

기후변화 주기성에 따른 dust 플럭스 변화의
빙하 기록 복원

Reconstruction of an ice core record of changes
in dust flux related to the periodicity of climate change



인하대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “과거, 현재의 극지기후 관측과 재현을 통한 기후변화 메커니즘 규명”과제의 위탁연구 “기후변화 주기성에 따른 dust 플럭스 변화의 빙하 기록 복원”과제의 최종보고서로 제출합니다.



2017. 01. 31

(본과제) 총괄연구책임자	:	김 성 중
위탁연구기관명	:	인하대학교
위탁연구책임자	:	홍 성 민
위탁참여연구원	:	한 창 희
“	:	이 상 희
“	:	신 대 철

보고서 초록

위탁연구과제명	기후변화 주기성에 따른 dust 플럭스 변화의 빙하 기록 복원				
위탁연구책임자	홍성민	해당단계 참여연구원 수	4	해당단계 연구비	55,000,000원
연구기관명 및 소속부서명	인하대학교		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	53
<ul style="list-style-type: none"> • NEEM 빙하코어에서 지난 최대빙하기(Last Glacial Maximum) 이후부터 홀로세 초기까지 기후변동에 따라 복원된 극미량 원소들(납, 바륨, 스트론튬)의 농도 변화는 기후변화 프록시인 $\delta^{18}O$에 민감하게 반응. • Pb/Ba비를 살펴보면, 상대적으로 추웠던 시기에는 상부지각의 Pb/Ba비와 유사하게 나타나며, 상대적으로 따뜻했던 시기에는 값이 증가. • 납과 스트론튬 동위원소 조성을 이용한 연구결과는 그린란드 Summit 지역의 주요 먼지 기원지가 고비사막이라는 기존 연구결과와는 다르게 NEEM 빙하코어의 기록은 같은 시기에 그린란드로 유입된 먼지의 주요 기원지가 타클라마칸 또는 사하라 사막으로 나타났으며 이는 그린란드 내에서도 지역적으로 먼지입자의 발원지가 다르다는 것을 의미. • GS-5.1부터 GS-3까지는 그린란드로 유입되는 대부분의 먼지입자가 타클라마칸 사막 또는 아프리카 북서부의 퇴적물 코어의 데이터와 유사하게 나타남 • GS-2시기에는 지중해에 영향을 주는 사하라 북부 지역의 영향을 많이 받았거나 지중해를 통과하여 그린란드로 먼지가 유입된 결과라고 생각됨. • 남극 Styx 빙하코어의 연속적인 고해상도 이온성분 자료를 확보하기 위하여 고속 이온크로마토그래피 분석법을 개발하였고, Styx Firn B core 시료를 이용하여 기존의 분석결과와 비교하여 분석의 신뢰성을 획득 • 본 연구에서 개발한 납 안정동위원소 분석방법을 이용하여 남극으로 유입된 납의 오염원을 추적. 					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	그린란드 빙하코어, 납 안정동위원소, 스트론튬 안정동위원소, 먼지입자 발원지 추적, 마지막 최대 빙하기, 홀로세 초기			
	영 어	Greenland ice core, Pb stable isotopes Sr stable isotopes, Potential Source Areas, Last Glacial Maximum, Early Holocene			

요 약 문

I. 제 목

기후변화 주기성에 따른 dust 플럭스 변화의 빙하 기록 복원

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 그린란드 NEEM 빙하코어에서 Pb와 Sr 동위원소 분석 및 자료 해석
- 남극 Styx 빙하코어 연대 측정 및 최근세 dust플럭스 변화 연구

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 그린란드 NEEM 빙하코어에서 TIMS를 이용한 Pb와 Sr 동위원소 분석과 ICP-SFMS를 이용한 미량원소 분석
- 지난 최대빙하기 이후 기후변동에 따른 북극 고위도로 유입되는 먼지의 발원지 변화와 기후변화와의 상관성 규명
- 남극 Styx 빙하코어에서 이온크로마토그래피를 이용한 수용성 이온성분 분석과 Coulter Counter를 이용한 dust 농도 분석 및 로스해 주변의 dust 플럭스 변화와 지구온난화, 남극진동, ENSO 등의 기후·환경변화와의 연관성 해석
- 최근세 남극으로 유입되는 납의 오염원 추적

IV. 연구개발결과

NEEM 빙하코어에서 복원된 극미량 원소들(납, 바륨, 스트론튬)의 농도 변화는 기후변화 프록시인 $\delta^{18}\text{O}$ 에 민감하게 반응하여 나타나고 있다. 또한, Pb/Ba비를 살펴보면, 상대적으로 추웠던 시기에는 상부지각의 Pb/Ba비와 유사하게 나타나며, 상대적으

로 따뜻했던 시기에는 값이 증가하는 것으로 나타났다.

남극 스트론튬 동위원소 조성을 이용한 연구결과는 그린란드 Summit 지역의 주요 먼지 기원지가 고비사막이라는 기존 연구결과와는 다르게 NEEM 빙하코어의 기록은 같은 시기에 그린란드로 유입된 먼지의 주요 기원지가 타클라마칸 또는 사하라 사막으로 나타났으며 이는 그린란드 내에서도 지역적으로 먼지입자의 발원지가 다르다는 것을 의미한다. GS-5.1부터 GS-3까지는 그린란드로 유입되는 대부분의 먼지입자가 타클라마칸 사막 또는 아프리카 북서부의 퇴적물 코어의 데이터와 유사하게 나타나는 특징이 있다. GS-2시기에는 기존의 빙하기와 비슷한 값을 보이기도 하지만 상당수의 시료가 지중해의 퇴적물 데이터 또는 고비사막의 값과 중첩되어 나타난다. 남안정동위원소비의 PSA 결과가 고비사막의 영향이 많이 나타나지 않은 것으로 볼 때 이는 지중해에 영향을 주는 사하라 북부 지역의 영향을 많이 받았거나 지중해를 통과하여 그린란드로 먼지가 유입된 결과라고 생각된다.

남극 Styx 빙하코어의 연속적인 고해상도 이온성분 자료를 확보하기 위하여 고속이온크로마토그래피 분석법을 개발하였고, Styx Firm B core 시료를 이용하여 기존의 분석결과와 비교하여 분석의 신뢰성을 획득하였다. 또한, 본 연구에서 개발한 남안정동위원소 분석방법을 이용하여 남극으로 유입된 남의 오염원을 추적하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

NEEM 빙하코어 분석 자료는 중앙아시아의 고비사막 이외에도 사하라사막에서 장거리 이동되는 먼지입자의 유입 가능성을 확인해주는 결과이며 이후 모델에 적용하여 좀 더 명확한 과거 먼지의 발원지 변화와 대기의 먼지 플럭스 변화를 확인할 수 있는 실마리가 될 것으로 기대된다.

고속이온크로마토그래피 분석법을 이용하여 앞으로 남극에서 시추할 다양한 빙하코어의 고해상도 분석이 가능할 것으로 사료된다.

S U M M A R Y

(영 문 요약 문)

I. Title

Reconstruction of an ice core record of changes in dust flux related to the periodicity of climate change.

II. Purpose and Necessity of R&D

- Analysis and interpretation for Pb and Sr isotopes in NEEM ice core from Greenland
- Age dating of Antarctic Styx ice core and investigation of changes in dust flux during the recent times

III. Contents and Extent of R&D

- Analysis of Pb and Sr isotopes using TIMS and trace elements using ICP-SFMS in Greenland NEEM ice core
- Establishment of the relationship between changes in dust provenance into the high latitude Arctic region and climate change
- Analysis of dust concentration using Coulter Counter and major ion using ion chromatography in Antarctic Styx ice core
- Tracing the Pb pollution source into the Antarctica during recent times

IV. R&D Results

The variation in concentrations of trace elements (lead, barium and strontium) from NEEM ice core is observed to have strongly varied with changing climate conditions. The variation in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios (also $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) linked to climatic conditions reflects changes in the source areas of dust deposited in

Greenland. The combination of Pb and Sr isotopic ratios suggests that Taklimakan and Sahara deserts were identified as the primary contributor to the Greenland dust during the LGM. This result is different from those from previous studies suggested that dominant dust sources of Greenland are Asian deserts (the Northern Chinese and Gobi deserts). It means that dust provenance could be regionally different in Greenland. From GS-5.1 to GS-3, most of the dust particles entering Greenland are similar to those of the Taklimakan desert or the equivalent of the sediment core data from the northwestern part of Africa, whereas during GS-2, the large numbers of the data are similar to those of the Gobi desert and the sediment core data from the Mediterranean Sea.

A new method for determining major ion and dust concentrations in ice cores by continuous melting and contemporaneous ion chromatographic and coulter counter analyses was developed. The reliability of analysis was confirmed by comparing the data from our method to those from previous analysis using the Styx Firn B core. Also, we traced sources of lead in snow from the central East Antarctic Plateau over the past few decades using the method of lead isotope measurement developed by this research.



V. Application Plans of R&D Results

NEEM ice core data confirmed the possibility of a long-range transport of mineral dust from Sahara desert besides Gobi desert to northwest Greenland. These data could be used as a clue to identifying changing dust sources and dust fluxes with climate change and eventually to a model simulation of these climate-related changes.

A fast ion chromatography method will be widely used to reconstruct the high-resolution records of ion and dust concentrations related to climate and environmental changes from various ice cores.

목 차

제 1 장 서론	8
제 2 장 국내외 기술개발 현황	10
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	11
제 1절 그린란드 NEEM 빙하코어에서 TIMS를 이용한 Pb와 Sr 동위원소 분석과 ICP-SFMS를 이용한 미량원소 분석	11
제 2절 북극 고위도로 유입되는 먼지의 발원지 변화와 기후변화와의 상관성 규명 ...	19
제 3절 남극 Styx 빙하코어에서 이온크로마토그래피를 이용한 수용성 이온성분 분석과 Coulter Counter를 이용한 dust 농도 분석 및 로스해 주변의 dust 플럭스 변화와 지구온난화, 남극진동, ENSO 등의 기후·환경변화와의 연관성 해석	30
제 4절 최근세 남극으로 유입되는 남의 오염원 추적	41
제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	42
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	43
제 6 장 참고문헌	44
Appendix	46

제 1 장 서론

육상에서 기원하는 광물성 먼지(mineral dust)는 기후시스템에서 중요한 위치를 차지하고 있다(IPCC 4차 보고서, 2007). 첫째로 대기에서 태양 복사의 흡수와 산란에 의한 일차적 영향과 구름의 형성과 구름양의 조절 및 적설 표층의 광화학적 특성 변화를 일으키는 이차적인 영향에 의한 지구 냉각 효과를 일으키며, 두 번째로 해양미세조류의 필수미량영양염인 철(Fe) 공급원으로서 일차생산력 증가와 biological pump 강화에 의해 대기 CO₂ 감소에 의한 기후 냉각 효과를 일으킨다. 따라서 광물성 먼지는 전체적으로 지구온난화 효과를 반감시키는 'dust feedback'을 가지고 있다. 이러한 광물성 먼지의 대기 농도 및 운반과 퇴적 과정은 기후 상태와 연관되어 있으면서 역으로 기후변화 피드백에 영향을 주기 때문에 광물성 먼지 순환의 과거, 현재, 그리고 미래에 대한 이해는 전 지구적 기후시스템 연구에서 핵심으로 간주되고 있다(Shao et al., 2011).

북반구 고위도 지역은 복사강제력의 미세한 변화에 가장 민감하게 작용하는 지역으로서 북반구 고위도 지역, 특히 북대서양의 기후변화는 전 지구적 기후변화의 'trigger'로서 작용하며 그린란드의 빙하코어의 이전 기록을 보면, 기후패턴에 따른 광물성 먼지의 농도 변화는 상호 밀접한 연관성을 보이고 있다. 즉, 빙하기 절정기에는 간빙기보다 먼지 함량이 ~100배 증가하였고, Dansgaard-Oeschger (D-O) 기후이벤트에는 ~10배의 농도 증감이 있었음을 알 수 있다(Ruth et al., 2003). 빙하기 광물성 먼지 함량을 증가시킨 메커니즘은 (1) 먼지 발원지에서 바람세기 증가와 먼지 폭풍의 빈도 증가에 따른 광물성 먼지의 대기 방출량 증가, (2) 발원지로부터 고위도까지 장거리 이동의 효율성 증가, (3) 장거리 이동 도중의 'wash-out' 감소 등으로 추정하고 있다(Ruth et al., 2003). 이러한 Dust 플럭스 증감의 메커니즘을 이해하기 위해서 광물학적 분석이나 동위원소 분석 등 다양한 프록시 분석이 이루어져 왔으나, 기존의 연구들은 빙하기/간빙기 기후상태에 따른 발원지 변화에 초점이 맞춰져 있고 기후변화와 발원지 변화의 coupling/decoupling과 같은 쟁점은 아직까지도 연구 결과가 거의 없는 상태이다. 따라서 기후상태에 따른 dust 발원지 추적뿐만 아니라 기후변화와 발원지 변화의 coupling/decoupling 상태를 평가하는 연구가 필요하다.

본 연구에서는 북극 그린란드 빙하코어를 이용하여 마지막 최대 빙하기 이후부터 홀로세 초기에 이르는 급격한 기후 전이 구간에서 dust 발원지 추적과 발원지 변화와 기후변화의 상관성 연구 및 남극 빙하코어를 이용하여 최근세의 기후·환경 변화와 dust 플럭스 변화의 상관성 연구를 수행하고자 하며, 3차년도에는 우리나라가 처음으로 국제프로그램에 참여하여 시추한 그린란드 NEEM (North Greenland Eemian Ice Drilling) 빙하코어에서 마지막 최대 빙하기 이후부터 홀로세 초기에 해당하는 빙하시료의 분석결과를 이용하여 기후 상태에 따른 dust 발원지를 찾아내고, 고해상도 기록을 이용하여 기후변화와 발원지 변화의 coupling/decoupling 및 상관성 규명을 통해 기후변화에 따른 몬순시스템 변화 등에 의한 북반구 대기 순환 변화의 민

감도를 평가하고자 한다. 또한 남반구 고위도 남빙양의 태평양/인도양 경계 해역에 위치한 로스해 주변에서 채취한 Styx 빙하코어를 활용하여 dust 플럭스에 대한 19세기 이후의 정밀 기록을 복원하고자 한다. 이를 통해 dust 플럭스 변화에 미친 환경적 요인(지구온난화와 AAO, ENSO 등)을 규명하고 dust의 장거리 운반 과정을 조절하는 로스해 해역의 대기 순환 시스템의 변화와 dust 발원지 환경변화 등의 과거 기록 복원을 시도하고자 한다.



제 2 장 국내외 기술개발 현황

Dust 플럭스 증감 메커니즘은 농도만으로는 설명하기 어렵기 때문에 그 동안 광물학적 분석이나 동위원소 분석 등 다양한 프록시를 활용하여 광물성 먼지의 발원지를 추적하려는 연구가 시도되었다(Maggi, 1997; Biscaye et al., 1997; Burton et al., 2007). 하지만, 북극해 유입 dust의 발원지에 대한 논란이 계속되고 있는 바, 빙기에는 타클리마칸(Taklimakan) 사막과 내몽골의 고비(Gobi)사막 등 아시아 지역의 사막들을 발원지로 지목하고 있으나(Maggi, 1997; Biscaye et al., 1997; Burton et al., 2007), 간빙기에는 아시아의 사막(Biscaye et al., 1997; Bory et al., 2002), 사하라사막 (Lupker et al., 2010), 북미의 사막(Donarummo et al., 2003), 그리고 그린란드 인근 지역(Burton et al., 2007) 등 다양한 지역을 발원지로 지목하고 있다. 최근에는 간빙기의 dust 발원지로서 아이슬란드의 빙하퇴적물을 지목하는 연구결과도 발표되고 있다(Prospero et al., 2012). 또한 광물성 먼지의 기원에 관한 기존의 연구들은 빙하기/간빙기 기후상태에 따른 발원지 변화에 초점이 맞춰져 있고 기후변화와 발원지 변화의 coupling/decoupling과 같은 쟁점은 아직까지도 연구 결과가 거의 없는 상태이다.

남반구의 대표적인 dust 발원지는 남미 파타고니아 지역과 호주의 사막으로서, 남극반도의 James Ross Island 빙하코어에서는 20세기 이후 남반구의 평균기온이 약 1°C 증가하면서 남미 파타고니아와 아르헨티나 북부 지역의 사막화 확대로 남극반도 북단의 dust 플럭스가 두 배 증가한 기록이 복원되었다(McConnell et al., 2007). 남극대륙의 타 지역에서 20세기 중반 이후 dust 플럭스의 증가 또는 감소 패턴에 대한 빙설 기록이 복원되었고, Mount Johns 지역에서는 dust 플럭스가 감소하며 그 요인으로 오존 감소가 제시되었다(Cataldo et al., 2013). 그 밖의 지역에서는 dust 플럭스가 증가하고 있고 남극 순환류와 바람세기 증가 및 남극진동(AAO, Antarctic oscillation) 또는 ENSO (El Niño-Southern Oscillation) (Yan et al., 2005) 등 다양한 환경적 변수와의 연관성을 제시하고 있다. 하지만 상기한 연구들은 빙하코어의 dust 프록시로서 미량원소인 Al (McConnell et al., 2007) 또는 수용성 이온성분인 nss-Ca²⁺ (Yan et al., 2005; Cataldo et al., 2013)를 이용하고 있으나 nss-Ca²⁺의 경우 해염 기원이 다량 함유되어 있으며(Sala et al., 2008), carbonate 성분의 dust만을 반영하기 때문에(Lambert et al., 2011), dust 플럭스를 보다 세밀하게 연구하기 위해서는 미량원소와 수용성 이온성분 등 다양한 dust 프록시(Al, Ba, Fe, Si, nss-Ca²⁺) 기록을 복원하는 것이 필요하다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 그린란드 NEEM 빙하코어에서 TIMS를 이용한 Pb와 Sr 동위원소 분석과 ICP-SFMS를 이용한 미량원소 분석

고해상도의 시료 분석을 위하여 23개의 NEEM 심부빙하코어 시료의 외부오염제거 전처리를 실시하였다. 안정적인 외부오염제거를 위해 1 mm 두께로 시료외곽을 3회 반복하여 제거하였다(1st, 2nd, 3rd layer). 시료의 절삭도구는 염산과 질산으로 세척한 세라믹 칼(ceramic knives)을 이용하였고 한 개의 층을 절삭한 뒤에는 다른 칼로 교체 사용하여 세라믹 칼에 의한 오염을 최소화하였다. NEEM 빙하코어 시료의 외부오염 전처리 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1. NEEM 빙하코어 외부오염 전처리 결과 (총 23개 시료).

Bag Number	Depth_top (m)	Age (years b2k)	Appx. d ¹⁸ O	1st-layer*	2nd-layer (125ml LDPE)*	3rd-layer (125ml LDPE)*	Inner-core (1L LDPE)*
2570	1413.15	11543	-36.60	943	944	733	734
2590	1424.15	11932	-41.54	941	942	638	640
2630	1446.15	12955	-38.25	631	635	633	637
2650	1457.15	13411	-38.76	519	613	522	619
2670	1468.15	13842	-39.05	490	497	542	544
2690	1479.15	14308	-37.13	604	612	731	732
2710	1490.15	14737	-42.47	488	538	729	730
2727	1501.15	15568	-43.21	479	480	727	728
2750	1512.15	16427	-41.62	13	14	632	726
2790	1534.15	18124	-42.77	655	719	651	653
2810	1545.15	18911	-42.36	624	641	646	650
2830	1556.15	19771	-41.63	622	623	532	630
2840	1561.65	20198	-42.79	515	516	534	536
2860	1572.65	21087	-43.68	945	946	642	644
2880	1583.65	22082	-43.27	943	944	638	640
2890	1589.15	22578	-42.05	941	942	633	637
2911	1600.70	23587	-44.25	519	522	613	619
2930	1611.15	24739	-42.71	490	497	544	542
2950	1622.15	26028	-44.19	631	635	733	734
2970	1633.15	27144	-41.29	604	612	731	732
2990	1644.15	28068	-44.00	479	538	632	730
3011	1655.70	29021	-44.58	480	488	728	729
3030	1666.15	30200	-43.06	13	14	726	727

* 각 layer에 나와 있는 숫자는 Bottle 번호임.

납(Pb)과 스트론튬(Sr) 동위원소 분석은 극지연구소에서 보유하고 있는 TIMS (thermal ionization mass spectrometry)를 이용하였다. 분석방법은 본 연구의 1, 2차년도에 독자적으로 확보한 분석 기술을 활용하여 수행하였으며 분석기술의 검증은 원소별로 각각 동위원소 표준 물질인 SRM 981과 SRM 987을 이용하였다. 납 안정동위원소 분석을 위해 얼어 있는 상태의 시료를 녹인 뒤에 15 ml Teflon beaker로 옮겨 담고 질산, 불산, 인산을 첨가하여 시료내의 납을 용출하였다. Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS)를 이용한 정량분석을 위하여 같은 시료를 하나 더 준비하여 바륨(Ba) 정량을 위한 ^{137}Ba spike와 납 정량을 위한 ^{204}Pb enriched spike를 첨가한 후 후 80°C 의 plate에서 건조하였다. 건조된 시료는 활성화제인 si-gel과 혼합하여 Re filament에 로딩하여 TIMS에 장착하였고, 납 안정동위원소 비 분석을 먼저 진행한 후 납과 바륨 정량을 위한 시료를 분석하였다.

스트론튬 동위원소는 dust 입자 크기에 따른 fractionation 효과 (Chen et al., 2007, Wu et al., 2010)가 크고, soluble과 insoluble 형태에 따라 그 값의 차이가 크다고 알려져 있다(Lupker et al., 2010). 본 연구에서도 전처리 방법을 달리하여 비교해본 결과 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 달라지는 것을 확인할 수 있었다(그림 1). 이에 따라 스트론튬 동위원소를 위해서 약 10 ml의 시료를 원심분리하여 먼지입자만을 분리한 뒤 질산과 불산으로 용출하여 분석에 이용하였다. 또한 루비듐(Rb)의 간섭효과 제거를 위해 Sr-spec resin을 이용하여 column에 통과시켜 스트론튬을 분리한 뒤 TaO와 혼합하여 Re filament에 로딩하여 분석하였다.

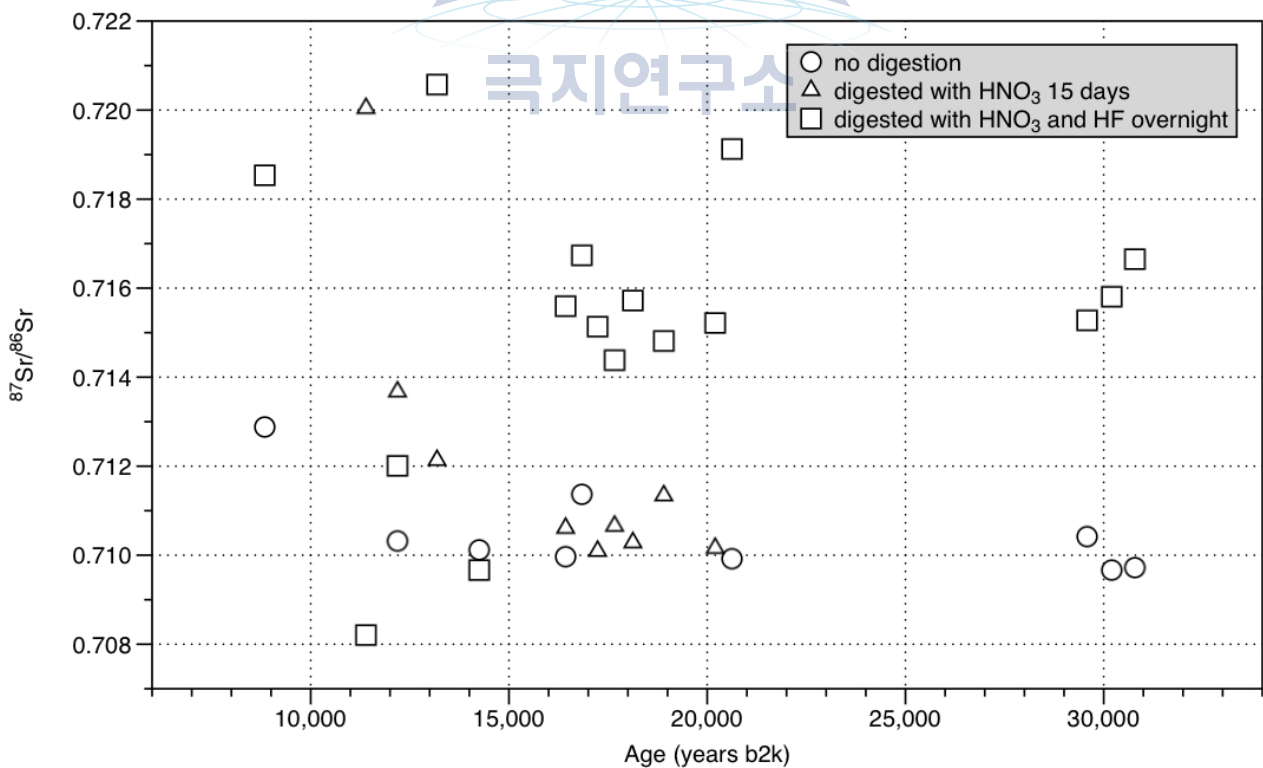


그림 1. 전처리 방법에 따른 스트론튬 동위원소 비 변화.

극미량원소 분석은 ICP-SFMS (inductively coupled plasma sector field spectrometer)를 이용하였다. 분석시료는 약 5ml의 시료를 분취한 뒤 원액질산을 첨가하여 최종적으로 질산농도가 1%가 되도록 하였다.

본 연구에서 분석한 모든 프록시 결과는 표 2에 나타내었다.



표 2. NEEM 빙하코어 시료의 TIMS와 ICP-SFMS 분석 결과

Bag No.	Depth_top (m)	Age (years b2k)	Period	Appx.d ¹⁸ O	ICP Pb conc. (ppt)	ICP Ba conc. (ppt)	ICP Sr conc. (ppt)	TIMS Pb conc. (ppt)	TIMS Ba conc. (ppt)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	U	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	U
2211	1215.50	8056	Holocene	-34.43	24.4	34.7	83.5	15.2	27.0	1.153	0.007	2.429	0.013	17.435	0.377	0.71153	0.00024
2241	1232.00	8266	Holocene	-36.03	1.7	30.0	63.0	2.3	68.2	1.179	0.004	2.456	0.007	18.024	0.212	0.70838	0.00006
2280	1253.45	8538	Holocene	-34.83	6.2	91.3	57.9	3.3	75.9	1.201	0.007	2.491	0.013	18.776	0.194	0.71260	0.00017
2310	1269.95	8760	Holocene	-34.49	4.5	59.6	92.7	2.7	53.9	1.172	0.002	2.452	0.005	18.223	0.109	0.71444	0.00045
2320	1275.45	8840	Holocene	-35.22	1.5	28.2	40.1	2.1	42.7	1.205	0.004	2.466	0.004	18.778	0.199	0.71854	0.00032
2330	1280.95	8920	Holocene	-34.17	1.4	17.7	35.5	3.1	42.6	1.201	0.003	2.481	0.006	18.635	0.307	0.70805	0.00005
2360	1297.45	9166	Holocene	-34.47	1.6	62.6	31.3	2.0	30.8	1.197	0.002	2.453	0.003	18.581	0.085	0.71224	0.00041
2378	1307.35	9328	Holocene	-35.19	1.9	35.3	60.7	1.9	55.5	1.201	0.002	2.463	0.004	18.749	0.115	0.70824	0.00012
2391	1314.50	9442	Holocene	-34.83	0.9	16.6	30.0	1.6	33.3	1.196	0.003	2.461	0.006	18.399	0.166	0.70907	0.00020
2400	1319.45	9525	Holocene	-34.66	0.7	22.9	32.5	1.3	24.2	1.200	0.003	2.493	0.007	18.482	0.206	0.71560	0.00024
2408	1323.85	9603	Holocene	-35.13	1.4	30.6	55.4	1.7	53.3	1.214	0.002	2.459	0.003	18.883	0.076	0.71800	0.00056
2420	1330.45	9715	Holocene	-34.62	1.8	33.8	54.6	1.6	35.5	1.193	0.002	2.467	0.004	17.463	0.112	0.71000	0.00008
2431	1336.50	9819	Holocene	-35.12	3.0	27.3	43.8	1.5	41.9	1.197	0.005	2.470	0.012	18.207	0.187	0.71517	0.00047
2440	1341.45	9910	Holocene	-35.26	2.4	51.0	58.6	1.9	38.5	1.191	0.001	2.461	0.004	18.586	0.106	0.70824	0.00004
2450	1346.95	10015	Holocene	-34.94	4.6	55.0	119.0	5.8	62.2	1.200	0.001	2.476	0.003	18.640	0.113	0.70970	0.00044
2461	1353.00	10133	Holocene	-35.45	4.9	41.0	58.0	4.7	63.7	1.208	0.004	2.484	0.008	18.770	0.165	0.71357	0.00033
2470	1357.95	10228	Holocene	-35.93	1.8	23.3	59.2	2.1	39.4	1.198	0.008	2.486	0.017	19.192	0.350	0.71889	0.00019

Bag No.	Depth_top (m)	Age (years b2k)	Period	Appx.d ¹⁸ O	ICP Pb conc. (ppt)	ICP Ba conc. (ppt)	ICP Sr conc. (ppt)	TIMS Pb conc. (ppt)	TIMS Ba conc. (ppt)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	U	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	U
2479	1362.90	10327	Holocene	-36.01	17.0	66.1	87.4	2.2	62.9	1.189	0.004	2.467	0.005	18.521	0.136	0.70994	0.00014
2491	1369.50	10472	Holocene	-35.53	1.2	12.8	35.2	1.6	26.5	1.160	0.003	2.436	0.004	17.934	0.124	0.71019	0.00051
2511	1380.50	10715	Holocene	-36.05	4.6	58.7	91.2	3.3	100.4	1.194	0.002	2.469	0.004	18.504	0.100	0.70782	0.00006
2520	1385.45	10830	Holocene	-36.59	3.3	28.2	51.9	7.1	66.9	1.171	0.002	2.454	0.004	18.203	0.111	0.71533	0.00032
2531	1391.50	10979	Holocene	-38.01	2.1	24.3	46.7	1.9	29.3	1.186	0.002	2.466	0.003	18.430	0.108	0.70769	0.00007
2540	1396.45	11105	Holocene	-37.11	2.2	23.6	61.6	2.0	33.3	1.204	0.003	2.481	0.006	18.695	0.192	0.70793	0.00027
2560	1407.65	11389	Holocene	-37.11	2.6	103.6	70.9	2.4	94.4	1.208	0.002	2.489	0.004	18.818	0.116	0.70820	0.00021
2570	1413.15	11543	Holocene	-36.60	4.0	57.7	83.4	2.9	63.2	1.182	0.002	2.457	0.005	18.123	0.149	0.71526	0.00046
2590	1424.15	11932	YD (GS-1)	-41.54	34.0	515.4	966.6	18.8	562.6	1.198	0.005	2.483	0.009	18.694	0.148	0.71194	0.00007
2600	1429.65	12189	YD (GS-1)	-41.40	30.9	647.2	825.8	19.0	696.3	1.208	0.003	2.489	0.003	18.901	0.131	0.71201	0.00034
2620	1440.65	12710	YD (GS-1)	-41.95	39.2	834.7	913.9	26.8	967.1	1.218	0.002	2.497	0.003	19.011	0.106	0.71205	0.00002
2630	1446.15	12955	BA (GI-1)	-38.25	10.1	223.0	204.6	7.2	264.6	1.218	0.002	2.490	0.006	18.555	0.105	0.71158	0.00006
2640	1451.65	13186	BA (GI-1)	-40.08	18.2	365.1	357.5	10.6	406.3	1.208	0.003	2.492	0.006	19.000	0.271	0.72057	0.00014
2650	1457.15	13411	BA (GI-1)	-38.76	8.8	122.0	204.0	5.8	169.9	1.195	0.003	2.477	0.005	18.391	0.164	0.70902	0.00031
2659	1462.65	13625	BA (GI-1)	-39.64	13.4	271.0	279.7	12.8	279.8	1.209	0.003	2.484	0.003	18.688	0.114	0.70918	0.00018
2670	1468.15	13842	BA (GI-1)	-39.05	11.3	189.4	523.2	7.8	201.7	1.198	0.002	2.477	0.004	18.592	0.277	0.71341	0.00024
2678	1472.55	14247	BA (GI-1)	-38.42	16.7	281.3	375.9	9.1	296.4	1.203	0.002	2.483	0.005	18.684	0.069	0.70966	0.00003
2690	1479.15	14308	BA (GI-1)	-37.13	7.5	131.9	159.3	5.0	149.1	1.195	0.003	2.477	0.006	18.462	0.179	0.70901	0.00005
2700	1484.65	14551	BA (GI-1)	-36.14	9.4	146.6	203.1	5.0	130.1	1.199	0.004	2.486	0.004	18.570	0.140	0.70881	0.00005

Bag No.	Depth_top (m)	Age (years b2k)	Period	Appx.d ¹⁸ O	ICP Pb conc. (ppt)	ICP Ba conc. (ppt)	ICP Sr conc. (ppt)	TIMS Pb conc. (ppt)	TIMS Ba conc. (ppt)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	U	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	U
2710	1490.15	14737	LGM (GS-2)	-42.47	42.9	785.1	940.8	25.5	920.6	1.207	0.003	2.483	0.006	18.777	0.174	0.71567	0.00008
2720	1495.65	15133	LGM (GS-2)	-40.12	126.4	2270.1	3093.3	53.2	1718.1	1.196	0.002	2.489	0.018	18.361	0.129	0.71721	0.00022
2727	1501.15	15568	LGM (GS-2)	-43.21	79.8	1480.2	1591.8	57.9	1682.7	1.199	0.008	2.481	0.012	18.828	0.546	0.71397	0.00008
2740	1506.65	15999	LGM (GS-2)	-41.94	61.9	1352.2	1316.3	30.1	1419.2	1.202	0.007	2.499	0.009	18.641	0.536	0.71795	0.00021
2750	1512.15	16427	LGM (GS-2)	-41.62	94.6	1906.3	1614.3	57.7	2361.5	1.206	0.006	2.489	0.010	18.523	0.227	0.71560	0.00005
2760	1517.65	16834	LGM (GS-2)	-40.64	164.0	3618.0	2777.2	100.5	4772.5	1.199	0.003	2.479	0.006	18.541	0.266	0.71674	0.00004
2770	1523.15	17240	LGM (GS-2)	-41.24	96.4	2188.7	1984.3	138.6	3499.4	1.207	0.002	2.488	0.007	18.699	0.195	0.71513	0.00002
2780	1528.65	17666	LGM (GS-2)	-40.89	86.9	2162.2	1677.5	54.1	2781.2	1.200	0.003	2.488	0.009	18.682	0.338	0.71438	0.00007
2790	1534.15	18124	LGM (GS-2)	-42.77	138.2	2762.6	2325.5	82.3	3306.2	1.208	0.003	2.490	0.010	18.776	0.245	0.71572	0.00004
2800	1539.65	18498	LGM (GS-2)	-40.04	127.1	2928.6	2760.4	73.1	2676.6	1.208	0.005	2.494	0.006	18.250	0.178	0.71482	0.00004
2810	1545.15	18911	LGM (GS-2)	-42.36	85.1	1865.5	1595.4	53.1	1711.3	1.205	0.003	2.486	0.003	18.743	0.152	0.71481	0.00005
2820	1550.65	19342	LGM (GS-2)	-41.28	119.5	2872.6	2208.5	74.5	2778.5	1.198	0.009	2.487	0.015	12.230	3.591	0.71491	0.00005
2830	1556.15	19771	LGM (GS-2)	-41.63	91.4	2207.1	1492.5	59.2	2526.1	1.208	0.001	2.497	0.005	18.870	0.072	0.71505	0.00004
2840	1561.65	20198	LGM (GS-2)	-42.79	145.2	3682.8	2411.1	87.4	3451.1	1.207	0.004	2.486	0.008	18.903	0.343	0.71522	0.00019

Bag No.	Depth_top (m)	Age (years b2k)	Period	Appx.d ¹⁸ O	ICP Pb conc. (ppt)	ICP Ba conc. (ppt)	ICP Sr conc. (ppt)	TIMS Pb conc. (ppt)	TIMS Ba conc. (ppt)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	U	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	U
2850	1567.15	20621	LGM (GS-2)	-41.89	139.3	2280.1	1652.6	49.0	2453.3	1.203	0.006	2.491	0.006	18.866	0.134	0.71913	0.00043
2860	1572.65	21087	LGM (GS-2)	-43.68	98.7	1784.8	1830.7	62.0	2030.6	1.202	0.005	2.496	0.009	18.766	0.335	0.71423	0.00028
2870	1578.15	21579	LGM (GS-2)	-41.02	209.4	4623.3	3127.0	119.3	5337.1	1.202	0.005	2.484	0.008	18.639	0.165	0.71875	0.00008
2880	1583.65	22082	LGM (GS-2)	-43.27	104.2	2109.3	1789.7	57.5	2120.2	1.199	0.003	2.486	0.006	18.549	0.147	0.71868	0.00021
2890	1589.15	22578	LGM (GS-2)	-42.05	110.3	2281.6	1715.6	58.5	1766.2	1.202	0.002	2.483	0.004	18.817	0.106	0.71967	0.00015
2900	1594.65	23046	LGM (GS-2)	-42.06	107.0	2169.4	2087.3	64.5	2166.0	1.188	0.003	2.466	0.005	17.753	0.123	0.71748	0.00010
2911	1600.70	23587	LGM (GS-3)	-44.25	201.5	3927.6	4175.6	95.7	3457.7	1.200	0.003	2.486	0.006	18.519	0.428	0.71808	0.00017
2920	1605.65	24145	LGM (GS-3)	-44.30	253.5	5263.2	4940.4	162.3	6518.5	1.201	0.004	2.484	0.003	19.020	0.408	0.71733	0.00006
2930	1611.15	24739	LGM (GS-3)	-42.71	167.4	3146.3	3017.5	102.3	4528.1	1.200	0.006	2.484	0.005	18.801	0.118	0.71799	0.00006
2940	1616.65	25370	LGM (GS-3)	-43.40	256.9	5207.0	4076.7	90.4	4718.4	1.200	0.006	2.484	0.012	18.102	0.230	0.71833	0.00005
2950	1622.15	26028	LGM (GS-3)	-44.19	171.5	2501.9	2661.4	92.1	3374.1	1.204	0.002	2.481	0.005	18.701	0.225	0.71525	0.00007
2960	1627.65	26575	LGM (GS-3)	-45.54	124.0	2682.0	2178.9	78.3	2898.6	1.204	0.003	2.478	0.013	18.951	0.503	0.72041	0.00021
2970	1633.15	27144	LGM (GS-3)	-41.29	112.7	2359.9	1743.2	62.4	2397.5	1.199	0.003	2.474	0.007	18.479	0.177	0.71527	0.00010
2980	1638.65	27641	GI-3	-39.39	26.5	572.1	505.5	13.7	499.3	1.198	0.006	2.474	0.011	18.527	0.250	0.70886	0.00004

Bag No.	Depth_top (m)	Age (years b2k)	Period	Appx.d ¹⁸ O	ICP Pb conc. (ppt)	ICP Ba conc. (ppt)	ICP Sr conc. (ppt)	TIMS Pb conc. (ppt)	TIMS Ba conc. (ppt)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	U	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	U
2990	1644.15	28068	GS-4	-44.00	198.8	3741.8	4095.8	104.1	3945.9	1.200	0.006	2.491	0.010	18.444	0.259	0.71750	0.00017
3002	1650.75	28691	GI-4	-40.17	19.0	383.6	423.3	12.1	417.2	1.196	0.003	2.477	0.003	18.454	0.130	0.71005	0.00016
3011	1655.70	29021	GS-5.1	-44.58	136.4	2619.0	2659.9	71.2	2437.5	1.200	0.003	2.483	0.005	18.862	0.171	0.71979	0.00049
3020	1660.65	29585	GS-5.1	-44.61	164.2	3322.0	3860.3	117.6	3923.2	1.197	0.003	2.477	0.005	18.694	0.122	0.71528	0.00004
3030	1666.15	30200	GS-5.1	-43.06	414.6	8076.0	8833.6	252.6	8679.2	1.195	0.007	2.473	0.014	17.342	1.010	0.71581	0.00004
3040	1671.65	30787	GS-5.1	-42.01	58.0	1108.3	1523.6	32.8	1139.4	1.197	0.004	2.479	0.007	18.623	0.143	0.71665	0.00011



제 2절 북극 고위도로 유입되는 먼지의 발원지 변화와 기후변화와의 상관성 규명

NEEM 빙하코어에서 복원된 극미량 원소들(납, 바륨, 스트론튬)의 농도 변화는 기후변화 프록시인 $\delta^{18}\text{O}$ 에 민감하게 반응하여 나타나고 있다(그림 2). 상대적으로 낮은 $\delta^{18}\text{O}$ 이 지시하는 추웠던 시기에는 원소들의 농도가 높게 나타나고, 높은 $\delta^{18}\text{O}$ 이 지시하는 따뜻했던 시기에는 낮은 농도 값을 보인다.

빙하코어 내에 존재하는 바륨이 모두 지각기원이라고 가정하면, 기후변화에 따른 Pb/Ba비의 변화를 통해 지각기원 이외의 납의 존재(화산 기원 등)를 확인할 수 있다. 만약 빙하코어의 납이 모두 지각으로부터 기원했다면 Pb/Ba비는 상부지각의 Pb/Ba비 값인 ~ 0.03 에 가까워야 할 것이다. NEEM 빙하코어에 기록된 Pb/Ba비를 살펴보면, 상대적으로 추웠던 시기에는 상부지각의 Pb/Ba비와 유사하게 나타나며, 상대적으로 따뜻했던 시기에는 값이 증가하는 것으로 나타났다(그림 3). 이는 추웠던 시기에는 대부분의 납이 지각면지 기원이라는 것을 의미하며, 따뜻했던 시기에는 화산기원 납 또는 다른 요인이 영향을 준 것이라고 해석할 수 있다. 또한 따뜻했던 시기에는 그린란드로 유입되는 먼지의 총량이 적어져서 지각기원 이외의 물질들의 영향이 상대적으로 높게 나타날 수도 있다는 것을 고려해야 한다.

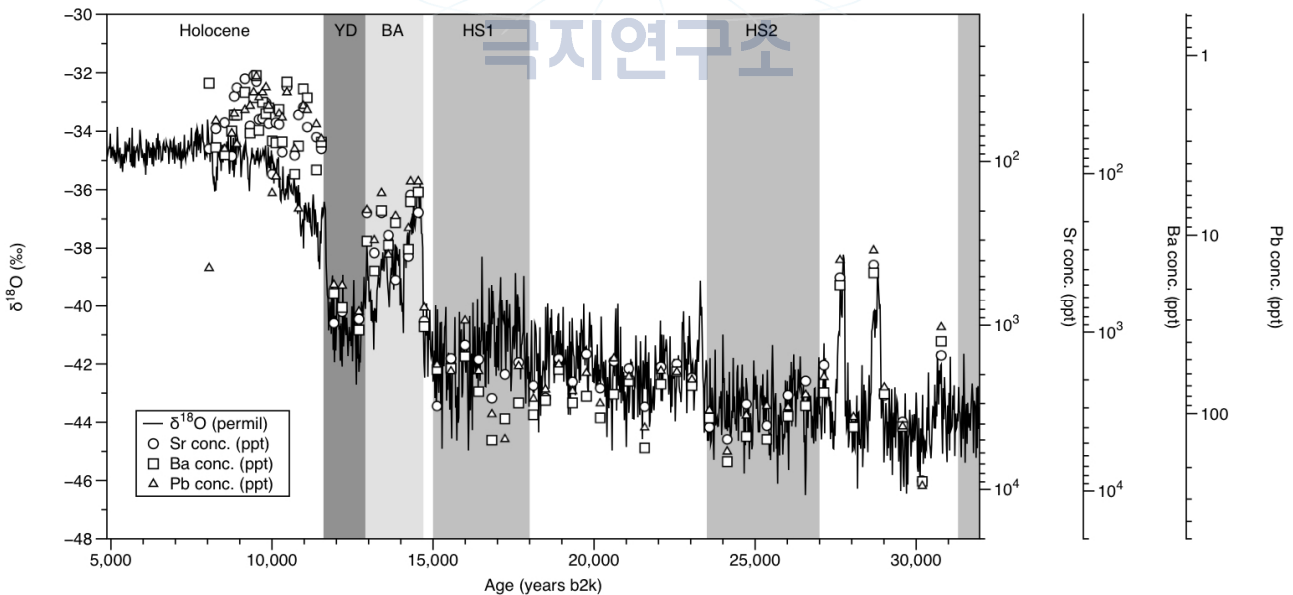


그림 2. NEEM 빙하코어에서 나타나는 기후변화와 극미량원소의 농도 변화.

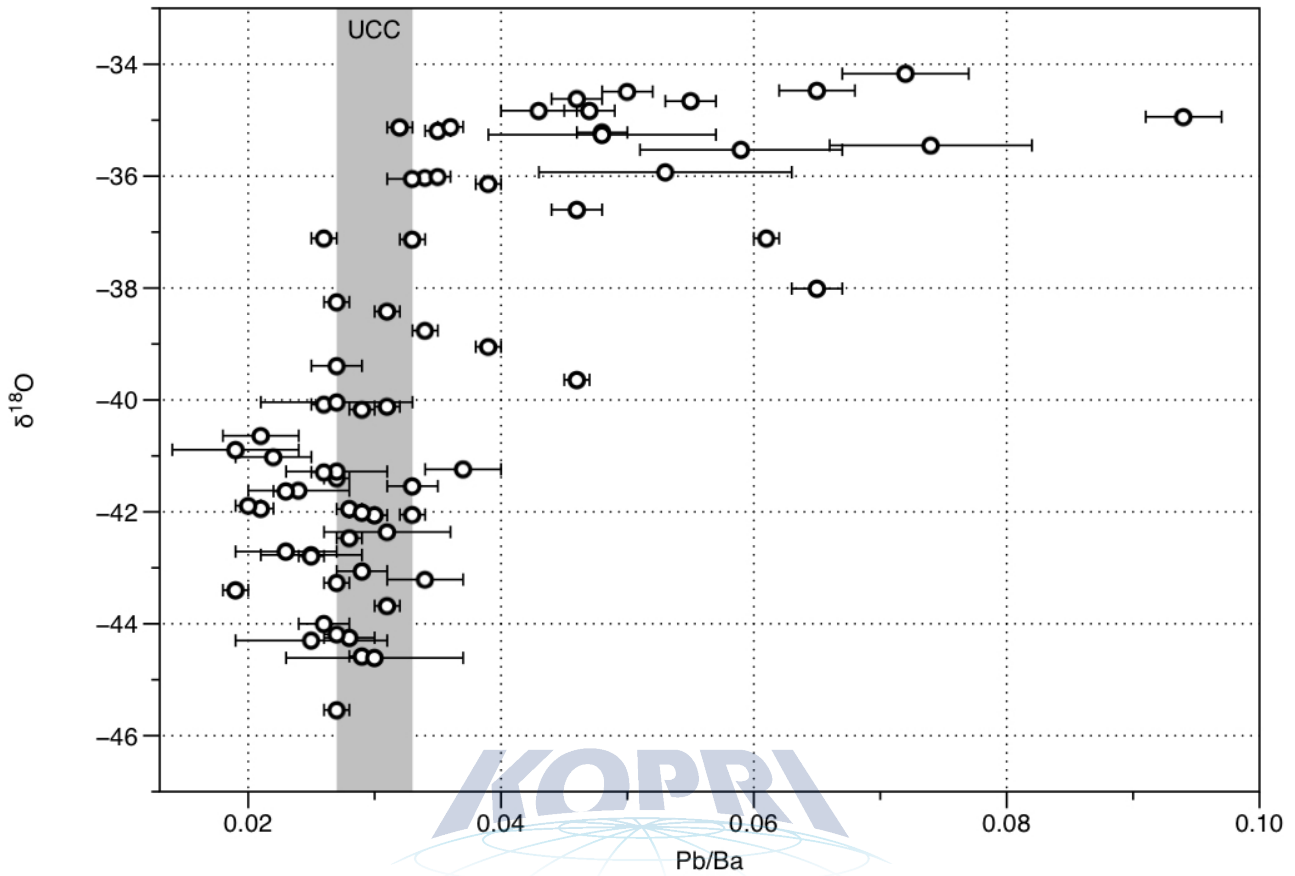


그림 3. 온도변화에 따른 Pb/Ba비. UCC는 Upper Continental Crust 값(Wedepohl, 1995; McLennan et al., 2001).

온도변화에 따른 납 농도와 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비 변화를 살펴보면, $\delta^{18}\text{O}$ 값 -40% 을 기준으로 납의 농도와 동위원소 조성이 변화하는 것을 알 수 있다. 상대적으로 추운 시기에는($\delta^{18}\text{O} < -40\%$) 높은 납 농도, 높고 안정적인 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비 값을 보이고 있으며, 따뜻했던 시기에는($\delta^{18}\text{O} > -40\%$) 낮은 납 농도, 불안정한 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비 값을 보이고 있다(그림 4). 기후변화에 따라 대기 먼지입자의 유입량에 따라 납 농도가 변화함은 물론 납 안정동위원소 조성변화가 민감하게 반응하는 것은 먼지입자의 발원지가 변화할 수 있다는 것을 의미한다.

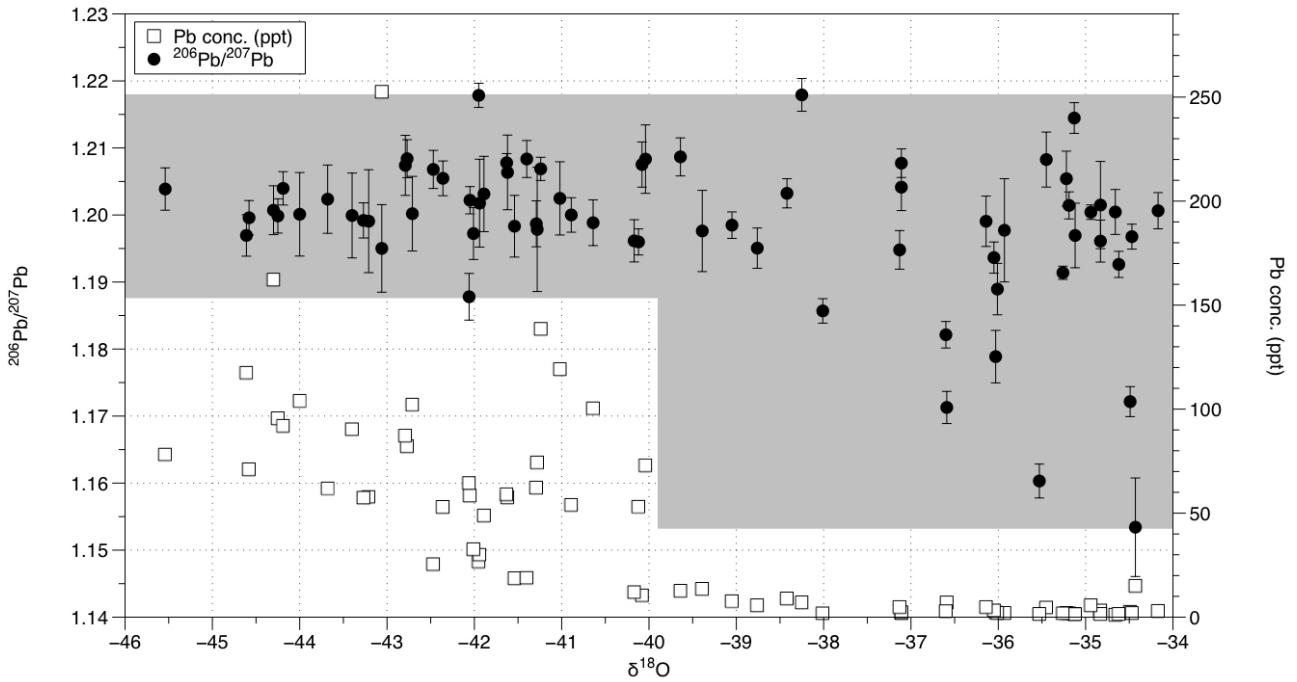


그림 4. 온도변화에 따른 납 농도와 안정동위원소 조성 변화.

NEEM 빙하코어의 납 안정동위원소 비($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$)는 그린란드 Summit에서 시추한 GRIP과 GISP2 빙하코어에서 복원한 납 안정동위원소 비와 차이를 보이고 있다(그림 5). 즉, 추웠던 시기인 지난 빙하기 동안 NEEM 빙하코어의 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비는 GRIP과 GISP2에서 분석한 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 비보다 약간 낮은 값을 보이고 있으며, 홀로세 초기에는 GRIP의 값보다 다소 높은 값을 보이고 있다. 이러한 차이는 시료의 해상도의 차이에 의한 영향이라고 사료되며 고해상도의 연구를 통해 그린란드로 유입된 먼지입자의 기원지 추적을 좀 더 정확하게 파악할 수 있을 것으로 사료된다.

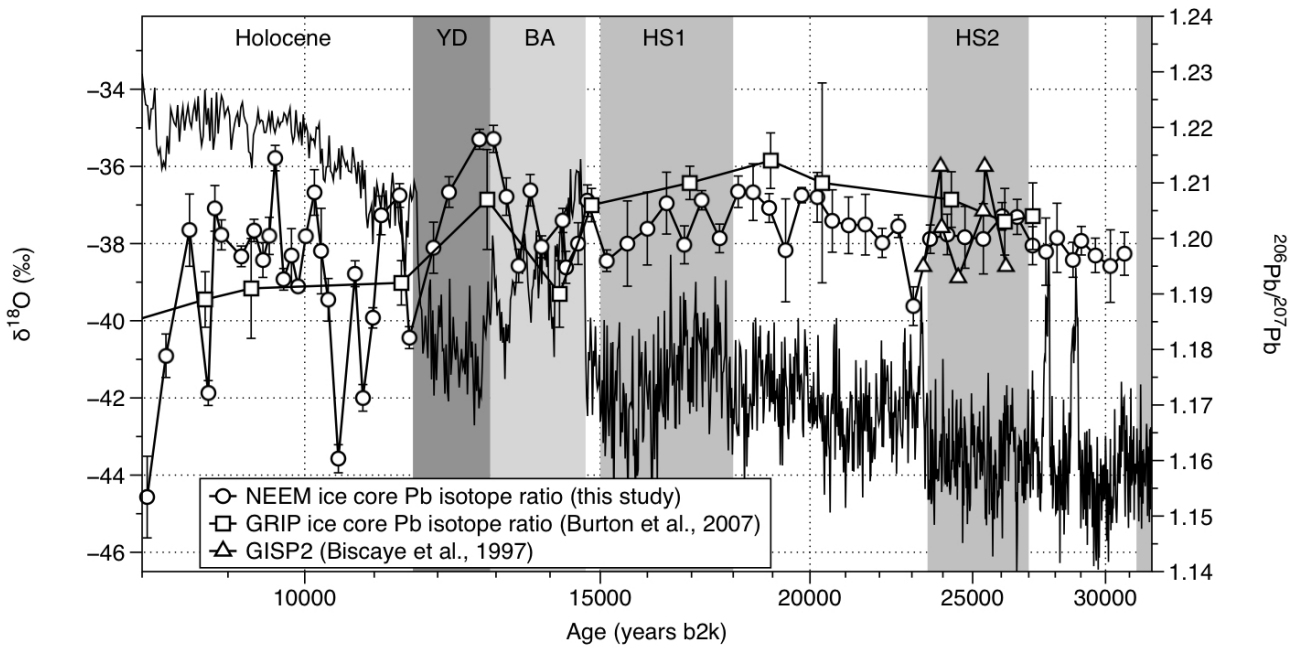


그림 5. 그린란드 빙하코어인 NEEM, GRIP, GISP2에서 각각 복원된 납 안정동위원소 비 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$)의 변화. 현재 진행 중인 NEEM 빙하코어의 자료 해상도가 이전 연구보다 훨씬 높음. GISP2의 자료는 지난 최대빙하기에 해당하는 6개 시료에서만 분석한 자료임.

스트론튬 동위원소 조성 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)의 변화를 살펴보면, 시료의 해상도에 따른 분석 값 변화가 뚜렷하게 나타난다. 그림 6의 HS2 (Heinrich Stadial 2) 기간의 data를 확인해보면, 고해상도인 NEEM과 GISP2의 시료는 값이 비슷하게 나타나고 있고, 저해상도인 GRIP의 경우 그 값이 나머지 두 빙하코어와는 차이를 보인다. GRIP과 GISP2 빙하코어의 위치가 매우 가깝고 NEEM 빙하코어는 멀리 떨어져 있는 것을 감안하면 이는 해상도의 차이에 따른 값의 변화라고 사료된다. 기후변화와의 상관성을 파악하기 위해 스트론튬 동위원소 값의 축을 거꾸로 바꿔보면(그림 7), 스트론튬 동위원소 값의 변화가 기후변화에 따라 민감하게 변하고 있음을 확인 할 수 있다.

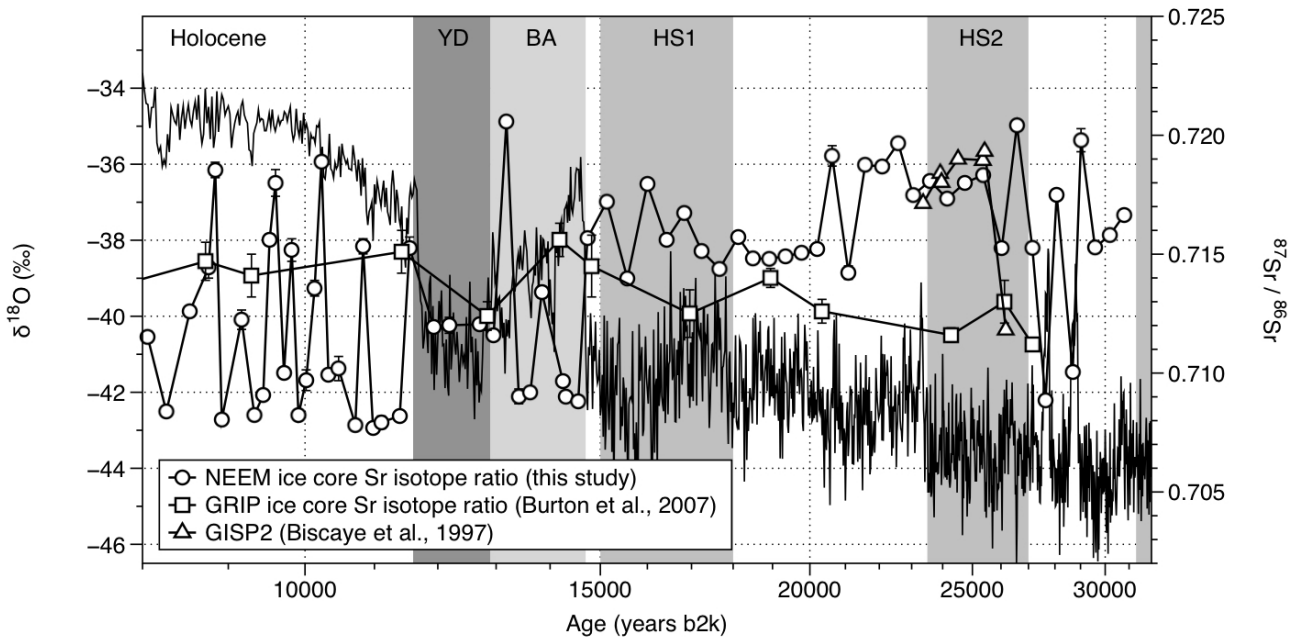


그림 6. 그린란드 빙하코어인 NEEM, GRIP, GISP2에서 각각 복원된 스트론튬 동위원소 비 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)의 변화.

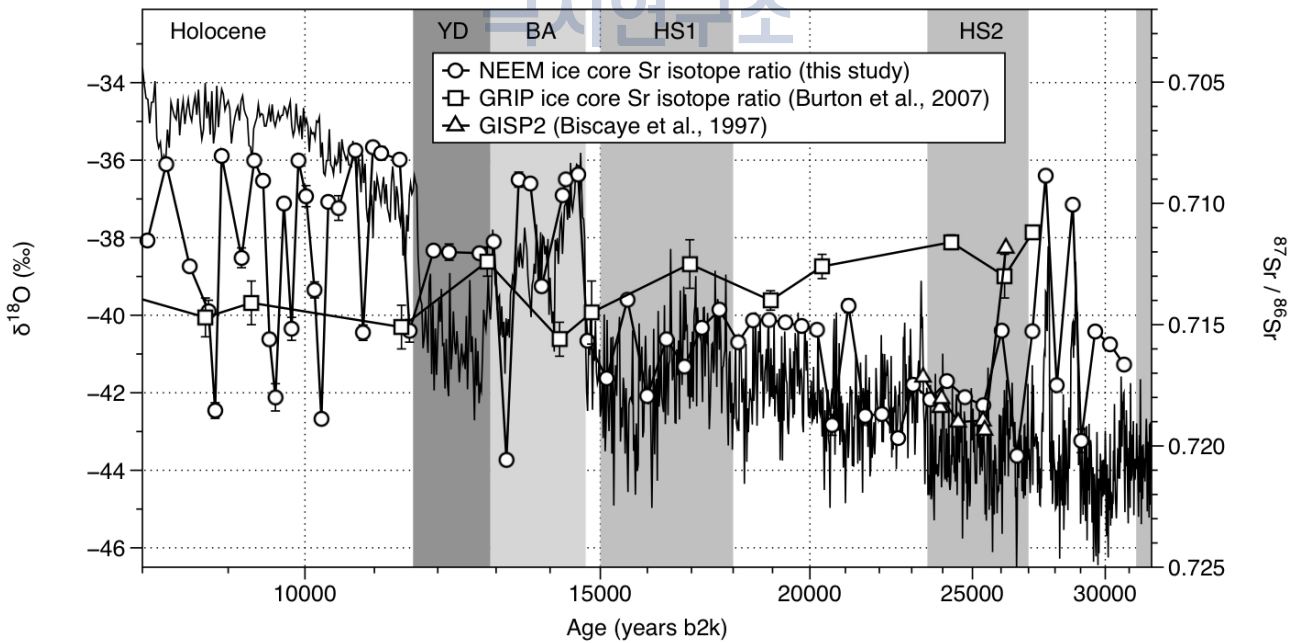


그림 7. 그린란드 빙하코어인 NEEM, GRIP, GISP2에서 각각 복원된 스트론튬 동위원소 비 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)의 변화. 그림 6에서 스트론튬 동위원소 값의 축을 반대로 하였음.

그린란드로 유입되는 먼지의 잠재적 발원지(PSAs, Potential Source Areas)는 북반구에 분포되어 있는 대부분의 사막지역을 포함하고 있다(그림 8).

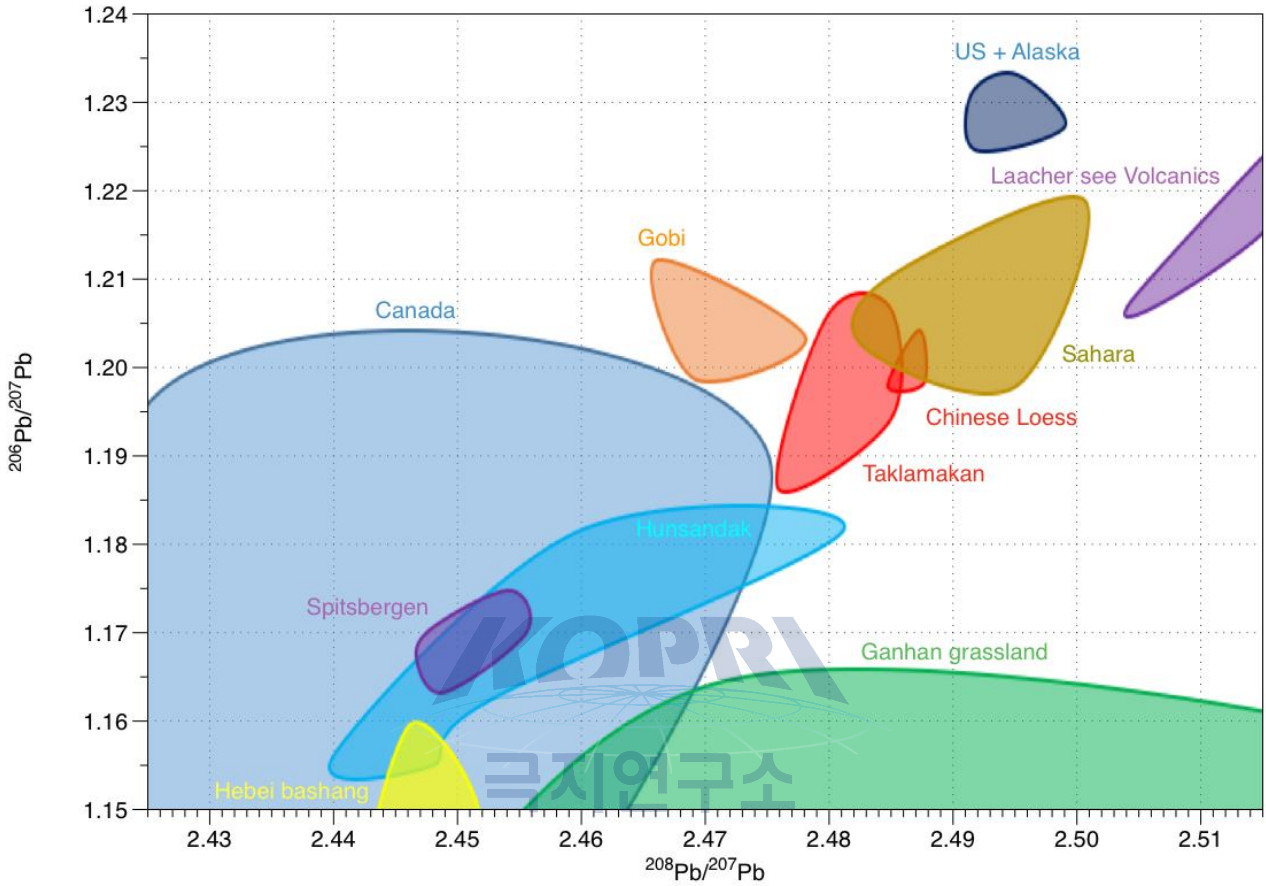


그림 8. 그린란드로 유입되는 먼지의 잠재적 발원지들의 납 안정동위원소 조성.

NEEM 빙하코어에서 분석한 납 안정동위원소 조성의 상관관계는 그린란드로 유입된 먼지의 잠재적 발원지가 다양하다는 것을 보여주고 있다. 상대적으로 추웠던 시기($\delta^{18}\text{O} < -40\text{‰}$)는 사하라사막과 타클라마칸 사막을 포함한 중국의 사막 지역으로부터 유입된 먼지입자의 납 동위원소 조성을 보여주고 있고, 상대적으로 따뜻했던 시기($\delta^{18}\text{O} > -40\text{‰}$)는 사하라의 영향을 줄어든 대신 타클라마칸 사막이나 캐나다 남동부, 또는 그린란드 인근지역인 Spitsbergen 지역을 잠재적 발원지로 지목하고 있다(그림 9).

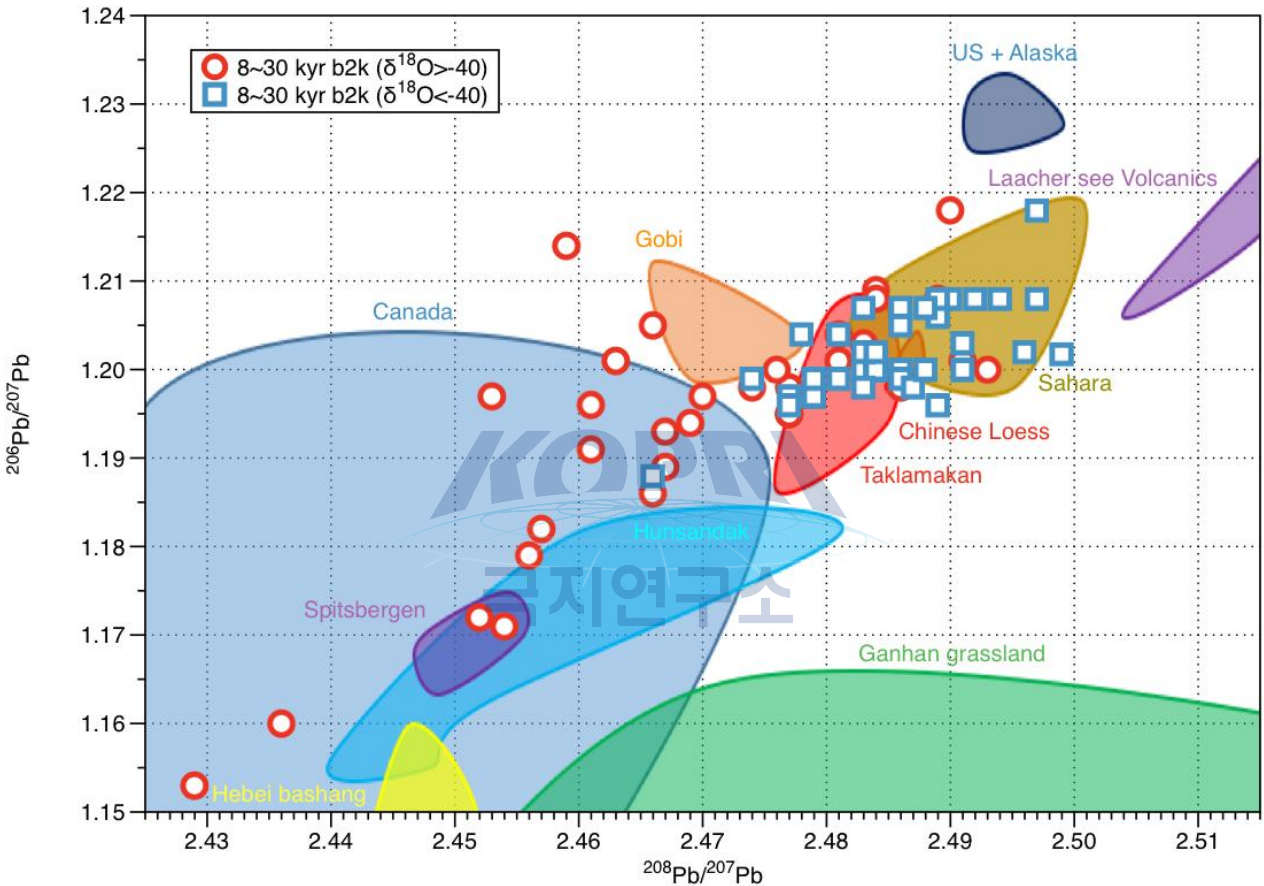


그림 9. NEEM 빙하코어에서 분석한 납 안정동위원소 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 과 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 의 상관관계와 각 PSAs의 동위원소 분포 특성 ($\delta^{18}\text{O} = -40\text{‰}$ 기준).

납 안정동위원소 조성을 지난 최대간빙기부터 홀로세 초기에 이르는 전체 분석기간을 시기별로 나누어 살펴보면, 지난 최대간빙기의 특징을 둘로 나눌 수 있다. Greenland Stadial 2 (GS-2) 기간과 GS-3의 PSA가 구분되어 진다(그림 10). GS-5.1부터 GS-3까지는 대부분의 시료가 납의 주요 기원지를 타클라마칸 사막으로 지시하고 있고, GS-2 시기에는 사하라 사막으로부터 유입된 먼지 입자가 그린란드의 주요한 납의 기원지로 분석되었다. Younger Dryas에 해당하는 3개의 시료는 타클라마칸 사막과 사하라 사막 모두의 영향을 받은 것으로 사료되며, BA에 해당하는 Greenland Interstadial-1의 경우 상대적으로 따뜻한 기후였음에도 불구하고 빙하기의 주요 먼지 기원지인 타클라마칸과 사하라의 영향을 많이 받은 것으로 사료된다. 하지만 빙하기나 YD 시기보다는 ^{208}Pb 가 depleted 되어 나타나는 것으로 봤을 때 고비사막이나 캐나다로부터 유래한 먼지입자의 영향도 일부 받았을 것으로 생각된다. 홀로세에 들어서면서 부터는 동위원소 조성이 넓게 퍼져서 다양하게 분포하게 되며 빙하기의 값보다 좀 더 depleted 되어 나타나고 있다.

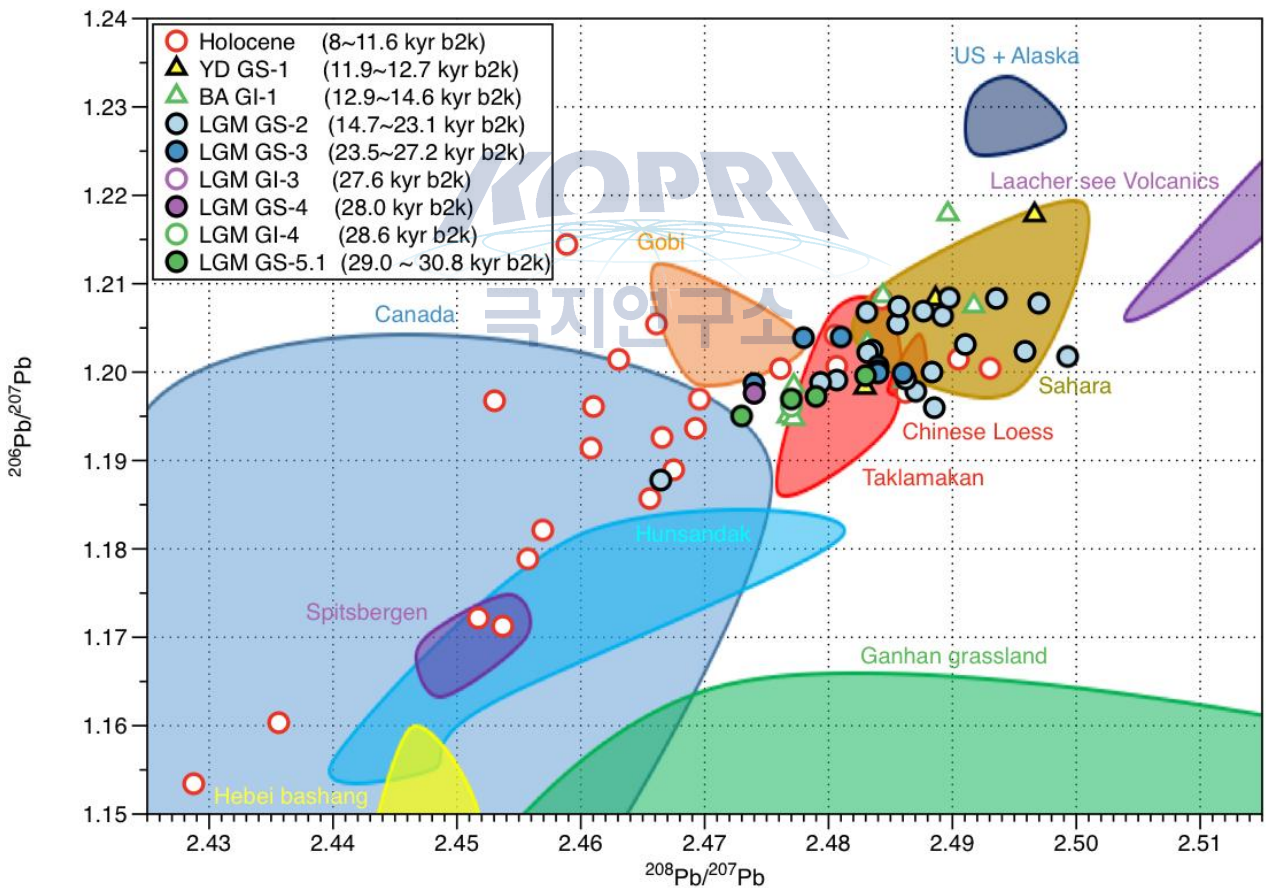


그림 10. NEEM 빙하코어에서 분석한 납 안정동위원소 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 과 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 의 상관관계와 각 PSAs의 동위원소 분포 특성 (시기별).

기존의 연구결과에서 보고된 그린란드 Summit에서 시추된 두 빙하코어(GRIP, GISP2)의 연구결과를 살펴보면 그린란드 내에서의 지역적 특징을 알아볼 수 있다(그림 11). 그린란드 Summit 지역의 주요 먼지 기원지는 고비사막이라는 기존 연구결과와는 다르게 NEEM 빙하코어의 기록은 같은 시기에 그린란드로 유입된 먼지의 주요 기원지가 타클라마칸 또는 사하라 사막으로 나타났으며 이는 그린란드 내에서도 지역적으로 먼지입자의 발원지가 다르다는 것을 의미한다. 또한 NEEM 빙하코어 분석 자료는 중앙아시아의 고비사막 이외에도 사하라사막에서 장거리 이동되는 먼지입자의 유입 가능성을 확인해주는 결과이며 이후 모델에 적용하여 좀 더 명확한 과거 먼지의 발원지 변화와 대기의 먼지 플럭스 변화를 확인할 수 있는 실마리가 될 것으로 기대된다.

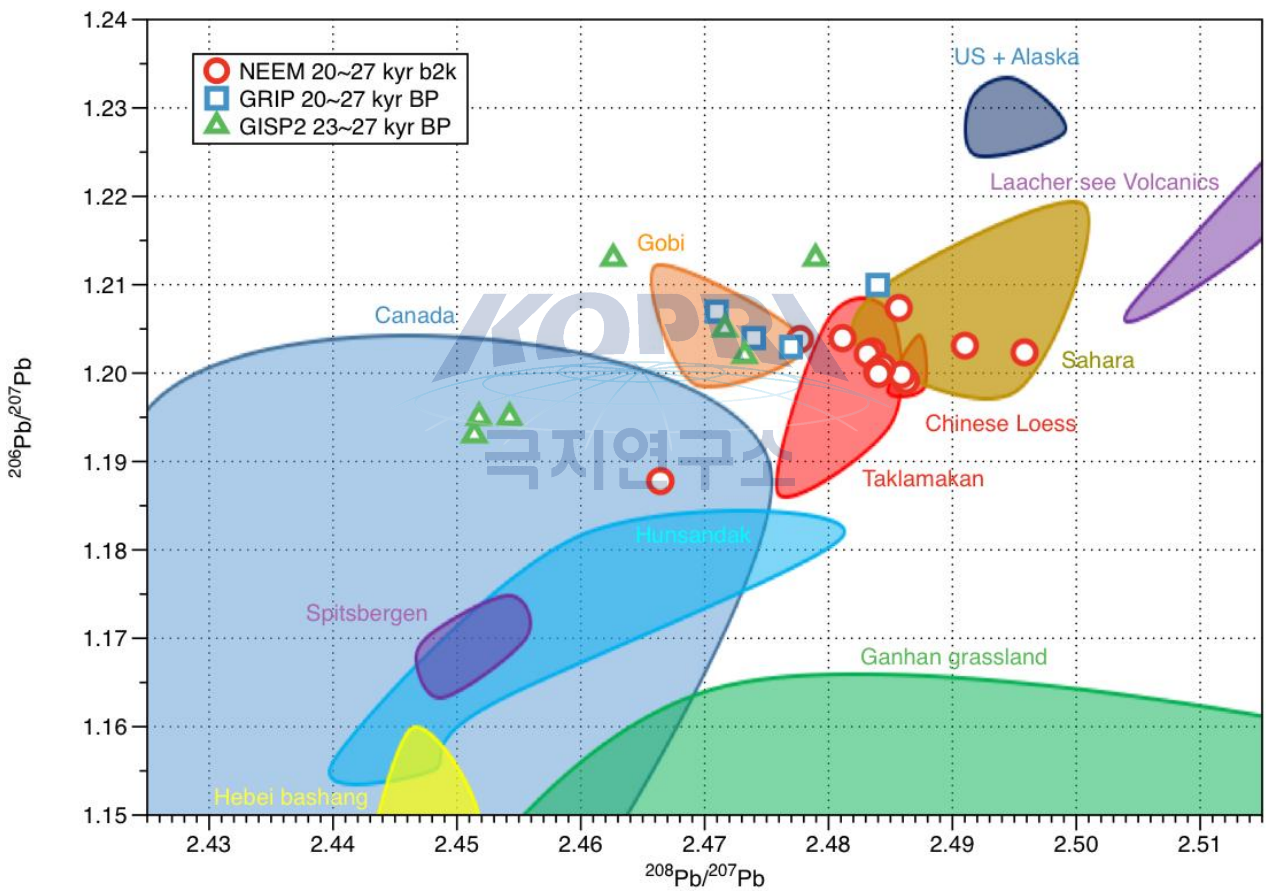


그림 11. 그린란드에서 시추된 3개의 빙하코어에서 분석된 마지막 최대 빙하기의 납 안정동위원소 조성 비교.

납 안정동위원소의 PSA와 마찬가지로 스트론튬 동위원소를 이용한 기원지 추적을 위하여 각 PSA의 스트론튬 동위원소 조성을 그림 12에 표시하였다. 스트론튬의 경우 입자의 크기에 따른 분별효과가 크기 때문에 가능한 한 입자크기에 따라 PSA의 스트론튬 동위원소 값을 다르게 표현하였고(중국의 사막), 사하라 사막의 경우 사하라 북부의 먼지입자의 영향을 받은 지중해의 퇴적물 코어 데이터와 사하라 서부 또는 무역풍의 영향을 받은 ODP 658C 퇴적물 코어 데이터를 구분하여 표시하였다. End member에 속하는 화산기원의 경우 스트론튬 동위원소 비가 가장 낮은 ~0.703 으로 나타나고 있으며, 고비사막과 지중해의 퇴적물 코어는 값이 비슷하게 나타나는 특징이 있다.

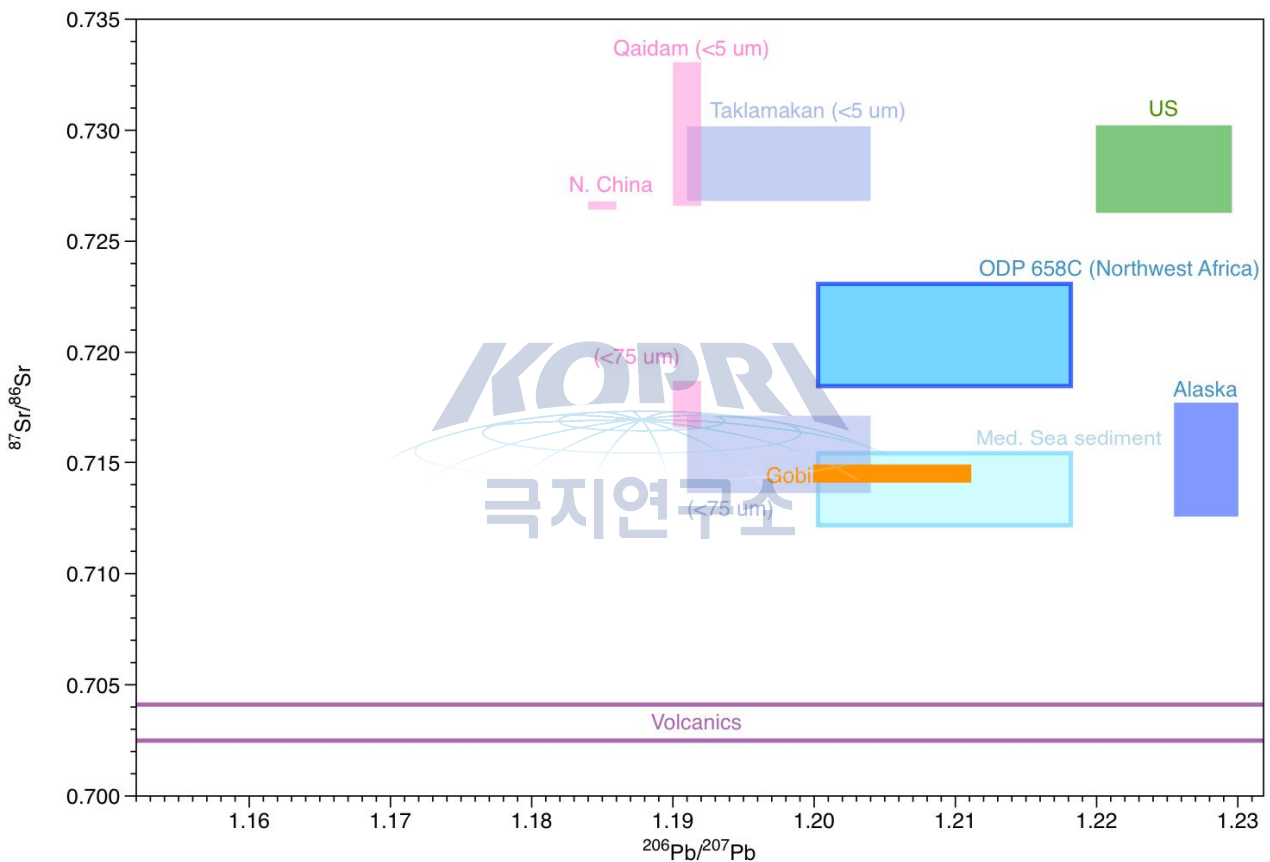


그림 12. 그린란드로 유입되는 먼지의 잠재적 발원지들의 스트론튬 안정동위원소 조성.

스트론튬 동위원소 조성과 납 안정동위원소 조성을 모두 이용하면 시기별로 잠재적 기원지의 특징이 잘 나타나는 것을 확인할 수 있다(그림 13). GS-5.1부터 GS-3까지는 그린란드로 유입되는 대부분의 먼지입자가 타클라마칸 사막 또는 아프리카 북서부의 퇴적물 코어의 데이터와 유사하게 나타나는 특징이 있다. 타클라마칸 사막의 경우 작은 5um이하의 작은 입자의 영향보다는 75um이하의 bulk 시료의 영향과 많이 중첩되어 나타나는데, NEEM 빙하코어에 포집된 먼지 입자의 크기가 평균 5um이하라는 것으로 볼 때 이는 타클라마칸 사막의 영향보다는 사하라 사막의 영향을 많이 받은 것으로 사료된다(Oyabu et al., 2015). GS-2시기에는 기존의 빙하기와 비슷한 값을 보이기도 하지만 상당수의 시료가 지중해의 퇴적물 데이터 또는 고비사막의 값과 중첩되어 나타난다. 납 안정동위원소비의 PSA 결과가 고비사막의 영향이 많이 나타나지 않은 것으로 볼 때 이는 지중해에 영향을 주는 사하라 북부 지역의 영향을 많이 받았거나 지중해를 통과하여 그린란드로 먼지가 유입된 결과라고 생각된다. YD시기에는 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 값이 약 0.712로 일정하게 나타나고 있고, 홀로세 초기에는 동위원소 조성이 넓게 퍼져있으며 depleted 되어 나타나는 특징이 있다.

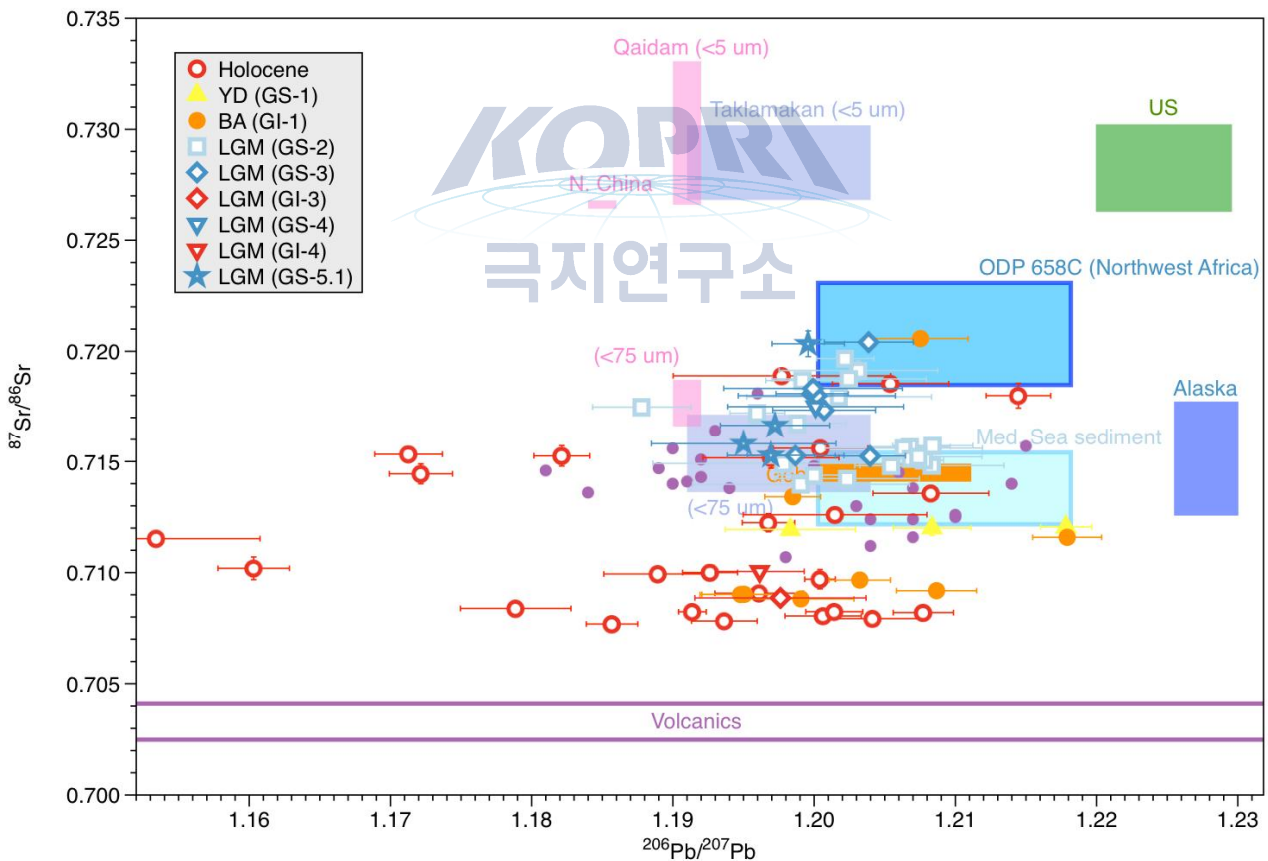


그림 13. NEEM 빙하코어에서 분석한 납 안정동위원소 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 와 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 의 상관관계와 각 PSAs의 동위원소 분포 특성 (시기별). 보라색 동그라미는 GRIP 빙하코어의 data (Burton et al., 2007).

제 3절 남극 Styx 빙하코어에서 이온크로마토그래피를 이용한 수용성 이온성분 분석과 Coulter Counter를 이용한 dust 농도 분석 및 로스해 주변의 dust 플럭스 변화와 지구온난화, 남극진동, ENSO 등의 기후·환경변화와의 연관성 해석

남극 Styx 빙하코어의 연속적인 고해상도 이온성분 자료를 확보하기 위하여 기존 표준상태 이온크로마토그래피(normal condition ion chromatography) 분석법에서 고속 이온크로마토그래피(Fast Ion Chromatography, FIC) 분석법 개발을 시도하였다. 이온크로마토그래피는 고유의 정량(quantitative)·정성(qualitative) 분석 메커니즘 특성으로 인하여 특정 이온성분을 검출하기 위해서는 일정한 정체시간(retention time, RT)이 요구된다. 기존 표준상태 이온분석법의 경우 음이온(F^- , MSA , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , PO_4^{2-}) 약 25분 그리고 양이온(Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) 약 15분의 분석 RT가 소요된다. 이러한 RT값을 감소시켜 빙하코어 용융모듈(ice core melting module)과 결합 후 연속 흐름 시스템(continuous flow analysis, CFA)을 구축할 경우 분석의 효율성이 증가할 뿐만 아니라 시료의 분석 간격(analysis interval)을 줄일 수 있어 최종적으로 빙하코어 시료의 고해상도 이온성분 자료 획득이 가능하다. 하지만 RT값을 현저하게 감소시킬 경우 분석된 이온성분 자료의 정량적·정성적 오차가 발생하여 자료의 신뢰도를 저하시킬 가능성이 있다. 따라서 정확한 분석 자료를 획득하기 위해서는 시료분석 이전에 연구목적에 맞는 RT를 설정하여 이온분석법의 검증 및 최적화가 수반되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 고속 이온크로마토그래피 분석법을 개발하기 위해 ICS-5000, ICS-2100, ICS-2000, ICS-1100 2대 총 5대 이온크로마토그래피 기기를 활용하였다. ICS-5000의 경우 하나의 기기에 음·양이온 동시분석이 가능하며, ICS-2100 과 ICS-2000의 경우 음이온 분석 그리고 ICS-1100 2대는 양이온 분석에 활용되었다. ICS-2100 과 ICS-2000 그리고 2대의 ICS-1100은 음·양이온 동시분석을 위하여 System-1 (ICS-2000(음이온분석), ICS-1100(양이온분석)) 그리고 System-2 (ICS-2100(음이온분석), ICS-1100(양이온분석))으로 재조합하여 이온성분 분석에 활용하였다. 각각의 이온분석 기기의 세부조건은 표 3에 명시하였다.(그림 14).

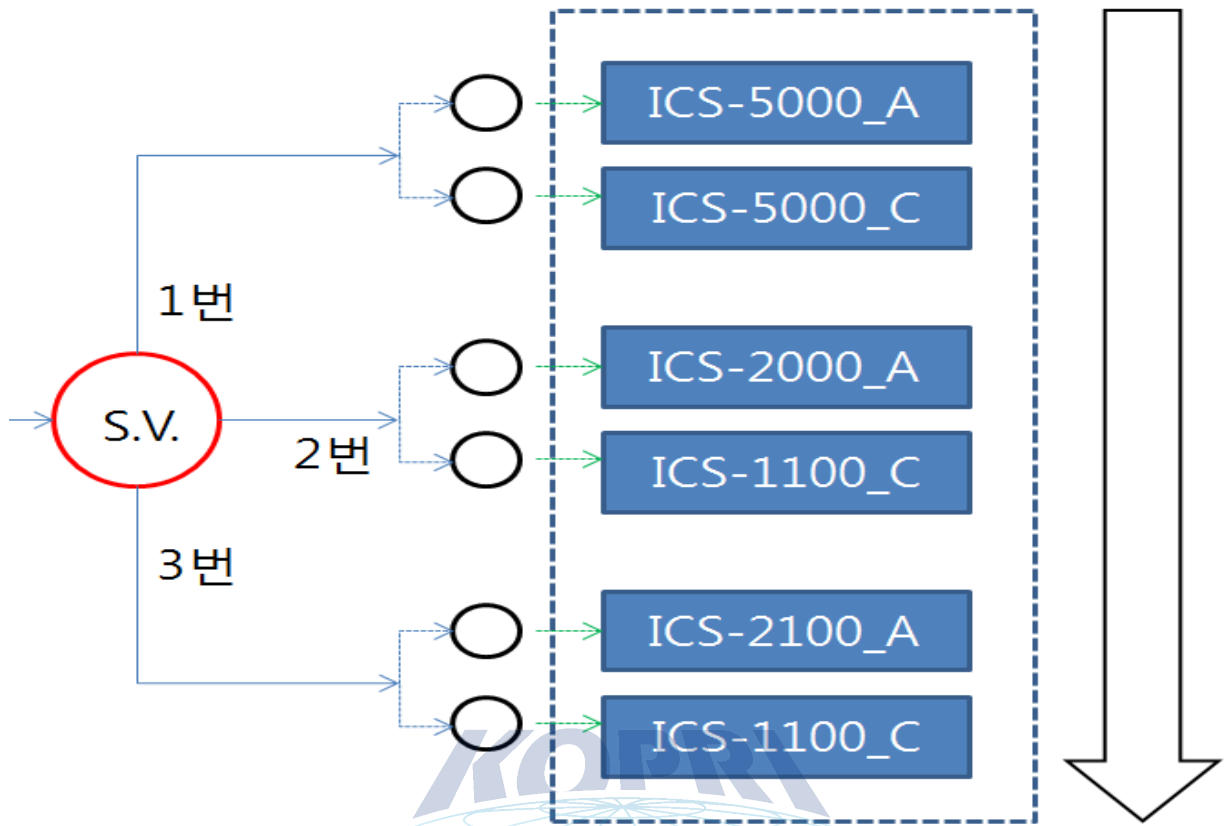


그림 14. 동시분석 음·양이온 크로마토그래피 시스템 구성도

표 3. 고속 이온크로마토그래피 음·양이온 분석 세부조건

	Anion	Cation
ICS5000		
Instrument	ICS-5000	ICS-5000
Analytical	Ion Pac AS15-5um	Ion Pac CS12A-5um
Column	(3*150 mm)	(3*150 mm)
Eluent	45-90 mM KOH, EGC (Eluent gradient)	36 mM Methanesulfonic acid (isocratic)
Flow Rate	0.90 mL/min	0.60 mL/min
Pressure	2356 psi	2032 psi
Temperature	35°C	35°C
Detection	Suppressed Conductivity	Suppressed Conductivity
Suppressor	Dionex ASRS 300 TM 2mm	Dionex CSRS 300 TM 2mm
Applied Current	64 mA	156 mA
Injection Volume	300 uL	300 uL
System-1		
Instrument	ICS-2000	ICS-1100
Analytical	Ion Pac AS15-5um	Ion Pac CS12A-5um
Column	(3*150 mm)	(3*150 mm)
Eluent	45-90 mM KOH, EGC (Eluent gradient)	34 mM Methanesulfonic acid (isocratic)
Flow Rate	0.92 mL/min	0.65 mL/min
Pressure	2665 psi	2197 psi
Temperature	35°C	35°C
Detection	Suppressed Conductivity	Suppressed Conductivity
Suppressor	Dionex ASRS 300 TM 2mm	Dionex CSRS 300 TM 2mm
Applied Current	65 mA	160 mA
Injection Volume	300 uL	300 uL
System-2		
Instrument	ICS-2100	ICS-1100
Analytical	Ion Pac AS15-5um	Ion Pac CS12A-5um
Column	(3*150 mm)	(3*150 mm)
Eluent	45-90 mM KOH, EGC (Eluent gradient)	34 mM Methanesulfonic acid (isocratic)
Flow Rate	0.92 mL/min	0.65 mL/min
Pressure	2375 psi	2167 psi
Temperature	35°C	35°C
Detection	Suppressed Conductivity	Suppressed Conductivity
Suppressor	Dionex ASRS 300 TM 2mm	Dionex CSRS 300 TM 2mm
Applied Current	65 mA	160 mA
Injection Volume	300 uL	300 uL

고속 이온크로마토그래피 분석방법의 음·양이온 검량선(calibration curve) 작성을 위하여 단일 성분의 고체 표준시약을 이용하였으며, 조제된 표준용액은 3차 증류수(Milli-q water, purity: 18.2 MΩ·cm at 25°C)로 희석하여 사용하였다. 고체 표준시약에 대한 세부사항과 표준용액의 농도범위는 표 4 그리고 표 5에 명시하였다. 분석에 활용된 모든 기기는 극지연구소 이온분석실 HPEA(High Efficiency Particulate Air) 필터가 설치된 클린부스(class-10)안에 설치 및 운용되었다(그림 15). 실험자는 방진복, 방진모, 방진 마스크, 방진화 그리고 비닐장갑을 착용하여 실험과정에서 발생할 수 있는 오염가능성을 최대한 배제하였다. 이온성분 분석에 사용된 모든 실험 용기(LDPE bottle, Pipet tip, glass flask 등)는 3차 증류수를 이용하여 2-3회 공 세척을 한 뒤 24시간 동안 증류수로 용출과정을 거쳐 1시간 초음파 세척(Sonification Cleaning at 35°C) 후 최종적으로 3차 증류수로 3회 세척 후 클린벤치(class-10)에서 건조과정을 거친 뒤 사용하였다. 분석기기에 연결되는 실험튜브(Tygon tube, PEEK tube 등)는 페데스탈 펌프(IP, ISMATEC, US)를 이용하여 3차 증류수를 24시간 동안 용출 세척(reaching washout cleaning)하여 사용하였다.

표 4. 음·양 이온 고체 표준시약 세부사항

Anion solid standard reagent					
Component	CAS no.	id.	Formula	Formula M.W.	Component M.W.
F ⁻	7681-49-4	201154-5G	NaF	41.99	18.998
MSA	2386-57-4	304506-100G	CH ₃ SO ₃ Na	118.10	95.111
Cl ⁻	7647-14-5	S9888-25G	NaCl	58.44	35.453
SO ₄ ²⁻	7757-82-6	238597-25G	Na ₂ SO ₄	142.04	96.062
NO ₃ ⁻	7631-99-4	S5506-250G	NaNO ₃	84.99	62.004
Cation solid standard reagent					
Component	CAS no.	id.	Formula	Formula M.W.	Component M.W.
Na ⁺	7647-14-5	S9888-25G	NaCl	58.44	22.989
NH ₄ ⁺	12125-02-9	326372-25G	NH ₄ Cl	53.49	18.038
K ⁺	7447-40-7	746436-500G	KCl	74.55	39.098
Mg ²⁺	7786-30-3	M8266-100G	MgCl ₂	95.21	24.305
Ca ²⁺	10043-52-4	746495-500G	CaCl ₂	110.98	40.078

표 5. 음·양이온 표준용액 농도범위 (단위: ppb)

Anion	F ⁻	MSA	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Level-1	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5
Level-2	1.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Level-3	5.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Level-4	10.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Level-5	100.0	500.0	500.0	500.0	500.0
Level-6	200.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
Cation	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Level-1	0.2	0.25	0.5	0.25	0.5
Level-2	2.0	2.5	5.0	2.5	5.0
Level-3	10.0	12.5	25.0	12.5	25.0
Level-4	20.0	25.0	50.0	25.0	50.0
Level-5	200.0	250.0	500.0	250.0	500.0
Level-6	400.0	500.0	1000.0	500.0	1000.0



그림 15. System-2, System-1 그리고 ICS-5000 기기사진

표 5의 표준용액 농도범위를 고려하여 ICS-5000, System-1 그리고 System-2의 검량선을 작성하였으며, 검량선의 농도는 낮은 농도(Level 1- 3), 중간 농도(Level 2-4), 높은 농도(Level 4-6)로 설정하였다. 그림 16은 ICS-5000의 음·양이온 표준시약 검량선 결과로 모든 이온성분이 낮은 농도, 중간 농도 그리고 높은 농도범위에 대하여 NH₄⁺(높은 농도)을 제외하고 0.99 이상(over value)의 높은 결정계수(R²)를 확인하였다. 그림 17는 System-1의 음·양이온 표준시약 검량선 결과로 음이온의 경우 R² 값이 0.95 이상, 양이온의 경우 0.97 이상을 확인하였다. 성분이 낮은 농도, 중간 농도 그리고 높은 농도에 대하여 0.99 이상의 높은 결정계수(R²)를 확인하였다. 그림 18은 System-2의 음·양이온 표준시약 검량선 결과로 음이온의 경우 R² 값이 0.98 이상, 양이온의 경우 0.92 이상을 확인하였다. ICS-5000, System-1 그리고 System-2에서 확인된 검량선 결과를 통해 도출된 농도산출 1차 방정식은 표 6, 표 7, 표 8에 작성하였다.

표 6. ICS-5000 음·양이온 농도산출 1차 방정식

Anion Calibration Equations					Cation Calibration Equations				
F ⁻	slope	intercept	Range		Na ⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0054	-0.0010	0.1	5.0	L	0.0051	-0.0015	0.2	10.0
M	0.0056	-0.0018	1.0	10.0	M	0.0054	-0.0038	2.0	20.0
H	0.0061	-0.0074	10.0	200.0	H	0.0054	0.0004	20.0	400.0
MSA	slope	intercept	Range		NH ₄ ⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0013	0.0000	0.5	25.0	L	0.0060	0.0006	0.3	12.5
M	0.0013	-0.0003	5.0	50.0	M	0.0057	0.0023	2.5	25.0
H	0.0013	-0.0031	50.0	1000.0	H	0.0023	0.1362	25.0	500.0
Cl ⁻	slope	intercept	Range		K ⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0033	-0.0007	0.5	25.0	L	0.0033	-0.0027	0.5	25.0
M	0.0035	-0.0025	5.0	50.0	M	0.0036	-0.0063	5.0	50.0
H	0.0037	-0.0209	50.0	1000.0	H	0.0034	0.0150	50.0	1000.0
SO ₄ ²⁻	slope	intercept	Range		Mg ²⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0022	-0.0014	0.5	25.0	L	0.0090	-0.0040	0.3	12.5
M	0.0026	-0.0057	5.0	50.0	M	0.0096	-0.0091	2.5	25.0
H	0.0028	-0.0265	50.0	1000.0	H	0.0093	0.0187	25.0	500.0
NO ₃ ⁻	slope	intercept	Range		Ca ²⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0021	-0.0006	0.5	25.0	L	0.0060	-0.0051	0.5	25.0
M	0.0021	-0.0009	5.0	50.0	M	0.0063	-0.0113	5.0	50.0
H	0.0022	-0.0101	50.0	1000.0	H	0.0063	0.0085	50.0	1000.0

표 7. System-1 음·양이온 농도산출 1차 방정식

Anion Calibration Equations					Cation Calibration Equations				
F ⁻	slope	intercept	Range		Na ⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0049	0.0021	0.1	5.0	L	0.0039	0.0020	0.2	10.0
M	0.0046	0.0018	1.0	10.0	M	0.0041	0.0016	2.0	20.0
H	0.0048	0.0311	10.0	200.0	H	0.0047	-0.0142	20.0	400.0
MSA	slope	intercept	Range		NH ₄ ⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0010	0.0025	0.5	25.0	L	0.0045	0.0009	0.3	12.5
M	0.0009	0.0023	5.0	50.0	M	0.0044	0.0007	2.5	25.0
H	0.0010	0.0265	50.0	1000.0	H	0.0019	0.1026	25.0	500.0
Cl ⁻	slope	intercept	Range		K ⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0023	0.0030	0.5	25.0	L	0.0025	0.0004	0.5	25.0
M	0.0024	0.0006	5.0	50.0	M	0.0026	-0.0005	5.0	50.0
H	0.0029	0.0377	50.0	1000.0	H	0.0030	-0.0284	50.0	1000.0
SO ₄ ²⁻	slope	intercept	Range		Mg ²⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0016	0.0033	0.5	25.0	L	0.0072	0.0038	0.3	12.5
M	0.0017	-0.0003	5.0	50.0	M	0.0075	0.0026	2.5	25.0
H	0.0023	0.0260	50.0	1000.0	H	0.0079	-0.0252	25.0	500.0
NO ₃ ⁻	slope	intercept	Range		Ca ²⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0017	0.0050	0.5	25.0	L	0.0052	0.0198	0.5	25.0
M	0.0015	0.0045	5.0	50.0	M	0.0056	0.0132	5.0	50.0
H	0.0017	0.0306	50.0	1000.0	H	0.0057	-0.0103	50.0	1000.0

표 8. System-2 음·양이온 농도산출 1차 방정식

Anion Calibration Equations					Cation Calibration Equations				
F ⁻	slope	intercept	Range		Na ⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0063	-0.0005	0.1	5.0	L	0.0038	0.0012	0.2	10.0
M	0.0051	0.0022	1.0	10.0	M	0.0039	0.0005	2.0	20.0
H	0.0056	0.0013	10.0	200.0	H	0.0046	-0.0168	20.0	400.0
MSA	slope	intercept	Range		NH ₄ ⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0012	-0.0004	0.5	25.0	L	0.0042	0.0015	0.3	12.5
M	0.0011	0.0011	5.0	50.0	M	0.0040	0.0024	2.5	25.0
H	0.0011	-0.0001	50.0	1000.0	H	0.0018	0.0933	25.0	500.0
Cl ⁻	slope	intercept	Range		K ⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0033	-0.0016	0.5	25.0	L	0.0052	0.0297	0.5	25.0
M	0.0029	0.0032	5.0	50.0	M	0.0042	0.0539	5.0	50.0
H	0.0031	-0.0221	50.0	1000.0	H	0.0029	0.1067	50.0	1000.0
SO ₄ ²⁻	slope	intercept	Range		Mg ²⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0020	-0.0024	0.5	25.0	L	0.0064	-0.0001	0.3	12.5
M	0.0021	-0.0041	5.0	50.0	M	0.0068	-0.0037	2.5	25.0
H	0.0024	-0.0281	50.0	1000.0	H	0.0077	-0.0388	25.0	500.0
NO ₃ ⁻	slope	intercept	Range		Ca ²⁺	slope	intercept	Range	
L	0.0017	-0.0008	0.5	25.0	L	0.0051	0.0177	0.5	25.0
M	0.0016	0.0003	5.0	50.0	M	0.0054	0.0141	5.0	50.0
H	0.0019	-0.0173	50.0	1000.0	H	0.0056	-0.0136	50.0	1000.0

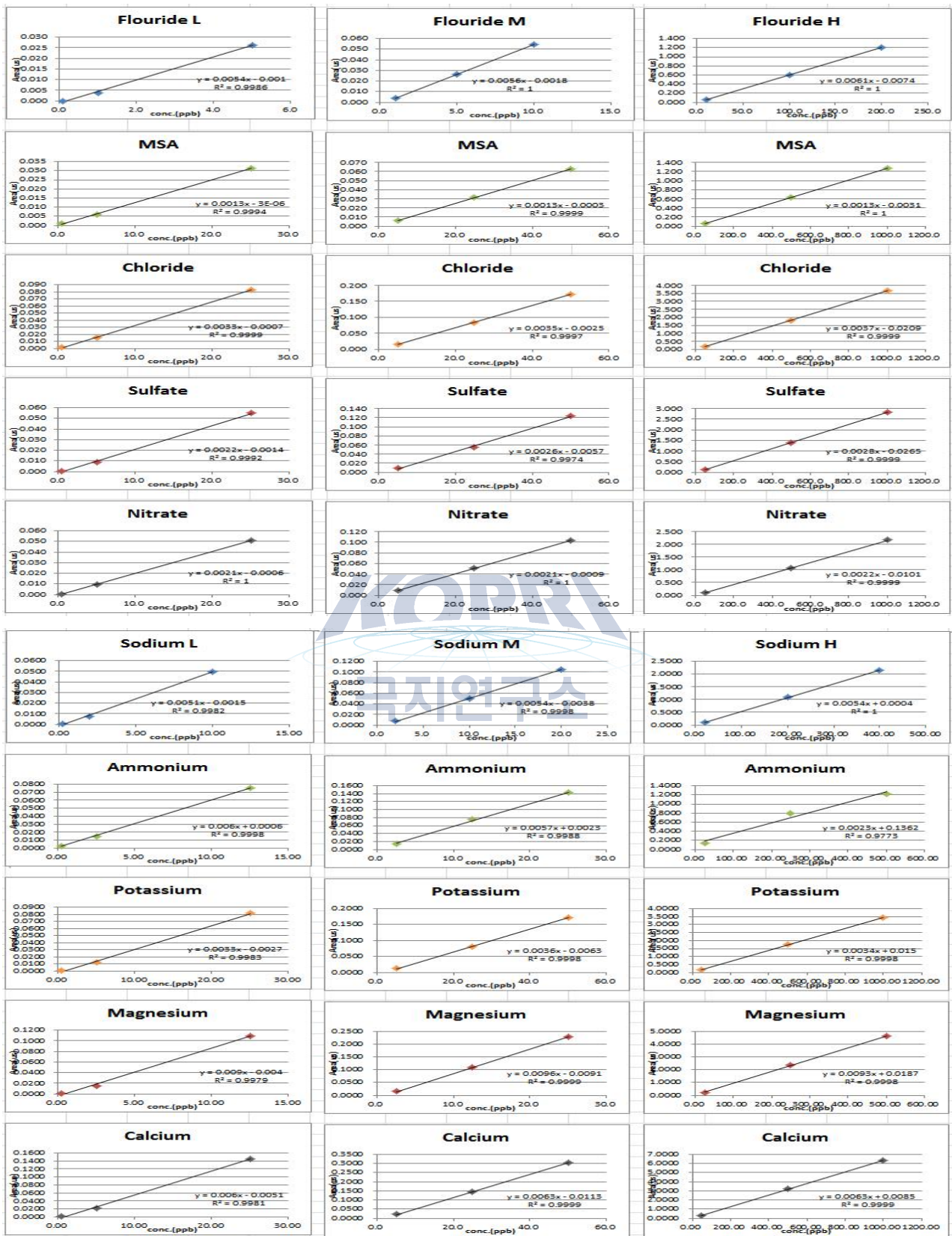


그림 16. 농도 범위에 따른 ICS-5000 음·양이온 표준시약 검량선

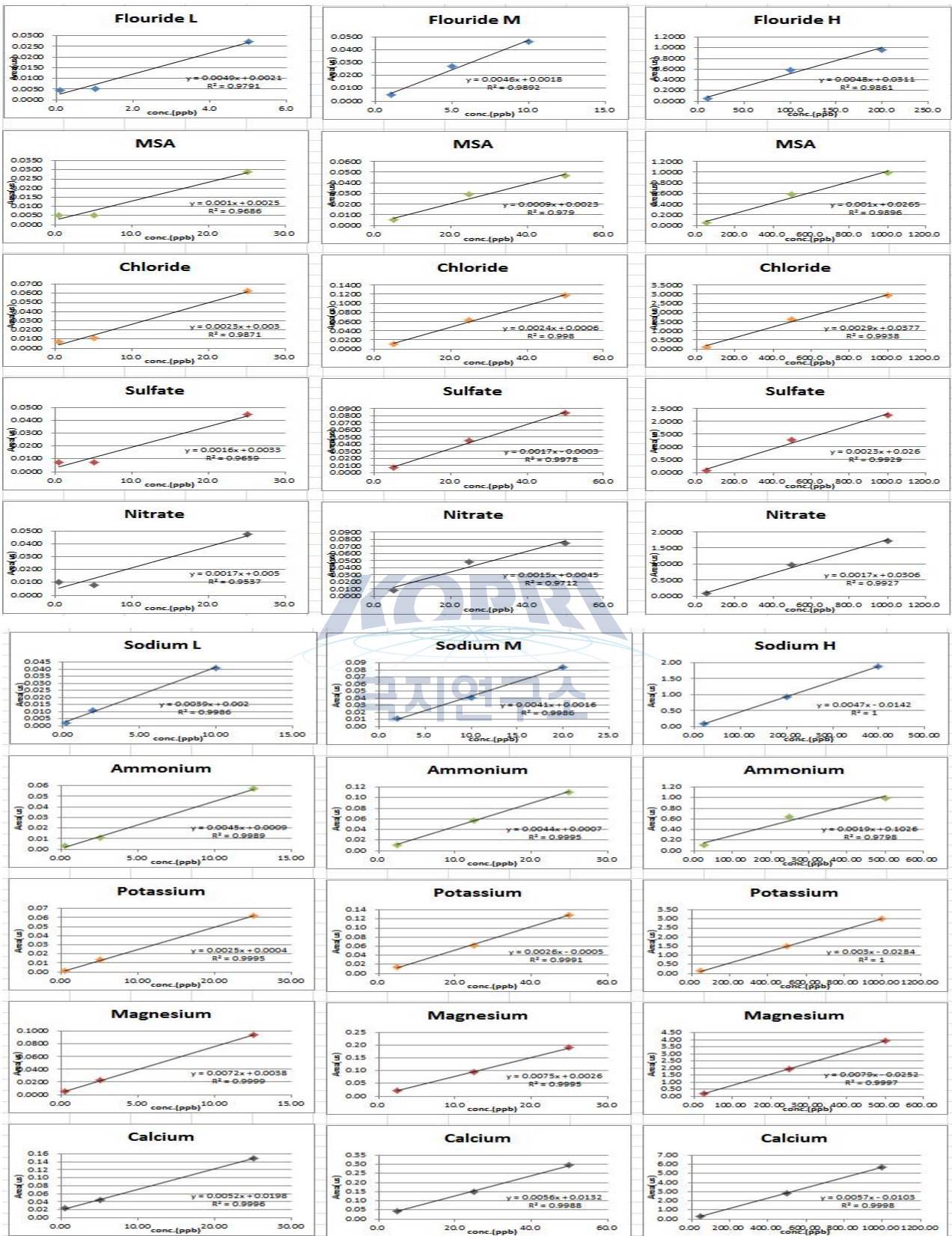


그림 17. 농도 범위에 따른 System-1 음·양이온 표준시약 검량선

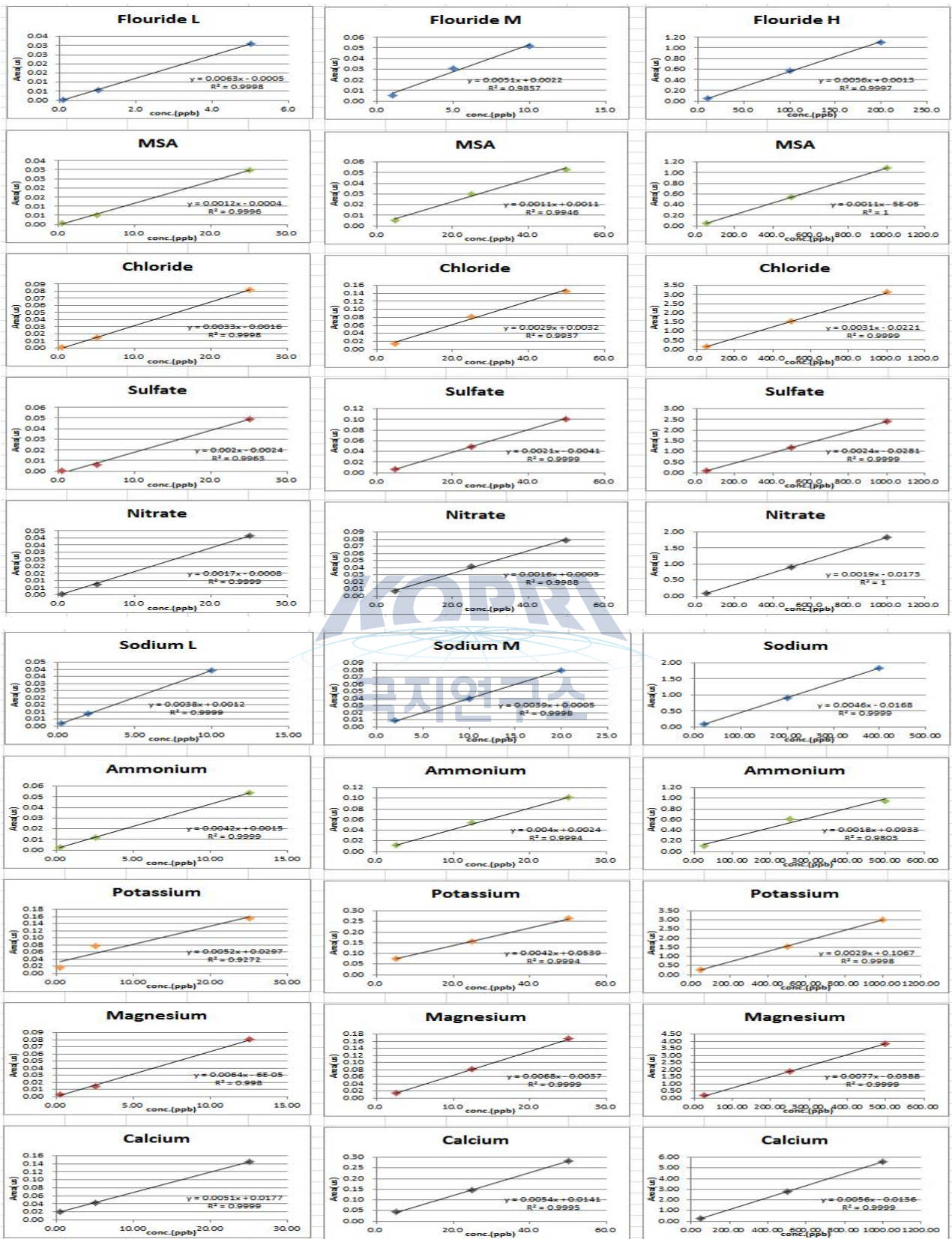


그림 18. 농도 범위에 따른 System-2 음·양이온 표준시약 검량선

이전 표준상태 이온크로마토그래피 분석법으로 분석한 Styx Frin B Core 시료 #179번(713 cm - 717 cm), #185번(738 cm - 741.5 cm) 그리고 #195번 (776 cm - 779.5 cm) 이온성분 농도 결과값을 바탕으로 현재 개발된 고속 이온크로마토그래피 분석법을 적용하여 ICS-5000 기기로 분석된 이온성분 농도 결과값을 비교한 결과 약 10% 차이를 나타냈다(표 9). 이는 기기 상태 및 분석조건 차이에 따라 발생한 것으로 예상되며, 시료의 농도값을 산출하는데 허용 가능한 범위로 이온성분 농도 결과값 산출 신뢰성에 크게 문제가 없을 것으로 사료된다. 추가적으로 위에서 비교한 3개 시료를 고속 이온크로마토그래피 분석법이 적용된 System-1 그리고 System-2 기기를 활용하여 분석 결과값을 비교해 실제 시료의 분석 신뢰성이 확보하여 빙하코어 응용모듈과 연속 흐름 시스템을 결합하여 남극 Styx 빙하코어의 연속적인 고해상도 이온성분 분석을 수행할 예정이다.

표 9. Styx Firm B Core의 분석결과 비교

Type	System	NO.	F ⁻	MSA	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Normal method	ICS2000-2100	179	0.33	3.09	155.45	68.65	35.83
FIC method	ICS5000	179	0.44	3.76	163.41	73.69	43.77
Normal method	ICS2000-2100	185	1.35	6.43	144.24	109.67	36.47
FIC method	ICS5000	185	1.47	7.51	152.16	124.75	46.30
Normal method	ICS2000-2100	195	0.13	36.00	107.35	192.91	27.81
FIC method	ICS5000	195	0.20	38.93	111.68	200.94	36.17
Type	System	NO.	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Normal method	ICS2000-2100	179	71.13	0.81	2.39	10.34	7.42
FIC method	ICS5000	179	81.33	2.60	3.02	10.74	6.81
Normal method	ICS2000-2100	185	65.13	0.92	2.50	13.02	17.04
FIC method	ICS5000	185	71.96	2.79	1.79	14.22	16.25
Normal method	ICS2000-2100	195	53.60	1.25	1.84	7.68	5.25
FIC method	ICS5000	195	61.81	3.61	0.61	7.76	4.24

제 4절 최근세 남극으로 유입되는 납의 오염원 추적

본 연구에서 개발한 납 안정동위원소 분석방법을 이용하여 1950년대 이후 남극으로 유입된 납의 오염원을 추적한 연구결과가 해당 카테고리 상위 5%에 해당하는 논문인 Environmental Science & Technology에 게재되었다(그림 19). 남반구에서 광범위하게 이용된 유연휘발유로 인한 오염이 1980년대까지 크게 나타났고, 유연휘발유의 사용을 금지하면서 1990년대에는 Cu smelting이 남극으로 유입된 납의 주요 오염원임이 밝혀졌다. 또한 2000년대 초반까지도 남극으로 유입된 납의 대부분이(90% 이상) 인간의 활동으로 인한 것으로 볼 때, 납의 방출에 대한 좀 더 적극적인 규제와 대책이 필요할 것으로 판단된다. 해당 논문의 전문은 Appendix I에서 확인할 수 있다.

Persistent Pb Pollution in Central East Antarctic Snow: A Retrospective Assessment of Sources and Control Policy Implications

Chaewon Chang,^{†,‡} Changhee Han,^{†,‡} Yeongcheol Han,[‡] Soon Do Hur,[‡] Sanghee Lee,[†] Hideaki Motoyama,[§] Shugui Hou,^{||} and Sungmin Hong^{*†}

[†]Department of Ocean Sciences, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 22212, Korea

[‡]Korea Polar Research Institute, 26 Songdomirae-ro, Yeonsu-gu, Incheon 21990, Korea

[§]National Institute of Polar Research, 10-3, Midori-cho, Tachikawa-shi, Tokyo 190-8518, Japan

^{||}Key Laboratory of Coast and Island development of Ministry of Education, School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, 22 Hankou Road, Nanjing 210093, China

Supporting Information

ABSTRACT: Well-defined variations in the enrichments and isotopic compositions of Pb have been observed in snow from Dome Fuji and Dome A in the central East Antarctic Plateau (EAP) over the past few decades. The Pb isotopic fingerprints indicate that the rapid increase in Pb enrichments from the mid-1970s, reaching a peak in ~1980, is due to the massive use of leaded gasoline in northern South America, especially Brazil. Since then, they show a continuous decline, mostly due to the significant removal of the Pb additives from gasoline in Brazil in the 1980s and, subsequently, in Argentina and Chile in the 1990s. After the phase-out of Pb in gasoline, Cu smelting in Chile has become the major source of Pb, contributing ~90% to the total Pb emissions in northern South America in 2005. Nevertheless, Pb pollution in the central EAP declined substantially until recently as a result of the regulatory efforts to curb toxic trace metal emissions from the Cu industry in Chile. However, more than 90% of the Pb in the most remote places on Earth are still of anthropogenic origin, highlighting the need for the continuation of environmental regulations for the further reduction of Pb emissions.

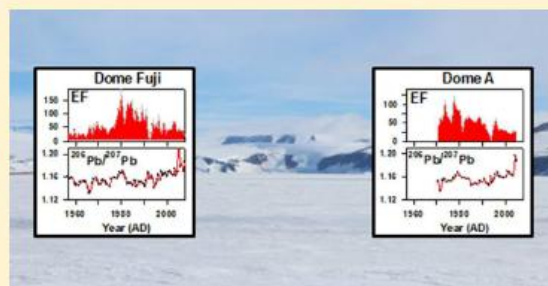


그림 19. EST에 게재된 본 연구결과 논문.

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

- 그린란드 NEEM 빙하코어에서 30,000 years b2k ~ 8,000 years b2k에 해당하는 부분의 납과 스트론튬 동위원소 분석을 완료함.
- 사하라사막에서 장거리 이동되는 먼지입자의 그린란드로의 유입가능성을 동위원소 분석결과를 통해 제시함.
- 다양한 빙하코어에 적용 가능한 고속이온크로마토그래피 분석법 개발로 고해상도의 연구가 가능함.
- 남극으로 유입된 납의 기원지를 추적하여 인간의 활동에 의한 납의 오염 여부를 확인하였음.



제 5 장 연구개발결과의 활용계획

- 독자적인 납과 스트론튬 안정동위원소 분석기술을 이용하여 추후 우리나라 독자적인 빙하 코어 시추와 연구에 적용
- 그린란드로 유입되는 대기먼지입자 발원지의 이동과 기후변화의 상관성을 규명할 수 있는 고해상도의 그린란드 빙하코어 기록을 처음으로 복원하여 기후변화에 따른 북반구 대기 순환 시스템의 반응속도를 평가할 수 있는 연구 결과 제시
- 학계의 논란이 되고 있는 따뜻한 기후 상태(간빙기)의 북극 유입의 먼지입자 발원지를 상세하게 추적한 연구 결과 제시
- 모델에 적용하여 좀 더 명확한 과거 먼지의 발원지 변화와 대기의 먼지 플럭스 변화를 확인할 수 있는 실마리가 될 것으로 기대
- 고속 이온크로마토그래피 분석법 개발은 빙하코어의 기후·환경 변화 연구를 위한 선행연구로서 중요성이 매우 높음.
- 장보고 대륙기지 건설에 맞춰 우리나라 최초의 독자적인 남극 빙하코어 시추와 연구를 통해 빙하시추기술과 경험 축적은 물론 빙하의 지화학적 프록시 분석 기술을 확보함으로써 향후 국제적으로 빙하연구를 선도할 수 있는 기반 제공

제 6 장 참고문헌

- IPCC, Synthesis Report. Contribution of Working Group I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A.(eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 104 pp. 2007.
- Shao, Y., Wyrwoll, K., Chappell, A., Huang, J., Lin, Z., McTainsh, G.H., Mikami, M., Tanaka, T.Y., Wang, X., Yoon, S., Dust cycle: An emerging core theme in Earth system science. *Aeolian Research* 2, 2011.
- Ruth, U. and Wagenbach, D., Steffensen, J.P., Bigler, M., Continuous record of microparticle concentration and size distribution in the central Greenland NGRIP ice core during the last glacial period. *Journal of Geophysical Research* 108, 4098-4109, 2003.
- Maggi, V., Mineralogy of atmospheric microparticles deposited along the Greenland Ice Core Project ice core. *Journal of Geophysical Research* 102, 26725-26734, 1997.
- Biscaye, P.E., Grousset, F.E., Revel, M., Van der Gaast, S., Zielinski, G.A., Vaars, A., Kukla, G., Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research* 102, 26765-26781, 1997.
- Burton, G.R., Rosman, K.J.R., Candelone, J.P., Burn, L.J., Bourton, C.F., Hong, S., The impact of climatic conditions on Pb and Sr isotopic ratios found in Greenland ice, 7-150 ky BP. *Earth and Planetary Science Letters* 259, 557-566, 2007.
- Bory, A.J.-M., Biscaye, P.E., Svensson, A., Grousset, F.E., Seasonal variability in the origin of recent atmospheric mineral dust at NorthGRIP, Greenland. *Earth and Planetary Science Letters* 196, 123-134, 2002.
- Lupker, M., Aciego, S.M., Bourdon, B., Schwander, J., Stocker, T.F., Isotopic tracing (Sr, Nd, U and Hf) of continental and marine aerosols in an 18th century section of the Dye-3 ice core (Greenland). *Earth and Planetary Science Letters* 295, 277-286, 2010.
- Donarummo Jr, J., Ram, M., Stoermer, E.F., Possible deposit of soil dust from the 1930's U.S. dust bowl identified in Greenland ice. *Geophysical Research Letters* 30, 1269-1272, 2003.
- Prospero, J.M., Bullard, J.E., Hodgkins, R., High-Latitude Dust Over the North Atlantic: Inputs from Icelandic Proglacial Dust Storms. *Science* 335, 1078-1082, 2012.
- Wedepohl, K.H., The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217-1232, 1995.
- McLennan S.M., Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. vol. 2, 2001.
- Oyabu, I., Iizuka, Y., Fischer, H., Schupbach, S., Gfeller, G., Svensson, A., Fukui, M., Steffensen, J.P., Hansson, M., Chemical compositions of solid particles present in the Greenland NEEM ice core over the last 110,000 years. *Journal of Geophysical*

Research: Atmospheres, 120, 9789–9813, 2015.

McConnell, J.R., Aristarain, A.J., Banta, J.R., Edwards, P.R., Simoes, J.C., 20th-Century doubling in dust archived in an Antarctic Peninsula ice core parallels climate change and desertification in South America. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104, 5743–5748, 2007.

Cataldo, M., Evangelista, H., Simoes, J.C., Godoi, R.H.M., Simmonds, I., Hollanda, M.H., Wainer, I., Aquino, F., Grieken, R.V., Mineral dust variability in central West Antarctica associated with ozone depletion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2165–2175, 2013.

Yan, Y., Mayewski, P.A., Kang, S., Meyerson, E., An ice-core proxy for Antarctic circumpolar zonal wind intensity. *Annals of Glaciology*, 41, 121–130, 2005.

Sala, M., Delmonte, B., Frezzotti, M., Proposito, M., Scarchilli, C., Maggi, V., Artioli, G., Dapiaggi, M., Marino, F., Ricci, P.C., Giudici, G.D., Evidence of calcium carbonates in coastal (Talos Dome and Ross Sea area) East Antarctica snow and firn: Environmental and climatic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 271, 43–52, 2008.

Lambert, F., Bigler, M., Steffensen, J.P., Hutterli, M., Fischer, H., Centennial mineral dust variability in high-resolution ice core data from Dome C, Antarctica. *Climate of the past*, 8, 609–623, 2011.



Persistent Pb Pollution in Central East Antarctic Snow: A Retrospective Assessment of Sources and Control Policy Implications

Chaewon Chang,^{†,‡} Changhee Han,^{†,‡} Yeongcheol Han,[‡] Soon Do Hur,[‡] Sanghee Lee,[†] Hideaki Motoyama,[§] Shugui Hou,^{||} and Sungmin Hong^{*,†}

[†]Department of Ocean Sciences, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 22212, Korea

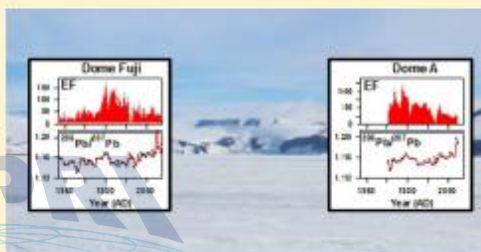
[‡]Korea Polar Research Institute, 26 Songdomirae-ro, Yeosu-gu, Incheon 21990, Korea

[§]National Institute of Polar Research, 10-3, Midori-cho, Tachikawa-shi, Tokyo 190-8518, Japan

^{||}Key Laboratory of Coast and Island development of Ministry of Education, School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, 22 Hankou Road, Nanjing 210093, China

Supporting Information

ABSTRACT: Well-defined variations in the enrichments and isotopic compositions of Pb have been observed in snow from Dome Fuji and Dome A in the central East Antarctic Plateau (EAP) over the past few decades. The Pb isotopic fingerprints indicate that the rapid increase in Pb enrichments from the mid-1970s, reaching a peak in ~1980, is due to the massive use of leaded gasoline in northern South America, especially Brazil. Since then, they show a continuous decline, mostly due to the significant removal of the Pb additives from gasoline in Brazil in the 1980s and, subsequently, in Argentina and Chile in the 1990s. After the phase-out of Pb in gasoline, Cu smelting in Chile has become the major source of Pb, contributing ~90% to the total Pb emissions in northern South America in 2005. Nevertheless, Pb pollution in the central EAP declined substantially until recently as a result of the regulatory efforts to curb toxic trace metal emissions from the Cu industry in Chile. However, more than 90% of the Pb in the most remote places on Earth are still of anthropogenic origin, highlighting the need for the continuation of environmental regulations for the further reduction of Pb emissions.



1. INTRODUCTION

Lead (Pb), a highly toxic metal, has become widely distributed and mobilized in the environment, and exposure to and uptake of this nonessential element remain a global concern because of a public health issue of continuing importance.¹ Greenland snow and ice records have clearly demonstrated that the most prominent hemispheric-scale atmospheric Pb pollution in the Northern Hemisphere is undoubtedly due to the massive consumption of leaded gasoline in the second half of the 20th century.^{2–6} These records showed a remarkably similar trend, consisting of a dramatic increase in atmospheric Pb deposition in the late 1960s and a subsequent decline following the phase-out of leaded gasoline in North America and Europe. Recent Pb concentrations in central Greenland snow are observed to be more than 2 times the preindustrial level, due to the significant and lasting contribution from anthropogenic sources, such as coal combustion and smelting processes, especially in China.^{6,7}

In comparison, the timings of the Pb maxima linked to the rise and fall in the use of leaded gasoline in the Southern Hemisphere are observed to differ between sites: the late 1970s to 1980s at the near coastal Antarctic site (Coats Land) of the Atlantic sector,^{8–10} the late 1980s at the coastal sites of the Pacific sector (Victoria Land), and possibly of the Indian sector

(Law Dome).^{11–13} Very recently, a composite Pb record from an extensive array of 16 ice cores across Antarctica was reported, which showed a rapid increase in Pb concentrations up to 1975 and a sustained increase until the mid-1990s.¹⁴ On the other hand, substantial changes in the relative contributions from two source regions, South America and Australia, were proposed to be linked to the sampling locations close to each source region affecting the transport pathways of pollutants to the site on the basis of Pb isotopic signatures.^{12,15,16} However, recent work suggested that Australia was consistently responsible for the anthropogenic Pb deposited over the whole of Antarctica during the past 130 years.¹⁴

The lack of well-established time-dependent features in the deposition and sources of anthropogenic Pb reaching Antarctica over time has made it difficult to establish a quantitative baseline in relation to the environmental regulations designed to reduce the emissions of Pb into the atmosphere since the introduction of alkyl-lead additives in

Received: June 28, 2016

Revised: October 12, 2016

Accepted: October 13, 2016

Published: October 14, 2016

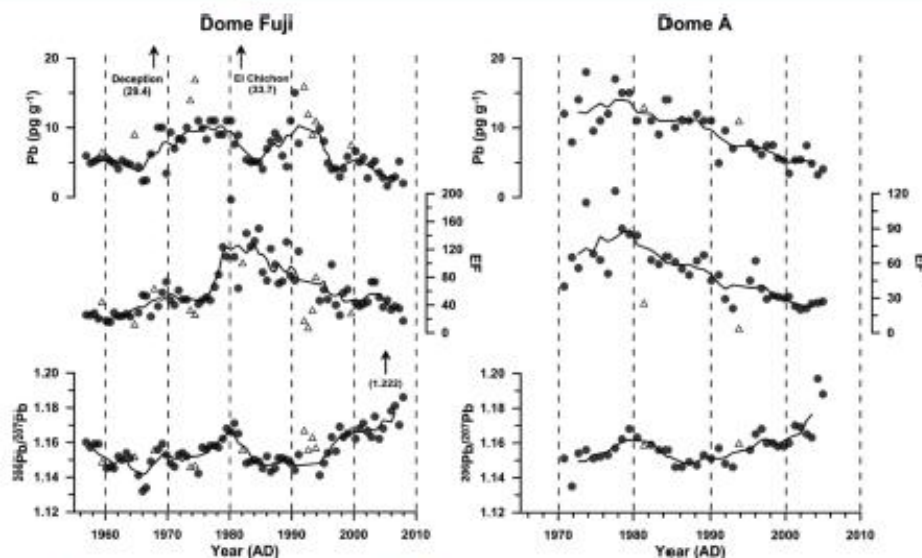


Figure 1. Changes in Pb concentrations, crustal EFs, and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in the snow from Dome Fuji and Dome A in the central East Antarctic Plateau. Open triangles represent the values determined in volcanic layers possibly related to prominent volcanic events (see text and Supporting Information, Tables S1 and S2). Solid lines represent the five-running average after excluding individual values that are likely associated with the possible volcanic layers.

gasoline in the Southern Hemisphere. Herein, we present detailed temporal records of the atmospheric fallout of Pb and its isotopic signatures in two inland sites, Dome Fuji and Dome Argus, in East Antarctica over the past few decades, during which time the consumption of leaded gasoline has become the major contributor to anthropogenic Pb released into the atmosphere in the Southern Hemisphere. The main objective is to identify the main sources of Pb reaching the central East Antarctic Plateau (EAP) during the period investigated, which to some extent reflect the effectiveness of national regulations in reducing the atmospheric Pb level throughout the Southern Hemisphere.

MATERIALS AND METHODS

Sample Description. The samples were collected at Dome Fuji ($77^{\circ}18' \text{ S}$, $39^{\circ}47' \text{ E}$; elevation: 3785) and Dome Argus (hereafter referred to as Dome A; $80^{\circ}22' \text{ S}$, $77^{\circ}21' \text{ E}$; elevation: 4093) in the central EAP (Supporting Information, Figure S1). The sampling site at Dome Fuji, the second highest dome in Antarctica, was $\sim 1000 \text{ km}$ from the coast, and that at Dome A, the highest summit of East Antarctica, was $\sim 1200 \text{ km}$ away from the nearest coast. At Dome Fuji, a continuous series of 80 samples was obtained at a 5 cm interval from a 4-m-deep pit by horizontally pushing an ultraclean cylindrical Teflon container (5 cm in diameter, 35 cm in length) in December 2007 during the Japanese–Swedish IPY Antarctic expedition. At Dome A, a total of 40 snow samples at Dome A were collected from the surface to a depth of 2 m in a snow pit when a Chinese team first stepped onto the summit of Dome A in January 2005 during the 2004/05 Chinese Antarctic Research Expedition. Great precautions were taken during the collection, handling, and storage of the samples, according to the methodology previously reported, in order to minimize the possibility of the snow becoming contaminated.^{15,16}

Sample Preparation and Analysis. All sample handling and ultraclean procedures were performed under a Class 10 laminar airflow bench or booth in clean laboratories (Class 1000) at the Korea Polar Research Institute (KOPRI) as described in detail elsewhere.¹⁶ Briefly, $\sim 10 \text{ g}$ of the sample was evaporated to dryness with a mixture of 10 μL of 65% HNO_3 (Fisher "Optima" ultrapure grade), 20 μL of 48% HF (Merck "Ultrapur" grade), 4 μL of dilute H_3PO_4 (Merck "Suprapur" grade; $\sim 5\%$ by weight), and 10 μL of a ^{205}Pb tracer on a Teflon-coated hot plate at $\sim 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A drop of PL-7 silica-gel activator was then dropped into the evaporated residue, and the sample and silica-gel mixture were transferred to a degassed (4 A, 30 min), zone-refined rhenium filament (99.999% Re, 0.7 mm wide, 0.04 mm thick, H. Cross Company). The samples were then analyzed using a thermal ionization mass spectrometer (TIMS; TRITON, Thermo Scientific) fitted with a 23 cm radius, 90° magnetic sector containing a 21-sample carousel at KOPRI. The addition of the ^{205}Pb enriched tracer to the sample enabled both the Pb concentration (by isotope dilution mass spectrometry, IDMS) and Pb isotopic composition to be determined in the same aliquot. Our ultraclean analytical procedures ensured an accuracy of less than 10% (95% confidence interval) for the concentrations and a precision of $\sim 0.28\%$ and $\sim 0.20\%$ for the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios, respectively, for a few tens of picograms of Pb, allowing for the reliable and simultaneous determination of the concentrations and isotopic ratios of Pb at the extremely low concentrations encountered in Antarctic snow and ice samples.¹⁶

The Ba concentrations were measured by an inductively coupled plasma sector field mass spectrometer (ICP-SFMS; Element2, Thermo Scientific), coupled with an APEX micro-nebulization desolvation system (APEX IR, HF, ESA, USA).¹⁷ The detection limit, defined as 3 times the standard deviation of the blank, was 0.2 pg g^{-1} , and the analysis of a certified riverine

Table 1. Summary of Pb Concentrations (pg g^{-1}), Crustal Enrichment Factors, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ Ratios, and Mean Values (in Parentheses) in Our Snow Pit Samples and Comparison with the Previous Data Obtained at Various Locations^a

location	period	elevation (m)	accumulation rate ($\text{g cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$)	Pb	EF	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	ref
Dome Fuji (77°18' S, 39°47' E)	1956–2007	3785	2.5	1.6–34 (7.6)	8–191(59)	1.132–1.223 (1.157)	this work
				<i>1.6–15 (6.4)</i>	<i>15–191 (61)</i>	<i>1.132–1.223 (1.157)</i>	
Dome A (80°22' S, 77°21' E)	1969–2004	4093	2.3	3.2–18 (9.4)	4–122 (49)	1.135–1.197 (1.158)	this work
				<i>3.2–18 (9.3)</i>	<i>20–121 (52)</i>	<i>1.135–1.197 (1.158)</i>	
NUS07–5 (78°39' S, 35°38' E)	1956–1988	3619	2.7	2.4–22.9 (6.6)	12–110(35)		14
NUS07–7 (82°4' S, 54°53' E)	1969–2007	3725	2.9	5.8–19.2 (10.3)	23–110(63)		14
South Pole (90° S, 0°0' E)	1956–1994	2800	6.4	3.3–19.4 (9.0)	15–138(47)	1.133–1.228 (1.183)	14
NUS08–4 (82°49' S, 18°54' E)	1956–2008	2552	3.7	2.9–18.7 (7.7)	16–199 (62)	1.054–1.489 (1.187)	14
NUS08–5 (82°38' S, 17°52' E)	1956–1999	2554	3.7	4.2–19.8 (7.5)	18–186 (66)	1.054–1.695 (1.214)	14
B40 (75°12' S, 0°4' E)	1956–2010	2892	6.2	1.1–24.1 (6.5)	9–169 (39)	1.053–1.322 (1.168)	14
Law Dome (66°46' S, 112°21' E)	1956–1989	1370	16	0.88–7.0 (2.4)	13–59(33)	1.100–1.168 (1.150)	12
Coats Land (77°34' S, 25°22' W)	1958–1990	1420	5.6	0.1–9.3 (3.5)	2–164 (51)	1.101–1.165 (1.139)	10
Victoria Land (73°52' S, 163°42' E)	1957–1994	1700	16	1.5–21.2 (6.6)	4–92 (32)	1.104–1.193 (1.161)	13

^aFor Dome Fuji and Dome A, the values excluding those measured in the possible volcanic layers are shown in italic type (see text).

water reference material (SLRS-5 by the National Research Council of Canada, Ottawa) agreed very well with the certified value (13.7 ± 0.2 versus $14.0 \pm 0.5 \text{ ng g}^{-1}$). The ionic species (Na^+ , F^- , Cl^- and SO_4^{2-}) were simultaneously analyzed using a two-channel ion chromatography (IC) system that combined two Dionex IC sets: Dionex ICS 2000 with IonPac AG 15 and AS 15 columns for anions and IC 25 with IonPac CG 12A and CS12A columns for cations, with an analytical precision of less than 10%.¹⁷

Dating of the Samples. On the basis of the well-identified large volcanic depositions from Mt. Pinatubo (1993–1994), Mt. Cerro Hudson (1991–1992), Mt. El Chichón (1982–1983), and Mt. Agung (1964–1965), the chronology for the samples at Dome Fuji was previously estimated to cover ~51 years (1957–2007), with a mean annual accumulation rate of $\sim 8 \text{ cm year}^{-1}$ (~ 8 months per depth interval and $2.5 \text{ cm water equivalent per year, w.e.y.}^{-1}$).^{17–19} For Dome A, the chronology from the snow surface to the depth of 80 cm was deduced from the strong non-sea-salt SO_4^{2-} (nss-SO_4^{2-}) and Ba peaks, which acted as volcanic SO_2 and ash indicators at depth intervals of 75–80 cm and 135–140 cm, corresponding to the Pinatubo/Cerro Hudson and El Chichon volcanic signals, respectively (Supporting Information, Figure S2). Below a depth of 80 cm, the dating was made using the β activity peak observed at a depth of 220–240 cm in the snow blocks, which were coincidentally collected at the same site on Dome A during our snow pit sampling.²⁰ This β activity peak corresponds to the snow layer of 1964 and 1965 A.D.²¹ Combining the well-defined volcanic signals and β activity peak, the dating from the surface down to a depth of 2 m was estimated to span a 36 year time period from 1969 to 2004. Together with the density-depth profile, the estimated mean accumulation rate is $\sim 5.5 \text{ cm year}^{-1}$, corresponding to ~ 1 year

per depth interval and $2.3 \text{ cm w.e.y.}^{-1}$, a value virtually comparable to those at the other Antarctic inland sites.²⁰

RESULTS AND DISCUSSION

Overview of Pb Concentrations. Figure 1 shows the Pb concentrations and Pb isotopic ratios determined from the two snow pits at Dome Fuji (1957–2007) and Dome A (1969–2004). The concentrations of Pb are in the ranges of 1.6–34 and 3.2–18 pg g^{-1} at Dome Fuji and Dome A, respectively, with a slightly higher mean value at the latter (9.4 pg g^{-1}) than at the former (7.6 pg g^{-1} ; Table 1). The ratios of the maximum to minimum Pb concentrations are ~ 21 and ~ 6 for Dome Fuji and Dome A, respectively. The strong variability at Dome Fuji may be partly due to the short-term (intra-annual) variations resulting from the relatively higher sampling frequency (less than a year per depth interval) at Dome Fuji than that (\sim a year per depth interval) at Dome A, as previously observed in Antarctic snow (Supporting Information, Tables S1 and S2).^{22,23}

The significant depositions of Pb might originate from known volcanic eruptions during the time period investigated.²⁴ Previous studies identified volcanic signals from large volcanic eruptions by combining various volcanic peaks such as nss-SO_4^{2-} , Ba, and volcanogenic Pt in the snow pit at Dome Fuji.^{17,18} As shown in Figure S2 of the Supporting Information, these peaks correspond to the volcanic layers of the Pinatubo (15° N , 1993–1994) and Cerro Hudson (45.5° S , 1991–1992), El Chichon (17° N , 1982–1983), Ngauruhoe (37° S , 1974), Deception Island (62.5° S , 1967–1970), Agung (8° S , 1964–1965), and Cordon Caulle (40.5° S , 1960). Besides these volcanic events, possible volcanic depositions from Mt. Erebus (77.55° S , 167.17° E), the world's southernmost active volcano, located on Ross Island, Antarctica, were also assigned in the Dome Fuji snow pit according to the peaks in the main halogen

components (F^- and Cl^-) enriched in volcanic plumes (Supporting Information, Figure S2).^{17,18,25} By comparison, no volcanic fallout from events in Ngauruhoe (1974) and Deception Island (1967–1970) were observed for Dome A, while the signals from eruptions in Pinatubo/Cerro Hudson and El Chichon are preserved in the snow pit (Supporting Information, Figure S2). The discrepancy between these two sites could be due to the different atmospheric circulation patterns prevailing in different locations of the Antarctic Plateau and/or postdepositional processes such as wind erosion.^{26,27} We did not estimate the contribution of volcanic eruptions to Pb deposition in the central EAP, because it is beyond the scope of our study.

After excluding the individual data points of the possible volcanic layers (Supporting Information, Tables S1 and S2), the five-point running average shows the well-established temporal changes in the Pb concentrations as a function of the age of the snow (Figure 1). At Dome Fuji, an increase in their concentrations started in the mid-1960s, and they remained high during the 1970s, reaching a maximum of $\sim 11 \text{ pg g}^{-1}$ in the late 1970s. The Pb concentrations show a dip to $\sim 6 \text{ pg g}^{-1}$ in the early 1980s and a second maximum with a mean concentration of $\sim 11 \text{ pg g}^{-1}$ comparable to the previous maximum level. Since then, a clear decrease in Pb concentrations is observed from the mid-1990s, with the lowest mean value of $\sim 4 \text{ pg g}^{-1}$ being observed in the 2000s, which is lower than those in the mid-1950s to early 1960s (Supporting Information, Table S1). By comparison, the Pb profile at Dome A displays a pronounced concentration peak with a significantly higher value of up to $\sim 18 \text{ pg g}^{-1}$ (mean value of 13 pg g^{-1}) in the 1970s and then a continuous decline from the early 1980s onward, approaching a mean of $\sim 5 \text{ pg g}^{-1}$ in the 2000s (Figure 1 and Supporting Information, Table S2).

The peaks observed at both sites are generally similar to the pattern of the composite Pb record from an extensive array of 16 ice cores in Antarctica, showing a peak in the 1970s and a sustained increase until the mid-1990s.¹⁴ However, differences in the peaks are observed from site to site. For example, a peak in the Pb concentrations is observed in the late 1970s to early 1980s in Coats Land and in the mid-1980s to late 1980s in Victoria Land.^{8–11,13} This difference was attributed to the different contributions of anthropogenic Pb from either South America or Australia at different locations in Antarctica.

When compared to the few reliable natural Pb concentration values (0.15–0.47 pg/g) previously obtained from Dome C Holocene ice (~ 2010 to 7600 years BP) in the East Antarctic Plateau, for which the mean snow accumulation rate is similar to those at our sites,^{28,29} the lowest Pb concentration levels observed at both sites in recent years are still an order of magnitude above the natural Holocene level.

Changes in Crustal Enrichment Factors. The changes in the crustal enrichment factors (EF) of Pb as a function of the age of the snow are shown in Figure 1. The EF is defined as $EF = [Pb/Ba]_{\text{snow}}/[Pb/Ba]_{\text{crust}}$, where $[Pb/Ba]_{\text{snow}}$ and $[Pb/Ba]_{\text{crust}}$ refer to the concentration ratios of Pb to Ba in the snow and in the mean upper continental crust,³⁰ respectively. EF values close to unity indicate that the Pb in the snow is derived primarily from the continental crust, while values larger than unity indicate that there are significant contributions from other natural or anthropogenic sources.

The EF values at Dome Fuji range from 15 to 191 with an average of 61 after excluding any individual EF values that are likely associated with known large volcanic eruptions (Table 1).

The profile is characterized by a very well-defined change during the past 50 years (Figure 1). Following the continuously increasing pattern from ~ 25 to ~ 45 between the mid-1950s and mid-1970s, the EF values show a dramatic increase, rising up to 191 at ~ 1980 . Very high EF values (mean value of 127) are observed from the late 1970s to the early 1980s. A pronounced and continuous decline is then observed from the mid-1980s onward. The mean EF value (44) in the 2000s is observed to be still 2 times higher than the lowest mean EF value (23) observed between 1956 and the mid-1960s. At Dome A, the EF values vary from 20 to 121 with a mean value of 49 without including the values in volcanic layers (Table 1). The EFs at Dome A are slightly lower than those at Dome Fuji during the corresponding time interval. The EF profile reveals a pronounced increase in the mid-1970s, reaching a peak with an average value of ~ 95 in the late 1970s. The EF values subsequently declined and dropped down to ~ 25 in the 2000s (Figure 1). Our EF values are generally comparable to those previously published from different sites for the last several decades (Table 1). Considering the few reliable natural Holocene EF values (~ 1),^{28,29} it is thought that only a small amount (~ 2 –4%) of the Pb deposited in the central EAP in the 2000s is of crustal origin.

The EF peaks in ~ 1980 at Dome Fuji and Dome A are in good agreement with that observed at Coats Land,^{9,15} while they are observed in the late 1980s in Victoria Land¹³ and at the sites NUS07–5 and NUS07–7 in the central EAP⁴⁴ (Supporting Information, Figure S1).

Despite this difference, it can be concluded that the dramatic increase in the EFs in the second half of 20th century was undoubtedly due to the very large rise in the use of leaded gasoline in the Southern Hemisphere as reported in previous studies.^{8–15} However, the relative contributions from two major source regions, South America and Australia, for anthropogenic Pb aerosols reaching Antarctica were proposed to be linked to the locations close to each source region.^{8–15} A crucial clue to the identification of potential contributors to anthropogenic Pb deposited in the central EAP will now be discussed in the following sections.

Changes in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ Ratios. The changes in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios over time are displayed in Figure 1. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios vary from 1.132 to 1.186 (excluding an abnormally high value of 1.223 observed at the 20–25 cm depth interval, Supporting Information, Table S2) at Dome Fuji and from 1.135 to 1.197 at Dome A with very similar average values of 1.156 and 1.158, respectively (Table 1). These $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios are apparently less radiogenic in comparison to the natural Holocene values of ~ 1.2 in central Antarctic ice.²⁹ The relatively low radiogenic $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios and high EF values observed in our records suggest that Pb deposited in the central EAP during the time period investigated is mostly of anthropogenic origin.

In Figure 1, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios at both sites show a significant increase from the mid-1970s to ~ 1980 , before subsequently decreasing. During the period between the mid-1980s and the mid-1990s, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios remained relatively low (average ~ 1.15). A pronounced increase in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios is then observed from the mid-1990s to recent years, in parallel with the steady decrease in the anthropogenic Pb inputs, as reflected by the Pb concentrations and EFs during the corresponding time period (Figure 1). The substantial variations in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios observed during

the whole period clearly indicate that there are changes in the major sources of anthropogenic Pb and/or the relative strengths of the natural and anthropogenic contributions to the Pb inputs in the central EAP, as discussed in the next section.

Provenance of Anthropogenic Pb in Central East Antarctica. Figure 2 shows the isotopic characteristics of a

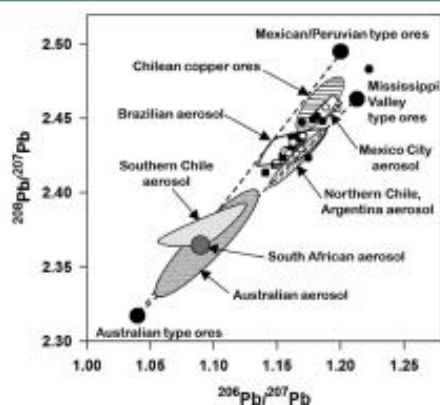


Figure 2. Pb isotopic compositions in snow from Dome Fuji (■) and Dome A (□) in 1994–1999 and Dome Fuji (●) and Dome A (○) in the 2000s. Also shown are various Pb ores,^{35–37} Chilean copper ores (shaded area),⁵¹ and aerosols from Brazil, Chile, Argentina, Mexico, South Africa, and Australia available for the period between 1994 and 1999.^{31–33}

three-isotope plot ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) of the distinctive Pb isotopic fingerprint of airborne particles available for the period between 1994 and 1999 in the Southern Hemisphere.^{31–33} The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ values in aerosols are significantly lower in the southern region of the Southern Hemisphere (Australia, South Africa, and Southern Chile), while the ratios are relatively higher in the northern parts of South America (Brazil, Chile, and Argentina) and significantly higher in central America (Mexico). In South America, there is an increasing pattern of the isotopic ratios in the aerosols from south to north. This is especially the case in Chile. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios are characterized by a distinct increase northward from Punta Arenas (1.063–1.081) via Villa Rica (1.069) and Concepción (1.103) to Santiago (1.150–

1.182). This pattern is probably due to either a relative increase in the industrial Pb emissions or different isotopic compositions of alkyl-lead additives used in different cities of the individual countries.³²

In order to trace the source region responsible for the anthropogenic Pb inputs to the central EAP, we compared the isotopic data of the Dome Fuji and Dome A snow samples spanning the period 1994–1999 with those in the aerosols. As shown in Figure 2, the isotopic compositions in the snow samples at both sites are distinguishable from those for the southern region of the Southern Hemisphere and Central America, while they are closer to those derived from the aerosol Pb isotopes from northern South America, especially Brazil. This indicates that the most important source of anthropogenic Pb reaching the central EAP is the anthropogenic emissions in northern South America. Because Brazil was a major contributor to anthropogenic Pb emissions to the atmosphere in the early 1980s, accounting for about half of the total Pb emissions from South America,³⁴ the sharp increase in the EFs in the snow from the mid-1970s to the early 1980s is presumed to be due to the large emission of Pb from leaded gasoline in Brazil. This hypothesis is supported by the changes observed in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in our samples during this period.

The alkyl-lead additives in gasoline determine the isotopic composition of Pb emitted by the combustion of leaded gasoline. Broken Hill (Australia) type Pb ores and Mississippi Valley (U.S.) type ores were the main Pb ores used by the world's two largest alkyl-lead suppliers, Associated Octel (U.K.) and Ethyl Corp. (U.S.).³² Australian type Pb ores have relatively low radiogenic $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ($^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) ratios of ~ 1.05 (~ 2.33),^{33,35,36} while Mississippi Valley type ores are marked by highly radiogenic $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ($^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) ratios of 1.281–1.396 (2.51–2.61) (Figure 2).³⁷ The alkyl-lead additives produced by Associated Octel were usually characterized by relatively low ratios (1.06–1.10 of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio) in the 1980s and 1990s, because Associated Octel used about 50–80% Australian Pb ores.³⁸ In comparison, the isotopic signature of the alkyl-lead additives provided by Ethyl Corp. comprised a relatively high $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio, because of the use of more radiogenic Mississippi Valley type Pb.⁵ The Pb isotopic variations in the air at the specific sites, which are strongly influenced by the Pb emissions from leaded gasoline, will therefore be determined by the market-share of the different alkyl-lead retailers.^{32,33} As shown in Figure 1, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios at Dome Fuji and Dome A show a similar trend moving

Table 2. Annual Emission Estimates of Pb from the Two Major Anthropogenic Sources (Leaded Gasoline Consumption and Cu Smelting Production) in Brazil, Argentina, and Chile (in tons year⁻¹)

year	leaded gasoline			Cu smelting ^d			national total			regional total
	Brazil ^a	Argentina ^c	Chile ^c	Brazil	Argentina	Chile	Brazil	Argentina	Chile	
1977	8211	1927	953	0	0	1732	8211	1927	2685	12 823
1980	5160 ^b	1256	1054	0	0	1859	5160	1256	2913	9329
1985	2000	1029	976	183	0	2123	2183	1029	3099	6311
1990	858 ^b	1049	1337	306	0	2591	1164	1049	3928	6141
1995	0	826	833	165	0	1666	165	826	2499	3490
2000	0	0	710	184	0	1460	184	0	2170	2354
2005	0	0	0	199	0	1558	199	0	1558	1757

^aFrom Paoliello and De Capitani.⁴² ^bThe values for 1980 and 1990 are the 1979 and 1988 data presented in ref 42, respectively. ^cEmission estimates were based on the consumption of gasoline (data from www.nationmaster.com: Sector-Transportation; Road Sector Gasoline Fuel Consumption) and lead contents in gasoline.⁵² ^dEmission estimates were based on the Cu production rates from British Geological Survey's World Mineral Statistics and Mineral Yearbook (U.S. Bureau of Mines) and the emission factors.^{53,54}

toward more radiogenic values when the EFs peaked between the mid-1970s and the early 1980s. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of gasoline used in Brazil was a relatively radiogenic value of ~ 1.2 , indicating the predominant use of alkyl-lead additives manufactured from the highly radiogenic Mississippi Valley type Pb in Brazil.³⁹ In contrast, leaded gasoline in Argentina and Chile was characterized by a relatively low $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (~ 1.06), because of the primary use of alkyl-lead supplied by Associated Octel, despite the fact that different alkyl-lead mixtures were supplied to different cities.^{32,40,41} Consequently, the increasing $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios from the mid-1970s to the early 1980s could be considered to support the hypothesis that the large increase in the EFs in the snow during the corresponding period is primarily due to the large emissions of Pb originating from the combustion of leaded gasoline in Brazil.

From the early 1980s, on the other hand, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios showed a prominent decrease and remained relatively low between the mid-1980s and the mid-1990s (Figure 1). The phase-out of lead from gasoline in Brazil started in 1975 as a consequence of the National Anhydrous Ethanol Program, promoting the use of anhydrous ethanol as automotive fuel.⁴² However, the amount of lead in gasoline began to substantially decrease in the 1980s, due to the elimination of tetraethyl lead, which was replaced by up to 22% of its volume by ethanol for ordinary gasoline after a regulatory disposition (Resolution 14/79) was issued in 1979. The total amount of alkyl-lead added to gasoline in Brazil decreased from 5160 tons to 1044 tons between 1979 and 1987.⁴² This reduction in the use of leaded gasoline resulted in a rapid drop of up to 72 to 82% in the atmospheric Pb levels in the residential areas of Brazil during that period.⁴² As shown in Table 2, the Pb emissions from the combustion of leaded gasoline in Brazil fell significantly by a factor of more than 4 from 1980 to 1990, while those in Argentina and Chile remained on the same order of magnitude during this period. In Argentina and Chile, the use of Pb additives in gasoline was completely phased out in 1997 and 2001, respectively.^{43,44} When considering that the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of the Pb additives added to gasoline in Argentina and Chile were relatively low, due to the primary use of alkyl-lead supplied by Associated Octel as described above, the less radiogenic $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ signatures observed in our snow samples from the mid-1980s to the mid-1990s appear to be a consequence of the continuous increase in the relative contribution of Pb emissions from the combustion of gasoline in Argentina and Chile.

Our assignment of northern South America as the most likely source differs from the very recent conclusion that the main source of the anthropogenic Pb deposited in the central EAP is Australia.¹⁴ However, this previous study identified the possible Pb sources using the semiquantitative ratios of ^{206}Pb and ^{207}Pb determined by the relatively low precision single collector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), as compared to TIMS which has the capability of measuring ^{204}Pb -based ratios at the low picogram per gram level.⁴⁵ This relatively low precision of the Pb isotopic ratios offered unusually high $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (1.3–1.7) in part of the core samples (Table 1), which are not expected even in the natural radiogenic isotopic ratios available from all Antarctic snow and ice records.²⁴ In addition to their use of a semianalytical approach, it must be noted that anthropogenic sources of Pb are not well characterized when using only two (^{206}Pb and ^{207}Pb) isotopes. Nonetheless, the possibility of a partial input of

Pb from Australia could not be excluded, because Australia was proposed as a potential dust source in East Antarctica.^{46,47} Subseasonal multiple records of changes in isotopic and elemental compositions in recent snow layers from different sites in East Antarctica will enable us to better understand spatially and temporally varying anthropogenic Pb sources and transport.

Shift in the Major Source of Pb. The continuous decrease in the EF values since the mid-1990s appears to be coupled with the trend moving toward more radiogenic $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ values (Figure 1). Because a continuous decrease in Pb concentrations and EFs indicates a reduction of the anthropogenic inputs to the site, this feature could reflect the increasing influence of more radiogenic natural Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = \sim 1.20$).²⁹ As discussed above, however, only a small amount (less than 10%) of Pb in the 2000s is of natural origin, indicating that the contribution of natural Pb to the trend toward more radiogenic $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios appears to be minor. Alternatively, we suggest that the temporal variations in the Pb isotopic ratios could be due to a shift in the major anthropogenic source(s) over time. This speculation is supported by the estimated Pb emissions from Cu production in Chile and changes in the Pb isotopic ratios in the post-1990s. As shown in Table 2, the contribution of Cu production in Chile to the total Pb emissions indeed increased from 20% in 1980 to $\sim 90\%$ in 2005. In Figure 2, most of the data points in the 2000s are characterized by a shift toward the isotopic composition of Chilean Cu ores with their more radiogenic values. The relative increase in the isotope ratios between the mid-1990s and 2000s is thus likely associated with the steady increase in the contribution of Pb emissions from Cu production in Chile, corresponding to the elimination of lead from gasoline in Argentina and Chile.

A few words should be said about possible contribution from Australia. The observed isotopic signatures toward more radiogenic ratios since the mid-1990s eliminate Australia and support northern South America as a potential source of anthropogenic Pb reaching the central EAP, because the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in Australian aerosols remained relatively low (1.044–1.126) between the mid-1990s and 2000s,³³ during which the introduction of unleaded gasoline and the phase out of leaded gasoline from the late 1980s to the beginning of the 2000s resulted in consequent reductions of Pb emissions.⁴⁸

Here, it is worth mentioning that the total Pb emissions in northern South America have significantly decreased since the mid-1990s, due to the significant reduction in Pb emissions from Cu production in Chile caused by the environmental regulations governing trace element emissions (especially As) from the copper industry over the past two decades (Table 2).⁴⁹ It is therefore likely that the substantially decreasing trends of Pb concentrations and EFs in the central EAP since the mid-1990s are a consequence of this decrease in the Pb emissions in northern South America. Similar temporal changes in the EFs for As and Sb, which are emitted largely from the Cu smelting processes, were also observed in Antarctic snow and ice records.^{17,50} Despite the effective regulatory efforts to curb toxic trace metal emissions from the Cu industry in Chile, our data show that more than 90% of the Pb deposited in the central EAP in recent years is still of anthropogenic origin. This highlights the need for the implementation and continuation of national and international regulations in order to further reduce the emissions of highly toxic trace elements resulting from

human activities and return to the preindustrial level of atmospheric Pb in the most remote areas on Earth.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.est.6b03209.

Figures showing the locations of Dome Fuji and Dome A and the other sampling locations referred to in the text and changes in concentrations of rss-SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , and Ba measured in the two snow pits and tables of the data (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +82-32-860-7708. Fax: +82-32-862-5236. E-mail: smhong@inha.ac.kr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank all field personnel for sampling during the 2007/08 Japanese-Swedish IPY Antarctic expedition and the 2004/05 Chinese Antarctic Research Expedition. This research was supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (NRF-2012R1A1A2001832 and NRF-2014R1A2A1A11050765). This work was also supported by a research grant (PE16010) from the Korea Polar Research Institute (KOPRI) in Korea, the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) research grant ((A) 20241007) in Japan, and the Chinese Academy of Sciences research grant (XDB03030101-4).

■ REFERENCES

- (1) Tong, S.; von Schirning, Y. E.; Prapamontol, T. Environmental lead exposure: a public health problem of global dimension. *Bull World Health Organ.* **2000**, *78*, 1068–1077.
- (2) Murozumi, M.; Chow, T. J.; Patterson, C. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1969**, *33*, 1247–1294.
- (3) Boutron, C. F.; Gorlach, U.; Candelone, J.-P.; Bolshov, M. A.; Delmas, R. J. Decrease in anthropogenic lead, cadmium, and zinc in Greenland snows since the late 1960's. *Nature* **1991**, *353*, 153–156.
- (4) Candelone, J.-P.; Hong, S.; Pellone, C.; Boutron, C. F. Post-Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the Northern Hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. *J. Geophys. Res.* **1995**, *100*, 16605–16616.
- (5) Rosman, K. J. R.; Chisholm, W.; Boutron, C. F.; Candelone, J.-P.; Görlach, U. Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature* **1993**, *362*, 333–334.
- (6) McConnell, J. R.; Edwards, R. Coal burning leaves toxic heavy metal legacy in the Arctic. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 12140–12144.
- (7) Bory, A. J. -M.; Abouchami, W.; Galer, S. J. G.; Svensson, A.; Christensen, J. N.; Biscaye, P. E. A Chinese imprint in insoluble pollutants recently deposited in central Greenland as indicated by lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 1451–1457.
- (8) Wolff, E. W.; Suttie, E. D. Antarctic snow record of southern hemisphere lead pollution. *Geophys. Res. Lett.* **1994**, *21*, 781–784.
- (9) Planchon, F. A. M.; Boutron, C. F.; Barbante, C.; Cozzi, G.; Gaspari, V.; Wolff, E. W.; Ferrari, C. P.; Cescon, P. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-19th to the late-20th century. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2002**, *200*, 207–222.
- (10) Planchon, F. A. M.; Van De Velde, K.; Rosman, K. J. R.; Wolff, E. W.; Ferrari, C. P.; Boutron, C. F. One hundred fifty-year record of lead isotopes in Antarctic snow from Coats Land. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 693–708.
- (11) Barbante, C.; Turetta, C.; Gambaro, A.; Capodaglio, G.; Scarponi, G. Sources and origins of aerosols reaching Antarctica as revealed by lead concentration profiles in shallow snow. *Ann. Glaciol.* **1998**, *27*, 674–678.
- (12) Vallelonga, P.; Van de Velde, K.; Candelone, J.-P.; Morgan, V. L.; Boutron, C. F.; Rosman, K. J. R. The lead pollution history of Law Dome, Antarctica, from isotopic measurements on ice cores: 1500 AD to 1989 AD. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2002**, *204*, 291–306.
- (13) Van De Velde, K.; Vallelonga, P.; Candelone, J.-P.; Rosman, K. J. R.; Gaspari, V.; Cozzi, G.; Barbante, C.; Udristi, R.; Cescon, P.; Boutron, C. F. Pb isotope record over one century in snow from Victoria Land, Antarctica. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2005**, *232*, 95–108.
- (14) McConnell, J. R.; Maselli, O. J.; Sigl, M.; Vallelonga, P.; Neumann, T.; Arschütz, H.; Bales, R. C.; Curran, M. A. J.; Das, S. B.; Edwards, R.; Kipfstuhl, S.; Layman, L.; Thomas, E. R. Antarctic-wide array of high-resolution ice core records reveals pervasive lead pollution began in 1889 and persists today. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, DOI: 10.1038/srep05848.
- (15) Hong, S.; Iñuberas, A.; Rodriguez, F. A clean protocol for determining ultralow heavy metal concentrations: Its application to the analysis of Pb, Cd, Cu, Zn and Mn in Antarctic snow. *Korean J. Polar Res.* **2000**, *11*, 35–47.
- (16) Han, C.; Burn-Nunes, L. J.; Lee, K.; Chang, C.; Kang, J. H.; Han, Y.; Hur, S. D.; Hong, S. Determination of lead isotopes in a new Greenland deep ice core at the sub-picogram per gram level by thermal ionization mass spectrometry using an improved decontamination method. *Talanta* **2015**, *140*, 20–28.
- (17) Hong, S.; Soyul-Erdene, T. O.; Hwang, H. J.; Hong, S. B.; Hur, S. D.; Motoyama, H. Evidence of global-scale As, Mo, Sb, and Tl atmospheric pollution in the Antarctic snow. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 11550–11557.
- (18) Soyul-Erdene, T. O.; Huh, Y.; Hong, S.; Hur, S. D. A 50-year record of platinum, iridium, and rhodium in Antarctic snow: Volcanic and anthropogenic sources. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 5929–5935.
- (19) Hoshina, Y.; Fujita, K.; Nakazawa, F.; Iizuka, Y.; Miyake, T.; Hirabayashi, M.; Kuramoto, T.; Fujita, S.; Motoyama, H. Effect of accumulation rate on water stable isotopes of near-surface snow in inland Antarctica. *J. Geophys. Res.* **2014**, *119*, 274–283.
- (20) Hou, S.; Li, Y. S.; Xiao, C.; Ren, J. Recent accumulation rate at Dome A, Antarctica. *Chin. Sci. Bull.* **2007**, *52*, 428–431.
- (21) Kamiyama, K.; Ageta, Y.; Fujii, Y. Atmospheric and depositional environments traced from unique chemical compositions of the snow over an inland high plateau, Antarctica. *J. Geophys. Res.* **1989**, *94* (D15), 18515–18519.
- (22) Hur, S. D.; Cunde, X.; Hong, S.; Barbante, C.; Gabrielli, P.; Lee, K.; Boutron, C. F.; Ming, Y. Seasonal patterns of heavy metal deposition to the snow on Lambert Glacier basin, East Antarctica. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 8567–8578.
- (23) Planchon, F. A. M.; Boutron, C. F.; Barbante, C.; Cozzi, G.; Gaspari, V.; Wolff, E. W.; Ferrari, C. P.; Cescon, P. Short-term variations in the occurrence of heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the 1920s. *Sci. Total Environ.* **2002**, *300*, 129–142.
- (24) Hinkley, T. Lead (Pb) in old Antarctic ice: Some from dust, some from other sources. *Geophys. Res. Lett.* **2007**, *34*, DOI: 10.1029/2006GL028736.
- (25) Mather, T. A.; Witt, M. L. L.; Pyle, D. M.; Quayle, B. M.; Aiuppa, A.; Bagnato, E.; Martin, R. S.; Sims, K. W. W.; Edmonds, M.; Sutton, A. J.; Ilyinskaya, E. Halogens and trace metal emissions from the ongoing 2008 summit eruption of Kilauea volcano, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, *83*, 292–323.

- (26) Cole-Dai, J. H.; Mosley-Thompson, E. The Pinatubo eruption in South Pole snow and its potential value to ice core paleovolcanic records. *Ann. Glaciol.* 1999, 29, 99–105.
- (27) Ren, J.; Li, C.; Hou, S.; Xiao, C.; Qin, D.; Li, Y.; Ding, M. A 2680 year volcanic record from the DT-401 East Antarctic ice core. *J. Geophys. Res.* 2010, 115, No. D11301, DOI: 10.1029/2009JD012892.
- (28) Boutron, C. F.; Patterson, C. C. Lead concentration changes in Antarctica during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature* 1986, 323, 222–225.
- (29) Valletonga, P.; Gabrielli, P.; Balliana, E.; Wegner, A.; Delmonte, B.; Turetta, C.; Burton, G.; Vanhaecke, F.; Rosman, K. J. R.; Hong, S.; Boutron, C. F.; Cescon, P.; Barbante, C. Lead isotopic compositions in the EPICA Dome C ice core and Southern Hemisphere Potential Source Areas. *Quat. Sci. Rev.* 2010, 29, 247–255.
- (30) Wedepohl, K. H. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1995, 59, 1217–1232.
- (31) Alleman, L. Y.; Church, T. M.; Véron, A. J.; Kim, G.; Hamelin, B.; Flegal, A. R. Isotopic evidence of contaminant lead in the Southern Atlantic troposphere and surface waters. *Deep Sea Res., Part II* 2001, 48, 2811–2827.
- (32) Bollhöfer, A.; Rosman, K. J. R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2000, 64, 3251–3262.
- (33) Wu, L.; Taylor, M. P.; Handley, H. K.; Wu, M. Australian atmospheric lead deposition reconstructed using lead concentrations and isotopic compositions of archival lichen and fungi. *Environ. Pollut.* 2016, 208, 678–687.
- (34) Nriagu, J. O. Natural versus anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. In *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals*; Pacyna, J. M., Ottar, B., Eds.; NATO ASI Series C268, Kluwer Academic, 1989; pp 3–13.
- (35) Cooper, J. A.; Reynolds, P. H.; Richards, J. R. Double spike calibration of the Broken Hill standard lead. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1969, 6, 467–478.
- (36) Cumming, G. L.; Richards, J. R. Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1975, 28, 155–171.
- (37) Doe, B. R. *Lead Isotopes*; Springer Verlag: Berlin, 1970; pp 137.
- (38) Véron, A.; Flament, P.; Bertho, M. L.; Alleman, L.; Flegal, R.; Hamelin, B. Isotopic evidence of pollutant lead sources in North-western France. *Atmos. Environ.* 1999, 33, 3377–3388.
- (39) Geraudes, M. C.; Pereira, S. D.; Villena, H. H.; Herms, F. W. Pb isotopes study in recent sediments from Paraty Bay (Rio de Janeiro, Brazil): Anthropogenic versus oceanic signatures. *Int. J. Geosci.* 2015, 6, 645–655.
- (40) Bollhöfer, A.; Rosman, K. J. R. The temporal stability in lead isotopic signatures at selected sites in the Southern and Northern Hemispheres. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2002, 66, 1375–1386.
- (41) Muñoz, P. N. V.; Garbe-Schönberg, C.-D.; Salamanca, M. A. Tracing the anthropogenic lead sources in coastal sediments of SE-Pacific (36 Lat. S) using stable lead isotopes. *Mar. Pollut. Bull.* 2004, 48, 688–697.
- (42) Paolillo, M. B.; De Capitani, E. M. Environmental contamination and human exposure to lead in Brazil. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*; Ware, G. W., Ed.; Springer: New York, 2005; pp 59–96.
- (43) Oudijk, G. The rise and fall of organometallic additives in automotive gasoline. *Environ. Forensics* 2010, 11, 17–49.
- (44) Tchermitchin, A. N.; Lapin, N.; Molina, L.; Molina, G.; Tchermitchin, N. A.; Acevedo, C.; Alonso, P. Human exposure to lead in Chile. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 2005, 185, 93–139.
- (45) Krachler, M.; Le Roux, G.; Kober, B.; Sholyk, W. Optimising accuracy and precision of lead isotope measurement (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) in acid digests of peat with ICP-SMS using individual mass discrimination correction. *J. Anal. At. Spectrom.* 2004, 19, 354–361.
- (46) Revel-Rolland, M.; De Deckker, P.; Delmonte, B.; Hesse, P. P.; Magee, J. W.; Basile-Doelsch, I.; Grousset, F.; Bosch, D. Eastern Australia: a possible source of dust in East Antarctica interglacial ice. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006, 249, 1–13.
- (47) Marino, F.; Castellano, E.; Ceccato, D.; De Deckker, P.; Delmonte, B.; Ghermandi, G.; Maggi, V.; Petit, J. R.; Revel-Rolland, M.; Udisti, R. Defining the geochemical composition of the EPICA Dome C ice core dust during the last Glacial-Interglacial cycle. *Geochim., Geophys., Geosyst.* 2008, 9, DOI: 10.1029/2008GC002023.
- (48) Kristensen, L. J. Quantification of atmospheric lead emissions from 70 years of leaded petrol consumption in Australia. *Atmos. Environ.* 2015, 111, 195–201.
- (49) Caldentey, R.; Monckheim, S. Policy model for pollution control in the copper industry, including a model for the sulfuric acid market. *Oper. Res.* 2003, 51, 1–16.
- (50) Schwanck, F.; Simões, J. C.; Handley, M.; Mayewski, P. A.; Bernardo, R. T.; Aquino, F. E. Anomalously high arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile. *Atmos. Environ.* 2016, 125, 257–264.
- (51) Puig, A. Geological and metallogenic significance of the isotopic composition of lead in galena of the Chilean Andes. *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol.* 1988, 83, 843–858.
- (52) Romieu, I.; Lacasana, M.; McConnell, R. Lead exposure in Latin America and the Caribbean. *Environ. Health Perspect.* 1997, 104, 398–405.
- (53) Nriagu, J. O.; Pacyna, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 1988, 333, 134–139.
- (54) Pacyna, J. M.; Pacyna, E. G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* 2001, 9, 269–298.

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.