

ICP-MS를 이용한 희토류원소 분석시 표준시료의 선택이 미치는 영향

이승구^{1,*} · 김건한² · 송용선³ · 김용제¹

¹한국지질자원연구원 지하수지열연구부, ²한국지질자원연구원 지질환경재해연구부,
³부경대학교 환경지질학과

A Role of Standard Material in Rare Earth Element Analysis by ICP-MS

Seung-Gu Lee^{1,*}, Kun-Han Kim², Yong Sun Song³ and Yongje Kim¹

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 Environmental Geosciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

요 약: ICP-MS로 화강암질 암석내 희토류원소의 함량 분석시 표준시료의 선택이 어느 정도 영향을 주는 지를 밝혀내기 위해, 상업용 표준시료(ACCU-standard, No. Cal-1), 화강암의 한국산 표준시료(KG-1), 미국산 표준시료(G-2), 일본산 표준시료(JG-1a, JG-2)를 각각 기준시료로 하여 각각의 희토류원소 함량을 측정하였다. 실험결과에 의하면, 경희토류(La-Gd)의 분포도는 표준시료의 변화에 관계없이 대체적으로 추천값과 측정값 모두 일치하였다. 그러나 G-2 혹은 JG-2를 기준으로 측정했을 시, 다른 표준시료의 추천값과 측정값에 의한 중희토류(Gd-Lu)의 분포도는 많은 차이가 발생되었다. 이는 표준시료의 추천값의 오류 혹은 표준시료 암석의 지구화학적 특성에 기인된다. KG-1 혹은 JG-1a를 기준시료로 하여 희토류원소 함량을 측정했을 경우에는 G-2나 JG-2를 기준시료로 했을 때보다 추천값과 측정값에 의한 희토류원소의 분포도의 어긋남이 비교적 약한 편이다. 이는 국내 화강암류의 희토류원소 함량분석에 있어서의 표준시료로서 KG-1 혹은 JG-1a가 보다 더 유용함을 지시해준다.

핵심어: 희토류원소, 화강암 표준시료, KG-1, G-2, JG-1a, JG-2, 추천값, ICP-MS

Abstract: In order to clarify the effect of standard rock material in the chemical analysis of rare earth element abundance with ICP-MS, we measured rare earth element abundance of KIGAM granite standard rock material (KG-1), USGS granite standard rock material (G-2), GSJ granite standard rock materials (JG-1a and JG-2). In REE analysis, we used conventional calibration standard solutions, KG-1, JG-1a, JG-2 and G-2 as standard material, respectively. Chondrite-normalized LREE patterns of four granite standard material correspond well each other in the recommended value and the estimated value regardless of a kind of standard rock. However, the HREE patterns of the estimated value based on G-2 or JG-2 and the recommended value are different from each other. Such difference may be due to the wrong recommended value or a specific geochemical property of the standard rock material itself. The chondrite-normalized REE patterns of four standard rock materials estimated on the basis of KG-1 or JG-1a show little deviation compared to the those of the recommended values. This suggests that KG-1 and JG-1a may be a optimum standard material for granitoids.

Key words: Rare earth element, Granite standard materials, KG-1, G-2, JG-1a, JG-2, Recommended value, ICP-MS

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

서 언

지구과학 특히 지질학을 연구함에 있어서 화학분석용 표준시료는 매우 중요하다. 표준시료의 선택에 따라 관심시료의 화학조성이 다르게 측정되고, 이로 인해 지질시료의 지구화학적 해석에 있어서 오류가 발생할 수 있기 때문이다. 이와같은 분석자료의 오류는 지구화학연구기법중의 중요한 도구로서 활용되는 희토류 원소의 함량측정에서 더욱 많이 발생될 가능성이 높다 (McLennan, 1994).

희토류원소는 원자번호 57번의 La으로부터 71번의 Lu까지의 15개 원소와 Sc, Y를 합한 17개의 원소의 총칭이다. 협의의 희토류원소라 함은 La에서 Lu까지의 15개 원소를 말하며, 란타나이드(lanthanides)라고도 한다. 순수화학자는 란타나이드(lanthanides) 혹은 란타노이드(lanthanoides)라는 용어를 자주 쓴다. 그러나, 보다 엄밀히 말하면, La를 포함하지 않는 Ce으로부터 Lu까지가 이에 속한다고 하겠다. 왜냐하면, 4f전자궤도에 전자가 1개 존재하는 Ce과 14개를 완전히 채우는 Lu에 비해 La은 4f전자궤도에 전자가 존재하지 않기 때문이다. 이 4f전자궤도의 존재는 희토류원소의 대단히 중요한 특성으로서, 이는 주기율표에서도 Ce에서 Lu까지를 별도로 취급하고 있다. 이와 같은 희토류원소는 유사한 물리적/화학적 성질로 인해 자연계내에서 규칙성이 매우 강하기 때문에, 지난 40여년간 암석, 해수와 같은 지구구성물질 및 지구의물질(운석)의 생성시 환경 및 현재의 환경변화를 해석하는 데 아주 중요한 도구로 사용되고 있다(Masuda, 1962; Masuda *et al.*, 1973; Taylor and McLennan, 1985; Lipin and Mckay, 1989; Dia *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 1994, 2001, 2003, 2005). 최근 Johannesson과 그의 동료들(Johannesson and Lyons, 1994, 1995; Johannesson *et al.*, 1995, 1996, 1997, 2000; Johannesson and Hendry, 2000; Tang and Johannesson, 2003)은 희토류원소를 이용한 지하수의 지구화학적 특성 및 지하수 유동방향의 지시자로서 연구결과를 활발하게 발표하고 있다. 이와 같이, 희토류 원소는 운석-암석-해수-지하수 등 지구과학 전분야의 연구에 있어서 매우 중요한 도구로서 널리 활용되고 있다.

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 패턴

도로서, 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. 이와 같은 정확한 자료의 획득은 비교적 최근에 활발하게 연구되고 있는 희토류원소의 테트라드 효과(Masuda and Ikeuchi, 1979; Masuda *et al.*, 1987, 1995; Kawabe, 1992; Lee *et al.*, 1994; McLennan, 1994; Bau, 1996; Kawabe *et al.*, 1998; Irber, 1999; Jahn *et al.*, 2001)규명에 더욱 중요하다고 본다. 특히 McLennan(1994)는 희토류원소의 테트라드 효과는 분석자 혹은 분석실에서의 실험오차에 의해 만들어진다고 주장한 바 있다.

1980년대 초기에 개발된 ICP-MS는 지질시료내 희토류원소를 보다 빠르고 정확하게 분석할 수 있게 해주었고(Shabani and Masuda, 1991; Johannesson and Lyons, 1994), 이는 희토류원소를 각종 지질시료의 진화 혹은 분화 그리고 지하수내의 각종 환경변화 및 지하수 유동연구의 지시자로서 활용할 수 있게 해주었다(Dia *et al.*, 2000; Janssen and Verweij, 2003; Tang and Johannesson, 2003). 이와 같은 ICP-MS에 의한 희토류원소의 분석에는 표준시료가 매우 중요한 역할을 한다. 뿐만 아니라, McLennan(1994)이 주장한 것처럼 표준시료에 의해 희토류원소의 테트라드 효과가 만들어질 수도 있기 때문이다. 다시 말해, 실험과정에 따른 겉보기 테트라드효과도 부정할 수가 없다고 본다. 이와 같은 가능성을 배제하기 위해, Monecke *et al.*(2002)는 희토류원소의 테트라드 효과의 크기에 대한 계산식을 제안한 바 있다. 그러므로 표준시료의 선택은 지질시료내 희토류원소의 신뢰성 있는 함량분석에 매우 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다.

지질시료내 희토류원소의 함량은 상업용으로 판매되고 있는 ICP-MS용 표준시료를 이용하여 측정하는 경우와 표준지질시료의 추천값을 토대로 하여 측정하는 방법이 있다. 상업용 표준시료를 이용하는 경우, 희토류 이외의 타원소 화합물이 주는 영향을 완전히 보정할 수 없는 관계로 인해, 중희토류에서 많은 분석오차가 발생된다. 따라서 균질도가 우수하고 비교적 동일한 지질학적/지구화학적 특성을 갖는 지질표준시료를 이용하여 희토류원소 함량을 측정할 경우, 상기의 문제점이 많이 보완될 수 있다. 그러나 지질표준시료를 이용하여 측정하는 경우, 해당 지질표준시료의 균질도 및 시료의 분해도는 측정값에 가장 큰 영향을 주는 요인중의 하나이므로 상당한 주의를 요한다.

이 논문의 목적은 화강암의 표준시료 및 희토류원소

함량 추천값이 실제로 미지시료로서의 화강암내 희토류원소 함량을 측정하는데 어떠한 영향을 미치는 지를 밝혀내는데 있다. 이를 위해, 이 논문에서는 화강암 표준시료의 희토류원소 함량을 상업용 표준시료와 화강암 표준시료를 각각 기준으로 하여 측정된 값을 비교/검토하고자 하였다. 따라서 화강암표준시료의 상호비교를 위해, 한국지질자원연구원에서 만든 우리나라의 화강암 표준시료인 KG-1, 미국지질조사소(USGS)의 화강암 표준시료인 G-2, 그리고 일본의 화강암 표준시료인 JG-1a와 JG-2에 대해 각각을 기준표준시료로 하고 나머지는 미지시료로 설정한 후 희토류원소 함량을 측정하였다. 그리고 측정된 값을 토대로 하여 표준시료의 선택이 희토류원소의 함량분석 및 희토류원소 분포도 변화에 어떠한 영향을 미치는 가에 관해 토의하고자 한다. KG-1의 주성분 조성에 대한 ANOVA-test 균질도 검사결과에 의하면 모든 원소가 표준편차 0.5%미만값을 보여준다(Kim *et al.*, 2005). 이는 KG-1이 매우 균질한 시료임을 지시해준다고 볼 수 있다.

시료 및 분석방법

희토류원소 분석을 위한 표준시료는 ACCU-standard의 10 µg/ml(10 ppm) 상업용 표준시료(No. Cal-1)를 이용하여 0.1, 0.5, 1, 5, 10 ng/ml의 1% 질산용액으로 만들었으며, 이때 내부표준원소로서 인디움(In)을 사용하였다. 그리고 분석자료의 비교를 위해 사용된 표준시료는 서언에서도 언급한 바와 같이 한국지질자원연구원에서 만든 우리나라의 화강암 표준시료인 KG-1, 미국지질조사소(USGS)의 화강암 표준시료인 G-2, 그리고 일본의 화강암 표준시료인 JG-1a와 JG-2를 선택하였다. Table 1에는 이 논문에 사용된 각각의 표준시료에 대한 희토류원소 함량의 추천값이 기재되어 있다. G-2와 JG-1a와 JG-2의 값은 각각 미국지질조사소(USGS)와 일본지질조사소(GSJ, 현 AIST)에서 제시한 값을 인용하였다(Govindaraju, K., 1994; Imai *et al.*, 1995). 그리고 한국지질자원연구원의 추천치로서 KG-1의 값은 아직 미발표된 값이다. 특히 KG-1의 Pr, Tb, Ho, Tm을 제외한 다른 원소들의 값은 동위원소 희석법을 이용하여 열이온화 질량분석기(JEOL 05-RB Mass Spectrometer)로 측정된 값이다. Figure 1은 Table 1의 희토류원소 함량값에 대하여 Leedey 운석의 희토류원소 함량(Masuda *et al.*, 1973; Masuda, 1975)으로 규격화한 도면이다. Figure 1c의 JG-2는 희토류원소의 테트라드 효과를 갖고 있다. Figure 1d의 G-2의 희토류원소 분포도를 보면, Tm의 값이 다른 주변원소(Er과

Table 1. Recommended abundances of rare earth element in granite standard rocks (KG-1, G-2, JG-1a, JG-2).

REE	KG-1 ¹⁾	G-2 ²⁾	JG-1a ³⁾	JG-2 ⁴⁾
Ba	130.5	1880	470.0	81.0
La	32.5	89	21.3	19.9
Ce	63.8	160	45.0	48.3
Pr	7.27	18	5.63	6.2
Nd	27.3	55	20.4	26.4
Sm	6.07	7.2	4.53	7.78
Eu	0.27	1.4	0.70	0.1
Gd	5.5	4.3	4.08	8.01
Tb	0.92	0.48	0.81	1.62
Dy	5.98	2.4	4.44	10.5
Ho	1.3	0.4	0.82	1.67
Er	3.71	0.92	2.57	6.04
Tm	0.62	0.18	0.38	1.16
Yb	4.12	0.8	2.76	6.85
Lu	0.61	0.11	0.44	1.22

¹⁾Granite standard rock of Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM, unpublished value)

²⁾Granite standard rock of United States Geological Survey (Govindaraju, K., 1994)

³⁾Granite standard rock of Geological Survey of Japan (Imai *et al.*, 1995)

⁴⁾Granite standard rock of Geological Survey of Japan (Imai *et al.*, 1995)

Yb)에 비해 높게 나타나는데 이는 Tm의 이상이라기보다는 추천값이 너무 높게 책정되었을 가능성이 높다. G-2의 희토류원소 함량과 관련된 연구자료는 이미 많이 보고된 바 있다(Robinson *et al.*, 1986; Totland *et al.*, 1992; Sen Gupta and Bertrand 1995; Liang *et al.*, 2000; Meisel *et al.*, 2001).

실험에 앞서서 각종 용기의 최종 세척 및 산의 희석시 사용하는 증류수내 희토류원소의 바탕값을 검토하기 위해 1% HNO₃로 만든 후, ICP-MS(Elan 6100, Perkin-Elmer Ltd.)로 측정된 결과 La, Ce는 65 cps 정도이고 Y, Pr과 Nd는 20 cps 이하 그리고 기타 희토류원소는 10 cps 이하로 측정되었다. 실험에는 상업용의 초순수 시약(Aldrich Chemical Company, Double-distilled HCl, HF, HClO₄, HNO₃)이 사용되었다. 그리고 각종 산의 바탕값을 측정하기 위해 시료의 산분해과정과 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 170 cps으로 증류수의 3배 정도의 세기(intensity)를 보여주었고, Pr¹⁴¹과 Nd¹⁴²은 50 cps 정도로 측정

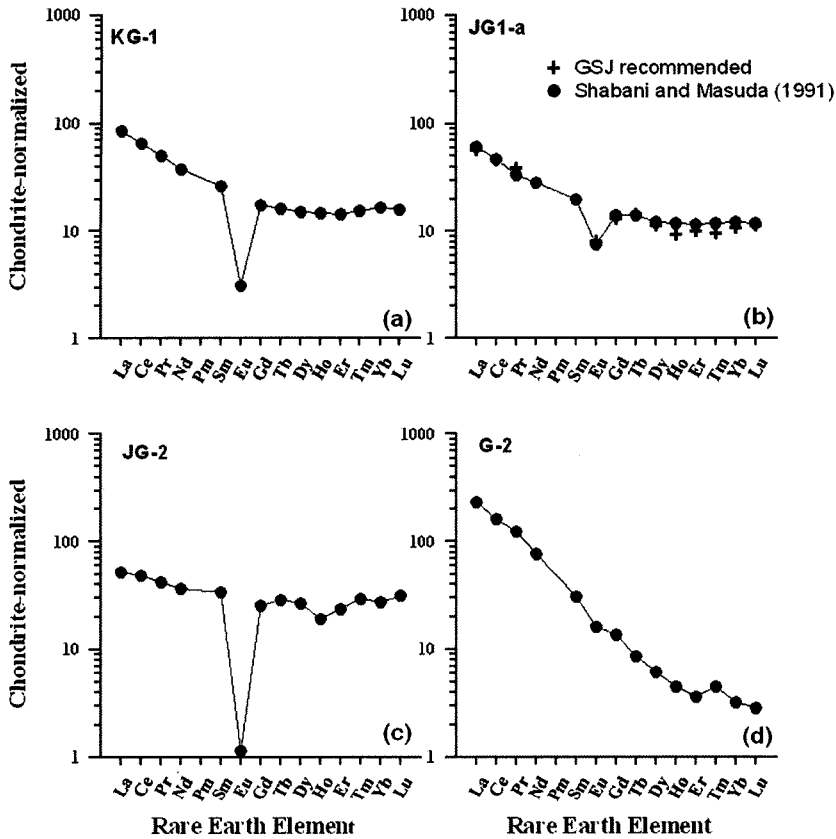


Fig. 1. Chondrite-normalized REE patterns of granite standard (a) KG-1, (b) JG-1a, (c) JG-2 and (d) G-2 based on recommended values of KIGAM (unpublished data), GSJ (Imai *et al.*, 1995) and USGS (Govindaraju, 1994), respectively.

되었다. 기타의 희토류원소는 모두 10 cps 이하의 감도를 보인다. 이 결과는 증류수와 산 모두 희토류원소 함량이 10 ppt(10 pg/L) 이하임을 지시해준다. 이는 시료의 용해 및 분리과정에서 사용된 산과 증류수가 표준시료의 희토류원소 함량에 영향을 주지 않았음을 지시하는 것이다.

상업용 표준시료를 이용한 희토류원소 분석에서는 KG-1, JG-1a와 G2 시료를 각각 약 0.1 그램씩 5개의 미지시료를 만든 후, 이에 대해 각각 불산 및 과염소산을 첨가하여 약 200°C에서 가열하여 분해시켰다. 압석표준시료를 이용한 분석에서는 KG-1과 G2는 각각의 표준시료에 대해 0.1 그램씩 3개의 미지시료를 만든 후, 이에 대해 각각 불산 및 과염소산을 첨가하여 약 200°C에서 가열하여 분해시켰다. JG-1a와 JG-2를 기준으로 측정했을 시에는 1개씩의 표준시료만을 선택하여 산분해한 후 측정하였다. 이 때, 분해가 끝난 후의 잔류물질은 관찰되지 않았다. 화강암시료의 경우,

불완전용해시 가장 많은 영향을 주는 광물로서 저어콘을 들 수가 있는 데, 저어콘이 불완전하게 용해되었을 경우 이로 인해 중희토류의 값이 실제값보다 낮게 측정된다. 그러므로 중희토류, Zr, Hf, Nb 등의 측정된 값과 추천값의 비교를 통해 간접적으로 완전용해 여부를 판단할 수가 있다. 이 논문에서 측정된 화강암 표준시료들의 중희토류 값들을 추천값들과 비교해 보면 대부분이 5% 전후에서 그 값들이 높거나 낮다. 이는 실험에 사용된 시료들이 거의 완전용해되었음을 지시해주는 증거라고 판단된다.

ICP-MS로 분석할 때의 측정동위원소는 ^{139}La , ^{140}Ce , ^{142}Nd , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{152}Sm , ^{151}Eu , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{158}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{164}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{174}Yb , ^{175}Lu 를 선택하였다. 측정시 산화물의 영향은 ^{151}Eu (47.8%), ^{153}Eu (52.2%)의 분석치를 토대로 하여 보정하였다. ICP-MS에 의한 희토류원소의 경우 분석오차는 10% 이내로 판단되며, 실험방법은 김건한과 음철현

Table 2. Instrumental operating conditions of ICP/MS.

Forward power	1350W
Lens voltage	6.75volt
Nebuliser gas flow rate	1.01 L/min
Coolant gas flow rate	16 L/min
Auxiliary gas flow rate	1.2 L/min
Nebuliser	Meinhard Concentric
Dwell time	60 ms
Reading time	60 sec
Analysis time	60sec X 3 times
Detector mode	Pulse & analog counter

(2004)에 기재되어 있다. 실험과정에 있어서의 ICP-MS의 기기조건은 Table 2와 같다.

결 과

Table 3, 4에는 상업용 표준시료를 토대로 측정된 희토류원소의 함량과 Table 1에 기재된 각각의 표준시료의 함량에 따라 각각의 표준시료를 미지시료로서 설정한 후 ICP-MS에 의해 측정된 희토류원소의 함량이 각각 기재되어 있다. 그리고 Figure 2에는 Table 3의 자료와 화강암 표준시료 각각의 추천치를 함께 도시하였다. Figure 2a의 KG-1은 거의 일치하는 희토류원소 분포도 특성을 보여주고, Figure 2b의 JG-1a는 중희토류에서 추천값보다 약간 낮은 측정치의 분포도를 보여준다. 그리고 Figure 2c의 G-2는 Gd와 Tm을 제외하고는 대체로 일치한다.

Table 3. Rare earth element abundances (ppm) in KG-1, JG-1a and G-2 estimated by 5 calibration standard solutions (0.1, 0.5, 1, 5, 10 ng/ml).

	KG-1 (n=5)	1 σ	JG-1a (n=5)	1 σ	G-2 (n=5)	1 σ
La	27.30	± 1.12	21.08	± 1.18	85.14	± 0.64
Ce	55.68	± 1.78	44.30	± 2.57	154.00	± 1.55
Pr	6.56	± 0.15	5.08	± 0.29	16.18	± 0.16
Nd	22.94	± 0.50	18.92	± 0.97	52.10	± 0.49
Sm	5.26	± 0.11	4.32	± 0.18	7.01	± 0.18
Eu	0.25	± 0.01	0.72	± 0.01	1.48	± 0.03
Gd	6.26	± 1.87	4.71	± 0.33	6.56	± 0.56
Tb	0.89	± 0.02	0.70	± 0.02	0.60	± 0.00
Dy	5.22	± 0.13	3.98	± 0.08	2.17	± 0.06
Ho	1.10	± 0.04	0.80	± 0.02	0.36	± 0.01
Er	3.39	± 0.10	2.31	± 0.10	0.89	± 0.03
Tm	0.54	± 0.01	0.35	± 0.02	0.11	± 0.01
Yb	3.71	± 0.15	2.34	± 0.08	0.71	± 0.01
Lu	0.57	± 0.02	0.35	± 0.01	0.10	± 0.00

Figure 3에서 Figure 6에는 Table 4의 자료를 바탕으로 표준시료의 조류에 따른 각각의 KG-1, G-2, JG-1a와 JG-2의 희토류원소 분포도를 도시하였다. Figure 3에서 Figure 6을 보면, Figure 6의 JG-2를 기준으로 하여 측정된 경우를 제외하고는 대부분이 추천값에 의한 희토류원소 분포도와 거의 일치한다.

토 의

지구구성물질(암석, 토양, 지하수, 해수 등)내 희토류원소의 함량과 운석의 희토류원소 함량에 따른 분포도는 서언에서도 언급한 바와 같이, 지구구성물질의 생성-진화-분화과정의 지구화학적 해석에 있어서 매우 유용한 도구이다. 이에 는 시료내 희토류원소의 함량분석이 비교적 정확히(가능한 한 10% 이내) 분석되어져야 한다는 전제조건이 따른다. 분석기기의 성능과 분석자의 능력 혹은 경험에 따라 상당히 잘못된 값을 얻기도 한다. 이 경우, McLennan(1994)이 지적했듯이 경우에 따라서는 시료의 분석과정에 따른 오차에 의해 잘못된 해석이 나올 수도 있다. 특히 표준시료의 희토류원소 값을 기준으로 미지시료를 측정하고자 할 경우, 표준시료의 추천값은 미지시료의 분석에 큰 영향을 미칠 수도 있다. Figure 7에는 USGS에서 추천한 값(채워진 원)과 Tm의 함량을 계산에 의해 결정한 값(열려진 원)을 도시하였다. 그림에서 USGS가 추천한 값을 토대로 도시한 부분은 Tm이 부화된 즉 다른 원소에 비해 많이 함유된 것처럼 보인다. 따라서 이 값을 그대로 적용하여 각종 화강암류를 측정하면 자연적으로 미지시

Table 4. Rare earth element abundances (ppm) in JG-1a, JG-2 and G-2 estimated by KG-1 recommended value.

REE	JG-1a-1	JG-1a-2	JG-1a-3	JG-1a-ave (1σ)	JG-2-1	JG-2-2	JG-2-3	JG-2-ave (1σ)	G-2-1	G-2-2	G-2-3	G-2-ave (1σ)
Ba	458.8	474.3	459.0	464.0±7.81	66.8	64.9	64.0	65.2±0.71	1750.0	1750.0	1784.6	1761.5±17.6
La	23.1	23.3	22.2	22.9±0.6	22.1	22.5	21.2	21.9±0.7	102.3	104.1	102.9	103.1±0.9
Ce	46.2	46.5	44.6	45.8±1.0	51.7	52.1	49.7	51.2±1.29	176.0	177.7	176.7	176.8±0.9
Pr	5.27	5.21	5.08	5.19±0.10	6.76	6.69	6.47	6.64±0.15	18.1	18.4	18.3	18.3±0.15
Nd	20.7	20.6	20.3	20.5±0.2	29.0	28.6	27.9	28.5±0.6	61.0	63.0	61.3	61.8±1.1
Sm	4.73	4.65	4.71	4.70±0.04	9.04	8.94	8.82	8.93±0.11	8.37	8.40	8.42	8.40±0.03
Eu	0.78	0.80	0.80	0.79±0.01	0.10	0.11	0.11	0.11±0.01	1.72	1.74	1.72	1.73±0.01
Gd	4.14	4.11	4.21	4.15±0.05	8.65	8.47	8.48	8.53±0.10	5.86	5.91	5.79	5.85±0.06
Tb	0.71	0.70	0.76	0.72±0.03	1.75	1.67	1.73	1.72±0.04	0.58	0.59	0.59	0.59±0.01
Dy	4.40	4.32	4.92	4.55±0.33	12.10	11.40	11.80	11.8±0.4	2.37	2.40	2.33	2.37±0.04
Ho	0.92	0.89	1.02	0.94±0.07	2.65	2.51	2.58	2.58±0.07	0.39	0.40	0.39	0.39±0.01
Er	2.54	2.42	2.86	2.61±0.23	7.49	7.18	7.39	7.35±0.16	1.02	1.07	1.01	1.03±0.03
Tm	0.40	0.39	0.46	0.42±0.04	1.26	1.17	1.22	1.22±0.05	0.12	0.13	0.12	0.12±0.01
Yb	2.57	2.52	2.94	2.68±0.23	8.01	7.48	7.76	7.75±0.27	0.68	0.69	0.67	0.68±0.01
Lu	0.38	0.37	0.43	0.39±0.03	1.16	1.08	1.11	1.12±0.04	0.09	0.09	0.09	0.09±0.00

Table 4-continued. Rare earth element abundances (ppm) in KG-1, JG-1a and JG-2 estimated by G-2 recommended value.

REE	KG-1-1	KG-1-2	KG-1-3	KG-1-ave	JG-1a-1	JG-1a-2	JG-1a-3	JG-1a-ave	JG-2-1	JG-2-2	JG-2-3	JG-2-ave
Ba	151.5	151.0	157.4	153.3±3.6	531.5	544.0	528.1	534.5±8.4	81.4	75.7	78.1	78.4±4.0
La	30.1	31.7	30.8	30.9±0.8	22.2	21.9	21.3	21.8±0.46	21.6	21.3	20.7	21.2±0.46
Ce	59.3	70.6	66.4	65.4±5.71	53.8	54.5	42.6	50.3±6.68	50.3	55.0	58.1	54.5±3.93
Pr	7.88	8.18	7.94	8.00±0.16	5.72	5.59	5.50	5.60±0.11	7.50	7.24	7.17	7.30±0.17
Nd	26.5	27.7	26.8	27.0±0.62	20.6	20.2	19.7	20.2±0.45	28.6	27.8	27.9	28.1±0.44
Sm	5.62	6.16	5.73	5.84±0.29	4.56	4.43	4.59	4.53±0.09	8.76	8.38	8.43	8.52±0.21
Eu	0.24	0.23	0.25	0.24±0.01	0.74	0.73	0.70	0.72±0.02	0.10	0.10	0.11	0.10±0.01
Gd	4.22	4.53	4.34	4.36±0.16	3.41	3.27	3.37	3.35±0.07	6.98	6.79	6.97	6.91±0.01
Tb	0.81	0.91	0.86	0.86±0.05	0.66	0.62	0.69	0.66±0.04	1.60	1.53	1.59	1.57±0.04
Dy	6.69	7.10	6.93	6.91±0.21	5.18	4.85	5.50	5.18±0.33	13.80	13.00	13.70	13.50±0.11
Ho	1.44	1.54	1.54	1.51±0.06	1.07	1.01	1.19	1.09±0.09	3.07	2.87	3.04	2.99±0.04
Er	3.67	3.86	3.82	3.78±0.10	2.60	2.44	2.89	2.64±0.23	7.70	7.08	7.48	7.42±0.31
Tm	1.03	1.12	1.10	1.08±0.05	0.69	0.66	0.77	0.71±0.06	2.15	2.00	2.09	2.08±0.08
Yb	5.28	5.67	5.50	5.48±0.20	3.40	3.26	3.89	3.52±0.33	10.6	9.6	10.4	10.2±0.52
Lu	0.80	0.86	0.86	0.84±0.03	0.51	0.50	0.59	0.53±0.05	1.64	1.48	1.56	1.56±0.08

료의 Tm 함량은 높게 측정되고 이로 인해 희토류원소의 분포도에 있어서 Figure 4와 같이 Tm의 이상이 있는 것처럼 나타난다. 이를 보완하기 위해서는 Figure 7의 열린 원과 같이 재계산된 값을 사용하는 것이 보다 더 타당한 값을 얻을 수가 있다. 이는 표준시료의 선택이 왜 중요한 지를 잘 보여주는 예라 하겠다.

ICP-MS에 의한 분석시 Ba 산화물이 미치는 영향

ICP-MS를 이용하여 희토류원소를 분석할 때, 가장 많은 영향을 주는 요인 중의 하나가 Ba이다. Ba의 동

위원소는 ^{130}Ba (0.106%), ^{132}Ba (0.101%), ^{134}Ba (2.42%), ^{135}Ba (6.59%), ^{136}Ba (7.85%), ^{137}Ba (11.2%), ^{138}Ba (71.7%)이고, 산화물(BaO)은 Eu(^{151}Eu , ^{153}Eu) 염화바륨(BaCl)은 Yb(^{171}Yb , ^{172}Yb , ^{173}Yb , ^{174}Yb , ^{175}Yb)과 중복되므로 경우에 따라서는 이 두 원소의 측정에 영향을 주기도 한다. 즉 시료내에 Ba의 함량이 너무 높으면, 이로 인해 ICP-MS에 의한 분석시 이 두 원소를 포함하여 다른 중희토류원소의 분석에도 영향을 줄 가능성이 높다. 금번에 사용된 화강암 표준시료중 G-2가 1880 ppm의 비교적 높은 Ba의 함량을 보여준다. Table 5에는 각각의

Table 4-continued. Rare earth element abundances (ppm) in KG-1, G-2, JG-1a and JG-2 estimated by JG-1a and JG-2 recommended value.

REE	JG-1a-ref			JG-2-ref		
	KG-1	G-2	JG-2	KG-1	G-2	JG-1a
Ba	119.5	1672.3	50.3	190.8	2532.7	644.3
La	28.6	88.6	17.7	33.1	93.8	24.1
Ce	58.6	161.2	42.8	65.0	164.7	48.2
Pr	7.42	17.8	5.96	7.67	17.1	5.56
Nd	24.6	54.4	22.7	27.8	57.0	21.0
Sm	5.59	7.50	7.07	5.67	7.54	4.27
Eu	0.23	1.38	0.07	0.26	1.60	0.71
Gd	4.81	5.59	6.86	5.37	5.28	3.68
Tb	1.03	0.67	1.63	0.98	0.57	0.59
Dy	7.07	2.20	9.97	5.32	2.2	3.18
Ho	1.10	0.33	1.93	0.78	0.25	0.442
Er	3.70	0.90	6.24	3.00	0.732	2.00
Tm	0.55	0.12	0.93	0.56	0.13	0.27
Yb	4.18	0.70	7.01	3.42	0.63	1.66
Lu	0.72	0.10	1.23	0.61	0.10	0.29

표준시료내 희토류원소 함량을 ICP-MS로 분석할 때, 측정된 Eu의 동위원소 ^{151}Eu (47.8%)와 ^{153}Eu (52.2%)에 대한 함량값을 기재하였다. 이론상으로는 동위원소의 종류에 관계없이 동일한 값을 보여주어야만 한다. Table 5를 보면 ^{151}Eu 과 ^{153}Eu 두 동위원소에 대하여 각각 계산된 Eu의 함량값은 서로 유사함을 알 수 있다. 이와 같은 일치는 실험에 사용된 표준시료들의 희토류원소 함량을 ICP-MS로 분석함에 있어서 $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$, $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$ 와 같은 산화물에 의한 영향이 거의 없었음을 지시해주는 것이다. 그럼에도 불구하고, JG-1a를 기준으로 하여 JG-2를 측정했을 때에는 ^{151}Eu 과 ^{153}Eu 에 의한 Eu의 함량이 약 30% 정도 낮다. 또한 KG-1을 기준으로 하여 측정했을 때에는 G-2와 JG-1a의 Eu함량이 약 10-20% 정도 높다. G-2를 기준으로 하여 측정했을 경우에도 KG-1은 10% 정도 낮게 측정되었고, 반면에 G-2는 높게 측정되어졌다.

이와 같은 오차의 발생에는 표준시료 자체의 균질도 혹은 추천값의 오류, 혹은 기기 자체 혹은 시료용액의 상태 등을 고려할 수가 있다. 그럼에도 불구하고 Figure 3에서 Figure 6의 Eu의 이상은 거의 동일한 양상을 갖고 있다는 점으로부터 판단해 보면, 전반적인 희토류원소 분포도 해석에는 거의 문제가 없다고 판단된다.

KG-1 기준에 따른 희토류원소 분포도 변화

Figure 3은 KG-1을 표준시료로 하고 G-2, JG-1a와

JG-2를 미지시료로 하여 측정된 희토류원소의 분포도로서 3회 측정치의 평균값을 기준으로 도시하였다. 희토류원소의 규격화에는 Masuda *et al.*(1973)과 Masuda (1975)의 Leedey 운석값을 적용하였다.

KG-1을 표준시료로 하여 측정된 G-2, JG-1a, JG-2의 희토류원소 분포도(Fig. 3)를 보면 KG-1a의 경우 추천값과 측정값에 의한 분포도 양상이 거의 일치하고 있다. 그러나 G-2의 Gd과 Tm 그리고 JG-2의 Ho은 추천값과 많은 차이를 보여준다. G-2의 Gd과 Tm에 보이는 오차는 Figure 5와 6에서도 동일하게 나타난다. 이와 같은 오차의 발생은 추천값의 오류 혹은 측정시 타원소의 산화물에 의한 영향으로부터 기인될 수 있다. 특히 Tm의 경우 Figure 7과 Meisel *et al.*(2001)의 자료에서 볼 수 있는 바와 같이 추천값이 너무 높게 측정되어진 것에 기인된 것으로 판단된다. 그리고 JG-2에서 보여지는 오차는 주로 JG-2 암석자체의 지구화학적 요인에 의한 것으로 볼 수 있다. 즉 Figure 1c에서 볼 수 있는 바와 같이, JG-2는 희토류원소의 테트라드 효과를 갖고 있다. McLennan(1994)는 희토류원소의 테트라드 효과가 분석과정에서 만들어 질수 있다고 지적한 바 있다. Figure 3d를 보면 중희토류에서의 테트라드 효과가 KG-1을 기준으로 측정했을 때에는 거의 사라진다. 이는 희토류원소의 테트라드 효과가 분석과정상의 오류로 인해 발생된다는 McLennan(1994)이 지적과는 다르게 표준시료의 선택이 희토류원소의 테트라드 효과를 약화시키거나 소멸시킬 수 있음을 지시해주는

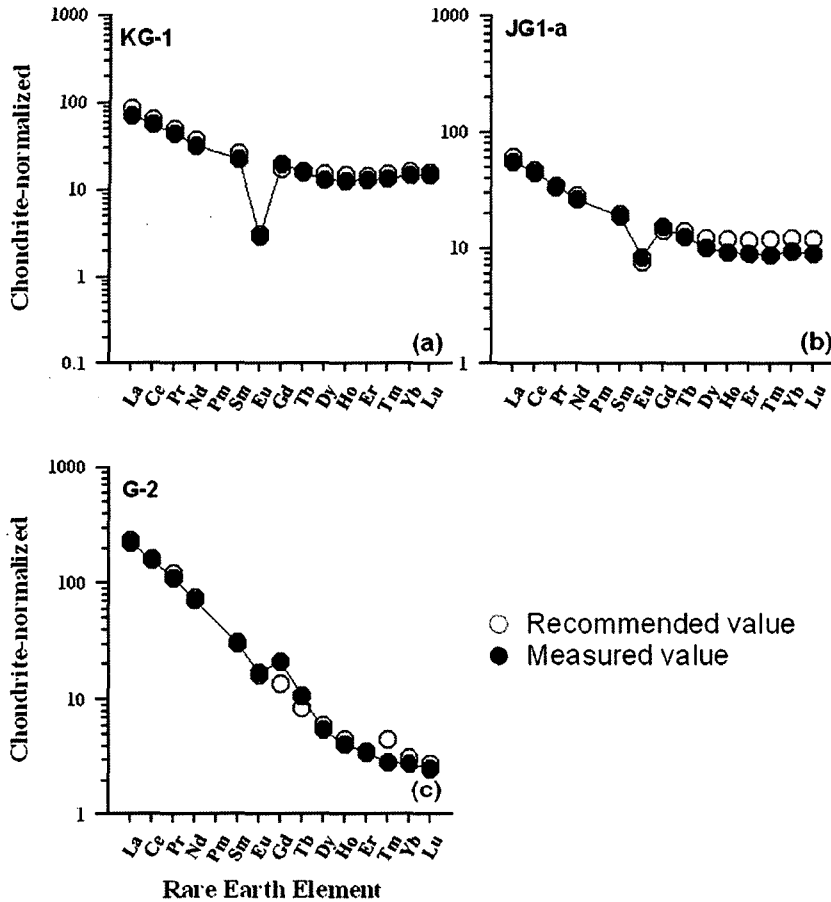


Fig. 2. Chondrite-normalized REE patterns of granite standards (a) KG-1, (b) JG-1a, (c) G-2 measured by five calibration standard solutions.

것이라 볼 수 있다. 이와 같은 중희토류의 함량분석에 대한 표준물질의 영향은 다음에 논의하게 될 JG-2를 기준으로 측정된 KG-1, JG-1a, G-2의 분석결과에서도 현저하게 나타난다. 표준시료의 선택이 희토류원소의 테트라드 효과에 미치는 영향에 대해서는 추후의 논문에서 언급하고자 한다.

G-2 기준에 따른 희토류원소 분포도 변화

Figure 4는 G-2를 표준시료로 하고 KG-1, JG-1a와 JG-2를 미지시료로 하여 3회 측정된 평균값을 기준으로 도시한 희토류원소 분포도이다. G-2를 기준으로 측정에는 미국지질조사소(USGS)의 추천값을 그대로 사용하였다. Figure 4에서 볼 수 있는 바와 같이, G-2 기준에 의해 측정된 KG-1, JG-1a 그리고 JG-2의 중희토류 분포도는 추천값에 의한 분포도와 매우 차이를 알 수 있다. 이와 같은 오류는 G-2의 중희토류 값이 많은

문제점을 내포하고 있음을 지시해주는 것이다. G-2의 추천값과 관련된 연구결과는 많은 논문에서 이미 언급되어진 바 있다(Robinson *et al.*, 1986; Totland *et al.*, 1992; Sen Gupta and Bertrand 1995; Liang *et al.*, 2000; Meisel *et al.*, 2001).

JG-1a 기준에 따른 희토류원소 분포도 변화

Figure 5는 JG-1a를 표준시료로 하여 측정된 KG-1, G-2, JG-2의 희토류원소 분포도이다. JG-1a를 기준으로 측정했을 때에도 KG-1과 마찬가지로 Tm에서 가장 큰 오차가 발생되었다. 그리고 KG-1의 중희토류 분포도 중 Gd-Ho 사이에서는 테트라드 효과와 유사한 패턴이 형성되어져 있다. 이는 부분적으로 McLennan(1994)이 지적한 바와 같은 표준물질의 선택에 따른 분석과정상에서 만들어진 테트라드 효과라 볼 수 있다. 반면에 JG-2의 경우(Fig. 5d)에는 KG-1 혹은 G-2를 기준으로

Table 5. Eu abundance in granite standard KG-1, G-2, JG-1a, JG-2 measured based on ^{151}Eu , ^{153}Eu using ICP-MS.

KG-1 (Recommended abundance 0.27 ppm)									
	KG-1				G-2			JG-1a	JG-2
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
^{151}Eu	0.26	0.28	0.28	0.28	0.24	0.23	0.25	0.26	0.26
^{153}Eu	0.26	0.27	0.27	0.28	0.24	0.24	0.24	0.26	0.26
Eu	0.26	0.28	0.28	0.28	0.24	0.24	0.25	0.26	0.26
G-2 (Recommended abundance 1.40 ppm)									
	G-2				KG-1			JG-1a	JG-2
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
^{151}Eu	1.59	1.60	1.62	1.72	1.74	1.72	1.52	1.38	1.41
^{153}Eu	1.60	1.57	1.59	1.76	1.79	1.73	1.60	1.46	1.40
Eu	1.60	1.59	1.61	1.74	1.76	1.73	1.56	1.41	1.41
JG-1a (Recommended abundance 0.70 ppm)									
	G-2				KG-1			JG-2	JG-1a
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
^{151}Eu	0.74	0.73	0.70	0.78	0.80	0.80	0.75	0.72	0.69
^{153}Eu	0.70	0.70	0.70	0.78	0.76	0.77	0.76	0.71	0.70
Eu	0.72	0.72	0.70	0.78	0.79	0.79	0.76	0.72	0.70
JG-2 (Recommended abundance 0.1 ppm)									
	JG-2	JG-1a	G-2			KG-1			
	1	2	3	4	5	6	7	8	
^{151}Eu	0.097	0.074	0.096	0.098	0.105	0.097	0.105	0.105	
^{153}Eu	0.099	0.069	0.092	0.102	0.089	0.092	0.106	0.099	
Eu	0.10	0.07	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	

하여 측정했을 때 보다는 희토류원소 테트라드 효과에 대한 흔적이 보다 더 명확히 남아있다. 그리고 Figure 3b와 Figure 5b를 볼 때, KG-1과 JG-1a는 서로에 대해 표준시료로 하여 측정하면, Gd-Ho의 영역을 제외하면 대체적으로 추천값과 측정값에 의한 분포도가 유사하다.

JG-2 기준에 따른 희토류원소 분포도 변화

JG-2는 Figure 1c에서 볼 수 있는 바와 같이, 희토류원소의 테트라드 효과를 가지고 있는 화강암이다. 이로 인해, KG-1, JG-1a 혹은 G-2를 표준시료로 하여 측정했을 때에는 Figures 3c, 4c, 5c에서 볼 수 있는 바와 같이 추천값에 의한 JG-2의 중희토류원소 분포도가 측정에 의한 중희토류 분포도가 많이 다르다. Figure 6은 이와 같은 JG-2를 표준시료로 하여 측정된 G-2, JG-1a, KG-1의 희토류원소 분포도이다. JG-2를 표준시료로 했을 경우, G-2, JG-1a, KG-1 모두 중희토류의 분포도가 추천값과 크게 차이를 알 수 있다. 이는 희

토류원소의 테트라드 효과를 갖고 있는 JG-2를 일반적인 화강암 시료의 희토류원소 함량분석에 사용하는 것은 부적절할 수 있음을 지시해준다고 볼 수 있다.

Figure 8은 각각의 표준시료의 추천값(채워진 원)과 각각의 표준시료를 다른 표준시료를 토대로 측정된 값들을 함께 도시한 희토류원소 분포도이다. Figure 8의 도면에서 G2의 희토류원소 함량을 기준으로 한 KG-1, JG-1a 그리고 JG-2의 희토류원소 분포도에서 Tm의 값은 보정치(Fig. 7의 열려진 원 참조)를 토대로 재계산된 값이다. 그리고 Figure 8d의 G-2에 대해서는 보정된 Tm 값을 토대로 도시하였다. 전반적으로 볼 때 경희토류(La-Eu)의 경우 표준시료의 종류에 관계없이 대부분이 겹치거나 매우 유사한 분포도를 갖는다. 이는 측정치가 비교적 참값에 가까움을 지시해주는 것이다. 반면에 대부분의 표준시료에 있어서 중희토류의 분석에는 많은 오차가 발생되고 있음을 알 수 있다. 특히 JG-2를 기준으로 측정된 각각의 표준시료의 중희토류

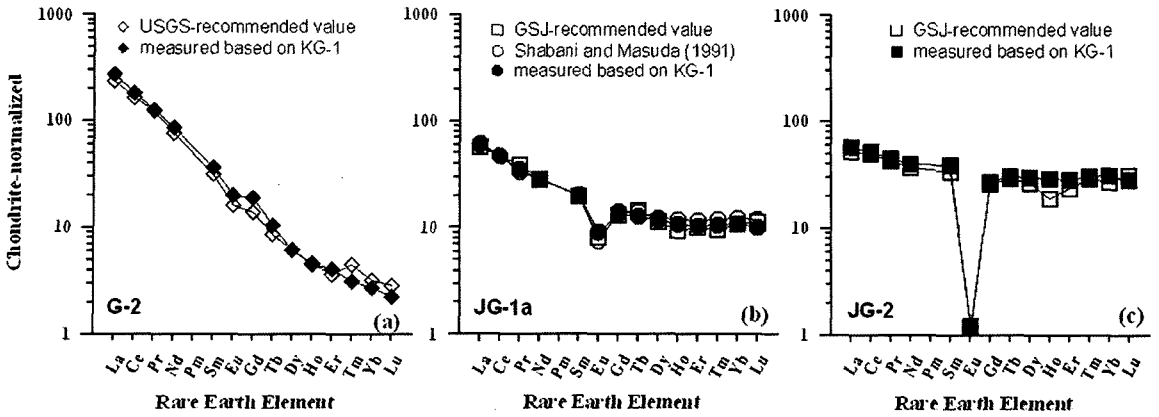


Fig. 3. Chondrite-normalized REE patterns of granite standards (a) G-2, (b) JG-1a, (c) JG-2 measured based on KG-1.

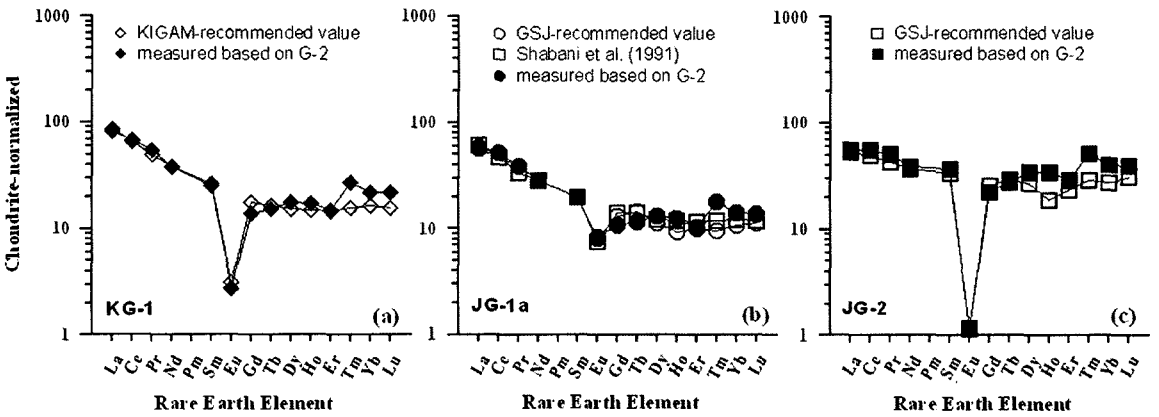


Fig. 4. Chondrite-normalized REE patterns of granite standards (a) KG-1, (b) JG-1a, (c) JG-2 measured based on G-2.

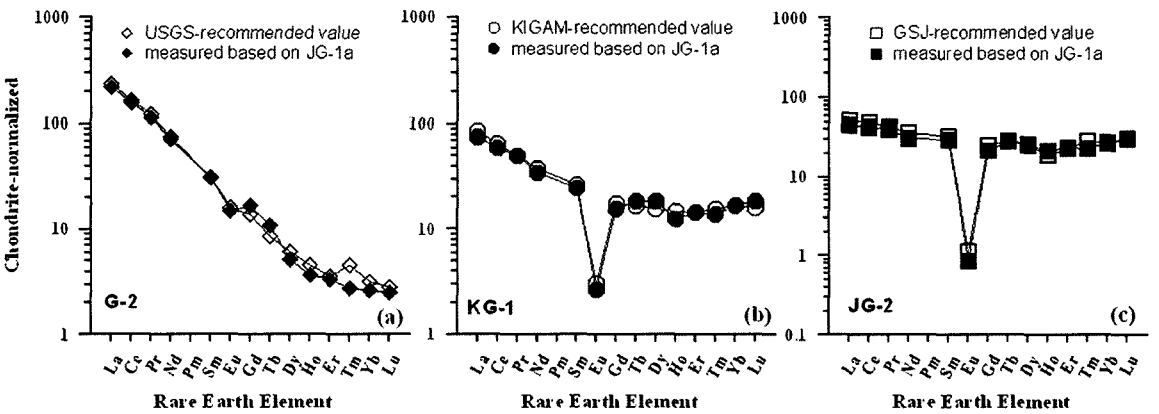


Fig. 5. Chondrite-normalized REE patterns of granite standards (a) G-2, (b) KG-1, (c) JG-2 measured based on JG-1a.

원소 분포도는 추천값으로부터 많이 벗어나 있다. 이는 JG-2의 경우, 앞에서 언급한 바와 같이 희토류원소

의 테트라드 효과라는 특성에 의해 중희토류 원소분포의 큰 오차가 발생되었을 가능성이 크다.

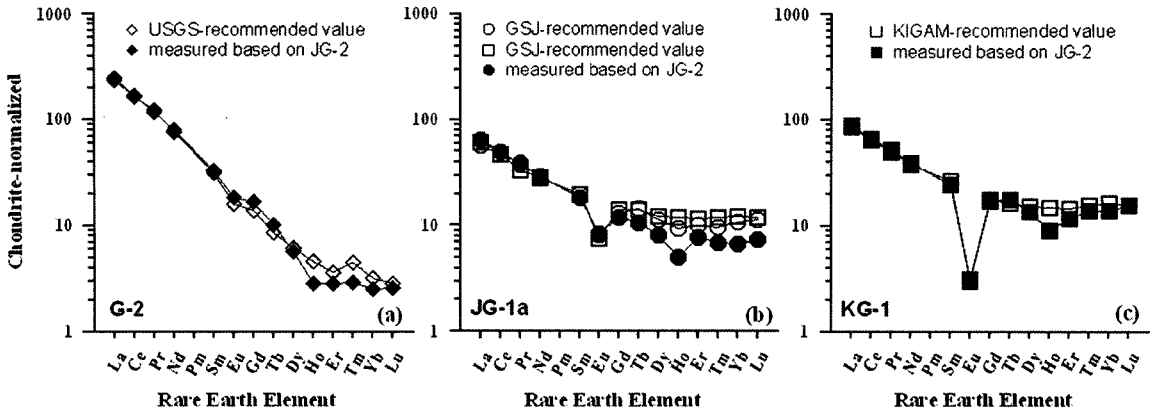


Fig. 6. Chondrite-normalized REE patterns of granite standards (a) G-2, (b) JG-1a, (c) KG-1 measured based on JG-2.

이상을 종합하여 볼 때, Figures 3-6 및 Figure 8에서 볼 수 있는 바와 같이 각각의 화강암질 표준시료들의 경희토류는 표준시료의 종류에 관계없이 비교적 참값에 가까운 분석치를 얻어낼 수가 있다. 반면에 중희토류의 분석치들은 표준시료의 선택에 따라 큰 오차를 유발할 수 있다. USGS의 화강암질 표준시료인 G-2를 사용하고자 할 경우, USGS가 추천한 값 중 적어도 Tm의 값을 보정하여 사용하는 것이 비교적 참값에 가까운 분석치를 얻어낼 수가 있다. 일본지질조사소의 화강암질 표준시료중 하나인 JG-2는 시료 자체가 희토류원소의 테트라드효과라는 지구화학적으로 특이한 특성

을 갖고 있는 시료이기 때문에, 이를 표준시료로 선택하고자 할 때에는 신중한 고려가 필요하다.

요약 및 결론

화강암시료내 희토류원소 함량분석에 있어서 어느 종류의 화강암 표준시료를 사용하는 것이 참값에 제일 가까운 분석치를 획득할 수 있는 지를 조사하기 위해, 상업용 표준시료(ACCU-standard, No. Cal-1), 한국산 화강암 표준시료 KG-1, 미국산 화강암 표준시료 G-2, 그리고 일본의 화강암 표준시료 JG-1a와 JG-2를 각각 기준으로 하여 희토류원소 함량을 측정/비교하였다. 그 결과, 1) 각각의 화강암질 표준시료들의 경희토류는 표준시료의 종류에 관계없이 비교적 추천값에 가까운 분석치를 얻어낼 수가 있었다. 2) 반면에 중희토류의 분석치들은 표준시료의 선택에 따라 큰 오차가 발생되었다. 3) USGS의 화강암질 표준시료인 G-2를 사용하고자 할 경우, USGS가 추천한 값 중 적어도 Tm의 값을 보정하여 사용하는 것이 비교적 참값에 가까운 분석치를 얻어낼 수가 있다. 4) 일본지질조사소의 화강암질 표준시료중 하나인 JG-2는 시료 자체가 희토류원소의 테트라드 효과라는 지구화학적으로 특이한 특성을 갖고 있는 시료이기 때문에, 이를 화강암류의 희토류원소 함량을 측정하기 위한 표준시료로 선택하고자 할 때에는 신중한 고려가 필요하다. 반면에 KG-1과 JG-1a는 상호간에 서로 유사한 측정치를 얻어 낼 수 있었으며, G-2와 JG-2에 대해서도 Tm과 Ho과 같은 특정 원소를 제외하고는 비교적 대부분이 추천값에 가까운 분석치를 얻을 수 있었다. 이는 국내의 화강암류내 희토류원소 함량분석시 KG-

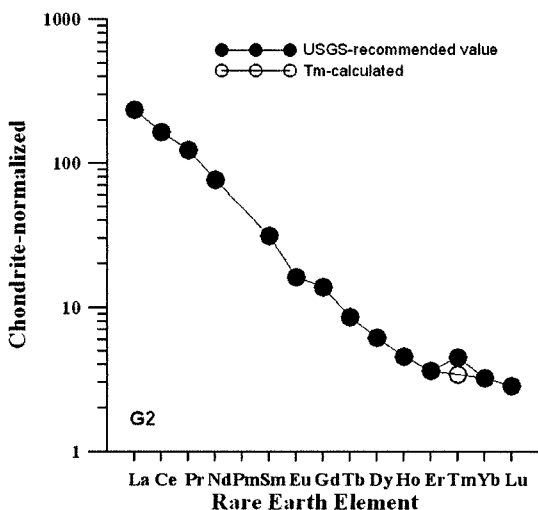


Fig. 7. Chondrite-normalized REE patterns of granite standard G-2. solid symbol: USGS recommended value, open symbol: drawn by recalculated value of Tm.

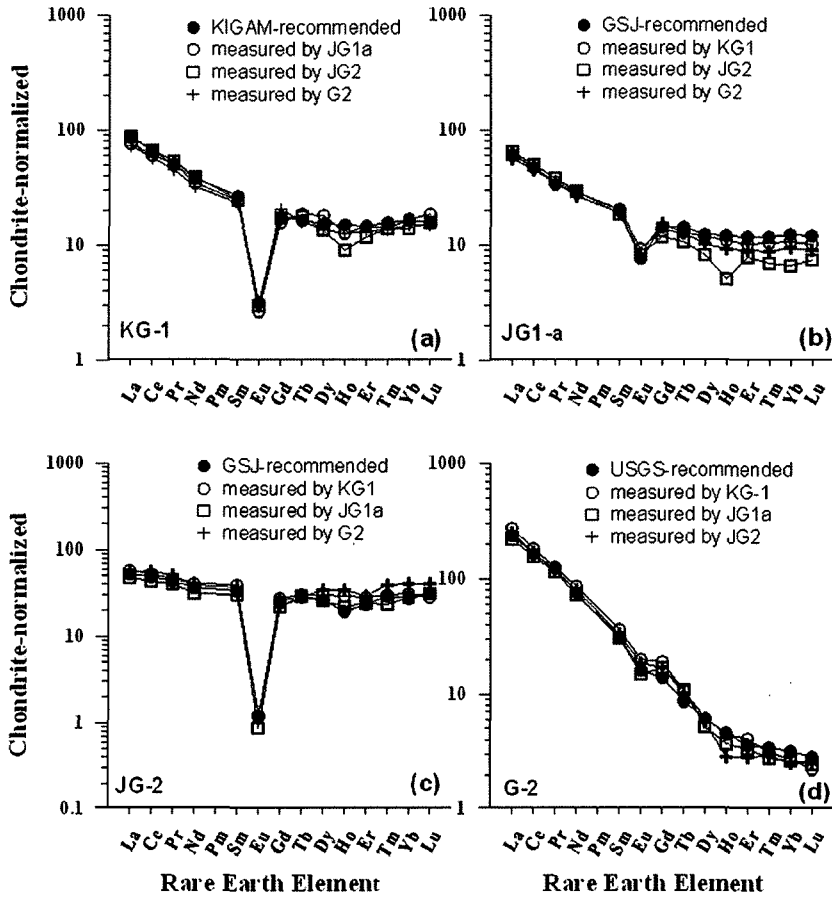


Fig. 8. Chondrite-normalized REE patterns of granite standards (a) KG-1, (b) JG-1a, (c) JG-2 and (d) G-2 measured, respectively, on the basis of each other standard rock.

1과 JG-1a가 비교적 유효한 값을 얻어낼 수 있다는 것을 지시해준다고 볼 수 있다.

사 사

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구사업의 지원 (R01-2004-000-10825-0)을 받아 수행되었다.

참고문헌

김건한, 음철현, 2004, 유도결합 플라즈마 질량분광법에 (ICP-MS)에 의한 암석표준물질 중의 Lanthanids, Y, Th, U 분석. 한국지질자원연구원 논문집, 8, 43-53.
 Bau, M., 1996, Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systemsevidence fromY/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. Contrib. Mineral. Petrol. 123, 323-333.

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.
 Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet G., Riou, C., Molenat J. and Curmi, P., 2000, The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. Geochim. Cosmochim. Acta, 64, 4131-4151.
 Govindaraju, K., 1994, 1994 compilation of working values and description for 383 geostandards. Geostand. News., 18, 1-158.
 Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1995, 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". Geochem. J., 29, 91-95.
 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.

- Jahn, B.-m., Wu, F., Capdevila, R., Martineau, F., Zhao, Z. and Wang, Y., 2001, Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: the Wuduhe and Baderzhe granites from the Great Xing'an Mountains in NE China. *Lithos*, 59, 171-198.
- Janssen, R.P.T. and Verweij, W., 2003, Geochemistry of some rare earth elements in groundwaters, Verlingsbeek, The Netherlands, *Water Res.*, 37, 1320-1350.
- Johannesson, K.H. and Lyons, W.B., 1994, The rare earth element geochemistry of Monor Lake water and the importance of carbonate complexing. *Limn. Ocean.*, 39, 1141-1154.
- Johannesson, K.H. and Lyons, W.B., 1995, Rare-earth element geochemistry of Color Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chem. Geol.*, 119, 209-223.
- Johannesson, K.H. and Hendry, M.J., 2000, Rare-earth element geochemistry of groundwaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1493-1509.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Stetzenbach, K.J., and Bryne, R.H., 1995, The solubility control of rare earth elements in natural terrestrial waters and the significance of PO_4^{3-} and CO_3^{2-} in limiting dissolved rare earth element concentrations: A review of recent information. *Aqua. Geochem.*, 1, 157-173.
- Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., Lyons, W.B., 1996, Rare earth element complexation behaviour in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 139, 305-319.
- Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., 1997, Rare Earth Elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3605-3618, 1997.
- Johannesson, K.H., Zhou, X., Guo, C., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., 2000, Origin of rare earth element signatures in groundwaters of circumneutral pH from southern Nevada and eastern California, USA. *Chem. Geol.*, 164, 239-257.
- Kawabe, I., 1992, Lanthanide tetrad effect in the Ln^{3+} ionic radii and refined spin-pairing energy theory. *Geochem. J.*, 26, 309-335.
- Kawabe, I., Toriumi, T., Ohta, A., Miura, N., 1998, Monoisotopic REE abundances in seawater and the origin of seawater tetrad effect. *Geochem. J.* 32: 213-229.
- Kim, K.H., Lee, S.G., Yang, M.K. and Chun, S.K., 2005, Preparation of Korean granite reference material (KG1): Its homogeneity, major and rare earth element composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, No. 10s, A795.
- 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.
- 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 gneiss. *Geochem. J.*, 35, 175-187.
- Lee, S. G., Lee, D. H., Kim, Y., Chae, B. G., Kim, W. Y. and Woo, N. C., 2003, Rare earth elements as an indicator of groundwater environment changes in a fractured rock system: Evidence from fracture-filling calcite. *Appl. Geochem.*, 18, 135-143.
- Lee, S. G., Shin, S. C., Jin, M. S., Ogasawara, M. and Yang, M. K., 2005, Two Paleoproterozoic strongly peraluminous granitic plutons (Nonggeori and Naedeokri granites) at the northeastern part of Yeongnam Massif, Korea: Geochemical and isotopic constraints in East Asian crustal formation history. *Precam. Res.*, 139, 101-120.
- Liang, Q. Jiang, H. and Gregorie, D.C., 2000, Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta*, 51, 507-513.
- Lipin, B.R. and McKay, G.A. (ed.), 1989, *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. The Mineralogical Society of America, 348 p.
- Masuda, A., 1962, Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 10, 173-187.
- Masuda, A., 1975, Abundances of mono isotopic REE, consistent with the Leedey chondritic values. *Geochem. Jour.*, 9, 183-184.
- Masuda, A. and Ikeuchi, Y., 1979, Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochem. J.*, 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., Kawakami, O., Dohmoto, Y. and Takenaka, T., 1987, Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M. *Geochem. J.*, 21, 119-124.
- 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.
- McLennan, S. M., 1994, Rare earth element geochemistry and the "tetrad" effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2025-2033.
- Meisel, T., Schonher, N., Paliulionyte, V. and Kahr, E., 2001, Determination of Rare Earth Elements, Y, Th, Zr, Hf, Nb, Ta in Geological Reference Materials G-2, G-3, SCO-1 and WGB-1 by Sodium Peroxide Sintering and Inductive Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostd. News.* 26, 53-61.
- Monecke, T., Kempe, U., Monecke, J., Sala, M. and Wolf,

- D., 2002, Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1185-1196.
- Robinson P., Higgins, N.C. and Jenner, G. A., 1986, Determination of rare-earth elements, yttrium and scandium in rocks by an ion exchange-X-Ray fluorescence technique. *Chem. Geol.* 55, 121-137.
- Sen Gupta, J.G. and Bertrand, N. B., 1995, Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological material after decomposition in a microwave oven I. Quantitation of Y, th, U and the lanthanides. *Talanta*, 42, 1595-1607.
- 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 Spectro. *Anal. Chem.*, 63, 2099-2105.
- Tang, J. and Johannesson, K.H., 2003, Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters; assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 2321-2339.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985, The continental crust: Its composition and evolution. *Geoscience Texts*, Blackwell, Oxford, 312 p.
- Totland, M., Jarvis, I. and Jarvis, K. E., 1992, An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry. *Chem. Geol.*, 95, 35-62.

(2005년 12월 8일 접수; 2005년 12월 21일 채택)