

Article

남극 장보고과학기지 인근에서 채취한 눈시료 내의 주요 이온성분들의
고해상도 계절변동성 연구

곽호제¹ · 강정호² · 홍상범² · 이정훈³ · 장채원¹ · 허순도² · 홍성민^{1*}

¹인하대학교 자연과학대학 해양학과
(402-751) 인천광역시 남구 인하로 100

²한국해양과학기술원 부설 극지연구소
(406-840) 인천광역시 연수구 송도미래로 26

³이화여자대학교 사범대학 과학교육과
(120-750) 서울특별시 서대문구 이화여대길 52

A Study on High-Resolution Seasonal Variations of Major Ionic Species in
Recent Snow Near the Antarctic Jang Bogo Station

Hoje Kwak¹, Jung-Ho Kang², Sang-Bum Hong², Jeonghoon Lee³, Chaewon Chang¹,
Soon Do Hur², and Sungmin Hong^{1*}

¹Department of Ocean Sciences, College of Natural Sciences, Inha University
Incheon 402-751, Korea

²Korea Polar Research Institute, KIOST
Incheon 406-840, Korea

³Department of Science Education, College of Education, Ewha Womans University
Seoul 120-750, Korea

Abstract : A continuous series of 60 snow samples was collected at a 2.5-cm interval from a 1.5-m snow pit at a site on the Styx Glacier Plateau in Victoria Land, Antarctica, during the 2011/2012 austral summer season. Various chemical components (δD , $\delta^{18}O$, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , $CH_3SO_3^-$, $CH_3CO_2^-$ and HCO_2^-) were determined to understand the highly resolved seasonal variations of these species in the coastal atmosphere near the Antarctic Jang Bogo station. Based on vertical profiles of $\delta^{18}O$, NO_3^- and MSA, which showed prominent seasonal changes in concentrations, the snow samples were dated to cover the time period from 2009 austral winter to 2012 austral summer with a mean accumulation rate of $226 \text{ kg H}_2\text{O m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. Our snow profiles show pronounced seasonal variations for all the measured chemical species with a different pattern between different species. The distinctive feature of the occurrence patterns of the seasonal variations is clearly linked to changes in the relative strength of contributions from various natural sources (sea salt spray, volcanoes, crust-derived dust, and marine biogenic activities) during different short-term periods. The results allow us to understand the transport pathways and input mechanisms for each species and provide valuable information that will be useful for investigating long-term (decades to century scale periods) climate and environmental changes that can be deduced from an ice core to be retrieved from the Styx Glacier Plateau in the near future.

Key words : major ions, proxy, Antarctic snow, seasonal variation, Jang Bogo Station

*Corresponding author. E-mail : smhong@inha.ac.kr

1. 서 론

극지방과 중·저위도의 고산지역에 분포하는 만년빙은 짧게는 수십 년에서 길게는 수십 만년 동안 진행된 과거의 기후 및 대기환경 변화의 기록을 잘 보존하고 있다. 이러한 빙하 기록은 눈이 내릴 당시의 대기상태를 지시하는 다양한 물리화학적 프록시(proxy)들의 시간적 변화 추세를 분석하여 복원할 수 있다. 빙하연구에 활용되는 대표적인 프록시로는 불안정동위원소비(δD , $\delta^{18}O$), 가스성분(CO_2 , CH_4), 수용성 이온성분, 그리고 불용성 입자 등이 있다. 특히 수용성 이온성분은 불안정동위원소비와 더불어 과거의 기후 및 환경변화를 진단하는데 가장 적절하게 활용되는 프록시이다. 지금까지 개별 이온성분들이 가지고 있는 프록시로서의 특성을 이용하여 지구의 기후시스템을 조절하는 중요한 환경적 인자들을 탐색하고, 인자들 간의 상호 연관성을 이해하기 위한 많은 빙하연구가 진행되었다. 하지만 어느 특정 지역에서 시추한 빙하코어로부터 과거의 대기 상태를 추적하기 위해서는 해당 지역에서 우세하게 작용하는 이온 성분들의 거동 특성에 대한 선행연구가 진행되어야 한다. 그 이유는 첫째, 연구 지역에서의 대기 성분은 각 성분의 기원지로부터의 거리, 대기 운반 경로, 그리고 운반 과정 중의 제거과정에 의해 크게 좌우되기 때문이다(Legrand and Mayewski 1997). 둘째, 대기의 성분이 강설로 퇴적되는 과정은 적설량, 해발고도, 그리고 연안으로부터의 거리 등과 같은 지리적 요인들에 의해 조절된다는 것이다(Legrand and Mayewski 1997; Williamson et al. 2007). 그리고 셋째, 질산(HNO_3), 염산(HCl), 불산(HF), 아세트산(CH_3COOH), 포름산($HCOOH$) 등의 가스상(gaseous phase) 화학종과 가스상에서 산화과정을 통해 에어로졸로 변환된 MSA (methane sulphonic acid)는 적설량에 따라 강설 층에서 대기 중 재발산(re-emission)되거나 강설 층 하부에서 상부로 이동하는 후퇴적과정(post-depositional processes)이 발생하기도 한다(Legrand and de Angelis 1995; Wagon et al. 1999; Weller et al. 2004). 이처럼 지역에 따라 우세한 메커니즘에 의해 조절되는 수용성 이온성분의 지역별 거동 특성에 대한 이해는 빙하코어에서 복원한 장기간의 기록을 해석하는데 반드시 필요한 과정이다.

상기한 지역별 수용성 이온성분들의 거동 특성을 이해하기 위한 가장 효율적인 방법은 연구지역의 강설 층에 함유된 이온성분들의 계절 변동성을 세밀하게 규명하는 것이다. 즉, 계절적 거동 특성 규명을 통해 그 지역의 대기 환경에서 우세하게 작용하는 이온성분들의 주요 기원, 운반 경로 및 대기-강설 퇴적 과정을 이해할 수 있으며, 강설 층 내에서 후퇴적 교란과정이 발생했는지 여부를 확인함으로써 개별 이온성분들에 대해 빙하 프록시로서의 유

용성을 검증할 수 있기 때문이다. 본 연구는 남극 빅토리아랜드(Victoria Land)의 로스해(Ross Sea) 연안지역에 위치한 우리나라 장보고과학기지 주변의 빙하에서 고환경변화 기록을 복원하기 위한 선행연구로서, 빙하코어 시추 예정지인 스틱스빙원(Styx Glacier Plateau)의 강설 층에서 다양한 이온성분들을 분석하여 각 이온성분의 계절변화 특성을 규명하고자 하였다. 이를 통해 이온성분의 생지화학적 순환에 영향을 주는 환경적 요인들을 알아보고, 가스상 기원의 프록시 기록이 후퇴적과정에 의해 강설 층 내에서 교란되었는지를 확인하고자 하였다. 또한 강설 층에서의 계절변화 기록이 잘 보존된 프록시를 탐색하여 향후 스틱스빙원에서 시추할 빙하코어의 연대측정에 활용하고자 한다.

2. 재료 및 방법

청정분석기법

남극의 빙설시료에 함유되어 있는 이온성분은 ppb($10^{-9} g g^{-1}$) 내지 ppt($10^{-12} g g^{-1}$) 수준의 미량으로 존재하기 때문에 분석자료의 신뢰성은 시료의 채취부터 분석과정에서 발생할 수 있는 인위적인 오염의 제어과정에 의해 좌우된다(Hong et al. 2000). 본 연구에서는 시료채취 및 분석과정에서 발생할 수 있는 인위적인 오염 가능성을 제거하여 신뢰성 있는 분석자료를 획득하기 위하여 극지연구소의 청정실험환경과 청정실험방법을 적용하였다. 극지연구소의 청정실험공간은 Class 1000(1 입방 미터 공간에 $0.5 \mu m$ 이상의 직경을 가지는 부유입자 개수가 1000개 미만) 청정도의 청정실험실 내에 Class 10 청정도의 청정부스와 청정벤치가 설치되어 있는 2중 구조로 설계되어 있으며, 시료채취 및 분석에 이용된 모든 실험도구는 ppq($10^{-15} g g^{-1}$) 수준의 미량원소 분석이 가능하도록 오염제거 효율을 가진 산 세척 방법으로 충분히 세척한 후 사용하였다(극지연구소 2011). 시료병의 산 세척 방법을 간략히 언급하면, 먼저 GR급(guaranteed reagent) 25% 질산이 담긴 LDPE(low-density polyethylene) 재질의 산통에 담가서 1주일간 산 세척한 후, Merck사의 'Suprapur'급 25% 질산의 두 번째 산통과 Merck사의 초순수 'Optima'급 0.1% 질산이 담긴 2개의 산통에서 각각 1주일씩 산 세척을 하였다. 마지막 산 통에서 꺼낸 시료병은 Merck사의 'Optima'급 0.1% 질산으로 채운 후 LDPE 비닐로 이중 포장하여 사용 전까지 보관하였다. 시료병은 사용 전에 산을 버리고 Milli-Q(Academic gradient A10) 초순수로 3회 세척한 다음에 Milli-Q 초순수를 sub-boiling double distillation still(Berghof BSB-939-IR, Germany)로 2회 증류하여 생산한 초순수로 2회 세척하고 건조시킨 다음에 사용하였다.

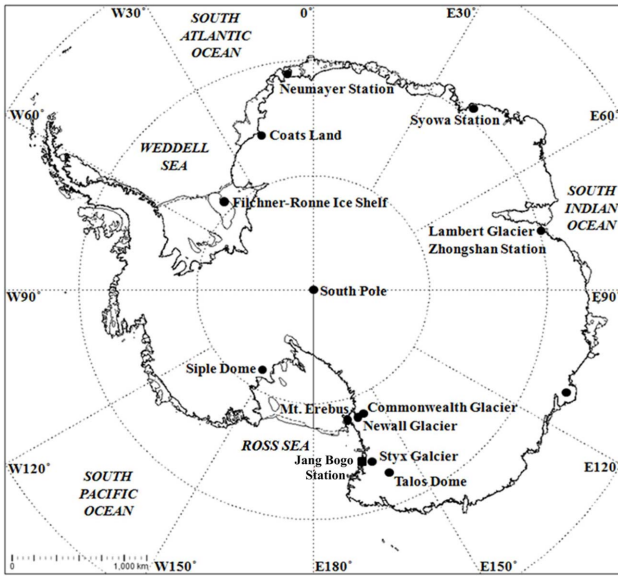


Fig. 1. Schematic map of Antarctica showing the location of the Styx Glacier Plateau on Terra Nova Bay (TNB) in Victoria Land, Antarctica and other sampling sites discussed in the text

스틱스빙원 강설시료 채취

연구지역은 남극 장보고과학기지가 위치한 빅토리아랜드 테라노바만(Terra Nova Bay)에서 연안으로부터 50 km 정도 떨어진 스틱스 빙원의 정상부(73°54'S, 163°46'E, 해발고도 1,750 m)이다(Fig. 1). 스틱스 빙원은 캠펠과 킵카빙하계곡(Campbell & Tinker Glacier valley)으로 둘러싸여 있어서 중력풍(katabatic wind)에 의한 강설의 유실률이 낮을 뿐 아니라, 적설량이 많아(>160 kg m⁻² yr⁻¹) 기후 및 환경변화와 관련된 화학적 프로세스들의 기록이 잘 보존되어 있을 것으로 예상되는 지역이다(Stenni et al. 2000).

2012년 1월에 총 60개의 강설 시료를 1.5 m 깊이 snow pit에서 2.5 cm 간격으로 채취하였다. 시료 채취 과정에서 발생할 수 있는 인위적인 오염을 방지하기 위하여 청정복장(청정모, 청정복, 청정화, 마스크, 폴리에틸렌장갑)을 갖춘 시료 채취자가 사전에 산 세척된 시료채취 도구(삽, 긁개, 채취봉, 시료병)만을 이용하여 시료를 채취하였다. 시료 채취 과정은 먼저 LDPE 재질의 플라스틱 삽을 이용하여 시료 채취를 위한 충분한 공간을 확보한 뒤, snow pit 벽면을 수직으로 충분히 깎아내었다. 다음에 LDPE 재질의 긁개(scraper)를 이용하여 snow pit 벽면의 눈을 약 10 cm 추가로 제거한 뒤, 최종적으로 테프론(Teflon) 재질의 원통(직경 2.5 cm, 길이 35 cm)을 snow pit 벽면에 수직으로 밀어 넣어서 강설시료를 채취하였다. 채취한 강설 시료는 곧 바로 500-1000 mL LDPE 시료 채취병에 옮겨 담은 후, 뚜껑을 완전히 닫아 LDPE 비닐로 이중 포장하

여 분석 전까지 차광조건에서 냉동 보관하였다. 적설량 산출에 필요한 강설의 밀도는 부피를 알고 있는 밀도계(125 cm³)와 전자저울을 이용하여 현장에서 표층부터 10 cm 간격으로 측정하였다.

분석용 부분시료(aliquot) 준비

본 시료의 오염을 방지하고 제한된 양의 남극시료를 효율적으로 사용하기 위하여 불안정동위원소(water stable isotopes)와 이온성분의 분석에는 소량의 부분시료를 사용하였다. 부분시료는 본 시료병에 담겨있던 강설시료를 Class 1000 청정실험실 내부의 Class 10 청정청정벤치에서 실온(room temperature)으로 용융시킨 후 새로 준비한 부분시료병에 소량을 옮겨 담아 준비하였다. 불안정동위원소 분석을 위한 부분시료는 사전에 세척한 30 mL LDPE 시료병에 본 시료 2 mL를 분취하여 준비하였다. 부분시료용 시료병은 다른 수분과의 접촉을 방지하기 위하여 Milli-Q 초순수로 3회 세척한 후 Class 1000 청정실험실에서 완전히 건조한 다음에 마개를 닫고 LDPE 비닐에 포장하여 보관되어 있던 것을 사용하였다. 이온성분 분석을 위한 부분시료는 사전에 세척한 20 mL HDPE 시료병에 본 시료 10 mL를 분취하여 준비하였다. 부분시료용 시료병은 먼저 Milli-Q 초순수로 2-3회 세척한 후 최소 24시간 동안 Milli-Q 초순수에 담겨 불순물을 용출시킨 다음 Milli-Q 초순수를 채워 1시간 동안 초음파 세척기로 세척하였다. 마지막으로 Milli-Q 초순수로 3회 세척한 것을 Class 1000 청정실험실의 Class 10 청정실험대에서 건조한 후 마개를 닫고 증류수 세척된 LDPE 봉지에 이중 포장하여 보관되어 있던 것을 사용하였다. 본 시료 및 부분시료는 최초 보관되어 있던 상태와 같이 이중 포장하여 분석 전까지 냉동 보관하였다.

불안정동위원소 분석

불안정동위원소는 극지연구소의 청정실험실에 설치되어 있는 상용 불안정동위원소분석장비(L1102-i, Picarro Inc, USA)를 이용하여 분석하였다. 특정 시료의 불안정동위원소 조성비는 표준물질인 VSMOW(Vienna Standard Mean Ocean Water)의 불안정동위원소 조성비에 대한 상대조성비로 나타내며 델타(delta, 이하 δ)로 표현한다. δ 값의 정의는 아래 식 (1)과 같다.

$$\delta (\%) = \left(\frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{vsmow}}}{R_{\text{vsmow}}} \right) \times 1000 \quad (1)$$

식 (1)에서 R_{sample} 과 R_{vsmow} 는 각각 측정된 시료와 VSMOW의 R¹⁸O과 RD (D, deuterium) 나타내는 것으로 R¹⁸O 값은 H₂¹⁶O 농도 값에 대한 H₂¹⁸O 농도 값의 상대조성비이며, RD 값은 H₂¹⁶O 농도 값에 대한 HD¹⁶O 농도

값의 상대조성비이다. 불안정동위원소분석장비(L1102-i)는 레이저 분광 특성을 이용한 동위원소비 적외선분광분석법(Isotope Ratio Infrared Spectroscopy, IRIS) 중 레이저 흡광법(Cavity Ring-Down Spectrometry, CRDS)을 이용하는 방식으로, 광학 공동에서 정밀하게 조정된 특정광장의 빛을 측정 챔버에 조사한 후 챔버 안에 있는 목적성분의 양에 비례하여 빛이 흡수 및 소멸되는 시간을 이용해 기체의 농도와 동위원소비를 측정한다.

검량선 작성을 위한 표준물질은 국제원자력기구(International Atomic Energy Agency, IAEA)에서 제공하는 VSMOW, GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation)와 SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation)을 사용하였다. 시료는 냉동보관 되어 있던 부분시료를 극지연구소의 Class 1000 청정실험실에서 용융시킨 후 분석에 사용하였다. 표준물질을 포함한 모든 시료는 6회 반복 측정 후 마지막 3회의 측정값만을 이용하였다. 시료 5회 분석 후 표준물질을 측정하여 지속적으로 분석값을 검증하였다. 불안정동위원소분석기를 이용한 수소와 산소안정동위원소의 분석 정밀도는 각각 0.1-2, 0.2-0.8% 수준이다.

주요 이온성분 분석

주요 수용성 이온성분(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , CH_3SO_3^- , CH_3CO_2^- 및 HCO_2^-)은 극지연구소의 청정실험실에 설치되어 있는 상용 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC)를 이용하여 분석하였다. 본 연구에서는 극지시료의 소모량과 분석시간을 줄이기 위하여 음이온과 양이온을 동시에 분석할 수 있는 2채널 이온크로마토그래피 시스템을 구축하여 이온분석에 이용하였다(Hong et al. 2012). 양이온의 경우 IonPac CG 12A(4×50 mm), CS12A(4×250 mm) 칼럼과 MSA 용리액을 사용하여 ICS 2100 모델로 분석하였고, 음이온의 경우 IonPac AG15(2×50 mm), AS15(2×250 mm) 칼럼과 KOH 용리액을 사용하여 ICS 2000 모델로 분석하였다.

검량선 작성을 위한 표준물질은 Dionex사에서 제공하는 양이온(Product # 046070, Lot # 081023)과 음이온(Product # 57590, Lot # 40-49as) 표준용액을 희석하여 사용하였다. 시료 내에 존재하는 이온성분 중 상용 표준용액에 포함되어 있지 않은 아세트산염(acetate, CH_3CO_2^-), 포름산염(formate, HCO_2^-)과 MSA는 각각 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (>99.99% 이상, Fluka), HCO_2Na (>99.99%, Sigma-Aldrich)와 MSANa (98%, Sigma-Aldrich) 고체시약을 사용하여 조제하였다. 시료 5회 분석 후 표준물질을 측정하여 분석값을 지속적으로 검증하였다. 이온분석의 정밀도는 최소 0.3%(CH_3CO_2^-)에서 최대 2.2%(NO_3^-)의 범위로 산출되었다.

3. 결과 및 토의

연대측정과 적설량

빙설시료의 연대측정은 기본적으로 뚜렷한 계절변화를 보이는 δD 와 $\delta^{18}\text{O}$, 그리고 이온성분들을 이용한다(Legrand and Mayewski 1997). 적설 지역의 기온에 따라 조절되는 δD 와 $\delta^{18}\text{O}$ 는 여름에 증가하고 겨울에 감소하는 주기적인 계절변화를 나타내기 때문에 극지 빙설 시료의 연대측정에 가장 많이 활용되는 프록시이다(Dansgaard, 1964). MSA는 해양플랑크톤이 배출하는 DMS (dimethyl sulphide)가 산화과정을 거쳐 만들어지는 유일한 생물기원의 황 화합물로서 남극의 대기와 강설에서 여름철에 뚜렷한 증가 현상을 나타내므로 여름 강설의 프록시로서 활용되고 있다(Minikin et al. 1998). 한편, NO_3^- 은 자연적인 발생원이 다양하고 후퇴적 교란과정을 겪기 때문에 남극 강설에서 복잡하게 거동하는 것으로 알려져 있다(Mayewski and Legrand 1990). 하지만 스틱스빙원과 같이 연안에 가까이 위치하여 적설량이 많은 지역에서는 광화학적 과정과 관련된 봄-여름철의 농도 증가 경향이 비교적 잘 보존되어 있기 때문에 봄-여름층을 지시하는 프록시로 활용되고 있다(Mulvaney et al. 1998). 본 연구에서 분석한 NO_3^- 의 경우 시료채취병의 산 세척 과정에 질산이 사용되기 때문에 세척과정에서의 NO_3^- 간섭을 완전히 배제할 수는 없다. 하지만 산 세척 최종단계에서 Milli-Q 및 이중 증류 초순수(sub-boiled ultrapure water)를 사용하여 시료채취병을 충분히 세척하였고, Fig. 2에서 보여지는 것과 같이 스틱스 강설시료에서 분석한 NO_3^- 의 수직농도분포가 남극에서 일반적으로 나타나는 계절변동의 경향을 잘 나타내고 있기 때문에 연대측정에 활용하였다.

스틱스빙원 강설시료에서 분석한 $\delta^{18}\text{O}$, NO_3^- 그리고 MSA의 수직농도분포는 Fig. 2의 (b), (c), (d)에 도시하였다. δD 와 $\delta^{18}\text{O}$ 의 농도변화 경향은 거의 일치하기 때문에 Fig. 2에는 $\delta^{18}\text{O}$ 의 농도변화만을 나타냈다. 앞서 설명한 바와 같이, $\delta^{18}\text{O}$ 과 NO_3^- 농도의 최대값이 나타나는 0-5, 52.5-67.5, 110-125 cm 구간을 여름층으로 추정하였으며 최소값을 갖는 22.5-37.5, 80-95, 140-150 cm 구간을 겨울층으로 추정하였다(Fig. 2). MAS의 농도는 $\delta^{18}\text{O}$ 과 NO_3^- 농도로 추정한 여름층에서 뚜렷이 증가하는 경향을 보이고 있다. 최상부 0-5 cm 구간은 시료의 채취시점인 2011/2012년 남반구의 여름에 퇴적된 눈 층에 해당하기 때문에 최상부를 기준으로 52.5-67.5 cm와 110-125 cm 구간을 각각 2010/2011년과 2009/2010년의 남반구 여름층으로 추정하였다. 결과적으로 스틱스빙원에서 채취한 1.5 m 강설 시료는 2009년 겨울부터 2011/2012년 여름까지 2년 반 동안 퇴적된 눈으로 확인되었다. 이 연대측정 결과의 타당성을 검증하기 위하여 시료채취지점에서 약 30 km 떨어진

진 지역에 설치되어 있는 이탈리아의 Lola 자동기상관측소(Automatic Weather Station, AWS)에서 수집된 기온자료와 연대측정 결과를 대조하였다. Fig. 2의 a, b에서 보면, $\delta^{18}\text{O}$ 값의 변화경향이 2009년 7월부터 2012년 1월 7일(시료채취 시점)까지 실측된 기온의 시계열 변화를 매우 잘 반영하고 있음을 알 수 있다. 한편, 연대측정 결과와 시료채취 시 측정된 밀도 자료의 평균치(0.38 g/cm^3)를 바탕

으로 계산한 2009년 겨울부터 2012년 여름까지의 연평균 적설량은 약 $226 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 으로서 상당히 높은 수준으로 확인되었다.

평균 농도분포와 주성분분석

Table 1과 Fig. 2에 이온성분들의 통계자료와 수직농도 분포를 각각 표시하였으며, 해염(sea salt) 이외에 이온조

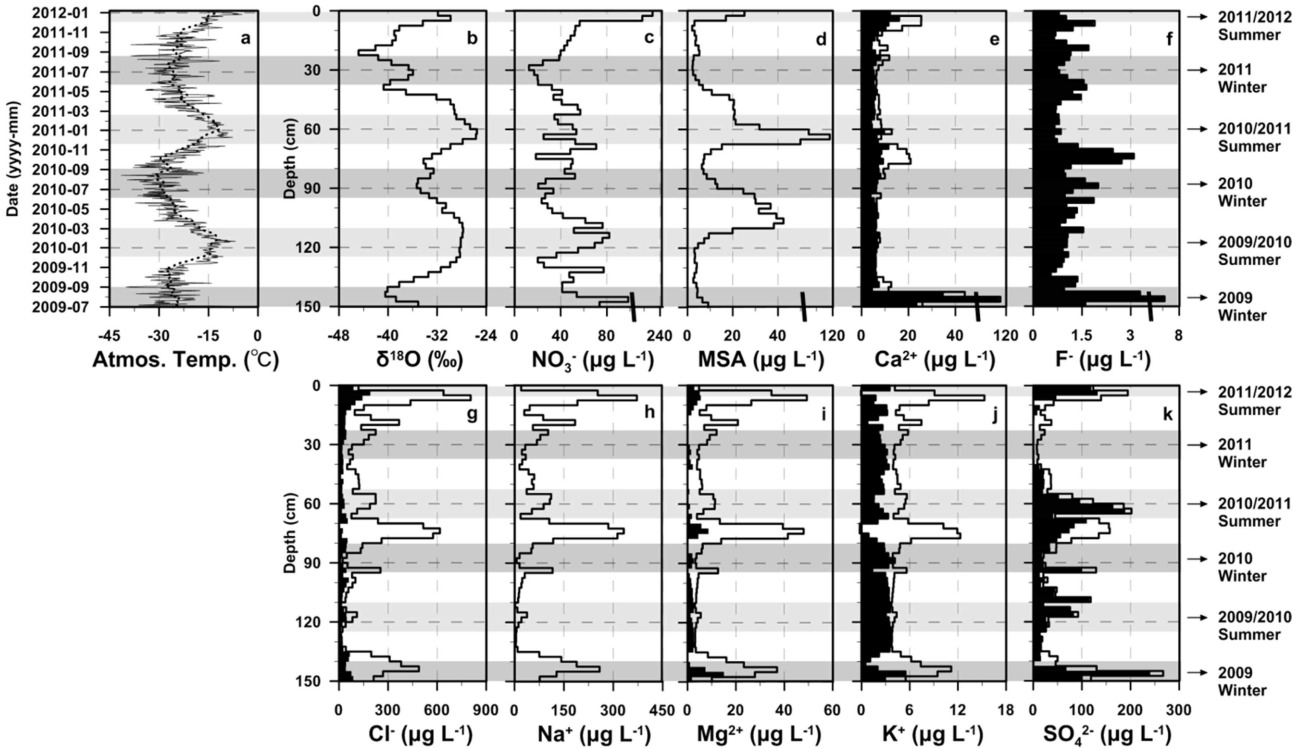


Fig. 2. Atmospheric temperature record from Italian Lola AWS (a) and vertical concentration profiles of soluble ionic species determined in Styx snow pit samples (b-k). Grey bars and dark grey bars represent summer and winter seasons, respectively. Dotted line in Figure (a) indicates one month running average and shaded areas in Figure (e)-(k) represent non-sea-salt fractions

Table 1. Statistical summary of major ion concentrations as $\mu\text{g L}^{-1}$ composition ratio (non-sea-salt ratio in parentheses) in total ionic budget from the ionic balance calculation as $\mu\text{eq L}^{-1}$ (Delmas 1992) in Styx snow pit samples

	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	F ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	HCO ₂ ⁻	MSA	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
No. of data	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Minimum	12.4	1.81	3.04	3.72	5.92	0.54	5.33	1.64	2.08	7.28	12.6
Maximum	805	372	49.3	15.3	109	6.21	34.0	35.3	115	267	212
Mean	179	79.1	11.0	5.45	11.9	1.29	12.2	7.87	15.9	62.3	49.6
Median	119	48.7	5.67	4.47	7.64	1.04	10.2	6.34	7.42	36.1	44.6
Standard deviation	175	89.4	11.8	2.46	14.5	0.86	5.79	6.37	19.4	59.8	32.4
Max./Min.	64.7	205	16.2	4.11	18.5	11.5	6.38	21.5	55.1	36.7	16.8
RSD (%)	97.8	113	107	45.1	121	66.7	47.4	80.9	123	96.1	65.4
Composition ratio of total ionic budget (%)	32.5 (9.96)	22.2 (-)	5.85 (1.43)	0.90 (0.49)	3.83 (2.98)	0.44 (0.44)	1.33 (-)	1.13 (-)	1.06 (-)	8.36 (6.06)	5.15 (-)

성에 영향을 줄 수 있는 추가적인 기원을 추정하기 위하여 비해염성(non-sea-salt, nss) 농도를 함께 나타내었다. 비해염성 농도는 특정 이온의 총 농도에서 해양기원 농도를 제외한 농도로 정의되며, 남극에서는 일반적으로 해염의 참고성분(reference element)로 알려져 있는 Na^+ 과 각 이온의 해수 중 성분비를 이용하여 다음 식에 따라 계산한다(Delmas 1992).

$$[\text{nss-X}] = [\text{X}]_{\text{total}} - (\text{X}/\text{Na}^+)_{\text{sea}} \times [\text{Na}^+]_{\text{total}}, \quad (2)$$

(X = ion species)

이 식에서 $[\text{X}]_{\text{total}}$ 은 특정 시료에서 측정된 이온 X의 총 농도, $[\text{Na}^+]_{\text{total}}$ 은 특정 시료에서 측정된 Na^+ 의 총 농도 그리고 $(\text{X}/\text{Na}^+)_{\text{sea}}$ 는 표층해수에서의 평균 X/Na^+ (w/w) 값을 의미한다. 본 연구에서는 Pilson (1998)이 제시한 해수성분비를 이용하여 특정 이온종의 비해염성 농도를 계산하였다.

스틱스빙원의 강설에서 분석한 이온성분들의 평균농도는 최소 $1.29 \mu\text{g L}^{-1}$ (F^-) 수준에서 최대 $179 \mu\text{g L}^{-1}$ (Cl^-) 수준이다. 기존의 연구에서 제시한 내륙지역과 다른 연안 지역 강설의 이온농도들과 비교하면 본 연구지역의 이온 농도와 상당한 차이를 보이고 있음을 알 수 있다(Table 2). 특히, 이온농도의 계절변동성을 나타내는 상대표준편차(relatively standard deviation, RSD)는 타 지역보다 큰 값을 보이고 있다. 지역별 농도분포의 차이는 각 지역에서 지배적으로 작용하는 다양한 환경적 요인들에 의해 발생할 수 있다.

여러 요인들 중에서 본 연구지역의 대기성분 특성을 조절하는 주요 기원의 상대적 영향을 알아보기 위하여 주성분분석(Principal Component Analysis, PCA)을 수행하였다. 주성분분석 결과는 전체 자료를 5개의 새로운 변수로

요약하였으며, 각각의 요약변수는 초기자료의 96.8%를 설명할 수 있는 것으로 나타났다(Table 3). 먼저 변수 1의 경우에 전형적인 해염기원 프록시들(Na^+ , Mg^{2+} , K^+ 그리고 Cl^-)로 대표되며 각 성분들은 $r^2=0.9$ 이상의 높은 상관관계를 보이고 있다. 해염의 참고원소인 Na^+ 과 Mg^{2+} , K^+ , Cl^- 사이의 선형회귀직선이 갖는 기울기($\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+=0.13$, $\text{K}^+/\text{Na}^+=0.03$, $\text{Cl}^-/\text{Na}^+=1.93$)와 해수성분비($\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+=0.12$, $\text{K}^+/\text{Na}^+=0.04$, $\text{Cl}^-/\text{Na}^+=1.80$ w/w)는 비교적 잘 일치하였는데, 이는 해당 이온들이 주로 해염 기원이라는 것을 지지한다. 변수 1은 전체 시스템변동의 35.1%를 설명하는 변수로서, 스틱스빙원 강설에 함유된 이온농도에 가장 큰 영향을 주는 것이 해염기원 성분들이라는 것을 알 수 있다. 두 번째로 변수 2는 화산활동 및 육상기원 먼지와 연관되어 있는 F^- 와 Ca^{2+} 로 대표된다. 인위적인 기원의 영향이 거의 없는 남극에서 F^- 는 대규모 화산활동을 지지하는 대표적인 프록시로 활용되고 있다(Herron 1982). 시료에서 분석한 F^- 의 비해염성 농도는 총 농도의 99% 이상을 차지하는 것으로 나타났고, 화산활동에서 기인될 수 있는 또 다른 이온성분인 SO_4^{2-} (비해염성 농도는 평균 72%)과 99% 신뢰구간에서 유의한 상관관계를 보이고 있다(Table 3). F^- 와 함께 변수 2를 대표하는 Ca^{2+} 의 주요 발생원은 해염 에어로졸과 육상기원먼지(crustal dust)이다(Delmas 1992; de Angelis et al. 1992). 연구지역의 Ca^{2+} 는 총 Ca^{2+} 농도에서 비해염성 농도가 차지하는 비율이 약 75%로 높고, 해염 기원의 Na^+ 과 낮은 선형상관계($r^2=0.43$)를 보이고 있다. 따라서 스틱스빙원의 강설에 함유된 Ca^{2+} 는 주로 남극 주변의 대륙에서 장거리 이동되거나 주변의 육상에서 기원한 지각면지에서 기원하고 있음을 나타낸다. 시스템변동의 19.0%를 설명하는 변수 2를 통하여 F^- 와 Ca^{2+} 는 유사한 유입경로를 갖는 것으로 확인되었

Table 2. Mean concentration and relatively standard deviation (in parentheses, %) of ion species and information (slope, y-intercept and correlation coefficient, r^2) of linear regression line between Cl^- and Na^+ in Styx snow pit samples and the previous data reported from other sites

Location	Altitude (m)	Dist. from coast (km)	Time period covered (yr)	Acc. Rate ($\text{kg m}^{-2} \text{yr}^{-1}$)	Mean concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$)				Slope/y-intercept (No. of data, r^2)	Ref
					Na^+	Cl^-	Ca^{2+}	MSA		
Lambert Glacier (76°23'E, 69°35'S)	679	24	1999-2003	260	181 (105)	329 (104)	35.5 (56.3)	21.6 (62.5)	1.79/3.67 (67, 0.99)	Li et al. 2014
Styx Glacier (163°46'E, 73°54'S)	1750	50	2009-2012	226	79.1 (113)	179 (97.8)	11.9 (121)	15.9 (123)	1.93/26.07 (60, 0.99)	This work
Coats Land (22°32'W, 77°02'S)	1862	150	1962-1986	155	57.0	118	-	-	-	Mulvancy and Wolff 1994
Talos Dome (159°10'E, 72°49'S)	2316	250	1975-2004	77	21.8 (74.1)	46.7 (65.7)	2.80 (67.1)	5.36 (123)	1.64/13.7 (1100, 0.89) ^a	Severi et al. 2009 ^a Becagli et al. 2004
South Pole (90°S)	2880	1270	1955-1988	71	11.1 (36.0)	34.1 (20.5)	4.20 (16.7)	11.3 ^a (109)	1.95/11.16 (99, 0.76) ^b	Whitlow et al. 1992 ^a Dibb and Whitlow 1996 ^b NSIDC (1980-1990)

Table 3. Result of Principal Component Analysis (PCA) factor loadings for the measured ion species in Styx snow pit samples

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
Cl ⁻	0.97	0.14	-0.15	0.02	0.13
Na ⁺	0.97	0.17	-0.13	0.03	0.03
Mg ²⁺	0.95	0.29	-0.08	0.03	0.05
K ⁺	0.93	0.32	-0.09	0.01	0.04
Ca ²⁺	0.28	0.90	0.05	0.11	0.22
F ⁻	0.33	0.91	0.05	-0.01	-0.07
CH ₃ CO ₂ ⁻	-0.11	0.05	0.97	0.02	0.08
HCO ₂ ⁻	-0.17	0.04	0.97	-0.05	0.05
MSA	-0.18	-0.17	-0.09	0.93	-0.08
Tot-SO ₄ ²⁻	0.49	0.43	0.05	0.65	0.34
Nss-SO ₄ ²⁻	0.23	0.44	0.06	0.73	0.39
NO ₃ ⁻	0.08	0.07	0.11	0.10	0.97
Number of data	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
Variance	4.21	2.28	1.97	1.85	1.30
Total variance explain (%)	35.1	19.0	16.4	15.5	10.8
Cumulative Percent (%)	35.1	54.1	70.5	86.0	96.8

*Factors loadings are computed by using Varimax rotation procedure

*Tot-SO₄²⁻ and nss-SO₄²⁻ are total and non-sea-salt concentrations of SO₄²⁻

다. 다음으로 시스템변동의 약 31.9%를 설명하는 변수 3과 4는 해양생물활동과 관련된 아세트산염(CH₃CO₂⁻)과 포름산염(HCO₂⁻) 그리고 MSA와 SO₄²⁻로 대표된다. 변수 3의 아세트산염과 포름산염은 대기 중 양적으로 가장 풍부하게 존재하는 유기산 중으로 남극에서는 주로 해양생물활동에 의해 방출된 용존유기탄소(alkane, alkene)의 광화학적 분해를 통해 유입되는 것으로 알려져 있다(Legrand et al. 2004). 변수 3에서 확인할 수 있는 두 성분 사이의 높은 상관관계는 이 두 성분의 기원과 유입경로가 유사함을 지시한다. 또한 앞서 설명한 바와 같이, MSA는 특정 해양식물플랑크톤 중의 물질대사활동 과정에서 생산되는 DMS가 대기 중 산화 과정을 통해서만 생성되는 성분으로서 해양생물활동을 지시하는 프록시로 이용되는 성분이다. 따라서 변수 3과 4는 해양생물활동과 연관되어 있음을 알 수 있다. 인위적 발생원이 없는 남극에서 SO₄²⁻의 주요 기원은 해염에어로졸, 해양생물활동 그리고 화산활동으로 알려져 있기 때문에(Preunkert et al. 2008), MSA와 총 SO₄²⁻ 그리고 비해염성 SO₄²⁻ 사이의 높은 상관관계 또한 스틱스빙원에 존재하는 황화합물의 주요 기원이 해양생물활동이라는 사실을 지시하고 있다. 해양생물활동의 동일한 기원으로 알려져 있는 MSA와 유기산이 서로 다른 변수를 대표하는 것은 스틱스빙원에 존재하는 이 성분들의 생성기작은 유사할지라도 유입경로는 다를 수 있음을 지시한다. 마지막으로 변수 5를 대표하는 NO₃⁻는 다른

변수들과는 의미 있는 상관관계가 존재하지 않기 때문에 앞서 설명한 4개의 변수를 대표하는 성분들과 기원과 유입경로가 다르다는 것을 알 수 있다(Table 3).

해양기원 프록시의 거동 특성

해염기원 성분의 지역별 농도 수준의 차이는 일차적으로 해양으로부터의 거리와 고도에 따라 발생한다(Kreutz and Mayewski 1999). Table 2에서 보면, 해염기원 프록시로 대표되는 Na⁺과 Cl⁻의 지역별 평균농도는 연안지역에서 내륙으로 갈수록 뚜렷하게 감소하는 추세를 보이고 있다. 즉, 연안에서 가장 가까운 램버트빙원(Lambert Glacier) 강설의 Na⁺과 Cl⁻의 평균농도는 내륙지역인 남극점(South Pole)의 강설보다 각각 약 16배와 10배 높게 나타난다. 스틱스빙원의 Na⁺과 Cl⁻의 평균농도는 이러한 지리적 변수에 따른 공간적인 농도분포 경향과 잘 일치하고 있다. 반면에 Cl⁻과 Na⁺ 사이의 선형관계에서는 다른 연안지역과 대비되는 차이가 관찰되었다. 본 연구지역과 같은 연안지역의 강설에 함유된 Cl⁻은 대부분 해염 에어로졸로서 유입되며, 해양으로부터의 거리 또는 고도가 증가하면서 해염에어로졸의 장거리 이동과정에서 발생하는 해염의 분화과정(예, H₂SO₄ + 2NaCl = Na₂SO₄ + 2HCl)과 화산활동에서 기원한 가스상 HCl의 기여도가 증가하는 것으로 알려져 있다(Delmas 1992). 해염 이외의 추가적인 Cl⁻의 공급여부는 Na⁺과의 선형관계를 통해 확인할 수 있다. 스틱스

빙원의 강설에 함유된 Cl^- 과 Na^+ 의 선형관계식이 갖는 매우 높은 상관관계수($r^2=0.99$)는 Cl^- 의 주요 기원이 해염임을 지시하지만 다른 연안지역과 비교해 상대적으로 높은 y 절편 값은 추가적인 Cl^- 의 기원의 존재를 지시한다 (Table 2). 스틱스빙원은 장거리 수송 중 발생하는 해염의 분별과정에 의한 Cl^- 의 공급이 제한적인 연안지역에 위치하기 때문에 이와 같은 결과는 스틱스빙원에서 약 400 km 떨어져 위치한 남극 유일의 활화산인 에러버스(Erebus) 화산활동에서 대기로부터 방출된 HCl의 영향을 받은 것으로 사료된다.

다음으로 계절변동성을 살펴보면, 스틱스빙원 강설에서 해염기원 프록시의 농도는 주로 겨울-봄철에 최대, 여름-가을철에 최소인 계절변동성을 보이고 있다. 이는 남극 연안지역의 강설 및 에어로졸 연구에서 일반적으로 관찰되는 경향과 잘 일치한다(Curran et al. 1998; Kreutz et al. 1999; Hera et al. 2004; Li et al. 2014; Waller et al. 2008). 연안지역의 강설에 함유된 해염기원 프록시의 계절 변동은 크게 두 가지의 주요 기작에 의하여 조절된다. 첫 번째는 여름철 개방해수 표면의 파도가 부서져 형성되는 비말(sea spray)이 유입되는 과정이다. 두 번째는 겨울철에 해빙의 표면에 생성되는 빙화(frost flower)가 겨울철의 강한 바람을 통해 유입되는 과정으로서, 빙화의 염분도가 높기 때문에 겨울철 해염기원 프록시의 농도에 기여할 수 있다(Rankin et al. 2000). 따라서 해염기원 프록시의 농도 변화는 지역적인 기상변수(풍속과 풍향 등) 또는 해빙규모

(Sea Ice, Extent, SIE)의 변화와 밀접하게 연관되어 있다 (Wolff et al. 2006, 2010). 대서양 권역 연안지역인 필크너-론느빙빙(Filchner-Ronne Ice Shelf)과 인도양 권역 연안 지역 중 로돔(Law Dome) 지역은 주로 개방해수와 관련된 첫 번째 기작이 해염기원 프록시의 계절변화에 영향을 주는 것으로 보고되고 있다(Minikin et al. 1994; Curran et al. 1998). 또 다른 인도양 권역인 중산(Zhongshan) 기지 지역과 태평양 권역인 사이플돔(Siple Dome) 지역의 경우는 두 번째 기작이 상대적으로 큰 영향을 주는 것으로 보고된 바 있다(Kreutz et al. 1999; Li et al. 2014).

본 연구지역에서 해염기원 프록시의 거동에 영향을 주는 주요 기작을 확인하기 위하여 해염기원 프록시를 대표하는 Na^+ 의 수직농도분포와 인근의 Lola 자동기상관측소에서 수집된 기상관측자료 및 로스해 구역 해빙규모 사이의 상관관계를 검토하였다(Fig. 3). Na^+ 과 풍속 그리고 해빙규모의 최대값이 나타나는 시기는 매년 겨울-봄철로 비교적 잘 일치했지만 Na^+ 의 시간적 변화 추세와 풍속 및 해빙규모의 변화 추세와는 약간 다른 경향이 관찰되었다. 즉, 풍속 및 해빙규모의 최대값은 2009년 겨울부터 매년 조금씩 감소하는 경향을 보이는 반면에 Na^+ 의 농도는 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다. 풍향의 경우 해양으로부터 불어 들어오는 남동풍(SE)이 연중 우세한 것으로 확인되었으나 눈에 띄는 상관관계는 관찰되지 않았다. 스틱스빙원 강설에서 해염기원 프록시의 농도변화는 기상변수 및 해빙규모의 변화와 상당히 연관되어 있는 것으로 나타

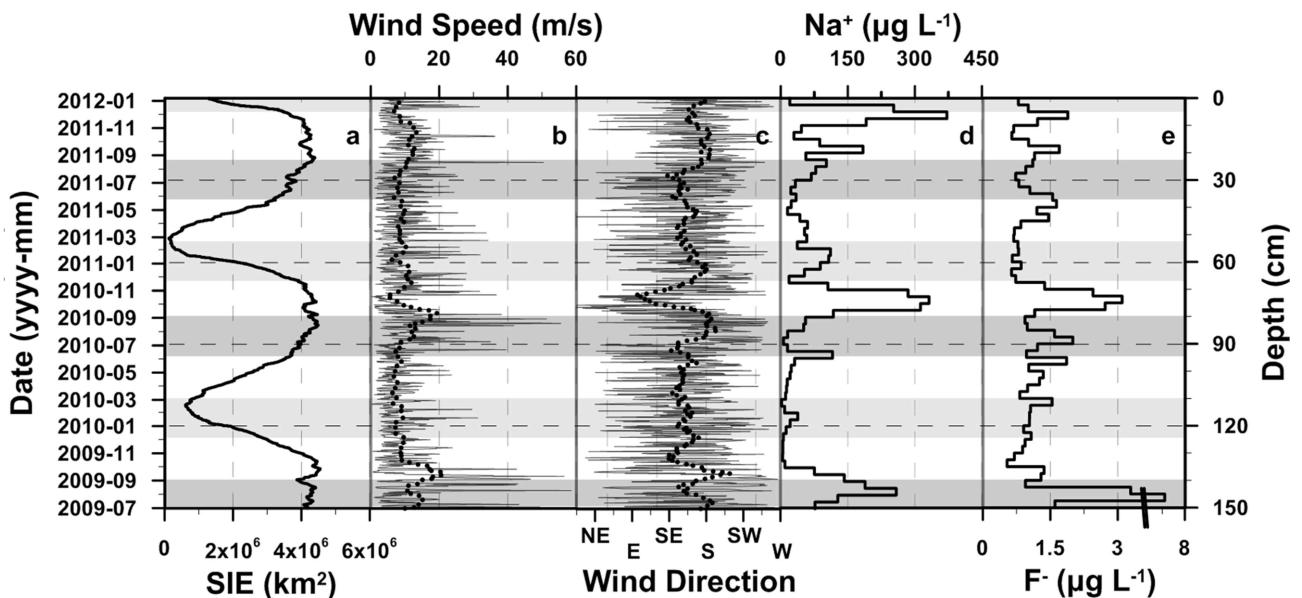


Fig. 3. Vertical profiles of daily Sea Ice Extent (a), wind speed (b) and wind direction (c) obtained from National Snow & Ice Data Center (NSIDC) and Italian Lola AWS and of Na^+ (d) and F^- (e) in Styx snow pit samples. Gray lines and dotted bold lines in Figure (b) and (c) indicate daily average and monthly running average, respectively

나지만 보다 명확한 상관관계를 확인하기 위해서는 장기간의 자료 검토가 필요할 것으로 사료된다. 예를 들면, 인도양 권역의 연안지역인 램버트빙원의 경우에도 해염기원 성분의 계절적 농도변화와 해빙규모 사이에 양의 상관관계가 존재하는 것으로 관찰되었지만 장기간의 연구에서는 풍향의 영향을 주로 받는 것으로 밝혀진 바 있다(Li et al. 2014).

해염기원 프록시의 계절변화에 영향을 줄 수 있는 또 다른 요인은 해빙으로 둘러 쌓인 개방해수를 뜻하는 빙호(polynya)의 존재이다. 본 연구지역은 스틱스빙원 남쪽으로 존재하는 드라이갈스키 아이스 텅(Drygalski Ice Tongue)의 차폐효과에 의하여 스틱스빙원과 드라이갈스키 아이스 텅 사이에는 매년 겨울철에 주기적으로 빙호가 형성된다(Stenni et al. 2000). 따라서 겨울철에는 넓게 확장되는 해빙 외부의 외양수보다는 빙호와 같이 인접한 개방해수가 본 연구지역에서 우세한 남동풍과 결합되어 스틱스빙원으로 해염 에어로졸을 더 효율적으로 공급할 수도 있다. 결과적으로 스틱스빙원 해염기원 프록시의 거동을 조절하는 환경적 인자를 명확하게 규명하기 위해서는 보다 장기간의 기록에 대한 연구가 필요하지만 겨울-봄철에 최대값을 나타내는 해염기원 프록시의 주기적인 농도 변화는 빙하코어의 연대측정 프록시로서 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

화산 및 육상기원 프록시의 거동 특성

스티크스빙원의 화산 및 육상기원 프록시는 F^- 와 Ca^{2+} 으로 대표되며, 두 성분의 평균농도는 각각 $1.29 \mu g L^{-1}$, $11.9 \mu g L^{-1}$ 수준으로 나타났다(Table 1). F^- 는 휘발성이 강하며 강설 내에 미량으로 함유되어 있기 때문에 대규모 화산활동과 관련된 일부 연구를 제외하면 남극 강설에서 비교할 만한 자료가 거의 없는 실정이다(Herron, 1982; Wagon et al. 1999). 따라서 본 연구에서 분석한 F^- 의 농도자료는 최근 빅토리아랜드 지역의 강설에 함유되어 있는 F^- 의 배경농도 수준을 제시하는 결과로서 남극에서 시·공간적인 F^- 의 거동특성을 연구하는데 기초자료로서 활용될 수 있을 것이다. F^- 농도의 계절변동성을 살펴보면, 해염기원 프록시만큼 뚜렷한 계절변동성이 관측되지 않고 대신에 봄과 여름철에 간헐적인 농도 피크를 보이고 있다(Fig. 2). 남극 강설의 F^- 는 주로 화산활동에서 휘발성 기체상태로 방출된 불산에서 기원하고 있다. 기체상의 불산은 강설과 함께 퇴적되면 강설 층에서 보존되기 힘든 거동 특성을 가지고 있으나 화산활동에서 함께 방출된 화산재나 대기 중 지각먼지에 기체상 불산이 빠르게 흡착되어 입자상으로 퇴적될 경우에는 강설 층에서 비교적 안정적으로 보존될 수 있는 것으로 알려져 있다(de Angelis and Legrand 1994). Fig. 2를 보면, F^- 농도의 간헐적인 피크가

나타나는 강설 층에서는 육상기원 프록시인 Ca^{2+} 의 농도도 증가하고 있다. 이것은 농도 피크가 나타나는 강설 층에 함유된 F^- 가 주로 입자상으로 퇴적되었을 가능성을 지시하고 있다. 앞서 주성분분석을 통해서도 F^- 와 Ca^{2+} 가 유사한 유입 경로를 가지고 있다는 것이 확인된 바 있다. 그리고 연구지역에서 우세한 남동풍(SE)이 에러버스 화산이 위치한 남쪽에서 불어오는 남풍(S)으로 변하는 시기에 F^- 의 농도가 증가하는 경향이 관찰되고 있다(Fig. 3). 결론적으로 강설시료가 퇴적되는 기간 중에는 전 지구적인 대규모 화산폭발이 없었으므로 연구지역 인근의 에러버스 화산활동에서 분출된 불산이 유사한 유입경로를 가지고 있는 지각먼지와 결합되어 연구지역의 F^- 거동에 중요한 역할을 하고 있는 것으로 판단된다. 따라서 향후 스틱스빙원에서 시추한 빙하코어에서 F^- 의 장기간 농도변화를 분석한다면 남극의 유일한 활화산인 에러버스 화산의 활동도에 대한 장주기 기록을 복원할 수 있을 것으로 기대된다.

Ca^{2+} 의 경우 연안지역과 내륙지역 사이에 큰 농도편차가 관찰되었는데, 내륙지역인 탈로스돔(Talos Dome)과 남극점 지역에서보다 스틱스빙원에서 Ca^{2+} 의 농도는 3배 이상 높게 나타났다(Table 2). 남극의 강설에 함유되어 있는 Ca^{2+} 의 두 가지 주요 기원은 해염 에어로졸과 육상기원 지각먼지로서 Ca^{2+} 의 농도분포는 기원지로부터의 거리, 대기 운반 경로 그리고 다양한 지리적 요인에 의하여 조절될 수 있다. 일반적으로 연안지역에서는 해염의 영향을 크게 받아 높은 농도 수준으로 존재하며, 내륙지역으로 갈수록 해염 에어로졸의 기여도는 감소한다. 반면에 내륙으로 갈수록 지각먼지 기원의 Ca^{2+} 이 증가하지만 남극으로 유입되는 지각먼지의 양이 극히 적어 Ca^{2+} 의 농도는 내륙에서 감소하는 경향을 보인다(Kreutz and Mayewski 1999). 지리적 위치가 비슷한 연안지역 사이에서도 지역적인 환경조건에 따라 Ca^{2+} 의 거동특성이 다르게 나타날 수 있다. 즉, 인도양 권역의 연안지역인 일본 쇼와(Syowa) 기지, 대서양 권역의 독일 노이마이어(Neumayer) 기지, 태평양 권역인 로돔 지역의 Ca^{2+} 농도는 주로 해염의 유입량에 따라 조절되며, 해염 이외의 Ca^{2+} 는 대부분 남극 주변 대륙에서 기인된 지각먼지가 장거리 수송을 통하여 유입되는 것으로 보고되고 있다(Curran et al. 1998; Hera et al. 2004; Weller et al. 2008). 반면에 또 다른 인도양 권역의 램버트빙원에서는 해염과 주변의 노출지면으로부터 복합적으로 영향을 받는 것으로 나타났다(Li et al. 2014). 본 연구지역에서는 Ca^{2+} 농도의 대부분이 비해염성 기원(75% 이상)으로서 다른 연안지역과는 다르게 해양보다는 주로 육상기원 지각먼지에 의해 농도 수준이 조절되고 있는 것으로 확인되었다. 육상기원 Ca^{2+} 의 기원지는 비해염성 K^+ 과 Ca^{2+} 의 비($nss-K^+/nss-Ca^{2+}$)를 이용하여 간단하게 유추해 볼 수 있다. 대기먼지에 대한 전 지구적인 평균범

위는 0.47-0.60 (M/M)로서 스틱스빙원 강설에서 계산된 평균값은 0.44 (M/M)이다. 이는 연구지역의 강설에 함유되어 있는 육상기원 Ca^{2+} 이 주변 대륙에서 기원한 지각면지가 장거리 수송을 통해 유입되었기 보다는 연구지역 주변의 노출지면으로부터 기인되었을 가능성을 지시한다 (Witherow et al. 2008). 따라서 스틱스빙원의 강설에 함유된 Ca^{2+} 의 농도분포는 해양보다는 지각면지 기원에 의해 조절되며, 연구지역 주변에 넓게 분포하고 있는 건곡(dry valley), 남극횡단산지(Transantarctic chain), 에러버스 화산, 해안가 등 노출지면의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

한편, Ca^{2+} 농도의 계절변동성은 F^- 농도와 마찬가지로 뚜렷한 계절변동성을 보이지 않지만 주로 겨울-봄철에 농도 피크가 나타나고 있다(Fig. 2). 남극의 다른 지역에서 보고한 강설기록에서도 Ca^{2+} 의 농도는 일반적으로 뚜렷한 계절변동성을 보이지 않으며 계절별 농도분포는 지역적인 차이가 있다. 예를 들면 태평양 권역의 사이플롬에서는 Ca^{2+} 의 뚜렷한 계절변화가 관찰되지 않았으며(Kreutz et al. 1999), 대서양 연안지역인 노이마이어기지와 인도양 연안지역인 로돔과 램버트빙원 지역에서는 뚜렷하지는 않지만 해염기원 성분의 계절변화와 유사한 경향이 나타난다(Curran et al. 1998; Li et al. 2014; Weller et al. 2008). 내륙인 남극점에서는 여름철에 주극소용돌이(circumpolar vortex)가 약해지면서 외부 대륙으로부터 장거리 운송되는 육상기원 지각면지의 유입량이 증가하기 때문에 여름철 강설에서 Ca^{2+} 의 농도가 증가하는 경향이 있다(Withlow et al. 1992). 본 연구지역과 타 지역에서의 계절변동성 비

교를 통하여 남극 강설에서 Ca^{2+} 의 계절별 농도분포는 해염과 육상기원면지의 상대적인 기여도, 기원지로부터의 거리, 운반 경로 및 효율성 등 다양한 환경적 인자에 의해 지역별로 다르게 조절된다는 것을 알 수 있다.

해양생물기원 프록시의 거동 특성

해양생물활동에서 기원하는 이온성분은 전체 이온변동의 약 31.9%를 설명하고 있다(Table 3). 해양생물기원 프록시들 중에서 비해염성 SO_4^{2-} 는 앞서 설명한 바와 같이 해양생물활동은 물론 화산활동으로부터도 기인할 수 있기 때문에 여기서는 해양생물활동에서만 기원하는 MSA와 해양생물과 육상생물에서 기원하는 유기산에 대해서만 살펴보기로 한다.

대기를 통해 운반되는 MSA의 양은 MSA가 배출되는 해양으로부터 거리가 멀어질수록 감소하므로 남극 강설에서 MSA의 농도는 일반적으로 연안에서 내륙으로 갈수록 감소하는 경향을 보이고 있다(Table 2). 하지만 남극점에서는 내륙지역임에도 불구하고 상대적으로 높은 MSA 농도가 관찰되는데, 이는 중저위도에서 배출된 MSA가 대류권 상층을 통해 내륙 고원으로 유입되고 있으며 내륙의 적설량이 연안지역에 비해 극히 낮아서 MSA 농도의 희석효과(dilution effect)가 적기 때문이다(Table 2) (Dibb and Whitlow 1996). MSA는 해양생물활동의 단일 기원을 가지고 있고, MSA의 방출량과 운송과정은 해빙규모와 남방진동지수(Southern Oscillation Index, SOI) 등에 의해 조절되기 때문에 과거 반구 규모의 대기 및 해양환경 변화에 대한 기록을 복원하는 프록시로서 활용되어 왔다

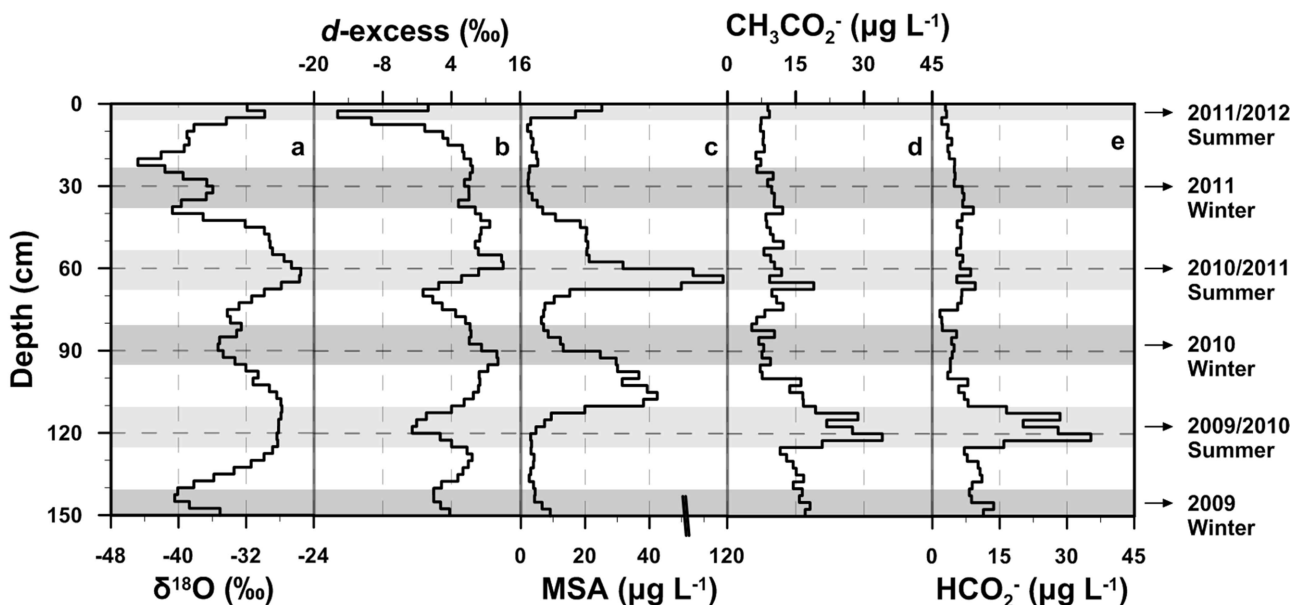


Fig. 4. Vertical profiles of $\delta^{18}\text{O}$ (a), d -excess (b), MSA (c), CH_3CO_2^- (d) and HCO_2^- (e) in Styx snow pit samples

(Curran et al. 2003; Becagli et al. 2009). 하지만 MSA는 강설 퇴적 이후 복잡한 후퇴적 교란작용에 의해 다공질의 강설 층 내에서 수직 이동하는 거동 특성을 가지고 있으며(Pasteur and Mulvaney 1999), 후퇴적 교란작용은 강설량이 많을수록 감소하는 경향을 보이고 있다(Weller et al. 2004). 스틱스빙원 강설의 MSA의 수직농도분포를 보면, 2011/2012과 2010/2011년의 여름 강설 층에 해당하는 0-5 cm와 55-65 cm 구간에서 여름철 해양생물활동의 증가와 연관되어 MSA의 농도가 뚜렷하게 증가하는 경향을 보이고 있다(Fig. 2, 4). 따라서 본 연구지역은 높은 강설량에 의해 MSA의 계절변동성이 잘 보존되어 있다고 판단된다. 하지만 2009/2010년의 경우에 MSA 농도 피크는 여름 강설 층에서 상부로 약간 치우쳐 나타나고 있다(Fig. 2, 4). 이와 같은 MSA 농도의 수직 이동한 경향은 그동안 MSA의 후퇴적 교란작용의 결과로 해석되어 왔기 때문에 스틱스빙원 강설에서도 일부 후퇴적 교란작용이 발생한 것으로 해석될 수도 있다(Pasteur and Mulvaney 1999; Weller et al. 2004). 후퇴적 교란작용의 유무를 확인하기 위하여 본 연구에서는 기존 연구에서 고려하지 않았던 중수소과잉값(d -excess)과 MSA 농도의 수직분포를 비교해 보았다. 중수소과잉값은 수소 및 산소안정동위원소 사이의 실험관계식($d = \delta D - 8 \times \delta^{18}O$)을 바탕으로 정의된 2차 프록시로서(Dansgaard 1964), 서로 다른 물 분자(HDO, $H_2^{18}O$ 등)가 갖는 확산성(diffusivity)의 차이로 야기되는 비평형 분별과정(non-equilibrium fractionation)을 반영하는 값이다. 중수소과잉값은 수증기가 발원하는 해역의 표층수온과 상대습도 및 수증기의 이동과정에 의해 조절되므로 극지 강설에서는 수증기 발원지의 주요 특성을 반영하는 프록시로서 중수소과잉값을 활용하고 있다(Ciais et al. 1995; Delmotte et al. 2000). Fig. 4(b)에서 보면, 중수소과잉값은 최소 -16‰에서 최대 13‰의 사이에서 변하고 있으며, 최대 중수소과잉값은 $\delta^{18}O$ 의 최대값이 나타나는 여름철 강설 층과 어긋나서 봄철 또는 가을철에 나타나고 있다. 이것은 연구지역으로 공급되는 수증기의 주요 발원지가 시기에 따라 달라졌다는 것을 지시한다. 스틱스빙원 강설에서 MSA 농도의 최대값은 $\delta^{18}O$ 값이 최대인 여름철보다는 중수소과잉값이 증가하는 단계에서 나타나고 있다(Fig. 4). 남극 연안지역에서 여름철에 공급되는 수증기는 주로 주변 해역에서 발원하고 있으며, 겨울철에는 상대적으로 거리가 먼 아열대지역에서 공급되기 때문에(Delmotte et al. 2000), 중수소과잉값이 증가하는 단계에서 MSA의 최대 농도가 나타나는 것은 연구지역 주변 해역보다는 상대적으로 거리가 먼 해역에서 기원한 MSA가 스틱스빙원으로 유입되었다고 해석할 수 있다. 따라서 MSA의 최대값이 여름철 $\delta^{18}O$ 최대값과 일치하지 않는 것은 후퇴적 교란작용에 의해 MSA가 강설 층 내

서 수직 이동한 결과가 아니라 MSA가 주로 배출되는 해역의 대기가 연구지역으로 유입되는 시기와 밀접한 연관이 있는 것으로 사료된다. 결과적으로 연구지역의 강설 층에서 MSA의 계절변화가 잘 보존된 것을 확인함으로써 향후 스틱스빙원에서 시추할 빙하코어에서 장기간의 MSA 기록을 복원한다면 유용한 기후학적인 정보를 획득할 수 있을 것으로 예상된다.

마지막으로 아세트산염과 포름산염의 거동 특성을 살펴보면, 두 성분 모두 2009/2010년의 여름철 강설 층인 110-130 cm 깊이에서 최대로 증가하고 있다(Fig. 4). 비록 다른 여름 강설 층에서는 뚜렷하게 농도가 증가하는 경향을 보이지 않지만 2009/2010년의 여름철 강설에서 최대 농도 피크가 나타나는 것은 오늘날 남극 강설에 퇴적되는 유기산의 대부분이 주변 해양에서의 생물활동을 통해 유입된다는 기존의 연구결과와 일치하고 있다(de Angelis et al. 2012). 하지만 동일한 해양생물기원인 유기산과 MSA는 최대 농도를 보이는 시기가 다르게 나타나고 있다. 즉, 2009/2010년 여름철의 경우 앞서 설명한 대로 MSA는 중수소과잉값이 증가하는 단계에서 최대값이 나타나는 반면에 아세트산염과 포름산염은 $\delta^{18}O$ 값이 최대이고 중수소과잉값이 최소인 강설 층에서 최대 농도를 보이고 있다(Fig. 4). 이러한 시기적 차이의 원인은 두 가지로 추정해 볼 수 있다. 첫째는 유기산과 MSA를 생산하는 생물 종의 차이에 의해 해당 성분이 기원하는 해역이 다른 경우이다. 두 성분의 최대값이 나타나는 강설 층의 중수소과잉값이 다르다는 것은 각각의 성분이 기원한 해역의 환경적 조건이 다르다는 것을 지시하므로 해양환경에 따라 우점하는 생물 종 차이에 기인한 결과일 가능성을 배제할 수 없다. 둘째로 유기산은 해양생물기원 외에 중-저위도 대륙에서 바이오매스 및 화석연료의 연소 등의 인간활동이나 토양과 식물 등에서 자연적으로 방출되기도 하므로 장거리 이동한 대륙 기원의 유기산이 일시적으로 연구지역에 유입되는 경우이다(de Angelis et al. 2012). 유기산 농도의 증가가 2009/2010년 여름철 강설 층에서만 관찰되는 것은 이 시기에 주변 대륙으로부터 대륙 기원의 유기산이 일시적으로 유입되었기 때문일 가능성을 제시하고 있다. 하지만 상기한 원인들을 특정하기에는 스틱스빙원 강설의 기록이 매우 짧기 때문에 향후 빙하코어에서 장기간의 기록이 복원된다면 연구지역에서의 유기산 거동 특성에 관한 세밀한 연구가 가능할 것이다.

4. 요약 및 결론

우리나라 남극 장보고과학기지 인근 스틱스빙원의 1.5 m 깊이 snow pit에서 2.5 cm 간격으로 채취한 60개의 강설시료를 이용하여 수용성 이온성분의 고해상도 계절변

동 기록을 복원하였다. 2009년 겨울부터 2012년 여름 동안 스틱스빙원의 적설량은 $226 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 로서 매우 높은 적설량을 보이고 있으며, 이러한 환경적 요인에 의해 대부분의 이온성분들은 강설 퇴적 당시의 농도분포 상태를 잘 보존하고 있음을 확인하였다. 주성분분석을 통해 연구지역에서 수용성 이온성분의 거동에 영향을 주고 있는 주요 기원은 해염생물어로졸, 화산활동 및 육상기원먼지 그리고 해양생물활동이라는 것이 밝혀졌으며, 해당 기원을 대표하는 이온성분들의 거동 특성은 지역적인 기상변수, 해빙규모, 기단의 변화와 같은 환경적 요인들과 연관되어 각 성분에게 따라 상이한 계절변동성을 보여주고 있다.

해염기원 프록시인 Na^+ , Cl^- , K^+ 그리고 Mg^{2+} 의 농도 변화는 연구지역의 기상변수 및 해빙규모 변화와 명확한 상관관계를 보이지 않지만 겨울-봄철에 최대, 여름-가을철에 최소인 농도분포를 갖는 뚜렷한 계절변동성이 있다. 화산기원 프록시인 F는 기상변수에 따라 간헐적으로 연구지역으로 유입되고 있으며, 주변의 노출지면에서 기원한 지각면지에 흡착된 입자상 F의 형태로 강설 퇴적되는 것으로 추정된다. 이러한 거동 특성에 따라 남극 유일의 활화산인 에러버스 화산활동의 기록을 나타내는 F의 농도 피크가 강설 층 내에 매우 안정적으로 보존되어 있다는 것이 확인되었다. 해양생물기원 프록시로 대표되는 MSA는 여름이나 가을 강설 층에서 뚜렷이 증가하는 경향을 보이고 있다. 하지만 $\delta^{18}\text{O}$ 이 지시하는 여름철보다는 수증기 발원 해역의 변화를 지시하는 중수소과잉값이 증가하는 단계에서 MSA의 최대농도가 나타난다. 이것은 주변 해양보다는 먼 거리의 해양에서 기원한 MSA가 연구지역으로 유입되고 있다는 것을 반영한다. 한편, 대부분이 해양생물에서 기원한 것으로 추정되는 아세트산염과 포름산염의 농도는 여름 강설 층에서 최대를 보인다. 하지만 중수소과잉값과의 관계를 살펴보면 MSA와는 다른 해역 또는 다른 생물 중에서 기원하거나 주변 대륙에서 기원한 유기산의 일시적인 영향을 받는 것으로 추정된다.

본 연구에서 복원한 고해상도의 수용성 이온성분의 계절변동성 기록을 통해 뚜렷한 계절변동성을 보이는 이온성분들을 확인하였으며, 이러한 계절변동성을 갖는 이온성분들은 향후 스틱스빙원에서 시추할 빙하코어의 연대를 측정하기 위한 프록시로서 활용될 수 있다. 또한 각각의 이온성분들의 농도분포와 연구지역의 다양한 환경적 인자와의 연관성은 빙하코어에서 복원되는 장기간의 기후·환경변화의 기록을 해석하는데 기초자료로 활용될 예정이다. 특히 본 연구를 통해 처음으로 남극의 유일한 활화산인 에러버스 화산활동이 연구지역의 F 거동에 영향을 주고 있다는 사실을 확인함으로써 빙하코어 기록 복원을 통해 에러버스 화산의 활동도 변화에 대한 장기 기록을 복원할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 한국해양연구원 부설 극지연구소의 연구사업인 “극한지 빙하시추와 Ice Core Bank 운영을 위한 핵심 기술 개발(PE13070)”, “과거, 현재의 극지기후 관측과 재현을 통한 기후변화 메커니즘 규명(PE14010)”과 한국연구재단의 “극지 빙설을 이용한 초극미량 휘발성 원소의 남/오스름 동위원소의 전 지구규모 대기화학적 거동 연구(2012R1A1A2001832)”의 일환으로 수행되었습니다. “결과 및 토의”에서 활용된 기상관측자료와 해빙규모자료는 각각 이탈리아 남극연구프로그램(Italian National Antarctic Research Programme, PNRA)의 기상-기후관측소(Meteorological Observatory)와 국립빙설자료센터(National Snow & Ice Data Center, NSIDC)에서 획득하였습니다. 끝으로 시료 채취와 기상관측자료 획득에 도움을 주신 극지연구소의 정지웅 기술원님과 최태진 연구원님께 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

- 극지연구소 (2011) 극한지 빙하시추와 Ice Core Bank 운영을 위한 핵심 기술 개발. 한국해양과학기술원 부설 극지연구소, BSPP10010-174-7, 733 p
- Becagli S, Benassai S, Castellano E, Largiuni O, Migliori A, Traversi R, Flora O, Udisti R (2004) Chemical characterization of the last 250 years of snow deposition at Talos Dome (East Antarctica). *Int J Environ Anal Chem* **84**(6-7):523-536
- Becagli S, Castellano E, Cerri O, Curran M, Frezzotti M, Marino F, Morganti A, Proposito M, Severi M, Traversi R, Udisti R (2009) Methanesulphonic acid (MSA) stratigraphy from a Talos Dome ice core as a tool in depicting sea ice changes and southern atmospheric circulation over the previous 140 years. *Atmos Environ* **43**:1051-1058
- Ciais P, White JWC, Jouzel J, Petit JR (1995) The origin of present-day Antarctic precipitation from surface snow deuterium excess data. *J Geophys Res* **100**(D9):18917-18927
- Curran MA, Van Ommen TD, Morgan V (1998) Seasonal characteristics of the major ions in the high-accumulation Dome Summit South ice core, Law Dome, Antarctica. *Ann Glaciol* **27**:5-390
- Curran, MA, Van Ommen TD, Morgan VI, Phillips KL, Palmer AS (2003) Ice core evidence for Antarctic sea ice decline since the 1950s. *Science* **302**(5648):1203-1206
- Dansgaard W (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus* **16**(4):436-468

- de Angelis M, Barkov NI, Petrov VN (1992) Sources of continental dust over Antarctica during the last glacial cycle. *J Atmos Chem* **14**:233-244
- de Angelis M, Legrand M (1994) Origins and variations of fluoride in Greenland precipitation. *J Geophys Res* **99**(D1):1157-1172
- de Angelis M, Traversi R, Udisti R (2012) Long-term trends of mono-carboxylic acids in Antarctica: comparison of changes in sources and transport processes at the two EPICA deep drilling sites. *Tellus B* **64**:17331
- Delmas RJ (1992) Environmental information from ice cores. *Rev Geophys* **30**(1):1-21
- Delmotte M, Masson V, Jouzel J, Morgan VI (2000) A seasonal deuterium excess signal at Law Dome, coastal eastern Antarctica: a southern ocean signature. *J Geophys Res* **105**(D6):7187-7197
- Dibb JE, Whitlow SI (1996) Recent climate anomalies and their impact on snow chemistry at South Pole, 1987-1994. *Geophys Res Lett* **23**(10):1115-1118
- Hara K, Osada K, Kido M, Hayashi M, Matsunaga K, Iwasaka Y, Yamanouchi T, Hashida G, Fukatsu T (2004) Chemistry of sea-salt particles and inorganic halogen species in Antarctic regions: Compositional differences between coastal and inland stations. *J Geophys Res* **109**:D20208. doi: 10.1029/2004JD004713
- Herron MM (1982) Impurity sources of F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in Greenland and Antarctic precipitation. *J Geophys Res* **87**(C4):3052-3060
- Hong S, Liuberas A, Roriguez F (2000) 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* **11**(1):35-47
- Hong SB, Kim SM, Hong S, Chung JW, Kang CH, Kang N (2012) Uncertainties of ionic species in snowpit samples determined with ion chromatography system. *Anal Sci Technol* **25**(6):350-363
- Kreutz, KJ, Mayewski PA, Twickler MS, Whitlow SI, White JWC, Shuman CA, Raymond CF, Conway H, McConnell JR (1999) Seasonal variations of glaciochemical, isotopic and stratigraphic properties in Siple Dome (Antarctica) surface snow. *Ann Glaciol* **29**(1):38-44
- Kreutz KJ, Mayewski PA (1999) Spatial variability of Antarctic surface snow glaciochemistry: implications for palaeoatmospheric circulation reconstructions. *Antarct Sci* **11**(01):105-118
- Legrand M, de Angelis M (1995) Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation. *J Geophys Res* **100**(D1):1445-1452
- Legrand M, Mayewski P (1997) Glaciochemistry of polar ice cores: a review. *Rev Geophys* **35**(3):219-243
- Legrand M, Preunkert S, Jourdain B, Aumont B (2004) Year-round records of gas and particulate formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville, coastal Antarctica. *J Geophys Res* **109**:D6313
- Li C, Qin X, Ding M, Guo R, Xiao C, Hou S, Bian L, Qin D, Ren J (2014) Temporal variations in marine chemical concentrations in coastal areas of eastern Antarctica and associated climatic causes. *Quatern Int* **352**:16-25
- Mayewski PA, Legrand MR (1990) Recent increase in nitrate concentration of Antarctic snow. *Nature* **346**(6281):258-260
- Minikin A, Wagenbach D, Graf W, Kipfstuhl J (1994) Spatial and seasonal variations of the snow chemistry at the central Filchner-Ronne Ice Shelf, Antarctica. *Ann Glaciol* **20**(1):283-290
- Minikin A, Legrand M, Hall J, Wagenbach D, Kleefeld C, Wolff E, Pasteur EC, Ducroz F (1998) Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation. *J Geophys Res* **103**(D9):10975-10990
- Mulvaney R, Wolff EW (1994) Spatial variability of the major chemistry of the Antarctic ice sheet. *Ann Glaciol* **20**(7):440-447
- Mulvaney R, Wagenbach D, Wolff EW (1998) Postdepositional change in snowpack nitrate from observation of year-round near surface snow in coastal Antarctica. *J Geophys Res* **103**(D9):11021-11031
- NSIDC (1976) National Snow and Ice Center. <http://nsidc.org>
- Pasteur EC, Mulvaney R (1999) Migration of methane sulphonate in Antarctic firn and ice. *J Geophys Res* **105**(D9):11525-11534
- Pilson MEQ (1998) *An Introduction to the Chemistry of the Sea*. Prentice Hall, New Jersey, 431 p
- Preunkert S, Jourdain B, Legrand M, Udisti R, Becagli S, Cerri O (2008) Seasonality of sulfur species (dimethyl sulfide, sulfate, and methanesulfonate) in Antarctica: Inland versus coastal regions. *J Geophys Res* **113**:D15302
- Rankin AM, Auld V, Wolff EW (2000) Frost flowers as a source of fractionated sea salt aerosol in the polar regions. *Geophys Res Lett* **27**(21):3469-3472
- Severi M, Becagli S, Castellano E, Morganti A, Traversi R, Udisti R (2009) Thirty years of snow deposition at Talos Dome (Northern Victoria Land, East Antarctica): chemical profiles and climatic implications. *Microchem J* **92**(1): 15-20
- Stenni B, Serra F, Frezzotti M, Maggi V, Traversi R, Becagli S, Udisti R (2000) Snow accumulation rates in northern Victoria Land, Antarctica, by firn-core analysis. *J Glaciol* **46**(155):541-552

- Wagnon P, Delmas RJ, Legrand M (1999) Loss of volatile acid species from upper firn layers at Vostok, Antarctica. *J Geophys Res* **104**(D3):3423-3431
- Weller R, Traufetter F, Fischer H, Oerter H, Piel C, Miller H (2004) Postdepositional losses of methane sulfonate, nitrate, and chloride at the European Project for Ice Coring in Antarctica deep-drilling site in Dronning Maud Land, Antarctica. *J Geophys Res* **109**:D07301. doi: 10.1029/2003JD004189
- Weller R, Woltjen J, Piel C, Resenberg R, Wagenbach D, Konig-langlo G, Kriews M (2008) Seasonal variability of crustal and marine trace elements in the aerosol at Neumayer station, Antarctica. *Tellus B* **60**(5):742-752
- Williamson BR, Kreutz KJ, Mayewski PA, Bertler NAN, Sneed S, Handley M, Introne D (2007) A coastal transect of McMurdo Dry Valleys (Antarctica) snow and firn: marine and terrestrial influences on glaciochemistry. *J Glaciol* **53**:681-693
- Wetherow RA, Lyons WB (2008) Mercury deposition in a polar desert ecosystem. *Environ Sci Technol* **42**(13): 4710-4716
- Whitlow S, Mayewski PA, Dibb JE (1992) A comparison of major chemical species seasonal concentration and accumulation at the South Pole and Summit, Greenland. *Atmos Environ* **26**(11):2045-2054
- Wolff EW, Fischer H, Fundel F, Ruth U, Twarloh B, Littot GC, Mulvaney R, Rothlisberger R, de Angelis M, Boutron CF, Hansson M, Jonsell U, Hutterli MA, Lambert F, Kaufmann P, Stauffer B, Stocker TF, Steffensen JP, Bigler M, Siggaard-Andersen ML, Udisti R, Becagli S, Castellano E, Severi M, Wagenbach D, Barbante C, Gabrielli P, Gaspari V (2006) Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature* **440**:491-496
- Wolff EW, Barbante C, Becagli S, Bigler M, Boutron CF, Castellano E, de Angelis M, Federer U, Fischer H, Fundel F, Hansson M, Hutterli M, Jonsell U, Karlin T, Kaufmann P, Lambert F, Littot GC, Mulvaney R, Rothlisberger R, Ruth U, Severi M, Siggaard-Andersen ML, Sime LC, Steffensen JP, Stocker TF, Traversi R, Twarloh B, Udisti R, Wagenbach D, Wegner A (2010) Changes in environment over the last 800,000 years from chemical analysis of the EPICA Dome C ice core. *Quaternary Sci Rev* **29**:285-295

국문 참고자료의 영어 표기

English translation / Romanization of references originally written in Korean

- KOPRI (2011) Development of Core Technology for Ice Core Drilling and Ice Core Bank. KOPRI, BSPP10010-174-7, 733 p (in Korean)

Received Nov. 17, 2014

Revised Mar. 17, 2015

Accepted Apr. 16, 2015