

동위원소희석법을 이용한 열이온 질량분석: 희토류원소 지구화학에의 응용

이승구 · 성낙훈¹ · 김용제 · 增田彰正²

한국지질자원연구원 환경지질연구부, ¹한국지질자원연구원 탐사개발연구부,
²일본 동경대학 이학부 화학과

Thermal Ion Mass Spectrometry with Isotope Dilution Method: An application to Rare Earth Element Geochemistry

Seung-Gu Lee, Nak-Hoon Seong¹, Yong-Je Kim and Akimasa Masuda²

Environmental Geology Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

¹Geophysical Exploration & Mining Research Division,

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

²Department of Chemistry, School of Science, University of Tokyo, Tokyo 113-0033, Japan

요약: 동위원소희석법은 스파이크(농축 동위원소)를 사용하여, 질량분석기에서 얻어지는 각 원소들의 동위원소 스펙트럼을 비교함으로써 정량화하는 방법으로서, 현재까지 개발된 정량분석 방법 중 가장 정확한 방법이다. 특히 열이온 질량분석기(Thermal Ion Mass Spectrometer)를 이용한 동위원소희석법은 현재까지 알려진 분석방법 중 가장 신뢰도가 높은 결과(1% 이내의 정도까지 가능함)를 얻을 수가 있다. 동위원소희석법에 의해 정량분석을 하고자 할 때, 가장 중요한 요인중의 하나로서 스파이크(농축 동위원소)의 선택이다. 희토류원소의 복합 스파이크용액을 만들 때의 개개의 희토류원소의 스파이크는 ¹³⁸La, ¹⁴²Ce, ¹⁴⁵Nd, ¹⁴⁹Sm, ¹⁵¹Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁷Er, ¹⁷¹Yb, ¹⁷⁶Lu를 많이 쓴다. 이 동위원소희석법에 의한 정량분석이 가장 유용하게 쓰여지고 있는 지구화학적 연구분야는 암석이나 광물의 연대를 측정하고자 할 때의 관심원소의 정량 및 자연계시료의 희토류원소의 미세구조를 들 수가 있다. 특히 희토류원소의 테트라드 효과를 연구하고자 할 때, 이 동위원소희석법은 아주 효과적인 방법이다.

핵심어: 동위원소 희석법, 농축동위원소, 열이온 질량분석기, 희토류원소, 테트라드 효과

Abstract: Isotope Dilution Mass Spectrometry(IDMS) is one of the analytical method which uses enriched isotope spikes and analyzes the abundance of element by comparison of the spectrum between spiked mass and non-spike mass. Especially, the Thermal Ion Mass Spectrometry with isotope dilution technique (in general ID-TIMS) is the most accurate method of the chemical analysis, which enables us to obtain the data better than 1% in accuracy and precision. In IDMS, enriched isotope spike is one of the most important factor in order to obtain the best data. For rare earth elements, in general, a mixture of ¹³⁸La, ¹⁴²Ce, ¹⁴⁵Nd, ¹⁴⁹Sm, ¹⁵¹Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁷Er, ¹⁷¹Yb, and ¹⁷⁶Lu is used as composite spike. IDMS is very useful in geochronology and REE geochemistry. Especially, it is very effective in studying the "tetrad effect" of rare earth elements in natural samples.

Key words: Isotope dilution method, Spike, thermal ion mass spectrometer, rare earth elements, tetrad effect

서 언

지구 및 운석 등을 구성하고 있는 원소들의 화학조성은 이들의 생성조건과 진화과정을 이해하는데 아주

중요하다. 그리고 지질시료의 화학조성을 보다 정확히 알 수록, 그 시료가 지니고 있는 각종 정보를 보다 정확히 이해할 수 있다. 이와 같은 연유로 분석지구화학자들은 보다 정확한 분석방법을 개발하기 위하여, 여

*Corresponding author: Tel. 82-42-868-3376, E-mail. sgl@kigam.re.kr

러 가지 분석방법 및 분석 장비들을 개발하여 왔다. 특히 최근의 열이온 질량분석기(Thermal Ion Mass Spectrometer:TIMS), 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductive-Coupled Plasma Mass Spectrometer: ICP-MS), 이차이온 질량분석기(Secondary Ion Mass Spectrometer:SIMS) 혹은 SHRIMP(Sensitive High Resolution Ion Microprobe)와 같은 각종 분석기기의 발달은 암석, 토양, 물과 같이 지구를 구성하고 있는 각종 물질의 화학조성 특히 미량원소조성 및 동위원소비 조성을 측정할 수 있게 해줌으로서, 이들의 기원을 밝혀내는데 매우 큰 공헌을 하였다. 이중 동위원소희석에 의한 질량분석법(Isotope Dilution Mass Spectrometry: IDMS)은 일반적으로 매우 정확한 농도를 결정하는데 있어서, 현재까지 개발된 방법 중 최고의 분석방법(1% 이내의 정도를 가지고 측정가능함)으로 여겨지고 있으며, 표준물질 혹은 초기물질이 존재하지 않을 경우 매우 효과적이다.

이 논문에서는 열이온화 질량분석기(TIMs)에서의 동위원소희석법의 개념과 분석방법을 지구화학적 연구에 있어서 중요한 도구로 사용되는 희토류 원소의 정량분석에 적용하여 설명하고자 한다. 희토류원소는 유사한 물리적, 화학적 성질로 인하여 지난 40여년간 지구화학적 연구에 있어서 아주 중요한 도구로 사용되어 왔다(Masada, 1962, 1966, 1968; Coryell *et al.*, 1963; Henderson, 1984; Lipin and McKay, 1989; Kawabe *et al.*, 1991, 1998; Lee *et al.*, 1994; Bau, 1996; Johannesson *et al.*, 1996; Minami *et al.*, 1998; Irber, 1999). Masuda(1962)는 지구의 암석내의 희토류원소의 존재도를 각각 대응하는 콘드라이트(chondrite, 운석)중의 희토류원소의 존재도로 나누어(규격화한다고 함) 얻어진 그들의 비의 대수 값을 원자번호에 대해 도시하였다. 이는 Coryell *et al.*(1963) 등도 거의 같은 시기에 발견하여 Masuda-Coryell 도형이라 칭하고 있는 패턴도로서, 현재 지구과학의 모든 시료의 지구화학적 연구에 적용되고 있다. 이 패턴도는 암석이나 광물의 생성조건 혹은 분화과정에 따라 미세한 변화를 보여주기 때문에 적어도 10% 이내의 정확도를 갖는 자료를 획득하여야 한다. 그러나, 일반적으로, 지질시료 및 운석에 있어서의 희토류원소 존재도는 매우 낮으며(수십 ppm~수 ppb, 해수 및 지하수의 경우 수십 ppt의 존재도를 보임), 분석과정에 있어서 산화물의 영향을 많이 받는 연유로 정도가 좋은 자료를 얻기가 쉽지 않다. 이와 같은 연유 때문에, 이 논문에서는 동위원소 희석법을 이용하여 측정하는 데 좋은 원소의 예로서 희토류 원소를 들어 설명하고자 한다.

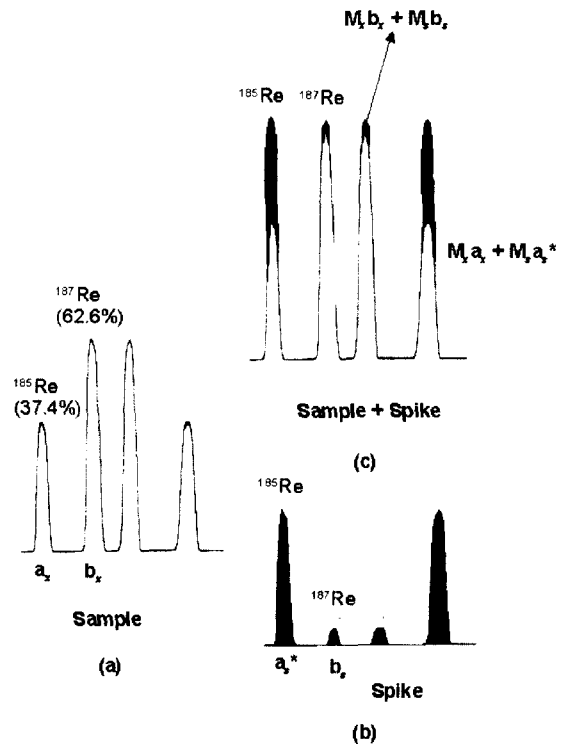


Fig. 1. (a) Mass Spectrum of natural Rhenium (¹⁸⁵Re, ¹⁸⁷Re) measured by JEOL 05-RB Mass Spectrometer, (b) ¹⁸⁵Re spike spectrum, (c) the principle of IDMS illustrated by schematic mass spectrum of spike and natural ion beams to generate aggregate mixed peaks.

동위원소 희석법에 의한 정량분석의 개념

질량분석기를 이용하는 동위원소희석법은 시료에 스파이크(농축 동위원소)를 첨가하여 동위원소가 평형에 이르게 한 후, 동위원소비를 측정함으로써 농도를 결정하는 방법이다(Fig. 1). 이 때 질량분석기로 측정되어지는 동위원소비 R과 시료내 관심원소의 양(M_x) 그리고 스파이크의 양(M_s)의 상호 관계는 다음과 같이 표시된다.

$$R = \frac{M_x a_x + M_s a_s^*}{M_x b_x + M_s b_s} \quad (1)$$

여기서 a_x, b_x는 서로 다른 2개의 동위원소가 시료중에 존재하는 목적원소(측정하고자 하는 원소)의 존재비(%)를 표시한다. 마찬가지로, a_s^{*}와 b_s는 스파이크중의 원자비율을 표시해준다. 이중 a_s^{*}는 농축된 동위원소를 의미한다. 따라서 a, b의 참값과 동위원소비(R)의

정확한 측정 그리고 스파이크의 정확한 검량에 의해 원리적으로는 시료내 관심원소의 농도를 정확하게 결정할 수가 있다. 특히 동위원소 평형과 화학적 처리과정 중에 생길 수 있는 바닥값(blank)의 제거에 주의하면, 1%이상의 정확도를 가지고 측정할 수가 있다. Fig. 1은 ¹⁸⁵Re를 스파이크로 사용했을 때의 질량 스펙트럼이다. Fig. 1a에서의 ¹⁸⁵Re과 ¹⁸⁷Re은 각각 (1)식의 a_x, b_x이고, Fig. 1b의 ¹⁸⁵Re와 ¹⁸⁷Re는 (1)식의 a_s*, b_s에 해당된다.

(1)식에서 원자수 M_x에 대해 다시 정리하면

$$\frac{M_x}{M_s} = \frac{a_s^* - R \cdot b_s}{R \cdot b_x - a_x} \text{가 된다.} \quad (2)$$

이 때, 측정하고자 하는 원소의 원자수는 원자수(M_x) = 원소의 함량(G_s) × Avogadro 수(6.022 × 10²³/mol)/시료내 원소의 원자량(M)이므로

$$G_s = 1.66 \times 10^{-18} \frac{M}{W_s} \frac{M_s(a_s^* - R \cdot b_s)}{R \cdot b_x - a_x} \text{ [}\mu\text{g/g]이}$$

된다.

여기서 W_s는 사용된 시료량이고, M은 측정하고자 하는 원소의 원자량이다.

상기의 식에 있어서 안정동위원소가 1개뿐인 원소의 경우, 반감기가 긴 인공방사성동위원소를 스파이크로 대신해 측정할 수가 있다. 예를 들면, ¹³⁵Cs, ¹⁴¹Pr, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁹Tm과 같이 관심원소의 동위원소가 1개 밖에 없어도 경우에 따라서 인위적인 장반감기의 동위원소를 이용하면 이론상 이 방법의 적용이 가능하다.

특히 Kawakami(1986)는 ¹⁶³Ho의 스파이크를 이용하여 운석내 Ho의 농도를 측정하는데 성공하였다. 장반감기의 단동위원소(mono-isotopic element)의 목록은 Table 1과 같다. 그러나 Table 1에서 ¹⁸F, ⁴⁶Sc, ³³P, ⁸⁸Y, ¹⁴³Pr, ¹⁹⁶Au등과 같이 반감기가 반년도 되지 않는다면, 스파이크를 제조한다 할지라도, 그 값이 금방 변화를 가져오므로 실제로는 측정에 있어서 큰 제약을 받는다.

희토류원소의 스파이크

앞 절에서 언급한 바와 같이, 동위원소희석법에서는 1) 자연적인 동위원소조성의 원소를 함유한 시료에 스파이크용액(해당 원소의 동위원소 중 하나를 인위적으로 부화시킨 동위원소가 농축되어 있는 용액)을 서로 혼합시켜 화학적평형을 이루게 하고 2) 이를 추출해낸 후 질량분석기를 이용하여 얻고자하는 원소의 동위원소조성을 측정함으로써, 3) 측정된 동위원소조성결과를 토대로 시료내 관심원소의 농도를 계산한다고 하였다. 이는 동위원소희석법에 의한 정량분석은 측정하고자 하는 원소가 적어도 안정된 2개이상의 동위원소를 갖고 있어야 함을 의미한다. 그러므로 스파이크 (농축 동위원소)의 선택조건으로서는 1) 안정동위원소일 것 2) 비교하고자 하는 동위원소에 비해 상대적으로 적은 존재도를 가질 것 3) 가능한 한 서로 인접하고 있을 것 4) 선택된 스파이크가 다른 원소의 동위원소와 가능한 한 중복되지 않도록 할 것-특히 복합 스파이크를 만들 때, 이 사항은 대단히 중요하다. 왜냐하면 질량분석기 기타 동위원소가 스파이크의 질량 스펙트럼(mass spectrum)에 큰 영향을 미치기 때문이다-등을 고려하여야 한다. 본 논문에서의 주 관심대상이 되는 희토류원

Table 1. List of mono-isotopic element and their longest lived radio isotopes (馬淵久夫, 1995)

Stable Isotope	Radio Isotope	Half-life	Stable Isotope	Radio Isotope	Half-life
⁹ Be	¹⁰ Be	1.51×10 ⁶ yr	¹²⁷ I	¹²⁹ I	1.57×10 ⁷ yr
¹⁹ F	¹⁸ F	1.83 h	¹³³ Cs	¹³⁵ Cs	2.3×10 ⁶ yr
²³ Na	²² Na	2.609 yr	¹⁴¹ Pr	¹⁴³ Pr	13.57 day
²⁷ Al	²⁶ Al	7.1×10 ⁵ yr	¹⁵⁹ Tb	¹⁵⁷ Tb	99 yr
³¹ P	³³ P	25.3 day	¹⁶⁵ Ho	¹⁵⁸ Tb	180 yr
⁴⁵ Sc	⁴⁶ Sc	83.8 day	¹⁶⁹ Tm	¹⁶³ Ho	5.0×10 ³ yr
⁵⁵ Mn	⁵³ Mn	3.7×10 ⁶ yr	¹⁷¹ Tm	^{166m} Ho	1.2×10 ³ yr
⁵⁹ Co	⁶⁰ Co	5.271 yr	¹⁹⁷ Au	¹⁷¹ Tm	1.92 yr
⁷⁵ As	⁷³ As	80.3 day	²⁰⁹ Bi	¹⁹⁶ Au	6.18 day
⁸⁹ Y	⁸⁸ Y	106.7 day	²³² Th*	²⁰⁸ Bi	3.68×10 ⁶ yr
⁹³ Nb	⁹⁴ Nb	2.0×10 ⁴ yr		²²⁹ Th	7.3×10 ³ yr
¹⁰³ Rh	¹⁰¹ Rh	3.3 yr		²³⁰ Th	7.540×10 ⁴ yr

*Thorium is not a stable isotope and half-life is 1.4×10¹⁰ yr

Table 2. REE isotope table for isotope dilution analysis (中村昇, 1974; 馬淵久夫, 1995)

Mass No.	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
130		0.106														
131																
132		0.101														
133	100															
134		2.42														
135		6.59		Ce												
136		7.85		0.19												
137		11.2	La													
138		71.7	0.089	0.254												
139			99.911													
140				88.48	Pr											
141					100	Nd										
142				11.08		27.13										
143						12.18	Sm									
144						23.8	3.1									
145		BaO				8.3										
146		0.1				17.19										
147							15									
148	Cs ¹⁶ O	0.1				5.76	11.3									
149	99.8						13.8									
150	Cs ¹⁸ O	2.4				5.64	7.4	Eu								
151	0.2	6.6		CeO				47.8	Gd							
152		7.9		0.19			26.7		0.2							
153		11.2	LaO					52.2								
154		71.6	0.089	0.254			22.7		2.18							
155	Ba ¹⁸ O	0.02	99.911					14.8		Dy						
156	Ba ¹⁸ O	0.14		88.48	PrO			20.47		0.057						
157					100	NdO		15.65								
158				11.08		27.13		24.84	Tb	0.1						
159						12.18	SmO		100							
160						23.8	27.13	21.86		2.34						
161						8.3				18.9		Er				
162						17.19				25.5		0.14				
163							12.18			24.9						
164		Ba ³⁵ Cl				5.76	11.3			28.2	Ho	1.61				
165		0.1					13.8				100					
166			Ba ³⁷ Cl			5.64	7.4	EuO					33.6			
167	CsCl	0.1	0.1					47.8	GdO				22.95		Yb	
168	75.77						26.7		0.2				26.8	Tm	0.135	
169		2.4	0.1					52.2						100		
170	24.23	6.6					22.7		2.18				14.9		3.05	
171		7.9	2.4						14.8		DyO				14.3	
172		11.2	6.6						20.47		0.057				21.9	
173		71.7	7.9						15.65						16.12	
174			11.2						24.84	TbO	0.1				31.8	Lu
175			71.7							100						97.41
176									21.86		2.34				12.7	2.59

Table 2. Continued

Mass No.	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
177											18.9		ErO			
178											25.5		0.14			
179					Ta						24.9					
180				180	0.0123						28.2	HoO	1.56			
181				181	99.9877							100				
182													33.6			
183													22.95		YbO	
184							Re						26.8	TmO	0.135	
185						185	37.4							100		
186													14.9		3.05	
187						187	62.6								14.3	
188															21.9	
189															16.12	
190															31.8	LuO
191																97.41
192															12.7	2.59

소의 정량분석을 위하여, 본 연구팀에서는 ¹³⁸La, ¹⁴²Ce, ¹⁴⁵Nd, ¹⁴⁹Sm, ¹⁵¹Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁷Er, ¹⁷¹Yb, ¹⁷⁶Lu을 스파이크(Table 2의 동위원소표 참조)로서 사용하고 있다. 이 동위원소들은 상업적으로 판매된다.

한 예로서 Nd의 동위원소를 설명하도록 하겠다. Nd의 동위원소는 Table 3에서 보는 바와 같이, Nd의 동위원소는 모두 16개가 존재한다. 그러나 자연계에는 ¹⁴²Nd(27.13%), ¹⁴³Nd(12.18%), ¹⁴⁴Nd(23.8%), ¹⁴⁵Nd(8.3%), ¹⁴⁶Nd(17.19%), ¹⁴⁸Nd(5.76%), ¹⁵⁰Nd(5.64%)의 7종류만 존재한다. 이중 ¹⁴⁴Nd은 반감기가 긴 방사성 동위원소이고, 나머지 6개는 안정동위원소이다. 그러므로 1차적으로는 이 6개의 안정동위원소가 스파이크로서 선택되어질 수 있는 조건을 갖추었다고 볼 수 있다. Table 2에서 개개의 Nd 동위원소와 다른 원소의 동위원소 혹은 산화물을 살펴보면 ¹⁴²Nd은 ¹⁴²Ce, ¹⁴⁴Nd은 ¹⁴⁴Sm, ¹⁴⁸Nd은 BaO와 ¹⁴⁸Sm, ¹⁵⁰Nd은 BaO와 ¹⁵⁰Sm이 중첩된다. ¹⁴⁶Nd 또한 BaO의 영향을 미약하게 받을 수도 있지만, 일반적으로 무시 가능하다. 따라서 주변의 다른 원소의 동위원소에 의한 영향을 받지 않는 Nd의 안정동위원소는 ¹⁴³Nd, ¹⁴⁵Nd, ¹⁴⁶Nd을 들 수가 있다. 이중 ¹⁴⁵Nd(8.3%)와 ¹⁴⁶Nd(17.19%)는 서로 인접하고 있으며, 두 동위원소간의 존재비가 1:2 정도로서 ¹⁴⁵Nd이 최적의 스파이크(농축 동위원소)라 하겠다. 상기의 기타 희토류원소의 스파이크는 이와 같은 점을 고려하여 선택한 것이다.

희토류원소와 주성분원소의 이온교환분리

표면전리형의 질량분석계를 이용하여 희토류원소를 측정하기 위해서는 우선 희토류원소를 주성분으로부터 분리하여야 한다. 규산염 암석중의 주성분과 희토류원

Table 3. Isotope composition of Nd (馬淵久夫, 1995)

Isotope	Half-life* & abundance	Decay method
Nd-138	5.04 h	EC
139	29.7 m	EC 74.5% β + 25.5%
139m	5.50 h	EC 84%β* 4%, IT 12%
140	3.37 d	EC
141	2.49 h	EC 97.5%, β* 2.5%
141 m	1.04 m	IT 99.97%, EC 0.36%
142	(27.13%)	
143	(12.18%)	
144	2.3 × 10¹⁵ y (23.80 %)	α
145	(8.30%)	
146	(17.19%)	
147	10.98 d	β-
148	(5.76%)	
149	1.72 d	β-
150	(5.64 %)	
151	12.4 m	β-

¹Nd-141m: 핵이성체

²*: m, h, d and y mean minute, hour, day and year, respectively.

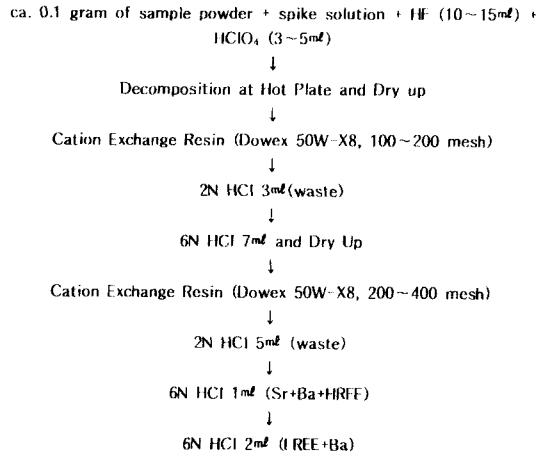


Fig. 2. Chemical procedures for the separation of REE, Ba and Sr

소의 분리는 강산성 양이온교환수지(Dowex 50W-X8)를 이용하여 염산을 용리제로 하는 방법이 주로 이용된다(Masuda, 1966, 1968). 주성분으로부터 희토류원소를 분리해내는 과정은 Fig. 2와 같다.

시료와 스파이크의 양의 비와 이에 따른 오차율에의 영향

희토류원소의 동위원소비 측정에 수반되는 오차는 일반적으로 ±(0.1~0.5%)이다. 앞의 (1)식에서 알 수 있듯이 농도의 계산에 미치는 동위원소비의 오차의 영향은 측정하고자하는 동위원소비에 따라 다르다. 특히 시료와 스파이크의 양의 비가 극단적으로 다르면 동위원소비의 정밀도가 좋아할지라도 얻어지는 농도에는 큰 오차를 수반할 수가 있다.

예를 들면, 동위원소비 R에 관해 실측치를 R'이라고 하자. 변동계수 γ 를 $\gamma = R'/R$ 로 했을 때, 농도에 수반되는 오차율(P)는 다음과 같이 정의된다(申村昇, 1974).

$$P(\%) = \left| \frac{F(R \cdot \gamma) - F(R)}{F(R)} \right| \quad (3)$$

단 $F(R) = \frac{a_s \cdot R - b_s}{R \cdot b_x - a_x}$ 이고 *는 농축된 동위원소이다.

일반적으로 오차율 P는 오차확대율(Error magnification factor)라고 한다. Fig. 3에는 Nd에서의 오차율을 표시했다(申村昇, 1974). Fig. 3에서 보는 바와 같이 시료내 동위원소비 a_x/b_x 에 가까워지거나 스파이크내 동

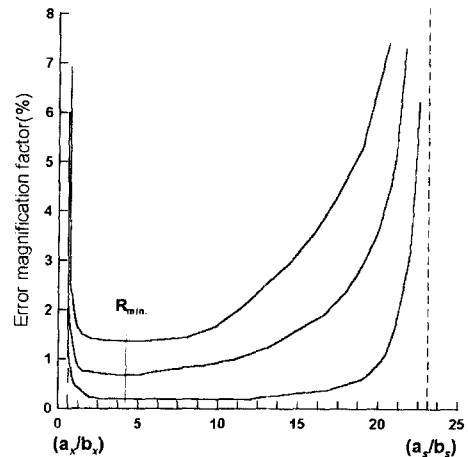


Fig. 3. The error magnification factors of ¹⁴⁵Nd/¹⁴⁶Nd

위원소비 a_x/b_x 에 가까워지면 상당히 큰 오차가 발생되고, 뿐만 아니라 오차율이 최소가 되는 동위원소비(R_{min})도 존재한다. 그러므로 시료와 스파이크의 양의 비율은 R_{min} 이 되도록 하는 것이 이상적이다. 申村昇(1974)는 시료내 동위원소비 R이 $0.5 \times R_{min} < R < 3 \times R_{min}$ 이라면, 그리 큰 오차를 발생하지 않는다고 하였다.

희토류원소내 상호간의 간섭

희토류원소를 단체분리하여 각각의 원소에서의 동위원소비를 측정할 경우에는 주변의 다른 원소의 영향을 최대한 제거시킬 수가 있지만, 복합 스파이크를 사용하여 측정할 경우에는 주변 희토류원소의 영향 및 산화물의 영향을 고려해야만 한다. Table 2에는 희토류원소를 동위원소 희석법에 의해 분석하고자 할 때, 유용한 희토류원소의 금속성 동위원소(M^+)와 산화물(MO^+)의 분포도가 기재되어 있다. 표에서 볼 수 있는 바와 같이, Gd 이하 중희토류의 경우 경희토류의 산화물의 영향을 직접적으로 받게된다. 이와 같은 산화물은 동위원소희석법 뿐만 아니라 ICP-MS에 의해 시료를 분석할 경우에도 큰 영향을 미치게 된다. 그러나 ICP-MS의 경우, 일반적으로, 분석시 산화물의 보정을 하기가 쉽지가 않다. 반면에 동위원소 희석법에 의한 열이온 질량분석법의 경우, 전류에 의해 필라멘트의 온도를 조절함으로써 산화물에 의한 간섭이 일어날 수 있는 원소를 강제적으로 붕괴시킴으로써 얻고자 하는 원소의 함량을 측정할 수가 있게 된다.

La과 Ba를 예를 들어 설명하고자 한다. Fig. 4는 ¹³⁷Ba과 ¹³⁸Ba의 질량 스펙트럼도이다. Fig. 4를 보면 측

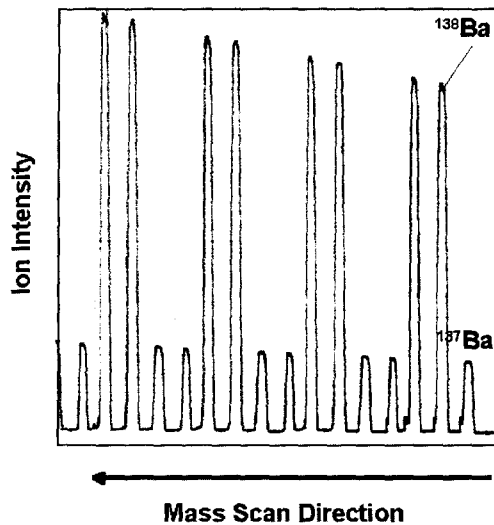


Fig. 4. Repeated mass spectrum of ^{137}Ba and ^{138}Ba

정하면서 Ba의 질량스펙트럼이 증가하고 있음을 알 수가 있다. 그리고 Table 2를 보면, ^{138}Ba 과 ^{138}La 이 서로 중첩되어 있다. 뿐만 아니라, ^{138}La 의 존재도는 0.089%로 매우 낮음을 알 수가 있다. 이 경우, Ba의 존재는 La를 측정할 수 없게 해준다. 그러므로 ^{138}Ba 의 질량스펙트럼을 붕괴시켜 완전히 소멸시킨 후(시료내 Ba의 함량에 따라 1시간 내지 3시간 이상 걸리는 경우도 있다), La의 동위원소를 측정하여야 한다.

Fig. 5는 ^{151}Eu 과 ^{153}Eu 의 질량스펙트럼이다. 두 스펙트럼의 사이에 작은 스펙트럼을 볼 수가 있는데, 이는 ^{152}Sm 의 스펙트럼이다. 그리고 이 ^{152}Sm 의 스펙트럼이 점차로 커지고 있음을 알 수가 있다. 이는 복합스파이크로 측정시, 각각의 원소를 언제부터 측정해야 될 것인지를 판단할 수 있는 매우 중요한 사항이다. 다시 말해, ^{147}Sm 과 ^{149}Sm 에 의해(Table 2 참조) Sm를 정량하고자 할 때, ^{152}Sm 의 스펙트럼의 크기가 척도가 된다. 이와 같은 사항을 전부 고려하여 측정할 경우 희토류원소의 존재도는 1%내외의 오차를 갖는 매우 정확한 값을 얻어낼 수가 있다.

동위원소희석법에 의해 관심원소의 존재도를 측정하고자 하는 경우, 일반적으로 시료와 스파이크사이에 완전한 동위원소 평형이 이루어지면, 분리과정에 있어서의 시료의 손실은 분석결과에 영향을 주지 않는다. 특히 열이온 질량분석기의 경우, Fig. 4와 Fig. 5에서 보는 바와 같이 상당히 안정된 질량 스펙트럼(mass spectrum)을 반복적으로 얻을 수 있다. 그럼에도 불구하고 분석과정에 있어서 다음과 같은 요인에 의해 오차가

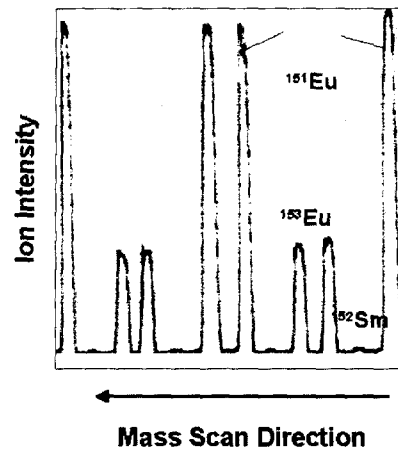


Fig. 5. Repeated mass spectrum of ^{151}Eu and ^{153}Eu . Note the small spectrum of ^{152}Sm . An arrow means the mass scan direction.

발생될 수 있으므로 상당한 주의가 요구된다.

1) 이온원내에서의 동위원소분별

이 영향을 최소화하기 위해서는 표준동위원소 물질을 이용하여 질량분석기를 검량하여야 한다.

2) 자연계내에서의 동위원소변화

자연계내에서의 동위원소 변화가 쉽게 일어나는 원소로는 H, B, C, N, O 와 같은 가벼운 원소에서 잘 알려져 있다. 그러나 다른 원소에서의 미세한 변화는 동위원소희석법에 거의 영향을 주지 않는다.

3) 시료처리과정에서의 동위원소분리

이 영향도 일반적으로는 작은 편이지만, 이온교환처리시 착이온 형성에 의한 동위원소분별이 일어날 수도 있다.

4) 동위원소희석과정에서의 비평형

동위원소희석법에 의한 분석시 가장 자주 발생된다. 따라서 스파이크가 첨부된 시료원 완전히 용해시키는 것이 좋다.

5) 부적절한 바닥값 보정

각 용기나 시약에서의 바닥값은 정확하게 결정되어야 한다. 특히 이온 교환수지에 의한 잠재효과(memory effect)가 바닥값의 변화를 일으킬 수도 있다. 이는 수지의 교환에 의해 해결된다.

희토류원소의 미세구조

희토류원소는 원자번호 57번의 La으로부터 71번의 Lu까지의 15개 원소와 Sc, Y을 합한 17개의 원소의 총칭이다. 협의의 희토류원소라 함은 La에서 Lu까지의

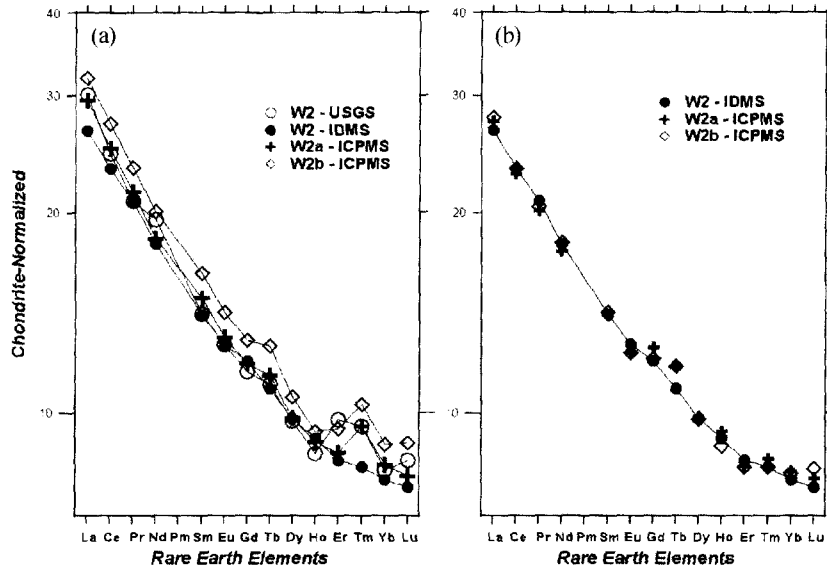


Fig. 6. (a) Chondrite normalized REE pattern of USGS basalt standard W2. W2-USGS was drawn by the recommended value of USGS. W2-IDMS was estimated by Isotope Dilution-Thermal Ion Mass Spectrometer. W2-ICPMS was estimated by ICP-MS. (b) Chondrite normalized REE pattern of USGS basalt standard W2, which are drawn by Drift Correcting Solution (DCS) method (Cheatham *et al.*, 1993)

15개 원소를 말하며, 란타나이드(lanthanides)라고도 한다. 순수화학자는 란타나이드(lanthanides) 혹은 란타노이드(lanthanoides)라는 용어를 자주 쓴다. 그러나, 보다 엄밀히 말하면, La 을 포함하지않는 Ce으로부터 Lu까지가 이에 속한다고 하겠다. 왜냐하면, 4f전자궤도에 전자가 1개 존재하는 Ce과 14개를 완전히 채우는 Lu에 비해 La는 4f전자궤도에 전자가 존재하지 않기 때문이다. 이 4f전자궤도의 존재는 희토류원소의 대단히 중요한 특성으로서, 이는 주기율표에서도 Ce에서 Lu까지를 별도로 취급하고 있다. 이와 같은 희토류원소는 분석기술의 발달과 더불어 지난 40여 년간 지구과학의 여러 가지 현상을 해석하기 위한 아주 필수적인 도구로써 사용되어져 왔다. 특히 화성암의 진화 혹은 분화과정을 설명하는데 있어서 희토류원소는 매우 유용한 역할을 하고 있다. 이는 희토류원소가 모두 3개의 원자가를 가지며 상호간에 물리적, 화학적 성질이 아주 유사하기 때문에, 지구환경에서 발생된 모든 환경에서 규칙성을 가지고 거동하기 때문이다.

서언에서 언급한 바와 같이, Masuda(1962)는 지구의 암석내의 희토류원소의 존재도를 각각 대응하는 콘드라이트(chondrite, 운석)중의 희토류원소의 존재도로 나누어(규격화한다고 함) 얻어진 그들의 비의 대수 값을 원자번호에 대해 도시하여 해석하는 Masuda-Coryell 도

형을 고안하였다. 그리고 Masuda *et al.*(1973)은 운석내에 분포하는 희토류원소의 미세구조에 관해 보고한 바 있다. 최근에 Kawabe *et al.*(1998)은 희토류원소의 Masuda-Coryell plot에서의 편대수 그래프가 주는 지구화학적 의미에 대해 잘 설명한 바 있다. 그러나 암석, 해수, 지하수 등과 같은 지질시료내의 희토류원소의 함량은 암석의 경우 수백 내지 수 ppm이 함유되며, 해수나 지하수에는 수 ppb 내지 수 ppt의 아주 극미량이 함유되어 있는 관계로 분석자료의 정확도에 따라 그 시료가 가지고 있는 패턴이 다르게 되며, 이에 따라 시료의 패턴이 주는 의미가 다르게 된다. 반면에 분석치의 정확도가 높게 측정된 희토류원소 자료 및 희토류원소중의 하나인 Ce, Nd의 동위원소비는 각종 지질시료 및 운석 등의 분화와 진화과정을 규명하는 데 있어서 필수적인 도구로 이용할 수가 있다(Allegre *et al.*, 1979; Shimizu *et al.*, 1984, 1990; Tanaka *et al.*, 1987; DePaolo, 1988; Dickin, 1988).

Fig. 6a는 Cheatham *et al.*(1993)이 미국 지질조사소(USGS)의 현무암 표준시료(W2)를 동위원소희석법(ID-TIMS)과 ICP-MS로 분석한 후, 미국 지질조사소의 추천값과 비교한 도면이다. Cheatham *et al.*(1993)은 ICP-MS에 의한 희토류원소의 분석값을 보정하기위해서 표류보정해결(dirift correcting solution, DCS)이라는 기술

을 개발하였다. Fig. 6b는 6a의 동일시료 중 ICP-MS값들에 대해 이들이 개발한 보정 프로그램으로 적용시킨 후 도시한 도면이다. Fig. 6a에서 열린원(open circle: W2-USGS)은 USGS의 제안값이다. 채워진 원(soild circle: W2-IDMS)은 Cheatham *et al.*(1993)이 열이온질량분석기(TIMS)를 이용하여 동위원소희석법으로 분석한 자료이다. 이 시료의 다이아몬드(W2a-ICPMS)와 십자가(W2b-ICPMS)는 Cheatham *et al.*(1993)이 동일한 시료용액(stock solution)에 대해 ICP-MS(VG Plasma-Quad)를 사용하여 2회에 걸쳐 반복하여 분석한 자료이다. 동위원소희석법으로는 측정하기가 어려운 Pr, Tb, Ho, Tm의 단동위원소에 대해, Cheatham *et al.*(1993)은 운석으로 규격화했을 때 원만한 곡선(거의 직선에 가까움)을 이룬다는 가정을 토대로 재계산한 값을 사용하였다. Cheatham *et al.*(1993)은 USGS가 제시한 값(Fig. 6a의 열린원)이 IDMS로 직접 측정된 값과 비교해볼 때 약간의 오차가 있음을 지적하였다. 이는 Er, Tm, Lu에서 현저하게 나타난다. ICP-MS를 이용하여 2회에 걸쳐 서로 다른 시기에 분석한 자료인 W2a-ICPMS와 W2b-ICP-MS의 값에 의한 곡선이 IDMS의 자료(W2-IDMS)의 값에 의한 곡선보다 약간 위에 위치하고 있음을 볼 수가 있다. 특히 Er부터 Lu까지의 곡선은 상당히 벗어나 있다. Cheatham *et al.*(1993)은 IDMS의 자료의 경우, 분석오차가 3% 이내라고 했으며, ICP-MS의 자료는 IDMS와 비교했을 때, 최대 24%까지 벗어났다고 했다. 이들은 이와 같은 오차가 산화물의 생성에 의한 것으로 간주하였고, 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 IDMS의 자료를 표준값으로 설정한 후 표류보정해결(dirift correcting solution, DCS)이라는 보정프로그램을 ICP-MS의 측정자료에 적용하였다. 그 결과 Fig. 6b와 같이 거의 유사한 분포양상을 보여주는 값을 얻어낼 수가 있었다. 이와 같이, 희토류 원소를 분석하고자 하는 연구실에서 동위원소희석법과 일반적인 ICP-MS에 의한 분석을 수행할 수가 있으면, 상호비교에 의해 ICP-MS자료에서의 문제점을 보완할 수가 있다. 그러나, 일반적으로는 열이온질량분석기를 이용한 희토류 원소의 동위원소희석법 자료를 갖는 실험실이 매우 드문 연유로, Cheatham *et al.*(1993)과 같은 보정 프로그램을 개발하는 데에는 많은 어려움이 있다고 본다. 따라서 많은 연구실에서는 Fig. 6a와 같은 자료를 얻는 경우가 많게 되고, 그로 인하여 올바른 해석을 내리기가 어렵게 된다. 특히 다음절에서 언급되는 희토류 원소의 테트라드 효과와 같은 특이한 미세구조를 연구하고자 할 때는 더욱 더 어렵게 된다.

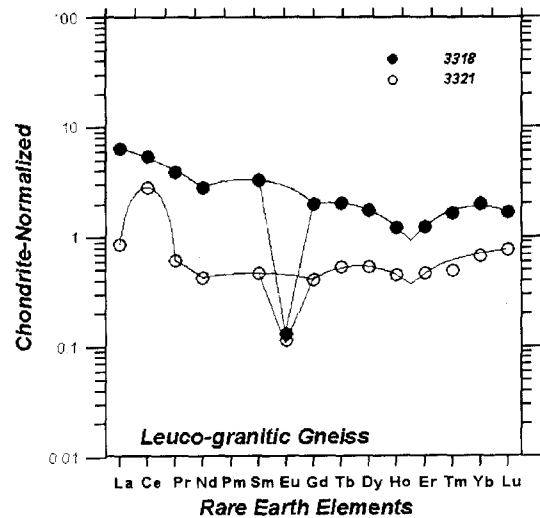


Fig. 7. Chondrite normalized REE pattern of leuco-granitic gneiss (Lee *et al.*, 1994)

희토류 원소의 테트라드 효과

희토류 원소의 존재도를 연구함에 있어서 최근에 주목을 받고 있는 분야가 희토류 원소의 테트라드 효과이다(Kawabe, 1992; Lee *et al.*, 1994; McLennan, 1994; Masuda *et al.*, 1995; Bau, 1996; Kawabe *et al.*, 1998). 테트라드 효과라 함은 La-Ce-Pr-Nd, Pm-Sm-Eu-Gd, Gd-Tb-Dy-Ho, Er-Tb-Yb-Lu와 같이 4개의 분리된 곡선으로 구성된 것을 일컫는 용어이며(Fig. 7 참조), 이중 Gd를 2번째와 3번째의 공통 원소로 갖는다. 이와 같은 테트라드 효과는 Peppard *et al.*(1969)이 희토류 원소의 용매추출 실험 과정에서 평형상수와 원자번호 간의 관계에서 처음으로 발견하였으며, 자연계에서는 해수에서 처음으로 지적되어졌다(Masuda and Ikeuchi, 1979). 특히 Masuda *et al.*(1987)은 자연계 내에는 “M-type”와 “W-type”의 테트라드 효과를 보여주는 암석이 존재할 것을 예언하였다. 그리고 “M-type”의 암석시료는 중국의 화강암에서 처음으로 보고되었으며, 우리나라의 경우 강원도 임원지역에서 산출된 우백질화강편마암에서 처음으로 보고된 바 있다(Lee *et al.*, 1994; Fig. 7). “W-type”의 암석시료는 석회암과 찌트 시료에서 보고된 바 있다(Kawabe *et al.*, 1991; Minami *et al.*, 1998)(Fig. 8).

희토류 원소의 테트라드 효과에 대한 연구는 이론적인 것을 포함하여 최근에 체계적으로 활발하게 이루어지기 시작했다(Kawabe, 1992; Lee *et al.*, 1994; McLennan,

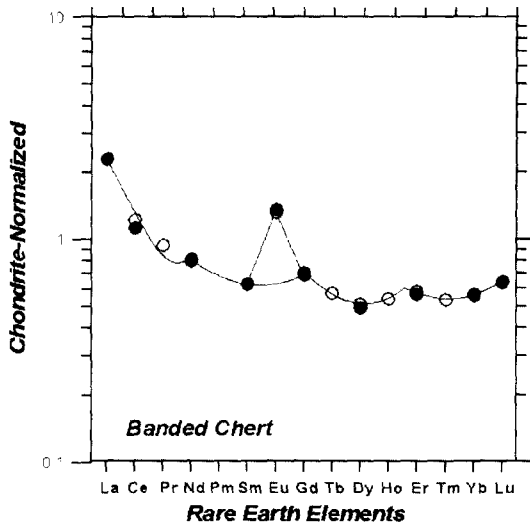


Fig. 8. Chondrite normalized REE pattern of banded chert (Minami *et al.*, 1998)

1994; Masuda *et al.*, 1995; Bau, 1996; Kawabe *et al.*, 1998; Minami *et al.*, 1998; Irber *et al.*, 1999). 이 희토류원소의 테트라드 효과는 4f 전자궤도의 1/4, 1/2, 3/4의 부껍질(subshell)에서 발생하는 불연속이다. 자연계의 암석에서 보여지는 테트라드 효과는 유체 특히 H₂O 성분과 깊은 관련이 있는 것으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 1994; Masuda *et al.*, 1995; Bau, 1996).

Fig. 7과 8은 변성암과 쳐트에서 보고된 바 있는 희토류원소의 테트라드 효과도로서, 각각 동위원소 희석법과 ICP-MS에 의한 분석자료를 토대로 작성되었다. Fig. 7과 8에서의 각 시료에 대해 Lee *et al.*(1994)과 Minami *et al.*(1998)은 Pr, Tb, Ho, Tm의 존재도를 측정하기 위해, 희토류원소의 존재도를 결정한 후, 이 값을 표준(Internal Standardization)으로 하여 재차 ICP-MS에 의해 재측정하였다. 일반적으로, 희토류원소의 테트라드효과를 보여주는 암석의 경우, 그 함량이 비교적 낮은 관계(수 ppm~수 ppb)로 농도의 변화에 관련된 테트라드 효과를 조사하기 위해서는 적어도 10% 이내의 정확도의 분석결과가 요구된다. 특히 중희토류(HREE)의 경우, 그 존재도가 수 ppb~수십 ppb 정도이므로 매우 신중한 분석이 요구되는 바이다. Fig. 7과 Fig. 8의 희토류원소 분포를 보면, 동위원소희석법에 의한 자료뿐만 아니라 ICP-MS에 의해 분석한 자료도 상당히 유연하게 변화하는 테트라드 효과를 보여주고 있다. 이는 모두 동위원소희석법으로 보정한 결과이다. 그러나 Fig. 6a에서 볼 수 있는 바와 같이 일반적

인 ICP-MS분석법으로 분석하였을 시, 중희토류의 자료가 아주 불규칙하게 나타나는 경우가 많다. 이 때, Cheatham *et al.*(1993)과 같은 프로그램을 개발하지 않는 한, Fig. 6a의 불규칙한 양상은 보정할 수가 없을 것이다. Shabani *et al.*(1990)과 Shabani and Masuda (1991)은 해수와 표준암석내 희토류원소 존재도를 ICP-MS로 분석하는 과정에 있어서의 표준비교방법으로서 동위원소희석법에 의한 결과를 사용하였다. 이와 같이 동위원소희석법에 의한 질량분석 자료는 그 값의 뛰어난 정확도도 인하여 기타 방법에 의한 미량원소의 질량분석의 기준으로서 많이 활용되고 있다.

결론

지구를 구성하고 있는 각종 물질의 구성성분을 화학적으로 분석하고, 이를 토대로 그 생성과정을 지구화학적으로 밝혀내는 것은 대단히 중요한 일이다. 이 구성성분들 중, 희토류원소는 그 자신의 독특한 물리적·화학적 성질로 인하여 지구화학 및 우주화학에서 매우 중요한 도구로서 사용되어져왔다. 그리고 이 희토류원소를 포함한 미량원소의 보다 빠르고 정확한 자료를 획득하기 위하여 수많은 분석방법 및 분석장비들이 개발되어 왔다. 특히 최근에는 ICP-MS(유도결합 플라즈마 질량분석기) 및 SIMS(이차이온 질량분석기)의 개발로 빠른 시간내에 비교적 정확한 질량분석자료를 얻을 수가 있게 되었다. 그러나 일반적으로 이 방법들은 분석오차의 범위가 10%내외를 초과하는 경우가 많으므로, 희토류원소와 같은 특정성분들의 미세한 변화를 감지하기에는 다소 미흡하다 할 것이다. 뿐만 아니라, 이 방법들은 표준시료를 이용하여 비교하는 방법이기 때문에, 표준시료 자체가 참값을 제공하지 못할 경우 분석을 시행하는 단계에서 이미 상당한 오차를 가지고서 진행하게 된다.

이 논문에서는 동위원소희석에 의한 열이온 질량분석법을 소개하였다. 동위원소희석법은 스파이크(농축 동위원소)를 사용하여, 질량분석기에서 얻어지는 각 원소들의 동위원소 스펙트럼을 비교함으로써 정량화하는 방법이다. 이 방법은 비록 많은 노력과 시간이 필요하다는 단점이 있지만, 현재까지 알려진 분석방법중 가장 신뢰도가 높은 결과(1% 이내의 정도까지 가능함)를 얻을 수가 있다. 이 동위원소희석법은 현재 지질연대측정시 가장 많이 활용되고 있으며, 특히 자연계시료의 희토류원소 테트라드 효과와 같은 미세구조를 보다 명확히 관찰하기 위해서는 동위원소희석법에 의한 정량분석이 매우 필요하다 하겠다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 2001년도 기초기반 연구사업의 지원을 받아 수행되었다.

참고문헌

- 馬淵久夫, 1995, 元素の事典, 朝倉書店, 304p.
- 中村昇, 1974, コドライト隕石中の希土類元素の存在度に関する地球化學的研究, 東京大學理學博士學位論文. 331p.
- Allegre, C. J., Ben Othman, D., Polve, M. and Richard, P., 1979, The Nd-Sr isotopic correlation in mantle materials and geodynamic consequences. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 19, 293-306.
- Bau, M., 1996, Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contr. Mineral. Petrol.*, 123, 323-333.
- Cheatham, M. M., Sangrey, W. F. and White, W. M., 1993, Sources of error in external calibration ICP-MS analysis of geological samples and an improved non-linear drift correction procedure. *Spectrochim. Acta*, 48B, E487-E506.
- Coryell, C. G., Chase, J. W. and Winchester, J. W., 1963, A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundances patterns. *Jour. Geophys. Res.*, 68, 559-566.
- DePaolo, D. J., 1988, Neodymium Isotope Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, 187p.
- Dickin, A. P., 1988, Mantle and crustal Ce/Nd isotope systematics. *Nature*, 333, 403-404.
- Henderson, P. (ed.), 1984, Rare Earth Element Geochemistry: Developments in Geochemistry. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 510p.
- Irber, W., 1999, The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 489-508.
- Johannesson, K. H., Stetzenbach, K. J., Hodge, V. F. and Lyons, W. B., 1996, Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 139, 305-319.
- Kawabe, I., 1992, Lanthanide tetrad effect in the Ln³⁺ ionic radii and refined spin-pairing energy theory. *Geochem. Jour.*, 26, 309-335.
- Kawabe, I., Kitahara, Y. and Naito, K., 1991, Nonchondritic yttrium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestones. *Geochem. Jour.*, 25, 31-44.
- Kawabe, I., Toriumi, T., Ohta, A. and Miura, N., 1998, Monoisotopic REE abundances in seawater and the origin of seawater tetrad effect. *Geochem. Jour.*, 32, 213-229.
- Kawakami, O., 1986, Precise determination of holmium and its applications to geochemical studies. Ph. D. dissertation, University of Kobe, 143p.
- Lee, S. G., Masuda, A. and Kim, H. S., 1994, An early Proterozoic leuco-granitic gneiss with the REE tetrad phenomenon. *Chem. Geol.* 114, 59-67.
- Lipin, B. R. and McKay (ed.), 1989, Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements: reviews in *Mineralogy* 21. the Mineral. Soc. Am., Washington, 348p.
- Masuda, A., 1962, Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 10, 173-187.
- Masuda, A., 1966, Lanthanides in basalts of Japan with three distinct types. *Geochem. Jour.*, 1, 11-26.
- Masuda, A., 1968, Lanthanides in the Norton County achondrite. *Geochem. Jour.*, 2, 111-135.
- Masuda, A. and Ikeuchi, Y., 1979, Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochem. Jour.*, 13, 19-22.
- Masuda, A., Nakamura, N. and Tanaka, T., 1973, Fine Structure of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 239-248.
- Masuda, A., Shimoda, J., Matsuda, N., Lee, S.-G. and Shabani, M. B., 1995, Quadruple Parabolic Aberration Curves Independently derived from Lanthanides in Samples of Leuco-granitic Gneiss and Seawater. *Proc. Japan Acad.*, 71(B), 283-287.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y. and Takenaka, T., 1987, Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M. *Geochem. Jour.*, 21, 119-124.
- McLennan, S. M., 1994, Rare earth element geochemistry and the "tetrad" effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2025-2033.
- Minami, M., Masuda, A., Takahashi, K., Mamoru, A. and Shimizu, H., 1998, Y-Ho fractionation and tetrad effect observed in cherts. *Geochem. Jour.*, 32, 405-419.
- Peppard, D. F., Mason, G. W. and Lewey, S., 1969, A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides(III). *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2271-2272.
- Shabani, M. B., Akagi, T., Shimizu, H. and Masuda, A., 1990, Determination of Trace Lanthanides and Yttrium in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Preconcentration with Solvent Extraction and Back-Extraction. *Anal. Chem.*, 62, 2709-2714.
- Shabani, M. B., and Masuda, A., 1991, Sample Introduction by On-Line Two-Stage Solvent Extraction and Back-Extraction to Eliminate Matrix Interference and to Enhance Sensitivity in the Determination of Rare-Earth Elements with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 63, 2099-2105.
- Shimizu, H., Tanaka, T. and Masuda, A., 1984, Meteoritic ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce ratio and its evolution. *Nature*, 307, 251-252.

Shimizu, H., Amakawa, H., Sawatari, H. and Masuda, A.,
1990, Estimation of light rare earth element patterns in
original sources for rocks from their Ce and Nd isotopic
ratios. *Mass Spectroscopy*, 38, 107-113.
Tanaka, T., Shimizu, H., Kawata, Y. and Masuda, A., 1987,

Combined La-Ce and Sm-Nd isotope systematics in
petrogenetic studies. *Nature*, 327, 113-117.

(2001년 11월 10일 접수, 2001년 11월 24일 채택)