.27
Hot Spring @ foot of Changbai Waterfall	CB101	08-27-2005	n.d.	2684	125.5	0.2	0.2	0.15	0.02	0.28	0.04
Tianchi Lake	CB103	08-28-2005	n.d.	563	51.7	0.3	0.2	0.16	0.06	0.31	0.13
RB trib. of Man Jiang	CB105	08-28-2005	n.d.	447	4.9	1.5	1.1	0.28	0.06	0.55	0.13
Erdaobai He bl. Changbai Waterfall	CB102	08-27-2005	n.d.	588	57.5	0.3	0.2	0.06	0.09	0.12	0.18

Duman River

Duman @ origin	CB203	08-19-2006	n.d.	581	0.4	2.3	1.4	0.31	0.03	0.60	0.05
Duman ab. Congshan	CB204	08-19-2006	273	616	0.4	1.7	0.9	0.41	0.07	0.79	0.14
Hongqi He @ Congshan	CB205	08-19-2006	203	382	0.3	1.4	0.6	0.85	0.01	1.65	0.04
LB trib. of Duman @ Xiatianping	CB206	08-20-2006	190	331	0.2	1.0	0.4	0.98	0.07	1.91	0.14
Duman ab. Musan mine	CB207	08-20-2006	281	467	0.3	1.4	0.6	0.75	0.03	1.46	0.06
Duman bl. Musan mine	CB208	08-20-2006	273	462	0.4	1.4	0.5	0.76	0.02	1.49	0.05
Duman @ Tumen	CB210	08-21-2006	223	438	1.7	0.6	0.2	0.84	0.02	1.64	0.04
Buerhatong He @ Tumen	CB209	08-21-2006	120	260	4.8	1.0	0.2	0.97	0.01	1.89	0.01

Furthest downstream samples in each river system are shaded. n.d.= no data

^a ab=above; bl=below; hw=headwater; LB=left bank; nr=near; RB=right bank; trib=tributary.

^b $\delta^{30}\text{Si}$ 값은 표준 시료들의 $\delta^{30}\text{Si} = 1.96 \times \delta^{29}\text{Si} \pm 0.01$ 관계식을 이용하여 계산하였다.

3.2.1 용존 규소의 농도와 동위원소

강물의 규소 농도와 $\delta^{30}\text{Si}$ 와의 관계는 대부분의 강물이 특별한 관계를 보이지 않고 0.6~1.6 ‰ 사이의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값에서 다양한 규소 농도를 보인다(Figure 10). Hong River의 경우 계절별로 농도에서 약간의 차이를 보이지만 대부분 96~264 μM 농도 범위에서 0.5~1.82 ‰의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값을 보인다. Chang Jiang, Mekong, Salween 의 경우 전체적으로 넓게 퍼져서 나타나는데 이는 이들 유역의 용존 성분들이 다양한 기원에서 유입되었을 가능성과 각 시료의 지점에 존재하는 지열, 황화 퇴적물 등 지역적 요인에 의해 나타난다(Noh et al., 2009). Mekong은 각 시료들의 용존 성분의 기원이 비슷한 것으로 계산되지만 그 중 규산염의 영향이 클 것으로 생각되는 RD128번은 유독 규소 농도와 $\delta^{30}\text{Si}$ 비율이 높았다. Salween은 세 영역으로 나누어 지는데 이는 용존 성분의 근원 차이로 설명가능하다. 규소 농도가 상대적으로 높은 영역은 규산염 기원이 50~60 % 비율을 지닐 가능성이 있고 중간 영역은 탄산염 암이 대략 50 % 규산염과 석고가 나머지를 비슷한 비율에서 기원했을 수 있다. 규소 농도가 가장 낮은 영역에서는 규산염 기원이 10 % 정도로 가장 낮고 많은 부분이 탄산염과 석고에서 기원했을 가능성이 높다. 다른 강들과는 다르게 백두산, 두만강의 경우 특정한 경향성을 보인다. 이 중 백두산 시료들은 규소 농도가 매우 높지만 $\delta^{30}\text{Si}$ 값은 가장 작게 나타났고, 두만강 시료들의 경우 동위원소 조성은 조금 무겁거나 비슷하지만 상대적으로 규소의 농도가 높은 값을 보인다. 열수 시료의 경우 주변 모암과 비슷한 값(igneous rock: -1~0.3 ‰) 으로 열수의 특성상 주변 모암과 반응하여 모암의 조성을 반영한 것이다. 두만강 상류 시료(CB203, CB204)와 백두산 강물 시료(CB105)는 풍화가 잘 일어날 수 있는 화산암 질로 이루어져 있어서 규소 농도가 높은 쪽에 나타난다(Han et al., 2009). 두만강 시료들은 상류지역에서 하류로 갈수록 규소 농도가 감소하고 동위원소 조성이 무거워지는 경향을 보인다. Georg et al., (2006a) 의 경우 강물의 용존 규소 농도가 높아 질수록 동위원소 조성 또한 무거워졌고, 이는 암석 풍화로 강물의 규소 동위원소 조성이

조절되는 것으로 해석하였다. 하지만 연구된 세계 강들의 결과에 따르면 농도와 동위원소 조성의 관계는 하천 유역 마다 다른 경향을 보인다 (Figure 11). 두 요인 사이의 관계는 크게 3가지의 경향성을 보인다. Georg et al., (2006a)와 Kochechum 강처럼 용존 규소의 농도가 높을수록 동위원소 조성이 무거운 경우와 반대로 Chang Jiang(Yangtze)처럼 농도가 높을수록 조성이 가벼운 경우, Geysir(Hot spring)처럼 열수와 같은 특수한 영향에 의해 경향성을 보이기 보다는 특정한 영역에 나타나는 경우이다. 뿐만 아니라 특정한 경향성 없이 전체적으로 퍼져서 나타나는 경우도 있다. 이러한 경향성들은 각 하천 유역의 특성을 반영한 것으로 주변 지류와의 합류, 하천 유역 인근의 농경지 사용, 호수의 생물 활동, 유속 등이 이에 관여한다. 본 연구 지역 시료들의 경우 세계 여러 강들의 영역에 포함되어 나타나지만 두만강을 제외한 나머지 강물 시료들에서는 특정한 경향을 보이지 않는다. 이는 연구 지역의 시료들이 main stream의 시료보다는 tributary 의 시료가 많아서 경향성 보다는 하천 유역 전반의 값을 보여주는 것으로 생각된다.

3.2.2 용존 양이온과 규소 동위원소 조성

서론에서 설명하였듯이 강물의 양이온은 암석 풍화와 함께 강수, 기반암질 등의 영향을 받는다. 용존 양이온을 풍화 정도의 지표로서 사용하기 위해서는 이런 영향들을 보정해야 좀 더 정확한 비교가 가능해진다. 본 연구에서는 강수와 증발암의 영향을 보정한 Na, K 농도 값을 사용하여 $Si/(Na+K)^*$ 값과 $\delta^{30}Si$ 값을 비교했다. 또한 연구 지역의 이전 문헌들을 참고하여 규산염 암의 풍화 만을 고려한 Cation(silicate) 값을 같이 사용하여 위의 결과와 비교했다(Figure 12). 두 결과 모두 규소 대 양이온의 비율이 증가할수록 $\delta^{30}Si$ 값이 작아지는 경향성을 보였다. 이는 풍화가 진행됨에 따라 점토 광물 형성과정에서 가벼운 규소가 먼저 소비되어 농도는 작아지고 동위원소 조성은 무거워지는 경향을 잘 보여준다. Houghes et al. (2012)는 케냐의 Tana River에서 강물과 근원암

의 $\delta^{30}\text{Si}$, $\text{Si}/(\text{Na}+\text{K})^*$ 값을 같이 비교하여 해당 유역 강물의 조성이 동일한 근원암에서 변화했음을 확인했다. 본 연구에서는 근원암의 값을 비교하지 않았지만 강물 시료의 $\delta^{30}\text{Si}$ 와 $\text{Si}/(\text{Na}+\text{K})^*$, $\text{Si}/\text{Cation}_{\text{sil}}$ 비교 결과들이 대부분 한 방향성을 가지고 변화하는 형태를 보였다. 이를 통해 Hughes et al. (2012)과 같이 각 유역의 근원암의 조성에서 점차 변한 것으로 생각할 수 있다. 하지만 강 유역 별 경향들이 일직선을 나타내기보다 조금씩 퍼진 결과를 보인다. 따라서 근원암이 조성이 시료 위치에 따라 조금씩 다른 조성을 보이거나 기원이 다른 용존 성분이 유입되어 각 지점마다 다른 비교 결과를 보였을 가능성이 있다. 또한 이런 경향성 확인과 함께 규소와 양이온의 비율을 통해 해당 지점에서 어떤 점토 광물이 우세하게 형성되는지 유추해볼 수 있다. 각 점토 광물 형성 과정 중에 강물로 빠져 나오는 규소와 양이온의 비가 다름을 이용한 원리이다. Figure 12(a) 강 유역에서 형성되는 점토 광물의 종류에 따른 강물의 $\text{Si}/(\text{Na}+\text{K})^*$ 값 기준으로 Hughes et al. (2013); Stallard and Edmond (1987)의 값을 사용하였다. Figure 12(b) 같은 요인을 사용한 Han et al. (2015); Froelich et al. (1992)에서 사용한 1차 광물의 풍화 시 수계로 방출되는 $\text{Si}/\text{Cation}_{\text{sil}}$ 값을 기준으로 적용하였다. 두 결과가 비슷한 분포를 보이는 것에서 짐작할 수 있듯이 기준을 통해 짐작되는 우세한 점토 광물도 비슷하였다. 대부분의 시료들이 smectite 또는 무정형의 점토 광물(allophane) 이 우세하게 형성될 것으로 짐작되고 일부 하류 지역에서 kaolinite 또는 gibbsite가 형성될 것으로 예상해볼 수 있다. 단, 두 결과에서 Hong River의 Da 지류에 속한 RD 102, Salween 지류의 TR 108 번 시료가 이 영역에 가깝게 나타나는데 두 시료 모두 탄산염 암이 높은 비율을 차지하는 유역에 속해 풍화의 영향이 아닌 다른 원인에 의해 해당 영역에 나타나는 것일 수도 있다.

3.2.3 용존 Ge/Si 비와 규소 동위원소 조성

Ge/Si와의 관계에서는 매우 높은 게르마늄 농도를 지닌 백두산 열수 시료들과 천지 호수, 장백 폭포 하부 시료들은 다른 시료들 보다 Ge/Si의 값이 매우 크게 나타난다(Figure 13(a)). 때문에 다른 강들의 결과를 구분하기가 어려워, 백두산 시료들을 제외한 나머지 시료들만 별도로 나타냈다(Figure 13(b)) 백두산 시료 중 CB 105번은 다른 백두산 시료들에 비해 작은 Ge/Si 값을 지니고 있어 나머지 강물 시료들과 같이 나타났다. 열수 시료를 제외한 나머지 강들은 $\delta^{30}\text{Si}$ 값은 비슷한 값의 범위를 보이지만 Ge/Si 값에서 차이를 보인다. Hong River와 Duman River는 대부분이 상대적으로 매우 낮은 Ge/Si 값을 보이며, 각 강 별로 한 두 시료가 높은 값을 보인다. 반면에 Chang Jiang, Mekong, Salween, Huang He는 대부분이 높은 Ge/Si 값을 보이고 소수의 시료가 Hong River와 비슷한 값을 보인다. Hong River 내에서 상대적으로 높은 값을 보이는 시료들은 상류에 위치한 RD229, RD228번 시료들은 Red River Fault zone 을 따라 흐르는 Thao 지류의 시료들로 주변의 석탄과 황화 광물을 함유한 암석으로부터 영향을 받은 것이다(Moon et al., 2007; Han et al., 2015). Duman River 시료 중 상대적으로 높은 Ge/Si 값을 지닌 CB 209, CB210번 시료들은 주변지역이 인간 활동이 상대적으로 높은 지역으로, 인간 활동에 의한 오염원 유입이 작용하였다(Han and Huh et al., 2009; Han et al., 2015). 두 강 유역을 제외한 Chang Jiang, Mekong, Salween, Huang He 유역의 시료들이 대부분 높은 Ge/Si 값을 보이는 것을 주로 geothermal의 영향이며, 주변 화산에서 기원한 황화물(Huang Shui, CJ245), 게르마늄을 함유한 퇴적물(Lincang Ge deposit, Salween 지류의 하부, RD127) 등이 일부 지역에서 영향 요인으로 작용한다(Han et al., 2015). 이러한 특이적인 요인의 영향을 제외한 나머지 시료들의 관계는 강 유역에서 풍화로 인해 1차 광물이 2차 광물로 전이되고 있음을 지시한다. 2차 광물의 형성에 따라 강물의 게르마늄 농도가 줄고 가벼운 규소가 점토 광물 형성에 관여하면서 이와 같은 결과가 나타난 것이다. Figure 13(b)에서 대부분의 강물

시료들의 Ge/Si 값은 1차 광물의 풍화와 대륙 지각의 Ge/Si 값 사이에 나타난다. 이 역시 연구 지역의 강 유역에서 1차 광물이 2차 광물로 전이되고 있는 것을 지지한다. 이외에 강물의 Ge/Si 값과 규소 동위원소 조성에 영향을 주는 요인은 생물 활동을 예로 들 수 있다. 식물의 흡수(식물석의 형성) 또는 규조류의 흡수(성장을 통한 껍질의 형성) 과정은 게르마늄을 소비하지 않아 강물의 Ge/Si의 값이 커지게 되고 동위원소 조성은 무거워진다. 하지만 규소 동위원소 조성과 $Si/(Na^*+K)$, Ge/Si와의 관계로 보아 연구 지역에서는 전반적으로 생물의 영향보다는 암석 풍화와 점토 광물 형성의 영향이 강물의 규소 동위원소 조성에 큰 영향을 주었을 것으로 사료된다.

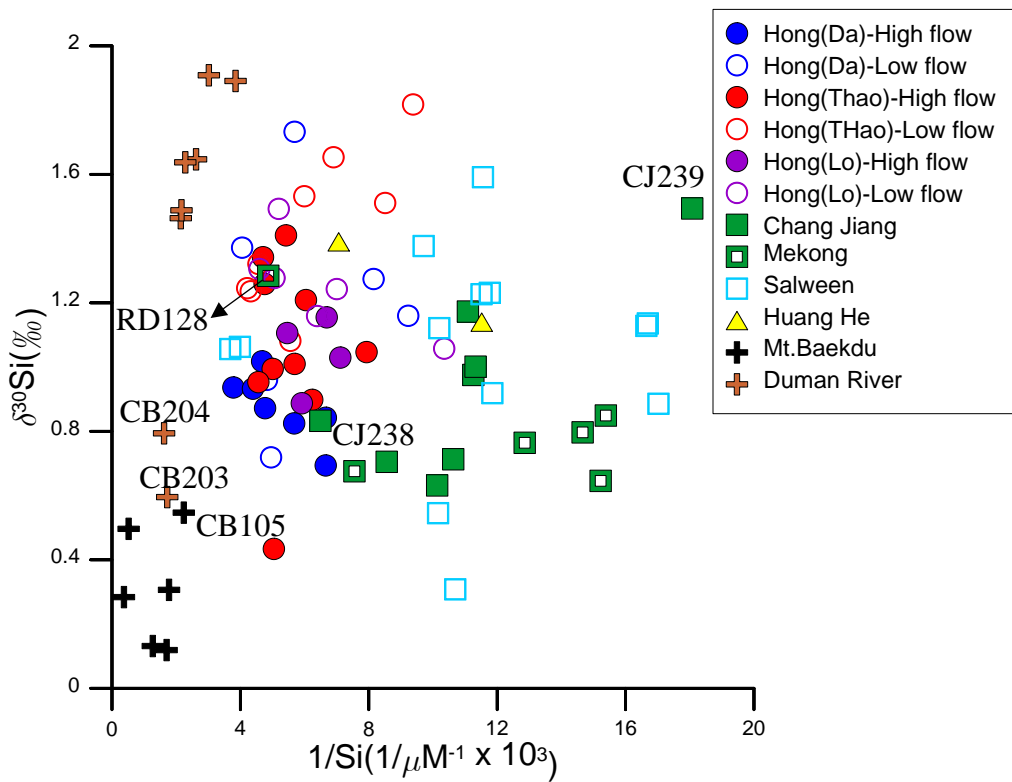


Figure 7 강물의 $\delta^{30}\text{Si}$ 와 규소 농도의 관계. 전체적으로 대부분의 강물들이 $\delta^{30}\text{Si}$ 0.3~0.9 ‰ 범위에서 다양한 규소 농도 범위를 보인다. Hong River는 한 곳에 밀집되어 나타나면서 상대적으로 low flow 시기인 겨울철에 $\delta^{30}\text{Si}$ 값이 높게 나타난다. Chang Jiang, Mekong, Salween 경우 다양한 암석 구성의 영향으로 전체적으로 넓게 퍼져서 나타난다. 백두산 시료들은 전체적으로 열수의 영향을 받은 강물들로 주변 모암의 조성을 반영한 낮은 $\delta^{30}\text{Si}$ 값과 높은 규소 농도로 가장 원점에 가깝게 나타난다. 두만강 상류 시료(CB203, 204)는 화산암의 풍화로 규소의 농도가 $\delta^{30}\text{Si}$ 값 대비 높은 값을 가지는 것을 확인할 수 있다(Han and Huh et al., 2009).

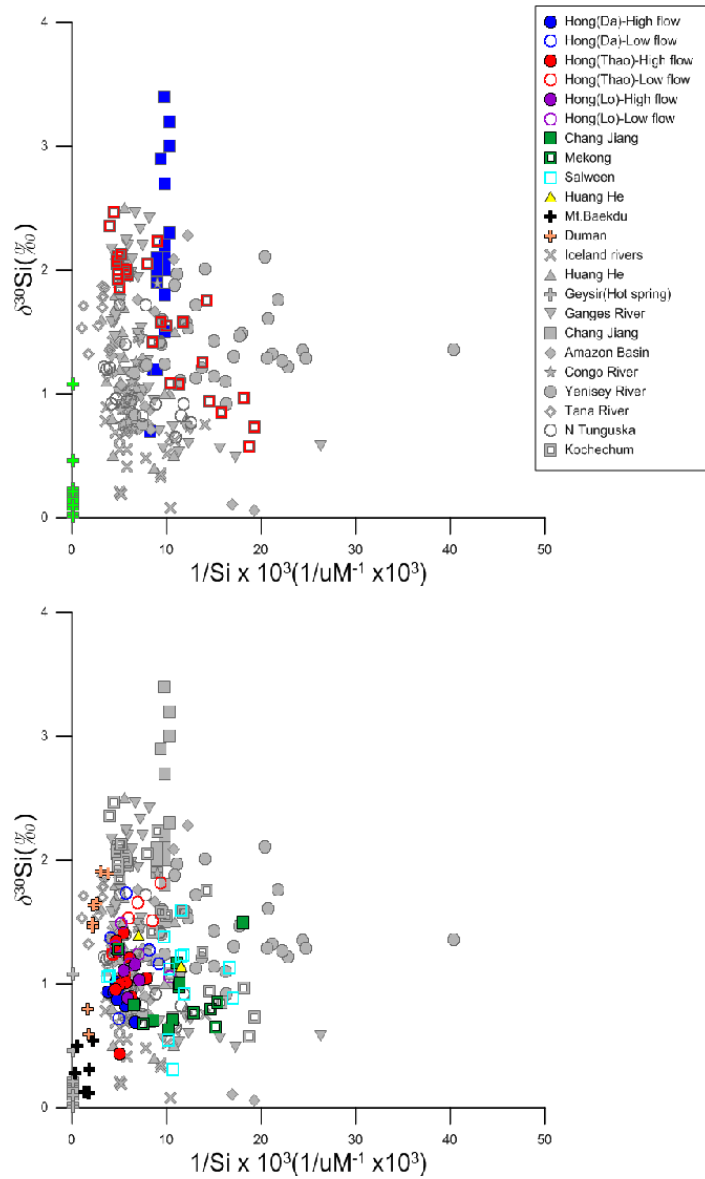


Figure 8 문헌으로 보고된 세계 여러 강들의 용존 규소 농도와 동위원소 조성의 관계. 하천 유역마다 다르지만 문헌으로 보고된 세계 강들의 용존 규소 농도와 동위원소 조성은 크게 3 가지의 경향성을 보인다. 농도가 증가할수록 동위원소 조성이 무거워지는 경우, 반대로 조성이 가벼워지는 경우, 또는 특별한 관계를 보이지 않는 경우이다. 이는 하천 유역에 작용하는 메커니즘의 차이 또는 주변 지류와의 관계 차이로 설명할 수 있다.

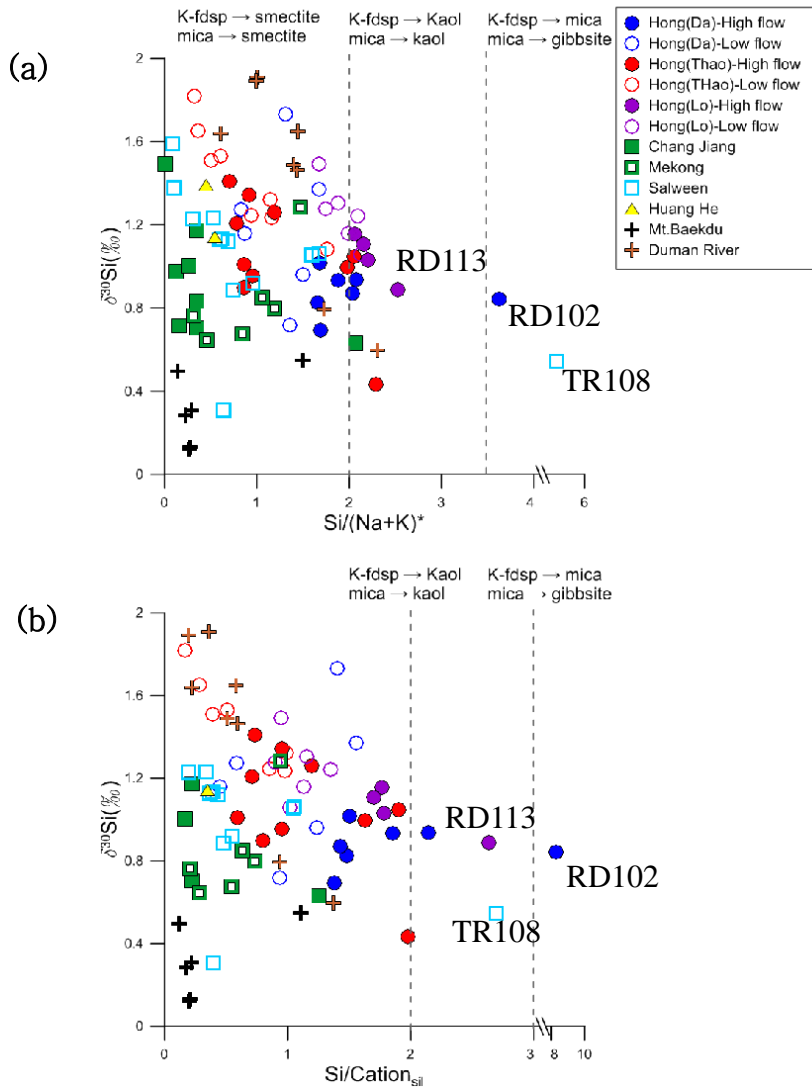


Figure 9 $\delta^{30}\text{Si}$ 와 강물의 용존 양이온과의 관계. (a) $\text{Si}/(\text{Na}+\text{K})^*$ 를 풍화 정도의 지표로 사용하여 규소 동위원소 조성 비교한 결과. 풍화가 진행될수록 규소 농도가 감소하고 동위원소 조성이 점차 무거워지는 경향을 보여준다. 또한 대부분의 지역에서 smectite와 같은 점토 광물이 우세하게 나타날 것으로 예상할 수 있다. (b) $\text{Si}/\text{Cation}_{\text{sil}}$ 을 이용하여 규산염 암의 영향만을 고려한 결과. (a)의 결과와 유사한 경향을 보여준다. 시료들의 값이 분포한 정도의 차이는 조금 다르지만 경향성은 같은 것을 통해 같은 결과를 확인하고 예상할 수 있다.

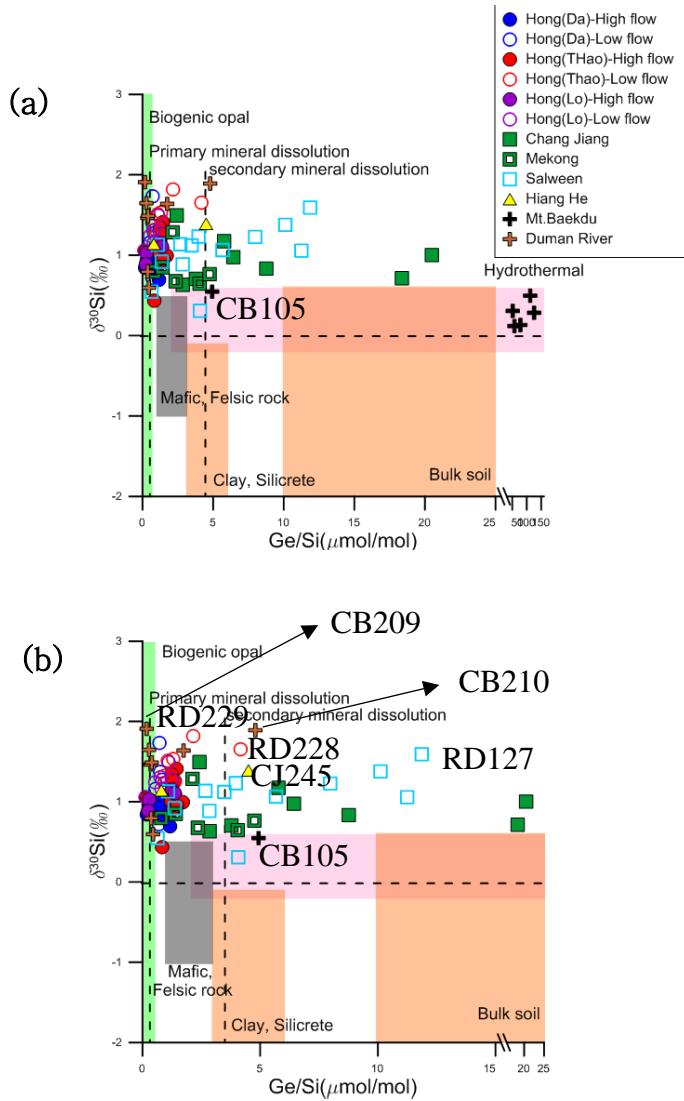


Figure 10 강물의 Ge/Si 비와 $\delta^{30}\text{Si}$ 값의 관계. a) 백두산의 열수 시료와 천지 호수 시료의 값을 포함한 결과 그래프. 이들 시료의 높은 Ge 농도 때문에 다른 시료들의 값이 y축 선상에 나타나는 것처럼 보여 비교가 어렵다. b) 백두산 시료 값을 제외한 나머지 시료들의 값. 높은 Ge/Si 값을 보이는 대부분의 시료들은 geothermal, Ge deposit, 화산 기원의 황화물 같은 환경 요인에 의해 나타난다. 특히 요인이 작용한 시료를 제외한 나머지 시료들은 해당 구역에서 1차 광물이 2차 광물로 전이되고 있음을 지시한다.

4. 고찰

4.1 기기 분석법

4.1.1 바탕 값 보정

바탕 값 보정 이후 시료들의 MDFL 기울기가 문헌보다 크게 나타나는 것은 황산이온 도핑에 사용한 황산이온 표준 용액의 나트륨(Na) 성분 때문이다. ICP-OES를 이용하여 황산 이온 표준 용액의 Na 성분을 분석한 결과 황산이온 농도 1000 ppm(10.41 mM) 대비 Na가 약 130 ppm(5.66 mM)의 농도를 보였다. 그 결과 시료들에 동일한 양으로 황산 이온을 도핑 했을 때 약 5.5 ppm(0.24 mM, 규소 농도 1.5 ppm 기준) 에서 11.3 ppm(0.49 mM, 규소 농도 3 ppm 기준) 정도의 Na가 시료 속에 존재했다. 황산이온 도핑을 한 시료들을 분석하기 전, 후에 측정된 기기 바탕 값(1 % HNO₃의 동위원소 비 분석 값)을 비교했을 때, ²⁹Si/²⁸Si 의 비는 증가하고 ³⁰Si/²⁸Si의 비는 감소했다. 바탕 값의 변화는 도핑 된 시료들을 분석하면서 Na가 기기 내부에서 염을 형성, 형성된 염이 지속적으로 기기에 쌓이게 되면서 나타난 영향으로 생각된다(Tan et al., 1987; Gross et al., 2009). 이와 마찬가지로 시료가 기기로 투입될 때 같은 효과로 동위원소 조성이 조금씩 변화였고, 따라서 MDFL의 기울기 값이 매우 커지고 값의 분포가 넓게 나타난 것으로 사료된다. 바탕 값 보정을 통해 이 영향이 작아져서 MDFL의 기울기가 문헌 값에 근접해 지기는 하였지만 여전히 Na의 영향이 남아 있어 기울기가 문헌보다는 상대적으로 높은 값으로 나타난 것이다. 또 다른 문제로 표준 시료의 전체 평균 값에서는 영향이 작게 나타났지만 점차 기기 바탕 값의 비율이 증가하면서 분석 후반부로 갈수록 오차 범위가 조금씩 증가하는 결과를 보였다. 특히 $\delta^{30}\text{Si}$ 값의 오차 범위 변화가 상대적으로 크게 나타났다. 이는 1 % HNO₃(기기 바탕 값)의 ³⁰Si 신호에 나타나는 간섭 현상이 바탕 값 보정 과정에서 간접적으로 시료에 영향을 주어 나타난 결과이다. 시료와 1 % HNO₃의 동일 질량 범위에서의 신호 세기 변화를 비교하면 이를 확인할 수 있다(Figure 11). 시료에서는 정해진

구간에서 간섭 현상이 거의 나타나지 않지만 1 % HNO₃에서는 ³⁰Si 신호에 두드러지게 나타난다. 결과적으로 바탕 값이 조금씩 변하여 보정 과정에서 시료의 값에 영향을 주게 되고 보정한 분석 값이 분석 전반부에 비해 불안정해지고 오차 범위가 크게 나타난 것이다. 이와 같은 결과를 보았을 때 바탕 신호의 세기가 시료의 1 % 이상인 경우 바탕 값 보정을 통해 시료의 동위원소 조성을 조금 더 정확하게 분석할 수 있음을 확인했다. 하지만 주의해야 할 것은 바탕 값 측정에 사용한 1 % HNO₃의 신호에서 나타나는 간섭현상이다. 또한 간섭 현상과 함께 바탕 신호가 흔들린 경우 보정 과정에서 시료의 값도 큰 차이를 보이게 된다. 따라서 바탕 값 보정이 필요한 경우 연구 기간 동안 지속적인 바탕 신호의 모니터링이 필요하고 바탕 신호 측정에 사용하는 1 % HNO₃ 또한 하나의 시료로 생각하고 측정을 해야 한다.

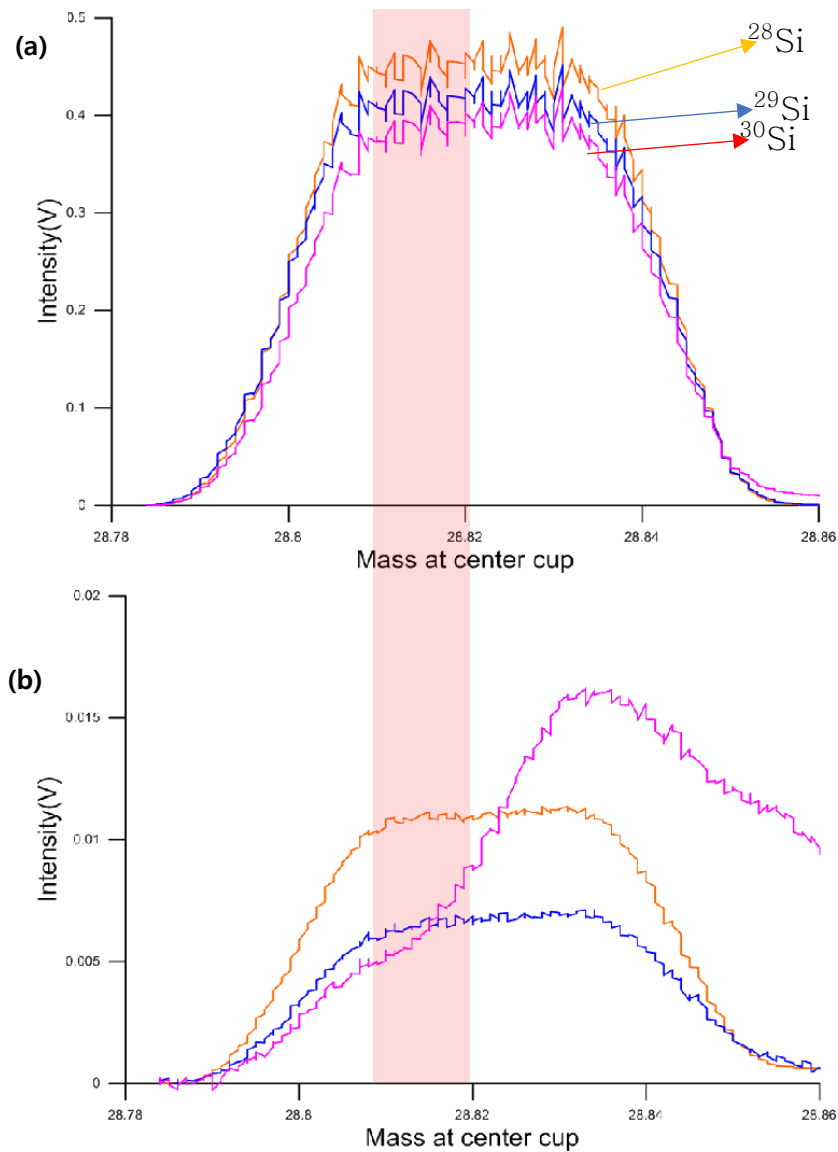


Figure 11 NBS-28과 1 % HNO₃ 의 동일 질량 범위에서의 신호 세기 변화. 각 동위 원소의 신호 세기가 비슷한 크기를 보이도록 환산하여 나타냈다. (a)NBS-28의 신호 세기 변화. (b) 1 % HNO₃ 의 신호 세기 변화. NBS-28에서는 간섭 현상이 거의 나타나지 않는 구간이지만 1 % HNO₃ 에서는 ³⁰Si에서 두드러지게 간섭 현상이 나타난다. 바탕 값 보정 과정에서 1 % HNO₃ 에 나타나는 간섭 현상이 간접적으로 시료의 값에 영향을 주어 분석 후반부로 갈수록 상대적으로 시료의 값이 불안정하고 오차 범위가 증가하였다.

4.1.2. 강물 시료의 황산이온 도핑 방법 적용

시료 전처리 과정의 필요성을 확인한 후 모든 강물 시료들과 표준 시료, 1 % HNO₃에 동일한 비율로 황산이온을 도핑하고 결과를 비교했다. 표준 시료들의 전체 평균은 문헌의 결과와 유사한 값을 보인다(Table. 5, Figure 12). 또한 표준 시료들의 값을 이용한 MDFL의 기울기는 문헌의 범위에 포함되는 1,96의 값을 보인다(Figure. 13a). 하지만 강물 시료 결과까지 모두 같이 비교하였을 때는 이전의 결과처럼 문헌 보다 조금 큰 2.04의 기울기를 나타낸다(Figure. 13b). 강물 시료의 결과에서 이러한 결과를 보이는 원인은 두 가지로 생각된다. 첫째는 결과 값에 포함된 이전 실험에 사용한 황산이온 표준용액으로 도핑한 일부 강물 시료들이다. 황산이온 표준용액으로 도핑한 시료들은 앞서 언급한 것처럼 시료 속 Na로 인한 염 형성과 기기 바탕 값 변화를 일으키고 바탕 값 보정 과정에서 시료의 값에 영향을 줄 수 있다. 두번째 원인은 확인된 결과는 아니지만 시료를 정제하는 과정에서 황산이온이 컬럼에서 일부 걸려져서 기존의 황산이온 양이 달라졌을 가능성이 있다. 만약 시료의 황산이온이 일부 걸려져서 양이 줄었다면, 일정 비율에 맞춰 조절된 황산이온 투입 양이 잘못 계산한 것이 되고, 이로 인해 각 강물 시료 마다 다른 황산이온 비율을 지니게 되어 값이 지속적으로 불안정하게 측정되었을 수 있다. 강물 시료들 에서 지속적으로 $\delta^{30}\text{Si}$ 값이 높게 나타나 표준 시료의 MDFL 관계식과 강물 시료의 $\delta^{29}\text{Si}$ 값을 이용하여 $\delta^{30}\text{Si}$ 값을 계산하고 측정된 값과 비교했다. 계산 결과와 측정된 값의 차이는 작게는 0 ‰에서 매우 큰 경우는 0.9 ‰ 까지 차이를 보였다. 하지만 0.9 ‰의 차이를 보인 시료는 단 두 개였고, 대부분은 약 0.15~0.27 ‰의 차이를 보였다. 정확한 강물 시료 값의 비교와 데이터의 일관성을 위해 강물 시료들의 $\delta^{30}\text{Si}$ 는 계산 값을 사용했다. 결과들을 통해 확인할 수 있듯이 황산이온의 농도가 높은 시료에도 도핑 방법을 이용하여 시료의 동위원소 조성을 분석할 수 있지만, 정확한 분석을 위해서 처리 과정에서 사용하는 도핑 용액의 양과 농도 선정에 주의해야 하며 분석 과정에서 생길 수 있는 잔여 효과의 제거가 필수적으로 이루어져야 한다.

Table. 5 기기 바탕 값 보정과 황산이온 도핑 방법을 모두 적용한 표준 시료들의 규소 동위원소 조성 값. 분석이 이루어진 각 달의 평균과 전체 평균을 표기했다. 각 표준 시료 값은 해당 문헌의 값과 비교했다.

	Date	$\delta^{29}\text{Si}$ (‰)	Uncertainty (1 σ S.D)	$\delta^{30}\text{Si}$ (‰)	Uncertainty (1 σ S.D)	Repeat (n=)
IRMM-018a	1606	-0.88	0.07	-1.80	0.17	3
	16008	-0.86	0.02	-1.71	0.05	4
	1704	-0.89	0.07	-1.70	0.18	9
	Average	-0.88	0.03	-1.72	0.10	16
	Reynolds et al. (2007)	-0.85	0.07	-1.65	0.11	-
BHVO-1	1608	-0.22	0.05	-0.37	0.12	4
	1704	-0.10	0.03	-0.30	0.10	10
	Average	-0.14	0.06	-0.31	0.08	14
	Abraham et al. (2008)	-0.17	0.05	-0.33	0.07	-
JB-2	1608	-0.19	0.10	-0.33	0.22	4
	1704	-0.09	0.03	-0.25	0.11	10
	Average	-0.11	0.07	-0.27	0.11	14
SGR-1	1704	0.01	0.03	0.06	0.08	9
	Hughes et al. (2011a)	0.02	0.03	0.03	0.09	-
	1606	0.65	0.03	1.32	0.02	2
SLRS-4	1704	0.54	0.03	1.18	0.02	2
	Average	0.59	0.08	1.25	0.10	2
	Yang et al. (2014)	0.59	0.11	1.19	0.15	-

* JB-2는 값이 보고된 문헌이 없어, 같은 Basalt 인 BHVO-1의 값과 비교했다.

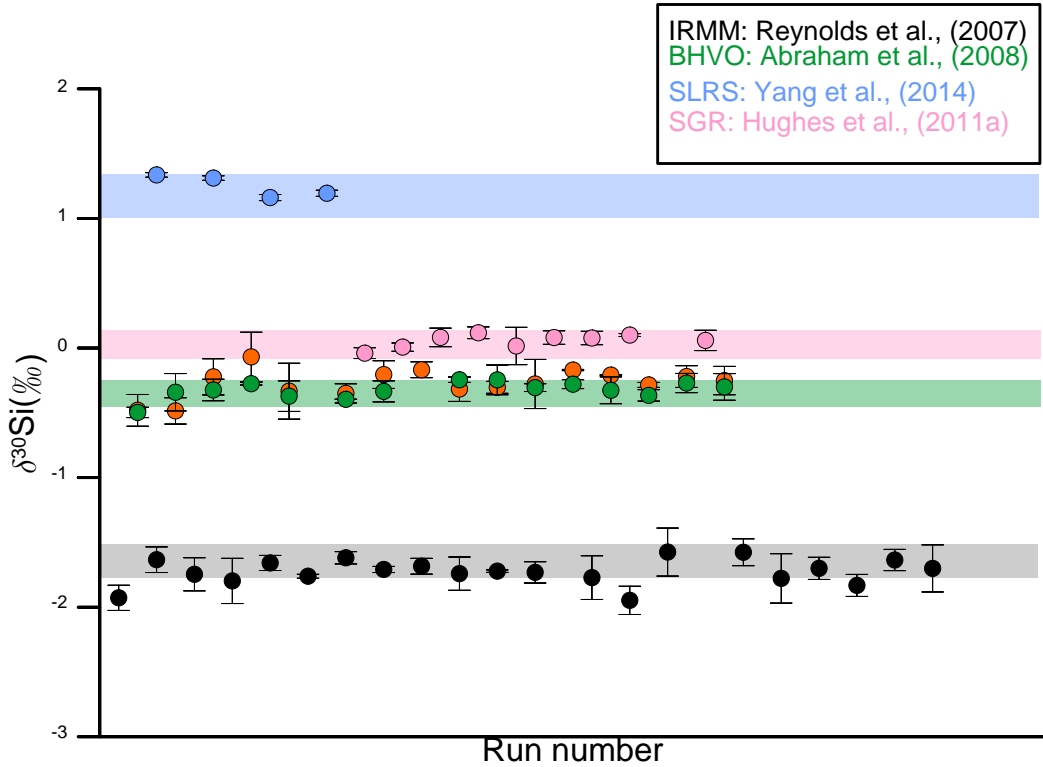


Figure 12 황산이온 도핑한 표준 시료들의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값과 문헌 범위의 비교. 오차 범위가 이전에 비해 상대적으로 증가하고 값의 분포가 조금 불안정 하지만 문헌의 값을 잘 재현했다. 단 JB-2는 문헌의 값이 없어서 BHVO-1의 값과 비교했다. BHVO-1보다 값의 분포가 불안정 하지만 대체로 유사한 값을 나타냈다. 표준 시료들의 값을 통해 오차 범위의 증가와 값의 안정성 저하의 문제가 보이긴 하지만 황산이온 도핑 방법을 통해 시료들을 분석할 수 있음을 확인했다.

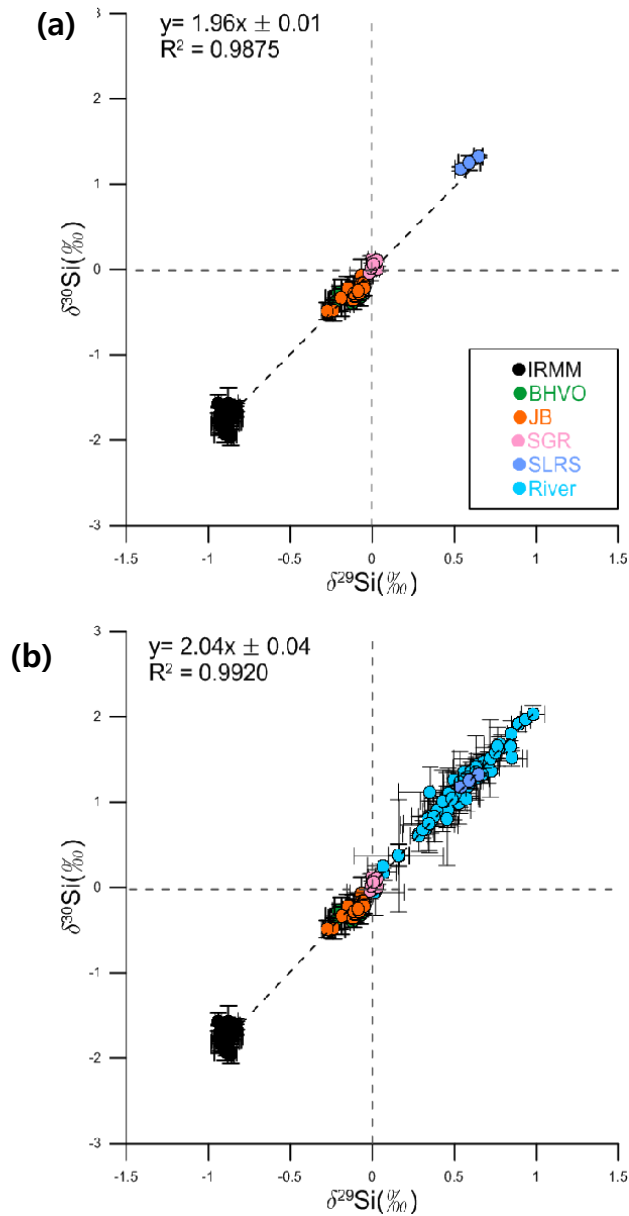


Figure 13 분석한 모든 시료들의 값을 이용한 MDFL. (a)표준 시료들의 값만 이용하여 나타낸 MDFL. (b)강물 시료의 값과 표준 시료의 값을 모두 이용하여 나타낸 MDFL. 시료들의 값은 Table. 1(강물 시료), 4(표준 시료)에 각각 나타냈다. 표준 시료들의 MDFL은 기울기가 문헌의 범위에 속하지만 강물 시료까지 나타낸 전체 시료들의 결과는 문헌 보다 큰 값을 보인다.

4.2. 계절 변화와 유량 변화에 따른 강물 조성의 변화

$\delta^{30}\text{Si}$ 와 Si/Cation, Ge/Si와 의 결과를 통해 지역마다 열수, 화산성
황 퇴적물 등 특징적인 요인들이 영향을 주는 것을 확인했다. 특징적인
요인들에 의해 동위원소 조성이 변화할 수 있지만 요인에 따른 영향이
차이가 날 수 있다. 그렇다면 공통적으로 전체 하천 유역의 조성을 변화
시킬 수 있는 요인은 무엇이 있을까? 전체 유역의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값 분포 범위
와 값의 크기에 영향을 줄 수 있는 요인 중 가장 쉽게 떠올릴 수 있는
것은 계절 변화와 유량(Runoff) 이다. 강물의 규소 농도는 유량과 큰
연관성을 보이지 않는다(Figure 14a). 농도는 증발, 강수, 주변 지류와
의 합류 등 여러 요인들에 의해 농축되고 희석되기 때문에 일정한 경향
성을 보이지는 않는 것을 알 수 있다. 단 Hong River의 계절 시료 사이
의 차이는 계절에 따른 증발, 강수에 의해 동일한 지역에서 나타날 수
있는 농도 차이를 보여준다. 반면에 규소 동위원소 조성은 농도와는 비
슷하지만 조금 다르게 일정 경향성을 보인다(Figure 14b). Hughes et al.
(2012)도 이와 유사하게 유량이 많은 시기 일수록 동위원소 조성이 가
벼운 결과를 보였고. 이는 간단하게 물이 주변과 반응하는 시간이 달라
지는 것으로 설명할 수 있다. 유량이 많은 시기에는 표면 침식이 증가되
고 외부로부터 유입되는 성분이 증가하게 된다. 하지만 유입된 성분, 입
자들이 물과 반응할 수 있는 시간이 짧아지게 되고 그에 따라 가벼운
규소가 빠져나가지 않아서 강물의 조성이 가벼워지게 된다. 반대로 유량
이 적은 시기에는 용존 성분과 입자들이 물과 반응할 수 있는 시간이
상대적으로 충분하여 가벼운 규소가 소모되고 강물은 무거운 동위원소
조성을 가지게 된다. 본 연구 지역의 시료들도 역시 유량이 많을수록 동
위원소 조성이 가벼워지는 경향을 보인다. Hong River는 여름과 겨울철
시기 사이에 유량 차이가 나타나고 그에 따라 유량이 적은 겨울철의 $\delta^{30}\text{Si}$
값이 더 높게 나타난다. 이 차이를 유량의 차이로 해석할 수도 있
지만 계절에 따라 용존 규소의 공급원(source)이 다른 것으로도 해석할
수 있다. 이를 비교해보기 위해 동일 지점에서 계절에 따른 $\delta^{30}\text{Si}$ 값을

비교하였다(Figure 15). Figure 15에 나타나듯 결과는 선상의 경향성을 보이지 않고 넓게 퍼져서 나타났다. 이는 계절에 따라 용존 규소의 공급원이 다를 수 있음을 지시한다. 하지만 동일 지점에서 계절에 따라 용존 규소의 농도가 큰 차이를 보이지 않는 것을 토대로 생각해 보았을 때 Hong River에서 풍화가 가장 활발할 것으로 생각되지만, 같은 시기의 다른 유역에 비해 상대적으로 유량이 많아서 $\delta^{30}\text{Si}$ 값이 작게 나타나는 것일 수 있다고 짐작할 수 있다. 앞에 서술한 바와 같이 원인은 여러가지 일 수 있지만 계절에 따라 동위원소 조성이 다를 수 있고, 주로 작용한 메커니즘이 다를 수 있다. 따라서 다른 하천 유역의 동위원소 조성과의 비교에는 계절의 영향을 고려하여 동일한 계절 시료를 비교하는 것이 더 적절하다.

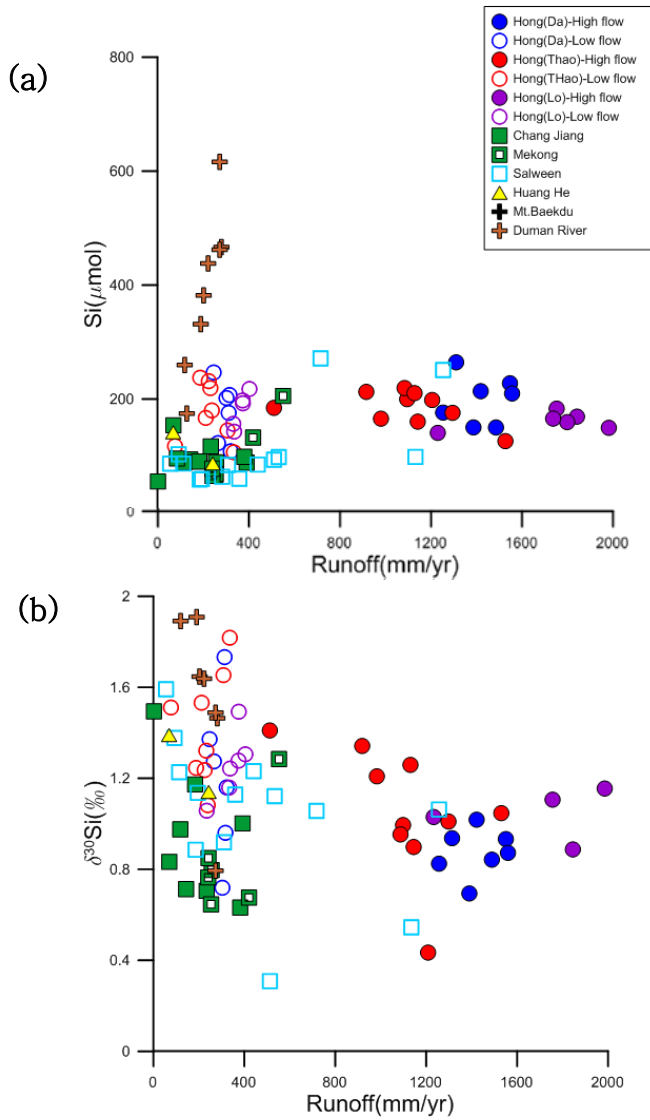


Figure 14 유량의 변화와 용존 규소 농도, 동위원소 조성의 변화. 농도의 경우 증발, 강우, 지류의 유입 등 다양한 요인에 의해 조절되어 일정한 경향을 보이지 않지만 계절에 따른 차이를 보인다. 하지만 동위원소 조성의 경우 유량에 따라 물과 입자, 암석의 반응 시간이 달라지기 때문에 경향성을 보인다. 유량이 많은 경우 강물과의 반응시간이 짧아져서 점토 광물 형성이 적어지고 이에 따라 강물의 동위원소 조성은 가벼워지는 특성을 보인다.

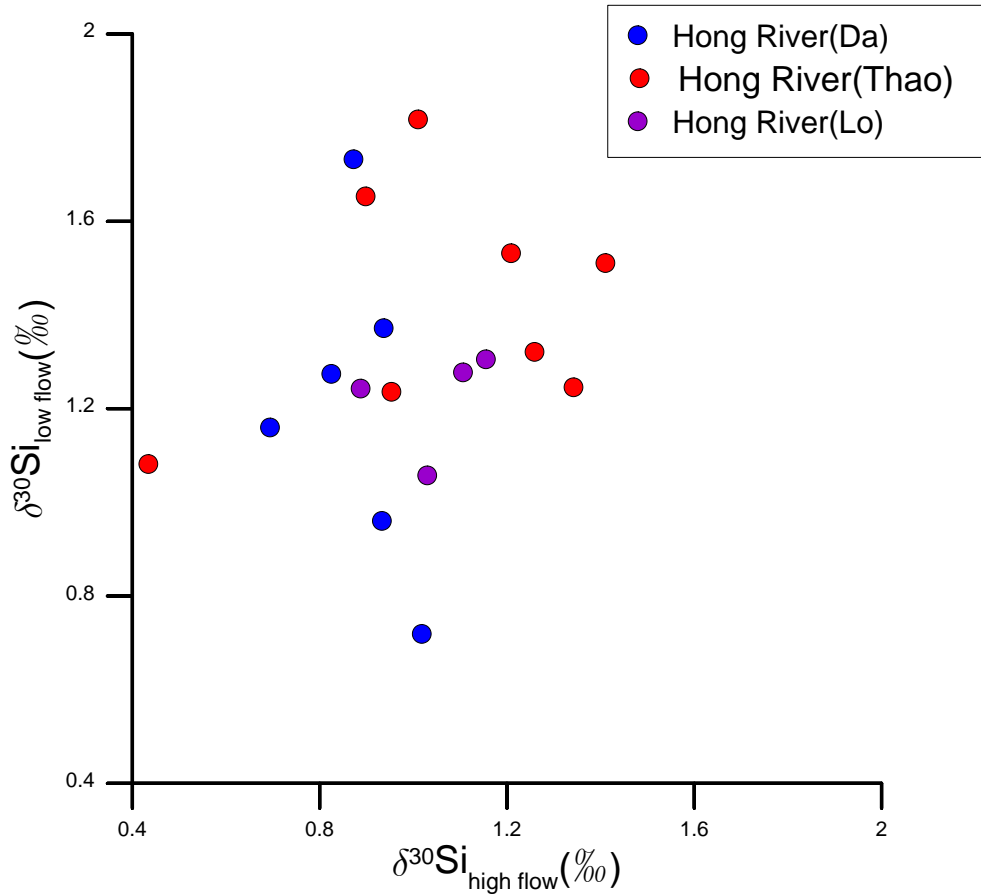


Figure 15 Hong River의 동일한 지점에서 계절에 따른 $\delta^{30}\text{Si}$ 값 비교. 계절 변화에 따른 강물의 동위원소 조성 변화가 유량에 의한 반응시간이 원인이 아닌 계절에 따른 용존 공급원의 변화의 차이일 수 있음을 고려하여 계절이 다른 동일 지점의 시료를 비교하였다. 데이터 값들은 선상의 결과를 보이지 않고 넓게 퍼져서 나타나 공급원이 다를 수 있음을 지시했다.

4.3. 풍화 메커니즘 모델

강물의 규소 동위원소 조성과 Si/Cation, Ge/Si 와 의 관계에서 하천 유역의 시료들은 1차광물 풍화와 점토 광물 형성의 영향을 받았음을 지시하였고, 일부의 시료들은 열수, 지열(geothermal), 황화 퇴적물, 화산 등의 2차 요인의 영향을 같이 받은 것을 확인했다. 강물의 규소 동위원소 조성이 암석 풍화의 영향을 반영함을 조금 더 확실하게 확인하고, 하천 유역에서 발생하는 메커니즘의 형태를 알아보기 위해 강물시료들을 두 가지의 모델과 함께 비교했다. 앞서 설명한 바와 같이 1차 광물이 풍화되는 과정에서 규소와 양이온이 강물로 유입된다. 그리고 점토 광물이 형성 되는 과정에서 용존 규소와 양이온은 일정 비율로 소비된다. 따라서 근원암의 Si/Cation 값을 강물의 값과 비교한다면 용존 규소가 얼마나 사용되었고, 어떠한 형태로 메커니즘이 작용하였는지 비교해볼 수 있다. 자연에서 일어나는 메커니즘의 형태는 두 가지의 극단적인 유형을 가정한 모델을 이용하여 비교할 수 있다. 본 연구에서는 Hughes et al. (2013) 과 Frings et al. (2016)을 따라서 앞서 이용한 $Si/(Na+K)^*$ 값을 이용하였고, Frings et al. (2016)의 분별 계수(fractionation factor, ϵ)와 근원암의 값을 이용하여 Hughes et al. (2013)의 모델 계산 식에 대입하여 나타냈다(Equation. 2). 용존 규소의 이동성(혹은 잔류량, silica fraction, f_{Si})을 나타내는 f_{Si} 는 강물($Si/(Na+K)^*_{river}$)과 근원암($Si/(Na+K)^*_{rock}$)의 $Si/(Na+K)^*$ 값의 비로 나타낸다. 즉, 근원암에서 유입된 규소와 양이온이 얼마만큼 2차 광물의 형성에 관여했는지를 지시한다. f_{Si} 값이 1에 가까울수록 근원암에서 유입된 규소는 강물에 남아 있는 것을 지시하고, 0에 가까울수록 2차 광물의 형성에 이용된 것을 나타낸다. 물론 2차 광물의 용해, 생물 활동에 의한 규소 이용 등도 강물의 $Si/(Na+K)^*$ 값에 영향을 줄 수 있지만, 기본적으로 강물의 값이 근원암에서 유입되는 것임을 생각할 수 있다. 두 가지의 모델은 Steady-state 와 Rayleigh model로, Steady-state(열린 계, open system)는 소비와 공급이 동일하게 일어나는 경우를, Rayleigh(닫힌 계,

closed system) 는 지속적인 소비가 일어나지만 공급이 없는 경우를 대표한다. 두 모델은 근원암에서 강물로 유입된 용존 규소의 이동성과 근원암의 규소 동위원소 조성 ($\delta^{30}\text{Si}_0$), 강물과 근원암사이의 분별 계수 값을 이용하여 강물의 동위원소 조성을 계산한다. Equation. 2를 이용하여 계산한 강물 시료들의 값은 하나의 경향을 따르지 않고 두 모델의 사이 영역에 나타난다(Figure. 16). 또한 $\ln(f_{\text{Si}})$ 값으로 나타냈지만 대부분의 강물의 f_{Si} 값이 0 에서 0.5 사이에 나타나 강물로 유입된 대부분의 규소가 2차 광물 형성에 기여하였음을 지시했다. Frings et al. (2016)도 이와 같은 결과를 나타냈는데, 이는 강물의 규소 동위원소 조성이 1차적으로 1차 광물의 풍화와 점토 광물 형성의 영향을 반영함을 지시한다. 이와 더불어 생물의 생산 활동, 열수, 지열 등의 2차 요인이 동시에 영향을 주게 되어 조금씩 다른 값의 범위를 나타낸 것이다. 따라서 강물의 규소 동위원소 조성은 1차 적으로 암석 풍화의 영향을 지시하기 때문에 2차 요인들의 영향을 제거한 강물의 동위원소 조성을 비교한다면 점토 광물 형성의 영향을 확인할 수 있을 것으로 생각할 수 있다.

$$f_{\text{Si}} = (\text{Si}/(\text{Na} + \text{K})^*)_{\text{river}} / (\text{Si}/(\text{Na} + \text{K})^*)_{\text{rock}}$$

$$\text{Steady-state} : \delta^{30}\text{Si} = \delta^{30}\text{Si}_0 - \epsilon(1 - f_{\text{Si}})$$

$$\text{Rayleigh} : \delta^{30}\text{Si} = \delta^{30}\text{Si}_0 + \epsilon(\ln f_{\text{Si}})$$

Equation 2 규소의 fraction(f_{Si}) 과 Steady-state, Rayleigh 모델의 계산 식. f_{Si} 계산에 사용한 암석의 $\text{Si}/(\text{Na}+\text{K})^*$ 값은 Hughes et al. (2013) 과 Frings et al. (2016)을 참고하여 상부 대륙지각의 대표 값을 사용하였다. 또한 두 모델의 계산식은 Hughes et al. (2013)의 식을 이용하였고 계산식의 ϵ 값은 Frings et al. (2016)의 값을 이용하여 계산하였다.

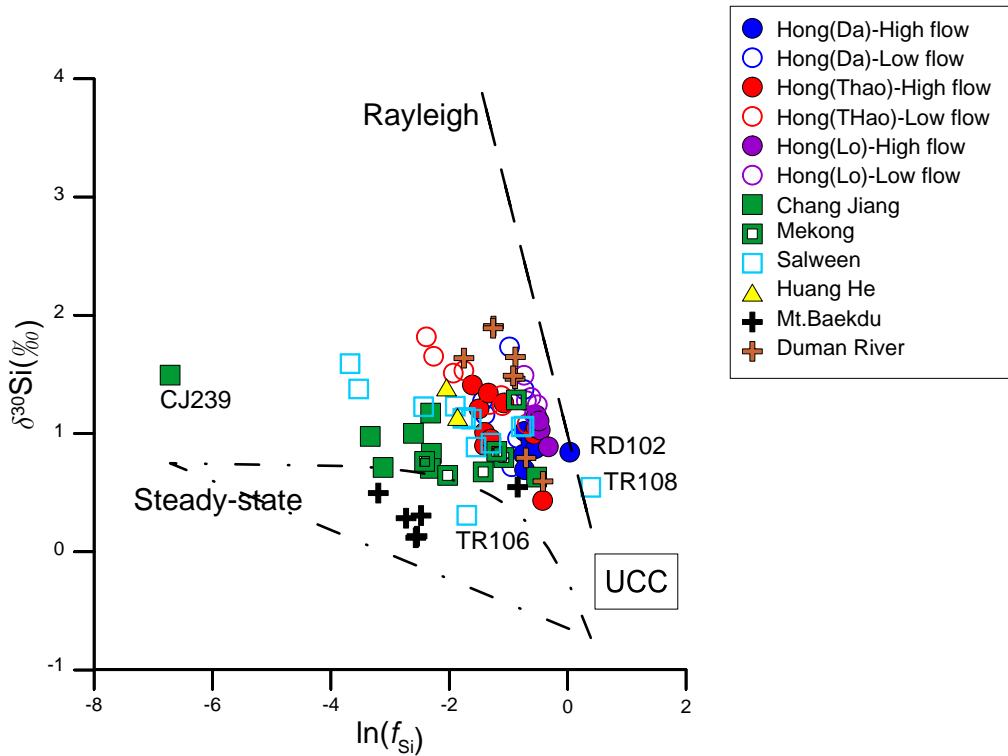


Figure 16 Steady-state, Rayleigh fractionation 모델과 강물 시료의 값. 시료들 대부분은 두 모델 선의 사이에 나타난다. Frings et al. 2016의 결과처럼 두 모델 중 하나를 따르지 않소 사이에 나타나는 것은 하천 유역의 메커니즘이 복합된 형태로 나타남을 지시한다. f_{Si} 의 값은 하천 유역의 근원암에서 강물로 유입된 대부분의 규소가 2차 광물 형성에 사용되었음을 지시한다. 또한 강물의 동위원소 조성이 1차적으로 점토 광물 형성의 영향을 반영하며, 지열, 황화 퇴적물, 화산과 같은 2차 요인에 의해 복합적인 조성을 보임을 나타낸다.

4.4. Ge/Si 와 Si/Cation_{sil}을 이용한 작용 메커니즘에 따른 $\delta^{30}\text{Si}$ 범위

앞서 확인해본 바와 같이 강물의 용존 규소와 양이온의 비는 풍화의 정도를 가늠해 볼 수 있고, 용존 게르마늄과 규소의 비는 생물학적 흡수와 풍화 작용의 영향을 나눠볼 수 있다. 이 두 요인의 특징을 이용하여 강물 시료들을 Ge/Si, Si/Cation_{sil} 값의 범위에 따라 영역을 구분하고 각 영역의 규소 동위원소 조성을 확인했다(Figure 17, 18, 19). 백두산 열수 시료와 천지, 장백 폭포 하부 시료는 Ge/Si 값을 고려하여 따로 나타났다. 따로 표기한 백두산 시료들은 앞서 모든 결과를 통해 보았 듯 0에 가까운 $\delta^{30}\text{Si}$ 값을 보인다. 이외의 다른 시료들은 $\delta^{30}\text{Si}$ 값이 일정 범위에서 넓게 퍼져서 나타났고, Figure 17의 기준선을 따라 나누었을 때, 각 영역에 따라 다른 풍화 과정과 영향 요인에 의해 특징적인 값의 범위를 지시할 가능성을 생각하여 이를 영역별로 $\delta^{30}\text{Si}$ 값의 범위를 비교해 보았다. Figure 17의 각 지시 값을 기준으로 하여 1차 광물의 풍화 지시 선 아래, kaolinite 형성 지시 선 오른쪽에 위치하여 가장 풍화가 많이 진행 되었을 것으로 생각되는 영역과 첫번째 영역에 비해 Si/Cation_{sil}이 상대적으로 낮고 Ge/Si 값은 비슷하게 낮은 풍화 초기 단계로 생각되는 영역으로 나누었다. 또한 두번째 영역과 같은 Si/Cation_{sil} 범위에서 Ge/Si 값이 높은 시료들을 2차 광물 지시선 아래의 영역(intermediate 한 영역으로 지정)과 2차 광물 풍화 지시선 위쪽 영역으로 나누었다.

백두산 지역까지 더해져 총 다섯 그룹으로 나뉜 시료들의 $\delta^{30}\text{Si}$ 의 값 분포는 특징하게 나누어진다고 보기 어려운 결과를 보인다(Figure 18). 풍화가 가장 많이 진행되었을 것으로 생각된 첫번째 영역과 열수의 영향을 받은 백두산 시료가 다른 영역에 비해 낮은 $\delta^{30}\text{Si}$ 값의 범위를 보이며 나눌 수 있지만 다른 영역들은 값의 범위를 특징 짓기 어렵다. 다른 두 그룹에 비해 세 그룹이 구별되지 않는 것에는 세가지의 이유가 있을 것으로 생각된다. 첫째는 4.2 절에서 보았듯 강물의 규소 동위원소 조성은 1차 적으로 암석 풍화의 영향을 나타내고 2차 요인들의 혼합 영

향에 의해 조금씩 변화된 값을 보인다. 따라서 구분되지 않는 영역들에서 2차 요인의 영향이 두드러진 시료들을 제외하고 각 영역을 비교한다면 1차 광물의 풍화와 점토 광물 형성의 영향을 나타낼 것으로 짐작할 수 있다. 두번째 원인은 여러 강들의 데이터가 다 같이 비교되어 각 지역적 영향이 혼합되었을 가능성이다. 각 하천 유역은 조금씩 다른 지질학적 기반과 식생, 생물 활동 등을 보인다. 따라서 하천 유역 별로 동위원소 조성 값이 조금씩 다른 암석 풍화의 영향을 보일 수 있다. 세번째 원인은 동일한 지점에서 계절적 차이를 보이는 시료들이 포함된 경우이다. 4.1절에서 설명한 바와 같이 계절에 따라 유량, 메커니즘의 차이가 나타나고 그에 따라 동위원소 조성이 다르게 나타난다. 따라서 각기 다른 하천 유역과 비교함에 있어 동일한 계절의 시료를 비교해야 한다. 이러한 원인들을 고려하여 Hong River의 시료들 중 low flow 시즌에 해당하는 겨울 시료들을 제외하고, 2차 요인의 영향이 구분되는 시료들을 제외하였다. 그 결과 그룹 2와 3의 범위가 조금이지만 작아진 것을 확인할 수 있다(Figure. 19). Figure 19의 각 그룹을 비교해 보면 상대적으로 처음의 결과처럼 열수의 영향을 지시하는 그룹의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값이 가장 작게 나타났다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 열수와 모암의 반응으로 모암의 조성을 나타냄을 알 수 있다. 그 다음으로 작은 $\delta^{30}\text{Si}$ 값을 보이는 그룹은 풍화의 정도가 가장 강할 것으로 짐작되는 Type 1 그룹이다. 이 영역에 속한 4개의 시료들은(TR108, RD102, RD104, RD113) 탄산염 기원의 가능성이 높게 나타난다(Moon et al., 2007; Noh et al., 2009). 이 영역의 시료들의 Ge/Si값과 기원 조성, $\delta^{30}\text{Si}$ 값을 고려하면 이 시료들은 점토 광물의 형성이나 용해의 영향보다 기본 탄산염 암의 풍화로 설명할 수 있다. 점토 광물의 형성 또는 용해가 일어났다면 $\delta^{30}\text{Si}$ 값이 증가하고 Ge/Si 값은 낮아지거나 반대의 경우를 보여야 한다. 하지만 이 시료들은 $\delta^{30}\text{Si}$ 값과 Ge/Si 값이 모두 낮은 경향을 보이고 Si/Cation_{sil} 값만 높은 경향을 보인다. 즉 이 시료들은 탄산염 기원의 비율이 높아 규산염을 제외한 다른 기원의 영향을 보정하여 상대적으로 Si/Cation_{sil} 비율이 커진 것이다. 그 다음으로 작은 $\delta^{30}\text{Si}$ 값 범위를 보인 Type 4의 경우 점토 광물 용해 또는 생물 활동의 영향을 나타낼 수

도 있지만, 지열의 영향이 두드러진 지점으로 1차 광물의 풍화 또는 생물 활동의 영향을 확인하기 어렵다. 결과들을 종합해보면 나누어진 그룹 중 두 번째와 세 번째 그룹의 값이 연구 지역에서 나타나는 1차 광물 풍화와 점토 광물 형성의 영향을 대표하는 것으로 사료되면 그 값은 대략 1 % 정도를 나타낸다. 두, 세 번째 그룹의 값들로 지역의 암석 풍화의 대표되는 값의 범위는 알 수 있지만, 실제 일어나는 작용들을 구분하는 것에는 어려움이 있다. 본 연구의 시료들은 main stream 보다 주변 지류의 시료들이 많아서 강줄기를 따라 변화 하는 과정을 보기에는 한계가 있고 전체 유역의 주 작용 메커니즘을 이해하기 어렵다. 이후 Main stream에서 계절에 따라 연구를 한다면 주변 지류의 합류에 따른 값의 변화와 강 줄기 내에서와 주변과의 반응에서 나타나는 영향들을 평가 할 수 있을 것으로 기대된다.

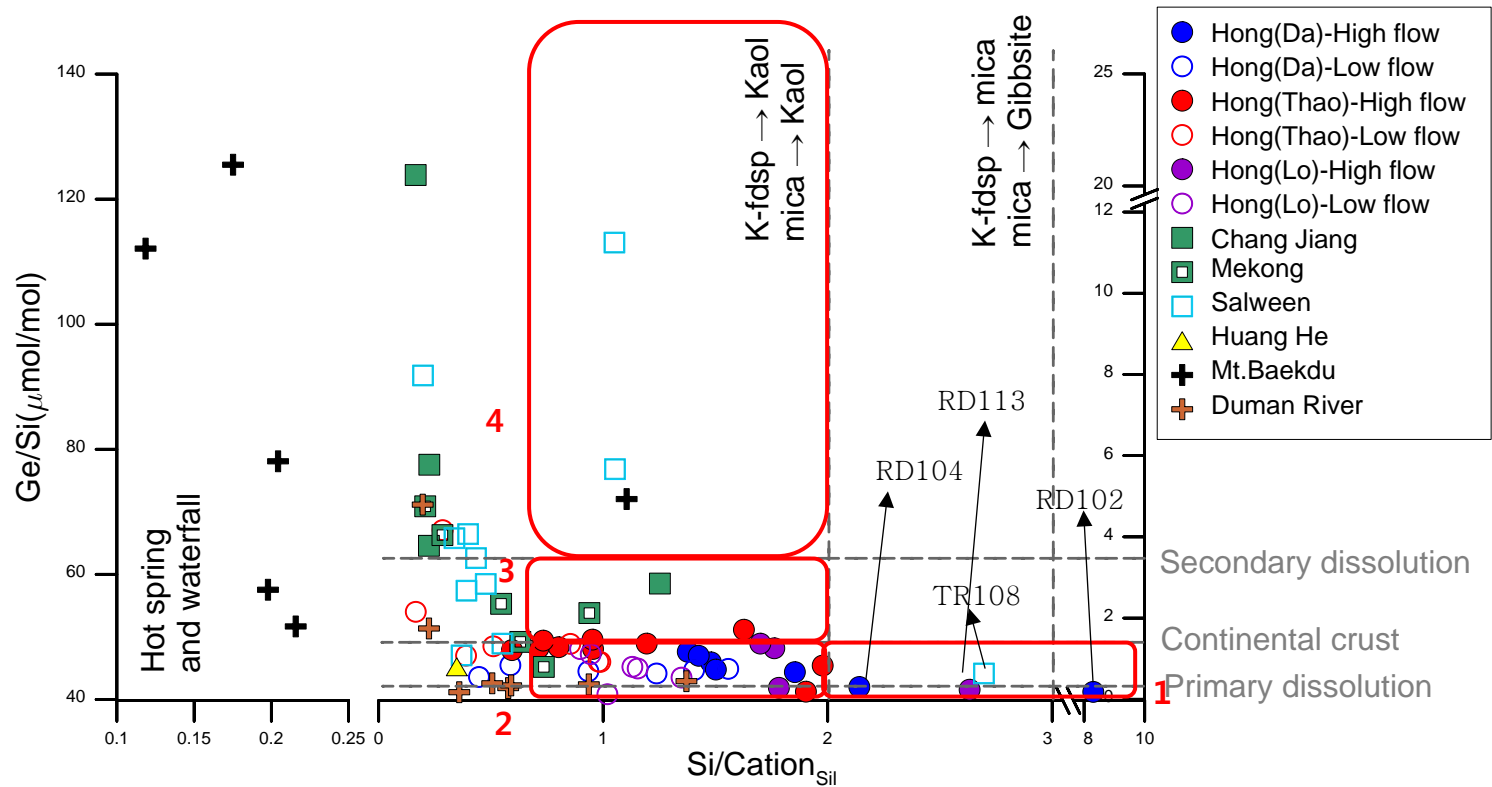


Figure 17 Ge/Si 값과 $Si/cation_{sil}$ 값을 이용해 시료들을 그룹으로 나눠서 비교할 수 있다. 각 그룹은 빨간색 숫자로 표기하였고 4개의 그룹으로 나누었다. $Si/Cation_{sil}$ 값을 기준으로 먼저 나누고 Ge/Si 값을 기준으로 나머지 세 그룹을 나누었다. 백두산 시료는 확연하게 차이가 나는 영역을 보여 열외로 나타냈다.

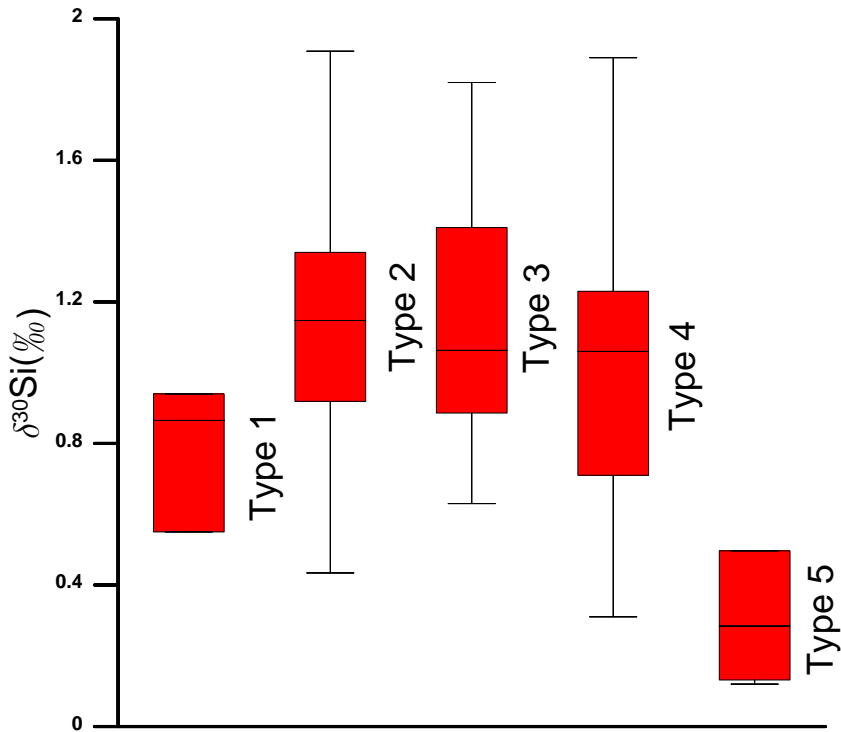


Figure 18 Figure 17에서 구별한 5개 그룹의 $\delta^{30}\text{Si}$ 의 범위를 나타냈다. 백두산 시료와 첫번째 영역을 제외한 다른 영역에서는 값의 범위가 매우 비슷하게 나타난다. 양 끝 두 그룹을 제외한 가운데 세 그룹은 지열, 황화 퇴적물, 화산과 같은 2차 요인의 영향과 다른 하천 유역의 결과를 한꺼번에 나타낸 점, 동일 지점의 계절 차이를 반영하지 않은 점에 의해 비슷한 범위를 가지는 것으로 생각된다. 각 Type의 특징은 아래에 표기하였다.

Type 1: 일차 광물의 풍화와 높은 $\text{Si}/\text{Cation}_{\text{sil}}$, 낮은 Ge/Si 값을 보이는 영역

Type 2: 일차 광물의 풍화와 낮은 $\text{Si}/\text{Cation}_{\text{sil}}$, 낮은 Ge/Si 값을 보이는 영역

Type 3: Type 2와 같은 $\text{Si}/\text{Cation}_{\text{sil}}$ 범위에서 중간 정도의 Ge/Si 값을 보이는 영역

Type 4: Type 2와 같은 $\text{Si}/\text{Cation}_{\text{sil}}$ 범위에서 높은 Ge/Si 값을 보이는 영역

Type 5: 백두산 열수의 영향을 받은 시료들로 매우 높은 Ge/Si 값을 나타내는 영역

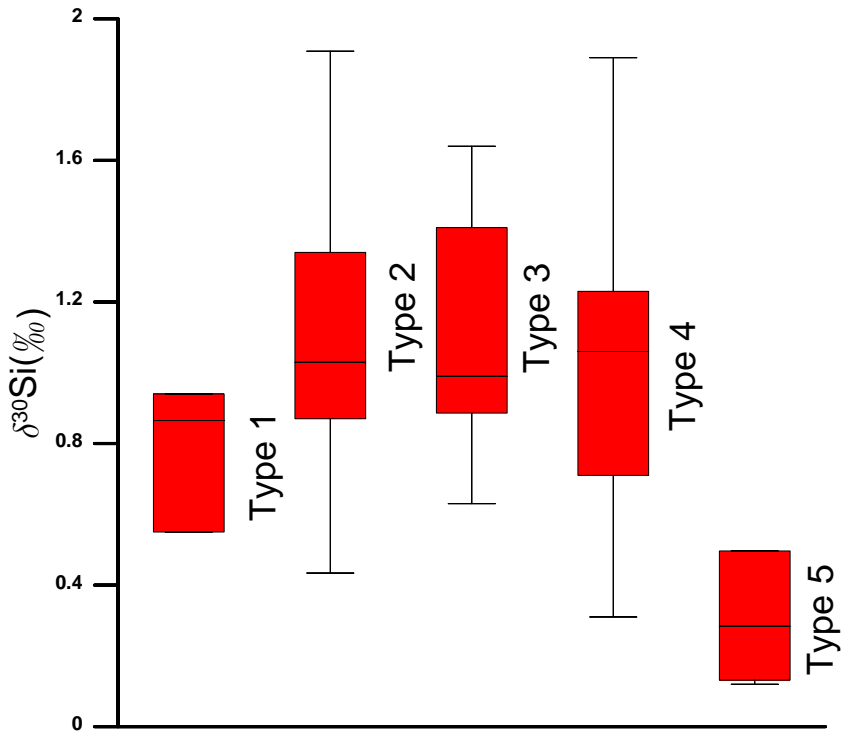


Figure 19 계절적 차이와 2차 요인의 영향을 고려한 이후의 box plot 결과.

Type 2, 3의 평균값과 범위가 이전에 비해 작아진 것을 확인할 수 있다. Type 1에서 3까지는 암석 풍화의 영향을 나타내고 Type 4는 지열, 황화 퇴적물, 화산과 같은 2차 요인의 영향이 강할 것으로 짐작된다. 가장 낮은 동위원소 조성을 보이는 Type 5는 열수의 영향을 확연하게 나타낸다. Type 1에서 3 중 Type 1은 풍화의 정도가 가장 강한 경우를 지시하고 Type 2와 3가 연구 지역의 1차 광물 풍화와 점토 광물 형성의 영향을 나타내는 것으로 추측된다. 따라서 연구 지역의 1차 광물 풍화와 점토 광물 형성의 영향을 대변하는 강물의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값은 약 1 ‰ 정도로 지칭할 수 있을 것으로 사료된다.

5. 결론

본 연구는 규소 동위원소 분석 방법 적용과 강물 조성의 해석, 두 가지의 목적을 가지고 진행했다. 최근 사용되고 있는 황산이온 도핑 방법이 황산 이온의 농도가 높은 시료에 적용가능한지와 분석 시에 어떠한 문제가 발생하고 해결책은 무엇인지 실험했다. 또한 하천 유역의 각기 다른 요인들에 의한 규소 동위원소 조성 변화를 비교하고 이 중 1차광물 풍화와 점토 광물 형성의 영향을 특정 범위 값으로 지정할 수 있는지 확인했다.

기기 바탕 값이 시료 신호 세기의 1% 이상인 경우 시료의 동위원소 비가 기기 바탕 값의 영향으로 제 값을 나타내지 못했다. 특히 ^{30}Si 신호는 바탕 신호에 나타나는 간섭 영향으로 더 큰 변화를 보였다. 이런 영향은 바탕 값 보정을 통해 제거할 수 있었고 이를 통해 시료의 실제 동위원소 조성 값을 구할 수 있었다. 한 가지 유의할 점은 측정된 바탕 신호가 흔들린 경우 보정 시에 시료 값에 영향을 주기 때문에 분석 기간 동안 지속적인 바탕 신호 모니터링이 필요하다는 점이다. 황산이온이 시료에 존재한다면 시료의 신호 세기와 동위원소 조성을 증가시키는 것을 확인했다. 또한 표준 시료들에 동일한 양의 황산이온을 도핑 하여 문헌의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값을 재현할 수 있었다. 황산이온의 농도가 높은 강물시료들도 황산이온 도핑방법으로 분석할 수 있었지만, 분석 값의 오차 범위와 도핑의 양에 있어서 문제가 있었다. 기존 농도 대비 도핑의 양을 증가시키면 기기 내부에 악영향을 주었고, 양을 비슷하게 설정할 경우 각각의 시료들 사이에 비율이 조금씩 차이가 생겨서 오차의 범위가 커졌다. 따라서 적정 도핑 양을 설정하고, 분석 사이사이에 기기 내부를 세척해준다면 황산이온의 농도가 높은 시료에도 도핑 방법을 적용 가능할 것으로 사료된다.

강물의 용존 규소의 동위원소 조성과 농도, 용존 양이온과의 관계는 연구 지역의 강물 시료들이 보고된 여러 강물들의 동위원소 조성 범위와 유사함을 지시했고, 대부분의 시료들이 1차 광물의

풍화와 점토 광물 형성 초기 단계임을 나타냈다. 또한 용존 게르마늄과의 관계는 일부 시료가 해당 지점의 특징적인 열수, 지열 (Geothermal), 황화 퇴적물, 화산, 인간 활동의 등의 영향을 받았음을 나타냈다. 또한 계절에 따라 다른 유량에 의해 유량이 많은 여름철에 동위원소 조성이 낮은 결과를 나타냈다. 시료들의 동위원소 조성은 용존 규소의 잔류량(silica fraction, fSi)을 이용한 비교에서는 연구 지역의 동위원소 분별 작용이 Steady-state, Rayleigh fractionation 모델 둘 중 한 가지 경향을 나타내기 보다는 두 가지가 혼합된 영향을 받았음을 시사했다. 또한 기존 문헌들과 동일하게 두 모델의 사이 영역에 시료들이 나타나는 것으로 보아 1차 광물의 풍화로 강물로 유입된 규소가 2차 광물 형성에 거의 모두 사용이 되었고, 강물의 동위원소 조성이 1차 적으로 암석 풍화와 점토 광물 형성의 영향을 나타낼 수 있었다. 하지만 열수 작용, 지열의 영향, 황화 퇴적물, 화산 등의 2차적 요인의 영향으로 점토 광물 형성의 영향은 가려지게 되어 1차 광물 풍화와 점토 광물 형성의 영향을 직접적으로 확인하기 어려웠다. 따라서 시료들 중 2차적 요인의 영향이 적은 시료들을 구분하고 계절적 차이를 제거한다면 1차 광물 풍화와 점토 광물 형성의 영향을 확인가능 할 것으로 짐작할 수 있다. 이를 적용하였을 때 본 연구 지역에서는 강물의 $\delta^{30}\text{Si}$ 값 $\sim +1\%$ 가 1차 광물 풍화와 점토 광물 형성의 영향일 것으로 추측된다. 이처럼 강물의 규소 동위원소 조성은 1차 적으로 암석 풍화의 영향을 나타내기 때문에 동일한 계절의 시료에서 2차적 요인의 영향을 제거하고 비교한다면 각 하천 유역의 점토 광물 형성의 영향을 확인할 수 있을 것이다. 또한 이번 연구에서는 나타나지는 않았지만, 강물의 pigment data, Chl-a data 등과 같은 생물 활동의 지표를 같이 비교한다면 생물의 영향을 평가할 수 있을 것이고, 상대적으로 Ge의 농도가 높은 시료들이 얼마나 생물에서 기원한 것인지 비교해볼 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- Abraham, K., Opfergelt, S., Fripiat, F., Cavagna, A.-J., Jong, J.T.M.d., F.Foley, S., Andre, L., 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, 193-202.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C., Garrels, R.M., 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science* 283, 641-683.
- Berner, R. A. (1997). "The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO₂." *Science* 276(5312): 544-546.
- Blass, A., Bigler, C., Grosjean, M., Sturm, M., 2007. Decadal-scale autumn temperature reconstruction back to AD 1580 inferred from the varved sediments of Lake Silvaplana (southeastern Swiss Alps). *Quaternary Research* 68, 184-195.
- Bluth, G.J.S., Kump, L.R., 1994. Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2341-2359.
- Cardinal, D., Alleman, L.Y., de Jong, J., Ziegler, K., André, L., 2003. Isotopic composition of silicon measured by multicollector plasma source mass spectrometry in dry plasma mode. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18, 213-218.

Cardinal, D., Gaillardet, J., Hughes, H.J., Opfergelt, S., André, L., 2010. Contrasting silicon isotope signatures in rivers from the Congo Basin and the specific behaviour of organic-rich waters. *Geophysical Research Letters* 37, n/a–n/a.

Chen, J., Li, J., Tian, S., Kalugin, I., Darin, A., Xu, S., 2012. Silicon isotope composition of diatoms as a paleoenvironmental proxy in Lake Huguangyan, South China. *Journal of Asian Earth Sciences* 45, 268–274.

Cornelis, J.T., Delvaux, B., Cardinal, D., André, L., Ranger, J., Opfergelt, S., 2010. Tracing mechanisms controlling the release of dissolved silicon in forest soil solutions using Si isotopes and Ge/Si ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3913–3924.

Cornelis, J.T., Delvaux, B., Georg, R.B., Lucas, Y., Ranger, J., Opfergelt, S., 2011. Tracing the origin of dissolved silicon transferred from various soil–plant systems towards rivers: a review. *Biogeosciences* 8, 89–112.

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, 1–8.

Ding, T., Wan, D., Wang, C., Zhang, F., 2004. Silicon isotope compositions of dissolved silicon and suspended matter in the Yangtze River, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 205–216.

Ding, T.P., Gao, J.F., Tian, S.H., Wang, H.B., Li, M., 2011. Silicon isotopic composition of dissolved silicon and suspended particulate matter in the Yellow River, China, with implications for the global silicon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 6672–6689.

Dupré, B., Dessert, C., Oliva, P., Goddérès, Y., Viers, J., François, L., Millot, R., Gaillardet, J., 2003. Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 1141–1160.

Engström, E., Rodushkin, I., Ingri, J., Baxter, D.C., Ecke, F., Österlund, H., Öhlander, B., 2010. Temporal isotopic variations of dissolved silicon in a pristine boreal river. *Chemical Geology* 271, 142–152.

Fontorbe, G., De La Rocha, C.L., Chapman, H.J., Bickle, M.J., 2013. The silicon isotopic composition of the Ganges and its tributaries. *Earth and Planetary Science Letters* 381, 21–30.

Frings, P.J., Clymans, W., Fontorbe, G., De La Rocha, C.L., Conley, D.J., 2016. The continental Si cycle and its impact on the ocean Si isotope budget. *Chemical Geology* 425, 12–36.

Froelich, P.N., Blanc, V., Mortlock, R.A., Chillrud, S.N., Dunstan, W., Udomkit, A., Peng, T.H., 1992. River Fluxes of Dissolved Silica to the Ocean Were Higher during Glacials: Ge/Si In Diatoms, Rivers, and Oceans. *Paleoceanography* 7, 739–767.

Geilert, S., Vroon, P.Z., Keller, N.S., Gudbrandsson, S., Stefánsson, A., van Bergen, M.J., 2015. Silicon isotope fractionation during silica precipitation from hot-spring waters: Evidence from the Geysir geothermal field, Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 164, 403–427.

Georg, R.B., Reynolds, B.C., Frank, M., Halliday, A.N., 2006a. Mechanisms controlling the silicon isotopic compositions of river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 249, 290–306.

Georg, R.B., Reynolds, B.C., Frank, M., Halliday, A.N., 2006b. New sample preparation techniques for the determination of Si isotopic compositions using MC-ICPMS. *Chemical Geology* 235, 95–104.

Gross, C.T., McIntyre, S.M., Houk, R.S., 2009. Reduction of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry by flow injection with an unshielded torch. *Analytical Chemistry* 81, 4898–4905.

Han, Y., Huh, Y., 2009. A geochemical reconnaissance of the Duman (Tumen) River and the hot springs of Mt. Baekdu (Changbai): Weathering of volcanic rocks in mid-latitude setting. *Chemical Geology* 264, 162–172.

Han, Y., Huh, Y., Derry, L., 2015. Ge/Si ratios indicating hydrothermal and sulfide weathering input to rivers of the Eastern Tibetan Plateau and Mt. Baekdu. *Chemical Geology* 410, 40–52.

Hughes, H.J., Delvigne, C., Korntheuer, M., de Jong, J., Andre, L., Cardinal, D., 2011a. Controlling the mass bias introduced by anionic and organic matrices in silicon isotopic measurements by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26, 1892–1896.

Hughes, H.J., Sondag, F., Cocquyt, C., Laraque, A., Pandi, A., André, L., Cardinal, D., 2011b. Effect of seasonal biogenic silica variations on dissolved silicon fluxes and isotopic signatures in the Congo River. *Limnology and Oceanography* 56, 551–561.

Hughes, H.J., Bouillon, S., André, L., Cardinal, D., 2012. The effects of weathering variability and anthropogenic pressures upon silicon cycling in an intertropical watershed (Tana River, Kenya). *Chemical Geology* 308, 18–25.

Hughes, H.J., Sondag, F., Santos, R.V., André, L., Cardinal, D., 2013. The riverine silicon isotope composition of the Amazon Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121, 637–651.

Kurtz, A.C., Derry, L.A., Chadwick, O.A., 2002. Germanium–silicon fractionation in the weathering environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1525–1537.

Lugolobi, F., Kurtz, A.C., Derry, L.A., 2010. Germanium–silicon fractionation in a tropical, granitic weathering environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1294–1308.

Moon, S., Huh, Y., Qin, J., van Pho, N., 2007. Chemical weathering in the Hong (Red) River basin: Rates of silicate weathering and their controlling factors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1411–1430.

Noh, H., Huh, Y., Qin, J., Ellis, A., 2009. Chemical weathering in the Three Rivers region of Eastern Tibet. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1857–1877.

Oelze, M., von Blanckenburg, F., Hoellen, D., Dietzel, M., Bouchez, J., 2014. Si stable isotope fractionation during adsorption and the competition between kinetic and equilibrium isotope fractionation: Implications for weathering systems. *Chemical Geology* 380, 161–171.

Oelze, M., von Blanckenburg, F., Bouchez, J., Hoellen, D., Dietzel, M., 2015. The effect of Al on Si isotope fractionation investigated by silica precipitation experiments. *Chemical Geology* 397, 94–105.

Opfergelt, S., Delmelle, P., 2012(a). Silicon isotopes and continental weathering processes: Assessing controls on Si transfer to the ocean. *Comptes Rendus Geoscience* 344, 723–738.

Opfergelt, S., Georg, R.B., Delvaux, B., Cabidoche, Y.M., Burton, K.W., Halliday, A.N., 2012(b). Silicon isotopes and the tracing of desilication in volcanic soil weathering sequences, Guadeloupe. *Chemical Geology* 326–327, 113–122.

Raven, J.A., Edwards, D., 2001. Roots: evolutionary origins and biogeochemical significance. *Journal of Experimental Botany* 52, 381–401.

Reynolds, B.C., Georg, R.B., Oberli, F., Wiechert, U., Halliday, A.N., 2006. Re-assessment of silicon isotope reference materials using high-resolution multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21, 266–269.

Reynolds, B.C., Aggarwal, J., Andre, L., Baxter, D., Beucher, C., Brzezinski, M.A., Engstrom, E., Georg, R.B., Land, M., Leng, M.J., Opfergelt, S., Rodushkin, I., Sloane, H.J., van den Boorn, S.H.J.M., Vroon, P.Z., Cardinal, D., 2007. An inter-laboratory comparison of Si isotope reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 22, 561–568.

Roseacute, n, P., Hall, R., Korsman, T., Renberg, I., 2000. Diatom transfer-functions for quantifying past air temperature, pH and total organic carbon concentration from lakes in northern Sweden. *Journal of Paleolimnology* 24, 109–123.

Stallard, R.F., Edmond, J.M., 1987. Geochemistry of the Amazon: 3. Weathering chemistry and limits to dissolved inputs. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 92, 8293–8302.

Sun, X., Andersson, P., Humborg, C., Gustafsson, B., Conley, D.J., Crill, P., Mörth, C.M., 2011. Climate dependent diatom production is preserved in biogenic Si isotope signatures. *Biogeosciences* 8, 3491–3499.

Tan, S.H., Horlick, G., 1987. Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2, 745–763.

Tréguer, P., Nelson, D.M., Van Bennekom, A.J., DeMaster, D.J., Leynaert, A., Quéguiner, B., 1995. The silica balance in the world ocean: A reestimate. *Science* 268, 375–379.

van den Boorn, S.H.J.M., Vroon, P.Z., van Belle, C.C., van der Wagt, B., Schwieters, J., 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, 734.

van den Boorn, S.H.J.M., Vroon, P.Z., van Bergen, M.J., 2009. Sulfur-induced offsets in MC-ICP-MS silicon-isotope measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24, 1111–1114.

Yang, L., Zhou, L., Hu, Z., Gao, S., 2014. Direct determination of Si isotope ratios in natural waters and commercial Si standards by ion exclusion chromatography multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 86, 9301–9308.

Zambardi, T., Poitrasson, F., 2010. Precise determination of silicon isotopes in silicate rock reference materials by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 35, 89–99.

Abstract

Evaluation of silicon isotopic composition in weathering environments by analysis of river dissolved silicon of Asian rivers

Seunghye Kim

College of Natural Science

School of Earth and Environmental Science

The Graduate School

Seoul National University

The biogeochemical cycle of silicon is tied to the carbon cycle through long term weathering of silicate rocks and short term cycling by phytolith and microbes. This study was conducted to investigate whether the sulfate ion doping method is applicable to samples with high sulfate ion concentration. The final goal is to define the effect of silicate rock weathering on the dissolved silicon isotopic composition in headwater of Yellow (Huang He), Yangtze (Chang Jiang), Mekong, Salween, and Red rivers draining the eastern Tibetan Plateau and the Mt. Baekdu and Duman River draining the Mt. Baekdu. The Si/Cation and Ge/Si values of the previous literature reported in the same study area were used to distinguish the effects of silicate weathering, biological activity and hot spring. In the result of method experiments, the isotopic composition of samples before and after the blank correction and the sulfate ion doping showed a difference of about 0.3 ‰. If the blank signal intensity is more than 1% of the sample, we can analyze the sample's isotopic composition more accurately by the blank correction. It was

also confirmed that the effect of sulfate ion could be removed by using a doping method even for a sample having a high sulfate ion concentration. The $\delta^{30}\text{Si}$ values of the river samples analyzed by this method ranged from a minimum of 0.12 ‰ (Mt.Baekdu hydrothermal sample) to a maximum of 1.91 ‰ (downstream of the Duman River), and most of the samples ranged from 0.6 to 1.6 ‰. Through comparison of $\delta^{30}\text{Si}$ and Si/Cation, Ge/Si values, the river samples could be divided into hydrothermal effects and primary mineral weathering–clay formation. The effects of geothermal, sulfide deposits and volcanos were also confirmed. The influence of hydrothermal fluids is clearly distinguished by very low Si / Cation, $\delta^{30}\text{Si}$ values and very high Ge / Si values. Most of the samples affected by primary mineral weathering–clay formation showed a range of $\delta^{30}\text{Si}$ 0.6 to 1.91 ‰ and a gradual increase in Si/Cation and a low Ge/Si value depending on the degree of weathering. The range of $\delta^{30}\text{Si}$ values of the groups divided by the effects was not clearly distinguished, except for the two groups, which were assumed to have the strongest weathering degree and affected by hydrothermal fluids. Among the samples of the indistinguishable group, we can estimate the effect of primary mineral weathering and clay formation by excluding samples affected by secondary factors, and then the $\delta^{30}\text{Si}$ value about 1‰ can be estimated by the primary mineral weathering and clay formation in the study area.

Keywords: Silicon isotope ($\delta^{30}\text{Si}$), MC–ICP–MS, Sulfate doping, Blank correction, Ge/Si, silicate weathering

Student Number: 2015–22655