BSPE15150-097-4

공동광자감쇠분광법을 이용한 빙설 시료의 $\delta^{17}O$ 정밀 분석법 개발

Precise determination of $\delta^{17}O$ in ice and snow samples using cavity ring-down specteoscopy

KOPRI
극지연구소

2016.4.30.

한 국 해 양 과 학 기 술 원
부 설 극 지 연 구 소

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “공동광자감쇠분광법을 이용한 빙설 시료의 $\delta^{17}O$ 정밀 분석법 개발”과제의 최종 보고서로 제출합니다.

2016. 4.

연 구 책 임 자 : 한 영 철

참 여 연 구 원 : 허 순 도

“ : 홍 상 범

KOPRI 극지연구소

보고서 초록

과제관리번호	PE15150	해당단계 연구기간	2015. 3. 1 부터 2016. 2. 29 까지	단계 구분	1 / 1
연구사업명	중 사 업 명	창의연구사업			
	세부사업명	신진연구원 지원사업			
연구과제명	중 과 제 명				
	세부(단위)과제명	공동광자감쇠분광법을 이용한 빙설 시료의 $\delta^{17}O$ 정밀 분석법 개발			
연구책임자	한영철	해당단계 참여연구원수	총 : 3 명 내부 : 3 명 외부 : 명	해당단계 연구비	정부: 직접비 30,000 천원 기업: 천원 계: 48,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	극지연구소 기후변화연구부		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위 탁 연 구	연구기관명 :		연구책임자 :		

요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)	보고서 면수	27

- 물안정동위원소비는 지난 수십 년 동안 물 순환 연구에 활발하게 활용되어왔다. 특히 대부분이 물로 이루어져 있는 극지역에서 물안정동위원소비는 해당 지역 연구에 크게 기여해왔다.
- 현재까지 물안정동위원소비 연구는 주로 물의 $\delta^{18}O$, δD 조성에 초점을 맞춰왔고, $\delta^{17}O$는 ^{17}O의 낮은 존재비로 인하여 극히 드물게 활용되어 왔다.
- 최근 레이저 기반의 분석기술 발달로 물 시료로부터 $\delta^{17}O$ 분석이 가능하게 되었고, 이를 활용한 연구가 시작되고 있다.
- 본 연구에서는 공동광자감쇠분광법을 활용하여 빙설시료의 $\delta^{17}O$ 분석법을 개발하였고 이를 극지 빙설시료에 적용하였다.
- 본 연구에서 개발된 분석법의 일반적인 정밀도는 10 per meg이하였고, 정확도를 검증하였다.
- 분석법 개발이 완료됨에 따라 향후 관련 극지 연구와 더불어 물 순환을 다루는 타 연구 분야에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

KOPRI 극지연구소

색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	물안정동위원소, CRDS, $d^{17}O$, ^{17}O 과잉값, 레이저
	영 어	Stable Water Isotope, CRDS, $d^{17}O$, ^{17}O excess, laser

요 약 문

Ⅰ. 제 목

공동광자감쇠분광법을 이용한 빙설 시료의 $\delta^{17}O$ 정밀 분석법 개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구의 목표는 공동광자감쇠분광법을 이용하여 $\delta^{17}O$ 정밀 분석법을 개발하고 이를 극지 빙설시료에 적용하는 것이다. 물안정동위원소비는 지난 수십 년 간 지구상에서 순환하는 물(hydrological cycle)을 연구하기 위한 도구로 널리 활용되어 왔다. 지금까지는 주로 $\delta^{18}O$, δD, 중수소과잉(Deuterium excess)이 사용되어 왔으나 최근 분석법의 발달로 $\delta^{17}O$을 활용한 연구가 증가하고 있다. 특히 최근 레이저기반 분석법의 발달로 보다 손쉽게 $\delta^{17}O$분석이 가능해졌다. 극지 빙설시료의 $\delta^{17}O$ 분석 결과는 기존에 $\delta^{18}O$, δD 자료가 주지 못한 정보를 추가로 제공하여 극지역 물순환 연구에 기여할 것으로 기대된다.

KOPRI 극지연구소

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

- 공동광자감쇠분광법을 사용하여 $\delta^{17}O$ 분석법을 최적화
- 자체 표준물질 제조하고 ^{17}O-excess 측정
- 타 연구기관과 분석 결과 교차 검증
- 남극 빙설 시료 분석과 결과 해석

Ⅳ. 연구개발결과

- 분석장비(L2140-i, Picarro)의 정밀도 테스트 결과를 바탕으로 분석법 최적화
- 잔류효과에 대하여 적절한 대처법 포함
- 표준물질(GISP)에 대한 기존 연구결과와 비교, 타 연구기관과 분석 결과 교차 검증을 수행하여 분석법 검증
- 남극 빙설 시료에 적용

Ⅴ. 연구개발결과의 활용계획

- 향후 빙하코어 등의 극지 빙설 시료에 적용
- 물 순환을 다루는 타 연구 분야에 대한 적용 가능성 모색

S U M M A R Y

I. Title

Precise determination of $\delta^{17}O$ in ice and snow samples using cavity ring-down spectroscopy

II. Purpose and Necessity of R&D

The main purpose of this research is to develop the method for precise determination of $\delta^{17}O$ using cavity ring-down spectroscopy and to apply this method to polar ice and snow samples. Stable water isotope ratios have been widely used as a tool to study the hydrological cycle of Earth over the last several decades. $\delta^{18}O$, δD and Deuterium have been mainly employed, and the use of $\delta^{17}O$ is recently increasing in virtue of developing analytical methods. Notably, the improvement of laser-based measurement technique enabled $\delta^{17}O$ determination to be performed with relative ease. We expect that $\delta^{17}O$ data determined from polar ice and snow can offer new information that could not be given by $\delta^{18}O$, δD and contribute to researches on the hydrological cycle in polar regions.

KOPRI 극지연구소

III. Contents and Extent of R&D

- Optimizing the analytical method for $\delta^{17}O$ using cavity ring-down spectroscopy
- Developing in-house standard and determining its ^{17}O-excess
- Inter-laboratory comparison
- Application to Antarctic ice and snow samples & interpretation

IV. R&D Results

- Analytical method is optimized based on the precision test on L2140-i (Picarro)
- The method deals with memory effects.
- The method is verified by comparing the result of a reference material (GISP) to the literature values and by inter-laboratory comparison with the in-house standard
- The method is applied to antarctic ice and snow samples

V. Application Plans of R&D Results

- The method will be applied to polar ice and snow including ice cores.
- A expansion of its application to other research area dealing with the hydrological cycle will be attempted.

C O N T E N T S

Chapter 1 Introduction
1.1 Research necessity
1.2 Research purpose and scope

Chapter 2 State of the research
1.1 Status in Korea
1.2 Status in other countries

Chapter 3 Research process and results
3.1 Optimization of methodology
3.2 Development of an in-house standard
3.3 Inter-laboratory comparison
3.4 Applications

Chapter 4 References

KOPRI
극지연구소

목 차

제 1 장 서론
1.1절 연구개발의 필요성
1.2절 연구 목표 및 범위

제 2 장 국내외 기술개발 현황
2.1절 국내 연구 수준
2.2절 국외 연구 현황

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과
3.1절 분석법 최적화
3.2절 자체 표준물질 개발
3.3절 분석 결과 교차 검증
3.4절 분석법 적용

제 4 장 참고문헌

KOPRI
극지연구소

본 문

제 1 장 서론

1.1절 연구개발의 필요성

물은 인류 생존에 필수적인 물질로서, 물의 전 지구적 순환을 이해하는 것은 매우 중요한 연구 분야이다. 물안정동위원소비는 물 연구에 있어서 지난 수십 년 간 널리 활용되어 왔다. 특히 극지역 빙하 형성 과정을 이해하고 빙하 코어로부터 과거 기후와 그 변화를 복원할 때 기초적인 자료로 활용되어 왔다. 극지연구소는 국내에서 유일하게 빙설 연구에 특화된 연구 기관으로서 빙설의 대부분을 구성하는 물에 대한 연구를 선도할 필요가 있다.

물동위원소비를 활용한 물 연구는 대부분 수소(^{1}H)와 중수소(^{2}H 또는 D)의 비인 δ^{2}H와 산소-18(^{18}O)과 산소-16(^{16}O)의 비인 δ^{18}O을 보편적으로 사용하여 왔다. 반면에 산소-17(^{17}O)과 산소-16(^{16}O)의 비인 δ^{17}O는 자연상에 존재하는 ^{17}O의 양이 극히 적어 매우 정밀한 분석을 필요로 하여 선도적인 일부 국외연구팀에서만 활용하고 있으며, 국내에서는 활용된 바가 없다.

물 시료의 안정동위원소비 측정에는 전통적으로 질량분석법(Isotope Ratio Mass Spectrometry; IRMS)이 널리 사용되어 왔으나, 최근에는 레이저기반의 분석기술(Isotope Ratio Infrared Spectroscopy; IRIS)의 발달로 IRIS가 IRMS를 대체하는 추세이다. 현재 극지연구소에는 IRIS법 가운데 하나로 물안정동위원소비를 측정하는 공동광자감쇠분광기(Cavity Ring-Down Spectroscope; CRDS)를 운용하고 있다. 이 중 최근에 도입된 CRDS(모델명 L2140-i, Picarro, USA)는 δ^{2}H, δ^{18}O과 더불어 δ^{17}O 분석이 가능하다. 따라서 앞으로 CRDS로 물의 δ^{17}O를 분석하고 이를 활용하는 연구가 활발해질 것으로 예상된다. 실제로 CRDS가 개발되어 상용화 된 후 이를 사용하여 δ^{2}H, δ^{18}O를 측정하고 연구에 활용하는 사례가 점차 증가해 왔고 국내에서도 확대되고 있다. 그러나 현재까지 CRDS를 활용한 δ^{17}O 분석은 분석법이 확립되어 있지 않고 개발 단계에 있다.

물의 δ^{17}O 조성은 기존에 δ^{2}H, δ^{18}O 자료가 주지 못한 정보를 추가로 제공할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 CRDS를 사용하여 δ^{17}O 정밀 분석법을 확립하면 이를 빙설 연구와 더불어 물 순환과 연관된 타 연구·산업 분야에도 활발하게 활용할 수 있을 것으로 기대된다. 아울러 장보고과학기지 준공, 전 지구적 기후 변화로 인하여 극지환경과 그 변화에 대한 국민적 관심사가 높아지고 있는 가운데 남극 대륙 표면의 대부분을 차지하는 빙설과 그 주 구성물질인 물에 대한 연구는 대중에게 쉽게 어필할 수 있는 연구 주제이다.

KOPRI 극지연구소

1.2절 연구 목표 및 범위

본 연구의 목표는 CRDS를 이용하여 물 시료의 $\delta^{17}O$값을 정밀하게 분석하는 방법을 개발하고, 이를 극지 빙설시료에 적용하는 것이다.

위 연구 목표를 달성하기 위하여 다음 항목을 연구 범위로 하였다.

- 다양한 조건에서 분석을 수행하여 분석 조건을 최적화
- 내부 표준물질을 제조하고 그 동위원소비 측정
- 내부 표준물질에 대하여 타 연구기관과 분석 결과 교차 검증
- 남극 빙설 시료 분석과 결과 해석

KOPRI
극지연구소

제 2 장 국내외 기술개발 현황

2.1절 국내 연구 수준

극지연구소에는 2016년 현재 총 세 대의 CRDS가 도입되어 물시료의 δ^2H, $\delta^{18}O$ 분석에 운용되고 있고, 이들을 활용하여 여러 연구가 시도되어 왔다. 특히 빙하 코어의 깊이-연대 관계를 규명하는 데에 주로 활용되어 왔다(그림 1). $\delta^{17}O$의 경우 이를 주로 $\delta^{18}O$에 대한 과잉값(excess-^{17}O)으로 활용하는데, 일반적으로 δ^2H, $\delta^{18}O$에 비하여 그 변동폭이 약 1,000배가량 낮아 분석이 어려우며 국내에는 관련 연구가 전무하다. 최근에 극지연구소에서 도입한 L2140-i(Picarro, USA) 모델은 기기의 성능 상으로는 $\delta^{17}O$ 분석이 가능하나 시료의 특성과 분석 목적에 따라 정밀도, 정확도에 대한 검증과 함께 분석 방법의 최적화가 필요하다.

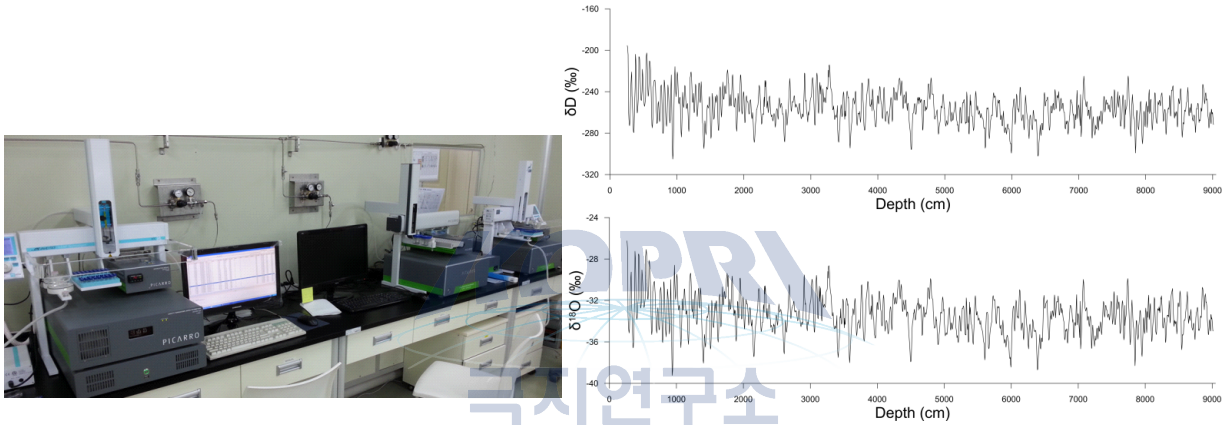

그림 1. (좌)극지연구소에 도입되어 운용중인 공동광자감쇠분광기(CRDS). (우)CRDS를 이용한 그린란드 NEEM 천부빙하코어의 δ^2H(=δD), $\delta^{18}O$ 분석 결과

2.2절 국외 연구 현황

$\delta^{17}O$를 물순환 연구 분야에 처음으로 활용한 사례는 Luz and Barkan (2010)에서 찾을 수 있다(그림 2). Luz and Barkan (2010)은 지구상의 강수가 갖는 평균적인 $\delta^{17}O$와 $\delta^{18}O$ 조성을 하나의 직선으로 표현할 수 있고(Global Meteoric Water Line), 이 직선에서 벗어난 정도를 ^{17}O-excess(=ln($\delta^{17}O$+1)-0.528($\delta^{18}O$+1))로 표현할 때 ^{17}O-excess값은 수증기 기원지의 습도에 좌우된다고 제안하였다. 이는 기존에 Deuterium Excess(D-excess = 8δD - $\delta^{18}O$)가 수증기 기원지의 온도·습도 모두에 영향을 받는 것과 비교할 때, 보다 정확한 수증기 기원지의 정보를 제공할 수 있다는 데에 의의가 있다.

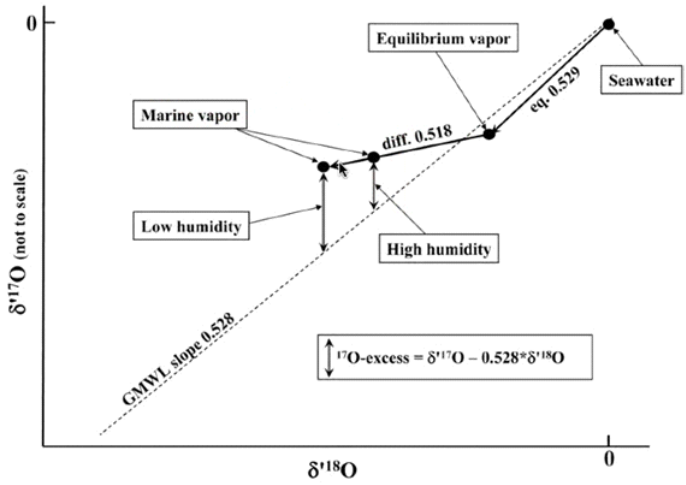

그림 2. Luz and Barkan (2010)

최근 들어 극지 시료의 $\delta^{17}O$값을 정밀 분석하여 이를 활용한 연구 결과들이 발표되고 있다. 예를 들어 Winker et al. (2013)은 남극 Vostok 강설 시료의 $\delta^{17}O$값을 측정하여 관찰한 높은 ^{17}O-excess 값을 성층권 수분의 유입으로 설명하였다. Schoenemann et al. (2014)는 서남극 WAIS Divide 빙하 코어에서 ^{17}O-excess를 측정하여 빙하기-간빙기 사이에 변동을 확인하였고 이를 당시 해빙 면적 변화로 해석하였다(그림 2). Pang et al. (2015)는 남극 중산기지로부터 Dome A에 이르는 경로상에서 표층 눈시료의 ^{17}O-excess를 측정하여 공간적인 변화를 확인하였다(그림 3).

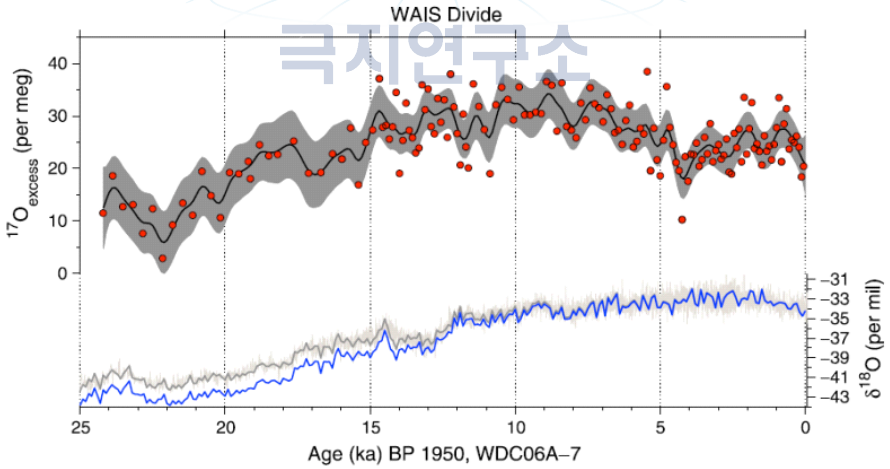

그림 2. 서남극 WAIS Divide 빙하코어의 $\delta^{17}O$ 과잉값 분석 예 (Schoenemann et al., 2014)

위 연구들은 IRMS법으로 $\delta^{17}O$값을 측정하였다. Steig et al. (2014)는 CRDS(L2140-i, Picarro)를 사용하여 남극 빙하 시료의 $\delta^{17}O$을 측정하였고 IRMS에 근접한 정확도와 정밀도를 얻었다(그림 3).

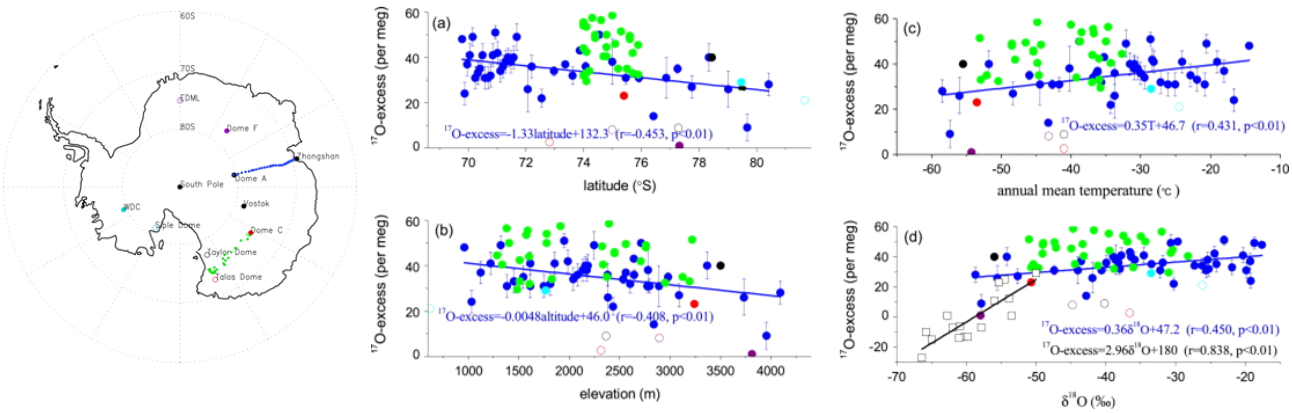

그림 3. 남극 중산기지로부터 Dome A에 이르는 경로상의 표층 눈 ^{17}O-excess값의 공간적 변화(Pang et al., 2015)

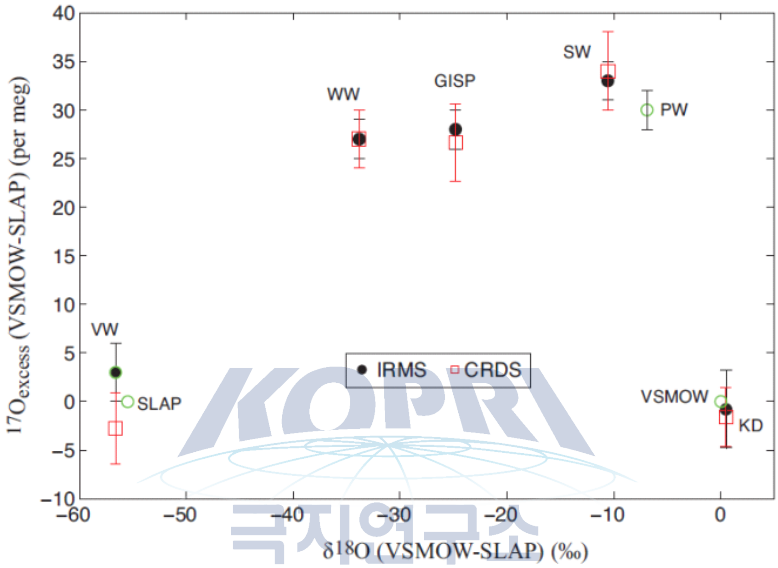

그림 3. 질량분석(IRMS)과 공동광자감쇠분광법(CRDS)의 δ^{17}O 과잉값 분석능 비교(Steig et al., 2014)

CRDS는 IRMS에 비하여 경제적이고 유지보수가 용이하며 시료의 전처리가 간편하여 향후 질량분석법을 대체할 것으로 보인다. 아울러 CRDS 분석을 활용한 δ^{17}O 연구가 크게 증가할 것으로 추측된다.

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

3.1절 분석법 최적화

1. 정밀도·정확도 개선

가. 정밀도 측정

기기의 ^{17}O-excess에 대한 정밀도를 아래와 같이 측정하였다. 본 기기가 향후 극지 빙설 시료 분석에 주로 사용될 것이므로 남극 GV7에서 얻은 융설수(snowmelt)를 시료로 사용하였다. Picarro사의 CRDS 초기모델은 액상 시료를 기화시켜 이송시키는 기화기(vaporizer)의 온도로 140℃를 사용하였으나, 전기부품의 수명이 고온에 의하여 단축되는 단점 때문에 최근에는 110℃를 추천하고 있다. 본 실험은 두 조건 모두에서 진행하였다. 분석 조건은 표1, 결과는 그림 4와 같다.

변수	설정값
기화기(vaporizer) 온도	110℃, 140℃
시료	남극 GV7의 융설수(snowmelt)
분석 횟수	300회(injections) (9min/injection)
총 소요시간	각 기화기 온도별로 45시간

표 1. 정밀도 테스트 분석 조건

KOPRI 극지연구소

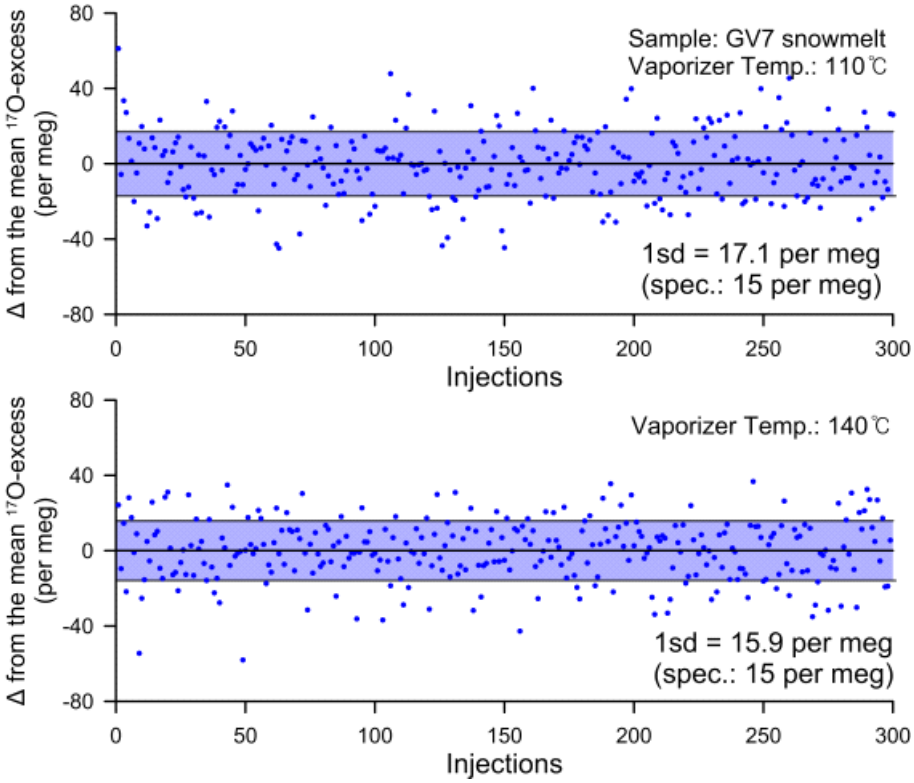

그림 4. 기기 정밀도 측정 결과

동일한 시료를 300회 분석한 결과 ^{17}O-excess값의 표준 편차가 110℃에서 17 per meg, 140℃에서 16 per meg으로 서로 비슷하였다. 이들은 장비의 스펙으로 기재된 15 per meg보다 다소 큰 값이나 용인할 수준이라 사료된다.

나. 시료 분석 횟수에 따른 정밀도 변화

위 테스트 결과를 바탕으로 하나의 시료 분석에 적절한 분석(injection) 횟수를 결정하기 위하여 분석 횟수와 내부정밀도(internal precision)의 관계를 계산하였다(그림 5).

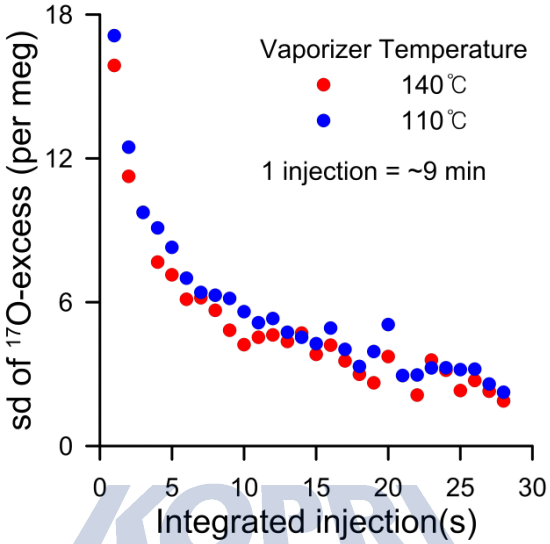

그림 5. 여러 번의 분석을 하나의 값으로 평균(integrated injection)하였을 경우 평균값의 표준편차

그림 5는 여러 번의 분석을 평균하였을 경우 이들 평균값의 표준편차가 어떻게 변화하는지 보여준다. y축은 각 분석값들을 x축의 분석 횟수만큼 하나로 묶어 1개의 평균값으로 나타내었을 때 이 평균들 사이의 표준편차를 나타낸다. 따라서 표준오차(standard error, SE)에 해당하며 $SE=sd\cdot(n)^{-0.5}$ 식(n은 분석 횟수)에 의하여 근사할 수 있다. 두 온도 조건 모두에서 8회 이상 분석하였을 경우 6 per meg 이하 수준의 정밀도(internal precision)를 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 예를 들어 110℃ 조건에서 8회 분석할 경우 측정된 정밀도는 6.3 per meg이었다. 이를 표준오차 식을 이용하여 계산할 경우 SE = 17.1 per meg × $8^{-0.5}$ = 6.1 per meg으로 측정값에 근사한다.

다. 검정곡선의 오차에 따른 불확도 증가

기기에서 얻은 동위원소비 결과는 동위원소비 조성이 알려진 물질을 분석하여 보정할 필요가 있다. 시료의 분석 결과를 이에 대하여 상대적인 값으로 표현하는 것이 일반적이다(Schoenemann et al., 2014). 즉, 물안정동위원소 표준물질인 VSMOW와 SLAP을 사용하여 δ^{18}O와 δ^{17}O의 검정곡선을 각각 그린 후 시료의 분석결과를 이 검정곡선을 사용하여 보정한

후 보정된 동위원소비를 바탕으로 ^{17}O-excess를 계산한다. VSMOW와 SLAP의 알려진 δ^{17}O값은 두 표준물질의 ^{17}O-excess 값을 0으로 만드는 값에 근사하는 것으로 알려져 있다.

검정곡선을 얻기 위하여 두 표준물질을 분석할 때에도 오차가 발생하므로 시료 분석결과의 최종 오차는 시료 분석값의 오차와 검정곡선이 갖는 오차를 포함하게 된다. 이 오차를 산출하기 위하여 몬테카를로(Monte-Carlo)법을 사용하였다. 몬테카를로법에 사용한 변수는 표 2와 같다. δ^{18}O의 표준편차를 0.035‰로 설정하였다. 이 값은 그림 4의 실험 당시에 얻은 0.028‰의 값보다 다소 큰 값이나, 기기 상태가 최적이 아닐 경우에도 충분히 다다를 수 있는 정밀도 값을 사용하였다. δ^{17}O의 표준편차는 그림 4의 실험 당시에 얻은 δ^{18}O와 δ^{17}O의 관계를 바탕으로 δ^{18}O의 표준편차를 1.1로 나누어 설정하였다. 위 표준편차 조건을 갖는 난수를 VSMOW, SLAP에 대하여 각각 생성하고, GISP를 가상의 시료로 가정하여 이에 대한 난수 역시 생성하였다. 이 때 그림 4의 실험 시 얻은 δ^{18}O와 δ^{17}O의 상관계수(0.782; 그림 6)를 고려하여 이 조건을 만족하는 난수를 생성하였다. 이렇게 생성한 난수를 다양한 분석 횟수를 가정하여 평균하고, VSMOW-SLAP로 얻은 검정곡선에 GISP 분석값을 보정하였다. 이를 10,724회 반복한 후 이들의 표준편차를 계산하였다(그림 7). 이렇게 계산한 표준편차는 시료 분석 결과가 갖는 외부 재현성(external reproducibility)의 대푯값으로 볼 수 있다.

변수	설정	비고
sd of δ^{18}O	0.0350‰	
sd of δ^{17}O	0.0318‰	sd of δ^{18}O / 1.1
r of δ^{18}O vs δ^{17}O	0.782	그림 6
n of Monte-Carlo simulation	10,724	

표 2. 몬테카를로법에 사용한 변수와 설정값

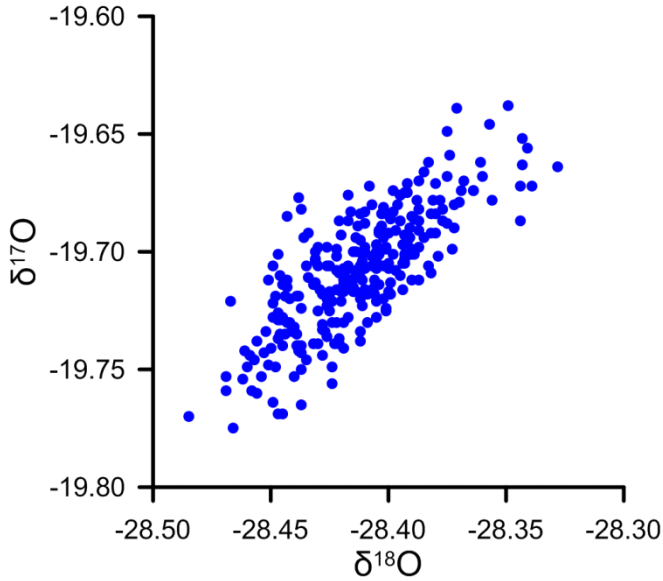

그림 6. 그림 4의 110℃조건에서 얻은 결과의 δ^{18}O vs δ^{17}O 그래프

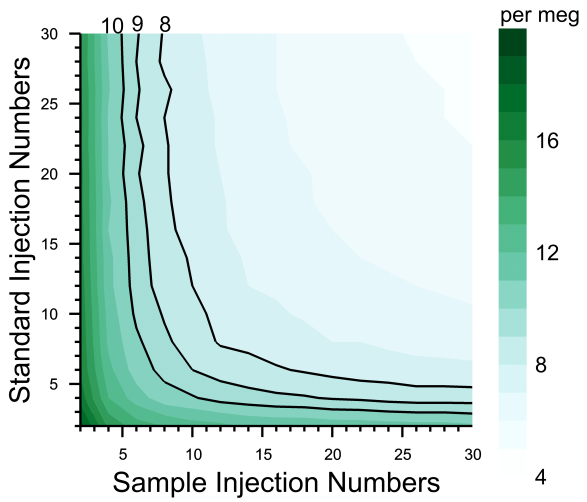

그림 7. 분석 결과값을 VSMOW-SLAP 검정 곡선을 사용하여 보정하는 경우 결과값이 최종적으로 갖는 불확도. 검정 곡선의 오차 때문에 그림 5의 값에 비하여 불확도가 증가하게 된다.

몬테카를로법의 결과는 그림 7에 표현되어 있다. x축은 시료의 분석횟수를 의미하고 y축은 VSMOW와 SLAP 각각의 분석횟수를 의미한다. 검정곡선의 오차 때문에 그림 5와 비교할 때 오차가 증가하는 것을 볼 수 있다. 위 그림을 통하여 목표하는 외부 재현성에 도달하기 위하여 필요한 분석횟수를 결정할 수 있다. 예를 들어, 8 per meg의 외부 재현성을 얻기 위하여서는 표준물질과 시료 모두 약 10-12회의 분석횟수가 요구되는 것을 볼 수 있다.

라. 잔류효과(memory effect)

위 그림 4의 정밀도 실험에서는 동일한 시료를 반복적으로 분석하였다. 그러나 실제 시료 분석 과정에는 검정곡선을 얻기 위한 조성이 다른 여러 표준물질과, 조성을 알지 못하는 시료를 연속적으로 분석하여야 한다. 서로 다른 동위원소 조성을 갖는 시료를 연이어 분석할 경우 먼저 분석된 시료가 뒤이어 분석된 시료의 결과에 영향을 줄 수 있는데 이를 잔류효과(memory effect)라고 부른다. 잔류효과를 확인하기 위하여 표 3의 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 표준용액(VSMOW, GISP, SLAP)의 알려진 동위원소 조성은 표 4과 같다. 본 실험에서 얻은 결과는 따로 검정곡선으로 보정하지 않고 기기에서 얻은 값(raw data)으로 표현하였다.

변수	설정값
기화기(vaporizer) 온도	110℃
시료	(GISP)-VSMOW2-GV7(융설수) -SLAP2-GISP-, 반복(9-10 cycles)
분석 횟수	각각 10회(injections) (9min/injection)

표 3. 잔류효과 테스트 분석 조건

용액	$\delta^{18}O$ (‰)	δD (‰)	^{17}O-excess (per meg)
SLAP	-55.5	-427.5	0
GISP	-24.76	-189.5	~24
VSMOW	0	0	0

표 4. 사용된 표준용액의 동위원소 조성

KOPRI 극지연구소

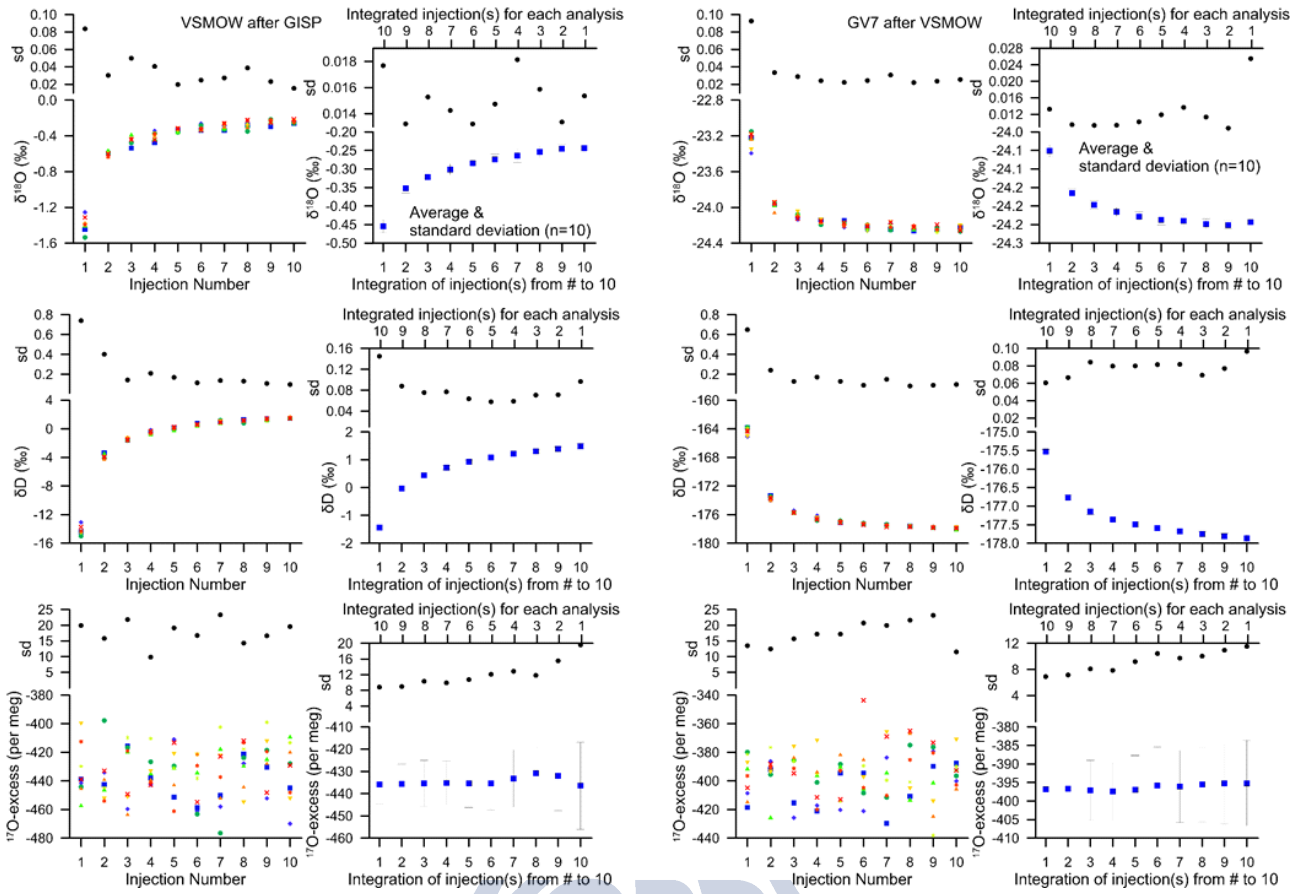

그림 8. VSMOW×10회-GV7×10회-SLAP×10회-GISP×10회 분석을 9-10 번 반복하여 분석하여 $\delta^{18}O$, δD, ^{17}O-excess 값의 잔류효과를 실험한 결과. 왼쪽은 GISP 후 VSMOW를(n=10) 분석한 결과(상: $\delta^{18}O$, 중:δD, 하:^{17}O-excess). 오른쪽은 VSMOW 후 GV7을(n=10) 분석한 결과.

KOPRI 극지연구소

위 실험 결과 잔류효과가 나타나는 것을 볼 수 있었다. 예를 들어, 첫 번째 그림에서 GISP에 뒤이어 VSMOW를 분석할 경우 GISP가 상대적으로 낮은 δ^{18}을 가지므로 초반에 분석된 VSMOW의 결과가 후반부 결과에 비하여 낮은 볼 수 있다. 이런 잔류효과는 분석 회차(injection)가 증가하면서 점차 감소하는 경향을 보여 $\delta^{18}O$와 δD의 경우 대부분 6회째 이후에는 서로 오차범위 내에서 일치하는 것을 볼 수 있었다. ^{17}O-excess의 경우 잔류효과가 뚜렷하게 관찰되지 않았는데, 이는 상대적으로 큰 분석 오차 때문에 그 효과가 묻히기 때문으로 보인다.

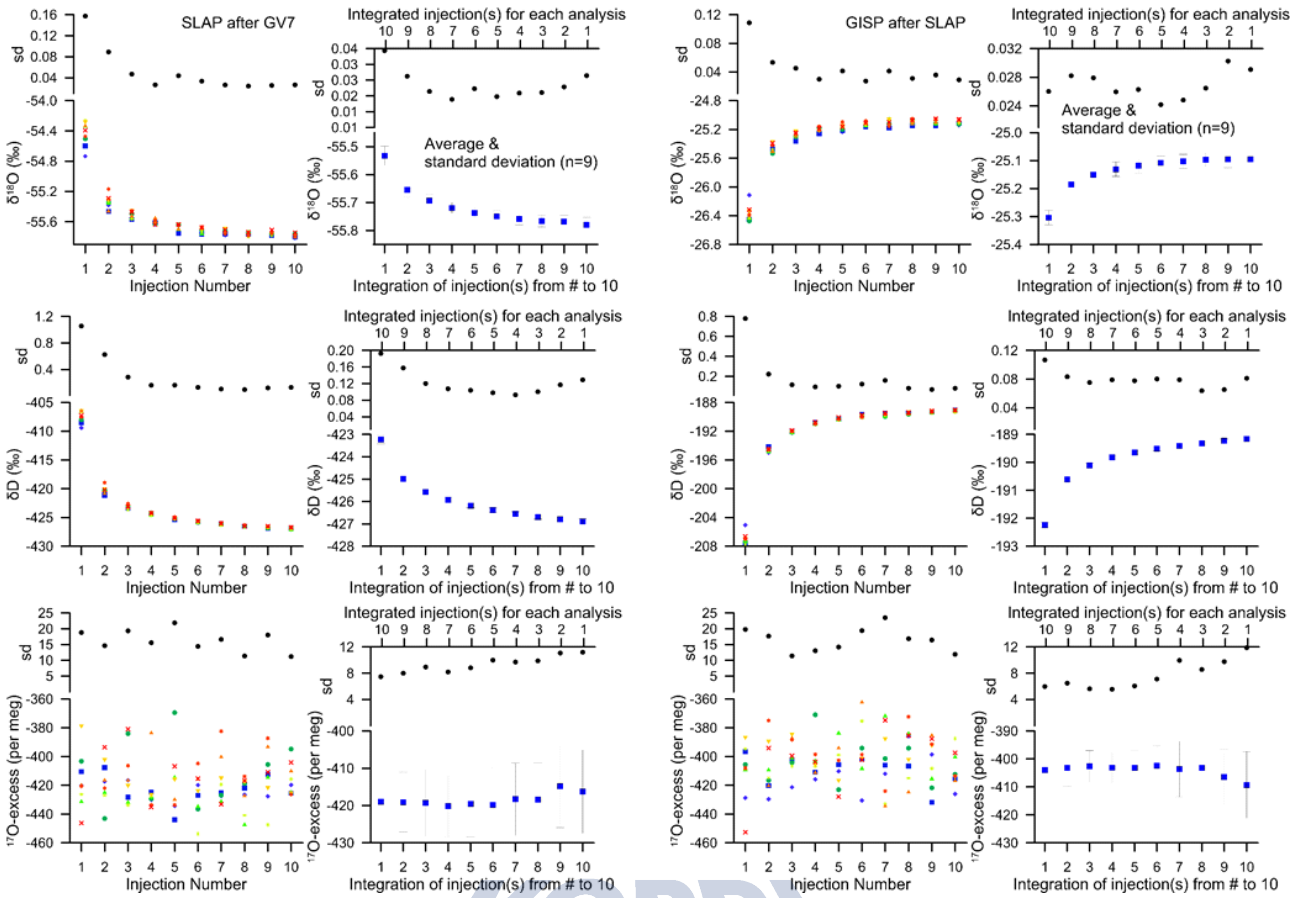

그림 8. (계속) 왼쪽은 GV7 후 SLAP을(n=9), 오른쪽은 SLAP 후 GISP를(n=9) 분석한 결과

KOPRI 극지연구소

만일 이런 잔류효과가 언제나 일정한 양상을 보여 정량할 수 있다면 결과값을 보정하여 사용할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 각 분석 회차별 표준편차를 계산하였는데, 일반적으로 잔류효과를 보이는 구간(1-5 회차)에서 표준편차가 높게 나타났다. 이는 잔류효과가 항상 일정하게 나타나지 않는 것을 의미한다. 따라서 분석의 정확도를 높이기 위하여서는 잔류효과가 제거된 후 얻은 결과를 선택적으로 사용하는 것이 유리하다.

잔류효과가 분석 결과에 미치는 영향을 확인하기 위하여 평균값을 다음과 같이 계산하여 그 변화를 관찰하였다.—10회(injections) 결과 모두를 평균, 후반부 9회 분석 결과 평균, ..., 후반부 1회 분석 결과. 그러면 이들 평균값들은 9(SLAP, GISP)-10(VSMOW, GV7)개가 존재하는데 이들의 표준편차(external reproducibility)를 계산하였다. 그 결과 잔류효과가 관찰되는 초반부 분석 회차가 평균값 계산에 사용될 경우 정확도, 재현성 모두에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 상대적으로 잔류효과가 덜 두드러지는 ^{17}O-excess의 경우 평균 계산에 포함되는 분석 횟수의 수가 적을수록 재현성이 떨어지는 결과가 나타나, 높은 재현성을 위하여 일정한 수 이상의 분석 횟수가 필요한 것으로 보인다.

종합하여 볼 때, 비록 본 연구의 주 관심사인 ^{17}O-excess는 잔류효과의 영향이 상대적으로 덜한 것으로 나타났으나, 일반적으로 ^{17}O-excess를 활용한 연구는 δ^{18}O, δD와 함께 종합적인 해석 과정을 거치고, 이들 값이 장비에서 동시에 측정되는 것을 고려할 때 잔류효과가 제거된 일정한 수 이상의 분석 회차가 필요한 것으로 사료된다.

마. 오토샘플러 주사기(Hamiltonian syringe)에 의한 시료 오염

실험 중 위와는 다른 형태의 잔류효과를 관찰하였다(그림 6). 최초에 VSMOW를 분석(VSMOW_1)하고 이후 다른 용액을 분석한 후, 다른 용기에 담긴 VSMOW를 분석(VSMOW_2-1)하였더니 기존에 분석한 값과 0.5‰ 이상 차이가 났다. 이는 장비의 기재된 성능상이나 경험상 장비의 변동성(drift)에 의하여 관찰되기 어려운 수준이다. 이는 직전에 분석된 시료에서 비롯된 또다른 형태의 잔류효과로 보인다. VSMOW_2-1 직전에 분석된 용액의 $\delta^{18}O$는 ~-27‰로 이 시료의 일부가 VSMOW_2-1시료에 혼합된 것으로 보인다. VSMOW_2-1분석 후 $\delta^{18}O$ ~-34‰수준의 조성을 갖는 시료를 분석하고 앞서 분석 후 남아있는 VSMOW_2-1을 분석(VSMOW_2-2)하였더니 역시 VSMOW_2-1에 비하여 낮은 결과를 보여, 직전 시료의 영향을 확인할 수 있었다.

직전 시료와 섞일 수 있는 가능성을 가진 부분은 오토샘플러에 사용되는 해밀토니안 주사기(Hamiltonian syringe)로 직전 시료가 주사기 내부에 일부 남아 있다가 다음 시료 분석 시 섞여 들어가는 것으로 추정된다. CRDS 장비가 1회 분석에 매우 적은 양의 시료(<2 uL)를 사용하므로 적은 양의 잔류 시료에도 크게 영향을 받을 수 있을 것으로 보인다.

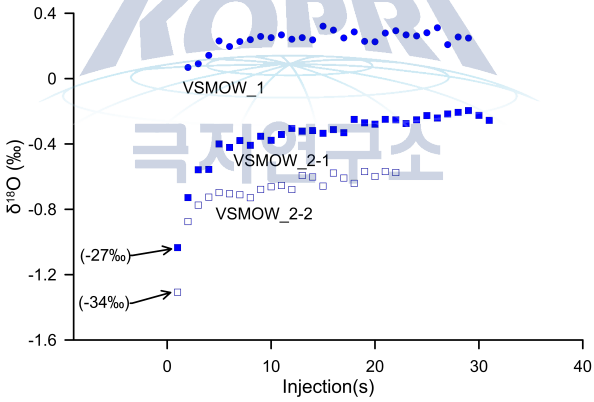

그림 9. 오토샘플러용 주사기에서 비롯된 잔류효과. 직전 시료가 주사기에 일부 남아 다음 시료와 섞이는 것으로 추정된다. 괄호 안의 값은 직전 시료의 $\delta^{18}O$ 조성.

2. 최적화된 분석법 탐색

위 연구결과를 바탕으로 남극 빙설 시료 분석에 적합한 분석법을 모색하였고, 그림 10과 같은 결론을 얻었다. 그림 10에 적용된 조건을 정리하면 다음과 같다.

- 각 시료와 표준물질은 두 개의 바이알을 한 조(pair)로 하여 분석한다. 이 때 먼저 분석되는

바이알(보조 바이알)은 오토샘플러의 주사기로부터 초래되는 잔류효과를 모니터링하기 위한 것이다. 보통 이런 잔류효과는 불규칙하게 발생하므로 일반적으로는 두 개의 개별의 바이알이 동일한 결과를 주므로 실제 결과값에 반영하여 정확도 · 정밀도를 높일 수도 있다.

- 표준물질은 VSMOW2와 SLAP2을 이용한다., GISP는 VSMOW-SLAP로부터 얻은 검정곡선의 정확도를 검증하기 위하여 VSMOW2, SLAP2와 함께 분석한다. STYX는 자체표준물질(3.2절 참조)로서 정확도와 장비의 변동(drift)을 모니터링하기 위하여 매 5개의 시료마다 분석한다.
- 표준물질의 분석 횟수는 보조 바이알은 15회, 주 바이알은 22회로 한다. 시료의 분석횟수는 16회로 한다.
- 각각의 바이알에 대한 분석 결과는 마지막 8개 값만 취하여 평균하고 앞서 분석된 값들은 잔류효과를 고려하여 버린다.
- 잔류효과를 위하여 버려지는 값들에 대한 분석 시간을 축소하기 위하여 첫 여덟 번의 분석 중 네 번은 분석 없이 시료 주입만 한다. 또, 분석을 수행하는 나머지 네 번에 대하여서도 분석 시간을 각각의 분석에 대하여 9분에서 4분으로 축소하여 분석한다. 이를 위하여 Python 기반으로 구동되는 본 장비의 일부 코드를 수정하였다.
- 위 조건을 적용하여 분석할 경우 시료 바이알 1개당 소요되는 시간은 약 100분이다.

KOPRI
극지연구소

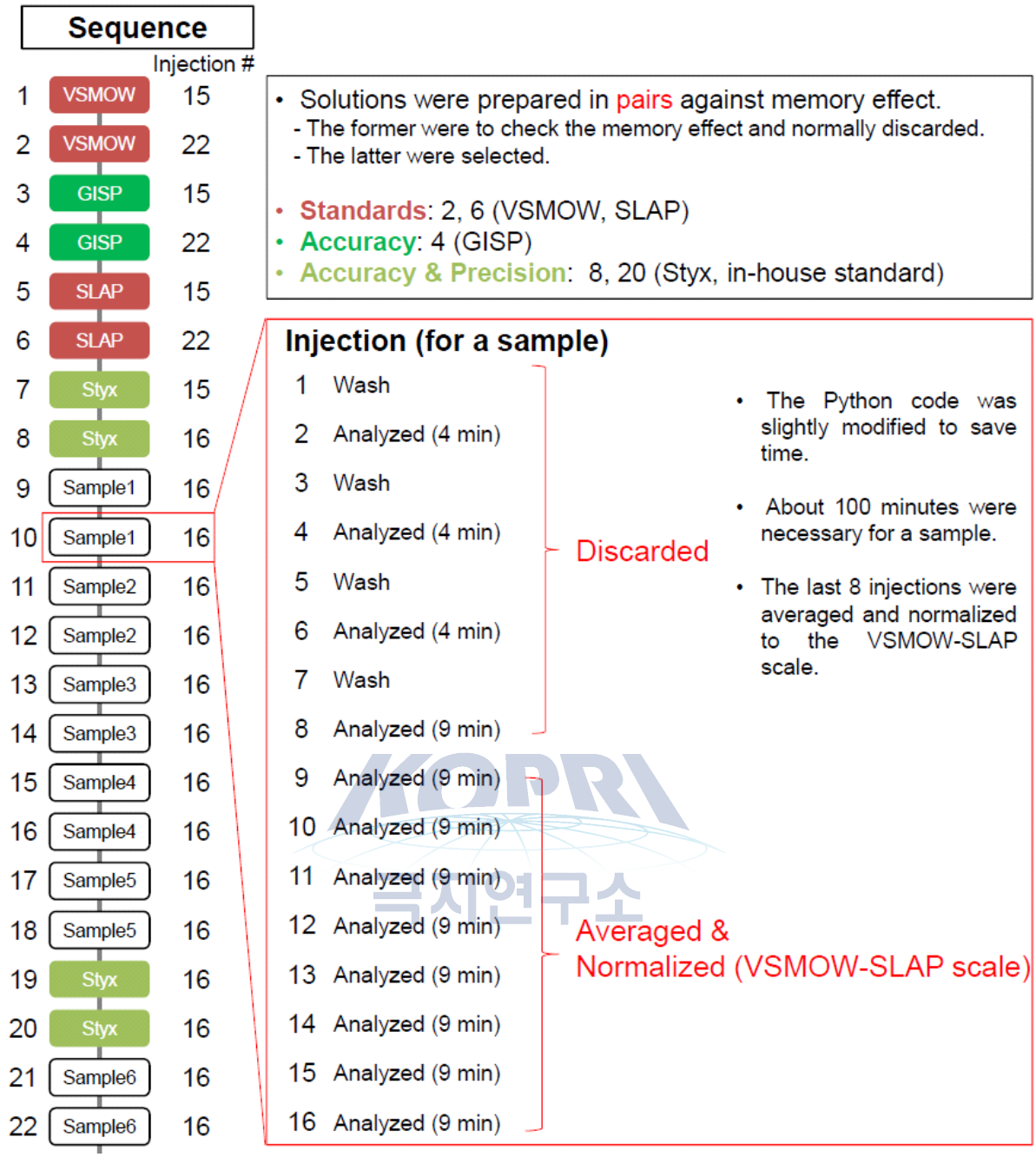

그림 10. 본 연구를 통하여 남극 빙설시료 분석에 적용한 분석법

3. 시료 전처리 간소화

극지역 빙하코어 상태의 시료를 기기 분석에 요구되는 형태로 준비하는 데에는 적지 않은 시간이 소요된다. 이 과정에서 소요되는 시간과 인력을 최소화하는 방안을 모색하였다(그림 11).

- 빙하코어를 미리 결정한 두께로 절삭
- 대기중 수분과 접촉을 최소화하기 위하여 진공포장
- 상온에서 해동
- 주사기와 주사기필터(0.22 또는 0.45 μm)를 이용하여 바이알에 시료 분취

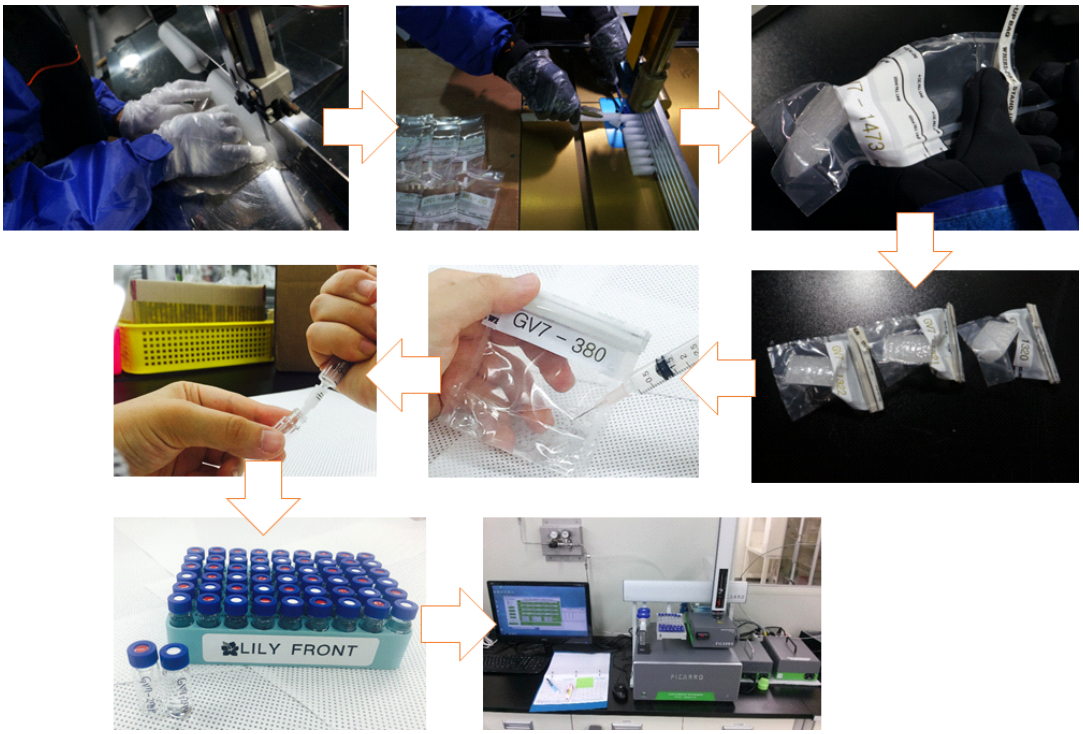

그림 11. 빙하코어를 대상으로 최적화한 시료 전처리 방법.

4. 분석 자료(raw data) 데이터 처리

분석 장비에서 산출되는 미처리 상태의 데이터를 자동으로 통계 처리하여 분석 결과를 산출할 수 있는 마이크로소프트 엑셀용 스프레드시트를 제작하여 대량의 데이터 처리를 용이하게 하였다(그림 12).

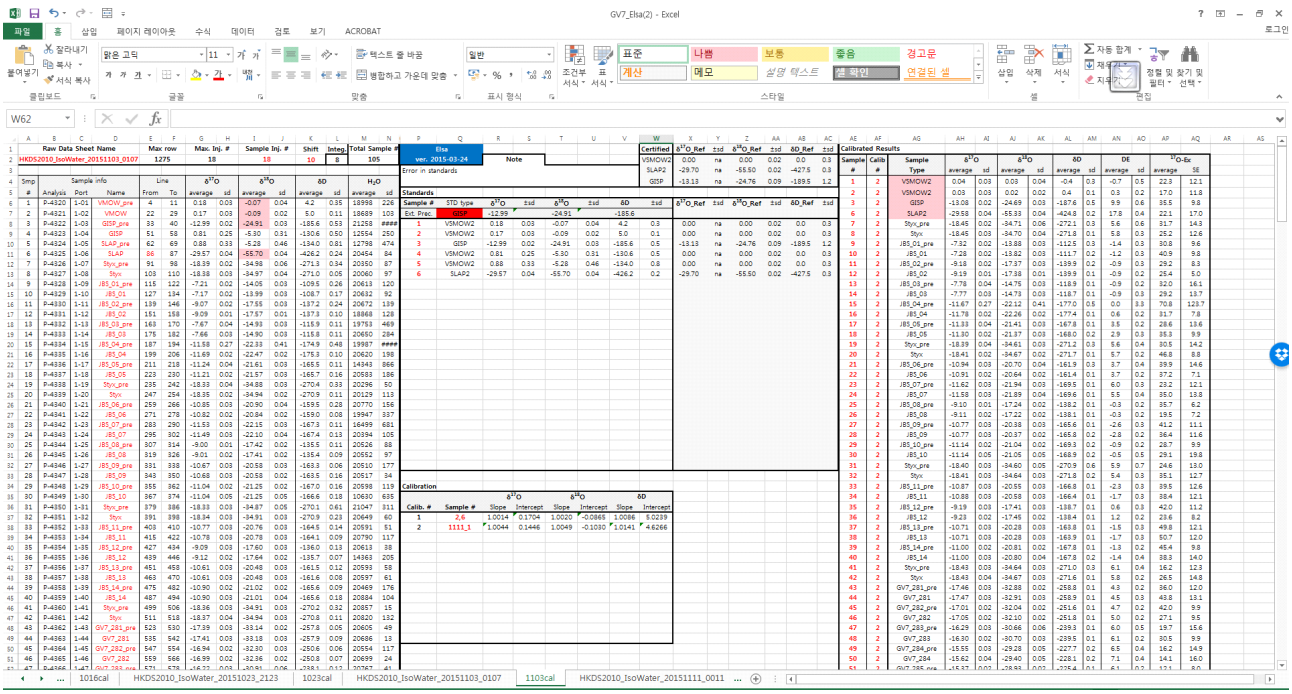

그림 12. 기기 데이터 처리를 용이하게 하기 위하여 제작한 마이크로소프트 엑셀용 스프레드시트.

3.2절 자체 표준물질 개발

1. 자체표준물질(in-house standard) 제조

국제적으로 극지역 물안정동위원소비 연구에는 1차 표준물질인 VSMOW, SLAP과 2차 표준물질인 GISP가 널리 통용되고 있다. 그러나 그 양이 제한적이고 제조를 맡고 있는 IAEA는 각 분석기관 1년회 1회로 구매 횟수를 제한하고 있다. 따라서 분석에 있어서 검정곡선을 얻거나 기기 변동을 모니터링하는 데에 자체 표준물질을 사용하는 경우가 많다. 본 연구에서는 검정곡선의 정확도와 기기의 상태 변동을 모니터링하기 위한 목적으로 1종의 자체표준물질(STYX)을 제조하였다.

자체표준물질 제조에 사용된 물질은 2012년 1월에 남극 Styx 빙원에서 시추된 약 10 m 깊이의 펀코어를 사용하였다(그림 13). 이 빙하코어를 절반으로 절삭한 후 상온에서 플라스틱 비닐 내에서 녹여 0.22 μm 필터로 필터링 하였다. 이를 20 mL 유리 앰풀에 각각 담아 밀봉하여 동위원소 조성을 방지하였고, 각각의 앰풀에 일련번호를 부여하였다.

그림 13. 자체표준물질로 사용한 Styx 천부빙하코어의 시추지 위치(좌상), 시추장면(우상), 플라스틱 비닐에 담긴 10 m 길이의 펀코어(좌하), 필터링 후 유리 앰풀에 담겨 밀봉된 융빙수(우하)

2. 자체표준물질 동위원소비 측정

장기간동안 각각 독립적인 검정곡선에 의하여 결정된 자체표준물질의 분석 결과가 그림 14, 표 5와 같다. 분석 결과 자체표준물질의 ^{17}O-excess 값이 28±10 per meg으로 나타났다. 결과를 히스토그램으로 표현하였을 때 가우시안 분포를 잘 따르는 것으로 나타났다. 오차 범위는 외부 재현성(external reproducibility)으로서 그림 7에서 몬테카를로법으로 추정한 오차 수준에

근사한다.

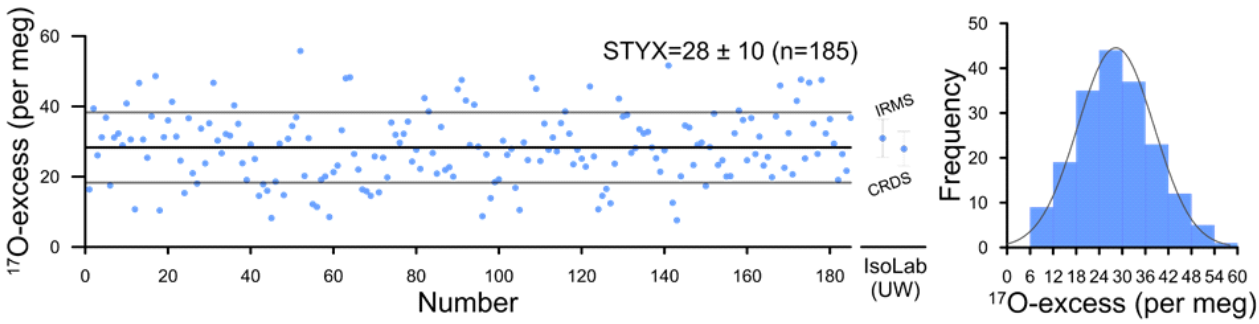

그림 14. 장기간 누적한 STYX 분석 결과 값. 외부기관인 IsoLab(University of Washington)에서 질량분석법과 CRDS로 분석한 결과와 비교하여 도시하였다(3.3절 참조).

(unit: ‰)	$\delta^{17}O$	±sd	$\delta^{18}O$	±sd	δD	±sd
STYX (n=185)	-18.44	0.03	-34.69	0.05	-272.4	0.4

표 5. 장기간 누적한 STYX의 $\delta^{17}O$ 값

3.3절 분석 결과 교차 검증

KOPRI 극지연구소

1. 국제 표준물질에 대한 타기관 분석값 비교 검증

여러 기존 연구들이 2차 표준물질인 GISP에 대한 ^{17}O-excess 분석 결과를 VSMOW-SLAP 검정곡선을 이용하여 보고하고 있다(그림 15). 따라서 본 연구에서는 독립된 검정곡선으로 얻은 GISP에 대한 결과를 장기간 관찰하여 분석 방법에 대한 검증으로 활용하였다.

GISP 분석 결과는 24±9 per meg이었다. 외부 재현성은 STYX 분석결과(±10 per meg)과 유사하였다. 기존 연구결과와 비교하면 2013년 이후에 보고된 결과들과 잘 일치하였다 (그림 15).

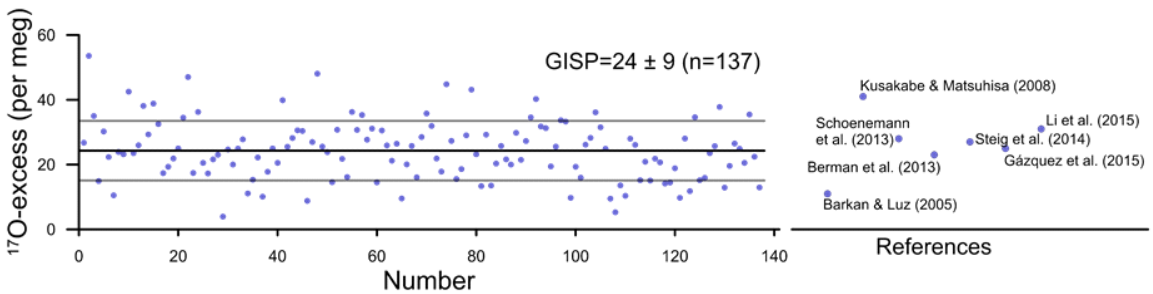

그림 15. GISP 장기간 분석 결과와 기존 보고된 값들 사이의 비교

2. 자체표준물질에 대한 타기관 분석값

자체표준물질인 STYX를 외부 기관에 분석 의뢰하여 본 연구 결과와 비교하였다(그림 14,

16). 총 3 곳의 4가지 방법에 대하여 분석 의뢰하였다. University of Washington (US)의 IsoLab에 질량분석기와 CRDS에 각각 별도로 의뢰한 분석 결과는 본 연구에서 분석한 결과와 잘 일치하였다. 상대적으로 작은 오차범위는 IsoLab의 분석 결과가 단기간 측정값에 의한 결과이기 때문일 수 있다. University of Cambridge (UK)에서 CRDS로 분석한 결과는 비록 오차범위에서 일치하였으나 $\delta^{17}O$, $\delta^{18}O$ 값이 낮은 결과를 보였다. 이는 해당 연구기관이 주로 대상으로 하는 시료가 극지 시료가 아니어서 STYX가 일반적으로 분석하는 동위원소비 범위를 벗어났기 때문으로 보이며, 실제 분석을 수행한 해당 기관의 연구자(Dr. Fernando Gazquez)도 동일한 의견을 피력하였다. University of Ottawa의 G.G. Hatch Stable Isotope Laboratory의 레이저 장비(Los Gatos사)에도 분석을 의뢰하였으나 장비 고장으로 분석할 수 없다는 답신을 받았다.

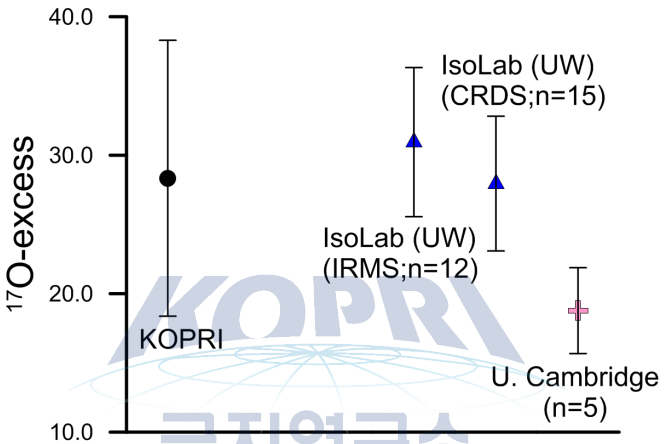

그림 16. 자체표준물질(STYX)에 대한 타 기관 분석 결과

3.4절 분석법 적용

1. 남극 GV7 천부빙하코어 분석

본 연구에서 개발한 분석법을 사용하여 남극 GV7에서 2013-2014년 하계 기간에 시추된 천부빙하코어의 상부 약 12m에 대한 분석을 수행하였다. 시료는 매 4 cm 간격으로 절삭되었다. ^{17}O-excess 분석 결과를 $\delta^{18}O$, $\delta^{17}O$, δD, Deuterium Excess와 함께 비교하였다(그림 17). $\delta^{18}O$, $\delta^{17}O$, δD는 기존에 알려진 대로 여름에 높고 겨울에 낮은 뚜렷한 계절성을 보였다. Deuterium Excess 결과에서도 동일한 계절성을 관찰할 수 있었다. ^{17}O-excess는 $\delta^{18}O$와 음의 상관관계를 가지는 것으로 나타났다(r=0.42). 세 점에 대한 이동평균을 수행한 결과 다른 동위원소비처럼 뚜렷한 계절성을 관찰할 수 있었다. 단, 여름철에 낮고 겨울철에 높았다.

^{17}O-excess는 δ^{18}O와 음의 상관관계나 ^{17}O-excess의 뚜렷한 계절성은 아직 구체적인 연구가 진행된 바가 없고 현재까지 보고된 연구결과들로도 명확한 해석을 내 놓기 어렵다. 전통적인 ^{17}O-excess에 대한 해석을 따르면 여름철에는 기원지에서 주로 평형 분별작용(equilibrium fractionation)을 거친 수증기가, 겨울철에는 동역학적 분별작용(kinetic fractionation)을 거친 수증기가 각각 GV7에 영향을 준 것으로 보인다(Luz & Barkan, 2010). 그러나 최근에는 수증기의 과포화상태의 영향을 고려하는 추세이므로 보다 자세한 연구가 필요하다. 남극 내륙지역에서는 ^{17}O-excess가 δ^{18}O와 양의 상관관계를 보이는 것으로 보고되어 본 연구 결과(Winkler et al., 2013)와 비교하였을 때 지역에 따라 다른 상관관계를 갖는 것으로 추정된다. 최신 연구 결과들과 종합해볼 때 해안에서 내륙으로 가면서 음의 상관관계에서 양의 상관관계로 진화하는 것으로 보이고, 한 가지 가능성은 해안에서 내륙으로 가면서 동위원소조성에 주로 영향을 미치는 분별작용이 평형 분별작용에서 동역학적 분별작용으로 전환되면서 발생하는 것이다(Erig Steig, personal communication).

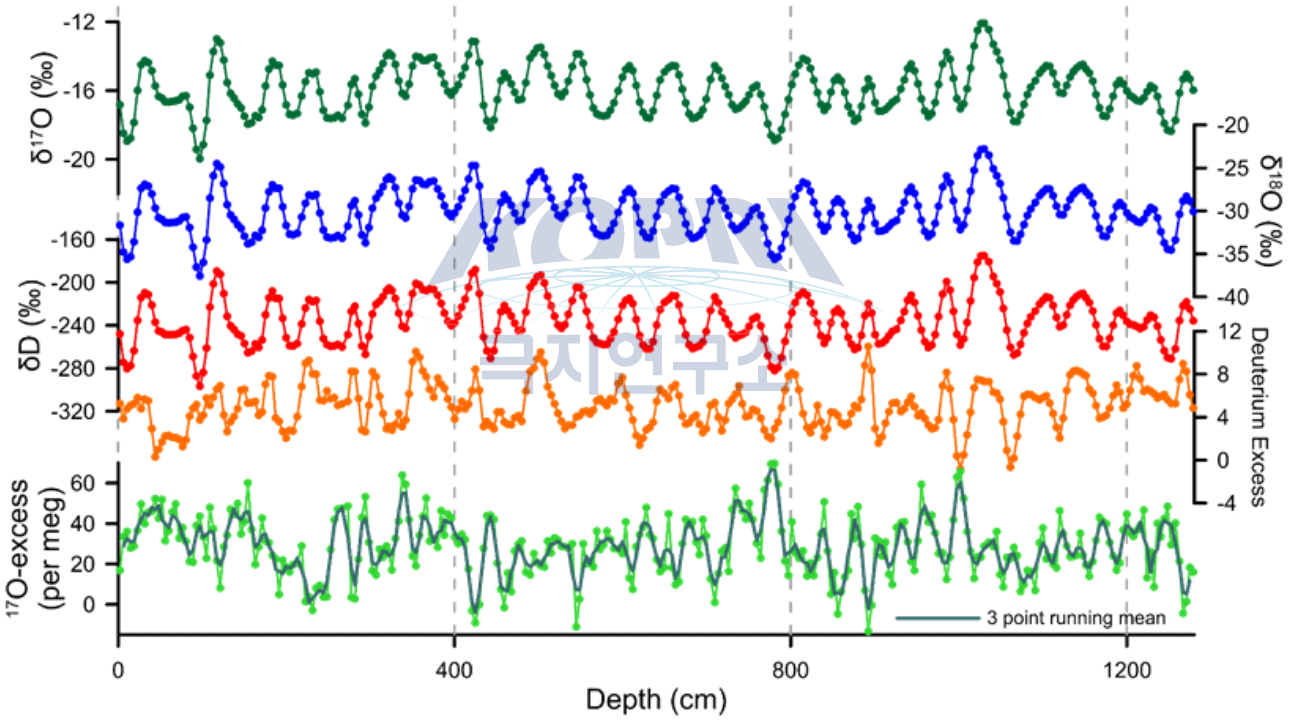

그림 17. 남극 GV7 천부빙하코어 상부 약 12 m에 대한 ^{17}O-excess 분석 결과. δ^{18}O, δ^{17}O, δD, Deuterium Excess와 비교하였다.

2. 남극 멜버른 화산의 얼음 굴뚝 분석

본 연구에서 개발한 분석법을 빙하코어 이외에도 적용하였다. 적용한 시료는 남국 장보고과학기지 인근의 멜버른 화산의 화산활동으로 생성된 얼음 굴뚝이다. 2014년 12월 14일에 얼음굴뚝 한 개의 벽면으로부터 얼음을 채취하여 이를 여러 조각으로 나눈 후 ^{17}O-excess를 분석하였다. 이를 δ^{18}O, δ^{17}O, δD, Deuterium Excess와 비교하였다.

분석 결과 Deuterium과 δ^{18}O 사이에 음의 상관관계가 관찰되었는데 ^{17}O-excess와 Deuterium

Excess, ^{17}O-excess와 δ^{18}O 사이에도 음의 상관관계가 관찰되었다 (그림 18). 그림 18에는 얼음 굴뚝 형성에 영향을 주었을 것으로 예상되는 요인들을 도식하였다. 이를 바탕으로 모델링한 결과를 그림 19에 나타내었다. 그림 18에서 가정된 얼음굴뚝 형성 과정으로는 실제 분석 결과에서 관찰되는 상관관계를 모사할 수 없었다. 따라서 가정이 틀렸음을 의미하고 알려지지 않은 다른 요인이 물안정동위원소비에 영향을 주었다는 것을 알 수 있다. 이는 만일 ^{17}O-excess에 대한 정보가 없었을 경우 알 수 없는 사실로 ^{17}O-excess 연구가 멜버른 화산 시스템 이해에도 기여할 수 있다는 것을 보여주며, 관련된 후속 연구가 필요하다.

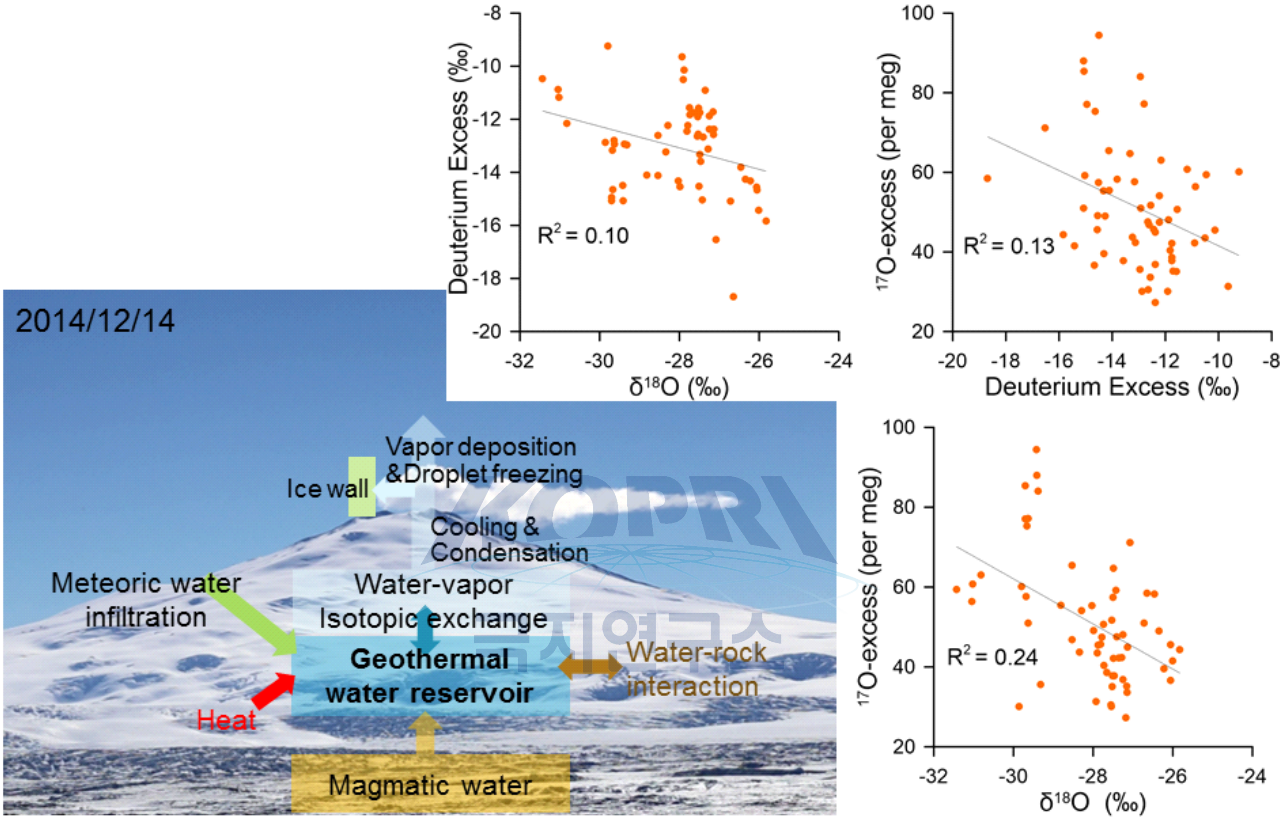

그림 18. 남극 멜버른 화산의 얼음 굴뚝 형성 과정에 대한 가정(좌)과 물안정동위원소비 분석결과(우).

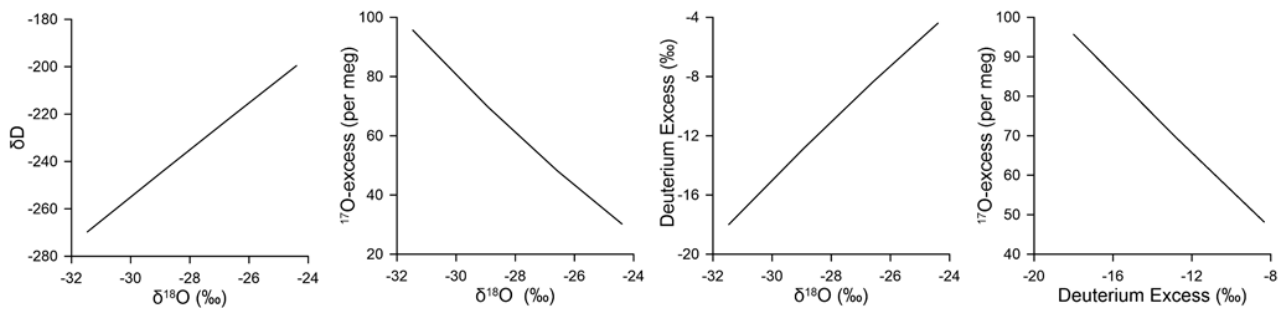

그림 19. 그림 18(좌)의 가정 하에서 예상되는 물안정동위원소비 사이의 관계성.

제 4 장 참고문헌

Barkan, E., & Luz, B. (2005). High precision measurements of $^{17}O/^{16}O$ and $^{18}O/^{16}O$ ratios in H_2O. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(24), 3737-3742.

Berman, E. S., Levin, N. E., Landais, A., Li, S., & Owano, T. (2013). Measurement of $\delta^{18}O$, $\delta^{17}O$, and ^{17}O-excess in water by off-axis integrated cavity output spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 85(21), 10392-10398.

Gázquez, F., Mather, I., Rolfe, J., Evans, N. P., Herwartz, D., Staubwasser, M., & Hodell, D. A. (2015). Simultaneous analysis of $^{17}O/^{16}O$, $^{18}O/^{16}O$ and $^{2}H/^{1}H$ of gypsum hydration water by cavity ring down laser spectroscopy. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 29(21), 1997-2006.

Kusakabe, M., & Matsuhisa, Y. (2008). Oxygen three-isotope ratios of silicate reference materials determined by direct comparison with VSMOW-oxygen. *Geochemical Journal*, 42(4), 309-317.

Li, S., Levin, N. E., & Chesson, L. A. (2015). Continental scale variation in ^{17}O-excess of meteoric waters in the United States. Geochimica et Cosmochimica Acta, 164, 110-126.Luz, B., & Barkan, E. (2010). Variations of $^{17}O/^{16}O$ and $^{18}O/^{16}O$ in meteoric waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(22), 6276-6286.

Pang, H., Hou, S., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Prie, F., Steen-Larsen, H. C., ... & He, J. (2015). Spatial distribution of ^{17}O-excess in surface snow along a traverse from Zhongshan station to Dome A, East Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 414, 126-133.

Schoenemann, S. W., Schauer, A. J., & Steig, E. J. (2013). Measurement of SLAP2 and GISP $\delta^{17}O$ and proposed VSMOW-SLAP normalization for $\delta^{17}O$ and ^{17}Oexcess. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27(5), 582-590.

Schoenemann, S. W., Steig, E. J., Ding, Q., Markle, B. R., & Schauer, A. J. (2014). Triple water isotopologue record from WAIS Divide, Antarctica: Controls on glacial interglacial changes in ^{17}Oexcess of precipitation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(14), 8741-8763.

Steig, E. J., Gkinis, V., Schauer, A. J., Schoenemann, S. W., Samek, K., Hoffnagle, J., ... & Tan, S. M. (2014). Calibrated high-precision ^{17}O-excess measurements using cavity ring-down spectroscopy with laser-current-tuned cavity resonance. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(8), 2421-2435.

Winkler, R., Landais, A., Risi, C., Baroni, M., Ekaykin, A., Jouzel, J., ... & Falourd, S. (2013). Interannual variation of water isotopologues at Vostok indicates a contribution from stratospheric water vapor. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(44), 17674-17679.

KOPRI 극지연구소

뒷 면

(국내 과제용)

주 의

1. 이 보고서는 극지연구소에서 수행한 기본연구사업의 연구결과보고서입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 수행한 기본연구사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.

KOPRI 극지연구소