

용빙수 하천의 생물지구화학적 황 순환에 대한
동위원소 연구

Biogeochemical cycle of sulfur in glacial meltwater
streams



서울대학교
산학협력단

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “국내 학·연 극지연구진흥프로그램(PAP사업)”에 관한 연구 “용빙수 하천의 생물지구화학적 황 순환에 대한 동위원소 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



연구기관명: 서울대학교 산학협력단

연구책임자: 심 민 섭

참여연구원: 김 낙 규

참여연구원: 우 동 균

참여연구원: 권 효 상

참여연구원: 문 종 한

참여연구원: 김 보 경

참여연구원: 정 현 정

참여연구원: 황 정 화

요 약 문

I. 제목

용빙수 하천의 생물지구화학적 황 순환에 대한 동위원소 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

황화광물의 산화를 매개로 한 빙하와 기후시스템 사이의 되먹임 작용이 새롭게 주목을 받고 있지만, 빙하의 영향이 우세한 하천에서 황화광물의 산화를 통해 공급되는 황산이온이 전체 하천수 내 황산이온에서 차지하는 비율에 대한 정보가 부족하고, 그 결과 되먹임 작용의 규모에도 큰 불확실성이 존재한다. 특히, 최근 용빙수 하천에 대한 연구에서 기반암과 강수를 중심으로 한 혼합모델로 설명이 어려운 무거운 황산이온의 동위원소 조성이 확인되었는데, 이는 기존 동위원소 모델에 개선이 필요함을 시사한다. 이번 과제에서는 아래의 목표를 중심으로 용빙수 하천 유역의 생물지구화학적 황 순환이 빙하와 기후시스템에 미치는 영향을 파악하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

서로 다른 강수량 및 식생 조건을 지닌 두 용빙수 하천에서 하천수, 기반암, 강수 및 빙하시료의 지구화학적 특성과 동위원소 조성을 확인하고, 생물권을 중심으로 한 이차적 황산염 공급 및 제거 기작에 대한 연구를 접목해 황의 생물지구화학적 순환을 이해한다.

IV. 연구개발결과

노르웨이 요스테달 빙하 용빙수 하천 유역의 생물지구화학적 황 순환을 동위원소 질량 균형 모델을 기반으로 추정하고, 해당 연구결과를 지구 규모의 황 순환 모델에 적용하여 육상 환경에서 황산염 환원이 지지는 중요성을 제시하였다. 다만, 요스테달 빙하와 대비

되는 건조지대 빙하 환경인 몽골 포타닌 빙하 탐사는 문헌 및 전문가 자문을 통한 사전 조사와 국내 예비답사, 몽골국립대학과의 공동연구 협의 등 준비과정에도 불구하고 2020년부터 세계적으로 확산된 코로나바이러스로 인해 실현되지 못하였다. 이를 대체하기 위해 2020년에는 빙권 환경의 황 순환 연구에 필수적인 미량 시료의 황 동위원소 분석법을 국내 연구기관 최초로 확립하였으며, 2021년에는 현재 빙하기와 비교될 수 있는 석탄기-폐름기 빙하기에 퇴적된 스팔바르 탄산염암 시료를 이용해 후기 고생대 빙하기 황순환에 영향을 미칠 수 있는 환경 요인을 제시하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

인간의 활동에 따른 환경 변화에 대한 분석과 예측은 인류이전 오랜 시간동안 지구시스템을 유지해온 생물지구화학적 물질 순환에 대한 이해를 바탕으로 하여야 한다. 본 과제는 대기 중 이산화탄소 농도를 조절하는 기작으로 주목 받고 있는 빙하를 매개로한 황과 탄소 순환 사이의 되먹임 작용에 대한 이론을 한 단계 발전시켜, 과거 빙하기 기록의 해석과 기후변화 예측의 신뢰도를 높여줄 것으로 기대된다. 또한, 이번 과제를 통해 국내에 미량시료 황 동위원소 분석 분야의 전문 인력을 배출하고, 낮은 황 함량으로 국내에서 동위원소 분석이 어려웠던 시료들에 대한 연구를 촉진하고자 한다.

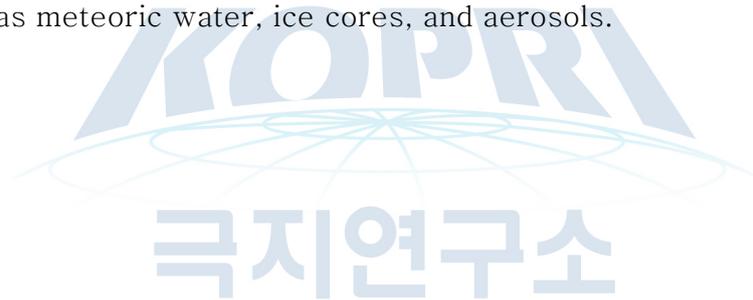
영문 요약서 (Summary)

The feedback between glaciers and the global climate system via the oxidation of sulfide minerals has become a new, intriguing field of the global carbon cycle research. There is, however, a big gap in our knowledge regarding the proportion of sulfate in the river water that is supplied through the oxidation of sulfide minerals where the glacier-fed meltwater dominates the river discharge. Recent studies in meltwater stream systems imply that it is necessary to improve the current isotope mixing model primarily based on precipitation and bedrock composition, by incorporating other sulfur reservoirs in the glacier meltwater stream system. This project aims to gauge the role of sulfur cycle in the glacial meltwater stream system in the context of the glacier and global climate system.

In the fluvial system downstream of the Jostedal Glacier, Norway, we collected samples from the glacier, stream water, atmospheric wet deposition, basement rocks, and plant debris for sulfur isotope analysis. Riverine sulfate is enriched in heavy sulfur isotope (^{34}S) relative to the granitoid bedrock in the study area. Two hypotheses have been suggested for such enrichment: (1) sulfur isotope enrichment due to pyrite oxidation under anaerobic conditions, or (2) dissimilatory sulfate reduction in freshwater wetlands. Interestingly, in the Jostedal Glacier, the most ^{34}S -enriched sulfur reservoir is the plant debris. Since plants assimilate sulfate from soil water without significant isotope effects, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ fractionation during the release of pyrite sulfur to solution cannot solely explain the isotopic offset between the plant debris and the riverine sulfate. Instead, the isotopically heavier plant debris compared to both the atmospheric deposition and basement rocks suggests activity of sulfate reducers in soil. Dissimilatory sulfate reduction seems more likely here, because this heavily vegetated drainage basin hosts abundant organic matter to drive sulfate reduction especially during the melt season, when the bio-essential nutrients are released from fresh sediment surfaces produced by glacier abrasion. This means that some sulfate produced by pyrite oxidation is likely reduced back to sulfide at

the expense of organic carbon oxidizing back to CO₂. The fraction of sulfate consumed by dissimilatory reduction in wetlands/forested areas might have changed over geologic time as well, in response to the major events such as terrestrial afforestation.

Understanding the biogeochemical cycles throughout the Earth's history is prerequisite to estimation and prediction of environmental changes due to anthropogenic impact. The result of this project can further the mechanistic understanding of the feedback between the coupled carbon and sulfur cycles mediated by glaciers which in turn can modulate the climate. The result will help us better 1) interpret past glacier records, as well as 2) predict consequence of future climate changes. With the new MC-ICP-MS technique being available, sulfur isotope studies in South Korea could be further extended to samples with lower sulfur contents, such as meteoric water, ice cores, and aerosols.



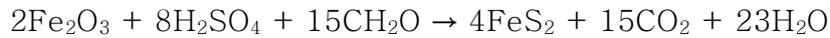
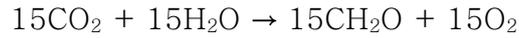
목 차

제 1 장	서론	7
제 2 장	국내외 기술개발 현황	14
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과	16
제 4 장	연구개발목표 달성도 및 대외기여도	42
제 5 장	연구개발결과의 활용 계획	51
제 6 장	참고문헌	54

제1장 서론

1. 연구개발의 목표

황은 다양한 생지구화학적 반응을 통해 지표환경을 순환하며 (그림 1.1), 환원된 황의 매장은 유기물의 매장과 함께 지질학적 규모에서 대기과 해양의 산화를 가져오는 주요한 원인이다 (Berner & Raiswell, 1983).



최근 연구에서는 황화철의 산화적 풍화과정이 대기중 이산화탄소 농도 증가에 대한 기여 또한 주목을 받고 있는데 (Torres et al., 2014), 그 중심 연결고리에 해당하는 용빙수 하천 유역에서 황화광물 산화에 대한 정량적 이해는 아직까지 부족한 상황이다 (그림 1.2).



특히 일부 육상의 빙하지대에 분포하는 용빙수 하천에 대한 연구 결과는 전통적인 강수와 기반암을 중심으로 한 혼합 모델의 개선이 필요함을 시사하며 (Turchyn et al., 2013; Hindshaw et al., 2016), 이번 과제에서는 다음의 목표를 중심으로 빙하와 용빙수 하천의 황 순환이 탄소 순환에 미치는 영향을 확인하고, 황 순환이 지표환경의 산화환원 상태에 미치는 영향에 대해서도 새로운 시각을 제시하고자 하였다.

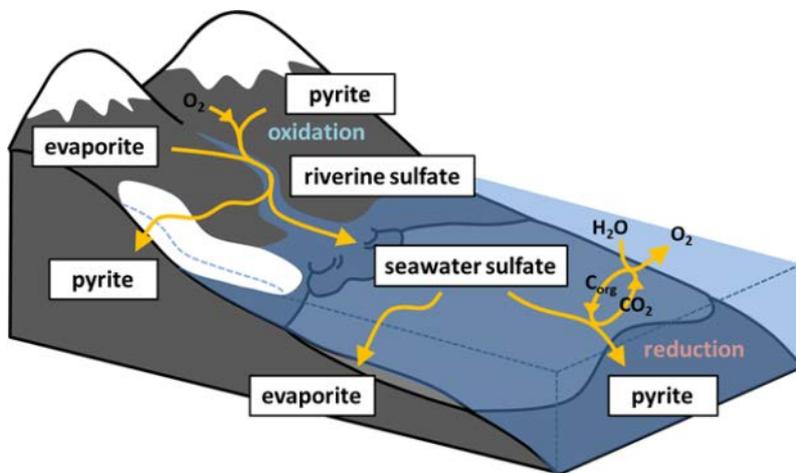


그림 1.1. 산화된 황을 포함한 증발광물과 환원된 황을 포함한 황철석의 풍화와 매장을 통한 황 순환의 균형. 대륙빙상의 확장은 황 순환의 다양한 반응에 영향을 미친다.

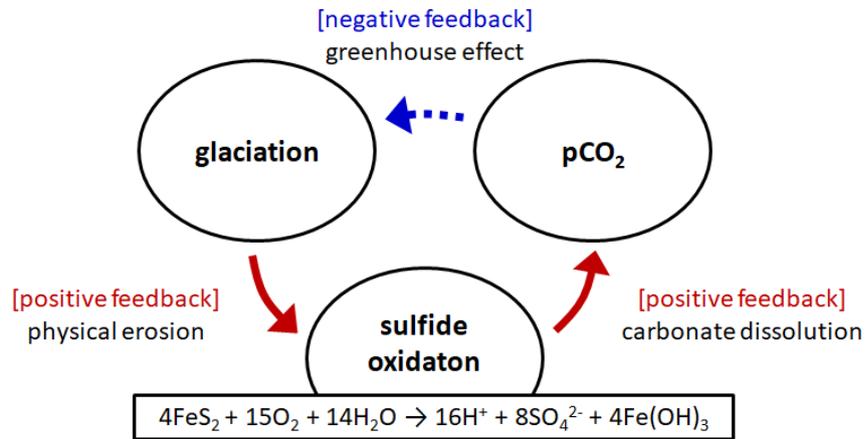


그림 1.2. 빙하로 인해 촉진된 황화광물의 산화는 빙하의 성장을 억제하여 지구의 기후시스템을 유지하는 음의 되먹임 작용을 가져온다. 황화광물 산화의 결과물인 황산은 빙하의 성쇠와 대기 중 이산화탄소 증감을 연결시켜 주는 중요한 연결고리이다. 빙하를 중심으로 한 되먹임 작용의 방향성은 제시되었지만, 빙하의 발달이 우세한 고위도 하천에서 황화광물의 산화를 통해 공급된 황산이온이 전체 용존 황산이온에서 차지하는 비중에 대한 정보가 부족해 되먹임 작용이 기후변화에 미치는 영향에는 큰 불확실성이 존재함

○ **용빙수 하천 유역에서 황의 산화환원 반응 이해:** 황철석을 비롯한 기반암 내 황화광물의 산화에 더해, 식물에 의한 황의 동화작용(assimilation)과 미생물의 혐기성 호흡을 통한 황산이온의 환원, 유기물이나 이차적으로 형성된 황화물의 산화를 통한 황산이온의 형성을 확인

○ **하천수 내 용존 황산이온의 생물지구화학적 기원 규명:** 하절기에 용빙수로 하천을 통해 유출되는 황산이온 중 빙하와 기후시스템 사이의 음의 되먹임 작용에 영향을 미치게 되는 황화광물의 산화가 차지하는 부분을 주요 이온과 황 동위원소 조성을 이용한 동위원소 질량균형 모델을 통해 확인

○ **빙하의 발달이 황 순환을 매개로 탄소 순환에 미치는 영향 예측:** 서로 다른 환경의 빙하지역에서 황화광물 산화에 대한 정량적 연구결과를 바탕으로, 음의 되먹임 작용에 필요한 이산화탄소 농도 증가를 가져오기 위해 요구되는 빙하의 규모와 이때 황화광물의 산화에 따른 해수 내 황산이온 농도의 변화를 추정

○ **황철석의 풍화와 매장 사이의 불균형:** 황철석의 풍화와 매장에 대한 추정치는 현재의 안정된 산화환원 환경에 부합하기 어려움. 이러한 모순에 대한 답을 본 연구에서는 육상의 미생물에 의해 매개되는 황산염 환원에서 찾고자 하였으며, 비교적 단순한 기반암 조성의 용빙수 하천을 대상으로 한 연구와 동위원소 질량균형 모델을 이용한 이론적 접근을 함께 진행

코로나바이러스로 인해 연구기간 내 해외 조사지역의 입국이 전면 금지되면서 일부 연구 목표는 달성이 불가능해, 2년차에는 빙하 및 빙권 시료의 황 동위원소 연구에 요구되는 미량시료의 다중 황 동위원소 분석법을 확립을, 3년 차에는 과거 빙하기에 형성된 황 동위원소 기록을 기반으로 대륙에서 빙상의 확장이 지구 규모 황 순환에 미친 영향의 이해 또한 대체 목표 제시하고 연구를 수행하였다.

2. 연구개발의 필요성

○ **용빙수 하천 내 황산이온의 동위원소 조성:** 이번 과제를 통해 기반암과 강수를 기반으로 한 혼합모델(mixing model)로 설명이 어려운 하천수 내 황산이온의 동위원소 조성을 이차적인 황산이온의 공급이나 제거 기작을 통해 해석할 수 있는 실험적 근거를 확보

○ **생지구화학적 황 순환에 대한 새로운 시각을 제공:** 지구 규모의 생지구화학적 황 순환을 이해하는데 그 역할이 과소평가 되어왔던 육상 환경에서 황산염 환원을 용빙수 하천 유역을 중심으로 제안하고자 함. 황철석과 같이 현재의 지표환경에서 풍화에 매우 취약한 광물은, 반응속도 상수를 결정하는 온도와 같은 요인보다 기반암의 삭박을 통해 지표환경에 공급되는 속도가 지구 규모에서 풍화 산물의 생성속도에 큰 영향을 미침. 빙하의 삭박작용이 활발한 용빙수 하천 유역은 평균적인 지표환경보다 빠른 황철석의 풍화로 인해 육상 환경에서 황의 거동이 보다 뚜렷하게 드러날 수 있는 환경을 제공함

○ **황 순환과 기후시스템 사이의 되먹임 작용:** 황 동위원소 질량균형 모델을 바탕으로 황화광물의 산화를 통해 공급되는 황산이 하천수 내 전체 용존 황산이온에 기여하는 부분을 추정할 수 있고, 이러한 예상 연구결과는 빙하로 인한 황산의 공급과, pH의 감소, 대기 중 이산화탄소 농도 증가로 이어지는 지구 기후시스템 사이의 되먹임 작용에 대한 정량적 이해의 기반이 됨

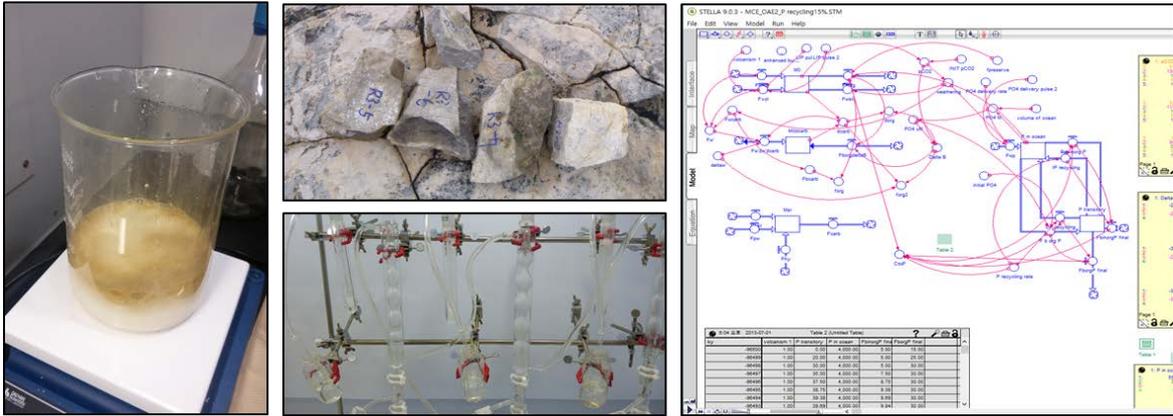


그림 1.3. 후기 고생대 황 순환을 이해하기 위한 암석 지화학 분석과 황 순환 모델

○ 빙하기 황 순환의 지질기록: 현생환경이나 이론적 모델을 통해 제안된 빙하의 확장과 생지구화학적 황 순환 사이의 되먹임 작용을, 현재 진행 중인 신생대 빙하기와 식생 및 빙상 분포에서 유사성을 지닌 후기 고생대 빙하기의 퇴적기록에서 검증 (그림 1.3)

○ 미량시료를 이용한 고위도 빙하지역 연구: 시료 확보와 분석의 어려움으로 상대적으로 부족했던 용빙수 하천 유역의 황 동위원소 연구 자료를 미량시료의 황 동위원소 분석을 통해 확충하고, 지구적인 규모의 황 순환 모델의 신뢰도 제고에 기여

3. 연구개발의 범위

구분	연구개발 목표	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
2019 년도	○ 요스테달 빙하 용빙수 하천의 황 순환 이해	○ 암설과 식생 시료의 황 추출 및 함량 확인	<ul style="list-style-type: none"> - 암설은 황 성분을 아이오딘화 수소(HI), 차인산(H_3PO_2)과 염산(HCl)을 이용해 황화수소로 환원하여, 황화은(Ag_2S)로 회수 - 식생 시료 내 황은 섭씨 800 도에서 산화마그네슘, 탄산

			<p>나트륨과의 반응을 통해 황산이온으로 산화시켜 황산바륨(BaSO_4)로 회수</p>
		○ 암설과 식생 시료의 황 동위원소 분석	<p>- 황화은과 황산바륨은 원소분석기에서 이산화황(SO_2)으로 산화시킨 뒤 기체 시료 동위원소 질량분석기(gs-IRMS)를 이용해 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 비를 측정</p>
	○ 건조지역 용빙수 하천의 황 순환 이해	○ 야외조사지 선정 및 일정 협의	<p>- 몽골 서부 알타이 지역의 포타닌 빙하 지역을 요스테달 빙하유역과 대비될 수 있는 건조하고 식생이 미약한 연구지역으로 선정하였으며, 해당 지역 전문 탐사 프로그램을 운영하는 업체와 관련 견적 및 일정을 논의</p>
		○ 시료 확보 및 현장분석을 위한 사전 실험	<p>- 현장에서 이용할 장비와 실험도구로 인한 바탕값(blank) 확인 및 현장 조건에서의 시험 분석</p>
2020 년도	○ 요스테달빙하 용빙수 하천의 황 순환 이해	○ 추가 시료 확보 및 황 동위원소 분석	<p>- 황산염 환원미생물의 활동을 지시하는 식생 및 토양의 황 동위원소 시험 분석 결과를 바탕으로, 식생 및 토양 추가 시료를 확보하고, 고온의 산화 반응을 이용해 황산바륨으로 황을 회수해 $^{34}\text{S}/^{33}\text{S}$ 비를 측정</p>

		○ 동위원소 질량균형 박스모델	- 요스테달 빙하 연구에서 측정된 동위원소 자료와, 문헌조사를 통해 확보한 지표 물질의 황 동위원소 조성을 이용
	○ MC-ICP-MS 를 이용한 다중 황 동위원소 분석법	○ 다중 황 동위원소 분석의 재현성	- 국제공인표준물질 IAEA-SO-5, IAEA-SO-6, NBS-127 BaSO ₄ 를 용존 황산이온으로 준비해 반복분석
		○ 시료의 양이 분석 결과에 미치는 영향	- 해수를 희석해 다양한 범위의 황산이온을 포함하는 시료를 분석해 재현성과 함께, 선행연구에서 보고된 해수의 동위원소 조성과의 비교
2021 년도	○ 분지 및 지구 규모에서 황 순환 모델 개선	○ 분지 규모의 황 동위원소 질량균형 모델	- 요스테달 빙하 용빙수 하천 연구에서 미생물의 황산염 환원에 따른 하천수 성분 변화를 계산
		○ 지구 규모의 황 동위원소 질량균형 모델	- 해양환경에서 황철석으로 매장되는 황의 비율에 관한 선행연구를 취합하고 모델에 적용
	○ 후기 고생대 빙하기 황 순환의 동위원소 기록	○ 과거 해수 내 황산이온의 황 동위원소 조성	- 염산을 이용해 탄산염 광물을 모두 용해한 뒤, 필터를 이용해 여과한 뒤 여과액에 포함된 황산이온은 바륨이온과의 반응을 통해 황산바륨(BaSO ₄) 침전물로 회수 - 기체 시료 동위원소 질량분석기를 이용해 황 동위원소 조성을 측정

		<p>○ 황철석 및 탄산염 광물의 동위원소 조성</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 암석 시료 내 황철석은 염화크롬(CrCl_2)과 반응을 통해 H_2S 로 추출한 뒤, 질산은과의 반응을 통해 황화은(Ag_2S)으로 회수하여 동위원소 분석에 이용 - 탄산염 광물의 탄소와 산소 동위원소 조성은 인산과의 반응을 통해 발생한 이산화탄소를 가스벤치와 연결된 질량분석기를 이용해 분석
--	--	--------------------------------	--



제 2 장 국내외 기술개발 현황

1. 국내외 연구동향 및 기존연구의 문제점

○ 황화수소(-II)에서 황산이온(VI)까지 넓은 범위의 산화상태를 지니는 황의 생지구화학적 순환은 전통적으로 탄소의 순환과 함께 지표환경의 산소농도를 조절하는 요소로 연구되어 왔으나, 최근 황화광물의 산화를 통해 대기 중 이산화탄소의 농도에 미치는 영향 또한 제안됨

○ 빙하에 의한 기반암의 마모는 황철석을 비롯한 황화광물이 지표환경에 노출되는 빈도를 높이고, 이들의 산화산물로서 하천과 해양에 공급된 황산은 대기 중 이산화탄소 농도를 높여 빙하의 성장을 제한하는 음의 되먹임 작용이 최근 제안되었지만(Torres et al., 2017), 시료 확보 및 낮은 황 함량에 따른 인한 분석의 어려움으로 용빙수 하천을 대상으로 한 기존 동위원소 연구는 제한적임

○ 황철석의 풍화는 산소를 소모하고 황철석의 매장은 반대로 상응하는 산화물을 지표환경에 잔류시키는데(그림 1), 동위원소를 이용한 최근의 두 연구에서 해양에서 매장되는 황 중 황철석과 육상에서 풍화를 통해 공급되는 황산이온에 황철석의 산화가 기여하는 비율 사이에 유의미한 차이가 보고된 반면(Tostevin et al., 2014; Burke et al., 2018) 이에 상응하는 산소 농도의 변화는 관찰되지 않아 산화환원 순환의 불균형을 해소할 수 있는 생지구화학적 기작의 필요성이 대두됨

○ 하천 내 용존 황산이온의 기원에 대한 정량적 연구는 대개 황산이온의 기원으로 작용할 수 있는 각각의 단성분(end-member)—예를 들어 강수나 서로 다른 기반암—사이의 혼합비를 주요 양이온과 음이온 농도 및 황산이온의 황 동위원소 조성을 바탕으로 추정하였으나, 단순한 혼합이 아닌 황 동위원소 분별작용이 발생했을 가능성이 용빙수 하천의 연구를 중심으로 제안됨(Turchyn et al., 2013)

○ 현재 진행형인 신생대 빙하기의 물질과 에너지 순환을 이해하기 위해서는 현재 지구와 유사한 수준의 산소를 지닌 대기과 육상 생태계가 존재했던 고생대 말 석탄기-페름기 빙하기에 대한 연구가 중요하지만, 대멸종과 같은 격변이 발생하지 않았던 석탄기-페름기 전환기의 황 순환에 대한 연구는 최근 발표된 석탄기 말 복족류 화석의 황 동위원소 연구 외에는 부족한 상황임(Johnson et al., 2020)

2. 관련 연구동향 및 독창성(창의성)

○ 용빙수 하천 내 황산이온의 거동을 이해하기 위해 기존의 기반암과 강수 사이의 단순한 혼합 모델을 뛰어넘어 식물의 황 동화작용과 미생물의 황산염 호흡 등 육상 생태계가 황 순환에서 담당하는 역할에 대한 연구를 함께 수행

○ 동위원소 조성을 기반으로 황 순환을 재구성하는 과정에서 고려해야하는 변수의 수를 줄이기 위해, 넓은 범위의 황 동위원소 조성을 지니는 퇴적암이 분포하는 지역보다는 기반암 구성이 단순하고 비교적 균일한 황 동위원소 조성을 지니는 화강암 지역을 선정해 연구를 수행

○ 기존 황 순환 모델은 대륙에서 풍화를 통해 생성된 황산이온은 모두 해양으로 공급되며, 황철석이나 황산염광물의 형태로 황이 매장되는 과정은 해양에서만 진행되는 이분법적인 구조를 지닌 반면, 이번 연구에서는 육상에서의 황철석의 매장을 황 순환을 구성하는 새로운 요소로 제안

○ 용존 황산이온 농도가 낮은 용빙수 하천과 유역에 대한 황 동위원소 연구가 아직 활발하지 못하지만, 캘리포니아 공과대학을 중심으로 MC-ICP-MS 를 이용한 미량시료의 황 동위원소 분석법이 발전하며 다양한 미량 시료를 대상으로 황 동위원소 연구가 확장되었고 (Paris et al., 2014; Sim et al., 2019), 최근 MC-ICP-MS 가 서울대학교를 비롯해 국내 연구기관에 다수 도입되어 체계적인 연구의 가능성이 확대됨

○ 고해상도 자료가 존재하지 않았던 페름기 초 해수 내 황산이온의 동위원소 조성을 최초로 보고하고, 대륙 충돌 및 대륙빙상의 확장이 황 순환에 미친 영향을 확인

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 미량시료의 황 동위원소 분석

포타닌 빙하 야외조사가 코로나바이러스로 인해 예정대로 수행되기 어려운 환경에서, 야외조사 및 확보된 시료의 분석을 대체해 국내 연구진에 의한 미량시료의 황 동위원소 분석법 확립을 추진하였다.

분석에 이용된 자체 표준물질(in-house standard material)은 고순도 Na_2SO_4 ($\geq 99.99\%$, trace metals basis, Sigma-Aldrich)을 이용하였으며, 20 mM 저장용액(stock solution)을 0.8 M 초고순도 질산(ODLAB)을 이용해 20 μM 로 희석시켜 사용하였다. 자체 표준물질의 황 동위원소 조성은 공인된 BaSO_4 표준물질인 IAEA-SO-5 와의 교차분석을 통해 측정하였으며, 자체 표준물질을 이용한 분석의 정확도는 또 다른 BaSO_4 표준물질인 IAEA-SO-6 와 NBS-127 의 동위원소 조성을 자체 표준물질을 기준으로 측정하여 확인하였다. 물에 대한 용해도가 낮은 BaSO_4 를 표준용액을 제조하기 위해 과량의 Na_2CO_3 을 사용하였는데(Breit et al., 1985) 초순수 증류수 10 ml 에 BaSO_4 0.05 g 과 Na_2CO_3 0.5 g 을 넣고 80° C 에서 5 시간 가열한 뒤, 잔류 침전물을 원심분리와 초순수 증류수 50ml 를 5 회 통과시켜 세척된 멤브레인 필터를 이용해 제거하였다. 바륨이 BaCO_3 침전물로 제거된 Na_2CO_3 - Na_2SO_4 용액에 초고순도 염산과 질소가스를 사용해 탄산이온을 이산화탄소로 제거하여 최종적으로 NaCl - Na_2SO_4 용액의 형태로 준비하였다. 이 과정에서 황산이온의 회수율은 90%이상으로, 동위원소 조성이 알려진 시료 간의 교차분석을 통해 BaSO_4 용해과정에서 동위원소 분별작용이 발생하지 않았음을 확인하였다. 이번 연구에서 이용한 해수 시료인 남극해 심층수는 0.2 μM 멤브레인 필터를 이용해 여과한 뒤 실험에 이용하였다. 시료 내 황산이온은 AG1-X8 음이온 교환수지(Bio-Rad)를 이용해 분리 회수하였으며(Paris et al., 2014), 각 단계별 분리법은 **그림 1** 과 같다. 먼저 4 M 염산을 이용해 세척된 칼럼(Poly-Prep columns, 0.8 x 4 cm, Bio-Rad)에 음이온 교환수지 AG1-X8(100-200mesh, Chloride form, BIO-RAD, Richmond, CA, USA) 0.6 ml 를 채우고, 수지 부피의 20 배에 해당하는 1.6 M 질산, 4 M 염산, 초순수 증류수를 차례로 이용해 불순물을 제거한 뒤, 수지 부피의 10 배에 해당하는 0.2 M 초고순도 염산(ODLAB)을 통과시켜 칼럼을 준비하였다. 황산이온을 포함하는 시료를 음이온 교환수지가 채워진 칼럼에 주입한 후, 수지 부피 10 배의 초순수 증류수를 통과시켜

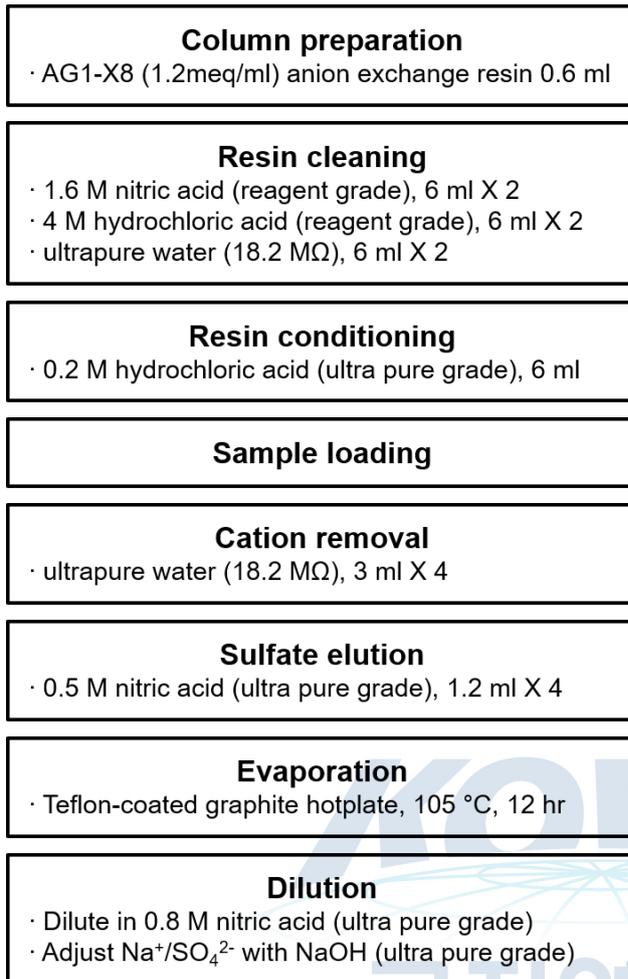


그림 3.1.1. MC-ICP-MS 를 이용한 미량시료 황 동위원소 분석에 요구되는 시료 전처리 과정

양이온을 제거하였고, 황산이온은 수지 부피 6 배의 0.5 M 초고순도 질산을 이용해 테플론 용기에 회수하였다. 시료에 포함된 이온 농도가 높은 경우 이용하는 음이온 교환수지의 부피는 이온교환용량을 고려해 조정하며, 이번 연구에 이용된 AG1-X8 의 경우 1.2 meq/ml 의 교환용량을 지닌다. 회수된 시료는 흑연 가열판을 이용해 105° C 에서 12 시간 이상 건조한 뒤 0.8 M 초고순도 질산을 이용해 자체 표준물질 농도에 맞춰 희석하여 준비하였으며, 표준물질과 시료 사이의 Na⁺ 농도차가 동위원소 분석에 미치는 영향을 줄이기 위해 고순도 NaOH 용액(IC grade, Sigma-Aldrich)을 이용해 시료 내 Na⁺의 농도를 40 μM 로 조정하였다(Paris et al., 2014; Yu et al., 2017). 황산이온의 회수와 희석에 이용되는 테플론 용기는 6 M 염산에서 80° C 로 하룻밤 가열한 뒤 초순수 증류수로 5 회 세척하고, 다시 8 M 질산을 이용해 동일한 과정을 반복하였다. 이에 더해, 0.08 M 초고순도 질산 50 μl 이 담긴 테플론 용기를 160° C 도의 흑연 가열판에서 12 시간 가열한 뒤 초순수 증류수로 5 회 세척 후 재사용하여 시료간 오염을 최대한 방지하였다. 자동시료공급기(ASX-112FR, Cetac)에

<i>Desolvator setup</i>	
Spray chamber temperature	110 °C
Desolvating membrane temperature	160 °C
Ar sweep gas	3.3 – 5.5 l/min
N ₂ flow	0.5 – 1.0 l/min
Nebulizer	PFA-100 (ESI)
Flow rate	100 µl/min
Cones	Ni HS1-7 Skimmer cone Ni FB9 Sampler cone
<i>Mass spectrometer and measurement setup</i>	
RF power	1300 W
Cool gas	13.0 l/min
Aux gas	0.8 – 0.6 l/min
Cup configuration	³² S(L4), ³³ S(H1), ³⁴ S(H6)
Resolution mode	Medium resolution (50 µm entrance slit)
Acquisition	50 blocks
Integration time	5 sec
Uptake time	90 sec
Volume of sample	700 µl
Wash + background measurement	14 min

표 3.1.1. 삼중 황 동위원소 비 측정을 위한 시료 탈용매화장치와 MC-ICP-MS 분석조건

이용되는 0.5 ml 혹은 2 ml 폴리프로필렌 용기는 재사용하지 않았으며, 4 M 염산에 80° C 로 하룻밤 혹은 상온에서 일주일 담가 둔 후, 초순수로 3 회 세척, 건조하여 이용하였다.

시료 내 황 동위원소 ³²S, ³³S, ³⁴S의 비율은 서울대학교 공동기기원에 설치된 Nu Plasma 3 MC-ICP-MS를 이용하여 분석하였다 (그림 3.1.2). 산소와 수소에서 기인하는 분자이온의 동중이온 효과를 줄이기 위해 시료는 ESI PFA-100 분무기(nebulizer)와 Cetac Aridus II 탈용매화장치(desolvator)를 통해 MC-ICP-MS에 주입되었고, 3개의 패러데이 검출기(Faraday detector) L4, H1, H6를 이용하여 ³²S⁺, ³³S⁺, ³⁴S⁺를 질량 분해능(M/ΔM*; Weyer and Schwieters, 2003) 8000 수준에서 분석하였다. 이번 연구에서 질량 분해능은 피크의 평탄한 정상 높이 5%와 95%에 해당하는 질량 대 전하의 비(m/z)를 기준으로 측정하였다(Weyer and Schwieters, 2003). MC-ICP-MS를 이용한 동위원소 측정의 감도와 성능은 탈용매화장치의 상태, 공급되는 기체의 속도, 이온 빔의 경로 등 다양한 요소에 의해 결정되기 때문에, 분석 시 각 조건들에 대한 최적화과정을 수행하였으며 이번 연구의 일반적인 분석조건은 표 3.1.1과 같다. 분석 과정에서 발생할 수 있는 동위원소 분별작용의 영향을 제거하기 위해 5초간 50회 연속 측정으로 구성된 동위원소 분석이

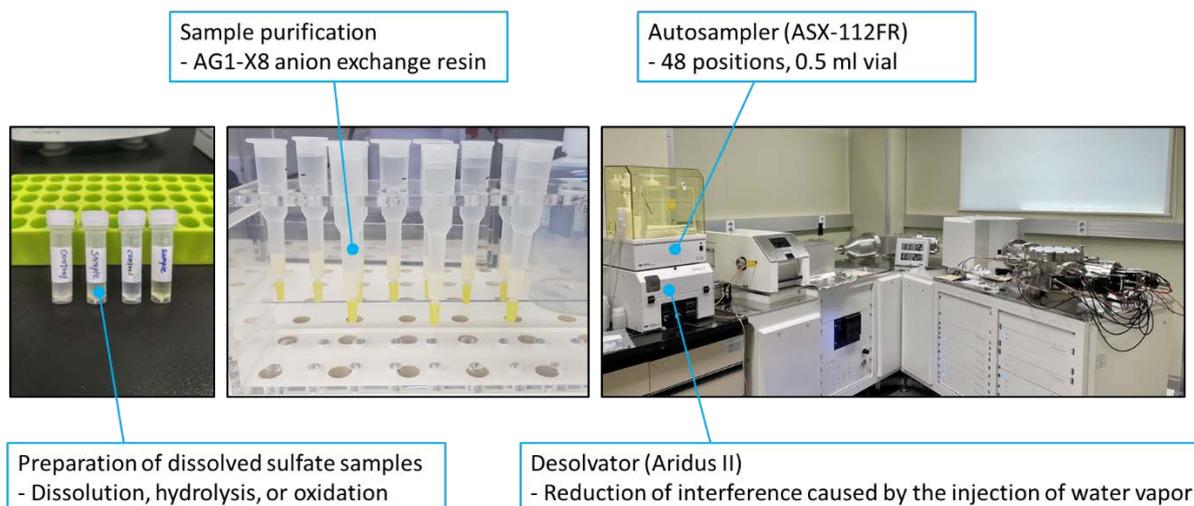


그림 3.1.2. 서울대학교 지구미생물학 연구실과 공동기기원의 미량시료 동위원소 분석 설비

시료와 내부 표준물질에 대해 교차 진행되었고, 시료와 표준물질 분석 이후 이들과 동일한 양의 Na^+ 이 포함된 0.8 M 질산을 이용해 바탕값(blank) 분석이 이루어졌다. 바탕값-표준물질-바탕값-시료-바탕값-표준물질-바탕값의 순서로 진행된 분석에서, 시료와 내부 표준물질 분석 전후에 측정된 바탕값의 평균치를 분석 결과에서 제거하고, 시료 전후에 분석된 내부 표준물질의 동위원소 비를 이용해 시료의 황 동위원소 비를 보정하였다. 앞선 분석으로부터 발생한 기억효과(memory effect)를 제거하고자 매 분석 전 탈용매화 장치에 0.8 M 초고순도 질산을 60초간 주입하여 세척하고, 분석은 시료를 90초 동안 주입한 이후부터 수행하였다. 측정된 황 동위원소 조성은 국제 표준물질인 Vienna-Cañon Diablo Troilite (VCDT)를 기준으로 델타 표시법(δ -notation)을 적용해 보고하였다.

$$\delta^X S = 1000 \cdot \left[\frac{(X_S/^{32}S)_{\text{sample}}}{(X_S/^{32}S)_{\text{VCDT}}} - 1 \right], X = 33 \text{ or } 34 \quad (1)$$

다중 황 동위원소 연구에서 미량 동위원소의 분포는 일반적으로 $\delta^{33}\text{S}$ 값이 질량중속 분별작용 상관관계에서 벗어난 정도를 이용해 $\Delta^{33}\text{S}$ 으로 표기하며, 이번 연구에서는 다음과 같은 식으로 $\Delta^{33}\text{S}$ 값을 보고하였다(Ono et al., 2006; Ueno et al., 2015).

$$\Delta^{33}\text{S} = 1000 \cdot \left[\ln \left(1 + \frac{\delta^{33}\text{S}}{1000} \right) - 0.515 \cdot \ln \left(1 + \frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} \right) \right] \quad (2)$$

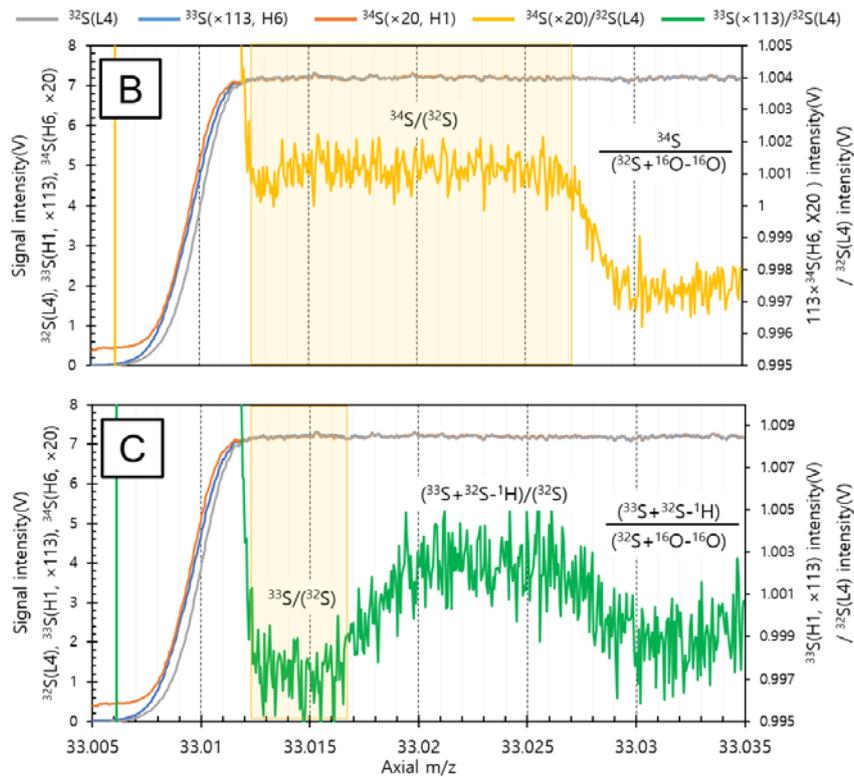
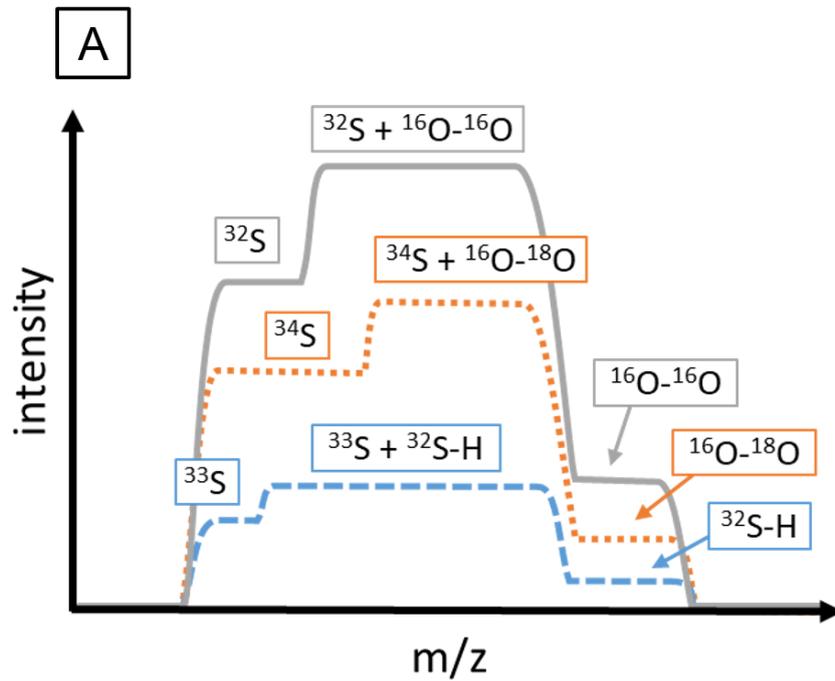


그림 3.1.3. 삼중 황 동위원소 분석에서 산소와 수소로 인한 동중이온 간섭 현상. 동중 분자이온은 대응하는 S⁺에 비해 약간 무거운 질량을 지니기 때문에 피크의 가벼운 질량 말단에 간섭효과가 존재하지 않는 부분이 발생하게 된다.

MC-ICP-MS를 이용한 황 동위원소 분석은 산소 및 수소에 기인한 분자이온의 질량 간섭이 분석의 정확도를 저해하는 주요한 요소로 작용하며, 대표적인 동중 분자이온에 의한 간섭효과로는 $^{32}\text{S}^+$ 와 $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^+$ 와 $^{32}\text{S}-\text{H}^+$, $^{34}\text{S}^+$ 와 $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}^+$ 를 들 수 있다(Paris et al., 2013; Pribil et al., 2015). 탈용매화장치는 이들 분자이온에 의한 질량 간섭효과를 경감시켜 주지만 완벽히 제거하지는 못하는데, 주요 동중 분자이온은 대응하는 S^+ 에 비해 약간 무거운 질량을 지니기 때문에 피크의 가벼운 질량 말단에 간섭효과가 존재하지 않는 부분이 발생하게 된다(그림 3.1.3). MC-ICP-MS를 이용한 황 동위원소 분석은 피크의 중앙부가 아닌 간섭효과가 없는 피크의 어깨 부분에서 이뤄지게 되며, 간섭효과의 분리를 위해 높은 질량 분해능이 요구된다. 이러한 측정 방식은 아르곤에서 기인한 분자이온 간섭효과가 발생하는 철 동위원소 분석 등의 사례와 유사하다(He et al., 2015). 탈용매화장치를 이용한 분석에서 산소와 수소로 인한 분자이온의 간섭효과는 각 황 동위원소에 해당하는 신호의 강도(voltage)에서는 뚜렷하지 않지만, $^{34}\text{S}^+$ 와 $^{33}\text{S}^+$ 에 대응하는 검출기 신호와 $^{32}\text{S}^+$ 에 해당하는 신호의 비를 질량의 증가에 따라 확인할 때 명확히 드러난다. 가장 먼저 나타나는 간섭효과는 황 동위원소의 대부분을 차지하는 ^{32}S 와 수소가 결합한 $^{32}\text{S}-\text{H}^+$ 이온과 $^{33}\text{S}^+$ 와의 간섭으로, 3 mDa(milli-Dalton) 정도의 구간에서 간섭효과 없이 분석이 가능함을 알 수 있다(그림 3.1.3). 다중 황 동위원소 분석을 위해서는 이 영역에서 반드시 분석이 이뤄져야 하지만, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 측정만 요구되는 경우 $^{32}\text{S}^+$ 분석에 교란을 주는 $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}^+$ 는 상대적으로 더 무거운 질량에서 나타나기 때문에 보다 넓은 질량 구간에서 분석을 수행할 수 있다(그림 3.1.3).

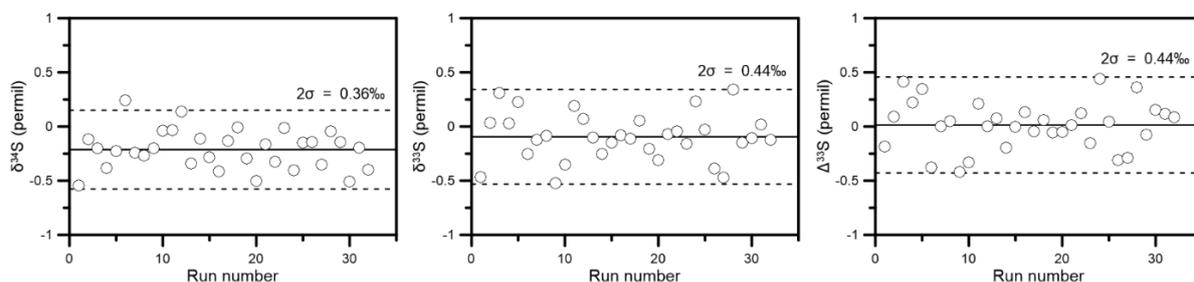


그림 3.1.4. IAEA-SO-5와 비교분석을 통해 측정된 실험실 자체 표준물질의 다중 황 동위원소 조성. IAEA-SO-5의 $\delta^{34}\text{S}$ 와 $\delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ 값은 각각 0.68‰, 0.46‰, 0.097‰을 이용하였으며, 자체 표준물질의 $\delta^{34}\text{S}$ 와 $\delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ 값은 $-0.21 \pm 0.36\text{‰}$ (2σ , $n = 32$), $-0.10 \pm 0.44\text{‰}$ (2σ , $n = 32$), $0.01 \pm 0.44\text{‰}$ (2σ , $n = 32$)로 측정되었다.

	IAEA-SO-6		NBS-127	
	$\delta^{34}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$
This study	$-33.80 \pm 0.44\%$ (2σ , $n=6$)	$-0.03 \pm 0.52\%$ (2σ , $n=6$)	$21.03 \pm 0.43\%$ (2σ , $n=8$)	$0.10 \pm 0.34\%$ (2σ , $n=8$)
Geng et al. (2018), SF ₆	$-33.5 \pm 0.6\%$	$0.086 \pm 0.040\%$	$21.6 \pm 2.6\%$	$0.025 \pm 0.002\%$
Halas and Szaran (2001), SO ₂	$-34.12 \pm 0.22\%$			
IAEA reported	$-34.1 \pm 0.4\%$			
NIST reported			$21.17 \pm 0.18\%$	

표 3.1.2. 이번 연구에서 서울대학교 공동기기원 MC-ICP-MS를 이용해 측정된 표준물질의 IAEA-SO-6와 NBS-127의 다중 황 동위원소 조성

실험실 자체 표준물질의 다중 황 동위원소 조성은 공인된 표준물질인 IAEA-SO-5와의 30회 이상의 상호분석을 통해 측정하였다. IAEA-SO-5의 $\delta^{34}\text{S}$ 와 $\delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ 값은 각각 0.68% , 0.46% , 0.097% 을 이용하였으며(Geng et al., 2018), 자체 표준물질의 $\delta^{34}\text{S}$ 와 $\delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ 값은 $-0.21 \pm 0.36\%$ (2σ , $n = 32$), $-0.10 \pm 0.44\%$ (2σ , $n = 32$), $0.01 \pm 0.44\%$ (2σ , $n = 32$)로 측정되었다(그림 3.1.4). 자체 표준물질을 이용해 측정된 BaSO₄ 인증표준물질의 IAEA-SO-6와 NBS-127의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 $-33.80 \pm 0.44\%$ (2σ , $n = 6$)과 $21.03 \pm 0.43\%$ (2σ , $n = 8$)로 기존에 보고된 값과 오차 범위 내에서 일치하는 결과를 보여주며(Table 2), 황 동위원소 분석이 넓은 범위의 $\delta^{34}\text{S}$ 값을 지니는 시료에 대해 성공적으로 수행되었음을 의미한다. 이번 연구 $\delta^{34}\text{S}$ 분석의 재현성은 탈용매화장치와 MC-ICP-MS를 이용한 선행 연구에서 보고된 $0.1 \sim 0.5\%$ (2σ)와 유사한 수준으로 서울대학교 공동기기원 MC-ICP-MS를 이용한 $\delta^{34}\text{S}$ 동위원소 분석의 신뢰도를 확인시켜준다(Paris et al., 2013; Hanousek et al., 2016; Yu et al., 2017). 측정된 IAEA-SO-6와 NBS-127의 $\Delta^{33}\text{S}$ 값 또한 $0.03 \pm 0.52\%$ (2σ , $n = 6$)과 $0.10 \pm 0.34\%$ (2σ , $n = 8$)로 육불화황을 이용한 다중 동위원소 분석을 통해 보고된 값과 오차 범위 내에서 일치하지만, MC-ICP-MS를 이용한 이번 분석의 불확실성이 상대적으로 큰 것을 확인할 수 있다(표 3.1.2). 이는 앞서 논의한 것처럼 MC-ICP-MS를 이용한 황 동위원소 분석이 다양한 동중 이온과 S⁺ 사이의 간섭효과에 영향을 받는 반면 $^{32}\text{SF}_5^+$, $^{33}\text{SF}_5^+$, $^{34}\text{SF}_5^+$ 이온과 간섭을 일으킬 수 있는 동중 이온은 드물기 때문이며, 육불화황 기체를 이용한 분석의 경우에도 극미량으로 존재하는 ^{36}S 의 경우 $^{36}\text{SF}_5^+$ 와 C₃F₅⁺ 등 동중 이온의 간섭효과에 대한

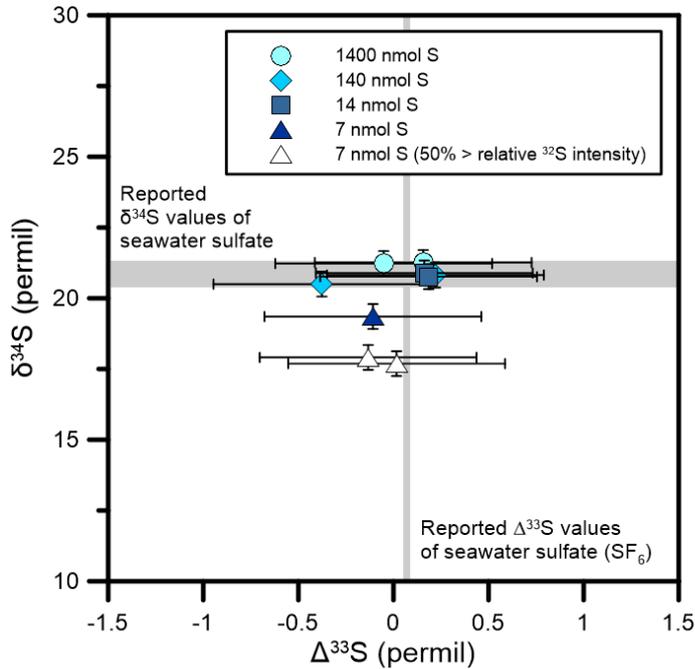


그림 3.1.5. MC-ICP-MS를 이용한 황 동위원소 분석의 정확성은 시료 전처리에 이용된 황산이온의 양에 영향을 받는다. 해수를 이용한 실험에서 이용된 황산이온의 양이 7 nmol인 경우 알려진 값에서 벗어난 결과가 확인된다 (Kampshulte et al., 2001; Böttcher et al., 2007; Craddock et al., 2008; Peters et al., 2010; Das et al., 2012, Ono et al., 2012; Paris et al., 2013; Tostevin et al., 2014).

주의가 필요한 것으로 알려져 있다(Ono et al., 2006; Ueno et al., 2015). 본 연구에서 확인된 $\Delta^{33}\text{S}$ 의 분석 재현성은 0.3 ~ 0.5‰ (2σ) 수준으로, 탈용매화장치와 MC-ICP-MS를 이용한 선행 연구(Paris et al., 2013)에서 보고된 0.1 ~ 0.3‰보다는 다소 큰 범위를 보이지만, ^{33}S 지시자를 이용한 실험이나, 황화합물의 광분해 반응, 시생누대의 퇴적암에 기록된 수 %에 이르는 비질량중속 분별작용 연구에 유용한 분석능력이 확보되었음을 확인시켜준다(Johnston, 2011; Whitehill et al., 2013; Sim et al., 2017). 향후 $\Delta^{33}\text{S}$ 의 분석의 재현성은 질량분해능($M/\Delta M^*$)이 ~10000인 고분해능 조건(high resolution mode)에서의 분석(Paris et al., 2013), Ni^{2+} 이온으로 인한 교란을 방지하기 위한 알루미늄 콘의 사용 등을 통해 향상시키고자 한다. 다만, 미량시료에서 질량중속 분별작용에 따른 다중 황 동위원소 거동 연구는 미지의 영역으로 남아있는데, 이는 ^{33}S 지시자나 비질량중속 분별작용을 제외한 다중 황 동위원소 연구에 요구되는 $\Delta^{33}\text{S}$ 분석 오차는 0.01‰ 수준으로(Johnston et al., 2008; Sim et al., 2011; Ono et al., 2012) 이번 연구를 포함해 현재까지 보고된 MC-ICP-MS 분석 오차의 1/10 혹은 그 이하에 불과해 큰 차이를 보이기 때문이다.

MC-ICP-MS를 이용한 분석은 매우 적은 양의 시료에서 정밀한 황 동위원소 비 측정을 가능케하지만, 나노 몰 수준의 시료는 주변 환경으로부터의 오염에 취약하며

황산염과 같이 실험실 혹은 지표환경에 흔히 존재하는 물질을 분석대상으로 하는 경우 그 어려움이 두드러진다. 시료에 포함된 황산이온의 양이 분석결과의 미치는 영향을 시험하기 위해, 해수 시료를 희석하여 각각 1.4 μmol , 140 nmol, 14 nmol, 7 nmol의 황산이온을 포함하도록 준비한 뒤, 칼럼분리 작업을 진행하고 동위원소 분석을 수행하였다. 측정된 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 1.4 μmol 에서 14 nmol까지는 오차 범위 내에서 일치하고 선행연구에서 보고된 황 동위원소 구성에 부합하는 결과를 보인 반면, 7 nmol 황산이온을 포함한 시료는 다른 해수 분석 값보다 1% 이상 가벼운 황 동위원소 구성을 보였다(그림 3.1.5). 제한된 시료의 양으로 인해 최종적으로 분석되는 이용되는 농도가 표준물질의 50%에 미치지 못하는 경우 그 차이가 더욱 두드러진다. 이는 시료 내 황산이온의 양이 10 nmol에 미치지 못하는 경우 신뢰도 있는 분석결과를 얻기 위해 각별한 주의가 필요함을 의미하며, ^{33}S 지시자($\Delta^{33}\text{S} \approx 200\%$)를 이용한 미생물 대사작용 연구에서도 10 nmol 미만의 대사물질 대한 MC-ICP-MS 분석결과에서 $\Delta^{33}\text{S}$ 값이 희석되는 경향이 보고된 사례가 있다(Sim et al., 2017). $\delta^{34}\text{S}$ 와 반대로, 이번 연구에서 측정된 해수 시료의 $\Delta^{33}\text{S}$ 값은 모두 유사한 결과를 보여주는데(그림 3.1.5), 가장 적은 양의 황산이온을 포함한 시료에서도 $\Delta^{33}\text{S}$ 의 차이가 두드러지지 않은 이유는 MC-ICP-MS를 이용해 측정된 $\Delta^{33}\text{S}$ 값이 $\delta^{34}\text{S}$ 와 비교해 상대적으로 큰 오차 범위를 지니기 때문이다. 또한, 시료 처리 과정에서 사용된 산을 비롯한 시약 및 실험실 환경에서 기원한 황산이온 불순물이 해수와 비교해 $\delta^{34}\text{S}$ 값에서 큰 차이를 보이더라도 질량중속 분별작용 관계를 벗어나지 않는 한 해수와 마찬가지로 0%에 매우 가까운 $\Delta^{33}\text{S}$ 값을 지니기 때문에, MC-ICP-MS 분석 결과에서 오차 범위를 넘어서는 $\Delta^{33}\text{S}$ 값 변동을 기대하기는 어렵다. 다만 $^{32}\text{S}^+$ 를 측정하는 검출기 기준으로 신호가 1.2 V에 미치지 못하는 경우에는 $\Delta^{33}\text{S}$ 값이 오차범위를 벗어나 정상적인 ^{33}S 의 검출이 수행될 수 없음을 확인하였다 (그림 3.1.6).

이번 연구에서는 서울대학교 공동기기에 설치된 MC-ICP-MS를 이용해 다중 황 동위원소 분석을 수행하였다. 시료에 포함된 황산이온은 음이온 교환수지를 이용해 분리하였으며, 탈용매화장치를 통해 산소와 수소에서 기인한 동중 분자이온의 질량간섭을 최소화하고, S^+ 피크의 중앙이 아닌 간섭에서 자유로운 가벼운 질량 말단부에서 동위원소 비를 측정하였다. 표준시료를 이용해 확인한 $\delta^{34}\text{S}$ 와 $\Delta^{33}\text{S}$ 분석 오차(2σ)는 각각 0.44%과 0.52% 이하였으며, 최소 14 nmol의 황산이온을 포함하고 있는 시료에서도 정밀한 분석이 가능함을 보였다. BaSO_4 , Na_2SO_4 , 해수 시료 등 황산염을 중심으로 동위원소 분석을 수행하였지만, 황화물이나 유기물에 포함된 황,

혹은 아황산 등의 황 화합물도 정량적인 산화과정을 거쳐 황산이온의 형태로 동위원소 분석에 이용될 수 있어(Raven et al., 2016; Sim et al., 2017), 다양한 환경시료 및 지질시료에 대한 연구에 본 분석법의 응용 가능성 또한 큰 편으로 판단된다. 이번 연구를 통해 미량시료의 황 동위원소 분석이 국내에서 가능해짐에 따라 빙하에 포함된 황화합물(Burke et al., 2019), 미세먼지(Chung et al., 2019), 인체나 미생물 세포 내 대사물질(Albalat et al., 2016; Sim et al., 2017) 등 전통적인 황 동위원소 분석을 위한 시료 확보에 어려움이 있었던 분야의 국내 연구 활성화에 이바지할 수 있을 것으로 기대된다.

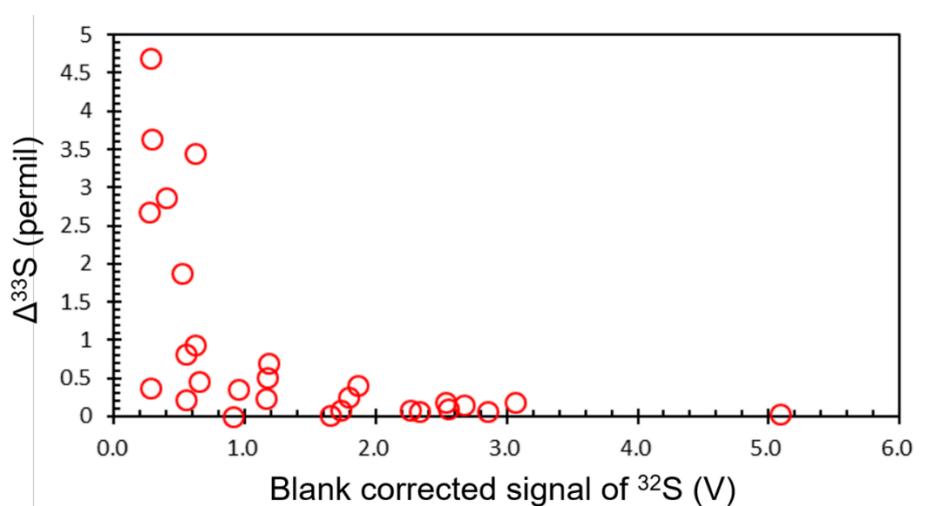


그림 3.1.6. MC-ICP-MS 분석에서 검출되는 신호가 낮아질수록 삼중 황 동위원소 분석의 정확성이 감소하게 되며, 1.2 V 이하의 경우 신뢰도 있는 결과를 확보하기 어렵다.

제 2 절 용빙수 하천 지역의 생지구화학적 황 순환

1. 습윤한 환경의 용빙수 하천: 노르웨이 요스테달 빙하

최근 빙하의 성장이 기반암 내 황화광물의 산화를 가속하고, 이로 인해 공급된 황산이 대기 중 이산화탄소 농도를 상승시켜 빙하의 성장을 둔화시키는 음의 되먹임 작용이 제안된 이후, 용빙수 하천에서의 황 순환에 대한 관심이 높아지고 있다. 하지만, 현재까지 용빙수 하천에서의 생물지구화학적 황 순환에 대한 연구는 강수와 황화광물의 산화로 공급된 황산이온 사이의 혼합모델을 크게 벗어나지 못하고 있는데, 이 경우 일반적으로 하천수 내 황산이온 중 강수에 의해 공급된 황산이온을 아래와 같이 염소와 황산이온의 농도 비를 이용해 보정한다.

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{corrected}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{stream}} - ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-])_{\text{precipitation}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{stream}} \quad (1)$$

이렇게 보정된 황산이온의 농도는 기반암 내 황철석(FeS_2)과 같은 황화광물, 혹은 석고(CaSO_4)와 같은 황산염광물의 풍화를 통해 형성된 황산이온이 하천수 유입된 것으로 여겨지며, 이때 보정된 황산이온의 동위원소 조성은 강수와 하천수 사이의 황 동위원소 질량균형(isotope mass-balance)을 통해 아래와 같이 결정된다.

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{corrected}} = (\delta^{34}\text{S}_{\text{stream}} - f \cdot \delta^{34}\text{S}_{\text{precipitation}})/(1-f) \quad (2)$$

식(2)에서 f 는 하천수 내 전체 황산이온 중 강수에서 기원한 황산이온의 비를 의미한다. 황산이온이 기반암과 강수의 두 기원을 지니고 있다면 보정된 동위원소 조성은 기반암 내 황화광물의 동위원소 조성을 지시할 것이고, 일반적으로 황화광물과 황산염광물은 서로 다른 황 동위원소 조성을 지니므로 두 광물의 동위원소 조성의 차이와 보정된 동위원소 값을 비교하면 황화광물의 산화가 하천수 내 황산이온 함량에 기여하는 부분을 추정할 수 있다. 황 동위원소 질량균형을 이용한 이와 같은 접근은 대륙에서 하천을 통해 유출되는 황산이온의 기원을 추적하기 위해 이용되어 왔으나, 최근 용빙수 하천을 중심으로 기반암의 황 동위원소 조성으로 설명하기 어려운 무거운 동위원소 조성이 보고되었다(Turchyn *et al.*, 2013; Hindshaw *et al.*, 2016). 전통적인 모델에서 벗어난

연구결과는 강수와 기반암 사이의 단순한 질량균형 계산을 통해 추정된 황화광물의 산화속도의 추정이 재고되어야 함을 지시하며, 이를 기반으로 한 빙하와 기후시스템 사이의 되먹임 작용 또한 그 효과에 큰 불확실성이 존재함을 의미한다.

본 연구 과제에서는 이 문제를 해결하기 앞선 두 식이 기반하고 있는 가정에 주목하고자 한다. 먼저, 전통적인 질량균형 계산의 기반이 되는 식(1)은 염소이온의 대부분은 강수에 의해 공급되며 강수에 포함된 염소이온과 황산이온 둘 중 하나만 선택적으로 하천수에 공급되거나 제거될 수 없음을 가정하며, 이 가정에 부합하지 않는 생물지구화학적 반응이 일어나는 경우 강수에 의해 공급된 황산이온의 비율을 과대 혹은 과소평가하게 된다. 이번 연구에서는 서로 다른 강수량 및 식생 조건을 지닌 두 용빙수 하천을 중심으로 하천수, 기반암, 강수 및 빙하시료의 지구화학적 특성과 동위원소 조성을 확인하고, 생물권을 중심으로 한 이차적 황산염 공급 및 제거기작에 대한 연구를 접목해 용빙수 하천에서 황의 생물지구화학적 순환을 이해하고자 한다. 선행 연구와 본 과제의 차별 점에 해당하는 연구 가설 및 세부 실험 내용은 아래와 같다.

1) 식생에 의한 황산이온의 동화작용과 유기물의 산화: 식물이나 미생물은 황산이온을 환원시켜 생명활동에 필요한 황을 포함한 유기물을 합성하는데, 황 동화과정의 결과 염소이온 농도에는 영향을 미치지 않는 상태로 황산염 농도만 감소하게 된다. 반대로, 이렇게 형성된 유기물이 산화되는 경우 하천수에 황산이온은 공급되겠지만 염소 농도에는 큰 영향을 미치지 않을 것이다. 유기물에 포함된 황 또한 그 기원은 강수 혹은 황화광물의 산화를 통해 공급된 황산이온에 두고 있지만, 이들이 염소이온과 분리된 이차적인 황산이온의 공급원 혹은 제거기작으로 작용하면서, 식(1)과 (2)를 이용해 추산된 황화광물의 산화 속도에 오차를 발생시키게 된다. 이번 연구에서는 전통적으로 하천수 내 황산이온의 기원으로 연구되었던 기반암과 강수 및 빙하시료에 더해, 주변의 식생과 토양의 황 동위원소 조성을 확인하고 이를 동위원소 질량균형 모델에 하나의 독립적인 단성분(end-member)으로 고려하고자 한다. 강수량이 많고 식생이 풍부한 노르웨이 요스테발 빙하와 건조하고 식생의 발달이 미약한 빙하지역에서의 진행되는 이번 과제는 용빙수 하천의 황 순환에 식생이 미치는 영향을 확인할 수 좋은 기회가 될 것이다.

2) 미생물에 의한 황산염 환원: 생물에 의한 황의 동화작용과 유기물 분해가 용빙수 하천에서 황의 생물지구화학적 순환 연구에서 크게 주목을 받지 못했던 반면,

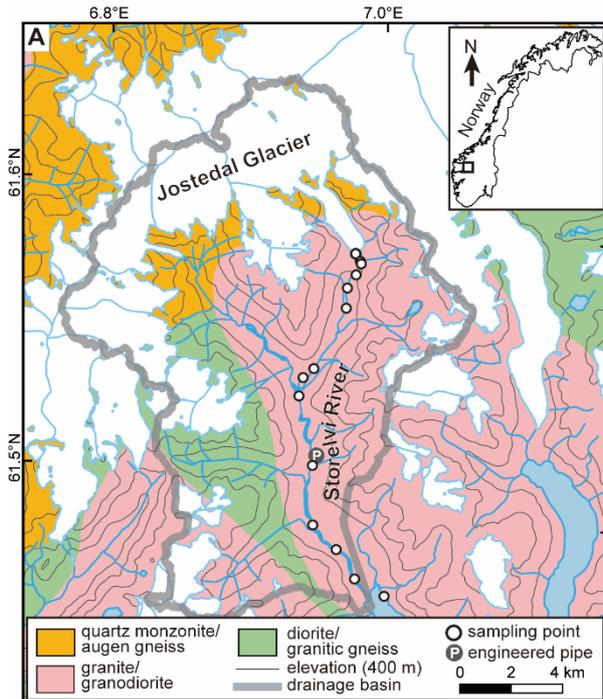


그림 3.2.1. 노르웨이 요스테달 빙하와 용빙수 하천 유역의 기반암 분포. 대부분의 노출된 기반암이 화강암, 혹은 화강암과 유사한 성분을 지니는 변성암으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 이렇게 단순한 기반암 구성은 황동위원소 자료 해석에서 고려의 대상이 되는 변수의 개수를 줄여준다.

황산염 환원미생물이 하천수 내 황산이온의 선택적 제거와 동위원소 조성의 변화에 영향을 주었을 가능성은 Turchyn *et al.*(2013)에서 제시되었다. 앞서 논의한 황산이온의 동화작용이 큰 동위원소 분별작용을 발생시키지 못하는 반면, 미생물에 의한 황산염 환원작용은 가벼운 동위원소를 지닌 황산이온을 더 빠르게 이용하여 잔류 황산이온의 동위원소 조성이 무거워지는 결과를 가져오기 때문에 하천수 내 황산이온의 무거운 동위원소 구성에 대한 보다 단순한 해석을 가능케 한다. 하지만, 황산염 환원미생물의 활동은 혐기성 환경을 요구하고, 황산이온의 농도가 감소에 따라 동위원소 분별작용의 크기가 감소하기 때문에 용빙수 하천 유역에서 이들 미생물의 활동의 중요성에 대해서는 보다 자세한 연구가 필요하며, 현재까지는 용빙수 하천 주변 퇴적물이나 토양에서 미생물에 의한 황산염 환원속도가 보고된 사례가 없다.

연구지역은 용빙수 하천이 하나의 기반암 지역에 형성된 경우를 우선하였으며, 다양한 황화광물과 황산염광물을 모두 포함할 수 있는 퇴적암보다는 대부분의 황이 황화광물의 형태로 존재하고 일반적으로 황 함량이 낮은 화강암질 암석이 우세한 지역을 선정하였다. 이러한 선정기준을 통해 하천수계 내에서 서로 다른 기반암 조성으로 인한 황 동위원소 조성의 변화를 최소화하고, 이차적인 황 순환기작에 의한 효과를 선명하게 확인할 수 있다. 노르웨이 요스테달 빙하의 경우 빙하와 용빙수 하천이 화강암과 화강암질 편마암을 기반암으로 한다(그림 3.2.1).

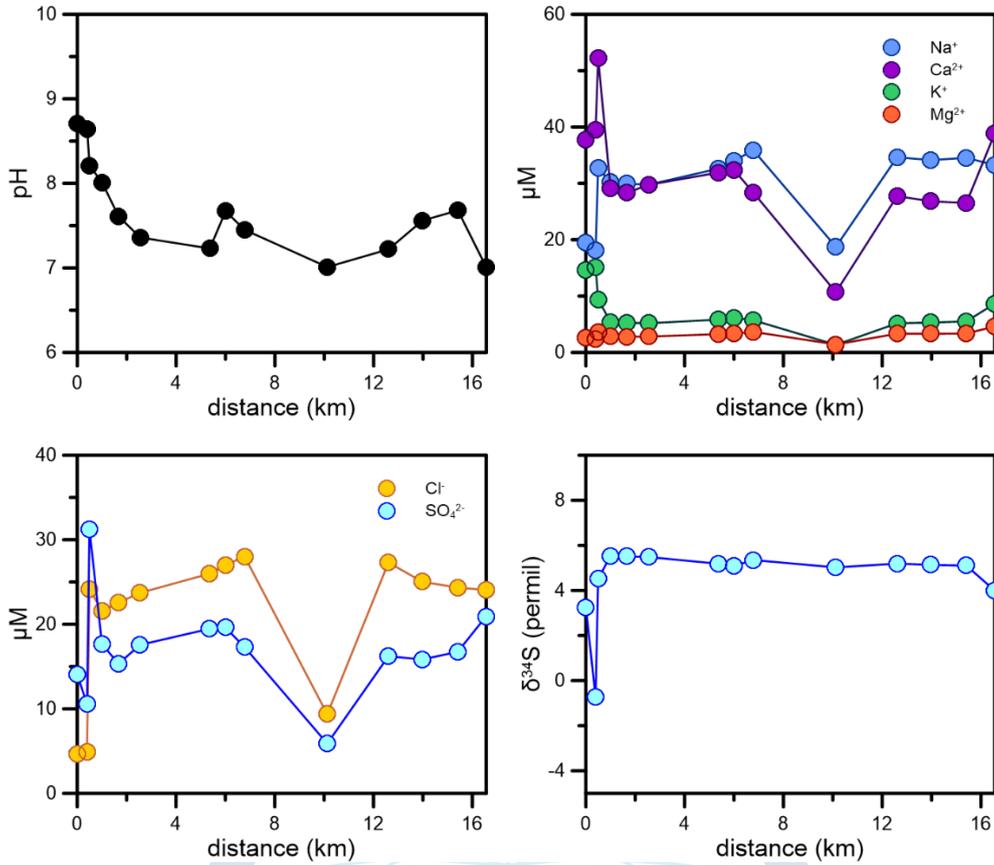


그림 3.2.2. 요스테달 용빙수 하천에서 측정된 이온 농도와 황 동위원소 조성.

선행 야외조사와 해외 협력 연구기관(오클라호마 주립대학)을 통해 습윤하고 관목을 비롯한 식생의 발달이 우수한 요스테달 빙하 용빙수 하천 지역의 빙하와 하천수, 강수, 기반암, 퇴적물 및 토탄 시료를 확보하였으며, 액체 시료의 경우 용존이온 분석과 황 동위원소 분석을 수행하였고 (그림 3.2.2; 표 3.2.1), 토양 시료는 황 함량과 동위원소 분석, 암석 시료는 주원소 함량과 황 동위원소 조성을 측정하였다 (표 3.2.1; 표 3.2.2).

Sample	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
Precipitation	5.6 ± 2.0 (n=5)
Basement rock	-1.9 ± 0.6 (n=4)
Silty soil	5.9 ± 2.9 (n=4)
Peat soil	14.5 ± 5.8 (n=3)

표 3.2.1. 요스테달 용빙수 하천 지역의 강수 및 지질시료의 황 동위원소 조성

Sample ID	Distance from glacier terminus (km)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SrO	BaO	LOI	Total	CIA
AUS 3-mud	1.5	65.7	14.5	4.08	3.71	0.92	3.98	3.47	1.07	0.04	0.66	0.13	0.16	0.49	98.9	48.4
AUS 3-1 mud	3.6	62.8	15.2	4.86	3.67	1.61	3.83	3.77	1.11	0.07	0.70	0.12	0.15	1.37	99.3	49.7
AUS 5-mud	3.5	66.1	14.7	3.63	3.46	0.98	4.06	3.60	0.94	0.04	0.60	0.12	0.16	0.54	98.9	48.8
AUS 7-mud	6	65.6	14.1	4.62	4.43	0.70	4.01	3.11	1.32	0.04	0.90	0.13	0.15	0.41	99.5	47.0
ELVA 1-mud	7.3	62.6	14.8	4.68	4.48	1.37	3.87	3.28	1.19	0.06	0.86	0.13	0.15	0.94	98.4	48.0
ELVA 3-mud	9.6	63.3	15.0	4.56	4.04	1.47	3.84	3.61	1.13	0.06	0.75	0.12	0.16	0.9	98.9	48.7
ELVA 3-1 mud	16	64.3	14.5	4.40	4.31	1.11	3.84	3.31	1.18	0.05	0.77	0.12	0.15	0.73	98.8	47.7
ELVA 13-mud	16.6	62.9	14.4	4.88	4.65	1.10	3.89	3.11	1.35	0.06	0.94	0.13	0.14	0.78	98.3	47.4
Average bedrock*	-	68.6	12.3	5.33	2.74	0.98	3.02	3.82	1.27	0.05	0.19	0.10	0.17	0.58	99.1	47.5

표 3.2.2. 요스테달 용빙수 하천 퇴적물의 지화학분석 결과

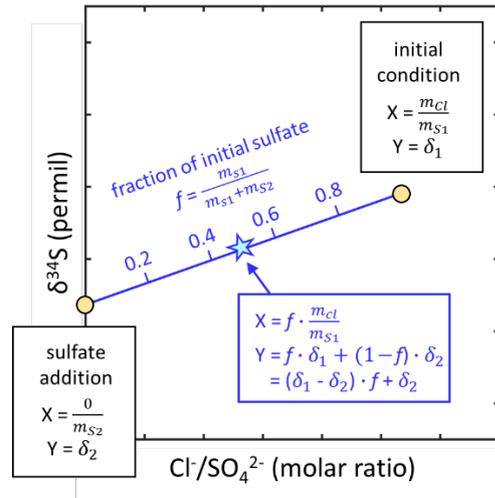


그림 3.2.3. 요스테달 용빙수 하천수 내 황산이온의 황 동위원소 조성은 강수와 기반암의 풍화로 공급된 황산이온의 혼합으로 설명될 수 없는 값을 보인다.

염소이온은 증발암이 존재하지 않는 요스테달 빙하 유역에서 강수를 통해 하천수에 공급되며 침전이나 대사 작용을 통해 거의 소모되지 않기 때문에, 용빙수 하천 내 황산이온의 기원을 강수와 기반암의 풍화로 이분하는 경우 둘 사이의 상대적인 비율은 황산이온과 염소이온의 비를 통해 추정할 수 있으며, 강수와 기반암은 황 동위원소 조성에서도 뚜렷하게 구분되는 특징을 지니고 있으므로 하천수 내 황산이온의 동위원소 조성 또한 강수와 기반암의 풍화를 통해 공급된 황산이온의 상대적인 비율을 반영해야 한다. 하지만, 용존이온 및 황 동위원소 분석 결과는 황산이온과 염소이온의 비율로 추정한 강수와 기반암 기원 황산이온의 혼합비와 황 동위원소를 이용해 추정한 혼합비율에서 차이를 보여주며, 하천수 내 황산이온의 동위원소 조성은 이온 비에서 예상되는 것보다 무거운 조성을 보임(그림 3.2.3). 이는 요스테달 용빙수 하천의 황 순환을 설명하기 위해 강수와 기반암 풍화 산물의 단순한 혼합이 아닌 황 동위원소 분별작용을 고려해야 함을 의미한다.

식물의 황산이온 동화과정에서는 동위원소 분별이 발생하지 않으므로, 연구지역 토탄층의 무거운 황 동위원소 조성은 공극수가 하천수보다 무거운 동위원소 조성을 지니고 있음을 지시하며, 지중환경에서 황산염 환원 미생물에 의해 가벼운 황 동위원소가 선택적으로 제거되고 있음을 보여준다(그림 3.2.4). 요스테달 빙하 유역은 1) 빙하의 침식작용으로 기반암 내 황화철의 풍화가 촉진되며 2) 식생의 발달로 토양 내 유기물 또한 풍부한 특징을 지니고 있는데, 이는 평균적인 육상 환경과 비교해

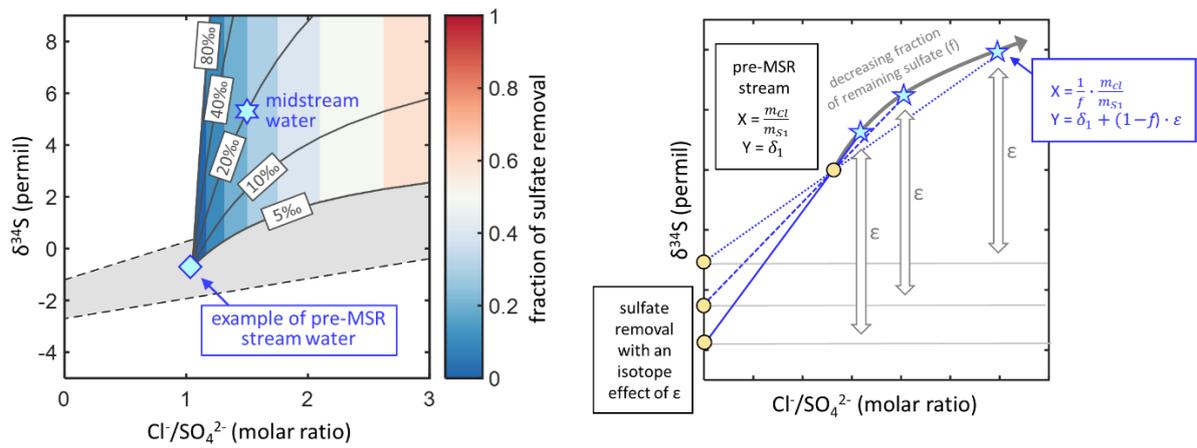


그림 3.2.4. 미생물에 의한 황산염 환원(MSR)은 가벼운 동위원소가 포함된 황산이온을 선택적으로 제거하여 용빙수 하천수의 황 동위원소 조성과 염소와 황산이온의 비를 설명할 수 있다.

생지구화학적 황 순환을 구성하는 반응들이 더 빠른 속도로 진행되어 황 동위원소의 거동이 선명히 드러날 수 있는 조건에 해당한다. 기존의 육상 환경에서 황철석의 풍화만을 고려한 황 순환 모델은 황철석의 풍화와 매장 사이의 불균형을 의미하지만, 빙하시추 시료 등에서 이에 상응하는 기록이 발견되지는 않았는데, 요스테달 빙하 연구에서 대두된 육상 환경에서 황산염 환원의 중요성을 지구 규모의 황 순환 모델에서 평가하고 이를 통해 황 순환 모델의 산화-환원 균형을 설명할 수 있음을 시사한다.

2. 건조한 환경의 용빙수 하천

습윤한 요스테달 빙하와 대비되는 건조기후의 조사지역으로 남극 드라이밸리의 패커드 빙하를 최초 제안서에서 고려하였으며, 해당지역은 요스테달 빙하와 마찬가지로

	Location	Primary bedrock type	Annual precipitation
Potanin Glacier	West Mongolia	Granitoid	< 500 mm
Castle Creek Glacier	British Columbia, Canada	Pebbly sandstone	500 - 1000 mm
Ecology Glacier	King George Island	Basalt	500 - 1000 mm
Carroll Glacier	Alaska, USA	Dioritic gneiss	1000 - 1500 mm
Norris Glacier	Alaska, USA	Granodioritic gneiss	1000 - 1500 mm

표 3.2.3. 남극 드라이밸리 패커드 빙하 외 고려 가능한 조건의 연구지역

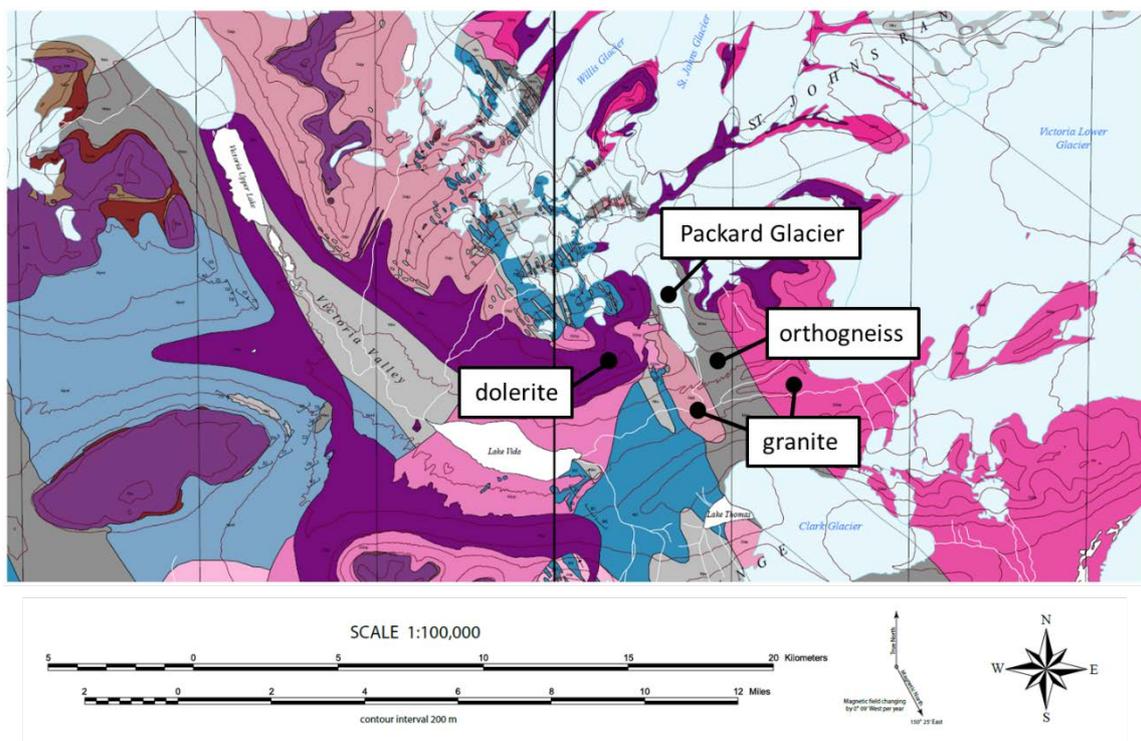
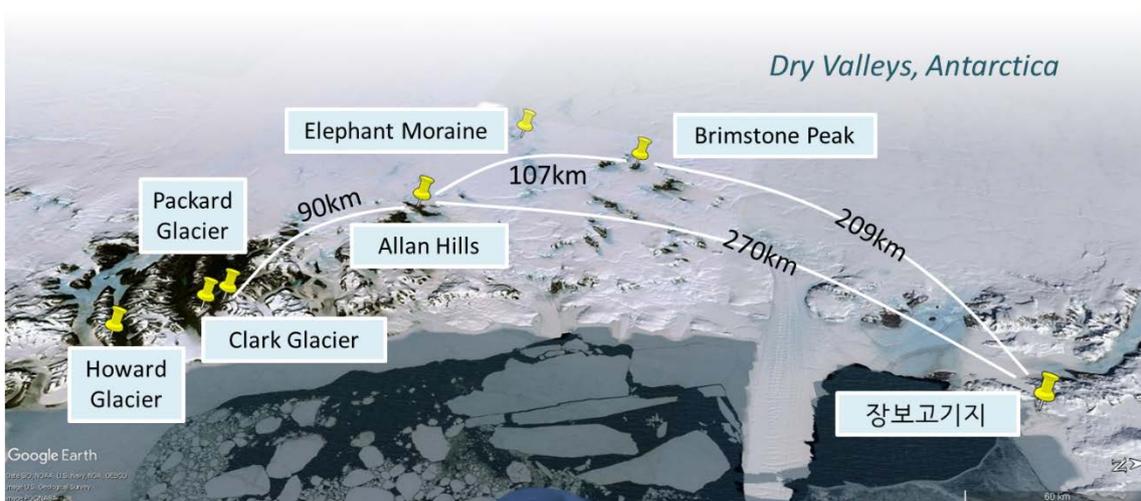


그림 3.2.5. 건조한 기후조건에 발달한 남극 드라이밸리 팩커드 빙하의 위치 및 장보고 기지로부터의 이동경로. 팩커드 빙하는 화강암 및 편마암이 우세한 기반암 상에 위치하고 있다.

비교적 단순한 화강암질 암석을 기반암으로 한다. 극지연구소 내 남극 내륙 연구그룹을 중심으로 드라이밸리 지역 야외조사 가능성을 타진하였으며 (그림 3.2.5), 건조기후 야외조사 지역은 남극 드라이밸리 외에도 유사한 조건의 용빙수 하천 중 접근성과 예산을 고려해 선정하고자 하였다 (표 3.2.3). 최초 계획서에 제시했던 남극 지역과

함께 몽고 서부 알타이 산맥 지역과 동 시베리아의 순타 가야타 지역의 빙하에 대한 문헌 및 자문 조사를 수행하였으며, 두 지역 또한 단순한 화강암질 기반암을 지니고 있으며 연간 강수량이 500mm 이하로, 연간 3,000mm 의 강수량을 보이는 요스테달 빙하지역과는 식생을 매개로 하는 황 순환에서 큰 차이를 보이는 것으로 확인하였다.

최종 조사지역으로 선정된 몽골 포타닌 빙하는 요스테달 빙하와 유사한 화강암질 기반암을 지니고 있으나, 습윤한 요스테달 빙하와는 풍화 양상이나 식생분포에서 대비되는 건조지역에 위치해, 육상에서 생지구화학적 황 순환에서 환경요소의 영향을 평가하기 위한 최적의 조건을 갖추고 있다. 포타닌 빙하는 최근 빙하 트래킹 등 색다른 캠핑 여행지로 주목을 받고 있으며 일부 국내 여행사에서 탐사 프로그램을 운영하고 있어, 본 과제에서는 현장 경험이 풍부한 국내 여행사인 “몽골리아 세븐데이즈” 및 남북극을 포함한 극한지 탐사 경험을 지닌 안전요원과 함께 9박 10일의 일정으로 탐사계획 수립하였다 (그림 3.2.6). 이와 함께, 암석 시료의 몽골 외 반출을 위해 몽골국립대학 지질/지구물리학과와 Erdenetsogt Bat-Orshikh 교수와 협의 또한 진행하였다.

코로나바이러스로 인한 몽골 외국인 입국 금지조치로 2년 차에 예정된 야외조사가 1년 연기되었으나, 화강암 기반암 지역에 발달한 국내 하천에서의 시료 채취과정 시험, 야외활동에 필요한 도구와 약품 구비, 현장에서 이용할 필터나 용기 등에서 발생할 수 있는 잔류 황산염 농도를 측정하고 세척과정을 최적화하는 등 야외조사 준비 과정을 3년 차 여름까지 수행하였다 (그림 3.2.7). 2021년 여름 몽골과 한국 양국에서 감염사례가 폭증하고, 주요 참여 인력인 대학원 연구원의 야외조사 전 백신 접종이 불가능해 탐사를 최종 취소하였으나, 향후 후속 과제 등을 통해 탐사를 추진하고자 한다.

3. 지구규모의 생지구화학적 황 순환 모델

기반암보다 무거운 동위원소 조성을 지니는 하천수 내 황산이온은 이번 연구결과 외에 히말라야와 스텔바르의 용빙수 하천에서(Turchyn et al., 2013; Hindshaw et al., 2016), 육상 환경에서 황철석의 형성도 호수나 범람원 퇴적층, 습지의 토단층에서 보고된 바 있어(Casagrande et al., 1977; Saunders et al., 1997; Couture et al., 2016), 개별 분지 수준에서는 황산염 환원이 육상 환경의 황 순환에서 중요한 요인으로 작용하는 사례가 드물지 않은 것으로 확인된다. 또한, 육상에서 광물의 풍화를

여행기간	일정	비고
8/12(목)	(선발대 3인) 인천-울란바토르 출국 (08:30-11:10 / 대한항공)	격리1일차
8/13(금)		격리2일차
8/14(토)		격리3일차
8/15(일)		격리4일차
8/16(월)		격리5일차
8/17(화)		격리6일차
8/18(수)		격리7일차
8/19(목)	(선발대) 격리 시설 퇴소 후 가이드 미팅하여 일반 호텔 체크인 (오후 4~5 시 예상) (후발대 1인) 16:20-19:00 몽골항공 편으로 인천-울란바토르 출국 후 선발대와 같은 일반 호텔 체크인 선후발대 합류하여 석식 후 장비, 답사 필요물품 구입 등 가이드와 함께 답사 오리엔테이션	퇴소일
8/20(금)	울란바토르-올기 국내선 항공 이동 (국내선 항공 스케줄에 따라 변동 가능) 올기 도착 후 차강골 산림관리소 중간 지점까지 이동 후 캠핑	답사1일차
8/21(토)	차강골 산림관리소까지 이동	답사2일차
8/22(일)	산림관리소-포타닌빙하 베이스캠프 이동	답사3일차
8/23(월)	포타닌 빙하 전일정	답사4일차
8/24(화)	포타닌 빙하 전일정	답사5일차
8/25(수)	포타닌 빙하 하산하여 올기시로 이동	답사6일차
8/26(목)	올기-울란바토르 국내선 항공 이동	답사7일차
8/27(금)	몽골국립대학 방문 및 자유 일정	답사8일차
8/28(토)	울란바토르-인천 입국 (10:40-14:50 / 몽골항공)	

*본 일정표는 국제선 및 국내선 항공 스케줄에 따라 최대 2주 전후로 변동될 수 있습니다.

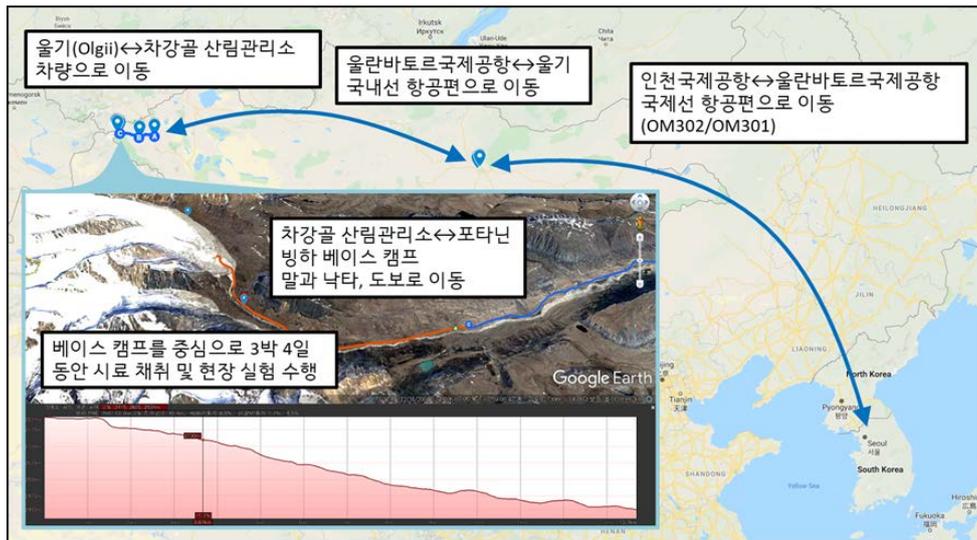


그림 3.2.6. 몽골 포타닌 빙하 지역 야외조사 일정 개괄

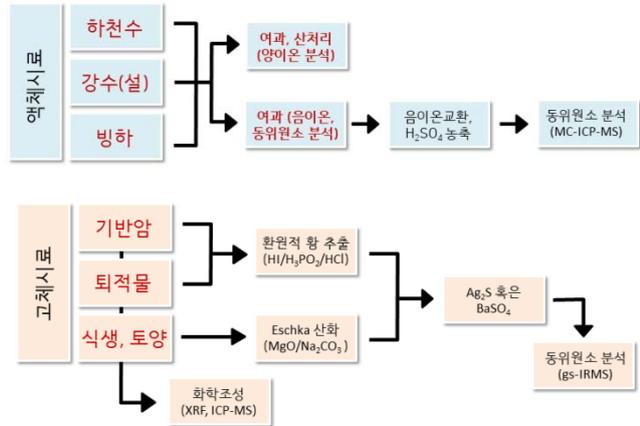


그림 3.2.7. 몽골 야외조사를 모사할 수 있는 단순한 기반암 조성을 지닌 지역에서 하천수와 지질시료를 채취하고 야외조사에서 확보된 시료의 처리과정을 확립

통해 형성된 황산이온이 해양에 이르러 황철석과 황산염 광물로 매장되는 전통적인 모델에 기반을 둔 황 동위원소 연구 결과는, 하천을 통해 공급되는 황산이온 중 황철석의 산화를 통해 공급된 황산이온의 비율이 해수에서 제거되는 황산이온 중 황산염 환원의 결과물인 황철석이 차지하는 비율보다 높은 황 순환의 산화-환원 불균형을 지시한다 (Tostevin et al., 2014; Burke et al., 2018). 황산이온은 지각 내 황산염 광물이나 황화광물, 주로 황철석의 풍화를 통해 지표환경에 공급되며, 증발 광물이나 미생물에 의한 환원을 통해 다시 지각에 편입되어 하나의 순환 고리를 이루며 생지구화학적 황 순환은 지표환경의 산화에도 영향을 미치는데, 황철석의 풍화는 산소를 소모하고 황철석의 매장은 반대로 상응하는 산화물을 지표환경에 잔류시킨다. 현재 황산이온의 공급과 제거속도는 평형에 가까운 상태이지만, 최근에 동위원소를 이용한 두 연구에서 해양에서 매장되는 황 중 황철석의 비율은 22~36%, 육상에서 풍화를 통해 공급되는 황산이온에 황철석의 산화가 기여하는 비율은 35~42%로 각각 추정되어, 황 순환에서 산소를 소모하는 반응이 상대적으로 우세할 수 있음을 보여준다. 빙하코어에서도 대기 중 산소 농도 감소의 기록은 확인되지만, 그 속도는 탄소와 황의 순환에서 단 2% 정도의 불균형을 필요로 하는 수준에 불과하다. 결국 환원된 유기 탄소의 매장이 황철석과는 반대로 풍화보다 빠른 경우가 아니라면, 황철석의 풍화와 매장에 대한 추정치는 현재의 안정된 산화환원 환경에 부합하기 어렵다.

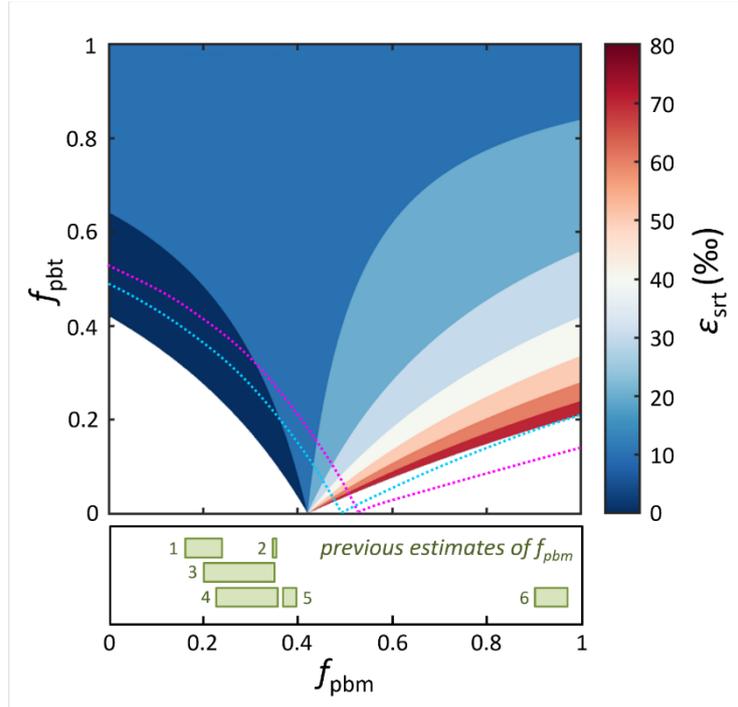


그림 3.2.9. 생지구화학적 황 순환이 현재까지 알려진 황철석 매장 비율에 따라 산화-환원 균형을 이루기 위해서는 육상 환경에서 황철석 매장량과 관련된 동위원소 분별작용이 20 퍼밀을 넘지 않아야 한다. (sources: ¹Ono et al. (2006), ²Kump and Garrels (1986), ³Tostevin et al. (2014), ⁴Lenton et al. (2018), ⁵Canfield (2013), ⁶Halevy et al. (2012))

극지연구소

제 3 절 후기 고생대 빙하기 퇴적암의 황 동위원소 기록

현재 빙하기와 비교될 수 있는 석탄기-페름기 빙하기에 퇴적된 스발바르 탄산염암 시료를 선행 야외조사 및 해외 협력 연구기관(오슬로 대학 자연사박물관)을 통해 확보하여 대륙에서 빙상의 확장이 지구 규모 황 순환에 미친 영향의 이해를 목표로 연구를 수행하였다 (그림 3.3.1). 시료 내 황철석 및 탄산염암 격자구조에 포함된 황산이온 동위원소 연구를 위해, 암석 시료는 분쇄하고 산을 이용해 탄산염 광물을 모두 용해한 뒤 필터를 이용해 황산이온을 포함한 여과액과 황철석을 포함하는 잔류물을 분리,

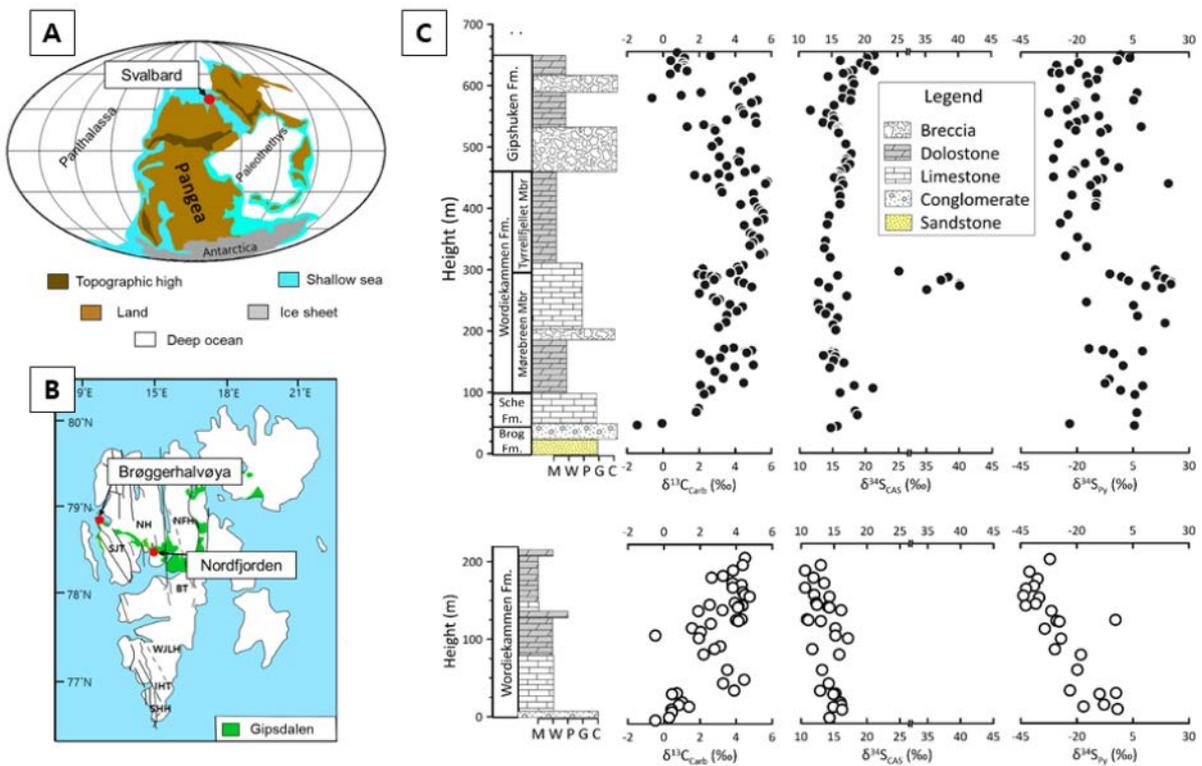


그림 3.3.1. 후기 고생대 빙하기 스발바르 퇴적암의 황 동위원소 기록. (A) 후기 고생대 고지리와 스발바르 제도의 위치. (B) 후기 고생대 Gipsdalen 층군의 연구지역 내 분포 양상. Brøggerhalvøya 시료는 선행 야외조사를 통해, Nordfjorden 시료는 오슬로 대학을 통해 확보하였다. (C) Brøggerhalvøya 시료(상)와 Nordfjorden 시료(하)의 동위원소 분석 결과.

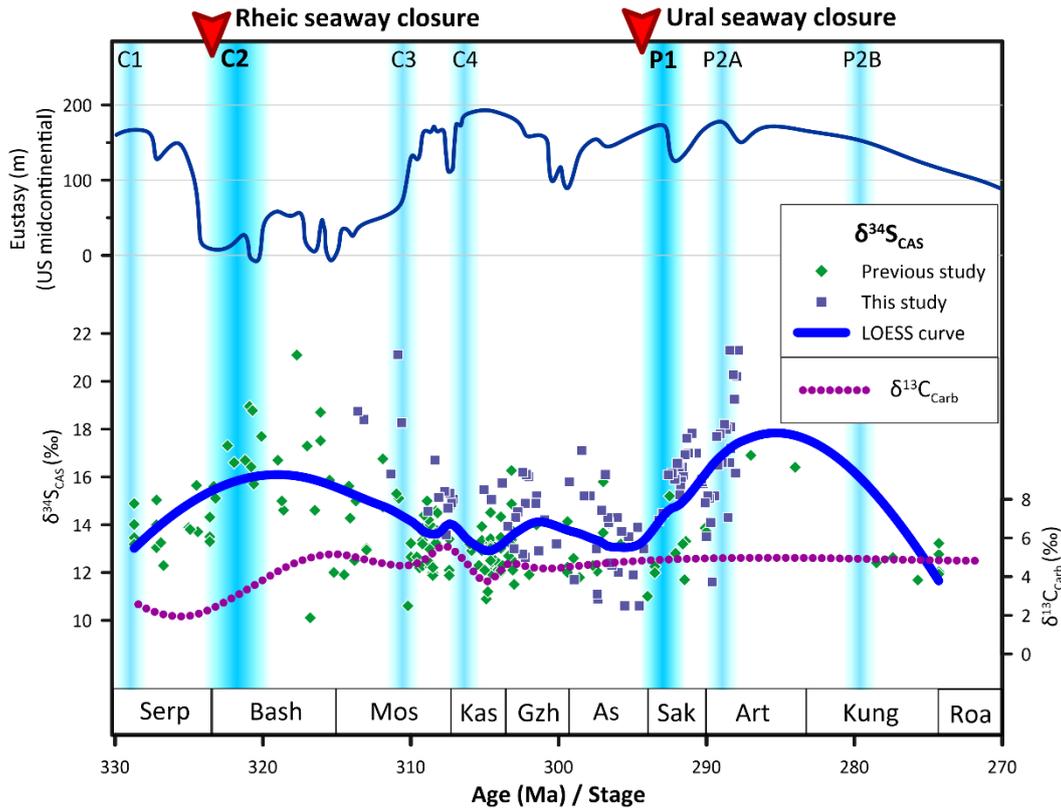


그림 3.3.2. 후기 고생대 빙하기 해수 내 황산이온의 황 동위원소 변화 양상. Ural 해협이 소멸과 대륙 빙상의 확대에 따른 Sakmarian 황 동위원소 변동과 유사한 황 동위원소 변동의 기록이 또 다른 대륙 빙상의 확장기이며, 대륙충돌로 인해 Rheic 해협이 소멸된 전기 Bashkirian 에도 확인된다.

회수하였으며 여과액에 포함된 황산이온은 바륨이온과 반응을 통해 황산바륨으로, 잔류물에 포함된 황철석은 염화크롬을 이용한 추출을 통해 황화은으로 준비하여 동위원소 분석을 수행하였다.

스발바르 퇴적암층에서 확인한 후기 고생대 해수 내 황산이온의 동위원소 조성은 현재의 우랄산맥에 해당하는 해협이 닫히고, 대륙에서는 빙상이 확대되던 전기 페름기 Sakmarian 시기에 무거워지는 경향을 보이는데 (그림 3.3.2), 해수 내 황산이온의 동위원소 조성 변화의 원인은 1) 천해 환경 감소로 인한 해양환경에서 미생물 동위원소 분별작용의 증가, 2) 육상에서 황 순환의 변화로 인해 해양으로 공급되는 황산이온의 $\delta^{34}\text{S}$ 증가, 3) 해양생산성 향상으로 해양분지에 침전, 퇴적되는 황철석의 증가 등으로 설명할 수 있다. 하지만, 동위원소 질량균형 모델은 후기 고생대 빙하기 황 순환에 영향을 미칠 수 있는 환경요인 중 해양생산성 향상이 정량적으로 가장

주요하게 작용했음을 보여주며 (그림 3.3.3), 이러한 연구결과는 Sakmarian 빙하기에 해양으로 공급된 광물성 먼지의 증가 기록과도 부합한다 (Oordt et al., 2020).

페름기 초 Sakmarian 해수 내 황산이온의 동위원소 조성 변화는 판게아 형성 과정에서 대륙 충돌로 인한 Ural 해협 소멸 및 대륙빙상의 확장(Davydov, 2018)과 시기적으로 유사성을 보이는데, 이보다 앞서 Rheic 해협이 소멸되고 대륙빙상이 확장했던 석탄기 Bashkirian 시기에서도 최근 비슷한 규모의 황 동위원소 조성 변화가 보고된 사례가 있다(Johnson et al., 2020). 빙하기와 대륙 충돌이 황 순환에 미치는 영향이 Bashkirian 을 비롯해 Sakmarian 과 유사한 기후 및 고지리 환경을 지녔던 다른 지질시대의 황 동위원소 기록에도 적용될 수 있다면, 현생누대 고기후 및 황 동위원소 기록 해석에 새로운 시각을 제공해 줄 것으로 기대된다.

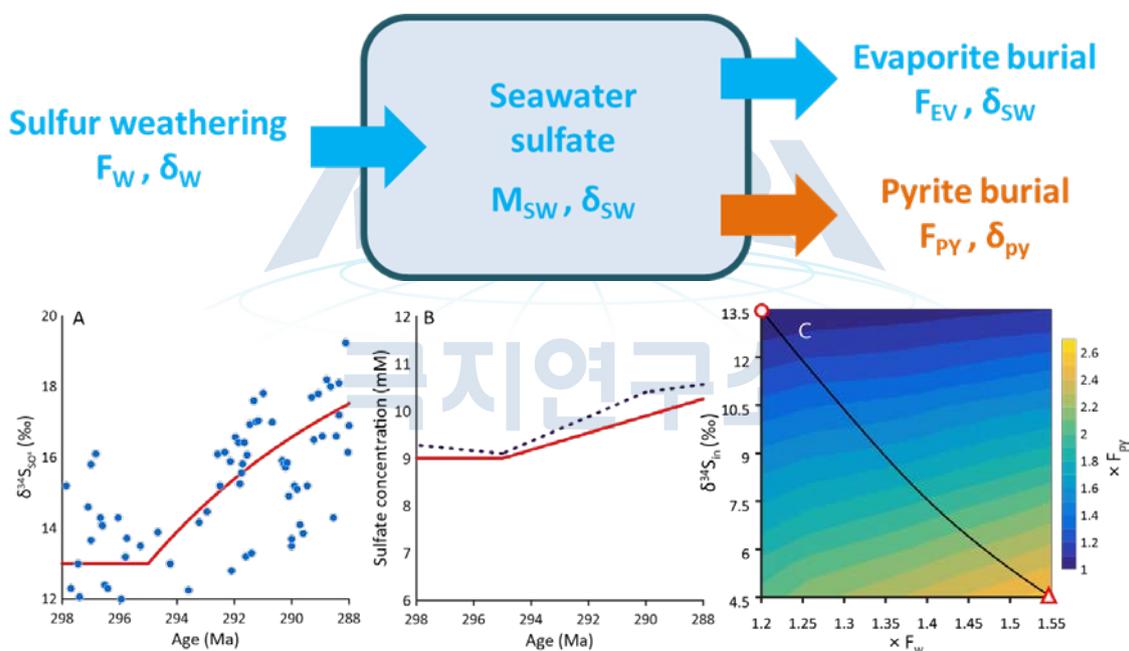


그림 3.3.3. 후기 고생대 Sakmarian 시기 해수 내 황산이온의 동위원소 조성 변화에 대한 질량균형 모델

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

1. 연구개발목표 달성도

구 분	%	성취도 판단			특기사항 (우수성 또는 부진사유 등)
		부진	정상	우수	
2019년도 목표 달성도	100		√ check		코로나바이러스로 야외조사가 수차례 연기되고, 최종 취소되는 과정에서 대체 연구계획수립과 진행에 일부 지연이 발생했으나, 요스테달 용빙수 하천의 황 순환에 관한 연구결과와 함께 새로운 분석법 확보 및 빙하기 퇴적암의 황 동위원소 기록 등의 결과를 과제 기간 내에 확보함
2020년도 목표 달성도	90		√ check		
2021년도 목표 달성도	90		√ check		
최종목표 대비 달성도	90		√ check		

코로나바이러스 확산으로 인한 주요 연구변경 사항

○ 요스테달 빙하와 대비되는 환경의 연구지역인 몽골 포타닌 빙하 탐사가 2020년 6월로 계획되었으나, 코로나바이러스의 세계적인 확산으로 몽골 입출국이 제한됨에 따라 야외조사를 2021년으로 연기하였으며, 계약금 등으로 지출된 부분을 제외한 2020년 해외 출장 관련 예산은 연구소와 협의를 통해 타 항목으로 대체하여 사용함

○ 2021년으로 야외조사가 연기되면서, 2020년 하반기 이후로는 용빙수 하천의 유역 분지를 넘어 육상에서의 황산염 환원작용이 지구 규모의 황 순환에 미치는 영향에 대한 모델링 연구, MC-ICP-MS를 이용한 미량시료의 황 동위원소 분석, 후기 고생대 빙하기 황 동위원소 기록 연구를 수행

○ 2021년 6월 몽골의 외국인 입국금지가 입국 후 2-3주의 격리기간을 전제로 해제되어 2021년 8월로 답사일정을 수정하였으며, 몽골과 한국에서 야외조사를 전후해 요구되는 한 달의 격리기간으로 인해 연구책임자의 답사참여가 불가능해짐에 따라 참여연구원 3인과 안전요원 1인으로 답사팀을 구성함

○ 2021년 7월, 몽골과 한국의 일 감염자 수가 1,000명을 상회하는 상황이 계속되고 참여 연구진의 백신 접종이 어려운 상황으로 인해 몽골 야외답사를 최종 취소하고, 계약금으로 지출된 500만원 중 2020년과 2021년 일정과 탐사 경로 조정 등에 한국과 몽골 현지 인력 등에 소요된 비용을 제외한 400만원은 환불 처리함

2. 정성적 성과

2019년

연구개발목표	달성내용	달성도	증빙자료 설명/제출 (필요시)
○ 요스테달 용빙수 하천의 황순환 이해	<ul style="list-style-type: none"> ○ 암석 및 퇴적물, 식생 시료 분석 <ul style="list-style-type: none"> - 식생 및 토양 시료의 전처리 방법 시험 - 기 확보된 암석과 식생 시료의 동위원소 분석 - 암석 및 퇴적물, 식생 시료의 추가 확보 ○ 용빙수 하천 시료의 동위원소 분석 	100 %	
○ 건조지역 용빙수 하천의 황 순환 이해	<ul style="list-style-type: none"> ○ 2차 연도 연구지역 선정 및 사전 조사 	100 %	

	<ul style="list-style-type: none"> - 건조지역의 용빙수 하천 중 기반암과 접근성, 예산 등을 고려해 몽골 서부의 포타닌 빙하를 연구지역으로 선정 - 포타닌 빙하 탐사업체와 일정 및 견적 논의 		
--	--	--	--

2020년

연구개발목표	달성내용	달성도	증빙자료 설명/제출 (필요시)
○ 요스테달 빙하 용빙수 하천의 황 순환 이해	<ul style="list-style-type: none"> ○ 용존 황산이온 및 고체 시료 황 동위원소 조성 - 빙하 말단부에서 거리에 따른 황산이온의 동위원소 조성 - 암석, 퇴적물, 유기물의 황 동위원소 조성 ○ 요스테달 용빙수 하천 유역 황 순환의 질량 균형 계산 ○ 육상 환경의 황산염 환원 및 황철석 매장을 포함한 지구 규모의 황 순환 박스 모델 	100 %	
○ MC-ICP-MS 를 이용한 다중 황 동위원소 분석법	<ul style="list-style-type: none"> ○ 국내에서 보고된 사례가 전무한 MC-ICP-MS 를 이용한 미량 시료의 황 동위원소 분석법 확보 	100 %	

<p>○ 포타닌 빙하 용빙수 하천의 황 순환 이해</p>	<ul style="list-style-type: none"> - $\delta^{34}\text{S}$ 분석의 경우 해외 연구기관에서 보고된 수준과 유사한 재현성 확보 - $\Delta^{33}\text{S}$ 분석의 재현성은 현재 해외 연구기관에서 보고된 0.1~0.3‰과 비교해 다소 높은 0.2~0.6‰ 수준이지만 개선의 여지가 있음 <p>○ 차기 년도 답사를 위한 사전조사 및 시험분석</p> <ul style="list-style-type: none"> - 서부몽골 탐사 전문 업체와 조사루트 및 일정 협의 - 용빙수 하천 시료의 여과에 이용될 필터의 잔류 황산염 농도의 측정 등 시험 분석 시행 	<p>80 %</p>	
---	---	-------------	--

2021 년

극지연구소

연구개발목표	달성내용	달성도	증빙자료 설명/제출 (필요시)
<p>○ 분지 및 지구 규모에서 황 순환 모델 개선</p>	<p>○ 논문 심사 과정에서 심사자가 의견에 따른 모델 개선 및 선행연구와 비교분석 수행</p> <ul style="list-style-type: none"> - 요스테달 빙하 용빙수 하천 연구에서 미생물의 황산이온 환원에 따른 하천수 성분 변화 모델 	<p>90 %</p>	

	<ul style="list-style-type: none"> - 해양환경에서 황철석으로 매장되는 황의 비율에 관한 선행연구를 취합하고 모델에 적용 		
<ul style="list-style-type: none"> ○ 후기 고생대 빙하기 황 순환의 동위원소 기록 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 후기 고생대 빙하기 암석 시료의 동위원소 분석 - 탄산염 광물의 산소 및 탄소 동위원소 분석 - 탄산염 광물의 격자구조에 포함된 황산이온의 추출 및 황 동위원소 분석 - 탄산염암 시료에 포함된 황철석의 추출 및 황 동위원소 분석 ○ 해수 내 황산이온의 동위원소 조성 변화를 후기 고생대 빙하기 및 지구조 운동 기록과 비교 ○ 후기 고생대 빙하기 해수 내 황산이온의 동위원소 조성 변화 모델 	90 %	

3. 정량적 성과

2019년

구분	목표(건)	달성 실적(건)	주저자 실적	달성도	증빙자료(제출)*	비고
국외 전문(SCIE)	0	0	0	%		
논문 일반	0	0	0	%		

국내 논문	전문(KCI)	0	0	0	%	
	일반	0	0	0	%	
특허출원		0	0	0	%	
기타		0	1	0	%	지질학회 발표 1 건

Young Ji Joo, Min Sub Sim, Megan E Elwood Madden, Gerilyn S Soreghan. "The biogeochemical cycle of sulfur in a glacial meltwater stream in Jostedalsbreen of Songefjord, Norway." 대한지질학회 학술대회 2019.10 (2019): 92-92.

2020년

구분		목표(건)	달성 실적(건)	주저자 실적	달성도	증빙자료(제출)*	비고
국외 논문	전문(SCIE)	0	0	0	%		
	일반	0	0	0	%		
국내 논문	전문(KCI)	1 편 게재	1 편 게재	1 편 게재	100 %		지질학회지
	일반	0	0	0	%		
특허출원		0	0	0	%		
기타		0	2	0	%		지질학회 발표 2 건

문중환(Jonghan Moon), 주영지(Young Ji Joo), 강정옥(Jung Ok Kang), and 심민섭(Min Sub Sim)*. "다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용한 미량시료의 황 동위원소 분석." 지질학회지 57.1 (2021): 99-108.

문중환(Jonghan Moon), 강정옥(Jung Ok Kang), 주영지(Young Ji Joo), 심민섭(Min Sub Sim). "다중검출 유도결합 플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS)를 이용한 미량 황산염의 동위원소 분석." 대한지질학회 학술대회 2020.10 (2020): 173-173.

심민섭 (Min Sub Sim), and 주영지 (Young Ji Joo). "생지구화학적 황 순환에서 황철석의 산화와 매장 사이의 균형." 대한지질학회 학술대회 2020.10 (2020): 180-180.

2021 년

구 분		목표(건)	달성 실적(건)	주저자 실적	달성도		증빙자료(제출)*	비고
국외 논문	전문(SCIE)	1 편 게재, 1 편 투고	1 편 게재, 1 편 투고	1 편 게재, 1 편 투고	100	%		GRL 게재, EPSL 투고
	일반	0	0	0		%		
국내 논문	전문(KCI)	0	0	0		%		
	일반	0	0	0		%		
특허출원		0	0	0		%		
기타		0	1	0		%		지질학회 발표 1 건

Joo, Y.J., Sim, M.S*, Elwood Madden, M.E. and Soreghan, G.S., Significance of the Terrestrial Sink in the Biogeochemical Sulfur Cycle. Geophysical Research Letters, p.e2021GL097009.

Kwon, H., Woo, J., Oh, J., Joo, Y.J., Nakrem, H.A., and Sim, M.S., Responses of biogeochemical sulfur cycle to Early Permian tectonic and climatic events (in revision)

Hyosang Kwon, Jusun Woo, Min Sub Sim. " Dynamic responses of biogeochemical sulfur cycle to Early Permian tectonic and climatic events." 대한지질학회 학술대회 2021.10 (2021): 195-195.

4. 인력활용 실적

이번 연구과제를 통해 빙하지역 야외조사 및 시료 분석을 통해 참여 대학원생의 극지환경에 대한 이해를 증진시키고, 향후 관련 연구 인력으로 성장 가능성을 높이고자 하였다. 권효상 학생은 현재 고생대 빙하기 퇴적암을 대상으로 황 동위원소 연구를 수행 중이며, 이번 과제는 권효상 학생에게 과거와 현재의 극지환경에 대한 연구를 아우를 수 있는 기회를 제공해 줄 것으로 기대된다. 또한 용빙수 하천 유역에서 황산염 환원미생물 연구를 통해 참여 연구 인력이 국내에 극한지 지구미생물학 분야 저변확대에 기여할 수 있도록 하며, 문중환 학생의 경우 황 동위원소 분석을 위해 MC-ICP-MS를 지속적으로 이용해 숙련된 연구진이 부족한 미량시료의 황 동위원소 분석의 국내 전문가를 양성할 기회를 마련하고자 하였다.

과제 참여연구원				주요 활용실적
소속	이름	전공	학위	
서울대학교	김보경	지구환경과학	석박통합과정	<ul style="list-style-type: none"> ○ 기반암이나 퇴적물 분석 내 황 추출과 동위원소 분석을 위한 시료 전처리 과정 및 암석시료의 동위원소 분석에 기여함 ○ 몽골 포타닌 빙하 용빙수 하천 유역에서 ³³S를 동위원소 지시자로 이용한 황산염 환원속도 측정실험 설계
서울대학교	우동균	지구환경과학	석박통합과정	<ul style="list-style-type: none"> ○ 이온크로마토그래피를 이용한 주요 음이온농도 측정 ○ 포타닌 빙하 용빙수 하천 야외조사에서 이용할 시약, 실험 도구 및 장비의 구입과 테스트
서울대학교	문중환	지구환경과학	박사과정	<ul style="list-style-type: none"> ○ 암석학 분야의 석사학위 소지자로, 과제에서 음이온 교환수지를 이용한 미량시료 내 황산이온 정제, MC-ICP-MS를 이용한 황 동위원소 분석법 확립에 기여함
서울대학교	권효상	지구환경과학	박사과정	<ul style="list-style-type: none"> ○ 퇴적암의 화학분석을 기반으로 한 연구로 석사학위를 취득하였으며, 후기 고생대 퇴적암

				내 황 물질을 추출하고 동위원소 조성을 분석하는 과정에서 주도적인 역할을 담당
서울 대학교	정현정	지구환경 과학	석사 과정	○ 이온 크로마토그래피를 이용한 황산이온 정량 ○ 석사과정 신입생으로 MC-ICP-MS 를 이용한 동위원소 분석에 참여함으로써 향후 학위과정 연구의 기반을 마련



제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1. 활용방안

○ 육상에서의 황산염 환원과 황 동위원소 분별작용이 생지구화학적 황 순환을 구성하는 중요한 요소라면 1) 황산이온 농도를 기반으로 유추한 한 황화철의 산화적 풍화속도가 과소평가되었을 가능성과 2) 하천을 통해 해수로 공급되는 황산이온의 동위원소 조성이 지질학적 시간 동안 육상 생태계의 진화에 따라 변화를 겪었을 가능성이 존재하므로, 이를 바탕으로 현생 환경과 퇴적암에 남겨진 황 동위원소 기록을 해석

○ 몽골 포타닌 빙하와 같이 요스데달 빙하와 서로 다른 환경의 빙하지역으로 황 순환으로 연구를 확대해, 황철석의 풍화와 대기 중 이산화탄소 농도 사이의 되먹임 작용의 규모 추정에 기여

○ 석탄기 빙하기에서 확인한 기후와 고지리, 황 순환의 상호작용을 오르도비스기 빙하기와 현재 진행 중인 신생대 빙하기의 물질순환 연구에 응용

○ 생물지구화학적 황 순환을 구성하는 각각의 기작에 대한 연구 성과는 산성광폐수를 비롯해 미생물의 활동과 황화광물의 산화로 인한 환경오염 문제가 심각한 폐광 지역에서의 황 순환을 파악하고 조절하기 위한 기반연구로 활용 (그림 5.1)

○ MC-ICP-MS 를 이용한 미량시료 황 동위원소 분석법을 기반으로 빙하나 얼음째기 내 황산이온의 황 동위원소 연구 추진

2. 기대효과

○ 인간의 활동에 따른 환경 변화에 대한 분석과 예측은 인류이전 수 십 억 년 동안 지구시스템을 유지해온 생물지구화학적 물질 순환에 대한 이해를 바탕으로 하여야



그림 5.1. 지하자원을 활용을 위한 광산 개발은 빙하에 의한 침식과 유사하지만 산소에 의한 풍화작용에 취약한 황철석을 보다 빠른 속도로 지표환경에 노출시켜 산성광폐수 문제를 야기한다.

하며, 본 과제는 최근 대기 중 이산화탄소 농도를 조절하는 기작으로 주목 받고 있는 생지구화학적 황 순환에 대한 이론을 한 단계 발전시켜 과거 빙하기 기록의 해석과 기후변화 예측의 신뢰도를 높여줄 것으로 기대됨

○ 이번 연구를 통해 국내에 MC-ICP-MS 를 이용한 황 동위원소 분야의 전문 인력을 배출하고, 낮은 함량으로 국내에서 황 동위원소 분석이 어려웠던 시료들에 대한 연구를 촉진

3. 연구종료후 성과창출 계획

구분	주요내용	의의(시사점)	비고
논문	현재 심사 중인 한 편의 논문은 분야별 상위 10% 이내의 연구 기간 종료 1년 내 출판 완료		
지적재산권	해당사항 없음		
인력양성	빙하 유역에서 황의 산화환원 반응과 미생물에 의한 물질 순환 분야의 전문 인력 양성 (극지 혹은 빙하기 연구 관련 박사급 인력 향후 3년 이내 2명 이상 배출)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 극지환경에서 혐기성 미생물의 생리와 대사 작용을 안정동위원소를 바탕으로 이해하고자 하는 연구는 현재 극지연구소에서 연구가 부족한 분야 중 하나임 ○ 최근 십여 년 동안 신생 학문으로 많은 발전이 이루어진 지구미생물학 분야의 국내 저변 확대에 기여 	
기타	본 과제의 성과를 기후시스템 상호작용과	○ 황 순환을 매개로 한 빙하와 기후시스템 상호작용의 이해	

	<p>지질시대 빙하기 성쇠에 대한 후속 연구로 연계</p>	<p>○ 지질시대의 빙하기의 퇴적암을 중심으로 과거 빙하기의 성쇠에 황 순환이 미친 영향을 파악하는 연구로 발전</p>	
--	----------------------------------	--	--



제 6 장 참고문헌

- Albalat, E., Telouk, P., Balter, V., Fujii, T., Bondanese, V.P., Plissonnier, M.L., Vlaeminck-Guillem, V., Baccheta, J., Thiam, N., Miossec, P. and Zoulim, F., 2016. Sulfur isotope analysis by MC-ICP-MS and application to small medical samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(4), pp.1002-1011.
- Berner, R.A. and Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(5), pp.855-862.
- Böttcher, M.E., Brumsack, H.J. and Dürselen, C.D., 2007. The isotopic composition of modern seawater sulfate: I. Coastal waters with special regard to the North Sea. *Journal of Marine Systems*, 67(1-2), pp.73-82.
- Burke, A., Present, T.M., Paris, G., Rae, E.C., Sandilands, B.H., Gaillardet, J., Peucker-Ehrenbrink, B., Fischer, W.W., McClelland, J.W., Spencer, R.G. and Voss, B.M., 2018. Sulfur isotopes in rivers: Insights into global weathering budgets, pyrite oxidation, and the modern sulfur cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 496, pp.168-177.
- Burke, A., Moore, K.A., Sigl, M., Nita, D.C., McConnell, J.R. and Adkins, J.F., 2019. Stratospheric eruptions from tropical and extra-tropical volcanoes constrained using high-resolution sulfur isotopes in ice cores. *Earth and planetary science letters*, 521, pp.113-119.
- Canfield, D.E., 2013. Sulfur isotopes in coal constrain the evolution of the Phanerozoic sulfur cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(21), pp.8443-8446.
- Casagrande, D.J., Siefert, K., Berschinski, C. and Sutton, N., 1977. Sulfur in peat-forming systems of the Okefenokee Swamp and Florida Everglades: origins of sulfur in coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(1), pp.161-167.
- Chung, C.H., You, C.F., Hsu, S.C. and Liang, M.C., 2019. Sulfur isotope analysis for representative regional background atmospheric aerosols collected at Mt. Lulin, Taiwan. *Scientific reports*, 9(1), pp.1-9.

- Couture, R.M., Fischer, R., Van Cappellen, P. and Gobeil, C., 2016. Non-steady state diagenesis of organic and inorganic sulfur in lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 194, pp.15–33.
- Das, A., Chung, C.H. and You, C.F., 2012. Disproportionately high rates of sulfide oxidation from mountainous river basins of Taiwan orogeny: Sulfur isotope evidence. *Geophysical Research Letters*, 39(12).
- Davydov, V.I., 2018. Precaspian Isthmus emergence triggered the Early Sakmarian glaciation: Evidence from the Lower Permian of the Urals, Russia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 511, pp.403–418.
- Geng, L., Savarino, J., Savarino, C.A., Caillon, N., Cartigny, P., Hattori, S., Ishino, S. and Yoshida, N., 2018. A simple and reliable method reducing sulfate to sulfide for multiple sulfur isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 32(4), pp.333–341.
- Halas, S. and Szaran, J., 2001. Improved thermal decomposition of sulfates to SO₂ and mass spectrometric determination of $\delta^{34}\text{S}$ of IAEA SO-5, IAEA SO-6 and NBS-127 sulfate standards. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15(17), pp.1618–1620.
- Halevy, I., Peters, S.E. and Fischer, W.W., 2012. Sulfate burial constraints on the Phanerozoic sulfur cycle. *Science*, 337(6092), pp.331–334.
- Hanousek, O., Berger, T.W. and Prohaska, T., 2016. MC ICP-MS $\delta^{34}\text{S}$ VCDT measurement of dissolved sulfate in environmental aqueous samples after matrix separation by means of an anion exchange membrane. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 408(2), pp.399–407.
- He, Y., Ke, S., Teng, F.Z., Wang, T., Wu, H., Lu, Y. and Li, S., 2015. High-precision iron isotope analysis of geological reference materials by high-resolution MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(3), pp.341–356.
- Hindshaw, R.S., Heaton, T.H., Boyd, E.S., Lindsay, M.R. and Tipper, E.T., 2016. Influence of glaciation on mechanisms of mineral weathering in two high Arctic catchments. *Chemical Geology*, 420, pp.37–50.

- Johnson, D.L., Grossman, E.L., Webb, S.M. and Adkins, J.F., 2020. Brachiopod $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ microanalyses indicate a dynamic, climate-influenced Permo-Carboniferous sulfur cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 546, p.116428.
- Johnston, D.T., 2011. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle. *Earth-Science Reviews*, 106(1-2), pp.161-183.
- Johnston, D.T., Farquhar, J., Summons, R.E., Shen, Y., Kaufman, A.J., Masterson, A.L. and Canfield, D.E., 2008. Sulfur isotope biogeochemistry of the Proterozoic McArthur Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17), pp.4278-4290.
- Kampschulte, A., Bruckschen, P. and Strauss, H., 2001. The sulphur isotopic composition of trace sulphates in Carboniferous brachiopods: implications for coeval seawater, correlation with other geochemical cycles and isotope stratigraphy. *Chemical Geology*, 175(1-2), pp.149-173.
- Kump, L. and Garrels, R.M., 1986. Modeling atmospheric O_2 in the global sedimentary redox cycle. *American Journal of Science*, 286(5), pp.337-360.
- Lenton, T.M., Daines, S.J. and Mills, B.J., 2018. COPSE reloaded: An improved model of biogeochemical cycling over Phanerozoic time. *Earth-Science Reviews*, 178, pp.1-28.
- Ono, S., Wing, B., Johnston, D., Farquhar, J. and Rumble, D., 2006. Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9), pp.2238-2252.
- Ono, S., Keller, N.S., Rouxel, O. and Alt, J.C., 2012. Sulfur-33 constraints on the origin of secondary pyrite in altered oceanic basement. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 87, pp.323-340.
- Oordt, A.J., Soreghan, G.S., Stemmerik, L. and Hinnov, L.A., 2020. A record of dust deposition in northern, mid-latitude Pangaea during peak icehouse conditions of the late Paleozoic ice age. *Journal of Sedimentary Research*, 90(4), pp.337-363.
- Paris, G., Sessions, A.L., Subhas, A.V. and Adkins, J.F., 2013. MC-ICP-MS measurement of $\delta^{34}\text{S}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ in small amounts of dissolved sulfate. *Chemical Geology*, 345, pp.50-61.

- Paris, G., Adkins, J.F., Sessions, A.L., Webb, S.M. and Fischer, W.W., 2014. Neoproterozoic carbonate-associated sulfate records positive $\Delta^{33}\text{S}$ anomalies. *Science*, 346(6210), pp.739–741.
- Peters, M., Strauss, H., Farquhar, J., Ockert, C., Eickmann, B. and Jost, C.L., 2010. Sulfur cycling at the Mid-Atlantic Ridge: A multiple sulfur isotope approach. *Chemical Geology*, 269(3–4), pp.180–196.
- Pribil, M.J., Ridley, W.I. and Emsbo, P., 2015. Sulfate and sulfide sulfur isotopes ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$) measured by solution and laser ablation MC-ICP-MS: An enhanced approach using external correction. *Chemical Geology*, 412, pp.99–106.
- Raven, M.R., Sessions, A.L., Fischer, W.W. and Adkins, J.F., 2016. Sedimentary pyrite $\delta^{34}\text{S}$ differs from porewater sulfide in Santa Barbara Basin: Proposed role of organic sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 186, pp.120–134.
- Saunders, J.A., Pritchett, M.A. and Cook, R.B., 1997. Geochemistry of biogenic pyrite and ferromanganese coatings from a small watershed: a bacterial connection?. *Geomicrobiology Journal*, 14(3), pp.203–217.
- Sim, M.S., Ono, S., Donovan, K., Templer, S.P. and Bosak, T., 2011. Effect of electron donors on the fractionation of sulfur isotopes by a marine *Desulfovibrio* sp. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(15), pp.4244–4259.
- Sim, M.S., Paris, G., Adkins, J.F., Orphan, V.J. and Sessions, A.L., 2017. Quantification and isotopic analysis of intracellular sulfur metabolites in the dissimilatory sulfate reduction pathway. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 206, pp.57–72.
- Sim, M.S., Ogata, H., Lubitz, W., Adkins, J.F., Sessions, A.L., Orphan, V.J. and McGlynn, S.E., 2019. Role of APS reductase in biogeochemical sulfur isotope fractionation. *Nature communications*, 10(1), pp.1–9.
- Torres, M.A., West, A.J. and Li, G., 2014. Sulphide oxidation and carbonate dissolution as a source of CO_2 over geological timescales. *nature*, 507(7492), pp.346–349.

- Torres, M.A., Moosdorf, N., Hartmann, J., Adkins, J.F. and West, A.J., 2017. Glacial weathering, sulfide oxidation, and global carbon cycle feedbacks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(33), pp.8716–8721.
- Tostevin, R., Turchyn, A.V., Farquhar, J., Johnston, D.T., Eldridge, D.L., Bishop, J.K. and McIlvin, M., 2014. Multiple sulfur isotope constraints on the modern sulfur cycle. *Earth and planetary science letters*, 396, pp.14–21.
- Turchyn, A.V., Tipper, E.T., Galy, A., Lo, J.K. and Bickle, M.J., 2013. Isotope evidence for secondary sulfide precipitation along the Marsyandi River, Nepal, Himalayas. *Earth and Planetary Science Letters*, 374, pp.36–46.
- Ueno, Y., Aoyama, S., Endo, Y., Matsu'ura, F. and Foriel, J., 2015. Rapid quadruple sulfur isotope analysis at the sub-micromole level by a flash heating with CoF₃. *Chemical Geology*, 419, pp.29–35.
- Weyer, S. and Schwieters, J.B., 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 226(3), pp.355–368.
- Whitehill, A.R., Xie, C., Hu, X., Xie, D., Guo, H. and Ono, S., 2013. Vibronic origin of sulfur mass-independent isotope effect in photoexcitation of SO₂ and the implications to the early earth's atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(44), pp.17697–17702.
- Yu, T.L., Wang, B.S., Shen, C.C., Wang, P.L., Yang, T.F., Burr, G.S. and Chen, Y.G., 2017. Improved analytical techniques of sulfur isotopic composition in nanomole quantities by MC-ICP-MS. *Analytica chimica acta*, 988, pp.34–40.

주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 PAP사업 연구 결과 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 PAP 사업으로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.