암석학회지
Jour. Petrol. Soc. Korea Vol. 23, No. 4, p. 337~349, 2014
http://dx.doi.org/10.7854/JPSK.2014.23.4.337

ICP-MS를 이용한 화강암내 희토류원소 분석시 저어콘이 미치는 영향

이승구[1]* · 김태훈[2] · 한승희[2] · 김현철[1] · 이효민[3] · Tsuyoshi Tanaka[1,4] · 이승렬[1] · 이종익[2]

[1]한국지질자원연구원 국토지질연구본부, [2]극지연구소 극지지구시스템연구부,
[3]한국지질자원연구원 지질자원분석센터, [4]일본 나고야대학 지구연대센터

Effect of Zircon on Rare-Earth Element Determination of Granitoids by ICP-MS

Seung-Gu Lee[1]*, Taehoon Kim[2], Seunghee Han[2], Hyeon Cheol Kim[1], Hyo Min Lee[3], Tsuyoshi Tanaka[1,4], Seung Ryeol Lee[1], and Jong Ik Lee[2]

[1]Geological Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea
[2]Division of Polar Earth-System Sciences, Korea Polar Research Institute, Incheon 406-840, Korea
[3]Geochemical Analysis Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea
[4]Center for Chronological Research, Nagoya University, Nagoya 464-8002, Japan

요 약: ICP-MS를 이용한 화강암질 암석내 희토류원소의 함량 분석시 저어콘이 미치는 영향과 저어콘의 산분해 정도를 미국지질조사소(USGS)의 화강섬록암 표준시료 GSP-2와 일본지질조사소(GSJ) 화강암 표준시료 JG-1a를 이용하여 조사하였다. 아울러 화강암에서 분리된 저어콘 광물에 대해 일반적인 산분해법과 압력용기(bomb)을 이용한 산분해법을 적용하여 지르코늄(Zr)과 희토류원소의 함량을 측정하였다. 실험결과에 의하면, 저어콘은 일반 산분해의 경우 50% 정도가 산분해된 것으로 나타났고, 압력용기를 이용한 경우에는 약 90% 전후가 분해된 것으로 확인되었다. 그리고 GSP-2와 JG-1a의 경우 추천값에 비해 지르코늄의 함량이 50% 정도인 것으로 나타났다. 이는 일반적인 화강암의 산분해의 경우 저어콘의 용해도가 실제로는 50% 정도 밖에 되지 않음을 지시한다. 하지만, 화강암내 희토류원소의 함량의 경우, 저어콘의 분해도와 상관없이, 추천값과 거의 일치하였다. 이는 저어콘의 불완전분해가 암석시료에서의 희토류원소 분포도를 이용한 암석학적 혹은 지구화학적 해석에 큰 영향을 주지는 않는다는 것을 지시해준다.

핵심어: 화강암, 희토류원소, 저어콘, ICP-MS

Abstract: We measured rare earth element and Zr concentrations of USGS granite standard material GSP-2 and GSJ granite standard material JG-1a to clarify the effect of zircon during rare earth element analysis using ICP-MS. We also measured rare-earth element and zirconium (Zr) contents of zircon from granite by acid-digestion methods using conventional teflon vial and pressure-bomb. The results show that acid-digestion using teflon vial dissolved ca. 50% of zircon compared to pressure-bomb method. The Zr contents of JG-1a and GSP-2 gave ca 50% of reference value. However, rare-earth element abundance of JG-1a and GSP-2 were similar to those of reference values. This suggests that the decomposition degree of zircon might give a negligible effect on a petrological and geochemical interpretation using chondrite-normalized REE pattern.

Keywords: Granite, Rare-earth element, Zircon, ICP-MS

*Corresponding author
Tel: 042-868-3376
E-mail: sgl@kigam.re.kr

서 론

1980년대 초기에 개발된 ICP-MS는 지질시료내의 희토류원소를 보다 빠르고 정확하게 분석할 수 있게 해주었고(Longerich *et al*., 1990; Jenner *et al*., 1990; Shabani *et al*., 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).

암석의 분화과정 특히 화강암류의 분화과정을 연구함에 있어서 희토류원소의 정확한 분석에 의한 분포도는 매우 중요한 해석자료가 된다. 화강암내 희토류원소의 함량은 일반적으로 산분해에 의한 시료용액을 만든 후 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 이용하여 측정하고 있다. 하지만 화강암류의 경우 중희토류를 다량으로 함유하는 저어콘이 다른 지질시료에 비해 많이 포함되어 있어서, ICP-MS로 희토류원소의 함량을 측정하고자 할 때, 저어콘의 분해여부가 화강암류내 희토류원소 분석에 영향을 미칠 수도 있다. 따라서 최근까지도 많은 연구자들이 화강암에서의 희토류원소 함량을 정확히 측정하기 위한 실험방법을 개발하고자 노력하고 있다(Liang *et al*., 2000; Orihashi and Hirata, 2003; Pretorisu *et al*., 2006: Zhang *et al*., 2012). 하지만 저어콘내 희토류원소의 함량과 화강암에서의 희토류원소 함량과의 관계에 대한 체계적인 비교실험결과는 거의 보고된 바가 없다. 또한 화강암시료의 산분해에 필요한 시료의 양과 이에 따른 산분해에 사용된 산의 양이 저어콘의 분해 및 지르코늄(Zr)과 희토류원소의 농도에 어느 정도 영향을 주는지에 대한 체계적인 보고는 아직 없다.

이 논문의 목적은 미국지질조사소(USGS)의 화강암 표준시료 GSP-2와 일본지질조사소(GSJ)의 화강암표준시료 JG-1a를 이용하여, 화강암내 저어콘의 존재가 희토류원소 분포도의 해석에 어느 정도 영향을 미치는지, 그리고 일반적인 산분해시 어느 정도 용해되었는지를 밝혀내는데 있다. 이를 위해 화강암 표준암석시료의 양에 따라 사용된 산의 양의 차이가 시료의 용해도에 영향을 주는지를 조사하고자 하였다. 또한 컬럼분리한 후 ICP-MS로 희토류원소를 측정할 때와 컬럼분리없이 희토류원소를 측정하였을 때의 희토류원소의 분포도의 형태의 차이도 비교하였다. 이와 더불어 화강암으로부터 분리한 저어콘 입자를 테프론 바이알를 이용한 산분해법과 압력용기(bomb)를 이용한 산분해법으로 녹인 후, 이들에서의 Zr과 희토류원소 함량을 측정하여 비교하였다. 이와 같은 비교는 암석내 저어콘의 산분해 정도와 저어콘이 희토류원소 분석결과에 미치는 영향을 판단하는데 도움이 될 수 있다고 본다. 이 결과는 향후 화강암의 분화과정을 희토류원소 분포도를 이용해 해석하고자 할 때, 분석자료의 신뢰성을 판단할 때 도움이 될 것이다.

시료의 분해방법 및 분석방법

표준용액

지질시료내 희토류원소와 저어코늄의 함량은 상업용으로 판매되고 있는 ICP-MS용 표준용액를 이용하여 측정하는 경우와 암석표준시료의 추천값을 토대로 하여 암석표준시료로부터 만들어진 용액과의 비교를 통해 측정하는 방법이 있다. 일반적으로는, 상업용 표준시료를 이용하여 측정하는 경우, 희토류 이외의 타원소 화합물과 기질 이온(matrix ions) 등이 주는 영향을 완전히 보정할 수 없는 관계로 인해, 중희토류에서 많은 분석오차가 발생된다. 따라서 개개의 산화물에 의한 기질이온들의 간섭을 보정하기 위한 실험법을 시험실별로 개발하여 활용하고 있다. 이외에, 이승구 외(2005)는 ICP-MS를 이용하여 희토류원소를 분석하고자 할 때, 분석표준물질로 적합한 표준암석시료의 종류에 대해 언급한 바 있다. 하지만, 암석표준시료와의 단순비교를 통해 측정하는 경우, 미지시료와 거의 동일한 암석표준시료의 선택, 암석표준시료의 균질도 및 시료의 분해도는 측정값에 가장 큰 영향을 주는 요인 중의 하나이므로 상당한 주의를 요한다. 특히, 저어콘 광물이 함유되어 있는 경우, 암석표준시료를 이용해 서로 비교할 때에는 암석시료에 따라 상대적인 용해도의 차이가 있을 가능성이 매우 크므로, 측정된 자료의 신뢰도는 더욱 낮아질 수도 있다.

이 연구에서는 시판용 희토류원소 및 Zr의 표준용액의 혼합물을 만들어, 이를 표준암석시료의 희토류원소 분석을 위한 표준시료로 활용하였으며, ICP-MS의 분석을 위해 ACCU-standard의 100 μg/mL (100 ppm) 상업용 원소별 표준용액(Table 1 참조)에 의한 복합용액을 이용하여 1% 질산용액으로 희석하였다. 이때 내부표준원소로서 인디움(In)을 사용하였다.

Table 1. Specification of AccuTrace™ Reference standard

Element	Concentration (μg/mL)	Lot. No.	Matrix	Exp. Date
Y	100	213115044	2-5% Nitric acid	Nov. 2018
Zr	100	213115054	2-5% Nitric acid	Nov. 2018
La	100	211075092-01	2-5% Nitric acid	Oct. 2018
Ce	100	209085029-01	2-5% Nitric acid	Nov. 2017
Pr	100	213075020	2-5% Nitric acid	Jul. 2018
Nd	100	213075196	2-5% Nitric acid	Aug. 2018
Sm	100	213002515	2-5% Nitric acid	Feb. 2018
Eu	99	212085022	2-5% Nitric acid	Aug. 2017
Gd	100	B8045179-2B	2-5% Nitric acid	Nov. 2017
T b	100	212045099	2-5% Nitric acid	Apr. 2017
Dy	100	B8105049-1A	2-5% Nitric acid	Nov. 2018
Ho	100	212105004	2-5% Nitric acid	Oct. 2017
Er	101	B8105050-2B	2-5% Nitric acid	Nov. 2018
Tm	100	B3035105-1A	2-5% Nitric acid	Nov. 2017
Yb	100	213115053	2-5% Nitric acid	Nov, 2018
Lu	100	B8105089-1A	2-5% Nitric acid	Nov. 2017

표준암석시료 및 산분해법

실험에 사용된 화강암 표준암석시료는 서언에서도 언급한 바와 같이 미국지질조사소의 GSP-2, 그리고 일본지질조사소의 JG-1a를 선택하였다. 시료의 양과 산의 양이 시료의 분해도에 어느 정도 영향을 미치는지를 조사하기 위하여, 분해시 사용된 산의 용량은 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 녹이고자 하는 시료의 무게에 따라 서로 다르게 하였다. 아울러, 분해되는 시료의 양이 10 mg과 같이 극히 소량일 때, 참값으로부터 어느 정도 벗어나는 지, 그리고 암석학적 혹은 지구화학적 해석에 어느 정도 영향을 미치는지를 조사하고자 하였다. 이는 시료를 균질하게 분쇄하였을 때, 저어콘의 함량이 미치는 영향을 최대한 줄이고자 하는 데 있다.

표준암석시료의 산분해를 위해 미국 Savillex사의 테플론 바이알내에 불산과 질산의 혼합산과 암석시료 가루를 넣은 다음 뚜껑을 닫은 후, 가열판(hot plate)에서 140°C로 48시간 동안 가열시켰다. 가열판에서의 가열 도중, 초음파세정기에서 5분간 초음파를 가하여 준 후, 가열판에서 재차 140°C로 가열시켰다. 48시간 가열 후에는 과염소산을 0.2 ml씩 넣어 잘 섞은 후 가열판에서 건고시켰다. 그리고 다시 왕수(염산 2 ml, 질산 1 ml)로 분해시켜 재차 건고시키고, 30 mg, 50 mg, 100 mg의 분해시료 양에 따라 각각 3 ml, 5 ml, 10 ml의 6 N HCl 용액으로 저장용액을 만들었다. 그리고 이들 저장용액으로부터 1 ml를 취하여 1% 질산용액으로 희석한 후 ICP-MS로 측정하였다.

Table 2. Acid amounts against sample amounts of granite standard rock used for acid digestion test

Samplewt.	10 mg	30 mg	50 mg	100 mg
HF	2 ml	2 ml	3 ml	5 ml
HNO_3	1 ml	1 ml	1 ml	2 ml

저어콘의 분해도가 전암의 희토류원소 분포도에 미치는 영향을 조사하기 위한 저어콘은 경기도 화성시 서신면에 분포하는 고생대 규암층에서 분리한 것을 사용하였다. 그리고 저어콘의 산분해에는 저어콘내 희토류원소의 함량과 더불어 저어콘의 용해도를 비교하기 위해 테플론 바이알을 이용한 일반적인 산분해법과 압력용기를 이용한 산분해를 실시하였다. 사용된 압력용기는 일본 삼애과학주식회사(San-Ai Kagaku Co. Ltd.)에서 제조된 100 ml 용량으로 15 MPa의 압력까지 견디는 압력용기(Model No.: N-25 HU-100)로서, 내부에 테플론(PTFE)제 시료용기에 불산과 질산을 2:1로 혼합하여 저어콘과 함께 넣은 후 200°C에서 48시간 가열시켰다.

테플론 산분해시에는 암석가루와 동일한 방법으로 불산과 질산을 2:1의 비율로 하여 가열판에서 140°C로 48시간 동안 가열시켰다.

시약, 측정한계치, 바탕값

실험에 앞서서 각종 용기의 최종 세척 및 산의 희석시 사용하는 초순수물(Milli-Q water, 18 MΩ 이상)

내 희토류원소의 바탕값을 검토하기 위해 1% HNO_3로 만든 후, ICP-MS로 측정한 결과 La, Ce의 신호강도는 65 cps 정도이고 Y, Pr과 Nd은 20 cps 이하 그리고 기타 희토류원소는 10 cps 이하로 측정되었다.

실험에는 상업용의 초순수 시약(Aldrich Chemical Company, Ultra-pure HCl, HF, $HClO_4$, HNO_3)이 사용되었다. 그리고 각종 산의 바탕값을 측정하기 위해 시료의 산분해과정과 동일하게 질산 2 ml, 불산 5 ml, 과염소산 0.2 ml와 염산 10 ml를 혼합한 후 증발시키고 이를 1% 질산용액으로 희석시켜 용액을 준비하였다. 이를 ICP-MS로 측정 했을 시 La^{139}과 Ce^{140}은 170 cps으로 증류수의 3배정도의 신호강도(intensity)를 보여주었고, Pr^{141}과 Nd^{142}은 50 cps 정도로 측정되었다. 기타의 희토류원소는 모두 10 cps 이하의 신호강도를 보였다. 이 결과는 증류수와 산에 포함된 희토류원소 함량이 10 ng/L (10 ppt) 이하이며, 이는 시료의 분해 및 분리과정에서 사용된 산과 증류수가 표준시료의 희토류원소 함량에 영향을 주지 않음을 지시한다. Table 3에는 불산 5 ml, 질산 2 ml, 과염소산 0.2 ml로 시료를 산분해한 후, 6 N HCl 10 ml로 저장용액을 만들었을 때 까지의 실험 전과정에서의 각원소별 바탕값이 기재되어 있다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 측정된 모든 원소들의 기기상의 측정한계는 Zr과 Ba을 제외하고는 1 ng/L (1 ppt)이하이다. 그리고 실험 과정상의 바탕값(total blank)은 Zr, Ba이 희토류성분에 비해 약간 높지만, 모두 측정한계보다 낮은 값이다.

Table 3. Isotopes selected for analysis, total blanks, limits of detection (LOD) and main isobaric interferences

Element	m/z	Total blank* (ng/L)	LOD (ng/L)	Isobaric interference
Y	89	0.034	0.911	
Zr	91	0.777	3.493	
Ba	135	2.680	3.322	
La	139	0.106	0.061	
Ce	140	0.288	0.108	
Pr	141	0.027	0.050	
Nd	146	0.095	0.337	
Sm	147	0.015	0.506	
Eu	151	0.001	0.206	$^{135}Ba^{16}O$
Gd	157	0.011	0.491	$^{141}Pr^{16}O$
Gd	160	0.007	0.365	$^{144}Nd^{16}O$
Tb	159	0.001	0.085	$^{143}Nd^{16}O$
Dy	163	0.006	0.143	$^{147}Sm^{16}O$
Ho	165	0.001	0.045	$^{149}Sm^{16}O$
Er	166	0.003	0.177	$^{150}Nd^{16}O$
Tm	169	0.000	0.037	$^{153}Eu^{16}O$
Yb	173	0.008	0.429	$^{157}Gd^{16}O$
Lu	175	0.001	0.050	$^{159}Tb^{16}O$

*Total processing blanks during 5 ml HF + 2 ml HNO_3 +0.2 ml $HCLO_4$ and 5 ml 6N HCl dilution

간섭 및 보정법

ICP-MS로 분석할 때의 희토류원소의 측정동위원소는 ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{146}Nd, ^{147}Sm, ^{151}Eu, ^{157}Gd, ^{160}Gd, ^{159}Tb, ^{163}Dy, ^{165}Ho, ^{166}Er, ^{169}Tm, ^{173}Yb, ^{175}Lu를 선택하였다. 측정시 산화물의 영향은 김태훈 외(2014)에 의해 보고된 보정법을 사용하여 보정하였다. 분석은 극지연구소에 설치, 운용중인 사중극자 ICP-MS (Elan 6100, Perkin-Elmer Ltd)를 이용하여 이루어졌으며, ICP-MS의 분석조건은 Table 4와 같다. 기기 측정시 산화물 형성(CeO/Ce)은 2.5-2.8% 정도였다. 아울러 측정을 시작한 후, 5-6시간 경과후의 내부표준원소인 In의 신호강도는 컬럼분리한 시료의 경우 실험초기값의 95% 전후를 유지했고, 컬럼분리하지 않은 시료의 경우는 측정이 종료될 시점에서 90-95% 정도로 감소되었다.

결 과

저어콘 광물의 Zr과 희토류원소 함량

일반적인 산분해법과 압력용기 분해법을 이용하여 저어콘을 녹인 후의 희토류원소 함량 측정결과는 Table 5에 기재되어 있다.

Table 5에서 볼 수 있는 바와 같이 테플론 바이알

Table 4. Typical analytical condition of quadrupole ICP-MS

Model	The Perkin Elmer-SCIEX, ELAN 6100	
Forward Power	1250 W	
Lens	Auto lens	
Gas flow rate	Torch gas	18 l/min
	Auxiliary gas	1.25 l/min
	Nebulizer gas	0.9 l/min
Sample uptake	2 ml/min	
Dwell time	40 ms for L-and M-REEs, 60 ms for H-REEs	
Sweeps	26	
Replicates	3	

Table 5. Rare earth element (ppm) and Zr (wt.%) abundances in zircon

Method	Conventional Teflonvial	Pressure-bomb
sample weight (mg)	3.6	3.3
Zr (wt. %)	11.5	24.1
Yb (ppm)	284.4	422.1
La	6.28	2.62
Ce	16.8	13.2
Pr	1.49	0.93
Nd	4.58	4.46
Sm	2.14	2.60
Eu	0.51	0.58
Gd	7.30	9.82
Tb	2.22	3.21
Dy	25.3	37.0
Ho	8.97	13.6
Er	42.5	64.8
Tm	9.15	14.01
Yb	84.8	129.0
Lu	18.7	28.6

을 이용한 일반적인 산분해시에는 저어콘내 Zr의 함량은 11.5%로 압력용기분해법에 의한 값인 24.1%에 비해 절반 이하로 낮게 나타난다. 희토류원소의 경우, 경희토류는 일반적인 산분해법에 의한 함량이 더 높지만, 중희토류는 압력용기에 의해 분해된 저어콘내 함량이 더 높게 나타났다.

JG-1a의 Zr과 희토류원소 함량

Table 6에는 일본지질조사소의 화강암표준시료 JG-1a를 산분해한 후, 양이온교환수지를 이용하여 희토류원소만을 분리해서 1% 질산용액으로 희석하여 측정한 결과와, 희토류원소의 분리없이 산분해한 전체 시료를 1% 질산으로 희석하여 ICP-MS로 측정한 자료가 기재되어 있다. 두 방법 모두 경희토류의 산화물에 의한 중희토류에의 질량 간섭을 보정하였다(김태훈 외, 2014). 또한 양이온교환수지에 의한 희토류원소의 분리없이 직접 분석할 때, 내부표준원소로 In을 이용하여 감도를 보정한 결과와 내부표준원소의 사용없이 측정한 자료를 구분하여 기재하였다.

하지만 Zr의 경우, 양이온 교환수지를 이용했을 때

Table 6. Analytical results (μg/g) for the analysis of GSJ reference material JG1a by ICP-MS

		After cation exchange separation				Without cation exchange separation								
		Internal standardization				No internal standardization				Internal standardization				
Sample weight (gr)	Certified	0.0508	0.0502	0.0501	0.0999	0.0508	0.0502	0.0501	0.0999	0.0298	0.0508	0.0502	0.0501	0.0999
HF (ml)		2	3	5	5	2	3	5	5	2	2	3	5	5
HNO_3 (ml)		1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	1	2	2
Zr	118	–	–	–	–	–	–	–	–	62.73	69.87	71.10	59.44	59.30
Y	32.1	29.16	26.53	24.37	28.02	29.40	26.66	24.11	27.27	26.28	28.28	24.50	22.58	25.43
La	21.30	20.24	21.26	16.27	20.81	19.85	21.33	15.95	20.18	18.90	21.82	20.20	15.73	19.65
Ce	45.00	47.55	45.46	34.13	43.49	47.34	45.84	33.14	42.70	40.13	45.94	42.77	33.18	41.36
Pr	5.63	4.98	5.13	3.93	5.02	4.82	5.08	3.74	4.74	4.56	5.13	4.86	3.75	4.70
Nd	20.40	18.98	19.75	15.12	19.02	18.10	18.81	14.06	17.60	17.32	19.66	18.56	14.55	17.68
Sm	4.53	4.34	4.44	3.44	4.20	4.24	4.36	3.36	4.11	4.01	4.42	4.23	3.36	3.99
Eu	0.70	0.69	0.71	0.59	0.67	*-0.11**	*-0.12*	*-0.10*	*-0.10*	0.67	0.68	0.65	0.59	0.65
Gd	4.08	4.28	4.30	3.55	4.04	4.29	4.23	3.50	4.04	4.12	4.39	4.07	3.45	3.98
Tb	0.81	0.75	0.71	0.62	0.72	0.72	0.69	0.59	0.68	0.70	0.75	0.68	0.60	0.68
Dy	4.44	4.86	4.65	4.03	4.67	4.72	4.43	3.89	4.44	4.60	4.98	4.36	3.94	4.49
Ho	0.82	1.00	0.91	0.83	0.96	0.95	0.87	0.78	0.88	0.95	1.03	0.89	0.82	0.93
Er	2.57	3.01	2.74	2.52	2.93	3.03	2.72	2.45	2.79	2.84	3.11	2.71	2.48	2.78
Tm	0.38	0.47	0.41	0.39	0.46	0.46	0.41	0.37	0.42	0.43	0.47	0.40	0.37	0.42
Yb	2.47	3.21	2.81	2.62	3.06	3.06	2.72	2.48	2.80	2.91	3.14	2.69	2.48	2.79
Lu	0.39	0.46	0.41	0.39	0.43	0.45	0.40	0.36	0.41	0.42	0.46	0.39	0.36	0.41

*Minus value was due to $^{135}Ba^{16}O$ interference during measurement ^{151}Eu.

주성분원소와 희토류원소의 분리과정에서 주성분원소와 함께 초기에 분리되기 때문에, Zr을 측정하지 않았다.

Table 6을 보면 내부표준원소를 이용하여 감도를 보정하였을 때의 Zr의 농도는 59.3 μg/g에서 69.9 μg/g으로 일본 지질조사소의 추천값 118 μg/g (Imai *et al*., 1995)에 비해 약 50% 정도의 결과를 나타냈다. 시료의 양과 산의 양에 따른 희토류원소 함량의 상대오차는 원소별로 약 30%에서 0.1% 내외로 차이를 보였다.

GSP-2의 Zr과 희토류원소 함량

미국지질조사소의 화강암 표준시료 GSP-2 시료는 양이온교환수지를 이용해 희토류원소를 분리한 후 측정한 자료가 없다. 따라서 Table 7에는 내부표준원소에 의한 감도보정을 적용하여 측정한 결과와 감도보정을 적용하지 않고 측정한 결과만을 기재하였다. 내부표준용액을 이용했을 때의 Zr의 농도는 172.3 μg/g에서 223.6 μg/g으로 미국 지질조사소의 추천값에 비해 50% 미만이다. 희토류원소의 함량은 JG-1a와 마찬가지로 분해된 시료의 양과 산의 양에 따라 원소별로 추천값에 대한 상대오차가 약 30%에서 0.1%내외의 차이를 보여준다.

토 의

저어콘의 Zr 함량, 희토류원소 분포도 및 전암내 희토류원소 분포도에의 영향

저어콘($ZrSiO_4$)은 약 67 wt.%의 ZrO_2와 약 32.5 wt.%의 SiO_2의 화학조성을 보여준다(Palache and Ellsworth, 1928). Table 5에서의 ICP-MS로 측정한 Zr의 농도를 산화물로 환산하면 각각 15.5 wt.%와 32.6 wt.%로 Palache and Ellsworth (1928)의 값에 비해 현저하게 낮다. 이와 같이 큰 차이를 보여주는 이유는 ICP-MS로 분석할 때 주로 희토류원소를 포함한 다른 미량원소들을 기준으로해서 분석에 적합한 농도로 희석하였기 때문에, 시료용액내 Zr의 농도는 ICP-MS의 적정한 측정감도를 크게 초과하는 관계로 정확한 측정이 어려웠던 것으로 판단된다.

테플론 바이알을 이용한 산분해법과 압력용기분해법에 의한 저어콘내 희토류원소의 함량을 비교해보면 중희토류의 경우 압력용기분해법에 의한 함량이 약

Table 7. Analytical results (μg/g) for the analysis of USGS reference material GSP2 by ICP-MS

		Without cation exchange separation							
		No internal standardization				Internal standardization			
Sample weight (gr)	Certified	0.0113	0.0301	0.0494	0.1013	0.0113	0.0301	0.0494	0.1013
HF (ml)		2	3	5	5	2	3	5	5
HNO_3 (ml)		1	1	2	2	1	1	2	2
Zr	550	–	–	–	–	173.3	223.6	217.9	193.5
Y	28.0	21.5	23.8	23.6	24.8	23.9	24.7	25.5	26.6
La	180.0	167.8	173.0	174.5	193.0	179.9	179.5	185.9	203.9
Ce	410.0	395.2	415.6	417.5	464.9	427.0	427.2	438.8	481.3
Pr	51.0	52.6	54.2	53.3	58.7	53.8	53.8	55.4	61.2
Nd	200.0	196.3	205.5	206.9	223.7	200.1	200.1	205.5	227.2
Sm	27.0	25.1	26.4	26.3	29.2	24.9	25.3	25.9	28.9
Eu	2.30	2.14	2.25	2.26	2.51	2.29	2.25	2.32	2.57
Gd	12.0	13.8	14.4	14.4	16.5	11.3	11.7	12.0	13.6
Tb	–	1.22	1.28	1.24	1.44	1.27	1.29	1.30	1.49
Dy	6.10	5.36	5.76	5.68	6.34	5.81	5.74	5.92	6.58
Ho	1.00	0.82	0.90	0.90	1.00	0.91	0.92	0.95	1.05
Er	2.20	2.03	2.19	2.16	2.42	2.15	2.21	2.23	2.50
Tm	0.29	0.24	0.27	0.26	0.29	0.25	0.27	0.27	0.30
Yb	1.60	1.28	1.48	1.47	1.57	1.27	1.40	1.44	1.60
Lu	0.23	0.17	0.19	0.19	0.21	0.17	0.20	0.20	0.21

두 배 이상 더 높게 나타난다. 이 결과를 토대로 하여 작성한 저어콘의 희토류원소 분포도면을 보면 (Fig. 1), 압력용기분해법에 의한 희토류원소의 분포도는 La을 제외하면 테플론 바이알내 산분해법에 의한 희토류원소 분포도와 거의 동일한 양상이다. 특히 중희토류에 대한 분포도의 경우, 일반적인 산분해법에 의한 중희토류의 분포도와 거의 동일하다. Fig. 1은 저어콘의 분해도가 중희토류보다는 경희토류의 분포도에 더 영향을 줄 수도 있음을 시사한다.

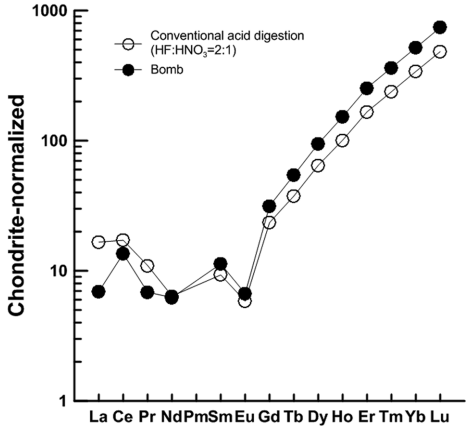

Fig. 1. Chondrite-normalized REE pattern of zircon. Difference of LREE pattern between pressure-bomb method and conventional acid digestion may be due to dilution factor or geochemical characteristic of sample itself.

JG-1a의 희토류원소 측정결과

도면으로 전체적인 희토류원소 분포도 양상을 검토하기 위해 일본지질조사소의 화강암 표준시료 JG-1a에 대한 희토류원소 측정결과를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2a는 양이온 교환수지 컬럼을 이용해 희토류원소만을 분리한 후 내부표준원소로 In을 사용하여 ICP-

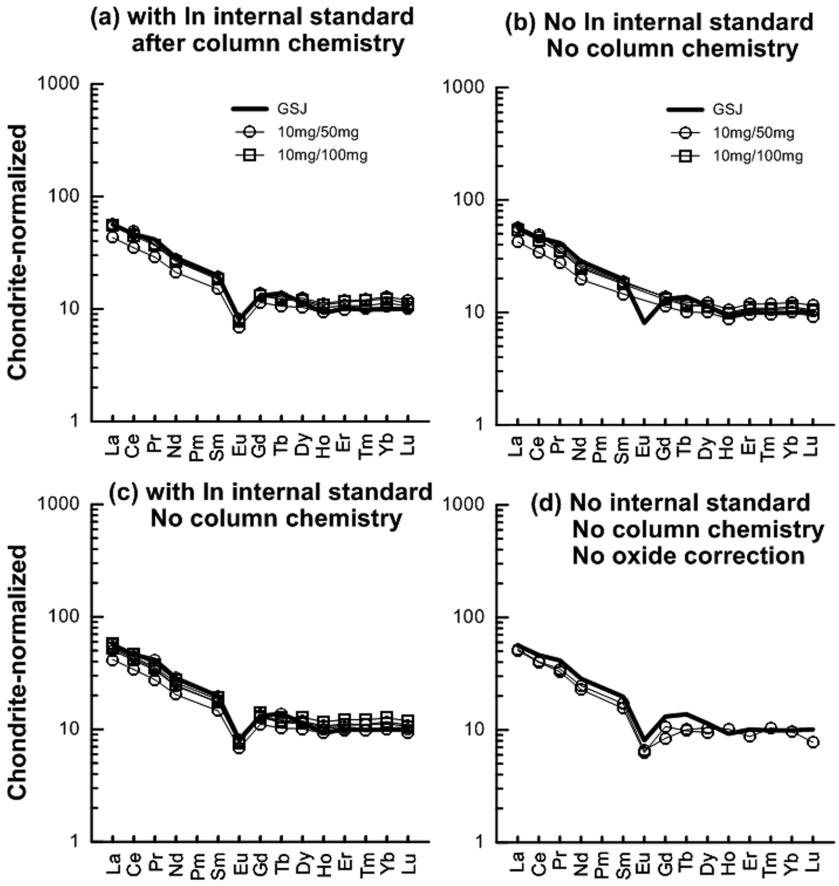

Fig. 2. Chondrite-normalized REE pattern of JG1-a.

MS로 측정한 결과이고, Fig. 2b는 컬럼분리 및 내부표준원소에 의한 보정없이 ICP-MS로 측정한 결과이다. Fig. 2c는 컬럼분리를 하지않고 In을 내부표준원소로 사용하여 감도보정한 결과이다. Fig. 2a에서 Fig. 2c는 모두 김태훈 외(2014)에 의해 제안된 산소보정법을 사용하여 측정된 자료를 토대로 그린 도면이다. 그리고 Fig. 2d는 내부표준물질 및 컬럼분리없이 기기에 내장되어 있는 범용 산소보정법으로 측정한 결과도면이다.

Fig. 2에서 현저하게 관찰되는 차이는 Eu의 부(–)의 이상이 보이지 않는 것(Fig. 2b)과 Gd, Tb, Er, Lu이 추천값으로부터 벗어나서 분포도의 양상에 변형(Fig. 2d)이 일어났다는 것이다. Eu의 부(-)의 이상을 보여주는 Fig. 2b는 내부표준원소보정과 컬럼분리를 모두 적용없이 측정한 자료로서, Table 6에서 보면 Eu의 값이 마이너스로 나타난다. 이와 같이 마이너스로 나타나는 것은 ICP-MS로 Eu을 측정할 때 Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 ^{151}Eu은 ^{135}Ba^{16}O의 간섭을 받게된다. 따라서 이를 보정할 때, Ba의 함량이 너무 높으면 이로 인해 Eu의 감도가 마니너스로 되고, 그 결과 농도값은 마이너스 값으로 계산되어지게 된다. 실제로 내부표준원소와 컬럼분리없이 측정할 때의 ^{151}Eu의 측정강도는 ^{135}Ba의 0.1% 이하였다. 이는 측정시 원소의 산화율이 2.5%인 것을 고려하면 ^{35}Ba^{16}O의 강도가 ^{151}Eu의 측정강도보다 크기 때문에 Eu의 계산치가 마이너스가 된 것이다. 이와 같은 중희토류에 대한 경희토류 산화물의 간섭은 내부표준물질에 의한 감도보정 및 산화물보정 그리고 컬럼분리법이 ICP-MS를 이용한 희토류원소 분석에 있어서 중요한 요소임을 지시해준다.

시료의 양과 분해에 사용된 산의 양의 차이에 따른 희토류원소 함량비교를 위해 Fig. 2a와 2b를 보면 JG-1a 50 mg을 분해시킨 시료 중 불산 5 ml-질산 2 ml의 비율로 산분해를 시도한 시료의 경희토류 함량

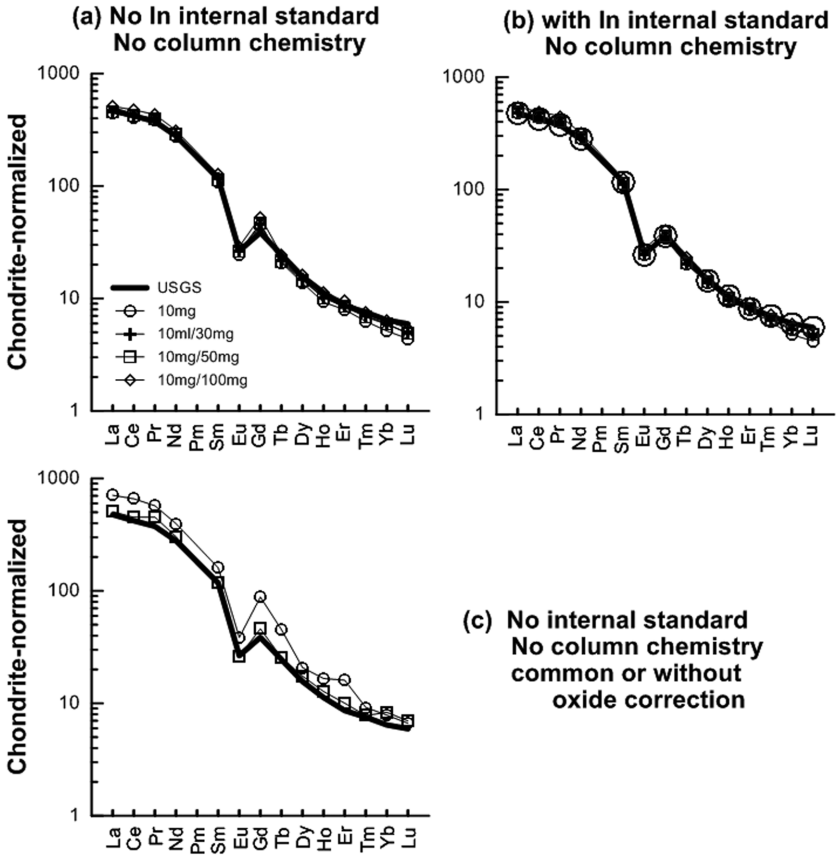

Fig. 3. Chondrite-normalized REE pattern of GSP-2.

이 추천값보다 20-30% 적게 측정되어진 것으로 나타난다. 이에 대한 원인으로서 고려되어지는 것은 시료의 불균질성, 혹은 Fig. 1에서의 저어콘 광물내 경희토류 및 중희토류의 농도차이와 같이 저어콘의 불완전 분해와 관련이 있을 가능성이 크다. 그럼에도 불구하고 JG-1a 시료의 경우, 분해된 시료의 양에 관계없이 희토류원소의 함량 및 분포도가 거의 유사하며, 추천값과도 5-10% 내외에서 일치하였다. 이는 JG-1a가 거의 균질한 시료이며, 아울러 이 연구에서의 실험방법이 적절하다는 것을 지시해준다.

GSP-2의 희토류원소 측정결과

Fig. 3은 Table 7에 기재된 GSP-2의 희토류원소 함량을 토대로 작성된 희토류원소 분포도이다. Fig. 3a와 3b는 이 연구에서 측정된 희토류원소의 분포도면이고, Fig. 2d의 JG-1a와 마찬가지로 비교를 위해 내부표준물질을 사용하지 않고 일반적인 범용 산화물 보정법만을 사용하여 측정한 미발표자료도 함께 도시하였다(Fig. 3c).

Fig. 3a와 3b에서 볼 수 있는 바와 같이, 이번 연구에서 분석된 GSP-2의 희토류원소 분포도는 미국지질조사소의 추천값과 거의 일치한다. 그리고 JG-1a와 마찬가지로, GSP-2 또한 분해에 사용된 시료의 양과 산의 양, 혼합비에 관계없이 추천값과 거의 일치함을 알 수가 있다. 이는 시료가 균질하다면, 10 mg의 소량의 시료를 사용한다 할지라도, 대푯값에 가까운 희토류원소의 함량을 측정할 수 있음을 지시한다. 반면에 내부표준물질에 의한 감도보정 및 산화물 보정을 적용하지 않은 Fig. 3c의 경우에는 경희토류에 비해 중희토류의 분포도가 현저하게 변형되어 도시되어 있다. 특히 10 mg을 산분해한 시료는 추천값보다 위에 도시되어 있다. 이와 같은 결과는 시료의 불균질성 뿐만 아니라 주변원소 간섭의 영향에 대한 보정도 되어 있지 않기 때문에 지구화학적 해석상의 문제를 야기시킬 수도 있다.

추천값과의 비교

JG-1a와 GSP-2 각각의 추천값과 이 실험에서의 측정값 사이의 상대적인 편차를 계산한 결과를 Table 8과 9에 정리하였다.

Table 8. Relative deviation* from the certified value of the measured Zr and REE data of JG1a by ICP-MS

	After cation exchange separation				Without cation exchange separation								
	Internal standardization				No internal standardization				Internal standardization				
Sample weight (gr)	0.0508	0.0502	0.0501	0.0999	0.0508	0.0502	0.0501	0.0999	0.0298	0.0508	0.0502	0.0501	0.0999
HF (ml)	2	3	5	5	2	3	5	5	2	2	3	5	5
HNO_3 (ml)	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	1	2	2
Zr	–	–	–	–	–	–	–	–	46.8	40.8	39.7	49.6	49.7
Y	9.2	17.4	24.1	12.7	8.4	17.0	24.9	15.1	18.1	11.9	23.7	29.7	20.8
La	5.0	0.2	23.6	2.3	6.8	-0.2	25.1	5.2	11.3	-2.4	5.1	26.1	7.7
Ce	-5.7	-1.0	24.2	3.4	-5.2	-1.9	26.4	5.1	10.8	-2.1	5.0	26.3	8.1
Pr	11.6	8.8	30.2	10.9	14.5	9.8	33.6	15.8	19.1	8.9	13.6	33.3	16.5
Nd	7.0	3.2	25.9	6.8	11.3	7.8	31.1	13.7	15.1	3.6	9.0	28.7	13.3
Sm	4.2	1.9	24.0	7.4	6.3	3.8	25.9	9.3	11.5	2.5	6.7	25.9	12.0
Eu	2.0	-0.8	15.9	4.8	115.7	117.1	113.6	114.4	4.4	3.5	7.5	16.0	7.5
Gd	-5.0	-5.3	13.0	1.1	-5.1	-3.8	14.2	0.9	-1.1	-7.7	0.4	15.5	2.5
Tb	7.5	12.2	23.1	11.0	10.5	14.6	26.7	16.0	13.6	7.0	16.1	25.6	16.3
Dy	-9.4	-4.7	9.3	-5.2	-6.3	0.2	12.5	0.0	-3.7	-12.2	1.8	11.2	-1.0
Ho	-21.5	-11.1	-0.7	-17.4	-15.8	-5.8	5.0	-7.6	-16.1	-26.2	-9.0	0.1	-13.5
Er	-17.2	-6.5	1.8	-14.2	-17.9	-5.8	4.7	-8.7	-10.4	-21.0	-5.4	3.6	-8.3
Tm	-22.4	-8.1	-1.4	-20.1	-20.6	-6.8	1.9	-10.4	-11.9	-23.2	-5.7	1.8	-10.8
Yb	-29.8	-13.8	-5.9	-24.0	-23.8	-10.2	-0.5	-13.4	-18.0	-27.0	-9.0	-0.5	-13.0
Lu	-17.9	-5.1	0.0	-10.3	-14.3	-1.5	8.2	-4.3	-8.0	-18.4	-1.2	6.9	-5.1

*% = (1 – measured/certified) × 100

Table 9. Relative deviation* from the certified value of the measured Zr and REE data of GSP2 by ICP-MS

		Without cation exchange separation							
		No internal standardization				Internal standardization			
Sample weight (gr)	Certified	0.0113	0.0301	0.0494	0.1013	0.0113	0.0301	0.0494	0.1013
HF (ml)		2	3	5	5	2	3	5	5
HNO_3 (ml)		1	1	2	2	1	1	2	2
Zr	550					68.5	59.3	60.4	64.8
Y	28.0	23.2	15.0	15.8	11.4	14.7	11.9	9.1	5.0
La	180.0	6.8	3.9	3.1	-7.2	0.0	0.3	-3.3	-13.3
Ce	410.0	3.6	-1.4	-1.8	-13.4	-4.2	-4.2	-7.0	-17.4
Pr	51.0	-3.1	-6.3	-4.4	-15.1	-5.5	-5.4	-8.6	-19.9
Nd	200.0	1.8	-2.7	-3.4	-11.9	-0.1	-0.1	-2.7	-13.6
Sm	27.0	7.0	2.1	2.6	-8.2	7.7	6.5	4.1	-6.9
Eu	2.30	6.8	2.3	1.7	-9.2	0.4	2.2	-0.7	-11.7
Gd	12.0	-14.8	-19.6	-20.2	-37.6	5.7	2.6	0.3	-13.0
Tb	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Dy	6.10	12.1	5.5	6.9	-4.0	4.8	5.8	3.0	-7.9
Ho	1.00	17.8	9.7	10.4	0.1	9.4	7.7	5.0	-4.6
Er	2.20	7.9	0.3	1.9	-10.1	2.3	-0.6	-1.3	-13.6
Tm	0.29	16.8	7.2	9.2	0.6	12.2	8.1	5.7	-1.9
Yb	1.60	20.0	7.4	8.3	1.7	20.4	12.4	10.2	0.1
Lu	0.23	26.1	17.4	17.4	8.7	24.3	12.6	14.3	7.7

*% = (1 – measured/certified) × 100

측정된 JG-1a의 Zr의 농도를 보면 59.3 μg/g에서 71 μg/g으로 일본지질조사소 추천값 118 μg/g의 50-60%에 불과하다(Table 6). GSP-2의 경우에도 173.3 μg/g에서 223.6 μg/g으로 미국지질조사소 추천값 550 μg/g의 약 35-40%에 불과하다(Table 7). 이는 JG-1a 및 GSP-2내에 포함된 저어콘의 분해가 불완전하였음을 지시해준다. 반면에 희토류원소의 경우는 추천값과 거의 동일한 농도를 보여준다. 이는 저어콘의 분해도가 JG-1a alc GSP-2 시료내 희토류원소 농도측정에 큰 영향을 주지않았음을 시사해주는 것으로 해석될 수도 있다. 최근 박찬수 외(2011) 또한 일반적인 비이커-가열판 분해법에 의한 USGS의 화강암 표준암석시료인 G-3에서의 ICP-MS 분석시 Zr 함량이 추천값에 비해 40% 이상 낮게나온다고 보고한 바 있다. 이는 화강암 시료를 일반적인 산분해법으로 분해시켜 Zr을 ICP-MS로 측정하게 되면, 그 값은 참값의 50% 전후의 값을 지시할 가능성이 높다는 것을 의미해주는 것으로 해석할 수 있다. 그러므로 화강암류에서의 Zr의 분석값을 사용하여 지구조적 해석을 할 때에는 이 연구결과 및 박찬수 외(2011)가 지적한 것과 마찬가지로 많은 주의가 필요하다.

콘드라이트 운석으로 규격화하여 작성된 희토류원소 분포도의 경우(Fig. 2와 Fig. 3), 겉보기상으로는 매우 유사하여 추천값과의 차이를 명확히 비교하기가 어렵다. Fig. 4와 Fig. 5는 JG-1a와 GSP-2의 추천값을 기준하여 측정치와 추천값과의 상대오차를 비교한 도면이다. 최근 박찬수 외(2011)은 유리구 용해법으로 화강암 표준시료인 G-3에서의 희토류원소를 분석하여 보고하였으며, 이들의 결과는 USGS의 추천값과 비교해볼 때 대부분의 원소가 10% 이내의 범위에서 일치하였다. 반면에 Orihashi and Hirata (2003)은 엑스레이형광분석용(XRF) 유리구(glass bead)를 사용한 JG-1a의 희토류원소 측정에서 경희토류(La-Dy)은 상대오차 20%이내에서 추천값과 일치하고, 중희토류(Ho-Lu)은 상대오차 20%이상의 높은 편차를 보여주어, 저자들은 이 원인이 주로 시료의 불균질성에 있다고 해석하였다.

Fig. 4의 JG-1a를 살펴보면 Fig. 4a-4c는 Tb에서 부화된 양상을 보여준다. 그리고 Fig. 4d는 Tb이외에 Gd, Er에서 굴곡이 관찰된다. 이는 Gd, Er의 측정값

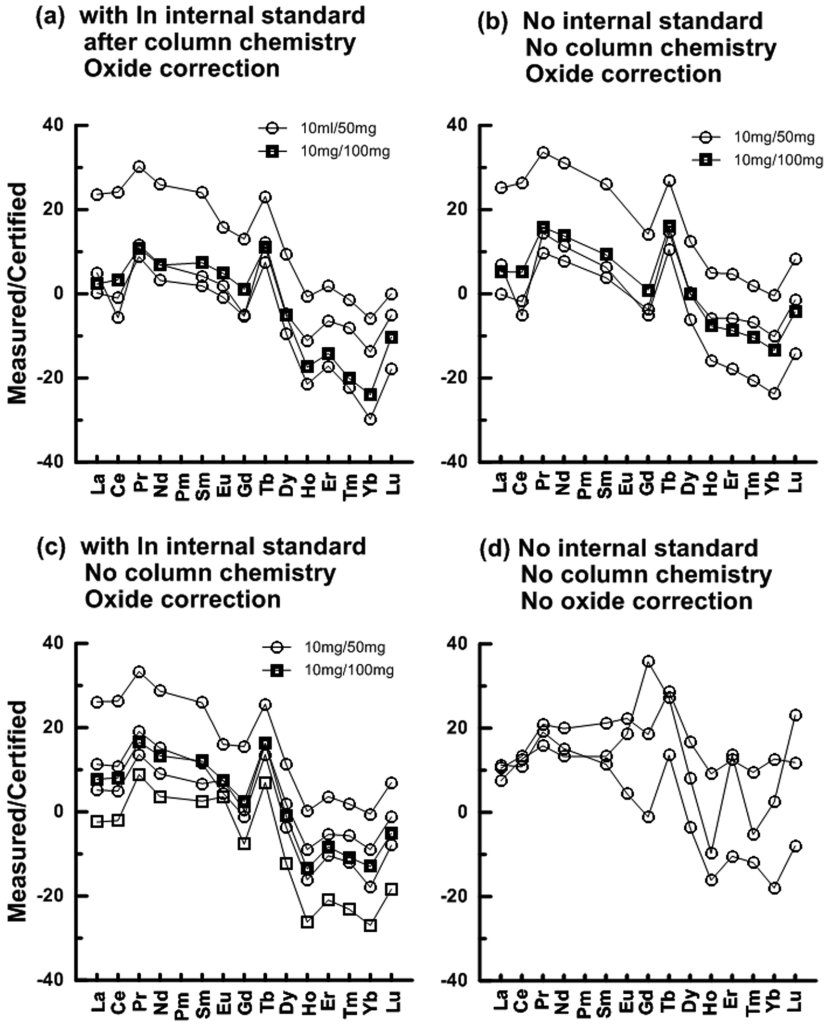

Fig. 4. REE pattern of JG-1a normalized by certified value from GSJ.

이 참값보다 더 많은 것으로 측정되어졌기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 Fig. 4에서의 급격한 부화나 결핍은 시료의 불균질성과 더불어 산화물 보정의 부정확성과 같은 분석과정의 오류에 의한 가능성이 크다고 판단된다.

GSP-2 표준시료의 경우에도 Fig. 5와 Table 9를 보면, 내부표준물질을 이용하여 보정하는 것이 희토류원소의 측정에 어떤 영향을 미치는 지를 명확히 지시해준다. Fig. 3의 운석으로 규격화한 분포도에서는 큰 차이를 관찰할 수 없었으나, Fig. 5에서는 Gd이 크게 벗어나 있음을 알 수가 있다, 이와 같은 결과는 $^{141}Pr^{16}O$와 같은 경희토류의 산화물이 ^{157}Gd에 질량간섭을 일으킨 것이 그 원인으로 생각된다. 특히 경희토류가 중희토류에 비해 크게 부화되어 있는 화강암류 등의 시료의 경우, 산화물 보정을 하지않으면 Fig. 5a 혹은 5c와 같은 분석결과를 초래하게 된다.

희토류원소 분포도가 암석지구화학적으로 중요한 의미를 부여해주는 특징중의 하나가 화성암내 장석의 분화과정과 직접적으로 연관되어 있는 Eu의 이상이다. 그러므로 산화물 보정 및 내부표준용액에 의한 보정을 하지않은 Fig. 4d와 Fig. 5c 같은 측정결과를 얻게되면 경우에 따라서는 암석지구화학적 해석에 있어서 오류를 범할 수도 있기 때문에 주의가 필요하다고 본다.

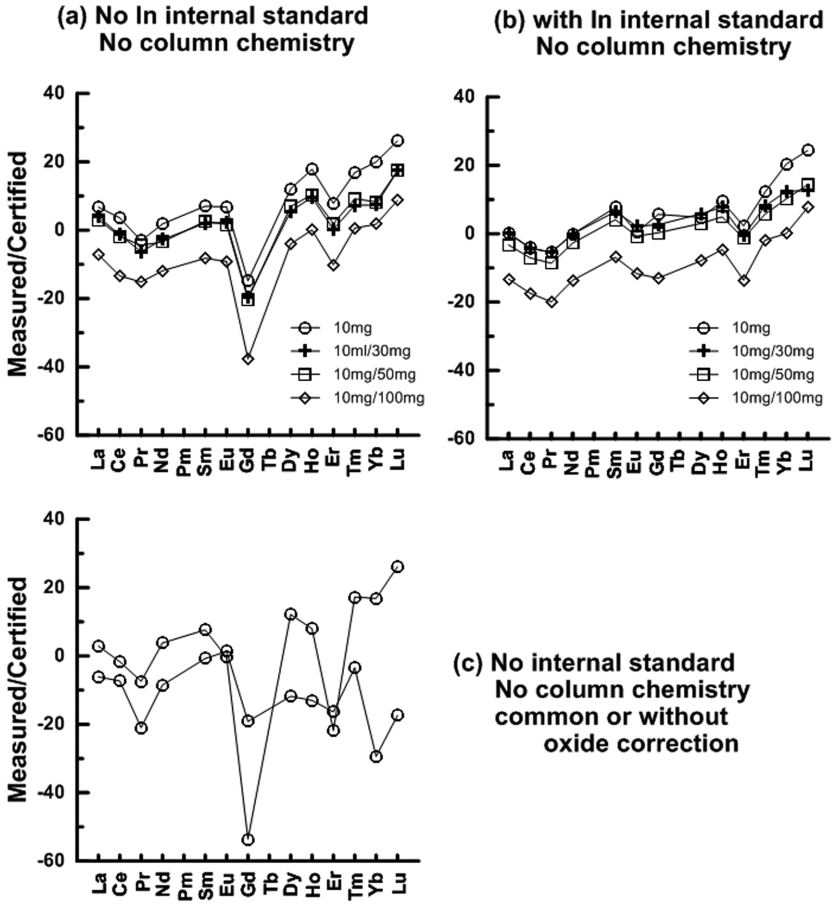

Fig. 5. REE pattern of GSP-2 normalized by certified value from USGS.

요약 및 결론

화강암시료내 희토류원소 함량분석에 있어서 저어콘의 용해도가 전암의 희토류원소 분포도에 미치는 영향, 내부표준물질의 보정과 희토류원소 분포도의 영향관계를 미국지질조사소의 화강암 표준시료 GSP-2와 일본지질조사소의 JG-1a를 이용하여 조사하였다. 이를 위해 표준암석가루의 양을 각각 10 mg, 30 mg, 50 mg 및 100 mg으로 서로 다르게 하였고, 불산과 질산의 혼합비 또한 2 ml : 1 ml, 3 ml : 1 ml, 5 ml : 2 ml로 서로 다르게 하여 비교하였다.

저어콘의 경우, 일반적인 산분해법에 의한 Zr 함량은 압력용기분해법에 의한 산분해에 비해 50% 이하의 값을 보여주었다. 표준화강암시료내 Zr 함량 분석의 비교에서도 일본지질조사소의 JG-1a와 미국 지질조사소의 GSP-2 모두 추천값에 비해 50% 정도의 감소된 측정값을 보여주었다. 이는 현재 일반적인 산분해법에 의해 주어지는 화강암내 Zr의 함량을 재검토해볼 여지가 있음을 지시해준다.

희토류원소의 함량은 경희토류 산화물에 의한 간섭보정과 내부표준원소를 이용한 감도보정을 적용했을 때, 사용된 시료의 양과는 거의 관계없이 JG-1a, GSP-2 모두 추천값과 거의 동일하였고, 아울러 분포도의 양상 또한 일치하였다. 이는 화강암내 희토류원소 함량의 분석 및 분포도 해석시 저어콘의 분해정도가 크게 영향을 미치지는 않음을 지시해준다. 하지만 내부표준물질을 사용하지 않고 산화물보정이 부정확한 경우의 결과에서는 희토류원소 분포도의 양상이 추천값과는 많은 차이를 보여주었다.

결론적으로, ICP-MS를 이용하여 화강암내 희토류

원소의 함량을 측정할 때, 시료의 분해와 더불어 산화물에 의한 간섭 보정 및 내부표준물질을 이용한 감도보정을 보다 정확히 적용하는 것이 참값에 가까운 분석값의 획득에 필수라고 할 수 있다. 또한, 일반적인 산분해법에 의한 Zr 농도측정의 경우, 측정된 함량이 실제값에 비해 낮을 가능성이 매우 크므로, 화강암류에서의 Zr관련 해석시에는 많은 주의가 필요하다고 본다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 '행성광물자원 지화학 탐사 기초기술개발(과제번호: 14-3612)'과제의 연구수행일환으로 수행되었다. 논문을 세세히 읽고 유익한 조언을 해주신 익명의 심사위원 두 분께 깊은 감사를 드린다.

References

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.

Jenner, G.A., Longerich, H.P., Jackson, S.E and Fryer, B.J., 1990, ICP-MS - A powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth science: evidence from aqnalysis of selected U.S.G.S. reference samples. Chem. Geol. 83, 133-148.

Liang, Q., Jing, H., Gregoire, D. C., 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. Talanta, 51, 507-513.

Longerich, H.P., Jenner, G.A., Fryer, B.J. and Jackson, S.E., 1990, Inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis of geochemical samples: a critical evaluation based on case studies. Chem. Geol. 83, 105-118.

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.

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

Park, C-S., Chin, H-S., Oh, H., Moon, J.H., Cheong, C-S., 2011. Low dilution glass bead digestion technique for the trace element analysis of rock samples. J. Petrol. Soc. Korea, 20, 161-172.

Palache, C. and Ellsworth, H.V., 1928, Zircon from North Burgess, Ontario. Am. Min., 13, 384-389.

Pretorious, W., Weis, D., Williams, G., Hanano, D., Kieffer, B., Scoates, J., 2006. Complete trace elemental Characterisation of granitoid (USGS G-2, GSP-2) reference materials by high resolution inductively plasma-mass spectrometry. Geostand. Geoanal. Res., 30, 39-54.

Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985, The continental crust: Its composition and evolution. Geoscience Texts, Blackwell, Oxford, 312p.

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.

Zhang, W., Hu, Z., Liu, Y., Chen, L., Chen, H., Li, M., Zhao, L., Hu, S., Gao, S., 2012. Reassessment of HF/HNO_3, decomposition Capability in the high-pressure digestion of felsic rocks for multi-element determination by ICP-MS. Geostand. Geoanal. Res., 36, 271-289.

2014년 11월 11일 접수
2014년 11월 13일 심사개시
2014년 12월 10일 채택