

### INSTRUCTION

과거 지구 대기성분이 그대로 간직되어 있는 빙하는 지구상의 기후 환경 변화 기록의 저장소로써 수십 만 년 동안의 고기후와 대기 환경 변화를 복원할 수 있는 필수 연구 재료이다. 본 연구에서는 주상 눈시료 내 극미량으로 존재하며, 외부의 영향을 덜 받아 지화학적인 추적자로서 이상적으로 알려져 있는 희토류를 분석하였다. 강설 시료 내 희토류(Rare Earth Element, REE) 원소들의 농도는 대부분  $\text{pg g}^{-1}$  수준 이하로 매우 낮기 때문에 class 10을 유지하는 클린 벤치 내에서 시료의 전처리 작업을 수행하였다. 시료는 검출한계가 낮고, 정밀도가 좋아 적은 양의 시료로도 분석이 가능한 고분해능 유도 결합 플라즈마 질량 분석기 (High Resolution Induced Coupled Plasma Mass Spectrometry, Element2)를 이용하였다.

### MATERIALS AND METHOD

#### Snow pit sampling

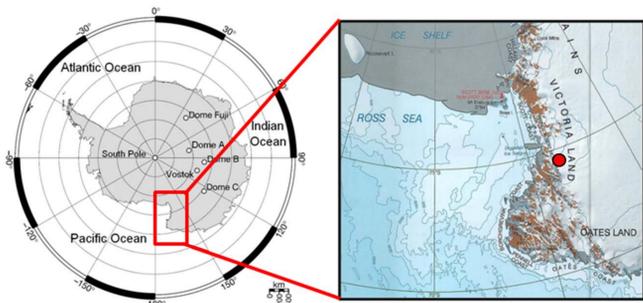


Figure 1. Map of Sampling site

시료는 2014년 하계기간에 장보고 과학기지 인근 테라노바 만(Terra Nova Bay, 이하 TNB) 일대의 Styx 지역 ( $163^{\circ}41.64'E$ ,  $73^{\circ}51.98'S$ ) 해발고도 1624m 지점에서 5 cm 간격으로 1.6 m 깊이의 주상 눈시료를 채취하였다. TNB 일대는 동남극과 서남극의 경계에 위치하고 있어 두 지역간 비교 연구가 가능할 뿐만 아니라 남극을 둘러싼 3대양 영향권 지역으로 연구하기 좋은 지역적 특성을 지니고 있다.

#### Laboratory condition

남극 강설시료에  $\text{pg g}^{-1} \sim \text{fg g}^{-1}$  수준의 극미량으로 존재하는 화학 성분의 농도를 정확히 측정하기 위해서는 시료를 채취 및 전처리 그리고 분석 과정에서 발생할 수 있는 인위적인 오염에 대한 제어가 필수적으로 요구된다. 분석 등 실험의 모든 과정은 청정실험실(Class 1000)에 설치된 청정부스 및 벤치(Class 10)에서 수행하였으며, 실험에 사용하는 Milli-Q는 석영 재질의 이중 증류 정제 장치(Milestone, DuoPUR)를 이용하여 끓는점 이하의 온도에서 두 번 더 증류하여 제조한 초순수를 사용하여 최소한의 바탕값이 검출되도록 하였다.

#### Instrumental Analysis

Table 1. Instrumental conditions and measurement parameters

Element2- APEX HF /ACM	
Sampler/skimmer cones	Ni sampler/skimmer cone (X type)
Sample injector	Sapphire injector
Spray chamber	PFA Teflon/cyclonic spray chamber
Nebulizer	PFA micro flow nebulizer ( $100 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )
RF power (W)	1250
Gas flow rates	
Cool ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	16.00
Auxiliary ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0.70-0.80
Sample ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0.80 - 0.90
Rinse out time (min)	3-5
Take-up time (sec)	60
Resolution	Low Resolution ( $\text{m} \cdot \Delta\text{m}^{-1}$ ) = 400

#### ▶APEX-HF/ACM system

간섭효과 최소화  
signal intensity 증가 및 안정화  
메모리 효과 감소  
Oxide formation 감소

### RESULT AND DISCUSSION

Table 2. Analytical results for river water SRMs with standard deviations

Element	Heimburger et al., 2013			This study		
	n	SLRS-5 ( $\text{pg g}^{-1}$ )	% RSD	n	SLRS-5 ( $\text{pg g}^{-1}$ )	% RSD
La	6	$196 \pm 11$	0.4	21	$199 \pm 17$	8.6
Ce	6	$236 \pm 16$	1.3	18	$243 \pm 19$	7.6
Pr	6	$46.9 \pm 2.5$	1.2	21	$49 \pm 2.6$	5.3
Nd	6	$185 \pm 20$	2	21	$195 \pm 8.4$	4.3
Sm	6	$32.4 \pm 3.3$	2.2	18	$31.5 \pm 3.1$	9.9
Eu	6	$5.6 \pm 1.4$	2.3	14	$6.0 \pm 0.5$	8.7
Gd	6	$24.9 \pm 3.0$	2.8	21	$24.9 \pm 2.5$	10.2
Tb	6	$3.2 \pm 0.6$	2.5	14	$3.3 \pm 0.2$	6.8
Dy	6	$18.2 \pm 2.5$	0.8	16	$19.2 \pm 0.5$	2.8
Ho	6	$3.6 \pm 0.5$	2.3	14	$3.7 \pm 0.2$	4.5
Er	6	$10.5 \pm 1.0$	2.5	21	$10.5 \pm 0.6$	5.9
Tm	6	$1.3 \pm 0.3$	2.4	14	$1.7 \pm 0.3$	17.1
Yb	6	$9.3 \pm 0.7$	3.2	18	$9.7 \pm 0.8$	8.7
Lu	6	$1.5 \pm 0.2$	2.3	14	$1.4 \pm 0.4$	27.2

Table 3. Concentrations of REE in samples

isotope	LOD ( $\text{pg g}^{-1}$ )	min ( $\text{pg g}^{-1}$ )	max ( $\text{pg g}^{-1}$ )	mean ( $\text{pg g}^{-1}$ )
<sup>139</sup> La	0.004	0.273	30.831	7.713
<sup>140</sup> Ce	0.008	0.501	59.154	15.652
<sup>141</sup> Pr	0.003	0.062	6.318	1.709
<sup>146</sup> Nd	0.004	0.231	24.677	6.338
<sup>147</sup> Sm	0.004	0.037	4.201	1.074
<sup>153</sup> Eu	0.003	0.005	1.077	0.240
<sup>158</sup> Gd	0.004	0.031	3.869	0.953
<sup>159</sup> Tb	0.001	0.005	0.630	0.134
<sup>164</sup> Dy	0.004	0.031	3.227	0.691
<sup>165</sup> Ho	0.002	0.003	0.730	0.138
<sup>169</sup> Tm	0.004	0.006	0.289	0.057
<sup>172</sup> Yb	0.006	0.010	1.799	0.313
<sup>175</sup> Lu	0.003	0.007	0.283	0.052

SLRS-5. River Water Certified Reference Material

#### Seasonal variation

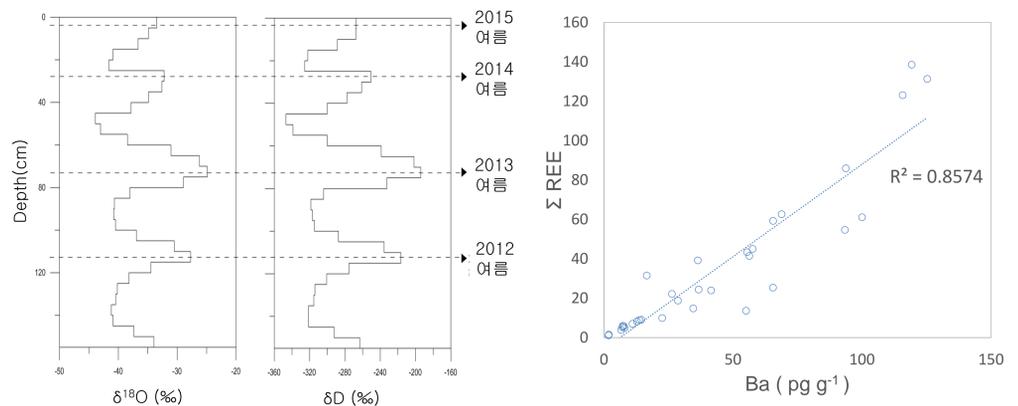


Figure 3. Seasonal variation from  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  concentrations

Figure 4. Correlations between sum REE and Ba concentrations

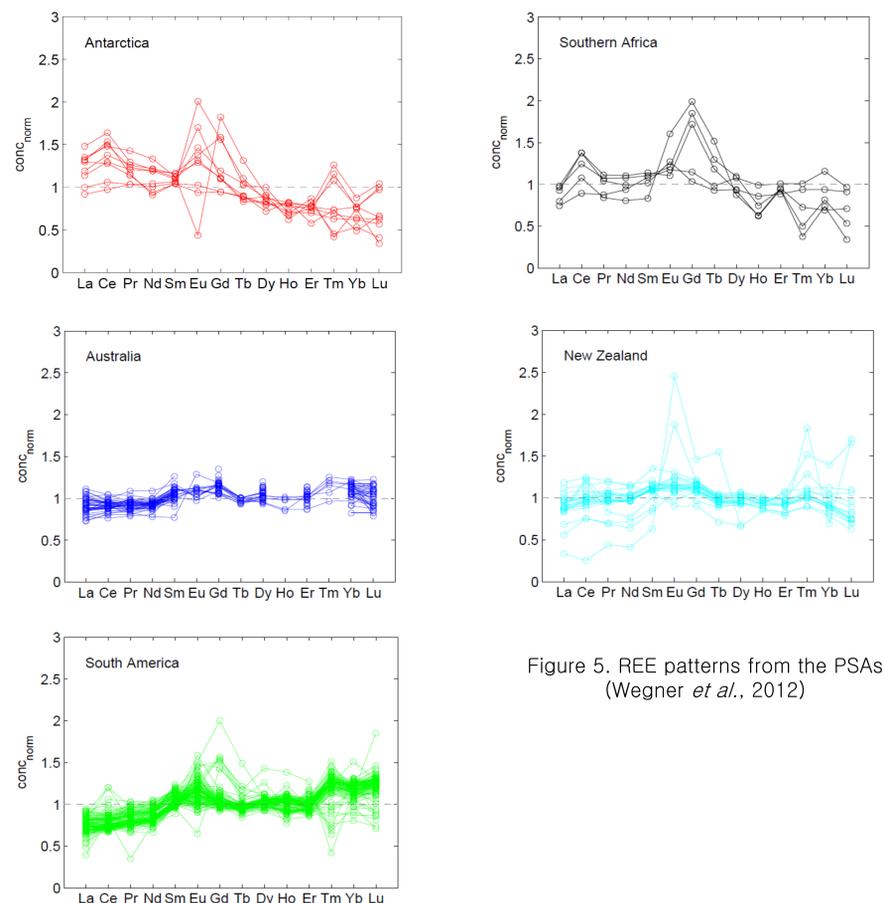


Figure 5. REE patterns from the PSAs (Wegner et al., 2012)

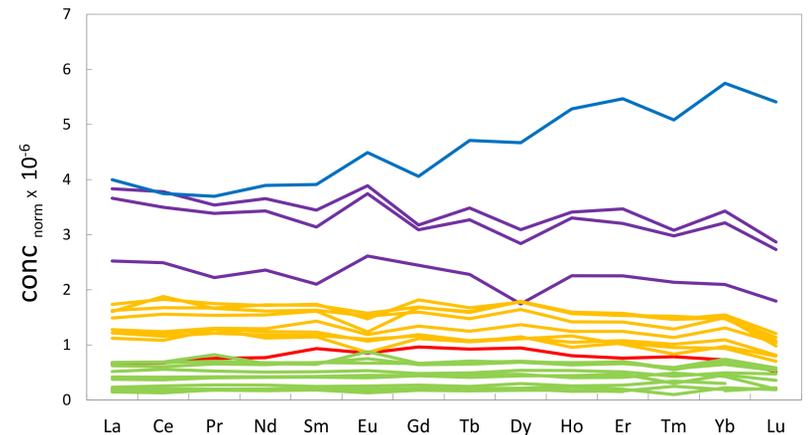


Figure 6. The UCC normalized REE patterns (UCC, Rudnick and Gao, 2005)

### REFERENCES

1. A. Heimburger, M. Tharaud, F. Monna F, R. Losno, SLRS-5 Elemental Concentrations of Thirty-Three Uncertified Elements Deduced from SLRS-5/SLRS-4 Ratios. Geostandards and geoanalytical research 37 (2013) 77-85.
2. Rudnick, R. L. and Gao, S. Composition of the continental crust. Treatise on Geochemistry 3 (2005) 1-64.
3. A. Wegner, P. Gabrielli, D. Wilhelms-Dick, U. Ruth, M. Kriews, P. De Deckker, C. Barbante, G. Cozzi, B. Delmonte, H. Fischer. Change in dust variability in the Atlantic sector of Antarctica at the end of the last deglaciation. Climate of the Past 8 (2012) 135-147.