

↑
7cm
↓

철 동위원소 분석법 개발과 남극내륙 심부빙하코어의 철 동위원소 변화 기록 복원

Development of analytical methods for iron
isotopes and reconstruction of iron isotopic
records from an Antarctic deep ice core

극지연구소

인하대학교

↓
7cm
↑

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “남극내륙 연구거점 구축과 기지 후보지 선정을 위한 빙원탐사” 과제의 위탁연구 “철 동위원소 분석법 개발과 남극내륙 심부빙하코어의 철 동위원소 변화 기록 복원” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자 : 이 강 현

위탁연구기관명 : 인하대학교

위탁연구책임자 : 홍 성 민

위탁참여연구원 : 노 석 현

“ : 문 가 훈

“ : 안 영 규

“ : 이 아 형

“ : 한 창 희

보고서 초록

위탁연구과제명	철 동위원소 분석법 개발과 남극내륙 심부빙하코어의 철 동위원소 변화 기록 복원				
위탁연구책임자	홍성민	해당단계 참여연구원수	5	해당단계 연구비	240,000,000원
연구기관명 및 소속부서명	인하대학교		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 : 중국		상대국연구기관명 : 상해 교통대학교		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)				보고서 면수	32
- 극지 빙설 및 빙하 시료 내 철 화학종 구분을 위해 입자성 물질의 완전 분해법과 고순도 철 정제 공정을 수립함. 낮은 바탕값에서 20 ng 이상의 극미량 철을 99% 이상의 높은 회수율로 정제하는 독자적 기술을 구축함. - Jet-sampler/X-skimmer 콘 조합을 통해 분석 감도를 극대화하고 wet plasma 방식을 채택하여 내부 정밀도 $\pm 0.40\%$ (2SE) 미만의 분석 안정도를 확보함. - Double-spike 기술을 적용해 기기적 질량 분별 및 전처리 오차를 보정함으로써 외부 정밀도 $\pm 0.20\%$ (2SD) 미만의 고정밀 분석 시스템을 완성하고 표준물질을 통해 신뢰성을 검증함. - 빙하기부터 홀로세를 포함(약 2,000~38,000년 BP)하는 남극 EPICA Dome C 빙하코어 시료와 2010년대에 해당하는 그린란드 EGRIP 강설 시료에서 철 농도와 동위원소를 세계 최초로 분석함. - 남극 EPICA Dome C 빙하코어 분석을 통해 빙하기 철의 주된 유입원이 지각 기원 광물 먼지($\delta^{56}\text{Fe} \approx 0.09\%$)임을 확인하고, 그린란드 EGRIP 강설 시료에서 2014/15년 아이슬란드 Holuhraun 화산 활동과 2015년 북반구 산불 이벤트가 철 농도 및 동위원소 조성에 미치는 영향을 규명함. - 본 연구과제의 종료 이후, EGRIP 빙설시료에서 철 동위원소 기록을 복원하여 철 동위원소가 인위적·자연적(화산, 산불, 지각) 발생원을 식별하는 새로운 프로시로 활용될 수 있음을 입증하고, 기존 연구들에서 고려되었던 자연적 유입 외에 인위적 발생원의 기여도를 새롭게 제시할 예정임.					
색인어 (각 5개 이상)	한글	철 동위원소, 극지 빙설 시료, 인간 활동 영향, 화산 활동, 산불, 광물성 먼지			
	영어	Fe isotopes, Polar snow and ice samples, Anthropogenic effects, Volcanism, Wildfire, Mineral dust			

요 약 문

I. 제 목

철 동위원소 분석법 개발과 남극내륙 심부빙하코어의 철 동위원소 변화 기록 복원

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 극미량 철 동위원소 전처리 공정 및 분석 기술 개발
- 실제 남·북극 빙하 및 빙설 시료에서의 철 농도 및 동위원소 분석을 통한 과거 기후 변화에 따른 철의 기원 변동 추적 및 인간 활동의 영향 평가
- 남극해의 일차생산력을 조절하는 철 공급원을 정량적으로 식별함으로써 전 지구적 기후 피드백 메커니즘을 이해

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 극미량 철 동위원소의 전처리 공정 최적화 및 최적 분석조건을 활용한 극지 빙설 시료 분석의 적정성 평가
- 극지 빙하 및 빙설 시료에서의 철 동위원소 농도 및 동위원소 분석을 통한 물질의 기원 추적 및 과학적 성과 창출

IV. 연구개발결과

Class 10의 초청정 실험 환경에서 입자성 물질의 완전 분해법과 음이온 교환 수지(AG MP-1M)를 이용한 마이크로 컬럼 정제 공정을 수립하였다. 이를 통해 20 ng 이상의 극미량 철 시료에서 99% 이상의 높은 회수율을 달성함과 동시에 분석을 방해하는 원소(Ni, Cr 등)를 효과적으로 제거하였다. 높은 전처리 회수율과 Jet-sampler와 X-skimmer 콘 조합의 도입을 통해 충분한 분석 감도를 확보하였으며, Wet plasma 방식을 통해 내부 정밀도 $\pm 0.40\%$ (2SE) 미만의 분석 안정도를 확보하였다. ^{57}Fe - ^{58}Fe 이중 첨가법(Double-spike)을 적용하여 기기적 질량 분별 및 전처리 과정의 오차를 보정함으로써 외부 정밀도 $\pm 0.20\%$ (2SD) 미만의 고정밀

분석 시스템을 완성하였다. 최종적으로 표준물질(IRMM-524B, SLRS-6 등) 분석을 통해 분석법의 정확성과 신뢰도를 검증하였다.

남극 EPICA Dome C (EDC) 빙하코어(깊이 87-709 m, 약 2,000-38,000년 BP) 분석 결과, 마지막 최대 빙하기(LGM) 시기의 총 철(Total iron, TFe) 농도는 간빙기 대비 약 20배 이상 급증하는 양상을 확인하고, 철 동위원소 값($\delta^{56}\text{Fe}$)이 지각 먼지의 대표값인 +0.09‰에 근접하게 분포함을 확인하였다. 이를 통해 빙하기 남극 내륙으로 유입된 철의 주원인이 강력한 대기 순환으로 비롯한 지각 기원 광물 먼지임을 동위원소를 통해 최초로 규명하였다.

그린란드 EGRIP 빙설시료 분석 결과, 2014/15년 아이슬란드 Holuhraun 화산 분출 시기의 시료에서 비해염 유래 황산염 농도 급증과 함께 총 철 농도의 증가가 확인된다. 다만, 철 용해도의 뚜렷한 증가는 나타나지 않음을 확인하였다. 2015년 여름철 시료에서 산불 지표(암모늄 이온과 칼륨 이온)의 동반 상승과 철 동위원소 값의 하락이 관측된다. 화산 활동과 산불 유래 에어로졸의 영향을 철 동위원소를 통해 분별할 수 있음을 확인하였다.

해당 결과에 대해 2025 Goldschmidt 국제 학술회에서 본 분석법과 연구 결과를 발표(포스터 및 구두 발표)하여 고난도 분석 영역인 빙설 시료 철 동위원소 분야에서 한국의 선도적인 기술력을 확인받았다. 추가적인 동위원소 분석 완료 후, 분석법과 그린란드 EGRIP 빙설시료에서의 기원지 추적에 관한 논문 2편을 투고할 예정이다. 철 동위원소가 자연적 유입(지각, 화산, 산불)과 인위적 발생원(인간활동)을 구분하는 강력한 화학적 추적자(Proxy)임을 제시하고 향후 고기후 복원 연구에 새로운 증거로써 제시될 것을 기대하고 있다.

V. 연구개발결과의 활용계획

새로 구축된 분석 기술을 활용하여 극지방 철 유입량과 기원지의 시간적 변화를 재구성함으로써 인간 활동에 기인한 지화학적 변동을 확인하고자 한다. 인위적 철 에어로졸의 장거리 수송 경로와 해양 비옥화 기여도를 정량화하는 연구에 활용하고자 하며, 이를 통해 지구 기후 시스템 복원 및 장기 예측 모델에 기초 데이터를 제시하고자 한다.

S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Title

Development of analytical methods for iron isotopes and reconstruction of iron isotopic records from an Antarctic deep ice core

II. Purpose and Necessity of R&D

- To develop a high-precision pretreatment process and analytical techniques for ultra-trace iron (Fe) isotopes.
- To trace the provenance of Fe and evaluate anthropogenic effects in response to past climate change through the analysis of Fe concentration and isotopic compositions in Antarctic and Arctic ice and snow samples.
- To understand the global climate feedback mechanism by quantitatively identifying Fe sources that regulate the primary productivity of the Southern Ocean.

III. Contents and Extent of R&D

- Optimization of pretreatment processes for ultra-trace iron isotopes and evaluation of the suitability for polar ice and snow sample analysis using optimal analytical conditions.
- Tracing the origin of substances through the analysis of iron concentration and isotopes in polar ice core and snow samples, and generating scientific achievements.

IV. R&D Results

A micro-column purification process using ion-exchange resin (AG MP-1M) and a total digestion method for particulate matter were established in a Class 10 ultra-clean laboratory. These procedures achieved high recovery rates over 99% for ultra-trace iron samples (over 20 ng), effectively removing interfering elements such as nickel and Chromium. Sufficient analytical sensitivity was secured by introducing a Jet-sampler and X-skimmer cone combination, and an internal precision ($<\pm 0.40\%$, 2SE) was maintained using the wet plasma method. By applying the ^{57}Fe - ^{58}Fe double-spike technique to correct instrumental mass bias and pretreatment errors, a high-precision analytical system was completed with an external precision of less than $\pm 0.20\%$ (2SD). The accuracy and reliability of the method were verified through the analysis of certified reference materials (IRMM-524B, SLRS-6, etc.).

Analysis of the Antarctic EPICA Dome C (EDC) ice core (depth 87–709 m, approx. 2,000–38,000 years BP) showed both a sharp increase in total iron concentration during the Last Glacial Maximum (LGM), more than 20 times higher than that of the deglacial period, and the iron isotope values $\delta^{56}\text{Fe}$ close to the representative value of continental crust ($+0.09\%$). It identified for the first time in the world that the primary source of iron in the Antarctic inland during the glacial period was mineral dust of crustal origin driven by enhanced atmospheric circulation.

Analysis of the Greenland EGRIP snow samples suggested an increase in total iron concentration along with a surge in non-sea-salt sulfate (nss-SO_4^{2-}) in samples corresponding to the 2014/15 Holuhraun volcanic eruption in Iceland. However, no significant increase in iron solubility was observed. In the summer 2015 samples, a rise in biomass burning tracers (ammonium and potassium ions) and a decrease in iron isotope values were observed simultaneously. This confirmed that iron isotopes can differentiate the impacts of volcanic activity and biomass burning aerosols which are difficult to distinguish by sulfate indicators alone.

The analytical methods and research results were presented at the 2025

Goldschmidt International Conference (poster and oral presentations), verifying Korea's leading technological capabilities in polar ice and snow iron isotope analysis. Upon completion of additional isotopic analyses, two papers regarding the analytical methodology and provenance tracing in Greenland EGRIP samples are planned for submission. This research established that iron isotopes are powerful geochemical proxies for identifying natural (crustal, volcanic, wildfire) and anthropogenic sources, providing new evidence for paleoclimate reconstruction research.

V. Application Plans of R&D Results

The newly established analytical technology will be utilized to reconstruct temporal changes in iron flux and provenance in polar regions, thereby identifying geochemical variations caused by human activities. It will also be used to quantify the long-ranged transport routes of anthropogenic iron aerosols and their contribution to ocean iron fertilization. Ultimately, this research aims to provide fundamental data for the reconstruction of the global climate system and long-term prediction models.

목 차

제 1 장 서론

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 철 동위원소 분석을 위한 전처리법 개발

제 2절 철 동위원소 분석을 위한 질량분석 기술 개발

제 3절 남극 EPICA Dome C 빙하 코어와 그린란드 EGRIP 빙설 시료에서의 철 농도 및 동위원소 분석을 통한 자연적 및 인위적 발생원 식별

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 7 장 참고문헌

제 1 장 서론

남극 빙하코어는 과거 수십만 년의 기후 및 환경 변화의 기록을 보존하고 있는 고기후의 보고이다. 이를 복원하여 기후변화 메커니즘과 인자 간의 상호작용에 따른 피드백 과정을 규명하려는 연구가 선진국을 중심으로 활발하게 진행되고 있다(Wolff et al., 2010). 그중 광물먼지(mineral dust)는 해양의 일차생산력을 조절하는 필수 미량 영양염인 철(Fe)의 주요 공급원으로서(Falkowski et al., 2000; Tagliabue et al., 2017), 해양의 생물 펌프(biological pump)의 강도와 대기 중 이산화탄소(CO₂) 농도 변화를 매개하는 핵심 기후 인자이다(Martin, 1990; Morel and Price., 2003). 특히 심층수 용승으로 영양염은 풍부하나 일차생산력이 낮은 남극해는 대표적인 High-Nutrient Low-Chlorophyll (HNLC) 해역이다. 이곳에서 광물 먼지에 의한 철 공급량 변화는 철 비옥화(iron fertilization)를 통해 해양 생태계를 조절하는 결정적인 역할을 수행한다. 따라서 전 지구적 기후 피드백에 영향을 확인하기 위해서는 철 동위원소 분석 연구가 중요하다.

해양 생물이 이용할 수 있는 철 화학종은 주로 용해성 철인 Fe(II)로, 이들의 유입량은 화학종 구성과 유입 기원(지각과 화산) 등에 따라 차이가 발생할 수 있다(Fitzsimmons and Conway, 2023; Fourquez et al., 2023). 최근 연구에 따르면, 화산 분출 과정에서 형성되는 할로겐 결합 철은 매우 높은 용해도를 가지며, 소량의 유입만으로도 생물 가용성이 높은 철을 공급하는 중요한 기원이 된다(Ayris and Delmelle, 2012; Hoshyaripour et al., 2014). 특히 빙하기-간빙기 전환기에는 빙상의 후퇴와 지각 압력 감소로 인한 화산 활동이 증가하고, 화산 기원의 철 유입과 기후변화 간의 밀접한 연계 가능성이 꾸준히 제기되어 왔다(Hardarson and Fitton, 1991; Sternai et al., 2016). 지금까지 지화학적 추적자로 해수 또는 에어로졸 시료에서의 철의 기원을 식별하는 연구가 보고된 바 있다(Conway et al., 2013; Conway et al., 2019). 그러나 빙설 시료는 철 농도가 매우 낮고(pg g^{-1}) 시료량 또한 제한적이어서, 현재까지 극지 환경 시료에서 철 동위원소를 분석한 사례는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구는 극미량 빙설·빙하 시료에서 철 동위원소(⁵⁴Fe, ⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe, ⁵⁸Fe)를 분석하기 위한 고정밀 기술을 개발하고, 이를 극지 빙설·빙하 시료에 적용하여 기원 추적자로서의 활용성을 검증하고자 한다. 최종적으로는 남극 EPICA Dome C 빙하코어 시료를 통해 지난 22만 년간의 빙하기-간빙기 기후변화에 따른 철 동위원소 기록을 세계 최초로 복원하고, 가용성 철 공급량과 기후 피드백 사이의 상관관계를 규명하고자 한다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

철은 지각에서 다섯 번째로 풍부한 주요 원소이자 기후변화의 핵심 인자로, 해양생산성에 대한 철의 중요성이 제기된 이후 퇴적물, 에어로졸, 해수 등 다양한 환경 시료에서의 철 동위원소 분석이 활발히 진행되었다. 그러나 극지 빙설 시료 특유의 매우 낮은 철 농도(pg g^{-1})와 제한된 시료량으로 인한 분석적 한계 때문에, 고해상도 과거 기록 복원 연구는 현재까지 전무하다.

기존 선행 연구에서는 EPICA Dome C (EDC) 빙하 코어의 철 농도를 정량화하여 과거 두 차례의 빙하기-간빙기 주기에 따른 기록을 복원한 바 있으며, 최근 빙설 내 용해성 및 비용해성 철의 상대적 비율 분석을 통해 해양 일차생산력에 기여하는 철의 가용성을 규명하는 연구가 진행된 바 있다. 하지만 기후 피드백 메커니즘을 명확히 이해하기 위해서는 철의 기원지 변화를 추적하는 연구가 필수적으로 요구된다. 전통적으로 활용되던 납(Pb) 동위원소는 기원지 추적의 유용한 프록시(proxy)이나, 광물 먼지와 화산 기원 물질을 식별하는 데 한계가 있다. 철 동위원소를 이용함으로써 보다 더 명확한 기원지 추적이 가능하고, 특히 용존 철(Dissolved iron, DFe), 입자성 철(Particulate iron, PFe), 총 철(Total iron, TFe)로 철의 화학종별 동위원소 분석을 병행한다면, 빙하기-간빙기 변동 사이클 수준의 장기 기록에서 기후변화와의 상관관계를 기존 연구보다 더욱 명확하게 규명할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구팀은 해수 시료 내 철 동위원소를 연구하는 중국 상하이 교통대학교 그룹과의 국제 협력을 통해 전처리 및 동위원소 분석 기술을 교류하였으며, 극지연구소의 인프라를 활용하여 수십 나노그램(ng) 수준의 극미량 철 동위원소 분석 기술을 독자적으로 개발 및 확보하였다. 향후 분석법 개발에 관한 논문 게재를 통해 국내 기술력의 대외적 검증을 완료하고, 세계 최초로 극지 빙설 시료에서의 철 동위원소 연구를 수행하고자 한다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 철 동위원소 분석을 위한 전처리법 개발

제한된 양의 빙설 시료 내 저농도 철 동위원소를 분석하기 위해서는 극도로 낮은 전처리 바탕값(procedural blank)을 유지하는 것이 필수적이다. 이를 위해 모든 전처리 공정은 Class 100 청정실험실 내 클린 후드 및 Class 10 클린 벤치 내에서 수행되었다. 시료는 여과(Filtration) 과정을 거쳐 입자성 철(Particulate Fe, PFe)과 용존 철(Dissolved Fe, DFe)로 분리되었으며, 두 성분을 모두 포함하는 총 철(Total Fe, TFe)에 대해서도 개별 분석을 진행하였다. 강산을 이용한 완전 분해법(Total digestion)과 음이온 교환 수지를 활용한 정제(Purification) 공정을 마친 시료의 철 동위원소는 다중검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, MC-ICP-MS)를 통해 측정되었다. 각 화학종(TFe, PFe, DFe)에 대한 세부 분석 절차는 아래 단계를 따른다(그림 1).

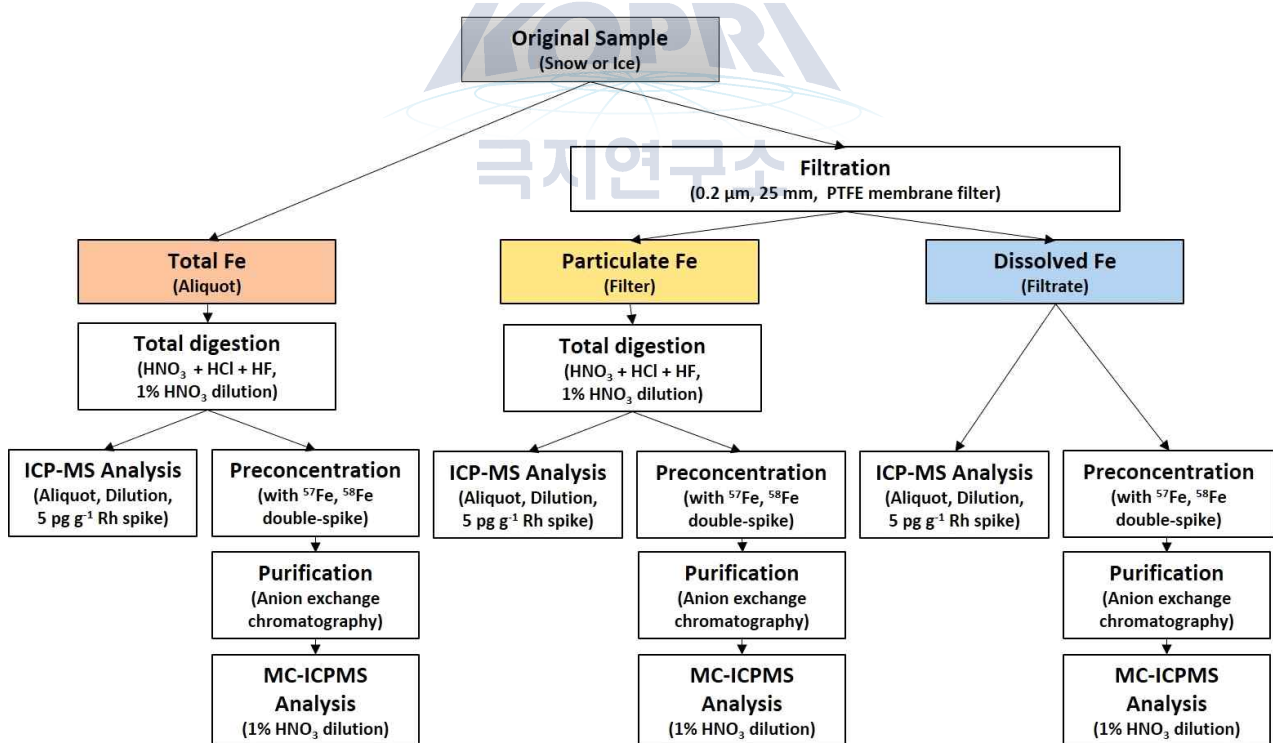


그림 1. 총 철, 입자성 철, 용해성 철의 전처리 및 분석법에 관한 모식도.

1. 용해성 철과 비용해성 철 분리를 위한 여과 과정

극지 빙설 시료 내 철에 관한 기존 연구는 주로 농도와 플럭스(flux) 산정에 국한되어 있다. 최근에는 입자의 물리적 크기($0.2\ \mu\text{m}$ 또는 $0.45\ \mu\text{m}$ 기준)에 따라 용존 철과 입자성 철로 구분하여 제시하는 추세이며, 화학적 상태에 따른 용해성 Fe(II)(제1철, ferrous)와 비용해성 Fe(III)(제2철, ferric)의 거동이 중요하게 다뤄지고 있다. 본 연구는 철의 화학종에 따른 동위원소 분별 특성을 규명하는 것을 목적으로 한다. 이에 따라 용존 철과 입자성 철을 분리하고자 $0.2\ \mu\text{m}$ 의 기공 크기의 Polytetrafluoroethylene (PTFE) 멤브레인 필터를 사용하였다. 여과 시스템은 시료 오염을 최소화 하기 위해 염산으로 세척된 Polypropylene (PP) 재질의 필터 홀더와 주사기를 결합한 시린지 여과(syringe filtration) 방식을 채택하였다(그림 2).



그림 2. 용해성 철과 비용해성 철 분리를 위한 여과 시스템.

약 3 mL의 초순수(Milli-Q water)를 사용하여 여과 공정을 수행한 결과, $0.020 \pm 0.009\ \text{ng}$ ($n = 3$)의 바탕값을 보였다. 이는 시린지 필터를 사용한 선행 연구 결과($0.013 \pm 0.011\ \text{ng}$; Shen et al., 2024)와 유사한 수준으로, 분석의 청정도가 확보되었음을 시사한다. 또한, 60 mL의 초순수를 여과 후 농축하여 측정된 값($0.289 \pm 0.084\ \text{ng}$, $n = 5$)이 여과하지 않은 초순수의 측정값($0.420 \pm 0.071\ \text{ng}$, $n = 5$)보다 낮게 나타나, 여과 과정에서 발생하는 추가적인 오염이 무시할 만한 수준임을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 사용하는 여과 시스템은 수백 pg 수준의 극미량 용존 철을 포함하는 실제 빙설 시료 분석에 적용할 수 있다. 특히, 일체형 시린지 필터와 달리 분리 가능한 멤브레인 필터를 활용함으로써, 용존 철 뿐만 아니라 필터에 포집된 입자성 철의 분석까지 동시에 수행할 수 있다는 차별적인 장점을 지닌다.

2. 철 입자의 용해를 위한 완전 분해 과정

입자성 철 및 총 철 분석 시, 시료 내 입자상 성분을 완전히 용해하기 위해 강산을 이용한 완전 분해법을 수행한다. 시료가 담긴 15 mL 테프론 바이알(Teflon vial)에 250 μL 질산(HNO_3), 250 μL 염산(HCl), 500 μL 불산(HF)을 혼합한 후, 120°C 에서 12시간 동안 가열한다(Duprat et al., 2019). 가열 후 남아있는 고농도 혼합산에 약 10 mL의 초순수를 첨가하여 희석

한 뒤, 클린 후드 내 핫플레이트에서 120℃로 1차 증발을 진행하고, 이어지는 2차 증발은 클린 벤치에서 80℃로 가열한다. 이러한 단계별 증발 과정은 외부 오염을 최소화하는 동시에 시료 내 잔류 강산 성분을 효과적으로 제거한다. 입자성 철과 총 철에 대한 완전 분해 과정의 바탕 값은 각각 0.666 ± 0.156 ng, 0.419 ± 0.030 ng이다. 입자성 철의 바탕값이 상대적으로 높은 이유는 멤브레인 필터 표면의 입자를 용해하기 위해 필터를 강산에 침출(leaching)시키기 때문으로 판단된다.

3. 간섭 원소 제거를 위한 정제 과정

철 동위원소 분석의 정밀도와 정확도를 극대화하기 위해서는 질량수가 동일한 타 원소에 의한 동중원소 간섭(isobaric elemental interferences)을 최소화해야 한다. 이를 위해 음이온 교환 수지(ion exchange resin)를 활용하여 철 이외의 기질 원소(matrix elements)를 제거하는 정제 공정을 수행한다(그림 3). 특히 극미량의 철을 포함한 시료의 경우, 수지 사용량을 최소화해야 하므로 일반적인 규격보다 작은 마이크로 컬럼(micro-column)의 사용이 필수적이다. 본 연구에서는 Polyethylene (PE) 재질의 파스츄어 피펫(Pasteur pipette)을 가공하여 마이크로 컬럼을 자체 제작하였으며, 다공성 필터와 스테인레스 재질의 펀칭기를 이용해 만든 컬럼 프리트(column frit)를 결합하여 사용하였다. 제작된 컬럼에는 20 μ L 용량의 AG MP-1M resin (Biorad, USA)을 충전하여 음이온 교환 크로마토그래피(anion exchange chromatography)를 실시하였다.



그림 3. 자체 제작 마이크로 컬럼과 음이온 교환 수지를 활용한 철 정제 시스템.

최적의 레진 세척(resin washing) 조건을 도출하기 위해 기존 연구에서 제안된 세 가지 조건인 10 M HCl + 0.001% H₂O₂ (Conway et al., 2013), 5 M HCl + 0.001% H₂O₂ (Schoenberg and von Blanckenburg, 2005), 2 M HNO₃ (Homoky et al., 2013)를 각각 적용하여 용출액 내 철 바탕값을 비교 분석하였다. 실험 결과, 5 M HCl + 0.001% H₂O₂ 조건에서 바탕값이 0.151

± 0.091 ng ($n = 3$)으로 가장 낮게 나타났다. 따라서 본 연구에서는 극미량 분석의 정확도를 극대화하고자 해당 염산 혼합 용액을 레진 세척 과정의 최종 조건으로 선정하였다(표 1). 간섭 원소들을 제거하는 과정에서도 동일한 혼합 용액을 사용하였는데, 이때 첨가된 소량의 과산화 수소(H_2O_2)는 철을 3가 이온(Fe^{3+}) 상태로 유지시켜 음이온 교환 수지에 강하게 흡착되도록 유도한다. 이를 통해 철의 손실을 방지하면서 간섭 원소들만 선택적으로 용출·제거할 수 있다. 이후 최종 단계에서 낮은 농도의 염산(1 M HCl)을 투입하면 철과 수지의 결합력이 약화되어, 철 성분만 용리액(eluant)과 함께 분리된다.

표 1. 음이온 교환 크로마토그래피를 통한 철 정제 시스템.

Step	Reagent	Volume (μ L)
1	Resin Loading	AG MP-1M resin
2	Resin washing	5 M HCl + 0.001% H_2O_2
		200 $\times$ 5
3	Resin conditioning	Sub-boiled water
		100 $\times$ 6
4	Sample loading	5 M HCl + 0.001% H_2O_2
5	Matrix removal	100 $\times$ 2
		Sample mixture
6	Fe collection	100 $\times$ 2
		5 M HCl + 0.001% H_2O_2
6	Fe collection	20 $\times$ 12
		1 M HCl
6	Fe collection	20 $\times$ 8

기질 제거(matrix removal) 및 철 추출(Fe collection) 과정의 유효성을 평가하기 위해 각 단계에서 용출액의 철 농도를 분석하여 용리 곡선(elution curve)을 작성하였다(그림 4). 그 결과, 간섭 원소가 효과적으로 제거되고 철이 특정 분획에서 정밀하게 분리됨을 확인하며 구축된 정제 시스템의 성능을 검증하였다.

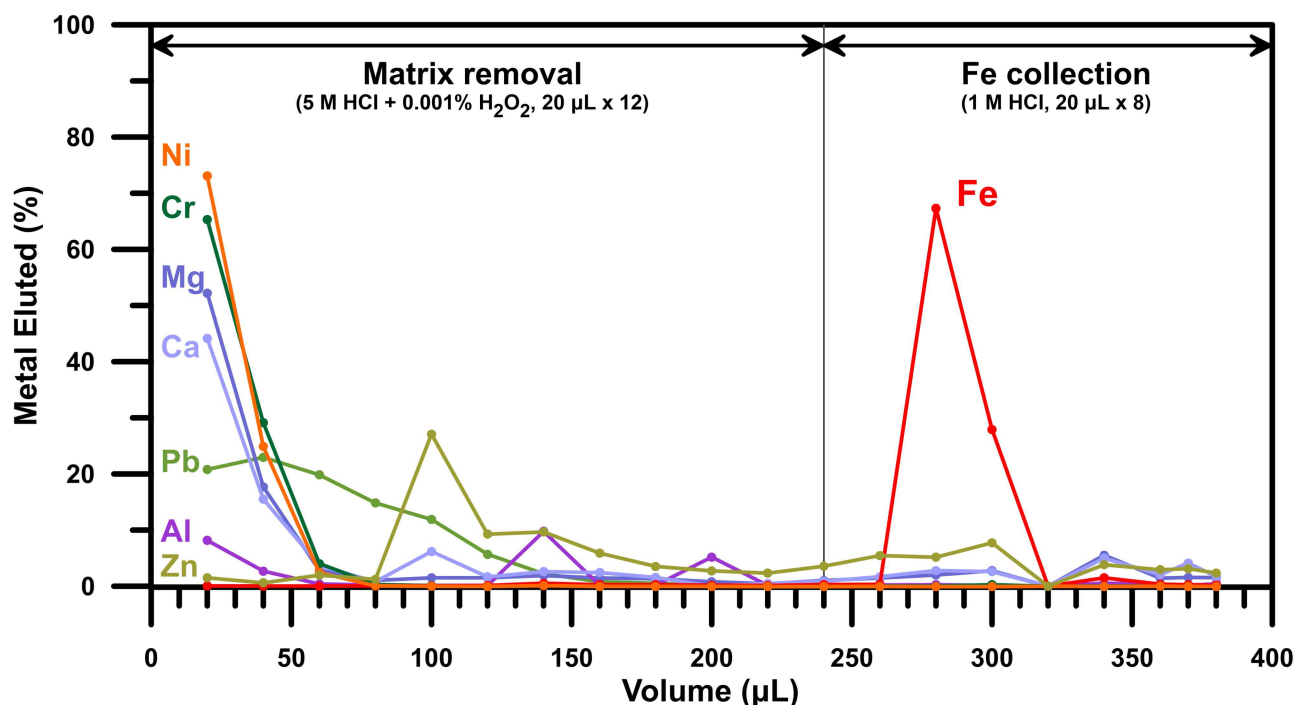


그림 4. 정제 작업에서의 단계별 간섭 원소 제거 및 철 원소 추출 결과에 대한 용리 곡선.

정제 과정에서의 바탕값은 0.301 ± 0.104 ng ($n = 3$)으로 산출되었다. 분석법의 신뢰성을 확인하기 위해 수행한 회수율 테스트 결과(표 2), 20 ng 철 동위원소 표준물질(IRMM-524B, $n = 3$)에서 $104.8 \pm 6.8\%$ 을 보였다. 20 ng 및 200 ng 71A 다원소 표준용액(IV-ICPMS-71A, $n = 3$)에서는 각각 $101.1 \pm 2.7\%$, $99.5 \pm 8.7\%$ 의 우수한 회수율을 보였다. 이는 최근 선행 연구의 결과($99.1 \pm 1.1\%$; Shen et al., 2024)와 비교했을 때 매우 유사한 수준이다. 또한 강물 표준물질(SLRS-6)에서도 $106.5 \pm 3.8\%$ 의 안정적인 회수율을 기록하였다. 결론적으로, 본 연구에서 구축한 정제 공정은 20 ng 이상의 철을 포함하는 저농도 시료 분석에 있어 충분히 낮은 수준의 바탕값과 높은 신뢰도를 확보함을 입증하였다.

표 2. 컬럼 작업을 완료한 농도 별 표준물질의 회수율.

	Fe content (ng)	Recovery (%)	Reference (%)
IV-ICPMS-71A	200	99.5 ± 8.7	99.1 ± 1.1^a
	20	101.1 ± 2.7	
SLRS6	20	106.5 ± 3.8	
IRMM-524B	20	104.8 ± 6.8	

추가적으로, 철을 포함한 주요 미량 원소의 농도는 HR-ICP-MS (Element 2, Thermo Fisher Scientific)를 활용하여 정량하였다. 전처리 바탕값 분석 과정에서, 1% 질산 희석 시 발생하는 계산상의 과보정 문제를 해결하고자 기존의 희석 용량(약 10 g)을 실제 동위원소 분석 시료와 유사한 수준(약 2g)으로 하향 조정하였다. 이를 통해 분석 농도의 신뢰도를 확보하였다.

제 2절 철 동위원소 분석을 위한 질량분석 기술 개발

철 동위원소는 MC-ICP-MS (Neptune plus, Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 측정하며, 철 동위원소 값($\delta^{56}\text{Fe}$)은 국제 표준물질 대비 편차로 산출한다.

$$\delta^{56}\text{Fe} = ((^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe})_{\text{sample}} / (^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe})_{\text{standard}} - 1) \times 1000\text{‰}$$

철 분석 시 시료 주입에 사용되는 아르곤(Ar) 가스에 의해 생성되는 다원자 이온 산화물(ArO^+) 간섭을 배제하기 위해, 고분해능 모드 (high resolution mode)에서 질량 피크의 왼쪽 어깨(left shoulder) 지점을 센터로 설정함으로써 산화물 신호로부터 순수한 철 이온의 신호만을 분리하여 측정한다(그림 5).

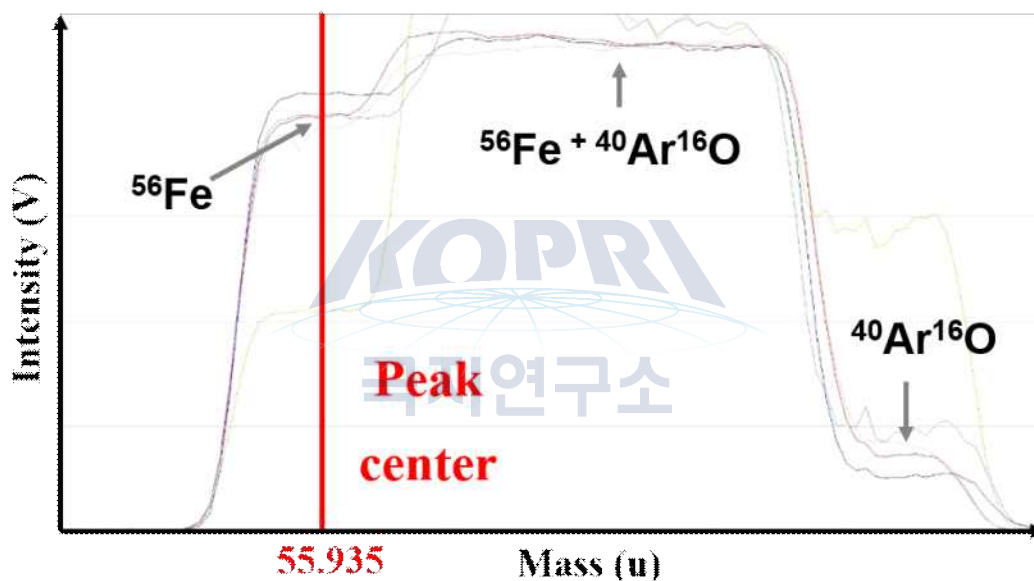


그림 5. 동위원소 분석장치에서의 간섭 신호 분리와 철 이온 측정.

철 동위원소 분석을 방해하는 주요 간섭물질로는 $^{54}\text{Fe}^+$ 에 대해 ^{54}Cr 과 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$ 에 대해 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{57}\text{Fe}^+$ 에 대해 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$, $^{58}\text{Fe}^+$ 에 대해 ^{58}Ni 과 $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ 등이 존재한다. 특히 빙설 시료와 같은 저농도 시료 분석에서는 감도의 극대화와 간섭 제거가 핵심적인 요소이다. 본 연구에서는 시료 도입 장치에 따른 분석 효율을 비교하고자 탈 용매화 장치(desolvating nebulizer system)와 분무 장치(spray chamber)를 각각 검토하였다. 탈 용매화 장치는 고온에서 용매를 제거하여 산화물 간섭(ArO^+)을 억제하고 아르곤(Ar) 및 질소(N_2) 가스를 혼합 주입하여 감도를 향상시키는 장점이 있다. 그러나 도입되는 질소로 인해 ^{54}Fe 에 대한 다원자 이온($^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$) 간섭이 심화되고 신호의 안정성이 저하되는 한계를 가진다. 이에 따라 질소 가스의 사용을 배제하고 아르곤 가스만을 사용하여 최적화한 dry plasma 환경과, 분무기를 통해 액체 시료를 주입하는 wet plasma 환경을 비교 분석하였다. 그 결과, wet plasma 조건에서 더 안정적이고

정확한 분석값이 도출되었다(그림 6). 이는 탈 용매화 장치 사용 시 발생하는 신호의 불안정성이 극미량 시료 측정의 정밀도를 저하시켜 재현성 확보를 어렵게 만들기 때문으로 판단된다. 따라서 본 연구는 최종 분석 조건으로 wet plasma 도입 방식을 채택하였다.

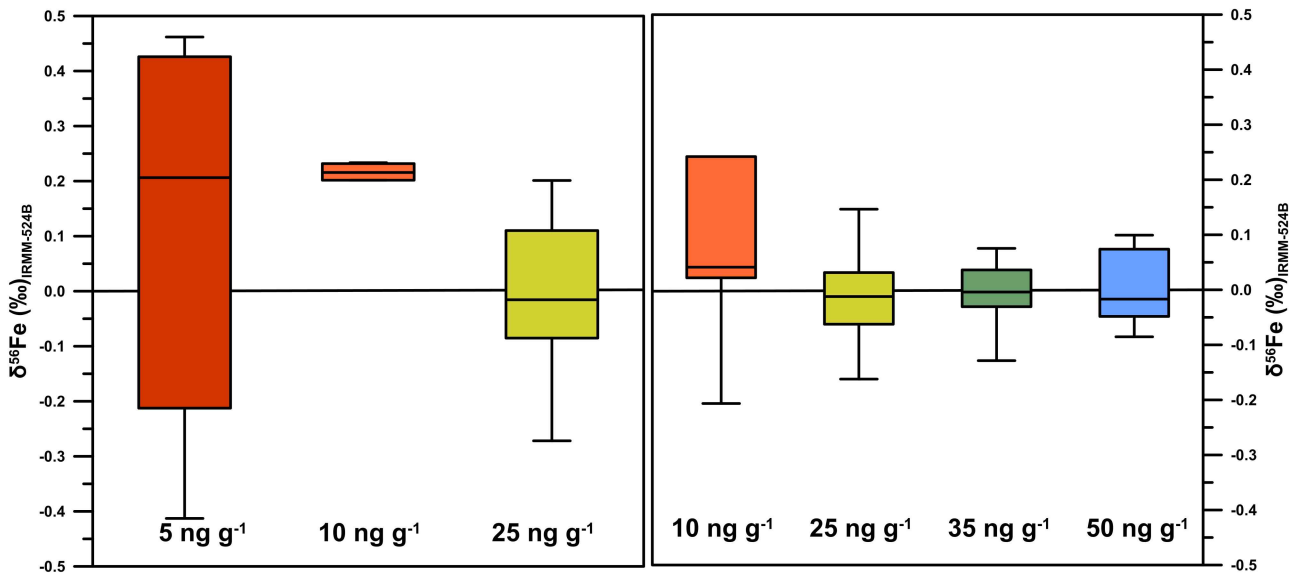


그림 6. 시료 주입 방법에 따른 철 동위원소 분석.

분무 장치를 사용한 wet plasma 환경에서의 분석 최적화 조건은 다음과 같다(표 3). 특히 플라즈마에서 생성된 이온을 장비 내부의 진공 영역으로 전달하는 경계 영역에 위치하는 콘(Cone)을 일반 사양에서 X-skimmer 및 Jet sampler cone 조합으로 교체하여 이온 손실을 최소화하고 감도를 향상시켰다. 국제 표준물질인 IRMM-524B를 농도 별로 분석한 결과(그림 7), 10–50 ng g⁻¹ 농도 범위에서 모두 ±0.40‰ 미만의 내부 정확도(internal precision, 2σ)를 나타냈다.

$$2\sigma = 2\sqrt{\sigma_{sample}^2 + \frac{(\sigma_{standard1})^2 + (\sigma_{standard2})^2}{4}}$$

하지만 10 ng g⁻¹ 이하의 농도에서는 표준편차가 상대적으로 증가하여 분석 안정성이 다소 저하되었고, 외부 정밀도 (external precision, 2SD)가 ±0.20‰ 미만으로 확보되는 농도는 25 ng g⁻¹ 이상인 것으로 확인되었다. 따라서 본 연구에서 수립한 분석 프로토콜은 철 함량 25 ng 이상의 시료에서 높은 정밀도로 동위원소 분석이 가능하며, 이는 극미량 성분을 포함하는 극지방 빙설 및 빙하 시료에도 적용할 수 있는 수준이다.

저농도의 철 동위원소 분석 시 발생하는 질량 편이(mass bias) 및 분석 오차를 정밀하게 보정하기 위해 ⁵⁷Fe와 ⁵⁸Fe를 혼합한 double-spike 기술을 적용하였다. 시료 농도에 맞춰 스파이크를 주입한 뒤, MC-ICP-MS로 측정한 동위원소 비(⁵⁶Fe/⁵⁴Fe)를 Python 기반의 데이터 처리 툴(Rudge et al., 2009)로 환산하여 최종적인 철 동위원소 값(δ⁵⁶Fe)을 산출하였다.

표 3. 저농도 철 동위원소 분석에 최적화된 MC-ICP-MS 장비 조건.

Parameters	Setting
RF power (W)	1200
Cool gas flow rate (L min ⁻¹)	16.000
Auxiliary gas flow rate (L min ⁻¹)	0.800
Sample gas flow rate (L min ⁻¹)	1.000-1.100
Interface cone	X-skimmer cone (Ni), Jet sampler cone (Ni)
Instrument resolution	Medium resolution (MR) > 7000
Detection system	L4: ⁵³ Cr, L1: ⁵⁴ Fe, C: ⁵⁶ Fe, H1: ⁵⁷ Fe, H2: ⁵⁸ Fe, H4: ⁶⁰ Ni
Amplifier	10 ¹³ Ω amplifier: ⁵³ Cr, ⁵⁴ Fe, ⁶⁰ Ni 10 ¹¹ Ω amplifier: ⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe, ⁵⁸ Fe
Sample uptake rate (μL min ⁻¹)	100
Integration time (s)	4.194
Idle time (s)	3.000
Number of blocks and cycles	1 block 50 cycles

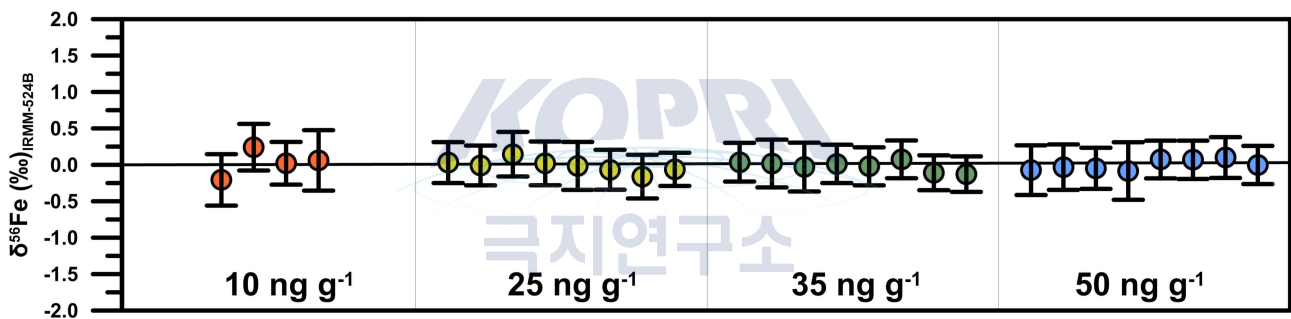


그림 7. Wet plasma 환경에서의 농도별 철 동위원소 분석.

추가적으로, HR-ICP-MS 분석을 통해 산출된 농도 데이터를 바탕으로 총 용해 가능 철 (total dissolvable iron, TDFe) 또는 총 철 대비 용존 철의 함량비를 계산하여 철의 용해도 (FFS 또는 SFe)를 도출한다.

$$\text{FFS (Fractional Fe solubility)} = \text{DFe} / \text{TDFe} \times 100\%$$

$$\text{SFe (Solubility of Fe)} = \text{DFe} / \text{TFe} \times 100\%$$

본 연구에서는 이와 같이 확보된 철 농도와 용해도, 그리고 동위원소 변동성을 종합적으로 분석함으로써, 빙설 시료 내 포함된 철의 유입 기원을 정밀하게 추적하고 기후변화에 따른 물질 순환 매커니즘을 규명하고자 한다.

제 3절 남극 EPICA Dome C 빙하코어와 그린란드 EGRIP 빙설 시료에서의 철 농도 및 동위원소 분석을 통한 자연적 및 인위적 발생원 식별

1. 남극 EPICA Dome C 빙하코어에서의 빙하기-해빙기에 따른 철 농도 및 동위원소 변동
개발된 분석법을 남극 EPICA Dome C (The European Project for Ice Coring in Antarctica Dome C, EDC) 빙하코어 시료에 적용하였다. 마지막 최대 빙하기(Last Glacial Maximum, LGM) 시기 시료 7개와 해빙기부터 홀로세(Holocene)에 이르는 시료 각 2개를 포함하는 총 11개 시료(깊이 87 - 709 m, 약 2,000 - 38,000 yr BP)를 대상으로 철의 농도 및 동위원소를 분석하였다.

분석 결과, 용존 철과 총 철 농도는 모두 빙하기 시료에서 해빙기 대비 뚜렷하게 높은 수치를 나타냈다. 특히 빙하기의 총 철 평균 농도는 해빙기보다 약 20배 이상 높은 농도 수준을 기록하였다(표 4). 이는 빙하기 동안 강화된 대기 순환과 건조한 기후 조건에 의해 육상 기원의 광물먼지(mineral dust) 유입이 급격히 증가한 결과로 해석된다. 반면, 대부분의 해빙기 시료에서 용존 철의 절대적인 농도는 낮으나 용해도는 상대적으로 높게 나타났다. 이는 간빙기에 퇴적된 철의 생물학적 가용성(bioavailability)이 더 높을 수 있음을 시사한다.

표 4. EPICA Dome C 빙하 시료에서의 철 농도 및 동위원소 분석 결과.

Depth (m)	Age (yr BP)	Concentrations (ng g ⁻¹)		SFe (%)	δ ⁵⁶ Fe values (‰)						
		[TFe]	[DFe]		TFe	2σ	PFe	2σ	DFe	2σ	Cal. DFe
87	2,015	1.655	0.181	10.92	+0.36	0.24	+0.53	0.28			-1.00
229	7,023	0.600	0.021	3.58	+0.33	0.22	+1.65	0.24			-35.32
316	10,289	0.110	0.017	15.24	+0.22	0.36	+0.24	0.29			+0.13
379	12,350	0.693	0.020	2.94	-0.09	0.21	+0.44	0.34			-17.72
489	18,769	34.846	0.203	0.58	+0.05	0.24	+0.13	0.25			-13.93
516	21,062	57.584	0.203	0.35	+0.11	0.28	+0.11	0.29	-1.22	0.25	+0.25
574	26,257	18.125	0.055	0.30	+0.07	0.24	+0.00	0.23			+21.64
598	28,465	16.206	0.053	0.32	+0.05	0.25	+0.01	0.22			+13.14
653	33,524	13.245	0.142	1.07	-0.06	0.32	+0.24	0.31			-27.93
681	35,952	4.986	0.114	2.28	+0.06	0.28	-0.14	0.34			+8.78
709	38,351	2.557	0.065	2.56	+0.16	0.26	+0.02	0.42			+5.44

† Age dating was referenced by [Vallelonga et al. \(2005\)](#), [Parrenin et al. \(2007\)](#), and [Hur et al. \(2013\)](#).

선행 연구에 따르면 지각 먼지의 철 동위원소 평균값은 +0.09‰이며, 화산암 유래 철은 -0.24에서 +0.30‰ 사이의 범위를 갖는다(그림 8). 본 연구에서 분석한 빙하코어의 철 동위원소 값은 철 화학종 간에 뚜렷한 차이는 보이지 않았고, LGM 시기의 총 철에서 0.09‰에 가까이 수렴하는 결과를 보인다. 이는 빙하기에 강화된 광물 먼지의 유입 과정에서 지각 기원의 기여가 지배적이었음을 뒷받침한다. 반면, 약 15,000년 전까지의 시료에서는 총 철 동위원소 값이 지각의 평균값에서 벗어나 화산성 철의 범위 내에서 변동하는 양상을 보였다. 이는 해당 시기에 지각 기원 외에도 화산 활동 등 타 기원으로부터의 철 유입 가능성을 시사한다. 다만, 현재 분석된 시료가 수천년 단위의 저해상도 기록을 담고 있어 화산 기원의 기여도를 정밀하게 분리하는 데에는 한계가 있다. 따라서 고해상도 시료 분석을 통해 화산 기원 철의 정량적 기여도를 규명하는 연구가 추가 수행되어야 한다.

한편, 생물 가용성이 높은 용존 철의 동위원소 분석은 시료량의 제한으로 인해 높은 철 농도를 보이는 21,062년 전 시료(516 m)에 대해서만 수행되었다. 이에 나머지 시료의 용존 철 동위원소 예측값(Cal.DFe)은 총 철과 입자성 철의 동위원소 값을 이용하여 구하는 mass balance 식을 이용하여 산출하였다.

$$\text{Cal.DFe} = (\delta^{56}\text{Fe}_{\text{TFe}} - (\delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFe}} \times f_{\text{PFe}})) / f_{\text{DFe}}$$

여기서 입자성 철의 분율(f_{PFe})은 입자성 철과 총 철의 비율이며, 용존 철의 분율(f_{DFe})은 용존 철과 총 철의 비율로 계산하였다. 직접 분석된 시료는 -1.22‰의 음의 값을 보인 반면, 동일 시료의 계산값은 +0.25‰로 양의 값을 나타내어 두 수치 간의 불일치가 발생하였다. 이러한 차이는 해당 시기 시료의 철 용해도가 1% 이하로 매우 낮아 분율 값(f_{DFe})이 극히 작았고, 분석 당시 시료 농도 또한 10 ng g⁻¹으로 낮아 계산 및 분석 오차가 복합적으로 증폭되었기 때문으로 판단된다.

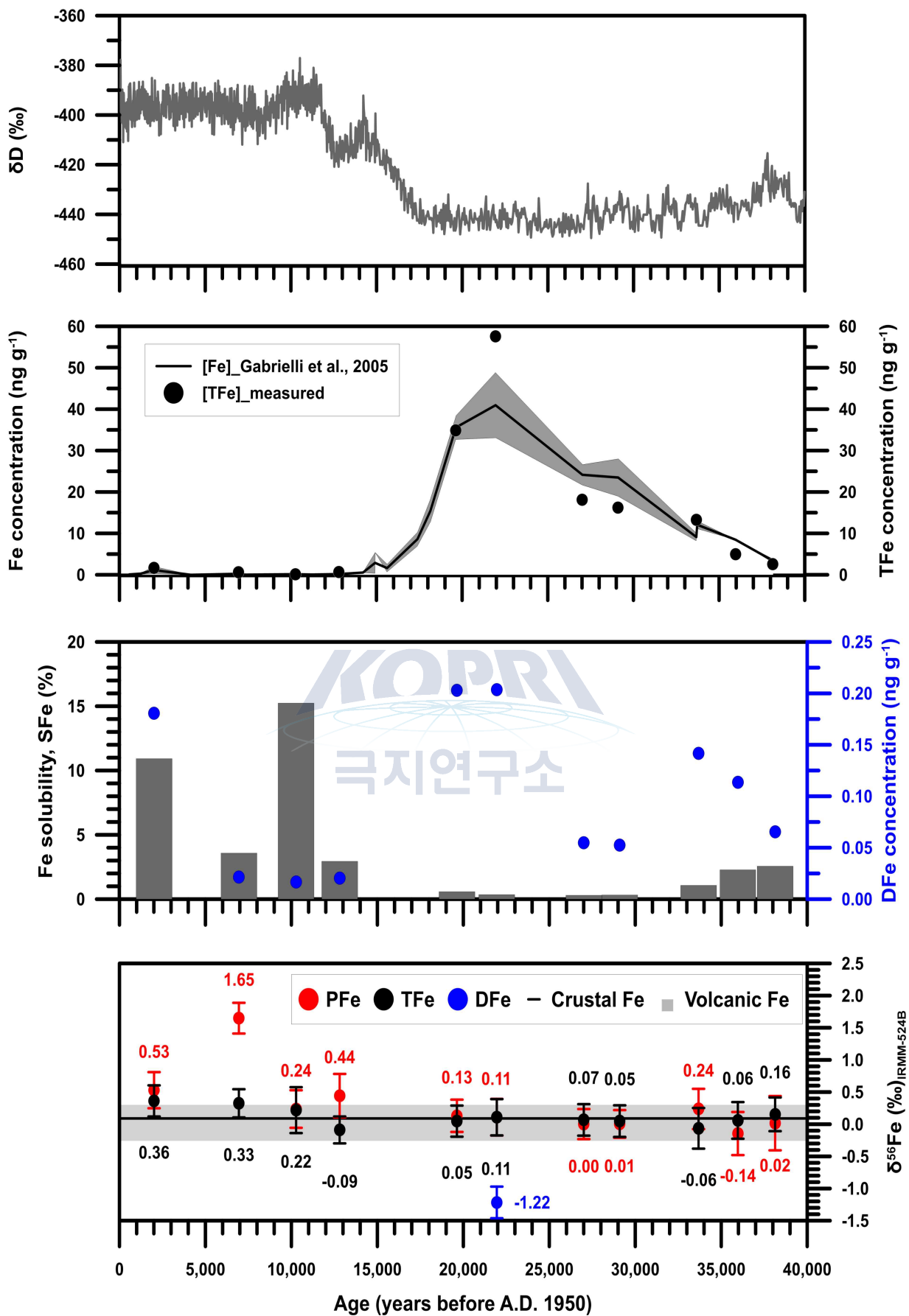


그림 8. EPICA Dome C 빙하 시료에서 복원한 철 농도 및 용해도, 화학종별 동위원소 변동.

약 15,000년 전 시료의 입자성 철의 동위원소 값 또한 낮은 농도로 인한 분석 오차로 인해 양의 방향으로 크게 편향되어 있어 데이터 해석에 한계가 있다(그림 9). 용존 철 및 극미량 시료의 분석 시 발생하는 불확실성을 최소화하고 데이터의 신뢰성을 확보하기 위해서는, 향후 바탕값의 추가 저감 및 분석 감도 향상을 포함한 보다 정밀한 분석법의 고도화가 필수적으로 요구된다.

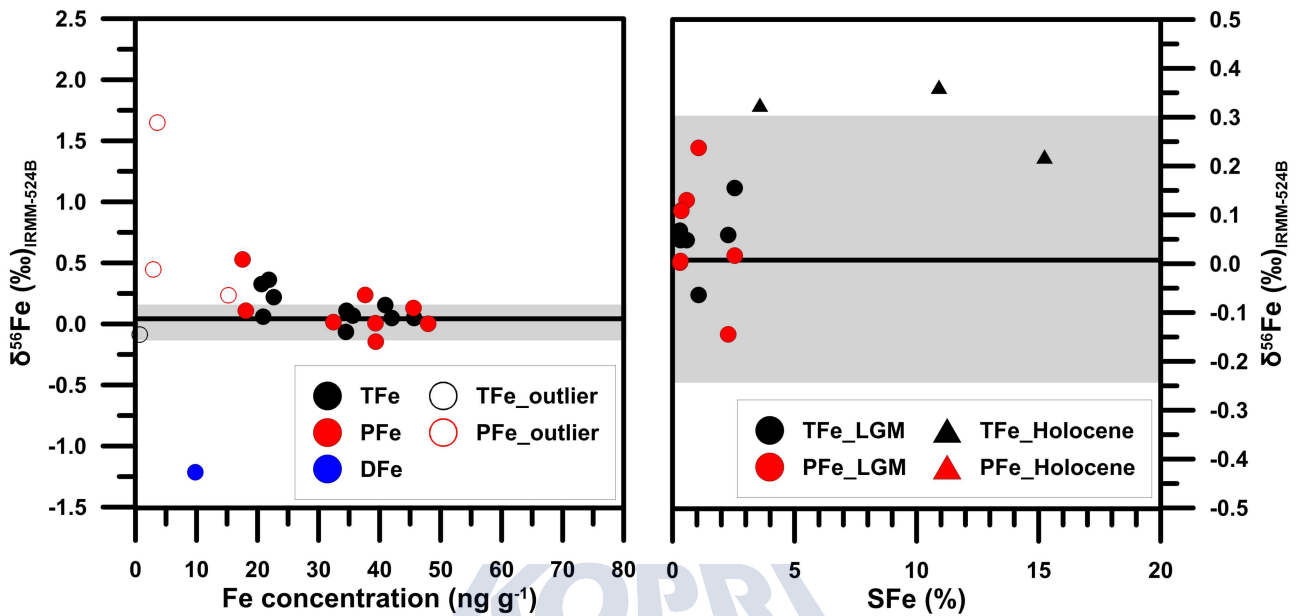


그림 9. 농도와 용해도에 따른 철 동위원소 분포.

2. 그린란드 EGRIP 빙설시료에서의 철 농도 및 동위원소 변동

본 연구에서 구축한 분석법을 1.9 m 깊이의 그린란드 강설 시료인 EGRIP (the East Greenland Ice Core Project) snow pit에 적용하였다. 시료의 연대 결정을 위해 계절별 변동의 주요 지표인 물 동위원소($\delta^{18}\text{O}$)와 나트륨 이온(Na^+), 메탄설폰산(methanesulfonic acid, MSA), 비해염 유래 칼슘 이온(nss-Ca^{2+}) 농도를 복합적으로 분석하였으며, 이를 통해 해당 시기가 2012/13년도 겨울부터 2017년도 여름까지의 기록을 포함하고 있음을 확인하였다.

5 cm 간격으로 채취된 총 38개의 시료에 대해 총 철 농도 및 동위원소의 변동을 분석하였으며, 이를 바탕으로 철의 유입 기원을 추적하고 용해성 및 비용해성 철의 분율을 정량화하였다. 분석 결과, 동일 시료를 대상으로 한 선행 연구(Du et al., 2019)와 부합하게 총 철 농도가 겨울철부터 점진적으로 상승하여 봄철에 최대치에 도달하고 여름철에는 감소하는 뚜렷한 계절 변동성이 나타났다. 이러한 총 철 농도의 변동 주기는 겨울에서 봄 사이 대기 순환을 통해 유입되는 광물 먼지의 플럭스 변화와 높은 상관성을 보였다(표 5).

표 5. EGRIP 빙설 시료의 깊이별 물 동위원소, 비해염 유래 칼슘 이온, 암모늄 이온, 총 철의 농도 및 동위원소 값, 용해도 결과.

#	Top depth (cm)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	nss- SO_4^{2-} (ng g^{-1})	NH_4^+ (ng g^{-1})	Total iron		Fractional Fe solubility (%)
					Concentration (ng g^{-1})	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	
1	0	-28.8	53	12	1.52	0.31	-
2	5	-38.5	38	3	1.00	0.19	5
3	10	-41.7	14	2	0.71	0.16	19
4	15	-37.3	12	2	0.27	-	7
5	20	-36.6	23	3	0.78	0.27	5
6	25	-32.5	50	6	0.64	0.19	6
7	30	-31.3	56	8	0.84	0.29	5
8	35	-28.8	88	18	0.71	0.04	3
9	40	-31.2	43	8	3.00	-0.04	2
10	45	-34.5	23	7	0.96	0.26	2
11	50	-38.6	19	6	0.73	0.33	2
12	55	-38.9	32	19	1.36	0.32	3
13	60	-40.4	43	4	0.93	0.59	2
14	65	-39.5	21	2	0.54	-	1
15	70	-39.5	15	2	0.28	-	5
16	75	-37.0	29	4	0.31	-	2
17	80	-34.4	66	20	0.52	-	8
18	85	-34.3	228	100	4.48	0.01	2
19	90	-36.9	200	6	1.84	0.15	1
20	95	-38.8	279	4	3.10	0.22	1
21	100	-38.6	469	6	0.64	0.57	3
22	105	-37.2	303	3	0.67	0.18	1
23	110	-34.7	241	6	0.70	0.36	2
24	115	-32.7	45	33	0.23	0.92	4
25	120	-33.2	75	10	7.68	0.34	0
26	125	-36.5	40	19	0.15	-	13
27	130	-35.8	17	5	0.45	-	4
28	135	-37.2	25	5	0.45	-	5
29	140	-35.9	11	3	0.07	-	39
30	145	-36.0	20	10	-	-	-
31	150	-36.0	28	13	0.11	-	11
32	155	-35.4	39	7	0.09	-	2
33	160	-34.4	40	15	0.17	-	60
34	165	-33.8	55	30	0.29	-	5
35	170	-36.1	188	28	17.17	-0.01	0
36	175	-39.2	42	2	2.24	0.21	1
37	180	-39.3	87	3	1.99	0.20	2
38	185	-38.7	93	5	1.37	0.22	-

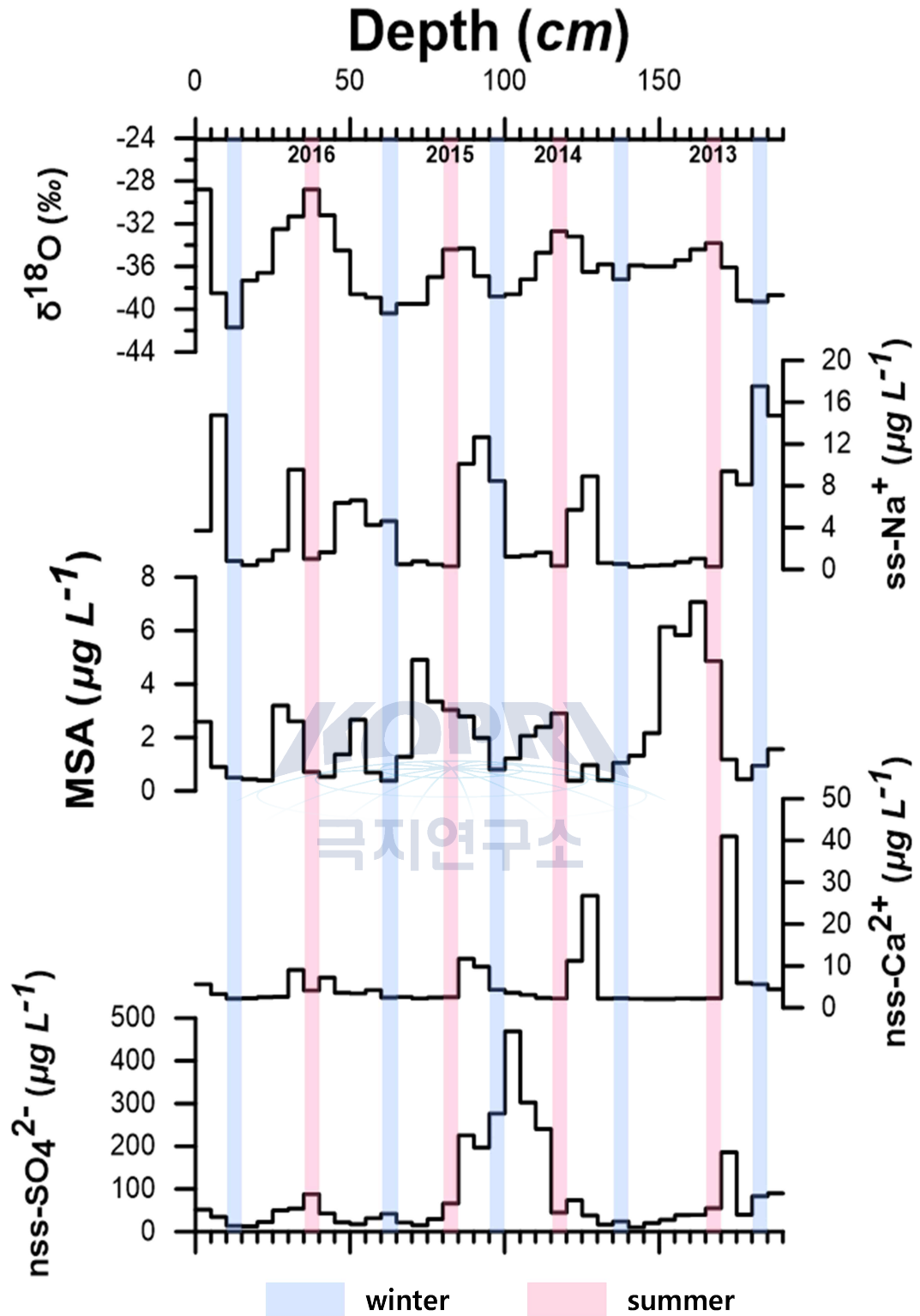


그림 10. EGRIP 빙설 시료의 연대 측정 결과.

EGRIP 강설시료는 2014년 8월부터 2015년 2월까지 약 6개월간 지속된 아이슬란드 Holuhraun 화산 활동의 기록을 포함하고 있다. 90-110 cm 깊이(19-23번 시료)에서 화산 폭발의 대표적인 지표인 비해염 유래 황산염(HSS-SO_4^{2-}) 농도가 급격히 증가한 것을 통해, 화산 분출물의 영향이 그린란드 내륙까지 도달하였음을 확인하였다(그림 10).

세부적으로는 화산 분출 초기인 2014년 여름(23번 시료)부터 황산염 농도가 점진적으로 상승하여 21번 시료에서 최대치를 기록했지만, 총 철의 농도는 20번 시료에서 뒤늦게 급증하는 양상을 보였다. 이는 비폭발적 현무암질 용암 분출이 주를 이루는 2014/15 Holuhraun 화산 특성상, 가스 형태로 배출된 이산화황(SO_2)은 대기를 통해 그린란드까지 빠르게 이동하여 선제적으로 퇴적된 반면, 화산 쇄설물 등 광물 입자의 직접 공급은 제한적이었음을 시사한다. 따라서 철 성분은 황산염의 침적 이후 이차적인 경로를 통해 유입된 것으로 판단된다. 용해도 측면에서는 황산염 농도가 최고치에 이르는 21번 시료에서 소폭 상승하는 경향이 관찰되었으나, 전체 시료와 비교했을 때 뚜렷한 변화로 간주하기에는 한계가 있었다.

한편, 18번 시료에서는 산불의 핵심 지표인 암모늄 이온(NH_4^+)과 식물 연소 지표인 칼륨 이온(K^+)이 뚜렷하게 동반 상승하였다(그림 12). 이와 동시에 총 철 농도 증가와 철 동위원소 값의 감소가 확인되었다. 이는 2015년 여름철 북반구 대륙에서 발생한 산불 에어로졸의 유입을 나타내며, 황산염 농도만으로는 판단하기 어려운 화산 활동과 산불의 영향을 철 동위원소를 통해 구분할 수 있음을 보여주는 결과이다.

향후 미분석 시료에 대한 철 동위원소 분석을 추가 수행하여 계절적 변동성과 인간 활동의 영향을 보다 정밀하게 파악할 계획이다. 특히 납 동위원소 분석 결과를 결합한 이성분 동위원소 혼합 모델(two-component isotope mixing model)을 적용하여 각 기원의 기여도를 정량적으로 산출하고자 한다. 이는 북반구 중위도에서 고위도에 이르기까지 인위적 철 에어로졸이 장거리 수송된다는 지구화학적 증거를 처음으로 제시하는 연구가 될 것이다. 본 연구는 인위적 발생원과 자연적 발생원(지각, 화산, 산불)을 식별하는 새로운 추적자로서 철 동위원소의 활용 가능성을 확립하고, 나아가 생물 가용성 철의 생성 메커니즘을 평가하는 데 핵심적인 기초 자료를 제공할 것으로 기대된다.

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

본 과제는 극지 빙설 및 빙하 시료에 적용할 수 있는 초미량 철 동위원소 분석법을 개발하고, 이를 실제 남극 및 그린란드 시료에 적용하여 과거 철의 기원 변동을 복원함으로써 설정된 연구 목표를 달성하였다. 특히, 기존 해수 기반 분석 기술의 한계를 극복하기 위해 중국 상해 교통대학교와의 기술 연수 및 국제 공동 연구를 수행하였으며, 이를 통해 개발된 분석법은 향후 극지 기후·환경 연구 분야에서 광범위하게 활용될 핵심 원천 기술로 평가되며, 실제로 EGRIP 빙설 시료와 EPICA Dome C 빙하코어 시료에서의 철 동위원소 값을 복원함으로써 기술의 실효성을 입증하였다.

본 연구는 극지 빙설 내 철 동위원소 분석을 통해 인위적 유래 철과 화산 기원 철의 식별 가능성을 제시었고, 이는 해양으로 공급되는 용존 철 기원의 상대적 기여도를 정량화함으로써, 대기 중 이산화탄소 흡수와 관련된 기후 피드백 모델 정교화에 크게 기여할 것으로 기대된다. 본 연구 기간 중 2025 Goldschmidt 학회에서 포스터 및 구두 발표를 진행하여 국내·외 연구진과 최신 성과를 공유하였으며, 현재 추진 중인 국제 저명 학술지 투고를 통해 기후학적 인자로서의 철 동위원소의 중요성을 알리고 국제적 학술 파급력을 확보할 것으로 예상된다.

극지연구소



Analytical method for the determination of dissolved iron isotopes in polar snow and ice using small sample volumes

Gaheun Mun¹, Ahhyung Lee^{1,2}, Khanghyun Lee², Yeongcheol Han³, Seokhyun Ro^{1,3}, Ruifeng Zhang⁴, Sungmin Hong^{1*}

¹ Department of Ocean Sciences, Inha University, Incheon, Republic of Korea (gaheunmun@inha.edu)

² Unit of Antarctic Inland Research, Korea Polar Research Institute, Incheon, Republic of Korea

³ Division of Glacier & Earth Sciences, Korea Polar Research Institute, Incheon, Republic of Korea

⁴ School of Oceanography, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China



Introduction

- Iron (Fe), a limiting micronutrient for oceanic phytoplankton growth, influences carbon dioxide (CO₂) uptake in the ocean, thus regulating global climate.
- Dissolved Fe (dFe) is the only bio-available form; however, its concentrations are highly dynamic and sensitive to external Fe input, which are associated with anthropogenic emissions and natural events like volcanic eruptions.
- Polar snow and ice provide valuable information about temporal variations in external Fe input, improving our understanding of its complex cycling in the climate system.
- Fe isotopes have emerged as a powerful tool for identifying the relative strength of Fe input from different sources.
- Despite the potential, determining dFe isotopes in snow and ice is analytically challenging due to extremely low dFe concentrations (down to the picogram-per-gram level, 1 pg = 10⁻¹² g) and the limited sample volume available for analysis.

Study Objectives

- To establish an ultraclean analytical protocol for determining dFe isotopes in snow and ice using a sample volume of less than 100 mL.
- To reconstruct long-term records of atmospheric dFe isotopic compositions from polar snow and ice archives, with an emphasis on distinguishing source-specific contributions to Fe deposition.

Materials and Methods

Sample Preparation

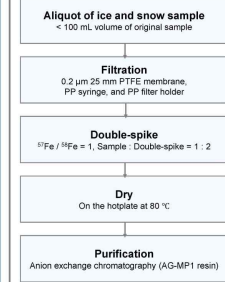


Figure 1. Purification with micro-column.



Table 1. Steps of anion-exchange chromatography.

Step	Reagent	Volume (µL)
Resin loading	AG-MP1 resin	20 x 1
Resin washing	10 M HCl + 0.001% H ₂ O ₂	100 x 5
	Sub-boiled water	100 x 6
Resin conditioning	5 M HCl + 0.001% H ₂ O ₂	100 x 2
Sample loading	Sample mixture pre-dissolved in 5 M HCl + 0.001% H ₂ O ₂	100 x 2
Matrix removal	5 M HCl + 0.001% H ₂ O ₂	20 x 12
Fe collection	1 M HCl	20 x 8

- All sample treatments were conducted in a class-10 clean bench or hood installed in a class-100 clean room.
- The purification procedures were slightly modified from Conway et al. (2015)¹ to suit this study with disposable micro-column self-produced by cutting PE Pasteur pipettes (H 1.0 cm, Ø 1.6 mm).

Instrumental analysis

- Concentrations were measured using ICP-MS (Element II).
 - Fe isotopes were determined by MC-ICP-MS (Neptune plus) at middle resolution (MR).
- Table 2. Faraday cup configuration for Fe.
- | cup | L4 | L3 | L2 | L1 | C | H1 | H2 | H3 | H4 |
|---------|------------------|----|----|------------------|------------------|------------------|------------------|----|------------------|
| Fe (MR) | ⁵³ Cr | | | ⁵³ Cr | ⁵⁶ Fe | ⁵⁷ Fe | ⁵⁸ Fe | | ⁶⁰ Ni |
- A desolvating nebulizer system (Aridus3) was used with argon (Ar) sweep gas only to reduce the interferences on ⁵⁴Fe caused by ArN⁺, as well as oxide and hydride species.
 - For correcting mass bias during detecting, equal amounts of ⁵⁷Fe and ⁵⁸Fe was spiked to each sample at twice the dFe concentration before purification and Sample-Standard Bracketing (SSB) method was used.
 - The relative isotopic fractionation was evaluated by delta notation of Fe,

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left[\frac{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}}}{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-544B}}} - 1 \right] \times 1000 \text{ ‰}$$

Results and Discussion

Pretreatment for isotopic analysis

1. Procedural blank

Table 3. Total procedural blank value including filtration and purification (column) blanks.

	Blank (ng)	Reference blank (ng)
Filtration	LOD	0.420 ± 0.071
Purification	0.279 ± 0.024	0.160 ± 0.090 ¹
Total procedural	0.371 ± 0.102	0.280 ¹

- The filtration blank was below the limit of detection (LOD), suggesting that no additional contamination occurred during the process.
- The purification blank (0.279 ng) enables accurate measurements for samples containing over 27.9 ng of Fe.
- The total procedural blank (0.371 ng) was negligible, accounting for only ~1% of total dFe in 100 mL of Greenland and Antarctic snow samples (> 50 ng).

2. Column recovery

Table 4. The recoveries of Fe reference materials after purification.

	Recovery (%)	Reference recovery (%)
71A	200 ng	99.5 ± 8.7
	20 ng	101.1 ± 2.7
IRMM-524B	20 ng	104.8 ± 6.8
SLR56	20 ng	106.5 ± 3.8

- The recovery of 200 ng 71A (99.5%) is consistent with that of previous studies (99.1%).
- All recoveries of materials were within the acceptable range of 100 ± 10%.
- These results demonstrate that our method provides reliable and stable purification for 20 ng of dFe in samples.

Vostok ice core

1. Sample information

- Vostok Antarctic deep ice cores were measured to validate the method employed in this study.
- The selected sections have depths of 2984 and 3014 m, corresponding to 289 and 297 kyr BP, respectively, within the Marine Isotope Stage (MIS) 8 glacial period.

2. Isotopic ratio and concentration

Table 7. Data and information on measurements from the Vostok ice core.

Depth (m)	Total dFe (ng)	[dFe] (ng g ⁻¹)	δ ⁵⁶ dFe ± 2SE (%)
2984	51.19	0.77	0.158 ± 0.002
3014	15.94	0.23	-0.243 ± 0.002

- A cold glacial period is characterized by an increased flux of continental dust.
- The measured δ⁵⁶dFe values in both sections are 0.158‰ and -0.243‰, respectively.
- The latter value (-0.243‰) slightly differs from the typical ratio of continental dust, indicating that the dominant sources of dFe varied even during glacial conditions. This necessitates a comprehensive study to understand climate-related changes in Fe sources.
- The isotopic composition of dFe measured in the Vostok core samples demonstrates that our analytical method is sufficient to obtain reliable data, enabling the distinguishing of relative contributions from different Fe sources.

Isotopic composition measurements of dFe

1. Instrumental setup

Table 5. Analytical parameters for Fe isotope measurements by MC-ICP-MS.

	Tuning	Method
RF power	1200 - 1250 W	4.184s
Cool gas flow rate	15.0 L min ⁻¹	3.000s
Auxiliary gas flow rate	0.8 L min ⁻¹	Block number
Sample gas flow rate	0.750 - 0.800 L min ⁻¹	Cycles of each block
Ar sweep gas flow	5.0 - 5.5 L min ⁻¹	10 ³ Ω amplifier
		L4 (⁶³ Cr), L1 (⁵⁶ Fe), H4 (⁶⁰ Ni)

2. Injection system

Figure 2. Measured δ⁵⁶Fe values using a spraychamber a) only and b) with Aridus3.

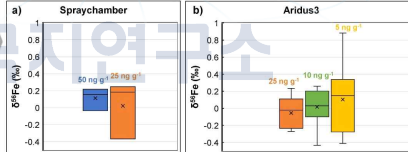


Figure 3. Mass scan of Fe isotopes using Aridus3.

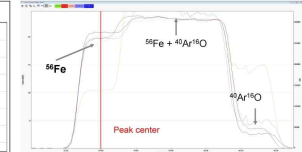


Table 6. The measured δ⁵⁶Fe values and standard deviations (SD) by using different injection system.

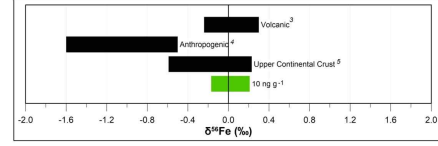
Concentration	Spray chamber (wet plasma)	Aridus3 (dry plasma)
	δ ⁵⁶ Fe values (%)	δ ⁵⁶ Fe values (%)
50 ng g ⁻¹	0.11	0.26
25 ng g ⁻¹	0.02	0.68
10 ng g ⁻¹	-	0.02
5 ng g ⁻¹	-	0.10
	2 SD (%)	2 SD (%)
	-	0.39
	-	0.38
	-	0.77

- Analytically reliable concentration thresholds were identified as 50 ng g⁻¹ for spray chamber and 10 ng g⁻¹ for Aridus3.
- Unstable δ⁵⁶Fe data exhibited significant uncertainties with 2 SD values exceeding 0.4‰ (gray color values in Table 6), suggesting that 2 SD should remain below 0.4‰ to clearly distinguish the dFe source.
- The Aridus3 injection system demonstrated superior reproducibility compared to the spray chamber, particularly in measuring low concentrations of dFe, due to the Aridus3 system's enhanced analyte sensitivity and reduced solvent-based interferences.

3. Accuracy and precision

- The narrower δ⁵⁶Fe range of IRMM-524B at the 10 ng g⁻¹ level, relative to both natural and anthropogenic sources, enables precise source discrimination.
- Considering the results from the entire procedures including both sample preparation and analysis, our study demonstrates that reliable δ⁵⁶Fe data can be obtained for dFe concentrations exceeding 10 ng g⁻¹ with Aridus3.

Figure 4. δ⁵⁶Fe ranges of Fe sources and of IRMM-524B analyzed in this study.



Conclusions

- In this study, pretreatment was stable at 20 ng of dFe and the Fe isotope measurements remained reliable down to a Fe concentration of 10 ng g⁻¹. This suggests that good reproducibility can be achieved for δ⁵⁶dFe values in samples with concentrations above 10 ng g⁻¹.
- The isotopic compositions in Vostok ice core samples represent the first successful application of dFe isotope analysis to ultra-trace concentrations in polar snow and ice — a breakthrough requiring extreme cleanliness and high analytical sensitivity.
- Our method will enable the reconstruction of δ⁵⁶dFe records from polar snow and ice archives, offering insights into the biogeochemical cycling of dFe and the relative contributions of various natural and anthropogenic sources.
- This approach would be valuable for assessing the impact of volcanic dFe flux, thereby constraining its influence on global climate change over glacial to interglacial cycles.

References

- Conway et al. (2015). A new method for precise determination of iron, zinc and cadmium stable isotope ratios in seawater by double-spike mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 783, 44–52.
- Shen et al. (2024). A bulk extraction method to determine the stable isotope ratios of iron, nickel, copper, zinc, and cadmium in seawater using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Acta Oceanologica Sinica*, 43, 7, 125–137.
- Wang et al. (2022). Stable iron isotopic composition of atmospheric aerosols: An overview. *ngi Climate and Atmospheric Science*, 5, 75.
- Conway et al. (2019). Tracing and constraining anthropogenic aerosol iron fluxes to the North Atlantic Ocean using iron isotopes. *Nature Communications*, 10, 2629.
- Lu et al. (2013). Constant iron isotope composition of the upper continental crust over the past 3 Gyr. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104, 16–19.

그림 11. 2025 Goldschmidt 국제학술대회 포스터발표 자료.

Iron isotope evidence for the occurrence of anthropogenic iron in recent Greenland snow

Ahhyung Lee^{1,2},

Sungmin Hong², Gaheun Mun², Yeongcheol Han³, Seokhyun Ro^{2,3}, Ruifeng Zhang⁴, Khangyun Lee^{1,2}

¹ Unit of Antarctic Inland Research, Korea Polar Research Institute

² Department of Ocean Sciences, Inha University

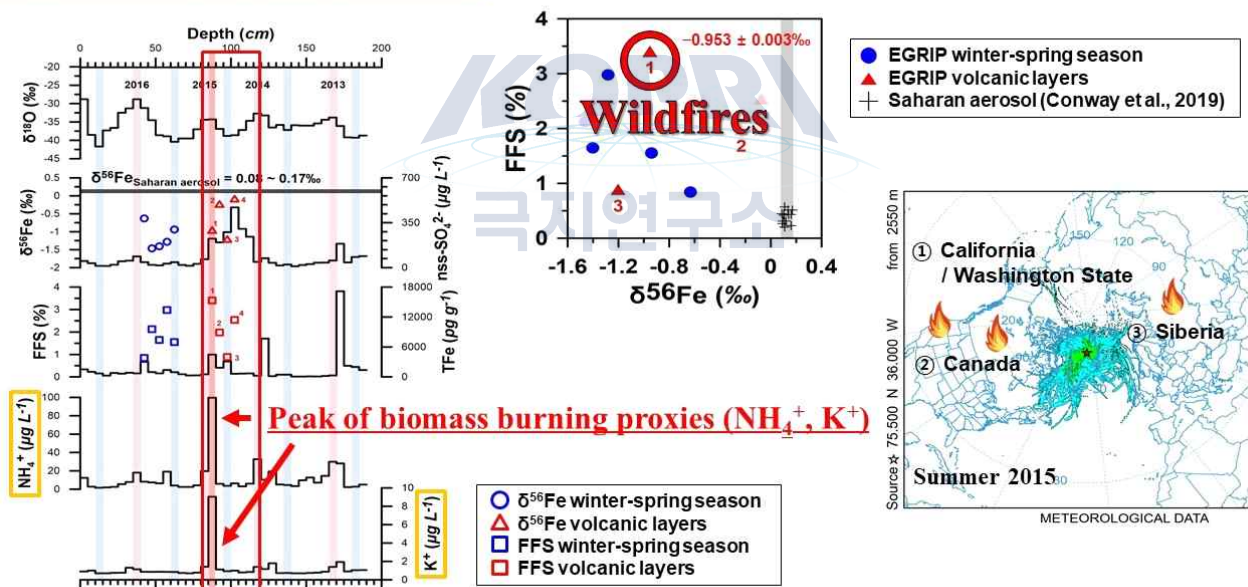
³ Division of Glacier & Earth Science, Korea Polar Research Institute

⁴ School of Oceanography, Shanghai Jiao Tong University



Results and discussions

③ Wildfire



13

그림 12. 2025 Goldschmidt 국제학술대회 구두발표 자료.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1. 추가 연구의 필요성 및 분석법 고도화

현재 구축된 분석 프로토콜은 25 ng 이상의 철을 포함하는 시료에 최적화되어 있으므로, 향후 더 낮은 농도 수준에서도 정밀한 분석이 가능하도록 분석 감도 향상 및 전처리 바탕값 저감이 필요하다. 또한, 4만 년에 해당하는 남극 EPICA Dome C 빙하코어 시료를 분석한 결과, 낮은 시간적 해상도 문제를 해결하기 위해 향후 고해상도 시료 분석을 추진하고자 한다. 이를 통해 화산 기원 철의 유입 시기를 특정하고, 황산염(sulfate) 및 단일 입자 분석 등 타 기후 인자와의 상관성 규명을 통해 철의 기원 추적 모델을 정교화하고자 한다.

2. 학술적 가치 및 타 연구에의 응용

남극 내륙 빙하코어 시료를 대상으로 한 철 동위원소 분석은 세계 최초의 사례로, 극지 시료 확보의 난이도와 분석의 희소성을 고려할 때 기술적·학술적 가치가 매우 크다. 본 연구에서 확보된 데이터는 지구 기후 시스템 복원 및 장기 예측 모델의 고도화에 기여할 수 있는 데이터를 제공하며, 향후 남극 내륙 진출을 통해 확보하는 심부 빙하코어에서 철 동위원소 분석을 수행할 수 있는 독자적인 기술적 기반을 마련하였다는 점에서 의미가 깊다.

3. 국제 협력 및 선도적 연구 역량 확보

극지 환경 시료에 특화된 철 동위원소 분석 기술은 다양한 극지 빙하코어 및 적설 시료에 확대 적용이 가능하며, 화산 활동, 대기 순환 변화, 인위적 배출 영향 등 다양한 공급원의 상대적 기여도를 정량적으로 평가하는 데 활용될 수 있다. 이러한 기술력은 국제 연구 커뮤니티에서 우리나라의 극지 연구 역량을 인정받을 수 있으며, 나아가 확보된 분석 기술은 대기-빙하-해양 간 물질 순환 및 기후 피드백을 통합적으로 규명하는 융합 연구의 핵심 도구로 활용될 것이다. 선도적 연구를 수행할 수 있는 기술·과학적 기반을 마련함으로써 우리나라 극지 빙하 연구의 국제적 경쟁력을 확보하고, 극지 환경에서의 미량 원소 및 동위원소의 메커니즘을 규명하는 국제 연구 프로젝트에서도 적극적으로 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

본 연구팀은 빙설 시료 내 극미량으로 존재하는 철 동위원소 분석 기술을 확보하고자 2023년 11월 12일부터 15일까지 중국 상해 교통대학교를 방문하여 기술 연수를 수행하였다. 당시 해당 연구팀은 0.2 μm 시린지 필터를 활용한 철 분리 기술과 해수 및 해빙 시료 대상의 초미량 동위원소 분석 연구를 진행하고 있었다.

이어 중국 상해교통대학교의 연구진들과 함께 2024년 1월 20일부터 2024년 1월 25일까지 실제 시료에서의 철 동위원소 분석을 위해 중국 주하이 중산대학교를 방문하여 표준물질-시료 교차 분석 보정 방법(Standard-sample bracketing, SSB)을 학습하고, 동위원소 이중 첨가법을 적용하여 철 동위원소 표준물질과 그린란드 빙설 시료의 철 동위원소 분석 실험을 공동 수행하였다.

철 동위원소 분석법 고도화를 위해 상해 교통대학교의 Ruifeng Zhang 교수를 2024년 6월 27일부터 2024년 7월 3일까지 한국으로 초빙하였다. 전처리 과정에서 사용되는 물품의 선정, 세척 프로토콜, 용해성/비용해성 철 분리 기법, 컬럼 크로마토그래피 공정 전반에 대한 기술 검토를 진행하였으며, 이를 통해 본 연구의 독자적인 분석법을 최종 보완하였다.

보완된 분석법을 바탕으로 2025 Goldschmidt 학회에 참가하여 분석법 개발 성과(포스터 발표) 및 EGRIP 시료 분석 결과(구두 발표)를 공유하였다. 국제적인 연구 동향을 파악한 결과, 현재 철 동위원소 연구는 주로 해수와 퇴적물 분야에 집중되어 있으며, 극지 빙설 시료를 대상으로 한 연구는 세계적으로도 희소한 고난도 영역임을 확인할 수 있었다. 발표 당시 본 연구의 분석 기술과 빙설 시료 적용 사례에 대해 국외 연구진들로부터 한국의 분석 역량에 대한 높은 관심을 확인할 수 있었다.

제 7 장 참고문헌

- Ayris, P., & Delmelle, P. (2012). Volcanic and atmospheric controls on ash iron solubility: A review. *Physics and Chemistry of the Earth, parts A/B/C*, 45, 103 - 112.
- Conway, T. M., Hamilton, D. S., Shelley, R. U., Aguilar-Islas, A. M., Landing, W. M., Mahowald, N. M., & John, S. G. (2019). Tracing and constraining anthropogenic aerosol iron fluxes to the North Atlantic Ocean using iron isotopes. *Nature Communications*, 10(1), 2628.
- Conway, T. M., Rosenberg, A. D., Adkins, J. F., & John, S. G. (2013). A new method for precise determination of iron, zinc and cadmium stable isotope ratios in seawater by double-spike mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 793, 44 - 52.
- Du, Z., Xiao, C., Zhang, Q., Li, C., Wang, F., Liu, K., & Ma, X. (2019). Climatic and environmental signals recorded in the EGRIP snowpit, Greenland. *Environmental Earth Sciences*, 78(5), 170.
- Duprat, L., Kanna, N., Janssens, J., Roukaerts, A., Deman, F., Townsend, A., Meiners, K., van der Merwe, P., & Lannuzel, D. (2019). Enhanced iron flux to Antarctic sea ice via dust deposition from ice free coastal areas. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124(12), 8538 - 8557.
- Falkowski, P., Scholes, R. J., Boyle, E., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., Gruber, N., Hibbard, K., Högberg, P., & Linder, S. (2000). The global carbon cycle: a test of our knowledge of earth as a system. *Science*, 290(5490), 291 - 296.
- Fitzsimmons, J. N., & Conway, T. M. (2023). Novel insights into marine iron biogeochemistry from iron isotopes. *Annual Review of Marine Science*, 15(1), 383 - 406.
- Fourquez, M., Janssen, D. J., Conway, T. M., Cabanes, D., Ellwood, M. J., Sieber, M., Trimborn, S., & Hassler, C. (2023). Chasing iron bioavailability in the Southern Ocean: Insights from *Phaeocystis antarctica* and iron speciation. *Science advances*, 9(26), eadf9696.
- Hardarson, B. S., & Fitton, J. G. (1991). Increased mantle melting beneath Snaefellsjökull volcano during Late Pleistocene deglaciation. *Nature*, 353(6339), 62 - 64.
- Homoky, W. B., John, S. G., Conway, T. M., & Mills, R. A. (2013). Distinct iron isotopic

signatures and supply from marine sediment dissolution. *Nature Communications*, 4(1), 2143.

Hoshyaripour, G., Hort, M., Langmann, B., & Delmelle, P. (2014). Volcanic controls on ash iron solubility: New insights from high-temperature gas - ash interaction modeling. *Journal of volcanology and geothermal research*, 286, 67 - 77.

Martin, J. H. (1990). Glacial interglacial CO₂ change: The iron hypothesis. *Paleoceanography*, 5(1), 1 - 13.

Morel, F. M., & Price, N. M. (2003). The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science*, 300(5621), 944 - 947.

Rudge, J. F., Reynolds, B. C., & Bourdon, B. (2009). The double spike toolbox. *Chemical Geology*, 265(3-4), 420 - 431.

Schoenberg, R., & von Blanckenburg, F. (2005). An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2-3), 257 - 272.

Sternai, P., Caricchi, L., Castelltort, S., & Champagnac, J. D. (2016). Deglaciation and glacial erosion: A joint control on magma productivity by continental unloading. *Geophysical Research Letters*, 43(4), 1632 - 1641.

Tagliabue, A., Bowie, A. R., Boyd, P. W., Buck, K. N., Johnson, K. S., & Saito, M. A. (2017). The integral role of iron in ocean biogeochemistry. *Nature*, 543(7643), 51 - 59.

Wolff, E., Barbante, C., Becagli, S., Bigler, M., Boutron, C., Castellano, E., De Angelis, M., Federer, U., Fischer, H., & Fundel, F. (2010). Changes in environment over the last 800,000 years from chemical analysis of the EPICA Dome C ice core. *Quaternary Science Reviews*, 29(1-2), 285 - 295.

주 의

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