

단 보

두원운석의 희토류원소 존재도 및 지구화학적 의의

이승구¹ · 김건한² · 최변각³

¹한국지질자원연구원 지하수지열연구부, ²한국지질자원연구원 지질환경재해연구부,
³서울대학교 사범대학 지구학교육과

Abundance of Rare Earth Element in Duwon Meteorite and
Its Geochemical Significance

Seung-Gu Lee¹, Kun-Han Kim², and Byeon-Gak Choi³

¹Groundwater and Geothermal Resources Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
Daejeon 305-350, Korea

²Geological and Environmental Hazard Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
Daejeon 305-350, Korea

³Department of Earth Science Education, Seoul National University, Seoul 151-0748, Korea

요 약: 1943년 11월 23일 전남 고흥군 두원면에 떨어진 두원운석의 희토류원소함량을 동위원소 희석법에 의한 열이온화 질량분석기(ID-TIMS)와 유도 플라즈마 질량분석기의 두 가지 방법론을 이용하여 분석하였다. 그 결과 La과 Ce를 제외한 다른 희토류 원소의 함량은 두 방법의 결과 약 10%내외에서 일치되는 값을 보인다. 그러나 La과 Ce의 함량은 측정방법에 따라 약 70% 이상의 차이를 보인다. 이러한 차이의 요인으로는 분석 과정에 있어서 생긴 것과 시료자체가 가지고 있는 불균질성등을 고려해 볼 수가 있다. 두원운석은 희토류원소의 분포도 해석시 기준으로 많이 인용되는 Leedeey 운석(미국 오클라호마 Dewey County, 1943년 11월 25일)과 떨어진 시기에 있어서 2일의 차이밖에 나지 않으며, 암상도 매우 유사한 편이다. 그리고 Leedeey 운석으로 규격화한 희토류원소의 분포도 양상에서도 거의 편평한 양상을 보여준다. 이는 두 운석이 운석학적 혹은 우주화학적으로 매우 밀접한 연관성이 있을 것임을 시사해주는 것이다.

핵심어: 두원운석, 희토류원소, ID-TIMS, ICP-MS, Leedeey 운석

Abstract: Duwon meteorite was fallen on 23 November 1943 in Duwonmyeon, Goheung, Jeollanam-Do. We measured rare earth element abundance of Duwon meteorite by isotope dilution thermal ion mass spectrometry (ID-TIMS) and ICP-MS. As a result, except La and Ce, abundance of other rare earth element show a correspondence within 10% of error range. However, La and Ce show more than 70% in abundance, which is considered due to 1) experimental procedure or 2) inhomogeneity of sample. Leedeey meteorite was fallen on 25 November 1943 in Dewey County, Oklahoma, USA, which suggested that fallen difference between Leedeey and Duwon meteorites is only 2 days. Leedeey and Duwon meteorites are classified as ordinary chondrite of L6 type. In Leedeey chondrite-normalized REE pattern, Duwon meteorite shows nearly flattened, which suggests close relationship between Leedeey and Duwon meteorites meteoritically or cosmochemically.

Key words: Duwon meteorite, Rare Earth Element, Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry (ID-TIMS), Inductive-Coupled Plasma Mass Spectrometry

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

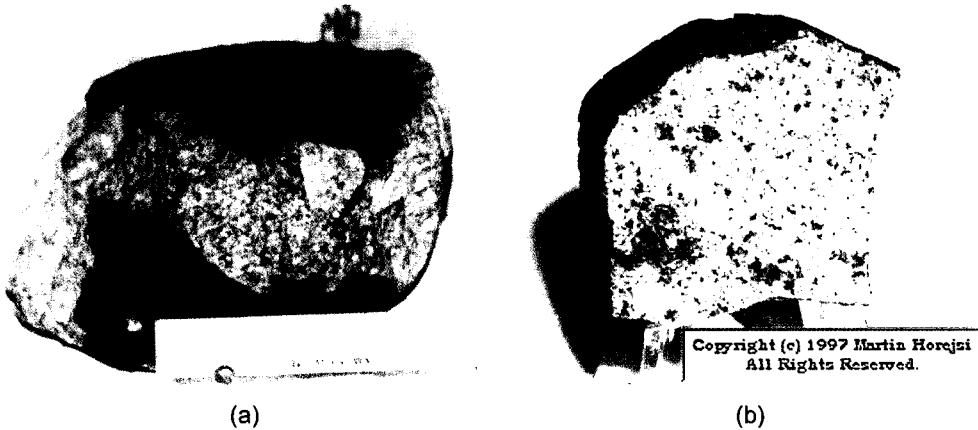


Fig. 1. Photograph of (a) Duwon and (b) Leedey chondrites (http://www.meteorite.com/gallery/mh_leedey_part_slice.jpg). We can observe the well-reserved fusion crusts (thin black layers).

서 언

회토류원소는 분석기술의 발달과 더불어 지난 40여 년간 지구과학의 여러 가지 현상을 해석하기 위한 아주 필수적인 도구로써 사용되어 왔으며, 화성암 및 지각의 진화 혹은 분화과정을 설명하는데 있어서 회토류원소는 매우 유용한 역할을 하고 있다(Jahn *et al.*, 1981; Taylor and McLennan, 1981; Jahn and Zhang, 1984; Bau, 1996, 1997, 1999; Lee *et al.*, 1994, 2001). 특히 운석내 회토류원소의 함량은 지질시료를 지구화학적으로 해석하는 기준으로 널리 활용되고 있다. 현재 지질시료를 규격화하는 기준으로서 가장 많이 활용되고 있는 운석의 회토류원소 함량값은 Masuda (1975)와 Masuda *et al.*(1973)이 발표한 Leedey 운석(L6 chondrite)과 Anders and Grevesse(1989) 및 Evensen *et al.*(1978)의 C1 chondrite의 값이다.

현재까지 우리나라에 떨어진 후 발견된 운석의 개수는 모두 4개로서(Grady, 2000; Choi *et al.*, 2002), 이 중 두원운석은 1943년 11월 23일에 전남 고흥군 두원면에 떨어진 운석이다. 두원 운석은 현재 한국지질자원연구원의 지질박물관내에 보관되어 있다. 최근에 Choi *et al.* (2002)은 두원운석의 광물조성, 광물의 화학조성에 관해 보고한 바 있다.

이 논문에서는 동위원소 회석법에 의한 열이온화질량분석기와 ICP-MS(유도 플라즈마 질량분석기)로 분석한 두원운석의 회토류원소조성을 보고하고자 한다. 특히 이 두원운석은 Leedey 운석과 비교해 볼 때, 떨어진 시기가 불과 2일 앞선 것으로 알려져 있기 때문에 지구화학적인 뿐만 아니라 운석학적인 면에서도 매

우 흥미로운 시료이다. 따라서, 이 논문에서는 Leedey 운석과의 연관성에 대해서도 토의하고자 한다.

시료의 특성

두원운석의 형태는 Fig. 1a와 같다. Fig. 1a에서 볼 수 있는 바와 같이 용융지각(fusion crust)이 잘 보존되어 있고, 심한 변성작용에 의해 콘드룰(chondrule)과 매트릭(matrix)과의 경계가 명확하지가 않다(Choi *et al.*, 2002). Choi *et al.*(2002)은 두원운석의 주광물조성은 감람석, 저칼슘-휘석(low-Ca pyroxene), 고칼슘-휘석(high-Ca pyroxene), 사장석, kamacite(Fe-Ni 금속), 타에나이트(taenite), 테트라타에나이트(tetraetaenite), 트로일라이트(troilite, FeS)이고 미량광물로서는 chromite, 인회석 등이 있다. 이와 같은 암상과 광물조성을 토대로 Choi *et al.*(2002)는 두원운석을 L6의 ordinary chondrite로 분류하였다.

분석방법

두원운석으로부터 정밀하게 회토류원소를 분석하기 위해 많은 주의를 기울였다. 각종 용기의 최종 세척 및 산의 회석시시 사용하는 증류수내 회토류원소의 바탕값을 검토하기 위해 1% HNO₃로 만든 후, ICP-MS(Elan 6100, Perkin-Elmer Ltd.)로 측정된 결과 La, Ce 은 65cps 정도이고 Y, Pr과 Nd은 20cps 이하 그리고 기타 회토류원소는 10cps 이하로 측정되었다. 실험에는 상업용의 초순수 시약(Aldrich Chemical Company, Double-distilled HCl, HF, HClO₄, HNO₃)이 사용되었다.

Table 1. Characteristics of Duwon and Leedey Meteorites

	Duwon chondrite	Leedey chondrite
Fallen Area	Duwon-myeon, Goheung, Jeonnam, Korea	Dewey County, Oklahoma, USA
Date of Fall	1943. 11. 23.	1943. 11. 25.
Classification	L6, Chondrite	L6, Chondrite
Total Weight	ca. 2.1kg	ca. 50kg
Fusion crust	well-preserved (Fig. 1)	well-preserved (Fig. 1)
Petrological Characteristics	Thermal metamorphism Olivine Fa 24.5 wt% Kamatite: 6.5 wt% Ni, 0.5-1.0 wt% (Choi <i>et al.</i> , 2002)	Thermal metamorphism (Feldstein, 2001) Olivine Fa 25.4 wt% Kamatite: 6.5 wt% Ni, 0.5-1.0 wt% (http://www.sv-meteorites.com)

그리고 각종 산의 바탕값을 측정하기 위해 시료의 산 분해과정과 동일하게 1차로 과염소산 3 ml와 불산 5 ml를 섞은 후, 이를 증발시키고 다시 과염소산 2 ml와 불산 3 ml 그리고 염산 3 ml를 혼합한 후 증발시키고 이를 1% 질산용액으로 만들어 ICP-MS로 측정했을 시 La¹³⁹과 Ce¹⁴⁰은 170cps으로 증류수의 3배정도의 세기(intensity)를 보여주었고, Pr¹⁴¹과 Nd¹⁴²은 50cps 정도로 측정되었다. 기타의 희토류원소는 모두 10cps 이하의 감도를 보인다. 이 결과는 증류수와 산 모두 1 ppt(1 pg/L) 이하임을 지시해준다. 이는 시료의 용해 및 분리과정에서 사용된 산과 증류수가 운석의 희토류원소 함량에 영향을 주지 않았음을 지시하는 것이다.

운석시료를 분말로 만든 후, 이를 약 0.1 그램과 0.05 그램씩 각각 나누어 동위원소 회석법에 의한 분석용 테플론 비이커에는 0.1그램의 시료와 더불어 희토류원소 스파이크용액, 불산 및 과염소산을 첨가하여 약 200에서 가열하여 분해시켰고, 0.05그램의 시료에는 ICP-MS용 시료에는 스파이크 용액을 제외하고는 동일한 방법으로 분해시켰다. 이 때, 분해가 끝난 후의 잔류시료는 관찰되지 않았다. 희토류원소를 분리하기 위한 양이온교환수지분리는 2회에 걸쳐 실시하였다.

동위원소 회석법을 이용한 희토류원소의 함량분석은 현재 한국지질자원연구원에 설치되어 있는 열이온화질량분석기(JEOL JMS-05RB)로 측정하였다. 동위원소분석 및 희토류원소 정량화에 대한 시료처리 방법은 이승구의 2001)에 기재되어있다. 동위원소 회석법에 의한 희토류원소의 분석오차는 중희토류의 경우 2% 이내이고, 경희토류는 1% 이하로 판단된다. ICP-MS로 분석할 때의 측정동위원소는 ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴²Nd, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵²Sm, ¹⁵¹Eu, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁸Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁴Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁴Yb, ¹⁷⁵Lu를 선택하였다. 측정시 산화물의 영향은 ¹⁵¹Eu(47.8%), ¹⁵³Eu(52.2%)의 분석치를 토대로 하여 보정하였다. ICP-MS에 의한 희토류원소의 경우 분석오차는 10% 이내로

판단되며, 실험방법은 김진한과 음철현(2004)에 기재되어 있다.

결과 및 토의

Table 1에는 두원운석과 Leedey 운석에 대한 비교를 간단히 기술하였고, Table 2에는 ID-TIMS와 ICP-MS로 측정된 두원운석의 희토류원소의 존재도를 기입하였다. 그리고 비교를 위해서 Leedey 운석의 희토류원소 존재도(Masuda *et al.*, 1973; Masuda, 1975) 역시 기재하였다. 우선 Table 1에서 ID-TIMS와 ICP-MS로 측정된 두원운석의 희토류원소의 존재도를 비교해보면 경희토류인 La와 Ce의 측정치에서 많은 차이가 나타난다.

Fig. 2는 Leedey 운석(Masuda *et al.*, 1973; Masuda, 1975)으로 규격화한 두원운석의 희토류원소 분포도이다. Leedey 운석으로 규격화한 Fig. 2에서 중희토류는 거의 편평한 양상을 보여준다. 그러나 La와 Ce의 경우 동위원소 회석법에 측정된 자료(Fig. 2)의 희토류원소 분포도(Fig. 2a)에서는 약간 부화되는 듯한 양상을 띠고, ICP-MS로 분석한 자료(Fig. 2b)에서는 약간 결핍된 듯한 양상을 보여준다. 그럼에도 불구하고 전체적인 분포양상은 편평한 것으로 해석이 가능하다고 본다. Fig. 3은 두원운석과 Leedey 운석을 Cl 운석(Evensen *et al.*, 1978)으로 규격화하여 비교해 본 도면이다. Fig. 2에서와 마찬가지로, La, Ce를 제외하면 전반적으로는 유사한 분포양상을 갖고 있다고 볼 수 있다. 이와 같은 분포도의 유사성은 두원운석과 Leedey 운석의 성인적 유사성을 시사해준다고 볼 수 있다.

그러나 측정방법에 따라, 두원운석에서 보이는 La, Ce의 함량차이는 현재 두 가지 경우로 고려해 볼 수 있다. 첫째는 분석상의 오차이다. 동위원소 회석법이라 할지라도, La의 경우 동위원소가 ¹³⁸La(0.089%), ¹³⁹La(99.911%)이고 스파이크로서 사용된 ¹³⁸La는 ¹³⁸Ba(71.7%)의 매우 강한 영향을 받게된다. 그러므로 ¹³⁸Ba

Table 2. Rare earth elements abundances (ppm) of Duwon chondrite. In order to compare to Leedy chondrite, the REE abundance of Leedy chondrite are also described

	Duwon Meteorite			Leedy chondrite
	TIMS	ICP-MS	TIMS/ICP-MS (ratio)	(Masuda <i>et al.</i> , 1973; Masuda, 1975)
La	0.44	0.250	1.76	0.378
Ce	1.02	0.611	1.73	0.976
Pr	-	0.097	-	0.136
Nd	0.526	0.560	0.99	0.716
Sm	0.19	0.189	1.01	0.23
Eu	0.0752	0.0767	0.98	0.0866
Gd	0.26	0.241	1.08	0.311
Tb	-	0.0487	-	0.0589
Dy	0.36	0.323	1.11	0.39
Ho	-	0.077	-	0.0888
Er	0.208	0.219	0.95	0.255
Tm	-	0.0365	-	0.0385
Yb	0.220	0.199	1.11	0.249
Lu	0.0344	0.0365	0.94	0.0387
(La/Yb) _N	0.76	1.35	-	-
Eu/Eu*	1.04	1.11	-	-

Eu/Eu* is defined as the ratio of observed Eu abundance to that which would fall on Sm-Gd join in chondrite-normalized REE pattern.

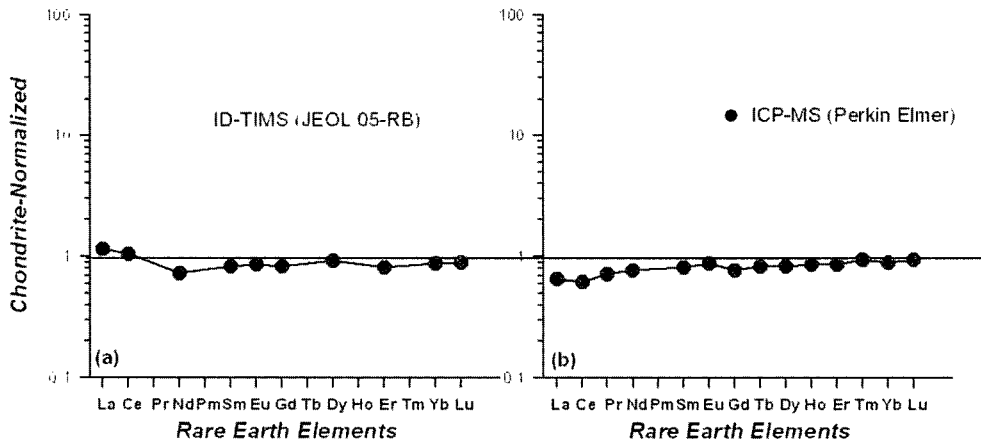


Fig. 2. Leedy chondrite-normalized REE patterns of Duwon chondrites measured by (a) ID-TIMS and (b) ICP-MS.

를 완전히 제거하기 못한 경우, La의 함량은 실제값으로부터 크게 벗어난다. 일반적으로 ¹³⁸Ba가 남아있을 경우, La의 값은 ¹³⁸Ba의 영향에 의해 실제보다 낮게 측정되기 때문에 금변 측정의 경우와 같이 높은 La 함량값은 ¹³⁸Ba의 영향이 아닌 것으로 판단된다. Ce의 경우, 금변 측정에서 금속(¹⁴⁰Ce, ¹⁴²Ce)과 산화물(¹⁴⁰Ce¹⁶O, ¹⁴²Ce¹⁶O)로 모두 측정하였으며, 두 방법 모두 거의 일치하는 값을 보여주었다. 이는 La과 Ce의 값이 모두 비교적 정확하게 측정되었던 것임을 의미해 주는 것이

다. 그러므로 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이, ID-TIMS에 의한 측정값이 높은 것은 분석의 잘못이 아닌 것으로 볼 수 있다.

ICP-MS에 의해 측정된 경우에 있어서는 중희토류의 경우는 산화물에 의한 영향을 많이 받기 쉽다. 이번에 두원운석에 대하여 동위원소 희석법과 ICP-MS의 두 방법에 의한 측정결과 중, La과 Ce을 제외한 다른 원소들은 10% 내외의 범위에서 서로간에 일치하고 있음을 알 수 있다. 이는 산화물에 의한 중희토류의 영향

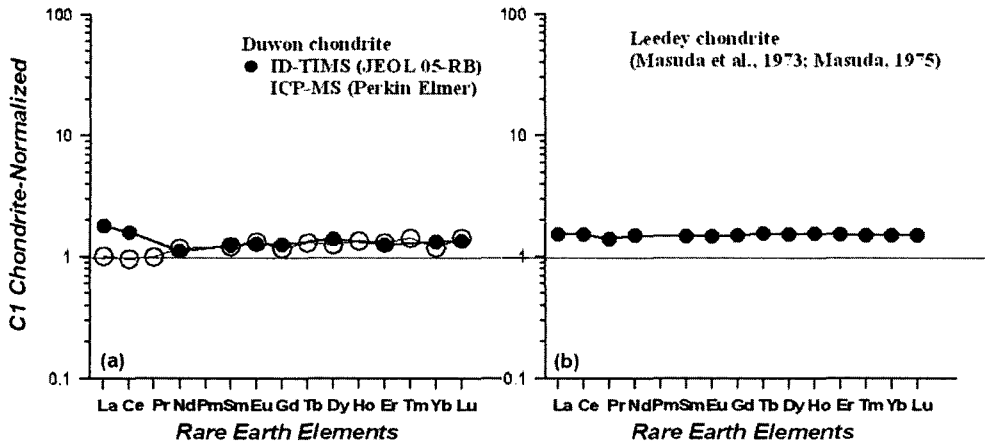


Fig. 3. C1 chondrite-normalized (Evensen *et al.*, 1978) REE patterns of Duwon (this study) and Leedeey chondrite (Masuda *et al.*, 1973; Masuda, 1975).

이 그리 심하지는 않았음을 지시해주는 것이다. 그러나, 앞에서 언급한 바와 같이 La, Ce의 값 차이가 비교적 크게 나타난 것에 대해서 현재로서는 무엇에 의해 기인한 것인지를 명확히 밝혀낼 수가 없다. 추후 더 연구를 해볼 가치가 있다고 본다.

결 론

우리나라에 떨어진 것으로 알려진 4개의 운석 중, 현재 한국지질자원연구원 지질박물관에 전시되어 있는 두원 운석에서의 희토류원소 함량을 동위원소 회석법에 의한 열이온화 질량분석기와 유도 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 이용하여 분석하였다. 분석결과 La, Ce에 있어서는 두 방법 사이에 약 70% 정도의 오차가 발생하였다. 이는 시료의 불균질성에 의한 시료자체의 특성 혹은 분석과정에 있어서의 처리문제 등을 고려해 볼 수 있지만, 보다 더 세밀한 연구가 필요하다고 본다. 특히 두원운석의 떨어진 날짜(1943년 11월 23일)가 지질시료의 희토류원소 분포도 해석시의 대표적인 기준물질이 되는 Leedeey 운석과의 떨어진 날짜(1943년 11월 25)와 2일밖에 차이가 나지 않고 아울러 동일한 L6의 ordinary chondrite이며, 희토류원소 분포도도 매우 유사한 편이므로, 향후 두 운석의 연관성에 대한 심도 깊은 연구가 필요하다고 본다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 2002년도 기초기반 연구사업의 지원을 받아 수행되었다. 그리고 본 논문

의 내용을 정성껏 읽어주시고, 많은 조언을 해주신 부경대학교 박계현교수님께 감사드립니다.

참고문헌

김건한, 음철현, 2004, 유도결합 플라즈마 질량분광법에 (ICP-MS)에 의한 암석표준물질 중의 Lanthanoids, Y, Th, U 분석. 한국지질자원연구원 논문집, 제8권 제1호. 43-53.

이승구, 성낙훈, 김용제, 増田彰正, 2001, 동위원소회석법을 이용한 열이온 질량분석: 희토류원소 지구화학에의 응용. 암석학회지, 제10호, 190-201.

Anders, E. and Grevesse, N., 1989, Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 197-214.

Bau, M., 1996, Controls on the fractionation of isoivalent tarce elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contr. Mineral. Petrol.*, 123, 323-333.

Bau, M., 1997, The lanthanide tetrad effect in high evolved felsic igneous rocks- A reply to the comment by Y. Pan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 128, 409-412.

Bau, M., 1999, Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 67-77.

Choi, B-G., Ahn I., Lee M. S. and Shin H-S., 2002, Thermal and shock metamorphic episodes of the Duwon L6 chondrites: Petrological evidence. *Geosci. Jour.* 6, 161-167.

Evensen, N. M. Hamilton P. J. and O'Nions, R. K., 1978, Rare earth-abundances in chondritic meteorites. *Geochim.*

- Cosmochim. Acta, 42, 1199-1212.
- Feldstein, S. N., Jones, R. H., Papike, J. J., 2001, Disequilibrium partial melting experiments on the Leedey L6 chondrite: Textural controls on melting processes. Meteorit. Planet. Sci., 36, 1421-1442.
- Grady, M. M., 2000, Catalogue of Meteorites. 5th ed. Cambridge University Press, Cambridge, 689 p.
- Jahn, B.-m. and Zhang, Z. Q., 1984, Radiometric Ages (Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb) and REE Geochemistry of Archean Granulite Gneisses from eastern Hebei Province, China. In Archean Geochemistry (ed. A. Kröner, G.N. Hanson and A.M. Goodwin). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 204-234.
- Jahn, B.-m., Glikson, A. Y., Peucat, J. J., Hickman, A. H., 1981, REE geochemistry and isotopic data of Archean silicic volcanics and granitoids from the Pilbara Block, Western Australia: implications for the early crustal evolution. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1633-1652.
- Lee, S. G., Song, Y.-S. and Masuda, A., 1994, 1.2 Ga Mineral Isochron of Changhowon Garnet Gneiss. Jour. Geol. Soc. Korea, 30, 62-68.
- Lee, S. G., Masuda, A., Shimizu, H. and Song, Y.-S., 2001, Crustal evolution history of Korean Peninsula in East Asia: The significance of Nd, Ce isotopic and REE data from the Korean Precambrian gneisses. Geochim. Jour., 35, 175-187.
- Masuda, A., 1975, Abundances of mono isotopic REE, consistent with the Leedey chondritic values. Geochim. Jour., 9, 183-184.
- Masuda, A., Nakamura, N. and Tanaka, T., 1973, Fine Structure of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 239-248.
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M., 1981, The composition and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from the sedimentary rocks. Philos. Trans. R. Soc. Lond., A301, 381-399.

(2004년 11월 7일 접수; 2004년 12월 7일 채택)