

흑요암을 이용한 유리 지질 표준물질에 대한 예비 연구

진미은¹ · 좌용주^{1*} · 박상구¹ · 선광민²

¹경상대학교 지질학과 및 기초과학연구소, ²한국원자력연구원 중성자응용연구부

A Preliminary Study for a Glass Geological Reference Material Using Obsidian

Mi-Eun Jin¹, Yong-Joo Jwa^{1*}, Sang Gu Park¹, and Gwang Min Sun²

¹Department of Geology and Research Institute of Natural Sciences,
Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Korea

²Neutron Utilization Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Korea

요 약: 유리 표준물질은 정밀 지구화학 분석법에 필수적으로 이용되는 표준물질이다. 기존의 합성 유리 표준물질의 단점인 자연 암석과의 조성 차이로 인한 높은 불확실성을 보완하기 위해, 자연산 암석을 이용하여 유리 표준물질을 제작하였다. 백두산 흑요암인 NK-B1G 시료는 미세결정이나 포유물 등의 결정을 포함하지 않는 자연 유리질 암석으로, EPMA나 LA-ICPMS 분석 등의 미세분석을 위한 표준물질로서의 적합성을 확인하였다.

핵심어: 흑요암, 자연산 유리, 지질 표준물질, 미세분석

Abstract: Glass reference materials have been essentially used for precise geochemistry analytical techniques. In order to make up for the drawback of synthetic glass reference materials, which have the high uncertainty caused by the difference in composition of natural rocks, we introduce a glass geostandard using natural glass. The NK-B1G sample, which comes from the Baekdusan obsidian, is a natural glassy rock that contains only few crystals such as microlites or inclusions. We examined the feasibility of the sample as a reference material for microanalysis like EPMA or LA-ICPMS.

Keywords: Obsidian, Natural glass, Geostandard, Microanalysis

서 론

분석기기의 사용이 증가함에 따라 분석기기의 검출 교정(calibration)에 표준시료(standard samples)가 반드시 필요하고, 지구화학의 분석을 위한 표준물질에 대한 수요 역시 증가하고 있다. 표준물질을 이용하여 새로운 분석법을 시험하고 서로 다른 실험실에서 도출된 분석결과를 상호 비교하는 것은 매우 중요한 도구가 되고 있다. 이때 접근성과 편리성 등의 이유로 지질 시료가 표준물질로 많이 이용되고 있다.

지질 시료에 대한 표준이 필요하다는 요청은 1976년에 개최된 국제적인 논의, 즉 Topics on “Geostandards” during the INTERAN 76 Conference on Analysis of Geological Materials로부터 비롯된다고 해도 과언이 아니다. 이 논의에서 세계 각국의 표준물질 개발에 대한 협의체가 필요함에도 불구하고 국제기구를 설립하는 것은 어렵기 때문에 지질 표준물질에 대한 활동을 보고하는 공간의 필요성이 합의되었다. 그 결과로 1977년에 Geostandards Newsletter가 발간되었고, 분석 영역의 확장 필요성에 따라 2004년에 Geostandards and Geoanalytical Research로 개편되어 계속 발간되고 있다. 여기서 표준물질이란 용어는 RM(reference materials)과 CRM(certified reference materials)으로

*Corresponding author
Tel: +82-55-772-1475
E-mail: jwayj@gnu.ac.kr

중중 표현되고 지질용 표준시료들에 대해서는 geochemical reference samples, geochemical standard reference samples, geostandard samples 등의 용어로 사용되고 있다. 한편, 규산염 암석과 광물에 관련한 표준시료에 대한 초기 연구사례로 Abbey (1980)를 들 수 있는데, 당시까지 발표된 표준시료들에 대한 자료를 개선하면서 분석자료를 어떻게 수집하고 처리해야 하는지에 대한 구체적인 방법을 제시하고 각국의 분석기관에서 생산되는 자료들의 종류와 특징, 그리고 제안된 분석값에 대해 정리하였다.

현재 보고되고 있는 지질 표준물질의 종류는 크게 여섯 가지로 나뉘는데, 암석(Rock), 백금족 원소(Pt-group elements), 유리(Glass), 광물(Mineral), 환경(Environmental) 및 동위원소(Isotopic)의 표준물질들이다(Jochum and Bruechner, 2008; Jochum *et al.*, 2005, 2006, 2011). 현재 표준물질의 자료는 세계 각국의 무려 1000여개에 이르는 분석 기관들에서 제공하고 있으며, 시료의 분석 방법은 85종 이상에 이른다. 이들 표준물질에 대한 각 기관별 분석자료는 현재 막스 플랑크 연구소의 GeoReM database(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>)에서 확인할 수 있다. 여기에는 2019년 현재로 10,870편의 논문들로부터 약 3500개의 표준물질에 대해 약 49,700개의 분석값이 보고되고 있다.

국내의 지질표준물질에 대한 연구는 한국지질자원 연구원에서 1990년대 이후 36개의 지질표준물질에 대한 검토와 함께 일부 표준물질에 대한 보고가 있었으나(예: Lee *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2005), 후속 작업이 진행되지 못하여 국내연구에서의 활용도는 미미하다. 일부 연구기관의 경우 미국(NIST, USGS), 일본(GSJ), 캐나다(CCRMP) 등의 국외 표준물질 관련 기관에서 제공하고 있는 표준물질을 사용하지만, 구하기가 어렵고 매우 고가라는 단점으로 인해 국내 지질 표준물질에 대한 연구가 필요한 실정이다.

지질 표준물질의 경우 보통 주성분원소, 미량성분 원소, 희토류원소 등에 대한 정량분석을 실시하며, 지속적으로 반복측정을 통해 시료의 일관성이 어느 정도인지를 파악함으로써 표준물질로서의 자료 안정성을 예비적으로 검토하게 된다. 본 연구는 합성 유리의 단점과 시료의 불균질성을 최소화하기 위해 자연에서 산출되는 유리질 암석을 이용하고, 지질 표준물질의 제작을 위한 예비 연구로써 전자현미분석과 LA-ICPMS 분석의 결과를 보고하고자 한다.

유리 표준 물질

유리 표준물질은 레이저 식마 유도결합 플라즈마 질량 분석기(Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; LA-ICP-MS)나 이차이온 질량 분석기(Secondary Ion Mass Spectrometry; SIMS)와 같은 정밀 장비를 검량할 때 필수적으로 사용되는 표준물질로써, 미세분석(microanalysis) 기기의 분석기술이 발전하면서 유리 표준물질에 대한 수요가 증가하는 추세다. 그러나 미세분석을 활용한 지질시료의 원소 분석 시, 정확하고 정밀한 분석결과를 얻기 위해서는 적절한 표준물질의 사용이 요구되지만, 분석에 적합한 유리 표준물질이 부족한 상황이다.

현재 전 세계적으로 가장 많이 통용되는 유리 표준물질은 NIST에서 제작되고 있는 SRM 61x(610-617) 시리즈이다. 하지만 이것들은 고품질의 규사와 알루미나, 소다회(soda ash), 탄산염을 기본으로 각각의 시료에 61가지의 희토류 원소를 농도별로 주입하여 제작된 합성 유리이다(Kane, 1998; Jochum *et al.*, 2011). 그런데 합성 유리를 표준물질로 사용했을 때 발생하는 몇 가지 문제점들이 지적되고 있다. 즉, 지질 시료를 분석하고 해석함에 있어 원소 함량의 불균질성이 나타나고(Eggins and Shelly, 2002), 자연산 유리의 성분과 비교하여 Na, Ca의 함량이 높고, Al의 함량이 낮으며(Perkins *et al.*, 1997), 자연에서 산출되는 암석과 조성적으로 다르기 때문에(Jochum *et al.*, 2000; Ulich *et al.*, 2013) 분석자료의 정확성에 영향을 미칠 수 있다고 알려져 있다.

지질 표준물질로서 합성 유리가 가지는 여러 단점을 보완하기 위해 미국지질조사소(USGS)에서는 초염기성에서 규산질 암석까지의 전체 조성을 포함하는 8개의 자연산 암석을 이용하여 유리 표준물질(MPIDING)을 제작하였다(Jochum *et al.*, 2000, 2005). 지질 표준물질을 사용하는 것은 지질 시료와 조성이 유사하여 매트릭스 효과가 최소화되는 장점이 있다. 그러나 분말화된 암석시료를 다시 유리화하기 위해 재용융시키는 제작 과정에서 외부물질 유입으로 인한 시료의 불균질성이 야기되기도 한다(Kempnaers *et al.*, 2003; Jochum *et al.*, 2005, 2006; Strnad *et al.*, 2005; Shaheen *et al.*, 2008; Babechuck *et al.*, 2010; Borisova *et al.*, 2010). 결국 우리는 유리 표준물질의 여러 가지 문제를 고민하다가 자연산 유리 자체를 표준물질로 사용하는 방법을 시도해 보기로 하였다.

연구 대상 자연산 유리: 흑요암

마그마로부터 생성되는 자연산 유리는 조성에 따라 두 가지로 구분된다. 하나는 실리카(SiO_2) 함량이 높은 흑요암(obsidian)이고 다른 하나는 현무암질 용암의 급냉으로 형성되는 타킬라이트(tachylyte)이다 (Bates and Jackson, 1987). 타킬라이트는 주로 암맥이나 관입암상의 경계부(chilled margins)에서 관찰되나, 흑요암과 비교하면 그 산출상태와 산출량이 보편적이지 않다(Flett, 1911). 본 연구에서는 자연산 유리로 흑요암을 선택하기로 한다. 흑요암은 지질학적인 정의에 의하면 흑색 또는 암색을 띠는 화산유리(volcanic glass)로, 실리카 함량이 높은 유문암질 또는 석영 안산암질의 마그마의 급랭으로 형성된다. 하지만 아주 제한적인 범위에서 결정화가 일어나기도 하는데, 초기의 결정들은 비정질 단계와 결정질 단계 사이에 해당한다고 볼 수 있다(Michael and Ralph, 1971).

흑요암의 경우 육안으로 확인되지 않는 아주 작은

결정, 즉 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 미세결정(microlites)이 포함되어 있다(Sharp *et al.*, 1996; Jin *et al.*, 2014; Jwa and Hwang, 2018). 이 미세결정의 종류는 철산화광물(주로 자철석), 휘석, 사장석, 정장석, 감람석, 흑운모 등이며 그중에서 철산화광물의 함량이 가장 높다. 미세결정의 조합은 마그마의 조성, 냉각속도 및 산소분압 등에 따라 달라진다(Hwang and Jwa, 2017; Jwa and Hwang, 2018).

흑요암 시료 내의 미세결정은 표준물질로서의 시료 균질성을 확보하는데 문제를 발생시킨다. 이를 해소하기 위해서는 가능한 미세결정을 포함하지 않는 흑요암 시료를 확보하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 사용한 흑요암은 백두산 인근에서 채취된 흑요암 시료(NK-B1G, Fig. 1a)이다. 광학현미경과 전자현미경 관찰결과 NK-B1G 시료는 기본적으로 미세결정이나 철산화광물의 함량이 거의 확인되지 않는다(Fig. 1B&C).

미세결정이 분석에 미치는 영향을 확인하기 위하여

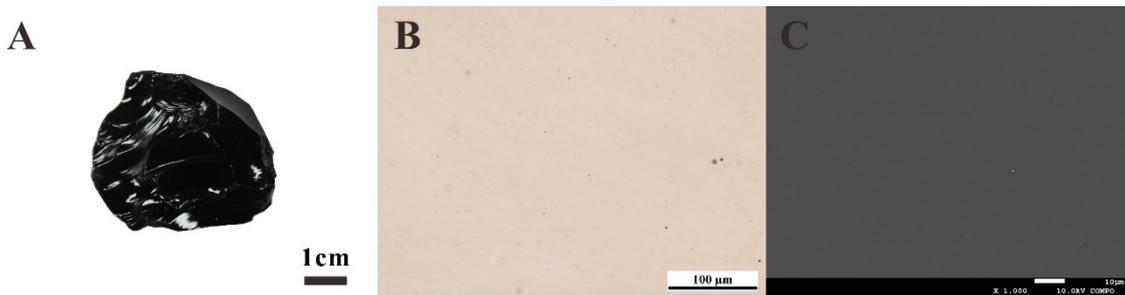


Fig. 1. Photographs of natural glass (Baekdusan obsidian, NK-B1G). A, NK-B1G sample is characterized by black glassy and conchoidal fracture; B, open nicole; C, BSE image of the NK-B1G.

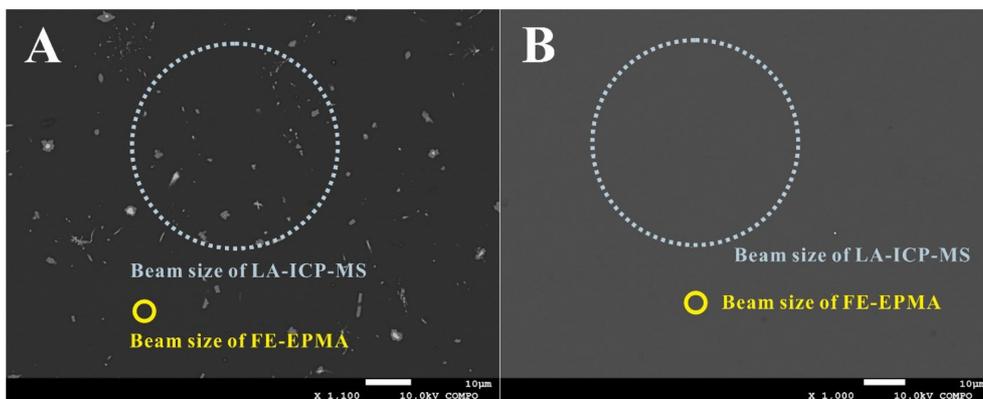


Fig. 2. BSE image of Baekdusan obsidian, and beam sizes of FE-EPMA and LA-ICP-MS. A, NK-A1 sample contains a lot of microlites; B, NK-B1G sample contains few microlites.

미세결정이 많이 포함된 시료와 본 연구의 대상시료를 비교해 보면 Fig. 2와 같다. 비교 대상 흑요암 역시 백두산 인근에서 채취된 시료(NK-A1)이다. Fig. 2는 미세결정이 많은 NK-A1시료와 미세결정이 거의 없는 NK-B1G 시료를 거의 동일한 크기로 비교한 것이며, 분석 가능성을 확인하기 위하여 FE-EPMA의 빔크기(5 μm 내외)와 LA-ICP-MS의 빔크기(50 μm 내외)를 같이 도시해 보았다. FE-EPMA의 경우 미세결정의 분포에도 불구하고 기질에 대한 분석이 가능하지만, 일정 크기 이상의 빔크기에서는 미세결정의 존재가 분석에 영향을 미치게 되어 LA-ICP-MS와 같은 분석은 자료의 신뢰도가 상당히 떨어질 것이다. 이는 유리 표준물질이 균질해야 한다는 전제조건을 만족하지 못하게 된다. 따라서 흑요암같은 자연산 유리라고 하더라도 표준물질로 사용하기 위해서는 미세결정이나 포유물(inclusion)의 분포와 같은 불균질을 야기시키는 조직적 특징이 없어야 함을 지시한다.

분석 방법

흑요암 시료 내 유리질 기질부의 주성분 원소는 경상대학교 공동실험실습관의 전계방사 전자현미분석기(FE-EPMA) JEOL JXA-8530F PLUS를 이용하여 측정하였으며, 가속전압 15 kV와 빔 전류 10 nA로 파장 분산 분광법(WDS)을 이용하여 분석하였다. Na_2O , K_2O 와 같은 알칼리 원소의 손실을 최소화 하기 위해 이들 원소에 대해 제일 먼저 검출하였으며, 빔 크기를 5 μm 로 측정하였다.

희토류원소의 분석은 한국기초과학지원연구원의 레이저 삭마 유도결합 질량분석기(LA-ICP-MS)를 사용하였다. 분석은 빔 크기 50 μm , 펄스 에너지 5 mJ, 그리고 10 Hz의 반복률의 조건으로 측정하였다. 운반 기체로는 헬륨을 사용하였으며, 배경값 측정 시간, 드웰 시간(dwell time), 그리고 워시아웃(wash out) 시간은 각각 30초, 10초, 30초씩 할당하였다. NIST SRM 612 표준물질을 외부 표준물질로 이용하였고, ^{43}Ca 를 내부 표준물질로 이용하여 보정하였다.

분석결과 및 토의

Fig. 2에서 살펴보았듯이 자연산 유리로서의 NK-B1G 시료는 미세결정을 거의 포함하지 않으며, 따라서 FE-EPMA를 이용한 주성분 원소의 분석과 LA-ICP-MS를 이용한 미량성분 및 희토류원소 분석에서 시료 불균질성으로 인한 영향을 받지 않는다. 따라서 분석결과에 대한 논의는 대상 시료의 지구화학적 함량에 대한 통계적 의미로 제한하기로 한다.

Table 1은 NK-B1G에 대한 FE-EPMA 분석을 통해 계산된 주성분 원소의 함량을 정리하였다. 분석은 미세결정이 없는 기질부에 10번 측정하여 정리하였다. NK-B1G 시료의 SiO_2 의 함량은 74.8-75.5 wt.%로 유문암 조성에 해당한다. FeO(t) 의 함량은 평균 3.14 wt.%, CaO 는 평균 1.65 wt.%로 나타나며, 또한 Na_2O 와 K_2O 의 함량은 각각 평균 3.86 wt.%, 2.65 wt.%로 측정된다. 분석된 결과의 정밀성과 시료의 균질성(homogeneity)을 평가하기 위하여 상대 표준편차

Table 1. Analytical results of EPMA(unit: wt. %) for natural glass sample, Baekdusan obsidian

No.	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO(t)	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
1	75.3	0.21	12.1	0.05	3.25	0.06	1.61	3.84	2.69	99.1
2	75.2	0.24	12.0	0.10	3.03	-	1.66	3.93	2.58	98.8
3	75.0	0.18	12.0	0.06	3.19	0.05	1.68	3.82	2.66	98.6
4	75.5	0.22	11.9	0.10	3.10	0.07	1.65	3.85	2.70	99.1
5	74.8	0.21	12.2	0.10	3.13	0.05	1.64	3.83	2.65	98.6
6	75.3	0.18	12.1	0.04	3.12	0.07	1.67	3.95	2.63	99.0
7	75.2	0.18	11.9	0.09	3.12	0.10	1.69	3.87	2.64	98.8
8	75.4	0.20	11.8	0.11	3.17	0.04	1.64	3.91	2.63	98.9
9	75.4	0.23	11.9	0.13	3.18	0.06	1.70	3.79	2.61	99.0
10	75.3	0.23	12.1	0.12	3.09	0.04	1.58	3.81	2.66	98.9
Mean	75.2	0.21	12.0	0.09	3.14	0.06	1.65	3.86	2.65	
SD	0.20	0.02	0.11	0.03	0.06	0.02	0.04	0.05	0.03	
% RSD	0.27	10.3	0.91	34.5	1.95	30.7	2.24	1.42	1.31	

Table 2. Analytical results of LA-ICP-MS(unit: ppm) for natural glass sample, Baekdusan obsidian

No.	1	2	3	Av.	SD	% RSD
Rb	71.5	69.3	71.3	70.7	1.24	1.75
Sr	95.9	92.0	95.6	94.5	2.17	2.30
Y	96.7	95.6	97.8	96.7	1.11	1.15
Zr	502	493	505	500	6.29	1.26
Nb	63.6	63.1	64.7	63.8	0.83	1.3
Cs	0.81	0.76	0.75	0.77	0.03	4.16
Ba	556	549	561	555	5.89	1.06
La	57.0	56.8	57.4	57.1	0.28	0.49
Ce	126	124	128	126	2.18	1.73
Pr	14.8	14.6	14.9	14.8	0.19	1.27
Nd	60.7	59.5	62.2	60.8	1.34	2.20
Sm	13.5	13.7	14.1	13.8	0.33	2.39
Eu	2.57	2.68	2.74	2.66	0.09	3.24
Gd	15.5	14.8	15.0	15.1	0.4	2.66
Tb	2.45	2.43	2.42	2.43	0.02	0.63
Dy	17.0	16.4	16.5	16.6	0.29	1.72
Ho	3.40	3.42	3.58	3.47	0.10	2.85
Er	10.2	10.1	9.93	10.1	0.15	1.50
Tm	1.58	1.46	1.49	1.51	0.06	4.14
Yb	10.7	10.4	10.4	10.5	0.18	1.71
Lu	1.48	1.48	1.57	1.51	0.05	3.44
Hf	13.3	12.8	12.9	13.0	0.28	2.18
Ta	3.91	3.79	3.88	3.86	0.06	1.62
Pb	5.58	5.68	5.66	5.64	0.05	0.94
Th	7.29	7.09	7.00	7.13	0.15	2.08
U	2.30	2.20	2.27	2.26	0.05	2.27

(Relative Standard Deviation: RSD)를 계산하였다. SiO₂, Al₂O₃, FeO(t), CaO, Na₂O, 및 K₂O의 RSD 값은 2.5% 이하의 값으로 비슷한 경향을 보인다. 하지만 소량으로 함유된 TiO₂, 특히 MnO 및 MgO은 10% 이상의 값으로 계산되어, 일부 원소에 대해 조성적으로 불균질하다 할지라도 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O 등의 주성분 원소는 균질하게 분포한다고 볼 수 있다.

LA-ICP-MS 분석 결과는 Table 2에 정리하였다. LA-ICP-MS 분석은 기질부에 3번 측정하여 통계 처리하였다. La, Tb, Pb는 RSD의 값이 1% 미만으로 계산된다. Ba, Y, Zr, Pr, Nb, Er, Ta, Yb, Dy, Ce, 및 Rb 은 계산된 RSD 값이 1-2%이며, Th, Hf, Nd, U, Sr, Sm, Gd, Ho, Eu, Lu, Tm, Cs 은 2% 이상, 5% 이하의 값을 보인다(Fig. 3). 일반적으로 RSD 값이 5% 이하일 때 조성적으로 균질하게 분포

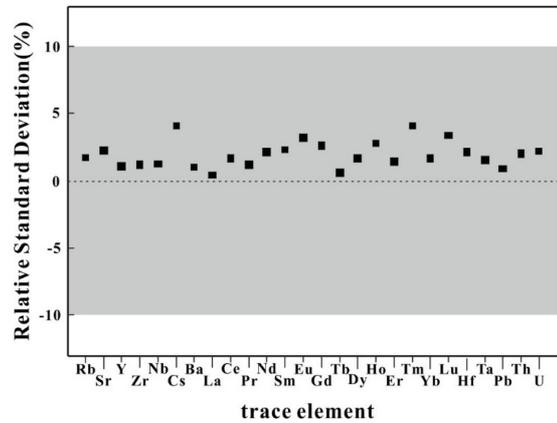


Fig. 3. Distribution of % RSD value of trace elements. Most elements calculated to within 5%.

한다고 판단할 수 있으며, 일부 원소들이 다소 불균질하게 분포되어 있더라도 미세분석을 위한 교정용 물질로 적절할 것으로 판단된다. 특히 표준물질 제작과 표준값 결정에 관한 지침서인 ISO Guide 35 (2006)에 의하면 인증표준물질(certified reference material: CRM)은 표준값에 대한 측정소급성(metrological traceability)과 불확도(uncertainty)에 대한 인증서가 필요하지만, 그에 반해 표준물질(reference material: RM)은 충분히 조성적으로 균질한 물질로 정의한다. 이와 같은 분석 결과를 바탕으로 NK-BIG 시료는 EPMA나 LA-ICP-MS와 같은 미세분석 과정에 사용하기에 충분히 균질한 물질로 판단된다. NK-BIG 시료에 대한 더욱더 정확한 결과를 얻기 위해 반복측정을 통한 균질도 실험과 더불어, 서로 다른 기관에서의 추가 분석을 실시하여 교차 검증이 필요하다.

사 사

이 논문을 읽고 건설적인 비평을 해주신 전남대 길영우 교수님과 익명의 심사위원께 감사드립니다. 이 연구는 2017년도 경상대학교 연구년제 연구교수 연구지원비 및 2019년 한국원자력연구원의 ‘연구로 이용 표준물질 생산시설 운영’ 과제의 일부로 수행되었다.

REFERENCES

Abbey, S., 1980, Studies in “Standard Samples” for use in

- the general analysis of silicate rocks and minerals. *Geostandards Newsletter*, 4, 163-190.
- Babechuck, M., Kamber, B.S., Greig, A., Canil, D., and Kodolanyi, J., 2010, The behaviour of tungsten during mantle melting revisited with implications for planetary differentiation time scales. *Journal of The Geochemical Society and The Meteoritical Society*, 74, 1448-1470.
- Bates, R.L. and Jackson, J.A., 1987, *Glossary of Geology* (3rd ed.). American Geological Institute, Alexandria, Virginia. 455 p, 670 p.
- Borisova, A.Y., Freyrier, R., Polvé, M., Jochum, K.P., and Candaudap, F., 2010, Multi-elemental analysis of ATHO-G rhyolitic glass (MPI-DING reference material) by femtosecond and nanosecond LA-ICP-MS: Evidence for significant heterogeneity of B, V, Zn, Mo, Sn, Sb, Cs, W, Pt and Pb at the millimetre scale. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 34, 245-255.
- Eggins, S.M., and Shelley, J.M.G., 2002, Compositional heterogeneity in NIST SRM 610-617 glasses. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 26, 269-286.
- Flett, J.S., 1911, "Tachylytes". In Chisholm, Hugh (ed.). *Encyclopædia Britannica*. 26 (11th ed.). Cambridge University Press. 344-345.
- Hwang, G.-H. and Jwa, Y.-J., 2017, Morphology and texture of microlites in the Baekdusan and Kyushu obsidians. *Journal of Korean Earth Science Society*, 38, 546-551. (In Korean with English abstract)
- ISO Guide 35, 2006, Reference materials – General and statistical principles for certification (3rd ed.). International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 64 p.
- Jin, M.E., Moon, S.W., Ryu, C.K., and Jwa, Y.J., 2014, Mineralogical Study on Microlites in the Baekdusan Obsidian and the Gadeokdo Obsidian Artefacts. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 27, 243-249.
- Jochum, K.P. and Brueckner, S.M., 2008, Reference materials in geoanalytical and environmental research – review for 2006 and 2007. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32, 405-452.
- Jochum, K.P., Willbold, M., Raczek, I., Stoll B., and Herwig, K., 2005, Chemical Characterisation of the USGS Reference Glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G using EPMA, ID-TIMS, ID-ICP-MS and LA-ICPMS. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 29, 285-302.
- Jochum, K.P., Dingwell, D.B., Rocholl, A., Stoll, B., Hofmann, A.W., Becker, S., Besmehn, A., Bessette, D., Dietze, H.-J., Dulski, P., Erzinger, J., Hellebrand, E., Hoppe, P., Horn, I., Janssens, K., Jenner, G.A., Klein, M., McDonough, W.F., Maetz, M., Mezger, K., Münker, C., Nikogosian, I.K., Pickhardt, C., Raczek, I., Rhede, E., Seufert, H.M., Simakin, S.G., Sobolev, A.V., Spettel, B., Straub, S., Vincze, L., Wallianos, A., Weckwerth, G., Weyer, S., Wolf, D. and Zimmer, M., 2000, The Preparation and Preliminary Characterization of Eight Geological MPI-DING Reference Glasses for In-Situ Microanalysis. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 24, 87-133.
- Jochum, K.P., Stoll, B., Herwig, K., Willbold, M., Hofmann, A.W., Amini, M., Arburg, S., Abouchami, W., Stracke, A., Alard, O., Bouman, C., Becker, S., Duecking, M., Brätz, H., Klemm, R., De Bruin, D., Canil, D., Cornell, D., de Hoog, C.J., Dalpé, C., Danyushevsky, L., Gao, Y., Snow, J.E., Groschopf, N., Günther, D., Latkoczy, C., Guillong, M., Hauri, E.H., Höfer, H.E., Lahaye, Y., Horz, K., Jacob, D.E., Kasemann, S.A., Kent, A.J.R., Ludwig, T., Zack, T., Mason, P.R.D., Meixner, A., Rosner, M., Misawa, K., Nash, B.P., Pfänder, J., Premo, W.R., Sun, W.D., Tiepolo, M., Vannucci, R., Vennemann, T., Wayne, D., and Woodhead, J.D., 2006, MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. *Journal of Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7, Q02008.
- Jochum, K.P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D.E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D.A., Günther, D., and Enzweiler, J., 2011, Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 35, 397-429.
- Jwa, Y.J., and Hwang, G.-H., 2018, Detailed Morphology and Texture of Microlites in Obsidian observed through Electron Microscopy. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 39, 568-574. (In Korean with English abstract)
- Kane, J.S., 1998, A history of the development and certification of NIST glass SRMs 610-617. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 22, 7-13.
- Kempnaers, L., Janssens, K., Jochum, K.P., Vincze, L., Vekemans, B., Somogyi, A., Drakopoulou, M., and Adams, F., 2003, Micro-heterogeneity study of trace elements in USGS, MPI-DING and NIST glass reference materials by means of synchrotron micro-XRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 350-357.
- 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. Abstract of annual symposium of the Geological Society of Korea, p. 161.
- Lee, S.-G., Kim, K.-H., Sung, N.-H., Kim, Y.-J., Lee, D.-H., and Masuda, A., 2002, Rare earth element composition in granite reference material (KG1-1) using isotopic dilution method. Proceedings of the annual joint conference, Petrological Society of Korea and Mineralogical Society

- of Korea, 21-22. (In Korean)
- Michael, H.N, and Ralph, E.K. (eds.), 1971, Dating techniques for the archaeologist. MIT Press, Cambridge, Massachusetts.
- Perkins, W.T., Pearce, N.J.G, and Westgate, J.A., 1997, The development of laser ablation ICP-MS and calibration strategies: Examples from the analysis of trace elements in volcanic glass shards and sulfide minerals. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21, 175-190.
- Shaheen, M., Gagnon, J.E., Yanga, Z., and Fryer, B.J., 2008, Evaluation of the analytical performance of femto-second laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry at 785 nm with glass reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, 1610-1621.
- Sharp, T.G., Stevenson, R.J., and Dingwell, D.B., 1996, Microlites and nanolites in rhyolitic glass: microstructural and chemical characterization. *Bulletin of Volcanology*, 57, 631-640.
- Strnad, L., Mihaljevic, M., and Sebek, O., 2005, Laser ablation and solution ICP-MS determination of rare earth elements in USGS BIR-1G, BHVO-2G and BCR-2G glass reference materials. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 29, 303-314.
- Ulrich, T., and Kamber, B.S., 2013, Natural Obsidian Glass as an External Accuracy Reference Material in Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 37, 169-188.

Received February 11, 2020

Review started February 11, 2020

Accepted February 23, 2020