초극미량(펨토그램 수준) 오스뮴 동위원소의 독자적 분석기술 개발과 극지 빙설 분석에 적용

Development of an independent method for the analysis of Os isotopes at the fg/g concentration level and its application to the analysis of polar snow and ice

KOPRI
극지연구소

인하대학교 산학협력단

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “빙하코어를 활용한 고해상도 기후·환경 복원연구”과제의 위탁연구“초극미량(펨토그램 수준) 오스뮴 동위원소의 독자적 분석기술 개발과 극지 빙설 분석에 적용”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2020. 01. 31

(본과제) 총괄연구책임자 : 허 순 도

위탁연구기관명 : 인하대학교 산학협력단

위탁연구책임자 : 홍 성 민

위탁참여연구원 : 신 대 철

“ : 이 상 희

“ : 노 석 현

“ : 안 영 규

“ : 이 아 형

KOPRI 극지연구소

보고서 초록

<table>
<tr><td>위탁연구과제명</td><td colspan="5">초극미량(펨토그램 수준) 오스뮴 동위원소의 독자적 분석기술 개발과 극지 빙설 분석에 적용</td></tr>
<tr><td>위탁연구책임자</td><td>홍 성 민</td><td>해당단계
참여연구원수</td><td>5</td><td>해당단계
연구비</td><td>72,000,000 원</td></tr>
<tr><td>연구기관명 및
소속부서명</td><td colspan="2">인하대학교 산학협력단</td><td>참여기업명</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>국제공동연구</td><td colspan="5">상대국명 :　　상대국연구기관명 :</td></tr>
<tr><td colspan="4">요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)</td><td>보고서
면수</td><td>43</td></tr>
<tr><td colspan="6">• 오스뮴 오염제어 및 바탕값 설정을 통해 분석과정의 청정프로토콜을 수립하였으며, 분석 장비인 N-TIMS의 최적 분석조건을 설정함.
• 실험실에서 쉽게 오염이 되는 납과 바륨 원소에 대해 인공빙하코어를 활용하여 외부오염제거 전처리 효율을 확인함.
• 국제표준시료인 MPI-1 Os standard를 반복 분석하였으며, 각 500 fg과 200 fg에서 분석의 신뢰도를 확보하였음.
• 납과 바륨 이외에 인공빙하코어에서 외부오염제거 전처리 후 오스뮴 농도 및 동위원소 분석해본 바 외부(1st layer)에서 코어 내부(Inner most)로 진행하며 농도 및 동위원소 비가 감소하는 것으로 보아 분석의 신뢰성을 획득함.
• 극지 빙설에서 오스뮴 동위원소의 실증적 분석을 위해 그린란드 GRIP 빙하시료에서 백금과 이리듐을 사전 분석하여 시료 내 존재하는 오스뮴의 농도 수준을 파악함.
• 현재까지 개발하여 보유한 기술력을 바탕으로 그린란드 NEEM 빙설시료 중 1800년대와 1900년대에 해당하는 2개의 시료를 분석함.
• 1800년대와 1900년대에 해당하는 각 시료의 $^{187}Os/^{188}Os$ 값이 0.510과 0.375로 관측되었으며, 이는 지각기원 먼지보다 동위원소 조성이 낮은 것으로 보아 unradiogenic한 기원으로부터 영향을 받은 것으로 보임.
• 본 연구에서 개발한 초극미량 오스뮴 동위원소 분석방법을 이용하여 산업혁명 이후 그린란드로 유입된 오스뮴의 기원을 추정할 수 있었음.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">색 인 어
(각 5개 이상)</td><td>한 글</td><td colspan="4">오스뮴 동위원소, 백금족원소, 그린란드 빙하코어, 추적자 원소, 외계물질, 화산기원 에어로졸</td></tr>
<tr><td>영 어</td><td colspan="4">Os isotopes, Platinum Group Elements (PGEs), Greenland ice core, Tracer, Extraterrestrial materials, Volcanic aerosols</td></tr>
</table>

KOPRI 극지연구소

요 약 문

Ⅰ. 제 목

초극미량(펨토그램 수준) 오스뮴 동위원소의 독자적 분석기술 개발과 극지 빙설 분석에 적용

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

○ 초극미량(펨토그램 수준)의 오스뮴 동위원소($^{187}Os/^{188}Os$ 또는 $^{187}Os/^{186}Os$) 분석기술 개발 및 독자적인 확보
○ 실제 극지 빙설시료 분석에 오스뮴 동위원소 분석기법을 적용하여 분석기술의 신뢰도를 국제적으로 검증

KOPRI 극지연구소

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

○ 청정프로토콜, N-TIMS의 최적 분석조건 및 인공빙하코어를 활용하여 극지 빙설 시료 분석 적정성 평가
○ 국제적인 표준시료를 활용하여 오스뮴 동위원소 분석기술의 신뢰도 검증
○ 극지 빙설시료의 국제적 상호비교를 통해 분석 기법의 신뢰도 최종 검증

Ⅳ. 연구개발결과

초극미량의 오스뮴 농도 및 동위원소를 신뢰성 있게 분석하기 위해 매우 민감하고 청정한 분석기법을 개발하였다. 총 15개의 MPI-1 Os 표준물질을 분석하였으며, 각 500 fg, 200 fg, 50 fg의 표준물질에 대해 오스뮴 동위원소(187Os/188Os)를 분석하여 제조사의 참고 값(0.1069)과 비슷한 0.1061 ± 0.001, 0.1055 ± 0.0018, 그리고

0.1054 ± 0.0021 비를 얻었다. 이는 펨토그램 수준에서 신뢰할 수 있는 오스뮴 동위원소 분석결과를 제공할 수 있음을 시사한다.

그린란드 NEEM (North Greenland Eemian Ice Drilling Project; 72°27′N, 38°04′W) firn core 시료 중 1800년대 초와 1900년대 사이에 해당하는 시료에서 오스뮴 동위원소 조성을 분석하였다. 그 결과 $^{187}Os/^{188}Os$ 비가 0.375에서 0.510 사이로 나타났으며, 이는 radiogenic한 지각기원 먼지($^{187}Os/^{188}Os$ ≒ 1.26)와 unradiogenic한 맨틀/우주기원 먼지(0.13) 그리고 화산에서 방출한 에어로졸(0.14)이 서로 혼재되어 나타난 결과이다. NEEM 눈 시료의 기록은 비슷한 시기(1750년부터 1989년)에 스페인 북서부의 토탄층에서 채집 및 분석된 오스뮴 동위원소 비(평균 0.7)보다 더 낮게 나타났으며, 위 시기에 구리 채굴 및 제련, 석탄 연소 등의 인간 활동으로부터 스페인의 토탄층으로 침전된 오스뮴이 주로 영향을 받았다고 추정되었다(Rauch et al., 2010). 그러므로 이 시기에 NEEM 시료에서 관측된 오스뮴 동위원소 조성은 황화 금속광물($^{187}Os/^{188}Os$ ≒ 0.15~2.0)이나 화석 연료(0.6~6.0)와 같은 인간 활동으로부터 기원한 오스뮴이 북극으로 유입되어 나타난 결과로 사료된다.

Ⅴ. 연구개발결과의 활용계획

새로 개발한 오스뮴 동위원소 분석법을 이용하여 극지방으로 유입되는 오스뮴 유입량의 시간적 변화를 재구성하여 자동차 촉매에서 배출된 백금족원소의 확산 규모를 평가하고, 이에 대한 지화학적 증거로서 오스뮴 동위원소를 적용하려고 한다.

지난 수십만 년 동안 외계물질 유입의 변화를 극지방 얼음에서 깊이에 따른 Os 동위원소 비 변화를 복원함으로서 정량적으로 설명 가능하므로 위 방법을 활용하여 현재까지도 논란 중인 1908년 시베리아 퉁구스카 이벤트와 같이 외계천체 충돌에 대한 명확한 증거를 제시하고자 한다.

KOPRI 극지연구소

S U M M A R Y
(영 문 요 약 문)

I. Title

Development of an independent method for the analysis of Os isotopes at the fg/g concentration level and its application to the analysis of polar snow and ice

II. Purpose and Necessity of R&D

○ Development of an independent analytical techniques for Os isotopes

○ Verification of analytical methods for analysis of Os isotopes ($^{187}Os/^{188}Os$ or $^{187}Os/^{186}Os$) in polar snow and ice

KOPRI 극지연구소

III. Contents and Extent of R&D

○ Evaluation of the accuracy of Os isotope determination in polar snow and ice samples using clean-protocol, N-TIMS, and artificial ice core

○ Validation of analytical procedures for determining Os isotopes using international standard materials

○ Verification of reliability of measurements by comparing the data from our methods to those from previous analysis using polar snow and ice samples

IV. R&D Results

Highly sensitive and ultra-clean analytical procedures were developed to achieve reliable determination of extremely low Os concentrations at the femtogram per gram (fg/g, 10^{-15} g/g) levels and its isotopic composition in

polar snow and ice. A total of 15 standard samples (MPI-1 Os standard, reference $^{187}Os/^{188}Os$ ratios: 0.1069) were measured using our procedures. We obtained $^{187}Os/^{188}Os$ ratios of 0.1061 ± 0.001, 0.1055 ± 0.0018, and 0.1054 ± 0.0021 for independent loads of 500, 200, and 50 fg of Os, respectively. The results indicate that our procedures can be applied for reliable and accurate determination of Os isotopes at the extremely low concentrations down to fg/g levels.

Os isotopic compositions ($^{187}Os/^{188}Os$) in central Greenland snow layers and NEEM (North Greenland Eemian Ice Drilling Project; 72°27′N, 38°04′W) firn core samples, corresponding to the ages of 1800s and 1900s, were analyzed using our ultra-sensitive and ultra-clean methods. The $^{187}Os/^{188}Os$ ratios in snow samples range from 0.375 to 0.510, indicating that a mixing between more radiogenic continental crust ($^{187}Os/^{188}Os$ ≒ 1.26) and unradiogenic mantle/cosmic dust (0.13) or volcanic emissions (0.14). Os isotope ratios in our samples were lower than average value ($^{187}Os/^{188}Os$ ≒ 0.70) obtained from peat bog samples in NW Spain, covering the period 1750 AD to 1989 AD (Rauch et al., 2010), during which human activities such as Cu mining and smelting and coal combustion were estimated to be dominant contributor to Os deposition at peat bog sites. Thus, Os isotopic signatures suggest that anthropogenic emissions from smelting of metal sulfide ores ($^{187}Os/^{188}Os$ ≒ 0.15~2.0) and fossil fuel combustion (0.6~6.0) could also be probable sources influencing on Os inputs and Os isotopic composition in the remote Arctic during the time periods investigated.

V. Application Plans of R&D Results

In order to trace and assess spatial and temporal scales of atmospheric dispersion of platinum group elements (PGEs) released from automobile catalysts, a newly developed method will be used to reconstruct the temporal variations in PGEs in polar snow and ice and to trace its sources using Os isotopes.

Because the depth variations in the Os isotope ratios in polar ice can quantitatively elucidate changes in the accretion rate of extraterrestrial matter

over last several hundred thousand years, this approach could provide clear evidence for extraterrestrial impact such as Tunguska Event in 1908.

KOPRI
극지연구소

목 차

제 1 장 서론 ····· 9

제 2 장 국내외 기술개발 현황 ····· 11

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 ····· 12

제 1절 오스뮴 동위원소 분석을 위한 청정프로토콜 수립 ····· 12

제 2절 초극미량 오스뮴 동위원소 분석기술 개발 ····· 21

제 3절 극지 빙설에서 오스뮴 동위원소의 실증적 분석 ····· 32

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도 ····· 40

제 5 장 연구개발결과의 활용계획 ····· 41

제 6 장 참고문헌 ····· 42

KOPRI 극지연구소

제 1 장 서론

빙하코어를 활용한 기후·환경변화 연구에서 다양한 프록시 분석기술 개발은 빙하연구 선도국과의 경쟁력을 높이고 세계적 수준의 연구결과를 생산하는데 반드시 필요한 단계이다. 최근 빙하의 지화학적 프록시 중에서 입자상 물질의 기원을 추적하고 대기 순환과 연계된 장거리 운반 경로를 복원하는 데는 동위원소 기법이 가장 강력한 수단을 제공하고 있다. 우리나라는 현재 피코그램(1 pg = 10^{-12} g) 수준의 극미량에서 납안정동위원소(Pb isotopes)를 분석할 수 있는 세계적 수준의 분석기술을 개발하여 자체적으로 확보함으로써 지각먼지와 인위적 오염물질의 기원지를 추적하는데 활용하고 있다(Han et al., 2015, 2018). 한편, 납안정동위원소 분석기술 개발의 후속으로 선진국형 프록시 분석기술 확보를 위해 과거의 화산활동과 외계천체 충돌 이벤트 및 외계물질 유입량 등을 평가할 수 있는 새로운 추적자 원소의 분석기술 개발이 필요한 상황이다.

현재까지 빙하코어에서 분석할 수 있는 가장 강력한 외계물질 추적자 원소는 백금족원소(Platinum Group Elements, PGEs)이며, 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os) 이리듐(Ir), 백금(Pt)으로 구성되어있다. 이와 관련된 다양한 연구 결과에 따르자면, 빙하코어에서 백금과 이리듐 농도 분석을 통해 성공적으로 외계물질 유입량과 그 기원을 밝히는 선행연구(Gabrielli et al., 2004, 2006)가 보고된 반면, 백금족원소 농도만으로 그 기원을 구분하기 어려운 사례도 상당부분 존재한다고 알려져 있다(e.g., 1908 Tunguska event). 이러한 경우 백금족원소 농도 이외에 우라늄/토륨 기원의 납 안정동위원소와 오스뮴 안정동위원소를 활용한다면 훨씬 명확한 기원 분류가 가능하다.

오스뮴은 자연계에 6가지 안정동위원소(^{184}Os, ^{186}Os, ^{187}Os, ^{188}Os, ^{190}Os, ^{192}Os)가 존재하며, 특히 ^{187}Re과 ^{190}Pt으로부터 방사성 붕괴에 의해 만들어진 ^{187}Os과 ^{186}Os 안정동위원소를 화산활동에 의한 에어로졸 및 외계물질의 추적자로 활용해왔다(e.g., Esser and Turekian, 1988; Walker et al., 1997, 2009; Ravizza and Peucker-Ehrenbrink, 2003; McDonald et al., 2007). 이처럼 다양한 환경시료에서 추적자로 오스뮴 동위원소 비(^{187}Os/^{188}Os)를 사용할 수 있는 이유는 지각기원 먼지(continental crust)는 오스뮴 함량(average ~30 pg/g)이 매우 낮고 동위원소 비(^{187}Os/^{188}Os ≒ 1.26)가 높은 반면, 외계기원 먼지(cosmic dust)는 오스뮴 함량(average ~600 ng/g)이 높고 동위원소 비(^{187}Os/^{188}Os ≒ 0.13)가 매우 낮아 현저한 차이가 나기 때문이다. 그러나 외계물질 관련 오스뮴 원소의 농도가 빙하코어에서 1조분율 단위인 ppt (part per trillion, 10^{-12} g/g) 보다 1000배나 낮은 ppq (part per quadrillion, 10^{-15} g/g) 내지 sub-ppq 수준으로서 초극미량으로 존재하기 때문에 고도의 분석기술력과 첨단의 분석 장비가 없다면 오스뮴 동위원소 분석이 불가능하다.

본 연구에서는 극지연구소가 보유한 최첨단 동위원소 분석 장비인 열이온화질량분석기(Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS)와 빙하코어에서 백금족원소를 포함한 초극미

량 원소를 분석할 수 있는 인프라를 활용하여 초극미량(펨토그램 수준)의 오스뮴 동위원소 ($^{187}Os/^{188}Os$) 분석기술을 개발하여 독자적으로 확보하고, 실제 극지 빙설시료 분석에 적용하여 분석기술의 신뢰도를 국제적으로 검증하고자 한다. 더불어 우리나라가 처음으로 국제프로그램에 참여하여 시추한 그린란드 NEEM (North Greenland Eemian Ice Drilling) 빙설시료에서 오스뮴 농도와 동위원소를 분석하여 산업혁명 이후 인간 활동에 의해 그린란드로 유입된 오스뮴의 생지화학적 거동이 교란 받았는지 규명하려 한다.

KOPRI
극지연구소

제 2 장 국내외 기술개발 현황

앞서 서론에서 설명한 바와 같이, 지각에 존재하는 오스뮴의 평균농도는 수십 피코그램(1 pg = 10^{-12} g) 수준이며, 극지 빙하시료의 오스뮴 농도는 펨토그램(1 fg = 10^{-15} g) 내지 펨토그램 이하 수준의 초극미량으로 존재하기 때문에, 암석이나 퇴적물 등에서 오스뮴 동위원소 연구결과들은 많이 있으나(e.g., Shen et al., 1996; Ravizza and Pyle. 1997; Sharma et al., 1999; Stein et al., 2004; McDonald et al., 2007) 극지 빙설시료에서 오스뮴 동위원소 분석결과는 거의 없는 상황이다. 현재 빙하의 초극미량 오스뮴 농도에서 동위원소를 분석할 수 있는 분석기술을 보유한 연구실은 전 세계에서 미국 다트머스 대학이 유일하다. 대표적인 예로는, Chen 등이 남극 강설 등을 포함한 전 세계 강수 시료에서 오스뮴 농도 및 동위원소를 분석한 결과를 2009년 PNAS에 게재하며 처음으로 극지 빙하시료에서 분석 가능성을 제시하였다. 그러나 극지 빙하시료에서 오스뮴 동위원소를 신뢰도 높게 분석하기 위해선 실험 전체의 바탕실험값이 1 fg/g 이하로 존재하여야 하므로 50 fg 이하의 표준시료에서 분석의 신뢰도 확보가 필요한 실정이다(분석 시 필요한 시료량: 약 50 ml). 2009년 당시 다트머스 대학에서 Analytical Chemistry 저널에 게재한 분석관련 논문은 오스뮴 동위원소 분석의 신뢰도가 200 fg 수준의 표준시료에서 유효함을 제시하였고, 이후 2018년 Seo 등이 같은 저널에 “Determination of Osmium concentration and isotope composition at ultra-low level in polar ice and snow” 논문으로 게재하여 25 fg 수준에서 오스뮴 표준시료 분석의 신뢰도와 그린란드 주상눈시료에서 분석한 오스뮴 농도 및 동위원소 결과를 발표하였다.

본 위탁연구기관은 미국 다트머스 대학과 국제협력연구를 진행하고 있으나 현재 분석기술과 인프라의 종속성으로 인해 연구의 자율성이 극히 제한받고 있는 실정이다. 따라서 펨토그램 내지 펨토그램 이하 농도 수준의 오스뮴 동위원소 분석기술을 독자적으로 개발하고, 극지연구소에서 보유하고 있는 극지 빙설시료를 활용하여 분석의 신뢰도를 국제적으로 검증하는 것이 필요하다.

KOPRI 극지연구소

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 오스뮴 동위원소 분석을 위한 청정프로토콜 수립

극지 빙설시료에서 펨토그램(1 fg = 10^{-15}g) 수준으로 존재하는 오스뮴을 분석하기 전 실험과정의 신뢰도 확보를 위해 우선적으로 백금족원소의 바탕실험값을 측정하였다. 실험과정에서 발생하는 바탕실험값 측정을 위해 동일한 실험장소 및 조건에서 진행된 선행연구를 참고하여 백금족원소 중 백금(Pt), 이리듐(Ir), 로듐(Rh)을 실제 극지 빙설시료 농도와 비슷한 펨토그램 수준(10 fg/g, 50 fg/g, 100 fg/g, 500 fg/g)으로 설정하여 농축하였다(그림 1).

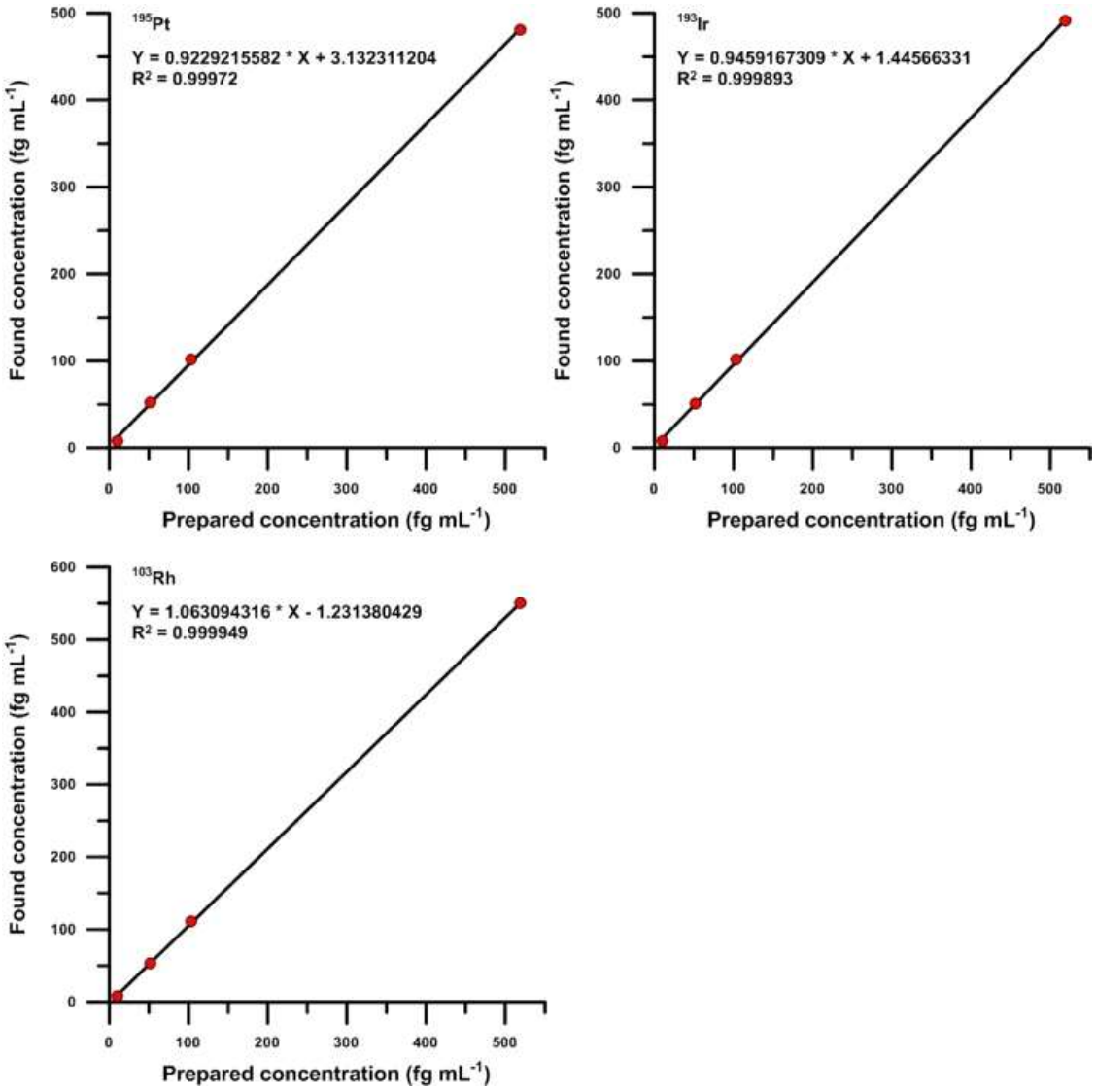

그림 1. 백금족원소(Pt, Ir, Rh)의 농축 결과. 농축의 회수율은 x에 대한 y의 기울기.

농축 결과 Pt, Ir, Rh 원소에 대해 각 92%, 94%, 106%의 회수율을 얻었다. 이는 기존에 보고된 연구결과와 매우 유사한 값이며, 전 실험과정에서 측정한 바탕실험값(procedural blank)은 Pt이 2.5 fg/g, Ir이 0.5 fg/g, Rh이 3.4 fg/g로 관측되었다. 특히, 빙설시료에서 외계기원 물질의 강력한 추적자인 Ir의 blk값이 sub-femtogram per gram (1 fg/g 이하) 수준으로 존재하는 것으로 보아 이는 초극미량 수준의 오스뮴을 분석하기에 적합한 청정도를 보유하고 있음을 시사한다.

KOPRI
극지연구소

극지 강설시료에서 오스뮴 동위원소 분석기술을 유일하게 보유한 미국 다트머스 대학교에서 분석기술 경험과 노하우를 전수받기 위해 1차년도에 교육훈련을 파견하였다. 교육기간 중 전수받은 오스뮴 동위원소 전처리 실험 및 분석과정의 모식도를 간략하게 그림 2에 나타내었다.

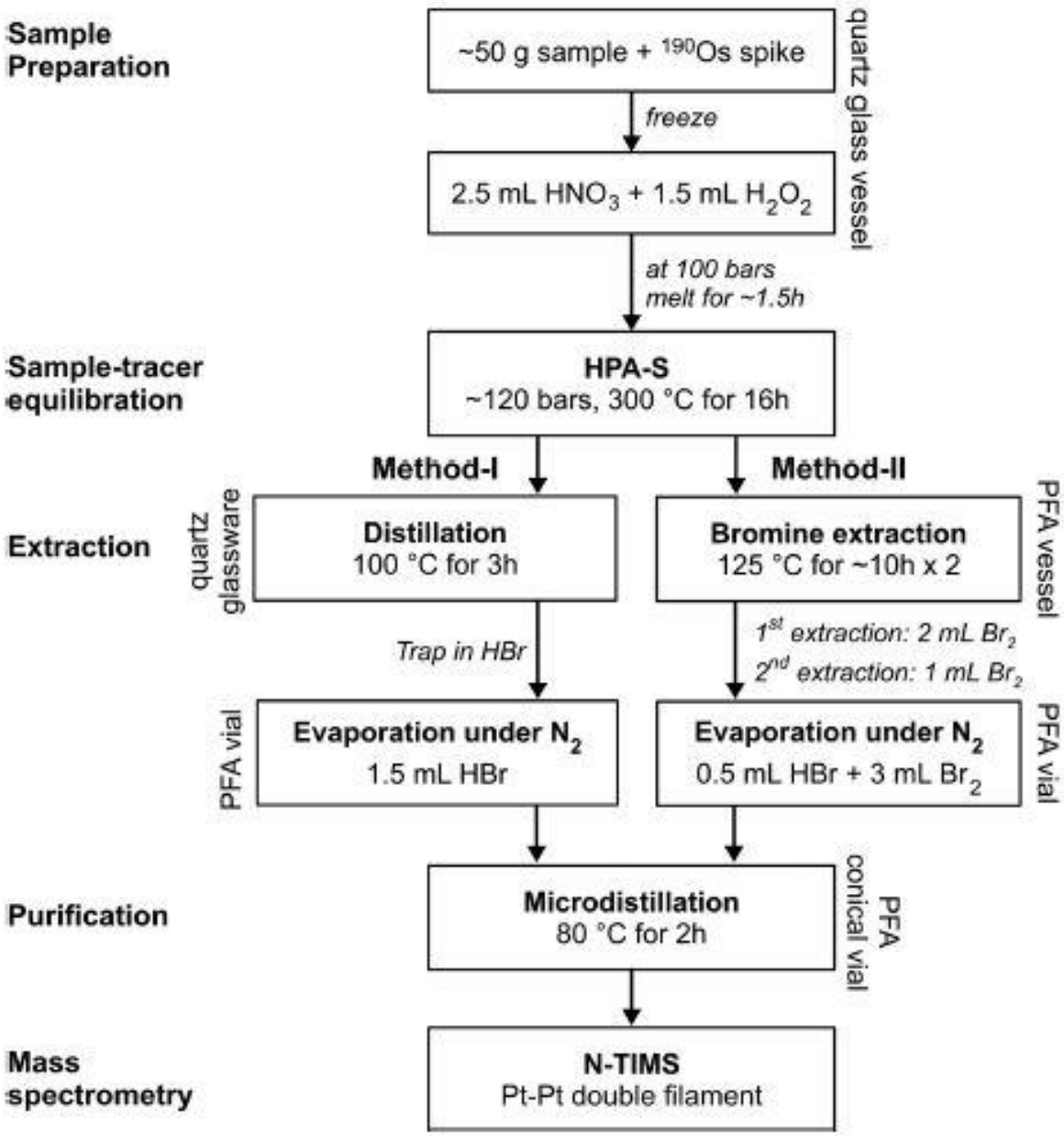

그림 2. 다트머스 대학에서 개발한 오스뮴 분석기법 모식도(Seo et al., 2018).

오스뮴은 휘발성(volatile) 물질이므로 극지연구소가 보유한 TIMS 기기를 일반적인 positive mode 형태로 동위원소를 측정하기 어렵다. 따라서 전처리 실험과정에서 오스뮴을 산화시킨 후 오스뮴 산화물(OsO_3^-)을 negative mode (N-TIMS)로 분석하여야 하며, 자세한 실험단계는 다음과 같다.

① 시료 준비 및 산화과정: 오스뮴을 산화시키는 과정은 기존연구에서 다양하게 소개되었으나 초극미량 수준으로 분석하기 위해 Quartz carius tube와 HPA-S (High Pressure Asher, 고압회분기)를 이용해 실험을 진행하였다.
첫 단계는 50 ml의 meltwater 시료에 정확한 정량을 위해 ^{190}Os tracer를 spike하여 carius tube를 하루 전 얼려놓는다. 이는 다음날 산화제(HNO_3 + H_2O_2)를 용액에 넣기 전 반응시간을 최대한 줄여 높은 회수율을 얻기 위함이다. Carius tube를 HPA-S에 옮겨 17시간 동안 온도 300℃와 압력 100 bar 조건에서 Os을 산화시킨다.

② Os extraction: 오스뮴 산화물이 존재하는 용액에서 불순물을 제거하고 최대한 Os을 많이 뽑아내기 위해 2단계에 거쳐 추출을 진행한다. HPA-S 산화과정이 끝난 시료를 Teflon 소재 용기(bomb)에 bromine solution과 함께 넣어 Teflon coated hot plate에서 10시간 동안 125℃로 가열한다(그림 3).
실험에 사용되는 대부분의 용기는 백금족원소의 오염이 가장 적다고 알려진 Teflon 소재이며, 위 가열과정을 통해 OsO_4가 OsO_3^- 형태로 변환된다. 가열이 끝난 시료를 Teflon bomb에서 가장 pure한 부분만 추출하여 1 ml의 HBr이 담긴 Teflon vial에 옮겨 담는다. Syringe tip을 사용하여 밀도 차에 따라 OsO_3^-만을 추출 할 수 있으며, HBr 시약은 Os을 굉장히 잘 trap한다. 가열 후 추출하는 과정을 총 2번에 걸쳐 진행한다. Br_2 extraction이 끝나면 그림 4와 같이 Teflon 소재로 제작된 evaporation tool에 넣고 하루 동안 굉장히 천천히 증발시킨다.

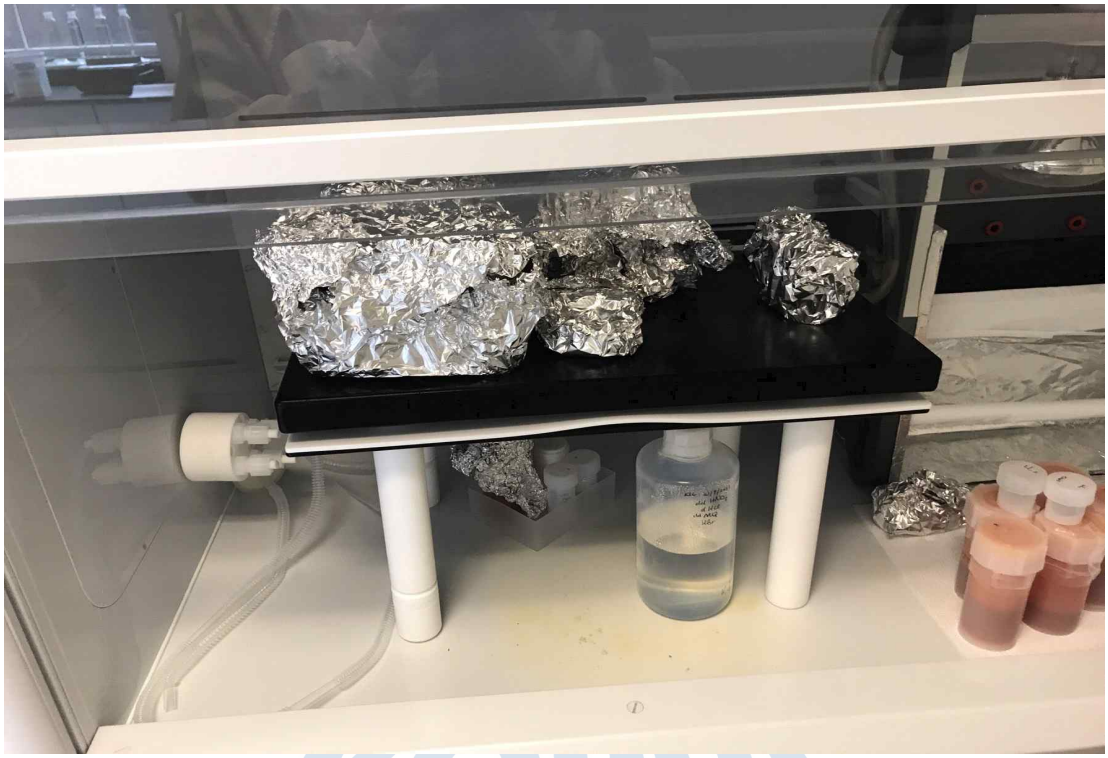

그림 3. 120 ml Teflon bomb을 hot plate에서 10시간 동안 가열시키는 과정.

그림 4. 다트머스 대학교에 설치된 Os용 evaporation tool.

③ Microdistillation: 증발이 끝난 시료를 추가 정제와 추출을 위해 다음 과정을 진행한다(그림 5). Microdistillation tool의 아래 부분을 80℃에서 1시간 동안 pre-heating을 시킨 후 OsO_3^-와 HBr이 포함된 Teflon vial을 랙에 거꾸로 올려놓는다. 랙의 윗부분은 냉각기(chiller)를 장착하여 차가운 물이 흐르게 한다. 이때 아래 부분이 heating되어 증발이 일어나고, 증발된 OsO_3^-는 vial 윗부분에 존재하는 HBr에 포집이 되며, HBr은 낮은 온도에서 더 포집 효율이 좋기 때문에 이 과정을 진행하는 것이다. 2시간 가열 후 포집된 OsO_3^-는 evaporation tool로 이동하여 1 µl가 될 때까지 증발 후 loading 전까지 보관한다.

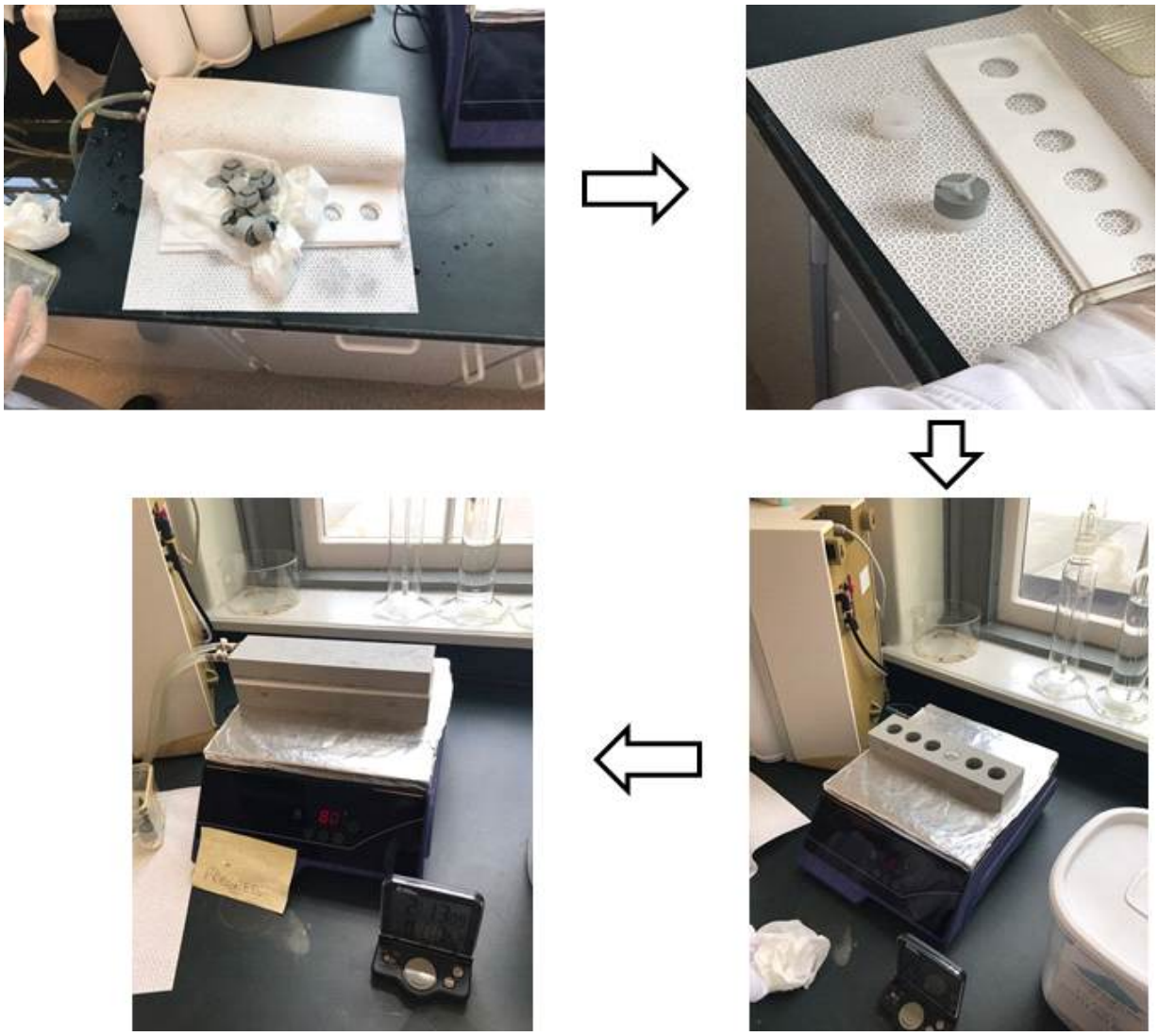

그림 5. Microdistillation 과정.

④ Loading (Pt double filament): 본 연구에서는 기존 positive mode에서 Pb와 Sr 동위원소 분석에 사용되는 Re filament가 아닌 Pt filament를 사용하여 loading을 진행하였다. Pt filament는 H.Cross Company의 99.999% pure, 0.001 in. thick, 0.020 in. wide 제품을 사용하여 오염을 최대한 배제하였다. Microdistillation이 끝난 1 μl Os 용액에 $Ba(OH)_2$ emitter solution을 함께 loading 하였다. Emitter solution은 Pt filament에 코팅된 Os이 고온의 N-TIMS 기기 안에서 이온화를 효율적으로 시켜주는 역할을 한다. Loading시 micro-syringe tube를 이용하여 시료를 0.2 ul씩 filament 중심부에 여러 번 coating을 하고, 최종적으로 emitter solution을 중심부를 다 덮도록 coating 후 분석에 이용하였다(그림 6).

그림 6. Pt filament 위에 Os Standard (좌)와 ^{190}Os spike (우)가 loading 된 모습.

다트머스 대학에서 1차년도에 교육받은 내용을 토대로 2차년도에 N-TIMS 분석조건을 확립하였다. TIMS의 negative mode에서 안정적으로 동위원소 값을 생산하기 위해서 매거진에 postivie mode에서 사용되는 액화질소 대신 산소를 공급하여 기기 컨디션 중 Ion getter pressure가 2.7 x 10^{-7} 이 되도록 세팅하였다. N-TIMS가 정상적으로 작동하는 것을 확인 후 MPI-1 Os 국제표준시료를 이용하여 농도에 따른 검출이 잘 되는지 faraday cup과 SEM mode에서 모두 확인하였다. 1 pg의 극미량 표준시료에서 Os 동위원소의 mass를 확인하기 위해 검출하는 도중 유기물에 의한 간섭효과(organic interference)가 그림 7과 같이 발견되었다.

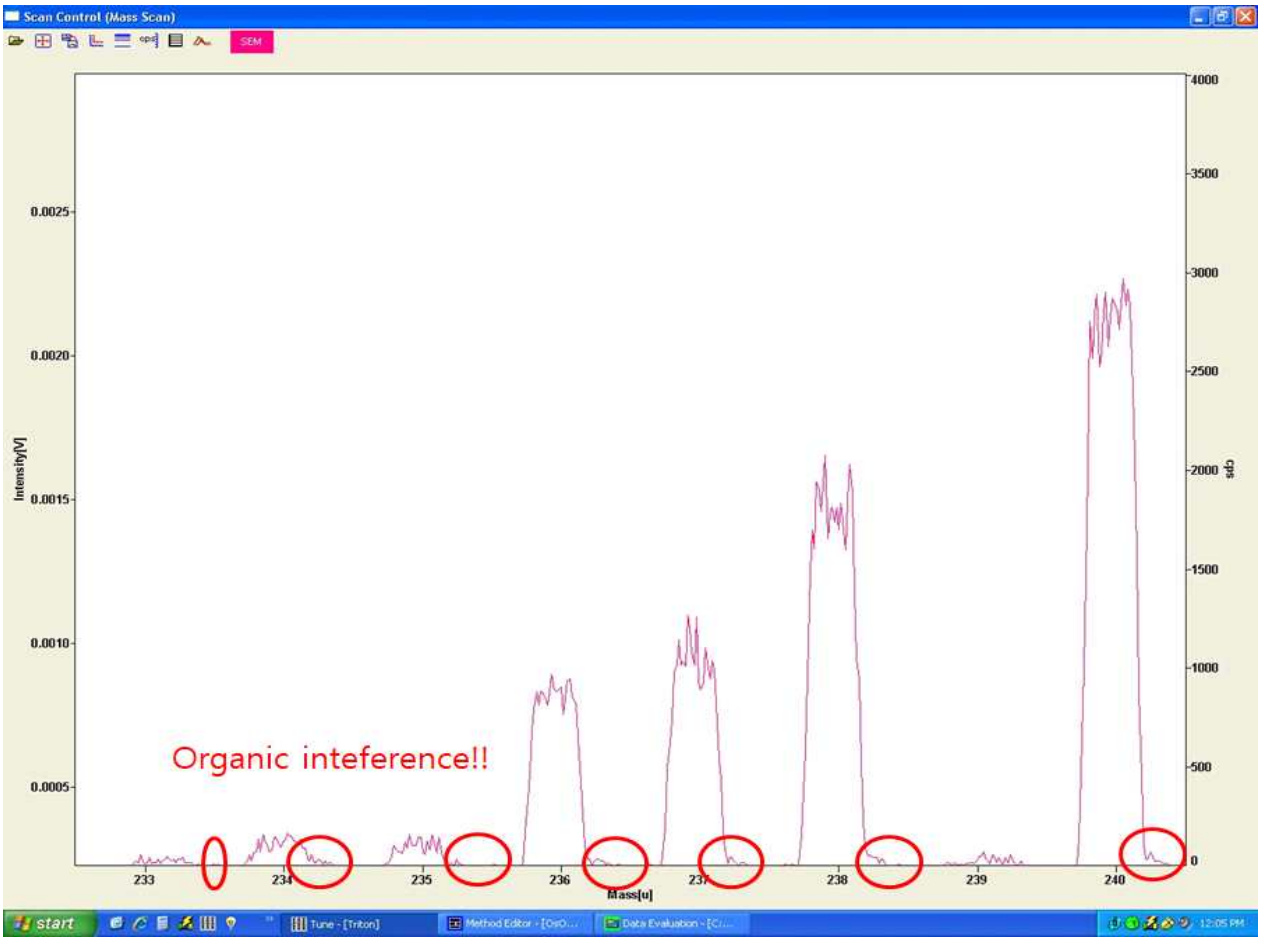

그림 7. 약 1 pg의 Os standard를 분석하였을 때 발생하는 organic interference.

이를 해결하기 위해 Pt filament를 outgassing 과정에서 3차 증류수를 2번 정제한 DDMQ (Double Distilled Milli-Q water)를 사용하여 세척을 진행하였으며, 그 결과 Re correction이 필요 없을 정도의 수준으로 감소하여 분석조건을 확립하였다.

실제시료 분석에 앞서 극지 강설시료의 신뢰성 있는 자료 생산을 위해 인공빙하코어(Artificial Ice Core, AIC)를 활용한 외부오염제거 전처리 효율이 확인되어야 한다. 먼저, AIC를 오염된 바깥부분(Outer)부터 가장 깨끗한 안쪽부분(Inner most)까지 1 mm 간격으로 3개의 layer를 깎아 오염을 제거하였다. 각 첫 번째 레이어(1st), 두 번째 레이어(2nd), 세 번째 레이어(3rd)에서 깎인 snow chip 시료들은 분석을 위해 1L LDPE 시료병에 보관하였으며, 가장 깨끗하고 신뢰할 수 있는 Inner most 부분을 포함한 모든 시료는 ICP-SFMS를 이용해 쉽게 오염이 되는 원소에 대해 분석하여 그림 8에 나타내었다. 위 모든 과정은 극지연구소 냉동실험실에 있는 class 10 clean booth에서 진행되었다.

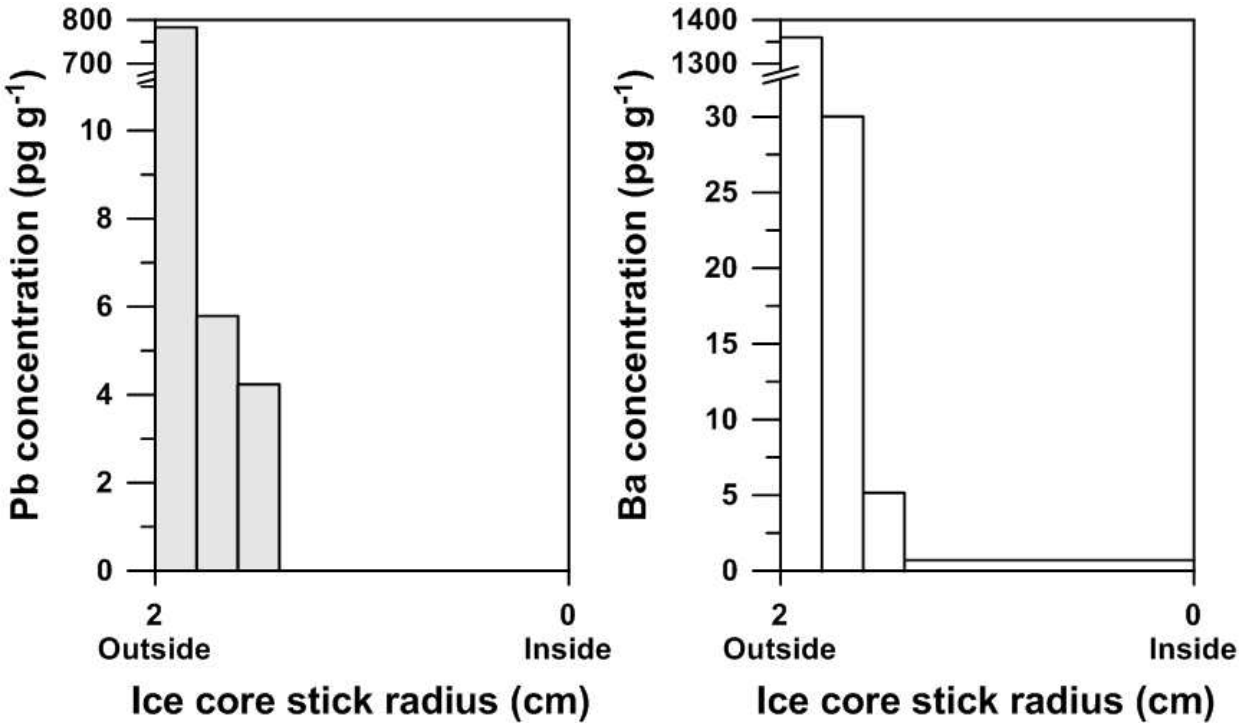

그림 8. 인공빙하코어 각 층의 외부오염제거 전처리 효율(좌: Pb 농도, 우: Ba 농도).

외부오염제거 전처리 효율 확인 결과 1st layer를 제거한 후 납과 바륨의 농도가 현저하게 감소하였으며, 이는 선행연구에서 제시한 결과와 유사하다. 가장 깨끗하다고 생각되는 코어의 안쪽으로 갈수록 Pb와 Ba 농도가 1 pg 이하 수준으로 감소하는 것으로 보아 추후 Os 동위원소 분석에 적합하다고 판단된다.

제 2절 초극미량 오스뮴 동위원소 분석기술 개발

오스뮴 농도와 동위원소 분석의 신뢰성 검증을 위해 국제표준시료(DROsS)와 ^{190}Os spike 용액을 구입하여 calibration용 시약을 제조하였다. DROsS standard와 spike 용액에 사용된 용매는 시중에서 가장 깨끗하다고 알려진 optima 등급의 HCl 원액과 HBr 원액을 사용하였다. HCl을 이용하여 acidify를 하면 용액 내 백금족원소가 잘 녹아 균일하게 보존되고, HBr은 Os을 손실시키지 않고 trap하는 능력이 뛰어나 두 용매가 사용되었다. 두 용액의 제조는 고농도(ppm)에서 저농도(sub-ppt) 순으로 희석하여 진행하였으며, 최종농도는 미국 다트머스 대학에서 표준으로 이용하는 농도(표 1)와 유사하게 제조하였다(표 2).

표 1. 현재 다트머스 대학에서 사용 중인 Os spike의 농도 표.

Source	Spike Name	Concentration	Composition
Caltech	sOs-190	*190 Os = 132.89 nmol/g	184/188 = 0 186/188 = 0.066981601193436 187/188 = 0.107906514172054 189/188 = 2.86345101939334 192/188 = 4.97265042267529
Caltech	sOsReS1	*190 Os = 2.6571 nmol/g *185 Re = 0.1482 nmol/g	184/188 = 0 186/188 = 0.0669816011934361 187/188 = 0.107906514172054 189/188 = 2.86345101939334 190/188 = 290.094480358031 192/188 = 4.97265042267529 185Re/187Re = 37.1442
Dartmouth	sOsRe-S1 DIL 250	*190 Os = 0.04415 nmol/g or 44.15 pmol/g *185 Re = 0.002462 nmol/g or 2.462 pmol/g *187 Re = 0.06628 pmol/g	Diluted from sOsReS1
Dartmouth	sD-OsRe DIL 24K	*190 Os = 0.09847 pmol/g (18.70669 pg/g) *185 Re = 0.005491 pmol/g	Diluted from sOsRe-S1 DIL 250

KOPRI 극지연구소

표 2. 국내에서 제조한 DRsOs standard와 ^{190}Os spike의 $^{187}Os/^{188}Os$ ratio.

Type	Concentration	Composition ($^{187}Os/^{188}Os$)
DROsS Standard	Quantity ≒ 25 μg/g	$^{187}Os/^{188}Os$ = 0.1199298
	Quantity ≒ 500 ng/g	〃
	Quantity ≒ 80 pg/g	〃
	Quantity ≒ 20 pg/g	〃
	Quantity ≒ 1 pg/g	〃
^{190}Os Spike	^{190}Os = 132.89 nmol/g	$^{187}Os/^{188}Os$ = 0.1079065
	^{190}Os = 2.6571 nmol/g	〃
	^{190}Os = 44.15 pmol/g	〃
	^{190}Os = 0.09847 pmol/g	〃

KOPRI 극지연구소

Standard와 spike 시료를 N-TIMS 기기에서 calibration 하기 위해선 각 농도 단계에 맞는 분석 조건 설정이 필요하다. 현재 국제표준시료 농도가 250 ppm에서 5 ppb 까지 faraday cup으로 분석이 가능하고, 피코그램 및 펨토그램 수준 분석은 SEM을 이용하여 분석해야 한다. 아래 표 3은 교육파견 당시 다트머스 대학에서 분석한 결과로 이를 참고하여 시료의 양, 필라멘트의 가열 시간 등을 결정해 국내 분석에 이용하였다.

Standard 시료는 현재 시중에서 구매할 수 없는 MPI-1 Os standard를 사용하였고, 농도는 500 fg과 200 fg을 기준으로 분석하였다. 위 사용된 standard는 독일의 max plank institute에서 만든 제품으로 시중에서 단종된 제품이며, 다트머스 대학의 연구책임자 Mukul 교수가 max plank institute에서 연구할 때 제조하여 현재까지 사용 중이라고 한다. 따라서 국제적인 표준시료를 활용한 분석의 교차 검증을 위해 본 연구에서도 같은 시료를 다트머스 대학으로부터 제공받아 분석하기로 하였다.

MPI-1 Os standard의 reference value는 $^{187}Os/^{188}Os$이 0.1069로 500 fg 수준에서는 잘 일치하였으나, 200 fg에서는 error range가 다소 크게 나타났다. 이는 저농도 시료에서 Re에 의한 interference 영향이 고농도 시료보다 증가함을 시사하며, 실험 과정에서 발생할 수 있는 Re 오염은 크게 distilled water와 Pt filament에서 기원한 오염이 있으며, 두 과정을 모두 해결하기 위해 3차 증류수(Milli-Q water)를 3번 정제하여(TDMQ, Triple Distilled Milli-Q Water) 사용 및 Pt filament를 세척하여 이용하였다.

KOPRI 극지연구소

표 3. 미국 다트머스 대학에서 분석한 MPI-1 Os standard의 $^{187}Os/^{188}Os$ ratio.

Number	Std Quan.	Heating time	^{190}Os beam	$^{187}Os/^{188}Os$ ratio
test-1	500 fg	2h 20min	4.0 k	0.10628
test-2	500 fg	4h 30min	1.0 k	0.10559
test-3	200 fg	1h	0.05 k	0.07213
2	500 fg	2h 50min	3.7 k	0.10655
3	200 fg	1h 10min	1.0 k	0.10348
4	200 fg	1h 30min	0.9 k	0.09800
5	200 fg	1h 10min	3.0 k	0.10391
6	200 fg	50min	3.3 k	0.10684
8	200 fg	1h 7min	3.7 k	0.10250
Dartmouth	200 fg	2h 12min	0.75 k	0.10157
9	200 fg	1h 18min	1.6 k	0.09036
10	200 fg	2h 4min	0.45 k	0.09959
11	200 fg	1h 20min	3.1 k	0.10411
12	200 fg	1h 26min	0.3 k	0.03733
13	200 fg	47min	2.0 k	0.08852
14	200 fg	56min	3.8 k	0.09881

KOPRI 극지연구소

미국 다트머스 대학에서 제공받은 MPI-1 Os standard를 활용하여 Os 동위원소 분석기술의 신뢰성 확보를 위해 국내에서도 위에 언급한 조건 및 노하우를 적용하여 반복 분석하였다. 최종 농도는 우선적으로 1 pg 수준의 Os 표준시료를 제조하여 총 45회 분석하였으며, $^{187}Os/^{188}Os$의 reference value인 0.1069와 유사한 값을 얻었다.

현재 극지연구소는 TIMS 기기를 공동으로 사용하고 있으며, Os을 제외한 모든 분석은 positive로 mode와 Re filament를 이용해 분석하므로 Re에 의한 interference가 상당히 많은 상태이다. 따라서 $^{187}Os/^{188}Os$ 값을 Re에 대해 보정 후 결과 값을 표 4에 제시하였다.

KOPRI
극지연구소

표 4. MPI-1 Os standard 1 pg의 Re correction 전과 후 $^{187}Os/^{188}Os$ 값.

Type	Number	$^{187}Os/^{188}Os$ no Re correction	$^{187}Os/^{188}Os$ after Re correction	2 S.D.
Before DDMQ washing	1 pg Os 1	0.1074	0.1070	0.0018
	1 pg Os 2	0.1085	0.1072	0.0016
	1 pg Os 3	0.1093	0.1067	0.0018
	1 pg Os 4	0.1078	0.1052	0.0012
	1 pg Os 5	0.1147	0.1073	0.0017
	1 pg Os 6	0.1100	0.1050	0.0016
	1 pg Os 7	0.1092	0.1072	0.0012
	1 pg Os 8	0.1133	0.1065	0.0023
	1 pg Os 9	0.1115	0.1061	0.0010
	1 pg Os 10	0.1179	0.1051	0.0015
	1 pg Os 11	0.1166	0.1079	0.0014
	1 pg Os 12	0.1083	0.1070	0.0017
	1 pg Os 13	0.1075	0.1066	0.0013
	1 pg Os 14	0.1077	0.1052	0.0015
	1 pg Os 15	0.1078	0.1070	0.0011
	1 pg Os 16	0.1064	0.1059	0.0010
	1 pg Os 17	0.1111	0.1080	0.0019
	1 pg Os 18	0.1069	0.1059	0.0008
	1 pg Os 19	0.1059	0.1058	0.0012
	1 pg Os 20	0.1098	0.1071	0.0012
	1 pg Os 21	0.1087	0.1069	0.0016
	1 pg Os 22	0.1055	0.1051	0.0012
	1 pg Os 23	0.1204	0.1055	0.0049

KOPRI 극지연구소

Type	Number	$^{187}Os/^{188}Os$ no Re correction	$^{187}Os/^{188}Os$ after Re correction	2 S.D.
After DDMQ washing	1 pg Os 24	0.1153	0.1065	0.00078
	1 pg Os 25	0.1084	0.1064	0.000596
	1 pg Os 26	0.1076	0.1063	0.000434
	1 pg Os 27	0.1125	0.1064	0.000692
	1 pg Os 28	0.1300	0.1076	0.001103
	1 pg Os 29	0.1135	0.1061	0.001717
	1 pg Os 30	0.1084	0.1071	0.000479
	1 pg Os 31	0.1184	0.1070	0.000641
	1 pg Os 32	0.1196	0.1065	0.001364
	1 pg Os 33	0.1095	0.1064	0.000902
	1 pg Os 34	0.1079	0.1062	0.000706
	1 pg Os 35	0.1081	0.1069	0.000798
	1 pg Os 36	0.1090	0.1075	0.000865
	1 pg Os 37	0.1098	0.1061	0.001222
	1 pg Os 38	0.1082	0.1062	0.000809
	1 pg Os 39	0.1088	0.1058	0.001669
	1 pg Os 40	0.1081	0.1066	0.000883
	1 pg Os 41	0.1073	0.1058	0.001028
	1 pg Os 42	0.1083	0.1071	0.000618
	1 pg Os 43	0.1075	0.1067	0.000844
	1 pg Os 44	0.1082	0.1066	0.000697
	1 pg Os 45	0.1102	0.1070	0.001485

KOPRI 극지연구소

그럼에도 불구하고 분석한 처음 27개 시료는 표준편차가 상대적으로 높게 관찰되었는데, 이는 앞에서 언급한 Pt filament에서 발생하는 organic interference에서 기인한 것이다. 이를 해결하기 위해 극지연구소의 가장 청정하다고 생각되는 실험수 DDMQ (Double Distilled Milli-Q Water)로 outgassing 과정 후 filament를 세척하여 organic interference를 제거하였다. 그 결과 그림 9의 후반부 시료에서는 표준편차 및 불확실성이 감소하고 신뢰성이 증가하였다.

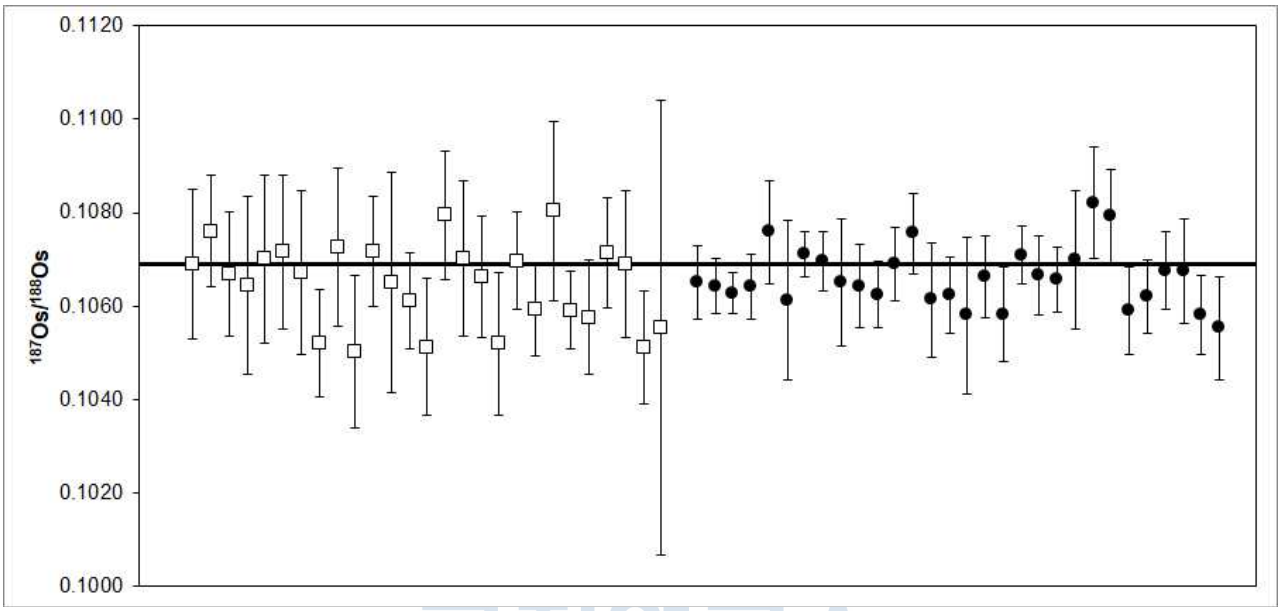

그림 9. MPI-1 Os standard 1 pg의 $^{187}Os/^{188}Os$ 값 및 표준편차. 왼쪽 open rectangle은 Pt filament를 DDMQ로 세척하기 전이며, 오른쪽 closed circled은 세척 후 분석 결과.

극지연구소

국제표준시료 1 pg에서 Os 동위원소 분석의 신뢰도를 확보한 후 최종목표인 펨토그램 수준에서 분석의 신뢰도 확보를 위해 다트머스 대학에서 교육당시 분석하였던 500 fg과 200 fg 농도 조건으로 분석하였다. 그 결과 500 fg 농도 수준의 표준시료에서 $^{187}Os/^{188}Os$ 값이 reference value와 잘 일치하는 것을 확인하였으나 200 fg 농도 수준의 시료에서는 동위원소비의 변동 폭이 다소 있는 것으로 관측되었다(그림 10). 농도가 낮아질수록 standard error 또한 증가하는 것으로 보아 바탕실험값의 영향이 점점 증가함을 알 수 있었다.

최종적으로 극지 강설시료에서 신뢰도 있는 오스뮴 동위원소 분석 자료를 생산하려면 50 fg 수준의 표준 시료에서 분석의 신뢰도를 확보해야하므로 바탕실험값 확인 및 오염제어가 필요하다.

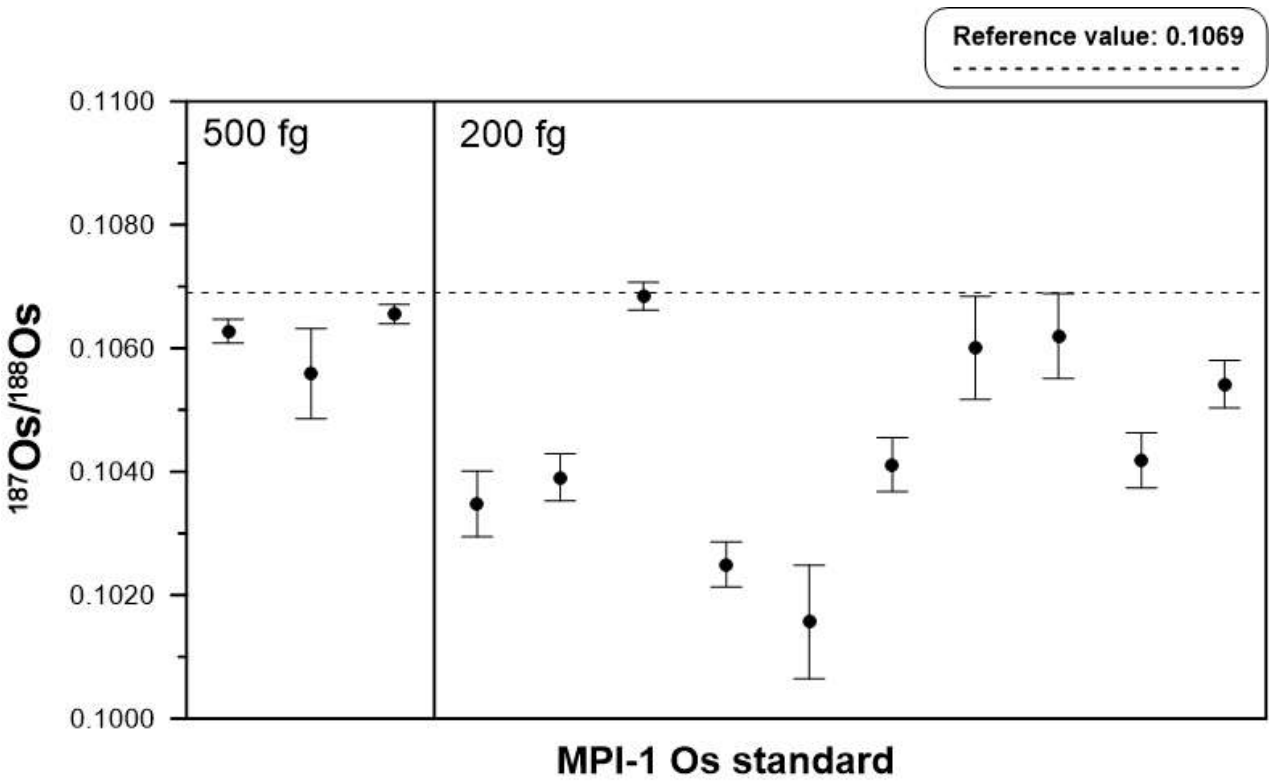

그림 10. 국제표준시료의 농도에 따른 $^{187}Os/^{188}Os$ 분석값 및 표준편차.

실제 강설시료 분석에 앞서 신뢰도 검증을 위해 인공빙하코어를 이용하여 외부오염제거 전처리 후 오스뮴 농도와 동위원소 값을 분석하였다. 극미량(피코그램) 수준의 미량원소에 대한 외부오염제거 전처리 효율은 그림 8에서 확인하였으며, 동일한 방법으로 Os용 전처리를 진행하였다. 그 결과 $^{187}Os/^{188}Os$ 비가 1st layer에서 1.0이 넘는 가장 높은 값을 보였으며, 가장 깨끗한 inner most로 갈수록 그 값이 감소하여 0.27 ~ 0.28 사이의 결과가 나타났다. Inner most의 동위원소 비는 AIC 제작에 사용된 Milli-Q water의 동위원소 비와 굉장히 유사한 값이다(그림 11).

Os 농도는 Inner most에서 1 fg 이하로 가장 낮게 관측되었으나, 2nd layer에서 오히려 1st layer 보다 높은 농도를 보였다. 또한, 3rd layer 값이 1st layer 값과 비슷한 것으로 보아 이는 실험과정에서 바탕실험값으로부터 영향을 받았을 가능성이 높다.

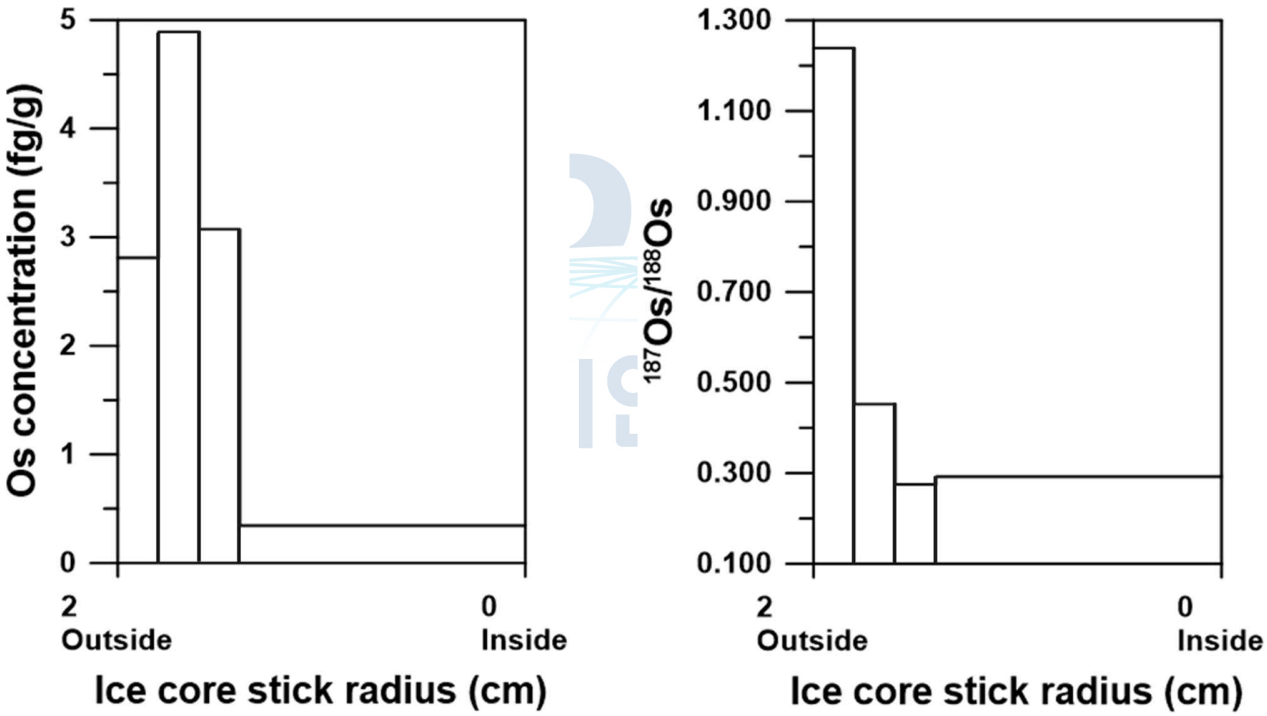

그림 11. 외부오염제거 전처리 후 인공빙하코어 내 layer별 Os 농도 및 $^{187}Os/^{188}Os$ 비.

본 연구의 분석결과를 “Ultra-sensitive determination in Os isotopes at the femto-gram per gram level in Greenland snow samples“ 라는 제목으로 2018년 국제학술대회 AGU (American Geophysical Union)에서 포스터 발표하였다. 제 2절에서 언급한 표준시료 및 인공 빙하코어를 활용한 분석의 신뢰성 확보가 주 내용이었으며, 다트머스 대학에서 교육당시 분석했던 그린란드 NEEM firn core 시료의 일부 분석결과를 제시하여 발표하였다(그림 12). 위 그린란드 빙하코어 자료는 2018년 다트머스 대학팀이 ”Analytical Chemistry“ 저널에 발표하기도 하였다(Seo et al., 2018).

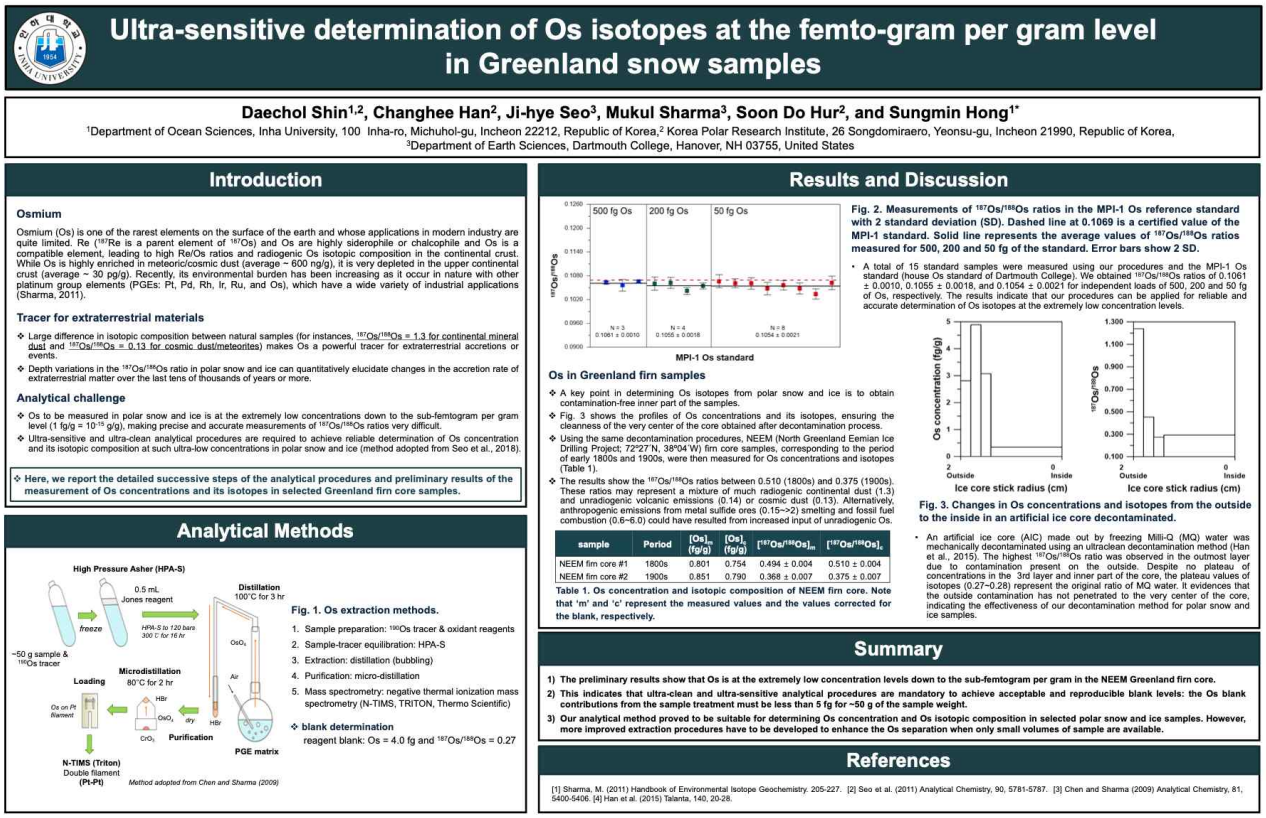

그림 12. 2018 AGU 국제학술대회 발표 자료.

제 3절 극지 빙설에서 오스뮴 동위원소의 실증적 분석

극지 빙설시료에서 오스뮴 동위원소의 실증적 분석에 앞서 그린란드 빙하시료의 백금족원소를 분석하였음. 그 이유는 극지 빙설시료의 양이 굉장히 한정적이므로 시료 내 존재하는 오스뮴 양을 예상 후 동위원소 분석을 진행해야한다.

백금족원소는 친철원소 및 친동원소이기 때문에 특징이 비슷하여 거동을 같이하고 원소별 농도 수준이 유사하게 나타나므로 Os 농도를 백금족원소(Pt, Ir 등)의 정량분석을 통해 그 수준을 짐작할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 극지 빙설시료 내 Os 동위원소 분석에 앞서 ICP-SFMS를 활용한 그린란드 GRIP 빙하시료에서 Pt과 Ir을 1662 m 전후 구간에 대해 분석하였다(그림 13).

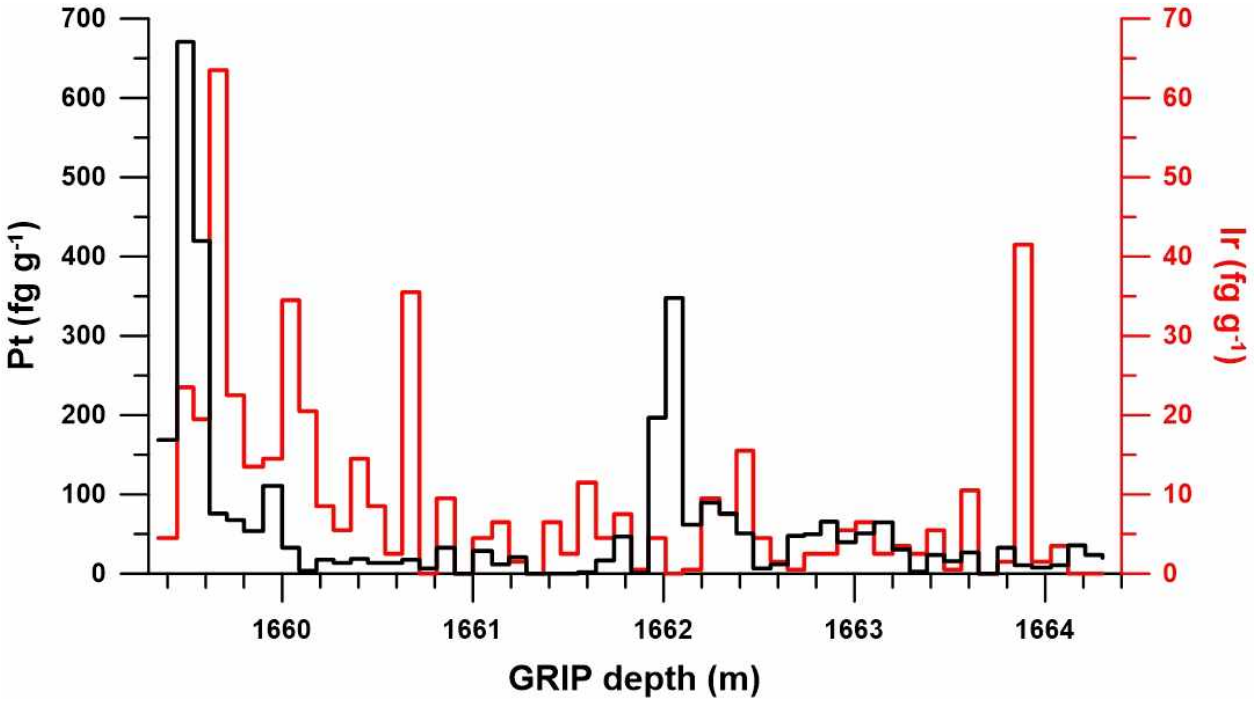

그림 13. 그린란드 GRIP 빙하코어의 Pt과 Ir 농도.

그린란드 빙하코어에서 분석한 Pt과 Ir 농도가 모든 시료에서 1 pg/g 이하로 관측된 것으로 보아 Os 농도 또한 펨토그램 수준으로 존재할 것이라 예상된다. 지각기원 농축계수(Enrichment Factor, EF)를 계산해본 바 대부분 시료가 지각기원으로 보이나 특정 시료에서 농도 Peak 및 EF가 10이 넘는 특징을 보였다. 위 시료는 기원이 화산폭발 혹은 외계기원으로 예상되며 Os과 Ir의 농도 비가(Os/Ir) 보통 1.1에 근접하게 된다. 따라서 Os 농도 및 동위원소를 분석하기 전 백금족원소 농도를 사전분석 함으로서 농도를 대략적으로 예측하고, 필요한 시료의 양을 추정할 수 있었다.

극지 빙설시료의 국제적 상호 비교를 위해 그린란드 GRIP 빙하코어에서 Os 농도 및 동위원소를 먼저 다트머스 대학에서 분석하였다(그림 14). Os 농도가 10 fg/g 이상인 시료(화산 혹은 외계기원)를 제외한 나머지 시료의 평균 농도는 약 1.4 fg/g 으로 나타났다. 이는 극지 빙설시료의 Os 함량이 약 1 fg/g 수준이라는 것을 시사하며, 분석시 blk 값이 1 fg/g 이하로 유지되어야 한다는 것을 의미한다.

$^{187}Os/^{188}Os$ 비는 0.14부터 1.32까지 굉장히 다양하게 나타났는데, 그 값이 0.13에 가까우면 화산 혹은 외계기원, 1.3에 가까우면 지각기원임을 지시한다. 그림 14에서 Os 농도가 높은 시료는 상대적으로 $^{187}Os/^{188}Os$ 비가 낮아 화산 혹은 외계기원과 유사한 값을 보인다. 위 결과는 그림 13에서 언급한 잠재적 기원지(Potential Source Areas, PSAs) 추정 결과와 유사한 결과이다.

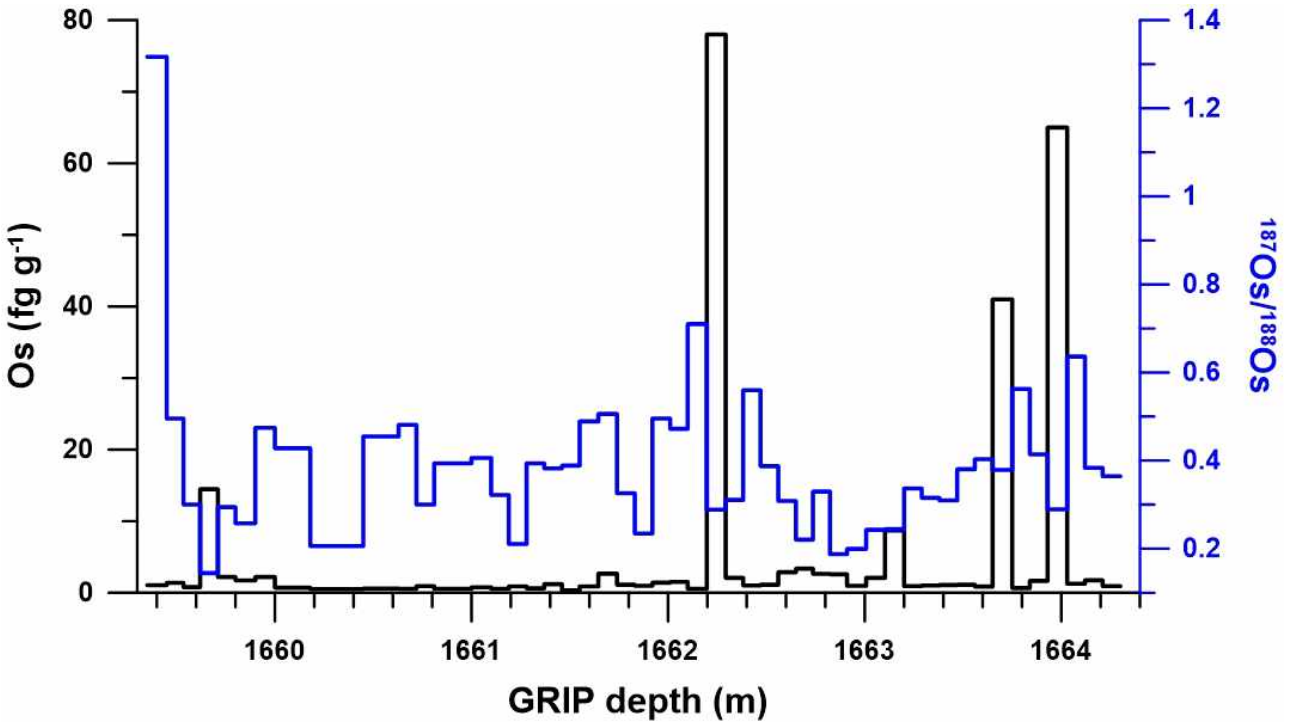

그림 14. 그린란드 GRIP 빙하코어의 Os 농도 및 $^{187}Os/^{188}Os$ 값.

현재까지 개발하여 보유한 기술력을 바탕으로 그린란드 NEEM 빙설시료 일부를 분석하였다. 시료는 각 1800년대와 1900년대에 해당하는 2개의 스틱 시료를 통째로 녹인 후 Os 동위원소 분석을 진행하였다(표 5). 그 이유는 아직 정확한 바탕실험값 확보가 어려워 Os 농도를 정확히 측정할 수 없으며, 간섭에 의한 효과도 제거하지 못하므로 시료 양을 늘려 동위원소 분석에 집중하였다. 이를 통해 산업혁명 이후 그린란드로 유입되는 오스뮴이 자연적인 혹은 인위적인 기원에 의해 어떻게 영향을 받았는지, 그리고 오스뮴 원소의 생지화학적 순환이 어떻게 교란되었는지 대략적으로 파악할 수 있었다.

1800년대와 1900년대 초반에 해당하는 각 빙설시료에서 $^{187}Os/^{188}Os$ 비가 0.510과 0.375로 관측되었다. 이는 지각기원 먼지($^{187}Os/^{188}Os \fallingdotseq 1.26$)보다 동위원소 조성이 낮으며, 오스뮴 동위원소 조성이 상대적으로 낮은 unradiogenic한 기원으로부터 영향 받은 것으로 보인다.

표 5. 그린란드 NEEM firn core 시료에서 분석한 $^{187}Os/^{188}Os$ 비.

Sample	Period	$^{187}Os/^{188}Os$ no Re correction	$^{187}Os/^{188}Os$ after Re correction
NEEM firn core #1	1800s	0.494 ± 0.004	0.510 ± 0.004
NEEM firn core #2	1900s	0.368 ± 0.007	0.375 ± 0.007

KOPRI 극지연구소

산업혁명 이후 1800년대와 1900년대 초반에 해당하는 각 NEEM firn core 시료의 $^{187}Os/^{188}Os$ 비가 0.510과 0.375로 unradiogenic한 특성을 보이는 것은 자연적인 기원으로 radiogenic한 지각기원 먼지와 unradiogenic한 우주기원 먼지($^{187}Os/^{188}Os$ ≒ 0.13) 혹은 화산 폭발($^{187}Os/^{188}Os$ ≒ 0.14)에서 기원한 Os이 그린란드로 유입되며 혼합되어 나타난 결과이다.

2009년 미국 다트머스 대학팀이 발표한 연구 결과는 극지방을 포함한 여러 강수 시료에서 측정한 오스뮴 동위원소 조성이 최근 인류기원에 의해, 특히 자동차 촉매변환기(Automobile Catalytic Converters)로부터 배출된 Os의 영향을 받아 unradiogenic한 특성이 관측된 것으로 보고되었다. 반면, NEEM firn core 시료는 자동차 촉매변환기 도입(1970년대 중반) 이전 시기의 시료이므로 황화광석의 제련($^{187}Os/^{188}Os$ ≒ 0.15 ~ 2.0)이나 화석연료($^{187}Os/^{188}Os$ ≒ 0.6~6.0) 사용으로 인해 대기로 배출되는 Os이 그린란드로 유입되었을 가능성이 존재한다(그림 15).

그러므로, 그린란드로 유입되는 Os의 잠재적 기원을 명확하게 밝히기 위해선 같은 시기에 해당하는 극지방 여러 빙설시료에서 Os 농도 및 동위원소 비를 분석하여 상호비교 할 필요가 있다.

KOPRI
극지연구소

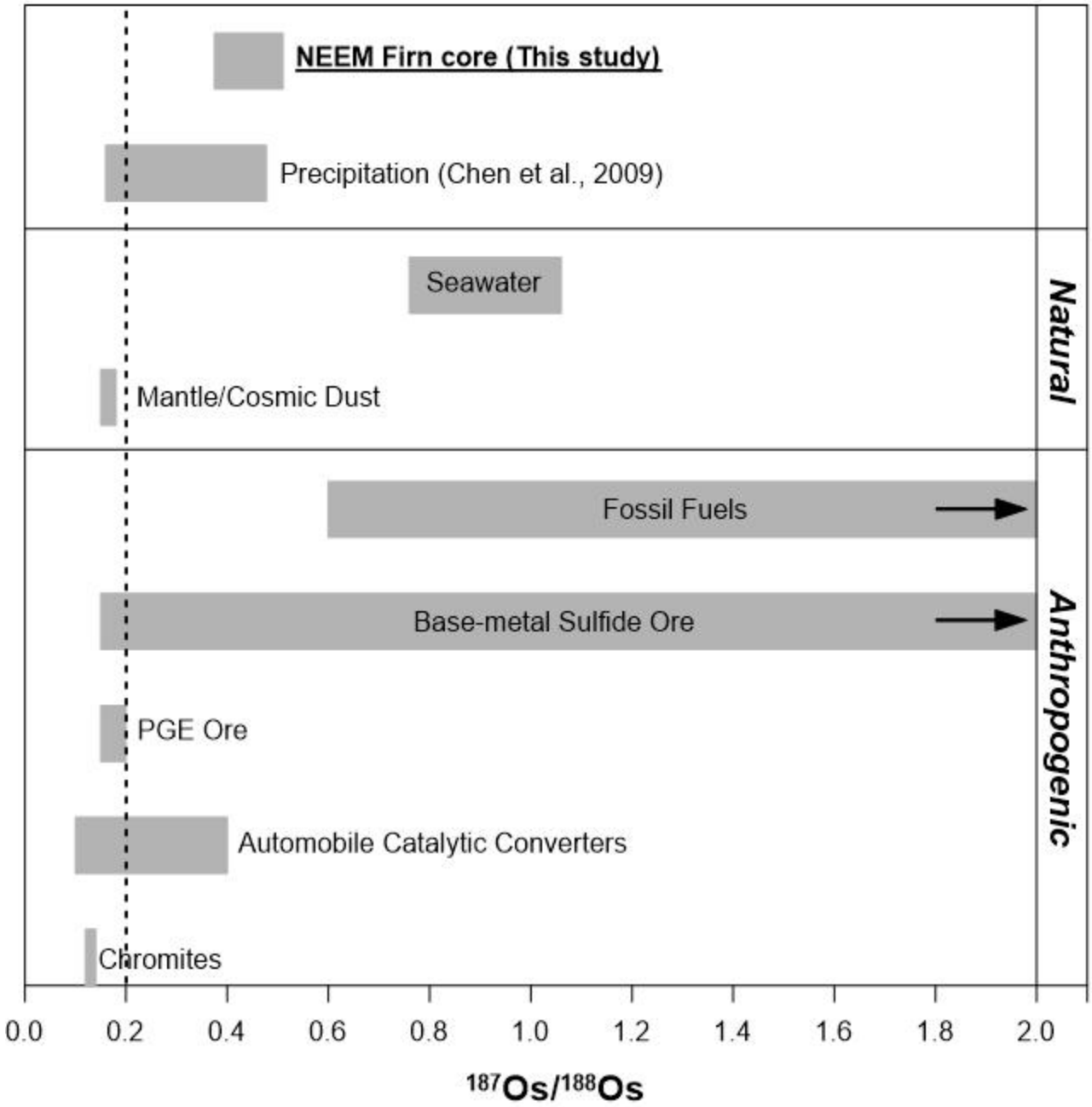

그림 15. NEEM firn core의 $^{187}Os/^{188}Os$ 비와 잠재적 Os 기원지에서 측정한 값(Chen et al., 2009).

위 내용을 토대로 2019 Goldscmidt 국제학술대회에서 포스터 발표를 진행하였다(그림 16).

Ultra-sensitive determination of femtogram quantities of osmium isotopes in Greenland snow samples

Daechol Shin[1,2], Changhee Han[2], Ji-hye Seo[3], Mukul Sharma[3], Soon Do Hur[2], and Sungmin Hong[1*]

[1]Department of Ocean Sciences, Inha University, 100 Inha-ro, Michuhol-gu, Incheon 22212, Republic of Korea, [2] Korea Polar Research Institute, 26 Songdomiraero, Yeonsu-gu, Incheon 21990, Republic of Korea, [3]Department of Earth Sciences, Dartmouth College, Hanover, NH 03755, United States

Abstract

Recently, platinum group elements (PGEs: Os, Ir, Pt, Pd, Ru, and Rh) in polar snow and ice are of great concern (Gabrielli et al., 2004), because the records of changing occurrence of PGEs in the past atmosphere provide clues to unravel climate-related and human impacts on the atmospheric cycles of these elements. Although limited data of PGEs in polar snow and ice are available, however, the determination of Os isotopic ratios in polar archives still remains an analytical challenge, because of extremely low concentrations of Os at the sub-femtogram per gram level.

In this study, we present highly sensitive and ultra-clean analytical procedures to achieve reliable determination of extremely low Os concentrations (~10^{-15} g g^{-1}) and its isotopic composition in polar snow and ice. Approximately 50 g of meltwater with ^{190}Os tracer solution was heated to 300℃ at 100 bar in quartz-glass reaction vessel with a Jones reagent ($Cr^{VI}O_3$). This allows all species of Os to be completely oxidized to volatile OsO_4 via sample-tracer equilibration. The bulk of resulting OsO_4 in aqueous solution was then separated and purified using glass distillation apparatus (Chen and Sharma, 2009). All samples were measured using negative thermal ionization mass spectrometry (N-TIMS). Detailed and reliable blank determinations for the successive steps of analytical procedures were carefully evaluated. Using our ultra-sensitive and ultra-clean methods, Os concentrations and isotopic composition were determined in central Greenland snow layers. These data are the first reliable data obtained in central Greenland snow layers, with values ranging from 0.754 fg/g to 0.792 fg/g for Os and 0.375 to 0.510 for $^{187}Os/^{188}Os$, respectively. Our results indicate an increased input of dust sources (mostly from continental crust: $^{187}Os/^{188}Os$ = 1.26) and anthropogenic sources (mostly from fossil fuel combustion: $^{187}Os/^{188}Os$ = 0.6-6.0) for the sampling period, accounting for about 26% and about 74%, respectively.

Experimental

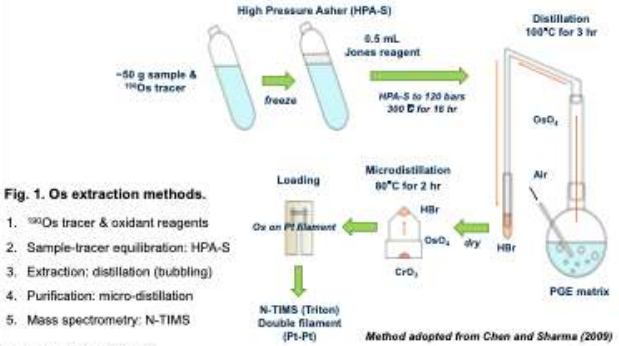

Fig. 1. Os extraction methods.

1. ^{190}Os tracer & oxidant reagents
2. Sample-tracer equilibration: HPA-S
3. Extraction: distillation (bubbling)
4. Purification: micro-distillation
5. Mass spectrometry: N-TIMS

❖ **Blank determination**

Reagent blank: Os = 5.0 fg and $^{187}Os/^{188}Os$ = 0.27

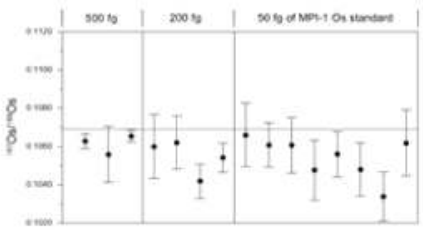

Fig. 2. Measurements of $^{187}Os/^{188}Os$ ratios in the MPI-1 Os reference standard with 2 SD. The horizontal solid line at 0.1069 is a certified value of the isotopic standard.

❖ The results indicate that our procedure can be applied for reliable and accurate determination of Os isotopes at the extremely low concentration levels.

Results and Discussion

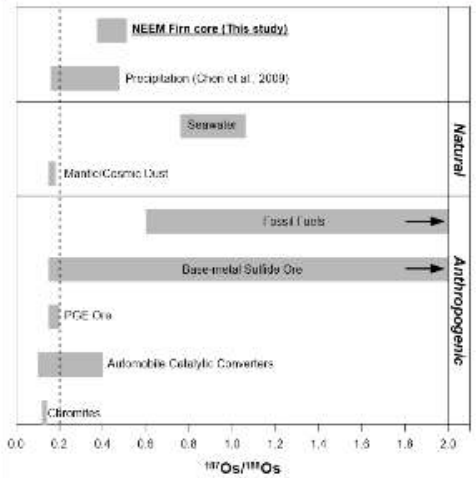

Fig. 3. Comparison of the Os isotopic composition of NEEM firn core with values measured in potential Os sources. Dashed line represents the unradiogenic end-member estimated from published literature. Fossil fuels and base-metal sulfide ores have $^{187}Os/^{188}Os$ values that exceed 2. Each bar is the range of isotopic ratios from published literature.

❖ **NEEM (North Greenland Eemian Ice Drilling Project; 72°27'N, 38°04'W) firn core samples, covering the time period between 1800s to 1900s, were analyzed for Os concentrations and its isotopic composition, which are the first data determined in Greenland snow layers.**

❖ **Os concentrations were observed to be at extremely low level of femtogram per gram (0.754–0.792 fg/g) and isotope ratios of $^{187}Os/^{188}Os$ ranged from 0.375 to 0.510.**

❖ **Our results may reflect a mixing between more radiogenic continental crust ($^{187}Os/^{188}Os$ = 1.26) and unradiogenic mantle/cosmic dust (0.13) or volcanic emissions (0.14).**

❖ **Os isotope ratios in NEEM firn core were lower than average value (0.70) obtained from peat bog samples in NW Spain, covering the period 1750 AD to 1989 AD (Rauch et al., 2010), during which human activities such as Cu mining and smelting and coal combustion were estimated to be dominant contributor to Os deposition at peat bog sites.**

❖ **Thus, Os isotopic signatures suggest that anthropogenic emissions from smelting of metal sulfide ores ($^{187}Os/^{188}Os$ = 0.15~2.0) and fossil fuel combustion (0.6~6.0) could also be probable sources influencing on Os inputs and Os isotopic composition in the remote Arctic during time periods investigated.**

❖ **Further investigation will be performed to understand temporal variations in Os inputs to central Greenland, using an effective approach of Os isotopes to trace natural and anthropogenic sources.**

Summary

1) **We here present comprehensive and ultraclean analytical procedures, which are suitable for determining Os concentrations and its isotopic ratios at extremely low level of femtogram per gram in polar snow and ice samples.**
2) **Our preliminary results show that unradiogenic components, probably anthropogenic Os, appeared to contribute the atmospheric inputs of Os to central Greenland during the industrial era.**
3) **Further studies will be helpful to understand anthropogenic perturbation of atmospheric Os cycles in the remote Arctic, representing a global scale Os contamination.**

References

[1] Gabrielli et al. (2004) Nature, 432, 1011-1014. [2] Chen and Sharma (2009) Analytical Chemistry, 81, 5400-5406. [3] Seo et al. (2018) Anal. Chem., 90, 5781-5787. [4] Chen et al. (2009) PNAS, 106, 7724-7728. [5] Rauch et al. (2010) Environ. Sci. Technol., 44, 881-887. [6] Allègre et al. (1980) Earth Planet. Sci. Lett., 48, 148-154 [7] Rauch et al. (2006) Environ. Sci. Technol., 40, 7554-7560. [8] Levasseur et al. (1998) Science, 282, 272-274. [9] Walker et al. (2002) Geochim. Cosmochim. Acta, 66, 329-345. [10] McCandless and Ruiz (1991) Geology, 19, 1225-1228. [11] Sharma et al. (1997) Geochim. Cosmochim. Acta, 61, 3287-3299.

그림 16. 2019 Goldscmidt 국제학술대회 발표 자료.

마지막으로 본 연구에서는 Os 동위원소 분석을 위한 전 실험과정에서의 바탕실험값 확보를 우선적인 목표로 분석법 개발을 진행하였으나, 초극미량(펨토그램) 농도 수준에서 blk를 제어한다는 것이 굉장히 어려운 실정이다. 구체적인 사례를 들어보자면, 실험에 사용되는 시약인 ultrapure grade 시약(미량원소를 ppt 수준으로 함유)이 시중에서 판매되는 가장 깨끗한 시약임에도 불구하고 Os의 간섭원소인 Re으로부터 자유롭지 못하다(그림 17).

Table 1. Reagent and Procedural Blanks[a]

reagent and material blanks	Os blank (fg g^{-1})	$R(^{187}Os/^{188}Os)$
Acids		
Trace metal grade HNO_3	289.1 ± 7.8	0.246 ± 0.031
Purified HNO_3	0.46 ± 0.30	0.218 ± 0.044
Ultrex II H_2O_2[b]	0.35 ± 0.30	0.58 ± 0.51
Lab 2nd distilled HBr[c]	0.631 ± 0.041	0.31 ± 0.19
VWR BDH Aristar Ultra HBr[d]	0.091 ± 0.010	0.26 ± 0.27
Jones reagent ($Cr^{VI}O_3$ + H_2SO_4)	0.994 ± 0.062	0.313 ± 0.091
ACROS Organics Br_2 (l)	>1900	1.392 ± 0.079
Lab 2nd distilled Br_2 (l)	0.051 ± 0.013	0.134 ± 0.030
Loading Blank (Pt Filament + $Ba(OH)_2$)		
H.Cross Pt filament[c]	0.10 ± 0.13 fg	~0.17
ESPI metals Pt filament[d]	0.22 ± 0.22 fg	~0.17
Reagent Blank + Loading Blank		
NP + Method-I	2.28 fg (1.15–4.74)[e]	0.31 ± 0.17
NP + Method-II	2.68 fg (1.02–4.36)[e]	0.31 ± 0.17
Procedural Blank		
25.77 g TDMQ residue[f]	11.65 ± 0.26 fg	0.351 ± 0.036
28.83 g TDMQ residue[f]	12.44 ± 0.62 fg	0.722 ± 0.077
28.35 g TDMQ residue[g]	12.67 ± 0.45 fg	0.388 ± 0.053
26.86 g TDMQ residue[g]	11.62 ± 0.26 fg	0.303 ± 0.030
TDMQ residue	0.35 ± 0.31 fg g^{-1}	0.17 (0.09–0.19)[e]
NP[h] + Method-I	2.3 ± 2.0 fg	0.42 ± 0.20
NP[h] + Method-II	2.8 ± 2.4 fg	0.40 ± 0.19
JR[i] + Method-I	2.7 ± 2.4 fg	0.95 ± 0.49
JR[i] + Method-II	3.1 ± 2.8 fg	0.85 ± 0.44

[a]Precisions in Os concentrations and the $R(^{187}Os/^{188}Os)$ ratios are 2 SD. [b]Assessed using the measured reagent blanks and procedural blanks. [c]Used in Method-I. [d]Used in Method-II. [e]Range of values indicates max and min of assessed blanks. [f]Determined by Method-I using 0.5 mL of Jones reagent. [g]Determined by Method-II using 2.5 mL of HNO_3 and 1.5 mL of H_2O_2. [h]NP refers to 2.5 mL of HNO_3 and 1.5 mL of H_2O_2. [i]JR refers to 0.5 mL of Jones reagent.

그림 17. 시약 및 전 실험과정에서 측정된 Os blk 값(Seo et al., 2018).

그러므로 현재까지 극지 강설시료를 목표로 fg 수준에서 Os 동위원소를 신뢰성 있게 분석하는 것은 “analytical challenge”이며, 본 연구가 끝나더라도 계속적으로 분석기술 확보를 위해 연구를 진행할 계획이다.

KOPRI
극지연구소

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

○ 오스뮴 오염제어 및 실험과정의 바탕값 설정을 통해 분석 전 과정의 청정프로토콜을 수립하고, 동위원소 분석에 필요한 N-TIMS 운영의 최적 조건을 탐색하여 설정함.

○ 인공빙하코어를 활용하여 극지 빙설시료 분석의 적절성을 제시함.

○ 국제적인 표준시료를 활용하여 200 fg 농도 수준의 오스뮴 동위원소 분석기술의 신뢰도를 검증함.

○ 극지 빙설시료의 국제적 상호 비교를 통한 분석기법의 신뢰도 검증을 위해 그린란드 GRIP 시료에서 백금족원소(백금과 이리듐)를 분석하여 다트머스 대학에서 분석한 동일 시료의 오스뮴 농도 및 동위원소 자료와 비교하였음.

○ 그린란드 NEEM 빙설시료에서 1800년대와 1900년대에 해당하는 부분의 오스뮴 농도 및 동위원소 분석을 완료함.

○ 산업혁명 이후 그린란드로 유입된 오스뮴이 자연적 혹은 인위적 오염원에 의해 생지화학적 순환에 있어 교란이 발생함을 확인함.

KOPRI 극지연구소

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

○ 극지 빙설시료에서 초극미량의 오스뮴 동위원소를 분석할 수 있는 선진분석기술을 이용하여 새로운 대기오염물질로 부상하고 있는 백금족원소들의 오염원과 오염규모를 복원하여 국제적 경각심을 고조시킬 수 있는 과학적 성과 제시

○ 장기적으로 향후 우리나라가 심부빙하코어를 확보한다면 대형운석충돌설 확인, 외계물질 유입량과 기후변화 주기성과의 연관성 등 국제적 이슈 연구를 선점함으로써 과학기술력 증진과 위상 제고 활용할 수 있을 것으로 기대

○ 소행성 등 외계천체의 과거 충돌 이벤트들과 관련한 논쟁을 풀 수 있는 명백한 증거를 제시하는 학문적 성과는 지구에 재앙을 초래하는 일정 크기의 소행성 충돌을 막기 위한 신우주기술 개발에 당위성을 부여함으로써 새로운 경제창출을 위한 우주과학 산업 발전에 기여 가능

○ 우리나라 또한 NASA의 우주방위프로그램(Spaceguard Survey) 등과 같은 소행성 관측 프로그램 개발에 필요한 국민적 공감대 형성에 기여

KOPRI
극지연구소

제 6 장 참고문헌

Han, C., Burn-Nunes, L. J., Lee, K., Chang, C., Kang, J. H., Han, Y., ... & Hong, S. (2015). Determination of lead isotopes in a new Greenland deep ice core at the sub-picogram per gram level by thermal ionization mass spectrometry using an improved decontamination method. *Talanta*, *140*, 20-28.

Han, C., Do Hur, S., Han, Y., Lee, K., Hong, S., Erhardt, T., ... & Vallelonga, P. (2018). High-resolution isotopic evidence for a potential Saharan provenance of Greenland glacial dust. *Scientific reports*, *8*.

Gabrielli, P., Barbante, C., Plane, J. M., Varga, A., Hong, S., Cozzi, G., ... & Crutzen, P. (2004). Meteoric smoke fallout over the Holocene epoch revealed by iridium and platinum in Greenland ice. *Nature*, *432*(7020), 1011.

Gabrielli, P., Plane, J. M., Boutron, C. F., Hong, S., Cozzi, G., Cescon, P., ... & Barbante, C. (2006). A climatic control on the accretion of meteoric and super-chondritic iridium-platinum to the Antarctic ice cap. *Earth and Planetary Science Letters*, *250*(3-4), 459-469.

Esser, B. K., & Turekian, K. K. (1988). Accretion rate of extraterrestrial particles determined from osmium isotope systematics of Pacific pelagic clay and manganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *52*(6), 1383-1388.

Walker, R. J., Morgan, J. W., Beary, E. S., Smoliar, M. I., Czamanske, G. K., & Horan, M. F. (1997). Applications of the 190Pt-186Os isotope system to geochemistry and cosmochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(22), 4799-4807.

Walker, R. J., McDonough, W. F., Honesto, J., Chabot, N. L., McCoy, T. J., Ash, R. D., & Bellucci, J. J. (2008). Modeling fractional crystallization of group IVB iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*(8), 2198-2216.

Ravizza, G., & Peucker-Ehrenbrink, B. (2003). Chemostratigraphic evidence of Deccan volcanism from the marine osmium isotope record. *Science*, *302*(5649), 1392-1395.

McDonald, I., PEUCKER EHRENBRINK, B., Coney, L., Ferriere, L., Reimold, W. U., & Koeberl, C. (2007). Search for a meteoritic component in drill cores from the Bosumtwi impact structure, Ghana: Platinum group element contents and osmium isotopic characteristics. *Meteoritics & Planetary Science*, *42*(4 5), 743-753.

Seo, J. H., Sharma, M., Osterberg, E. C., & Jackson, B. P. (2018). Determination of Osmium Concentration and Isotope Composition at Ultra-low Level in Polar Ice and Snow. *Analytical chemistry*, *90*(9), 5781-5787.

Chen, C., Sedwick, P. N., & Sharma, M. (2009). Anthropogenic osmium in rain and snow reveals global-scale atmospheric contamination. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *106*(19), 7724-7728.

Longo, G. (2007). The Tunguska event. In *Comet/asteroid impacts and human society* (pp. 303-330). Springer, Berlin, Heidelberg.

Shen, J. J., Papanastassiou, D. A., & Wasserburg, G. J. (1996). Precise Re-Os determinations and systematics of iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*(15), 2887-2900

Ravizza, G., & Pyle, D. (1997). PGE and Os isotopic analyses of single sample aliquots with NiS fire assay preconcentration. *Chemical Geology*, *141*(3-4), 251-268.

Sharma, M., Wasserburg, G. J., Hofmann, A. W., & Chakrapani, G. J. (1999). Himalayan uplift and osmium isotopes in oceans and rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*(23-24), 4005-4012.

Stein, H. J., Hannah, J. L., Zimmerman, A., Markey, R. J., Sharkar, S. C., & Pai, A. B.

(2004). A 2.5 Ga porphyry Cu-Mo-Au deposit at Malanjkhand, central india: implications for Late Archean continental assembly. *Precambrian Research, 134*(3-4), 189-226.

KOPRI
극지연구소

뒷 면

주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 위탁과제 연구결과보고서 입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 위탁연구과제로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.