

저희석 유리구 용해법에 의한 암석시료 미량원소 분석법

박찬수¹ · 신형선¹ · 오혜영¹ · 문종화² · 정창식^{*}

¹한국기초과학지원연구원 오창센터 환경과학연구부

²한국원자력연구원 하나로이용연구본부

Low Dilution Glass Bead Digestion Technique for the Trace Element Analysis of Rock Samples

Chan-Soo Park¹, Hyung Seon Shin¹, Haeyoung Oh¹, Jong Hwa Moon² and Chang-Sik Cheong^{1*}

¹Division of Earth and Environmental Science, Korea Basic Science Institute

²Neutron Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute

요 약: 유도결합 플라즈마 질량분석법에 의한 암석 시료의 미량원소 정량분석을 위한 전처리 과정으로 통상 산분해법인 비이커-가열판 용해법이 사용된다. Zr과 Hf은 다른 비유동성 원소들과 함께 지구조 해석에 이용되는 중요한 원소이지만 암석 내에 이들을 농집시키는 불용성 광물이 있으면 비이커-가열판 용해법으로 완전히 용해되지 않는다. 이러한 불용성 광물을 용해시키기 위해 고압 테프론 용기법이나 알칼리 용융법을 이용하는데 전처리시간이 너무 오래 걸리거나 농도가 낮은 희토류원소 등의 분석 정확도가 감소하는 문제점이 있다. 이 연구에서는 자동 용융 기기를 사용하여 미국지질조사소의 암석 표준시료 3종(AGV-2, BHVO-2, G-3)을 저희석 유리구로 제작하고 이 유리구를 분말로 만들어 산분해를 거쳐 용해시킨 방법(유리구 용해법)으로 전처리한 후, 유도결합 플라즈마 질량분석기와 유도결합 플라즈마 원자방출분광기를 이용하여 희토류 원소를 포함한 30종의 미량원소 분석을 실시하였으며 시료에 대한 최종적인 희석비율은 1:2,000 이하로 유지하였다. 이 유리구 용해법에 의한 분석결과를 암석 분말시료를 이용한 비이커-가열판 용해법과 비교해 보았다. 대체적으로 Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb 등의 원소분석 결과는 두 방법 모두 3종의 표준물질에서 추천치와 잘 부합되었으며 유리구 용해법을 이용한 분석에서 Pb, Zn 등 휘발성 원소의 손실은 나타나지 않았다. 저어콘을 많이 함유한 화강암 표준시료(G-3)의 Y, Zr, Hf과 중희토류원소에 대해서는 비이커-가열판 용해법의 경우 추천치에 비해 체계적으로 낮은 값을 보인 반면 유리구 용해법은 추천값에 잘 부합되는 결과를 얻었다. 이 연구의 유리구 용해법을 이용하면 불용성 원소를 포함한 미량원소 분석의 정확도가 크게 향상될 것으로 기대된다.

핵심어: 미량원소 분석, 시료 전처리, 유리구 용해법, 유도결합 플라즈마 질량분석법

Abstract: Open beaker digestion method is routinely used as the sample preparation technique for trace element determination of rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. With this method, however, dissolution of Zr and Hf is not always guaranteed especially when the samples contain refractory minerals. In this study, glass bead digestion technique was compared with conventional open beaker digestion technique for the sample preparation of three USGS rock standards such as AGV-2, BHVO-2, and G-3. Thirty trace elements including rare earth elements were analysed by ICP-MS and ICP-AES. There were no clear differences in analytical results for the AGV-2 and BHVO-2 standards between the two techniques, but Zr, Hf, Y, and middle- to heavy- rare earth element concentrations of the G-3 standard prepared by open beaker digestion technique were significantly lower than the recommended values. This can be attributed to the presence of refractory mineral zircon. On the contrary, all the analytical results of the G-3 standard prepared by glass bead digestion technique were in good agreement with the recommended values, indicating complete dissolution of zircon. The analytical results show that

*Corresponding author
Tel: 043-240-5300
E-mail: ccs@kbsi.re.kr

the volatile elements such as Pb and Zn were not lost during the preparation of glass bead. Low dilution glass bead digestion technique described here will be very helpful to enhance precision and accuracy of trace element analysis for geological samples containing refractory minerals.

Key words: trace element determination, sample preparation, glass bead digestion technique, inductively coupled plasma mass spectrometry

서 언

미량원소에 대한 지구화학적 연구는 지구에서 일어나는 지질학적 및 환경학적 작용(화성활동, 퇴적활동, 고해양화학 등)에 대한 중요한 정보를 제공해 준다(Bayon *et al.*, 2008). 미량원소는 특히 화성 내지 변성암석학적인 진화과정 동안 비교적 체계적으로 거동하기 때문에 암석의 성인론적인 연구에 광범위하게 활용된다(Hanson, 1980; Wilson, 1989).

암석 시료의 미량원소를 분석하기 위해 사용되는 보편적인 방법 중의 하나는 유도결합 플라즈마 질량 분석법(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)과 유도결합 플라즈마 원자방출분광법(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)이다. 이 분석방법을 위해서는 레이저 장치(laser ablation)를 이용하지 않는 한 시료를 용액으로 만드는 전처리 과정이 필요하며 정확한 분석을 하기 위해서는 시료의 완전한 분해가 선결조건이다.

용액을 만들기 위한 용해방법은 크게 산분해법과 알칼리 용융법으로 구분되는데 산분해법은 비이커-가열판 용해법(open beaker digestion method), 고압용기를 사용하는 방법(high pressure bomb) (Yu *et al.*, 2001) 및 마이크로파 오븐법(microwave digestion method) (Sulcek and Povondra, 1989) 등이 사용되며 불산, 질산, 과염소산의 혼합산을 이용하여 암석을 분해한다. 그러나 이 방법 중 특히 비이커-가열판 용해법에 의해서는 암석 중에 저어콘, 전기석 등의 불용성 광물이 있을 경우 용해에 어려움이 있다(Meisel *et al.*, 2002; Fan and Kerrich, 1997). 미량원소 중 특히 Zr과 Hf은 불호정 친지각원소(incompatible lithophile elements)로서 다른 비유동성 원소들과 함께 지구조 해석에 중요하게 활용되지만(Pearce, 1973; Wood *et al.*, 1979) 암석 내에 이들을 농집시키는 저어콘 등의 불용성 광물이 있으면 저압 조건의 산분해법으로는 완전히 용해되지 않는다(Totland *et al.*, 1992; 최만식 외, 1994). 고압용기를

사용하는 방법은 불용성 광물을 잘 분해시키고 사용하는 산의 양도 상대적으로 적지만 다른 방법에 비해 시료준비 시간이 오래 소요되며, 아직까지 마이크로파 오븐법은 불용성 광물의 용해에 효과적이라고 알려져 있지 않다.

알칼리 용융법은 산분해법의 이러한 단점을 보완하기 위해 사용되는 방법으로서 암석시료의 용융에 사용되는 알칼리 용제(flux)로는 리튬메타보레이트(LiBO₃), 리튬테트라보레이트(Li₂B₄O₇), 포타슈테트라보레이트(K₂B₄O₇), 탄산칼륨(K₂CO₃), 탄산나트륨(Na₂CO₃), 과산화나트륨(Na₂O₂), 수산화나트륨(NaOH) 등이 있다(Bayon *et al.*, 2008). 이 방법은 불용성 광물을 포함한 모든 조압광물을 완전 용해시키는 장점이 있지만 총 용존 고체 양의 증가에 따라 희석비율이 커지게 되어 미량원소의 분석정확도에 영향을 미치게 되며, 용제에 여러 불순물(특히 Zn, Cu 등)이 있고 용융 시 일부 원소들이 휘발되는 등의 문제가 있다(Date and Jarvis, 1989; Totland *et al.*, 1992; Jin and Zhu, 2000; 최만식 외, 1994). 또한 실제 실험에 있어서 용융시 사용된 백금도가니에 굳은 잔류물을 완전히 회수하기도 용이하지 않다.

이 연구에서는 3종의 암석표준물질에 대해 알칼리 용융법보다 신속, 간단한 유리구 용해법에 의해 ICP-MS 및 ICP-AES로 분석한 결과를 비이커-가열판법에 의한 분석결과와 비교해 보고자 한다.

실험방법

시료 전처리

실험을 위해 선택한 시료는 미국 지질조사소의 인증표준물질들이며 시료 종류는 화강암(G-3), 안산암(AGV-2), 현무암(BHVO-2)의 3종이었다. 표 1에 표준시료 각각의 암종과 근원지가 기재되어 있다. 용해 방법에 따른 분석결과 비교를 위하여 용해 방법을 알칼리 용융법에 의해 제작된 저희석 유리구(low dilution glass bead) 분말을 다시 산분해법으로 용해한 방법

Table 1. Sources of selected USGS rock standards

| Name | Source |
|-----------------|--|
| AGV-2(Andesite) | Guano Valley, Oregon. |
| BHVO-2(Basalt) | Kilauea caldera, Kilauea volcano, Hawaii |
| G-3(Granite) | Sullivan quarry, Near Bradford, Rhode Island |

(유리구 용해법)과 암석분말시료에 대한 저압 조건의 산분해법(비이커-가열판 용해법)으로 나누어 실험하였다. 암석 분말 시료를 이용한 비이커-가열판 용해법은 최만식 외(1994)에서 기술한 방법을 이용하였으므로 따로 기술하지 않는다.

유리구 용해법을 위해서는 우선 용제의 선택이 중요하다(표 2). 유리구는 일반적으로 X-선 형광법(X-ray fluorescence analysis)에 의한 암석시료의 주성분 원소분석에 사용되는 전처리 방법으로 표 2의 용제 중 리튬메타보레이트(LiBO₂), 리튬테트라보레이트(Li₂B₄O₇)가 많이 사용된다. 리튬보레이트 용융법은 X-선 형광분석시 매질 효과(matrix effect)를 감소시키기 위한 방법으로 Claisse(1956)에 의해 처음 제안되었다. 리튬테트라보레이트(Li₂B₄O₇)는 리튬보레이트 용제 중에서 가장 많이 사용되는 것으로서 용융점(920°C)이 높고 알루미늄을 쉽게 용해시키는 염기성 용제이지만 SiO₂나 P₂O₅ 같은 규산염(silicate)은 잘 용해시키지 못하며 비교적 점성이 높아 유리구의 균질성을 확보하기 위해서는 용융온도를 1200°C까지 높여야 한다. 반면에 리튬 메타보레이트(LiBO₂)는 상대적으로 낮은 용융점(845°C)을 가지고 용융시 유동성이 좋으며 산성산화물(acidic oxides)을 효과적으로 용해시킨다. 또한 리튬메타보레이트는 3% HNO₃ 용액에 녹일시 실리카이트 침전물을 만들지 않는다(Feldman, 1983).

이러한 두 용제의 장점을 결합하기 위해 20% 리튬테트라보레이트와 80% 리튬메타보레이트를 혼합한 공융혼합물(eutectic mixture) 용제(용융점 840°C)가 제안되었다(Bennett and Oliver, 1976). 최근에는 시료의 특성에 맞게 다양한 비율의 혼합 용제가 시판되고 있으며 이 연구에서는 35% 리튬테트라보레이트와 65%의 리튬메타보레이트의 혼합용제(용융점 825°C)를 사용하였다. 이 용제는 용점이 리튬메타보레이트보다 낮으면서 알루미늄규산염(aluminosilicate)을 잘 용해시키는 특성이 있다. 이번 실험에서는 캐나다 Claisse사에서 시판하는 pure grade(99.98%+) 용제가 사용되었다.

그 다음으로 중요한 것은 시료와 용제의 희석비율이다. 암석시료의 X-선 형광분석을 위한 유리구 제작에 있어서 시료와 용제의 적절한 비율은 대개 1:5에서 1:6정도이다(Potts, 2003). 최만식 외(1994)에 의해 보고된 알칼리 용융법도 시료와 용제를 1:5의 비율로 희석시킨 유리용액으로 분석하였으나 이 경우 총 용존 고체 양의 증가에 따른 높은 희석비율(1:6,600)로 측정상의 문제가 있었음이 보고되었다.

최근, 시료와 용제의 비가 1:2인 저희석 용융 혼합물(low dilution fusion mixture)을 이용한 X-선 형광분석에서 매질효과가 감소되고 주성분원소는 물론 Rb-Sr-Y-Zr-Nb 그룹의 미량원소 분석에도 효과적임이 입증되었다(Thomas and Haukka, 1978; Hutton and Elliott, 1980; Lee and McConchie, 1982). 워싱턴 대학 geoanalytical laboratory의 연구결과에 따르면(Johnson *et al.*, 1999) 1,000°C에서 용융시킨 저희석 유리구를 이용하여 X-선 형광분석기로 주성분원소 및 Pb, Cu, Rb 등 휘발성 원소를 포함한 27종의 원소를 분석한 결과 농도가 10 µg/g 이상의 원소에서 신뢰성

Table 2. Typical fluxes for fusion and their applications

| Composition | Ratio (wt%) | Melting point (°C) | Typical application |
|---|-------------|--------------------|--|
| Lithium tetraborate(Li ₂ B ₄ O ₇) | 100 | 920 | Carbonates, aluminosilicates |
| Lithium metaborate(LiBO ₂) | 100 | 845 | Sulphates, phosphates, silicas, sands, clays |
| Lithium tetraborate(Li ₂ B ₄ O ₇) | 20 | 840 | Aluminosilicate, aluminas, cements, iron, blast slags |
| Lithium metaborate(LiBO ₂) | 80 | | |
| Lithium tetraborate(Li ₂ B ₄ O ₇) | 35 | 825 | Aluminosilicate, aluminas, bauxites, iron ores |
| Lithium metaborate(LiBO ₂) | 65 | | |
| Lithium tetraborate(Li ₂ B ₄ O ₇) | 50 | 870 | Silicates, calcareous materials, chrome ores, sands & shales |
| Lithium metaborate(LiBO ₂) | 50 | | |
| Lithium tetraborate(Li ₂ B ₄ O ₇) | 66.5 | 875 | Cement, aluminosilicates, calcareous refractories |
| Lithium metaborate(LiBO ₂) | 33.5 | | |

있는 분석결과를 산출하였다. 이는 저희석 용액에서 유리구의 균질성을 확보하는 데 문제가 없음을 나타내는 것이다.

저어콘 등의 불용성 광물을 많이 함유한 암석의 경우, 시료를 분말화해도 Zr을 함유한 광물들은 완전히 균질화 되지 않는다(Johnson, 1999; Meisel, 2002). 이번 실험에서는 분석의 대표성을 확보하기 위해 우선적으로 분석시 사용되는 시료의 양을 늘리면서 분석용액 내 총 용존 고체의 양을 감소시키는 방법을 사용하였다. 전기로(950°C)에서 30분 이상 미리 산화시킨 시료 2.5 g과 혼합용제 5.0 g을 백금도가니(Pt95%Au5%)에 혼합하여 자동용융장치(automatic fusion machine)에서 약 20분간 용융시켜 유리구를 제작하고 균질성을 확보하기 위해 이 유리구를 분쇄, 재용융시켜 유리구를 제작하였으며 제작된 유리구는 다시 분쇄하여 분말로 만들었으며 이 과정에서 충분한 혼합을 거쳐 유리구 분말시료의 균질성을 확보하였다.

통상 비이커-가열판법을 이용할 경우 사용되는 산의 양 및 희석배율 등을 감안하여 암석분말시료 0.1 g에 대해 산처리를 시행한다. 유리구 습식법을 이용할 경우 비이커-가열판법과 동일한 희석배수를 얻기 위하여는 유리구 분말 0.2~0.3 g이 산처리에 적당한 양으로 이 양은 암석 분말 약 0.08~0.1 g에 해당된다. 이렇게 함으로써 산분해시 희석비율을 기존의 방법(알칼리 용융법)에 비해 약 3배 이상 감소시켜 통상 암석분말의 비이커-가열판 용해법 희석비율인 2,000배 정도로 맞출 수 있었다. 그 결과 측정하한도 산분해법에 비해 큰 차이가 없게 되었다.

유리구 분말은 60°C에서 건조시킨 다음 건조기에 방냉후 0.2 g 정도를 천칭하여 50 ml 테프론 용기에 넣고 불산, 질산 및 과염소산의 비율이 4:4:1인 혼합산 5 ml을 첨가하였다. 사용한 시약은 머어크(Merck)사의 GR급이었으며 실험에 사용된 테프론 용기 및 유리용기는 사용 전에 질산 및 염산에 담구어 놓았다가 초순수(18 M Ω 이상)로 세척하여 청정실험대(clean bench)에서 말린 후 사용하였다. 용기를 흔들어서 산과 시료를 혼합한 후 밀봉하여 가열판에 놓고 약 190°C 정도에서 약 24시간 동안 가열하였다. 그 후 테프론 용기를 개봉하여 가열판에서 산을 증발시키고 다시 과염소산 1 ml을 첨가한 후 거의 건조상태까지 증발시켰다. 시료를 식힌 후 1% 질산 용액으로 6~7 g이 되게끔 희석하여 ICP-AES 분석용 용액을 만들고 다시 1% 질산 용액으로 20배 희석시켜

ICP-MS 분석용 용액을 만들었다. 유리구 제작부터 용액화까지의 총 희석비율은 약 1:1,900이다. 시료 전처리 시 유리구 제작에 사용된 용제 또한 바탕값 보정을 위해 동일한 전처리 과정을 거쳐 용액으로 제작하였다.

기기분석

분석에 사용된 기기는 한국기초과학지원연구원 오창센터 환경과학연구부의 Thermo Elemental사 X5 ICP-MS와 Perkin Elmer사 Optima 4300DV 모델의 ICP-AES 이었으며 분석조건은 표 3과 같다.

ICP-MS를 이용하여 Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Hf, Pb, Th, U 및 희토류 원소(La 외 13개 원소) 등 총 30종의 원소를 분석하였다. 각 원소의 동위원소 중에서 자연 상태의 산출 정도가 가장 큰 질량수 또는 간섭이 없는 질량수를 선택하여 분석하였으며, Eu은 질량수 151과 153에서 얻어진 값을 평균하여 사용하였다. 기기감도는 ^{115}In 에 플라즈마 위치와 렌즈 전압을 최적화하였으며 ^{59}Co 와 ^{208}Pb 을 고려하여 감도 분포가 질량수에 비교적 고르게 분포하도록 조절하였다.

표준용액은 AccuStandard 사의 Multi-Element 10 mg/L 용액을 1, 10, 20 $\mu\text{g/L}$ 의 일정 농도로 혼합 희석하여 사용하였다. 기기의 감도 변화나 시료에 의한

Table 3. Analytical conditions (operating parameters) for ICP-MS and ICP-AES

| ICP-AES | |
|--------------------|-------------------------------|
| Model | Perkin Elmer Optima 4300DV |
| RF Power | 1300 W |
| RF Frequency | 40.68 MHz |
| Coolant Gas Flow | 15 L/min |
| Nebulizer Gas Flow | 0.7 L/min |
| ICP-MS | |
| Model | Thermo Elemental X5 |
| RF Power | 1300 W |
| RF Frequency | 27.12 MHz |
| Coolant Gas Flow | 13 L/min |
| Nebulizer Gas Flow | 0.9 L/min |
| Auxiliary Gas Flow | 0.7 L/min |
| Sampler Cone | Ni |
| Skimmer Cone | Ni |

분석과정 중 감도 변화(matrix effect)는 내부표준 물질을 이용하여 보정하였으며 내부표준물질은 전 질량 범위에 걸쳐 분포하도록 3개(¹⁰³Rh, ¹¹⁵In, ²⁰⁵Tl)를 선택하였다. 실제 분석과정에서 1% 질산 수용액과 시료 용액 사이의 내부표준물질의 감도 변화는 최대 약 20% 정도였으며 Plasma Lab. 기기 프로그램으로 보정하였다.

표 4에 ICP-MS 측정 원소의 질량수 및 각 용해 방법에 따른 측정하한(LOQ, 고체 시료의 실제 측정

Table 4. Selected mass numbers and detection limits

| Element | Mass | LOQ*(µg/g) | | |
|---------|------|----------------------|-----------------------|-----------------|
| | | Glass bead digestion | Open-beaker digestion | Alkali fusion** |
| Cr | 52 | 0.96 | 0.33 | 20 |
| Co | 59 | 0.10 | 0.04 | 3 |
| Ni | 60 | 0.80 | 0.48 | 20 |
| Cu | 63 | 0.97 | 0.75 | 7 |
| Zn | 66 | 1.33 | 0.94 | 10 |
| Rb | 85 | 0.22 | 0.08 | 10 |
| Sr | 88 | 0.28 | 0.06 | 5 |
| Y | 89 | 0.07 | 0.02 | 5 |
| Zr | 90 | 0.25 | 0.50 | 10 |
| Nb | 93 | 0.16 | 0.11 | 1 |
| Cs | 133 | 0.18 | 0.02 | 2 |
| Ba | 137 | 0.26 | 0.40 | 6.5 |
| La | 139 | 0.06 | 0.08 | 1.5 |
| Ce | 140 | 0.12 | 0.07 | 4 |
| Pr | 141 | 0.03 | 0.01 | 2 |
| Nd | 146 | 0.22 | 0.02 | 4 |
| Sm | 147 | 0.06 | 0.01 | 2 |
| Eu | 151 | 0.007 | 0.006 | 2 |
| Eu | 153 | 0.014 | 0.006 | 2 |
| Gd | 157 | 0.060 | 0.074 | 1 |
| Tb | 159 | 0.009 | 0.004 | 2.5 |
| Dy | 163 | 0.018 | 0.005 | 2.5 |
| Ho | 165 | 0.005 | 0.004 | 1.5 |
| Er | 166 | 0.009 | 0.004 | 1.5 |
| Tm | 169 | 0.005 | 0.004 | - |
| Yb | 173 | 0.02 | 0.01 | 2 |
| Lu | 175 | 0.008 | 0.004 | 0.2 |
| Hf | 178 | 0.05 | 0.40 | 1 |
| Pb | 208 | 0.33 | 0.13 | 1.5 |
| Th | 232 | 0.05 | 0.06 | 0.9 |
| U | 238 | 0.01 | 0.01 | 0.3 |

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

**LOQ values of alkali fusion from Choi *et al.*, (1994)

하한)이 제시되어 있다. 최만식 외(1994)에서는 희석 배수가 큰 알칼리 용융법의 측정하한이 높음에 따라 원소별 측정하한이 비이커-가열판법에 비해 3~125배 높아짐을 알 수 있으나 본 연구에서 적용한 유리구 습식법은 희석배율을 비이커-가열판법과 거의 동일하게(약 2,000배) 유지하여 측정한 결과 측정하한의 차이를 현저히 좁힐 수 있었다.

ICP-AES를 이용하여 Ba, Sr, Zr 등 3종의 원소를 분석하였으며, 측정 시 감도가 좋고 분광학적 간섭이 없는 파장을 선택하였다. 분석 시 검정곡선을 작성하고 정량을 하기 위해 AccuStandard 사의 개별원소 표준용액(1000 mg/L)을 혼합 희석하여 사용하였다. 검정곡선작성용 표준용액의 농도는 측정대상 물질들의 예상 농도 범위를 추정하여 0.2~50 mg/L 수준으로 제작하였다.

전처리 과정에서 혼합용제를 사용하므로 최종 분석값을 계산하기 위해서는 분석결과에서 사용된 용제의 바탕값을 보정해 주어야 하는데 Li 및 B은 용제의 주성분원소로서 이 원소들의 분석을 위하여는 유리구 습식법을 적용하기 불가능하다. 표 5에 용제의 미량 원소 분석값이 제시되어 있다. 16개의 원소에서 0.1 µg/g 이상의 값이 나왔으며 1 µg/g 이상의 값을 보이는 원소는 V, Cr, Cd 등 3종의 원소들이다. 최

Table 5. Trace element concentrations in the flux (µg/g) determined by ICP-MS

| Element | Measured value | S.D. | Element | Measured value | S.D. |
|---------|----------------|-------|---------|----------------|-------|
| Co | 0.04 | 0.01 | Pr | 0.02 | 0.002 |
| Cr | 1.76 | 0.07 | Nd | 0.31 | 0.01 |
| Cu | 0.35 | 0.03 | Sm | 0.01 | 0.001 |
| Ni | 0.68 | 0.02 | Eu | - | - |
| Pb | 0.92 | 0.06 | Gd | - | - |
| Zn | 0.29 | 0.27 | Tb | - | - |
| Ba | 0.22 | 0.04 | Dy | 0.002 | 0.001 |
| Cs | 0.22 | 0.01 | Ho | - | - |
| Hf | - | - | Er | 0.001 | 0.001 |
| Nb | - | - | Tm | - | - |
| Rb | - | - | Yb | - | - |
| Sr | 0.28 | 0.01 | Lu | - | - |
| Th | 0.02 | 0.003 | As | 0.30 | 0.16 |
| U | 0.02 | 0.002 | Be | 0.78 | 0.01 |
| Y | 0.02 | 0.002 | Cd | 1.01 | 0.02 |
| Zr | - | - | Ga | 0.16 | 0.05 |
| La | 0.27 | 0.01 | V | 6.11 | 0.27 |
| Ce | 0.23 | 0.02 | | | |

중 분석값은 분석결과에서 바탕시료 및 용제의 바탕값을 보정하고 총 회석비율을 곱하여 결과를 계산하였다. 본 연구에서 제시된 분석값 계산 결과 BHVO-2의 Pb와 Cs 등 용제의 바탕값과 비슷한 수준의 농도를 보이는 원소들의 경우에는 용제의 영향으로 분석정확도에 영향을 미치는 것으로 나타났으며 희토류 원소의 경우에는 거의 영향이 없는 것으로 나타났다.

Ba, Sr, Zr의 경우, ICP-AES 분석결과가 ICP-MS 분석결과에 비해 추천값과 더 잘 부합되었다. 일반적으로 측정 용액의 농도가 10~20 ng/g의 범위에서 ICP-MS의 감도가 가장 좋으므로 이 이상의 농도를

가지는 원소에 대해서는 ICP-AES 분석결과가 ICP-MS에 비해 신뢰성이 높다. 2000배의 회석배율을 감안하면 최종 분석값이 40 µg/g 이상을 보이는 원소의 경우에는 ICP-AES 분석결과가 우수하므로 130 µg/g 이상의 농도를 가지는 세 원소의 경우 ICP-AES 분석결과가 좋았다.

결과 및 토의

각 표준시료를 용해 방법에 따라 3개씩 분석하였으며 그 결과와 USGS가 보고한 표준시료의 추천값 및

Table 6. Trace element data (µg/g) determined by ICP-MS and ICP-AES

| Element | AGV-2(andesite) | | | | | |
|----------------|-----------------|-------------|----------------------|-------|-----------------------|-------|
| | Reference value | Uncertainty | Glass bead digestion | S.D. | Open-beaker digestion | S.D. |
| Group 1 | | | | | | |
| Co | 16 | 1 | 16 | 0.2 | 15 | 0.1 |
| Cr | 17 | 2 | 16 | 2 | 15 | 0.5 |
| Cu | 53 | 4 | 48 | 0.3 | 48 | 0.3 |
| Ni | 19 | 3 | 18 | 1 | 17 | 0.4 |
| Pb | 13 | 1 | 12 | 0.4 | 13 | 0.2 |
| Zn | 86 | 8 | 85 | 1 | 95 | 1 |
| Group 2 | | | | | | |
| Ba* | 1140 | 32 | 1070 | 12 | 1038 | 39 |
| Cs | 1.16 | 0.08 | 0.99 | 0.02 | 1.05 | 0.02 |
| Hf | 5.08 | 0.20 | 4.95 | 0.12 | 3.89 | 0.14 |
| Nb | 15 | 1 | 16 | 0.4 | 13 | 0.3 |
| Rb | 68.6 | 2.3 | 67.0 | 0.7 | 75.6 | 0.9 |
| Sr* | 658 | 17 | 639 | 8 | 603 | 4 |
| Th | 6.1 | 0.6 | 6.6 | 0.1 | 6.0 | 0.1 |
| U | 1.88 | 0.16 | 2.09 | 0.06 | 1.94 | 0.04 |
| Y | 20 | 1 | 21 | 0.1 | 18 | 0.1 |
| Zr* | 230 | 4 | 256 | 3 | 255 | 1 |
| Group 3 | | | | | | |
| La | 38 | 1 | 40 | 0.1 | 36 | 0.6 |
| Ce | 68 | 3 | 74 | 0.4 | 66 | 1 |
| Pr | 8.3 | 0.6 | 8.6 | 0.1 | 7.8 | 0.1 |
| Nd | 30 | 2 | 33 | 0.3 | 29 | 0.5 |
| Sm | 5.7 | 0.3 | 6.0 | 0.1 | 5.4 | 0.2 |
| Eu | 1.54 | 0.10 | 1.68 | 0.01 | 1.48 | 0.02 |
| Gd | 4.69 | 0.26 | 4.99 | 0.09 | 4.46 | 0.13 |
| Tb | 0.64 | 0.04 | 0.69 | 0.01 | 0.62 | 0.01 |
| Dy | 3.6 | 0.2 | 3.8 | 0.1 | 3.5 | 0.04 |
| Ho | 0.71 | 0.08 | 0.73 | 0.004 | 0.66 | 0.01 |
| Er | 1.79 | 0.11 | 1.67 | 0.03 | 1.85 | 0.01 |
| Tm | 0.26 | 0.02 | 0.28 | 0.01 | 0.25 | 0.01 |
| Yb | 1.6 | 0.2 | 1.6 | 0.03 | 1.6 | 0.03 |
| Lu | 0.25 | 0.01 | 0.23 | 0.004 | 0.25 | 0.004 |

Reference values and uncertainties from USGS certificate of analysis.

*Determined by ICP-AES.

Table 6. Continued

| Element | BHVO-2(basalt) | | | | | |
|----------------|-----------------|-------------|----------------------|-------|-----------------------|-------|
| | Reference value | Uncertainty | Glass bead digestion | S.D. | Open-beaker digestion | S.D. |
| Group 1 | | | | | | |
| Co | 45 | 3 | 46 | 1 | 44 | 0.4 |
| Cr | 280 | 19 | 295 | 9 | 290 | 9 |
| Cu | 127 | 7 | 125 | 2 | 123 | 3 |
| Ni | 119 | 7 | 119 | 3 | 114 | 2 |
| Pb | 1.7 | - | 1.5 | 0.2 | 1.7 | 0.3 |
| Zn | 103 | 6 | 100 | 2 | 112 | 2 |
| Group 2 | | | | | | |
| Ba* | 130 | 13 | 137 | 1 | 125 | 2 |
| Cs | 0.1 | - | 0.04 | 0.01 | 0.1 | 0.01 |
| Hf | 4.1 | 0.3 | 4.3 | 0.2 | 4.1 | 0.3 |
| Nb | 18 | 2 | 18 | 0.2 | 19 | 2 |
| Rb | 9.8 | 1.0 | 10.2 | 0.3 | 10.7 | 0.3 |
| Sr* | 389 | 23 | 371 | 5 | 382 | 20 |
| Th | 1.2 | 0.3 | 1.1 | 0.04 | 1.1 | 0.03 |
| U | 0.4 | - | 0.4 | 0.02 | 0.4 | 0.02 |
| Y | 26 | 2 | 27 | 0.4 | 25 | 0.3 |
| Zr* | 172 | 11 | 179 | 3 | 192 | 2 |
| Group 3 | | | | | | |
| La | 15 | 1 | 16 | 0.2 | 14 | 0.3 |
| Ce | 38 | 2 | 38 | 0.1 | 35 | 1 |
| Pr | 5.31 | - | 5.38 | 0.07 | 5.05 | 0.16 |
| Nd | 25.0 | 1.8 | 25.6 | 0.3 | 23.7 | 0.6 |
| Sm | 6.2 | 0.4 | 6.4 | 0.1 | 6.0 | 0.2 |
| Eu | 2.07 | - | 2.17 | 0.10 | 2.01 | 0.03 |
| Gd | 6.3 | 0.2 | 6.6 | 0.2 | 6.1 | 0.2 |
| Tb | 0.9 | - | 1.0 | 0.01 | 0.9 | 0.01 |
| Dy | 5.31 | - | 5.66 | 0.11 | 5.31 | 0.15 |
| Ho | 1.04 | 0.04 | 1.04 | 0.02 | 0.96 | 0.02 |
| Er | 2.54 | - | 2.76 | 0.08 | 2.55 | 0.09 |
| Tm | 0.3 | - | 0.3 | 0.003 | 0.3 | 0.002 |
| Yb | 2.0 | 0.2 | 2.1 | 0.1 | 1.9 | 0.1 |
| Lu | 0.28 | 0.01 | 0.31 | 0.02 | 0.27 | 0.01 |

Reference values and uncertainties from USGS certificate of analysis.

*Determined by ICP-AES.

오차 범위를 표 6에 나타내었다. G-3에는 Meisel *et al.*(2002)에 의해 보고된 추천값 및 표준편차 값을 사용하였으며 추천값이 없는 원소에 대해서는 USGS의 G-2 추천값을 표시하였다. 분석 대상원소는 최만식 외(1994)에 의한 분류에 따라 3 부분으로 나누어 기술하였다. 즉 1군은 Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb과 같이 비교적 호정적이거나 친동(chalcophile)원소로 묶고, Rb, Sr, Cs, Ba 등의 알칼리금속 및 알칼리토금속

원소와 Y, Zr, Nb, Hf, Th, U 등의 불호정 친지각 원소를 2군으로 구분하였으며 희토류 원소는 3군으로 구분하였다. 그림 1의 (a)에 1군 원소, (b)에는 2군 원소에 대해 분석치와 추천값을 도시하여 비교하였고, 그림 2에 희토류 원소에 대한 분석치와 추천값의 관계를 운석의 희토류 농도로 표준화하여 비교하였다. 그림 1에는 1:1관계 직선이 같이 표시되어 있으며 그림 2에는 추천값의 오차범위를 함께 나타내었다.

Table 6. Continued

| Element | G-3(granite) | | | | | |
|----------------|-----------------|-------------|----------------------|-------|-----------------------|-------|
| | Reference value | Uncertainty | Glass bead digestion | S.D. | Open-beaker digestion | S.D. |
| Group 1 | | | | | | |
| Co | 4.6 | 0.7 | 4.6 | 0.2 | 4.3 | 0.01 |
| Cr | - | - | 20 | 1 | 17 | 0.4 |
| Cu | 11 | - | 13 | 0.4 | 15 | 0.4 |
| Ni | - | - | 7 | 0.1 | 7 | 0.6 |
| Pb | 30 | 4 | 29 | 0.3 | 30 | 1 |
| Zn | 86 | 8 | 84 | 2 | 94 | 1 |
| Group 2 | | | | | | |
| Ba* | 1880 | 23 | 1871 | 43 | 1863 | 58 |
| Cs | 1.34 | 0.16 | 1.34 | 0.05 | 1.42 | 0.02 |
| Hf | 9.0 | 0.7 | 8.7 | 0.3 | 3.9 | 0.3 |
| Nb | 14.0 | 0.3 | 14.0 | 0.8 | 14.4 | 1.5 |
| Rb | 170 | 3 | 172 | 5 | 184 | 4 |
| Sr* | 478 | 2 | 476 | 24 | 472 | 5 |
| Th | 24.2 | 1.1 | 25.7 | 0.1 | 23.1 | 0.3 |
| U | 2.1 | - | 2.3 | 0.02 | 2.2 | 0.5 |
| Y | 10.3 | 0.4 | 9.7 | 0.4 | 8.9 | 0.4 |
| Zr* | 321 | 46 | 320 | 17 | 166 | 1 |
| Group 3 | | | | | | |
| La | 92.4 | 1.4 | 94.3 | 2.4 | 85.8 | 3.9 |
| Ce | 171 | 4 | 172 | 2 | 159 | 5 |
| Pr | 17.4 | 0.4 | 17.2 | 0.03 | 16.0 | 0.5 |
| Nd | 56.8 | 1.3 | 57.1 | 0.4 | 52.3 | 1.3 |
| Sm | 7.7 | 0.2 | 7.6 | 0.1 | 7.0 | 0.1 |
| Eu | 1.5 | 0.1 | 1.4 | 0.03 | 1.3 | 0.01 |
| Gd | 4.1 | 0.1 | 4.0 | 0.04 | 3.51 | 0.1 |
| Tb | 0.47 | 0.01 | 0.48 | 0.01 | 0.44 | 0.01 |
| Dy | 2.23 | 0.06 | 2.24 | 0.03 | 2.06 | 0.10 |
| Ho | 0.37 | 0.01 | 0.37 | 0.01 | 0.32 | 0.01 |
| Er | 0.94 | 0.03 | 1.00 | 0.03 | 0.88 | 0.02 |
| Tm | 0.123 | 0.004 | 0.122 | 0.005 | 0.106 | 0.002 |
| Yb | 0.74 | 0.03 | 0.78 | 0.02 | 0.65 | 0.04 |
| Lu | 0.110 | 0.004 | 0.107 | 0.002 | 0.091 | 0.003 |

Reference values and uncertainties from Meisel *et al.*, (2002). Italics from USGS G-2 certificate of analysis.

*Determined by ICP-AES.

1군 원소 (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb)

AGV-2와 BHVO-2의 분석 결과를 비교해 보면 유리구 용해법과 비이커-가열판 용해법은 서로 유사한 분석 결과를 보이며 추천 값과 비교해서도 정확도가 $\pm 15\%$ 이내로 비교적 부합된다. 화강암 표준물질 G-3는 G-2를 승계한 표준물질로서 G-2와 동일한 산지의 화강암으로 제조된 표준물질(Balcaen *et al.*, 2005)이

다. G-2는 주성분원소, 미량원소 및 동위원소비의 분석의 가장 신뢰성 있는 표준물질로서 저어콘을 많이 함유하고 있다(Meisel *et al.*, 2002). 1군 원소의 경우 G-3에 대하여 제시된 추천값이 없어 G-2의 추천값을 준용하였으며 불확도가 제시된 원소(Co, Pb, Zn)의 경우, 두 방법 모두 추천값과 정확도가 10% 이내로 부합되는 결과를 나타내었다.

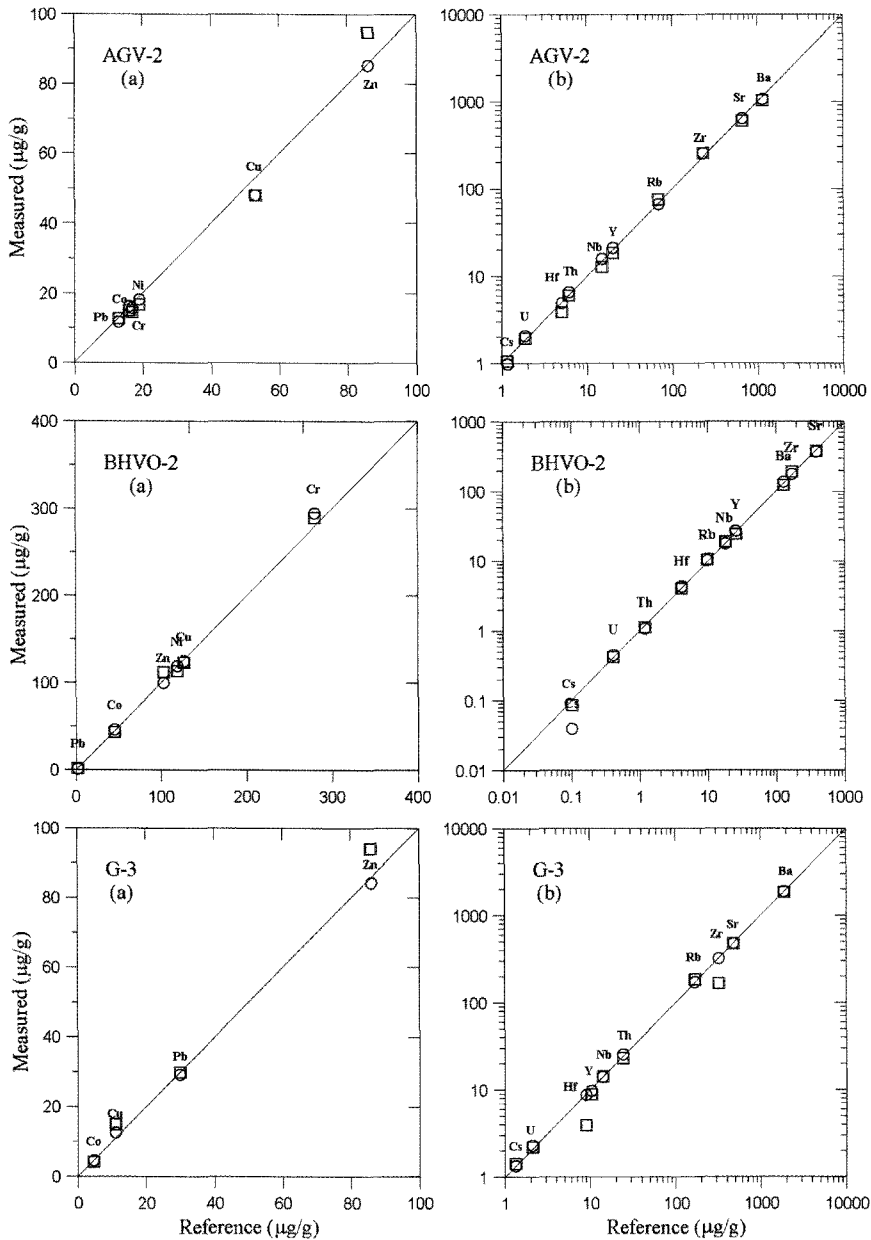


Fig. 1. Measured concentrations of trace elements are compared with reference values. Group 1 elements are in (a) and group 2 elements in (b). Solid lines represent 1 : 1. Symbols are as follows; glass bead digestion-circle, open beaker digestion-square.

Totland *et al.*,(1992)는 Pb, Zn 등의 휘발성 원소가 알칼리 용융법에서 유실된다고 하였으나 본 연구의 유리구 용해법에서는 그러한 현상이 나타나지 않았으며 분석결과가 추천값과 오차범위 내에서 일치하고 있다. 알칼리 용융법과 유리구 용해법의 차이는 용

융시키기 전의 산화여부, 사용된 용제 및 희석비율 등의 원인에 의한 것으로 생각되지만 보다 자세한 이유에 대해서는 향후 알칼리 용융법과의 비교 연구를 통해 규명해 볼 것이다. 단 BHVO-2의 Pb의 경우, 유리구 용해법에서 추천값과 차이가 나는데 이는 시

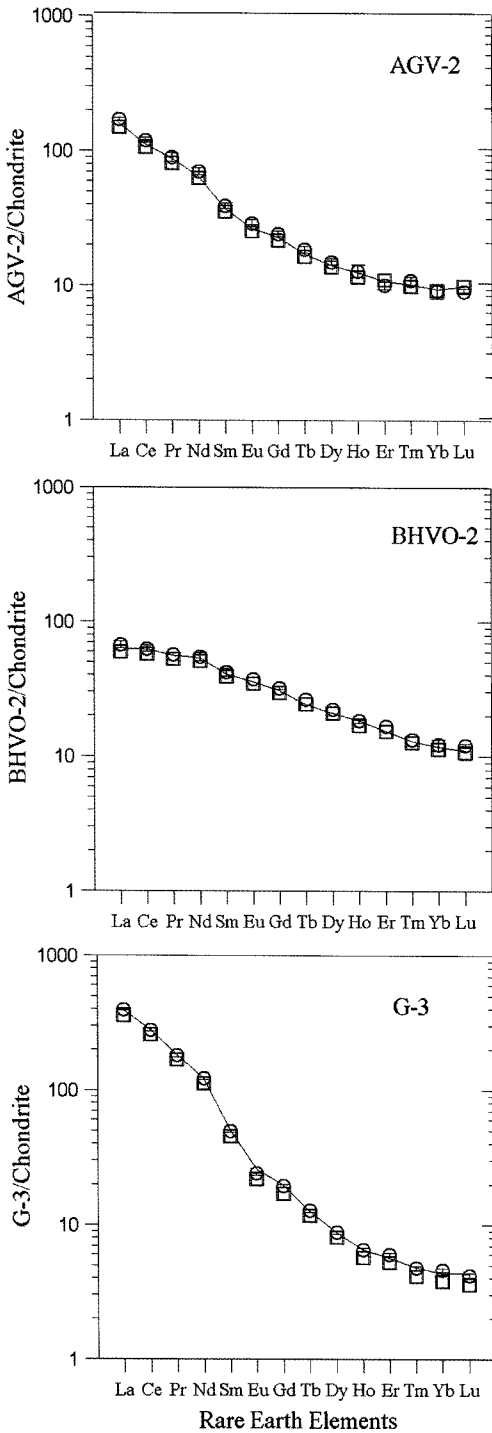


Fig. 2. Comparison of measured and reference values with chondrite normalized patterns. Normalization values of rare earth element are those of recommended chondrite from Sun and McDonough (1989). Solid lines show reference values.

료의 낮은 농도(1.70 $\mu\text{g/g}$)와 용제 자체의 높은 바탕값(0.92 $\mu\text{g/g}$)에 의한 간섭의 영향으로 판단된다.

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

표 6에서 보는 바와 같이 AGV-2의 Hf 및 Nb 분석결과는 비이커-가열판 용해법에서 추천값보다 다소 낮지만 다른 원소에 대해서는 두 방법 모두 추천치와 비교적 잘 부합된다. BHVO-2의 Cs의 경우 유리구 용해법이 비이커-가열판 용해법에 비해 추천값과 차이가 나는데 이는 시료의 낮은 농도와 용제 자체의 바탕값(0.22 $\mu\text{g/g}$)에 의한 영향으로 판단되며 다른 원소에 대해서는 두 방법 모두 추천치와 잘 부합된다.

G-3의 경우, Hf, Y과 Zr은 비이커-가열판 용해법이 유리구 용해법에 비해 낮게 나오는데 이는 저어콘 등의 불용성 광물들이 산분해시 완전히 용해되지 않았기 때문이다. 특히 Hf과 Zr 값은 비이커-가열판 용해법이 추천값에 비해 40% 이상 낮은 분석치를 나타낸다. BHVO-2와 AGV-2의 경우 그러한 현상이 나타나지 않는데 이는 이들 암석 표준시료가 저어콘을 거의 함유하지 않기 때문이다(Gao *et al.*, 1999). Zr과 Hf은 Y, Nb과 함께 지구조 해석에 이용되는 불호정 친지각 원소로서(Pearce, 1973; Wood *et al.*, 1979) 특히 저어콘 등의 불용성 광물이 많을 경우, 분석값을 지화화학적 해석에 사용하고자 할 때에는 시료 용해방법상의 문제를 사전에 깊이 검토해야 할 것이다.

희토류 원소(La~Lu)

희토류 원소는 유사한 물리적, 화학적 성질로 인해 자연계에서 규칙성이 매우 강하기 때문에 암석, 해수와 같은 지구구성물질 및 지구외물질의 생성시 환경 및 현재의 환경변화를 해석하는 데 매우 중요한 도구로 사용되고 있다(Henderson, 1984; Taylor and McLennan, 1985; 이승구 외, 2005). 유도결합 플라즈마 질량분석법은 특히 희토류 원소에 대해 분석감도가 뛰어나 화학적 분리 및 농축 없이 운석의 농도까지 측정할 수 있는 분석법이다(Jarvis, 1988; Taylor and Garbarino, 1992). 그림 2에 두 방법에 의한 분석치와 추천값을 운석의 희토류 원소 농도로 규격화하여 도시하였다. 희토류 원소의 규격화에는 Sun and McDonough (1989)값을 적용하였다.

AGV-2와 BHVO-2의 경우, 용해 방법에 따른 희토류 원소의 분석 결과는 뚜렷한 차이가 없었으며 추

천값과 비교한 정확도 $\pm 10\%$ 범위 내에서 분석이 가능하였다. 용해 방법에 따른 전체적인 희토류 원소 분포양상은 서로 유사하였으며 추천값의 분포와도 차이가 없었다.

G-3의 경우, 경희토류(light rare earth, La, Ce, Pr, Nd) 원소의 분석결과에서 두 방법 모두 추천값과 비교한 정확도 10% 범위 내에서 일치하는 것에 비해 중희토류(middle rare earth-heavy rare earth, Sm-Lu) 원소의 분석결과에서는 유리구 용해법에 의한 분석결과와 비이커-가열판 용해법에 의한 분석결과와의 차이가 나타난다. 비이커-가열판 용해법에서 Eu, Gd, Ho, Tm, Yb, Lu의 경우, 추천값과 비교하여 10% 이상 차이가 나게 낮음을 확인할 수 있다.

알칼리 용융법과 산분해법을 이용한 희토류 원소의 연구결과(Sholkovitz, 1990)에 따르면 희토류 원소의 분석에 있어서 불용성 광물의 분해여부가 중요하다. 이는 저어콘 등의 중광물이 특히 중희토류 원소들을 농집시키기 때문인데(Longerich *et al.*, 1990; Fan and Kerrich, 1997) 이번 연구에서도 중광물의 용해여부에 따른 분석결과와의 차이를 잘 확인할 수 있었다.

결 론

이 연구에서는 암석 미량원소 분석에 대한 알칼리 용융법의 단점을 보완하기 위해 유리구 용해법을 적용하였다. 유리구 용해법을 이용한 분석결과, 휘발성 원소의 손실은 나타나지 않았으며 저어콘 등의 중광물을 많이 함유한 암석시료의 경우, Y, Zr과 Hf에 대해서는 비이커-가열판 용해법에 의한 분석결과에 비해 추천값에 잘 부합되는 결과를 얻었다. 중희토류 원소 분석결과 또한 비이커-가열판 용해법에 비해 매우 효과적인 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(원자력연구기반확충사업 No. 2011-0006403)을 받아 수행되었다. 논문을 읽고 여러 가지 유익한 조언을 해주신 익명의 심사위원 두분께 감사드린다.

참고문헌

- 이승구, 김건한, 송용선, 김용계, 2005, ICP-MS를 이용한 희토류원소 분석시 표준시료의 선택이 미치는 영향, 암석학회지, 14, 4, 237-250.
- 최만식, 정창식, 박계현, 암석용해방법에 따른 미량원소 분석결과 비교, 1994, 암석학회지, 3, 1, 41-48.
- Balcaen, L., Schrijver, I.D., Moens, L. and Vanhaecke, F., 2005, Determination of the $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ isotope ratio in USGS silicate reference materials by multi-collector ICP-mass spectrometry, 242, 251-255.
- Bayon, G., Barrat, J.A., Etoubleau, J., Benoit, M., Claire Bollinger, C., and Rvillon, S., 2008, Determination of Rare Earth Elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in Geological Samples by ICP-MS after Tm Addition and Alkaline Fusion, *Geostandards and geoanalytical research*, 33, 51-62.
- Bennett, H. and Oliver G.J., 1976, Development of fluxes for the analysis of ceramic materials by x-ray fluorescence spectrometry. *Analyst*, 101, 803-807.
- Claissé, F., 1956, Accurate x-ray fluorescence analysis without internal standard. Preliminary Report No 327, Department of Mines, Quebec, 24p.
- Date, A.R. and Jarvis, K.E., 1989, Application of ICP-MS in the earth sciences, in "Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Date, A. R. and Gray, A.L., Blackie, Glasgow, 43-70.
- Fan J. and Kerrich R., 1997, Geochemical characteristics of aluminum depleted and undepleted komatites and HREE-enriched low-Ti tholeiites, western Abitibi greenstonebelt: A heterogeneous mantle plume-convergent margin environment, *Geochimica et Cosmochimica acta*, 63, 2071-2088.
- Feldman C., 1983, Behavior of Trace Refractory minerals in the lithium metaborate fusion-acid dissolution procedure, *Anal. Chem*, 55, 2451-2453.
- Gao, S. Ling W., Qui Y., Lian Z., Hartmann G. and Simon K., 1999, Contrasting geochemical and Sm-Nd isotopic compositions of Archean metasediments from the Kongling high-grade terrain of the Yangtze craton: Evidence for cratonic evolution and redistribution of REE during crustal anatexis. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 63, 2071-2088.
- Hanson, G.N., 1980, Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 8, 371-406.
- Henderson, P., 1984, Rare earth element geochemistry, *Developments in Geochemistry* 2, Elsevier, 510p.
- Hutton J.T. and Elliott S.M., 1980, An accurate XRF method for the analysis of geochemical exploration samples for major and trace element using one glass disc, *Chem. Geol.*, 29, 1-11.

- 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.
- Jin X. and Zhu H., 2000, Determination of platinum group elements and gold in geological samples with ICP-MS using a sodium peroxide fusion and tellurium co-precipitation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.*, 15, 747-751.
- Johnson, D.M., Hooper, P.R. and Conrey, R.M., 1999, XRF Analysis of Rocks and Minerals for Major and Trace Elements on a Single Low Dilution Li-tetraborate Fused Bead, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 843-867.
- Lee R.F. and McConchie D.M., 1982, Comprehensive major and trace element analysis of geological material by X-ray fluorescence using low dilution fusions, *X-ray Spectrom.* 11, 55-63.
- 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.
- Meisel T., Schner N., Paliulionyte V. and Kahr E., 2002, Determination of Rare Earth Elements, Y, Th, Zr, Hf, Nb and Ta in geological reference materials G-2, G-3, SCo-1 and WGB-1 by sodium peroxide sintering and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 26, 53-61.
- 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.
- Potts P.J., 2003, *Handbook of Rock analysis*, Viridian Publishing, 226-285.
- 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.
- Sun S.S. and McDonough, W.F., 1989, Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. in *Magmatism in the ocean basins*, Geological Society, Special publications, 42, 313-345.
- Taylor, H.E. and Garbarino, J.R., 1992, Analytical applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in "Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry", 2nd ed., Montaser, A and Golightly, D.W., VCH Pub., New York, 651p.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985, *The continental crust: Its composition and evolution*, Geoscience Texts, Blackwell, Oxford, 312p.
- Thomas L., and Haukka M.T., 1978, XRF determination of trace and major elements using a single fused disc. *Chem. Geol.*, 21, 39-50.
- 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*, Unwin Hyman Ltd. London, 466p.
- 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.
- Yu Z., Robinson P. and McGoldrick P., 2001, An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25, 199-217.

2011년 7월 22일 접수

2011년 7월 27일 심사개시

2011년 8월 25일 채택