

## 암석 용해방법에 따른 미량원소 분석결과 비교

최만식 · 정창식 · 박계현

Korea Basic Science Center, Taejeon 305-333, Korea

**요 약:** 암석의 용해 방법에 따른 미량원소 분석결과를 비교해 보기 위해 미국 지질조사소의 암석 표준시료 3종류(G-2, W-2, BHVO-1)를 비이커-가열판법, 마이크로파 오븐법, 알칼리 용융법으로 용해시켜 유도결합 플라즈마 질량분석기를 사용, 각각의 미량원소 농도를 측정하여 용해 방법에 따른 차이를 살펴보았다. 전체적으로 보아 비이커-가열판법으로 용해시킨 경우와 마이크로파 오븐법으로 용해시킨 경우는 비슷한 분석결과를 보인다. 알칼리 용융법을 사용하여 용해시킨 경우 높은 온도 때문에 Pb, Cu, Rb 등의 휘발성 원소 상당 부분이 손실된다. 산분해법의 경우 Zr, Hf 등의 원소가 저어콘 등의 불용성 광물에 농집되어 있을 때에는 광물들의 불충분한 용해로 인해 측정 농도가 낮게 나타난다. 희토류 원소 분석결과는 시료 용해 방법 사이에 차이가 없었으며 추천치와 대체로 일치하였으나 알칼리 용융법의 경우 큰 희석인자로 인한 측정상의 문제점이 일부 있었다.

**핵심어:** 용해 방법, 미량원소 분석, 휘발성 원소, 불용성 광물

### 서 언

미량원소는 암석의 진화과정 동안 비교적 체계적으로 거동하기 때문에 암석의 성인론적인 연구에 광범위하게 활용된다(Hanson, 1980; Wilson, 1989). 암석 중의 미량 원소를 분석하기 위해서는 대개의 경우 고체 시료를 용액으로 만드는 과정이 필요하고, 분석 방법에 따라 적절한 용해 방법이 다를 수 있다.

고체시료를 용해시키는 방법은 비이커-가열판 용해법(open beaker method), 고압용기를 사용하는 방법(high pressure bomb), 알칼리 용융법 및 마이크로파 오븐법(microwave digestion method) 등으로 나누어 진다(Sulcek and Povondra, 1989). 최근에 개발된 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(inductively coupled plasma mass spectrometer)는 측정 하한이 매우 낮고(분광법에 비하여 100배 이상) 여러 원소를 짧은 시간내에(보통 1~2분) 동시에 측정할 수 있기 때문에 암석이나 광물의 미량 원소 측정에는 매우 유용한 기기이다(Taylor and Garbarino, 1992). 특히 지질학적으로 중요시되는 희토류 원소에 대해 분석 감도가 뛰어나 화학적 분리 및 농축없이 운석의 농도까지 측정할 수 있다(Jarvis, 1988). 따라서 암석의 용해 방법에 따른 미량 원소 분석 결과를 비교하는데 좋은 분석 방법이 될 수 있다.

그러나 이 분석 방법은 용해 시료 중의 용존 고체량이 제한되고(0.2% 이하), 용존 고체량이 클 때

감도가 감소하거나 증가되며(matrix effects; Olivares and Houk, 1986), 용해 과정 중 사용한 시약에 의해 형성된 다원자 간섭 현상이 있으므로 미량 원소 분석 시 이들에 대해 고려해야 한다. 또한 이 기기는 동시 다원소 분석용이기 때문에 한가지 용해방법에 의해 시료를 용액으로 만들어 여러 원소를 분석할 경우 분석 대상 원소에 따라 결과의 정확도와 정밀도가 영향을 받을 가능성이 크다. 따라서 상기한 각 용해 방법으로 시료를 용해시켜 여러 원소를 동시에 정량하였을때 분석 대상 원소에 따라 어떤 결과를 보이는지 알아볼 필요가 있다.

이 연구에서는 암석의 용해 방법에 따라 미량원소 분석결과가 어떻게 영향을 받는지를 살펴 본다. 이를 위해 먼저 화학 조성이 다양한 암석 표준 시료를 골라 상기한 각 용해법으로 용액화한 후 유도결합 플라즈마 질량분석기로 분석하였다.

### 실험방법 및 분석방법

#### 실험방법

고체 시료의 다른 결과 비교를 위하여 용해 방법을 크게 알칼리 용융법과 산분해법으로 구분하고 산분해법은 비이커-가열판법과 마이크로파 오븐법으로 나누어 실험하였다. 고체 시료를 용해시킬 때 제일 먼저 고려해야 할 사항은 시료 자체의 특성이다.

용해 방법에 즉 석회암 같은 시료는 산에 쉽게 녹지만 사문암 같은 암석 시료는 매우 용해하기 어렵다. 또한 Zr을 주로 함유한 저어콘 같은 광물은 그 풍화 정도에 따라 산에 분해되는 정도가 다르다. 따라서 암석의 종류에 따라 적절한 용해방법을 선택하여야 하며 이번 연구에서는 같은 용해 방법으로 여러 다른 특성을 지닌 암석시료들을 처리하였다. 선택한 시료는 미국 지질 조사소의 표준 물질들이며 시료 종류는 화강암(G-2), 휘록암(W-2), 현무암(BHVO-1)의 3종이었다. 표 1에 표준시료 각각의 암종과 근원지가 기재되어 있다. 표준 물질은 60°C에서 건조시킨 다음 건조기에서 방냉 후 0.1g 정도를 천칭하여 용해시켰다. 사용한 시약은 머어크(Merck)사의 GR급이었으며 실험에 사용된 테플론 용기 및 유리 용기는 사용전에 질산 및 염산에 담구어 놓았다가 초순수물(18 M $\Omega$  이상)로 깨끗이 헹구어 청정실험대(clean bench)에서 말린 후 사용하였다.

**Table 1.** Sources of selected U.S.G.S. rock standards

Name	Sources
G-2 (Granite)	Sullivan Quarry, Bradford,
W-2 (Diabase)	Bill Run Quarry, VA, USA
BHVO-1 (Basaltic Lava)	Kilauea caldera, Kilauea volcano, Hawaii

### 비이커-가열판 방법

0.1g 정도의 시료를 50 ml 테플론 비이커에 넣고 불산, 질산 및 과염소산의 비율이 4:4:1인 혼합산 4 ml를 첨가한다. 비이커를 살며시 흔들어서 산과 시료를 혼합한 후 가열판에 놓고 약 200°C 정도에서 가열한다. 비이커 바닥에 하얀 결정들이 보일 때까지 산을 증발시키고 다시 2 ml의 혼합산을 첨가한다. 이같은 과정을 4번 반복하고 마지막에는 거의 건조상태까지 증발시킨다. 여기에 1% 질산 수 ml를 넣고 100°C 이하에서 20분 정도 가열한다. 시료를 식힌 후 1% 질산 용액으로 100 g이 되게끔 희석하였으므로 이때의 희석 배율은 약 1:1000이고 사용한 산의 총량은 16 ml 정도였다.

### 마이크로파 오븐법

이탈리아 Milestone사의 마이크로파 오븐(MLS-1200 모델)과 고압용(최대 약 3000 psi) 용기(HPV80

Capping Module 100) 모델을 이용하여 일정한 토크로 잠그고 열었다. 고압용 용기에 45 ml 내부 PTFE 재질 용기(insert)를 넣고 시료 약 0.1 g을 넣는다. 질산과 과염소산을 각각 2 ml, 0.5 ml씩 넣고 뚜껑을 닫은 다음 6개의 용기를 동시에 텀테이블에 넣고 마이크로파 오븐에 장착시킨다. 150 W에서 2분, 300 W에서 10분, 600 W에서 10분 동안 오븐을 가동시키고 얼음 탱크에서 식힌 다음 뚜껑을 열고 불산 2 ml를 추가하여 다시 오븐에 넣어 300 W에서 10분, 600 W에서 10분 동안 가동시킨 후 얼음 탱크에서 다시 냉각시킨다. 뚜껑을 열고 내부 용기를 가열판 위에 얹어 용액을 증발시킨다. 거의 건조 상태에서 질산 2 ml를 추가하여 잔류 불산을 증발시키고 남은 시료를 용해시킨다. 다시 가열판에서 용액을 증발시키고 1% 질산 수 ml를 넣어 100°C 이하에서 가열하면서 투명한 고체를 용해시킨다. 1% 질산으로 100 g이 되게끔 희석하였고 이때 희석 배율은 약 1:1000이었으며 사용한 산의 총량은 6.5 ml였다.

### 알칼리 용융법

지질 시료의 용융에 사용되는 알칼리 용제는 리튬메타보레이트(LiBO<sub>2</sub>), 리튬테트라보레이트(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 수산화나트륨(NaOH), 과산화나트륨(Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 및 수소불화칼륨(KHF<sub>2</sub>) 등이 있으며 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용하여 분석할 때에는 리튬메타보레이트(Totland *et al.*, 1992) 및 과산화나트륨(Longerich *et al.*, 1990)이 사용된다. 알칼리 용융은 불용성 광물의 용해에 특히 효과적이나 기기 사용시 총 용존 고체의 양이 증가하여 희석 배율이 커지며 알칼리 금속이 많이 추가되므로 여러가지 분자 간섭효과가 나타나게 된다(Date and Jarvis, 1989). 또한 알칼리 용제에 여러 불순물(특히 Zn, Cu 등)이 있고 용융시 휘발성이 큰 원소들은 휘발될 가능성이 있어 원소 및 시료 종류에 따라 분석 결과에 차이가 있으리라 예상된다. 시료 0.15 g과 용제 0.75 g을 백금 도가니에 넣고 자동 용융기(automatic bead machine, Claisse Fluxer 모델)에서 20분간 가열하여(온도 약 1000°C) 유리용액으로 만들고 2 M 질산 용액 50 ml를 담은 유리(Pyrex) 비이커에 따른다. 자석 교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 유리를 용액에 완전히 녹게한다. 류 시료가 백금 도가니에 남아있을 때에는 도가니에 2 M 질산 수십 ml를 넣고 가열판에서 가열하여 용

해시키고 위 비이커에 합친다. 폴리에틸렌 병에 1% 질산을 사용하여 200 g으로 희석하고 측정할 때 다시 5배 희석하여 측정한다. 이때 시료에 대한 희석 비율은 약 1 : 6600이 된다.

**분석방법**

분석에 사용된 기기는 VG Elemental 사의 PQII + 모델로서 분석조건은 표 2와 같다. 기기 감도는

**Table 2.** Analytical conditions of ICP/MS

	Model	VG PQII+
RF Power	Input	1.3 kW
	Reflected	<5 W
Ar gas	Coolant	12 l/min
	Auxiliary	0.6 l/min
	Nebulizer	0.8 l/min
Sample flow rate		0.7 ml/min
Scanned mass region		44~240.5 amu
Skip scan region		47~50.5 amu
		53.5~58 amu
		78~81 amu
Total aquisition time		66 sec/run

<sup>115</sup>In에 플라즈마 위치와 렌즈 전압을 최적화하였으며 <sup>59</sup>Co와 <sup>208</sup>Pb을 고려하여 감도 분포가 질량수에 비교적 고르게 분포하도록 조절하였다. 측정원소는 Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Hf, Pb, Th, U 및 희토류원소(La의 12개 원소)였다. 각 원소의 동위원소 중에서 자연상태의 산출정도가 가장 큰 질량수나 또는 간섭이 없는 질량수를 선택하여 분석하였으며, Eu은 질량수 151과 153에서 얻어진 값을 평균하여 사용하였다. 표 3에 측정원소의 질량수 및 측정하한이 제시되어 있다. 기기의 측정하한(1% 질산용액 사용)과 각 용해방법에 따른 측정하한(3×공시료의 표준편차)을 보면 희석배수가 큰 알칼리 용융법의 측정하한이 제일 높다는 것을 알 수 있다. 또한 마이크로파 오븐법에 비해 비이커-가열판법이 산을 더 많이(16 ml) 사용하므로 측정하한이 더 높다. 표준 용액은 SPEX 플라즈마급 1000 ppm 용액을 50 µg/l의 일정 농도로 혼합 희석하여 사용하였고 시료 7개당 검정선을 다시 작성하여 시료의 농도를 계산하였다.

기기의 감도 변화나 시료에 의한 분석과정 중 감도변화(matrix effect)는 내부 표준 물질을 이용하여

**Table 3.** Selected mass numbers and detection limits

Elements	Mass	IDL* (µg/l)	LOQ**(µg/g)		
			Open	Microwave	Fusion
Cr	52	0.5	2	1.6	20
Co	59	0.07	0.5	0.2	3
Ni	60	0.4	2.5	1.3	20
Cu	63	0.1	0.6	0.1	7
Zn	66	0.4	6.7	1.3	10
Rb	85	0.07	0.3	0.2	10
Sr	88	0.1	0.5	0.3	5
Y	89	0.02	0.4	0.04	5
Zr	90	0.07	0.3	0.2	10
Nb	93	0.04	0.1	0.1	1
Cs	133	0.05	0.1	0.1	2
Ba	137	0.1	1.6	0.3	6.5
Hf	178	0.04	0.3	0.1	1
Pb	208	0.01	0.3	0.4	1.5
Th	232	0.04	0.3	0.1	0.9
U	238	0.02	0.1	0.06	0.3
La	139	0.01	0.03	0.05	1.5
Ce	140	0.02	0.4	0.06	4
Pr	141	0.02	0.4	0.06	2
Nd	146	0.1	0.4	0.4	4
Sm	152	0.03	0.2	0.09	2
Eu	151	0.02	0.2	0.07	2
	153				
Gd	158	0.07	0.2	0.2	1
Tb	159	0.07	0.2	0.02	2.5
Dy	162	0.07	0.2	0.09	2.5
Ho	165	0.03	0.05	0.1	1.5
Er	166	0.03	0.1	0.1	1.5
Yb	174	0.03	0.1	0.1	2
Lu	175	0.02	0.08	0.05	0.2

\*IDL; Instrumental detection limits using 1% nitric acid blank and 10 µg/l mixed standard.

\*\*LOQ; Limits of quantitation are 10 times standard deviation of blank concentration after five measurements.

보정하였으며 내부 표준 물질은 전 질량범위에 걸쳐 분포하도록 3개(<sup>73</sup>Ge, <sup>115</sup>In, <sup>208</sup>Tl)를 선택하였다. 실제 분석과정에서 1% 질산 수용액과 시료 용액 사이의 내부 표준 물질의 감도 변화는 최대 약 20% 정도였으며 PQII+ 기기 프로그램으로 보정하였다.

**결과 및 토의**

각 표준시료를 용해방법에 따라 두 개씩 분석하였으며 그 결과와 NOAA(1989)가 보고한 표준시료의 추천값 및 오차 범위를 표 4에 나타내었다. 이 논문에서는 분석 대상 원소를 3부분으로 나누어 기술하였다. 즉 Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb과 같이 비교적

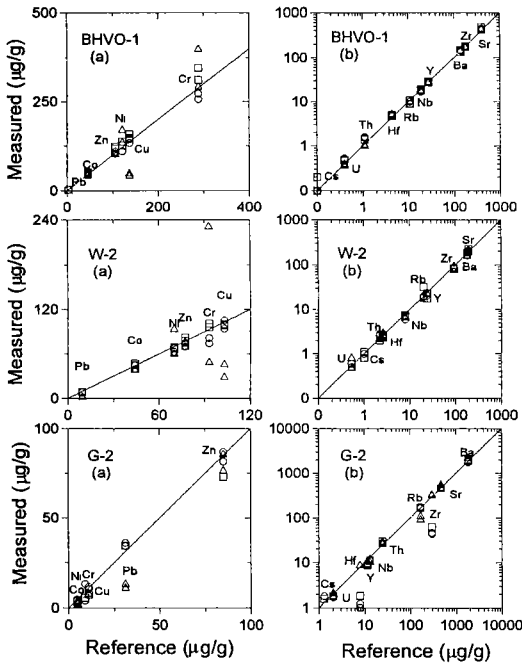


Fig. 1. Measured concentrations of trace elements are compared with reference values. Group 1 elements are in (a) and group 2 elements in (b). Solid lines represent 1:1. Symbols are as follows; open beaker-circle, microwave-square, and alkali fusion-triangle.

호정적이거나 친동(chalcophile) 원소를 한 부분으로 묶고(1군), Rb, Sr, Cs, Ba 등의 알칼리금속 및 알칼리 토금속 원소와 Y, Zr, Nb, Hf, Th, U 등의 불호정 친지각원소를 다른 하나로 구분하였다(2군). 또 희토류 원소는 그 화학적 유사성 및 암석 생성, 변화시의 체계적 거동 때문에 대부분의 경우 따로 기술되므로 여기서도 따로 구분하여 설명하였다. 그림 1의 (a)는 1군 원소, (b)는 2군 원소에 대해 분석치와 추천값을 도시하여 비교하였고, 그림 2는 희토류 원소에 대해서 분석치와 추천값의 관계를 운석의 희토류 농도로 표준화하여 비교하였다. 그림 1에는 1:1 관계직선이 같이 표시되어 있으며 그림 2에는 추천값의 오차범위를 함께 나타내었다.

미량 원소의 분석 결과를 비교하기 위해서는 고체 시료의 용해 시 사용 시약 및 용기에 의한 오염 문제, 용해시 불완전 용해 및 휘발에 의한 손실 그리고 기기 측정시 간섭 물질에 의한 영향을 고려하여야 한다.

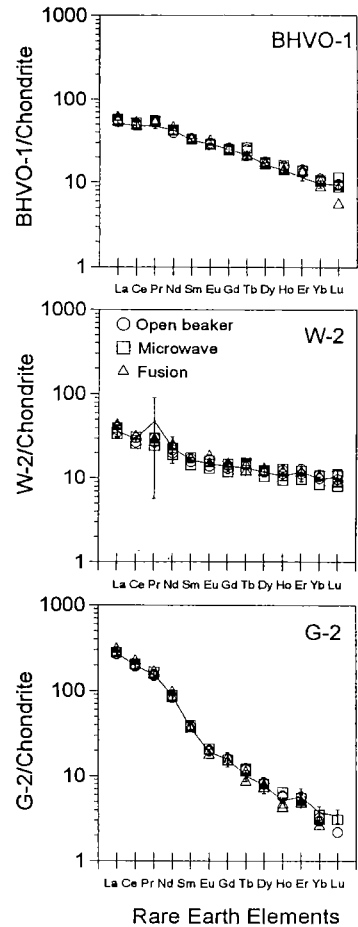


Fig. 2. Comparison of measured and reference values with chondrite normalized patterns. Normalization values of rare earth element are those of recommended chondrite from Boynton (1984). Solid lines show reference values and tolerance limits ( $2\sigma$ ).

1군 원소 (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb)

비이커-가열판법과 마이크로파 오븐법은 서로 유사한 분석결과를 보이며 추천값과 비교해서도 Cr을 제외하고는 정확도 및 상대표준편차가 농도에 따라서 차이가 있지만 대개  $\pm 15\%$  이내로 비교적 부합된다. 그러나 산분해법과 알칼리 용융법을 비교해 보면 Cu, Pb의 농도가 알칼리 용융법의 경우 상당히 낮게 나타나는데 이는  $1000^{\circ}\text{C}$  이상의 용융온도에서 상당부분 휘발되었기 때문으로 생각된다.

Cr은 일반적으로 용해하기 힘든 크로마이트 광물 때문에 알칼리 용융법에 의해 좋은 결과를 얻을 수 있다(Totland *et al.*, 1992). 그러나 이 연구에서의

**Table 4.** Trace elements data (µg/g) determined by ICP-MS

Element	W-2 diabase							
	Open		Microwave		Fusion		Reference*	
	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2
Cr	81.5	74.3	95.9	101	48.2	231	93	6
Co	44.6	39.5	45	47	38.2	38.8	44	6
Ni	67.4	62.6	67.3	68.9	59.8	93.2	70	8
Cu	105	93.9	98.4	100	45.5	27.9	103	12
Zn	75.1	69.8	77.6	82.1	69.1	75.6	77	5
Pb	9.1	7.93	9	8.7	<1.5	1.9	9.3	3.1
Rb	20	19	32	18	<10	<10	20	3
Sr	208	187	221	199	209	207	194	17
Y	23.4	20.4	23	17.3	22.3	22.5	24	3
Zr	89	82	86	81	91	93	94	9
Nb	6.9	5.9	7.6	7.2	6.4	6.7	7.9	1.4
Cs	1	1	1.1	0.8	<2	<2	1	0.1
Ba	190	163	187	168	190	191	182	23
Hf	2.5	2.32	2.71	2.35	2.64	2.96	2.56	0.14
Th	2.8	2.3	2.5	2	2.2	2.1	2.2	0.4
U	0.6	0.5	0.6	0.59	0.48	0.8	0.53	0.08
La	11.8	11.1	12.5	10.5	12.8	13.4	11.4	1.8
Ce	24.5	21.8	25.1	21	25.5	25.9	24	2
Pr	3.7	3.3	3.7	3	3.6	3.3	5.9	5.2
Nd	13.1	12	14	11.5	14.8	15.3	14	5
Sm	3.41	3.08	3.49	2.83	3.32	3.38	3.25	0.23
Eu	1.24	1.03	1.21	0.97	1.1	1.36	1.1	0.08
Gd	3.71	3.36	3.84	3.1	3.67	3.9	3.6	0.5
Tb	0.72	0.69	0.73	0.59	0.68	0.56	0.63	0.12
Dy	4.03	3.81	4.02	3.37	3.82	4.17	3.8	0.4
Ho	0.9	0.82	0.93	0.68	0.74	0.84	0.76	0.09
Er	2.71	2.36	2.58	2.04	2.43	2.48	2.5	0.6
Yb	2.31	2.07	2.26	1.78	2.21	2.17	2.05	0.12
Lu	0.36	0.31	0.36	0.26	0.284	0.278	0.33	0.07

\*Reference values and standard deviations from NOAA (1989), \*\*Hf value of G-2 from Totland *et al.*, (1992).

Cr은 알칼리 용융법으로 암석을 용해하여 분석하였을 때 분석치의 표준편차가 너무 커서 용해 방법의 비교에는 부적절하였다. 이는 큰 희석인자로 인해 기기 측정시 동일한 질량수에 나타나는 간섭 물질(질량수 52: ArC)이 상대적으로 증가되었기 때문이다. 산분해법에 의한 Cr의 분석 결과는 고압을 줄 수 있는 마이크로파 오븐법이 비이커-가열판법보다 약간 큰 값을 보였으나 각 방법에서의 오차를 고려할 때 두 방법 상의 차이를 구분할 수는 없었다.

**2군 원소 (Rb, Sr, Cs, Ba, Y, Zr, Nb, Hf, Th, U)**

그림 1(b)에서 보는 바와 같이 표준 물질 G-2의 Zr과 Hf을 제외하고는 전용해법에서 추천값과 비교적 부합되는 결과를 얻었다. Zr과 Hf은 산분해법

이 알칼리 용융법에 비해 낮게 나오는데 이는 저어콘 등의 불용성 광물들이 산분해시 완전히 용해되지 않았기 때문이다. G-2 시료를 알칼리 용융시킨 경우에는 Zr, Hf의 농도가 추천값과 거의 부합된다. BHVO-1과 W-2 시료의 경우 그러한 현상이 나타나지 않는데 이는 이들 암석내에 Zr, Hf을 농집시키는 저어콘 등의 불용성 광물이 별로 없기 때문으로 생각된다. Zr과 Hf은 다른 비유동성 원소들과 함께 지구조 해석에 이용되는 중요한 원소이다(Pearce Wood *et al.*, 1979). 따라서 Zr과 Hf의 농도를 지화학적인 기준값으로 이용하고자 할 때에는 시료 용해상의 문제를 깊이 고려해야 할 것이다.

Rb의 경우 알칼리 용융법 분석결과가 산분해법에 비해 다소 낮게 나왔는데 이는 Rb의 휘발 온도가 688°C이므로 알칼리 용융시 일부가 휘발되었으리라 생각된다. Cs도 휘발 온도가 705°C이므로 유사한

Table 4. Continued

Element	BHVO-1 Hawaiian basalt							
	Open		Microwave		Fusion		Reference*	
	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2
Cr	257	273	346	311	292	399	289	22
Co	44.2	47	51.7	49	42.3	43	45	2
Ni	110	110	126	137	134	169	121	2
Cu	133	144	147	159	41.7	47.8	136	6
Zn	104	109	123	118	102	103	105	5
Pb	2.4	2.4	2.4	2.2	<1.5	<1.5	2.6	0.9
Rb	9	10	11	9	<10	<10	11	2
Sr	426	442	472	421	421	427	403	25
Y	27.8	28.7	29	27.1	26.4	27.6	27.6	1.7
Zr	174	183	182	175	165	178	179	21
Nb	16.8	17.9	19.4	18.8	17.5	17.2	19	2
Cs	0.1	0.1	0.1	0.2	<2	<2	0.1	0.1
Ba	141	148	149	134	145	145	139	14
Hf	4.9	5.05	4.7	5.12	5	5.27	4.4	0.22
Th	1.6	1.5	1.4	1.4	0.98	1.06	1.1	0.2
U	0.5	0.53	0.48	0.47	0.36	0.39	0.4	0.06
La	16.5	17.2	18	16.8	17.1	18.8	15.8	1.3
Ce	39.1	41.5	41.7	39.3	38.2	42.2	39	4
Pr	6.4	6.8	6.7	6.6	6.2	6.7	5.7	0.4
Nd	23.6	25.1	25.7	25.2	24.7	27.2	25.2	2
Sm	6.37	6.57	6.41	6.36	6.18	6.54	6.2	0.3
Eu	2.07	2.17	2.13	2.09	1.96	2.31	2.1	0.08
Gd	6.29	6.71	6.49	6.24	6.36	6.29	6.4	0.5
Tb	1.16	1.24	1.11	1.22	0.94	0.97	1	0.08
Dy	5.53	5.62	5.59	5.3	5.13	5.47	5.2	0.3
Ho	1.06	1.13	1.07	1.14	0.96	1	1	0.08
Er	2.77	2.98	2.88	2.88	2.7	2.81	2.4	0.2
Yb	2.33	2.16	2.17	2.21	2.11	1.82	2	0.2
Lu	0.3	0.31	0.3	0.37	0.177	0.27	0.3	0.03

결과를 보이리라 예상되나 시료 중의 Cs 농도가 낮아 알칼리 용융법으로는 분석이 불가능하였다.

#### 희토류 원소(La~Lu)

용해 방법에 따른 희토류 원소의 분석 결과는 뚜렷한 차이가 없었으며 정확도 및 상대표준편차  $\pm 15\%$  범위내에서 분석이 가능하였다. 그림 2는 각 방법에 따른 분석치와 추천값을 운석의 희토류 원소 농도로 표준화하여 나타내었는데 용해방법에 따른 전체적인 희토류 원소 분포 양상은 서로 유사하였으며 추천값의 분포와도 차이가 없었다. W-2 시료의 Pr값은 추천치의 오차가 거의 100%로 크기 때문에 큰 의미를 둘 수 없다.

Sholkovitz(1990)은 희토류 원소의 분석에 있어서 불용성 광물의 분해 여부가 중요하다고 하였다. 이는

저어콘 등이 특히 무거운 희토류 원소들을 농집시키기 때문이다. G-2 시료는 앞에서 본 바와 같이 산분해시 불용성 광물들이 덜 녹았을 것으로 생각되지만 그 시료에 대한 산분해 방법의 무거운 희토류 원소 분석 결과치는 별 이상을 보여주지 않는다. 오히려 알칼리 용융법의 경우 G-2 시료의 분석결과가 추천값과 비교해서 오차가 큰데, 이는 알칼리 용융법의 경우 총 용존 고체의 비율이 큼에 따라 희석 비율이 커져 희석용액의 분석시 측정농도가 너무 낮아진 결과로 해석된다.

이 연구에서 선택한 표준 물질은 희토류 원소의 농도에 있어서 비교적 넓은 범위(Nd 기준 14~53  $\mu\text{g/g}$ )를 포함하나 표 3의 정량 하한값을 고려할 때 마이크로파 오븐법으로 용해할 경우 희토류 원소 전부를 0.1  $\mu\text{g/g}$ 까지 분리 및 농축없이 분석 가능하다.

Table 4. Continued

Element	G-2 Granite							
	Open		Microwave		Fusion		Reference*	
	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2
Cr	4	13.2		5.6	<20	<20	9	2
Co	4.1	4.7		3.7	3	3.1	4.6	0.4
Ni	1.9	2.7		1.9	<20	<20	4.9	2.3
Cu	10.4	11.5		7.3	7.6	<7	11	3
Zn	81.6	86.9		72.9	85.4	76.5	85	7
Pb	35.9	34.1		34.3	12.9	10.9	31	4
Rb	166	178		171	109	91	170	3
Sr	479	497		466	554	471	478	3
Y	8.8	9.4		8.7	10.8	9	11.4	2.3
Zr	47	44		64	334	319	300	30
Nb	11.1	11.5		11.2	11.7	10.2	13	4
Cs	1.8	1.8		1.6	<2	<2	1.3	0.1
Ba	1776	1869		1913	2142	1928	1880	20
Hf	1.22	1.01		1.84	8.63	8.55	7.9**	
Th	26.8	27.1		29.5	28.4	25.6	24.6	1.5
U	1.87	1.7		1.8	2.11	2.03	2.04	0.17
La	82.4	88.1		86.7	94.1	85.9	86	5
Ce	154.7	161.8		166.2	178.7	160.5	159	11
Pr	18.3	19		20.2	20.5	18.6	19	2
Nd	49.4	50.9		53.1	57.3	49.2	53	8
Sm	7.51	7.67		7.66	7.52	6.99	7.2	0.6
Eu	1.48	1.45		1.53	1.46	1.29	1.41	0.12
Gd	4.21	4.21		4.03	4.24	3.81	4.1	0.8
Tb	0.56	0.59		0.57	0.52	0.4	0.48	0.07
Dy	2.6	2.74		2.61	2.48	2.3	2.5	0.5
Ho	0.41	0.42		0.46	0.33	0.3	0.37	0.02
Er	1.11	1.2		1.15	1.04	0.99	1.2	0.3
Yb	1.11	1.2		1.15	1.04	0.99	1.2	0.3
Yb	0.62	0.68		0.73	0.62	0.53	0.78	0.14

이상의 결과를 보면 하나의 용해 방법으로 모든 원소를 정확하게 분석할 수는 없음을 알 수 있다. 산분해법은 친동원소, 알칼리 및 알칼리 토금속 그리고 희토류 원소 분석에 좋은 방법이고 알칼리 용융법은 불용성 광물에 주로 존재하는 원소들의 분석에서 좋은 결과를 준다. 그리고 농도가 낮은 원소의 경우 산을 적게 사용하여 용해할 수 있는 마이크로파 오븐법이 적절함을 알 수 있었다. 상기한 결론은 Totland *et al.*(1992)의 결과와 유사하나 알칼리 용융법에서 Rb의 손실이 이 연구에서는 제기되었다.

결 론

암석의 용해방법에 따라 미량원소 분석 결과는 크게 달라질 수 있다. 알칼리 용융법의 경우 그 높은

온도로 인해 Pb, Cu, Rb 등 휘발성 원소가 상당 부분 손실되며, 산분해법의 경우 Zr, Hf 등 불용성 광물에 농집되는 원소는 그 광물들의 부분적인 용해로 인해 실제 농도보다 낮게 측정된다. 그러나 불용성 광물이 별로 없는 경우 산분해에 의해서도 Zr, Hf의 양이 제대로 측정될 수 있다. 희토류 원소 분석결과는 산분해법과 알칼리 용융법에서 모두 추천치와 비교적 유사하였으나 알칼리 용융법의 경우 너무 큰 희석인자로 인한 측정상의 문제점이 일부 있었다. 전체적으로 보아 비이커-가열판법으로 용해시킨 경우와 마이크로파 오븐법으로 용해시킨 경우는 친동 원소, 알칼리 및 알칼리 토금속 그리고 희토류 원소 모두에서 서로 비슷한 분석결과를 보인다.

사 사

이 연구는 기초과학지원센터의 기본연구비로 이루어졌다. 또한 이 논문에 대해 유익한 지적과 충고를 해주신 권성택 교수님, 이승구 박사님, 김상욱 교수님께 감사드립니다.

### 참고문헌

- Boynton W.V., 1984, Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. Chap 3. in "Rare earth element geochemistry" ed. by Henderson P. Developments in Geochemistry 2. Elsevier. 510p.
- Date, A.R. and Jarvis, K.E., 1989, Application of ICP-MS in the earth sciences, in "Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry" edited by Date, A.R. and Gray, A.L., Blackie, Glasgow, 43-70.
- Hanson, G.N., 1980, Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 8, 371-406.
- Jarvis, K.E., 1988, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, a new technique for the rapid or ultratrace level determination of rare earth elements in geological materials, *Chem. Geol.* 58, 31-39.
- Longerich, H.P., Jenner, G.A., Fryer, B.J. and Jackson, S.E., 1990, Inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis of geologic samples: A critical evaluation based on case studies, *Chem. Geol.*, 83, 105-118.
- Meschede, M., 1986, A method of discriminating between different types of mid-oceanic ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram, *Chem. Geol.*, 56, 207-218.
- NOAA, 1989, Standard and reference materials for marine science, NOAA Technical Memorandum NOS OMA 51, Rockville, Maryland.
- Olivares, J.A. and Houk, R.S., 1986, Suppression of analyte signal by various concomitant salts in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 58, 20-25.
- Pearce, J.A., and Cann, J.R., 1973, Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analysis, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 19, 290-300.
- Sholkovitz, E.R., 1990, Rare-earth elements in marine sediments and geochemical standards, *Chem. Geol.*, 88, 333-347.
- Sulcek, Z., and Povondra, P., 1989, Methods of decomposition in inorganic analysis, CRC Press, 325p.
- Taylor, H.E. and Garbarino, J.R., 1992, Analytical applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Chap. 14 in "Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry" ed. by Montaser, A. and Golightly, D.W. 2nd ed. VCH Pub. New York.
- Totland, M., Jarvis, I. and Jarvis, K.E., 1992, An assessment of dissolution techniques for the analysis of geologic samples by plasma spectrometry, *Chem. Geol.*, 95, 35-62.
- Wilson, M., 1989, *Igneous petrogenesis*. Chap. 2, Unwin Hyman Ltd. London.
- Wood, D.A., Joron, J.L., and Treuil, M., 1979, A reappraisal of the use of trace elements to classify and discriminate between magma series erupted in different tectonic settings, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 45, 326-336.

(책임편집 : 권성택)

## An experimental study on the trace element analysis of rock samples with regard to the decomposition method

Man-Sik Choi, Chang-Sik Cheong and Kye-Hun Park

*Korea Basic Science Center*

**ABSTRACT** : Three USGS rock standards (G-2, W-2, and BHVO-1) are decomposed by three different methods, such as open beaker, microwave oven, and alkali fusion method, to compare the effect of decomposition methods for trace element analysis in the rock samples. Solubilized trace elements are measured with inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). Generally the analytical results of trace elements between open beaker and microwave digestion method are not different. In case of alkali fusion method, some volatile elements such as Pb, Cu, and Rb are considerably lost. Using acid digestion method, Zr and Hf concentrations are lowered in case that these elements are concentrated in refractory minerals. The concentrations of rare earth elements are generally consistent with the recommended values, but due to large dilution factor, there are some analytical problems in alkali fusion method.

**Key Words** : decomposition methods, trace element analysis, volatile elements, refractory minerals