

규산염 암석의 알칼리 용융 유리원판에 대한 LA-ICP-MS 전암 미량원소 분석법 평가

김명정¹ · 김태훈² · 박계현^{1*} · 이에지¹ · 양윤석² · 문정진²

¹부경대학교 환경해양대학 지구환경과학과, ²극지연구소 극지시스템연구부

Evaluation of LA-ICP-MS Whole Rock Trace Element Analysis Using Fused Glass Bead of Silicate Rocks

Myong Jung Kim¹, Taehoon Kim², Kye-Hun Park^{1*}, Ye Ji Lee¹, Yun Seok Yang², and Jeongjin Moon²

¹Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

²Division of Polar Earth-System Sciences, Korea Polar Research Institute, Incheon 406-840, Korea

요 약: 알칼리 용융법으로 제조한 규산염 암석 참조물질(JR-3, JG-3, JGb-1, JB-1b) 유리원판에 대하여 레이저 삭마-유도결합 플라즈마 질량분석법(LA-ICP-MS)으로 미량원소를 분석한 결과의 신뢰도를 평가하였다. 희토류 원소를 포함하는 28개 원소 분석결과시 암석내 농도가 10 ppm 이상인 경우에는 측정의 상대표준편차(RSD)가 7% 이하이었으며, 10 ppm이하의 농도에서는 RSD가 다소 증가하기도 하지만 25%를 넘지는 않았다. 동일한 암석 참조물질로부터 이전에 보고된 분석자료의 평균과 비교하면 대부분의 경우 최대 10% 내외의 편차로 잘 일치하는 만족스러운 결과를 나타낸다. 알칼리 용융 유리원판을 이용한 LA-ICP-MS 분석법은 용액 ICP-MS 분석법에 비하여 전처리 과정을 대폭 줄이고 빠른 시간 내에 비교적 높은 정밀도로 고철질에서 규장질까지 대부분 암석의 미량원소를 분석할 수 있는 방법으로 평가된다.

핵심어: 미량원소, 레이저 삭마, 유도결합 플라즈마 질량분석, 암석 참조물질

Abstract: Using laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), we evaluated the reliability of trace element abundance data measured from the silicate rock references of JR-3, JG-3, JGb-1 and JB-1b using glass discs made by alkali fusion. For 28 elements including rare earth elements, relative standard deviations (RSD) are better than 7% in case when the concentrations of the elements in the rock samples are greater than 10 ppm. However, RSD shows somewhat increased values for the concentrations less than 10 ppm, but never exceeds 25%. Compared with previously reported averages of the compiled abundance data, our data display satisfactory results for the most cases with differences less than 10%. We suggest that LA-ICP-MS analysis using fused glass beads is a reliable, precise and time-saving method of trace element analysis for the silicate rocks spanning from mafic to felsic compositions.

Keywords: Trace element, Laser ablation, ICP-MS, Rock reference material

서 론

암석을 포함하는 다양한 지질시료의 미량원소 조성은 암석의 분류, 마그마의 분화, 생성환경과 기원추적 등 다양한 분야의 연구에서 매우 중요한 연구자료로

활용되고 있다. 최근에는 많은 원소들을 상당히 낮은 농도수준까지 동시적으로 분석할 수 있는 유도결합 플라즈마 질량분석법(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)이 보편적으로 널리 쓰이고 있다(예, Lee *et al.*, 2005, 2014; Kim *et al.*, 2014). 그러나 ICP-MS를 활용하는 암석표본에 대한 일반적인 분석절차의 경우 불산을 사용하는 산분해(acid digestion) 과정을 포함하며(Choi *et al.*, 1994),

*Corresponding author
Tel: 051-629-6629
E-mail: khpark@pknu.ac.kr

이 과정에서 불산에 강한 몇몇 광물들은 불완전한 용해를 보이는 경우가 종종 있다. 특히 저어콘의 경우 불산을 이용한 용해과정에 흔히 사용되는 오픈비이커-가열판 또는 테프론밤-가열판 용해법으로는 완전한 용해가 어렵다는 것은 널리 알려진 사실이라고 할 수 있다. 쉽게 불산에 산분해되지 않는 부성분 광물들의 경우 일부 미량원소들을 높은 함량으로 갖고 있기 때문에 이러한 광물들이 불완전하게 산분해되는 것은 분석자료를 활용한 암석의 분류, 조구조 환경의 판별, 성인의 추정 등 여러 지구화학적 연구에 심각한 오류를 가져올 수 있다. 따라서 이러한 연구시에는 불산에 잘 녹지 않는 광물들의 완전한 분해를 확신할 수 있는 방법을 사용하여야만 한다(예, Park *et al.*, 2011; Kil and Jung, 2015).

저어콘과 같이 불산에 잘 녹지 않는 광물의 완전한 산분해를 위해서는 고압용기를 사용하여 전열식 오븐으로 가열하는 방식도 생각해볼 수 있으나 전열식 오븐의 산분해에는 통상적으로 사용되지 않는다. 고압용기를 장착한 마이크로파 오븐의 활용도 아직은 저어콘의 완전한 용해에 효율적임이 검증되지는 않았다.

이 연구에서는 불산에 잘 녹지 않는 광물들의 완전한 분해수단인 알칼리 용융법으로 암석시료의 유리원판을 제작하고, 산을 이용한 용해 과정을 생략하여 분석 단계를 줄임으로써 원소분석시간을 획기적으로 줄일 수 있는 방법인 레이저 삭마(laser ablation) 유도결합 플라즈마 질량분석법(LA-ICP-MS)의 방법의 절차, 그리고 분석결과에 대해 보고한다.

연구방법

이 연구에서는 일본 지질조사소(Geological Survey of Japan, GSJ)가 만들어 배포한 암석 참조물질 4종에 대하여 알칼리 용융법으로 유리 원판을 제작하여 희토류 원소(rare earth elements, REE)를 포함하는 미량원소의 함량을 측정하였다. 4개의 암석 참조물질은 규장질 암석과 고철질 암석, 화산암과 심성암을 포함하도록 JR-3(유문암, 1/63), JG-3(화강암, 6/73), JGb-1(반려암, 2/403), 그리고 JB-1b(현무암, 5/981)을 선택하였다(괄호 안의 숫자는 이 연구에 사용된 분석 참조물질의 split/position 번호).

알칼리 용융법으로 유리 원판을 제조한 과정은 다음과 같다. 사기 도가니에 담아 오븐에서 수분을 건조시킨 암석 참조물질의 분말을 알칼리 용융을 위해

Table 1. LA-ICP-MS operating conditions

Laser ablation	
Wavelength:	193 nm
Frequency:	10 Hz
Pulse energy:	4 J/cm ²
Helium Gas flow:	0.8 l/min
Laser warm up time:	3 s
Wash out time	20 s
ICP-MS	
RF power:	12000 W
Plasma gas flow:	18 l/min
Auxiliary gas flow:	1.25 l/min
Nebuliser gas flow:	0.6 l/min
Monitor:	²⁹ Si, ⁵¹ V, ⁶⁹ Ga, ⁸⁵ Rb, ⁸⁶ Sr, ⁸⁹ Y, ⁹⁰ Zr, ⁹³ Nb, ¹³³ Cs, ¹³⁵ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴³ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷⁴ Yb, ¹⁷⁵ Lu, ¹⁷⁸ Hf, ¹⁸¹ Ta, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U
Scanning mode:	peak hop
Dwelling time:	10~40 ms
Sweeps/reading:	1
Integration time:	50~200 ms/isotope
No of replicates:	5

용제:암석분말 = 3:1의 비율로 혼합하였다. 용제는 lithium metaborate(LiBO₂, Claisse)와 lithium tetraborate(Li₂B₄O₇, XRF Scientific)를 1:2의 무게비율로 혼합한 것을 사용하였다. 백금도가니에 암석분말 1g 과 용제의 혼합물을 넣은 뒤 자동 비드제작기(KATANAX-K2 Prime Model)로 1100°C에서 약 20 분간 가열로 완전히 용융시켜 유리원판을 제작하였다. 용융유리 원판에 대한 LA-ICP-MS 분석은 한국해양과학기술원 부설 극지연구소에 설치된 ICP-MS(Perkin Elmer, ELAN 6100 model)와 이에 연결된 레이저 시스템(ArF excimer laser, 193 nm wavelength, ESI NWR 193 model)을 이용하였다. LA-ICP-MS 분석은 레이저 빔의 직경은 100 μm, 빔의 세기는 50% (4J/cm²), 조사시간은 53s의 조건으로 5회 측정된 뒤 평균값을 계산하였다(Table 1). 표준시료 NIST610과 NIST612를 외부 표준물질 보정법(external calibration standard)으로 사용하였다. LA-ICP-MS 분석을 통해 획득한 1차적 자료는 기기적 신호 세기의 시간적 변화와 분석간 삭마 yield내 차이를 보정하기 위하여 XRF 분석으로 결정한 Si 함량을 써서 내부적으로 보정하였다. 미량원소의 농도계산시 내부표준으로 암석

참조물질들의 Si 농도를 이용하였다. 암석 참조물질의 Si 농도는 문헌에 보고된 값을 사용하였다. JR-3, JG-3 그리고 JGb-1에 대해서는 Imai *et al.*(1995)의 값을, 그리고 JB-1b에 대해서는 Terashima *et al.*(1998)의 값을 이용하였다.

결과 및 토의

일본 지질조사소에서 분배한 암석 참조물질인 JR-3, JG-3, JGb-1, JB-1b로부터 분석된 미량원소 함량 자료는 Table 2와 같다.

일본지질조사소 암석 참조물질 4 종의 미량원소 분석결과 재현성

Table 2에 5회 반복 분석에 대한 상대편차(RSD)가 수록되어 있다. 대부분의 경우 5% 내외이며, 각 표품별 평균값은 4.8~7.5%이다. 하지만 일부 측정에서는 10~20%의 값을 보이기도 하지만 20%를 초과하는 경우는 드물다. 이러한 측정 재현성은 분석물의 농도 범위에 따라 큰 차이를 보인다. Fig. 1에 도시한 바와 같이 농도가 10 ppm 이상인 경우에는 약 7% 이내의 오차로 좋은 재현성을 보여주지만 10 ppm 이하인 경우에는 15%를 초과하는 것도 간혹 나타난다. 0.38 ppm으로 매우 낮은 농도로 분석된 JR-3의 Eu가 가장 큰 오차를 보이며(23.5%) 25%를 넘는 것은 없다.

드물지만 원소분석을 위한 5회의 측정중 다른 측정값과는 비정상적으로 다른 값이 나타나는 경우가 있으며, 이러한 값이 나머지 4개의 자료와 비교하여 현

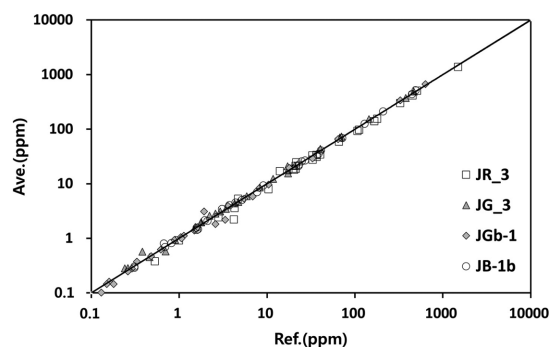


Fig. 1. Comparison of trace element abundances analyzed by LA-ICP-MS in this study with the compiled values by Imai *et al.*(1995) for JR-3, JG-3 and JGb-1 and Kon *et al.*(2011) for JB-1b.

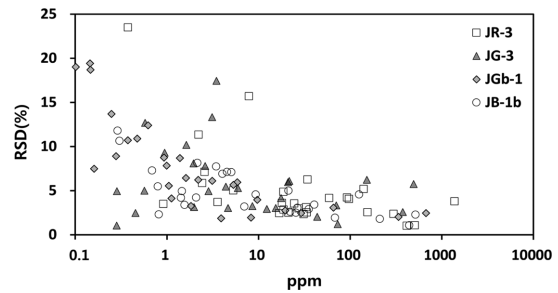


Fig. 2. Repeatability of the measurements. Relative standard deviations (%) are plotted against concentrations of the elements.

저하게 다르다고 판단되면 이를 제외하고 값을 계산하였다. 4개 표품으로부터 28개 원소를 5회씩 분석한 총 560개의 분석 자료 중에서 이렇게 제외된 자료는 2개이다(JG-3에서 Lu 분석시 4개 측정값 평균 0.29 ± 0.01 이며 제외된 값 1.26, 그리고 JB-1b에서 U 분석시 4회 측정값 평균 1.56 ± 0.05 이며 제외된 값은 3.16). 두 경우 모두 예외적으로 차이나는 값을 제외하고 계산된 분석값이 기보고된 결과와 잘 일치한다.

측정의 재현성은 원소별로 크게 차이가 나지는 않는다. 재현오차가 15%보다 큰 원소는 Sr, Sm, Eu, Lu, Ta, U이다(Fig. 2). 하지만 이 원소들에서도 높은 농도의 경우에는 훨씬 작은 재현오차를 보인다. 예를 들어 Sr의 경우 7.87 ppm으로 분석된 JR-3의 경우에는 15.7%의 재현오차를 보이지만 373 ppm인 JG-3는 2.6%, 337 ppm인 JGb-1은 2.0%, 440 ppm인 JB-1b는 1.1%로 매우 작은 재현오차를 보여준다. 이 연구의 분석에서 대체로 낮은 원소함량을 보이는 Eu의 경우에도 JR-3(0.38 ppm), JGb-1(0.62 ppm), 그리고 JG-3(0.95 ppm)는 각각 23.5%, 12.4%, 9.31%의 재현오차를 보이며 이들보다 더 높은 함량으로 분석된 JB-1b(1.42 ppm)는 4.2%로 훨씬 작은 재현오차를 보여준다. 이러한 농도수준과 재현오차는 이 연구에서 사용한 LA-ICP-MS 방법으로 REE를 포함하는 여러 미량원소들을 고철질에서 규장질 조성범위의 대부분 암석으로부터 분석하는데 큰 문제가 없음을 시사한다.

기보고된 분석값과의 비교

이 연구에서는 비교자료로 Imai *et al.*(1995)이 수집한 자료와 Kon *et al.*(2011)이 보고한 분석값을 이용하였다. Imai *et al.*(1995)이 수집한 자료에는 여러 종류의 일본지질조사소 암석참조물질로부터 1994년

Table 2. Results of trace element analysis from the selected GSJ rock reference materials for fused glass discs by LA-ICP-MS

Sample Instrument Element	JR-3					JG-3					JGb-1					JB-1b				
	Ref.	Ave. (n=5)	ISD	RSD (%)	Diff.	Ref.	Ave. (n=5)	ISD	RSD (%)	Diff.	Ref.	Ave. (n=5)	ISD	RSD (%)	Diff.	Ref.	Ave. (n=5)	ISD	RSD (%)	Diff.
V	4.2	2.2	0.25	11	-47.2	70.1	73.1	0.89	1	4.3	635	671	16.61	2	5.7	209	211	3.82	2	1.0
Ga	36.6	33.6	0.85	3	-8.1	17.1	21.0	1.25	6	22.8	17.9	19.6	0.54	3	9.4	23.1	22.2	0.6	3	-4.0
Rb	453	414	4.20	1	-8.6	67.3	70.3	2.34	3	4.4	6.87	5.86	0.35	6	-14.6	38.6	35.2	1.02	3	-8.9
Sr	10.4	7.9	1.24	16	-24.3	379	374	9.71	3	-1.3	327	337	6.81	2	3.2	447	440	4.71	1	-1.6
Y	166	140	7.26	5	-15.7	17.3	15.4	0.47	3	-10.8	10.4	9.7	0.38	4	-6.9	22.9	21.2	1.06	5	-7.6
Zr	1494	1379	52.34	4	-7.7	144	152	9.50	6	5.6	32.8	29.1	0.72	2	-11.3	129	125	5.71	5	-3.0
Nb	510	506	5.47	1	-0.8	5.88	5.94	0.31	5	1.0	3.34	2.19	0.14	6	-34.4	24.9	25.5	0.64	3	2.7
Cs	1.0	0.9	0.03	4	-8.6	1.78	1.98	0.06	3	11.1	0.26	0.25	0.03	14	-4.3	0.82	0.82	0.02	2	-0.5
Ba	65.8	59.1	2.47	4	-10.2	466	492	28.23	6	5.5	64.3	65.7	2.02	3	2.1	491	515	11.85	2	5.0
La	179	154	3.93	3	-13.8	20.6	21.6	1.32	6	4.8	3.60	3.91	0.07	2	8.6	41.2	40.6	1.38	3	-1.4
Ce	327	298	7.02	2	-8.8	40.3	43.5	0.89	2	7.9	8.17	8.29	0.16	2	1.5	71.8	68.3	1.33	2	-4.9
Pr	33.1	27.5	0.82	3	-16.9	4.70	4.63	0.14	3	-1.5	1.13	1.12	0.05	4	-1.0	7.73	7.00	0.22	3	-9.5
Nd	107	92	3.91	4	-13.6	17.2	17.6	0.73	4	2.3	5.47	5.33	0.30	6	-2.5	27.1	26.6	0.81	3	-1.9
Sm	21.3	18.8	0.54	3	-11.8	3.39	3.48	0.61	17	2.6	1.49	1.39	0.12	9	-6.9	5.17	5.05	0.36	7	-2.3
Eu	0.53	0.38	0.09	23	-28.9	0.90	0.95	0.09	9	5.1	0.62	0.62	0.08	12	0.6	1.59	1.42	0.06	4	-10.5
Gd	19.7	18.7	0.91	5	-5.3	2.92	3.12	0.42	13	6.7	1.61	1.61	0.10	6	-0.1	4.38	4.52	0.32	7	3.3
Tb	4.29	3.57	0.13	4	-16.7	0.46	0.45	0.01	2	-1.2	0.29	0.28	0.02	9	-3.8	0.69	0.69	0.05	7	-0.2
Dy	21.5	24.5	0.87	4	14.0	2.59	2.84	0.14	5	9.8	2.59	1.83	0.06	3	-29.4	3.73	4.03	0.28	7	8.0
Ho	4.7	5.3	0.27	5	12.7	0.38	0.57	0.03	5	49.7	0.33	0.37	0.04	11	13.3	0.67	0.80	0.04	5	19.2
Er	14.0	16.9	0.41	2	20.7	1.52	1.62	0.17	10	6.8	1.04	1.05	0.06	6	0.8	1.97	2.15	0.17	8	8.9
Tm		2.6	0.18	7		0.24	0.28	0.00	1	17.7	0.16	0.16	0.01	7	0.6	0.31	0.30	0.03	11	-1.9
Yb	20.3	18.0	0.65	4	-11.4	1.77	1.96	0.16	8	10.5	1.06	1.00	0.08	8	-6.1	2.10	2.08	0.09	4	-0.8
Lu	2.8	2.4	0.14	6	-13.3	0.26	0.29	0.01	5	9.7	0.15	0.15	0.03	19	-2.5	0.31	0.29	0.03	12	-6.8
Hf	40.3	34.3	2.15	6	-14.9	4.29	4.39	0.24	5	2.2	0.88	0.93	0.08	9	5.5	3.07	3.45	0.27	8	12.2
Ta	36.8	31.1	0.72	2	-15.6	0.70	0.58	0.07	13	-17.6	0.18	0.14	0.03	19	-19.5	1.64	1.46	0.07	5	-11.1
Pb	32.8	32.9	1.03	3	0.5	11.7	12.3	0.36	3	5.3	1.92	3.12	0.19	6	62.7					
Th	112	97	3.95	4	-13.4	8.28	8.56	0.28	3	3.3	0.48	0.47	0.05	11	-1.4	9.05	9.31	0.43	5	2.9
U	21.1	21.2	0.53	2	0.4	2.21	2.60	0.20	8	17.8	0.13	0.10	0.02	19	-22.1	1.58	1.56	0.05	3	-1.4

ISD: standard deviation
RSD: relative standard deviation
Diff.=(Measured value-reference value)/reference value×100

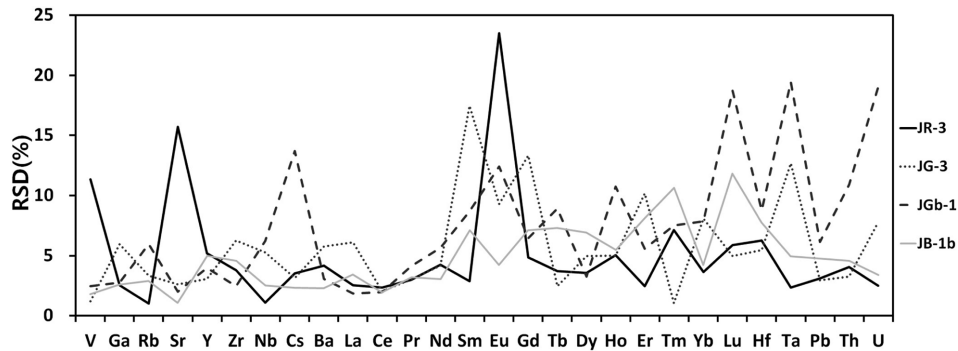


Fig. 3. Repeatability of the measurements. Relative standard deviations (%) are plotted for the analyzed elements.

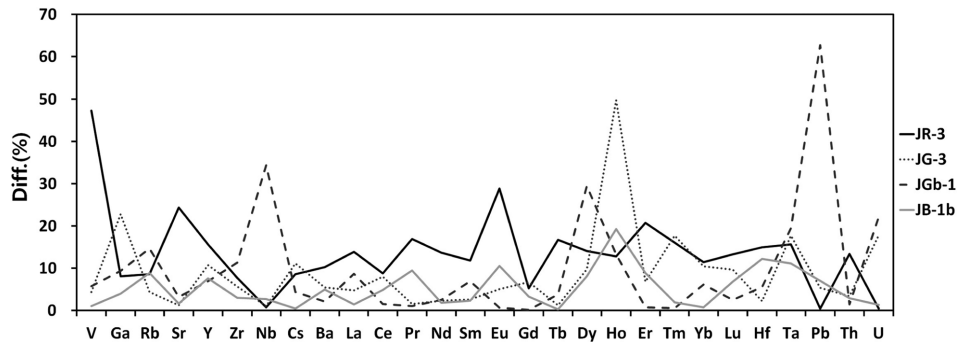


Fig. 4. Difference, in absolute values, between analyzed result of this study and compiled data by Imai *et al.*(1995) for JR-3, JG-3 and JGb-1 and Kon *et al.*(2011) for JB-1b.

이전에 분석된 주원소 및 미량원소 자료들이 포함되며, 이 연구의 분석대상인 JR-3, JG-3, JGb-1이 포함된다. Kon *et al.*(2011)은 이 연구와 같이 알칼리 용융법으로 제작된 유리원판으로부터 펨토세컨드(femtosecond) 레이저를 이용한 LA-ICP-MS 방법으로 일분지질조사소 암석 참조물질들을 분석하였으며, JR-3, JG-3, JB-1b를 포함한다. Table 2에는 이 참조값들과의 상대적 차이를 백분율(%)로 나타내었다.

대부분 원소들에 대한 분석값은 기 보고된 표준값과 잘 일치하며(Fig. 4), 기보고된 값과의 편차가 25%를 넘는 경우는 많지 않다. 각 암석 참조물질별로 살펴보면 유문암 참조물질인 JR-3에 대한 이 연구의 분석결과와 Imai *et al.*(1995)이 수집한 값 사이의 편차가 25%를 넘는 경우는 V(47%)와 Eu(29%)뿐이며, Imai *et al.*(1995)에 값이 수록되지 않은 Tm을 제외한 나머지 원소들의 경우 평균 11.5±5.5%의 편차를 보인다. 이러한 값은 이 연구에서 분석된 값이 대부분 원소의 경우 기존의 분석자료와 잘 일치함을 의미한다. Kon *et al.*(2011)의 값과 비교할 경우

에도 마찬가지로 V(48%)와 Eu(32%) 두 원소를 제외하면 모두 25% 이내의 편차를 보이며, Kon *et al.*(2011)이 값을 보고하지 않은 Pb를 제외한 나머지 원소들의 편차 평균이 11.8±5.8%이다.

화강암 참조물질인 JG-3에 대한 이 연구의 분석결과와 Imai *et al.*(1995)의 수집자료를 비교하면 둘 사이의 편차가 25%를 넘는 경우는 Ho(50%)뿐이다. 나머지 원소들은 평균 7.3±5.9%의 비교적 양호한 편차를 보인다. Kon *et al.*(2011)의 값과는 일치도가 더욱 높다. 25% 이상의 편차를 보이는 원소가 없으며, Kon *et al.*(2011)이 값을 보고하지 않은 Pb를 제외한 나머지 원소들의 편차 평균이 5.9±4.4%로 두 연구의 결과가 매우 잘 일치함을 보여준다.

반려암 참조물질인 JGb-1에 대한 결과를 Imai *et al.*(1995)의 자료를 비교하면 둘 사이의 편차가 25%를 넘는 원소가 Nb(34%), Dy(29%), 그리고 Pb(63%)의 세 개이다. 이 원소들을 제외한 나머지 원소들의 편차는 평균 6.2±6.0%로 비교적 양호하다. Kon *et al.*(2011)은 이 참조물질에 대한 자료를 보고하지 않

아 비교하지 못하였다.

현무암 참조물질인 JB-1b에 대해서는 Imai *et al.* (1995)에 충분한 자료가 보고되지 않아 Kon *et al.* (2011)의 자료만을 비교하였다. 가장 큰 차이를 보이는 원소의 경우에도 편차값이 12.5%에 불과하며, Kon *et al.*(2011)이 값을 보고하지 않은 Pb를 제외한 나머지 원소들의 편차 평균이 4.2±3.3%로 매우 양호하게 일치함을 보여준다.

큰 편차를 보이는 자료의 평가

앞에서 살펴본 것과 같이 이 연구에서 분석된 암석 참조물질들에 대한 여러 원소들의 함량값들은 기존 연구결과와 대체로 잘 일치한다. 그러나 일부 분석값들은 기존 자료와 25% 이상의 편차를 보이는 것들이 있으며 이와 같은 차이에 대해 그 원인을 면밀하게 검토해볼 필요가 있다. 차이가 나는 이유로는 비교대상 자료중 어느 하나가 또는 둘 다 분석이 잘못된 경우, 또는 분석은 다 잘 되었으나 표품 자체가 불균질하여 불일치하는 결과가 나온 것으로 가정해 볼 수 있다.

Imai *et al.*(1995)에 수록된 자료의 대표성에 부분적으로 문제가 있을 가능성은 보다 최근에 분석된 자료, 또는 동일 참조물질에 대해 보고된 분석 자료를 재평가한 결과와 비교해봄으로써 알아볼 수 있다. 반려암 참조물질 JGb-1에 대한 분석 결과중 Dy의 함량은 1.83 ppm으로 Imai *et al.*(1995)의 자료(2.59 ppm)와 비교시 다른 원소들에 비해 큰 편차를 보인다(29%). 그러나 같은 참조물질에 대해 이 연구와 동일하게 알칼리 용융으로 제작한 유리원판에 대한 LA-ICP-MS 분석으로 Y와 REE 분석자료를 보고한 Orihashi and Hirata(2003)는 동일 원소에 대하여 1.73 ppm의 값을 보고하였으며, 이는 이 연구의 결과와 잘 일치하는 값이다(편차 5.7%). JGb-1에 대한 원소 분석 결과를 보고한 또 다른 연구인 Kurosawa *et al.*(2006)역시 이 연구결과와 더 가까운 1.56 ppm의 값을 보고하였다(17% 편차). 또한 문헌에 보고된 분석자료들을 통계처리하여 다른 값들에 비해 비정상적으로 차이가 나는 값들을 제외하고 새로운 평균값을 제시한 Guevara *et al.*(2001)이 JGb-1에 대해 통계처리후 제시된 값을 보면 Dy의 함량이 1.61 ppm으로 이 연구의 값과는 비교적 잘 일치하지만(14% 편차) Imai *et al.*(1995)의 값과는 상당히 다른 결과를 나타낸다. JGb-1에 대한 분석 결과중 Nb(2.19 ppm)

역시 Imai *et al.*(1995)의 자료(3.34 ppm)와 비교적 큰 차이(34%)를 보이는 원소이다. 이 원소에 대한 Kurosawa *et al.*(2006)의 분석값은 2.31 ppm이며(5.2% 편차), Guevara *et al.*(2001)의 값은 2.6 ppm으로 16%에 불과한 편차를 보인다.

이처럼 Imai *et al.*(1995)의 값이 아니라 다른 연구결과와 비교할 때 편차가 줄어드는 경우는 다른 암석 참조물질의 경우에도 나타난다. Ho의 경우 이 연구의 분석값은 0.57 ppm으로 Imai *et al.*(1995)의 수록값인 0.38 ppm과 49% 편차를 나타내는 것으로 계산되어 유일하게 25% 이상의 편차를 보였다. 그러나 Kurosawa *et al.*(2006)의 분석값인 0.54 ppm과 비교하면 매우 잘 일치하는 값을 알 수 있으며(5.3% 편차), Guevara *et al.*(2001)의 값은 0.57 ppm으로 이 연구의 결과와 정확하게 일치한다. 비록 이 원소의 함량이 매우 낮은 농도임에도 불구하고 비교적 최근의 다른 연구결과들과 잘 일치하는 결과를 구했다는 것은 매우 고무적이다.

그러나 다른 연구결과들과 비교하더라도 편차가 개선되지 않는 분석결과도 관찰된다. 이러한 결과는 JR-3의 V(2.22 ppm)와 Eu(0.38 ppm), JGb-1의 Pb(3.12 ppm)이며 Imai *et al.*(1995) 자료(각각 4.2 ppm, 0.53 ppm, 1.92 ppm)와의 편차는 각각 47%, 29%, 93%이다. 이 분석값들은 Kon *et al.*(2011)의 JR-3에 대한 분석값(V=4.3 ppm, Eu=0.55 ppm) 또는 JGb-1의 Pb에 대한 Kurosawa *et al.*(2006)와 Guevara *et al.*(2001)의 분석값(각각 1.48 ppm, 1.62 ppm)과 비교하더라도 비교적 큰 편차가 존재한다. 이처럼 다른 원소들보다는 상대적으로 큰 편차를 보이는 원소들은 모두 낮은 농도값을 갖는 것에 주목할 필요가 있다. 앞에서 측정결과의 재현성에서도 언급한 바와 같이 낮은 농도 범위에서는 측정의 재현성 역시 상대적으로 불량해지는 경향이 있으며, 이에 따라 농도 분석값의 정확도도 나빠질 가능성을 배제할 수 없다. 다른 원소들에 비해 큰 편차를 보이는 원인으로는 분자이온에 의한 바탕값 변화, 유리 원판의 불균질성 혹은 오염 등을 추측해볼 수 있으나 보다 명확한 원인 파악을 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

농도값에 차이를 가져올 수 있는 또 다른 요인으로 암석 참조물질 자체의 불균질성도 완전히 배제할 수는 없다. 기 보고된 자료들에서도 분석자들에 따라 상당한 편차를 보이는 경우가 종종 발견되기 때문이다. 이 연구에서 결과를 보고한 일본 지질조사소의

암석 참조물질 4종 중에서 고철질 조성을 가진 JB-1b와 JGb-1에 비해 규장질 조성인 JR-3과 JG-3이 다소 더 큰 편차를 보여주는 것 역시 참조물질의 조성에 따른 불균질성이 존재할 가능성을 나타낸다.

종합 평가

앞에서 살펴본 것처럼 암석 분말의 알칼리 용융을 통해 제작된 유리 원판에 대한 LA-ICP-MS 분석으로 미량원소를 분석하는 방법은 통상적인 용액 ICP-MS 분석에 비하여 분석시료 준비과정을 훨씬 간단하게 줄여주며, 동시에 분석에 소요되는 시간이 현저히 짧은 장점이 있다. 앞에서 살펴본 바와 같이 통상적인 용액 ICP-MS에 비해서 분석 자료의 질도 상당히 만족스럽다고 평가한다. 불산으로 용해시 저어콘과 같은 일부 난용성 광물의 불완전한 용해와 이에 따른 일부 원소 농도의 부정확한 분석 등을 염려하지 않아도 되는 등 여러 장점이 있는 분석법으로 평가한다.

사 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년)의 의하여 연구되었다. 논문을 꼼꼼하게 읽고 여러 가지 유익한 조언을 해주신 심사자들에게 감사드린다.

References

Choi, M.-S., Cheong, C.-S., and Park, K.-H., 1994, An experimental study on the trace element analysis of rock samples with regard to the decomposition method. *Journal of the Petrological Society of Korea*, 3, 41-48. (in Korean with English abstract)

Guevara, M., Verma, S.P., and Velasco-Tapia, F., 2001, Evaluation of GSJ intrusive rocks JG1, JG2, JG3, JG1a, and JGb1 by an objective outlier rejection statistical procedure. *Revista Mexicana de Ciencia Geológicas*, 18, 74-88.

Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1995, 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochemical Journal*, 29, 91-95.

Kil, Y. and Jung, H., 2015, LA-ICP-MS analysis of natural rock samples using XRF glass beads. *Geosciences Journal*, 19, 45-52.

Kim, T., Tanaka, T., Lee, S.-G., Han, S., Yoo, I.-S., Park, S.B., Lee, J.-I., 2014, Quantitative analysis of REEs in geological samples using ICP-MS: effect of oxide and hydroxide interference on REEs. *Proceed. Annual Joint Conf., the Petrol. Soc. Korea and Min. Soc. Korea*, 29-30. (Korean abstract)

Kon, Y., Murakami, H., Takagi, T., and Watanabe, Y., 2011, The development of whole rock analysis of major and trace elements in XRF glass beads by fsLA-ICPMS in GSJ geochemical reference samples. *Geochemical Journal*, 45, 387-416.

Kurosawa, M., Shima, K., Ishii, S., and Sara, K., 2006, Trace element analysis of fused whole-rock glasses by laser ablation-ICP-MS and PIXE. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30, 17-30.

Lee, S.-G., Kim, K.-H., Song, Y.S., and Kim, Y., 2005, A role of standard material in rare earth element analysis by ICP-MS. *Journal of the Petrological Society of Korea*, 14, 237-250. (in Korean with English abstract)

Lee, S.-G., Kim, T., Han, S., Kim, H.C., Lee, H.M., Tanaka, T., Lee, S.R., and Lee, J.I., 2014, Effect of zircon on rare-earth element determination of granitoids by ICP-MS. *Journal of the Petrological Society of Korea*, 23, 337-349. (in Korean with English abstract)

Orihashi, Y. and Hirata, T., 2003, Rapid quantitative analysis of Y and REE abundances in XRF glass bead for selected GSJ reference rock standards using Nd-YAG 266 nm UV laser ablation ICP-MS. *Geochemical Journal*, 37, 401-412.

Park, C.-S., Shin, H.S., Oh, H., Moon, J.H., and Cheong, C.-S., 2011, Low dilution glass bead digestion technique for the trace element analysis of rock samples. *Journal of the Petrological Society of Korea*, 20, 161-172. (in Korean with English abstract)

Terashima, S., Takiguchi, M., Mikoshiba, M., and Imai, N., 1998, Preparation of two new GSJ geochemical reference materials: basalt JB-1b and coal fly ash JCF-1. *Geostandards Newsletter*, 22, 113-117.

2015년 6월 11일 접수
2015년 6월 12일 심사개시
2015년 6월 26일 채택