

<Technical Report>

석회암 내 희토류원소 분석법 고찰: 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용한 석회암시료의 희토류원소 함량 분석 시에 발생하는 Ba 산화물의 영향

김태현^{1,2,*} · 이승구¹ · 유재영² · Tsuyoshi Tanaka³

¹한국지질자원연구원 국토지질연구본부

²강원대학교 지질·지구물리학과

³일본 나고야대학교 지구행성과학과

요 약

석회암 내의 희토류 원소 함량 및 분포 연구는 지질학적/지구화학적으로 많은 연구 가치를 내포하고 있다. 그러나 국내 석회암의 희토류원소 분포도에 관한 연구 자료는 매우 부족하다. 이 연구에서는 유도결합 플라즈마 질량분석기로 석회암의 희토류원소 함량 분석을 위한 최적의 실험법을 개발하고자 하였다. 지질시료 특히 석회암내 희토류 원소 함량은 매우 낮아 정량분석 시에는 몇 가지 유의해야 하는 점이 있다. 석회암에서의 희토류원소 분석시 대표적인 간섭의 하나가 Ba의 산화물 및 수산화물 생성에 의한 영향이다. 연구 결과 이러한 영향이 적은 경우에는 Ba의 산화물 생성률을 측정하는 것으로 보정이 가능하지만, 이러한 간섭이 많은 경우에는 보정이 잘 이루어지지 않는 것을 확인하였다. 그 예로써 석회암 표준시료인 JLs-1의 경우, 높은 Ba 함량으로 인해 Eu의 분석치가 크게 영향을 받는 것을 확인하였다. 이 연구에서 이와 같은 영향을 제거하는 실험법을 개발하여 Ba의 간섭효과를 95%이상 제거하였으며, 그 결과 기존의 타 연구 사례들에 잘 부합하는 양질의 석회암 내 희토류 원소 분포 자료를 얻을 수 있었다. 이 기술보고는 아직 국내에서는 연구사례가 극히 적은 석회암 내 희토류 원소 연구 분야의 발전에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

주요어: 유도결합 플라즈마 질량 분석기, 바륨(Ba), 석회암, 희토류 원소

Tae-Hyeon Kim, Seung-Gu Lee, Jae-Young Yu and Tsuyoshi Tanaka, 2019, Study on REE analysis of limestone: Effect of Ba oxide and hydroxide interferences on ICP-MS REE analysis for geological samples. Journal of the Geological Society of Korea. v. 55, no. 6, p. 759-770

ABSTRACT: REE (Rare Earth Elements) content and Chondrite-normalized pattern analysis of limestone is geochemically significant, but it has been rarely conducted in Korea. The reasons for the few analysis are the difficulty of precise analysis due to the low REE content and the presence of the interference Ba oxides and hydroxides in limestone. The aim of this study is to develop suitable experimental method for the analysis of REE content in limestone. The results showed that the interference can be calibrated by measuring the oxide and hydroxide production rates of the interference elements when their concentrations are low. However, if the concentrations are high, the calibration poorly works. It was confirmed that the analytical value of Eu was greatly deviated due to the high concentrations of Ba in JLs-1 as a standard sample of limestone. In this study, experiments was conducted that a small amount of carbonate rock sample was acid-digestion and removed more than 95% of such interferences with a specially prepared cation exchange resin applied on acid-digested sample solutions. This method gave good quality REE pattern data of limestone comparable with other acknowledged studies. It is expected that the results of this study contribute to the development of the REE research in limestone, which is still to be explored much in Korea.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometer, Barium, limestone, rare earth elements

* Corresponding author: +82-33-250-8550, E-mail: kth0319@kigam.re.kr

(Tae-Hyeon Kim and Seung-Gu Lee, Geology Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Republic of Korea; Tae-Hyeon Kim and Jae-Young Yu, Division of Geology and Geophysics, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea; Tsuyoshi Tanaka, Department of Earth and Planetary Sciences, Nagoya University, Nagoya 464-8601, Japan)

1. 서 언

희토류 원소는 전이금속에 해당하는 Sc, Y와 더불어 란탄족(Lanthanoids)의 15개 원소를 함께 지칭하는 용어이다. 란탄족의 란탄(La)부터 루테튬(Lu)은 양성자 수는 다르지만 최외각 전자의 수가 같고 그 물리화학적 특성이 유사하여 마치 하나의 묶음처럼 거동하는 성질을 띤다. 이로 인해 지질 시료에서의 희토류 원소의 함량에 근거한 분포도 패턴은 지구화학적 연구도구로서 널리 활용되고 있다(Lee *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2014; Joosu *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2019; Yuan *et al.*, 2019). 석회암 시료에서의 희토류 원소 함량 및 패턴은 많은 정보를 내포하고 있다. 이는 지구조적 차이에 따라 희토류 원소 패턴의 차이를 보이기도 하고(Zhang *et al.*, 2017), 해수의 깊이에 따라 희토류 원소 함량에 조금씩 차이를 보이며(Elderfield and Greaves, 1982), 세륨(Ce) 이상치는 석회암이 만들어진 해수 깊이에 따라 감소하는 규칙성을 보인다(German and Elderfield, 1990; Piepgras and Jacobsen, 1992; Bertram and Elderfield, 1993; Sholkovitz *et al.*, 1994; German *et al.*, 1995; Lee *et al.*, 2000). 또한 유퀴륨(Eu) 이상치는 양의 이상을 보일 경우 열수 분출 및 장석 유입 등 특정 사건이 발생 하였음을 시사한다(Klinkhammer *et al.*, 1983; Kurian *et al.*, 2008; Madhavaraju and Lee, 2009; Madhavaraju *et al.*, 2016). Tanaka *et al.* (2003)와 Tanaka and Kawabe (2006)은 석회암 내의 희토류 원소 함량과 각각의 분배계수를 통하여 고해수의 희토류 원소 함량을 추정하기도 하였다. 또한 Toyama *et al.* (2019)은 동위원소희석법을 통하여 석회암과 해수 간의 희토류 원소 분배계수를 추정하였다. 석회암 시료에 대한 희토류 원소 정량 및 패턴 분석에 관해서는 해외에서는 활발하게 연구가 이루어지고 있지만, 국내에서는 그 사례가 극히 적으며 석회암 희토류 원소 분석법에 관하여 깊이 있게 연구한 국내 연구 사례는 없다. Yi *et al.* (2000)은 옥천 변성대 변성암 내의 석회암역과 단양지역의 석회암 시료의 희토류 원소 패턴을 비교하였고, Noh and Oh (2005)

는 풍춘층 석회암의 열수변질 작용과 관련된 연구에서 희토류 원소 패턴에 대해 언급하였으나 수치 데이터와 구체적인 실험방법이 기술 되어있지 않다.

현재 희토류 원소 함량 분석에 가장 많이 활용되는 기기는 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)이다. ICP-MS는 플라즈마를 이용하여 분석대상원소를 이온화 시켜 질량 대 전하 비에 따라 분별하여 검출하는 기기로서 짧은 시간에 다양한 원소를 동시에 분석할 수 있는 장점이 있지만, 분석 중 발생하는 간섭 효과(Interference Effect)에 의해 분석 시 주의가 필요하다. 이러한 간섭 중의 하나가 ICP-MS 내에서 이온화 된 원소가 산소 혹은 수산화기(Hydroxyl Group)와 결합하여 생기는 산화물 및 수산화물이 단일 원소와 유사한 질량수를 가지며 서로 구별이 힘든 것이다. 희토류원소 분석에 영향을 미치는 원소 중 하나로서 원자번호 56인 바륨(Ba)은 ^{130}Ba , ^{132}Ba , ^{134}Ba , ^{135}Ba , ^{136}Ba , ^{137}Ba , ^{138}Ba 과 같이 7개의 동위원소를 갖는다. 이 중, ^{135}Ba , ^{136}Ba , ^{137}Ba , ^{138}Ba 은 O 혹은 OH와 결합하여 표 1에 기술한 바와 같이 다양한 분자량의 화합물을 형성할 수 있어 Eu (^{151}Eu , ^{153}Eu), Gd (^{155}Gd , ^{157}Gd)의 분석값에 간섭을 일으킬 수 있다. 이와 같이 주변원소와 O 또는 OH가 결합하여 생기는 산화물 및 수산화물의 간섭 효과에 대해서는 이미 잘 알려져 있으며 여러 문헌에서 언급되었다(McLaren *et al.*, 1987; Evans and Giglio, 1993; May and Wiedmeyer, 1998).

이러한 간섭 효과는 측정할 원소의 분석값에 간섭을 일으키게 되는 원소의 산화물 및 수산화물의 생성율을 측정하여 수학적으로 보정할 수 있다(Kim *et al.*, 2014). 그러나 간섭 원소의 함량이 매우 높아 간섭 효과가 매우 커지는 경우에는 이러한 보정이 잘 이루어지지 않을 가능성이 있다.

이 연구에서는 인위적으로 이러한 간섭 효과를 증가시킨 시료의 희토류 원소 함량 분석 실험과 실제 석회암 표준시료를 이용한 실험을 진행하였다. 이를 통해 산화물 및 수산화물의 간섭이 큰 경우에 희토류 원소 함량 분석 및 분포도 연구에 어떤 영향을 주

Table 1. Isobaric Interferences (polyatomic ions) of Eu (^{151}Eu , ^{153}Eu), Gd (^{155}Gd , ^{157}Gd) and ^{159}Tb . Isobaric Interferences less than 3% of abundance ratio such as ^{130}Ba (0.106%), ^{132}Ba (0.101%) and etc are not listed.

Interfered Elements	Isobaric Interferences (Polyatomic ions)
^{151}Eu	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$
^{153}Eu	$^{135}\text{Ba}^{18}\text{O}$, $^{135}\text{Ba}^{17}\text{OH}$, $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^2\text{H}$, $^{136}\text{Ba}^{17}\text{O}$, $^{136}\text{Ba}^{16}\text{OH}$, $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$
^{155}Gd	$^{135}\text{Ba}^{18}\text{O}^2\text{H}$, $^{136}\text{Ba}^{18}\text{OH}$, $^{136}\text{Ba}^{17}\text{O}^2\text{H}$, $^{137}\text{Ba}^{18}\text{O}$, $^{137}\text{Ba}^{17}\text{OH}$, $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^2\text{H}$ $^{138}\text{Ba}^{17}\text{O}$, $^{138}\text{Ba}^{16}\text{OH}$
^{157}Gd	$^{137}\text{Ba}^{18}\text{O}^2\text{H}$, $^{138}\text{Ba}^{18}\text{OH}$, $^{138}\text{Ba}^{17}\text{O}^2\text{H}$, $^{140}\text{Ce}^{17}\text{O}$, $^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}$, $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$
^{159}Tb	$^{140}\text{Ce}^{18}\text{OH}$, $^{140}\text{Ce}^{17}\text{O}^2\text{H}$, $^{142}\text{Ce}^{17}\text{O}$, $^{142}\text{Ce}^{16}\text{OH}$, $^{141}\text{Pr}^{18}\text{O}$, $^{141}\text{Pr}^{17}\text{OH}$ $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^2\text{H}$

Table 2. Recommended Ba and REE data of JDo-1 and JLs-1 (Data from Geological Survey of Japan).

	JDo-1	JLs-1
Ba	6.14*	476
La	7.93	0.153
Ce	2.49	0.521
Pr	0.956	0.032
Nd	0.525	0.136
Sm	0.788	0.135
Eu	0.176	0.0072
Gd	1.3	0.03
Tb	0.116	0.0041
Dy	0.814	0.0283
Ho	0.42	
Er		
Tm	0.059	
Yb	0.323	0.0164
Lu	0.0494	0.022

*All units are in ppm (mg/kg).

게 되는지 고찰하였다. 특히 석회암 시료의 희토류 원소 분석 실험과정에서 유의 사항과 그 이유는 무엇인지 고찰하였다. 이는 앞서 기술한 인위시료를 통하여 진행한 실험 결과와 더불어 간섭을 일으키는 원소의 함량이 큰 시료의 특성에 따른 적절한 실험법을 선택해야 한다는 것을 보여줌과 동시에 추후 ICP-MS를 이용한 석회암 시료의 희토류 원소 분석 실험 시에 좋은 참고 예로 이용될 수 있을 것이다.

2. 석회암 희토류 원소 실험법 고찰

석회암 시료의 희토류 원소 분석은 이미 언급한 바와 같이 지구화학적 연구 가치가 높지만, 국내에서는 잘 이루어지지 않고 있다. 이는 석회암 시료의 희

토류 원소 분석에 대한 난점들 때문이다. 석회암의 희토류 원소 분석 시에는 크게 3가지 문제점이 있다. 첫째로 석회암은 희토류 원소 함량이 적다. 일본 지질 조사소(Geological Survey of Japan, GSJ)에서 제조되는 석회암 표준시료 JLs-1의 희토류 원소들의 함량은 대체적으로 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 내외의 범위를 가지며 Eu, Ho, Lu는 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이하로 극히 적은 편이다(표 2). 이러한 특징은 분석시 시료의 희석 배율을 정하는 데 어려움을 준다. ICP-MS나 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)와 같은 기기는 레이저 삭마(Laser Ablation) 장치와 같은 부가적인 장비를 사용하지 않는 경우엔 시료를 액체 용매에 녹여야 측정이 가능한데, 시료를 희석할 때 과

도하게 고농도로 희석할 경우에는 침전물로 인해 시료 주입부가 막히는 등 기기 고장이 발생할 수 있고 저농도로 희석할 경우에는 너무 낮은 농도로 인해 데이터 보정시 오차가 커져 분석 결과의 신뢰도를 떨어뜨리게 된다. 그래서 시료 분석시 적절한 희석 배율을 정하는 것이 중요하다. 석회암은 타 함유 원소에 비해 희토류 원소의 함량이 극히 적게 함유되어 있어서 이 희석 배율을 정하는 데 어려움이 있다.

둘째, 간섭원소 산화물의 영향이다. 특히 데이터 해석에 가장 큰 영향을 미칠 수 있는 Ba은 일반적으로는 육성기원퇴적물에 주로 분배되며 해성환경에서 생성되는 석회암에는 그 함량이 다소 적은 편이지만 (Kamchenkov 1957), 앞서 기술한 바와 같이 석회암의 희토류 원소 함량은 극히 적은 편이기 때문에 적은 양의 Ba 산화물이라도 분석치에 심각한 영향을 줄 수 있다. 또한 석회암 중에서 Ba가 다량 포함된 석회암의 경우에는 이러한 영향이 데이터 해석에 오류를 일으킬 수 있다. 석회암 표준시료 JLs-1의 Ba 함량은 표 2에 기술되어 있는 바와 같이 476 mg/kg으로 JLs-1 내의 희토류 원소함량의 약 2,000배~90,000배 높다. 이는 BaO, BaOH이 가장 큰 간섭을 하게 되는 원소인 Eu의 데이터에 매우 큰 영향을 미치게 된다 (Jenner *et al.*, 1990; Evans and Giglio, 1993; Stroh *et al.*, 1995; Shuzhan and Xiaoquan, 1997). Shaw *et al.* (2003)는 ICP-MS를 이용한 REE 함량 분석 시 Ba 산화물 및 수산화물에 의한 간섭으로 인해 Eu를 포함한 희토류 원소 중 3개 원소(Sm, Eu, Gd)가 분석치에 영향을 받을 수 있으며 이를 제거하는 여러 가지 방법에 대하여 언급하였다. 그렇기에 석회암 시료 분석시에는 이러한 Ba의 영향을 줄이기 위해 Ba의 제거가 필수적으로 이루어져야 한다.

마지막으로 매트릭스 효과(Matrix effect)이다. 이는 ICP-MS, ICP-AES, 이차이온질량분석기(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)와 같은 다양한 질량 분석기를 이용한 분석 실험에서 있을 수 있는 오차 요인 중 하나이다. 석회암에 다량 함유되어 있는 성분인 칼슘(Ca)과 같은 주성분이 이러한 매트릭스 효과를 일으켜 분석치에 영향을 준다(Stroh and Völlkokopf, 1993; Fujino *et al.*, 2007). 매트릭스 효과는 앞서 기술한 간섭 원소의 산화물과 같은 동일 원자량을 가지는 간섭물질에 의한 영향이 아닌 시료가 녹아 있는 용매나 공존 성분 결정 구조 등에 의해 이온화율이나 스퍼터

링율(Sputtering Yield)등의 차이가 발생하여 분석치가 달라지는 것을 의미한다. 시료를 소량 사용할 때에는 큰 영향을 미치지 않지만, 시료를 다량으로 사용하게 되면 그만큼 Ca 함량이 높아져 매트릭스 효과가 커진다. 이러한 경우 Ca와 같은 주성분의 제거도 함께 이루어져야 한다(Stroh and Völlkokopf, 1993; Fujino *et al.*, 2007).

이와 같은 문제점들을 고려하였을 때 석회암 희토류 원소 실험방법과 관련하여 가장 적절하다고 판단된 해외 연구 사례 두 개를 소개한다. Kawabe *et al.* (1994)는 Masuda and Ikeuchi (1979)가 해수의 희토류 원소 분석에 관한 연구를 하였던 사례를 바탕으로 석회암에 이 실험방법을 적용하였다. 그 방법을 간략하게 서술하면 다음과 같다. 탄산염암 시료 분말을 다량(약 10 g) 덜어서 아세트산과 염산을 이용하여 산분해 한 후 희석시킨 염산 수용액에 염화철(FeCl₂)을 주입한다. 이후 이를 암모니아수(NH₄OH)를 이용하여 pH를 9~11로 만들어 수산화철(Fe(OH)₃)의 형태로 침전시킨다. 이 과정에서 철과 함께 REE와 Ba 등이 함께 공침되면서 주성분으로부터 분리된다. 그 후 상층액을 버려내고 이를 양이온 교환 컬럼을 이용하여 Ba와 REE를 서로 분리시킨 후 분리된 REE 용액을 ICP-AES를 통하여 측정한다. Dulski (2001)는 암석학적 표준시료들을 대상으로 여러 가지 분석법을 통하여 실험을 진행하고 그 분석치를 비교하는 연구를 하였다. 또한 JLs-1을 대상으로 염산, 과염소산, 불산, 질산 등 여러 종류의 산의 조합을 바탕으로 실험한 결과 HF-HClO₄를 이용한 산분해와 매트릭스 분리법(Matrix separation method)를 사용하였을 때 Ba 산화물의 간섭을 제거시키고 가장 적절한 REE 패턴을 분석할 수 있다고 하였다. 그러나 이 방법은 과염소산(HClO₄)의 ClO₄⁻와 석회암의 Ca 성분이 결합하여 만들어지는 CaClO₄⁺가 La (¹³⁸La, ¹³⁹La)와 Pr (¹⁴¹Pr)의 질량과 동일하여 간섭을 일으킬 수 있어 주의가 필요하다.

3. 실험방법

Eu과 Gd, Tb의 분석치에 영향을 주는 Ba, Ce, Pr의 산화물 및 수산화물은 표 1과 같다. 언급한 바와 같이 이러한 간섭 원소의 함량이 높은 경우 희토류 원소 함량 분석 및 분포도 연구에 어떤 영향을 주게

Table 3. Measured REE contents in JG1a-3x and JG1a-3x + Ba, Ce, Pr solution.

	JG1a-3x	JG1a-3x 0.05ml+a	JG1a-3x 0.1ml+a	JG1a-3x 0.15ml+a	JG1a-3x 0.2ml+a	JG1a-3x 0.05ml+b	JG1a-3x 0.1ml+b	JG1a-3x 0.15ml+b	JG1a-3x 0.2ml+b
La	178.30*	178.28	177.24	176.84	176.65	178.61	178.58	178.88	178.65
Ce	391.70	388.09	390.83	392.91	390.07	387.17	389.67	392.17	386.13
Pr	44.80	44.52	43.89	45.35	44.27	44.28	44.93	44.89	44.46
Nd	190.30	189.80	189.60	188.77	188.75	186.63	186.32	186.61	186.66
Sm	39.70	37.13	38.38	37.67	37.78	38.69	38.28	38.55	38.97
Eu	6.90	10.32	8.48	7.89	7.63	12.99	10.44	9.23	8.60
Gd	36.60	76.11	89.92	66.25	56.40	109.68	89.80	78.29	67.82
Tb	6.10	7.41	6.62	6.29	6.17	7.17	6.60	6.39	6.25
Dy	37.30	35.44	35.85	36.39	36.08	35.00	34.76	35.10	35.56
Ho	8.40	8.21	8.32	8.33	8.05	8.27	8.21	8.28	8.16
Er	22.50	21.85	22.37	22.13	22.29	21.56	21.82	21.85	22.14
Tm	3.50	3.52	3.46	3.49	3.44	3.40	3.41	3.50	3.44
Yb	23.30	22.29	22.29	22.44	22.75	21.60	22.23	22.46	22.5
Lu	3.90	3.79	3.71	3.83	3.85	3.73	3.73	3.74	3.77

*All units are in ppm(mg/kg).

a= Ba 200ppb, Ce 100ppb, Pr 100ppb solution

b= Ba 400ppb, Ce 100ppb, Pr 100ppb solution

되는지 알아보기 위해 인위적으로 제조한 시료를 이용한 실험 후 석회암 표준물질을 통한 실험을 진행하였다.

제작된 시료를 통한 실험은 다음과 같이 진행되었다. GSJ의 화강섬록암 표준 시료인 JG1a의 3배 농도에 해당되는 농도로 제조된 인공 시료(JG1a-3x)를 사용하였다. 먼저 JG1a-3x를 2% HNO₃ 수용액을 사용하여 농도를 약 600배로 희석하였다. 그 후 다른 튜브에 AccuStandard사의 ICP용 표준용액 Ba, Ce, Pr을 2% HNO₃ 수용액으로 희석하여 Ba, Ce, Pr의 농도가 각각 200 µg/kg, 100 µg/kg, 100 µg/kg가 되도록 제조하였다. 이와 같은 방식으로 Ba, Ce, Pr의 농도가 각각 400 µg/kg, 100 µg/kg, 100 µg/kg가 되도록 또 다른 용액을 하나 더 제조하였다. 그리고 희석한 JG1-3x 용액과 제조한 Ba, Ce, Pr 용액을 일정한 비율로 변경시키며 혼합하였다. 이를 한국지질자원연구원의 ICP-MS (NexION350, Perkin Elmer)를 이용하여 분석하였고 분석 결과를 제시된 추천값과 비교하였다(표 3; 그림 1). 또한 측정 과정에서 사용한 ICP-MS의 분석조건은 표 4와 같다.

석회암 시료 실험은 크게 두 가지 방법으로 나누어 진행하였다(그림 3). 실험방법(1)에서는 석회암 시

료의 희토류 원소 분석에 Ba의 간섭 영향이 어느 정도인지 확인하기 위해 Ba 제거 없이 분석을 진행하였다. GSJ의 석회암 표준시료인 JLS-1과 백운암 표준시료인 JDo-1을 사용하여 실험을 진행하였고 JLS-1와 JDo-1을 각각 0.5 g과 1 g씩 각각 염산과 왕수를 이용하여 산분해 시킨 후 이를 다시 건고시켜 내부표준원소(In, Re, Bi)가 함유된 2% HNO₃를 이용하여 희석하였고 이를 ICP-MS (NexION350, Perkin Elmer)로 측정하였다. 실험방법(2)에서는 산분해 과정은 동일하게 진행하였으나 그 이후 시료 내의 Ba를 제거하기 위해 양이온 교환 수지(Bio-rad, AG50W-X8 mesh 200~400)을 사용하였다. 산분해 과정 후 건고 시킨 JLS-1 시료를 2M HCl에 녹인 후 양이온 교환 수지를 채운 컬럼에 통과시키고 이를 2M HCl과 2.4M HNO₃를 통과시켜 주성분과 Ba를 제거하였다. 그 후 교환수지에 6M HCl을 흘려 용탈시킴으로써 REE 원소만 분리하였다. 그 후 이를 다시 핫플레이트 위에서 건고시켜 내부표준원소(In, Re, Bi)가 함유된 2% HNO₃ 수용액을 이용하여 희석하고 ICP-MS (NexION 350)를 이용하여 측정하였다. 각 측정치들은 시료 분석시 함께 측정하는 표준 용액, 표준 시료, 내부표준 원소 등을 바탕으로 분석치를 보정하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 인공 시료 실험을 통한 Ba, Ce, Pr 산화물 및 수산화물의 간섭영향 고찰

Ba, Ce, Pr의 함량을 인위적으로 증가시킨 시료의 측정치는 CI Chondrite (McDonough and Sun, 1995)의 분석치로 규격화하여 그래프로 도시하였을 때 그림 1과 같은 결과를 보여주었다(표 3; 그림 1). Eu, Gd, Tb을 제외한 11개의 원소는 주어진 추천값과

잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 이는 일반적인 간섭 영향의 범위를 보이는 지질시료에서는 실험 방법에서 기술한 보정들을 바탕으로 양질의 분석치를 얻을 수 있다는 것을 지지한다. 그러나 인위적으로 증가시킨 Ba, Ce, Pr의 산화물 및 수산화물의 영향을 받게 되는 Eu, Gd, Tb의 분석치는 보정 과정(Kim *et al.*, 2014)을 거쳤음에도 불구하고 추천값과 큰 차이를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 간섭의 영향이 매우 큰 특정 지질시료에서는 보정이 잘 이루어지지

Table 4. Typical analytical condition of ICP-MS.

Model	The Perkin Elemer NexION 350	
ICP RF power	1400 W	
Lens	Deflector Exit Lens	-2V
Gas flow rate	Plasma gas	18 L/min
	Auxiliary gas	1.2 L/min
	Nebulizer gas	0.96 L/min
Sample uptake	1.8 ml/min	
Sweeps	20	
Reading	1	
Replicates	3	
Vacuum pressure	3.30e-7 Torr	
Deflector volts	-9.55 V	
Analog stage voltage	-1820 V	
Pulse stage voltage	-1250 V	

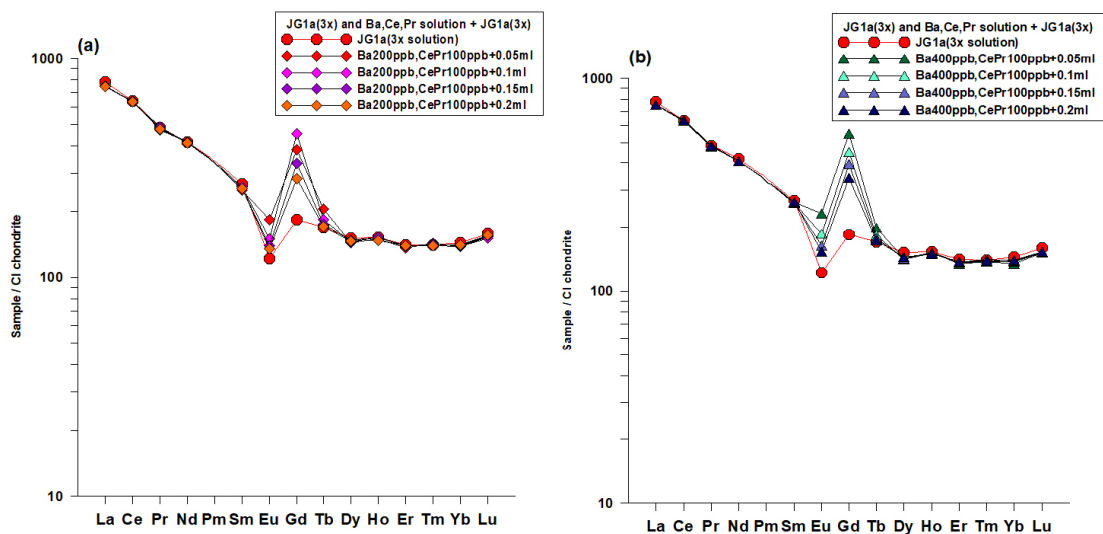


Fig. 1. CI Chondrite (McDonough and Sun, 1995) normalized REE patterns of JG1a-3x and JG1a-3x+Ba 200ppb, Ce 100ppb, Pr 100ppb Solution (a) and JG1a-3x and JG1a-3x+Ba 400ppb, Ce 100ppb, Pr 100ppb Solution (b).

않을 가능성을 지시해준다.

이 실험결과는 인위적으로 이러한 영향을 증가시켜 얻은 것이지만, 타 연구에서 동일한 현상이 일어나는 것으로 판단되는 분석 결과를 확인 할 수 있었다(Ok *et al.*, 2017). 그림 2a는 경 희토류(Light Rare Earth Elements, LREE) 함량이 많은 시료에서의 희토류 원소 분포 패턴이며(Ok *et al.*, 2017). 실험 결과

를 적용해보면 특히 Gd의 분석치가 실제 함량보다 높게 측정된 것으로 추정된다. LREE 원소와 중 희토류(Heavy Rare Earth Elements, HREE) 원소 간의 패턴 양상이 매끄럽게 이어져서 그림 2b와 같은 모습을 보여주어야 하는데 Gd의 분석치가 높게 측정이 되어 그래프 상에서 더욱 위쪽에 도시되어 전체적인 패턴 양상에 어긋나는 모습을 보여준다. 이는

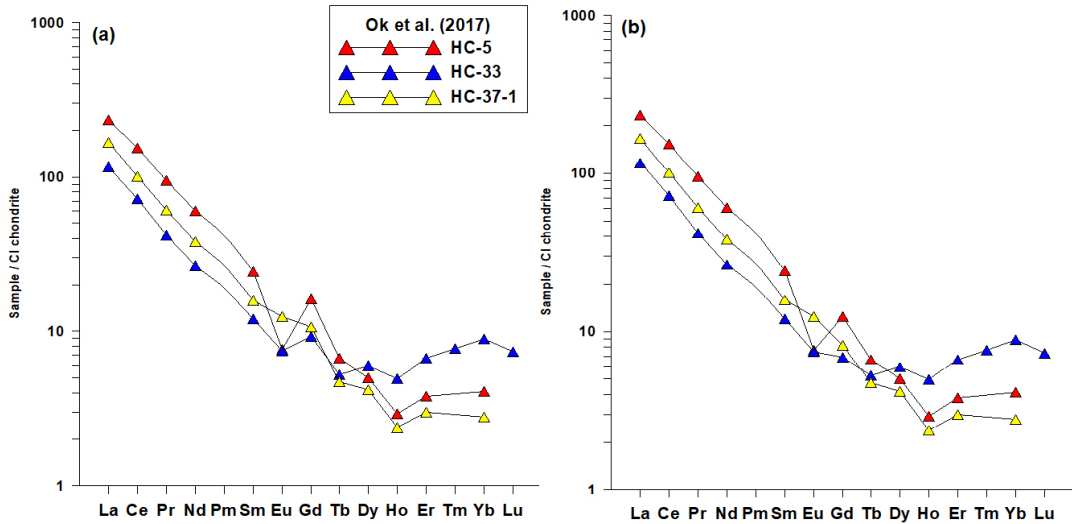


Fig. 2. CI Chondrite-normalized REE diagrams for high LREE content rock sample facies (Modified from Ok *et al.*, 2017). (a) is original data of Ok *et al.*, 2017. (b) is a graph drawn by calibrating the Gd data based on the Sm and Tb data by Ok *et al.*, 2017.

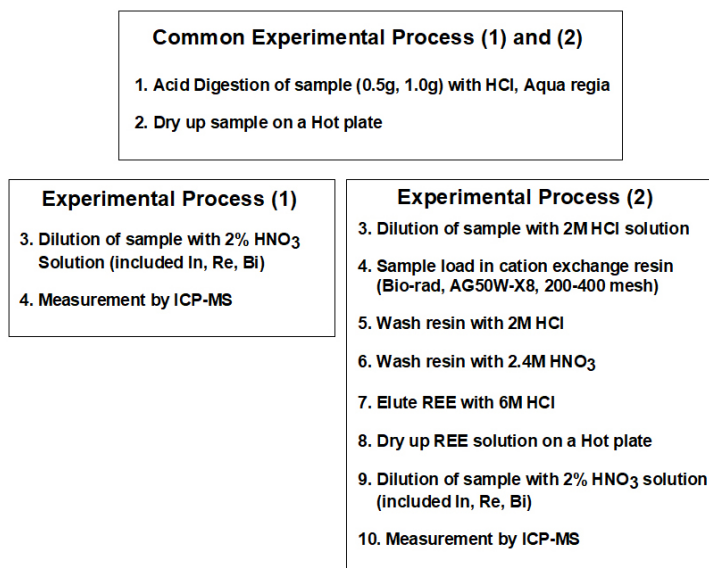


Fig. 3. Diagram of the Carbonate Reference Material Experimental process (1) and (2).

Table 5. Comparison of this studies with previous studies (Kawabe *et al.*, 1994; Dulski, 2001).

Element	Kawabe <i>et al.</i> (1994) ICP-AES	Dulski (2001) ICP-MS	This Work (Sep [*] , n=5 ^{**}) ICP-MS	This Work (No Sep., n=4) ICP-MS	Blank
	ppb (μg/kg)	ppb (μg/kg)	ppb (μg/kg)	ppb (μg/kg)	ppt (ng/kg)
Rb				64.3	<0.7
Sr				260000	<200
Ba			4325	407000	<3
La	101±6	107	91	80	<2
Ce	174±8	187	148	145	<3
Pr	24.6±3.4	23.6	18.4	18.2	<0.1
Nd	94.2±5.4	90.2	81.1	78.1	<0.5
Sm	19.7±2.0	18.5	18.9	16.1	<0.2
Eu	3.7±0.3	4.6	3.1	83.4	<0.1
Gd	19.7±0.8	21.4	20.6	18.6	<0.3
Tb		3.1	2.8	2.7	<0.07
Dy	19.7±0.1	20.0	18.1	17.4	<1
Ho	4.6±0.2	4.5	3.8	3.9	<0.04
Er	14.3±0.6	13.6	13.9	12.7	<0.2
Tm		2.0	1.9	1.7	<0.03
Yb	12.7±0.7	12.6	11.7	11.4	<0.1
Lu	2.05±0.05	2.0	2.2	2.0	<0.05

Sep=Separated

n=Number of experiments, Values represent the mean of each group and uncertainties are reported at 95% confidence interval of the mean

LREE, 특히 Ce의 산화물 및 수산화물의 간섭으로 Gd의 분석치가 높게 측정된 것으로 추정 할 수 있다 (Gd에 대응하는 간섭 화합물은 표 1 참조).

이 경우 Eu의 이상치를 계산에도 영향을 줄 수 있다. Eu 이상치는 다음 식과 같이 정의 된다(Hoskin and Schaltegger, 2003).

$$\text{Eu anomaly} = \frac{Eu}{Eu^*} = \frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N \times Gd_N}}$$

이 식에서 Eu는 시료의 Eu 측정치, Eu*는 시료의 Sm 과 Gd 측정치를 바탕으로 한 시료의 Eu의 추정치를 의미 한다. Eu_N, Sm_N, Gd_N은 각 원소들의 분석치를 CI Chondrite의 분석치(McDonough and Sun, 1995)에 규격화시킨 값을 의미한다. 그러므로 Gd의 분석치가 잘못 측정된다면 Eu 이상치를 해석하는 데에도 영향을 주게 된다는 것을 의미한다. 이

처럼 LREE 함량이 높은 시료를 측정 할 때에는 HREE 함량의 해석에 주의하여야한다는 것을 보여준다.

4.2 표준시료를 이용한 석회암 희토류 원소 분석 실험 결과 고찰

실험(1)과 실험(2)의 모든 과정에서 표준용액을 함께 측정 하였으며, 측정 결과는 내부표준원소와 표준용액 그리고 주변원소의 산화물 및 수산화물 생성을 이용하여 보정하였다. 이를 CI Chondrite 분석치에 규격화 시켜 도시하였으며 그 결과는 다음과 같다(그림 4; 표 5).

GSJ의 JLS-1과 JDo-1의 희토류 원소 함량 추천값이 표 2와 같이 주어져 있으나, 일반적으로 이 수치는 연구자들의 분석사례들과 상이한 값을 보이기 때문에 희토류원소의 대략적인 함량을 알고자 할 때에는 참고가 가능하나, 이 연구에서는 참고하기에 좋지 않다고 판단하였다. 이는 표준시료의 추천값을

정할 때 여러 기관의 의뢰를 통하여 얻은 데이터의 평균치로 정해지게 되는데, 석회암에서의 희토류 원소 분석시 여러 난점들로 인해 기관별로 분석이 올바른 절차로 이루어진 사례와 그렇지 않은 사례가 섞여 적절한 추천값이 선정되지 않았다고 생각되기 때문이다. 따라서 이 연구에서는 Kawabe *et al.* (1994) 와 Dulski (2000)의 데이터를 기준으로 참고하여 이 연구 결과와 비교하였다(그림 5; 표 5). 실험 방법(1)에서의 결과를 살펴보면 Eu 및 자연적으로 존재하지 않는 원소인 Pm을 제외한 13개 희토류 원소는 그 분석치가 타 연구 결과들과 잘 부합한다(그림 4, 그림 5). 이는 염산 및 왕수를 이용한 산 분해 과정과 분석 후 진행한 보정 과정이 잘 진행되었다는 것을 시사한다. 이와 더불어 JLS-1과 JDo-1의 REE 분포에서 일반적인 해수 및 석회암의 REE 분포 특징인 W-형 테트라드 효과(W-Curve Tetrad Effect)가 두드러지게 나타나는 것 역시 분석이 전체적으로 잘 진행되었다는 것을 시사한다(Masuda and Ikeuchi, 1979). 그러나 Eu의 분석치만 큰 오차를 보인다는 것은 Eu가 어떤 영향으로 인해 분석치에 오차가 발생하였다는 것을 시사한다. 이는 앞서 진행된 인공 시료를 통한 사전 실험에서 확인 할 수 있었던 현상이며, Ba 산화물 및 수산화물의 영향이 Eu의 측정치에 두드러지게 나타난 것이다. Ba 함량이 낮은 JDo-1는 타 연구 결과들과 비교하였을 때 그 함량과 패턴

이 비슷하며 분석이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 그러나 Ba 함량이 높은 JLS-1의 경우에는 앞서 기술한 여러 보정을 거쳤음에도 불구하고 Ba 산화물 및 수산화물이 다량 만들어져 Eu의 분석 결과에 큰 영향을 준 것으로 예상된다. JLS-1은 CI Chondrite치에 규격화 시켰을 때 Eu가 음(-)의 이상치(anomaly)가 나타나야 한다(Kawabe *et al.*, 1994; Dulski, 2001). 하지만 앞서 기술한 Ba의 산화물 및 수산화물의 간섭으로 인해 Eu의 분석치가 높게 측정되게 되며 그래프는 Eu의 양(+)의 이상(anomaly) 형태를 띠게 된다. 이는 석회암 희토류 패턴 해석 시에 큰 오류를 일으킬 수 있다.

석회암은 주로 해양 환경에서 형성되며, 생성 시에 해수의 화학 조성의 영향을 많이 받기 때문에 해수의 희토류 원소 패턴과 유사하다. 해수의 REE 패턴은 일반적인 경우 Eu의 음의 이상이 두드러지지만, 만약 열수 분출과 같은 Eu의 침전이 유리해지는 환경이 만들어지는 이벤트가 발생한다면 양의 이상 패턴이 나타날 수 있다(Klinkhammer *et al.*, 1983; Kurian *et al.*, 2008; Madhavaraju and Lee, 2009; Madhavaraju *et al.*, 2016). 따라서 석회암 REE 패턴에서 Eu는 음의 이상 및 양의 이상 두 가지 경우 모두 실제로 나타날 수 있는 패턴이기 때문에 분석이 제대로 이루어져야 정확한 해석이 가능하다.

실험 방법(1)에서는 Ba 제거가 이루어지지 않았

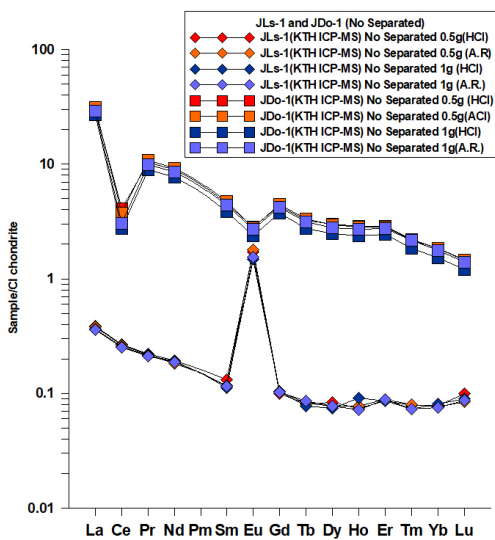


Fig. 4. CI Chondrite-normalized REE patterns of JDo-1 and JLS-1 obtained from Experimental process (1).

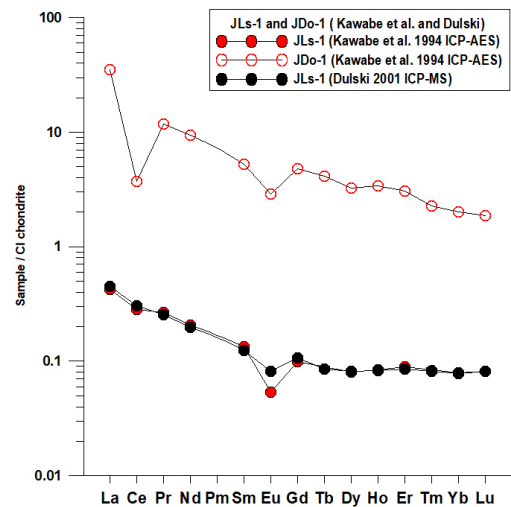


Fig. 5. CI Chondrite (McDonough and Sun, 1995) normalized REE patterns of JDo-1 and JLS-1 (Modified from Kawabe *et al.*, 1994; Dulski, 2001).

기 때문에 이러한 결과가 발생하는 것이며, 타 연구의 석회암 분석에서도 석회암 내 Ba 함량에 따라 충분히 이러한 현상이 발생할 수 있다. 실험 방법(2)의 결과를 보면 실험 방법(1)의 결과가 Ba 산화물 및 수산화물의 간섭 때문이라는 것을 좀 더 명확히 알 수 있다(그림 6). 그림 6은 실험방법 (2)로 진행된 실험 결과와 타 연구 사례 데이터를 함께 도시하였다. 실험방법 (2)에서는 양이온 교환 수지에 의해 Ba가 다량 제거되었다(표 5). 이로 인해 Eu의 분석 결과가 타 연구 결과들 및 석회암의 일반적인 REE 패턴에 부합하게 나온 것을 볼 수 있다. 이어서 그림 7은 첫 번째 방법으로 진행된 실험과 두 번째 방법으로 진행된 반복실험의 REE 및 Ba, Rb, Sr의 분석치들의 평균을 CI Chondrite에 규격화시킨 수치를 도시한 것이다(Rb와 Sr은 컬럼 분리 전 수치만 도시하였다). 실험(1)에 비해 실험(2)의 Ba 함량이 현저하게 낮아진 것이 그래프 상에서 특저하다. 이와 더불어 Eu의 분석치도 함께 낮아진 것을 확인할 수 있으며 이는 실제로는 Eu가 아닌 Eu 동위원소에 간섭을 주는 Ba 산화물 및 수산화물의 감소에 의한 결과임을 알 수 있다.

5. 요약 및 결론

이 연구에서는 석회암 내 REE 패턴 연구를 위한 분석법 개발을 위해 인공 시료 및 실제 시료를 통한 실험을 진행하였다.

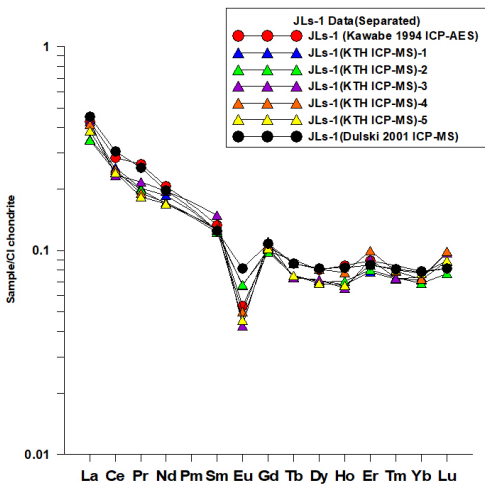


Fig. 6. CI Chondrite (McDonough and Sun, 1995) normalized REE patterns of JLS-1 obtained from Experimental process (2) compared with the data by Kawabe *et al.* (1994) and Dulski (2001).

인위적으로 제조된 시료 실험을 통해 ICP-MS를 이용한 REE 분석시에 측정 원소에 간섭하는 주변원소의 산화물 및 수산화물에 의한 간섭이 적은 경우는 보정이 가능하지만, 간섭이 클 경우에는 보정이 잘 이루어지지 않는 것을 확인할 수 있었다.

실제 시료에서의 이러한 가능성을 알아보기 위해 GSJ의 석회암 표준시료 JLS-1과 JDo-1를 사용하여 실험하였다. 그 결과 Ba 함량이 높은 JLS-1의 경우 실험 과정에서 Ba를 제거하지 않으면 Eu 이상 해석에 큰 오류를 일으킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 JLS-1 과 같이 Ba 함량이 높은 시료에 대한 희토류 원소 분석을 시행할 시에는 Ba 제거가 필수적으로 이루어져야 한다는 것을 확인하였다. 또한 인공 시료를 통한 실험과 실제 시료를 통한 실험 결과를 종합적으로 고찰해보았을 때 석회암 이외의 지질 시료의 경우에도 Ba의 함량에 따라 데이터해석에 충분한 영향을 미칠 수 있을 것으로 예상된다.

이 연구에서는 이러한 영향을 제거하기 위하여 소량의 탄산염암 시료를 사용하였고, 이를 양이온 교환 컬럼을 이용하여 주성분과 Ba를 제거시켰으며, 타 우수 연구 결과들과 부합하는 양질의 REE 데이터를 얻을 수 있다는 것을 확인하였다.

연구 결과, ICP-MS를 이용하여 석회암 시료의 REE

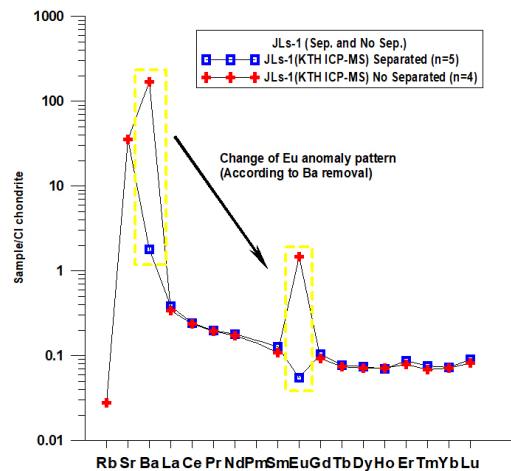


Fig. 7. CI Chondrite (McDonough and Sun, 1995) normalized Sr, Rb, Ba, REE patterns of JLS-1 from Experimental process (1) and (2). n means the number of repetitions of the experiment. Values represent the mean of each group and uncertainties are reported at 95% confidence interval of the mean. The change of Eu anomaly pattern was shown according to Ba removal.

함량을 분석하는 경우, 시료를 대량으로 녹이지 않고 소량만 쓰더라도 양질의 데이터를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 이 연구에서와 같이 소량을 사용할 경우 그만큼 주성분의 양이 적기 때문에 철공침법과 같은 사전 단계를 거치지 않아도 양이온 교환 수지를 채운 컬럼을 통해서 주성분과 Ba의 제거를 동시에 행할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 주성분과 Ba의 제거를 위해서는 그만큼 컬럼을 통과시키는 산의 양이 많아야 하기 때문에 다량의 산을 써야한다는 단점이 있다. 이와 관련된 부분은 분석자가 적절히 실험법을 변형하여 사용할 수 있으며, 중요한 점은 Ba의 제거가 확실하게 이루어져야 한다는 것이다.

앞에서 언급한 바와 같이 아직 국내 석회암에 대한 REE 분석 사례는 극히 적은 편이다. 그러나 이 기술보고의 결과를 적절히 활용하여 석회암내 REE 분석에 적용시킨다면, 국내에서도 연구자가 직접 양질의 석회암 내 REE 데이터를 얻을 수 있을 것이며, 이를 바탕으로 국내 석회암 내 REE 연구를 통한 고기후 및 고환경 연구 분야의 진전을 기대할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 주요사업인 '지구/우주의 진화과정해석을 위한 동위원소 및 미량원소 지구화학 프록시 개발(과제번호: 19-3119)'과제의 연구수행 일환으로 수행되었으며, 이에 사의를 표한다. 그리고 본 논문의 심사과정에서 세심하고 건설적인 조언을 해주신 익명의 심사위원 두 분께 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Bertram, C.J. and Elderfield, H., 1993, The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotope in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1957-1986.
- Dulski, P., 2001, Reference Materials for Geochemical Studies: New Analytical Data by ICP-MS and Critical Discussion of Reference Values. *Geostandards News Letter*, 25, 87-125.
- Elderfield, H. and Greaves, M.J., 1982, The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296, 214-219.
- Evans, H. and Giglio, J., 1993, Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry - A Review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 1-18.
- Fujino, O., Kitatani, M., Yoshida, T. and Umetani, S., 2007, Determination of Lanthanoids in Hard Tissues of Shellfish by ICP-MS with Solvent Extraction. *Bunseki Kagaku*, 56, 47-50 (in Japanese with English abstract).
- German, C.R. and Elderfield H., 1990, Rare earth elements in the NW Indian Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1929-1940.
- German, C.R., Masuzawa, T., Greaves, M.J., Elderfield, H. and Edmond, J.M., 1995, Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean: Cerium oxidation and the influence of hydrography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1551-1558.
- Hoskin, P.W.O. and Schaltegger, U., 2003, The composition of zircon and igneous and metamorphic petro-genesis. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 53, 27-62.
- Jenner, G.A., Longrich, H.P., Jackson, S.E. and Fryer, B.J., 1990, ICP-MS - a powerful tool for high-precision trace-element analysis in earth sciences: evidence from analysis of selected U.S.G.S. reference samples. *Chemical Geology*, 83, 133-148.
- Joosu, L., Lepland, A., Kreitsmann, T., Upraus, K., Roberts, N.M.W., Paiste, P., Adam, P. M. and Kirsimae, K., 2016, Petrography and the REE-composition of apatite in the Paleoproterozoic Pilgularvi Sedimentary Formation, Pechenga Greenstone Belt, Russia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 186, 135-153.
- Kamchenkov, S.M., 1957, Dispersed Elements abundance in sedimentary rock (working title). *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 8, No.11, 41-51 (in Japanese).
- Klinkhammer, G., Elderfield, H. and Hudson, A., 1983, Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. *Nature*, 305, 185-188.
- Kawabe, I., Inoue, T. and Kitamura, S., 1994, Comparison of REE analyses of GSJ carbonate reference rocks by ICP-AES and INAA: Fission and spectral interferences in INAA determination of REE in geochemical samples with high U/REE ratios. *Geochemical Journal*, 28, 19-29.
- Kawabe, I., Toriumi, T., Ohta, A. and Miura, N., 1998, Monoisotopic REE abundance in seawater and the origin of seawater tetrad effect. *Geochemical Journal*, 32, 213-229.
- Kim, T., Tanaka, T., Lee, S.-G., Han, S., Yoo, I.-S., Park, S.-B. and Lee, J.-I., 2014, Quantitative analysis of REEs in geological samples using ICP-MS: effect of oxide and hydroxide interference on REEs. Annual Joint Conference the Petrological Society of Korea and Mineralogical Society of Korea (Abstract), Busan, May 29-30, 29-30 p (in Korean)
- Kurian, S., Nath, B.N., Ramaswamy, V., Naman, D., Rao, T.G., Raju, K.K., Selvaraj, R.K. and Chen, C.T.A., 2008, Possible, detrital, diagenetic and hydrothermal

- sources for Holocene sediments of the Andaman back arc basin. *Marine Geology*, 247, 178-193.
- Lee, S.-G., Asahara, Y., Tanaka, T., Kim, N.H., Kim, K.H., Yi, K.W., Masuda, A. and Song, Y.S., 2010, La-Ce and Sm-Nd isotopic systematics of early Proterozoic leucogranite with tetrad REE pattern. *Chemical Geology*, 276, 360-373.
- Li, F., Webb, G.E., Algeo, T.J., Kershaw, S., Lu, C., Oehlert, A.M., Gong, Q., Pourmand, A. and Tan, X., 2019, Modern carbonate ooids preserve ambient aqueous REE signatures. *Chemical Geology*, 509, 163-177.
- Madhavaraju, J. and Lee, Y., 2009, Geochemistry of the Dalmiapuram Formation of the Uttatur Group (Early Cretaceous), Cauvery basin, southeastern India: implications on provenance and paleo-redox conditions. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26, 380-394.
- Madhavaraju, J., Loser, H., Lee, Y.I., Lozano, S. and Pi-Puig, T., 2016, Geochemistry of Lower Cretaceous limestones of the Alisitos Formation, Baja California, Mexico: Implications for REE source and paleo-redox conditions. *Journal of South American Earth Sciences*, 66, 149-165.
- Masuda, A. and Ikeuchi, Y., 1979, Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochemical Journal*, 13, 19-22.
- May, T.W. and Wiedmeyer, R.H., 1998, A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 19, 150-155.
- McDonough, W.F. and Sun, S.S., 1995, The Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223-253.
- McLaren, J.W., Beauchemin, D. and Berman, S.S., 1987, Application of isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of marine sediments. *Analytical Chemistry*, 59, 610-613.
- Noh, J.-H. and Oh, S.-J., 2005, Hydrothermal Alteration of the Pungchon Limestone and the Formation of High-Ca Limestone. *Journal of the Geological Society of Korea*, 41, 175-197 (in Korean with English abstract).
- Ok, E.-Y., Kim, J.-S. and Lee, S.-W., 2017, Petrology of the Syenites in Hapcheon, Korea. *The Journal of the Petrological Society of Korea*, 26, 13-43 (in Korean with English abstract).
- Pieprgras, D. and Jacobsen, S.B., 1992, The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 56, 1851-1862.
- Shaw, T.J., Duncan, T. and Schnetger, B., 2003, A Preconcentration/Matrix Reduction Method for the Analysis of Rare Earth Elements in Seawater and Groundwaters by Isotope Dilution ICP MS. *Analytical Chemistry*, 75, 3396-3403.
- Sholkovitz, E.R., Landing, W.M. and Lewis, B.L., 1994, Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 1567-1579.
- Stroh, A., Bea, F. and Montero, P.G., 1995, Ultratrace-level determination of rare earth elements, thorium, and uranium in ultramafic rocks by ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 1, 7-11.
- Stroh, A. and Vollkopf, U., 1993, Effects of Ca on instrument stability in the trace element determination of Ca rich soils using ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 14, 76-79.
- Tanaka, K. and Kawabe, I., 2006, REE abundance in ancient seawater inferred from marine limestone and experimental REE partition coefficients between calcite and aqueous solution. *Geochemical Journal*, 40, 425-435.
- Tanaka, K., Miura, N., Asahara, Y. and Kawabe, I., 2003, Rare earth element and strontium isotopic study of seamount-type limestones in Mesozoic accretionary complex of Southern Chichibu Terrane, central Japan: implication for incorporation process of seawater REE into limestones. *Geochemical Journal*, 37, 163-180.
- Toyama, K. and Terakado, Y., 2019, Estimation of the practical partition coefficients of rare earth elements between limestone and seawater: Discussion and application. *Geochemical Journal*, 53, 139-150.
- Wang, L., Hu, W., Wang, X., Cao, J. and Chen, Q., 2014, Seawater normalized REE patterns of dolomites in Geshan and Panlongdong sections, China: Implications for tracing dolomitization and diagenetic fluids. *Marine and Petroleum Geology*, 56, 63-73.
- Yi, J.-M., Kim, K.-H., Tanaka, T. and Iwao, K., 2000, REE and Sr isotopic compositions of carbonate pebbles in the phyllitic rocks of the Hwanggangni Formation, Okcheon zone. *Journal of the Geological Society of Korea*, 36, 257-278 (in Korean with English abstract).
- Yuan, L., Chi, G., Wang, M., Li, Z., Xu, D., Deng, T., Geng, J., Hu, M. and Zhang, L., 2019, Characteristics of REEs and trace elements in scheelite from the Zhuxi W deposit, South China: Implications for the ore-forming conditions and processes. *Ore Geology Reviews*, 109, 585-597.
- Zhang, K.J., Li, Q.H., Yan, L.L., Zeng, L., Lu, L., Zhang, Y.X., Hui, J., Jin, X. and Tang, X.C., 2017, Geochemistry of limestone deposited in various plate tectonic settings. *Earth Science Reviews*, 167, 27-46.
- Zhang, S. and Shan, X., 1997, The determination of rare earth elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Atomic Spectroscopy*, 18, 140-144.

Received : August 12, 2019

Revised : September 21, 2019

Accepted : October 7, 2019