

빙하코어를 활용한 남극 빅토리아랜드
고해상도 기후·환경 복원연구

Reconstruction of past climate and environmental
changes using high resolution ice core records in
Victoria Land, Antarctica



2019. 12. 31

한국해양과학기술원
부설 극지연구소

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “빙하코어를 활용한 남극 빅토리아랜드 고해상도 기후·환경 복원연구에 관한 연구”과제의 최종보고서로 제출합니다.



연구책임자 : 허순도

참여연구원 : 허순도, 홍상범, 황희진,
강정호, 한영철, 이강현,
정지웅, 이유수, 한창희,
정혜진, 장채원, 이승미,
문장일, 김송이, 신대철,
노석현, 이주한, 주현태,
서현교, 이다은,
Yalat Nyamgerel

위탁연구기관명 : 인하대학교, 서울대학교

위탁연구책임자 : 홍성민, 안진호

보고서 초록

과제관리번호		해당단계 연구기간	2017.01.01.-2019.12. 31	단계 구분	2 / 3
연구사업명	중 사업명				
	세부사업명				
연구과제명	중 과제명				
	세부(단위)과제명		빙하코어를 활용한 남극 빅토리아랜드 고해상도 기후환경 복원·연구		
연구책임자	허순도	해당단계 참여연구원수	총 : 20 명 내부 : 9 명 외부 : 11 명	해당단계 연구비	정부: 5,385,100 천원 기업: 천원 계: 5,385,100 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국해양과학기술원 부설 극지 연구소		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 : 이탈리아		상대국연구기관명 : 플로렌스대, 베니스대		
	상대국명 : 뉴질랜드		상대국연구기관명 : 빅토리아대		
	상대국명 : 덴마크 등		상대국연구기관명 : 북극 그린란드 EGRIP 빙하시추 프로젝트		
위탁연구	연구기관명 : 인하대학교		연구책임자 : 홍성민		
	연구기관명 : 서울대학교		연구책임자 : 안진호		
요약					보고서 면수
250					
<p>○ 남극 빅토리아랜드의 과거 2000년간 기후·환경 변화 기록 고해상도 복원</p> <ul style="list-style-type: none"> - GV7 빙하코어, Styx 빙하코어, 및 Hercules Neve 빙하코어의 불안정동위원소비 및 화산 기록 등 추가로 분석된 자료를 반영 깊이-연대 수립 및 기존 모델 개선 - 빙하 시추지의 기상 재분석자료 및 AWS 관측자료를 이용하여 Styx 및 Hercules Neve 빙하코어 기록에서 부터 기상 변수 복원 - GV7 빙하코어 및 Styx 빙하코어에서 복원된 고해상도 자료를 이용하여 남극 빅토리아랜드 주변해역 해양환경 복원 - Styx, GV7 빙하코어에서 회토류원소 농도(기원지 변화 추적), 화산을 지시하는 원소들의 농도 (연대 측정 활용), Pu 농도의 변화를 복원하여 자연적/인위적 요인에 의한 남극 빅토리아랜드 대기환경 변화 양상 파악 - GV7 빙하코어에서 ICP-SFMS를 이용한 극미량분석법 확립하여 새로운 프록시로서 할로겐의 농도 복원에 성공 - 2018/19 남극 하계시즌에 Tourmaline Plateau 빙하 표층 눈시료와 편코어 채취, 천부빙하 시추 그리고 수증기 대기 관측 수행 <p>○ 그린란드 빙하코어에서 지난 최대 간빙기 이후의 기후환경 변화기록 복원</p> <ul style="list-style-type: none"> - 그린란드 NEEM 심부 빙하코어 시료의 Ba, Pb, Sr 농도 변화 및 납과 스트론튬 동위원소를 활용한 에어로졸의 기원지 변화 분석을 통하여 해당지역의 지난 최대간빙기 (Eemian) 이후의 기후 환경 변화 기록 복원 - 그린란드 NEEM 천부 빙하코어 시료에서 과거 300년간의 미량원소(As, Cr, Mn, Mo, Rb, Sr, V 등)의 기록을 복원하고, EastGRIP 빙하시추 캠프에서 채취한 주상 눈 시료에서 불안정 동위원소 비, 이온, 할로겐 원소 및 미량 금속원소 분석하여 그린란드 내 지리적 차이에 따른 대기 중 미량원소 유입량 변화를 확인 					
색인어 (각 5개 이상)	한글	남극, 그린란드, 빙하코어, 고기후, 기후변화, 고해상도			
	영어	Antarctica, Greenland, Ice core, Paleoclimate, Climate Change, High resolution			

요 약 문

I. 제 목

- 빙하코어를 활용한 남극 빅토리아랜드 고해상도 기후·환경 복원연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 남극 빅토리아랜드 기후 및 환경변화 고해상도 복원
 - 남극 장보고 과학기지가 위치한 빅토리아랜드는 동/서남극의 경계부로서, 태평양과 대서양의 공기가 유입되며, 서남극 아문젠해 중심으로 발달하는 아문젠해 저기압(Amundsen Sea Low; ASL)의 영향을 함께 받는 지역으로, 최근 지구온난화에 따른 기후 변화가 민감하게 반영되는 지역임. 이 지역의 빙하코어를 활용한 기후 및 환경변화 복원연구 수행이 필요함.
 - 전 지구적으로 진행되는 변화를 정확하게 이해하기 위해서는 공간에 따른 변동 기록 역시 필요함. 따라서 여러 지역에서 획득한 자료를 종합하여 판단해야 함. 이렇게 얻어진 자료는 다양한 지형 및 고유한 대기환경을 고려하여 빅토리아랜드 영역의 지역적 편차와 그 원인 규명에 필수적임.
 - 과거 2000년은 자연적 요인과 인위적 요인에 의한 변동을 함께 포함하고 있어 고해상도 기후 및 환경 복원 연구가 필요함. 예를 들어, 기온과 강설량 증감, 산업화로 증가한 대기 오염물질의 남극 유입과 그 경로의 파악과 같은 연구를 수행할 수 있음.
- 과거 해빙변화 복원
 - 아문젠/벨링스하우젠해 및 로스해의 해빙면적 변화는 서풍의 세기 증가에 따라 강화되는 아문젠해 저기압(Amundsen Sea Low; ASL)과 매우

밀접한 관련이 있다고 보고되고 있음. 인공위성 측정 자료를 토대로 분석된 남극의 최근 해빙면적 증가추세는 북극의 해빙면적 감소추세와는 정반대 현상으로 전 지구적으로 진행되고 있는 지구온난화를 고려하면 이례적. 이는 인공위성 관측 시기 이전의 해빙면적 변화를 함께 고려해야 함.

- 남극빙하코어에서 복원된 해빙면적 추세는 20세기 동안 대체로 감소하는 경향을 보여주고 있고 지역적으로 감소추세를 나타내는 시기가 다른 것이 특징. 관측 시기 이전의 과거 해빙면적 변화에 대한 정보는 해빙면적에 대한 기후모델의 예측능력을 향상하고 기후 변화와의 관련성을 이해하는 데에 필요.
- 빙하 내 에어로졸 입자는 토양 기원물, 해염, 화산 분출물 등과 같이 자연적으로 발생한 것과 인간의 활동으로 발생한 입자들로 다양하게 구성되어 있으며, 이를 통하여 과거의 기후 및 환경변화 기록을 복원할 수 있음. 하지만, 에어로졸의 특성에 관한 연구가 부족하여 실험결과의 불확도가 높음. 에어로졸 입자의 특성을 파악하고 지역별 기후, 환경 변동을 고해상도로 복원하여 북빅토리아랜드의 대기 환경 변화에 대한 이해를 높일 수 있음.

○ 기상변수 복원

- 고해상도 기록으로부터 더욱 정밀한 온도 변동을 복원하고자 하는 연구가 다양하게 진행됨. 이를 위하여 빙하코어의 물 안정동위원소의 비율에 영향을 주는 다양한 요인(예: 습도, 기원지 온·습도, 수증기 이동 경로 등)들의 기여 정량적 구분 필요.

○ 새로운 프록시 연구

- 빙하연구 선도국과의 경쟁력을 높이고 세계적 수준의 연구결과를 생산하기 위하여 기존 연구에서 사용되지 않은 새로운 프록시의 개발이 필요함.
- 극지연구소에서 보유하고 있는 빙하코어는 해안 지역의 시료로, 해양 에어로졸 특성이 반영된 새로운 프록시의 개발을 통하여 고해상도 기후

및 환경 복원 연구가 가능해짐.

○ 천부빙하를 이용한 미량기체 거동 정량적 연구

- 최근 빙하코어 내 온실/미량기체 농도의 고해상도 복원 연구가 활발해짐과 함께, 정확한 농도복원과 연령측정의 중요성이 학계에 대두되고 있음.
- 빙하 내 미량기체의 정확한 고기후학적 이용을 위해서는 상부 약 50-100미터 두께의 펀(firn)층에서 기체의 이동과 포집과정을 정확히 이해해야 함.

III. 연구개발의 내용 및 범위

○ 남극 빅토리아랜드의 과거 2000년간 기후·환경변화 기록 고해상도 복원

- 빙하코어 연대측정
 - 물안정동위원소비 측정(Styx 85-170m, Hercules Neve 0-80m)하여 annual layer counting 법 적용
 - 이온자료, 기체연령, 테프라연령 등과 종합하여 깊이-연대 모델 수립/개선
 - 기상 변수 복원
 - 과거 기상 변수(기온, 적설량) 복원 가능성 연구
 - 빅토리아랜드 기상특성과, 지역 내 공간 측정 파악
- 남극 빅토리아랜드 주변해역 해양환경 복원
 - GV7 편코어의 Na⁺, MSA 이온 성분을 이용한 로스해 해양 환경과 대기 환경 과거 기록 복원 연구
 - GV7 편코어의 F⁻ 이온 성분의 의미 해석
 - Styx 빙하코어의 고해상도 과거 기록 복원 연구를 위해 용융장치를 이용한 시료전처리 및 연속 측정 시스템 적용 (불용성먼지, 용융액 전기전도도, 이온)

- Styx 편코어의 Na⁺, MSA 이온 성분을 이용한 로스해 해양 환경과 대기 환경의 영향 조사와 이들의 과거 변동 복원
 - Hercules Neve 빙하코어 시료 절삭
- 자연적/인위적 요인에 의한 남극 빅토리아랜드 대기환경 변화 양상 파악
- 빅토리아랜드 지역 대기환경의 화학적 특성 연구
 - 광물성먼지 특성 연구
- 새로운 프록시 분석기술 개발
- 할로겐원소에 대한 극미량 분석법 개발
- 남극 현장 프로그램
- 2018/19 남극 하계시즌 Tourmaline Plateau 빙하 현장프로그램
- 그린란드 빙하코어에서 지난 최대 간빙기 이후의 기후환경 변화기록 복원
- 그린란드 빙하코어에 기록된 지난 최대간빙기 (Eemian) 이후의 기후환경 변화기록 복원
- 물리적 절삭을 통한 그린란드 NEEM 심부 빙하코어 시료의 오염제거 전처리
 - 열이온화질량분석기를 활용한 납, 스트론튬 동위원소 분석
 - NEEM 심부 빙하코어시료의 지난 최대 간빙기 이후의 대기 에어로졸의 기원지 변화양상 파악
- 그린란드 내 지리적 차이에 따른 대기 중 미량원소 유입량 변화
- 그린란드 북서부(NEEM) 대기 에어로졸 유입양상의 과거 300년간 변화 기록 복원
 - 그린란드 북동부(EastGRIP) 대기 에어로졸 유입양상의 계절 변화 파악

IV. 연구개발결과

○ 남극 빅토리아랜드의 과거 2000년간 기후·환경 변화 기록 고해상도 복원

- 빙하코어 연대 측정

- 기존에 만든 GV7 빙하코어(78 m)의 깊이-연대 모델을 화산 기록 등 추가로 분석된 자료를 반영하여 개선
- Styx(170 m) 빙하코어 불안정동위원소비를 측정 완료하여 깊이-연대 모델 수립을 위한 annual layer counting (ALC) 수행. Styx 빙하코어는 주로 활강풍 영향으로 annulay layer가 잘 보존되지 않고 국지적으로 공간적 편차가 상당한 것으로 관찰됨. 아울러 빙하 하부에서는 유동에 의하여 얇아지는(thinning) 현상이 발생하는 것으로 추정. 따라서 Styx 빙하는 주로 화산 활동과 같은 연대 지시자를 바탕으로 깊이-연대 모델을 개선해 나가는 것이 필요함
- Hercules Neve 빙하코어(80 m)의 불안정동위원소비 분석을 완료하였고, ALC로 깊이-연대 모델을 수립함. 상대적으로 annual layer가 잘 보존되는 것으로 보임

- 기상 변수 복원

- 빙하 시추지로 유입되는 공기궤의 경로를 기상 재분석자료(reanalysis data)와 역궤적 분석법으로 추정
- 재분석자료 기상변수(온도)의 정확성을 AWS 관측자료와 비교로 보았을 때, Styx 빙하의 경우 관측값보다 높으나 변동은 비교적 잘 반영하고 있는 것으로 나타남
- Styx 빙하의 불안정동위원소비 변동은 기온 변동과 밀접한 연동을 보이지 않음. 이는 적설의 보존상태가 좋지 않거나 해안 지역에서 기온 이외에 다른 요인들이 불안정동위원소비 변동에 상대적으로 크게 기여하였기 때문으로 사료됨
- Hercules Neve의 적설량은 지난 260여 년간 평균 18.8 ± 4.7 cm (water equivalent) y^{-1} 로 추산됨

- 남극 빅토리아랜드 주변해역 해양환경 복원
 - GV7 편코어 MSA 농도 변동성은 로스해, 인도양과 서태평양 경계 지역의 봄철 해빙농도 변동성과 유의미한 상관성이 나타남
 - GV7 편코어 F 이온의 화산 기록 복원 가능성 조사하고 강하량의 변동 특징 조사. Styx 편코어 F⁻ 이온성분의 농도 변동성과 비교
 - Styx 빙하코어에서 해양 및 대기환경 요인들의 고해상도 과거 기록 복원을 위해 용융법으로 시료 전처리. 불용성먼지와 용융액의 전기전도도는 연속흐름 분석법을 적용하였고 이온성분의 측정은 semi-continuous on line 측정 시스템을 활용함
 - Styx 편코어의 MSA 기록은 로스해 해빙과, 로스해 폴리냐와 테라노바 만 폴리냐의 과거 변동을 지시할 수 있고 Na⁺ 기록은 남극 진동과 아문젠해 저기압대의 과거 변동과 밀접한 관계가 있음.
 - Hercules Neve 2015/16 남극 하계시즌에 현장프로그램을 통해 채취한 천부빙하코어 시료 절삭 진행
- 자연적/인위적 요인에 의한 남극 빅토리아랜드 대기환경 변화 양상 파악
 - 빅토리아랜드 Styx, GV7, Hercules Neve, 3지역에 대한 주상눈시료에서 희토류원소 농도 기록을 복원
 - 기원지 변화를 알 수 있는 희토류원소의 복원 기록으로부터 2010년부터 2014년 동안에는 3지역 모두 그 기원지가 비슷하며 주변의 영향을 많이 받음
 - Styx, GV7 빙하코어에서 희토류원소 농도 기록 복원
 - Styx, GV7 빙하코어에서 화산을 지시하는 원소들의 농도 변화와 특성을 복원, 분석하여 연대 측정에 활용
 - Styx 지역과 GV7의 빙하코어에서 1950-60년대 Pu 농도변화를 복원하여 과거 핵실험의 기록이 남극에서 뚜렷이 나타남을 확인하고 빙하코어의 연대 측정 확정
 - 현미경과 분광법을 사용한 단일입자분석법을 개발하여 빙하코어에서

화산입자 분석법 확립

- 새로운 프록시 분석 기술 개발
 - GV7 빙하코어에서 ICP-SFMS를 이용한 극미량분석법 확립 및 할로젠 농도 복원

- 남극 현장 프로그램
 - 2018/19 남극 하계시즌에 Tourmaline Plateau 빙하 현장프로그램을 통해 표층 눈시료와 편코어 채취, 천부빙하 시추 그리고 수증기 대기 관측 수행

- 그린란드 빙하코어에서 지난 최대 간빙기 이후의 기후환경 변화기록 복원
 - 그린란드 빙하코어에 기록된 지난 최대간빙기 (Eemian) 이후의 기후환경 변화기록 복원
 - 물리적 절삭을 통한 그린란드 NEEM 심부 빙하코어 시료의 오염제거 전처리 완료함. 납, 스트론튬 동위원소 스탠다드 분석결과 기기의 fractionation은 발견되지 않음
 - NEEM 심부 빙하코어시료의 Ba, Pb, Sr 농도 변화는 지난 10만 년 동안의 stadial과 interstadial이 반복되는 기후변화 패턴과 일치하여 나타남
 - 납과 스트론튬 동위원소를 활용한 에어로졸의 기원지 변화를 확인한 결과 중국의 타클리마칸 사막, 북아프리카의 사하라 사막의 영향을 확인함

- 그린란드 내 지리적 차이에 따른 대기 중 미량원소 유입량 변화
 - 그린란드 NEEM 천부 빙하코어 시료에서 과거 300년간의 As, Cr, Mn, Mo, Rb, Sr, V 등의 기록을 복원함
 - 소빙하기 이후 Al 농도 감소 양상 확인 및 As과 구리 생산량 변화의 밀접한 연관 확인함

- EastGRIP 빙하시추 캠프에서 채취한 주상 눈 시료에서 불안정 동위원소 비, 이온, 할로젠 원소 및 미량 금속원소 분석결과 봄철에 급격한 지각면지 프록시의 농도 증가를 확인함. 반면 해양생산성을 지시하는 MSA와 할로젠 원소 (Br, I)는 각각 가을철과 여름철에 농도가 증가함
- 미량금속원소의 지각대비 농축지수 변화의 증가로 인간활동에 의한 지화학 순환 교란을 확인함

V. 연구개발결과의 활용계획

- 남극 빅토리아랜드의 과거 2000년간 기후·환경 변화 기록 고해상도 복원
 - PAGES2K의 Antarctic2K 최신 연구 결과 비교 및 데이터 병합
효용성 모색
 - 복원된 기간 중 대규모 환경 변동 가능성이 발견된 구간 특정 (예: 1750-1850년 등) 및 General Circulation Model 및 화학 수송모델을 활용한 원인 분석 및 신규 연구 주제 발굴
 - 남극 및 로스해 dipole 현상 연구: 로스해 해빙면적 복원 연구 결과 활용
- 그린란드 빙하코어에서 지난 최대 간빙기 이후의 기후환경 변화기록 복원
 - 그린란드 Summit 지역 빙하코어의 고해상도 연구 필요에 대한 근거 제공
 - 과거 대기 순환 모델에 기초 데이터 제공
 - 신규 개발 프록시를 활용한 빙하코어 기후변화기록 정밀 복원

S U M M A R Y

I. Title

- Reconstruction of past climate and environmental changes using high resolution ice core records in Victoria Land, Antarctica

II. Purpose and Necessity of R&D

- Reconstruction of past climate and environmental changes using high resolution ice records in Victoria Land
 - Victoria Land, near Jangbogo Station, is located at the boundary of East/West Antarctica. Air is flowing from the Pacific Ocean and Atlantic Ocean and is also affected by the Amundsen Sea Low (ASL) developing around the Amundsen Sea. The area is sensitive to climate change caused by recent global warming. Reconstruction of climate and environmental changes using the ice cores of this region is necessary.
 - The spatial variations of the reconstructed ice records, from the different regions, are also required to understand the regional variations of climate and environmental changes in Victoria Land.
 - The reconstructed records of past 2000 years include both natural and anthropogenic (artificial) factors, e.g., the correlation between temperature and snowfall, an increase in air pollutants flow into the Antarctica due to the industrialization. Thus, the high-resolution reconstruction studies for the ice cores are required.
- Reconstruction of past sea ice changes
 - Changes in the sea ice area in Amundsen/Bellingshausen Sea and the Ross Sea are strongly correlated with the Amundsen Sea Low(ASL),

which is reinforced with the increase of the west wind. The recent increase in sea ice area in Antarctica, which was analyzed based on satellite measurements, is quite unusual considering global warming, which is the opposite of the reduction trend in the Arctic sea. These results should be interpreted in consideration of data before the time of satellite observation.

- The sea ice area records reconstructed from the Antarctic ice cores seem to decrease during the 20th century, but the point at which the sea-ice-area reduction begins varies regionally. The sea ice area changes before the satellite observation are necessary to improve the predictability of climate models and understand their relevance to climate change.
- The aerosol particles captured in the glaciers are variously composed of naturally and anthropogenically induced particles such as sedimentary mineral dust, sea salt, volcanic eruptions. They can be used to reconstruct the record of climate and environmental changes in the past. However, previous studies had difficulties in interpreting the reconstructed records because of the lack of knowledge about the properties of aerosol particles. Probing the characteristics of aerosol particles and reconstructing the data of regional climate and environmental changes would improve our understanding of the atmospheric changes in the Northern Victoria Land.

○ Reconstruction of past meteorological variables

- Various studies are attempting to reconstruct the precise temperature variations from the high-resolution ice core records. For this, the contributions of various factors (e.g., temperature and humidity at the regional origin, water vapor pathways), which affect the stable isotope ratio of water in the ice cores, should be analyzed quantitatively.

- Developing analytical techniques for the new proxy
 - Developing new proxies not used in previous studies is necessary to improve the competitiveness with the world leaders of ice core research. For example, the ice cores stored in KOPRI were sampled from the coastal regions. Thus, the development of a new proxy, regarding the characteristics of marine aerosol, would be helpful for the reconstruction of high-resolution climate and environmental records.

- Quantitative analysis for the behavior of trace gases in the shallow ice cores
 - Recently, many studies have tried to reconstruct the high-resolution records of greenhouse and trace gases from the ice cores. Thus, accurate measurements for gas concentrations and age dating are becoming more critical.
 - A precise understanding of the diffusion and the capturing process of trace gas in the firn layer (50-100m) is required in order to accurately utilize the trace gas concentrations in the ice cores for the analysis of paleoclimate changes.

III. Contents and Extent of R&D

- Reconstruction of high-resolution records of climate and environmental changes in Victoria Land, Antarctica for the past 2000 years
 - Age dating of the ice core
 - Measuring the water stable isotope ratio (Styx 85-170m, Hercules Neve 0-80m), then applying to the annual layer counting method
 - Establishing and improving the depth-age model by combining ion concentration, gas age, and tephra age data
 - Reconstructing meteorological variables

- Studying the possibility of reconstruct past meteorological variables (e.g., temperature, snowfall rate)
 - Understanding the regional meteorological characteristics of Victoria Land
- Reconstruction of marine environment around Victoria Land, Antarctica
- Reconstruction of past marine and atmospheric environments using Na⁺ and MSA ions in the GV7 firn core
 - Explaining the presence of F⁻ ion in the GV7 firn core
 - Reconstructing the high-resolution records of the Styx ice core (e.g., insoluble dust, electro-conductivity of melted liquid, ion concentration) by applying the continuous flow measurement system with a melting device
 - Investigation of the marine and atmospheric environments around the Ross sea, and reconstruction of past records using Na⁺ and MSA ion concentrations in the Styx firn core
 - Cutting the Hercules Neve ice core samples
- Studying the changes in atmospheric environment of Victoria Land in Antarctica due to the natural and anthropogenic factors
- Analyzing the chemical properties of atmospheric environment in Victoria Land
 - Probing the characteristics of mineral dust
- Developing analysis technics for new proxies
- Development of a analysis method for halogen elements in trace levels
- Antarctic field program
- 2018/19 summer season Tourmaline Plateau field program

- Reconstruction of meteorological changes after the maximum interglacial period using Greenland ice cores
- Reconstruction of the high-resolution records of the post-Eemian climate and environmental changes using Greenland ice cores
- Decontamination of the NEEM deep ice cores through physical cutting
- Analysis of Pb and St isotopes using the thermal ionization mass spectrometer (TIMS)
- Probing the regional origins of atmospheric aerosols after the post-Eemian from the NEEM deep ice cores
- Probing the regional variation of the amount of trace element influx
- Reconstruction of changes in the past 300 years of the atmospheric aerosol flux in the northwestern Greenland (NEEM ice core)
- Probing the seasonal variations of the atmospheric aerosol flux in the northeastern Greenland (EastGRIP)

IV. R&D Results

- Reconstruction of high-resolution records of climate and environmental changes in Victoria Land, Antarctica for the past 2000 years
- Age dating of the ice core
- Improving the depth-age model of the GV7 ice core (78m) with the volcanic record. Performing the annual layer counting (ALC) for the water stable isotope ratio data from the Styx ice core(170m).
Reconstructed records from the Styx ice cores present a significant regional variation locally and the annual layers are not well preserved mainly due to the influence of downhill winds. Thinning, due to the glacier flow, seems to occur bottom of the ice core. Thus, the

depth-age model for the Styx ice cores should be improved based on the chronological indicators such as volcanic activity.

- Water stable isotope ratio analysis for the Hercules Neve ice core (80m) was completed, and the depth-age model is established by ALC. The annual layers seem to be relatively well preserved.

- Reconstruction of meteorological factors

- Estimate the path of air flux into the drilling sites using the meteorological reanalysis data and the back-trajectory analysis
- If comparing the meteorological variable (temperature) of the reanalysis data and the AWS observation, the observed values are higher but well reproduce the temporal variations in case of the Styx ice cores.
- The variations of water stable isotope ratio of the Styx ice cores do not present a strong correlation with the temperature fluctuations. This result might be due to either the poor retention of surface snow or the relatively strong contributions of other factors (e.g., temperature) to the water stable isotope ratio.
- The amount of snowfall in the Hercules Neve region is estimated to be $18.8 \pm 4.7 \text{ cm y}^{-1}$ (water equivalent).

- Reconstruction of marine environment around Victoria Land, Antarctica

- The variation of MSA ion concentration in the GV7 firn core presents a significant correlation with those of the sea ice in Ross Sea, Indian Ocean, and the western Pacific boundary regions at the spring season.
- The possibility of reconstructing the volcanic eruption events from the F⁻ ion concentrations of the GV7 firn cores was confirmed, and the characteristics of F⁻ ion concentration decrease was investigated. These results were compared with the F⁻ ion concentration data from the Styx firn core.

- Continuous flow analysis method was applied to reconstruct the high-resolution environmental records (e.g., insoluble dust concentration, electric conductivity of melted liquid), the semi-continuous on line measurement system was used to measure the ion concentration.
- The MSA ion concentration of the Styc firn cores can be used as a proxy to indicate the changes in sea ice area of Ross Sea and the changes of polynya in Ross Sea and Terra Nova Bay as well. The Na⁺ ion records are closely related with the Antarctic oscillation and the past climate changes of Amundsen Sea Low (ASL).
- Cutting the Hercules Neve ice core samples (2015/16)
- Studying the changes in atmospheric environment of Victoria Land in Antarctica due to the natural and anthropogenic factors
- Reconstructions for the rare earth element concentrations from the snow pit samples of the Styx, GV7, and Hercules Neve regions were carried out.
- The reconstructed record of rare earth element concentrations revealed that their regional origins were similar and significantly affected by nearby regions during 2010 to 2014.
- The rare earth element concentration records were reconstructed from the Styx and GV7 ice cores.
- Reconstructed records of ion concentrations in the Styx and GV7 ice cores, which indicate volcanic activities, were used to the age dating of them.
- Reconstructed Pu concentrations in the 1950-1060, obtained from the Styx and GV7 ice cores, present that the clear evidence of nuclear experiments can be confirmed even in Antarctica.
- The single particle analysis method using the microscopy and spectroscopy was developed to establish the analyzing method for

volcanic particles in the ice cores.

- Developing analysis technics for new proxies
- The analysis method for trace level ions using ICP-SFMS was established, and it was used to reconstruct the halogen ion concentrations from the GV7 ice cores.

- Antarctic field program
- Sampling the surface snow and firn core samples, shallow ice core drilling, and atmospheric water vapor measurement were carried out in 2018/19 summer season Tourmaline Plateau field program.

- Antarctic field program
- Sampling the surface snow and firn core samples, shallow ice core drilling, and atmospheric

- Reconstruction of meteorological changes after the maximum interglacial period using Greenland ice cores
- Reconstruction of the high-resolution records of the post-Eemian climate and environmental changes using Greenland ice cores
- Decontamination process of the NEEM deep ice cores through physical cutting is completed. Fractionation of the instrument was not verified from the analysis results of Pb and Sr isotope standard samples.
- Variations in Br, Pb, and Sr concentrations in the NEEM deep ice cores are consistent with the climate change patterns (repetitive stadial-interstadial) over the last 100,000 years.
- The effects of China's Taclimakan Desert and North Africa's Sahara Desert were verified from the the changes in regional origins of aerosols reconstructed from the Pb and Sr isotopes of the NEEM ice cores.

- Probing the regional variation of the amount of trace element influx
- Reconstruction of As, Cr, Mn, Mo, Rb, Sr, and V records over the past 300 years from the Greenland NEEM shallow ice cores.
- Decrease of Al concentration and the strong correlation between As and Cu production after the little ice age (LIA) were confirmed.
- The water stable isotope ratio, ion and halogen concentrations, and trace metal analysis from the snow pit sample obtained from the EastGRIP camp show the rapid increase in the proxy concentration of crust dust in the spring season. On the other hand, the concentrations of MSA and halogen elements (Br, I), which indicate ocean productivity, increase in autumn and summer, respectively.
- Anthropogenically induced disturbance in the geochemical cycle was verified from the changes in the enrichment factor (EF) of the trace metals.

V. Application Plans of R&D Results

- Reconstruction of high-resolution records of climate and environmental changes in Victoria Land, Antarctica for the past 2000 years
 - Comparison with the latest research result, Antarctic2K of PAGES2K, and searching for the utility of data merging
 - Identify the intervals where large-scale environmental fluctuations were found during the reconstructed period (e.g., 1750-1850), and probing the cause of large-scale environmental fluctuations and discovery of new research topics based on the general circulation model and chemical transport model.
 - Research of the Antarctic and Ross Sea dipole phenomena based on the reconstructed records of the sea ice area

- Reconstruction of meteorological changes after the maximum interglacial period using Greenland ice cores
- Explain why the high-resolution studies of the ice cores of the Greenland Summit region are necessary
- Provide the fundamental data for the past atmospheric circulation models
- Precise reconstruction of the climate change records from the ice cores using lately developed proxies



C O N T E N T S

Abstract	ii
Summary (Korean)	iii
Summary	xi
Contents	xviii
Contents (Korean)	xix
Chapter 1. Introduction	1
Section 1 Background and Necessity	1
Section 2 Objectives and Scope	10
Chapter 2. Current R&D Status in Korea and Other Nations	12
Section 1 Technological Development Status at Home	12
Section 2 Technological Development Status at Abroad	16
Chapter 3. Contents and Results of Research	20
Section 1 Reconstruction of high-resolution records of climate and environmental changes in Victoria Land, Antarctica for the past 2000 years	20
Section 2 Reconstruction of high-resolution records of post-Eemian climate and environmental changes using Greenland ice cores	214
Chapter 4. Achievement of Goals and External Contributions	237
Section 1 Achievement of Overall Goals	237
Section 2 Achievement of Yearly Goals	238
Chapter 5. Plans for Utilization of Results	241
Chapter 6. Overseas Scientific Information Gathered in Research	242
Chapter 7. References	243

목 차

보고서 초록	ii
요약문	iii
Summary	xi
Contents	xviii
목차	xix
제 1 장 서론	1
1절 배경 및 필요성	1
2절 목적 및 연구 범위	10
제 2 장 국내외 기술개발 현황	12
1절 국내 기술개발 현황	12
2절 국외 기술개발 현황	16
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과	20
1절 남극 빅토리아랜드의 과거 2000년간 기후·환경 변화 기록 고해상도 복원	20
2절 그린란드 빙하코어에서 지난 최대 간빙기 이후의 기후환경 변화기록 복원	214
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외기여도	237
1절 총괄 목표 달성 내용	237
2절 연차별 목표 달성 내용	238
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	241
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	242
제 7 장 참고문헌	243

제 1 장 서론

극지연구소



제 1 장 서론

1절 배경 및 필요성

1. 빅토리아랜드 기후·환경변화 고해상도 복원

- 빙하코어에서 복원된 기후·환경 변화의 시계열 기록은 과거 지구환경의 변동성에 대한 이해를 높여주고 미래 예측에 있어 밑바탕 제공. 그러나 전 지구적으로 진행되는 변화를 보다 정확하게 이해하기 위해서는 공간에 따른 변동 기록 필요
- 남극의 경우 기후변화 양상이 동남극과 서남극, 해안과 내륙지역 사이에 뚜렷한 차이를 보임(PAGES 2k Consortium, 2013). 따라서 여러 지역에서 획득한 자료를 종합하여 지역적 대표성을 높이고 공간적 편차 이해 필요
- 남극 장보고과학기지가 위치한 빅토리아랜드는 동/서남극 경계에 위치하고 로스 해와 인접하며 남극 횡단산맥이 지나가는 지역. 이 지역은 높은 산악지대가 만들어 내는 빠른 속도의 빙하와 이에 따른 Ice tongue의 발달, 넓은 로스 빙붕지대 등 빙권의 다양한 지형 특성이 발현되는 곳
- 대기 순환 측면에서 이 지역은 태평양과 대서양의 공기가 유입되는 곳이고, 서남극 아문젠해 중심으로 발달하는 Amundsen Sea Low(ASL)의 영향을 받아 최근 지구온난화에 따른 기온, 강설량, 해빙의 변화 등이 민감하게 반영되는 지역
- 광범위한 빅토리아랜드 영역과 이를 이루는 다양한 지형 및 고유한 대기 환경을 고려할 때 지역적 대표성을 갖는 자료 산출을 위하여 다수의 빙하코어 필요. 이는 결과의 불확도를 낮추고 빅토리아랜드 내 지역적 편차와 그 원인 규명하는데 필수

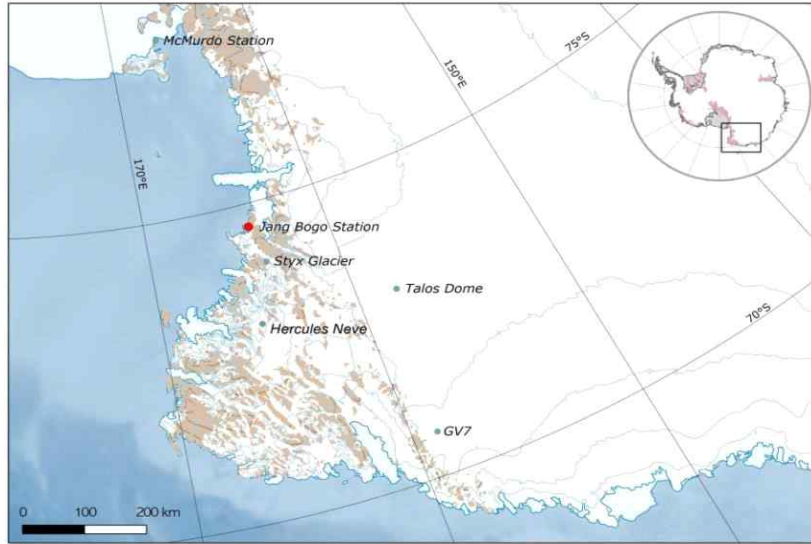


그림 1.1.1 남극 빅토리아랜드의 장보고기지 및 빙하코어 시추 지역

- 과거 2,000년은 자연적 요인 이외에 과 인위적 요인에 의한 변동을 포함하고 있어서 기후·환경적으로 매우 중요한 시기. 대표적인 예로써, 빅토리아랜드의 기온과 강설량이 증감, 주변 해역의 해빙 증감과 온난화의 연관성, 산업화로 증가한 대기 오염물질의 남극 유입과 그 경로 등을 밝힐 수 있는 연구 필요. 이 외에 중세온난기, 소빙하기 등 여러 기후학적 사건이 기록되어 있어서 고해상도 연구 필요

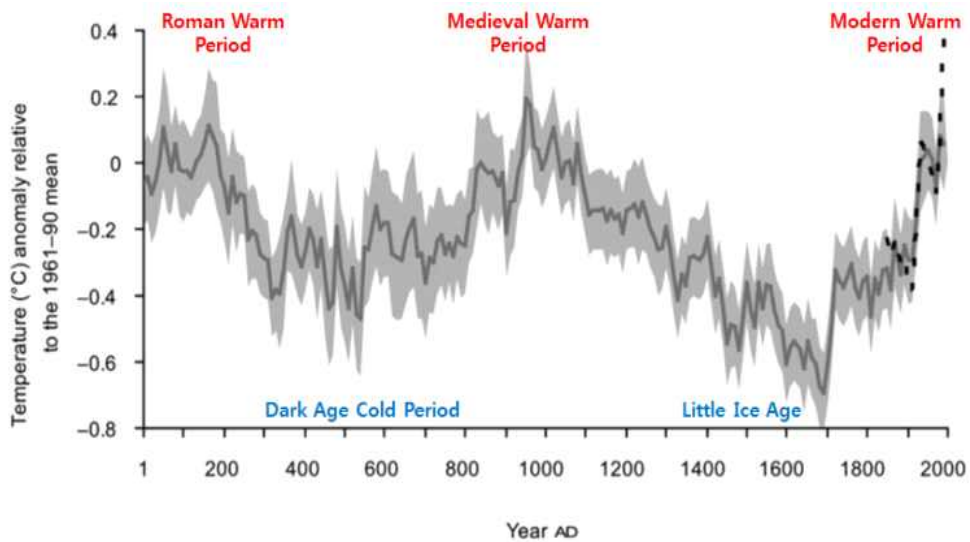


그림 1.1.2 과거 2000년간 주요 기후변화 이벤트

2. 과거 해빙변화 복원

- 인공위성 관측 상 남극 해빙면적은 증가추세(+1.2-1.8% per decade, 1979-2012, ~95% confidence level). 단, 지역적인 차이가 뚜렷하여 아문젠/벨링스하우젠해는 감소(-7.1%±0.9% per decade, 1979-2008), 로스해는 증가추세(5.0%±0.6% per decade, 1979-2008)임. 이들 지역의 해빙면적 변화는 서풍의 세기 증가에 따라 강화되는 아문젠해 저기압(Amundsen sea low)과 매우 밀접한 관련이 있다고 보고되고 있음
- 1990년 이후 아문젠해 저기압이 강화되면서 해양으로부터 서남극 연안 지역으로 해풍 유입 빈도가 증가하고 서남극 내륙으로부터 로스해로 유입되는 활강풍이 강화되고 있음. 그리고 로스해 서쪽해역을 따라 남풍이 강화되면서 로스해 북쪽해역으로 해빙의 수송이 원활하게 됨 (Turner 등, 2009) 이들 해역의 해빙면적 변화추세는 아문젠해 저기압의 강화 요인 외에도 대기와 해양의 온도에 의해서 영향을 받는 것으로 조사되고 있음. 서남극의 대기와 해양의 온도는 1950년대 이후 꾸준히 증가하고 있고 로스해의 경우 해수면(sea surface temperature) 온도 감소추세가 뚜렷한 것으로 조사되고 있음(Comiso, 2010)
- 인공위성 측정 자료를 토대로 분석된 남극의 최근 해빙면적 증가추세는 북극의 해빙면적 감소추세와는 정반대 현상으로 전 지구적으로 진행되고 있는 지구온난화를 고려하면 이례적. 이러한 추세는 인공위성 관측시기 이전의 해빙면적 변화의 특징과 함께 이해 필요. 남극빙하코어에서 복원된 해빙면적 추세는 20세기동안 대체적으로 감소하는 경향을 보여주고 있고 지역적으로 감소추세를 나타내는 시기가 다른 것이 특징. 생물학적 기원 MSA(methane sulfonic acid) 자료로 복원한 겨울철 최대 해빙 면적 (maximum sea ice extent)은 벨링스하우젠해와 남극반도 서쪽해역(70-100°W)의 경우 20세기 초반부터 꾸준히 감소추세. 인도양(90-110°E) 지역은 1950년대 이후 역시 20%까지 서서히 감소추세이고, 대서양(50°W-10°E) 지역은 1930년대부터 1960년까지 감소추세, 이후는 정체(Abram 등., 2013).

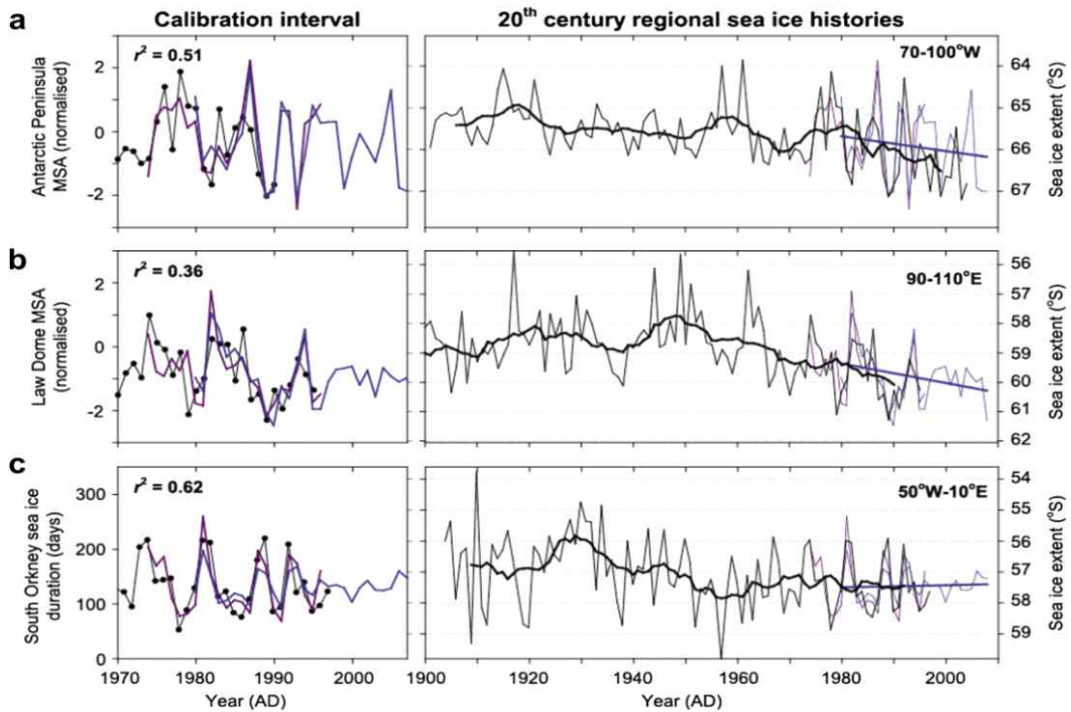


그림 1.1.3 20세기 남극주요 지역의 겨울철 최대 해빙 면적 (winter season maximum sea ice extent) 복원 연구 결과

- 관측시기 이전의 과거 해빙면적 변화에 대한 정보는 해빙면적에 대한 기후 모델의 예측능력을 향상시키고 기후변화와의 관련성을 이해하는 데에 필요. 이는 빙하코어 내 해빙면적 변화 프록시를 이용하여 고해상도로 복원 가능. 해당 연구는 빙하 연구 선진국에서 수행중인 대표적인 연구로서 남극의 여러 지역의 연구결과가 발표되고 있음. 로스해 지역은 최근 해빙면적의 증가 추세가 뚜렷한 지역. 로스해의 해빙면적 기록 복원을 통해 과거 해빙면적의 변화추세에 대한 이해 필요. 북빅토리아랜드는 로스해의 해양환경 변화에 민감한 위치에 있기 때문에 이 지역 빙하코어를 활용하여 고해상도의 기록을 복원할 수 있을 것이다. 자연적·인위적 요인에 의한 남극 북빅토리아랜드 대기환경 변화기록 복원
- 빙하 내 에어로졸 입자는 토양 기원물, 해염, 화산 분출물 등과 같이 자연적으로 발생한 것과 인간의 활동에 의하여 발생한 입자들로 다양하게 구성되어 있음. 에어로졸의 물리화학적 특성은 화산 분출과 같은 급격한 환경의 변화, 산업화 이후 인간의 활동 등과 밀접하게 연관되어 변화하고 있으며 이러한 특성은 기후변화에 영향을 줌. 에어로졸이 태양으로부터 오는 빛 에너지를 직·간접적으로 반사시켜 지구의 온도를 내리는데 기여한다는 사실은 잘 알려져 있음. 그러나 에어로졸의 특

성에 대한 연구가 부족하여 정량된 수치의 불확도가 높음. 고해상도의 과거 에어로졸 입자의 특성을 파악하고 지역별 기후, 환경 변동을 복원하면 북빅토리아랜드 대기환경 변화에 대한 이해도를 높일 수 있음.

- 광물성먼지는 기후시스템과 상호작용함(Maher et al., 2010). 광물성먼지는 대기의 복사 특성을 변화시켜 기후에 영향을 줌. 광물성먼지에 포함된 철 등의 성분은 해양 생산성과 이에 따른 탄소순환에 영향을 줌. 기후변화는 광물성먼지의 생성-대기 수송에 영향을 미침. 인간의 활동 또한 광물성먼지의 순환에 영향을 미칠 수 있음. 따라서 광물성먼지 연구는 대기모델, 고기후, 빙하코어, 생지화학, 해양화학 등 극지과학의 전 분야에서 다학제로 연구됨. 빅토리아랜드는 남아메리카 기원 물질과 오스트레일리아 기원 물질의 전이지대로서 대기 순환 양상에 따라 유입되는 입자물질이 각 기원지별 특성을 반영할 것으로 예상(Li et al., 2008). 따라서 빙하코어에서 복원한 입자물질 기원지 변화기록을 통해 과거 기후변화와 남극지역 대기 순환과의 관계 확인 가능. 현재까지 남극에서는 주로 빙하기-간빙기 또는 온난기-한랭기의 수준의 시간 규모에서 광물성먼지 연구가 진행됨. 남극에서 광물성먼지의 홀로세 이후 단기 변동을 이해하기 위해서는 고해상도 기록 복원 및 이해 필요. 최근 연구결과에 따르면 20세기에 들어서 알루미늄실리케이트와 같은 광물성먼지의 침적이 남극반도지역에서 두 배로 증가하였고, 이는 남미 파타고니아와 아르헨티나 서쪽지역의 열대우림의 파괴와 같은 환경변화와 연관되어 있음(McConnell et al., 2007). 동남극에서는 빙하코어 내 광물성먼지에 대한 고해상도 연구가 매우 제한적이기 때문에 빅토리아랜드를 중심으로 연구 필요. 과거 2000년간 광물성먼지의 자연적·인위적 변동성을 정량화하고 생지화학적 분석을 통하여 그 특성을 밝혀 남극 대기 순환, 발원지 추정, 장거리 대기이동 이해로 기대.

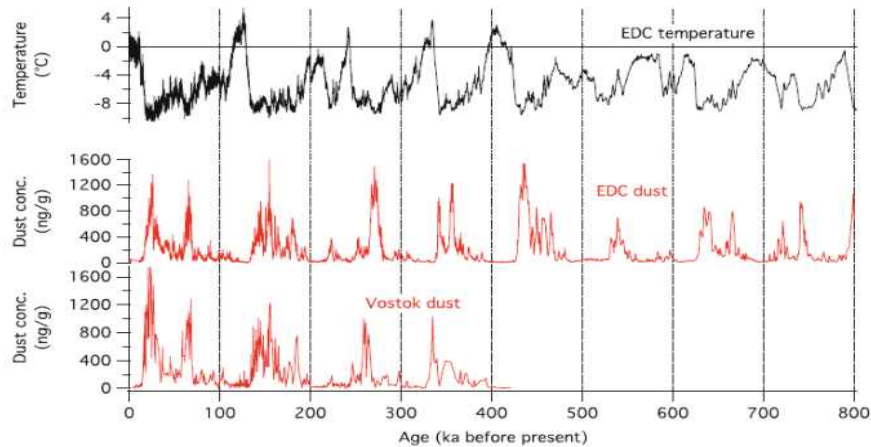


그림 1.1.4 남극 EDC와 Vostok의 기온 및 광물성먼지 변동

- 해염 입자는 주성분인 NaCl과 $MgCl_2$, $CaSO_4$ 등이 포함된 무기 입자로 간주됨. 최근에는 해염 입자 내 유기화합물의 존재가 큰 관심사. 유기물에 의하여 화학적 물리적으로 달라진 해염 입자의 특성은 대기 에어로졸 크기 분포에 영향을 주어 구름 형성, 대기 중 산란과 같은 기후에 영향을 미치는 인자에 변화를 줌. 빅토리아랜드는 해양의 영향을 많이 받는 지역이므로 해염에 포함된 유기물 입자에 대한 연구 필요. 대기 입자가 대기 중에서 반응, 이동, 제거되는 등의 거동을 입자 개별로 한다는 점에서 그 특성은 개개입자의 수준에서 분석할 때 명확하게 규명 가능. 빙하 내 개개입자의 물리적 특성과 화학 조성을 명확하게 분석하면 자연적, 인위적 대기입자가 지구환경에서 하는 역할, 대기 오염물질의 장거리 이동에 관한 이해를 높일 수 있음.
- 화산 활동은 세계 곳곳에서 발생해왔고 대기 중 가스, 에어로졸, 화산재의 중요한 공급원. 큰 화산 폭발은 수증기, 할로젠(HCl, HBr), 황화 가스(SO_2 , H_2S), 화산재, 미세먼지를 대기 중으로 분출하여 전지구적으로 대기 환경에 영향을 미침. 거대한 폭발로 인해 배출된 황은 태양 복사를 감소시킬 수 있는 황산염 에어로졸로 변환되어 성층권 온난화와 지구 평균 표면 온도 감소, 오존 생성 변경, 물순환 억제 등 자연적 기후 변화의 주된 요인으로 작용. 남극 빅토리아랜드에는 에레부스, 리트만, 멜번 등의 화산들이 위치. 빙하코어 내 화산재와 에어로졸의 고해상도 분석을 통해 과거 2000년 동안 남극 화산들의 활동을 복원하고 빅토리아랜드 주변에 미친 기후, 환경적 영향을 확인

- 남극 빙하코어에서 확인된 인간기원 오염물질의 기록은 대부분 1990년대 중반까지 복원되어 있어 최근의 산업 활동 변화가 남극 대기환경에 미치는 영향을 파악하는데 한계가 있음. 특히, 1990년대 중반 이후 남아메리카와 오스트레일리아에서 유연회발유 사용이 규제되면서 대기 중 납 배출량이 크게 감소한 반면 석탄 및 광물의 생산량은 급격하게 증가하고 있어 인간기원 오염물질에 대한 지속적인 모니터링 연구 필요

4. 기상변수 복원

- 지구상의 여러 지역별로 기후의 변동성을 고해상도로 복원하고 이를 종합하여 전지구적 변화를 이해하려는 시도의 중심에는 각 지역별 기온 변동 복원이 자리. 극지역 강설의 불안정동위원소비와 기온 사이에는 대부분의 1차선형관계가 있으므로 빙하코어의 불안정동위원소비 조성은 시추지역 과거 기온 복원에 있어 가장 중요한 정보를 제공(Jouzel et al., 2003). 최근에는 고해상도 기록으로부터 보다 정밀한 온도 변동을 복원하고자 하는 연구가 다양하게 진행됨. 이를 위하여 빙하코어의 불안정동위원소비에 영향을 주는 다양한 요인(예: 습도, 기원지 온·습도, 수증기 이동경로 등)들의 기여 정량적 구분 필요. 이를 통하여 기상요소들의 복원이 가능(Noone and Simmonds, 2004). 해수표면의 온도차, 수증기 경로상의 계절별 기온차에 의해 계절적으로 동위원소 조성이 다른 강설이 발생하는데 이를 천부빙하의 연대측정에 이용
- 불안정동위원소의 변동을 이해하기 위해서는 먼저 장보고기지 주변의 강설과 불안정동위원소비 사이의 상관관계수가 확립 필요. 다른 나라의 연구결과 혹은 장보고기지에서 1년 이상의 관측을 통하여 가능. 해빙의 면적이 불안정동위원소비에 미치는 영향에 대한 연구 필요. 연구지 기온과 해빙의 면적에 대한 자료는 각각 주변 이탈리아 기지의 자료 및 미국 NSIDC(National Snow & Data Center)에서 획득 가능. 불안정동위원소비와 기온 및 해빙의 면적을 상호 비교하여 동위원소비에 대한 두 기상요소의 기여 규명. 이를 더 오랜 과거로 연장하여 기상요소들을 복원할 수 있을 것으로 판단. 이는 향후 보다 깊은 심도의 빙하시추 연구에도 도움이 됨

5. 새로운 프록시 연구

- 빙하코어를 활용한 기후·환경 변화 연구에서 신규 프록시 개발은 빙하연구 선도국과의 경쟁력을 높이고 세계적 수준의 연구결과를 생산하는데 반드시 필요
- 극지연구소에서 보유하고 있는 빙하코어는 해안지역의 시료. 이 지역은 해양환경 변화에 민감하므로 해양 에어로졸의 특성이 반영된 프록시 개발 필요. 빙하 내 유기 에어로졸의 특성 분석법을 개발하여 에어로졸 특성의 고해상도의 분석을 통해 해빙 변화와 폴리나 형성에 따른 에어로졸의 변화를 지시할 수 있는 프록시 개발 필요.
- 셀레늄(Se)은 MSA, 할로젠 원소등과 같이 자연적으로 주로 해양생물에서 기원하는 물질로써 대기 입자물질에 흡착되어 장거리 수송이 되기 때문에 이동과정에서 화학반응에 의한 변화가 적어 해양환경의 변화 프록시로 활용할 수 있을 것
- 요오드(I)와 브롬(Br)은 대기 중 화학반응과 오존층 감소에 중요한 역할. 남극에서 요오드는 해빙 플랑크톤의 photolabile iodocarbons의 생성으로 일년생 해빙의 다공층에서 발생. 여름 눈 층에서는 광화학반응으로 인해 요오드 감소. 극지 빙하에서 브롬과 요오드 농도는 해빙과 관련. Talos Dome 빙하코어에서 두 번의 빙하기 동안 Br enrichment는 해빙과 양의 상관관계, 요오드의 농도는 음의 상관관계 (Spolaor et al., 2013). 최근에는 남극 Law Dome 등에서 관련 연구가 진행. 이에 빅토리아랜드의 해안지역 빙하코어에서 할로젠의 계절적 농도 변화 연구 필요. 이를 위해 유도결합플라즈마-고분해능질량분석기를 활용한 할로젠 분석법을 개발하고 이를 활용하여 해양-해빙의 연관성 이해
- 빙하의 지화학적 프록시 중에서 입자상 물질의 기원을 추적하고 대기 순환과 연계된 장거리 운반 경로를 복원하는 데는 동위원소 기법이 가장 강력한 수단. 우리나라는 현재 피코그램($1 \text{ pg} = 10^{-12} \text{ g/g}$) 수준의 극미량에서 납안정동위원소를 분석할 수 있는 세계적 수준의 분석기술을 확보하여 지각면지 기원지 추적에 활용 중. 후속으로 강력한 외계물질 추적자 원소인 오스뮴(Os)의 동위원소 분석기술을 개발하여 과거의 외계천체 충돌 영향을 평가할 수 있는 증거들을 제시하여 국제 수준의 연구 성과 도출 가능. 빙하시료 내 오스뮴 농도는 펩토그램($1 \text{ fg} = 10^{-15} \text{ g/g}$) 수준의 초극미량으로, 세계적으로 빙하의 오스뮴 동위원소를 분석할 수 있는 연구실은 거의 없음. 따라서 이 분석기술을 개발하고 보유한다면 빙하연구의 경쟁력이

크게 향상될 것

6. 천부빙하를 이용한 미량기체 거동 정량적 연구

- 빙하코어 내 온실/미량기체 농도 복원은 기후변화 이해에 매우 중요. 최근 고해상도 연구가 활발해지면서 정확한 농도복원과 연령측정이 학계의 관심. 저해상도 연구에서 문제가 되지 않던 빙하코어 자료간의 약간의 농도차이와 연령오차가 고해상도 자료의 고기후 자료해석에 걸림돌.
- 빙하 내 미량기체의 정확한 고기후학적 이용을 위해서는 상부 약 50-100미터 두께의 펀(firn)층에서 공기가 이동하고 공기방울에 포집되는 과정을 정확히 이해하는 것이 필수.
- 펀층에서 기체가 확산에 의해서 천천히 움직이고, 공기방울이 점이적으로 형성됨에 따라, 자연적으로 평활화(smoothing) 과정이 진행됨. 최종적으로 특정 깊이에서 특정 기체종의 연령은 한 값이 아니라, 일정 기간의 연령분포를 가짐. 평활화 정도에 대한 정확한 이해 필요.

극지연구소

2절 목적 및 연구 범위

1. 연구 개발 목표

- 남극 빅토리아랜드의 과거 2000년간 고해상도 기후·환경변화 기록을 복원
- 그린란드 빙하코어에서 지난 최대간빙기(Eemian) 이후의 기후·환경변화 기록 복원

2. 연구 개발 내용 및 범위

- 과거 2000년간의 남극빅토리아랜드 고해상도 기후변화 복원
 - 빙하코어의 연대측정
 - Hercules Neve 총 80 m 중 2차년도 완료분(20 m/80 m)을 제외한 구간(60 m) 분석
 - Annual layer counting으로 깊이-연대 모델 제시
 - 편모델과 상호 보완성 검증
 - 과거 기상 변수 복원
 - 물안정동위원소비(Styx, Hercules Neve)와 기상변수(온도, 강설량) 사이의 상관관계 연구
 - 북빅토리아랜드 AWS자료, 위성자료, 재분석자료 활용
 - 역궤적 모델을 활용한 수증기 기원 추적
 - 기후 인덱스(예: SAM 등)와의 상관성 연구
 - 국지적, 지역적 변동 특성과 광역적 변동과의 관련성 추적
 - 남극 빅토리아랜드 주변해역 해양환경 복원
 - 생물학적 기원 황화합물과 해염 성분 (GV7) 농도 변동성의 고기후 의미 해석 연구
 - ✓ 겨울철, 여름철 GV7 사이트로 유입되는 대기 수송경로에 따른 강설 빈도와 누적 강설량 조사

- ✓ 겨울철, 여름철 시기 월별 해빙면적의 변화 특성과 표층 대기 수송 특성 조사
 - 해염 성분 (Styx) 농도 변동성의 고기후 의미 해석 연구
 - ✓ 해염 성분의 농도 변동성과 기후 인덱스 (SAM, SOI, ASL)와의 상관성 조사
- 자연적/인위적 요인에 의한 남극 빅토리아랜드 대기환경 변화 양상 파악
- GV7, Styx 빙하코어에 나타난 핵실험 기록 비교 분석 연구
 - ✓ 1950-70년대 핵실험 기록 복원을 위한 Pu 분석
 - ✓ 복원한 구간 내 희토류 특성 분석을 기반으로 하는 기원지 변화 연구를 통해 에어로졸의 장거리 이동, 대기 순환 이해
 - 개개입자 수준의 유기, 무기 입자 분석 (현미경 기반의 분광분석법)
 - ✓ 물안정동위원소 성분비, 화산 기록, ECM 분석 결과로부터 특정 구간에 대한 단일 입자 특성 분석을 통해 에어로졸의 화학적 특성 연구
- 그린란드 빙하코어에서 지난 최대간빙기(Eemian) 이후의 기후 환경 변화기록 복원
- NEEM 심부 빙하코어시료의 D-O 이벤트 동안 대기환경 변화 기록 복원
- D-O 이벤트 동안 아빙기-아간빙기 간 미량금속원소 유입량 변화의 고해상도 기록 복원
- NEEM 심부 빙하코어시료의 지난 최대 간빙기 이후의 대기환경 변화기록 복원
- 물리적 절삭을 통한 그린란드 NEEM 심부 빙하코어 시료 (과거 4~10만년 전)의 오염제거 전처리 수행
 - 납, 스트론튬 동위원소 비 분석을 통해 지난 최대 간빙기 이후의 대기 에어로졸의 기원지 변화 양상 파악

제 2 장 국내외 기술개발 현황





제 2 장 국내외 기술개발 현황

1절. 국내 기술개발 현황

1. 빅토리아랜드 고해상도 기후·환경변화 복원

- 극지연구소에서는 장보고과학기지 건설 이후 독자적인 빙하시추 프로그램을 추진하여 2014-15에 스틱스 빙하(Styx glacier)에서 210.5m, 2015-16에는 허큘레스 네베(Hercules Neve) 지역에서 80m의 빙하를 시추하였음.
- 스틱스 천부빙하의 밀도, 전기전도도 등 기초 자료를 측정하였고, 편압축모델링을 이용하여 과거 약 1300년 정도 복원가능성이 있는 것으로 조사되었으며, 표층눈과 편코어(~10m)의 이온분석 자료를 측정하여 로스해의 해양환경 복원연구를 예비 연구 진행하고 있음.
- 국제공동프로그램(NEEM, GV7)을 통하여 획득한 천부빙하코어의 물안정동위원소비를 분석하여 연대 측정에 활용.
- 단독으로 시추한 Styx 천부빙하코어에 대하여 물안정동위원소비 측정 중.
- 공동광자감쇠분광법을 사용한 물의 $\delta^{17}\text{O}$ 분석법 개발.
- 이러한 물의 기원이 되는 수증기에 대한 연구를 극지역에 적용시켜야 함. 수증기 동위원소 분석법을 확립하고 한반도 겨울철의 수증기 근원연구를 수행하고 있음.
- 현재 GV7과 Styx 빙하 지점에서 채취한 표층 눈과 편코어(~10m) 이온분석 자료를 이용하여 로스해의 해양환경 복원연구를 위한 연구 진행하고 있음.

2. 자연적·인위적 요인에 의한 남극 북빅토리아랜드 대기환경 변화기록 복원

- 동남극 퀸머드랜드(Queen Maud Land)에서 시추한 주상 눈 시료에서 백금(Pt), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 등의 백금족 원소를 분석하여 최초로 지난 50년간 남극 대기중 백금족 원소의 변화 기록을 복원하였으며, 이를 통해 화산 활동에 의한 백금족 원소 농도 증가 및 인간 활동에 의한 Pt, Rh 대기 오염 양상을 확인함(Soyol-Erdene

et al., 2011).

- 동남극 돔 후지(Dome Fuji)에서 시추한 주상 눈 시료로부터 최초로 과거 50년간의 비소(As), 몰리브데늄(Mo), 안티모니(Sb) 및 탈륨(Tl) 변화기록을 복원하여 1990년대 이후 남아메리카 국가에서 시행하고 있는 오염 저감 정책의 효용성을 확인함(Hong et al., 2012).
- 극지 빙설시료 내 납 동위원소 비의 고해상도 복원 및 시료 전처리 효율 향상을 위해 기존의 오염제거 전처리 방법을 개선하고 이를 그린란드 NEEM 심부빙하코어에 적용하여 새로운 분석방법의 타당값 및 분석결과의 정밀/정확도를 확인함(Han et al., 2015).
- 남극 빙하 코어 내 에어로졸을 개개 입자 수준에서 분석하여 과거 대기 환경을 복원한 결과는 전무함.
- 극지연구소는 대기 중 에어로졸에 대한 개개입자 분석법을 빙하 내 에어로졸 입자에 적용하여 기존 불용성 입자에 국한되었던 연구에서 벗어나 빙하 내 수용성, 불용성, 유기, 무기 모든 에어로졸 입자에 대한 분석법 개발을 위해 예비 연구를 진행하고 있음.
- 극지연구소는 쿨터카운트로 극지 눈과 빙하에서 광물성먼지의 입자크기와 입자분포를 측정하는 분석법을 개발하였음(Kang et al., 2014). 극지 눈시료에서 광물성먼지의 입자크기분포는 지역과 시기에 따라 다르게 나타나기 때문에 쿨터카운트의 아파츄 튜브 직경에 따라 입자크기의 분석범위를 설정하여 북극 그린란드와 남극 대륙의 광물성먼지의 입자크기를 분석하였음. 북극 그린란드 NEEM 주상눈시료에서 광물성먼지의 계절적 주기성 연구를 수행하였음(Kang et al., 2015).

다. 기상변수 복원

- 국내에서 물의 안정동위원소는 주로 기초과학지원연구원의 동위원소질량분석기를 활용하였지만 고가의 분석비 및 분석 수량의 한계로 인해 고해상도의 연구가 필요한 빙하연구에는 적합하지 않은 것으로 판단되어 극지연구소에서는 레이저분광법을 이용한 장비를 활용하여 물 및 얼음의 안정동위원소를 분석하고 있음. 이탈리아의 공동연구를 수행하고 있는 GV7시료, 중위도지역의 기후변화를 관찰하기 위한 참바그라프 시료 등은 레이저분광법을 통해 현재 얼음의 안정동위원소분석이 완료되었음

- 얼음의 안정동위원소를 이용하여 스노우핏(snowpit) 또는 빙하의 연대측정이 가능함. 빙하 또는 눈의 안정동위원소는 계절성(seasonality)를 가지게 되는데 해수로부터 기원하는 수증기가 여름과 겨울철의 해수표면의 온도에 따라 동위원소분화 정도가 다르기 때문. 이러한 계절성은 1년 주기의 사인(sine) 함수형태로 나타나게 되고 이를 이용하여 스노우핏과 빙하의 연대를 측정할 수 있음. 하지만, 이러한 계절성을 이용한 연대측정은 검증작업이 동반되어야 확증 될 수 있음
- 앞에서 언급된 불안정동위원소의 계절성은 불안정동위원소가 온도와 선형관계를 가지는 특성으로 인해 나타나는 특징임. 기본적으로 해수표면에서 증발된 수증기는 온도의 높고 낮음의 여부에 따라 동위원소분화 정도에 차이가 나게 되는데, 이로 인해 불안정동위원소는 기온 또는 수온과 선형적인 관계를 가지게 됨. 따라서, 불안정동위원소는 과거의 온도를 지시하게 되고 빙하의 안정동위원소를 활용하여 과거의 온도를 재구성할 수 있음. 현재, 국내에서는 남극에서 가져온 시료의 온도 복원을 시도하고 있음

라. 빙하코어 새로운 프록시 연구

- 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-SF-MS)를 이용하여 극지 빙설시료 내에 pg/g 수준의 미량으로 존재하는 셀레늄 분석기법을 정립하고 이를 그린란드 NEEM 빙하코어 시추캠프에서 시추한 주상 눈 시료에 적용하여 최초로 셀레늄의 연속적인 계절변화 기록을 복원함(Lee et al., 2015). 또한 NEEM 천부 빙하코어의 셀레늄 분석 결과, 1900-1970년 동안의 그린란드 대기 중 셀레늄 변화가 대서양의 일차 생산성 변화와 유사한 양상을 보인다는 것과 이를 통해 셀레늄의 과거 해양생산성 변화에 대한 프록시 가능성을 제시함(Lee et al., 2016)
- 극지연구소는 남극 세종기지에서 요오드의 대량발생이 태양의 광반응에 의해 tri-iodide의 생성에 의해 발생한다는 메카니즘을 고농도의 실험실 조건에서 확인하였음(Kim et al., 2016). 극지 눈 (빙하)시료에서 극미량농도의 할로젠 농도의 변화는 국내에서는 이루어지지 않고 있음

마. 천부빙하를 이용한 미량기체 거동 정량적 연구

- 극지연구소 위탁과제의 일환으로 서울대학교 빙하·고기후 연구실에서 펀(firn)층의

공기를 채집하고 분석하는 기술을 2014-2016년도에 개발. 2014/2015년 남극 하계 시즌에 Styx빙하코어에서 채취된 저해상도 공기시료에 대한 온실기체 농도 분석 결과를 바탕으로, 편층(firm layer)에서의 기체 거동에 대해 정량적인 모델링을 수행한 바 있음. 이로서, 향후 빙하를 이용한 온실기체 연구의 기초 기술을 확보



2절. 국외 기술개발 현황

1. 빅토리아랜드 고해상도 기후·환경변화 복원

- 빙하코어의 고해상도 연구를 위하여 연속흐름분석(continuous flow analysis) 방법을 적용
- 고해상도 연구를 위하여 국지적으로 여러 코어를 시추하여 signal-to-noise ratio를 높임
- 빙상 내부에서 발생하는 불안정동위원소 확산현상에 대한 연구 진행
- 빙상과 대기간의 상호작용이 빙하코어의 불안정동위원소비에 미치는 영향에 대한 연구 진행
- 해외에서는 오랜 빙하연구의 경험 축적으로 인해 시추부터 동위원소분석, 동위원소가 포함된 GCM(general circulation model) 연구까지 다양한 연구를 수행하고 있음. 불안정동위원소를 이용한 연대측정모델이 개발되어 있어 연대 추정에 활용. 앞에서 언급된 동위원소의 계절성을 확인하여 1년 단위로 연대측정을 하는 원리

2. 남극 북빅토리아랜드 빙하의 해염과 생물학적 기원 이온 성분들의 기후적 의미

- 빙하코어의 해염기원 에어로졸 성분과 생물학적 기원 성분은 과거 남극의 해빙면적 복원에 활용하고 있는 대표적인 프록시. 해염기원 에어로졸 성분의 경우 빙하기와 간빙기 시기의 해빙면적의 특징을 밝히는 데 유용. 생물학적 기원 성분의 경우 과거 200년 정도까지의 비교적 짧은 시간 범위에서 해빙면적의 연간 변동특성을 밝힐 수 있고 최근에는 Holocene 동안의 해빙면적의 변화 기록을 복원할 수 있을 것으로 조사됨.
- 빙하코어의 해염기원 에어로졸 성분의 생성 기작이 명확하지 않는데 해양의 해수면, 새로 형성되는 해빙 위 눈꽃 (frost flower), 그리고 해빙 위 눈이 주요한 발생 경로로 제안되고 있음. 빙하코어의 해염 기원 에어로졸 성분의 농도변화 특성은 해빙면적보다는 주로 기상요인들에 의해 연간 농도 변동성이 더욱 크게 변하게 나타남.

- 빙하코어 MSA는 일부 지역에서는 겨울철 해빙면적의 변화와 음의 상관성을 나타내기도 하는데 여름철 동안에 해안지역 일부에 해빙이 남아있고 해빙내부의 lead와 polynas 지역에서 녹조류가 성장하는 지역으로 조사됨. 특히 polyna가 존재하는 로스해와 아문젠해 해안지역의 빙하코어 MSA자료는 여름철 polyna의 해양지역 (open water)의 면적을 반영한다고 보고하고 있음. 또한 해빙지역에서 발생한 MSA가 바람방향에 의해 해안지역 시추사이트로 대기 수송이 원활하지 않는 경우 역시 음의 상관성이 나타남.

3. 자연적·인위적 요인에 의한 남극 북빅토리아랜드 대기환경 변화기록 복원

- 동남극에 위치한 탈로스돔 (TALDICE)과 돔 C (EPICA)에서 시추한 빙하코어의 입도분포 및 Sr-Nd 동위원소 비 분석 결과, 남극 대기 중 입자물질의 기원이 마지막 빙하기 동안에는 주로 남아메리카에서 기원한 반면 홀로세동안에는 남극대륙 지각 먼지의 영향을 크게 받는 것으로 확인(Delmonte et al., 2010).
- 대기 에어로졸 특성에 대한 연구가 부족하여 지구온난화에 미치는 기여도가 여전히 불명확한 실정에서 남극 과거 에어로졸에 대한 연구는 더욱 미비함. 개개 입자 수준에서의 남극 에어로졸 특성 연구는 주로 일본에서 수행하고 있으며 최근 남극에서 새로운 미네랄 형태를 발견하여 보고하였으나 아직 파악되지 않은 유기, 무기 에어로졸의 화학종들이 많은 실정(Genceli et al., 2013).
- 남극 탈로스 돔(Talos Dome) 빙하코어에서 비휘발성 에어로졸을 분석하여 홀로신, 지난 빙하기의 에어로졸 특성을 복원하고 남극 내륙 돔후지 빙하코어 성분과 비교 연구함 (Iizuka et al., 2013) 이탈리아 밀라노대학의 불용성입자 연구를 하는 바바라 텔몬트가 일본 홋카이도 대학 연구팀과 공동연구를 통해 수용성입자에 대한 연구까지 확장하고 있음.
- 남극 돔후지(Dome Fuji) 빙하코어에서 황산염과 염산염을 분석하여 과거 11-25 kyr.의 기후변화를 복원함(Oyabu et al., 2014).
- 대기의 복사평형, 해양의 영양성분에 영향을 미치는 광물성먼지가 기후변화에 의해 변동되는 기록을 동남극 Vostok, EPICA Dome C 빙하코어에서 80만년 기록 복원을 통해 빙하기-간빙기간의 기후사이클 변화에 따른 광물성먼지의 발생, 대기

이동, 침적의 변동성을 정량화하고 기후-광물성면지의 연관성을 제시(Lambert et al., 2008)

- 이태리 연구팀은 빅토리아랜드의 Talos Dome의 빙하코어연구를 수행하였음 (Delmonte et al., JQS, 2010; Delmonte et al., 2013). Talos Dome 빙하코어에서 25만년의 광물성면지 변동기록과 빙하기와 홀로세 기간 광물성면지의 기원지 추정을 Sr-Nd 동위원소분석을 통해 연구함. 빙하기에는 남아메리카가 광물성면지의 주요 발생지역이지만 홀로세 기간중에서는 북빅토리아랜드의 주변 지역이 발생지역임. 태평양/로스해 지역에서 불어오는 해양성 대기수송이 Talos Dome 빙하코어의 광물성면지에 영향을 미침

4. 새로운 프록시 연구

- 극지 눈 및 빙하코어에서 할로젠 연구는 Talos Dome, Law Dome, NEEM, Svalbard에서 수행하였음. 눈 시료의 할로젠 (Br, I) 분석은 ICP-SFMS 또는 IC-MS 등으로 분석할 수 있지만 모두 극미량의 농도를 분석하기 때문에 분석법의 정립이 매우 까다로움. 현재는 이태리 연구팀의 Spolar et al., 등이 할로젠 연구를 활발하게 수행하고 있기 때문에 극지연구소에서 GV7 빙하코어 공동연구를 통해 분석법의 습득, 시료의 분석, 연구결과의 해석등 공동연구가 필요함
- 새로운 프록시로 제시된 오스뮴 동위원소의 경우, 빙하코어를 활용한 연구는 전무한 실정이며 현재까지 현재 미국 다트머스대학교가 유일하게 초극미량 농도 수준의 오스뮴 동위원소 분석기술을 보유하고 있음
- 우리나라는 다트머스대학교와 국제공동연구를 통해 그린란드 빙하코어에서 오스뮴 동위원소 분석을 시도하고 있으며, 박사과정 학생의 교류를 통해 기본 단계의 분석기술 습득을 시도하고 있음

5. 천부빙하를 이용한 미량기체 거동 정량적 연구

- 미국은 남극점과 남극 심부시추지역(WAIS Divide), 그린란드 summit에서 편공기를 채취하여 농도분석과 모델링 연구를 수행. 그러나, 최근 남극점 기지 근처에서 실시한 편공기 채집 과정에서 블래더 시스템에 문제가 생겨 채집에 실패. 노후된 샘플링 장비 개선이 필요. 펜실베니아 주립대학의 Todd Sowers교수, 스크립스 해

양연구소의 Jeff Severinghaus교수, 오레곤주립대학의 Ed Brook교수, UC Irvine의 Murat Aydin박사가 공동으로 연구를 진행 (Aydin et al., 2010; Aydin et al., 2011; Battle et al., 1996; Battle et al., 2011; Buizert et al., 2012; Severinghaus and Brook, 1998; Severinghaus et al., 1999)

- 유럽은 프랑스 LGGE, 스위스 베른대학이 주도가 되어서 남극과 그린랜드 편공기 채집과 모델링 연구를 주도(Herron et al, 1980; Schwander et al., 1984). NEEM 빙하코어 시추시 국제적인 편공기 연구를 주도한 바 있음(Buizert et al., 2012)
- 일본은 빙하코어 시료 해석에 필요한 최소한의 편공기 채취 및 모델링 연구를 수행하나, 연구인력 부족으로 연구수행이 미미함



제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과





제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

1절 남극 빅토리아랜드의 과거 2000년간 기후환경 기록 고해상도 복원

1. 남극 GV7 빙하코어

가. 시료전처리

빙하코어는 시료의 양이 제한적이라 연구목적에 따라 필요한 시료의 양을 산정하여 적절한 절삭 과정을 거쳐야 한다. 빙하코어 절삭은 극지연구소 냉동실험실에 설치된 수직 띠톱(BS10KA vertical band saw, Rexon, US)을 사용하였다. 약 82mm의 원통형 빙하코어를 46 mm의 단면 지점을 수직방향으로 절삭하는 1차 절삭을 통해 보관용 코어(S-3)를 확보한다. 이 후에 나머지 36 mm의 반 원통형 코어는 다시 28 mm의 단면 지점을 수직으로 절삭하여 물 안정동위원소 분석용 시료(S-2)와 이온성분 분석 및 광물성면지 분석용 시료(S-1)를 확보하였다. 절삭이 완료된 시료는 LDPE (Low Density Polyethylene)비닐에 넣어 보관하였다.

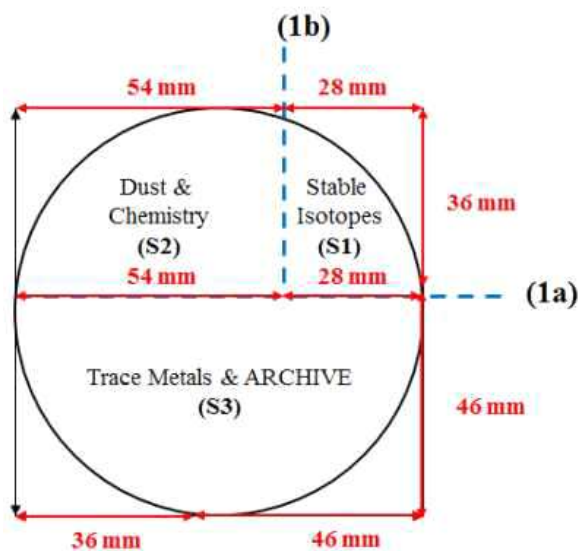


그림 3.1.1 GV7 (C) ice core cutting

나. 물 안정동위원소 비

(1) 천부빙하코어의 연대측정

빙하코어가 고기후·고환경 연구에 활용되는 다른 자연 시료들과 구별되는 가장 큰 장점은 정확하고 정밀하게 연대 측정이 가능하다는 데에 있다. 강설로 내린 눈이 녹거나 승화되지 않고 쌓여 빙하로 보존되면, 빙하는 깊이에 따라 적설 연령이 커진다. 이를 깊이별로 분석하면 시간에 따른 기록을 연속적으로 획득할 수 있다. 바꿔 말하면, 정확한 깊이-연대 관계를 알아내는 것이 빙하코어 연구에 있어 매우 중요하다고 할 수 있다.

빙하코어를 높은 해상도로 분석하여 그 조성으로부터 깊이-연대 관계를 수립하는 데에는 오랜 시간이 걸리므로, 상대적으로 오차가 크나 비교적 간단한 방법으로부터 시작하여 점점 정확도를 높여가는 방법이 유용하다. 천부빙하코어 연구에서 가장 쉽게 깊이-연대 관계를 구하는 방법으로는 빙하 시추 지역의 연평균 적설량과 기온을 활용하는 편 압축모델(firm densification model)이 있다. 이는 강설이 편층을 거쳐 압축되는 과정이 온도와 적설량에 의존한다는 사실로부터 깊이-연대를 추정하는 경험적인 방법이다.

빙하코어의 연대측정에 있어 기본이 되는 방법은 강설 구성 중 계절성을 갖는 물질의 적설로부터 일 년에 해당하는 층을 계수하는 방법(annual layer counting; ALC)이다. ALC법은 계절적 변동이 비교적 잘 보존되어 있는 빙하코어 상부에서 정확도가 상대적으로 높고 일반적으로 깊이가 증가하면서 오차가 누적되며 점점 커진다. 이를 보완하기 위해서 특정 시기를 지시하는 층을 활용하는데, 가장 대표적으로 화산 분출물 침강 기록을 들 수 있다. 이는 빙하코어에 화산 분출물이 갖는 고유의 화학적 특성이 기록되어 있고 그 분출 시기가 특정할 수 있을 때 사용 가능하다. 화산 분출물은 일반적으로 강설의 산성도를 높여 빙하코어에서 상대적으로 높은 전기전도도를 초래한다. 따라서 간단히 전기전도도의 측정(electrical conductivity measurement; ECM)으로도 대규모 화산폭발 기록을 탐지할 수 있어 빙하코어 연대측정에 사용 가능하다. 화산 활동 외에도 전 지구적 규모의 대기 핵실험 낙진 기록, 우주선(cosmic ray)에 의해 생성되는 핵종의 농도 등이 깊이-연대 지시자로 활용되고 있다.

(가) 빙하코어의 산소($\delta^{18}\text{O}$)와 수소안정동위원소비(δD) 측정

빙하코어의 대부분은 물(H_2O)이라는 사실은 물에 대한 연구가 빙하코어 연구의 근간을 이루게 된 당연한 이유이다. 그 중에서도 물의 안정동위원소비(Stable water isotope ratio) 연구는 빙하코어 연구가 활발해지는 전기를 마련해 주었다.

강설의 물안정동위원소비 변화는 강설 형성 지점의 기온에 가장 크게 연동한다. 이런 동위원소 분별작용의 온도 의존성 때문에 강설의 물안정동위원소비는 여름에 높고 겨울에 낮은 계절성을 갖는다. 이 계절성이 빙하코어에 보존될 경우 연대 측정에 활용 가능하다.

본 연구에서 물안정동위원소분석에는 공동광자분석분석기(Cavity Ring-Down Spectrometer, CRDS)를 사용하였다. 상용화된 CRDS중 Picarro사의 L1102-i, L2140-i, L2130-i 모델이 사용되었다. 기존에 운용하여 온 3기에 더하여 신규 설치한 1기(L2140-i)를 활용하여 분석하였다.

냉동실험실에서 물안정동위원소비 분석용으로 절삭된 빙하코어는 각각 플라스틱 백에 담겨 다음의 전처리 과정을 거쳤다. 시료를 상온에서 녹인 후 오븐에서 건조된 주사기를 사용하여 시료를 분취(subsampling)하였다. 이를 주사기 필터로 2 ml 바이알에 옮겨 담고 각각의 바이알에 시료의 일련번호를 기재하였다. 하나의 시료마다 1~2개의 바이알에 담아 오토샘플러 트레이에 놓았고 기록지에 트레이 상의 바이알 위치를 기록하였다.



그림 3.1.2 Cavity RingDown Spectrometers, L1102-i, L2140-i and L2130-i, Picarro; Right: Sample preparation for the autosampler vials

표준물질로 IAEA에서 제공하는 VSMOW2, GISP, SLAP2를 사용하여 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 에 대한 검정곡선을 얻었다. 내부표준물질(in-house standard)로 남극 스틱스 빙하 (Styx Glacier)의 빙하코어로부터 제조한 시료(RS)를 사용하여 검정곡선의 정확도와 분석결과의 정밀도를 검증하였다.

정밀도는 매 10개의 바이알을 분석한 후에 RS를 분석하여 장기간에 걸친 결과값의 변동을 확인하였다. 그 결과 세 대의 CRDS L1102-i, L2140-i, L2130-i가 $\delta^{18}\text{O}$ 에 대하여 각각 -34.70 ± 0.08 (표준편차)%, $-34.69\pm 0.06\%$, $-34.70\pm 0.08\%$, δD 에 대하여 각각 $-272.3\pm 0.5\%$, $-272.3\pm 0.4\%$, $-272.9\pm 0.7\%$ 로 오차범위 내에서 잘 일치하였다. 이는 두 개의 분석기관(University of Ottawa, KBSI)에서 분석한 결과와 오차범위 내에서 일치한다.

(나) 천부빙하코어 연대측정

본 연구에서는 지난 연구에서 수립한 GV7 천부빙하코어의 깊이-연대를 개선하고, 불안정동위원소 분석을 완료한 Styx와 Hercules Neve 천부빙하코어의 깊이-연대 모델을 정립하였다. GV7 빙하코어의 예에서 보듯, 깊이-연대 모델은 향후 개선의 여지가 있다.

아래 그림은 GV7 빙하코어의 깊이-연대 모델이다. 왼쪽은 서로 다른 조건을 상정한 편압축모델과 ALC와 ECM으로 정립한 깊이-연대 모델을 비교하고 있다. 상대적으로 정확한 후자의 결과로부터 편압축모델의 입력 변수를 보정할 수 있다. 오른쪽 그림은 여러 물질의 농도 변동을 고려한 ALC 결과를 보여준다. 이 방법으로 불안정동위원소비에만 의존한 ALC의 오차를 줄일 수 있다.

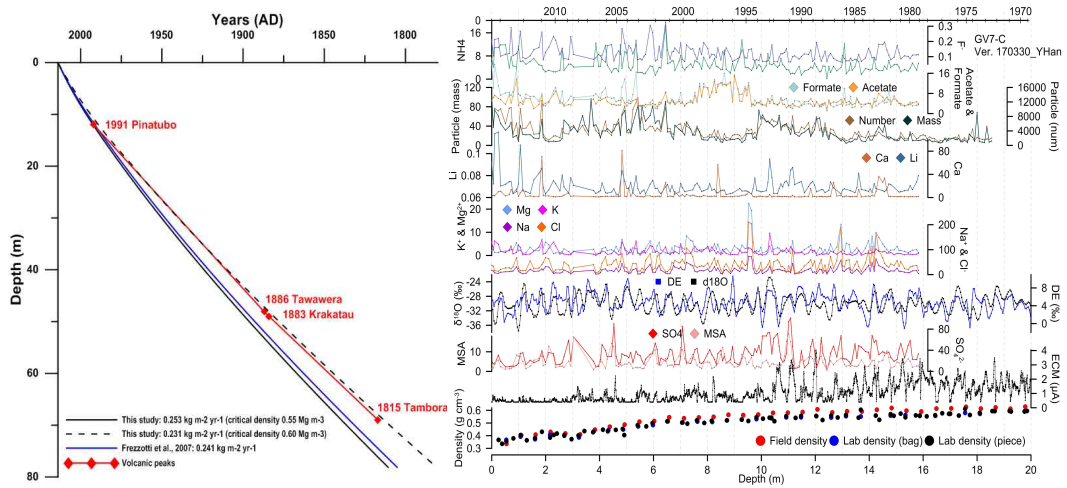


그림 3.1.3 Depth-age relationship of the GV7 shallow ice cores scaled by ECM in comparison with the firm densification model results; Right: Refined depth-age relationship by ALC taking water isotopes and other impurity contents into consideration



(2) 과거 기상 변수 복원

과거 기상 변수를 복원하기 위하여서는 현재 기상과 그 결과로써 빙하에서 나타나는 기록 사이의 관계에 대한 이해가 필요하다. 따라서 시추지역의 기본적인 기상 상황에 대한 이해가 필요하고 이를 위하여 지속적인 관측이 요구된다. 그러나 극지 환경 특성상 현장 관측이 제약되어 있고 누적된 관측 자료 역시 제한적이다. 이런 이유로 기상 재분석 자료(reanalysis dataset)가 많이 활용되고 있다.

깊이-연대 관계가 계절 수준으로 정밀하게 정립된 빙하코어의 경우 과거 기상 변수를 연도 단위(혹은 그 이상)로 복원하는 것이 가능하다. 대표적으로 ALC과정에서 계수되는 각 층은 그 해의 적설량을 반영하므로, ALC의 결과로 적설량 복원이 가능하다. 물안정동위원소비의 경우 그 값이 강설 생성 지점의 온도에 크게 영향을 받으므로 과거 기온 복원에 활용된다. 본 연구에서는 주로 적설량과 기온 복원에 초점을 맞추었다.

아래 그림은 GV7 빙하시추지역의 공기권 유입 경로를 파악하기 위하여 2006-2010년 기간에 대하여 3000 m 공기의 유입 경로를 역궤적 분석한 결과이다. NOAA Hysplit모델을 사용하였는데, 남극에서 상대적으로 보다 정확하다고 알려져 있는 ERA-interim을 기상자료로 사용하였다. 이를 위하여 ERA-interim 데이터 형식을 Hysplit에 사용가능한 포맷으로 전환하였다. 역궤적 분석 결과는 수증기나 에어로졸의 기원과 유입경로를 파악하는 데에 기본 자료로 활용된다.

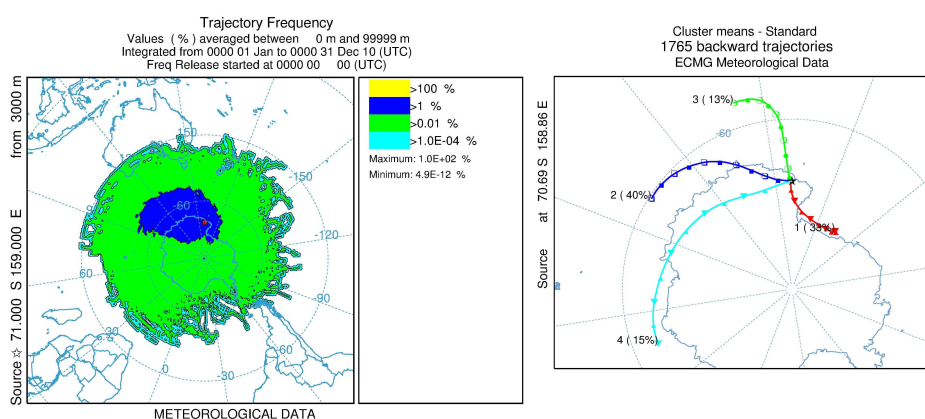


그림 3.1.4 Air mass back trajectory analysis at the height of 3000 m over the GV7 shallow ice core drilling site (left). The results are clustered in the right panel.

다. 이온성분

(1) GV7 이온 분석: 편코어 해염 및 생물학적 황 성분을 이용한 해빙면적 복원 연구

(가) 배경 및 목적

극 지역 해빙 (sea ice)은 복사 균형, 해양과 대기의 질량과 에너지 교환, 대기 순환 그리고 thermohaline 순환 (THC)을 작동시키는 심해수 형성에 중요한 역할을 수행함으로써 지구 기후를 이해하는데 매우 중요한 요소로 알려져 있다. 또한 해빙은 지구 기후에 민감하게 반응함으로써 지구 기후 변화의 중요한 지시자이기도 하다. 예를 들어, 서남극의 해빙면적은 20세기 중반이후 지속적으로 감소하고 있는데, 이러한 원인으로 대기 기온의 상승과 지구 온난화에 의해 야기된 대기 순환 변화 등이 제기되고 있다. 현재 극 지역 해빙 면적의 변동성은 미래 지구 기후 모의를 위한 기후 모델링에 중요한 요소이지만 인공위성 관측 시기 이전의 해빙면적 변동성에 대한 자료들은 불확실성이 높다고 보고되고 있다.

과거 해빙면적의 변동성 자료를 획득하기 위한 다양한 방법으로 극 지역 빙하코어 프록시 자료는 과거 해빙면적 변동성에 관해 유용한 정보를 제공할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 대표적인 선행 연구결과로, Curran과 연구자들은 동남극 해안 지역 Law dome에서 복원한 methanesulfonic acid (MSA) 자료를 이용하여, 남빙양 동경 80-140도 해역의 겨울철 시기 해빙면적이 1950년대 이후 20% 가량 감소했다고 보고했다 (Curran et al., 2003). Curran 등이 활용한 연구방법은 빙하코어로부터 복원된 MSA 성분의 농도 변동성과 주변 해역의 해빙면적 변동성간의 상관성을 토대로 한다. 따라서 연구지역의 기상조건에 의존하는 한계가 있음에도 불구하고 이후 많은 연구자들이 해빙면적 복원 연구에 활용하고 있다.

1979-80년 이후 인공위성 관측 자료에 따르면 남극을 둘러싼 남빙양 해빙면적은 지역에 따라 변동 경향이 다른 것으로 조사되고 있다. 특히, 서남극 아문젠해의 해빙면적은 점차적으로 감소하고 있지만 반대로 로스해와 웨델해 지역은 서남극 아문젠해 변동특징과 반대로 증가하는 것으로 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 남빙양 해빙면적의 변동성을 보여주는 대표적인 특징인 남극 쌍극 현상 (Antarctic dipole)으로 소개되고 있다.

인공위성 자료를 통해 확인되고 있는 남극 쌍극 현상에 대해 과거의 해빙면적 변동성의 특징을 조사하는 연구가 활발히 진행되고 있다. Abram과 연구자들은 A 빙하에서 복원한 MSA 자료를 이용하여 겨울철 동안 Bellingshausen 해역의 해빙면적이 20세기 이후부터 지속적으로 감소했다고 보고했다 (Abram et al., 2010). 한편, Thomas와 연구자들은 Ferrigno 빙하에서 복원한 MSA 자료를 이용하여 로스해와 아문젠해의 서부경계지역 (남위 60도, 서경 140도) 부근의 겨울철 해빙면적이 20세기 이후 지속적으로 증가했다고 보고하고 있다 (Thomas et al., 2016). 그렇지만 뉴질랜드 연구팀은 WHG 빙하에서 복원한 MSA 자료를 이용하여 20세기 초기 이후 1950년대 까지 로스해 해빙면적의 변화가 거의 없다고 보고하고 있다 (Sinclair et al., 2014). 이러한 연구 결과들은 아문젠해의 경우 해빙면적의 증가 현상이 20세기부터 나타난 해빙면적 변동성의 특징이었음을 암시하고 있으나 로스해 지역의 경우는 빙하코어 시추지점에 따라 다른 특징을 보여주고 있어 좀 더 많은 연구가 필요하고 현재와 과거의 해빙면적 변동추이가 다를 수 있다는 것을 보여주고 있다.

남극 빙하코어의 다양한 이온성분들은 주로 남빙양과 해빙, 해양의 생물학적 활동 그리고 주변 대륙으로부터의 수송에 기원한다. 이온성분 가운데 남빙양 해빙면적의 변화 추이를 지시하는 프록시로 생물학적 기원 황성분 (MSA, 비해염 황산이온)과 해염 에어로졸 성분들이 이용되고 있다. 남극의 눈층에서 측정되는 비해염 황산이온은 비록 지구 규모 화산 폭발 시기에 간섭효과가 나타날 수 있지만, MSA 성분은 남반구 봄철과 여름철 시기에 남빙양의 해양 식물성 플랑크톤으로부터 발생된 DMS 가스의 산화 기작이 유일하다. 따라서 MSA 성분의 농도 변동 추이는 해양지역 식물성 플랑크톤의 농도 변화와 매우 긴밀하다. 더욱이 식물성 플랑크톤의 농도는 해빙의 용융현상이 나타나는 해양 지역에서 주요하게 증가하기 때문에 MSA 성분의 농도 변동 추이를 이용하여 해빙면적의 변동 특징을 유추할 수 있는 것으로 나타나고 있다.

해염 에어로졸은 해양과 해빙지역에서 발생할 수 있다. 해양지역 해염 에어로졸의 대표적인 발생기작은 풍속이 증가함에 따라 해수면에서 대기로 날리는 미세 물방울들의 터짐 현상과 관련된다. 해빙지역 해염 에어로졸의 발생기작은 두 가지 경로가 알려지고 있는데, 해빙 위에 쌓인 눈이 날릴 때 날림 눈의 승화 현상 (Yang et al., 2008)과 새로운 해빙이 형성되는 시기 해빙과 해빙의 brine 표면에 형성되는 frost flower가 중요한 역할을 수행한다고 보고되고 있다. 남극 해안 지역과 내륙의 에어

로졸과 눈의 Na^+ (해염에어로졸의 대표적인 이온 성분) 농도는 여름철 시기보다 겨울철 시기에 높은 것으로 조사되고 있다. 겨울철 시기 동안 해빙 지역 해염 에어로졸 발생 기작에 대한 이해가 부족했던 시기에는 비록 겨울철 시기 해빙 면적이 증가함에 따라 해염에어로졸의 수송 효율성이 불리하지만 여름철 시기에 비해 남극 주변 저기압 강도 증가와 발생빈도의 증가가 겨울철 시기 농도증가에 영향을 미쳤을 것으로 추정되었다. 결국 겨울철 시기 해빙지역 해염 에어로졸의 발생경로가 조사되면서 겨울철 남극 해안 지역과 내륙의 에어로졸과 눈층의 Na^+ 농도 증가 원인이 더욱 합리적으로 규명되었다. 따라서 겨울철과 봄철 시기 해빙면적이 증가함에 따라 해빙 지역에서 생성되는 해염 에어로졸의 양은 더욱 증가할 수 있으므로 이들 간에 상관성이 나타날 수 있다는 것이 밝혀졌다.

MSA 농도는 해양지역의 생물학적 활동에 의해 배출된 DMS 가스로부터 광화학적으로 전환됨으로 봄철과 여름철 시기 다른 계절에 비해 높게 나타나고, 주변 해역에 형성된 지난 겨울-봄철 최대 해빙면적의 농도와 긴밀한 관련이 있을 것으로 기대된다. 해염 에어로졸은 해빙지역에서 발생 후 당시의 기상조건에 따라 직접 수송되기 때문에 겨울철 시기 해염 에어로졸 성분의 농도는 동일시기 동안 해빙면적의 농도와 상관성이 높을 것으로 기대된다.

2013년-2014년 남극 하계 연구 기간에 한국-이태리 빙하 연구 그룹은 동남극 조지브이랜드(George V Land)에 위치한 GV7 지점(70°41' S, 158°52' E; ~1940 m)에서 공동 빙하시추프로그램을 수행하였다. GV7 지점으로 유입되는 대기수송 특성은 여름철에는 로스해 북부에 위치한 태평양과 인도양 경계해역 지역, 겨울철에는 인도양 동부지역으로부터 불어오는 바람의 빈도가 증가하는 것으로 조사되었다. 따라서 본 연구에서는 GV7 편코어로부터 복원된 MSA와 해염성분 자료를 이용하여 MSA와 해염성분의 농도 변동성은 주로 태평양과 인도양 경계해역과 인도양 동부 해역의 해빙면적 변동성에 의해 주로 영향을 받는다는 가정을 수립하였다. 이러한 가정을 검증하기 위해 우선 인공위성을 이용하여 해빙면적 관측을 시작한 1980년 이후의 MSA와 Na^+ 이온 성분 기록들을 편코어로부터 복원한 후 관측된 해빙면적 변화 추이와의 상관성을 조사하였다. 상관성 분석 결과를 토대로 통계적으로 유의미한 해역을 조사하고, GV7 편코어로부터 복원된 생물학적 기원 MSA 성분과 해염에어로졸 기원 Na^+ 성분의 기록을 이용하여 남빙양 로스해와 태평양해의 해빙면적 변동성 추이를 복원하고자 하였다.

(나) 연구방법

① 시료채취

본 연구에 활용한 편코어는 GV7 지점에서 채취하였다. GV7 지점은 남빙양 (southern ocean)으로부터 약 90km 떨어진 지점에 위치하고 있고 해발고도가 약 1950 m이다. 이 지점은 연평균 기온이 31.8℃, 동남극 북빅토리아랜드 조지브이지역 가운데 과거 150년 기간 동안에 대해 적설량이 $\sim 290 \text{ kg m}^{-2}\text{a}^{-1}$ 으로 (240 mm weq)로 매우 높을 뿐만 아니라 연간 편차가 크지 않은 지역으로 조사되었다. 따라서 빙하코어 프록시를 활용한 고해상도 고기후, 고환경 기록 복원 연구를 위해 매우 적절한 지점으로 보고되고 있다.

② 외부오염 제거작업 절차

편코어 외부오염물질 제거 작업은 방한복과 청정실험복 그리고 LDPE 장갑을 착용한 연구원 2인이 Clean bench (Class 100) 내부에서 수행하였다. 시료 박스로부터 시료정보를 확인한 후 편코어 일부에 대해 $\sim 20 \text{ cm}$ 길이로 띠톱 (band saw)을 이용하여 자른 후 Clean bench로 이동한다. 작업 전에 세척, 건조된 세라믹 재질의 칼과 시료 병 (혹은 whirl bag)을 준비한다. 작업공간의 청정도를 조사하기 위해 간이 먼지 측정기(dust monitor)를 이용하여 작업 전, 후의 대기 먼지 농도를 측정하였다. 편코어 지지대에 수직방향으로 설치된 빙하코어를 3차례에 걸쳐 각각 $\sim 2 \text{ mm}$ 깊이를 제거한 후 외부표면으로부터 $\sim 6 \text{ mm}$ 깊이의 내부 시료를 프록시 측정용 시료로 활용하였다. 편코어 깊이 해상도는 $\sim 4\text{-}5 \text{ cm}$ 정도로 하루 평균 ~ 3 시간에 $\sim 110 \text{ cm}$ 의 시료를 전 처리하였다.

③ 이온성분 분석

편코어 이온 성분 분석에 관한 연구 방법은 홍상범 등 (2012)에 자세히 보고되었다. 이온성분은 분석시간과 분석 부피를 효율적으로 활용하기 위해 음, 양이온을 동시에 측정할 수 있는 이온크로마토그래피시스템 (Ion chromatography system)으로 측정하였다. IC는 청정실 (청정도: ISO6)의 청정부스 (청정도: ISO4)내에서 운영되었다. 음이온은 KOH 용리액이 시간에 따라 변하는 gradient 용리 방법으로, 양이온은 MSA 용리액의 농도가 일정하게 흐르는 isocratic 용리 방법을 적용하였다. 음, 양이온 성분들의 분리도는 각각의 피크분해도가 모두 1.2이상으로 나타났다.

④ 해빙면적 분석

인공위성 해빙자료는 미국 나사의 scanning multichannel microwave radiometer (Nimbus-7 SMMR; 1978.10-1987.08), spectral sensor microwave/imager (SSM/I; 1987.06-2006.08), spectral sensor microwave imager/sounder (SSMIS; 2003.10- 현재)로부터 관측되었다. 해빙농도 (sea ice concentration)는 나사의 bootstrap algorithm version을 활용하여 passive microwave temperature로부터 추정되었다 (그림 3.1.5). 해빙면적 (sea ice area)은 grid cell에 대한 해빙농도와 grid cell의 면적을 곱하여 계산되었으며 월별 해빙면적으로 정리하였다. 연구 기간은 1979년 1월부터이며 2013년까지 34년 동안이고, 공간적인 해상도는 25×25 km²이다. 해빙면적은 남빙양 39.23° S 위도부터 경도별 남극 해안선까지 영역을 대상으로 조사하였다.

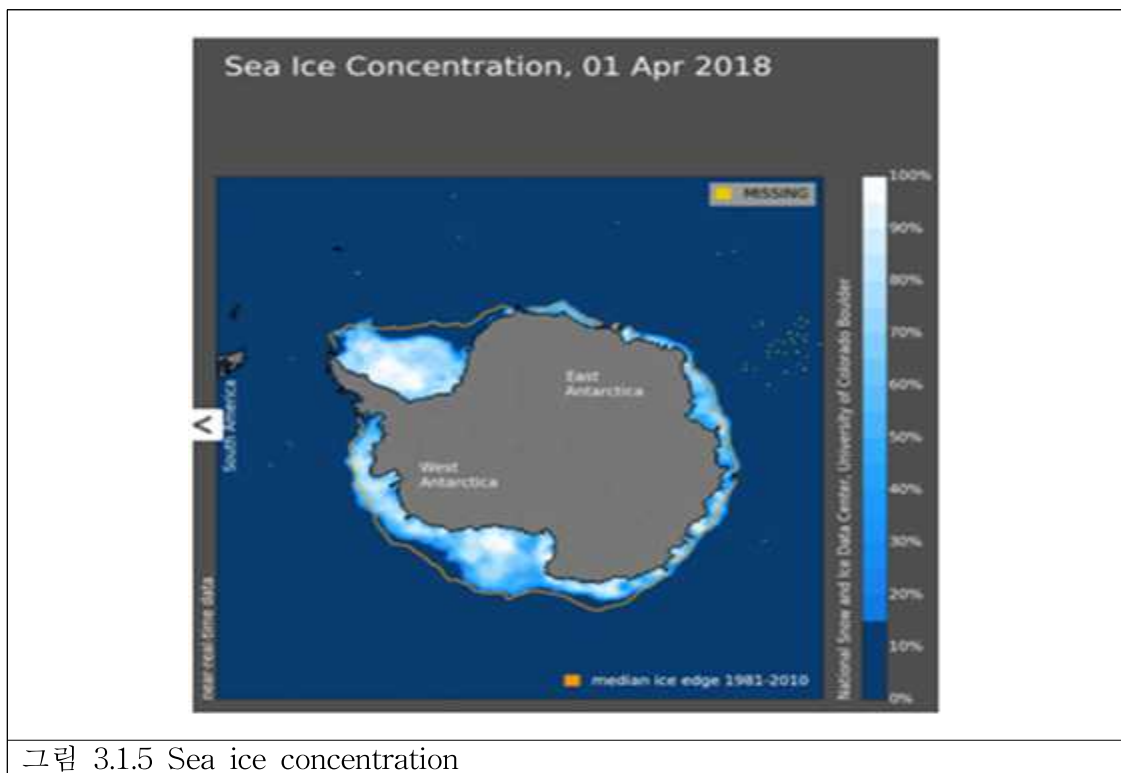


그림 3.1.5 Sea ice concentration

⑤ 대기 역궤적 분석

GV7 지점으로 유입되는 대기수송 특성을 조사하기 위해 미국 NOAA HYSPLIT v4.0 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) PC version 모델을 이용하였으며, 시간 간격으로 도착시점부터 과거 5일 동안에 걸쳐 대기수송 역궤적 경로를 조사하였다. 기상자료는 NWS NCEP에 의해 운영되는 GDAS 모델과 ECMWF ERA로 가공된 1°x1° 해상도 자료를 이용하였다. 출발고도는 지표면으로부터 3 km이다. 군집분석 (cluster analysis)은 일별 UTC 0시와 12시를 출발시간으로, 하루 2회씩 5일 동안의 대기수송 역궤적 경로 자료를 입력자료로 활용하여 HYSPLIT 모델을 이용하여 수행하였다.



(다) 결과

① 청정부스의 청정도와 외부오염물질 제거효율

전체 작업 기간 동안 청정부스 내부의 청정도는 직경이 0.5 μm 보다 큰 입자들의 개수농도가 20-100 입자수/ ft^3 로 나타났다. 시료 표면의 오염물질 제거효율을 조사한 결과 K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , CH_3CO_2^- , F^- , HCO_2^- 이온성분들의 경우 최외부 layer 시료의 농도가 내부 시료에 비해 ~3-30배 뚜렷이 높은 것으로 조사되었다. 나머지 성분들은 layer 시료와 시료 내부 시료의 농도 차가 거의 없는 것으로 나타났다. NH_4^+ 이온성분의 경우 다른 이온성분들에 비해 재현성이 떨어지는 것으로 나타났는데, 주요 배출원 (작업자의 호흡)을 고려할 때 다른 이온성분들에 비해 오염 가능성이 민감한 것으로 판단된다.

② 깊이에 따른 연대 추정

남극 GV7 (C) 천부빙하코어 ~15.9 m 깊이의 연대는 최상부 눈층의 시기 (2013/14 하계시즌 시추), 불안정 동위원소 조성비 변화, Na^+ 과 nss SO_4^{2-} 성분 (비해염 SO_4^{2-})의 농도 변화, 화산 기록(피나투보 화산, 허드슨 화산)을 토대로 ~1981 \pm 1년으로 추정되었다(그림 3.1.6). 본 연구에서 활용한 nssSO_4^{2-} , nssCa^{2+} , $\text{EF}_{\text{SO}_4^{2-}}$, $\text{EF}_{\text{Ca}^{2+}}$ 그리고 theo- H^+ 은 아래의 식들에 의해 계산되었고 불안정 동위원소 조성비, Na^+ 과 nss SO_4^{2-} 의 농도 변동성 자료를 활용하여 최상부 (2013년 12월)부터 연도를 추정하였으며, 화산 신호를 이용하여 검증하였다. 본 연구에서 복원된 피나투보와 허드슨 화산은 각각 1991년 6월과 8월에 필리핀과 칠레에서 분화한 화산으로 남극의 여러 지역 눈층에서 화산 분출물 기록이 나타나고 있는 대표적인 화산이다. 선행연구 결과 허드슨 화산의 경우 1991년 하반기에서 1992년 상반기, 피나투보 화산의 경우 1991년 겨울이 지난 후부터 시작하여 1994년 중반기까지 기록이 남아 있다고 보고되고 있다.

$$\text{nssSO}_4^{2-} \text{ (non-sea salt sulfate)} = \text{SO}_4^{2-} - (\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{seawater}} * \text{Na}^+, (\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{seawater}} = 0.251$$

$$\text{nssCa}^{2+} \text{ (non-sea salt calcium)} = \text{Ca}^{2+} - (\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{seawater}} * \text{Na}^+, (\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{seawater}} = 0.038$$

$$\text{EFSO}_4^{2-} \text{ (Sulfate enrichment factor with respect to sea water composition)} = (\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{sample}} / (\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{seawater}}$$

$$\text{EFCa}^{2+} \text{ (Calcium enrichment factor with respect to sea water composition)} = (\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{sample}} / (\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{seawater}}$$

$$\text{theo-H}^+ = \text{Anions sum (equivalent concentration)} - \text{Cations sum (equivalent concentration)}$$

Blue and red dot lines: Austral summer season

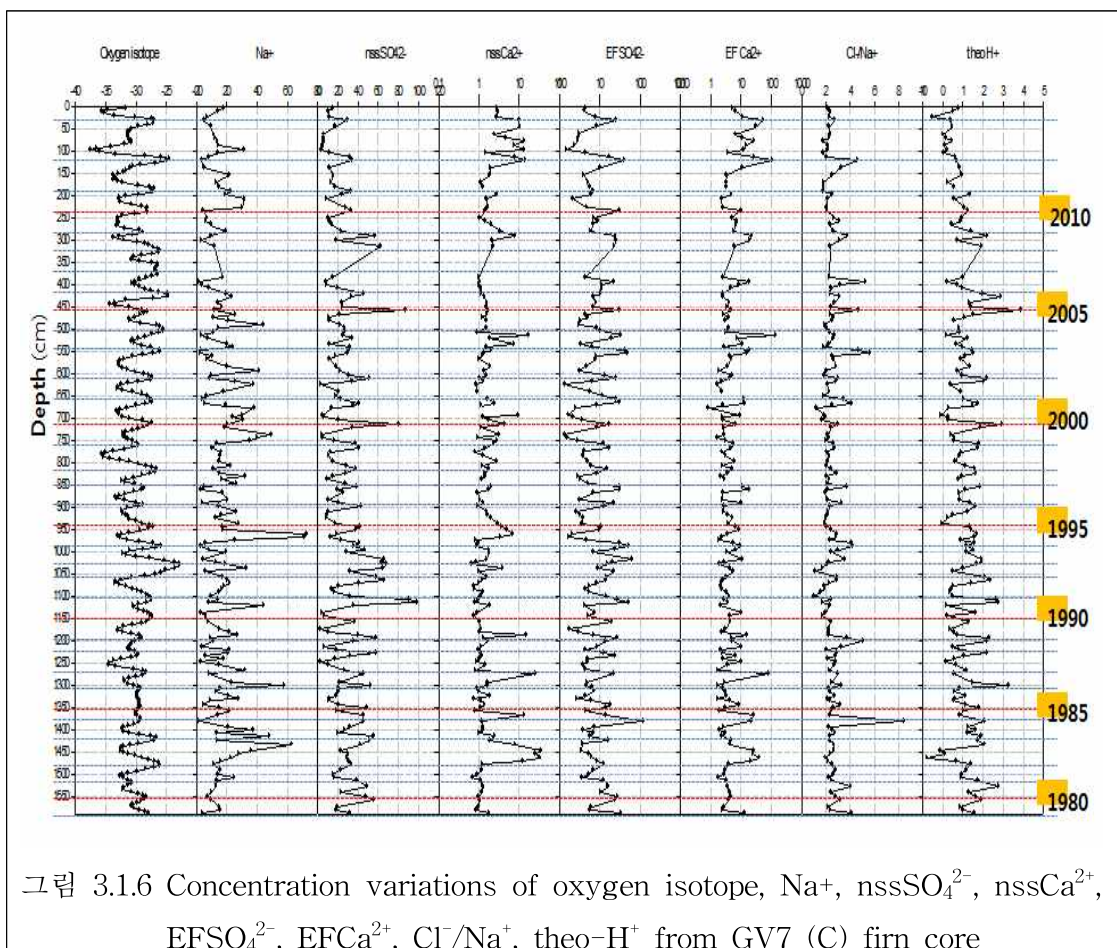


그림 3.16 Concentration variations of oxygen isotope, Na⁺, nssSO₄²⁻, nssCa²⁺, EFSO₄²⁻, EFCa²⁺, Cl⁻/Na⁺, theo-H⁺ from GV7 (C) firn core

③ 해염 및 생물학적 기원 성분들의 계절 변동성

GV7 지점의 해염성분과 생물학적 기원 성분들을 활용하여 해빙면적의 변동성을 복원하기 위해서는 계절 농도 변동성의 특징을 조사할 필요가 있다. 본 연구의 가정에 따르면 해빙면적의 변동성이 이들 성분들의 농도 변동성에 영향을 미치는 주요한 영향 요인일 경우 해염 성분은 겨울철 시기, 생물학적 기원 성분은 여름철 시기에 다른 계절에 비해 농도가 증가할 것으로 판단된다.

본 연구에서 동계와 하계 시권의 구분은 물 분자의 산소동위원소 조성비 변화를 기준으로 설정하였다. 해염에어로졸의 주요 성분들은 대부분의 깊이 구간에서 동계 시권에 하계시권에 비해 농도가 증가하는 것으로 나타났다 (그림 3.1.7). 그렇지만 일부 깊이 구간은 하계시권에 농도가 높거나 계절에 따른 농도 변화 특징이 뚜렷하지 않았다.

반면 MSA 성분과 nssSO_4^{2-} 성분은 하계시권에 농도가 증가하는 특징을 보였다. 그리고 표층 눈에서는 명확히 MSA의 최고 농도가 nssSO_4^{2-} 의 최고 농도에 비해 늦게 나타나지만 편코어의 경우 일부 구간에서 MSA 성분의 최고농도가 nssSO_4^{2-} 보다 다소 늦게 최고 농도가 나타났다 (그림 3.1.7). MAS의 최고 농도가 nssSO_4^{2-} 보다 다소 늦게 나타나는 특징에 대해 선행 연구 결과들은 전구물질인 DMS로부터의 산화속도 차이 등에 기인한다고 보고되고 있다. 한편 편과 얼음 층에서 MSA 성분의 이동 (migration)이 나타날 수 있다고 보고되고 있는데 하계시권의 눈층에서 겨울시즌 눈층으로 최고 농도가 이동되는 특징으로 이에 대한 원인은 정확히 규명이 이뤄지고 있지 않다. GV7 지점에서 복원된 편코어 MSA 성분의 농도 변동성 특징은 대부분 nssSO_4^{2-} 과 거의 비슷한 시기에 농도가 증가하고 해염성분의 최고 농도 지점과는 차이가 있음으로 선행연구에서 보고하고 있는 편층에서의 이동 (migration) 과정은 미미한 것으로 판단된다. 사실 비록 MSA 성분이 이동 (migration) 과정에 의해 영향을 받아 겨울철 시점으로 이동된다 하더라도 계절 농도 변동성연구를 위한 MSA의 복원은 가능하다고 보고하고 있다. 본 연구에서도 비록 MSA 성분은 nssSO_4^{2-} 에 비해 일부 다소 늦게 최고 농도가 나타나고 있지만 하계시권 농도 값을 복원하는 데는 문제가 없을 것으로 판단된다.

요약하면 생물학적 기원 황성분의 계절 변동 특징은 비교적 일관되게 하계시권에 증가하는 것으로 나타났으나, 해염성분은 일부 깊이 구간에서 동계시권 농도 증가 경향과 다른 결과를 보여주는 것을 알 수 있었다. 해염성분은 먼지성분과 함께 눈

층에서 보존되는 대표적인 성분으로 알려져 있다. 따라서 계절별 농도 변동성이 미미하거나 겨울철 시층에 비해 다른 시층에 해염성분의 농도가 증가할 경우 이들 구간에서는 해염 생성과정과 대기 수송과정의 특징이 다를 수 있으므로, 결국 해빙면적 변동성과의 상관성이 약화되는 원인이 될 수 있다.

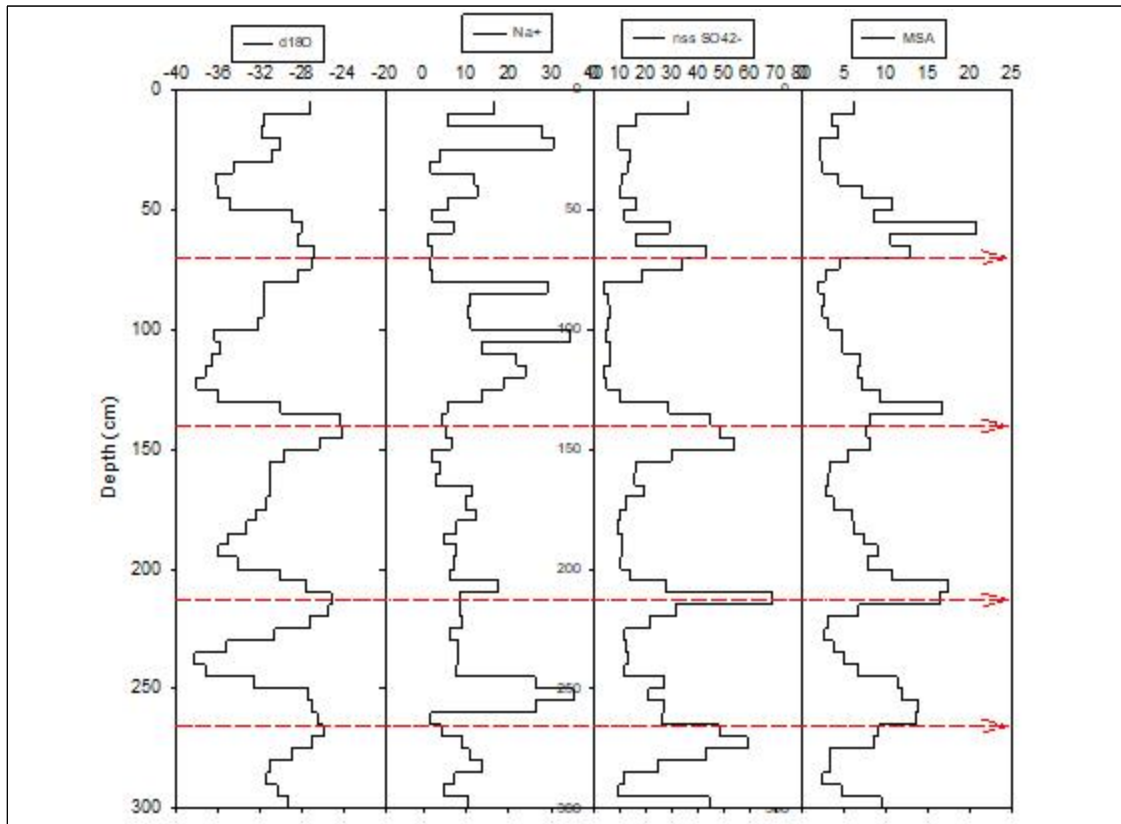
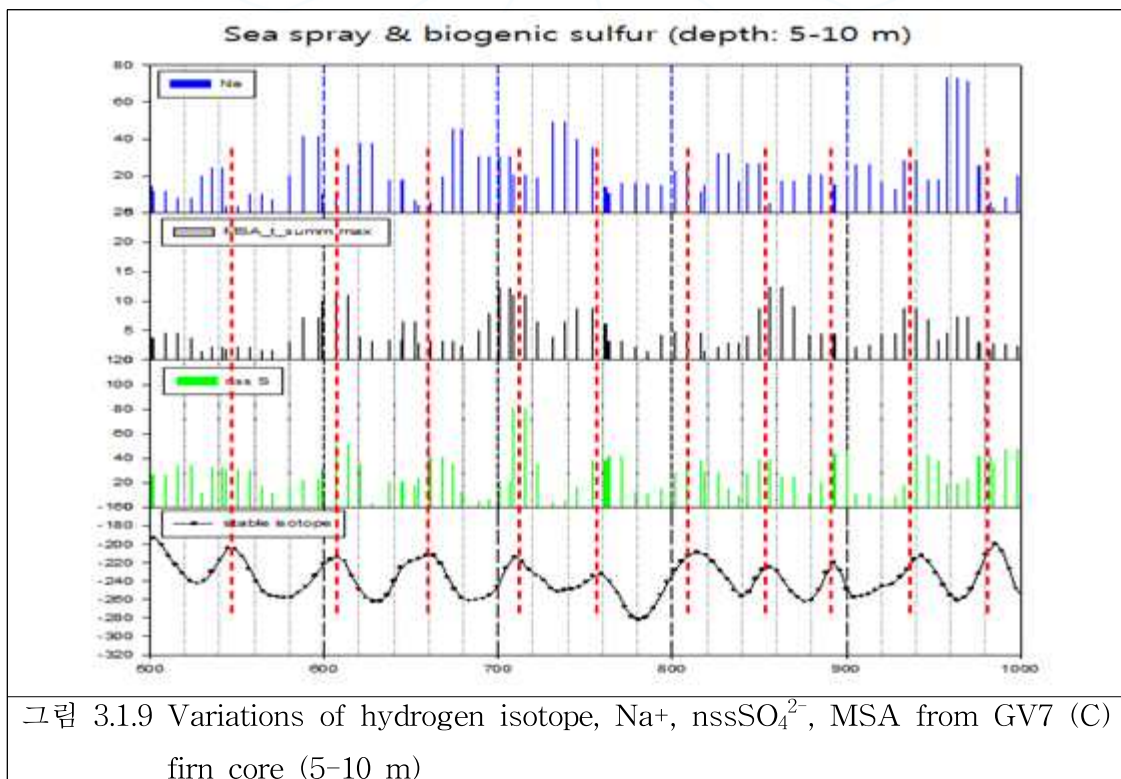
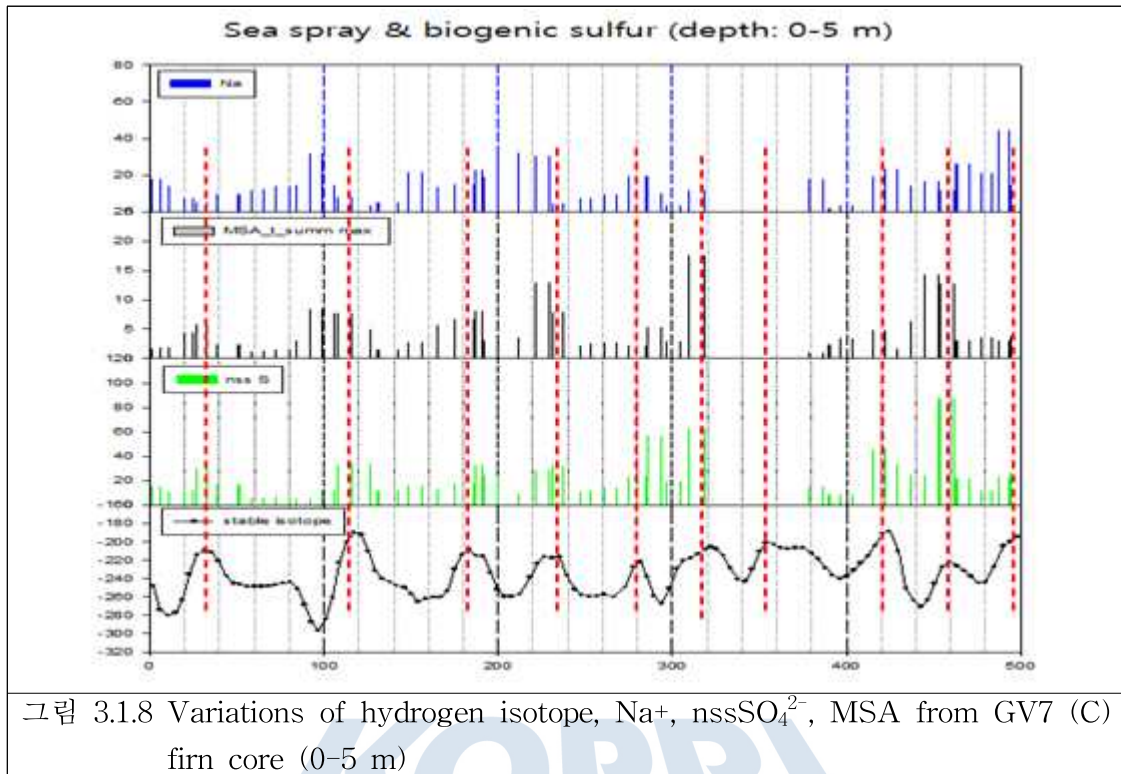
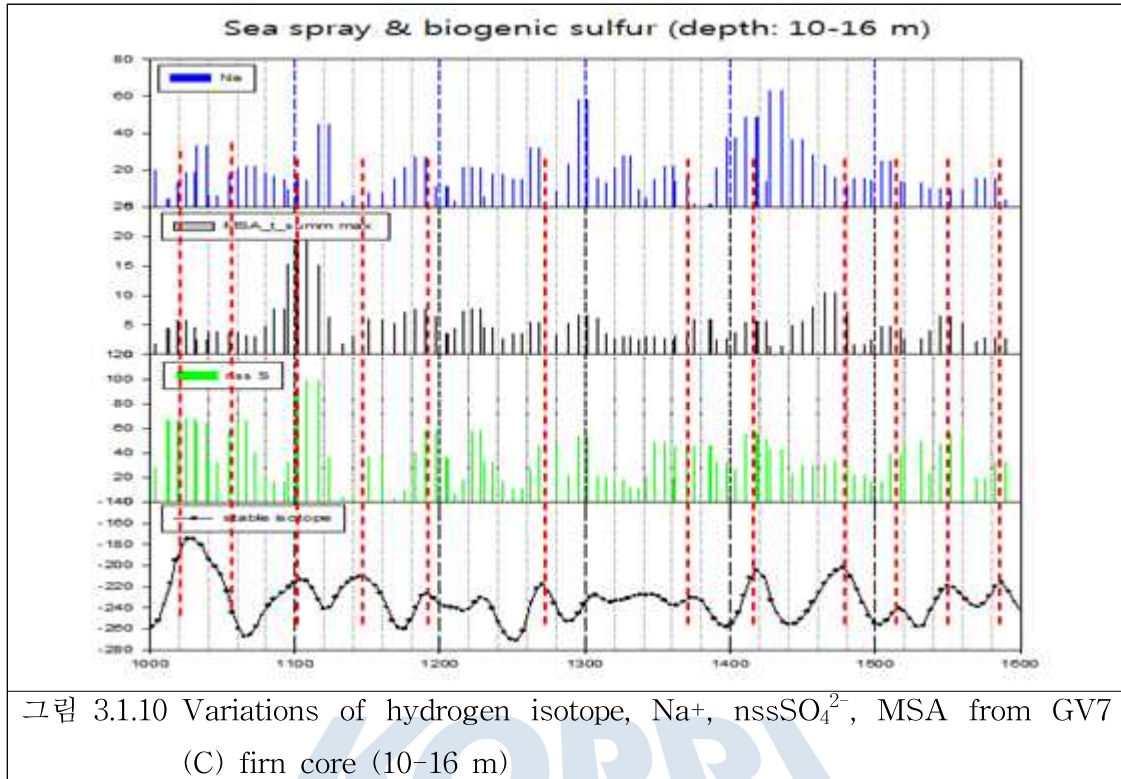


그림 3.1.7 Variations of oxygen isotope, Na⁺, nssSO₄²⁻, MSA from GV7 (C) snowpit





④ 대기수송 특성

눈층에 기록된 이온성분들의 농도 변동성은 배출원의 배출강도, 대기 생성 및 제거과정, 대기 수송 효율성 등에 의해 의존한다. 본 연구에서는 인공위성을 이용하여 해빙면적 관측을 시작한 1979년부터 2013년까지 GV7 지점으로 유입되는 대기수송 경로 특성을 조사하였다. 남반구 여름과 겨울 시기 동안 일별 2회 (출발시간: UTC 00시와 12시) 출발시간으로부터 시간별로 과거 5일 동안의 대기 수송 경로 자료들을 활용하여 군집분석을 수행하였다. 군집 분석 결과를 토대로 GV7 지점으로 유입된 평균적인 대기수송 경로를 규명하고자 하였다.

연구 결과 여름과 겨울시기 동안 각각 4개의 주요 대기 수송 경로가 조사되었다. 남반구 여름시기 동안은 4개의 주된 경로를 통해 31, 35, 12 그리고 22%가 각각 서태평양 부근 해역과 로스해 경계해역, 인도양해역으로부터 남극대륙 해안 지역을 경유, 그리고 서남극 내륙으로부터 남극산맥을 따라 로스해 빙봉을 거쳐 유입하는 것으로 조사되었다. 겨울철 시기 동안에는 19, 38, 14 그리고 21%가 각각 서태평양 해역, 인도양 해역으로부터 남극 해안 지역을 경유, 로스해 빙봉을 거쳐 느리게 유입되는 특징을 보였다 (그림 3.1.11).

대기수송 경로 특징을 조사한 결과 여름철 시기 동안 겨울철 시기에 비해 서태평양 해역과 로스해 경계해역으로부터 유입되는 대기수송의 빈도가 명확히 증가하는 것을 알 수 있다. 겨울철 시기에는 여름철 시기와 달리 서남극 해안지역으로부터 로스해 빙봉 해안선을 통과하는 대기 수송 경로 특징을 보였다. 한편 인도양 해역으로부터 기원한 대기 수송 특징은 여름과 겨울철 시기 동안 비슷하게 유지되는 것으로 나타났으나 겨울철 시기에 비교적 빠르게 수송되는 특징을 보여주고 있다 (그림 3.1.12).

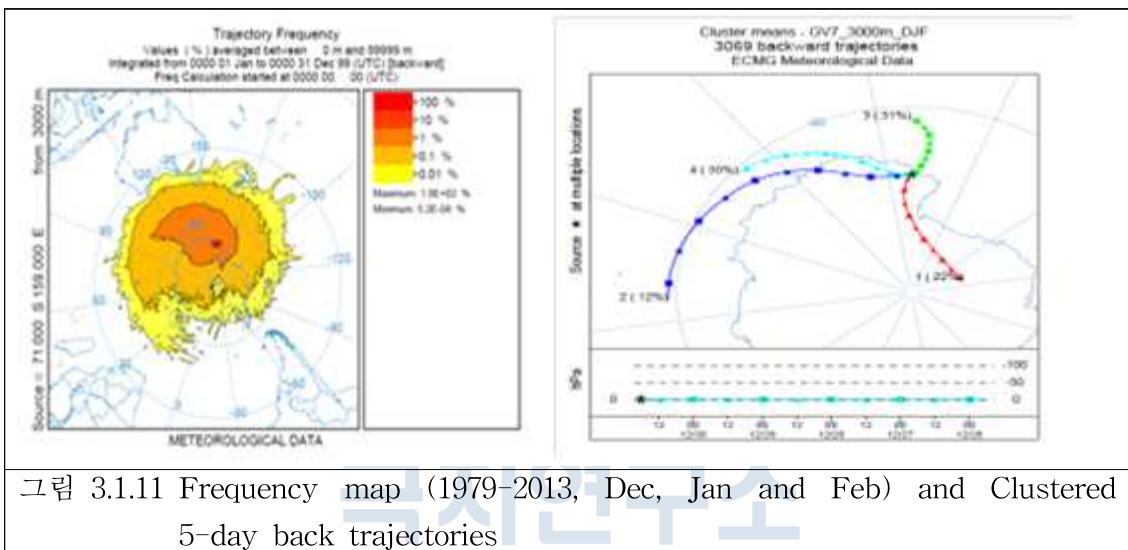


그림 3.1.11 Frequency map (1979–2013, Dec, Jan and Feb) and Clustered 5-day back trajectories

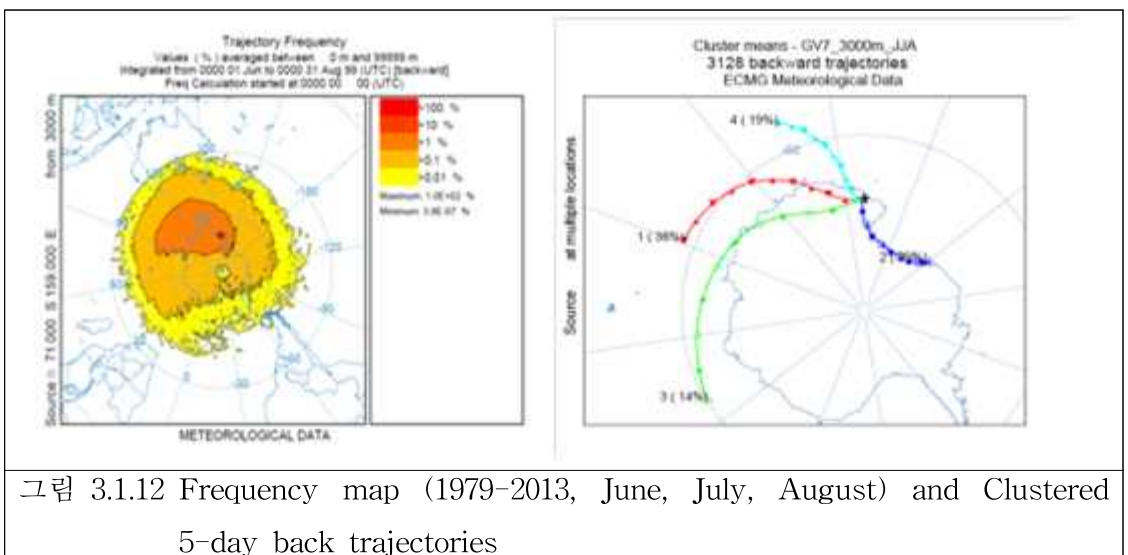


그림 3.1.12 Frequency map (1979–2013, June, July, August) and Clustered 5-day back trajectories

⑤ 상관성 분석

편코어의 해염성분과 생물학적 기원 황 성분의 농도 변동성을 이용하여 과거 남빙양 해빙면적 변동성을 복원하기 위해서는 프록시 이온 성분들과 해빙면적 변동성 간의 상관성 연구를 통해 두 변수간 양적인 변동성이 통계적으로 유의미한 지 조사할 필요가 있다. 상관성 연구를 위해서는 우선 이온성분들과 해빙면적 자료를 적절히 추출해야 한다.

GV7 지점에서 복원된 해염 성분들은 가운데 겨울철 시기 동안의 농도 증가는 주변 해역의 해빙지역으로부터 발생한 해염 에어로졸의 유입, 침강이 지배적일 것으로 판단되고 있다. 따라서 이러한 물리적인 과정이 타당할 경우 겨울철 시기 동안 복원된 해염 성분들의 농도 변동성은 당해 연도 해빙면적의 변동성과 밀접한 관계가 있다. 반면 GC7 지점에서 복원된 생물학적 황성분의 농도 변동성은 해빙이 후퇴하기 시작하는 봄철 시기부터 증가하기 시작하는 식물플랑크톤의 농도에 민감하게 영향을 받는다. 남극 해빙 용융시 해빙 주변 해양의 성층화와 풍부해진 불순물의 양은 식물플랑크톤이 번성하기 좋은 조건을 형성하고 하계시즌동안 지속된다. 이렇게 농도가 증가한 식물플랑크톤은 남빙양의 저온환경에 적응하기 위해 DMSP (Dimethylsulfoniopropionate)를 함유하고 있는데, DMSP 분해과정에서 DMS (Dimethylsulfide)가 대기 중으로 방출된다고 보고되고 있다. 해양으로부터 대기중으로 방출된 DMS는 대기화학 반응을 통해 MSA와 SO_4^{2-} 으로 전환된다(Davis et al., 1998; Hezel et al., 2011). 결국 눈층에서 복원된 하계시즌의 생물학적 황 성분의 농도 변동성은 해빙이 용융된 해양의 일차생산력 증가에 중요한 역할을 수행하는 해빙면적의 변동성과 긴밀한 관계가 있을 것으로 판단된다.

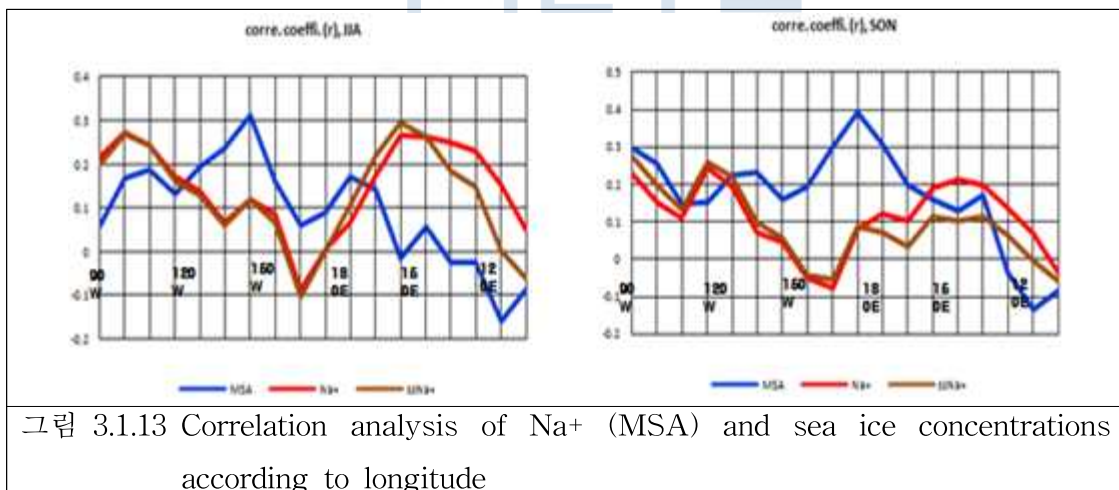
하계시즌과 동계시즌의 생물학적 황 성분 (대표성분으로 MSA 이용)와 해염성분 (대표성분으로 Na^+ 이용)의 농도는 물안정 동위원소 조성비를 기준으로 하계 및 동계시즌 기간에 해당하는 깊이 구간의 측정 결과를 평균하였다. 해빙면적은 로스해, 태평양, 인도양 해역 남위 약 32도부터 남극의 해안선까지 각각의 단위 면적과 해빙농도를 곱하여 단위면적별 해빙면적 값을 추출하였다.

경도별로 해빙면적을 정리한 후 편코어로부터 복원한 Na^+ 성분과 MSA 성분과의 상관분석을 수행하였다 (그림 3.1.13). Na^+ 성분의 경우 지표면에서 발생한 에어로졸에 일부 용해성 Na^+ 성분이 추출될 수 있으므로 이를 제외한 해염기원의 Na^+ 성분 ($ssNa^+$)에 대해서도 함께 상관분석을 조사하였다. 상관성 분석 결과는 대기수

송 특성((4) 대기수송 특성 참고)을 고려하여 해석하였다. 또한 서경 90-180도 해역의 결과는 GV7 지점에서 복원된 해염성분과 해빙면적 변동성간의 직접적인 인과관계로 인해 나타난 것이 아님으로 주로 동경 90-180도 사이의 상관 분석 결과를 해석하고자 하였다.

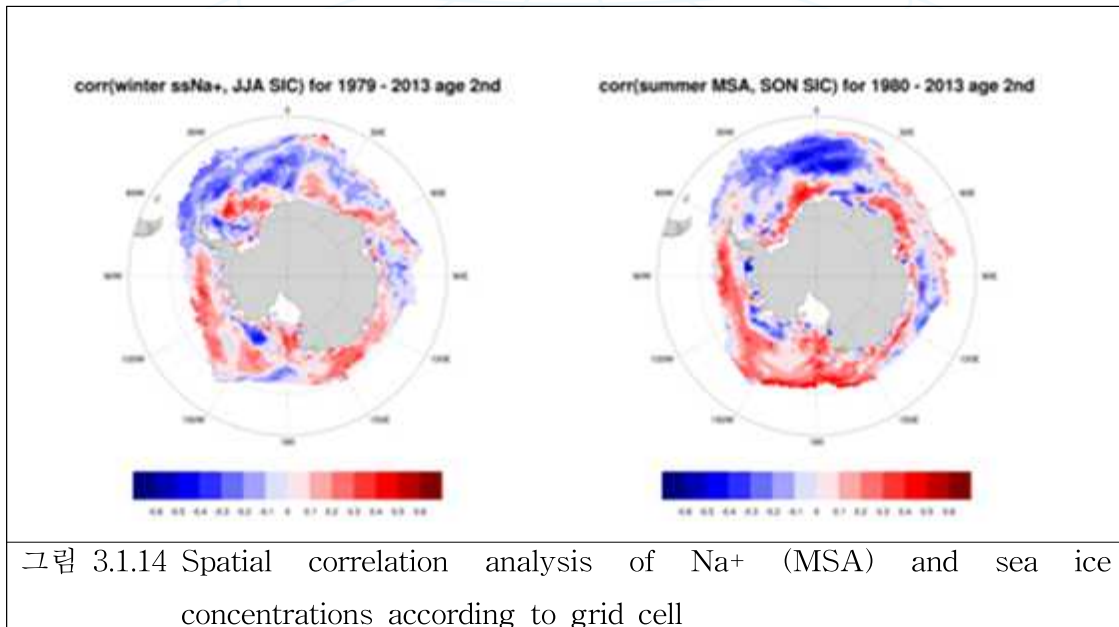
우선 Na⁺과 ssNa⁺성분은 해빙면적 변동성과 거의 비슷한 상관성을 보여주고 있다. ssNa⁺ 성분의 농도 변동성은 남빙양 해빙면적이 최대치를 기록하는 9-10월 기간 보다는 6-8월 기간 동안의 해빙면적과 상관성이 증가하는 것으로 나타났다. 특히 해빙면적과의 상관성은 동경 150도 해역을 중심으로 가장 높은 값을 보이는 것으로 조사되었다. 이러한 상관성은 대기수송 특성과 긴밀한 관계가 있는데, 군집분석 결과 나타난 1번 경로에 의해 수송된 해염입자들이 영향을 미치는 것으로 판단된다.

MSA 성분은 6-8월 시기 동안의 해빙면적보다는 9-11월 시기 동안의 해빙면적의 변동성과 상관성이 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 9-11월 시기 동안 180도 해역을 중심으로 상관성이 가장 높은 것으로 나타나고 있다. 이러한 특징은 하계시즌에 나타나고 있는 대기 수송의 주요 특징 가운데 하나인 군집분석 3번 경로에 의해 GV7 지점에 MSA 성분의 농도 변동성에 영향을 줄 수 있다.

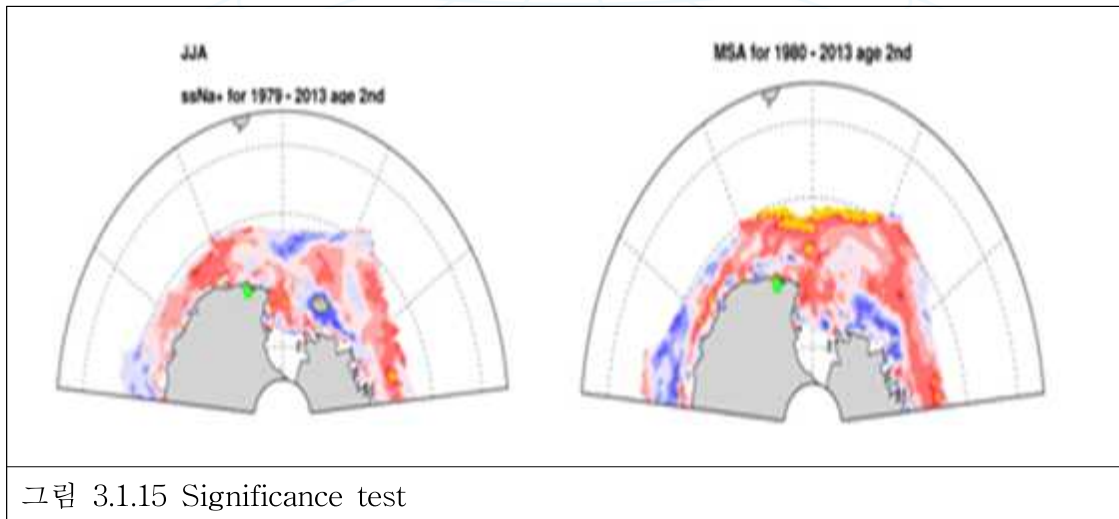


앞서 분석한 6-8월, 9-11월 기간 동안의 상관분석 결과를 토대로 Na⁺ 성분은 6-8월, MSA 성분은 9-11월 기간에 대해 남빙양 세부 해역 (1°×1°)별 해빙면적 변동성과의 상관성을 조사하였다 (그림 3.1.14). 공간 상관분석 (spatial correlation analysis) 결과 ssNa⁺ 성분은 동경150도, 남위60도 이상에 위치한 해역에서 다른 해역에 비해 높은 상관성을 보여주고 있다. 그리고 180도, 남위 70도 부근에 위치한 로스해 해역에서 역시 상관성이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 특징은 군집분석의 2번과 4번 대기 수송 경로와 밀접한 관련이 있음을 보여주고 있다.

MSA 성분의 경우 180도를 중심으로 남위 60도에서부터 고위도에 위치한 해역에서 다른 해역에 비해 상관성이 증가한 것을 보여주고 있다. 특히 ssNa⁺ 성분과 달리 180도를 중심으로 해빙과 열린 해역이 맞닿아 있는 해역 (SIM; sea ice marginal zone)에서 상관성이 증가한 것을 알 수 있다. 경도 180도 부근의 높은 상관성은 앞서 경도별 해역에 따른 상관성 분석결과에서 제시했듯이 12-2월 시기 동안 나타나는 군집분석의 3번 대기수송 경로를 통해 GV7 지점의 MSA 가스 및 에어로졸 성분의 유입에 영향을 줄 것으로 판단된다.



nssNa+와 MSA 성분과 해빙면적 변동성과의 상관분석 결과의 통계적 유의성 시험(two tail-test, $p < 0.05$, significance in case of $r > 0.34$)을 통해 ssNa+와 MSA 성분의 농도 변동성에 영향을 미치는 통계적으로 유의한 수준의 해역을 조사하였다(그림 3.1.15). ssNa+의 경우 동경150도, 남위 60도 이상의 해역에서는 비록 상관분석 결과가 다른 해역에 비해 다소 높았으나 통계적 유의성이 명확하게 나타나지 않는 것으로 나타났다. 그렇지만 로스해 내해에서는 일부 해역에서 유의한 것을 알 수 있다. MSA 성분은 동경 150에서부터 서경150도, 남위 60 부근의 SIM 영역에서 특징적으로 통계적으로 유의한 수준임을 보여주고 있다. 따라서 이들 해역의 해빙면적 변동성은 GV7 지점에서 복원한 MSA 성분의 농도 변동성에 유의미한 수준으로 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 특히 인공위성 관측 시기 이전의 부근 해역의 해빙면적의 변동성을 복원하는 연구의 중요한 근거가 될 수 있다.



(라) 요약 및 결론

George V land 7 지역 (GV7 site) 천부빙하코어 상부 층 ~15.5 m (복원시기: 1979-2013년) 깊이 구간까지의 해염 성분과 생물학적 기원 황성분의 의미를 해석하고 주변 해역의 해양환경 요소의 복원 가능성을 검토하였다.

우선 GV7 (C) 편코어 시추지점으로 유입되는 대기수송 특성을 고려하여 겨울철 해염 에어로졸의 주성분 (Na^+)의 농도 변화 추세는 인도양 동부해역의 해빙규모 변화를 반영할 수 있고, MSA 성분의 하계시즌 농도 변화는 로스해 태평양과 인도양 경계해역의 해빙면적 변동성과 관련성이 있을 것으로 추정하였다.

따라서 본 연구에서는 인공위성 관측 해빙 면적 자료를 추출하고 해염 및 생물학적 기원 황 성분들의 하계시즌과 동계시즌의 농도 값을 복원한 후 두 변수간의 양적인 변동선 간 상관 분석을 수행하였다. 상관분석은 경도별 해역 및 세부 해역별 해빙면적의 변동성 자료를 이용하였다. MSA 성분의 농도 변동성은 남반구 봄철 (해빙면적 최대시기) 동경 150와 서경 150도 사이, 남위 60-65도 사이의 해빙면적의 변화추이와 통계적으로 유의미한 상관성을 보였다. 특히, 동경 180도 부근에서 상관성은 더욱 증가하는 것으로 나타났다. 해염 에어로졸의 대표적인 성분인 Na^+ 이온 성분은 비록 다른 해역에 비해 인도양 동부해역 해빙면적 변화 추이와 상관성은 증가하였으나 통계적인 유의성은 없는 것으로 조사되었다. 연구 결과 GV7지점은 겨울철 시기 동안 로스해 내해로부터 대기 수송되는 특징이 나타나고 있어 인도양 동부 해역 해빙면적 변동성과의 상관성을 약화시킬 가능성이 있을 것으로 판단된다.

라. 광물성먼지

(1) 실험방법

GV7 빙하코어에서 불용성 광물성먼지의 농도를 쿨터카운터(Multisizer 4e, Beckman Coulter, USA)로 측정하였다. 바탕시료와 세척에 사용하는 물은 Milli-Q MQ Intergral 3 (Merck Millipore, USA)를 통해 나온 Milli-Q water (18.2 M $\Omega \cdot \text{cm}@25^\circ\text{C}$)를 사용하였다. 시료 용기는 폴리스타이렌(polystyrene) 재질의 25 mL 아큐벳 컵(Accuvette cup)을 사용하였다(Beckman Coulter, USA). 아큐벳 컵은 Milli-Q water로 3회 세척한 후 Class 10 클린벤치(Clean bench)에서 건조하여 사용하였다.

쿨터카운터에 사용하는 전해질 용액은 ISOTON® II를 사용하였다(Beckman Coulter, USA). 시료에 첨가하는 전해질 용액은 20% NaCl 수용액을 직접 제조하여 사용하였다. 20% NaCl 수용액은 20 g NaCl (Aldrich, USA)을 Milli-Q water에 넣어 용해시키고 미생물의 생성을 억제하기 위해 1 mL formaldehyde (Aldrich, USA)를 첨가하여 제조한 후, 0.22 mm MCE (mixed cellulose ester) 멤브레인 필터(Merck Millipore, USA)로 미세입자를 제거하여 사용하였다.

시료 전처리와 시료 분석은 외부 입자에 의한 오염을 막기 위해 극지연구소의 Class 1000 클린룸(Clean room)의 Class 10 클린벤치 안에서 수행하였다. -20°C 에서 냉동 보관된 1L LDPE 병을 클린벤치로 옮겨 상온에서 천천히 녹였다. 녹은 눈시료는 잘 흔든 후, 미리 세척한 아큐벳 컵에 10 mL를 옮겨 담아 소분하였다. 시료를 전해질 용액으로 만들기 위해 미리 제조한 20% NaCl 용액을 0.22 mm Millex-GS 시린지 필터(Merck Millipore, Germany)를 부착한 주사기로 한 방울씩 첨가하여 시료를 전해질 용액으로 만들었다. 입자크기분포의 측정은 Multisizer 4e (MS4e) 쿨터카운터를 사용하였다(Beckman Coulter, USA). 입자크기 교정은 NIST 인증표준물질 SRM 1960의 소급성(traceability)을 가지는 라텍스 비드 표준용액인 Coulter CC Size Standard L2, L5, L10 표준용액(Beckman Coulter, USA)을 사용하여 각각 2 μm , 5 μm , 10 μm 의 입자크기를 교정하였다. 쿨터카운터의 애퍼처튜브는 30 μm 오리피스튜브를 사용하여 0.6 - 18 μm 범위의 입자크기를 분석할 수 있다. 시료가 담긴 아큐벳 컵을 교반기에 올려 교반한 후, 쿨터카운터 플랫폼

에 넣어 500 uL의 시료를 취하여 입자크기분포를 측정하였다.



그림 3.1.16 Multisizer 4e (Beckman Coulter, USA) installed in KOPRI

(2) GV7(C) 빙하코어의 광물성먼지 농도

GV7 (C) 빙하코어의 표층에서 78.43 m까지 총 831개의 시료를 분석하였다. 광물성먼지의 평균 질량농도는 19.07 ng mL^{-1} ($2.30 - 196.80 \text{ ng mL}^{-1}$)를 나타내었다. 31 m 지점에서 광물성먼지 농도의 최대값을 보였다. 40 m 지점을 기준으로 상층의 평균 질량농도는 17 ng mL^{-1} 이고 하부의 평균 질량농도는 23 ng mL^{-1} 이었다. 광물성 먼지의 농도가 40 m 이후로 전체적으로 증가하는 양상을 보였다.

광물성 먼지와 이온성분의 상관관계를 확인해 본 결과 Ca^{2+} 와 nss-SO_4^{2-} 의 상관계수는 각각 0.15 와 0.133이었다.

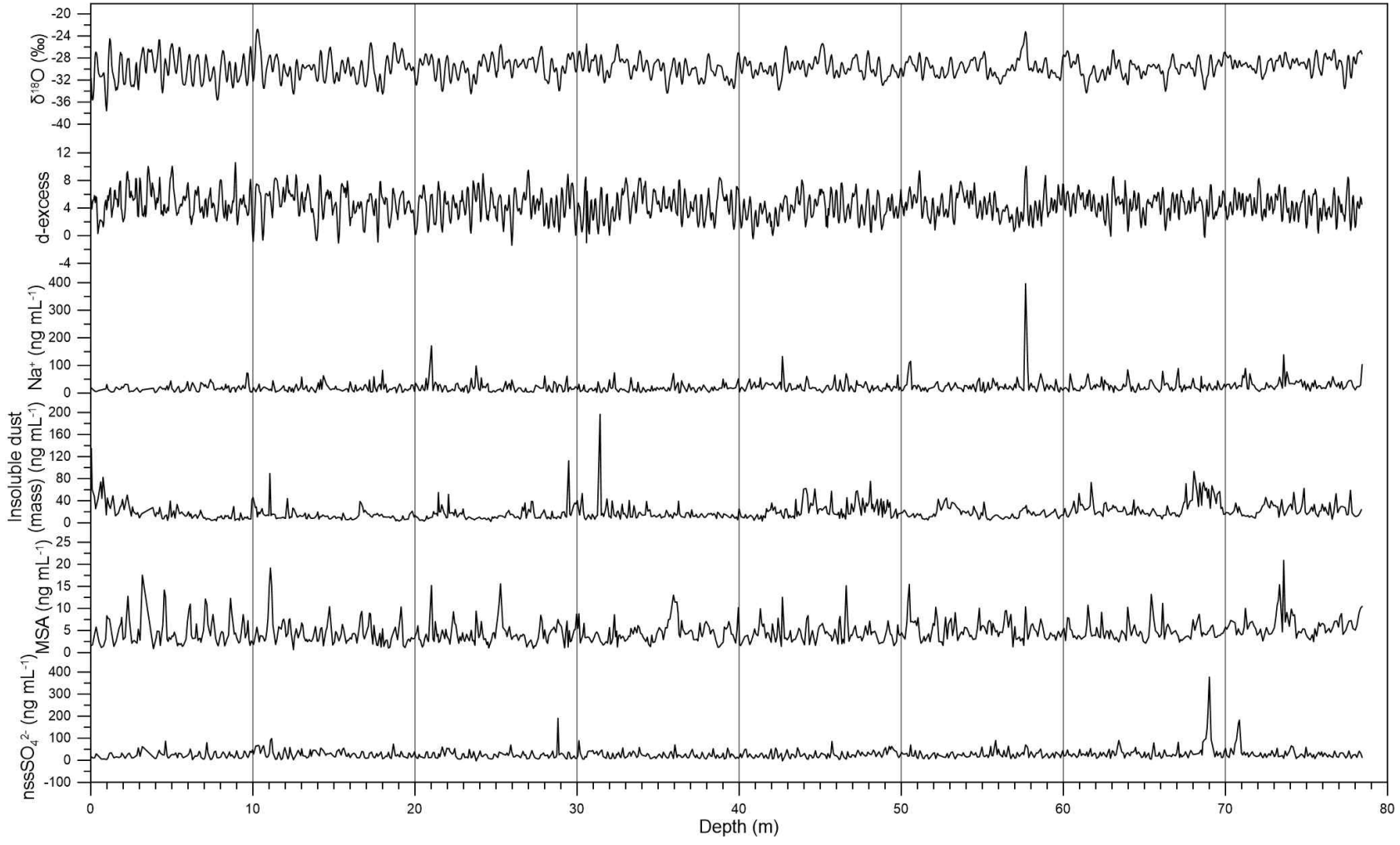


그림 3.1.17 Mineral dust records in GV7 (C) core (S2 Section)

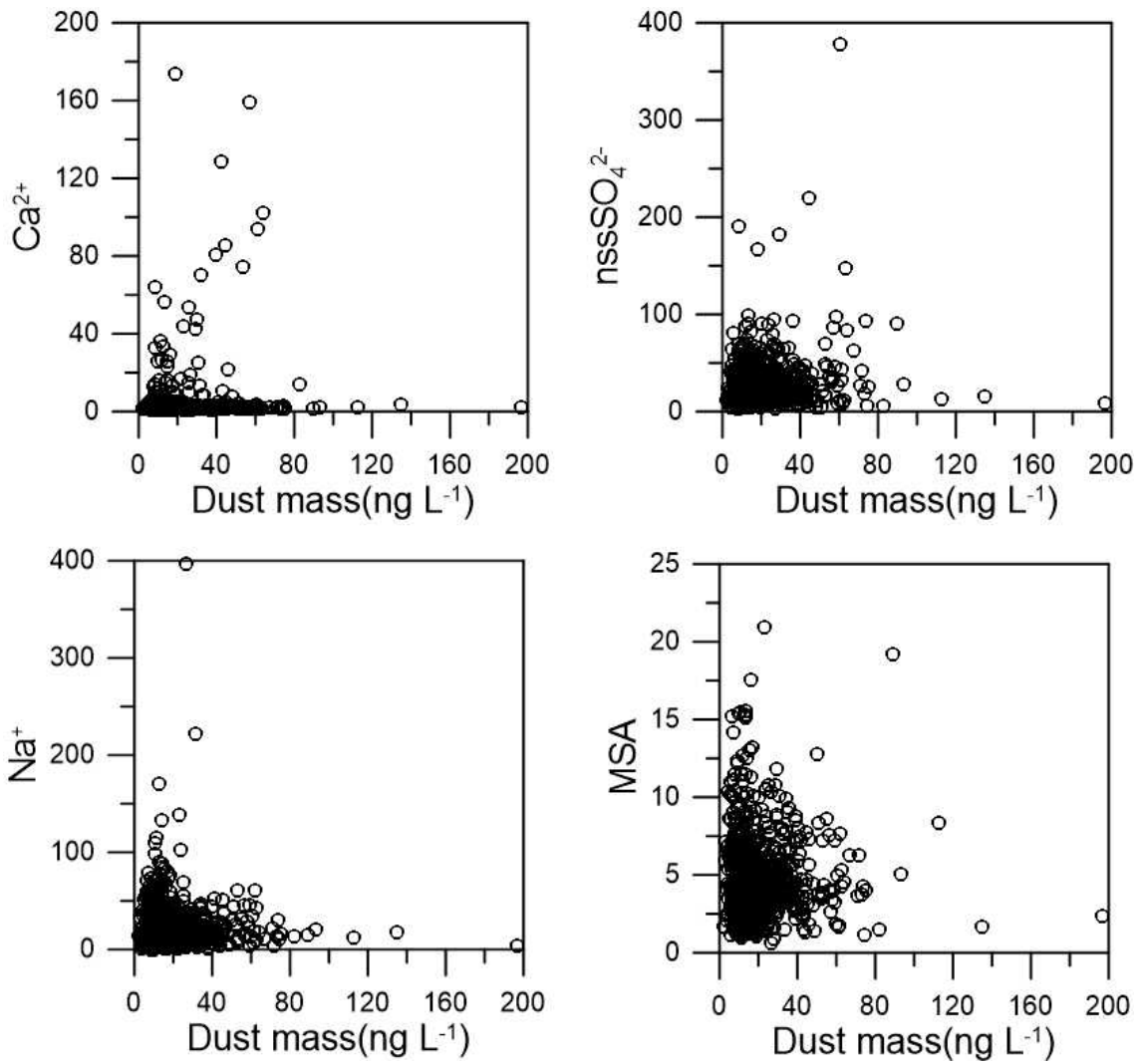


그림 3.1.18 The correlation between Ion and Mineral dust GV7 (C) core (S2 Section)

마. 할로젠원소

(1) 배경 및 목적

할로젠은 대기 화학반응과 오존층 감소에 중요한 역할을 한다. 극지 빙하에서 브롬과 요오드 농도는 해빙과 관련되어 있다. Talos Dome 빙하코어에서 두 번의 빙하기 동안 Br enrichment는 해빙과 양의 상관관계를 요오드의 농도는 음의 상관관계로 나타냈다(Spoloar et al., 2013). 최근에는 남극 Law Dome 등에서 할로젠의 농도와 해빙과의 관련된 연구가 진행되고 있다. 이에 남극 빅토리아랜드의 해안지역 빙하코어에서 할로젠의 계절적 농도 변화에 관련된 연구가 필요하다. 유도결합플라즈마-고분해능질량분석기(ICP-SFMS)를 활용한 할로젠 분석법을 개발하고 이를 활용하여 해양-해빙의 연관성을 이해가 필요하다.

극지 눈 및 빙하코어에서 할로젠 연구는 Talos Dome, Law Dome, NEEM, Svalbard에서 수행하였다. 눈 시료의 할로젠 (Br, I) 분석은 ICP-SFMS 또는 IC-MS 등으로 분석할 수 있다. 빙하코어에서 브롬과 요오드의 농도는 pg g^{-1} 수준으로 매우 낮고, 분석이 매우 까다롭기 때문에 전 세계적으로 분석할 수 있는 곳이 2-3 곳에 불과하다. 극지연구소에서 GV7 빙하코어에서 할로젠 분석, 연구결과의 해석 등 빙하코어의 할로젠 관련 연구를 진행하고 있다.

(2) 실험방법

GV7 C 빙하 코어는 (총 깊이 78.38 m)로 1780년부터 2013년까지 약 233년간 기간의 과거 기록복원 가능하다. 남극 북빅토리아랜드 대기환경 및 대기순환 변화에 따른 해빙의 변화 연구를 위해 빙하코어에서 할로젠 농도를 복원하였다. GV7 C 코어에서 18.7 - 78.3 m 구간에서 나트륨(Na), 브롬(Br), 요오드(I) 3개의 원소를 분석하였다.

모든 시료 준비와 측정은 외부의 오염을 최소화하기 위해 극지연구소의 Class 1000 클린룸에 설치된 Class 10 클린벤치 안에서 실시하였다. 바탕시료와 세척에 사용하는 물은 Milli-Q Advatage와 Q-POD Element (Merck Millipore, USA)를 통해 나온 Milli-Q water를 사용하였다. Na, Br, I 원소의 분석은 Jet Interface를 장착한 유도결합플라즈마-고분해능질량분석기(ICP-SFMS, Inductively Coupled

Plasma-Sector Field Mass Spectrometer, Element 2, Thermo Fisher SCIENTIFIC, Germany)로 측정하였다. 시료 도입은 자동시료 주입기 (SC-4DX, ESI, USA)와 PC3 (Cyclonic Peltier-cooled spray chamber, ESI, USA)로 이루어져 있다(Table.1). 시료 분석 전 바탕값을 낮게 유지하기 위해, 분석 시스템을 2% 질산 (HNO₃), 2번의 증류수(Milli-Q)를 주입하여 충분히 세척하였다. 시료의 할로겐 농도를 계산하기 위해 검정 곡선방법을 사용하였다. 분석하고자 하는 원소들을 포함하고 있는 표준용액을 사용하여 증류수(Milli-Q)로 희석하여, 각 원소들의 농도 수준 범위에서 검정곡선을 그렸다. 분석법의 정확도와 정밀도를 확인하기 위해 할로겐 원소들은 BCR-611 표준시료를 분석하여 확인하였다. 나트륨은 이온크로마토그래피 분석 자료와 비교하여 확인하였다. 각 원소의 검출한계는 바탕시료인 증류수 (Milli-Q) 용액의 10회 반복측정하여 계산하였다. 분석법의 정밀도와 정확도는 BCR-611 표준용액을 희석하여 측정해 확인하였다.

Na 검출한계는 Na는 0.1079 ng g⁻¹ 을 보이고, 할로겐 원소의 Br의 검출한계는 Br는 47.74 pg g⁻¹, I의 검출한계는 0.011 pg g⁻¹를 보인다.

표 3.1.1 Instrumental conditions and measurement parameters for the ICP-SFMS and the cyclonic Peltier-cooled spray chamber.

Element2-PC3	conditions/parameters	
	Sampler/skimmer cones Sample injector Spray chamber Nebulizer	Ni sampler/skimmer cone (X type) Sapphire injector PFA Teflon/Cyclonic spray chamber PFA microflow nebulizer (400 μL·min ⁻¹)
ICP-SFMS	RF Power (w)	1450
	Gas flow rates Cool (L min ⁻¹)	16.00
	Auxiliary argon (L min ⁻¹)	0.85-0.95
	Sample argon flow (L min ⁻¹)	0.9-1.0
	Rinse out time (s) Take-up time (s)	30 40
	Resolution	medium (m/Δm) ~ 4000
	Oxide rate Runs and Passes	U238O16/U238 < ~ 2.0 % 3 x 3
	Isotopes	²³ Na, ⁷⁹ Br, ¹²⁷ I, ¹²⁹ Xe

표 3.1.2 Comparative determination of halogen in Certified Reference Material (BCR-611)

Element	Detection limit (pg g ⁻¹)	This study (pg g ⁻¹)	Certified values (pg g ⁻¹)	Recovery (%)
Br	47.7	89761.8 ± 37.4	107000	83.9
I	3.1	8723.7 ± 5.41	9300	93.8

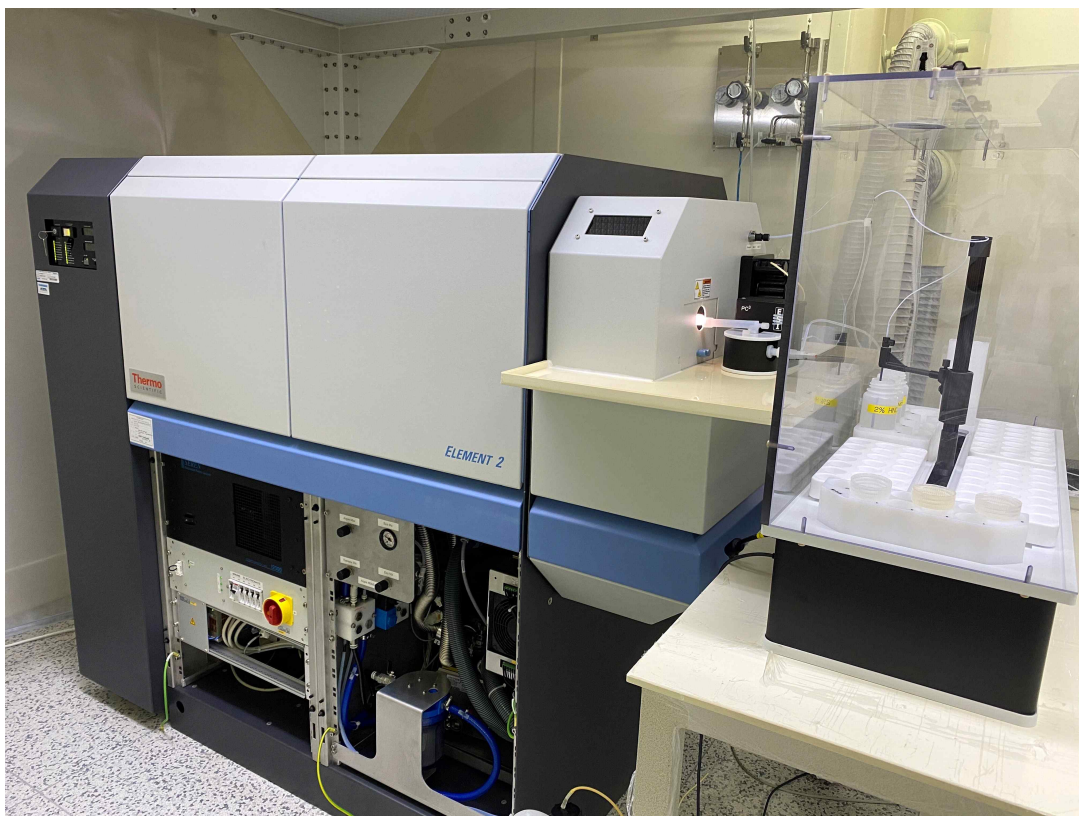


그림 3.1.19 ICP-SF-MS and PC3

(3) 실험결과

GV7 C 코어에서 Na의 평균농도는 25.58 ng g^{-1} 이며, $2.67 - 426.95 \text{ ng g}^{-1}$ 의 농도 범위이다. 이온크로마토그래피(IC)로 분석한 Na 이온의 농도와 고분해능 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-SFMS)로 분석한 Na의 농도는 R^2 가 0.88로 높은 상관관계가 나타났다.

GV7 C 빙하코어에서 Br의 평균농도는 1229 pg g^{-1} 이며, $262 - 7459 \text{ pg g}^{-1}$ 의 농도 범위이다. I의 평균농도는 3.09 pg g^{-1} 이며, $9.9 - 400 \text{ pg g}^{-1}$ 의 농도 범위이다.

Br과 I의 해양 조성비에 대한 농축계수를 계산하면 해양이 아닌 다른 배출원의 영향을 평가할 수 있다. $Br_{enr} = (Br/Na)/(Br/Na)_{sw}$ 와 $I_{enr} = (I/Na)/(I/Na)_{sw}$ 의 계산식을 사용하였다. 브롬 농축계수는 이미 남극, 북극 해안가 해빙과 관련이 있다고 알려져 있다. Br은 Na과 같은 해염 표시자이지만, 해염에어로졸 기여도를 제외한 나머지 $nssBr = [Br] - (Br/Na)_{sw} * [Na]$ 계산식을 이용하여 비교하였다. Br_{enr} 의 평균값은 12.48이며, 0.37 - 97.94의 값을 보였다. I_{enr} 의 평균값은 648.99 이며, 40.68 - 5510.73 의 값을 보였다. Br_{enr} 와 I_{enr} 을 비교하였을 때, 함께 피크를 보이는 구간도 있으나, 아닌 구간도 있는 것으로 보아 특별한 상관관계를 나타내지 않는 것으로 사료된다. 그러므로 브롬과 요오드의 추가 연구가 필요하며, 피크가 보이는 구간에 기원지 확인이 필요하다.

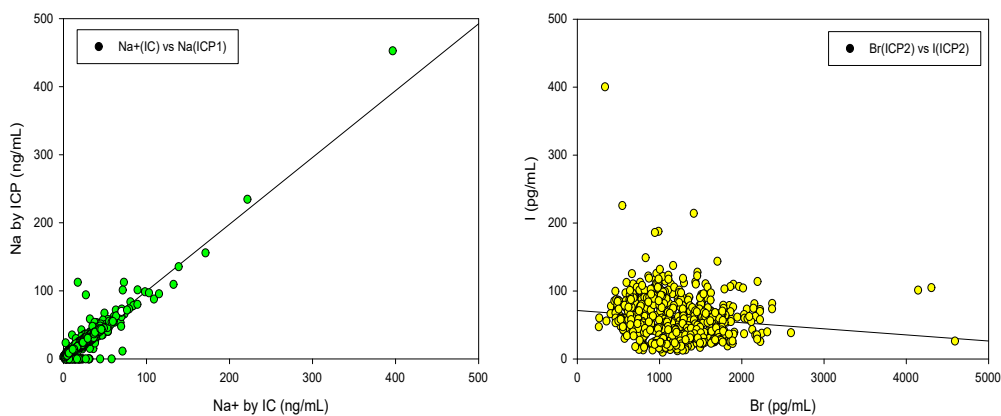


그림 3.1.20 Relationship between Na + (IC) and Na (ICP) and Br and I in GV7C Core

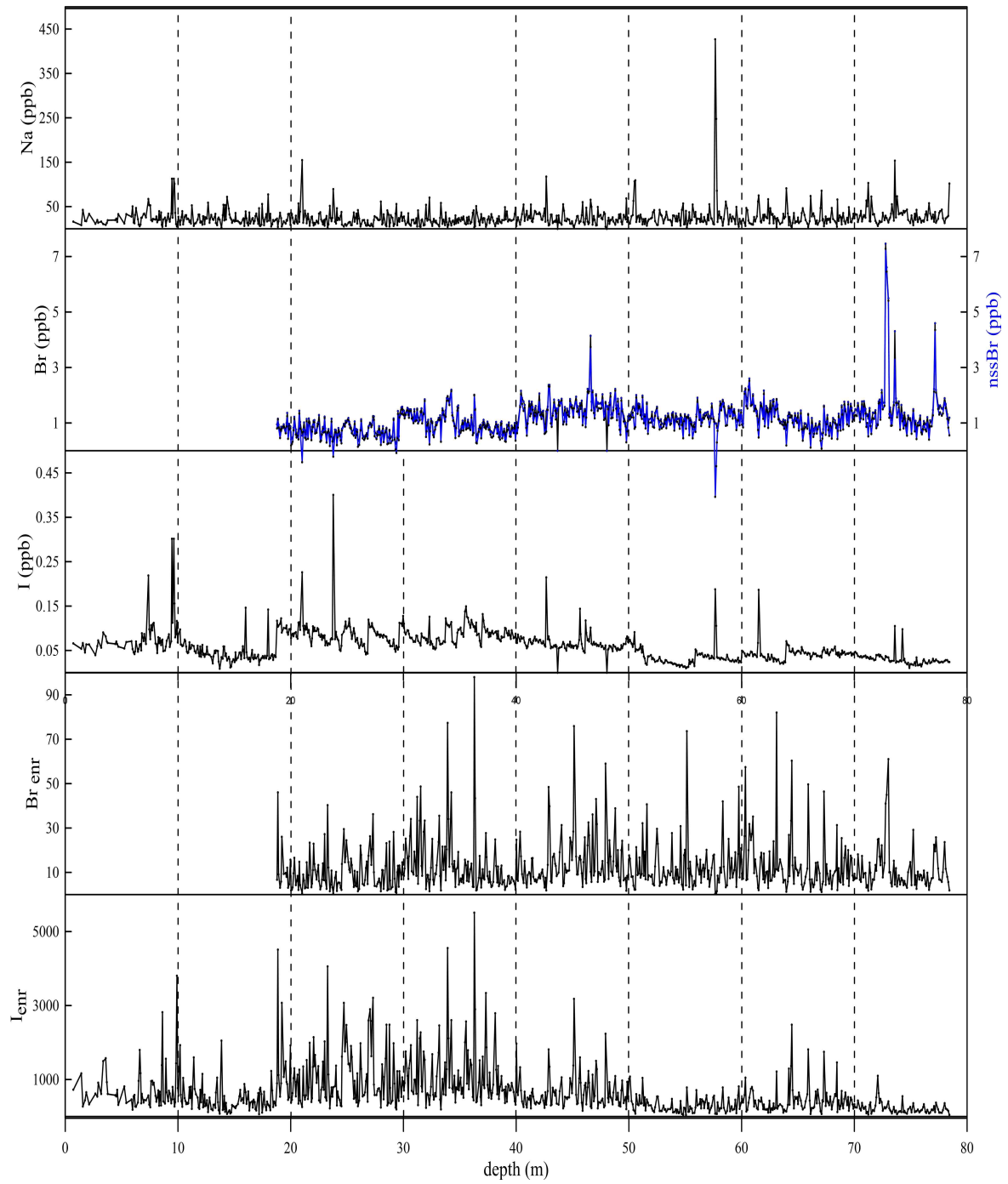


그림 3.1.21 Na, Br, nssBr(Blue), Br_{entr}, I and I_{entr} in GV7 C ice core

바. 연대측정을 위한 플루토늄

빙하코어의 연대측정을 위해 시기가 정확히 기록되어 있는 화산 시그널을 주로 이용한다. 그러나 알려지지 않은 화산 시그널로 인해 연대규명을 위한 추가 지시자의 필요성이 요구되었다. 본 연구에서는 1950-60년대 행해진 핵실험 기록을 복원하여 연대규명에 이용하고자 Pu 원소를 분석, 복원하였다.

물안정동위원소 성분비와 이온 분석 등 GV7 (C) 빙하코어의 연대 분석 결과를 기반으로 약 15미터 빙하코어에 대해 플루토늄 (Pu) 분석을 진행하였다. 물안정동위원소 분석을 위해 빙하코어를 오염제거 전처리 없이 4cm 간격으로 플라스틱 백에 보관한 시료를 Pu 분석에 사용하였다. 산세척한 15mL LDPE 용기에 시료 약 2mL 씩 분취하였다. Pu 원소의 측정은 Jet Interface를 장착한 ICP-SFMS (Inductively Coupled Plasma-Sector Field Mass Spectrometer, Element 2, Thermo Fisher SCIENTIFIC, Germany)를 이용하였다. 측정에 사용한 기기분석 조건은 표 3.1.3과 같다.



표 3.1.3 Instrumental conditions and measurement parameters for the ICP-SFMS and the desolvation system

Element2-Apex HF	
Sampler/skimmer cones	Ni sampler/skimmer cone (X type)
Sample injector	Sapphire injector
Spray chamber	PFA Teflon/Cyclonic spray chamber
Nebulizer	PFA microflow nebulizer (100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)
RF Power (w)	1250
Gas flow rates	
ICP-SFMS	
Cool (L min^{-1})	16.00
Auxiliary argon (L min^{-1})	0.8-0.9
Sample argon flow (L min^{-1})	0.8-0.9
Apex_HF	
Nitrogen flow (mL min^{-1})	8-10
Rinse out time (s)	30
Take-up time (s)	60
Resolution	Low ($m/\Delta m$) ~ 300
Oxide rate	U238O16/U238 $< \sim 2.0 \%$
Runs and Passes	15 x 3
Isotopes	^{103}Rh , ^{238}U , $^{238}\text{U}^1\text{H}$, ^{240}Pu , ^{242}Pu ,
Calibration	U single standard with Rh as internal standard

*Optimized daily to obtain a maximal intensity ($\sim 1.5 \times 10^6$ cps for 100 ng L^{-1} indium solution)

^{239}Pu 분석 시 주된 간섭 효과로는 $^{238}\text{U}1\text{H}$ 의한 간섭이 있다. ^{239}Pu 원소에 영향을 주는 간섭 효과를 확인하기 위해 U 단일표준용액을 이용하여 검정곡선을 그리고 이때 질량 239에서 측정되는 cps를 확인하였다. ^{238}U 농도에 의한 $^{238}\text{U}1\text{H}$ 의 생성율을 계산하고 추후 Pu 농도를 계산할 때 시료 내 U 농도에 비례하여 감해주었다. Pu 농도계산은 반정량법을 이용하였다. 질량수 1의 차이가 나는 ^{238}U 과 ^{239}Pu 의 이온화에너지는 각각 ^{238}U : 6.1941eV, ^{239}Pu : 6.0260eV 이기 때문에 ^{238}U 의 검정곡선 기울기와 ^{239}Pu 의 검정곡선 기울기가 비슷할 것이다. 하여 Pu의 검정곡선을 그리는 대신 U의 검정곡선의 기울기로 Pu 농도를 계산하는 방법이다. 이는 방사성 원소의 Pu 표준용액을 직접 다루지 않아도 되는 장점을 가진다. 이러한 반정량법을 이용한 분석법이 Dome Fuji 주상늪시료 내 Pu 분석에 적용된 바 있다. 또한 Pb에 의한 간섭 효과를 확인하였다. 오염제거 전처리를 하지 않은 시료임에도 불구하고 Pb에 의한 간섭은 없는 것을 확인할 수 있었다. Pu의 반정량법은 2019년 Hwang et al.이 Science of the Total Environment에 발표하였다.

그림 3.1.22.에 깊이별로 연대 변화를 셀 수 있는 $\delta^{18}\text{O}$ 변동 곡선과 Pu과 U의 농도변화를 함께 나타내었다.

극지연구소

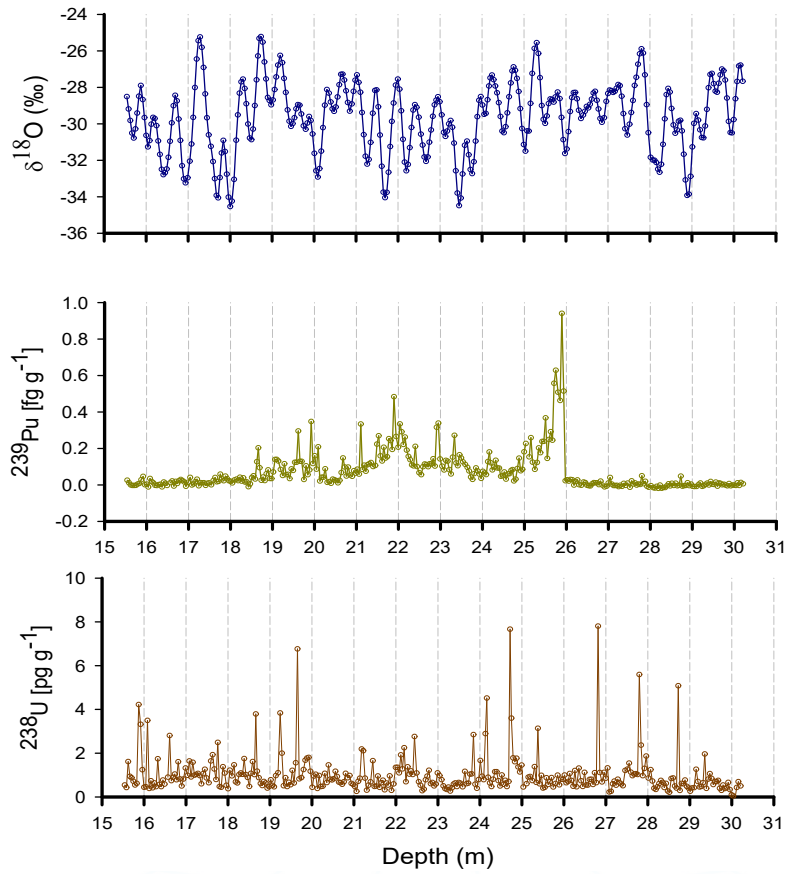


그림 3.1.22 깊이별 $\delta^{18}\text{O}$ 변동 곡선과 Pu [fg g^{-1}]과 U [pg g^{-1}]의 농도변화

분석 결과, 북반구/남반구에서 미국, 소련을 비롯한 각국에서 행해진 1950-70년대 핵실험의 기록이 GV7 빙하코어에서 고해상도의 Pu의 농도변화를 통해 복원되었다. Pu 분석에 영향을 줄 수 있는 ^{238}U 의 농도가 분석한 전 구간에서 10 pg g^{-1} 이하로 측정되었으며 대부분의 구간에서 2 pg g^{-1} 이하로 나타났다. 따라서 U 농도에 의한 UH 생성은 Pu 농도에 거의 영향을 주지 않는 수준으로 측정되었다. 깊이 26m 지점에서 급격하게 유의미한 Pu의 피크가 처음 확인되었다. 1953년 미국에 의해 처음으로 시행된 핵실험의 시그널로 보인다. 이 지점을 1953년 기준점으로 잡고 $\delta^{18}\text{O}$ 변동을 세어 가면서 연대를 규정할 수 있었다. 깊이 22m 지점의 Pu 피크를 1962년 미국과 소련에서 행한 핵실험 기록의 지점으로 규정할 수 있었으며 1971년 프랑스의 핵실험 기록까지 원활하게 연대를 규정할 수 있었다. 이와 같이 Pu 기록의 복원은 연대측정을 위한 연대 포인트로 사용할 수 있음이 확인되었다. 또한 고해상도의 Pu 농도 복원 자료는 핵실험의 시기, 장소, 규모와 연계하여 전지구적 대기 순환 연구를 위한 기초 자료가 될 수 있을 것이라 기대된다.



사. 미량금속원소

(1) 기기분석

남극 북빅토리아랜드로 유입되는 에어로졸의 기원지 연구를 위한 희토류원소(REE)를 비롯한 화산 지시자 원소, 지각기원 원소 등 총 21개의 미량금속원소를 분석하였다. 모든 시료 준비와 측정은 외부의 오염을 최소화하기 위해 극지연구소의 Class 1000 클린룸에 설치된 Class 10 클린부스 안에서 실시하였다. 원소의 측정은 Jet Interface를 장착한 ICP-SFMS (Inductively Coupled Plasma-Sector Field Mass Spectrometer, Element 2, Thermo Fisher SCIENTIFIC, Germany)를 이용하였다. GV7 주상눈시료를 분석한 결과 GV7 사이트에서의 REE 원소 농도가 검출한계 수준으로 확인됨에 따라 기기의 감도를 증가시켜 검출한계를 낮춤으로써 분석의 한계를 극복해보고자 최근 ESI에서 개발된 시료 도입장치 (Apex-Omega, ESI)를 데모장비로 국내 최초 도입하여 GV7 (C) 빙하코어 분석을 시도하였다. Apex-Omega를 분석 조건에 맞게 세척, 파라미터를 튜닝하고 실제 시료에 적용하기에 앞서, 표준용액을 시료 농도 수준으로 희석하여 검출한계와 정확도, 정밀도 확인하였다. 극미량 농도의 남극 빙설 시료를 대체 할 수 있는 표준시료로써 캐나다 강물 시료인(the National Research Council of Canada, NRCC, river water reference material) SLRS-5, SLRS-6를 사용하였다. SLRS-5의 단종으로 SLRS-6에 대부분의 원소에 대한 표준값의 부재로 SLRS-5와 병행하여 교차 분석, 검증하고 SLRS-6에 대한 농도값을 확인하였다. 기기분석 조건과 그 결과를 표 3.1.4, 3.1.5, 3.1.6에 보였다. Bi, Tl, Sb, Y, REE, Ba, Th, U 원소는 1-20% 이내의 분석의 오차를 보인다.

표 3.1.4 Instrumental conditions and measurement parameters for the ICP-SFMS and the desolvation system

Element2-Apex Ω	
Sampler/skimmer cones	Ni sampler/skimmer cone (X type)
Sample injector	Sapphire injector
Spray chamber	PFA Teflon/Cyclonic spray chamber
Nebulizer	PFA microflow nebulizer (100 μL·min ⁻¹)
RF Power (w)	1250
Gas flow rates	
ICP-SFMS	
Cool (L min ⁻¹)	16.00
Auxiliary argon (L min ⁻¹)	0.6-0.7
Sample argon flow (L min ⁻¹)	0.8-0.9
Apex_Ω	
Nitrogen flow (mL min ⁻¹)	8-10
Rinse out time (s)	30
Take-up time (s)	60
Resolution	Low (m/Δm) ~ 300
Oxide rate	U238O16/U238 < ~ 2.0 %
Runs and Passes	3 x 3
Isotopes	⁸⁹ Y, ¹²¹ Sb, ¹³⁷ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁴ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶⁰ Gd, ¹⁶⁴ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu, ²⁰⁵ Tl, ²⁰⁹ Bi, ²³² Th, ²³⁸ U
Calibration	Multi-elemental with In as internal standard

*Optimized daily to obtain a maximal intensity (~2.8×10⁶ cps for 100 ng L⁻¹ indium solution)

표 3.1.5 analytical result (pg g⁻¹) of certified reference material SLRS-5

Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)	Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)
Y	99.29 ± 6.41	120 ± 10	120.9	Dy	16.98 ± 1.36	18.2 ± 2.5	107.2
Sb	250.49 ± 36.64	300	119.8	Ho	3.2 ± 0.19	3.6 ± 0.5	112.5
Ba	12460 ± 3553.9	14000 ± 500	112.4	Er	9.65 ± 0.93	10.5 ± 1.0	108.8
La	200.59 ± 11.8	196 ± 11	97.7	Tm	1.34 ± 0.13	1.3 ± 0.3	97.2
Ce	271.84 ± 53.06	236 ± 16	86.8	Yb	9.08 ± 1.03	9.3 ± 0.7	102.4
Pr	45.35 ± 7.76	46.9 ± 2.5	103.4	Lu	1.39 ± 0.07	1.5 ± 0.2	108
Nd	160.35 ± 11.66	185 ± 20	115.4	Tl	4.72 ± 0.21	4.2 ± 0.7	89.1
Sm	30.36 ± 0.87	32.4 ± 3.3	106.7	Bi	0.96 ± 0	0.86 ± 0.16	90
Eu	6.39 ± 0.84	5.6 ± 1.4	87.7	Th	12.66 ± 0.66	11 ± 4	86.9
Tb	2.75 ± 0.51	3.2 ± 0.6	116.4	U	97.61 ± 5.35	93 ± 6	95.3
Gd	23.15 ± 2.33	24.9 ± 3	107.5				

표 3.1.6 analytical result (pg g⁻¹) of certified reference material SLRS-6

Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)	Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)
Y	109.55 ± 8.09	116 ± 11	94.4	Dy	19.51 ± 0.79	20 ± 1.25	97.6
Sb	272.74 ± 13.03	337 ± 5.8	80.9	Ho	3.95 ± 0.25	3.7 ± 0.28	106.8
Ba	13490 ± 2890.1	14280 ± 480	94.5	Er	11.38 ± 0.77	11 ± 0.88	103.5
La	232.05 ± 2.69	242 ± 15.03	95.9	Tm	1.48 ± 0.07	1.4 ± 0.18	106.0
Ce	308.84 ± 24.86	339 ± 53.51	91.1	Yb	9.48 ± 0.49	9.6 ± 0.73	98.8
Pr	61.57 ± 6.22	59 ± 3.78	104.3	Lu	1.71 ± 0.21	1.5 ± 0.2	114.0
Nd	200.59 ± 13.04	221 ± 14.35	90.8	Tl	8.45 ± 0	9.1 ± 0.2	92.9
Sm	36.69 ± 2.24	38 ± 2.03	96.6	Bi	1.34 ± 0.39	1.2 ± 0.24	111.4
Eu	37.1 ± 4.81	6.7 ± 0.63	115.9	Th	23.16 ± 2.22	22 ± 1.77	105.3
Tb	4.02 ± 0.46	3.5 ± 0.28	114.8	U	70.8 ± 9.85	69.8 ± 3.4	101.4
Gd	27.56 ± 1.83	32 ± 4.2	86.1				

표준용액을 분석한 결과 기존 시료도입 장치였던 Apex-HF 장치로 분석했던 결과와 유사한 값을 보여 설정한 Apex-Ω의 파라미터 값을 확정할 수 있었다. 분석 대상이 된 Y, REE, Ba, Sb, Tl, Bi, Th, U 원소들의 검출한계 값은 다음과 같다. Y에 대한 검출한계는 0.006 pg g^{-1} , REE에 대한 검출한계는 LREE(La-Nd) $0.004\text{-}0.025(\text{pg g}^{-1})$, MREE(Sm-Dy) $0.001\text{-}0.007(\text{pg g}^{-1})$, HREE(Ho-Lu) $0.0007\text{-}0.0055(\text{pg g}^{-1})$ 의 수준을 보였다. 그 외 원소에 대한 검출한계는 Sb는 0.051 pg g^{-1} , Ba는 0.329 pg g^{-1} , Tl는 0.028 pg g^{-1} , Bi는 0.006 pg g^{-1} , Th는 0.001 pg g^{-1} , U는 0.117 pg g^{-1} 를 보였다. 비록 표준용액으로 분석한 결과가 기존 장치를 사용해서 측정했던 결과와 유사한 값의 범위를 보이긴 했지만, 검출한계를 확인했을 때 기존 장치 수준에 미치지 못하고 높은 값을 보이는 것들이 확인되었다. Tl을 비롯한 몇몇 원소의 경우에는 시료 농도 수준을 고려했을 때 측정이 불가능한 시료들이 있을 것으로 판단되었다. 그러나 기존 Apex-HF 장치가 수리가 필요한 상태였고 백업할 장치가 없었으며 기존 장치를 사용하더라도 REE 원소 중 일부 원소에 대해서는 검출한계로 인해 값을 얻기 어려운 원소들이 여전히 존재했기 때문에 Apex-Ω 시료 도입 장치를 사용하여 측정을 진행하였다. 검출한계가 높아져서 시료의 많은 부분에 있어서 값을 얻지는 못하겠지만 특별한 이벤트로 인해 높은 값을 보이는 시료에 대해서는 의미를 해석할 수 있기 때문이다. 시료 측정 구간은 GV7(C) 빙하 코어의 상부 606.4cm 깊이부터 끝(7843.3cm)까지이며 일부 시료가 없는 구간을 제외하고 약 8-10cm 간격으로 총 738개의 시료와 상부 시료 6개를 분석하였다.

(2) 미량금속원소의 농도 분포

남극 GV7에서 채취한 빙하코어 GV7 (C) (606.4-7843.3 cm 깊이 구간)에 대해 Y, REE, Ba, Sb, Tl, Bi, Th, U 측정하였다. 표층부터 600cm까지의 상부 코어는 얼음 상태가 아닌 firm 상태라서 오염제거 작업이 어려워서 600cm 기준으로 상부코어 중 오염제거가 가능한 시료 6개와 하부 코어를 분석하였다. 총 744개의 시료를 분석한 결과 REE 농도 범위는 0.001 pg g^{-1} 부터 41.332 pg g^{-1} 의 분포를 보였으며 이 중 LREE(La-Nd)은 0.004 pg g^{-1} 부터 41.332 pg g^{-1} , MREE(Sm-Dy)은 0.003 pg g^{-1} 부터 3.77 pg g^{-1} , HREE(Ho-Lu)은 0.001 pg g^{-1} 부터 5.567 pg g^{-1} 의 농도분포를 보인다. 또한 Y은 0.122 pg g^{-1} 부터 18.394 pg g^{-1} 의 농도 범위를 보였으며 Sb은 0.085 pg g^{-1} 부터 138.9 pg g^{-1} , Ba은 0.186 pg g^{-1} 부터 1133.2 pg g^{-1} , Tl은 0.667 pg g^{-1} 부터 5.011 pg g^{-1} , Bi은 0.006 pg g^{-1} 부터 0.978 pg g^{-1} , Th은 0.011 pg g^{-1} 부터 3.869 pg g^{-1} , U은 0.007 pg g^{-1} 부터 2.142 pg g^{-1} 의 농도 범위인 것으로 나타났다.



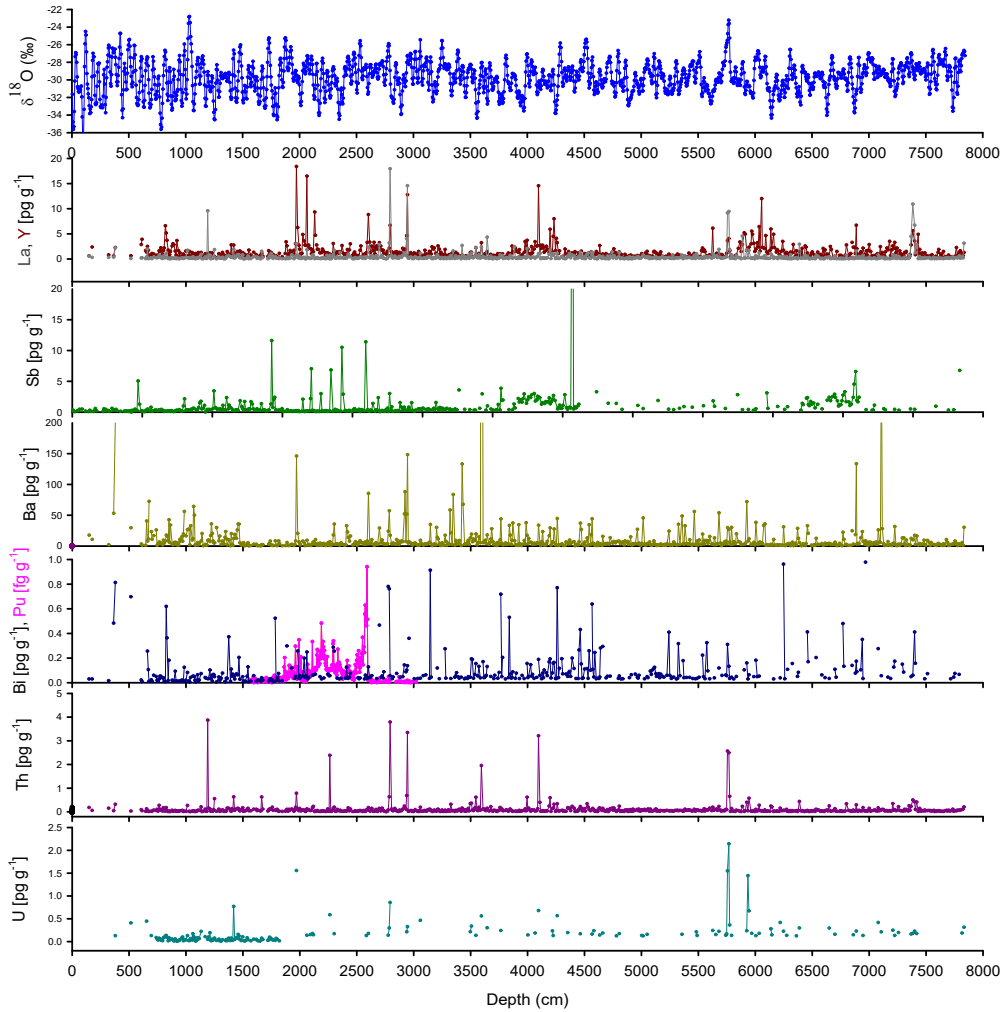


그림 3.1.23 GV7 (C) 빙하코어에서 깊이별 $\delta^{18}\text{O}$ (‰), La, Y, Sb, Ba, Pu, Bi, Th, U [pg g^{-1}]과 Pu [fg g^{-1}] 농도 변화

GV7 (C) 전체 빙하코어에서 분석한 원소들의 농도변화를 그림 3.1.23에 나타냈다. 전체 구간에서 원소들이 급격히 증가하고 감소하는 특징을 확인할 수 있었다. Tl, Bi, Sb 원소들은 화산 지시자이기도 하고 석탄 연소(Tl), 화석연료, 비금속 생산(Bi, Sb)을 지시하기도 한다. Ba, Th, U, REE는 지각기원을 지시하는 원소로 사용된다. 이러한 원소들의 발생원을 이용하여 시기별 기원지를 해석할 수 있다. 빙하코어의 전 구간 중 1870-7850 (빙하코어 끝)cm 깊이 구간에 대해 그림 3.1.24에 다시 자세히 나타내었다.

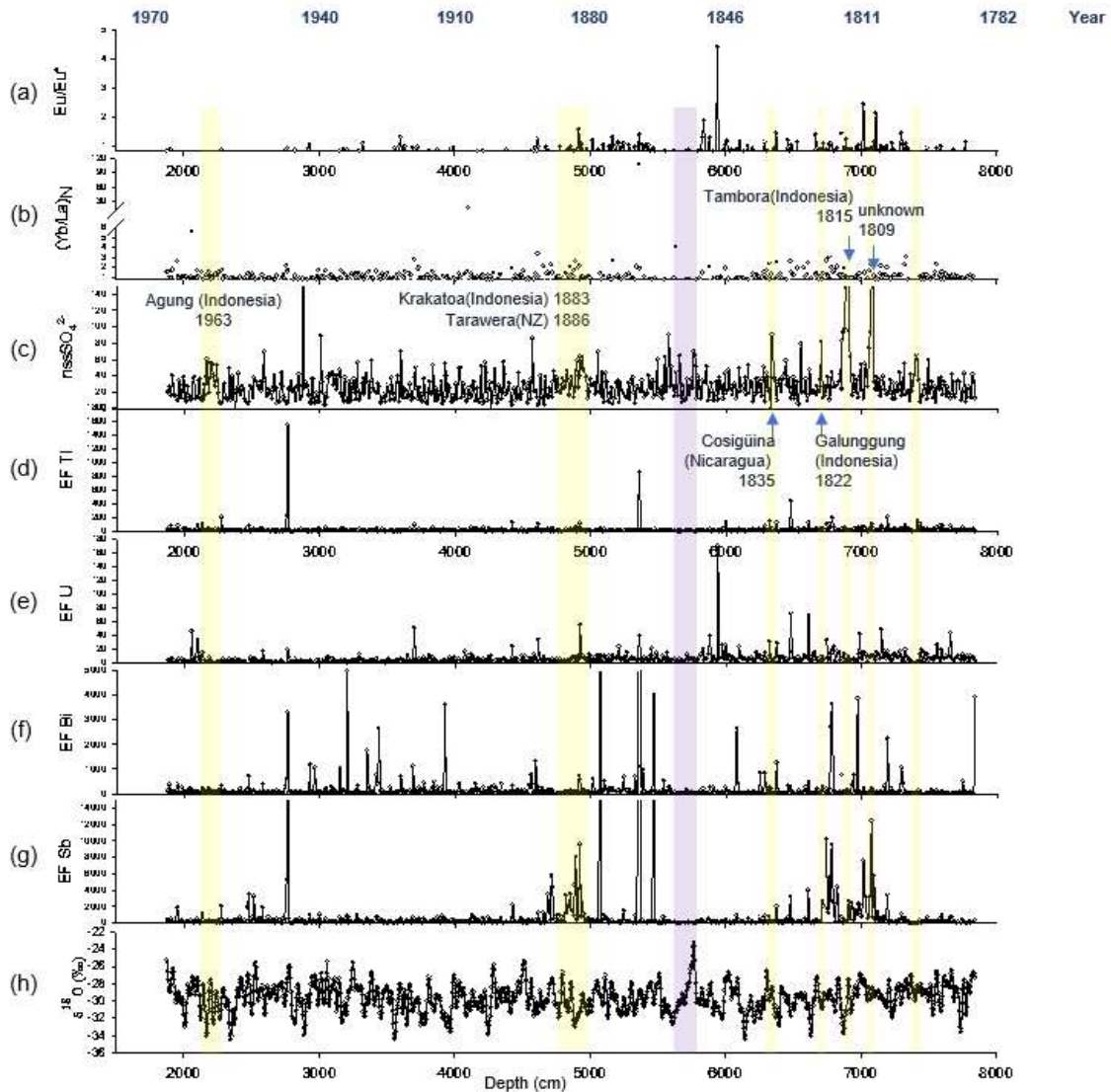


그림 3.1.24 GV7 (C) 빙하코어에서 1870-7850 cm 구간에 대한 깊이별 (a, b) 희토류 원소들의 특성, (c) $nss-SO_4^{2-}$, (d-g) Tl, U, Bi, Sb 원소들의 지각 대비 농축지수(EFc: crustal enrichment factor), (h) $\delta^{18}O$ (‰) 변화

그림 3.1.24의 (a, b)에 REE의 특성을 확인할 수 있도록 Eu의 anomaly(Eu/Eu^*)와 normalized HREE와 LREE의 비율 ($(Yb/La)_N$)을 나타내었다. 남극 북빅토리아 랜드로 유입되는 에어로졸의 기원지 변화 연구를 위해 희토류원소의 패턴을 분석하여 계절별 또는 화산 폭발과 같은 특정 이벤트를 전후로 패턴이 변화하는지에 확인할 수 있다. 그림 3.1.24의 (c) $nssSO_4^{2-}$ 농도변화로부터의 대표적인 화산 기록을 기준(노란색 박스)으로 화산 지시자로서 측정된 원소들을 비교 분석한 결과, 2765 cm, 5361 cm, 6478 cm 깊이에서 Tl, Bi, Sb 의 지각농도 대비 농축지수(enrichment Factor, EF)가 동시에 높은값을 보였다. 그 시점부터 $nssSO_4^{2-}$ 의 농도의 바탕값이 점점 높아지는 것으로 보아 화산의 영향이라 볼 수 있다. 2765 cm 깊이 시기의 화산 폭발 기록을 확인한 결과 남극 Erebus 1947년 기록(VEI: 2)이 있었다. 또한 5361 cm 깊이의 연대에는 1862-63년 인도네시아 Makian 기록(VEI: 4)을 확인할 수 있었다. 6478 cm 깊이는 1831년에 필리핀 Babuyan 기록(VEI: 4)이 있음을 확인하였다. 그림 3.1.24의 (h) 산소안정동위원소 기록의 변화가 5618-5772 cm 깊이 구간(보라색 박스)에서 오랜 기간에 걸쳐 변화 폭이 큰 값을 보이는 특징을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 해당 구간 이전에 화산의 영향은 보이지 않고 전후로 Eu/Eu^* 와 $(Yb/La)_N$ 값의 변화, 즉 REE 패턴의 변화를 보임으로써 에어로졸의 기원지가 변했음을 유추할 수 있다. 향후 희토류원소(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)의 패턴, 원소 그룹들의 비율변화 분석과 연계한 추가 연구가 진행된다면 더 자세한 해석이 가능할 것이다.

2. 남극 styx 빙하코어

가. 시료 절삭 및 비파괴 분석

(1) 시료 절삭 및 표면 영상 촬영

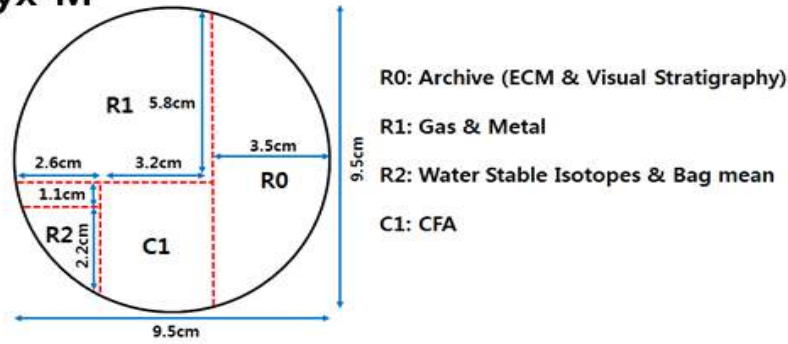
스틱스 천부 빙하코어는 총 210.5 m(Styx-M 코어로 명명)와 8.8 m 편 코어(Styx-B 코어로 명명)를 획득하였다. Styx-M 코어는 화산재 층(97.01 m, 99.18 m, 165.37 m)이 발견된 일부 시료를 절삭에서 제외하였으며, brittle ice가 형성되기 시작하는 ~170 m 까지 전기 전도도, 길이, 무게 측정 등 기초조사를 진행 후 절삭을 완료하였다. R0 시료는 전기 전도도 측정과 표면 영상 촬영 후 보관을 하였다. R1 시료는 가스성분과 미량원소 성분 분석, R2 시료는 물 안정동위원소 비 분석, C1 시료는 CFA-FIC (연속흐름분석장치와 이온크로마토그래피시스템을 결합한 분석 시스템) 장비를 이용한 이온성분 분석을 위한 시료를 얻었다. R1 시료를 제외한 모든 시료는 장기보관에 따른 빙하코어 시료의 승화를 방지하기 위해 LDPE(Low Density Polyethylene) 비닐에 진공 포장하여 보관하였다.

Styx-B 코어는 B0 시료는 생물분석용으로 보관하였으며, R1 시료는 물 안정동위원소 비 분석과 이온성분 분석을 위해서 사용하였다.



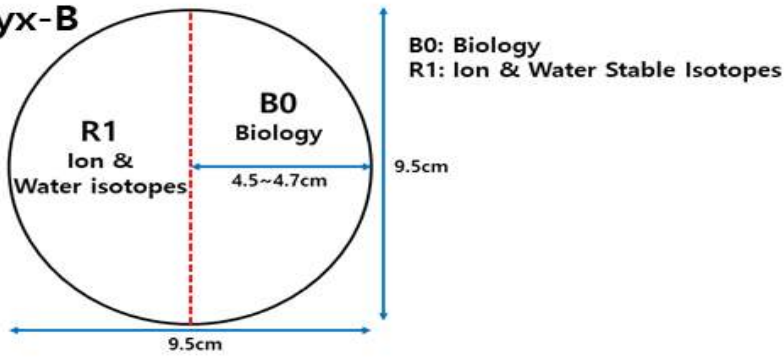
그림 3.1.25 스틱스 빙하코어 절삭과정 및 기초조사

Styx-M



- R0: Archive (ECM & Visual Stratigraphy)
- R1: Gas & Metal
- R2: Water Stable Isotopes & Bag mean
- C1: CFA

Styx-B



- B0: Biology
- R1: Ion & Water Stable Isotopes

그림 3.1.26 스틱스 빙하코어 절삭 계획



R0 부분의 코어는 보관용 코어로서 비파괴 분석이 가능한 표면영상 촬영과 전기 전도도 측정을 진행하였다. 빙하코어의 표면 영상은 Schäfter+Kirchhoff사 (독일)의 Intermediate Layer Core Scanner (ILCS-2048-105-1200)를 최초로 적용하여 총 170 m에 대한 빙하코어 표면 영상 자료를 확보하였다.



그림 3.1.27 빙하코어의 표면영상 촬영장비 및 촬영과정

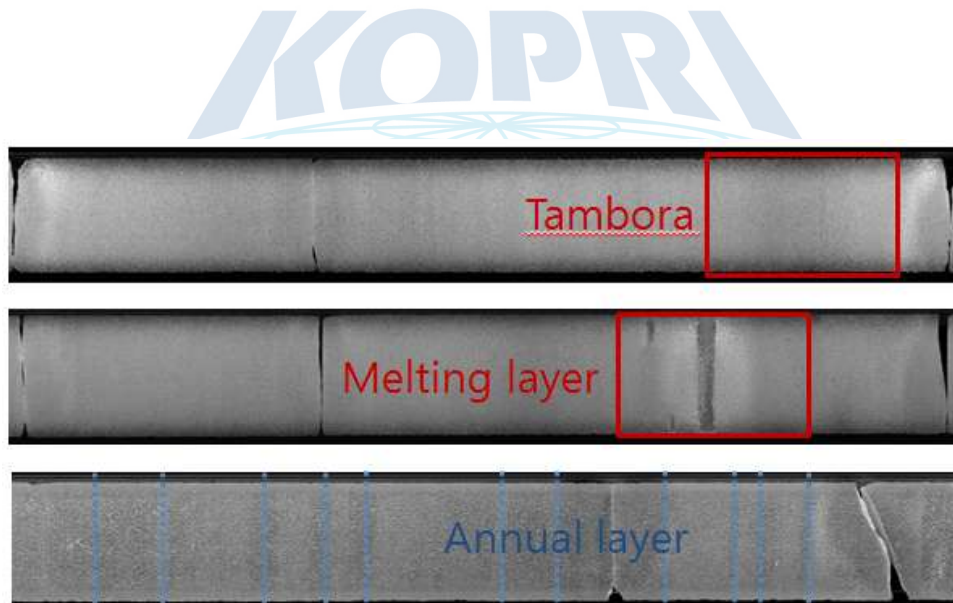


그림 3.1.28 표면 영상 촬영

(2) 전기 전도도 실험 방법

빙하코어의 전기 전도도를 측정하기 위하여 휴대용 전기 전도도 측정기기 (Portable ECM unit, Icefield Instruments Inc, CANADA)를 이용하였다. 이 측정기기는 1000 VDC의 높은 전위차를 갖는 2개의 황동프로브가 빙하코어의 표면을 수십 mm/s의 속도로 이동하면서 전극사이에 흐르는 전류 값을 연속적으로 측정한다. 전기 전도도 측정은 고체 얼음 표면의 전기적 성질이 다른 이물질이나 빙하코어의 공기방울에 의해 영향을 받을 수 있기 때문에 R0 부분의 절단면을 Trimming blade(F-130P, Feather Safety Razor Co., Ltd, Japan)를 이용하여 깨끗이 연마 한 후에 측정을 진행하였으며, 절삭 전 원통형 코어에 대해서도 측정을 하였다. 측정은 극지연구소 냉동실험실(-14°C±2)에서 각 시료 당 3회 이상 측정되었고, 5 mm 간격으로 조정하여 평균하였다.

(3) 스틱스 천부 빙하의 전기 전도도

스틱스 천부 빙하의 전기 전도도는 brittle ice를 제외한 170 m까지 측정을 완료 하였다. 전기 전도도 측정은 2차례에 걸쳐 측정을 하였다. 1차 측정은 원통형 코어의 전기 전도도를 측정하였으며, 2차 측정은 절삭 후 R0의 절단면을 측정하였다. 2차 측정에서 화산재 층이 발견된 일부 시료는 절삭과정을 거치지 않아 제외하였다. 전기 전도도는 총 3구간에서 다른 구간에 비해 급격하게 증가하는 양상을 나타내었다. Herron-Langway 편 압축 모델 (firn densification model) 결과를 바탕으로 대조한 결과 1815년 Tambora (필리핀, depth: 40 m), 1453년 Kuwae (바누아투, depth: 96 m), 1257년 El Chichon (멕시코, depth: 143 m) 화산활동으로 추정된다. 전기 전도도 값은 1차 측정값에 비해 2차 측정값이 전체적으로 높은 값을 나타내었다. 1815년 Tambora 화산활동으로 예상되는 전기 전도도 값을 기준으로 1차 측정값은 8 μ A, 2차 측정값은 20 μ A으로 약 2.5배 높게 나타내었다. 또한 화산활동 이외에 전기 전도도 평균값(1차 측정값: 1.4 μ A, 2차 측정값: 3.3 μ A)도 약 2배 높게 나타내었다. 이는 얼음 표면의 전기적 성질이 다른 이물질이나 빙하코어의 공기방울에 의해 영향을 받고 있음을 명확하게 보여준다.

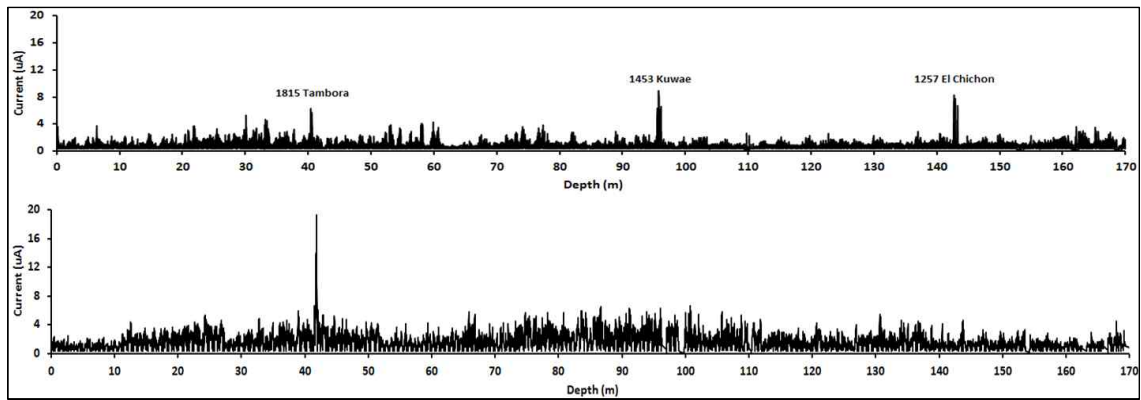


그림 3.1.29 비파괴 방식의 전기 전도도 측정 결과



나. 물 안정동위원소 비

(1) 천부빙하코어의 연대측정

(가) 빙하코어의 산소($\delta^{18}\text{O}$)와 수소안정동위원소비(δD) 측정

과년도에 이어 Styx 천부빙하코어 170m 깊이까지 2.2cm 해상도로 분석하였다. Styx 빙하코어의 물안정동위원소비 분석 시료 정보는 다음과 같다.

표 3.1.7 Information of the Styx ice core samples for the water isotope analysis

코어명	Styx-A
시추시기	2014. 12-2015. 1 남극 하계
시추깊이 (코어 길이)	0 - 210.51 m (210.51 m), 절삭 구간 0 - 170.24 m
해상도	2.2 cm
시료수	약 7000개
추정연대	660 - 2015 CE (약 1350 yr)

코어 절삭 단면	Diagram	Legend
		R0: Archive R1: Gas & Metal (5.8x5.8) R2: Water Stable Isotopes (3.3x2.6) C1: CFA (3.3x3.2)

본 연구에서 분석한 시료를 포함한 전체 구간에 대한 물안정동위원소비 분석 결과는 다음과 같다.

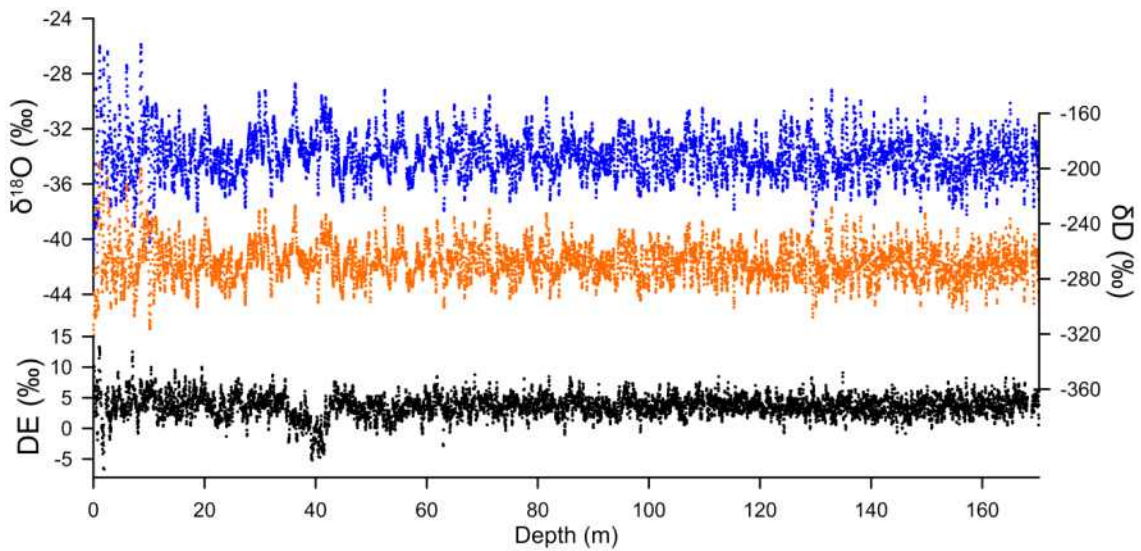


그림 3.1.30 Water isotope ratios of the 2014-5 Styx shallow ice core

(나) 천부빙하코어 연대측정

아래 그림은 Styx 빙하에서 얻은 천부빙하코어(Styx-A)와 편코어(Styx-B), 주상 눈시료(Styx-Pit)의 상부 결과를 비교한 것이다. 왼쪽은 각각에 대하여 ALC를 적용한 것이고 오른쪽은 임의로 Styx-B를 Styx-A에 최대한 일치하게끔 그래프를 이동(wiggle matching)시킨 것이다. 아래 결과에서 알 수 있듯이 Styx 빙하는 같은 연령을 갖는 강설이 서로 다른 깊이에 적설되어 있는데, 이는 바람의 영향으로 표층 강설이 재분배되면서 굴곡진 지형(예: sastrugi)을 형성하기 때문으로 볼 수 있다. 결과적으로 Styx 빙하코어에서 ALC는 큰 오차를 초래할 수 있어 화산 분출물과 같은 연대 지시자의 활용이 필수적이다.

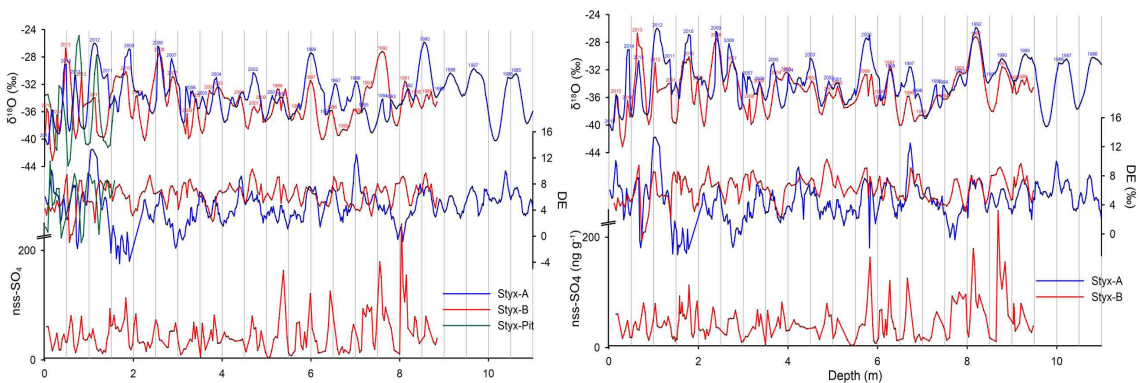


그림 3.1.31 Spatial variations in water isotope composition of the shallow part of Styx Glacier. Independent ALC are made on the different samples (left) and the wiggle matching was applied to two of them (Styx-A and B).

아래 그림은 Styx 빙하코어의 메탄(CH₄) 농도(Yang et al., 2018)와 99.18 m에서 발견된 화산재(Tephra)의 연령(1252±2; Lee et al., 2019)을 활용하여 깊이-연대 관계를 수립한 것이다. 메탄 기체 연령은 완전히 포집되는 lock-in depth (~65 m) 하부에 대하여 가용하다. 기체연령과 얼음연령의 차이(delta age; Δ age) 보정은 99.18 m의 화산재 층에서 측정된 기체 연령과의 차이를 일괄 적용한 것이다. 따라서 깊이에 따른 Δ age 변화는 오차 요인이 된다. 이렇게 얻은 깊이-연대 모델을 편압축 모델을 전 구간으로 외삽한 결과(회색 실선)와 비교해보면 상대적으로 깊이 증가에 따른 연령 증가율이 훨씬 높은 것을 볼 수 있다. 이는 과거 적설량이 현재에 비하여 낮았거나 빙하가 흐르면서 얇아진(thinning) 결과로 볼 수 있다. 향후 보다 많은 화산 기록으로부터 깊이-연대 모델에 대한 개선이 요구된다.

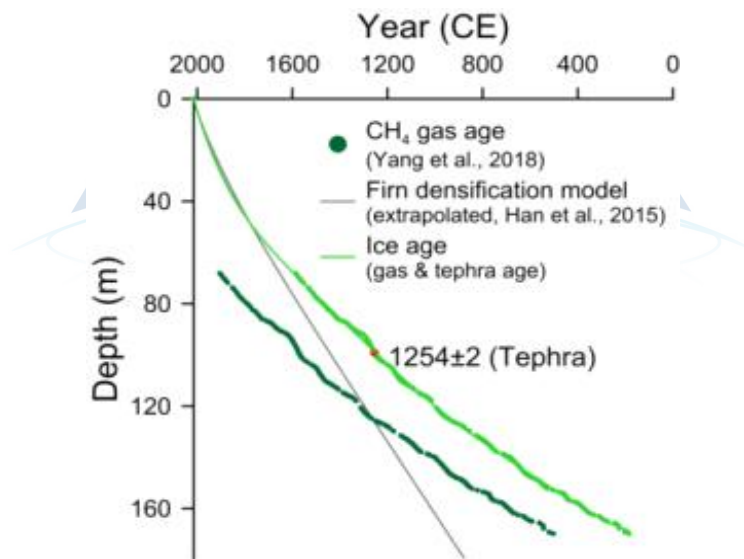


그림 3.1.32 Gas age derived from methane concentration. The delta age is estimated from the difference between the gas age and the tephra age at the depth of 99.18 m

(2) 과거 기상 변수 복원

빙하코어에서 복원한 기상 변수의 정확성은 현장 관측 자료와 상호 비교하여 검증할 수 있다. 그러나 현장 관측 자료는 그 기간이 제한적이라 충분한 비교가 어렵다. 아래 그림은 ERA-interim 재분석 자료의 기온값을 활용할 수 있을지 그 가능성을 확인하기 위하여 Styx 빙하에 설치한 AWS 자료와 비교한 것이다. 2016년 자료에 대하여 AWS가 작동하지 않은 동계 기간을 제외하고 살펴보면, ERA-interim 기온값이 상대적으로 높은 것을 볼 수 있다. 하지만 둘 사이의 상관계수는 0.9 이상으로 높아, 선형회귀 식을 사용하여 ERA-interim 기온값을 보정하여 사용할 수 있을 것으로 사료된다. 물론 과거로 갈수록 정확도가 떨어질 수 있는 가능성을 배제할 수는 없다.

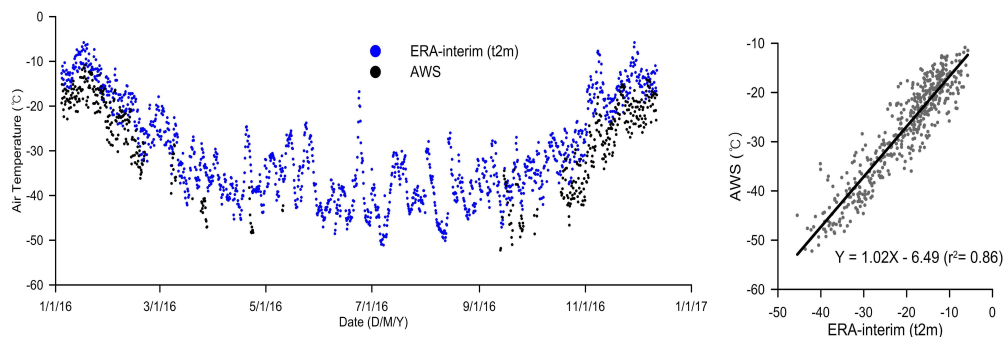


그림 3.1.33 Comparison of air temperature between ERA-interim 2-m temperature and AWS records (left) with the linear regression line (right)

ERA-interim 기온값을 AWS 측정값에 대하여 보정한 후 불안정동위원소비와 연평균 값을 비교하였다. 둘 사이에 뚜렷한 상관성을 찾을 수 없었다. 이는 Styx 빙하의 불안정동위원소비에 기온이 미치는 상대적 영향이 낮거나 강설의 보존상태가 나쁜 데에서 기인할 수 있다.

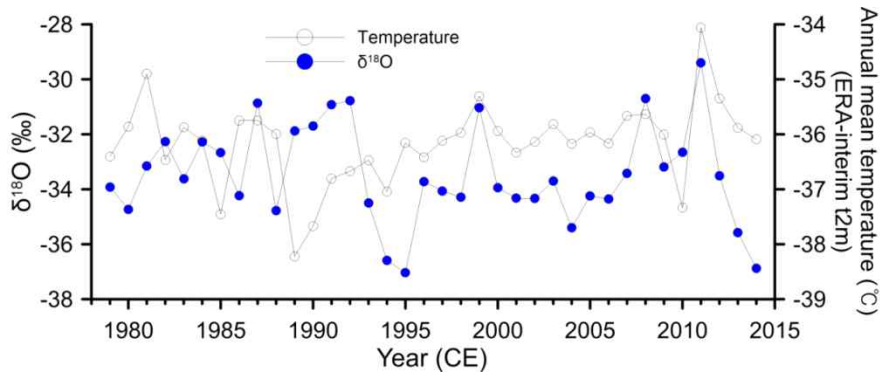


그림 3.1.34 Comparison of the annual means between the ERA-interim t2m and the ice core $\delta^{18}\text{O}$

아래 그림은 서로 다른 방법으로 Styx 빙하의 적설량을 추정한 것이다. 편압축모델, 기체 연령/테프라 연대모델, ALC 연대모델로부터 각각 깊이에 따른 적설량 변화를 추정하였는데, ALC가 가장 높은 적설량을 보여주었는데, 이는 계절성이 잘 보존되지 않은 Styx 빙하의 특성에서 초래된 결과로 보인다. 편압축모델 결과를 심부까지 확장하여 얻은 적설량이 기체연령/테프라 모델에 비하여 높은 적설량을 보였다. 만일 과거 적설량이 현재보다 낮은 것이 아니었다면, 이는 빙하 하부가 유동에 의하여 얇아진(thinning) 결과로 볼 수 있다.

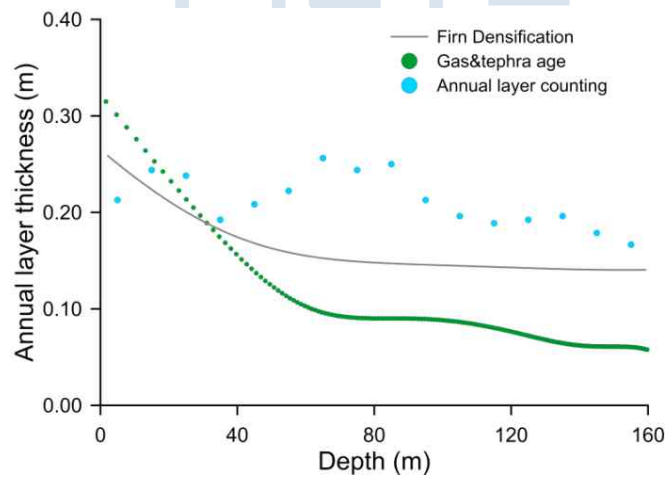


그림 3.1.35 Styx glacier accumulation rates estimated from the different dating methods

다. 이온 성분

(1) 연속흐름분석법을 활용한 Styx 빙하코어의 고해상도 먼지 및 전도도 측정 연구

(가) 배경 및 목적

빙하코어의 프록시는 과거의 기후 변화와 대기 환경의 특성 및 변화를 지시할 수 있기 때문에 고기후와 고환경 복원 연구를 위해 매우 중요한 자료로 활용할 수 있다. 빙하코어는 시추, 수송, 절삭 및 처리과정 등에서 외부가 오염되기 때문에 정확한 프록시 자료를 획득하기 위해서는 외부의 오염을 제거해주는 전처리 작업이 필요하다. 빙하코어의 내부 시료를 확보하기 위한 대표적인 전처리 방법은 스테인레스 스틸 재질의 칼을 이용하여 오염 가능성이 있는 외부 표면을 여러 겹 얇게 제거하는 Chisel 방법을 통해 오염을 제거하였다. 그러나 전통적인 Chisel 방법은 실험 도구, 실험실 작업 환경의 청정도와 엄격한 실험 절차를 관리해야 함으로 전처리 속도가 매우 느리다. 또한, Chisel 방법에 의해 처리할 수 있는 깊이 해상도가 제한적이기 때문에 평균적설량이 적은 지역의 빙하 코어 또는 심부 빙하 코어에서 고해상도 연구가 불가능하다.

이를 보완하기 위해서 Sigg et al., 1994 등에 의해 용융장치를 활용한 연속흐름분석법(Continuous Flow Analysis)을 빙하코어에 적용하기 시작하였다. 용융장치를 활용한 연속흐름분석법은 용융장치를 이용해서 빙하 코어를 녹이면서 오염된 외부 시료와 오염되지 않은 내부 시료를 분리 포집하고 분석하고자 하는 프록시들을 검출할 수 있는 검출기로 시료의 전처리와 분석을 동시에 하는 기술이다. 2000년대 초반에 들어서면서 본격적으로 다양한 연속흐름분석법 시스템이 개발되고 프록시 자료들을 생산해왔다. sigg 등에 의해 1994년 초기에 개발된 연속흐름분석법 시스템은 H_2O_2 , HCHO, NH_4^+ , Ca^{2+} 등의 검출기를 이용해 분석하였으며, 이를 토대로 University of Bern에서 다양한 검출시스템 (Na^+ , SO_4^{2-} , Dust, Conductivity 등)을 개발하고 발전시켜왔다. 현재는 물 안정동위원소 비를 분석할 수 있는 공동광자분광분석기 (CRDS: Cavity Ring-Down Spectrometer), 이온성분을 분석할 수 있는 이온크로마토그래피 (IC: Ion Chromatography), 미량원소를 분석할 수 있는 유도 결합 플라즈마 (ICP: inductively coupled plasma) 등의 장비들을 연결하여 적용해

왔다 (McConnell et al., 2002, Gkinis et al., 2011, Osterberg et al., 2006).

그러나 대부분의 용융장치를 활용한 연속흐름분석법 연구는 빙하기-간빙기 기간에서 고해상도 자료를 얻기 위해 초점이 맞춰져 있으며, 최근 수 백 년 동안의 기후 변화와 대기 환경 변화에 대한 이해는 부족한 편이다(Aarons et al., 2019). McConnell 등 (2017)은 연속흐름분석법을 활용하여 알루미늄 (Al) 농도와 유입량을 분석하였으며, 20세기동안 남극 반도의 먼지 농도가 남아메리카의 기후변화와 사막화로 인해 2배 증가하였다고 보고하였다. 동남극의 경우 Lambert 등 (2011)에 의해 Dome C 지역에서 보고한 고해상도 데이터가 존재하나 빙하기-간빙기 기간에 초점을 두고 있다. 이에 반해 아직까지 동남극 빅토리아랜드의 고해상도 먼지 농도의 연구결과는 보고된 바가 없으며, 최근 Caiazzo 등 (2017)에 의해 GV7 지역에서 먼지 농도 복원 결과가 있으나 Chisel 방법에 의해 처리된 저해상도 Coulter Counter 연구 결과이다. 고해상도 연구를 위해서는 연속흐름분석법이 필요하지만 빙하 코어 시료에 비해 다공성인 편 코어 시료는 용융액이 아직 녹지 않은 편 층으로 스며드는 모세관 현상이 발생하므로 용융장치를 활용한 연속흐름분석법의 적용에 어려움이 있는 것이 사실이다 (Röthlisberger et al., 2000). 본 연구에서는 편 층에서 적용 가능한 용융면을 이용하여, 동남극 빅토리아 랜드에 위치한 Styx 빙원 (73°51'S, 163°41'E; 해수면 고도 1623 m; -30.5°C 평균 연간 온도; ~130 kg m⁻² 연간 적설량)의 최근 수 백 년 동안의 기후 변화 및 대기 환경 변화를 연속흐름분석법을 활용한 고해상도 자료를 복원하고자 한다.

(나) 연구 방법

① 편 코어 전처리 및 연속흐름 분석장치 운영

편 코어 샘플을 녹이기 전 준비 과정으로 Styx-M 빙하코어의 C1 시료를 밴드 쏘 (BS10KA, Rexon)를 이용해서 약 3.2×3.2 cm의 코어 스틱으로 제작하였다 (그림 3.1.36). 빙하코어는 한번 시추 (Run으로 표기)를 통해 약 70 cm의 코어를 획득하게 되는데 운송을 위한 박스에 넣기 위해 약 50 cm와 약 20 cm 가량으로 절삭하여 보관한다. 이 때 빙하 코어 스틱의 양 쪽 끝 면은 오염제거를 하지 않았기 때문에 High Efficiency Particulate Air(HEPA) filter system Clean booth(ISO 5) 내부에서 초순수 증류수 (Milli-Q academic system, ≥ 18.2 M Ω cm^{-1} , Millipore)로 세척된 세라믹 칼 (FK-110WH, Kyocera)을 이용하여 약 0.6 cm를 제거하여 한 개의 코어 스틱을 만들었다. Clean booth 내부의 먼지 입자 수는 입자 계수기 (GT-521S, Met One Instruments)를 사용해 정기적으로 검출하여 청결도를 조사 및 유지하였다. 오염제거가 완료된 편 코어 스틱은 시료 오염 가능성을 최소화 하기 위함과 동시에 용해시 일정한 용해율과 절차 바탕시료 (Procedural blank)를 측정하기 위해 사전 세척된 병에 초순수 증류수를 동결하여 제조한 인공 얼음 코어 (Artificial ice core)을 상단과 하단에 위치시켰다. 인공 얼음 코어는 편 코어 스틱과 마찬가지로 양 쪽 끝 면을 0.1 cm 씩 제거하여 $3.2 \times 3.2 \times 3$ cm의 코어 스틱 형태로 제작하였다. 오염제거가 완료 된 시료는 아크릴로 제작된 $3.6 \times 3.6 \times 85$ cm의 시료 거치대에 넣었다. 시료 거치대 내부는 일정한 힘을 가하기 위해 무게추를 달았으며 코어와 닿는 면은 Polytetrafluoroethylene (PTFE)로 제작하였다.

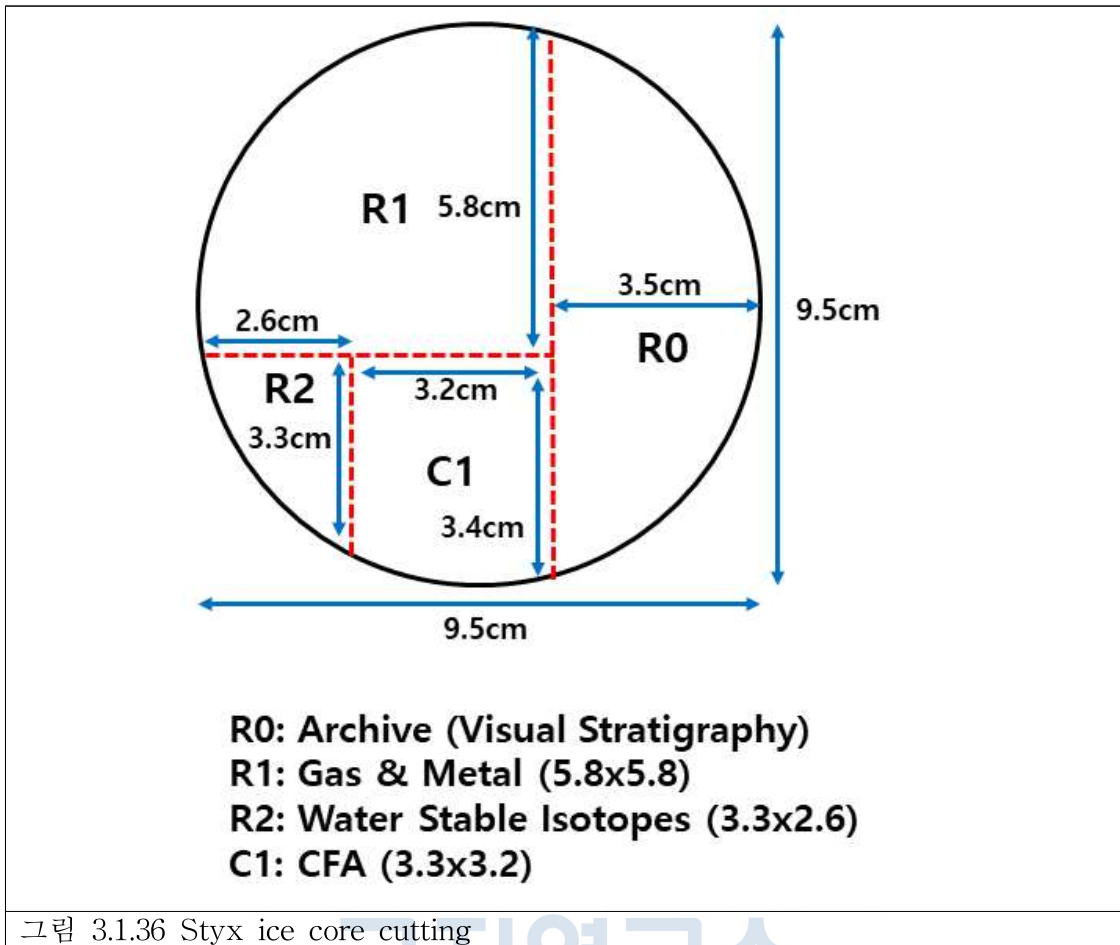


그림 3.1.36 Styx ice core cutting

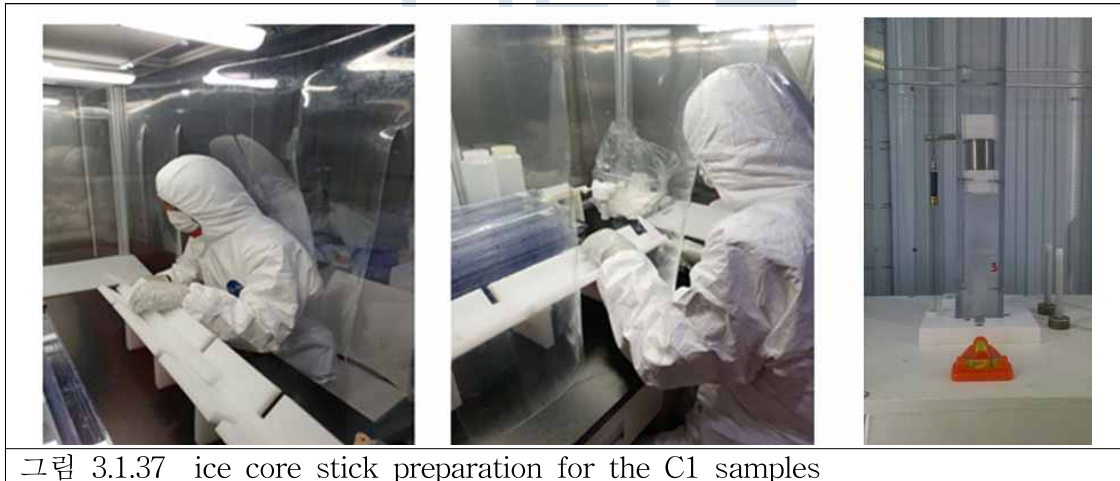


그림 3.1.37 ice core stick preparation for the C1 samples

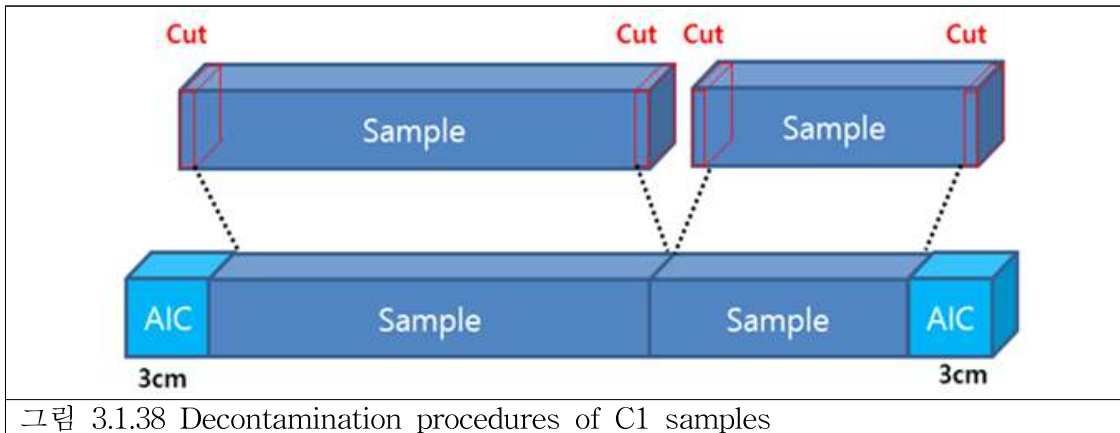
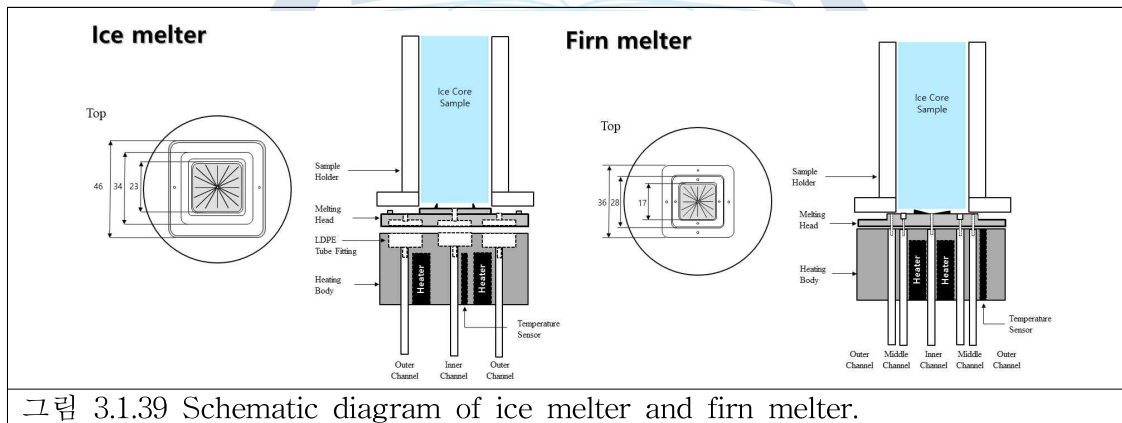


그림 3.1.38 Decontamination procedures of C1 samples



㉮ 3.1.8 Details of meting unit and Continuous Flow analysis system	
Components	Specifications
Melting Head	
- Material	Ni-201 (min 99.0%)
- Zone	Inner zone, middle zone and outer zone
- Type	Rounded square type -Inner zone : 1.8*1.8 cm ² (Flat surface with narrow slits) -Middle zone : 2.5*2.5 cm ² (Flat surface) -Outer zone : 3.4*3.4 cm ² (Flat surface with narrow slits)
- Headtemperature	37 ± 2°C
- Ice core section	(3.1 ±0.2) × (3.1 ±0.2) cm ² , 75 cm long
- Melting rate	1.4±0.2 cm min ⁻¹
- Sample holder	Fluorinated ethylene propylene (PTFE) Frame and transparent Acrylic
- Fitting tubes	Polytetrafluoroethylene (PTEF, Cole-Parmer, #06417-21) Fluorinated ethylene propylene (PFA,Cole-Parmer,#96005-06)
Heating Body	
- Material	Polytetrafluoroethylene (PTFE) coatedAl alloy 6106
- Heat source of heating body	200 W Cu rod
Sampling Bottle	
- Material	Cleaning method : 1 day Milli-Q leaching - Sonification - 3 times Milli-Q washing in clean bench(Class : 10) - Dry -Inner : Wheaton, HDPE 20 ml bottle -Outer : Jetbiofil, 50 ml Centrifuge tube
- Distilled water	Milli-QAcademic system (Millipore, Milford, >18.2MΩ)
Instruments	
- Peristaltic pump	Ismatec, IPC-12 Tygon 2-stop tube (Cole-Parmer, Tygon R3603 and E-LFL)
- Debubbler	Self-production, Quartz
- Fraction collector	Lambda laboratory instruments, Omnicoll fraction collector sampler
Detector	
- Dust	Klotz, Abakus with LDS 43/65 laser sensor
- Flow meter	Sensirion, ASL-1600-20
- Conductivity	Amber Science, 3082 with micro flow cell (resolution : 0.7±0.1 cm) Standard : Mettler Toledo, 84 μS cm ⁻¹ conductivity standard
Data Acquisition	
- Data	National Instruments, NI USB-232/4, NI USB-485/422
- Processing system	LabVIEW

용융 전 준비 과정이 완료된 시료 거치대는 용융장치 위에 거치시켰다. 용융 장치는 가열 블록과 용융 면으로 구성되어 있으며, Clean room (ISO 6)에 위치한 Clean booth(ISO 5)의 수직 냉각장치 (Aqua Fine, Jinwoo, Korea)에 설치하였다. 0.76 g cm^{-3} 미만의 밀도인 편 코어 시료에 대해서는 니켈로 제작한 용융면을 사용하였으며, 0.76 g cm^{-3} 이상의 밀도인 시료의 경우 구리 재질에 Fluorinated Ethylene Propylene (FEP) 코팅한 용융면을 사용하였다. 용융장치와 용융면의 디자인과 소재 대해서는 Hong 등 (2018)에 자세히 설명하였다 (그림 3.1.39). 편 코어 시료에 적용한 니켈 용융면의 경우 Percolation 효과를 최소화 했으며, 일정한 용융속도를 얻기 위해 $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 설정되었다 (표 3.1.8). 평균적으로 약 1.36 cm min^{-1} 용융속도로 오염되지 않은 부분으로 간주하는 편 코어 스틱 내부의 용융액(평균 약 3.0 mL min^{-1})을 획득하였으며, 용융을 통해 얻은 내부 시료와 외부 시료의 비는 1:2.13으로 외부 시료가 약 2배 더 많은 양을 차지한다. 밀도와 용융속도와의 상관 관계를 봤을 때 몇 개의 시료를 제외하고는 평균적인 용융 속도를 얻었다 (그림 3.1.40).



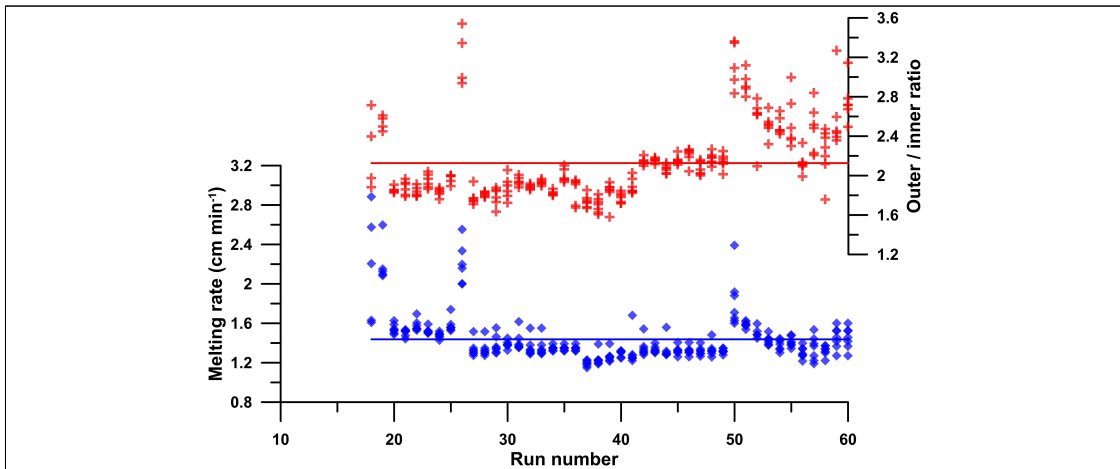


그림 3.1.40 Outer/inner ration and meltin rate record in Styx-M firn core.

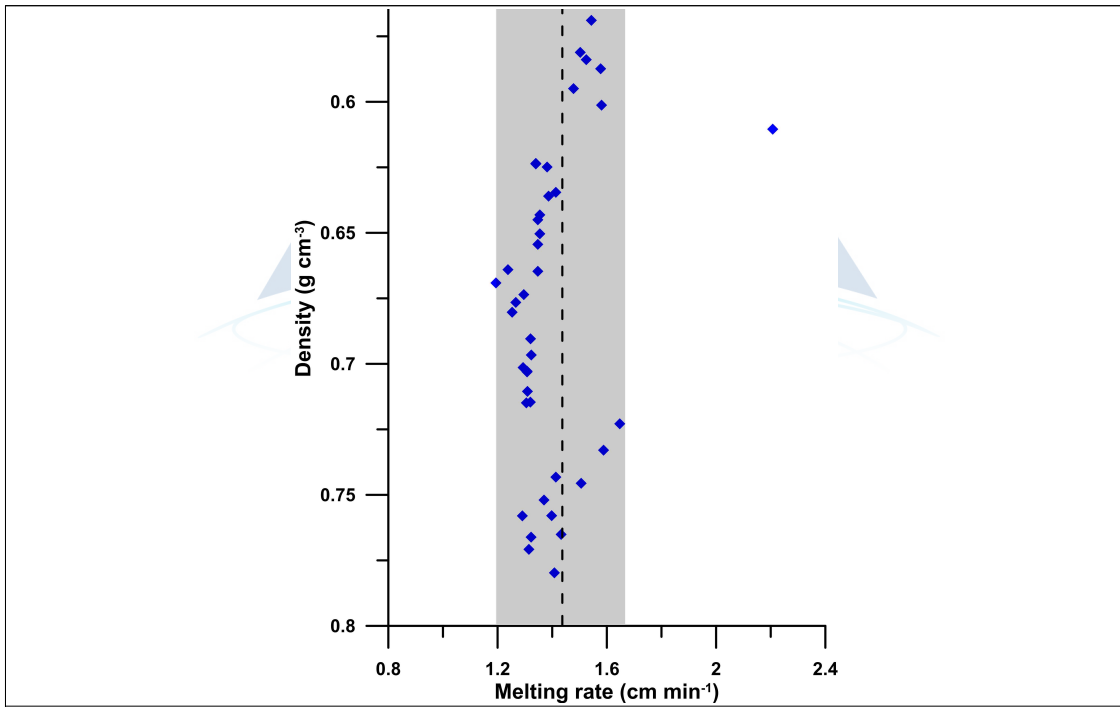


그림 3.1.41 Variation in density and melting rate.

용융장치에서 흘러나온 용융액은 Perfluoroalkoxy (PFA) 튜브 (ID 1/16", Cole-Parmer, USA)를 통하여 정량펌프 (IPC-12, Ismatec)로 빨아드린다. 정량펌프의 튜빙은 내부 시료의 오염을 줄이기 위해 이론적으로 계산된 내부 용융액의 양보다 10% 적은 튜빙을 선택하여 내부에서 외부로 넘치도록 설계하였으며, 밀도에 따른 용량 변화에 따라 2-스텝 튜빙 (SC0420, SC0424, SC0019, Ismatec)을 변경하였다.

정량펌프를 통과한 시료는 오염된 외부 시료와 오염되지 않은 내부 시료를 분리하여 외부 시료는 자동 시료 포집기 (Ominicoll fraction collector sampler, Lambda Laboratory Instruments)에 수집되었다. 외부 시료는 내부 시료와 외부 시료의 오염 여부를 판단하기 위해 수집하였다. 빙하 코어 내부에는 공기방울이 존재하기 때문에 편 코어 용융액 내부에 공기 방울이 함께 포집된다. 편 코어의 오염되지 않은 내부 시료는 유리 Debubbler (Chang et al. 2008)를 통해 공기방울을 제거함으로써 검출기에서 연속적으로 측정이 가능해진다. 그러나 Debubbler를 통과한 용융액은 서로 다른 깊이 구간의 용융액이 섞이면서 확산이 일어나기 때문에 이에 대한 평가 및 검증은 해야 한다. 확산에 대한 평가는 전기 전도도 장비 설명에서 기술하였다. Debubbler를 거친 시료는 3-방향 밸브에서 연속흐름분석법을 위한 검출기 (~1.3 ml)와 다중 IC 시스템 (~1 ml)으로 분배된다. 분배된 이외의 여분 시료와 Debubbler에서 공기방울과 함께 나오는 여분 시료는 자동 시료 포집기를 이용하여 수집하였다 (그림 3.1.42). 연속흐름분석을 위한 검출기는 레이저 입자 계수기 (Laser particle detector Abakus with LDS 43/65 sensor, Klotz), 입자 크기 및 농도 보정을 위한 유량계(ASL-1600-20, Sensirion)와 전기 전도도 측정기 (Conductivity meter 3082 with micro flow cell, Amber Science) 순서로 결합하여 사용하였다. 그리고 전기 전도도 측정기를 빠져나온 용융액은 추후 Coulter Counter 측정을 위해 HDPE 시료 병에 포집하였다. 전기 전도도, 레이저 먼지 검출기와 유량계의 데이터는 소프트웨어 (LabVIEW 8.5 with National Instrument, NI USEB-232/4, NI USB-485/422)를 통해 매 1초마다 수집하였다 (그림 3.1.43).

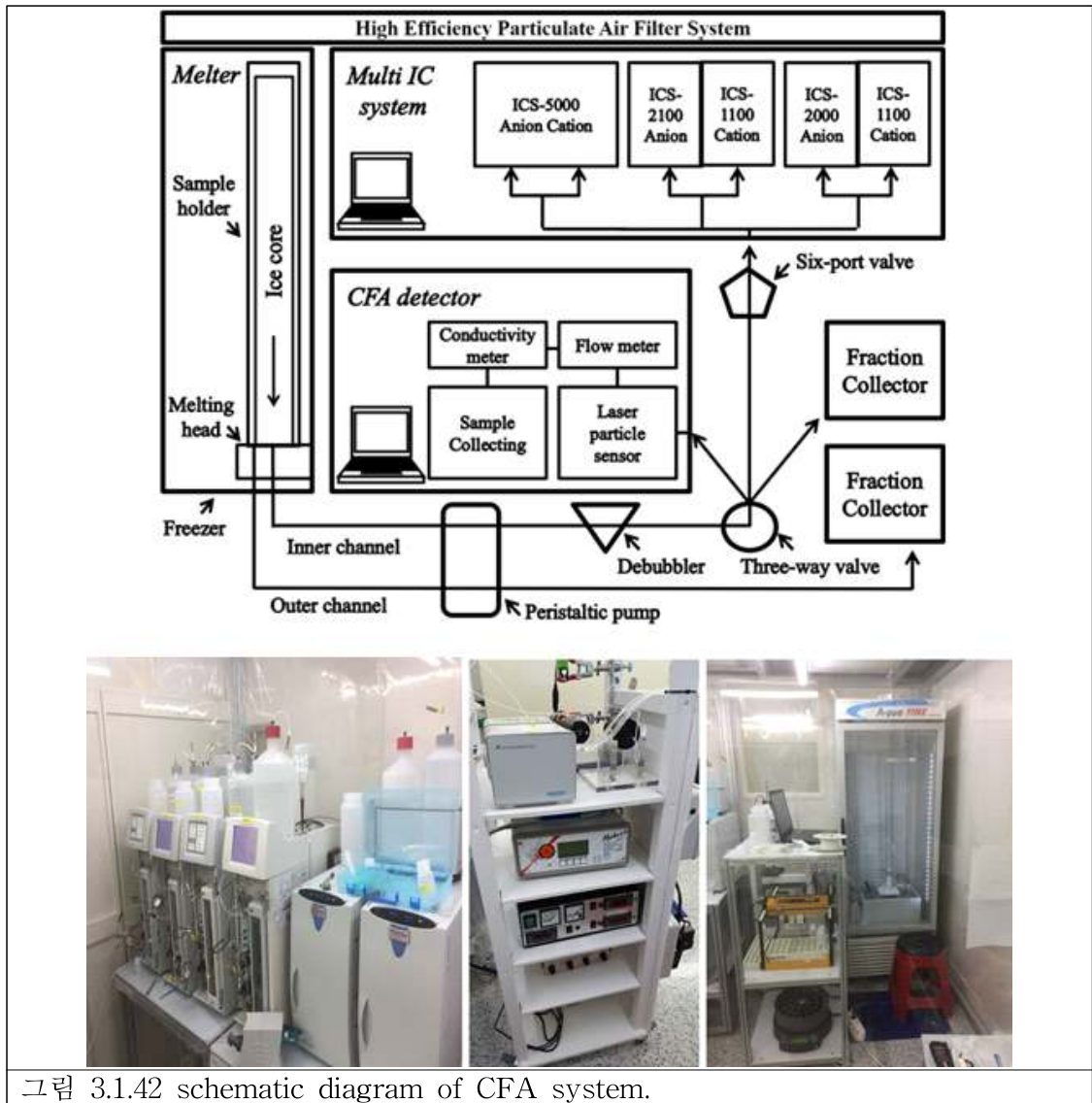


그림 3.1.42 schematic diagram of CFA system.

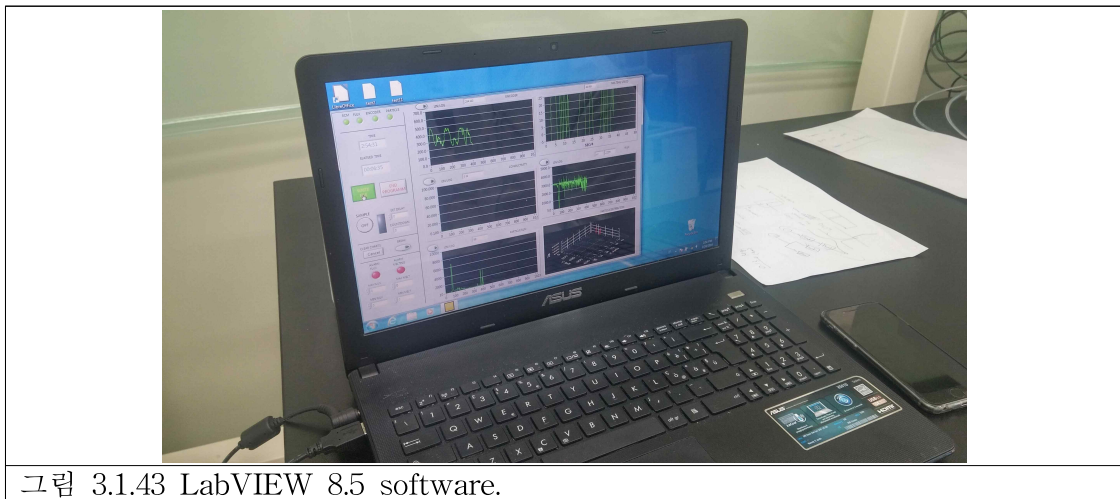
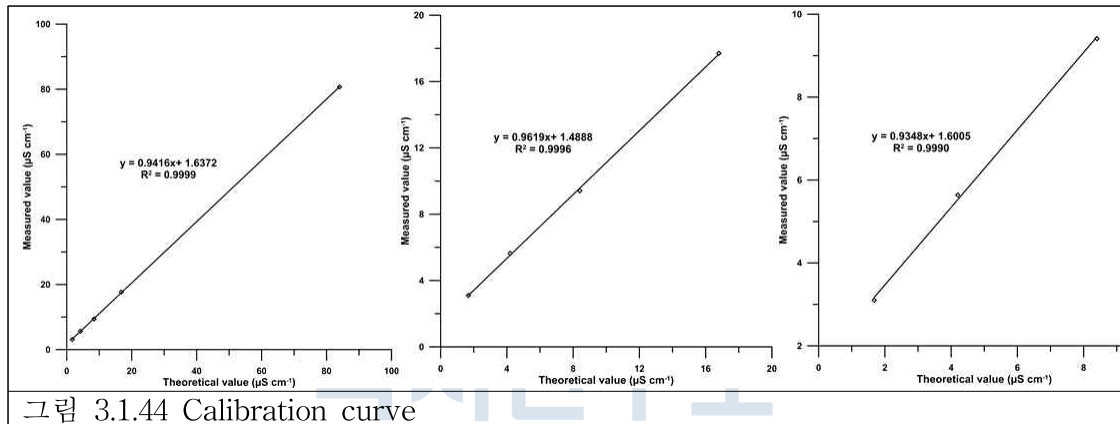


그림 3.1.43 LabVIEW 8.5 software.

② 용융액의 전기 전도도 측정

용융액의 전기 전도도 측정을 위해 on line 전기 전도도 측정기 (Conductivity meter 3082 with micro flow cell, Amber Science)를 사용하였다. 전기 전도도 측정기는 표준용액 ($84\mu\text{S cm}^{-1}$ conductivity standard, Mettler Toledo)을 통해 보정하여 사용하였다. 실험 전 초순수 증류수를 이용하여 세척하였으며, 용융 시스템 전체를 통과한 초순수의 바탕시료 레벨은 약 $0.7\ \mu\text{S cm}^{-1}$ 이며, 전기 전도도 미터의 기기 블랭크는 약 $0.4\ \mu\text{S cm}^{-1}$ 이다. 매 실험 전 표준용액은 5, 10, 20, 50배로 초순수와 희석하여 측정하였다. R^2 값은 0.99 이상을 유지하였으며, 이상 값을 나타낼 시에 표준용액을 다시 제조하여 재측정하였다. 보정은 실험 후 측정된 전기 전도도의 최대 값에 따라 검량선 안에서 보정될 수 있도록 하였다 (그림 3.1.44).



③ 용융액의 입자 측정

레이저 입자 검출기는 액상으로 흐르는 튜브에 670 nm의 파장의 레이저 빔을 이용하여 입자가 검출 영역을 통과 할 때 투과된 광은 음영 및 산란에 의해 감소되어 포토 다이오드 검출로 측정이 된다 (그림 10). 투과 된 광은 음의 피크를 나타내며, 이 피크는 32개의 채널로 분류되어 계산되어 진다. 32개의 채널은 적절한 크기 간격으로 조정하여 진행하였다. 레이저 입자 검출기는 전기 임피던스를 측정하는 Coulter Counter 장비에 비해 전기 노이즈에 훨씬 덜 민감하다. 또한, Coulter Counter는 Chisel 방법으로 얻어지는 깊이 해상도가 수 cm로 제한적인 반면에 레이저 입자 검출기는 연속흐름분석법에서 약 3 mm의 깊이 해상도의 고해상도 자료를 얻을 수 있는 장점이 있다 (Bigler et al., 2001). 레이저 입자 검출기는 0.8 μm 부터 100 μm 까지 32개의 채널로 설정하였으며, 1, 2, 4, 6, 10 μm 의 폴리스티렌 비드 표준용액(LS-Series, BS-Partikel GmbH)을 이용하여 각 사이즈별로 측정하여 기기의 측정 범위를 조정하였다 (그림 11). 추후 좀 더 명확한 보정을 위해 전기 전도도를 빠져나온 용융액을 이용하여 Coulter Counter 측정 결과와 같은 해상도로 비교할 필요성이 있다.

KOPRI
극지연구소

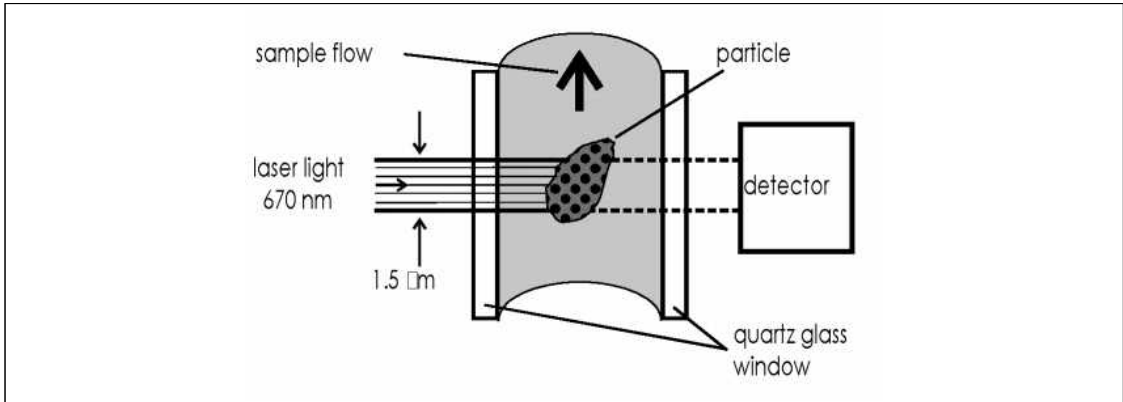


그림 3.1.45 Schematic diagram of the measurement principle of a LDS sensor.

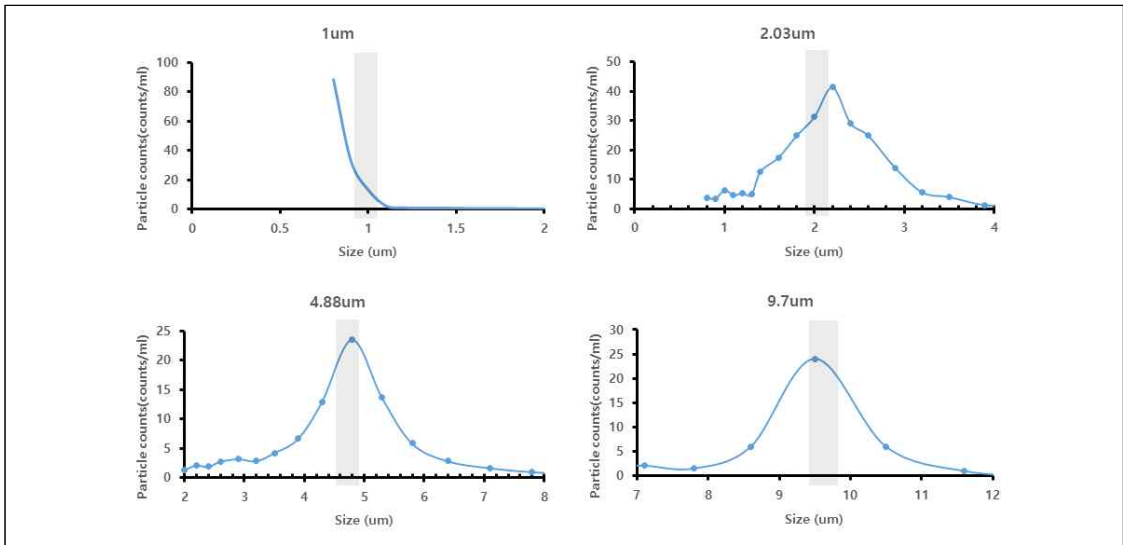


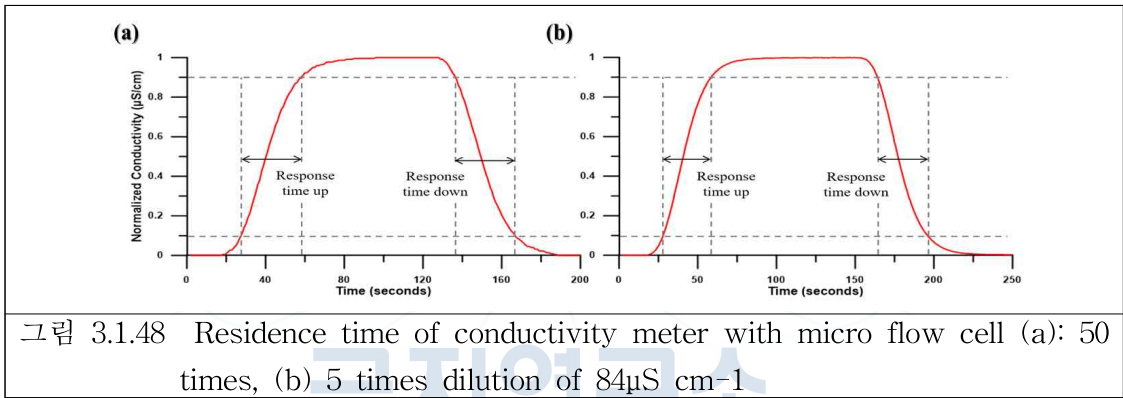
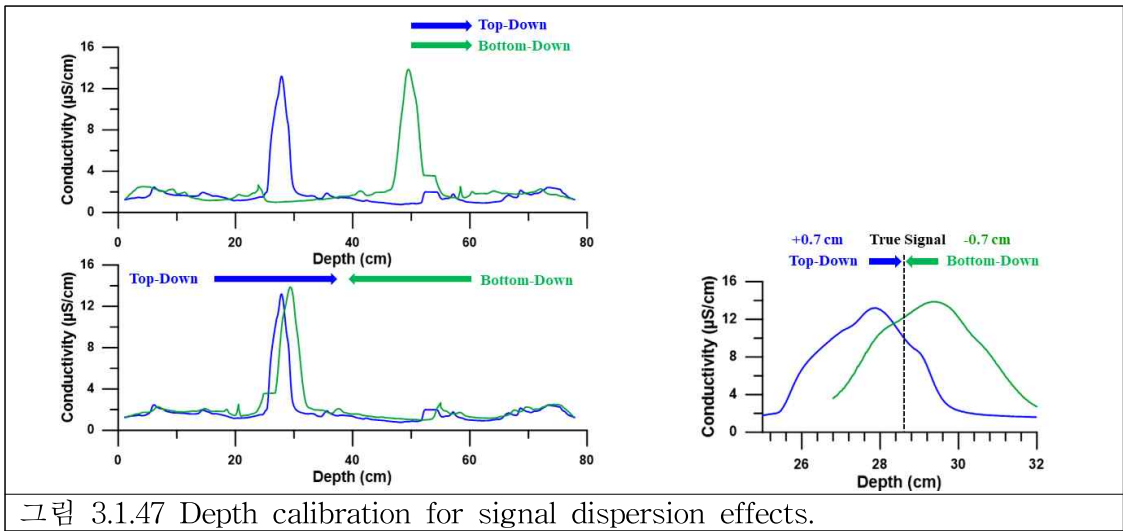
그림 3.1.46 1 μm Polystyrene bead standard solution measurement results.

(다) 연구 결과

① 연속흐름분석법의 깊이 보정과 자료 평균

연속흐름분석법은 고체 상태인 코어가 용융장치에 의해 녹으면서 액체 상태로 변하고 이를 연속적으로 측정하는 방식이다. 이 때 고체 상태일 때의 깊이 신호는 액체 상태의 깊이 신호와 일치하지 않는다. 또한, 용융면을 통해 나온 용융액은 Debubbler를 거치기 전까지 공기방울들에 의해 액체의 혼합을 억제해주지만 Debubbler를 통과하면서 서로 다른 깊이의 시료가 혼합된다. 고체 상태의 깊이와 액체 상태의 깊이를 일치시키기 위해 동일한 코어를 이용하여 상부 방향(Top-Down)과 하부 방향(Bottom-Down)으로 멜팅을 진행하였다. 좁은 관을 통해서 나오는 시료는 약 ± 0.7 cm의 오차가 발생하였으며, 모든 실험 진행은 상부 방향으로 진행하기 때문에 $+0.7$ cm의 깊이 보정을 하였다 (그림 3.1.48). 또한, 전기 전도도 미터의 micro flow cell의 정확성을 위해 각 농도에 해당하는 표준용액을 주입하고 농도에 도달하는 값까지의 시간을 측정하였다. 모든 농도 범위에서 해당 값의 10% 값에서 90% 값까지 이르는 시간이 약 30초를 나타냈다 (그림 3.1.47). 전기 전도도 값들은 매초 측정되며, 용융액의 확산과 검출기 셀의 반응 시간을 고려하여 깊이 해상도는 0.7 cm의 깊이 해상도로 결정하였다.

극지연구소



② 측정결과

㉠ 개요

총 170 m의 스틱스 빙하 코어 중 현재까지 9 m부터 100.4 m 구간까지의 시료를 연속흐름분석법을 통해 분석하였다 (그림 14-15). 용융액의 확산과 검출기 셀의 반응 속도를 고려하여 깊이 해상도는 0.7 cm를 보였으며, 용융속도를 고려하여 약 30 초 데이터들을 평균하여 데이터를 획득하였다. 전기 전도도 값은 평균 $2.14 \mu\text{S cm}^{-1}$ 값을 보이며, 75.2 m 구간에서 최대 $44.1 \mu\text{S cm}^{-1}$ 값을 나타낸다. 약 20 m부터 22 m까지 연속흐름분석법을 통해 얻은 고해상도 전기 전도도 자료는 FIC 시스템으로 얻어낸 이온성분들로 계산된 전기 전도도와 비교적 잘 일치하였다 (그림 3.1.51).

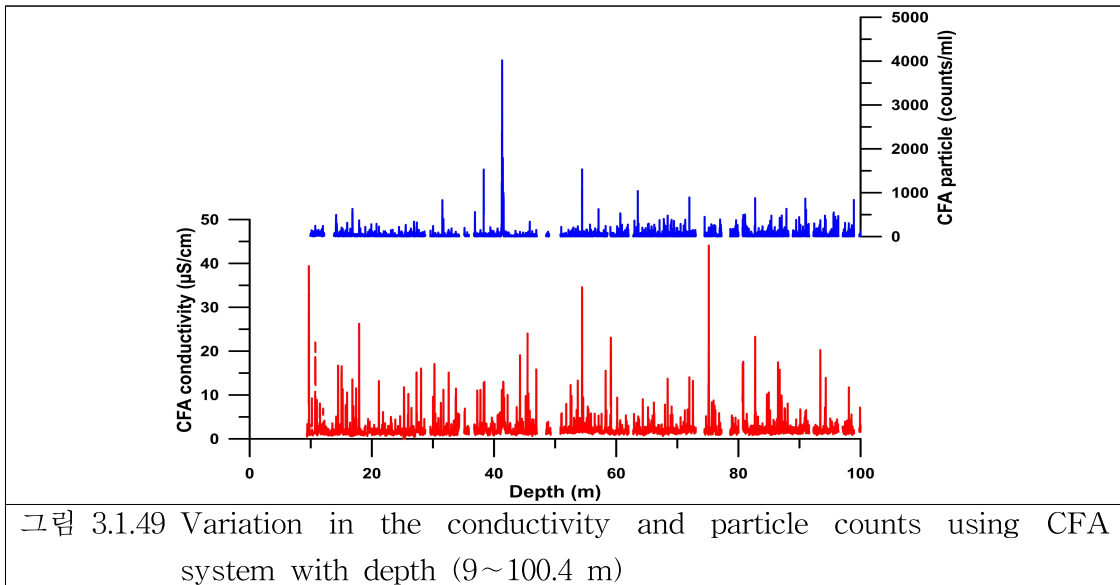


그림 3.1.49 Variation in the conductivity and particle counts using CFA system with depth (9~100.4 m)

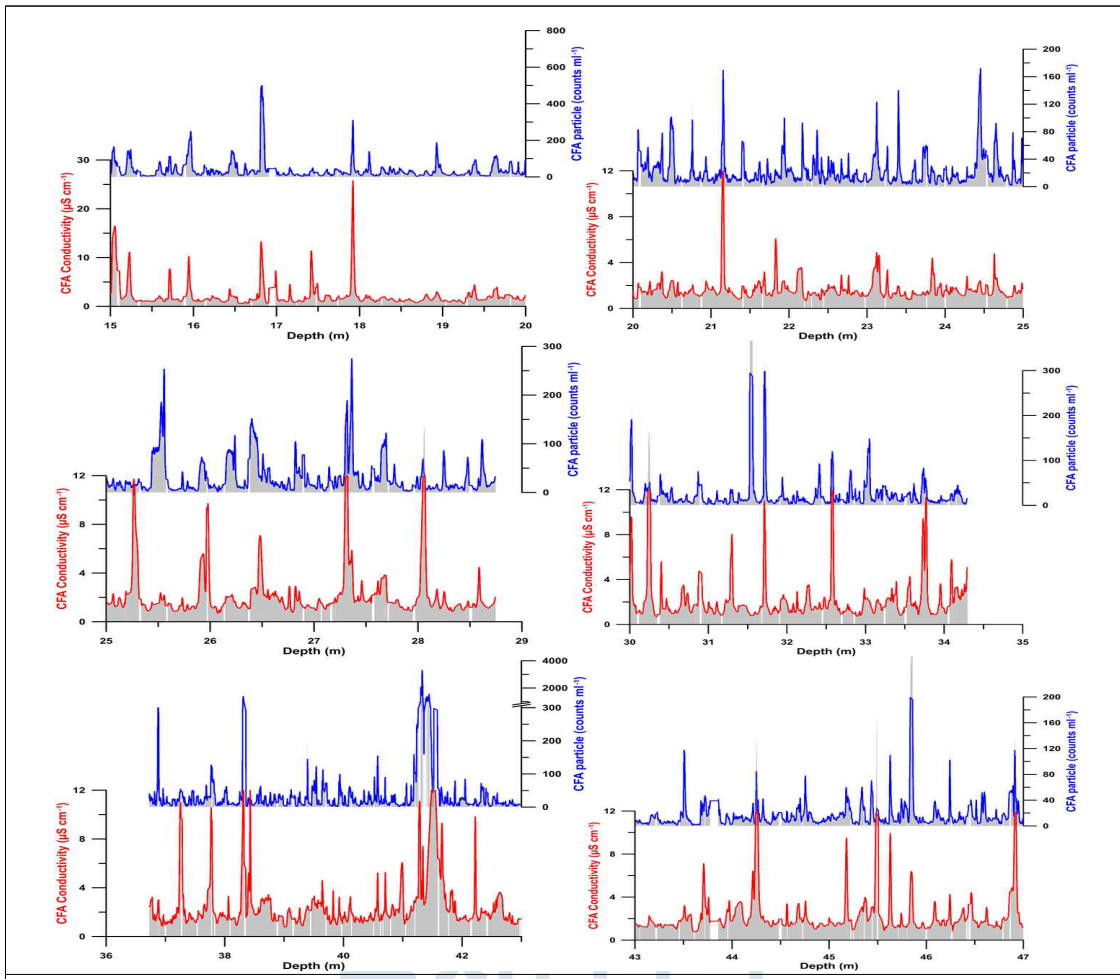
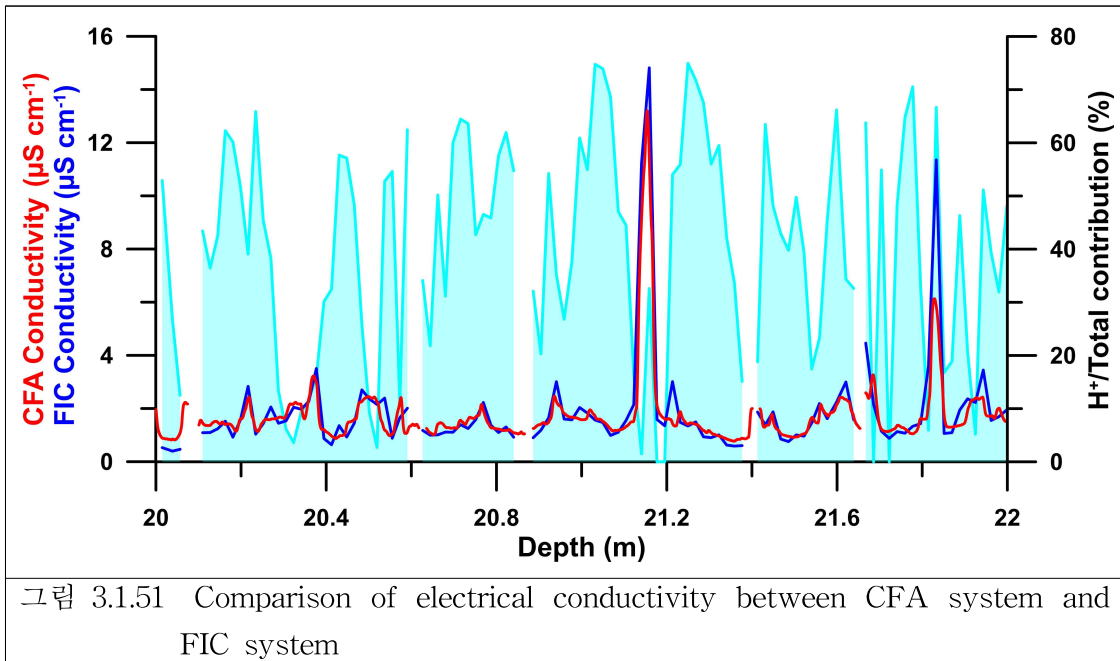
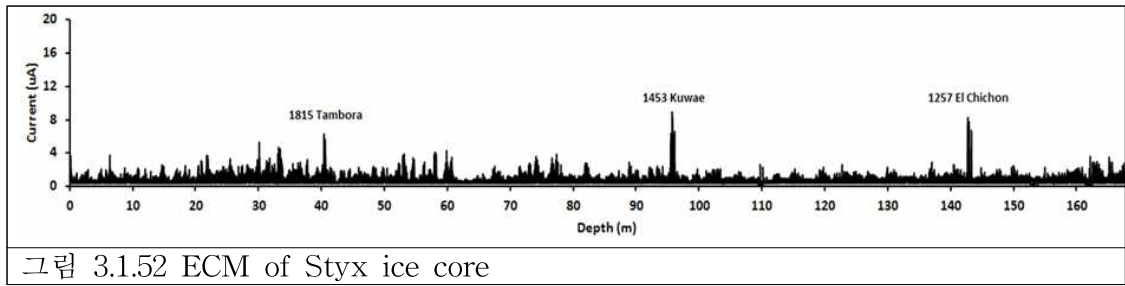


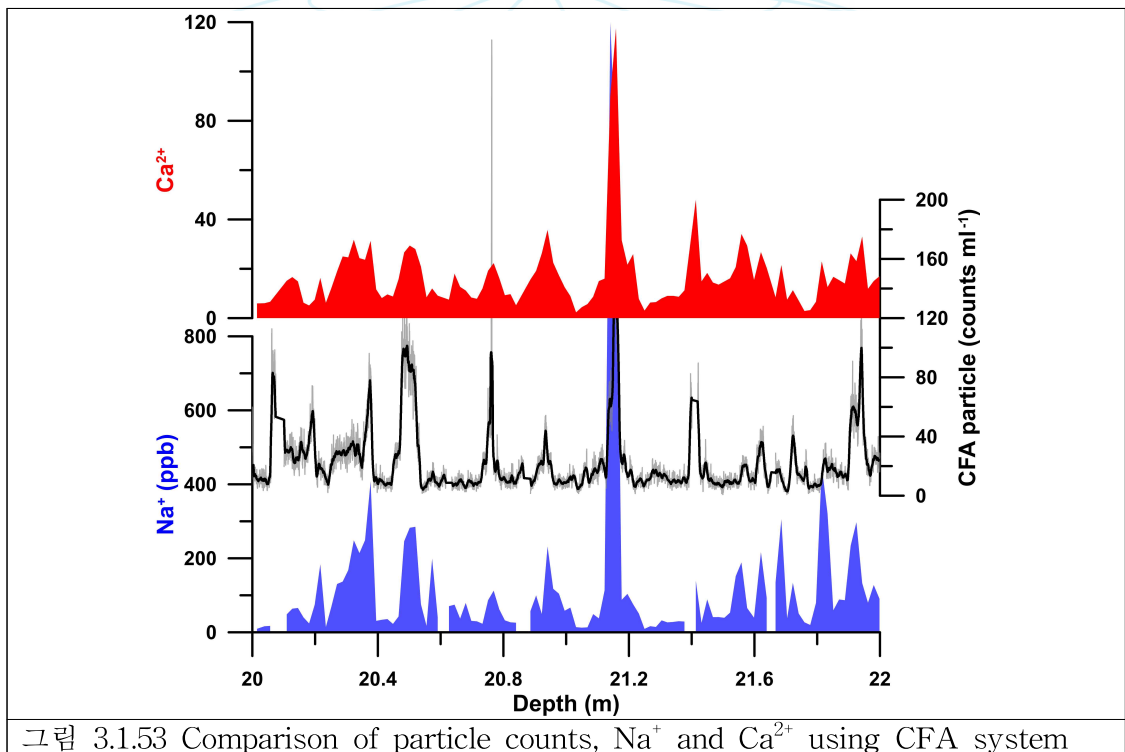
그림 3.1.50 High-resolution conductivity and particle counts record using CFA system



반면, 비교적 화산활동의 영향이 잘 보이는 비파괴 방식의 전기 전도도와 다른 양상을 보인다. 비파괴 방식의 전기 전도도는 열음의 수소이온농도 ($[H^+]$)에 비례하는 것으로 알려져 있기 때문에 상대적인 산성도 변동을 측정할 수 있다. 빙하 코어의 산성도를 증가시키는 대표적인 물질로는 화산활동에 의하여 대기로 방출된 H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HF 등이 있으며, 화산활동의 영향은 일반적으로 피크형태로 나타난다 (그림 3.1.52). 이와 반대로 연속흐름분석법에 의해 측정되는 전기 전도도 값은 용융을 통해 액체로 측정하기 때문에 물에 용해된 이온들의 세기를 측정하기 때문에 용액의 이온농도를 지시한다. 그렇기 때문에 온전히 빙하코어의 산성도와 비례하지 않으며, 비파괴 방식의 전기 전도도와 비교하는 것은 다소 어려움이 있다. 그럼에도 불구하고 비파괴 방식의 전기 전도도에서 피크로 나타난 41.5 m 구간은 연속흐름분석법의 전기 전도도 피크와 일치하게 나오지만 다른 값들에 비해 상대적으로 낮은 $13 \mu S cm^{-1}$ 값을 보이며, 다른 값들에 비해 명확한 화산활동의 피크로 보기에 어려움이 있다. 이러한 값을 나타내는 이유는 수소이온농도의 기여도를 확인해 보면 알 수 있다. 높은 전기 전도도 값을 나타내는 약 21.2 m 구간에서 수소이온농도의 기여도는 약 30%의 낮은 값을 확인 할 수 있었다. 이는 전기 전도도의 값을 높이는 원인이 수소이온농도의 영향이 아니라 다른 이온성분들 영향이라고 볼 수 있다. Styx 빙하 코어의 경우 해안가에 위치해 있기 때문에 해염기원 성분들의 영향을 많이 받았을 것으로 판단되며, 추후 이온성분들을 확인해 볼 필요성이 있다.



먼지 입자는 평균적으로 mL 당 34개의 값을 보이며, 41.4 m 구간에서 mL 당 4019개 이상의 가장 높은 값을 나타낸다. 해염 에어로졸 기원인 $ss\text{-Na}^+$, $ss\text{-Ca}^{2+}$ 과 지각기원 에어로졸 기원인 $nss\text{-Ca}^{2+}$ 은 불용성 먼지 입자와 빙하기에 높은 상관관계를 보이는 반면 간빙기에는 해염기원의 높은 Ca^{2+} 으로 인해서 $nss\text{-Ca}^{2+}$ 가 낮아지기 때문에 낮은 상관관계를 나타낸다고 보고된 바 있다 (Lambert et al., 2011). 그렇기 때문에 Na^+ , Ca^+ 와 $nss\text{-Ca}^{2+}$ 은 불용성 먼지 입자 개수와 비슷한 거동을 나타내긴 하지만 모든 구간에서 일치하지는 않는다 (그림 3.1.52-53). 이는 추후 이온성분들을 이용하여 불용성 먼지 입자와 이온성분 간의 상관관계를 확인해볼 필요성이 있다.



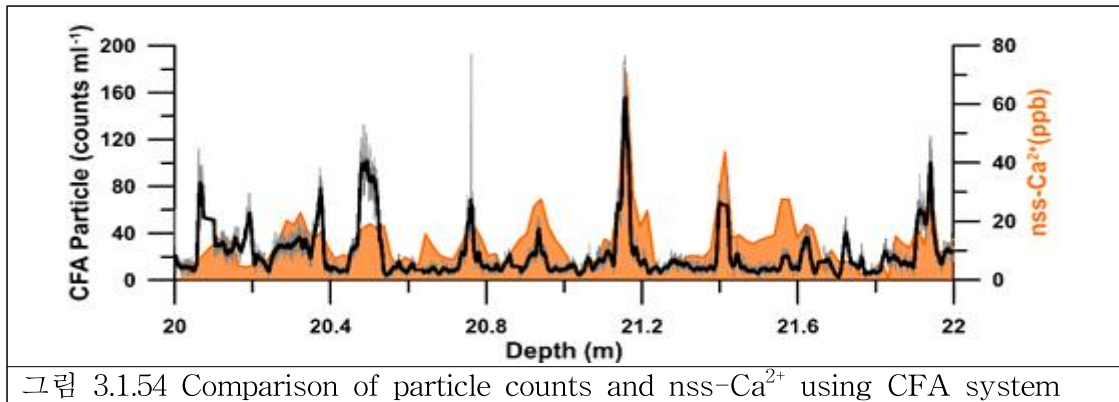


그림 3.154 Comparison of particle counts and nss-Ca²⁺ using CFA system

㉔ 계절 특성

연속흐름분석법의 계절성을 확인하기 위해 일부 구간에 대하여 물 안정동위원소 비와 비교하였다. 빙하코어의 $\delta^{18}\text{O}$ 는 여름철 강설에서 높은 값과 겨울철 강설에서 낮은 값을 보인다. 20 m에서 22 m 구간의 $\delta^{18}\text{O}$ 변동을 보았을 때 총 3개의 여름 구간이 나타난다. 그러나 수분의 기원 변화를 나타내는 프록시인 Deuterium excess 값과 여름철 피크로 볼 수 있는 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 값은 더 많은 여름철 구간을 나타낸다. 연속흐름분석법을 이용한 먼지 입자 개수는 ml 당 20개의 값에서 최대 ml 당 160 개까지 변동을 보이며 비교적 겨울철에 피크를 나타낸다 (그림 3.155). 이는 물 안정동위원소 비가 명확하지 않은 구간들에 대한 연대측정을 보다 정확하게 해줄 수 있는 자료로 활용할 수 있음을 시사한다. 반면에, 남극대륙 주변의 해빙이 소멸하는 봄철과 여름철에 식물성플랑크톤에 의해 증가하는 DMS의 대기 산화반응을 거친 H_2SO_4 는 강설의 산성도를 증가시킨다고 보고된 바 있다 (Kettle and Andreae, 2000). 그러나 연속흐름분석법을 이용한 전기 전도도 값의 경우 해당 구간에서 특별한 계절성을 나타내지 않는다.

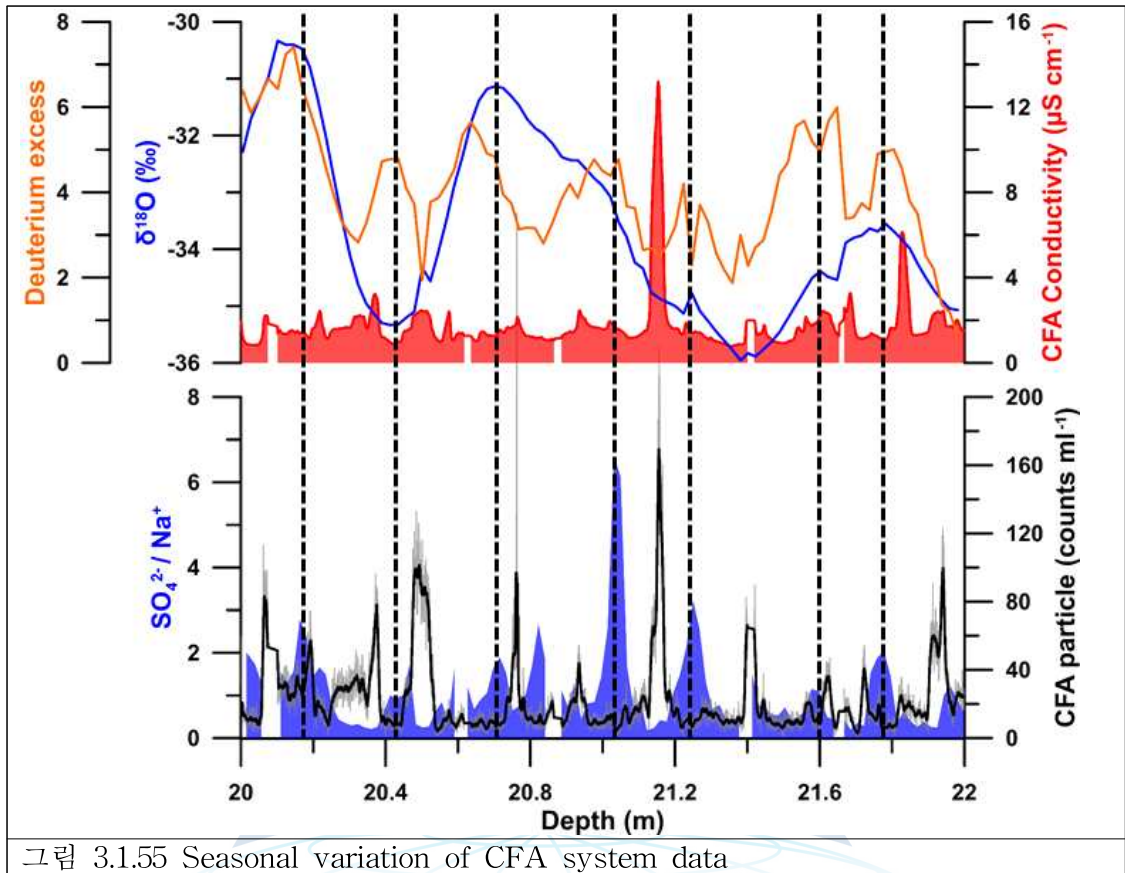


그림 3.1.55 Seasonal variation of CFA system data

㉔ 사례 분석

약 41.4 m 구간에서 ml당 4019개 이상의 가장 높은 값을 나타낸다. 이 구간은 편 압축 모델의 결과와 비파괴 방식의 전기 전도도 값으로 봤을 때, 1815년 폭발한 Tambora 화산으로 예상되는 지점이다. 이 외에도 화산활동에 의해 증가되는 F⁻ 성분의 경우 120 ppb 수준 가장 높은 값을 보인다.

그림 20은 화산활동 피크와 일반적으로 나타난 계절성 피크의 입자 분포를 비교해보면 화산활동 피크에서 큰 입자가 더 많은 비율을 차지하고 있음을 보여주고 있다. 일반적으로 작은 입자에 비해 큰 입자는 대기 체류시간이 현저하게 짧은 것으로 알려져 있다 (McConnell et al., 2006). 이와 같은 입자 분포도를 보았을 때 Tambora 화산 활동에 의한 영향이 아닌 인근 지역의 화산 활동에 의한 결과로 보인다. Styx 지역은 주변에 Erebus, Melbourne, Rittman, Pleiades 등 다양한 화산들이 존재하며, 연속흐름분석법의 전기 전도도가 상대적으로 높은 값들을 나타내는 원인일 수도 있다. 이 구간에 대해서는 추후 미량원소 분석을 통해 기원지 추적 연구가 필요하다고 사료된다.

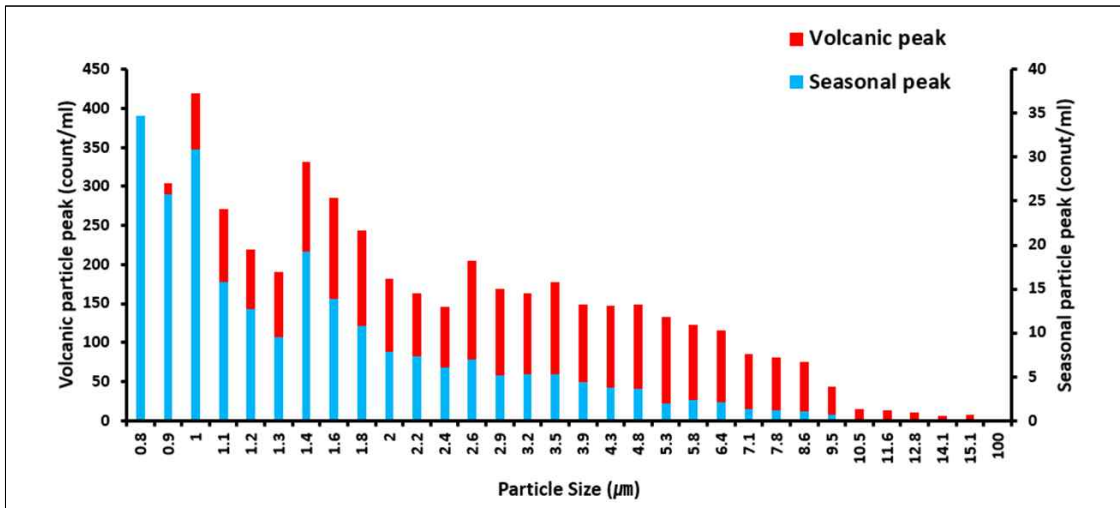


그림 3.1.56 Comparison of particle distribution between volcanic peaks and seasonal peaks in 41.4 m section.

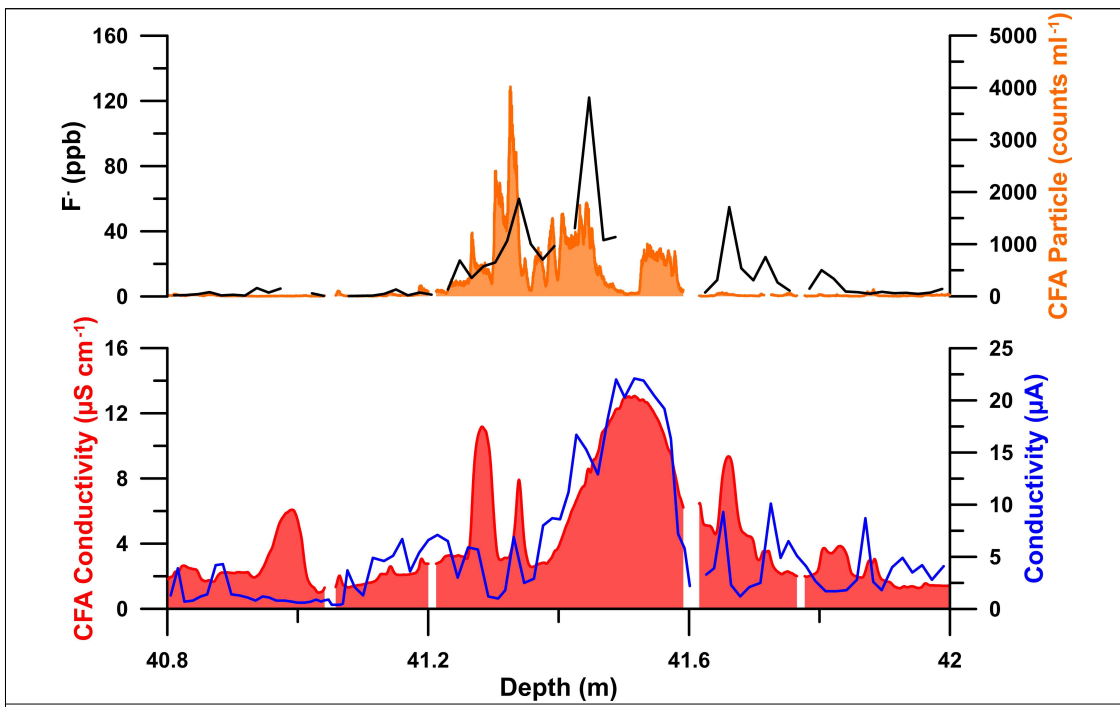


그림 3.1.57 Variation in particle counts, electrical conductivity and F- concentration in the 41.4 m section.

(라) 요약 및 결론

Styx 빙하 고해상도 먼지 및 용융액 전기전도도 측정을 위해 밀도가 0.76 g cm^{-3} 미만인 편코어 시료에 대해서는 니켈로 제작한 편코어 용융면, 0.76 g cm^{-3} 이상인 시료에 대해서는 Cu-based FEP 코팅 용융면을 사용하였다. 평균적으로 약 1.36 cm min^{-1} 용융속도를 얻어냈으며, 밀도 증가에 따른 용융속도 변화는 미비하였다. 오염된 외부의 시료와 오염되지 않은 내부의 용융액(평균 약 3.0 mL min^{-1})을 분리 포집하여 총 170 m의 Styx 빙하 코어 중 9 m 부터 100.4 m 구간까지의 시료를 연속흐름분석법을 통해 분석하였다.

연속흐름분석법의 깊이 해상도는 용융액의 확산과 검출기 셀의 반응 속도를 고려하여 0.7 cm 설정하였으며, 고해상도 레이저 입자 검출기와 전기 전도도미터 데이터를 1초에 한 개씩 생산하여 0.7 cm로 평균하였다. 전기 전도도 값은 평균 $2.14 \mu\text{S cm}^{-1}$ 값을 보이며, 75.2 m 구간에서 최대 $44.1 \mu\text{S cm}^{-1}$ 값을 나타냈다. 먼지 입자는 평균적으로 mL 당 34개의 값을 보이며, 41.4 m 구간에서 mL 당 4019개 이상의 가장 높은 값을 나타낸다. 고해상도 먼지 입자 데이터는 대표적인 지각기원인 nss- Ca^{2+} 와 비슷한 거동을 나타냈으며, 비교적 겨울철에 높은 값을 보이므로 정확한 연대측정을 위한 자료로 활용될 수 있음을 시사한다. 편압축모델링 결과 1815년 Tambora 화산으로 예상되는 41.4 m 구간에서 입자의 개수와 입자의 분포도를 확인해 봤을 때 장거리 수송에 의한 결과로 보기에 다소 무리가 있는 것으로 나타나 정확한 화산 기록복원을 위해서는 기원지 추적과 같은 추가 연구가 필요하다.

(2) 빙하코어 용융장치와 결합된 on line IC 분석법 개발

(가) 배경 및 목적

극지방의 빙하 코어는 과거 퇴적될 당시의 대기 상태와 관련된 화학 성분이 Wet deposition과 Dry deposition을 통해 침적되어 형성되기 때문에 과거 대기 환경 조사를 위한 가장 신뢰할 수 있는 자연물질 중 하나이다. 또한 빙하 코어는 인류 활동의 영향이 적게 나타나 과거 기후 및 환경 상태 그대로를 보존할 수 있으며, 해양퇴적물, 나무 나이테 그리고 석순 등의 다른 물질보다 고해상도의 화학적 기록을 제공할 수 있다(Jouzel and Masson-Delmote 2010).

남극 빙하 코어의 이온 성분은 주로 남극 대륙을 둘러싼 해양지역과 부분적으로 대륙성분의 장거리 수송에서 비롯된다고 알려져 있다. 그 결과 이온의 농도 변화는 남빙양과 같은 기원지의 공간적 변화나 빙원 지역으로의 대기 운반 메커니즘과 밀접한 관련이 있다. 예를 들어, 나트륨 이온(Na^+)과 같은 해염종의 기록은 해빙과 대기 순환의 변화를 복원하는 데 사용되고 있다. 생물학적 유황 화합물(예: 메탄술폰산($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 이후 MSA))은 일차 생산성, 해빙 지역 및 기상 조건의 프록시로 알려져 있다. 비해염기원 황산염(nss-SO_4^{2-})과 불소(F^-)는 화산 폭발 신호 조사를 위한 중요한 구성요소다(Dansgaard 1964, Delmas 1992, Legrand and Mayewski 1997, Abram et al. 2013, Severi et al. 2014).

이온 크로마토그래피(Ion chromatography; IC) 시스템과 연속 흐름 분석(Continuous flow analysis; CFA) 시스템은 빙하 코어에서 이온 성분들을 측정하는데 널리 사용되어 왔다. IC 시스템은 빙하 코어에서 용해된 샘플에서 대부분의 이온을 결정하기 위한 효과적인 방법으로 간주되어 왔다(Haddad et al. 2008, Sanz Rodriguez et al. 2015a). IC 시스템은 작동법이 간단하고 빙하 코어의 이온 성분을 측정하기에 Sensitivity가 충분히 낮다는 장점을 가지고 있다. 단, 빙하 코어의 오염물질 제거 및 서브코어 샘플링을 위해 복잡하고 시간이 많이 소요되는 청정 방법을 사용해야 한다는 단점이 있다. CFA 시스템은 적설량이 매우 낮은 빙하에서 시추된 빙하 코어에서 1 cm 이하의 고해상도 데이터를 획득하기 위해 개발되었다(Sigg et al. 1994). 빙하 코어 멜터와 결합된 CFA 시스템은 비교적 단순한 빙하 코어 전처리 작업이 필요하지만, 제한된 화학 성분(Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , NO_3^- 등)만을 빙하 코어에서 측정할 수 있었다. 효과적인 샘플 준비를 이용하며

빙하 코어에서 대부분의 이온을 측정하기 위하여, 빙하 코어 멜터와 결합한 On-line IC 시스템(IC-melter)이 2000년부터 개발되었다(Udisti et al. 2000, Traversi et al. 2002). 특히 고속 이온 크로마토그래피(Fast ion chromatography; FIC) 시스템 또는 멜터에 연결된 다중 IC 시스템을 이용해 고해상도 이온 데이터를 성공적으로 획득하였다(Huber et al. 2001, Cole-dai et al. 2006, Severi et al. 2015). 또한, On-line IC 시스템으로 직접 분석되지는 않지만, 오토샘플러를 이용하여 멜터를 통해 얻어진 빙하 코어 용융액을 고해상도로 샘플링한 후 표준 IC 시스템으로 이온 분석을 하는 방법 역시 연구 목표에 따라 IC-melter법의 대체 방법으로 사용되어 왔다(Osterberg et al. 2006, Morganti et al. 2007, Hong et al. 2015).

남극의 빅토리아랜드는 로스해, 폴리냐(예: 로스해 폴리냐, 맥머도 사운드, 테라노바 만 폴리냐), 화산(예: 에레버스산, 리트만산, 멜버른산)과 중력풍이 만연한 남극 횡단 산맥의 빙하의 영향을 받는 서로스해 지역에 위치해 있다. 남극 횡단 산맥의 산악 지역은 로스해와 빅토리아랜드의 빙하에 쌓인 먼지의 주요 공급원이 될 수 있다. 대규모 대기 순환(예: 남극 진동(Southern Annular Mode; SAM), 엘니뇨 남방진동(El Nino Southern Oscillation; ENSO) 그리고 아문센해 저기압(Amundsen Sea Low; ASL))도 로스해의 해양 및 대기 환경에 영향을 미친다(Becagli et al. 2009, Coggins and McDonald 2015). 빅토리아랜드의 빙하 코어를 이용하여 과거 이 지역의 환경 변화(해빙지역, 일차생산성, 화산활동, 기상조건 등)를 재구성하기 위해서는 CH_3SO_3^- , F^- , 비해염성 Ca^{2+} (nss- Ca^{2+}) 그리고 해염 기원 화학종과 같은 이온 성분들의 농도 변화를 조사할 필요가 있다. 특히 F^- 는 남극 대륙의 화산 기록과 지구 화산 폭발의 복원에 도움을 줄 수 있을 것으로 예상된다(Severi et al. 2014).

고해상도 이온 데이터는 빙하 코어의 정확한 연대 측정을 가능하게 하고 짧은 기간에 걸쳐 발생한 환경 변화에 대한 유용한 정보(예: 8~10월간의 최대 해빙 면적의 추세, 빅토리아랜드의 지역 화산에서 발생하는 불규칙한 가스 방출 등)를 얻기 위해 중요하다. 빅토리아랜드와 같이 여러 방출원이 이온의 농도 변형에 영향을 미칠 수 있는 경우(예: 생물학적 방출, 해염 방출, 화산 폭발 및 대륙 분진의 영향) 이온의 고해상도 기록이 이러한 복잡한 현상을 이해하는 데 도움이 될 수 있다.

본 연구에서는 이전 연구에서 보고된 IC-melter의 장점을 바탕으로, 남극 편 코어에서 고해상도 이온 성분 기록을 얻을 수 있도록 자체 제작한 편 코어 멜터(Hong et al. 2018)를 결합한 개선된 IC 시스템을 구축하였으며, 특히 최초로 고해상도 F^- 와 $CH_3SO_3^-$ 성분을 동시 검출하였다. IC-melter법은 스틱스 빙원(73°51'S, 163°41'E; 해수면 고도 1623 m; -30.5°C 평균 연간 온도; ~130 kg m⁻² 연간 적설량)에서 210.5 m 깊이로 시추된 Styx 빙하 코어(Styx-M 코어로 명명; 깊이 구간: 9.94-47.02m)에 적용되었다.

(나) 실험 방법

① 이온크로마토그래피 시스템과 시약

편 코어 멜터와 결합된 Thermo Scientific Dionex사의 다섯 가지 IC 기기(ICS 5000, ICS-2100, ICS-2000 및 두 개의 ICS-1100)를 사용하여 음이온(F^- , $CH_3SO_3^-$, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})과 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})을 분석하였다.

IC 세트의 분석 조건은 표 3.1.9에 자세히 설명되어 있다. Thermo Scientific Dionex IonPac AS15-5 μm (3 × 150 mm) 분석 컬럼과 AERS-500 2 mm 서프레서는 각 음이온 분석용 IC 기기에 장착되었다. 음이온 분석을 위한 5-min isocratic elution 방법은 용리액 생성 카트리지(EGC-III KOH, Thermo Scientific Dionex)에서 생성되는 수산화칼륨(KOH) 용리액을 사용하여 적용했다. 각 양이온 분석용 IC 기기에는 Thermo Scientific Dionex IonPac CS12A-5 μm (3 × 150 mm) 분석 컬럼과 CERS-500 2 mm 서프레서가 장착되었다. MSA EGC(EGC-III MSA, Thermo Scientific Dionex)에서 생성된 MSA 용리액을 사용한 ICS-5000 시스템과 Sigma-aldrich사에서 구입한 MSA 시약을 이용하여 만든 MSA 용리액을 사용한 2개의 ICS-1100 시스템에 대해서는 4-min isocratic elution 방법을 사용했다.

ICS 5000 시스템의 Chromeleon 프로그램(버전 7)은 6개의 IC 검출기와 6-port 선택 밸브(Rheodyne)를 결합하는 데 활용되었다. 이를 통해 다중 IC 시스템의 다양한 부분을 제어하고, 데이터 수집 및 피크 통합도 수행한다. 특히, 다중 IC 시스템의 6-port 선택 밸브와 주입 포트의 주입 및 로딩 모드는 프로그래밍 된 시간표에 따라 주기적으로 변경되었다.

Merck Millipore Milli-Q(MQ) 정수 시스템에서 생산된 3차 증류수(DW)는 용리액 및 표준 용액을 준비하기 위해 사용했고, 시그마-알드리치로부터 구입한

고순도(99% 이상) 화학적 시약로부터 제조한 표준원액($\sim 1000 \text{ mg L}^{-1}$)을 희석하여 칼리브레이션용 혼합 표준용액을 제조하였다. 편 코어 분석 시 표준용액에 들어있는 화학적 성분들을 분석하기 위하여, 매주 표준용액을 Switching valve에 직접 주입하였다. 표준 용액과 DW의 음이온과 양이온 크로마토그램은 그림 3.1.58에 제시되어 있다.

표 3.1.9 Instrumental conditions of our multi IC system.

	Anion analysis			Cation analysis		
System	ICS-5000	ICS-2100	ICS-2000	ICS-5000	ICS-1100	ICS-1100
Software	Chromeleon 7			Chromeleon 7		
Column	IonPac AS15-5 μm (3 \times 150 mm)			IonPac CS12A-5 μm (3 \times 150 mm)		
Eluent	41 mM KOH	40 mM KOH	50 mM KOH	36 mM MSA		
Suppressor	AERS-500 2 mm			CERS-500 2 mm		
Flow Rate (mL min ⁻¹)	0.89	0.89	1.0	0.6	0.6	0.57
Suppressor Current (mA)	91	89	124	64	64	61
Background Pressure (psi)	2220	2160	2340	2040	1880	1840
Background Conductivity (μS)	0.320	0.110	0.120	0.280	0.570	0.380
Injection Volume	300 μL per each injection			300 μL per each injection		

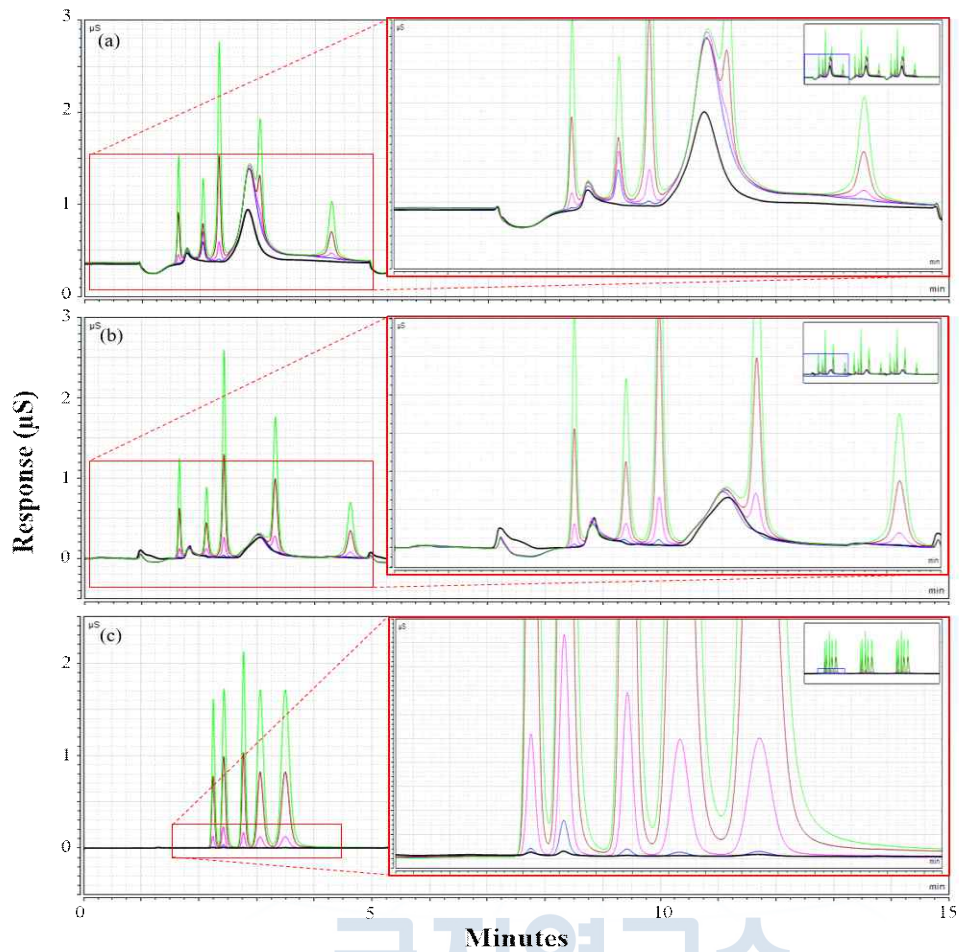


그림 3.158 Chromatograms of a deionized water (black line) and standard solutions of a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ (F^-) and $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ (CH_3SO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) (blue line), a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (F^-) and $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (CH_3SO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) (pink line), a $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (F^-) and $25 \mu\text{g L}^{-1}$ (CH_3SO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) (brown line) and a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (F^-) and $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (CH_3SO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) (light green line) (a) without CRD and (b) with CRD. (c) Chromatograms of a deionized water (black line) and standard solutions of a $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Na^+), $0.25 \mu\text{g L}^{-1}$ (NH_4^+ , Mg^{2+}) and $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ (K^+ , Ca^{2+}) (blue line), a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Na^+), $2.5 \mu\text{g L}^{-1}$ (NH_4^+ , Mg^{2+}) and $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (K^+ , Ca^{2+}) (pink line), a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Na^+), $12.5 \mu\text{g L}^{-1}$ (NH_4^+ , Mg^{2+}) and $25 \mu\text{g L}^{-1}$ (K^+ , Ca^{2+}) (brown line) and a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (Na^+), $25 \mu\text{g L}^{-1}$ (NH_4^+ , Mg^{2+}) and $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (K^+ , Ca^{2+}) (light green line).

② 시료 용융과 IC-melter 작동법

편 코어 샘플을 녹이기 전 준비 과정으로 약 3.2×3.2 cm 코어 스틱을 실린더 모양의 편 코어(직경 ~ 10 cm)을 톱질하여 얻어낸 후 실험실 대기 오염 가능성을 최소화하기 위해 High Efficiency Particulate Air(HEPA) filter system Clean booth(ISO 5)로 운반하였다. Clean booth 내부의 먼지 입자 수는 입자 계수기(GT-521S, Met One Instruments)를 사용해 정기적으로 검출하여 청결도를 조사 및 유지하였다. 편 코어 스틱의 각 끝의 약 0.6 cm는 미리 닦은 세라믹 칼(Kyocera)로 제거하였다. 사전 세척된 Jar에 DW를 동결하여 제조한 인공 얼음 코어(Artificial ice core; AIC; 약 $3.2 \times 3.2 \times 3.0$ cm 코어 스틱)는 Procedural blank를 측정하고 편 코어 샘플 용해시 일정한 용해율을 얻기 위해 편 코어 스틱의 하단에 위치시켰다.

On-line IC-melter법 작동을 진행하기 전에, 용해 시스템을 우선 DW로 철저히 세척하였다. 그 후, Six-port 밸브에 DW를 직접 주입하여 다중 IC 시스템의 Instrument blank를 먼저 조사하였다. 그 후, IC-melter법의 System blank는 멜팅 헤드 Inner zone에 주입한 DW를 다중 IC 시스템으로 분석하였다. 이와 같은 실험 절차를 바탕으로 분석하고자 하는 이온의 Blank 값과 IC-melter법의 정상 작동 여부를 세심하게 체크했다. 분석하고자 하는 이온의 Blank 값이 높은 경우, 멜팅 시스템을 깨끗하게 세척한 후 용해 과정을 진행하였다.

Procedural blank 값은 AIC 용융액의 이온 성분을 측정하여 측정하였다. Styx 빙하 코어의 편 코어 부분(깊이 19.30-20.06 m)에서 Instrument blank, System blank, Procedural blank 그리고 실제 분석된 샘플의 음이온과 양이온 크로마토그램은 그림 3.1.59 에 제시되어 있다.

IC-melter법의 샘플 로딩과 프로그래밍된 작동 메커니즘은 표 3에 설명되어 있다. 용융액의 이러한 로딩 및 주입 과정은 멜터를 이용한 편 코어 처리가 끝날 때까지 주기적으로 진행되었다. 하나의 IC 세트에 $\sim 1200-1300$ μL 의 샘플을 두 개의 주입 샘플 루프로 분배하여 로딩하는 동안, 이미 샘플 로딩이 완료된 다른 IC 세트에서는 샘플이 주입된다.

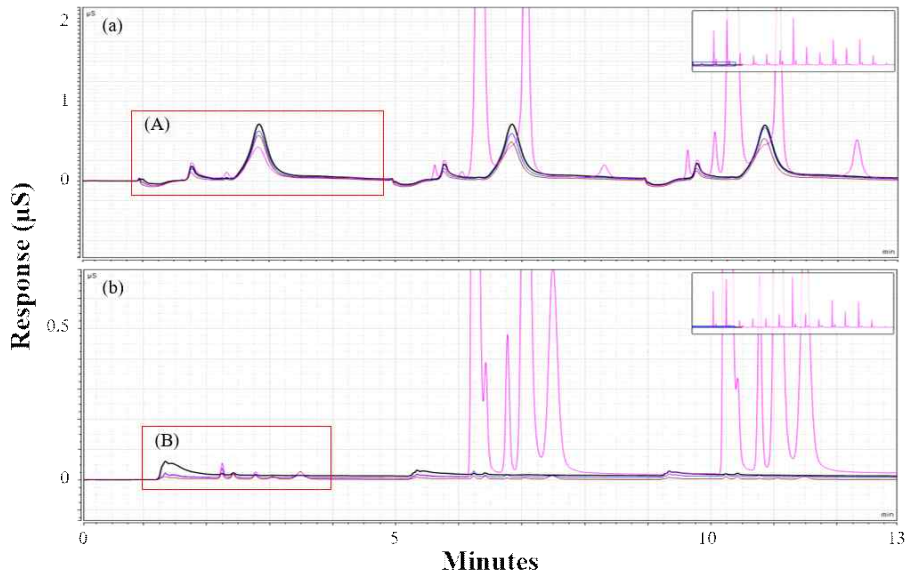


그림 3.1.59 Chromatograms of measured (a) anions and (b) cations of Styx-M core (pink line) of 19.30 - 20.06 m deep, instrumental blank (black line), system blank before proceeding sample firm core (blue line) and system blank after proceeding sample firm core (brown line). (A) and (B) indicate chromatograms of anions and cations, respectively, in melted samples from the AIC, called procedural blank, set at the bottom of sample firm core.

표 3.1.10 Injection and load process of sample stream into the three IC detector sets for the simultaneous determination of cations and anions distributed by six-way selection valve.

Time (sec)	ICS-5000	ICS-2100 & ICS-1100	ICS-2000 & ICS-1100	Six-port selection valve
0	Load			Position 1
80	Injection	Load		Position 2
160	Analysis	Injection	Load	Position 3
240	Load	Analysis	Injection	Position 1
320	Injection	Load	Analysis	Position 2
400	Analysis	Injection	Load	Position 3
480	load	analysis	injection	Position 1
		...		

③ 결과

㉞ IC-melter 구성

이전 연구에서는 어떠한 환경 파라미터의 계절적 변동을 얻기 위해서는 일반적으로 1년 동안 쌓인 눈 층에서 약 8개의 프록시 데이터 포인트를 얻어야 한다고 제안하였다(Kreutz et al. 1998). 편 코어 샘플에서 프록시 데이터의 적절한 깊이 해상도는 연구 지역의 적설량과 깊이에 따른 편 코어의 밀도 변화로 추정할 수 있다. 스틱스 빙원의 적설량은 $\sim 130\text{--}226 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 범위인 것으로 보고되었고, Styx-M 코어의 밀도는 표면 적설층에서 $\sim 350 \text{ kg m}^{-3}$, 편 코어 부분인 50 m 깊이에서는 $\sim 800 \text{ kg m}^{-3}$ 까지 증가한다(Han et al. 2015). 이 연구에서 용융 시스템은 일반적으로 밀도가 500 kg m^{-3} 보다 큰 $\sim 10 \text{ m}$ 보다 깊은 Styx-M 편 코어 부분에 적용되었다. 10 m 보다 얇은 깊이의 상부 부분은 상당히 취약하여 용융 시스템을 적용하기에 적합하지 않을 것으로 예상하였다. 약 $500\text{--}800 \text{ kg m}^{-3}$ 밀도의 편 코어 구간을 처리할 때, 1년간 눈 층에서 최소 8개의 이온 데이터를 재구성하기 위해서는 깊이 해상도는 $\sim 2.0\text{--}3.3 \text{ cm}$ 미만이어야 한다. 밀도 $\sim 800 \text{ kg m}^{-3}$ 의 편 코어 구간을 고려하여 $\sim 2.0 \text{ cm}$ 의 깊이 해상도를 선택하였고, 이에 따라 각각 $\sim 10 \text{ m}$ (밀도: 500 kg m^{-3}), $\sim 20 \text{ m}$ (600 kg m^{-3}), $\sim 30 \text{ m}$ (700 kg m^{-3}) 그리고 $\sim 40 \text{ m}$ ($\sim 750 \text{ kg m}^{-3}$)의 편 코어 구간에서는 1년에 $\sim 13, 11, 10, 9$ 포인트의 이온 데이터를 구할 수 있었다.

IC-melter의 이온 데이터의 깊이 해상도는 주로 IC 시스템의 성능과 편 코어 용융 속도에 따라 결정된다. 멜터로 처리한 편 코어 용융 속도는 $33 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (Hong et al. 2018) 멜팅 헤드 온도에서 약 $1.0\text{--}1.5 \text{ cm min}^{-1}$ 이었기 때문에, IC 시스템을 통해 측정하는 이온 데이터는 약 1.3-2.0분 내에 얻어져야 하며, 깊이 해상도가 $\sim 2.0 \text{ cm}$ 인 데이터를 얻어야 한다.

하지만, FIC 시스템을 사용하여 $\sim 1.0\text{--}2.0$ 분의 분석 조건에서 적절한 감도를 가지고 여러 이온 성분을 분리하는 것은 어렵다. 특히 Styx-M 코어의 주요 타겟 이온인 F^- 와 CH_3SO_3^- 는 아직까지 FIC 시스템을 이용해서는 성공적으로 분석하지 못하였다. 또한 FIC 시스템에 의해 측정된 이온의 검출 한계는 일반적으로 Pre-concentrator 또는 대용량 샘플 루프를 배치할 수 있는 표준 IC 시스템의 검출 한계보다 높았다. 따라서, 두 시스템 모두 연구 목표에 따라 고해상도 목표 이온을 제공할 수 있더라도, 실행 시간이 비교적 적당한 다중 IC 시스템은 본 연구의 타겟

이온에 대한 적절한 피크 분리도 및 감도를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다고 예상하였다(Cole-dai et al. 2006).

다중 IC 시스템은 5개의 IC 시스템과 Six-port 밸브를 결합하여 구성하였다. 특히 Six-port selection valve를 배치해 용융액의 유로를 변경해야 하는데, 이는 다중 IC 시스템을 이용한 연속적인 On-line 측정시스템 구축에 필수적인 구성품이다. 즉, 샘플 흐름은 Six-port selection valve를 이용해 3개의 IC 세트로 순차적으로 분배하였다.

1세트의 IC 검출기당 음이온과 양이온의 동시분석을 위해 매 1.3-2.0분의 분석 시간이 필요하고 3개의 IC 검출기를 사용할 수 있으므로, 가동시간이 4.0-6.0분인 IC 시스템을 구축해야 한다. 본 연구에서는 1.5 cm^{-1} 의 용융 속도로 용융된 샘플은 약 2.0 cm의 깊이 해상도를 얻기 위한 상한선인 약 1.3분(약 80초)동안 Peristaltic pump (IP tubing pump, Ismetec)를 이용해 $\sim 0.9\sim 1.0\text{ mL}$ 의 유량으로 ~ 4.0 분의 분석 시간을 가지는 다중 IC 시스템에 로딩하였다.

따라서 용융된 시료의 최대 $\sim 600\sim 650\ \mu\text{L}$ 를 로딩하였는데, 이는 양이온과 음이온 분석을 위한 시료 주입 루프($\sim 300\ \mu\text{L}$) 부피보다 각각 최대 2배 크다. On-line 측정 시스템은 검출기를 통해 샘플이 주입되기 전에 이전 샘플의 메모리 효과를 감소시키기 위해 세심하게 작동해야 한다. 특히, Six-port에서 다중 IC 시스템의 주입 포트까지의 샘플 루프와 연결 튜브를 완전히 세척해야 한다. 다만, 다음 샘플이 주입되기 전에 DW로 사전 세척하는 단계가 없기 때문에, 이렇게 많은 샘플 양을 샘플 루프에 로딩시켰다.

㉔ 다중 IC 시스템의 분석 조건 최적화

본 연구에서는, 이전의 IC-melter법에서 사용되지 않았던 Thermo Scientific Dionex IonPac AS15-5 μm ($3 \times 150 \text{ mm}$)과 CS12A-5 μm ($3 \times 150 \text{ mm}$) 분석 컬럼을 $\sim 4.0\text{--}6.0 \text{ min}$ 의 분석 시간 안에 이온 성분들을 정량적으로 분석하기 위해 사용하기로 선택하였다.

빠른 이온 성분 분석에 CS12A-5 μm ($3 \times 150 \text{ mm}$)과 AS15-5 μm ($3 \times 150 \text{ mm}$)을 모두 사용할 수 있기 때문에, 본 연구의 목표를 달성하기 위해 이 컬럼들을 사용하였다. 총 분리 시간이 4.0분(Thermo Fisher Scientific report, 2010)인 CS12A-5 μm ($3 \times 150 \text{ mm}$)을 사용하여 양이온을 보다 효율적으로 결정할 수 있었기 때문에(그림 3.1.60 참고), 음이온 검출에 대한 분석 조건의 개선에 주로 초점을 맞추었다. 음이온 측정을 위한 용리액 농도($\sim 40\text{--}90 \text{ mM KOH}$), 용리액 유량($\sim 0.5\text{--}1.0 \text{ mL min}^{-1}$), 컬럼 온도($33\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$)의 변화에 따라 여러 가지 시험을 실시했다. Gradient elution 방법을 이용하였을 때, KOH 용리액 농도와 유량이 각각 $\sim 45\text{--}90 \text{ mM}$ 과 $\sim 0.9 \text{ mL min}^{-1}$ 이고 컬럼 온도가 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 일 때 분리 시간이 $\sim 4.0\text{--}4.5 \text{ min}$ 이 될 수 있었다. Gradient 방법은 KOH 용리액의 농도가 0.0~1.2분 동안은 45 mM , 1.2~1.6분 동안은 $45\text{--}90 \text{ mM}$, 1.6~2.5분 동안은 90 mM 그리고 2.6~4.0분 동안은 45 mM 이었다(그림 3.1.61(a)). 용리액 유량 변화에 따른 이온 성분들의 피크 분리도와 분석 시간의 변화를 그림 3.1.61(b)에 제시하였다. Isocratic elution법을 이용하면 KOH 용리액 농도와 유량이 각각 $\sim 40\text{--}41 \text{ mM}$ 와 $\sim 0.92 \text{ mL min}^{-1}$ 이고 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 컬럼 온도에서 NO_3^- 를 5.0분 이내에 용출할 수 있다. $\sim 45 \text{ mM}$ KOH 용리액 농도가 아닌 $\sim 40\text{--}41 \text{ mM}$ 의 KOH 농도가 선택되었는데, 그 이유는 CO_3^{2-} 와 SO_4^{2-} 의 분리가 후자의 경우에 개선되었기 때문이다(그림 3.1.61(c)). 음이온 분석을 위해 시험한 두 가지 용출 방법 중, Gradient elution법이 음이온의 인접한 피크 분리가 더 잘 된다는 장점을 가지고 있었지만, 용출액의 낮은 이온 강도(대부분 $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ 미만)와 용출 조건의 손쉬운 조정을 고려하여 결국 Isocratic elution법이 선택되었다.

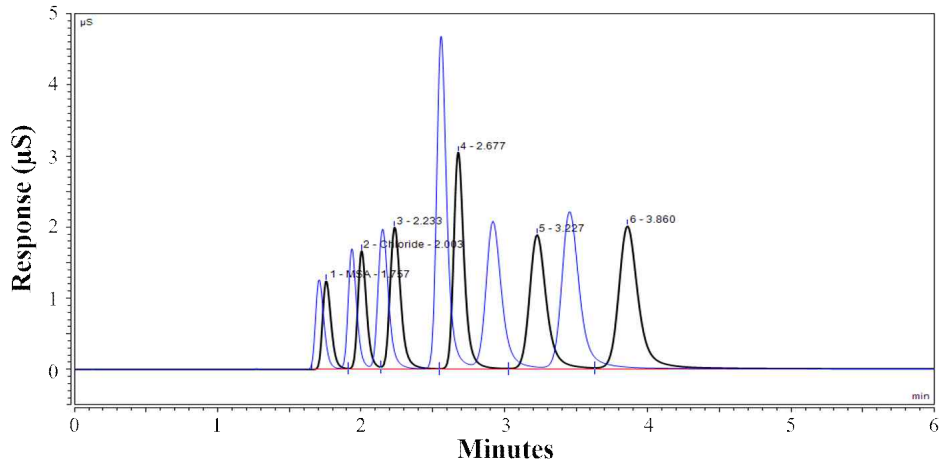
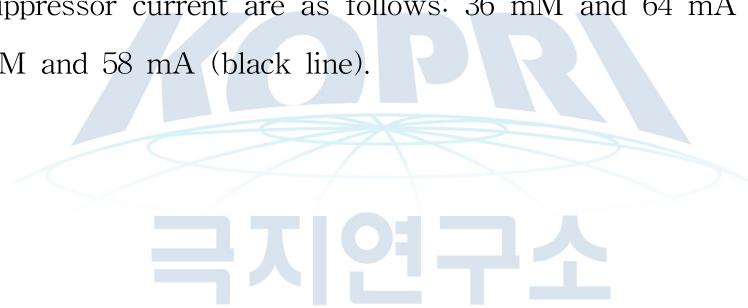


그림 3.1.60 Chromatograms of $\sim 20 - 50 \mu\text{g L}^{-1}$ (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) standard solutions using isocratic elution method with MSA eluent flow rate of 0.6 mL min^{-1} . The MSA eluent concentration and suppressor current are as follows: 36 mM and 64 mA (blue line), 33 mM and 58 mA (black line).



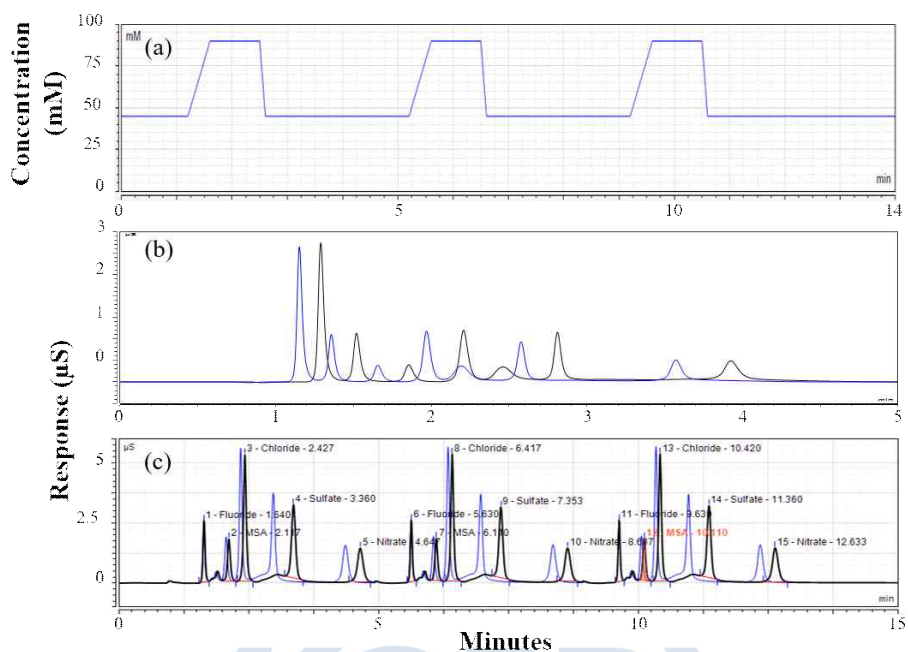


그림 3.1.61 (a) Change of KOH concentrations according to run time of gradient elution method. (b) Chromatograms of $\sim 25 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (F^- , HCO_2^- , CH_3SO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) mixtures using gradient elution method with KOH eluent flow rate of 0.8 mL min^{-1} (black line) and 0.9 mL min^{-1} (blue line). (c) Chromatograms of $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (F^- , CH_3SO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) standard solutions using isocratic elution method with KOH eluent flow rate of 0.9 mL min^{-1} . The KOH eluent concentration and suppressor current are as follows: 45 mM and 103 mA (blue line), 40 mM and 92 mA (black line).

우리는 샘플 로딩시 Pre-concentration 컬럼보다는 샘플 루프를 배치하였다. Pre-concentration 컬럼을 적용하면 크로마토그램 시작시 Water dip의 영향을 감소시킬 수 있지만, 샘플의 로딩 양이 일정하게 주입되게 조절해야 하는 것으로 알려져 있다(Traversi et al. 2002, Sanz Rodriguez et al. 2015b). 샘플 루프 볼륨은 75, 200, 300 μL 를 순차적으로 테스트하였고, 300 μL 볼륨에서도 타겟 이온들의 피크 분리가 이루어지고 F^- 정량화를 달성하여 300 μL 볼륨의 샘플 루프를 설정하였다.

알 수 없는 이온의 피크와 타겟 이온 사이의 중첩은 타겟 이온의 유효한 농도를 얻기 위해 제거해야 한다. 특히 극지방의 눈과 빙하 코어에 있는 아세트산이나 포름산 같은 Short-chain 유기산은 적절히 분리되지 않으면 F^- 의 정량적 분석에 영향을 미칠 수 있다. 그림 3.1.62 는 이러한 유기산과 Water dip 후의 F^- 사이의 분리를 나타내며, 다른 이온(NO_2^- , Br^- , PO_4^{2-})은 본 연구의 타겟 이온들과 중복되지 않았다. 흥미롭게도, 이전 샘플의 NO_3^- 는 다음 샘플의 Water dip이 나타나기 직전인 4.6분에 용리되었다. 일반적으로 표준 IC 시스템에서는 전체 분석이 종료될 때까지 주입된 샘플의 분석 물질을 용리한 후 배경 전도도가 완전히 돌아온 뒤에 다음 샘플을 주입할 것을 권장한다. 그러나 본 연구에서는 Isocratic elution법의 장점에 기초하여 매 1.3분마다 다음과 같이 샘플을 주입하여 분석이 이루어지는 동안 용액의 농도가 일정하게 유지되도록 하였다. 이온화 상수가 매우 낮은 물은 주입 후 IC 분석 칼럼을 통해 먼저 용출되어야 하기 때문에, 다음 샘플의 Water dip 피크 이전에 용출된 이전 샘플의 NO_3^- 는 다음 샘플의 다른 이온과 혼합되는 경우가 거의 없다. 단, 다음 샘플의 Water dip 피크 후 이전 샘플에서 NO_3^- 이외의 알려지지 않은 구성요소가 있을 경우, 다음 샘플에서 타겟 이온의 정확한 정량에 방해가 될 것이다. 인산염(PO_4^{2-})은 Isocratic method에서 NO_3^- 용리 후 약 6.5분 후에 용출되지만, 남극의 눈과 빙하 코어에서 거의 검출되지 않는 성분이므로 그 효과는 매우 낮을 것이라 예상하였다. 또한 PO_4^{2-} 의 실행 시간은 다음 샘플의 CO_3^{2-} 시스템 피크 중 하나와 거의 겹쳤다(그림 3.1.62).

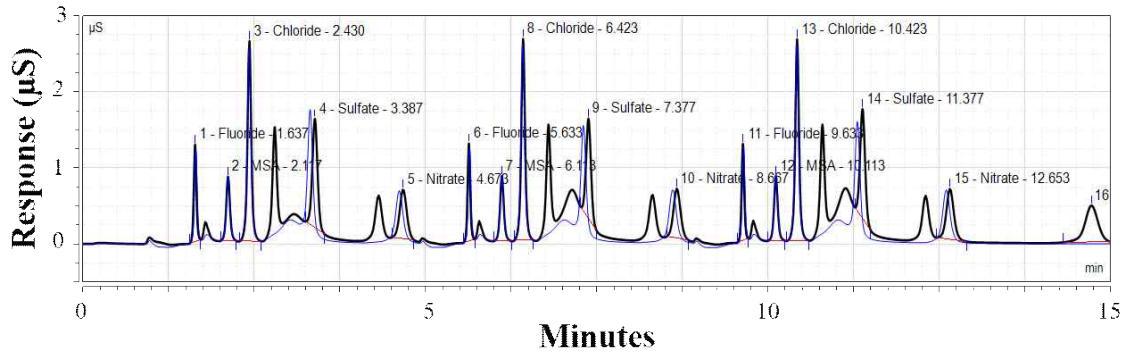


그림 3.1.62 Chromatograms of a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ standard solution (F^- , CH_3SO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) (blue line) and a mixture (F^- , organic anions (CH_3CO_2^- , HCO_2^-), CH_3SO_3^- , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , PO_4^{2-}) (black line).



③ On-line 다중 IC 시스템의 기기 성능

표 3.1.11 에 농도범위, 회귀방정식, 결정계수(r^2), 추정치의 표준오차(Standard error of the estimate; S.E.E.) 및 상대표준편차(Relative standard deviation; RSD)와 같은 교정 매개변수를 제시하였다. 모든 이온 종은 r^2 값이 0.997보다 높고 S.E.E.값이 0.015보다 낮았다. 또한 RSD값은 5-25 $\mu\text{g L}^{-1}$ 수준에서 음이온의 경우 4.6%, 양이온의 경우 3.7% 미만이다. 이는 회귀 방정식에서 계산된 추정 값이 신뢰할 수 있고 짧은 기간 동안 다중 IC 시스템의 측정 결과가 가변적이지 않았음을 나타낸다.

검출한계(Method detection limit; MDL)는 IC 세트이 분석 조건일 때 이온들의 Sensitivity를 조사하고 이전 연구들의 검출한계와 비교하기 위해 계산하였다(표 3.1.12). SO_4^{2-} 를 제외한 대부분의 이온들은 다른 연구들의 검출한계와 비교 가능한 MDL이 나타났다. SO_4^{2-} 는 CO_3^{2-} 와 SO_4^{2-} 피크의 기준선 분리가 저농도에서는 잘 이루어지지 않기 때문에 MDL이 최고값(약 3.0 $\mu\text{g L}^{-1}$)을 보였다(그림 3.1.58(a)참고). KOH 용리액을 사용하는 IC 시스템의 기본적인 피크로서 CO_3^{2-} 피크는 표준 IC 방법에서 SO_4^{2-} 의 정량화에 거의 영향을 미치지 않는다(Hong et al. 2015). 그러나, 이 성분들은 본 연구의 다중 IC 시스템에 적용되는 Isocratic elution법에서는 적절하게 분리되지 않았다. 따라서 CO_3^{2-} 의 피크 면적을 낮추기 위해 탄산염 제거장치(Carbonate removal device, CRD-200 4 mm, Thermo Scientific Dionex)를 적용해보았다. CRD를 사용하는 다중 IC 시스템의 CO_3^{2-} 의 전도도 값(최대 높이 ~0.2-0.3 μS)은 CRD가 없는 값(~0.7-0.8 μS)의 약 20~30%로, CRD의 설치가 CO_3^{2-} 와 SO_4^{2-} 피크의 분리와 SO_4^{2-} 민감도를 향상됨을 알 수 있었다(그림 3.1.58(b)). CRD가 적용되었을 때의 SO_4^{2-} 의 MDL은 ~1.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ 로, CRD가 적용되지 않았을 때보다 약 3배 정도 그 값이 낮다.

표 3.1.11 Calibration parameters of our multi IC system.

Species	Concentration range ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Regression		r^2	S.E.E. ^b	R.S.D. ^c (%)
		Slope	Intercept			
F ⁻	0.1 - 5	0.004 - 0.005	-0.002 - -0.001	0.999 - 1.000	<0.002	<2.2
CH ₃ SO ₃ ⁻	5 - 50	0.001	-0.001 - 0.000	0.997 - 0.999	<0.004	<2.9
Cl ⁻	25 - 500	0.004	-0.025 - -0.010	1.000	<0.008	<3.1
SO ₄ ²⁻	25 - 500	0.003	-0.033 - 0.006	1.000	<0.009	<4.3
NO ₃ ⁻	0.5 - 25	0.001 - 0.002	-0.004 - -0.002	1.000	<0.005	<4.6
Na ⁺	10 - 200	0.005	-0.006 - -0.002	1.000	<0.001	<1.8
NH ₄ ⁺	0.25 - 12.5	0.005 - 0.006	0.004 - 0.007	0.998	<0.015	<2.0
K ⁺	0.5 - 25	0.003	-0.002 - -0.001	0.998 - 0.999	<0.003	<2.1
Mg ²⁺	12.5 - 250	0.006 - 0.009	-0.015 - 0.032	1.000	<0.010	<3.0
Ca ²⁺	0.5 - 25	0.006	-0.005 - 0.002	0.998 - 1.000	<0.005	<3.7

^aIt indicates the normal concentration range for calibration of most samples. The high concentrations of ions measured in a few samples were determined by calibration curves calculated with high concentrations of standard materials.

^bStandard error of the estimate.

^cRelative standard deviation. It is calculated as the following: Standard deviation/Mean \times 100 (%) of replicates of a 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (F⁻), 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Na⁺), 12.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (NH₄⁺, Mg²⁺) and 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ (CH₃SO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, K⁺, Ca²⁺) standard solution.

표 3.1.12 Intercomparison of detection limits of chemical components among our IC-melter system and other on-line IC systems combined with melter (unit of concentration: $\mu\text{g L}^{-1}$).

Species	This study	Huber et al.	Cole-dai et al.	Severi et al.
		2001 ^c	2006 ^d	2015 ^e
	MDL ^a	LOD	MDL	LOD
F ⁻	~0.03	0.1		
CH ₃ SO ₃ ⁻	~0.3	1.2		
Cl ⁻	~0.09	0.1	0.4	5.0
SO ₄ ²⁻	~3.0 ~1.1 ^b	1.0	0.07	2.0 - 4.0
NO ₃ ⁻	~0.6	0.5	0.02	2.0
Na ⁺	~0.08	0.8	0.04	
NH ₄ ⁺	~0.1	1.4	0.06	
K ⁺	~0.05	1.8	0.7	
Mg ²⁺	~0.02	1.1	0.004	
Ca ²⁺	~0.06	2.6	0.004	

^aMethod detection limits (MDL) of ions detected by multi IC system without carbonate removal device (CRD) were calculated as multiplying the Student's t-value for a single-tailed 99th percentile t statistic and a standard deviation estimate with the degrees of freedom of the number of replicates and the standard deviation of 7 replicates of a 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (F⁻), 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Na⁺), 0.25 $\mu\text{g L}^{-1}$ (NH₄⁺, Mg²⁺), 0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cl⁻, NO₃⁻, K⁺, Ca²⁺), 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (CH₃SO₃⁻) and 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SO₄²⁻) standard solution. Only the highest MDL values among the values from the three IC sets are presented here.

^bMDL of SO₄²⁻ detected by multi IC system with CRD were calculated as multiplying the Student's t-value for a single-tailed 99th percentile t statistic and a standard deviation estimate with the degrees of freedom of the number of replicates and the standard deviation of 7 replicates of a 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SO₄²⁻) standard solution. Only the highest MDL values among the values from three IC sets are presented here.

^cThe detection limits are defined as 10 blank values of ultra-pure water producing a signal-to-noise of 3.

^dThe detection limits were determined using the root mean square error method.

^eThe detection limits were calculated as the mean plus three times the standard deviation of the signal of 10 replicate injections of a blank solution divided by the sensitivity.

스틱스 빙원에서 추출한 실제 샘플의 이온 농도는 일반적으로 본 IC-melter법에서 계산된 이온들의 MDL보다 몇 배 높기 때문에, SO_4^{2-} 뿐만 아니라 Styx-M 코어의 다른 이온들을 분석하는데 IC-melter를 성공적으로 적용할 수 있을 것으로 기대되었다. 특히, Styx-B 코어 및 주상 눈 시료의 SO_4^{2-} 농도는 각각 $13.38\text{--}2506.58 \mu\text{g L}^{-1}$ (평균값: $91.63 \mu\text{g L}^{-1}$) 및 $14.08\text{--}1732.80 \mu\text{g L}^{-1}$ ($178.20 \mu\text{g L}^{-1}$) 범위에 있었다. 따라서 본 연구에서는, Styx-M 코어의 편 코어 섹션의 분석된 대부분의 샘플에서 SO_4^{2-} 는 CRD가 없는 다중 IC 시스템을 이용하여 측정하였다. 본 분석법을 사용하여, 샘플의 F^- , CH_3SO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 및 Mg^{2+} 이온 데이터 중 0.6, 1.8, 0.2, 0.3 및 0.1%의 데이터만이 MDL보다 낮은 값으로서 검출되지 않았다.

단, NH_4^+ 농도는 Na^+ 의 강한 피크에 큰 영향을 받았다(그림 3.1.59 참고). NH_4^+ 의 MDL은 약 $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 평가되지만, Na^+ 와 NH_4^+ 의 피크가 분리가 잘 되지 않거나 MDL 값 이하인 데이터가 많아 NH_4^+ 시료의 약 40%를 정량할 수 없었다. 특히 Na^+ 의 큰 피크는 NH_4^+ 의 피크 면적을 계산하는 데에 있어 높은 불확실성을 야기했다. 이는 CS12A-5 μm ($3 \times 150 \text{ mm}$)을 이용한 양이온 분석에 적용된 분석 조건의 한계점으로 보인다. CS12A가 아닌 용량이 큰 양이온 분석 컬럼(CS16A 등)의 적용은 높은 Na^+ 농도 시에도 NH_4^+ 의 정량적 분석을 가능하게 할 수 있다.

다중 IC 시스템(표 3.1.13)에서 측정된 이온 데이터의 정확도를 추정하기 위해 이온의 상대 오차(Relative error; R.E.)를 계산하였다. 실험실의 고순도 화학 시약에서 제조한 표준물질의 혼합 및 희석액(Na^+ 와 Cl^- 를 제외하고 약 $50 \mu\text{g L}^{-1}$)을 활용하였다. Na^+ ($114.64 \mu\text{g L}^{-1}$)와 Cl^- ($378.55 \mu\text{g L}^{-1}$)의 R.E.는 -0.3과 1.5%이며, 다른 음이온과 양이온의 경우 각각 -7.4%(CH_3SO_3^-)에서 3.0%(NO_3^-), -11.1%(Ca^{2+})에서 -2.4%(K^+)까지의 범위 안에 있었다. 11.1% 미만의 계산된 R.E. 수치는 우리의 다중 IC 시스템에 의해 측정된 화학 성분의 값이 매우 신뢰할 수 있음을 의미한다.

표 3.1.13 The results for the accuracy test of anions and cations in diluted reference solutions prepared in the laboratory (unit of concentration: $\mu\text{g L}^{-1}$).

Species	This study			Osterberg et al. 2006		
	C.V. ^a	M.V. ^b	R.E. ^c (%)	C.V.	M.V.	R.E. (%)
F ⁻	49.9	~47.8	-4.2			
MSA	50.6	~46.8	-7.4			
Cl ⁻	378.6	~384.4	1.5	105.5	106.0	-0.5
SO ₄ ²⁻	49.5	~47.1	-4.9	37.0	37.8	-2.2
NO ₃ ⁻	49.2	~50.7	3.0			
Na ⁺	114.7	~114.3	-0.3	19.3	20.2	-4.7
NH ₄ ⁺	49.8	~46.8	-6.0			
K ⁺	50.1	~48.9	-2.4	0.9	1.1	-22.2
Mg ²⁺	50.1	~48.8	-2.6	9.6	10.7	-11.5
Ca ²⁺	50.3	~43.6	-11.1	42.8	44.4	-3.7

C.V.: Certified value of the diluted reference solution.

^bM.V.: Measured value of the diluted reference solution.

^cR.E.: Relative error of the mean. It is calculated as the following:

㉔ IC-melter 분석법의 기기 성능

고해상도 이온 기록의 획득과 빙하 코어의 효율적인 처리는 On-line IC-melter 분석법의 중요한 성과로 여겨져 왔다. IC-melter법으로 측정된 이온의 깊이 해상도는 샘플 로딩 시간 $\sim 1.3 \text{ min}^{-1}$ 에서 평균적으로 약 1.7 cm이었다. 시료 로딩 시간이 이미 용융된 시료의 혼합 시간(~ 53 초)보다 크기 때문에, 이는 이온 종의 실제 깊이 해상도를 나타낸다. 이 경우 멜팅 헤드에서 Debubbler로 용융수가 이동할 때의 혼합은 기포가 존재하므로 매우 제한적이라고 가정했다.

IC-melter로 샘플을 처리할 때는 주로 편 코어 용융율($\sim 1.0 \sim 1.5 \text{ cm min}^{-1}$)에 따라 약 0.6~0.8 m의 편 코어 스틱 샘플 당 약 0.6~1.2시간이 소요되었다. 그러나 DW를 이용한 멜터의 세척 절차와 System blank 분석 등 IC-melter 작동을 위한 추가 준비 작업으로 인해 최대 1.1~1.7시간까지 총 분석 시간이 소요되었다.

용융수의 여러 프록시를 측정하기 위한 다양한 검출기의 다중 신호는 동일한 깊이 간격에서 일치되어야 한다. 측정된 이온 성분의 농도를 기준으로 이론적으로 계산된 전기 전도도를 전기 전도도 측정기로 측정한 값과 비교하였다(그림 3.1.63). 본 연구에서는 용융수의 수소이온(H^+)을 직접 측정하지 않았기 때문에 용융수의 전기적 중성도에 근거한 음이온과 양이온의 등가 농도의 합계에 의해 그 양을 계산하였다. 그림 3.1.63은 두 전기 전도도 값이 코어 깊이에 따라 매우 잘 대응하는 것을 나타낸다. 비록 다중 IC 시스템에 의해 결정되지 않은 짧은 체인 유기산과 같은 음이온이 없어 이론적으로 계산한 값이 실제 측정값과 동일하지는 않지만, On-line 레이저 먼지 수 측정기와 전기 전도도 측정기에서 얻어낸 값들은 다중 IC 시스템을 이용해 분석한 이온 성분 데이터와 동일한 깊이에서 제시할 수 있다.

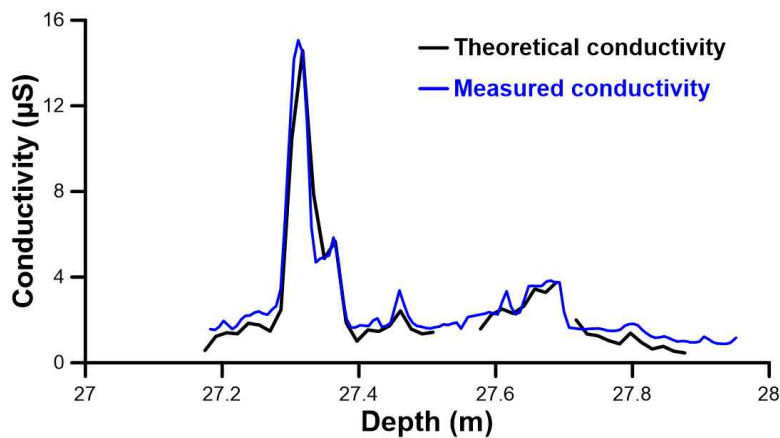


그림 3.1.63 The comparison of theoretical conductivity and measured conductivity of Styx-M core (depth interval: 27.17 - 27.88 m deep).

동일한 깊이를 복원하는 두 편 코어 스틱 샘플을 사용한 재현성 실험과 기존 방법을 사용하여 작성된 Discrete sample의 이온 데이터와의 비교는 IC-melter법을 이용해 측정한 이온 농도의 신뢰도를 조사하기 위해 신중하게 수행하였다. NH_4^+ 의 경우 위에 설명한 대로 분석에 불확실성이 크므로 NH_4^+ 를 제외한 다른 이온들에 대해 토의하였다.

IC-meter의 재현성은 Styx-M 코어 깊이 20.89-21.64 m의 기존 샘플과 기존 샘플을 뒤집은 샘플의 이온 농도를 비교하여 시험하였다. 그림 3.1.64 는 두 샘플의

이온 농도가 소수의 데이터를 제외하고 깊이 간격에 따라 잘 대응한다는 것을 명확히 나타낸다. 이것은 IC-melter법으로 측정된 이온의 유효성과 서로 인접한 눈 층에서 이온의 균질성의 정도를 의미한다. 원래 샘플의 측정된 해염 기원 성분(Na^+ , Cl^- , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})과 NO_3^- 은 뒤집힌 샘플에 비해 양호한 재현성 값을 나타내며, Ca^{2+} (29%)를 제외하고는 그 차이가 10% 미만이었다. 생물학적 기원 성분(CH_3SO_3^- 및 SO_4^{2-})과 F^- 도 각각 ~11-13%와 21%의 재현성을 나타냈다. 편 코어의 Break 부분인 21.4 m 깊이를 중심으로 대부분의 이온 종의 농도는 다른 깊이 간격보다 불일치가 큰 것으로 나타났다.

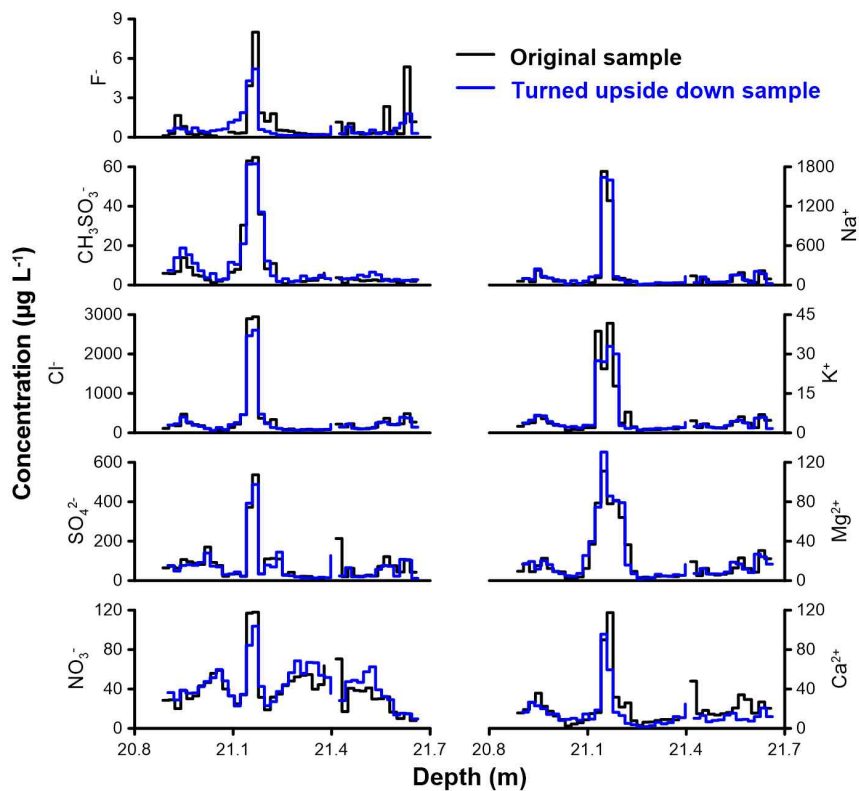


그림 3.1.64 Reproducibility test for F^- , CH_3SO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} by analyzing a sample of Styx-M core and turned upside-down sample of the original (depth interval: 20.89 - 21.64 m deep). The discontinuous depth of the original sample and the turned upside down sample is about 21.38 - 21.41 m and 21.40 - 21.42 m, respectively.

또한 IC-melter가 19.30-20.07 m 깊이의 편 코어 부분에서 측정된 이온 데이터를 기존의 Chiseling 기법에 의해 처리된 Discrete 샘플을 표준 IC 시스템으로 분석한 데이터와 비교하였고(Hong et al. 2015), 그림 3.1.65에 나타났다. 이는 IC-melter법을 사용하여 측정된 이온의 신뢰성을 제시하면서 두 가지 방법으로 측정된 이온 농도 값이 서로 대응한다는 것을 보여주었다. 두 가지 방법으로 계산된 피어슨 상관계수 값은 각각 F^- , $CH_3SO_3^-$, Cl^- , SO_4^{2-} 및 NO_3^- 에 대해 0.85, 0.87, 0.86, 0.83 및 0.67이다. 또한 양이온에서 Na^+ 와 Mg^{2+} 는 K^+ (0.60)와 Ca^{2+} (0.30)를 제외하고는 0.76 이상의 피어슨 상관계수 값을 나타냈다. 기존 방법으로 분석한 편 코어 샘플의 최상부와 최하부의 K^+ 와 Ca^{2+} 의 농도는 IC-melter법으로 분석한 농도보다 높았으며, 이 값들을 제거 후 피어슨 상관계수 값은 각각 0.82와 0.71까지 증가했다. 이는 기존 방법에 의한 샘플 준비 시 편 코어 샘플의 상부와 하부 부분이 오염에 더 민감하다는 것을 의미한다.

편 코어의 이온 농도 변화는 과거에 이 지역의 환경 변화와 실제로 관련이 있을 수 있지만, 편 코어를 준비하는 동안의 오염 여부와 재구성된 이온 데이터의 깊이 해상도에도 영향을 받을 수 있다. 예상대로 IC-melter법으로부터 얻은 이온 데이터에는 짧은 깊이 간격 동안의 농도 변화가 분명히 나타나며, 이온 농도 변동성의 진폭이 기존의 방법으로 분석한 결과보다 더 크다. 실제로 기존 방법의 이온 데이터에서는 낮은 깊이 해상도에 의해 발생하는 Smoothing 효과가 나타났다.

이전의 연구들은 멜터에서 녹인 샘플이 오염물질의 영향을 덜 받기 때문에 On-line IC-melter로 얻은 이온 데이터가 기존의 방법보다 더 정확할 수 있다고 보고했다(Traversi et al. 2002, Cole-dai et al. 2006, Severi et al. 2015). 특히 기존 방법의 일부 양이온은 샘플 준비 중에 발생 가능한 오염원에 의해 민감하게 영향을 받을 수 있다. Cole-dai et al. (2006)는 On-line IC-melter 방법의 샘플보다 별도로 준비된 샘플의 K^+ , Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 의 농도가 더 높다고 보고하였고, K^+ , Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 의 가능한 오염원으로 불완전하게 세척한 샘플 용기를 제시하였다. 그러나 그림 3.1.65에 따르면, Discrete 샘플의 Ca^{2+} 농도는 ~19.45-19.62 m 깊이에서 더 높은 농도를 보인 것을 제외하고는 편 코어의 최상부와 최하부를 제외하고는 유사한 농도를 나타냈다. 음이온 중 $CH_3SO_3^-$ 와 NO_3^- 또한 깊이 ~19.45-19.62 m에서 더 높은 농도를 보였으며 이러한 경향은 낮은 농도를 보이는 깊이에서 더 명확하게 보일 수 있다. 따라서 두 가지 방법에서 이온을 비교한 결과 두 가지 방법으로

측정한 이온 농도의 관계는 빙하 코어 샘플을 준비할 때의 장비 도구와 실험실의 청결도와 같은 실험 조건에 따라 달라질 수 있다. 또한, Discrete 샘플의 용융액은 표준 IC 시스템을 사용하여 이온을 분석할 때까지 진행되는 실험 절차에서 오염될 수 있다(Hong et al. 2015).

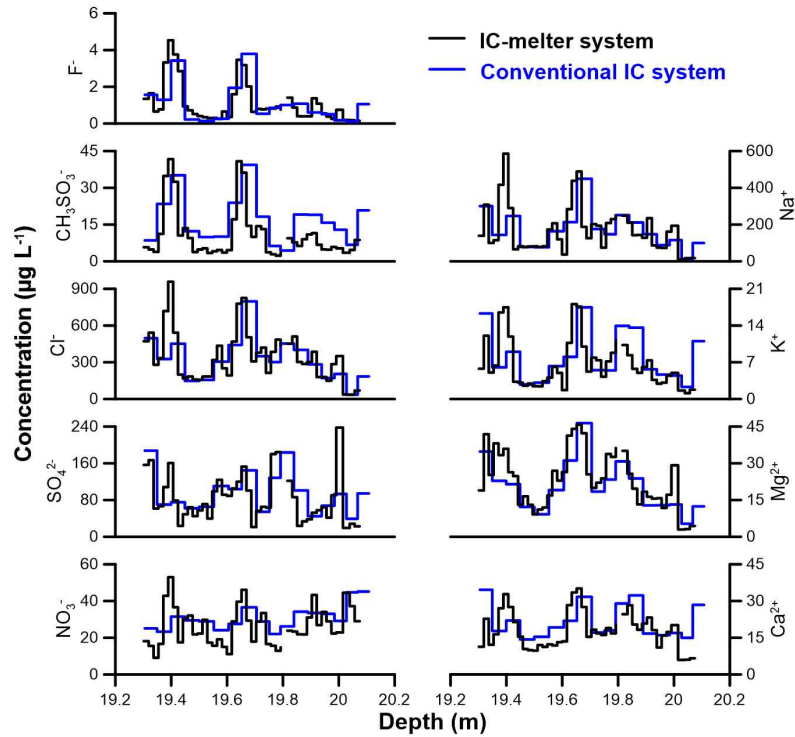


그림 3.1.65 Intercomparison of F^- , $CH_3SO_3^-$, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} in Styx-M core measured from our IC-melter system and conventional chiseling method (depth interval: 19.30 - 20.07 m deep).

(라) 요약 및 결론

5개의 이온 크로마토그래피 시스템과 편 코어 멜터를 결합한 IC-melter 분석법은 약 1.7 cm의 고해상도 이온 데이터 얻을 수 있고 ~0.7-0.8 m의 편 코어 하나를 처리할 때 약 1.1-1.7 시간이 걸리며 다른 IC-melter 기법의 일반적인 장점 또한 가지고 있다.

본 연구에서는 타겟 이온(F^- , $CH_3SO_3^-$, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})을 분석하기 위해 IC-melter 분석법에서는 처음으로 Thermo Scientific Dionex IonPac AS15-5 μm (3×150 mm) 및 CS12A-5 μm (3×150 mm) 분석 컬럼을 적용하였다. 또한 On-line IC-melter법으로는 처음으로 남극 대륙 편 코어의 F^- 와 $CH_3SO_3^-$ 를 동시 분석하는데 성공하였다.

Styx-M 코어의 편 코어 부분에 대한 본 IC-melter법의 성능 테스트와 적용은 이 연구에서 구축된 IC-melter에 의해 측정된 이온의 신뢰성을 증명하였다. 결과적으로, 이 방법은 남극의 편 코어에서 이온 성분을 검출하는 데 적합하고, 통상 기존의 방법에 의해 얻어진 평균 데이터에서는 나타나지 않는 짧은 시간 동안에 나타나는 급속한 환경 변화를 재구성할 수 있는 고해상도 이온 데이터를 제공한다.

그러나, 본 연구에서 SO_4^{2-} 가 대부분 정량적으로 결정되었다고 하더라도, 저농도 SO_4^{2-} 와 CO_3^{2-} 사이에 피크 분리가 잘 이루어지지 않아 이전 연구에서 보고된 다른 IC-melter법의 MDL(약 $3.0 \mu g L^{-1}$)보다 상대적으로 높았기 때문에, CRD를 배치하거나 Gradient elution 방법을 사용하는 것이 필요할 수 있다. 또한 표준 용액에서의 분리도와는 다르게 많은 샘플들은 예상외로 Na^+ 와 NH_4^+ 의 인접 피크들이 충분히 해결되지 않음을 보였다, 남극 대륙 연안 지역의 빙하 코어 샘플은 Na^+ 대 NH_4^+ 의 농도비율이 일반적으로 높기 때문에 비교적 짧은 분석시간을 가지는 On-line IC-melter법의 경우 NH_4^+ 분석에 주의해야 한다.

(3) 스틱스 빙하 코어의 해염 및 생물학적 기원 황성분의 고환경 의미 해석 연구

(가) 배경 및 목적

남극 지역에서 발생하는 해빙과 대기 순환 패턴의 변화(예: 남극 진동(Southern Annular Mode; 남극 진동), 엘니뇨 남방진동(El-Nino Southern Oscillation; 엘니뇨 남방진동), 아문젠해 저기압대(Amundsen Sea Low; ASL)) 등은 지구 기후 시스템에 큰 영향을 미친다(Mayewski et al. 2009).

해빙의 변화는 해양 생물군, 대기와 해양 사이의 에너지와 기체의 이동, 알베도 변화 그리고 세계 해양 순환에 영향을 미치기 때문에, 해빙은 지구의 기후 시스템에서 중추적인 역할을 한다(Dieckmann and Hellmer 2010). 최근의 관측에 따르면 전체 남극 해빙의 범위는 모델링된 예측과 반대로 증가하고 있다(Comiso et al. 2017). 남극 해빙에 대한 정확한 미래 예측을 하기 위해서는 과거의 변화를 정확히 이해하는 것이 필수적이다.

남극 진동은 남극대륙을 둘러싸고 있는 Polar vortex와 Westerly의 강도와 위치를 지시한다. 남극 진동의 Positive phase는 중위도에 비해 고위도에 상대적으로 저기온과 저기압을 나타내는 것이 특징이며, 강력한 Polar vortex와 Westerly를 수반한다(Marshall and Thompson, 2016). 엘니뇨 남방진동은 본래 열대지방에서 발생하는 진동으로, Global teleconnection에 의해 남반구 고위도의 대기 상태에까지 영향을 미치며 이는 남극대륙에서 다양하게 보고되고 있다(Kwok and Comiso 2002; Gregory and Noone 2008). 엘니뇨 남방진동의 강도는 흔히 Southern Oscillation Index (SOI) 값으로 나타나는데, 이는 호주 타히티와 다윈에서 관측된 해수면 압력 차이를 기반으로 한다(Ropelewski and Jones 1987). 아문젠해 저기압대는 로스해, 아문젠해 그리고 벨링스하우젠해에서 발생하는 저기압 시스템으로, 그 변동성에 따라 이들 지역의 기후 변화에 영향을 미친다. 아문젠해 저기압대는 다음과 같이 뚜렷한 계절적 변화가 존재한다. 아문젠해 저기압대의 중심기압은 여름과 겨울에 각각 상대적으로 높고 낮으며, 봄과 가을에 가장 낮다. 또한 여름철엔 남극 반도 주변과 최북단에, 봄과 가을철에는 Marie Byrd Land 주변에, 그리고 겨울철에는 동 로스해 주변과 최남단에 위치한다. 아문젠해 저기압대의 저기압 세기는 남극 진동과 엘니뇨 남방진동과 연관되어 있는데, Positive 남극 진동과 Positive SOI (La Nina)가 아문젠해 저기압대의 저기압을

강화시킨다고 보고되어있다. 또한 남극 진동과 엘니뇨 남방진동이 Positive phase 일 때, 아문젠해 저기압대가 더 동쪽으로 위치한다는 연구들이 제시되었지만 이는 아직 확실히 밝혀지지 않았다. 강한 Polar vortex가 아문젠해 저기압대의 위치를 더 남쪽으로 이끌기 때문에 아문젠해 저기압대의 위도 상 위치는 남극 진동의 영향을 받는다(Raphael et al. 2016). 이렇게 남반구 대규모 대기 순환 패턴들의 일반적인 역할은 어느 정도 알려져 있지만, 위 패턴들의 지역적 영향을 더 잘 이해하기 위해서는 새로운 위치 그리고/혹은 이전에 연구된 영역과 같은 특정 연구 지역에서 이들이 미치는 영향을 더욱 조사하여야 한다.

또한, 남반구 대규모 대기 순환 패턴의 과거 변동을 이해하는 것은 남극 기후 예측 모델링을 향상시키는 핵심 사항이다(Turner et al, 2013; Raphael et al. 2016). 남극 진동과 엘니뇨 남방진동은 각각 AD 1000년(Abram et al. 2014)과 AD 1150년(Emily-Geay et al. 2013)까지 복원되었지만, 아문젠해 저기압대는 위성 관측 시작 시기인 1979년까지만 복원되었다(Hosking et al. 2013), 따라서 과거 아문젠해 저기압대 변동의 복원의 필요성이 상당하다.

극지방의 빙하 코어는 과거 기후의 조사를 위한 가장 신뢰할 수 있는 자연 프록시 중 하나이다. 또한 남극 지역의 빙하 코어는 인류 활동에 의한 영향을 거의 받지 않고 과거의 환경 조건을 보존할 수 있으며, 다른 물질(예: 나무 나이테, 해양 퇴적물, 동굴鍾유석)보다 고해상도의 화학적 기록을 제공할 수 있다(Dansgaard 1964; Delmas 1992; Legrand and Mayewski 1997; Jouzel and Masson-Delmotte 2010). 해수염과 생물학적 에어로졸은 주로 다음과 같은 메커니즘에 의해 해빙과 기상 조건의 프록시로서 이용되어 왔다.

극지방의 해수염 에어로졸의 주요 공급원은 Open water로, 바람에 의해 극지역으로 이동한다고 알려졌었다(De Leeuw et al., 2011). Open water는 주로 남극 여름철에 발달하기 때문에 여름철에 해염 기원 화학 성분들의 농도가 높을 것으로 예상되었다. 그러나 몇몇 후속 연구에서 해수 염분 농도가 겨울에 최대치를 나타내면서 Open water가 해염 에어로졸의 주요 성분이 아님을 제시하였다(Hall and Wolff 1998; Wagenbach et al. 1998). 대신, 새로 형성된 해빙의 Frost flower가 해염 에어로졸의 주요 공급원으로 제안되었지만(Rankin et al. 2002), Frost flower는 해염 에어로졸을 생성하기에 상당히 안정적이라고 보고되었다(Obbard et al. 2009; Rosco et al. 2011). 최근 Yang et al. (2008)는

해양 에어로졸의 주 공급원으로 해빙 표면의 쌓인 눈을 제안했으며, 이는 다른 연구에 의해 뒷받침되어오고 있다. 다음과 같은 해양 에어로졸의 생산 메커니즘에 기초하여, 여러 연구들에서는 남극의 눈과 빙하 코어의 해양 기원 화학종 기록을 해빙 프록시로 사용해오고 있다.

남빙양에서 생물학적 에어로졸은 여름철 폴리냐와 해빙이 녹는 지역에서 일어나는 식물성 플랑크톤 종의 광합성을 통해 생산된다. 광화학 반응에서 발생하는 디메틸설피드의 산화 작용이 메탄술폰산(MSA)의 유일한 원천이기 때문에(Abram et al., 2013), MSA 기록은 남극 폴리냐와 해빙 복원에 사용되어 왔다. 이전 겨울에 연장된 해빙이 녹는 지역에서 식물성 플랑크톤 종의 광화학 활동이 발생하기 때문에, 1년 전의 해빙 면적과 생물학적 에어로졸의 농도가 관련된다(Abram et al., 2013).

몇몇 연구에서는 연구 지역으로 유입되는 기단의 교란 효과로 인해 남극 해빙과 프록시 기록 간의 상관관계가 부정적이거나 없는 것으로 나타났다. 이 경우, 대규모 대기 순환 패턴과 같은 기상 메커니즘이 해양 성분 및 생물학적 성분과 관련이 있다고 보고되었다.

최근에는 다중 빙하 코어 기록을 이용한 다중 프록시 통계 기법이 사용되고 있다. 위 기법을 이용하면 복원한 과거 환경조건에 대한 개선된 정보를 얻을 수 있는 장점이 있다(Abram et al., 2013, Raphael et al. 2016).

남극대륙의 북빅토리아랜드는 로스해, 근방 폴리냐(예: 로스해 폴리냐, 테라노바만 폴리냐) 그리고 남극횡단산지의 영향을 받는 서로스해 지역에 위치한다. 이 지역은 로스해 해빙, 근방 폴리냐 그리고 남극 진동, 엘니뇨 남방진동, 아문젠해 저기압대 등의 대규모 대기 순환이 서로스해에 미치는 기상학적 영향을 조사하고 그것들을 복원하는 연구 장소로서 큰 이점을 가지고 있다.

본 연구에서는 남극 북빅토리아랜드에 위치한 스틱스 빙원에서 얻은 두 개의 빙하 코어에서 분석한 Na^+ 과 MSA 프록시 기록을 이용하여 로스해의 과거 해양 환경 복원과 대규모 대기 순환 복원 가능성을 조사하고자 한다.

(나) 자료와 방법

① 연구 지역

스틱스 빙원은 북빅토리아랜드(그림 3.1.66(a)) 해안지역에 위치하여, 장보고 기지에서 85 km 떨어져 있다(그림 3.1.66(b)). 스틱스 빙원은 중력풍의 영향이 적고 연간 적설량은 $\sim 160\text{--}226 \text{ kg m}^{-2}$ 으로 북빅토리아랜드의 대표적인 눈 퇴적 지역으로 보고되어 있다(Han et al., 2015). 따라서 스틱스 빙원은 북빅토리아랜드, 더 나아가 서로스해 지역의 과거 기후 및 환경 변화를 조사하고 복원하기에 적절한 장소로 여겨진다. 본 연구에서는 2014년 12월 장보고기지 빙하 드릴링 프로그램의 일환으로 스틱스 빙원($73^{\circ}51''\text{S}$, $163^{\circ}41'\text{E}$; 해수면 고도 1623 m; -30.5°C 평균 연간 온도; $\sim 130 \text{ kg m}^{-2}$ 연간 적설량)에서 획득한 2개의 코어(210.5 m 빙하 코어(이후 Styx-M 코어로 명명)와 8.8 m 편 코어(이후 Styx-B 코어로 명명)를 조사하였다. Styx-M 코어와 Styx-B 코어는 Geotech Co., Ltd.사가 설계한 시추 시스템을 이용해 시추하였고, Styx-M 코어와 Styx-B 코어는 각각 0.74 m와 0.47 m의 평균 길이로 시추하였다(Han et al. 2015).

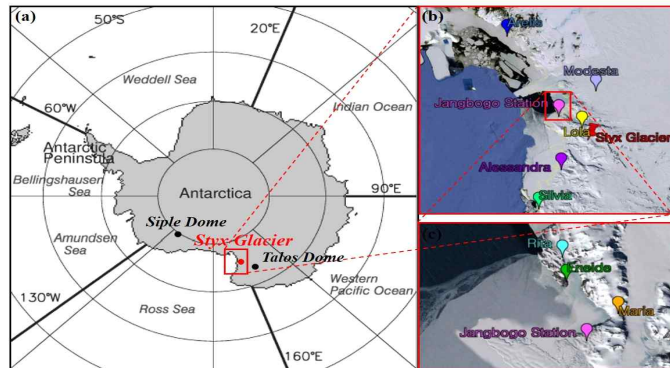


그림 3.1.66 (a) Map of the Antarctic continent from Parkinson and Cavalieri (2012) which presents Styx Glacier (red character), Siple Dome and Talos Dome including five sectors of the Southern Ocean. (b) Specific map of Northern Victoria Land which presents Styx Glacier (red character), Jangbogo Station (pink character) and five automatic weather stations, Alessandra (purple character), Arelis (blue character), Lola (yellow character), Modesta (light purple character) and Silvia (light green character). (c) Specific map around Jangbogo Station which presents three automatic weather stations, Eneide (green character), Maria (orange character) and Rita (turquoise character).

② 분석 방법

상부 ~9.3 m Styx-M 코어 부분 및 전체 Styx-B 코어의 이온 성분을 측정하기 위해, 각 샘플을 오염제거 기술을 통해 준비했다. 오염제거 기술은 다음과 같다. 우선, 샘플의 상단 또는 하단 부분을 Teflon 홀더에 의해 고정된 후(그림 3.1.67), 3차례에 걸쳐 각각 ~2 mm 깊이를 3차 증류수로 미리 세척한 세라믹 칼(Kyocera)을 이용해 제거하였다. 그 후, 오염되지 않은 부분으로 간주되는 샘플의 내부 부분을 세라믹 칼로 절단하였고, Styx-M 코어의 절단한 부분은 500 mL LDPE 광구병(Thermo Scientific Nalgene)에, Styx-B 코어의 절단한 부분은 폴리에틸렌 백(Whirl-Pak, Nasco)에 각각 샘플링하였다. Styx-M core와 Styx-B core의 절삭 샘플의 길이 간격은 각각 3.0-9.0 cm (평균 5.5 cm), 2.3-6.0 cm (3.9 cm)이었다. 이 오염제거 절차는 High Efficiency Particulate Air (HEPA) filter system Clean booth(ISO 5)에서 폴리에틸렌 장갑(한진양행), 마스크(유한김벌리) 그리고 Tybek 실험복(Dupont)을 착용한 실험자에 의해 진행되었다. 먼지 입자 수는 정기적으로 GT-521S Particle counter (GT-521S, Met One Instruments)를 사용해 측정하여 Clean booth 내부의 청결도를 조사 및 유지하였다. 모든 샘플들은 Clean room에 있는 Laminar flow hood에서 녹였다.

용해된 샘플을 얼리컷한 후, 두 개의 이온크로마토그래피 시스템(ICS-2000과 ICS-2100, Thermo Scientific Dionex)을 사용하여 샘플들의 음이온(F^- , MSA, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-)과 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})을 분석하였다. 음이온 분석에는 Thermo Scientific Dionex사의 IonPac AS15(2 × 250 mm) 컬럼, 수산화칼륨(KOH) 용리액 그리고 Thermo Scientific Dionex사의 ASRS-300 서프레스를 적용한 ICS-2000 기기가 사용되었다. 양이온 분석에는 Thermo Scientific Dionex사의 CS12A(4 × 250 mm) 컬럼, MSA 용리액 그리고 Thermo Scientific Dionex사의 CSRS-300 서프레스가 장착된 ICS-2100 기기를 사용했다. 각 이온 성분에 대한 보정은 Sigma-Aldrich사에서 구입한 표준용액(CAS No.2386-57-4)을 사용하여 교정한 MSA를 제외하고는 Thermo Scientific Dionex사에서 구입한 표준용액(양이온의 경우 P/N 046070, 음이온의 경우 P/N 0575090)을 희석하여 제조한 표준용액을 이용하였다(Hong et al. 2015).

비스무트(Bi)와 세륨(Ce)은 위와 같이 용해된 샘플을 얼리컷한 후, Desolvating nebulizer (Apex HF, ESI)를 장착한 유도결합플라즈마 질량분석기(Element2,

Thermo Fisher Scientific)을 이용해 측정하였다(Hwang et al. 2019). 위 성분들은 화산 신호를 나타낸다고 예상되는 샘플에 한하여 측정하였다.

물 안정동위원소($\delta^{18}\text{O}$, δD) 분석에는 공동광자분광분석기(Cavity Ring-Down Spectrometer, L2130-i과 L2140-i, Picarro)를 사용하였다(Lee et al. 2015). Styx-M 코어와 Styx-B 코어는 각각 2.4 cm와 3.9 cm 간격으로 절단하였다(코어의 마지막 조각의 길이: 1.8-5.2 cm와 2.3-6.0 cm). 절단한 시료는 폴리에틸렌 백에 넣어 실온(20 °C)에서 녹인 후 물 안정동위원소 측정을 수행하였다.

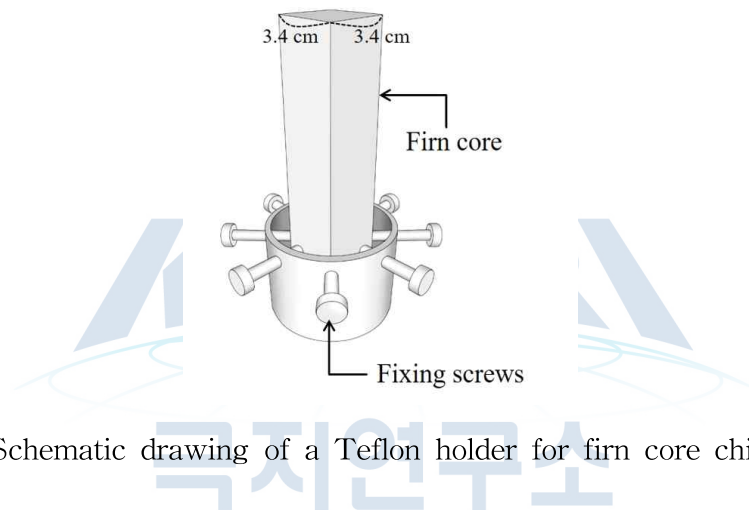


그림 3.1.67 Schematic drawing of a Teflon holder for firn core chiseling.

(다) 결과

① 데이터 처리 방법

각각 Styx-M 코어와 Styx-B 코어의 측정된 물 안정동위원소 및 화학 성분 기록간의 주성분 분석(Principal component analysis; PCA)을 진행하였다(각각 표 3.1.14, 3.1.15) PCA는 대용량 데이터를 분류하고 설정된 성분들의 지배적인 기원 및 수송 경로와 같은 특성을 조사하는 기법이다. 주성분 분석은 SPSS 소프트웨어 버전 12.0(Apache Software Foundation)을 사용하여 수행하였다. 각 매개변수의 상관 계수의 절대값이 클수록 각 요인에 대한 매개변수의 중요성이 더 커진다. 매개변수의 양 및 음의 기호는 매개변수가 관련 요인의 변동을 따르거나 반대로 작용함을 의미한다. 스틱스 코어에서는 해염 기원 성분들이 지배적인 것으로 나타났고, 생물학적 화학종들이 그 뒤를 이었다. 또한 적설량은 다른 화학종들에 독립적인 것으로 나타났다. 이전의 연구에서는 남극 연안 지역에서는 바람에 의해 에어로졸이 유입되어 눈에 쌓이는 Dry deposition보다 주로 강수 형태에 의해 에어로졸이 쌓이는 Wet deposition이 지배적이라고 보고했지만(Wolff et al. 1998), 스틱스 코어에서는 화학 성분과 적설량의 관련성이 잘 나타나지 않았다.

K^+ , Mg^{2+} 그리고 Ca^{2+} 종은 지각 먼지의 영향을 더 많이 받기 때문에, Na^+ 와 Cl^- 종은 일반적으로 해안 지역에서 해염 성분의 대표 성분으로 활용되어 왔다. 본 연구에서는, 두 스틱스 코어에서 얻은 Na^+ 기록을 스틱스 빙원에 영향을 미치는 주변의 환경 조건과 과거 환경 변화의 프록시로서의 사용 가능성을 조사하는데 활용하였다. 또한 해빙과 대기 조건의 과거 변동에 대한 복원 프록시로서 사용되어 온 MSA 기록 또한 함께 활용하였다.

표 3.1.14 Principal components analysis factor loadings for chemical species, water isotopes, d-excess and snow accumulation rate of Styx-M core.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
F ⁻	0.467	-0.111	0.051	-0.183
MSA	0.433	0.129	0.199	-0.552
Cl ⁻	0.972	-0.022	-0.132	0.104
SO ₄ ²⁻	0.980	0.044	-0.045	0.041
nss-SO ₄ ²⁻	0.539	0.340	0.403	-0.227
NO ₃ ⁻	0.479	0.011	0.340	-0.033
Na ⁺	0.973	-0.022	-0.133	0.093
NH ₄ ⁺	0.296	0.115	0.581	0.192
K ⁺	0.969	-0.037	-0.112	0.080
Mg ²⁺	0.969	-0.014	-0.121	0.112
Ca ²⁺	0.931	-0.069	-0.102	0.070
δ ¹⁸ O	-0.058	0.601	0.593	-0.082
δ ¹⁸ D	-0.051	0.960	-0.228	0.088
d-excess	-0.038	0.855	-0.436	0.121
S.A.R	-0.091	-0.026	0.362	0.800
Number of Data	146			
T.V.E (%)	44.2	14.5	9.7	7.6

PCA for Styx-M core was performed on the measured values of the chemical components, calculated values of the snow accumulation rate and values of the water isotopes and d-excess matched by interpolation to the depth intervals of the chemical species due to the different depth resolutions between two factors.

표 3.1.15 Principal components analysis factor loadings for chemical species, water isotopes, d-excess and snow accumulation rate of Styx-B core.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
F ⁻	0.354	-0.159	-0.181
MSA	0.243	0.545	0.002
Cl ⁻	0.963	-0.106	0.180
SO ₄ ²⁻	0.971	0.047	0.181
nss-SO ₄ ²⁻	0.477	0.516	0.011
NO ₃ ⁻	0.248	0.139	-0.736
Na ⁺	0.963	-0.105	0.180
NH ₄ ⁺	0.619	0.114	-0.518
K ⁺	0.970	-0.098	0.144
Mg ²⁺	0.963	-0.092	0.188
Ca ²⁺	0.660	-0.010	-0.436
δ ¹⁸ O	-0.031	0.942	0.049
δ ¹⁸ D	-0.034	0.949	0.090
d-excess	-0.035	0.245	0.567
S.A.R	0.056	-0.168	0.529
Number of Data		196	
T.V.E (%)	39.8	16.9	12.0

PCA for Styx-B core was performed on the measured values of the chemical components and water isotopes and calculated d-excess and snow accumulation rate for the depth resolutions between two factors.

본 연구에는 각각 1990년부터 2013년과 1990년부터 2014년을 복원하는 Styx-M 코어와 Styx-B 코어의 Na^+ 과 MSA 연평균 농도 기록을 사용하였다. Styx 코어의 Na^+ 와 MSA는 눈 적설량의 변동과 독립적인 것으로 나타났기 때문에 Flux 기록이 아닌 농도 기록을 활용하였다. Styx-M 코어의 이온과 물 안정동위원소 데이터 간의 깊이 해상도가 달라, 계절별 및 월별 화학 기록의 정확한 사용이 제한되기 때문에 이온 농도 기록은 연간 형태로 이용하였다. 각 코어의 연평균 농도 이온 기록은 기존 데이터와 오류를 정규 분포화 시키기 위해 대수화 형식으로 추가 변환하였다(Moore et al. 2006). 각 스틱스 코어의 대수화된 화학 기록은 다음과 같은 식을 이용하여 정규화하였다.

$$N.V. = [M.V. - \min[M.V.]_{\text{total}}] / [\max[M.V.]_{\text{total}} - \min[M.V.]_{\text{total}}]$$

여기서 N.V.(Normalized value)는 정규화된 값을, M.V.(Measured value)는 측정된 값을 의미한다. $\min[M.V.]_{\text{total}}$ 과 $\max[M.V.]_{\text{total}}$ 은 각각 전체 측정값의 최소값과 최대값을 의미한다. 마지막으로 이중 프록시 통계적 접근방식으로서, 두 코어의 정규화된 이온 기록들을 평균화시켜 스틱스 빙원을 대표하는 화학적 프록시 기록으로서 사용하였고(Abram et al. 2007, 2010; Raphael et al. 2016), 소위 Stacked Na^+ 과 Stacked MSA 기록이라 명명하였다, 이 연구에서는 비정상적으로 높은 해염 농도값이 나타난 1996년의 Na^+ 기록을 제외한, 1990년부터 2013년까지를 복원하는 Stacked Na^+ 과 Stacked MSA 기록을 사용하였다.

② 남극 빅토리아랜드 주변 해양 환경 복원

북빅토리아랜드 근해인 로스해는 여름철에는 로스해 폴리냐와 테라노바 만 폴리냐가 열리고, 겨울철에는 해빙이 발달하는 특징적인 지역이다. 따라서 이 연구 현장에서는 근해의 해빙뿐만 아니라, 폴리냐 또한 해염과 생물학적 에어로졸의 기원지가 될 수 있다.

스틱스 빙원에 도달하는 해염과 생물학적 에어로졸의 기원지를 조사하기 위해, Stacked Na^+ 기록과 Stacked MSA 기록을 각각 1990년부터 2013년, 1989년부터 2012년의 연간, 겨울철 그리고 봄철 남빙양 해빙 농도와 비교하였다(그림 3.1.68). 이전 겨울에 연장된 해빙이 녹는 지역에서 식물성 플랑크톤 종의 광화학 활동이

발생하여 MSA가 생성되기 때문에 1년 전의 해빙 면적과 생물학적 에어로졸의 농도가 관련되므로 Stacked MSA 기록과 1년 전 해빙 농도를 비교하였다(Abram et al., 2013). 남빙양 해빙 농도 기록은 European Reanalysis Interim (ERA-Interim) 기상 데이터베이스에서 얻은 데이터를 이용하였다. Stacked Na^+ 기록은 벨링스하우젠해($r = \sim 0.6, p < 0.05$)와 웨들해($r = \sim 0.7, p < 0.05$) 섹터의 연간 해빙 농도와 양의 상관성을 보인다(그림 3.1.68(a) 참고). Stacked Na^+ 기록과 겨울철 해빙 농도 사이에는 역시 벨링스하우젠해($r = \sim 0.8, p < 0.05$)와 웨들해($r = \sim 0.6, p < 0.05$) 섹터에서 양의 상관성이 존재한다(그림 3.1.68(b) 참고). 봄철 해빙 농도와 Stacked Na^+ 기록간의 상관성은 웨들해 섹터($r = \sim 0.6, p < 0.05$)에서만 나타난다(그림 3.1.68(c) 참고). Stacked MSA는 로스해($r = \sim 0.6, p < 0.05$), 아문젠해($r = 0.7, p < 0.05$), 웨들해($r = \sim 0.6, p < 0.05$) 그리고 인도양($r = \sim 0.6, p < 0.05$) 섹터(그림 3.1.68(d) 참고)의 연 해빙 농도와 양의 상관성을 보인다. 겨울철 해빙 농도와 Stacked MSA 기록 사이의 양의 상관성은 로스해($r = \sim 0.6, p < 0.05$), 아문젠과 벨링스하우젠해($r = \sim 0.7, p < 0.05$) 그리고 인도양($r = \sim 0.7, p < 0.05$) 섹터와 존재한다(그림 3.1.68(e) 참고). Stacked MSA 기록과 봄철 해빙 농도간의 상관관계는 로스해($r = \sim 0.6, p < 0.05$), 아문젠해($r = \sim 0.7, p < 0.05$), 웨들해($r = \sim 0.8, p < 0.05$) 그리고 인도양($r = \sim 0.6, p < 0.05$) 섹터에서 나타났다(그림 3.1.68(f) 참고).

또한 1990년부터 2013년 간의 로스해 폴리냐와 테라노바 만 폴리냐의 여름철 면적에 대해 Stacked Na^+ 과 MSA 기록을 비교하여 폴리냐에서 생성된 해염과 생물학적 에어로졸의 영향을 조사하였다(그림 3.1.69). Stacked MSA와 폴리냐 사이에 유의한 상관관계가 존재하는 반면($r = 0.5, p < 0.01$), Stacked Na^+ 은 해당 영역과 유의한 관련성이 나타나지 않았다. 그러나 Stacked Na^+ 기록의 증감 변동과 해당 폴리냐의 증감 변동은 1991년, 1992년, 1998년, 2000년, 2001년, 2002년, 2003년, 2004년, 2009년, 2010년, 2011년, 2012년에 걸쳐 일치함을 발견하였다.

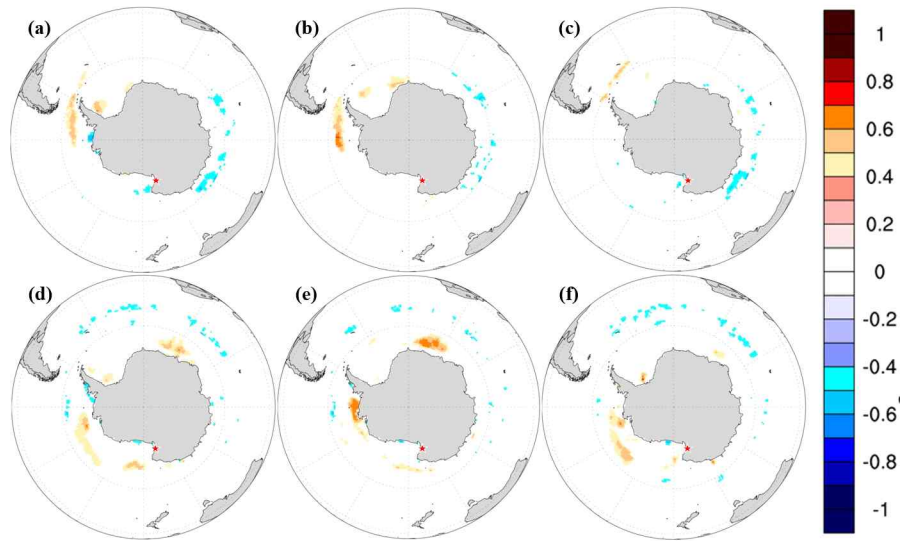


그림 3.1.68 Map of spatial correlations of stacked Na⁺ record with (a) annual, (b) winter and (c) spring sea ice concentration around the Southern Ocean at the 95% confidence level from 1990 to 2013 and of stacked MSA record with (d) annual, (e) winter and (f) spring sea ice concentration around the Southern Ocean at the 95% confidence level from 1989 to 2012. The filled contours on the map indicate correlation values according to the filled colors and correlation values noted on the bar at the right side. The correlation analysis was performed using Climate Reanalyzer (<http://ClimateReanalyzer.org>), Climate Change Institute, University of Maine, USA.

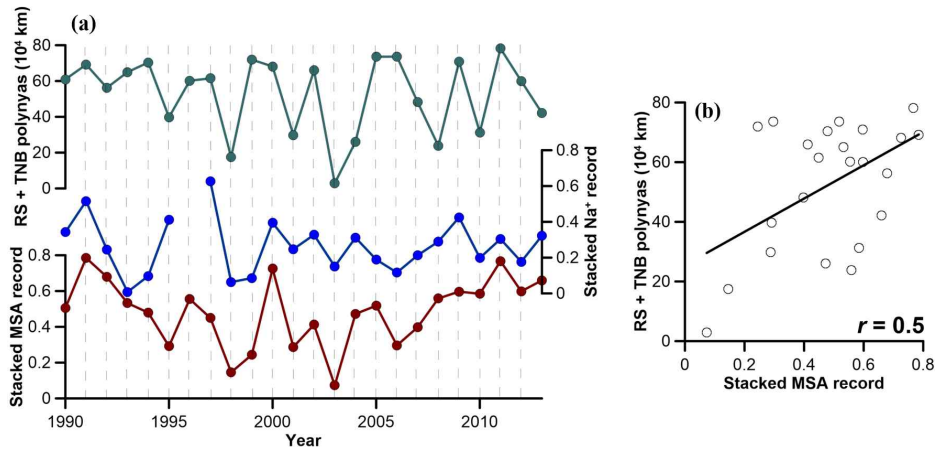


그림 3.1.69 (a) Linear plot of summer area of Ross Sea and Terra Nova Bay polynyas (green line), stacked Na⁺ record (blue line) and stacked MSA record (red line) from 1990 to 2013. (b) Linear regression fit of stacked MSA record and summer area of Ross Sea and Terra Nova Bay polynyas from 1990 to 2013. Pearson's r is 0.5 at the 99% confidence level for the 24 data points used in this regression.

해당 에어로졸들의 체류 시간을 고려하여 이들의 실제 기원지를 파악하기 위해 1990년부터 2013년까지의 기간 동안 6월~8월(겨울), 9월~11월(봄) 그리고 12월~2월(여름)에 지상 고도 1000 m와 3000 m에 스틱스 빙원으로 도달하는 기단에 대한 4일간의 역궤적 분석을 진행하였다(그림 3.1.70). 그 결과, 스틱스 빙원에 근접한 로스해와 로스해 및 테라노바 만 폴리냐에서 유입되는 지역적인 기단이 지배적이었다. 따라서 겨울과 봄철 스틱스 빙원에 도달하는 해빙 기원 에어로졸은 주로 로스해에서 유래되었다고 할 수 있다. 하지만 Stacked Na⁺ 기록은 로스해 해빙과 상관관계가 나타나지 않고 오히려 벨링스하우젠과 웨들해의 해빙과 상관관계가 나타나는데, 이는 아마 통계적인 상관성으로 여겨진다. 또한 해양 에어로졸의 실제 기원 중 하나는 폴리냐 지역으로 여겨지며, 이는 여름철 폴리냐를 통과하는 기단이 유의미했기 때문에 나타난 결과로 보인다.

생물학적 에어로졸은 남극의 여름철에 생산되기 때문에, 우리는 여름철의 역궤적 결과에 초점을 맞췄다. 여름철 기단 역시 주로 근해인 로스해에서 왔으며 이는 Stacked MSA 기록과 로스해 해빙 농도 사이의 상관관계 결과에 잘 부합한다. 아문젠해, 벨링스하우젠해, 웨들해 그리고 인도양 섹터의 해빙 농도와 Stacked

MSA와의 상관관계는 이 역시 단지 통계적인 결과인 것으로 여겨진다. 또한 여름철에 로스해 폴리나와 테라노바 만 폴리나가 생물학적 에어로졸 생산에 중요한 역할을 하는 것으로 보인다.

정리하자면, 스틱스 빙원에 도달하는 생물학적 에어로졸의 기원은 로스해 해빙과 로스해와 테라노바 만 폴리나라고 할 수 있다. 이는 스틱스 코어의 생물학적 화학종들이 위 기원지들의 프록시 기록으로 사용될 수 있다는 것을 나타낸다. 해염 에어로졸 역시 생물학적 에어로졸과 유사한 기원지를 가질 것이라고 예상되지만, 그 기원지에 대해서는 명확하게 밝히지 못했다. 이는 아마도 대기 수송과 같은 다른 메커니즘이 해염 기원 프록시 기록에 나타나는 기원지의 영향을 미미하게 만들어서이기 때문으로 여겨진다.



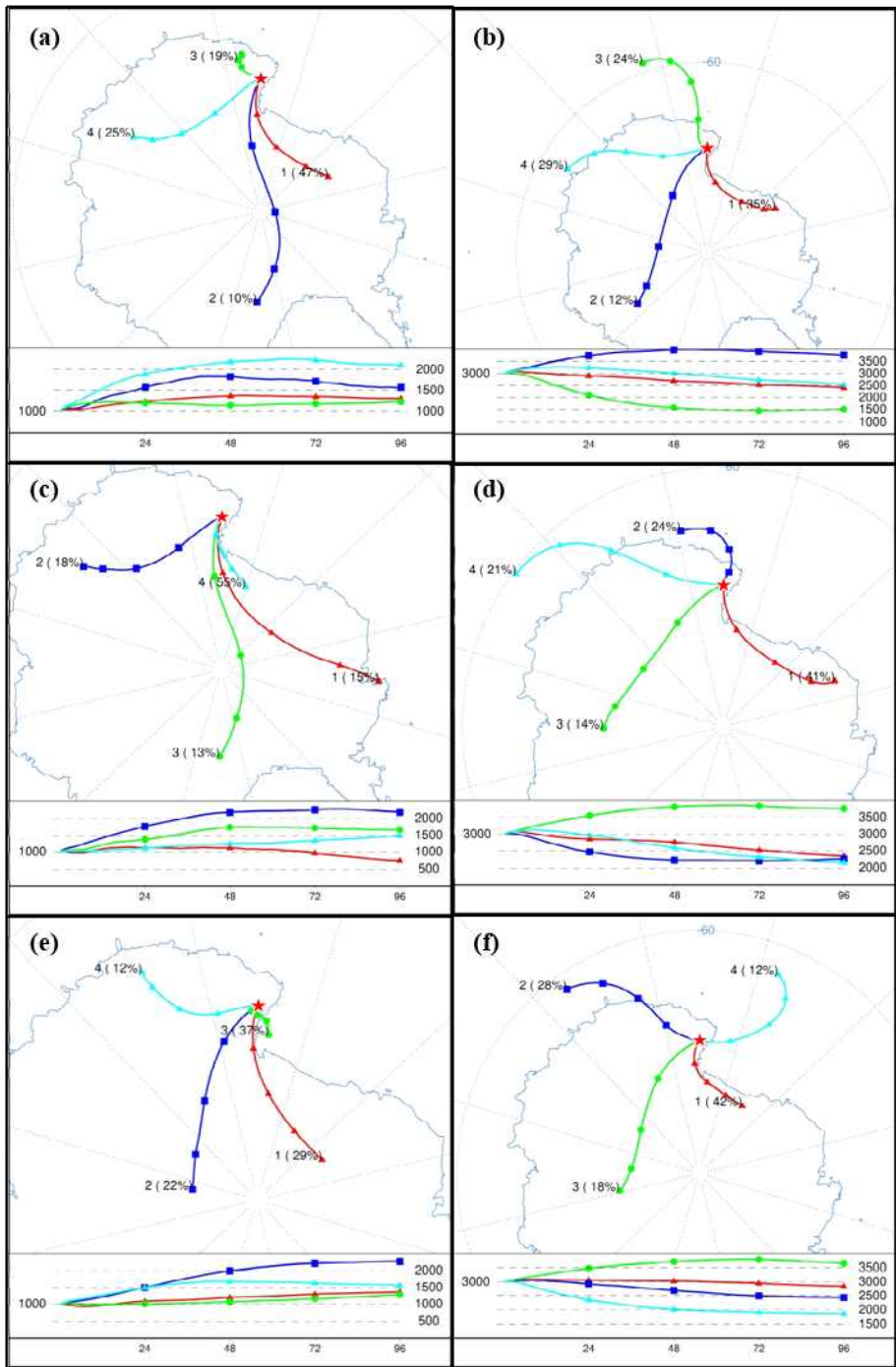


그림 3.1.70 Four-day mean back-trajectories from 1990 to 2013 during winter at (a) 1000 m a.g.l. and (b) 3000 m a.g.l., during spring at (c) 1000 m and (d) 3000 m and during summer at (e) 1000 m and (f) 3000 m. The red star indicates the location of Styx Glacier. The weighted portion of each transport way is presented next to each transport way.

③ 남극 빅토리아랜드 주변 대기 환경 복원

대기 운반 메커니즘은 에어로졸 수송에서 기원지보다 더 중요한 요인이 될 수 있으므로 반드시 조사해야 한다(Abram et al. 2013; Levine et al. 2014). 기압은 바람과 에어로졸 수송의 일차 컨트롤러로, 저기압이 강할수록 바람과 에어로졸 수송은 강해진다. 본 연구에서는 기압을 기상 조건을 대표하는 파라미터로 간주하였다.

우리는 스틱스 빙원에 퇴적된 해염과 생물학적 에어로졸이 특히 저기압이 강하게 발달하는 겨울 및/또는 봄철의 스틱스 빙원 주변의 지역적 기압 상태와 관련이 있을 것이라고 예상하였다. 따라서 Stacked Na^+ 과 Stacked MSA 기록을 스틱스 빙원 근방에 위치한 Lola 자동 기상 관측소(Automatic weather station; AWS)에서 획득한 연간, 여름철, 가을철, 겨울철 및 봄철 기압 기록과 비교하여 해염 및 생물학적 에어로졸에 대한 국소적 기상 조건의 계절적 영향을 조사하였다(표 3.1.16). Lola AWS에 대한 자세한 정보는 표 3.1.17에 정리하였다. Stacked Na^+ 기록은 Lola AWS에서 얻은 연간($r = 0.6, p < 0.01$) 및 봄철($r = 0.6, p < 0.01$) 기압 데이터와 유의미한 상관성을 보이는 반면, Stacked MSA 기록의 경우 통계적 상관성이 나타나지 않았다. 이는 예상한대로 해염 에어로졸이 기원지보다 대기 상태에 영향을 크게 받는 반면, 생물학적 에어로졸은 그 반대의 현상을 보임을 의미한다. 따라서 Stacked Na^+ 기록은 본 연구 지역의 연간 및 봄철 기압을 지시한다고 할 수 있다. 그러나 제시된 긍정적인 상관관계는 음의 상관관계가 나타날 것이라고 기존에 예상했던 것과는 반대의 결과로서, 여전히 스틱스 빙원의 에어로졸 운반 메커니즘에 대한 의문을 남겼다.

표 3.1.16 Correlation values of stacked Na⁺ and MSA records with annual, summer, autumn, winter and spring pressure records obtained at Lola AWS site between 1990 and 2013.

	Stacked Na ⁺	Stacked MSA	
Annual pressure	<i>**0.6</i>	0.2	
Summer pressure	-0.2	-0.2	
Autumn pressure	0.2	0.3	
Winter pressure	0.3	0.01	**
Spring pressure	<i>**0.6</i>	0.3	

Correlation values at the 99% confidence level.

Correlation values over the 95% confidence level are present on italic type.

표 3.1.17 Specific information of automatic weather stations located nearby Styx Glacier.

AWS	Location	Altitude	Period
Alessandra	73°58'S, 166°62'E	160 m a.s.l.	1988 - 2016
Arelis	76°42'S, 162°58'E	150 m a.s.l.	1990 - 2018
Eneide	74°70'S, 164°10'E	90 m a.s.l.	1988 - 2016
Lola	74°13'S, 163°43'E	1700 m a.s.l.	1990 - 2018
Maria	74°37'S, 164°00'E	355 m a.s.l.	1997 - 2017
Modesta	74°38'S, 160°38'E	1924 m a.s.l.	1989 - 2017
Rita	74°43'S, 164°01'E	268 m a.s.l.	1993 - 2017
Silvia	73°02'S, 169°35'E	568 m a.s.l.	1990 - 2017

The data and information were obtained from 'MeteoClimatological Observatory' of "Programma Nazionale di Ricerche in Antartide" (PNRA) (<http://www.climantartide.it>).

에어로졸 운송 메커니즘을 더 알아보기 위해, 스틱스 빙원 주변의 더 넓은 기압 시스템을 조사하였다. Lola AWS의 연간 및 봄철 기압 데이터를 북빅토리아랜드에 위치한 다른 AWS 사이트에서 얻은 각각의 기압 데이터와 비교하였다(표 3.1.18). 북빅토리아랜드의 AWS에 대한 자세한 정보는 표 3.1.17에 정리하였다. 그 결과, 모든 비교 값에서 상당한 상관관계가 나타났다($r > 0.6$, $p < 0.01$). 또한 각 시기의 남극 평균 해수면 압력(Mean sea level pressure; MSLP)과 Lola 기압 데이터의 상관관계 연구가 수행되었다(그림 3.1.71). 본 MSLP 데이터는 1979년부터 2018년 사이의 데이터이며, ERA-Interim 데이터베이스에서 얻었다. 제시된 결과는 연간 및 봄철 스틱스 빙원의 지역적 기압 변동이 북빅토리아랜드의 기압뿐만 아니라 남극 전역의 기압 변동과 큰 상관성을 보이는 것을 의미한다. 따라서 Lola AWS의 기압 기록은 남극 진동, 엘니뇨 남방진동, 아문젠해 저기압대와 같은 대규모 대기 패턴에 영향을 받는 남극의 대규모 기압 변화를 지시할 수 있다고 보인다. 따라서 이러한 대규모 대기 이벤트는 스틱스 코어의 Na^+ 기록으로 대표되는 국소적 기상 상태에 어떤 영향을 미치는지, 그리고 그에 따라 어떤 기작으로 스틱스 빙원에 해염 에어로졸을 수송하는데 영향을 미치는지 조사하고자 하였다.

극지연구소

표 3.1.18 Correlation values of Lola AWS pressure (hPa) with pressure records obtained at other seven AWS sites located on northern Victoria Land for annual and spring time intervals.

AWS	Time interval	Lola	
		Annual	SON
Alessandra	Annual	<i>**0.8</i>	
	SON		<i>**0.6</i>
Arelis	Annual	<i>**0.7</i>	
	SON		<i>**0.6</i>
Eneide	Annual	<i>**0.8</i>	
	SON		<i>**0.6</i>
Maria	Annual	<i>**1.0</i>	
	SON		<i>**0.9</i>
Modesta	Annual	<i>**0.9</i>	
	SON		<i>**0.8</i>
Rita	Annual	<i>**0.8</i>	
	SON		<i>**0.9</i>
Silvia	Annual	<i>**0.8</i>	
	SON		<i>**0.6</i>

*Correlation values at the 99% confidence level.

Correlation values over the 95% confidence level are present on italic type.

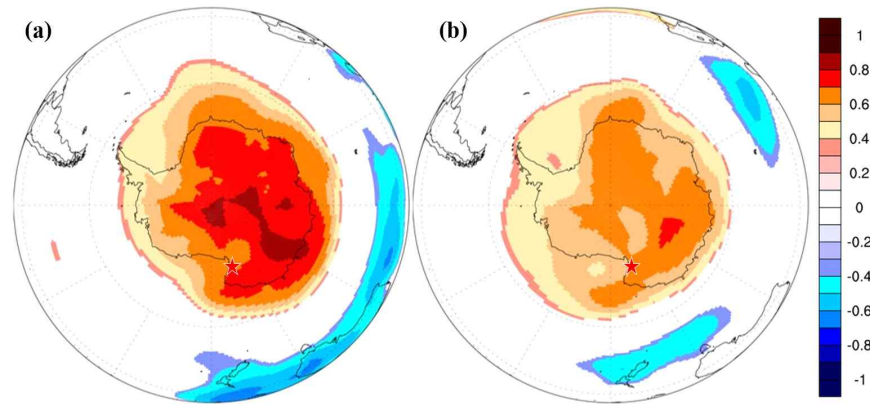


그림 3.1.71 Map of spatial correlations between (a) annual Lola AWS pressure and annual MSLP over Antarctica and (b) spring Lola AWS pressure and spring MSLP at the 95% confidence level from 1990 to 2018. The filled contours on the map indicate correlation values according to the filled colors and correlation values noted on the bar at the right side. The red star indicates the location of Styx Glacier. The correlation analysis was performed using Climate Reanalyzer (<http://ClimateReanalyzer.org>), Climate Change Institute, University of Maine, USA.

아문젠해 저기압대는 남극 진동과 엘니뇨 남방진동에 상당한 영향을 받지만, 이의 중심 압력, 경도 및 위도 변화에 따라 로스해 지역 기후 변화에 중추적인 역할을 하기 때문에 본 연구에서는 아문젠해 저기압대를 독립적인 대기 시스템으로 여기고 조사하였다. 또한 남극 진동과 엘니뇨 남방진동 역시 남극에 큰 영향을 미치기 때문에, 스틱스 빙원의 기상 상태는 이 두 가지 현상에도 영향을 받을 것이라고 생각하였다. 이러한 대규모 대기 순환이 스틱스 빙원의 기압 변화에 미치는 영향을 조사하기 위해, 1990년과 2017년 기간 동안의 연간 및 봄철 Lola AWS 기압 데이터를 각 시기에 대한 남극 진동 지수, SOI, 아문젠해 저기압대 실제 중심 압력(이후 ASL-P로 명명), 경도(이후 ASL-Lon로 명명) 및 위도(이후 ASL-Lat로 명명) 지수와 비교하였다(표 3.1.19). Lola AWS 기압 기록은 ASL-P (연간 데이터 $r = 0.5$, $p < 0.01$; 봄철 데이터 $r = 0.6$, $p < 0.01$), 연간 ASL-Lat ($r = 0.4$, $p < 0.05$), 남극 진동(연간 데이터 $r = -0.7$; 봄철 데이터 $r = -0.6$)과 유의한 상관성을 보였다. ASL-Lon 및 SOI와의 관련성은 나타나지 않았다. 더 긴 기간인 1979년부터 2017년 사이의 남극 MSLP와 대규모 대기 순환 지수들 사이의 상관관계 연구 또한

유사한 결과가 나타났다(그림 3.1.72). 남극 MSLP는 봄철 ASL-P ($r = \sim 0.8$, $p < 0.05$) 및 남극 진동 (연간 및 봄철 데이터, $r = -0.9$, $p < 0.05$)과 유의미한 상관성이 나타났고, 뜻밖에도 봄철 ASL-Lat 지수와의 상관성도 나타났다($r = \sim 0.6$, $p < 0.05$). 남극 MSLP와 아문젠해 저기압대 지수들간의 비교는 봄철 데이터에 한하여 진행되었는데, 이는 바로 뒤에 설명할 예정이다.

표 3.1.19 Correlation values of indices of large-scale atmospheric patterns with Lola AWS pressure from 1990 to 2017 and stacked Na⁺ and MSA records from 1990 to 2013 for annual and spring time intervals.

Index	Time interval	Lola AWS pressure (hPa)		Stacked record	
		Annual	SON	Na ⁺	MSA
SAM	Annual	<i>** -0.7</i>		<i>* -0.4</i>	-0.3
	SON		<i>** -0.6</i>	<i>* -0.4</i>	-0.2
SOI	Annual	0.3		-0.1	0.1
	SON		-0.02	-0.3	0.01
ASL-P (hPa)	Annual	<i>** 0.5</i>		<i>* 0.4</i>	0.3
	SON		<i>** 0.6</i>	0.2	0.2
ASL-Lon (°E)	Annual	-0.2		-0.1	-0.1
	SON		-0.04	-0.1	0.1
ASL-Lat (°N)	Annual	<i>* 0.4</i>		-0.02	0.02
	SON		-0.03	-0.1	0.1

*Correlation values at the 95% confidence level.

**Correlation values at the 99% confidence level.

Correlation values over the 95% confidence level are present on italic type.

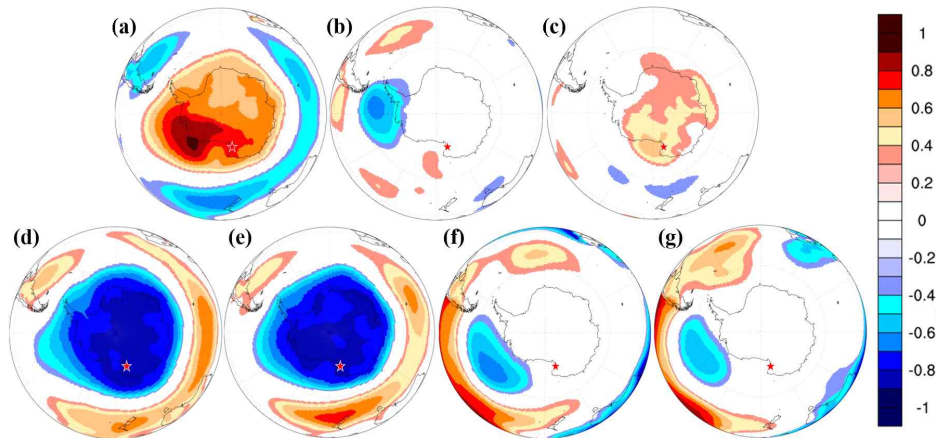


그림 3.1.72 Map of spatial correlations between (a) spring MSLP and spring 아문젠해 저기압대-P index, (b) spring MSLP and spring 아문젠해 저기압대-Lon index, (c) spring MSLP and spring 아문젠해 저기압대-Lat index, (d) annual MSLP and annual 남극 진동 index, (e) spring MSLP and spring 남극 진동 index, (f) annual MSLP and annual SOI and (g) spring MSLP and spring SOI at the 95% confidence level from 1979 to 2017. The filled contours on the map indicate correlation values according to the filled colors and correlation values noted on the bar at the right side. The red star indicates the location of Styx Glacier. The correlation analysis was performed using Climate Reanalyzer (<http://ClimateReanalyzer.org>), Climate Change Institute, University of Maine, USA.

아문젠해 저기압대의 연간 압력과 위도 변화는 Lola AWS 기압과 큰 관련성을 보인다. 그러나 아문젠해 저기압대의 연간 상관관계는 여기에서 고려하지 않고자 하였는데, 그 이유는 연간 결과는 사계절 결과의 조합인데, 아문젠해 저기압대는 여름에 스틱스 빙원에서 굉장히 먼 남극 반도 주변에 위치하고, 가을과 겨울 계절이 스틱스 빙원으로의 에어로졸 수송에 영향을 크게 미치지 않는 계절임이 밝혀졌기 때문에 연간 상관관계 결과를 고려하지 않는 것이 타당하다고 생각했다. 아문젠해 저기압대의 봄철 중심 압력은 Lola AWS 기압 기록 및 MSLP와 유의하게 상관되며, 이에 따라 Stacked Na⁺ 기록 및 이에 따른 해염 에어로졸이 아문젠해 저기압대 중심 기압 변동과 양의 상관성을 보임을 의미한다. 봄철에 아문젠해 저기압대가 Marie Byrd Land 근처에 위치하면 West Antarctic Ice Sheet으로 북풍이 유입되고 Ross Ice Shelf 바깥으로 남풍이 불어나와 서로스해

지역으로 유입된다. 아문젠해 저기압대의 중심 저기압이 강해지면 아문젠해에서 보다 빈번하고 강렬한 사이클론 이벤트가 발생하여 이러한 흐름이 강화된다(Raphael et al. 2016). 스틱스 빙원에서는 이렇게 강화된 남풍에 의해 해염 에어로졸의 기원지로 추정되는 로스해로부터 기원되는 기단의 유입을 방해하여 에어로졸 수송을 약화시킬 수 있다.

이전 연구들에 따르면 아문젠해 저기압대는 중심기압이 낮아질수록 더욱 동쪽과 남쪽에 위치한다(Turner et al. 2013; Raphael et al. 2016). 따라서 본 연구에서는 스틱스 빙원 주변 기압이 아문젠해 저기압대 중심기압 변화와 상관성을 보이므로 이의 위경도 변화와도 상관성을 보일 것이라고 추정하였다. 그러나 봄철 아문젠해 저기압대 경도는 Lola AWS 기압과 MSLP 변화와의 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았다. 또한 1990년부터 2017년 동안의 아문젠해 저기압대 위도와 Lola AWS 기압 사이의 유의한 관계도 발견되지 않았다. 이는 아문젠해 저기압대의 위경도 변화는 남극 기압 변동에 직접적인 영향을 미치는 파라미터가 아니기 때문일 것으로 생각하였다. 1979년부터 2017년 동안의 아문젠해 저기압대 위도와 MSLP 사이에 상관도는 나타나지만, 이 상관관계는 로스해 지역뿐만 아니라 남극 내륙, 인도양과 웨들해 지역에도 존재하는 것으로 보아 이는 통계적 결과로 추정된다. 실제로 아문젠해 저기압대 위도상의 위치 변동은 봄철에는 거의 없다고 보고된 바 있다(Turner et al. 2013).

남극 진동과 스틱스 빙원 주변 지역적 기압 사이에는 상당한 음의 상관관계가 나타났다. 이 경우, Stacked Na^+ 기록은 Lola 기압과 유의미한 양의 상관관계를 나타내므로 남극 진동과도 역시 음의 상관관계를 나타낸다고 할 수 있다. 이 결과는 Positive 남극 진동일 때 발생하는 강한 Westerly의 영향으로 설명할 수 있다. Westerly는 스틱스 빙원 주변 기압이 감소했음에도 불구하고 로스해로부터의 유입되는 해염 에어로졸의 유입을 방해한다. 엘니뇨 남방진동은 Lola AWS 기압 기록과 MSLP와 모두 유의미한 연관성을 보여주지 않았으며, 이는 스틱스 빙원의 대기 상태에 있어 엘니뇨 남방진동의 영향이 약하다는 것을 제시한다.

과거 대규모 대기 패턴을 복원하는데 스틱스 빙원의 프록시 기록이 직접 적용 가능한지 확인하기 위해, Stacked Na^+ 기록을 각 대규모 대기 패턴 지수와 직접 비교하였다(표 3.1.19). 그 결과, 연간 및 봄철 남극 진동($r = -0.4$, $p < 0.05$)과는 유의한 상관관계가 존재하는 반면, 봄철 아문젠해 저기압대 중심 기압과의

상관관계는 발견되지 않았다. 이는 스틱스 코어의 Na^+ 기록이 남극 진동의 과거 변동을 복원하는 데 직접적으로 적용이 가능하다는 것을 나타낸다. Stacked MSA 기록과 대규모 대기 패턴간의 상관관계 또한 확인한 결과, 예상했던 대로 유의한 관계는 발견되지 않았다(표 3.1.19).

따라서 Stacked Na^+ 기록, 즉 스틱스 코어의 Na^+ 기록은 연간 및 봄철 남극 진동의 고해상도 프록시 기록 및 봄철 아문젠해 저기압대 중심기압의 간접적인 프록시 기록으로 사용될 수 있다.

⑤ 요약

본 연구에서는 2014년 12월 장보고 과학기지 빙하 드릴링 프로그램의 일환으로 남극 북빅토리아랜드의 스틱스 빙원에서 시추한 Styx-M 빙하 코어와 Styx-B 편 코어에 대한 이온 성분 프록시를 분석하였다. 특히 1990년부터 2013년에 해당하는 상부 7.0 m까지의 Styx-M 코어와 전체 Styx-B 코어의 Na^+ 과 MSA 기록을 빅토리아랜드 주변 해양과 대기 환경 복원의 프록시로서의 이용할 수 있는지 그 가능성을 조사하였다.

연구 결과, 스틱스 빙원에 도달하는 생물학적 에어로졸은 로스해 해빙과, 로스해 및 테라노바 만 폴리나에서 기원된다. 따라서 스틱스 코어의 MSA 기록이 본 기원지들에 대한 고해상도 프록시 기록으로 활용될 수 있음을 의미한다. 반면 스틱스 빙원에 도달하는 해염 에어로졸은 연간 및 봄철 남극 진동과 봄철 아문젠해 저기압대 중심 기압에 의해 조절됨을 조사하였다. 따라서 스틱스 코어의 Na^+ 기록을 이러한 대규모 대기 순환의 과거 복원 프록시로서 이용할 수 있다. 위 발견은 서로스해 지역에 미치는 환경 영향에 대한 추가적인 통찰력을 제공하고 과거 기후 조건, 특히 아문젠해 저기압대를 복원할 수 있는 프록시 기록을 제시하여 남극의 미래 환경 예측의 정확도를 개선하는데 도움을 줄 수 있다.

향후 Styx-M 코어의 추가 분석을 통해 추가적인 이온 프록시 기록을 획득하여, 로스해 해빙, 로스해 및 테라노바 만 폴리나, 연간 및 봄철 남극 진동 그리고 봄철 아문젠해 저기압대 중심 기압의 과거 변동을 복원하는 연구를 수행하고자 한다.

(4) 북빅토리아랜드 빙하코어의 F⁻ 의미 해석

(가) 배경 및 목적

남극 빙하 코어는 최대 수 만년까지의 과거 화산활동에 대한 기록을 보관하고 있다. 화산 폭발 시 대기에 다량의 먼지(dust), 화산재(ash), 테프라 입자, 황산가스(SO₂) 등이 방출되고 이산화황은 황산으로 빠르게 산화되어 장거리로 이동하며 전 지구적으로 대기환경에 영향을 미친다(Severi et al., 2014). 화산활동 식별은 ECM (Electric Conductivity Measurement)과 DEP (Dielectric profiling) 등과 같이 간단하고 비파괴적인 방법으로 빙하 코어 표면에서 식별하는 경우도 있으나, 먼지(dust)나 해수 분무(sea spray)같은 물질이 건·습식으로 동시에 퇴적되는 경우 식별이 어렵다(Wolff et al., 1999). 또한 황산염(sulfate)를 이용하여 화산활동을 식별하는 경우 높은 농도의 황산염이 관찰될 때 식별은 비교적 쉬우나, 남극 빙설시료에서 황산염은 해양, 지각 먼지와 해양생물활동에서 다양하게 기원하기 때문에 규모가 작은 화산활동을 식별함에 어려움이 있다. 실제로 비해염성 황산염(nss-SO₄²⁻)은 남극 연안 및 내륙 지역의 황산염 농도에 가장 큰 기여를 하고 있다(Severi et al., 2014).

선행연구들에서 확인된 남극지역의 SO₄²⁻, Cl⁻ 그리고 플루오르이온(F⁻)의 농도 변화와 에러버스(Erebus) 화산 연구를 통해 F⁻는 전 지구적인 화산활동 또는 남극의 활화산인 에러버스의 화산플룸에 대한 영향을 판단할 수 있는 지시자로서 사용될 수 있음이 확인되었다(Herron et al., 1982). 에러버스 화산 폭발에 관한 Wardell et al. (2008)의 연구에서는 대부분의 화산활동에서 확인되는 황산염이 상대적으로 낮게 나타나고 높은 농도의 F⁻의 침적이 나타났다.

F⁻가 남극의 빙설에 미치는 자연적·인위적인 영향에 대한 연구는 아직까지 매우 부족하다. 북극지역에서는 F⁻에 대한 연구가 남극보다 많이 수행되었다. 북극에서는 에어로졸 연구를 통해 주변대륙에서 기원하는 불소의 영향을 평가하였고, 북극의 F⁻농도분포에 관한 빙설 연구도 수행되었다(Barnard and Nordstrom, 1982; Cadle, 1980; Wilkniss and Bressan, 1972). 이 연구들을 통해 북극에서는 해양과 바이오매스연소를 통한 기원보다 바람을 통해 유입되는 육상기원의 영향이 큰 것으로 파악되었으며 석탄연소를 통해 F⁻가 인위적으로 유입됨을 확인하였다. 또한 화산활동을 통해 대기로 방출된 불화수소(HF)는 화산재와 반응하여 일부 제거되는 것으로 나타났다(Angelis and Legrand, 1994). 상대적으로 인위적인 영향을 적게 받는 남극에

서의 F^- 연구는 대부분 화산활동과 관련된 F^- 의 거동특성만이 주로 연구되었다 (Herron, 1982; Kyle et al., 1990; Udisti et al., 1999; Zreda et al., 1993; Gostynska and Kyle, 1993).

남극 빙설시료에서 F^- 은 1987년 Saigne et al. (1987)에 의해 최초로 Dome C에서 분석되었다. 이후 남극 내륙인 Vostok (Wagnon et al., 1999), Dome Fuji (Hong et al., 2012)에서 분석되었으며 해안 지역인 The Terra Nova Bay (Udisti et al., 1994), Northern Victoria Land-Dome C (Severi et al., 2014), Styx (Kwak et al., 2015; Nyamgerel et al.), GV7 (KOPRI), Hercules neve (KOPRI) 등에서 채취한 빙설시료로부터 F^- 이 분석되었다(표 3.1.20.).

화산폭발에 의해 방출되는 HF가 성층권으로 유입되는 경우 극지방으로 수송될 수 있다. 하지만 대부분의 HF는 구름 속에서의 습윤 퇴적 과정을 통해 제거될 가능성이 있기 때문에 화산 폭발 후 성층권으로 이동하는 HF의 운송 효율은 SO_2 보다 떨어질 수 있기 때문에 남극 빙설시료에서 F^- 의 농도는 매우 낮은 농도로 나타난다. 또한 보스톡(Vostok) 편코어(firn core)에서 F^- 를 분석한 결과 편코어의 최상부인 0.8 m 이상에서는 HF의 재분배(redistribution) 현상이 관찰되었지만, 하부 샘플에서는 재분배 현상이 관찰되지 않았다(Wagnon et al., 1999).

따라서 본 연구에서는 F^- 을 이용하여 다른 주요 이온들과의 연관성을 확인과 더불어 북빅토리아랜드의 두 지역(GV7, Styx)의 F^- 의 경향성을 비교해보고 차후 빙하연구에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

표 3.1.20 Concentration ranges of F⁻ in our study and comparison with the previous studies in Antarctica.

No.	Site	Location	Elevation	Accumulation rate	F ⁻ concentration (ng g ⁻¹)	Source
1	Dome C	-	-	-	0.12	Saigne et al. (1987)
2	The Terra Nova Bay	-	-	-	0.1~6.20	Udisti et al. (1994)
3	Vostok	78°28'S, 163°48'E	3490 m	2.2 g cm ⁻² yr ⁻¹	0.025, 0.076	Wagnon et al. (1999)
4	Dome Fuji	77°18'S, 39°47'E	3785 m	8 cm yr ⁻¹	0.15~0.68	Hong et al. (2012)
5	Styx	73°54'S, 163°46'E	1750 m	226 H ₂ O m ⁻² yr ⁻¹	0.54~6.21	Kwak et al. (2015)
6	GV7	70°41'S, 158°52'E	1950 m	230 kg m ⁻² yr ⁻¹	0.05~2.12	KOPRI
7	Styx	73°50.98'S, 163°42.64'E	1623 m	142 kg m ⁻² yr ⁻¹	0.13~10.26	KOPRI
8	Hercules neve	73°03'S, 165°25'E	2860 m	50 cm yr ⁻¹	0.28~3.28	KOPRI
9	Styx	73°51.1'S, 163°41.22'E	1623 m	123 kg m ⁻² yr ⁻¹	0.04~8.80	KOPRI

(나) 연구방법

GV7 지역 (70°41'S, 158°52'E)은 남빙양(southern ocean)으로부터 약 90km 떨어진 곳에 위치하고 있으며 해발고도는 약 1,950 m, 적설량은 $\sim 230 \text{ kg m}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 로 매우 높은 지역이다. 또한 적설량의 연간편차가 크지 않아 고해상도 고기후, 고환경 기록 복원 연구를 위해 매우 중요한 지역이라 판단된다. Styx 지역 (73°51.1'S, 163°41.22'E)은 장보고 기지에서 약 85km 떨어진 곳에 위치하고 있으며 해발고도는 약 1,623 m, 적설량은 $\sim 123 \text{ kg m}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 인 지역이다.

GV7과 상부 Styx 상부($\sim 9.3 \text{ m}$ 까지)의 코어는 Teflon 홀더와 3차 증류수로 세척된 세라믹 칼(Kyocera)을 이용하여 결의 오염을 제거하였다. 이 오염제거 절차는 High Efficiency Particulate Air (HEPA) filter system Clean booth(ISO 5)에서 모두 수행하였다. Styx 하부(9.3 m 이후)의 코어는 연속 흐름분석법(Continuous flow analysis; CFA) 시스템, 고속 이온 크로마토그래피(Fast ion chromatography; FIC) 시스템 그리고 표준 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC) 분석법을 이용하여 주요이온성분(F^- , MSA , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) 분석을 수행하였다. 시료의 소모량과 분석시간을 줄이기 위해 음, 양이온을 동시에 분석하는 2채널 이온크로마토그래피 시스템을 구축하였고 오토샘플러(Auto sampler)를 사용하였으며, 분석 시 사용한 모든 기구들은 이온분석용 시료병 세척방법과 동일한 방법으로 세척 완료된 기구들만 사용하였다.

남극 GV7 천부빙하코어 $\sim 78 \text{ m}$ 깊이의 연대는 최상부층(2013/14 하계시즌 시추), 물안정 동위원소 조성비의 변화, Na^+ 과 nss-SO_4^{2-} 성분들의 농도 변화와 화산 기록(피나투보 화산, 허드슨 화산, 탐보라 화산 등), Herron-Langway 모델을 토대로 약 203년으로 추정되었다. Styx 코어의 연대측정은 연도별 층수(annual layer counting)와 화산활동 기록(피나투보 화산)을 통해 추정하였고($\sim 10 \text{ m}$ 까지), 이후 $\sim 50 \text{ m}$ 까지는 Herron-Langway 모델을 적용하였다. 연대측정에 대한 선행연구인 Han et al(2015)에 따르면 연구지역의 연평균기온은 약 8 km 떨어진 지점에서 측정된 Stenni et al(2001)의 결과 보다 약 1.5도 가량 낮게 나타났으며, 연간 적설량이 기존 연구 결과들에 비하여 상대적으로 낮아 Styx 빙하 지역 내 적설량이 공간적인 차이를 보인다. 또한 Udisti (1996)의 연구 지점이 다른 두 연구에 비하여 빙하 상류 지점인 것을 고려할 때, 스틱스 빙하 상류가 하류에 비하여 적설량이 낮은 것으로 나타나, 추후 화학 분석을 통하여 보다 정밀한 적설량 산정이 요구된다.

(다) 연구 결과

① F⁻ 이온 농도 특성

남극 북빅토리아랜드의 두 지역(GV7, Styx)에서 F⁻농도 분포는 0.05 $\mu\text{g L}^{-1}$ ~2.12 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0.04 $\mu\text{g L}^{-1}$ ~122.06 $\mu\text{g L}^{-1}$ 으로 조사되었으며, 평균값은 0.17 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1.22 $\mu\text{g L}^{-1}$ 로 나타났다(그림 3.1.73). Styx지역의 F⁻ 평균값은 이지역의 선행연구에서 확인된 F⁻ 배경농도수준인 0.99 $\mu\text{g L}^{-1}$ 와 유사한 값을 보였다(Udisti et al., 1999). 또한 남극빙상의 배경농도로 알려진 0.19 $\mu\text{g L}^{-1}$ 와 비교해봤을 때 Styx 지역에서의 F⁻농도는 이보다 약 7배 정도 높은 수준으로 확인되었다. 또한 산성이 상대적으로 높은 여름철에는 F⁻가 해수로 흡수될 가능성이 매우 낮아 빙설시료에서 농도가 낮게 나타날 수 있다. 차후 해수와 눈층의 안정성을 조사하여 여름에 비해 겨울 동안 더 높은 농도를 보이는 F⁻의 계절성을 정확히 확인해볼 필요가 있다.

화산활동 기록을 복원하기 위하여 연대측정 결과를 이용하였고 nss-SO₄²⁻와 F⁻를 프록시(proxy)로 사용하여 그 구간의 화학적 특성을 조사하였다. 본 연구에서는 연대측정 결과를 이용하여 두 지역에서 기록이 복원된 탐보라(1815년), 피나투보(1991)의 화산 활동의 화학적 특성을 확인되었다(그림 3.1.73). 탐보라 화산은 두 지역에서 nss-SO₄²⁻와 F⁻ 모두 증가하는 경향을 보였지만, 피나투보 화산은 F⁻의 농도의 변화가 뚜렷하게 나타나지 않았다. 이는 대기 중에 존재하는 구름의 습윤 퇴적 과정을 통해 제거되었을 가능성을 보여준다. 따라서 차후 연구에서 남극에서의 F⁻의 거동에 대하여 주변지형, 바람의 방향 등 다양한 요소를 고려하여 살펴볼 필요가 있다.

당량수를 이용하여 계산한 전체 이온 구성비에서 Na⁺구성비를 기준으로 볼 때 Styx지역이 GV7지역보다 해양의 영향을 더 많이 받는 것으로 나타났다(22%; GV7, 34%; Styx). 본 연구에서 화산활동이 일어났다고 추정되는 기간과 활동 전, 후 기간의 이온 구성비를 계산한 결과, GV7지역과 Styx지역 모두 탐보라 화산활동 전, 후 시기에 F⁻와 SO₄²⁻구성비의 변화가 크게 나타났고, GV7지역은 피나투보 화산활동 전, 후 F⁻구성비 변화가 적은 반면 Styx지역은 F⁻구성비 변화가 확인되었다(표 3.1.21).

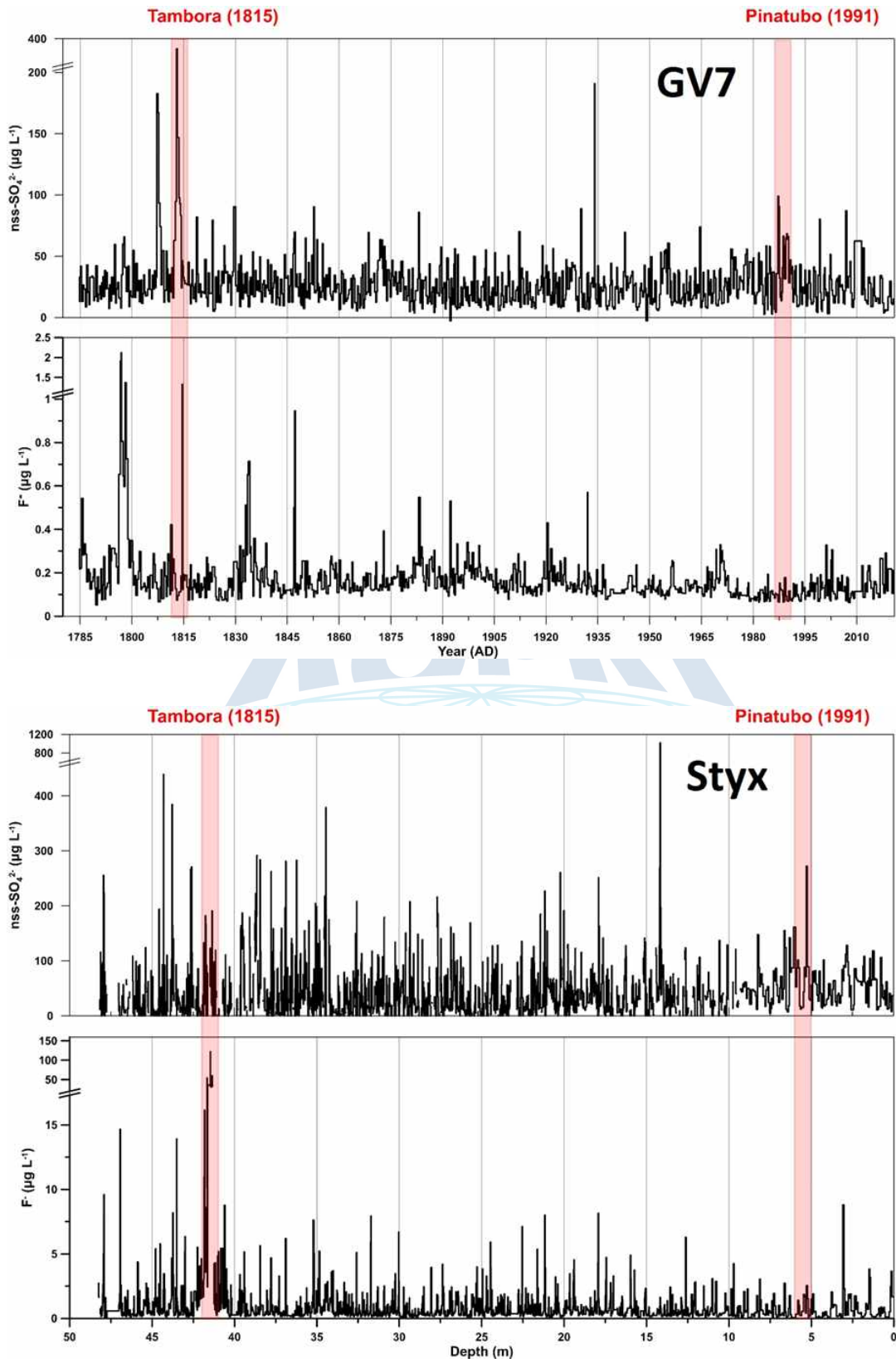


그림 3.1.73 Concentration profiles of Styx shallow ice core.

표 3.1.21 Comparison of ion composition ratio before and after volcanic activity periods in GV7 & Styx sites.

	Ion (%)	GV7			Styx		
		활동 전	활동시기	활동 후	활동 전	활동시기	활동 후
Tambora	F ⁻	0.22	1.26	0.33	2.60	12.8	2.89
	MSA	1.08	0.83	2.25	0.59	0.09	0.53
	Cl ⁻	29.28	62.67	46.82	81.29	74.93	83.80
	SO ₄ ²⁻	53.89	23.06	31.14	11.72	11.23	10.22
	NO ₃ ⁻	15.53	12.18	19.46	3.80	0.95	2.55
	Na ⁺	38.85	33.92	60.76	69.74	69.86	72.80
	NH ₄ ⁺	16.14	6.36	17.48	0.02	0.07	0.22
	K ⁺	1.76	1.22	2.53	1.72	1.13	1.71
	Mg ²⁺	8.06	10.45	11.14	20.33	11.66	20.00
	Ca ²⁺	35.18	48.07	8.10	8.20	17.27	5.27
Pinatubo	F ⁻	0.25	0.24	0.23	0.20	0.69	0.40
	MSA	2.20	2.54	3.83	0.46	0.83	1.07
	Cl ⁻	48.30	53.80	43.44	81.23	70.57	61.71
	SO ₄ ²⁻	30.71	31.24	37.60	13.94	22.44	28.26
	NO ₃ ⁻	18.53	12.18	14.90	4.16	5.47	8.56
	Na ⁺	49.39	44.65	58.78	70.82	70.26	61.18
	NH ₄ ⁺	16.77	8.90	12.97	3.00	2.44	6.54
	K ⁺	2.10	2.48	3.84	1.88	2.23	2.72
	Mg ²⁺	15.26	13.72	17.09	16.77	15.02	18.54
	Ca ²⁺	16.47	30.24	7.31	7.52	10.04	11.02

극지연구소

③ 플루오르이온(F⁻)의 배출원별 기여도 및 플럭스(flux) 비교

남극에서 F⁻의 주요 발생원은 해염(sea salt), 먼지입자(dust particle) 그리고 화산 활동에 의한 HF의 방출이다(Carpenter, 1969; Bewers and Hayson, 1974; Barnard and Nordstrom, 1982). F⁻는 대기 중 육상기원먼지 입자에 잘 흡착되어 안정적인 상태로 존재하는 화학적 특성을 가지고 있다(Angelis and Legrand, 1994). 또한 화산분출 시 함께 발생하는 화산재뿐만 아니라 육상기원입자에 흡착되어 높은 농도로 보존될 수 있다는 연구결과가 보고되었다(Angelis and Legrand, 1994; Udisti et al., 1999). 빙설시료에서 F⁻는 후퇴적(postdeposition) 과정을 거치기도 하나 본 연구지역은 주변지역으로부터 기원된 육상기원먼지에 흡착되어 빙설시료에 비교적 잘 보존되는 것으로 알려져있다(Kwak et al., 2014).

본 연구에서는 해수 분무(sea spray)에서 발생하는 해수의 F⁻/Na⁺ 값(1.20×10^{-4} w/w, Henderson et al., 2009), 먼지수송(dust delivery)과 관련이 있는 상부지각(upper crust)의 F⁻/Ca²⁺ 값(1.21×10^{-2} w/w, Henderson et al., 2009)을 이용하여 F⁻의 배출원별 기여도를 계산하였다(Severi et al., 2014). 총 F⁻에 대한 배출원별 기여도는 그림 3.1.74 를 통해 확인할 수 있다. 해수 분무에 의해 발생하는 F⁻는 파란색으로 표시하였으며 지각기원은 갈색으로 표시하였다. 해수 분무와 지각기원을 제외한 기원은 회색으로 표시하였고 이는 남극의 화산분출과 화산가스 기원을 모두 포함하며 장거리 수송은 중위도 지역에서 자연·인공적인 활동에 의해 생성되어 남극 대륙으로 운반되는 F⁻를 포함한다. GV7과 Styx에서 각각 배출원별 기여도를 계산한 결과, 두 지역 모두 해수분무와 지각기원을 제외한(화산활동 등) F⁻의 유입이 평균 85.95, 76.78% (GV7, Styx)로 가장 우세하게 나타났으며, 지각기원이 평균 12.36, 20.83% 그리고 해양기원이 평균 1.69, 2.39% 로 해양으로부터 유입되는 F⁻가 가장 적은 것으로 확인되었다(그림 3.1.74). 이를 통해 연구지역의 F⁻는 화산활동과 장거리 수송 등 의해 유입되며, 지각 풍화작용 등을 통해서도 일부 유입됨을 확인할 수 있었다.

이온성분의 농도만을 이용하여 기원을 추적하고 대기 순환을 파악하는 연구는 연구지역의 적설량(accumulation rate)의 변화와 같은 요인이 이온성분의 농도에 상당한 영향을 주기 때문에 본 연구에서는 시료의 밀도와 누적계수를 이용하여 플럭스(flux)를 계산하였다(그림 3.1.75). 연대측정의 부분적 불확실성으로 인해 GV7는 5년 단위, Styx는 10년 단위로 flux를 계산하였다. 그 결과 flux의 범위는 GV7(0.005~

0.06 $\mu\text{g cm}^{-2}\text{yr}^{-1}$), Styx(0.5~34.6 $\mu\text{g cm}^{-2}\text{yr}^{-1}$)로 확인되었고 3지점 이동평균(3-point running average)을 살펴보면 두 지역의 전체적인 연도별 경향성은 유사하나 Styx지역이 GV7지역보다 flux수준이 크게 높은 것으로 나타났다. 이는 Styx지역이 주변에 존재하는 화산들(멜번, 리트반, 플레이아테스)에서 유입되는 HF의 영향을 많이 받으며 상대적으로 화산에서 거리가 먼 GV7지역이 Styx지역에 비해 영향을 덜 받는 것으로 보인다. 또한 두 지역 사이의 산맥에 의해 지형적인 영향을 받은 것으로 보이지만(그림 3.1.76) 보다 정확한 유입경로를 확인하기 위해서는 지리적인 특성에 대한 연구와 이온별 상관관계에 대한 추가적인 연구가 필요하며 화산활동을 식별하기 위해서 미량금속원소와 납 안정동위원소에 대한 연구가 요구된다.

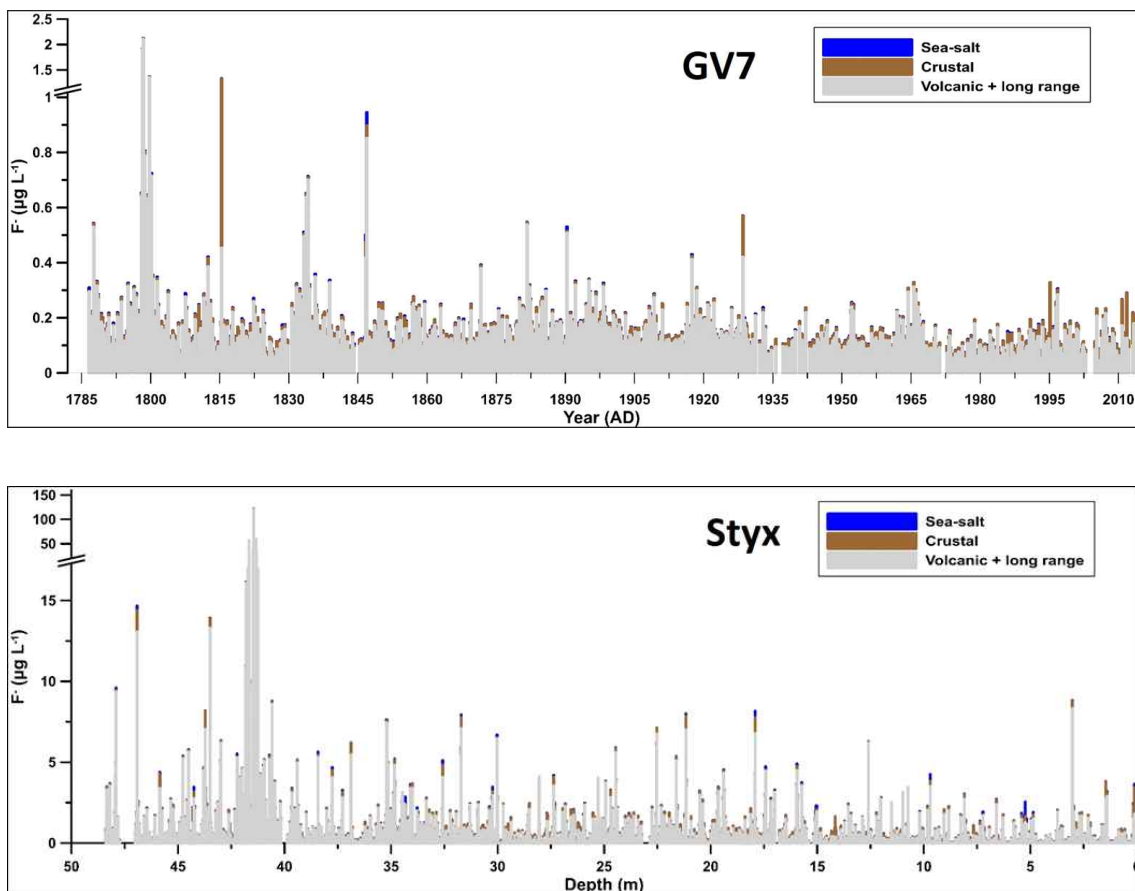


그림 3.1.74 Fluoride concentration profiles of GV7, Styx firn core. The blue, brown and gray bars indicate sea salt fluoride, crustal fluoride, and fluoride originated by volcanic emissions or long-range transport.

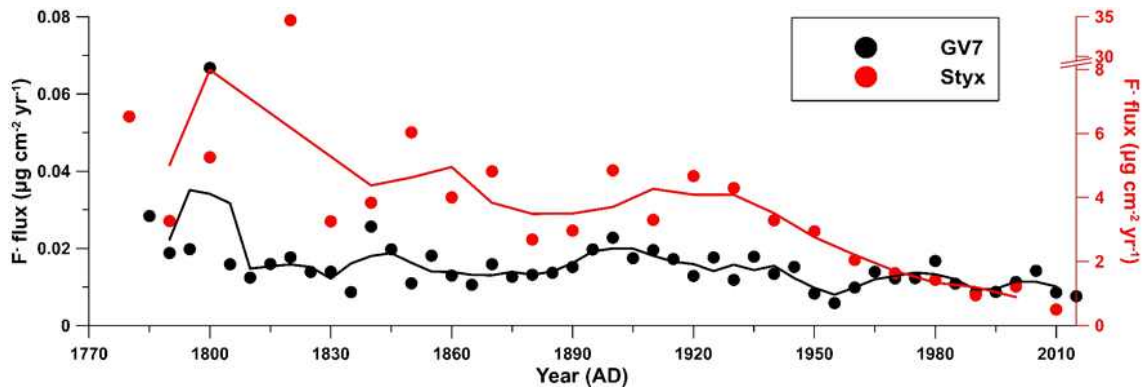
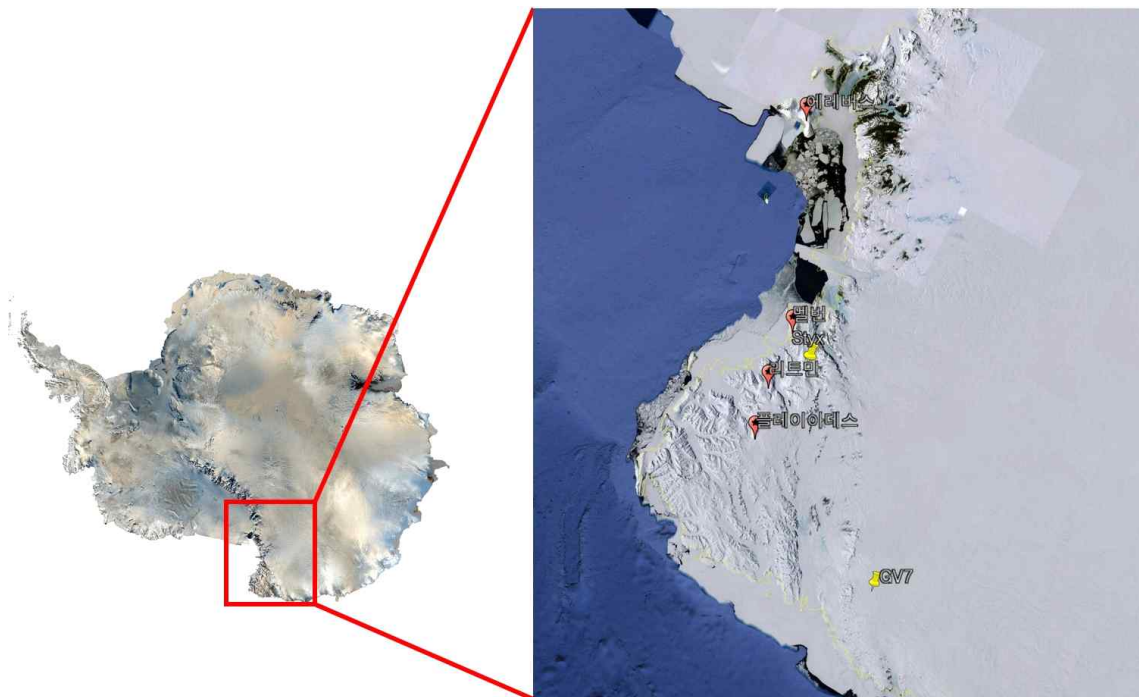


그림 3.1.75 Fluoride flux profiles of GV7(each 5 years), Styx(each 10 years) fir



n core. The black, red lines indicate 3-point running average.

그림 3.1.76 Location map showing the sampling site on the GV7, Styx with volcanoes (Google Earth).

(라) 요약 및 결론

남극 북빅토리아랜드의 두 지역(GV7, Styx)에서 F^- 농도 분포는 $0.05 \mu\text{g L}^{-1} \sim 2.12 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.04 \mu\text{g L}^{-1} \sim 122.06 \mu\text{g L}^{-1}$ 으로 조사되었으며, 평균값은 $0.17 \mu\text{g L}^{-1}$, $1.22 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 나타났다(Fig. 1). Styx지역의 F^- 평균값은 이지역의 선행연구에서 확인된 F^- 배경농도수준인 $0.99 \mu\text{g L}^{-1}$ 와 유사한 값을 보였다(Udisti et al., 1999). 또한 남극빙상의 배경농도로 알려진 $0.19 \mu\text{g L}^{-1}$ 와 비교해봤을 때 Styx 지역에서의 F^- 농도는 이보다 약 7배 정도 높은 수준으로 확인되었다.

화산활동 기록을 복원하기 위하여 연대측정 결과를 이용하였고 nss-SO_4^{2-} 와 F^- 를 프록시로 사용하여 그 구간의 화학적 특성을 조사하였다. 그 결과 두 지역에서 공통적으로 탐보라(1815년), 피나투보(1991)의 화산 활동이 확인되었다. GV7과 Styx에서 각각 배출원별 기여도를 계산한 결과, 두 지역 모두 화산활동과 장거리 수송에 의한 F^- 의 유입이 평균 85.95, 76.78% (GV7, Styx)로 가장 우세하게 나타났으며, 지각기원이 평균 12.36, 20.83% 그리고 해양기원이 평균 1.69, 2.39%로 해양으로부터 유입되는 F^- 가 가장 적은 것으로 확인되었다. 이를 통해 연구지역의 F^- 는 화산활동과 장거리 수송에 의해 유입되며, 지각 풍화작용 등을 통해서도 일부 유입됨을 확인할 수 있었다. 또한 flux를 통해 두 지역의 전체적인 연도별 경향성은 유사하나 Styx지역이 GV7지역보다 flux수준이 크게 높은 것으로 나타났다.

Styx지역은 GV7지역에 비해 연대측정의 오차가 존재하여 이온성분에 대한 정확한 해석에 한계가 있었다. 차후 정확한 화산활동의 기록과 계절변동성 및 유입경로를 확인하기 위해서는 이온별 상관관계에 대한 추가적인 연구가 필요하며 화산활동을 식별하기 위해서 미량금속원소와 납 안정동위원소에 대한 연구가 요구된다.

라. 연대측정을 위한 플루토늄

빙하코어의 연대측정을 위해 시기가 정확히 기록되어 있는 화산 시그널을 주로 이용한다. 그러나 알려지지 않은 화산 시그널로 인해 연대규명을 위한 추가 지시자의 필요성이 요구되었다. 본 연구에서는 1950-60년대 행해진 핵실험 기록을 복원하여 연대규명에 이용하고자 Pu 원소를 분석, 복원하였다.

물안정동위원소 성분비와 이온 분석 등 Styx-M 빙하코어의 연대 분석 결과를 기반으로 약 7미터 빙하코어에 대해 플루토늄 (Pu) 분석을 진행하였다. 이온 분석에 사용하고 남은 시료를 Pu 분석에 사용하였다. 산세척한 15mL LDPE 용기에 시료 약 2mL 씩 분취하였다. Pu 원소의 측정에는 Jet Interface를 장착한 ICP-SFMS (Inductively Coupled Plasma-Sector Field Mass Spectrometer, Element 2, Thermo Fisher SCIENTIFIC, Germany)를 이용하였다. 측정에 사용한 기기분석 조건은 표 3.1.8 같다.

표 3.1.22 Instrumental conditions and measurement parameters for the ICP-SFMS and the desolvation system

Element2-Apex HF	
Sampler/skimmer cones	Ni sampler/skimmer cone (X type)
Sample injector	Sapphire injector
Spray chamber	PFA Teflon/Cyclonic spray chamber
Nebulizer	PFA microflow nebulizer (100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)
RF Power (w)	1250
Gas flow rates	
ICP-SFMS	
Cool ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	16.00
Auxiliary argon ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.8-0.9
Sample argon flow ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.8-0.9
Apex_HF	
Nitrogen flow ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	8-10
Rinse out time (s)	30
Take-up time (s)	60
Resolution	Low ($m/\Delta m$) ~ 300
Oxide rate	$\text{U}^{238}\text{O}^{16}/\text{U}^{238} < \sim 2.0\%$
Runs and Passes	10 x 1
Isotopes	^{115}In , ^{238}U , $^{238}\text{U}^1\text{H}$, ^{240}Pu , ^{242}Pu ,
Calibration	U single standard with In as internal standard

*Optimized daily to obtain a maximal intensity ($\sim 2.2 \times 10^6$ cps for 100 ng L^{-1} indium solution)

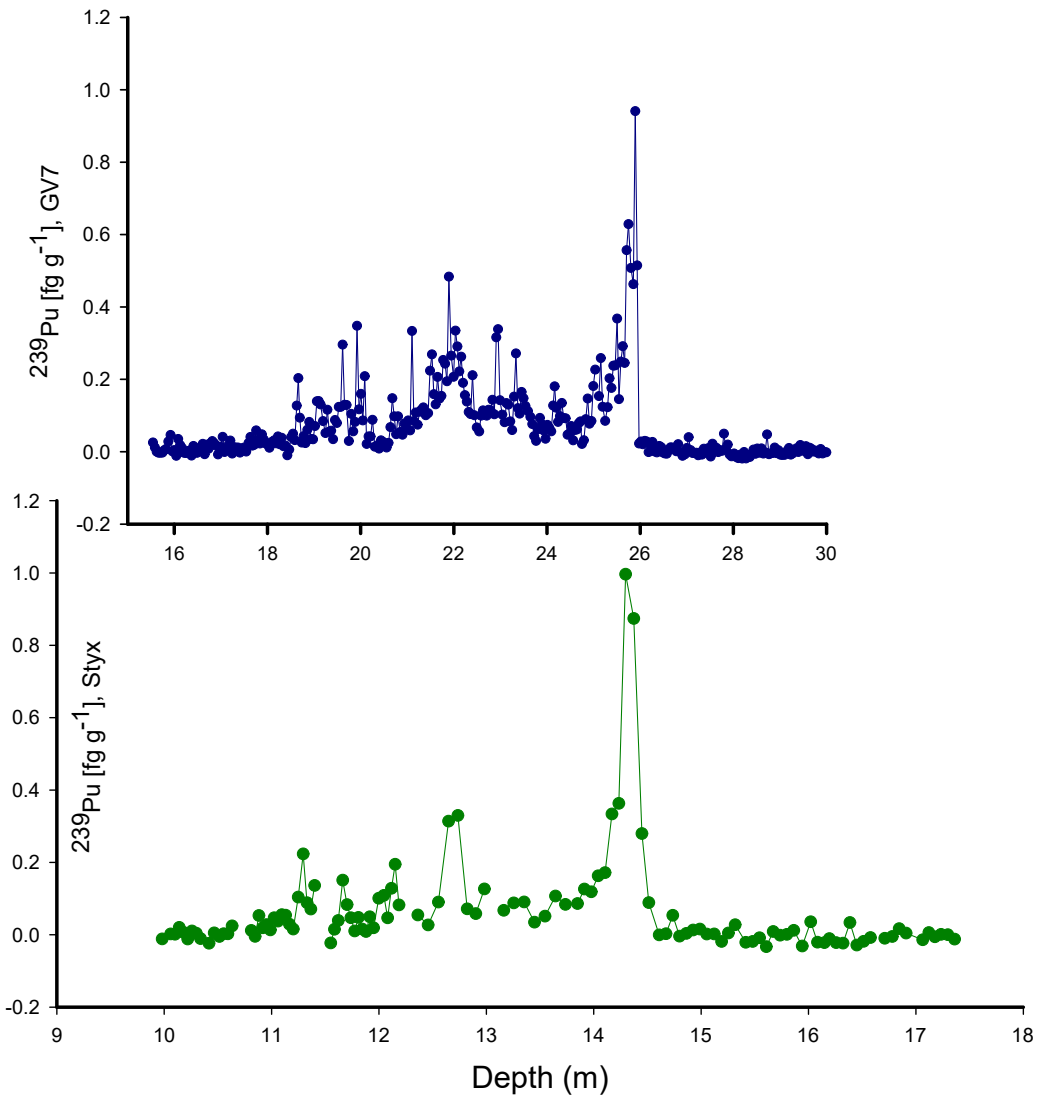


그림 3.1.77 GV7 (c) 빙하코어에서의 Pu 농도 변화와 Styx-M 빙하코어에서의 Pu 농도변화 비교

그림 3.1.77 에 GV7 (C) 빙하코어에서 분석한 Pu 농도 변화와 Styx-M 빙하코어에서 분석한 Pu 농도 변화를 비교하였다. Pu의 최고 농도(1953년) 약 1 fg g⁻¹ 수준을 비롯한 Pu 농도 변화의 패턴이 정확히 일치하는 것을 확인할 수 있었다. Pu은 앞으로 빙하코어에서 연대를 규명하는데 사용할 수 있는 새로운 지시자임을 다시 한번 명확히 확인하였다.

마. 미량금속원소

Styx 빙하코어 불안정동위원소비를 측정 완료하여 깊이-연대 모델 수립을 위한 annual layer counting (ALC) 수행한 결과 Styx 빙하코어는 주로 활강풍 영향으로 annular layer가 잘 보존되지 않고 국지적으로 공간적 편차가 상당한 것으로 관찰되었다. 아울러 빙하 하부에서는 유동으로 얇아지는(thinning) 현상이 발생하는 것으로 추정됨에 따라 Styx 빙하는 주로 화산활동과 같은 연대 지시자를 바탕으로 깊이-연대 모델을 개선해 나가는 것이 필요하다고 판단되었다. 이를 위해 화산을 지시할 수 있는 미량금속원소들의 분석을 수행하였다.

(1) 기기분석

불안정동위원소와 이온분석 결과를 바탕으로 Styx 지역에서 채취한 2개의 빙하코어(Styx-M, Styx-B)에 대해 화산 예상 구간에 대한 시료를 선별하고 고분해능유도 결합플라즈마 질량분석기(ICP-SFMS)를 사용하여 화산 지시자로 사용 가능한 원소 중 Bi를 비롯한 Tl, Sb, Y, REE, Ba, Th, U을 추가로 분석하였다. 시료에 대해 모든 시료 준비와 측정은 외부의 오염을 최소화하기 위해 극지연구소의 Class 1000 클린룸에 설치된 Class 10 클린부스 안에서 실시하였다. 원소의 측정은 Jet Interface를 장착한 ICP-SFMS (Inductively Coupled Plasma-Sector Field Mass Spectrometer, Element 2, Thermo Fisher SCIENTIFIC, Germany)를 이용하였으며 시료 도입을 위해 Auto-sampler (SC-4DX, ESI, USA)와 APEX_HF (APEX Desolvating Nebulizer System, ESI, USA)를 장착하였다.

기기분석 조건은 Styx-M, Styx B 코어 모두 동일하며 표 3.1.23 에 나타내었다.

표 3.1.23 Instrumental conditions and measurement parameters for the ICP-SFMS and the desolvation system

Element2-Apex HF	
Sampler/skimmer cones	Ni sampler/skimmer cone (X type)
Sample injector	Sapphire injector
Spray chamber	PFA Teflon/Cyclonic spray chamber
Nebulizer	PFA microflow nebulizer (100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)
RF Power (w)	1250
Gas flow rates	
ICP-SFMS	
Cool (L min^{-1})	16.00
Auxiliary argon (L min^{-1})	0.8-0.9
Sample argon flow (L min^{-1})	0.8-0.9
Apex_HF	
Nitrogen flow (mL min^{-1})	8-10
Rinse out time (s)	30
Take-up time (s)	60
Resolution	Low ($\text{m}/\Delta\text{m}$) \sim 300
Oxide rate	U238O16/U238 $< \sim$ 2.0 %
Runs and Passes	3 x 3
Isotopes	^{85}Rb , ^{95}Mo , ^{89}Y , ^{121}Sb , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{143}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{164}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{205}Tl , ^{209}Bi , ^{232}Th , ^{238}U
Calibration	Multi-elemental with In as internal standard

*Optimized daily to obtain a maximal intensity ($\sim 1.9 \times 10^6$ cps for 100 ng L^{-1} indium solution)

Bi에 대한 검출한계는 0.002pg g^{-1} , Tl 0.001 pg g^{-1} , Sb 0.011 pg g^{-1} , Y 0.001 pg g^{-1} , REE에 대한 검출한계는 LREE(La-Nd) $0.0005\text{-}0.0075(\text{pg g}^{-1})$, MREE(Sm-Dy) $0.0002\text{-}0.005(\text{pg g}^{-1})$, HREE(Ho-Lu) $0.0002\text{-}0.001(\text{pg g}^{-1})$ 의 수준, Ba 0.046 pg g^{-1} , Th 0.001 pg g^{-1} , U 0.003 pg g^{-1} 을 보였다.

극미량 농도의 남극 빙설 시료를 대체 할 수 있는 표준시료로써 캐나다 강물 시료인(the National Research Council of Canada, NRCC, river water reference material) SLRS-5, SLRS-6를 사용하였다. SLRS-5의 단종으로 SLRS-6에 대부분의 원소에 대한 표준값의 부재로 SLRS-5와 병행하여 교차 분석, 검증하고 SLRS-6에 대한 농도값을 확인하였다. 그 결과를 표 3.1.24 (a), (b)와 표 3.1.25 (a), (b)에 보였다. Bi, Tl, Sb, Y, REE, Ba, Th, U 원소는 0.8-20% 이내의 분석의 오차를 보인다.

표 3.1.24 Analytical result (pg g⁻¹) of certified reference material SLRS-5 in (a)
Styx-M

Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)	Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)
Rb	1297.4 ± 18.63	1230 ± 80	94.8	Tb	3.56 ± 0.19	3.2 ± 0.6	89.8
Y	118.18 ± 3.77	120 ± 10	101.5	Dy	19.07 ± 1.54	18.2 ± 2.5	95.4
Mo	223.59 ± 3.55	270 ± 40	120.8	Ho	10.26 ± 1.66	3.6 ± 0.5	102.3
Sb	266.7 ± 11.26	300	112.5	Er	3.96 ± 0.17	10.5 ± 1	90.8
Ba	15581 ± 305.16	14000 ± 500	89.9	Tm	1.41 ± 0.36	1.3 ± 0.3	92.4
La	207.31 ± 12.91	196 ± 11	94.5	Yb	10.08 ± 1.19	9.3 ± 0.7	92.3
Ce	241.2 ± 21.7	236 ± 16	97.8	Lu	1.74 ± 0.07	1.5 ± 0.2	86.4
Pr	50.15 ± 2.89	46.9 ± 2.5	93.5	Tl	3.57 ± 0.29	4.2 ± 0.7	117.8
Nd	209.2 ± 6.22	185 ± 20	88.4	Bi	1.01 ± 0.41	0.86 ± 0.16	85.4
Sm	32.01 ± 4.23	32.4 ± 3.3	101.2	Th	13.11 ± 1.53	11 ± 4.0	83.9
Eu	6.85 ± 0.2	5.6 ± 1.4	81.8	U	100.88 ± 10.8	93 ± 6.0	92.2
Gd	26.35 ± 2.54	24.9 ± 3.0	94.5				

(b) Styx-B

Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)	Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)
Rb	1331 ± 34.32	1230 ± 80	92.4	Tb	3.65 ± 0.38	3.2 ± 0.6	87.6
Y	120.27 ± 1.79	120 ± 10	99.8	Dy	19.41 ± 1.5	18.2 ± 2.5	93.8
Mo	226.95 ± 19.46	270 ± 40	119	Ho	10.52 ± 0.73	3.6 ± 0.5	99.8
Sb	261.89 ± 16.67	300	114.6	Er	3.65 ± 0.28	10.5 ± 1	98.5
Ba	15743 ± 486.5	14000 ± 500	88.9	Tm	1.62 ± 0.12	1.3 ± 0.3	80.4
La	211.41 ± 8.78	196 ± 11	92.7	Yb	9.74 ± 0.38	9.3 ± 0.7	95.5
Ce	242.04 ± 20.66	236 ± 16	97.5	Lu	2.55 ± 1.23	1.5 ± 0.2	58.7
Pr	50.57 ± 1.36	46.9 ± 2.5	92.7	Tl	3.51 ± 0.17	4.2 ± 0.7	119.5
Nd	196.23 ± 7.74	185 ± 20	94.3	Bi	1.09 ± 0.1	0.86 ± 0.16	78.6
Sm	32.14 ± 2.06	32.4 ± 3.3	100.8	Th	13.84 ± 0.88	11 ± 4.0	79.5
Eu	6.57 ± 0.06	5.6 ± 1.4	85.2	U	88.72 ± 6.27	93 ± 6.0	104.8
Gd	28.37 ± 2.66	24.9 ± 3.0	87.8				

표 3.1.25 Analytical result (pg g⁻¹) of certified reference material SLRS-6 in (a)
Styx-M

Element	This study	Certified/ complied	Recovery (%)	Element	This study	Certified/ complied	Recovery (%)
Rb	-	-	-	Tb	3.85 ± 0.6	3.5 ± 0.28	91
Y	135.22 ± 2.81	116 ± 11	85.8	Dy	21.84 ± 1.56	20 ± 1.25	91.6
Mo	188.56 ± 13.7	215 ± 18	114	Ho	12.46 ± 0.99	3.7 ± 0.28	88.3
Sb	316.09 ± 9.97	337 ± 5.8	106.6	Er	4.43 ± 0.22	11 ± 0.88	83.6
Ba	15108 ± 487.81	14280 ± 480	94.5	Tm	1.65 ± 0.3	1.4 ± 0.18	85
La	261.01 ± 7.42	242 ± 15.03	92.7	Yb	10.96 ± 1.52	9.6 ± 0.73	87.6
Ce	295.78 ± 13.59	339 ± 53.51	114.6	Lu	1.73 ± 0.32	1.5 ± 0.2	86.6
Pr	60.5 ± 2.11	59 ± 3.78	97.5	Tl	7.48 ± 0.25	9.1 ± 0.2	121.6
Nd	247.38 ± 8.47	221 ± 14.35	89.3	Bi	1.55 ± 0.35	1.2 ± 0.24	90.5
Sm	38.94 ± 3.6	38 ± 2.03	97.6	Th	26.09 ± 1.3	22 ± 1.77	84.3
Eu	7.83 ± 0.37	6.7 ± 0.63	85.5	U	73.45 ± 4.04	69.8 ± 3.4	95
Gd	33.19 ± 1.33	32 ± 4.2	96.4				

(b) Styx-B

Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)	Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)
Rb	-	-	-	Tb	4.09 ± 0.11	3.5 ± 0.28	85.5
Y	140.3 ± 1.8	116 ± 11	82.7	Dy	21.82 ± 0.77	20 ± 1.25	91.6
Mo	197.03 ± 12.36	215 ± 18	109.1	Ho	12.11 ± 0.65	3.7 ± 0.28	90.8
Sb	302.85 ± 18.71	337 ± 5.8	111.3	Er	4.06 ± 0.39	11 ± 0.88	91.1
Ba	15540 ± 486.32	14280 ± 480	91.9	Tm	1.72 ± 0.02	1.4 ± 0.18	81.3
La	254.13 ± 9.14	242 ± 15.03	95.2	Yb	11.08 ± 0.2	9.6 ± 0.73	86.7
Ce	299.34 ± 7.81	339 ± 53.51	113.2	Lu	1.85 ± 0.08	1.5 ± 0.2	80.9
Pr	59.15 ± 2.19	59 ± 3.78	99.7	Tl	8.92 ± 2.53	9.1 ± 0.2	102
Nd	230.95 ± 10.01	221 ± 14.35	95.7	Bi	1.69 ± 0.07	1.2 ± 0.24	82.7
Sm	38.55 ± 1.24	38 ± 2.03	98.6	Th	24.69 ± 1.33	22 ± 1.77	89.1
Eu	7.61 ± 0.25	6.7 ± 0.63	88.1	U	67.51 ± 2.62	69.8 ± 3.4	103.4
Gd	32.86 ± 1.07	32 ± 4.2	97.4				

(2) 미량금속원소의 농도 분포

남극 Styx에서 채취한 빙하코어 Styx-M(493.5-853 cm 깊이 구간)과 Styx-B(606.5-697.5 cm 깊이 구간)에 대해 화산 지시자인 Bi를 비롯한 REE 등, 총 23개 원소에 대한 농도를 측정하였다. 표 3.1.26, 3.1.27에 분석한 원소들에 대한 농도값과 검출한계를 나타내었다. 시료가 없는 구간과 검출한계 이하의 값은 표 내에서 공란으로 두었다.

표 3.1.26 Metal and REE concentrations (pg g⁻¹) measured in Styx-M core

Depth (cm)	Rb	Y	Mo	Sb	Ba	La	Ce	Pr
493.5	13.515 ± 4.202	2.118 ± 0.641	0.444 ± 0.182	0.306 ± 0.09	26.78 ± 7.421	4.013 ± 1.083	7.083 ± 1.938	0.796 ± 0.228
498	26.303 ± 6.914	2.916 ± 0.769	1.436 ± 0.399	1.599 ± 2.084	33.715 ± 7.567	6.018 ± 1.402	11.467 ± 2.584	1.322 ± 0.279
504	15.952 ± 3.213	1.792 ± 0.374	0.704 ± 0.153	0.166 ± 0.028	14.833 ± 2.586	2.6 ± 0.494	4.495 ± 0.754	0.555 ± 0.098
510	6.268 ± 1.361	3.484 ± 0.887	0.27 ± 0.074	0.087 ± 0.021	18.12 ± 3.752	2.366 ± 0.436	4.445 ± 0.811	0.512 ± 0.1
516	1.781 ± 0.331	1.403 ± 0.171	0.17 ± 0.05	0.066 ± 0.011	10.253 ± 1.676	0.824 ± 0.132	1.104 ± 0.171	0.148 ± 0.023
521.5	55.24 ± 18.058	9.996 ± 3.243	3.925 ± 1.255	1.061 ± 0.331	80.86 ± 23.299	28.048 ± 8.245	46.88 ± 13.80	6.617 ± 1.92
522								
526.5	87.45 ± 19.529	6.342 ± 1.318	11.433 ± 2.524	3.742 ± 0.764	56.53 ± 10.982	14.23 ± 2.506	29.605 ± 5.56	2.926 ± 0.506
533	20.883 ± 4.757	5.576 ± 1.199	2.065 ± 0.402	0.231 ± 0.065	50.915 ± 8.966	9.252 ± 1.819	15.665 ± 2.935	1.876 ± 0.347
538.5	50.89 ± 10.346	16.508 ± 3.441	3.187 ± 0.648	0.384 ± 0.085	125.40 ± 23.71	37.278 ± 6.019	69.539 ± 11.91	7.915 ± 1.424
544.5	50.564 ± 8.087	16.029 ± 2.075	4.342 ± 0.656	0.455 ± 0.053	158.86 ± 19.11	33.235 ± 4.699	63.842 ± 8.295	7.222 ± 0.932
551.5	14.091 ± 1.116	1.743 ± 0.747	1.622 ± 0.142	0.17 ± 0.015	24.125 ± 1.852	3.379 ± 0.258	2.166 ± 0.133	0.336 ± 0.03
552								
556.5	2.771 ± 0.243	0.571 ± 0.033	0.154 ± 0.079	0.179 ± 0.011	8.413 ± 0.533	0.864 ± 0.089	1.746 ± 0.083	0.201 ± 0.013
562	5.498 ± 0.996	1.202 ± 1.173	1.512 ± 0.154	0.098 ± 0.019	12.257 ± 1.705	2.191 ± 0.214	1.449 ± 0.192	0.234 ± 0.024
568	13.32 ± 2.766	4.429 ± 0.233	2.066 ± 0.12	0.098 ± 0.021	21.281 ± 1.926	3.141 ± 0.178	3.08 ± 0.52	0.324 ± 0.047
574.5	43.566 ± 2.353	2.54 ± 0.113	1.73 ± 0.234	0.859 ± 0.052	68.768 ± 2.759	6.247 ± 0.239	13.05 ± 0.507	0.974 ± 0.038
575								
579.5	34.125 ± 2.018	1.216 ± 0.092	3.981 ± 0.242	0.558 ± 0.04	20.345 ± 1.236	1.852 ± 0.115	3.465 ± 0.235	0.401 ± 0.026
585	5.054 ± 0.3	6.737 ± 0.27	2.954 ± 0.147	0.208 ± 0.012	54.088 ± 2.21	4.97 ± 0.216	8.037 ± 0.325	1.016 ± 0.042
592.5	6.133 ± 0.914	1.955 ± 1.065	2.369 ± 0.173	0.226 ± 0.021	55.566 ± 3.298	2.673 ± 0.21	5.047 ± 0.313	0.582 ± 0.036
599.5	6.699 ± 2.148	0.686 ± 0.117	2.288 ± 0.1	0.132 ± 0.017	41.244 ± 1.9	0.894 ± 0.101	1.224 ± 0.4	0.161 ± 0.036

600									
604.5	3.733 ± 1.483	1.54 ± 0.073	0.296 ± 0.193	0.709 ± 0.042	40.746 ± 1.591	1.41 ± 0.069	2.622 ± 0.156	0.291 ± 0.015	
610.5	2.1 ± 1.511	1.619 ± 2.258	2.253 ± 1.038	0.155 ± 0.06	24.11 ± 10.81	2.764 ± 1.235	0.984 ± 1.596	0.19 ± 0.236	
618	5.176 ± 0.904	1.815 ± 0.346	1.628 ± 0.297	0.129 ± 0.018	17.711 ± 5.503	2.445 ± 0.386	0.681 ± 0.359	0.12 ± 0.08	
624	6.401 ± 0.702	0.834 ± 0.055	1.434 ± 0.276	0.091 ± 0.025	20.387 ± 3.569	1.377 ± 0.095	1.003 ± 0.087	0.159 ± 0.017	
631	2.877 ± 0.363	0.531 ± 0.122	0.615 ± 0.057	0.1 ± 0.053	10.948 ± 3.224	0.827 ± 0.111	0.892 ± 0.122	0.116 ± 0.017	
631.5									
636	6.772 ± 0.276	0.72 ± 0.213	1.4 ± 0.165	0.76 ± 0.029	23.533 ± 1.612	1.207 ± 0.079	2.229 ± 0.094	0.241 ± 0.015	
642.5	3.443 ± 0.282	1.292 ± 0.13	1.125 ± 0.102	0.266 ± 0.014	23.691 ± 0.86	1.562 ± 0.102	2.642 ± 0.093	0.304 ± 0.011	
649.5	4.609 ± 0.566	4.797 ± 0.287	1.534 ± 0.162	0.523 ± 0.03	32.151 ± 2.124	1.479 ± 0.104	2.488 ± 0.158	0.312 ± 0.021	
656	11.175 ± 1.985	4.6 ± 0.772	1.103 ± 0.262	0.272 ± 0.049	30.668 ± 5.471	1.986 ± 0.374	3.974 ± 0.686	0.522 ± 0.09	
662.5	20.699 ± 0.792	4.861 ± 0.171	2.183 ± 0.115	0.182 ± 0.038	77.199 ± 2.735	11.807 ± 0.401	21.215 ± 0.725	2.502 ± 0.086	
663									
667.5	13.62 ± 1.229	2.459 ± 0.257	0.564 ± 0.137	0.264 ± 0.045	17.24 ± 1.53	1.352 ± 0.174	2.57 ± 0.293	0.295 ± 0.042	
674.5	5.61 ± 0.446	1.467 ± 1.723	1.871 ± 0.169	0.205 ± 0.168	37.47 ± 2.796	1.099 ± 0.106	1.65 ± 0.127	0.257 ± 0.019	
681.5	5.633 ± 2.393	0.679 ± 2.766	1.543 ± 0.373	0.112 ± 0.029	39.806 ± 8.141	1.167 ± 0.349	1.985 ± 0.654	0.245 ± 0.061	
682									
682.5									
689	5.293 ± 1.649	1.256 ± 0.369	1.111 ± 0.134	0.201 ± 0.014	34.096 ± 3.437	1.991 ± 0.31	3.388 ± 1.03	0.411 ± 0.151	
695.5	9.097 ± 1.329	4.212 ± 0.319	1.499 ± 0.137	0.212 ± 0.028	55.537 ± 3.811	3.256 ± 0.219	6.355 ± 0.461	0.767 ± 0.055	
702	3.653 ± 0.555	0.811 ± 0.419	1.147 ± 0.144	0.081 ± 0.008	18.944 ± 3.269	0.313 ± 0.066	0.309 ± 0.06	0.052 ± 0.013	
709	2.858 ± 0.403	0.679 ± 0.062	0.788 ± 0.099	0.098 ± 0.018	20.919 ± 2.219	0.965 ± 0.061	1.582 ± 0.094	0.2 ± 0.013	
713.5	10.045 ± 0.585	1.7 ± 0.138	0.85 ± 0.12	0.746 ± 0.037	34.765 ± 1.949	9.639 ± 0.475	4.417 ± 0.32	0.544 ± 0.031	
714									
719.5	24.53 ± 1.738	2.901 ± 1.537	1.261 ± 0.187	1.919 ± 0.127	75.568 ± 5.503	3.597 ± 0.257	5.353 ± 0.466	0.731 ± 0.056	
725	29.985 ± 1.476	4.447 ± 0.454	1.961 ± 0.17	1.454 ± 0.071	58.901 ± 3.021	4.826 ± 0.235	9.266 ± 0.452	1.215 ± 0.059	
734	5.008 ± 1.162	1.048 ± 0.224	0.527 ± 0.229	0.561 ± 0.101	17.345 ± 4.409	0.765 ± 0.197	1.37 ± 0.347	0.148 ± 0.045	
738.5	17.029 ± 1.082	6.249 ± 0.349	1.95 ± 0.121	1.363 ± 0.086	70.616 ± 3.803	12.494 ± 11.44	24.184 ± 1.317	2.574 ± 0.138	
743	13.969 ± 3.312	1.974 ± 0.376	0.733 ± 0.165	0.861 ± 0.099	79.272 ± 5.452	2.522 ± 0.236	5.086 ± 0.424	0.501 ± 0.05	
749	15.254 ± 1.692	5.851 ± 0.543	0.248 ± 0.197	0.376 ± 0.094	23.587 ± 3.327	3.029 ± 0.335	5.743 ± 0.627	0.662 ± 0.085	
756	7.492 ± 0.305	2.567 ± 0.102	0.111 ± 0.04	0.278 ± 0.035	12.498 ± 0.747	2.247 ± 0.08	3.75 ± 0.141	0.46 ± 0.017	
763.5	13.146 ± 2.033	4.955 ± 0.552	0.409 ± 0.231	0.873 ± 0.121	64.637 ± 4.117	3.461 ± 0.734	6.638 ± 2.088	0.817 ± 0.113	
764									

768.5	42.683 ± 2.184	7.509 ± 0.425	5.854 ± 0.292	2.434 ± 0.132	236.51 ± 12.40	17.066 ± 0.841	34.003 ± 1.655	3.461 ± 0.168
773.5								
778.5								
779								
783.5	9.794 ± 0.487	5.277 ± 0.992	0.44 ± 0.037	0.587 ± 0.044	42.378 ± 2.547	9.663 ± 0.452	17.223 ± 0.879	2.105 ± 0.098
789								
795.5								
801.5								
802								
806.5	11.438 ± 2.001	3.08 ± 0.322	5.168 ± 0.579	1.618 ± 0.158	54.844 ± 4.747	6.395 ± 0.584	12.928 ± 1.661	1.279 ± 0.123
812								
816.5								
823								
829.5	13.415 ± 1.049	2.548 ± 0.148	0.586 ± 0.034	0.956 ± 0.05	41.331 ± 1.884	2.856 ± 1.159	3.755 ± 0.179	0.48 ± 0.031
830								
834.5	7.46 ± 2.132	1.237 ± 0.162	0.93 ± 0.159	0.613 ± 0.07	35.682 ± 5.796	1.408 ± 0.138	2.562 ± 0.292	0.293 ± 0.029
840	14.583 ± 0.95	3.1 ± 0.222	0.362 ± 0.044	0.258 ± 0.02	25.314 ± 2.305	2.716 ± 0.133	7.893 ± 4.028	0.537 ± 0.022
846.5	4.729 ± 0.331	8.049 ± 3.208	0.268 ± 0.021	0.13 ± 0.023	5.073 ± 0.287	0.377 ± 0.034	0.525 ± 0.044	0.073 ± 0.005
853	2.64 ± 0.467	0.747 ± 0.161	0.746 ± 0.139	0.093 ± 0.014	20.611 ± 3.246	0.932 ± 0.154	1.498 ± 0.229	0.193 ± 0.031
DL	0.0086	0.0018	0.023	0.0134	0.0462	0.0026	0.0075	0.0005
Min	1.781	0.531	0.111	0.066	5.073	0.313	0.309	0.052
Mean	15.3974	3.484	1.7198	0.568	43.5184	5.3788	9.3614	1.0788
Max	87.451	16.508	11.433	3.742	236.511	37.278	69.539	7.915

Depth (cm)	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
493.5	3.035 ± 0.797	0.512 ± 0.129	0.107 ± 0.027	0.442 ± 0.103	0.063 ± 0.015	0.353 ± 0.078	0.066 ± 0.015	0.185 ± 0.039
498	5.097 ± 1.065	0.911 ± 0.183	0.158 ± 0.033	0.771 ± 0.144	0.108 ± 0.02	0.59 ± 0.108	0.109 ± 0.02	0.286 ± 0.051
504	2.228 ± 0.38	0.403 ± 0.068	0.096 ± 0.015	0.372 ± 0.053	0.05 ± 0.007	0.28 ± 0.043	0.053 ± 0.008	0.14 ± 0.02
510	1.956 ± 0.38	0.352 ± 0.062	0.076 ± 0.012	0.296 ± 0.05	0.042 ± 0.007	0.248 ± 0.036	0.043 ± 0.007	0.116 ± 0.018
516	0.565 ± 0.078	0.099 ± 0.015	0.02 ± 0.004	0.095 ± 0.015	0.012 ± 0.002	0.081 ± 0.01	0.015 ± 0.002	0.041 ± 0.006
521.5	23.404 ± 6.517	3.512 ± 0.979	0.673 ± 0.175	2.444 ± 0.593	0.321 ± 0.074	1.707 ± 0.381	0.321 ± 0.072	0.926 ± 0.208
522								
526.5	11.82 ± 2.19	1.944 ± 0.343	0.439 ± 0.075	1.642 ± 0.264	0.233 ± 0.037	1.249 ± 0.195	0.234 ± 0.037	0.614 ± 0.096
533	7.261 ± 1.217	1.327 ± 0.223	0.292 ± 0.047	1.164 ± 0.177	0.159 ± 0.024	0.878 ± 0.123	0.166 ± 0.024	0.443 ± 0.063
538.5	29.37 ± 4.817	5.002 ± 0.748	1.213 ± 0.174	4.239 ± 0.581	0.599 ± 0.082	3.272 ± 0.441	0.617 ± 0.085	1.632 ± 0.22

544.5	26.824 ± 3.824	4.609 ± 0.586	1.033 ± 0.121	3.898 ± 0.439	0.556 ± 0.062	3.084 ± 0.338	0.58 ± 0.063	1.572 ± 0.164
551.5	1.351 ± 0.103	0.262 ± 0.016	0.046 ± 0.004	0.237 ± 0.015	0.031 ± 0.002	0.18 ± 0.011	0.033 ± 0.002	0.093 ± 0.007
552								
556.5	0.817 ± 0.043	0.14 ± 0.007	0.03 ± 0.001	0.116 ± 0.005	0.016 ± 0.001	0.095 ± 0.005	0.017 ± 0.001	0.046 ± 0.004
562	0.895 ± 0.079	0.158 ± 0.014	0.028 ± 0.004	0.151 ± 0.022	0.02 ± 0.002	0.131 ± 0.012	0.025 ± 0.002	0.07 ± 0.004
568	1.234 ± 0.206	0.243 ± 0.016	0.043 ± 0.008	0.233 ± 0.024	0.034 ± 0.002	0.21 ± 0.015	0.039 ± 0.003	0.104 ± 0.005
574.5	3.792 ± 0.162	0.684 ± 0.026	0.124 ± 0.005	0.592 ± 0.023	0.085 ± 0.003	0.484 ± 0.018	0.091 ± 0.004	0.247 ± 0.009
575								
579.5	1.585 ± 0.093	0.274 ± 0.017	0.054 ± 0.003	0.227 ± 0.017	0.031 ± 0.002	0.185 ± 0.012	0.032 ± 0.002	0.091 ± 0.006
585	3.83 ± 0.156	0.712 ± 0.029	0.104 ± 0.004	0.661 ± 0.027	0.097 ± 0.004	0.582 ± 0.024	0.111 ± 0.005	0.311 ± 0.013
592.5	2.127 ± 0.126	0.385 ± 0.023	0.063 ± 0.005	0.343 ± 0.026	0.05 ± 0.003	0.312 ± 0.019	0.06 ± 0.003	0.169 ± 0.009
599.5	0.627 ± 0.158	0.114 ± 0.011	0.021 ± 0.007	0.11 ± 0.018	0.015 ± 0.002	0.108 ± 0.01	0.02 ± 0.002	0.06 ± 0.003
600								
604.5	1.131 ± 0.079	0.207 ± 0.007	0.041 ± 0.003	0.188 ± 0.008	0.026 ± 0.001	0.17 ± 0.006	0.032 ± 0.001	0.094 ± 0.003
610.5	0.709 ± 0.702	0.133 ± 0.131	0.022 ± 0.017	0.143 ± 0.085	0.02 ± 0.013	0.14 ± 0.06	0.026 ± 0.008	0.077 ± 0.023
618	0.463 ± 0.15	0.088 ± 0.033	0.018 ± 0.005	0.092 ± 0.02	0.012 ± 0.003	0.087 ± 0.011	0.016 ± 0.002	0.046 ± 0.009
624	0.617 ± 0.042	0.114 ± 0.008	0.02 ± 0.002	0.104 ± 0.011	0.014 ± 0.001	0.099 ± 0.006	0.017 ± 0.002	0.055 ± 0.004
631	0.439 ± 0.052	0.077 ± 0.011	0.017 ± 0.002	0.068 ± 0.008		0.062 ± 0.007	0.011 ± 0.001	0.035 ± 0.004
631.5								
636	0.998 ± 0.055	0.149 ± 0.01	0.034 ± 0.002	0.131 ± 0.008	0.016 ± 0.001	0.098 ± 0.005	0.017 ± 0.001	0.051 ± 0.003
642.5	1.214 ± 0.044	0.199 ± 0.007	0.042 ± 0.002	0.184 ± 0.008	0.026 ± 0.001	0.159 ± 0.006	0.027 ± 0.001	0.087 ± 0.003
649.5	1.212 ± 0.072	0.211 ± 0.015	0.038 ± 0.002	0.189 ± 0.011	0.025 ± 0.002	0.165 ± 0.01	0.03 ± 0.002	0.09 ± 0.006
656	2.296 ± 0.39	0.389 ± 0.068	0.077 ± 0.013	0.336 ± 0.058	0.048 ± 0.009	0.286 ± 0.048	0.053 ± 0.009	0.16 ± 0.027
662.5	9.281 ± 0.319	1.48 ± 0.051	0.332 ± 0.011	1.254 ± 0.043	0.169 ± 0.006	0.932 ± 0.032	0.174 ± 0.006	0.478 ± 0.016
663								
667.5	1.129 ± 0.105	0.199 ± 0.019	0.042 ± 0.004	0.182 ± 0.019	0.025 ± 0.003	0.155 ± 0.015	0.029 ± 0.003	0.085 ± 0.008
674.5	0.982 ± 0.082	0.182 ± 0.014	0.031 ± 0.003	0.168 ± 0.013	0.022 ± 0.002	0.131 ± 0.01	0.023 ± 0.002	0.066 ± 0.005
681.5	0.921 ± 0.362	0.16 ± 0.05	0.033 ± 0.009	0.14 ± 0.034	0.018 ± 0.005	0.114 ± 0.031	0.02 ± 0.005	0.06 ± 0.018
682								
682.5								
689	1.637 ± 0.428	0.287 ± 0.065	0.053 ± 0.01	0.252 ± 0.03	0.035 ± 0.005	0.207 ± 0.027	0.038 ± 0.004	0.108 ± 0.011
695.5	3.001 ± 0.194	0.543 ± 0.036	0.122 ± 0.008	0.468 ± 0.031	0.063 ± 0.005	0.354 ± 0.023	0.067 ± 0.004	0.183 ± 0.012
702	0.219 ± 0.018	0.039 ± 0.009	0.01 ± 0.001	0.046 ± 0.011	± 0.001	0.049 ± 0.008	0.009 ± 0.002	0.029 ± 0.003

709	0.761 ± 0.039	0.125 ± 0.006	0.024 ± 0.002	0.115 ± 0.005	0.015 ± 0.001	0.1 ± 0.005	0.018 ± 0.001	0.055 ± 0.003
713.5	2.06 ± 0.116	0.377 ± 0.022	0.068 ± 0.003	0.314 ± 0.019	0.046 ± 0.003	0.259 ± 0.013	0.048 ± 0.003	0.131 ± 0.009
714								
719.5	2.71 ± 0.319	0.439 ± 0.044	0.072 ± 0.006	0.384 ± 0.037	0.05 ± 0.005	0.298 ± 0.02	0.055 ± 0.006	0.151 ± 0.013
725	4.94 ± 0.24	0.918 ± 0.045	0.162 ± 0.008	0.84 ± 0.041	0.116 ± 0.006	0.635 ± 0.032	0.123 ± 0.006	0.333 ± 0.016
734	0.566 ± 0.135	0.085 ± 0.019	0.021 ± 0.004	0.089 ± 0.024	0.009 ± 0.002	0.066 ± 0.012	0.013 ± 0.004	0.036 ± 0.008
738.5	9.728 ± 0.525	1.65 ± 0.088	0.382 ± 0.02	1.427 ± 0.076	0.197 ± 0.011	1.076 ± 0.057	0.204 ± 0.011	0.567 ± 0.03
743	1.907 ± 0.197	0.315 ± 0.031	0.075 ± 0.005	0.28 ± 0.023	0.038 ± 0.003	0.239 ± 0.015	0.044 ± 0.003	0.211 ± 0.016
749	2.572 ± 0.327	0.411 ± 0.039	0.085 ± 0.006	0.348 ± 0.035	0.047 ± 0.004	0.282 ± 0.02	0.05 ± 0.004	0.16 ± 0.013
756	1.737 ± 0.078	0.29 ± 0.011	0.057 ± 0.002	0.249 ± 0.009	0.032 ± 0.001	0.203 ± 0.008	0.034 ± 0.001	0.097 ± 0.004
763.5	2.985 ± 0.397	0.51 ± 0.068	0.069 ± 0.017	0.426 ± 0.058	0.053 ± 0.009	0.288 ± 0.029	0.051 ± 0.006	0.139 ± 0.029
764								
768.5	13.132 ± 0.636	2.23 ± 0.112	0.477 ± 0.023	3.11 ± 0.151	0.263 ± 0.013	1.472 ± 0.071	0.27 ± 0.013	0.754 ± 0.188
773.5								
778.5								
779								
783.5	8.068 ± 0.371	1.502 ± 0.069	0.181 ± 0.009	1.346 ± 0.062	0.173 ± 0.008	0.899 ± 0.043	0.157 ± 0.008	0.404 ± 0.019
789								
795.5								
801.5								
802								
806.5	4.773 ± 0.382	0.801 ± 0.063	0.182 ± 0.014	0.68 ± 0.052	0.092 ± 0.008	0.527 ± 0.041	0.102 ± 0.009	0.273 ± 0.023
812								
816.5								
823								
829.5	1.872 ± 0.089	0.312 ± 0.017	0.059 ± 0.003	0.265 ± 0.021	0.034 ± 0.002	0.212 ± 0.039	0.033 ± 0.002	0.093 ± 0.004
830								
834.5	1.108 ± 0.129	0.189 ± 0.025	0.043 ± 0.009	0.177 ± 0.022	0.023 ± 0.002	0.144 ± 0.015	0.025 ± 0.003	0.072 ± 0.006
840	2.259 ± 0.31	0.361 ± 0.015	0.072 ± 0.007	0.302 ± 0.017	0.04 ± 0.002	0.231 ± 0.009	0.041 ± 0.002	0.113 ± 0.006
846.5	0.296 ± 0.038	0.043 ± 0.011	0.009 ± 0.001	0.038 ± 0.004		0.03 ± 0.002		0.014 ± 0.002
853	0.721 ± 0.106	0.126 ± 0.017	0.023 ± 0.003	0.109 ± 0.015	0.014 ± 0.002	0.101 ± 0.013	0.018 ± 0.003	0.056 ± 0.007
DL	0.0042	0.0023	0.0002	0.0022	0.0002	0.0004	0.0006	0.0005
Min	0.219	0.039	0.009	0.038	0.009	0.03	0.009	0.014
Mean	4.0804	0.694	0.1436	0.6128	0.0857	0.4585	0.0867	0.236
Max	29.37	5.002	1.213	4.239	0.599	3.272	0.617	1.632

Depth (cm)	Tm	Yb	Lu	Tl	Bi	Th	U
493.5	0.019 ± 0.006	0.156 ± 0.033	0.013 ± 0.005	0.081 ± 0.021	0.086 ± 0.021	0.949 ± 0.194	0.407 ± 0.081
498	0.033 ± 0.008	0.239 ± 0.042	0.027 ± 0.007	0.136 ± 0.027	0.112 ± 0.023	1.603 ± 0.281	1.224 ± 0.217
504	0.012 ± 0.003	0.109 ± 0.015		0.105 ± 0.018	0.668 ± 0.095	0.482 ± 0.066	0.449 ± 0.075
510	0.009 ± 0.002	0.086 ± 0.012		0.057 ± 0.012	0.867 ± 0.123	0.529 ± 0.074	0.297 ± 0.041
516		0.032 ± 0.004			0.728 ± 0.087	0.126 ± 0.023	0.143 ± 0.017
521.5	0.125 ± 0.029	0.786 ± 0.173	0.107 ± 0.025	0.181 ± 0.045	0.974 ± 0.216	1.098 ± 0.24	2.313 ± 0.515
522							
526.5	0.078 ± 0.013	0.508 ± 0.08	0.064 ± 0.011	0.217 ± 0.037	0.135 ± 0.024	2.87 ± 0.446	2.159 ± 0.342
533	0.055 ± 0.009	0.374 ± 0.052	0.045 ± 0.008	0.059 ± 0.011	3.514 ± 0.479	0.593 ± 0.08	0.57 ± 0.083
538.5	0.216 ± 0.03	1.367 ± 0.184	0.184 ± 0.026	0.18 ± 0.028	1.388 ± 0.184	5.442 ± 0.798	1.62 ± 0.241
544.5	0.215 ± 0.023	1.312 ± 0.135	0.18 ± 0.019	0.215 ± 0.024	6.06 ± 0.622	2.312 ± 0.29	1.629 ± 0.178
551.5		0.076 ± 0.005		0.121 ± 0.008	1.955 ± 0.114	0.179 ± 0.012	0.274 ± 0.034
552							
556.5		0.04 ± 0.003		0.039 ± 0.005	0.054 ± 0.025	0.366 ± 0.017	0.166 ± 0.007
562		0.062 ± 0.006		0.079 ± 0.006	2.24 ± 0.134	0.13 ± 0.544	0.15 ± 0.018
568		0.091 ± 0.008		0.131 ± 0.009	2.686 ± 0.12	0.595 ± 0.037	0.285 ± 0.017
574.5	0.027 ± 0.001	0.211 ± 0.008	0.021 ± 0.002	0.244 ± 0.01	2.389 ± 0.089	0.351 ± 0.015	0.72 ± 0.027
575							
579.5		0.08 ± 0.005		0.07 ± 0.006	0.098 ± 0.007	0.264 ± 0.021	0.203 ± 0.017
585	0.034 ± 0.002	0.262 ± 0.011	0.03 ± 0.002	0.078 ± 0.006	9.857 ± 0.394	0.434 ± 0.019	0.433 ± 0.017
592.5	0.018 ± 0.002	0.146 ± 0.009	0.013 ± 0.002	0.071 ± 0.005	4.668 ± 0.251	0.469 ± 0.493	0.251 ± 0.02
599.5		0.054 ± 0.006		0.026 ± 0.005	1.754 ± 0.068	0.102 ± 0.022	0.085 ± 0.01
600							
604.5		0.084 ± 0.003		0.023 ± 0.003	0.097 ± 0.004	0.223 ± 0.01	0.206 ± 0.009
610.5		0.061 ± 0.019		0.053 ± 0.017	3.729 ± 0.867	0.068 ± 0.031	0.087 ± 0.025
618		0.04 ± 0.007		0.037 ± 0.007	1.808 ± 0.259	0.079 ± 0.015	0.09 ± 0.011
624		0.047 ± 0.003		0.06 ± 0.006	0.821 ± 0.056	0.116 ± 0.007	0.127 ± 0.013
631		0.028 ± 0.003		0.02 ± 0.003	0.609 ± 0.041	0.14 ± 0.013	0.107 ± 0.009
631.5							
636		0.04 ± 0.002		0.089 ± 0.005	0.065 ± 0.044	0.239 ± 0.01	0.226 ± 0.009
642.5		0.072 ± 0.003		0.04 ± 0.002	2.462 ± 0.081	0.205 ± 0.007	0.086 ± 0.006

649.5		0.07 ± 0.005		0.043 ± 0.006	3.971 ± 0.222	0.204 ± 0.015	0.34 ± 0.019
656	0.016 ± 0.004	0.143 ± 0.024	0.013 ± 0.004	0.095 ± 0.02	0.94 ± 0.16	0.411 ± 0.069	0.564 ± 0.092
662.5	0.059 ± 0.002	0.401 ± 0.014	0.048 ± 0.002	0.143 ± 0.006	0.887 ± 0.031	1.962 ± 0.067	0.45 ± 0.016
663							
667.5		0.068 ± 0.007		0.124 ± 0.013	0.112 ± 0.06	0.289 ± 0.026	0.357 ± 0.03
674.5		0.06 ± 0.004		0.071 ± 0.007	1.404 ± 0.103	0.225 ± 0.02	0.117 ± 0.275
681.5		0.052 ± 0.013		0.064 ± 0.014	0.984 ± 0.166	0.166 ± 0.044	0.094 ± 0.015
682							
682.5							
689		0.089 ± 0.019		0.026 ± 0.004	2.32 ± 0.128	0.202 ± 0.102	0.132 ± 0.048
695.5	0.018 ± 0.002	0.157 ± 0.01	0.014 ± 0.002	0.14 ± 0.01	2.458 ± 0.156	0.607 ± 0.042	0.283 ± 0.017
702		0.027 ± 0.003		0.03 ± 0.004	0.584 ± 0.042	0.033 ± 0.008	0.073 ± 0.005
709		0.051 ± 0.002		0.025 ± 0.003	1.921 ± 0.083	0.145 ± 0.007	0.081 ± 0.01
713.5	0.013 ± 0.001	0.105 ± 0.006		0.056 ± 0.005	0.108 ± 0.021	0.536 ± 0.026	0.291 ± 0.015
714							
719.5	0.014 ± 0.002	0.128 ± 0.009	0.01 ± 0.001	0.104 ± 0.009	0.178 ± 0.06	0.764 ± 0.055	0.851 ± 0.056
725	0.04 ± 0.002	0.286 ± 0.014	0.034 ± 0.002	0.162 ± 0.009	0.179 ± 0.012	1.122 ± 0.055	1.053 ± 0.051
734		0.028 ± 0.005		0.023 ± 0.009	0.132 ± 0.053	0.176 ± 0.033	0.102 ± 0.019
738.5	0.071 ± 0.004	0.471 ± 0.025	0.059 ± 0.004	0.124 ± 0.008	0.15 ± 0.009	3.097 ± 0.162	0.882 ± 0.046
743	0.011 ± 0.001	0.107 ± 0.01		0.141 ± 0.012	0.134 ± 0.011	0.621 ± 0.038	0.366 ± 0.022
749	0.013 ± 0.003	0.122 ± 0.009		0.139 ± 0.012	0.069 ± 0.01	0.712 ± 0.065	0.323 ± 0.038
756		0.076 ± 0.003		0.062 ± 0.004	0.073 ± 0.005	0.501 ± 0.018	0.456 ± 0.016
763.5	0.011 ± 0.003	0.1 ± 0.023		0.05 ± 0.007	0.144 ± 0.013	1.492 ± 0.253	0.496 ± 0.062
764							
768.5	0.097 ± 0.005	0.636 ± 0.031	0.082 ± 0.004	0.347 ± 0.018	0.347 ± 0.019	4.024 ± 0.195	0.914 ± 0.047
773.5							
778.5							
779							
783.5	0.044 ± 0.003	0.268 ± 0.012	0.028 ± 0.002	0.108 ± 0.006	0.096 ± 0.007	0.829 ± 0.04	0.451 ± 0.026
789							
795.5							
801.5							
802							
806.5	0.032 ± 0.003	0.237 ± 0.024	0.026 ± 0.003	0.185 ± 0.016	0.163 ± 0.014	1.49 ± 0.111	0.521 ± 0.053

812							
816.5							
823							
829.5		0.076 ± 0.006		0.443 ± 0.018	0.116 ± 0.007	0.547 ± 0.044	0.431 ± 0.018
830							
834.5		0.061 ± 0.008		0.211 ± 0.021	0.211 ± 0.019	0.581 ± 0.048	0.222 ± 0.021
840	0.01 ± 0.002	0.101 ± 0.008		0.253 ± 0.011	0.194 ± 0.012	0.811 ± 0.036	0.275 ± 0.011
846.5		0.011 ± 0.001		0.166 ± 0.01	0.037 ± 0.003	0.126 ± 0.063	0.113 ± 0.009
853		0.044 ± 0.006		0.02 ± 0.005	1.872 ± 0.225	0.124 ± 0.016	0.078 ± 0.01
DL	0.0008	0.0007	0.0005	0.002	0.0026	0.0009	0.0143
Min	0.009	0.011	0.01	0.02	0.037	0.033	0.073
Mean	0.0496	0.1951	0.0525	0.1109	1.3134	0.7879	0.4646
Max	0.216	1.367	0.184	0.443	9.857	5.442	2.313



표 3.1.27 Metal and REE concentrations (pg g⁻¹) measured in Styx-B core

Depth (cm)	Rb	Y	Mo	Sb	Ba	La	Ce	Pr
606.5	1.971 ± 0.413	7.231 ± 7.306	0.556 ± 0.098	0.14 ± 0.055	8.225 ± 0.902	0.524 ± 0.049	1.06 ± 0.157	0.137 ± 0.024
610.5	4.384 ± 1.796	2.826 ± 0.372	0.529 ± 0.145	0.033 ± 0.009	11.494 ± 1.936	1.854 ± 0.172	3.455 ± 0.44	0.417 ± 0.041
614	1.12 ± 0.953	1.635 ± 0.242	0.512 ± 0.089	0.015 ± 0.006	6.107 ± 0.634	0.374 ± 0.051	0.717 ± 0.095	0.087 ± 0.008
618.5	5.625 ± 0.472	1.404 ± 0.186	2.065 ± 0.252	0.781 ± 0.115	44.266 ± 4.477	1.801 ± 0.216	3.232 ± 0.317	0.408 ± 0.05
623.5	5.678 ± 0.823	2.927 ± 0.444	0.832 ± 0.141	0.134 ± 0.015	18.42 ± 1.57	2.715 ± 0.206	5.404 ± 0.276	0.631 ± 0.026
627.5	13.726 ± 2.172	12.407 ± 2.211	1.309 ± 0.2	0.085 ± 0.02	63.644 ± 7.947	19.218 ± 2.137	36.883 ± 3.924	4.166 ± 0.446
631	9.593 ± 3.27	6.999 ± 2.236	1.007 ± 0.189	0.06 ± 0.016	44.765 ± 4.571	9.709 ± 1.383	17.577 ± 1.932	1.991 ± 0.214
634	3.992 ± 0.413	3.162 ± 1.125	1.101 ± 0.122	0.051 ± 0.022	18.238 ± 1.747	3.162 ± 0.283	5.83 ± 0.565	0.675 ± 0.061
637	11.477 ± 3.681	4.716 ± 0.73	1.25 ± 0.251	0.021 ± 0.009	33.596 ± 4.851	9.131 ± 1.196	16.659 ± 2.005	1.842 ± 0.215
641	10.939 ± 1.489	3.705 ± 0.695	1.336 ± 0.256	0.103 ± 0.031	43.004 ± 8.388	6.907 ± 1.008	12.277 ± 1.741	1.457 ± 0.212
644	9.758 ± 1.128	4.244 ± 1.865	0.938 ± 0.148	0.04 ± 0.008	33.585 ± 6.81	5.298 ± 0.766	10.074 ± 1.192	1.143 ± 0.121
648.5	22.348 ± 3.135	2.349 ± 0.315	1.654 ± 0.216	0.541 ± 0.066	56.243 ± 7.647	4.918 ± 0.591	9.215 ± 1.02	1.037 ± 0.155
653	25.23 ± 2.285	4.2 ± 0.452	1.613 ± 0.155	0.237 ± 0.025	33.239 ± 4.231	5.86 ± 0.599	10.774 ± 0.879	1.342 ± 0.144
656.5	22.256 ± 4.588	5.187 ± 0.766	1.331 ± 0.243	0.163 ± 0.041	24.095 ± 6.017	5.858 ± 0.764	9.847 ± 1.421	1.237 ± 0.155
660	4.761 ± 0.894	2.888 ± 0.346	0.859 ± 0.136	0.025 ± 0.014	14.023 ± 8.091	3.691 ± 0.429	5.581 ± 0.683	0.84 ± 0.086
664	3.777 ± 0.358	3.411 ± 0.811	0.574 ± 0.067	0.02 ± 0.011	12.051 ± 0.948	2.55 ± 0.209	5.007 ± 0.37	0.584 ± 0.041
668	11.681 ± 3.615	12.792 ± 3.889	0.873 ± 0.28	0.137 ± 0.048	37.74 ± 11.295	8.407 ± 2.121	20.816 ± 5.557	2.548 ± 0.665
672	129.50 ± 13.22	10.636 ± 1.091	11.253 ± 1.095	1.057 ± 0.102	87.45 ± 11.95	20.823 ± 1.914	38.784 ± 3.031	4.447 ± 0.385
676.5	370.16 ± 93.83	16.719 ± 4.218	35.45 ± 8.927	6.618 ± 1.477	234.85 ± 52.81	36.05 ± 7.42	69.52 ± 12.877	7.685 ± 1.543
681	162.21 ± 30.16	11.894 ± 2.133	14.635 ± 2.55	2.78 ± 0.463	106.7 ± 19.628	27.45 ± 4.462	52.495 ± 8.446	5.404 ± 0.824
684	10.95 ± 2.612	6.659 ± 0.97	0.752 ± 0.14	0.253 ± 0.033	20.607 ± 2.85	2.069 ± 0.231	3.07 ± 0.515	0.368 ± 0.044
688	0.921 ± 0.262	6.802 ± 1.684	1.247 ± 0.127	0.136 ± 0.023	7.407 ± 1.041	0.334 ± 0.037	0.559 ± 0.066	0.082 ± 0.008
691.5	11.071 ± 6.008	16.33 ± 10.72	0.855 ± 0.184	0.063 ± 0.023	16.593 ± 2.772	2.895 ± 0.492	5.651 ± 0.917	0.679 ± 0.108
695	10.98 ± 1.13	21.83 ± 10.633	1.107 ± 0.236	0.229 ± 0.052	29.968 ± 4.208	7.107 ± 0.921	14.414 ± 2.733	1.56 ± 0.181
697.5	2.3 ± 0.161	14.856 ± 7.593	1.443 ± 0.156	0.226 ± 0.021	20.952 ± 3.206	0.728 ± 0.065	1.23 ± 0.111	0.157 ± 0.01
701	2.579 ± 0.074	9.338 ± 5.242	1.002 ± 0.036	0.984 ± 0.038	49.199 ± 1.465	0.381 ± 0.023	0.623 ± 0.018	0.071 ± 0.004
DL	0.024	0.001	0.03	0.011	0.051	0.001	0.007	0.001
min	0.921	1.404	0.512	0.015	6.107	0.334	0.559	0.071
mean	33.423	7.583	3.311	0.574	41.403	7.3	13.875	1.577
max	370.16	21.84	35.45	6.62	234.86	36.05	69.52	7.69

Depth (cm)	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
606.5	0.523 ± 0.05	0.086 ± 0.01	0.021 ± 0.002	0.087 ± 0.008	0.012 ± 0.001	0.063 ± 0.006	0.01 ± 0.001	0.031 ± 0.003
610.5	1.583 ± 0.146	0.28 ± 0.029	0.048 ± 0.005	0.259 ± 0.024	0.036 ± 0.003	0.189 ± 0.016	0.036 ± 0.003	0.095 ± 0.009
614	0.329 ± 0.043	0.072 ± 0.007	0.015 ± 0.001	0.079 ± 0.012	0.013 ± 0.001	0.068 ± 0.007	0.011 ± 0.001	0.031 ± 0.003
618.5	1.547 ± 0.188	0.275 ± 0.026	0.057 ± 0.006	0.257 ± 0.018	0.038 ± 0.003	0.204 ± 0.015	0.039 ± 0.003	0.11 ± 0.011
623.5	2.395 ± 0.106	0.429 ± 0.021	0.098 ± 0.005	0.37 ± 0.02	0.052 ± 0.003	0.276 ± 0.014	0.051 ± 0.003	0.142 ± 0.005
627.5	15.079 ± 1.42	2.57 ± 0.247	0.598 ± 0.059	2.246 ± 0.199	0.31 ± 0.029	1.669 ± 0.15	0.306 ± 0.026	0.838 ± 0.078
631	7.729 ± 0.865	1.579 ± 0.465	0.307 ± 0.028	1.159 ± 0.109	0.162 ± 0.016	0.861 ± 0.074	0.164 ± 0.014	0.442 ± 0.038
634	2.551 ± 0.223	0.434 ± 0.031	0.1 ± 0.007	0.38 ± 0.027	0.054 ± 0.004	0.279 ± 0.02	0.052 ± 0.004	0.142 ± 0.012
637	7.154 ± 0.943	1.188 ± 0.15	0.259 ± 0.031	1.006 ± 0.109	0.139 ± 0.015	0.73 ± 0.081	0.138 ± 0.014	0.386 ± 0.041
641	5.343 ± 0.784	0.92 ± 0.131	0.176 ± 0.023	0.811 ± 0.101	0.111 ± 0.013	0.604 ± 0.072	0.115 ± 0.013	0.313 ± 0.037
644	4.178 ± 0.434	0.711 ± 0.076	0.133 ± 0.014	0.609 ± 0.064	0.085 ± 0.009	0.448 ± 0.043	0.084 ± 0.008	0.24 ± 0.025
648.5	3.786 ± 0.501	0.624 ± 0.062	0.128 ± 0.016	0.591 ± 0.098	0.076 ± 0.008	0.402 ± 0.035	0.076 ± 0.007	0.216 ± 0.02
653	4.952 ± 0.496	0.883 ± 0.081	0.166 ± 0.015	0.778 ± 0.065	0.112 ± 0.009	0.613 ± 0.048	0.116 ± 0.01	0.357 ± 0.072
656.5	4.509 ± 0.538	0.768 ± 0.093	0.149 ± 0.016	0.676 ± 0.074	0.096 ± 0.011	0.509 ± 0.054	0.098 ± 0.01	0.268 ± 0.029
660	3.223 ± 0.358	0.609 ± 0.058	0.087 ± 0.009	0.528 ± 0.054	0.075 ± 0.007	0.352 ± 0.033	0.058 ± 0.006	0.151 ± 0.015
664	2.24 ± 0.217	0.449 ± 0.034	0.051 ± 0.004	0.403 ± 0.03	0.062 ± 0.005	0.336 ± 0.023	0.06 ± 0.004	0.168 ± 0.011
668	10.63 ± 2.368	2.761 ± 0.669	0.24 ± 0.055	2.934 ± 0.64	0.468 ± 0.097	2.47 ± 0.515	0.472 ± 0.096	1.166 ± 0.235
672	16.926 ± 1.268	2.841 ± 0.217	0.643 ± 0.045	2.473 ± 0.198	0.346 ± 0.024	1.824 ± 0.125	0.352 ± 0.025	0.95 ± 0.064
676.5	29.18 ± 6.146	4.938 ± 0.928	1.21 ± 0.281	4.218 ± 0.741	0.607 ± 0.104	3.26 ± 0.551	0.624 ± 0.103	1.699 ± 0.281
681	19.695 ± 2.9	3.423 ± 0.511	0.65 ± 0.093	2.978 ± 0.414	0.428 ± 0.054	2.291 ± 0.282	0.433 ± 0.053	1.111 ± 0.146
684	1.363 ± 0.189	0.261 ± 0.029	0.044 ± 0.005	0.258 ± 0.024	0.039 ± 0.004	0.218 ± 0.02	0.039 ± 0.004	0.111 ± 0.011
688	0.351 ± 0.029	0.062 ± 0.007	0.015 ± 0.003	0.056 ± 0.006	0.008 ± 0.001	0.043 ± 0.004	0.006 ± 0.001	0.02 ± 0.003
691.5	2.635 ± 0.424	0.51 ± 0.074	0.098 ± 0.013	0.718 ± 0.436	0.073 ± 0.01	0.38 ± 0.049	0.071 ± 0.01	0.333 ± 0.261
695	5.865 ± 0.767	1.02 ± 0.129	0.221 ± 0.023	0.897 ± 0.084	0.122 ± 0.013	0.652 ± 0.06	0.12 ± 0.011	0.326 ± 0.03
697.5	0.58 ± 0.037	0.106 ± 0.016	0.024 ± 0.002	0.101 ± 0.008	0.014 ± 0.001	0.072 ± 0.009	0.011 ± 0.001	0.037 ± 0.003
701	0.285 ± 0.031	0.05 ± 0.002	0.016 ± 0.001	0.049 ± 0.004	0.007 ± 0.001	0.038 ± 0.003	0.005 ± 0.001	0.019 ± 0.002
DL	0.005	0.003	0.001	0.005	0.0002	0.001	0.0004	0.0003
min	0.285	0.05	0.015	0.049	0.007	0.038	0.005	0.019
mean	5.947	1.071	0.214	0.959	0.136	0.725	0.136	0.373
max	29.18	4.94	1.21	4.22	0.61	3.26	0.62	1.7

Depth (cm)	Tm	Yb	Lu	Tl	Bi	Th	U
606.5		0.033 ± 0.002	0.005 ± 0.001	0.076 ± 0.007	0.07 ± 0.021	0.095 ± 0.008	0.109 ± 0.015
610.5		0.087 ± 0.008	0.013 ± 0.001	0.093 ± 0.008	0.033 ± 0.004	0.258 ± 0.025	0.447 ± 0.036
614		0.039 ± 0.004	0.006 ± 0.001	0.073 ± 0.006	0.03 ± 0.003	0.075 ± 0.01	0.14 ± 0.013
618.5		0.096 ± 0.011	0.016 ± 0.001	0.1 ± 0.008	0.048 ± 0.004	0.278 ± 0.025	0.502 ± 0.043
623.5	0.021 ± 0.002	0.126 ± 0.009	0.019 ± 0.001	0.066 ± 0.004	0.084 ± 0.005	0.358 ± 0.025	0.332 ± 0.026
627.5	0.113 ± 0.011	0.669 ± 0.062	0.096 ± 0.009	0.118 ± 0.01	0.09 ± 0.009	2.758 ± 0.318	0.857 ± 0.074
631	0.062 ± 0.005	0.364 ± 0.033	0.054 ± 0.004	0.095 ± 0.008	0.058 ± 0.006	1.253 ± 0.15	0.396 ± 0.041
634	0.021 ± 0.002	0.121 ± 0.01	0.019 ± 0.002	0.063 ± 0.005	0.021 ± 0.002	0.451 ± 0.032	0.22 ± 0.021
637	0.053 ± 0.005	0.309 ± 0.034	0.045 ± 0.005	0.083 ± 0.009	0.037 ± 0.006	1.191 ± 0.158	0.514 ± 0.067
641	0.049 ± 0.008	0.259 ± 0.031	0.038 ± 0.004	0.097 ± 0.013	0.061 ± 0.007	1.305 ± 0.148	0.536 ± 0.067
644	0.035 ± 0.003	0.196 ± 0.018	0.029 ± 0.003	0.063 ± 0.006	0.053 ± 0.006	1.055 ± 0.116	0.383 ± 0.055
648.5	0.03 ± 0.003	0.183 ± 0.016	0.026 ± 0.002	0.12 ± 0.011	0.076 ± 0.008	1.203 ± 0.129	0.623 ± 0.058
653	0.044 ± 0.004	0.25 ± 0.019	0.036 ± 0.003	0.133 ± 0.011	0.088 ± 0.008	1.108 ± 0.107	0.763 ± 0.082
656.5	0.041 ± 0.007	0.227 ± 0.023	0.034 ± 0.003	0.118 ± 0.013	0.066 ± 0.007	0.647 ± 0.078	0.779 ± 0.08
660	0.022 ± 0.002	0.122 ± 0.011	0.017 ± 0.001	0.049 ± 0.005	0.024 ± 0.003	0.444 ± 0.044	0.411 ± 0.04
664	0.025 ± 0.002	0.143 ± 0.01	0.022 ± 0.001	0.041 ± 0.003	0.033 ± 0.003	0.557 ± 0.051	0.507 ± 0.047
668	0.138 ± 0.027	0.712 ± 0.14	0.093 ± 0.018	0.073 ± 0.014	0.098 ± 0.02	0.937 ± 0.186	1.096 ± 0.221
672	0.132 ± 0.009	0.765 ± 0.051	0.111 ± 0.007	0.226 ± 0.015	0.171 ± 0.012	3.136 ± 0.232	3.275 ± 0.29
676.5	0.226 ± 0.037	1.366 ± 0.223	0.196 ± 0.032	0.371 ± 0.061	0.833 ± 0.145	5.966 ± 0.99	7.004 ± 1.143
681	0.147 ± 0.018	0.828 ± 0.1	0.109 ± 0.014	0.176 ± 0.021	0.341 ± 0.043	4.131 ± 0.491	3.166 ± 0.461
684	0.02 ± 0.002	0.106 ± 0.01	0.017 ± 0.001	0.082 ± 0.009	0.065 ± 0.009	0.67 ± 0.073	0.731 ± 0.095
688		0.024 ± 0.002	0.004 ± 0.001	0.028 ± 0.002	0.017 ± 0.002	0.052 ± 0.003	0.132 ± 0.014
691.5	0.026 ± 0.003	0.154 ± 0.019	0.022 ± 0.003	0.085 ± 0.01	0.034 ± 0.007	0.408 ± 0.053	0.348 ± 0.045
695	0.046 ± 0.004	0.266 ± 0.024	0.039 ± 0.004	0.092 ± 0.008	0.052 ± 0.006	1.159 ± 0.13	0.502 ± 0.054
697.5		0.04 ± 0.004	0.007 ± 0.001	0.052 ± 0.005	0.03 ± 0.006	0.093 ± 0.007	0.109 ± 0.009
701		0.025 ± 0.001	0.004 ± 0.0004	0.042 ± 0.004	0.049 ± 0.003	0.051 ± 0.003	0.07 ± 0.005
DL	0.001	0.001	0.0004	0.001	0.002	0.002	0.003
min	0.02	0.024	0.004	0.028	0.017	0.051	0.07
mean	0.066	0.289	0.041	0.101	0.099	1.14	0.921
max	0.23	1.37	0.2	0.37	0.83	5.97	7

분석 결과 Styx-M과 Styx-B 두 개의 빙하코어에서 Bi은 0.017 pg g⁻¹부터 9.857 pg g⁻¹, Tl 0.02 pg g⁻¹부터 0.443 pg g⁻¹, Sb은 0.015 pg g⁻¹부터 6.62 pg g⁻¹, Y 0.531 pg g⁻¹부터 16.508 pg g⁻¹, REE 농도 범위는 0.001 pg g⁻¹부터 69.539 pg g⁻¹의 분포를 보였으며 LREE(La-Nd)은 0.052 pg g⁻¹부터 69.539 pg g⁻¹, MREE(Sm-Dy)은 0.007 pg g⁻¹부터 5.002 pg g⁻¹, HREE(Ho-Lu)은 0.004 pg g⁻¹부터 1.7 pg g⁻¹의 농도분포를 보인다. Ba은 5.073 pg g⁻¹부터 236.511 pg g⁻¹, Th 0.033 pg g⁻¹부터 5.97 pg g⁻¹, U은 0.07 pg g⁻¹부터 7.00 pg g⁻¹의 농도 범위로 분석되었다.

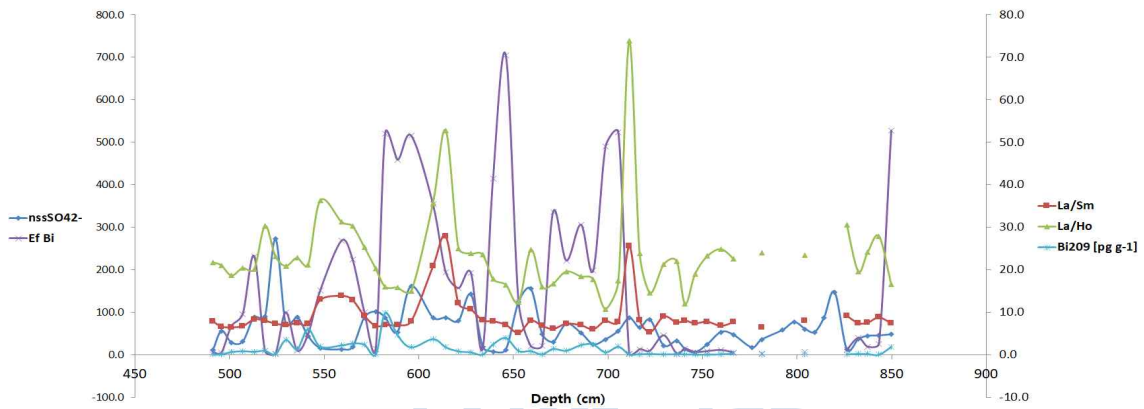


그림 3.1.78 Styx-M 빙하코어에서 깊이별 nssSO₄²⁻, EF Bi 값의 변화와 La/Sm, La/Ho 비율의 변화, Bi 농도값의 변화

그림 3.1.78는 Styx-M 빙하코어의 깊이별 nssSO₄²⁻, EF Bi 값의 변화와 계절별 또는 화산 폭발과 같은 특정 이벤트를 전후로 희토류원소의 패턴이 변화하는지 확인할 수 있는 La/Sm, La/Ho 비율의 변화와 함께 Bi의 농도변화를 보여준다. 해당 깊이 구간은 1991년 6월에 필리핀에서 발생한 Pinatubo 화산과 같은 해 8월에 칠레 Cerro Hudson 화산의 영향이 나타났을 것이라 판단되는 구간이다. Bi 농도의 증가가 시작되는 지점인 깊이 710 cm 직전에 La/Sm, La/Ho 비율이 변한 것을 확인할 수 있다. 이렇게 희토류원소의 패턴이 변한 후 화산을 지시하는 Bi의 지각농도 대비 농축지수(EF Bi) 값이 500까지 급격하게 증가하는 것을 보였다. Bi의 EF값은 점점 감소하다가 660 cm 지점에서 최저치를 보였다가 645 cm 지점에서 700까지 값이 급격히 증가하였다가 630 cm 지점에서 다시 최저치의 값을 보였다. 620 cm 지점에서 REE의 패턴이 앞선 710 cm 지점처럼 변하여서 에어로졸의 기원지가 달라

졌음을 시사한 후 뒤이어 화산 지시자인 Bi의 EF값이 증가하는 추세를 보였다. 이러한 변화가 정확히 서로 다른 화산의 영향을 받음으로 나타났다고 확신할 수는 없지만 기원지의 변화가 해당 시점마다 일어났다는 것은 말할 수 있다. 남극 Styx 지역 주변에는 화산이 많이 분포하고 있으므로 향후 Styx 빙하코어에서 Bi와 REE 원소 특성 분석은 화산활동 기록과 기원지 변화를 복원하는데 유용할 것이라 사료된다.



바. 현미경 기반의 개개 입자 분석법 개발

자연적, 인위적 대기입자의 지구구환경에서의 역할, 대기 오염물질의 장거리 이동에 관한 연구를 위해 빙하 시료 내 개개 미세 입자의 물리적 특성과 화학 조성을 명확하게 분석하는 것이 필요하다. 이를 위해 현미경을 기반으로 하는 개개 입자 분석법의 개발하고자 하였다. 시료에 대한 모든 분석이 끝나서 연대규명과 특성 분석이 완료되어 있는 기존의 히말라야 고산 빙하시료에서 화산 특성이 나타난 구간 의 시료 3개와 화산의 영향이 없는 시료 1개를 선별하여 분석법 개발에 사용하였다. SEM/EDX 분석법과 ATR-FTIR 분광분석법을 기반으로 빙하 시료 내에서 화산 기원 입자들을 분석하였다. 시료를 채취하고 분석, 측정하는 과정을 그림 3.1.79에 보였다.

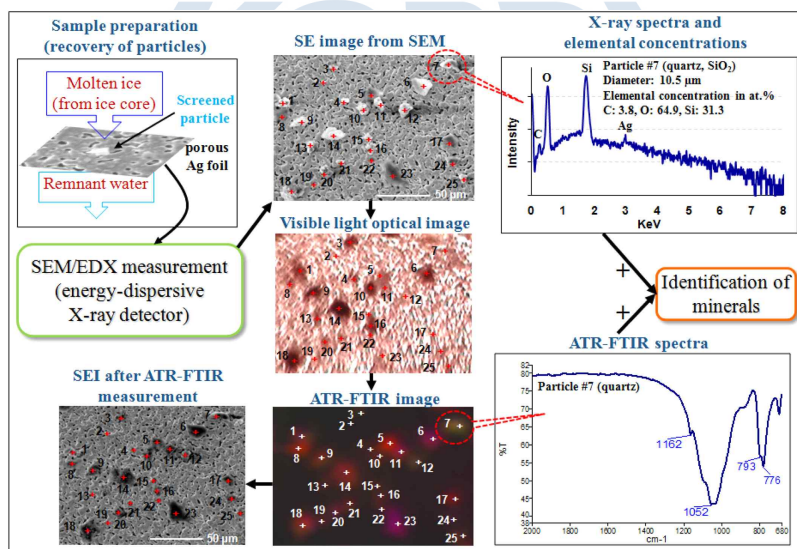


그림 3.1.79 빙하시료에서 개개 입자를 취하여 SEM/EDX와 ATR-FTIR을 이용하여 분석하는 예 (Malek et al., 2019)

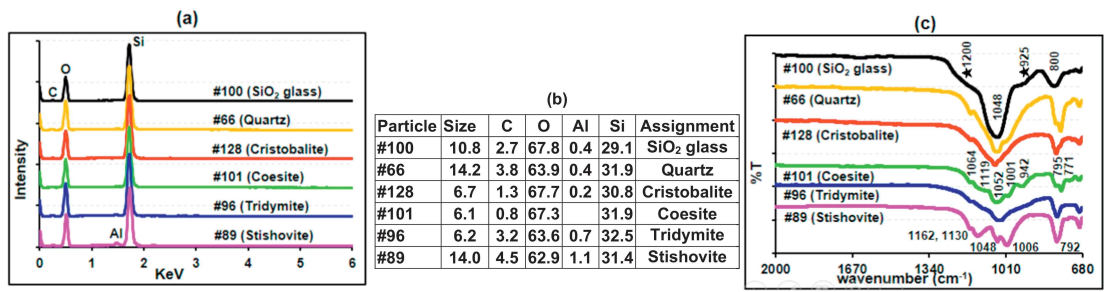


그림 3.1.80 (a) X-ray 스펙트럼, (b) 원소 농도(%), (c) 서로 다른 다형체/유리질 실리카 5개 입자에 대한 ATR-FTIR 스펙트럼 (Malek et al., 2019)

화산의 영향을 받은 시료 들에서 입자들을 취해 동일한 입자에 대한 SEM/EDX 와 ATR-FTIR 분석 결과를 그림 3.1.80 에 보였다. 그림 3.1.80 의 (a, b)와 같이 SEM/EDX 측정 결과 모두 SiO₂ 라는 정보만 얻을 수 있었지만 (c)의 ATR-FTIR 결과에서 보는 것처럼 서로 다른 구조의 실리카, 즉 SiO₂ glass, Quartz, Cristobalite, Coesite, Tridymite, Stishovite 입자인 것을 확인할 수 있었다.



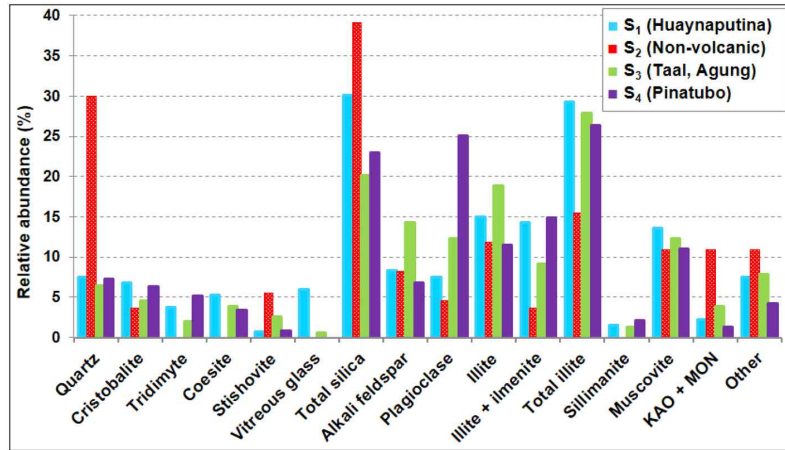


그림 3.1.81 4개의 시료에서 관찰된 다양한 미네랄 입자의 상대 분포 [KAO: kaolinite; MON: montmorillonite] (Malek et al., 2019)

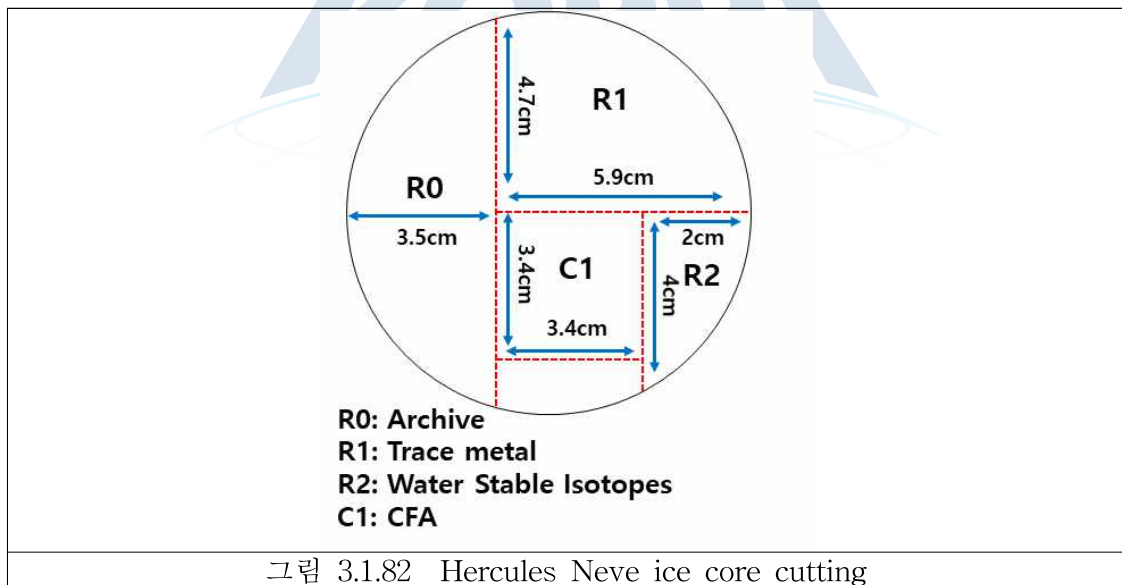
히말라야 고산빙하에서 선별한 4개의 시료에 대한 개개 입자 특성 분석 결과를 그림 3.1.81 에 나타내었다. S1과 S3, S4는 화산의 영향을 받은 시료이고 S2는 화산의 영향을 받지 않은 시료이다. Quartz 입자의 상대 분포는 화산의 영향이 아닌 시료인 S2에서 가장 높은 분포를 보였다. 그러나 Quartz를 제외한 나머지 실리카 입자(Cristobalite, Tridymite, Coesite, Vitreous glass: 화산의 영향과 관련된 미네랄)의 상대 분포의 총합은 화산의 영향을 받은 S1, S3, S4 시료에서 크게 나타난 것을 확인할 수 있다. 빙하 시료에서 화산의 영향을 받은 입자를 분석하기 위해 개발된 현미경 기반의 분광법을 이용한 개개 입자 분석법은 향후 빙하에서 화산의 영향 유무를 직접적으로 명확하게 분석할 수 있는 방법으로 유용하게 활용될 것이다. 본 연구의 결과는 Malek et al., 2019 에 수록되었다.

3. 남극 Hercules Neve 빙하코어

가. 시료 절삭 및 기초조사

(1) 시료 절삭

Hercules Neve 천부 빙하코어는 총 105번의 시추를 통해 약 79.78 m를 획득하였다. 시료는 길이, 무게 측정 등 기초조사를 진행 후 분석 목적에 맞게 절삭을 완료하였다. R0 시료는 아카이브 시료로 보관하였고 R1 시료는 미량원소 분석을 위해 절삭하였다. C1 시료의 경우 연속흐름분석법을 위해 3.2 cm × 3.2 cm로 진행해왔으나 오염되지 않은 내부 시료의 양을 고려하여 3.4 cm × 3.4 cm 로 늘렸다. R2 시료는 물 안정동위원소 비 분석용으로 사용할 예정이며, 재분석용으로 Bag mean 시료를 확보하고 4 cm 간격으로 절삭하여 진공 포장하였다.



(2) 기초 조사

화산재 층이나 melting layer 등 비교적 특징적인 시료가 없었으며, 밀도의 경우 0.31~0.78 g cm⁻³으로 완전한 아이스 코어가 아닌 편 코어에 해당한다. 기초조사로 얻어진 밀도를 활용하여 Herron-Langway 편 압축 모델 (firm densification model)을 적용하였다. 밀도 자료를 통해 얻은 기울기 값들을 이용하여 모델로 계산된 -33.75°C이며, 연평균 적설량은 399.83 kg m⁻² y⁻¹의 높은 값을 나타내었다. 편 압축 모델을 이용하여 얻은 밀도 자료는 측정된 밀도 자료와 큰 차이를 나타내지 않았으며, Hercules Neve 최하단의 연령은 약 125.84년이다. 최하단의 연대는 약 1890년대로 추정된다. 그러나 이것은 어디까지나 모델에 의한 계산 결과이므로, 물 안정동위원소 비와 이온성분을 이용하여 연대측정이 필요하다.

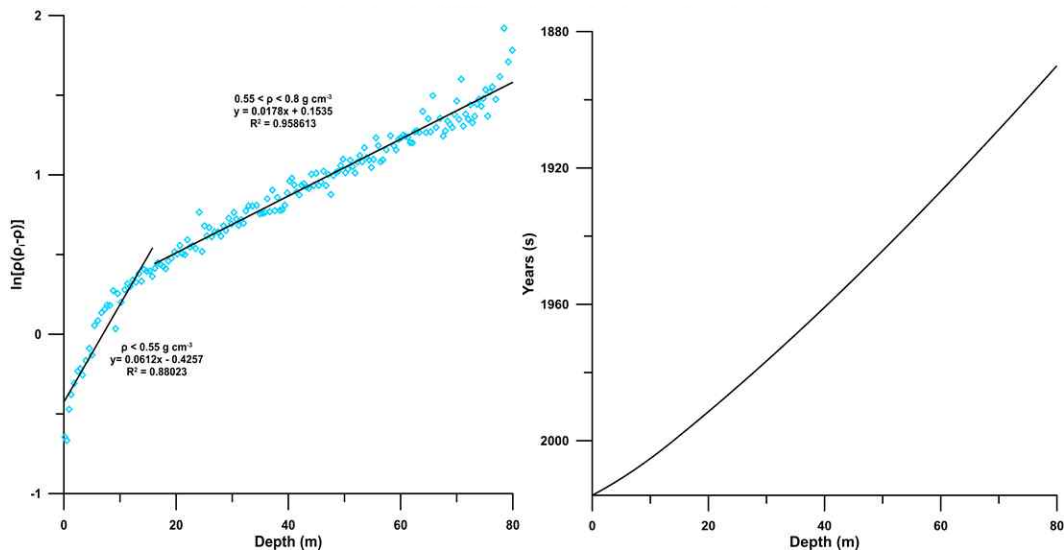


그림 3.1.83 Herron-Langway 편 압축 모델을 이용한 연대측정

표 3.1.28 Hercules Neve 기초조사 자료

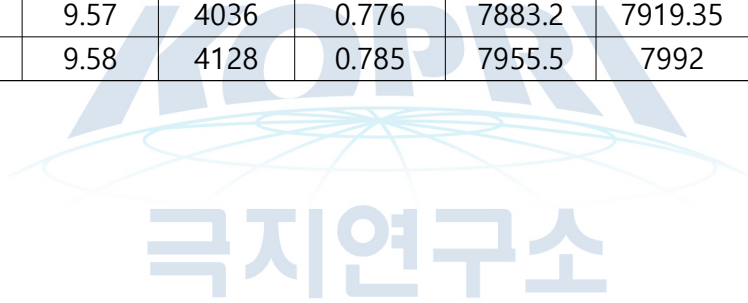
Run	Length (cm)	Diameter (cm)	Weight (g)	Density (g/cm ³)	Top Depth (cm)	Mid Depth (cm)	Bottom Depth (cm)
1	31.5	9	632	0.316	0	15.75	31.5
2_1	40.5	8.73	754	0.311	31.5	51.75	72
2_2	39	9	874	0.352	72	91.5	111
3	37.5	9.13	914	0.372	111	129.75	148.5
4	68	9.21	1758	0.388	148.5	182.5	216.5
5	60	9.3	1652	0.406	216.5	246.5	276.5
6_1	30	9.437	858	0.409	276.5	291.5	306.5
6_2	49	9.393	1358	0.400	306.5	331	355.5
7	74	9.5	2206	0.421	355.5	392.5	429.5
8	51	9.592	1614	0.438	429.5	455	480.5
9_1	45	9.62	1402	0.429	480.5	503	525.5
9_2	43	9.456	1422	0.471	525.5	547	568.5
10	73	9.46	2452	0.478	568.5	605	641.5
11	60	9.482	2072	0.489	641.5	671.5	701.5
12_1	51	9.537	1800	0.494	701.5	727	752.5
12_2	35	9.56	1256	0.500	752.5	770	787.5
13	64	9.56	2296	0.500	787.5	819.5	851.5
14_1	55	9.474	2018	0.521	851.5	879	906.5
14_2	27	9.626	916	0.466	906.5	920	933.5
15	52	9.51	1908	0.517	933.5	959.5	985.5
16	71	9.58	2580	0.504	985.5	1021	1056.5
17_1	52	9.534	1938	0.522	1056.5	1082.5	1108.5
17_2	52	9.552	1976	0.531	1108.5	1134.5	1160.5
18_1	45	9.621	1722	0.527	1160.5	1183	1205.5
18_2	46	9.584	1776	0.535	1205.5	1228.5	1251.5
19	63	9.604	2430	0.533	1251.5	1283	1314.5
20_1	46	9.566	1800	0.545	1314.5	1337.5	1360.5
20_2	45	9.571	1728	0.534	1360.5	1383	1405.5
21	49	9.534	1924	0.550	1405.5	1430	1454.5
22_1	49.5	9.591	1958	0.548	1454.5	1479.25	1504
22_2	50	9.529	1954	0.548	1504	1529	1554
23_1	46	9.654	1820	0.541	1554	1577	1600
23_2	46	9.591	1834	0.552	1600	1623	1646
24	54	9.622	2196	0.560	1646	1673	1700
25_1	46	9.609	1858	0.557	1700	1723	1746
25_2	47.5	9.586	1900	0.555	1746	1769.75	1793.5

26_1	46.5	9.627	1866	0.552	1793.5	1816.75	1840
26_2	46	9.605	1872	0.562	1840	1863	1886
27	62	9.591	2534	0.566	1886	1917	1948
28_1	49	9.576	2026	0.574	1948	1972.5	1997
28_2	47.5	9.623	1974	0.572	1997	2020.75	2044.5
29_1	44	9.565	1842	0.583	2044.5	2066.5	2088.5
29_2	45.5	9.597	1882	0.572	2088.5	2111.25	2134
30_1	45	9.651	1878	0.571	2134	2156.5	2179
30_2	44	9.59	1876	0.591	2179	2201	2223
31_1	47.5	9.595	1994	0.581	2223	2246.75	2270.5
31_2	46	9.596	1938	0.583	2270.5	2293.5	2316.5
32	65	9.563	2702	0.579	2316.5	2349	2381.5
33	60.5	9.24	2538	0.626	2381.5	2411.75	2442
34_1	42	9.686	1778	0.575	2442	2463	2484
34_2	41	9.559	1790	0.609	2484	2504.5	2525
35_1	43.5	9.598	1874	0.596	2525	2546.75	2568.5
35_2	41.5	9.609	1824	0.606	2568.5	2589.25	2610
36	47	9.564	2006	0.594	2610	2633.5	2657
37	62	9.534	2658	0.601	2657	2688	2719
38	58	9.549	2494	0.601	2719	2748	2777
39	47	9.587	2018	0.595	2777	2800.5	2824
40_1	42.5	9.595	1870	0.609	2824	2845.25	2866.5
40_2	43.5	9.612	1902	0.603	2866.5	2888.25	2910
41	56	9.586	2498	0.618	2910	2938	2966
42_1	43	9.597	1900	0.611	2966	2987.5	3009
42_2	42	9.598	1900	0.626	3009	3030	3051
43_1	44	9.622	1974	0.617	3051	3073	3095
43_2	44	9.655	1962	0.609	3095	3117	3139
44_1	41	9.615	1834	0.616	3139	3159.5	3180
44_2	41	9.627	1826	0.612	3180	3200.5	3221
45	43	9.55	1932	0.628	3221	3242.5	3264
46	55	9.581	2512	0.634	3264	3291.5	3319
47	78	9.614	3586	0.634	3319	3358	3397
48	76	9.572	3468	0.634	3397	3435	3473
49_1	43.5	9.598	1962	0.624	3473	3494.75	3516.5
49_2	43	9.648	1962	0.624	3516.5	3538	3559.5
50_1	44	9.599	1990	0.625	3559.5	3581.5	3603.5
50_2	45	9.583	2084	0.642	3603.5	3626	3648.5
51_1	44.7	9.609	2030	0.627	3648.5	3670.85	3693.2

51_2	45	9.515	2088	0.653	3693.2	3715.7	3738.2
52_1	44	9.614	2004	0.628	3738.2	3760.2	3782.2
52_2	44.5	9.578	2064	0.644	3782.2	3804.45	3826.7
53_1	44	9.619	2008	0.628	3826.7	3848.7	3870.7
53_2	44.5	9.627	2036	0.629	3870.7	3892.95	3915.2
54_1	43.5	9.635	2012	0.635	3915.2	3936.95	3958.7
54_2	44	9.607	2070	0.649	3958.7	3980.7	4002.7
55_1	39.7	9.567	1892	0.663	4002.7	4022.55	4042.4
55_2	41	9.597	1976	0.667	4042.4	4062.9	4083.4
56_1	43.5	9.625	2084	0.659	4083.4	4105.15	4126.9
56_2	45	9.65	2140	0.651	4126.9	4149.4	4171.9
57_1	44	9.61	2064	0.647	4171.9	4193.9	4215.9
57_2	43	9.595	2046	0.658	4215.9	4237.4	4258.9
58_1	44.7	9.607	2138	0.660	4258.9	4281.25	4303.6
58_2	42.5	9.605	2020	0.656	4303.6	4324.85	4346.1
59_1	43.7	9.571	2058	0.655	4346.1	4367.95	4389.8
59_2	43	9.605	2090	0.671	4389.8	4411.3	4432.8
60_1	43	9.53	2018	0.658	4432.8	4454.3	4475.8
60_2	43.3	9.55	2084	0.672	4475.8	4497.45	4519.1
61_1	43.3	9.61	2066	0.658	4519.1	4540.75	4562.4
61_2	42.5	9.61	2040	0.662	4562.4	4583.65	4604.9
62_1	43.7	9.54	2106	0.675	4604.9	4626.75	4648.6
62_2	44.7	9.64	2146	0.658	4648.6	4670.95	4693.3
63_1	43.6	9.62	2124	0.671	4693.3	4715.1	4736.9
63_2	45	9.7	2152	0.647	4736.9	4759.4	4781.9
64_1	45	9.6	2180	0.670	4781.9	4804.4	4826.9
64_2	43	9.61	2098	0.673	4826.9	4848.4	4869.9
65_1	41	9.6	2000	0.674	4869.9	4890.4	4910.9
65_2	41	9.54	1994	0.681	4910.9	4931.4	4951.9
66_1	44	9.58	2180	0.688	4951.9	4973.9	4995.9
66_2	43.5	9.62	2126	0.673	4995.9	5017.65	5039.4
67_1	42.2	9.58	2058	0.677	5039.4	5060.5	5081.6
67_2	42.5	9.58	2102	0.687	5081.6	5102.85	5124.1
68_1	43.1	9.66	2146	0.680	5124.1	5145.65	5167.2
68_2	44	9.67	2172	0.672	5167.2	5189.2	5211.2
69_1	42.5	9.57	2092	0.685	5211.2	5232.45	5253.7
69_2	41.5	9.6	2076	0.691	5253.7	5274.45	5295.2
70_1	41.5	9.58	2048	0.685	5295.2	5315.95	5336.7
70_2	41.2	9.53	2056	0.700	5336.7	5357.3	5377.9

71_1	39.3	9.6	1960	0.689	5377.9	5397.55	5417.2
71_2	40	9.61	1992	0.687	5417.2	5437.2	5457.2
72_1	42	9.6	2062	0.679	5457.2	5478.2	5499.2
72_2	41	9.62	2048	0.688	5499.2	5519.7	5540.2
73_1	41.5	9.56	2114	0.710	5540.2	5560.95	5581.7
73_2	42	9.58	2124	0.702	5581.7	5602.7	5623.7
74_1	40.8	9.62	2030	0.685	5623.7	5644.1	5664.5
74_2	40	9.62	1996	0.687	5664.5	5684.5	5704.5
75	79.5	9.635	4042	0.698	5704.5	5744.25	5784
76	76	9.591	3908	0.712	5784	5822	5860
77_1	41	9.61	2086	0.702	5860	5880.5	5901
77_2	42	9.61	2124	0.698	5901	5922	5943
78_1	41.3	9.59	2112	0.708	5943	5963.65	5984.3
78_2	41	9.61	2110	0.710	5984.3	6004.8	6025.3
79_1	41.8	9.59	2150	0.712	6025.3	6046.2	6067.1
79_2	41.5	9.59	2132	0.712	6067.1	6087.85	6108.6
80_1	42	9.58	2150	0.711	6108.6	6129.6	6150.6
80_2	41.5	9.58	2108	0.705	6150.6	6171.35	6192.1
81_1	40.6	9.59	2066	0.705	6192.1	6212.4	6232.7
81_2	40	9.64	2089	0.716	6232.7	6252.7	6272.7
82_1	40	9.65	2096	0.717	6272.7	6292.7	6312.7
82_2	40.5	9.7	2140	0.715	6312.7	6332.95	6353.2
83	80	9.582	4240	0.735	6353.2	6393.2	6433.2
84_1	41	9.61	2126	0.715	6433.2	6453.7	6474.2
84_2	40	9.59	2104	0.729	6474.2	6494.2	6514.2
85_1	40	9.67	2102	0.716	6514.2	6534.2	6554.2
85_2	40	9.59	2164	0.749	6554.2	6574.2	6594.2
86	79	9.644	4154	0.720	6594.2	6633.7	6673.2
87	65	9.609	3434	0.729	6673.2	6705.7	6738.2
88_1	40.5	9.688	2124	0.712	6738.2	6758.45	6778.7
88_2	40	9.769	2148	0.717	6778.7	6798.7	6818.7
89_1	40	9.628	2114	0.726	6818.7	6838.7	6858.7
89_2	42.5	9.584	2216	0.723	6858.7	6879.95	6901.2
90_1	40	9.6	2084	0.720	6901.2	6921.2	6941.2
90_2	40.5	9.684	2184	0.733	6941.2	6961.45	6981.7
91_1	40.5	9.592	2178	0.745	6981.7	7001.95	7022.2
91_2	39	9.591	2050	0.728	7022.2	7041.7	7061.2
92_1	38	9.619	2106	0.763	7061.2	7080.2	7099.2
92_2	40	9.678	2122	0.722	7099.2	7119.2	7139.2

93_1	42	9.612	2232	0.733	7139.2	7160.2	7181.2
93_2	42	9.633	2228	0.728	7181.2	7202.2	7223.2
94_1	39	9.633	2106	0.741	7223.2	7242.7	7262.2
94_2	39	9.696	2086	0.725	7262.2	7281.7	7301.2
95_1	39.5	9.636	2104	0.731	7301.2	7320.95	7340.7
95_2	38.5	9.58	2058	0.742	7340.7	7359.95	7379.2
96_1	39.5	9.617	2140	0.746	7379.2	7398.95	7418.7
96_2	38.5	9.611	2066	0.740	7418.7	7437.95	7457.2
97_1	37.5	9.585	2020	0.747	7457.2	7475.95	7494.7
97_2	37.5	9.598	2046	0.754	7494.7	7513.45	7532.2
98_1	38	9.634	2024	0.731	7532.2	7551.2	7570.2
98_2	38	9.627	2080	0.752	7570.2	7589.2	7608.2
99	51.5	9.611	2826	0.757	7608.2	7633.95	7659.7
100	72.5	9.615	3926	0.746	7659.7	7695.95	7732.2
101	75.6	9.57	4158	0.765	7732.2	7770	7807.8
102	75.4	9.54	4308	0.800	7807.8	7845.5	7883.2
103	72.3	9.57	4036	0.776	7883.2	7919.35	7955.5
104	73	9.58	4128	0.785	7955.5	7992	8028.5



나. 물 안정동위원소 비

(1) 천부빙하코어의 연대측정

(가) 빙하코어의 산소($\delta^{18}\text{O}$)와 수소안정동위원소비(δD) 측정

Hercules Neve 천부빙하코어 물안정동위원소비 분석 시료 정보는 다음과 같다.

표 3.1.29 Information of the Styx ice core samples for the water isotope analysis

코어명	Hercules Neve
시추시기	2015. 12. 11 - 15
시추깊이 (코어 길이)	0 - 80 m
해상도	~4 cm
시료수	1933개

코어 절삭 단면

R0: Archive
 R1: Trace Metals
 R2: Water Stable Isotopes
 C1: CFA

위 시료에 대한 물안정동위원소 분석 결과와 ALC를 수행한 결과는 다음과 같다.

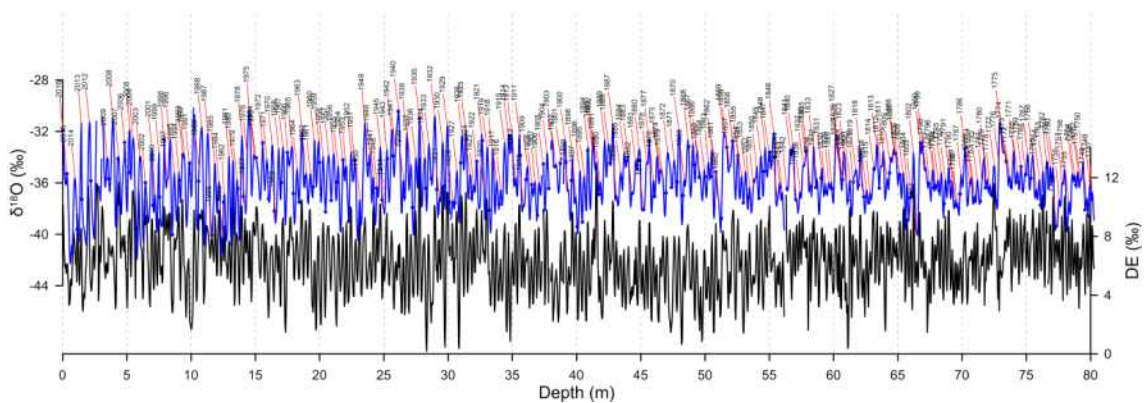


그림 3.1.84 Water isotope ratios of the 2015-6 Hercules Neve shallow ice core with the annual layer counting

(나) 천부빙하코어 연대측정

아래 그림은 Hercules Neve 천부빙하코어에 대하여 편압축모델과 불안정동위원소비 ALC방법으로 각각 얻은 깊이-연대 관계를 비교한 것이다. 편압축모델에서 적설량 19 cm a^{-1} 와 연평균 기온 -34°C 를 상정하였을 때 ALC 결과와 유사한 깊이-연대 관계를 보였다. 이 때 빙하코어 최하부 연령은 약 260년으로 추정된다.

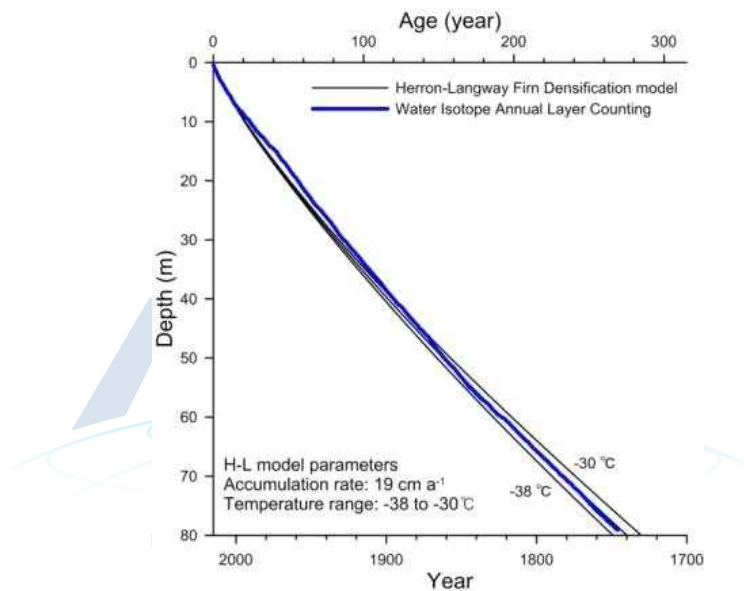


그림 3.1.85 A comparison of the depth-age models built by the firm densification model and ALC

(2) 과거 기상 변수 복원

Hercules Neve 빙하코어의 ALC 결과로부터 적설량을 추정하면 평균 18.8 ± 4.7 cm (water equivalent) y^{-1} 이다.

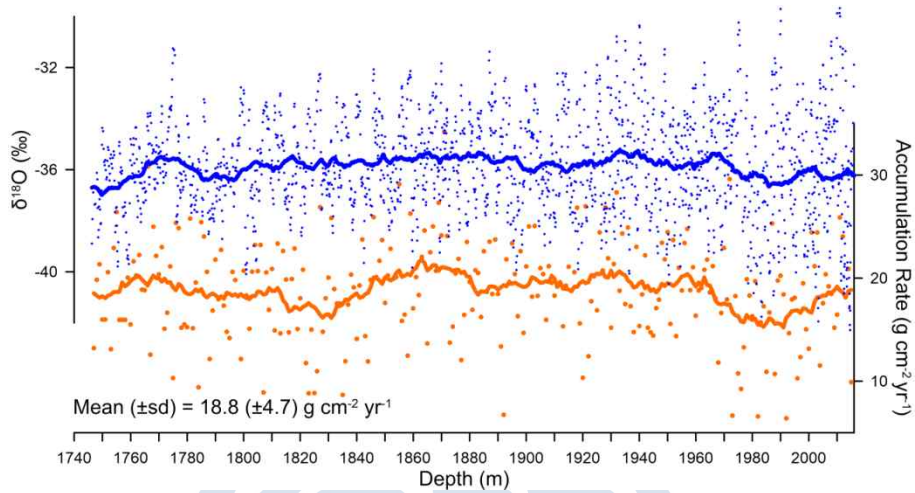


그림 3.1.86 The Hercules Neve accumulation rate based on the ALC dating method

극지연구소

아래 그림은 GV7, Styx, Hercules Neve 천부빙하코어의 10년 이동평균 $\delta^{18}\text{O}$ 그래프 비교이다. GV7과 Hercules Neve는 비교적 유사한 변동을 보이는 반면 Styx는 상당히 다른 특징을 보인다. 가장 두드러진 특징은 1900년대 초반 이후 위 두 그래프는 감소추세를 보이는 반면 Styx는 증가하는 경향을 보이는 것이다. 이는 동남극 Ross 해 해안 환경이 지역에 따라 차이가 있을 수 있다는 것을 보여준다. 향후 다각적인 접근으로 환경 차이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

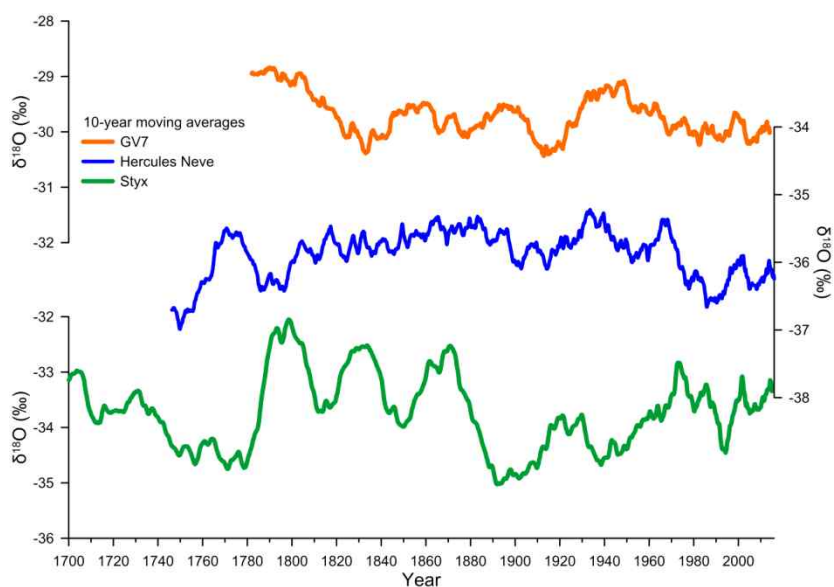


그림 3.1.87 세 천부빙하코어의 20년 이동평균 물안정동위원소비 비교

다. 미량금속원소

(1) 기기분석

Hercules Neve(73° 03'S, 165° 25'E, 2900m)에서 5cm 간격으로 40개, 총 2미터 깊이의 주상눈시료를 채취하여 미량금속원소 분석을 수행하였다. 불안정동위원소와 이온성분 분석결과, 2012-2015년 약 4년의 기록에 해당하는 시료이다. 시료에 대해 모든 시료 준비와 측정은 외부의 오염을 최소화하기 위해 극지연구소의 Class 1000 클린룸에 설치된 Class 10 클린부스 안에서 실시하였다. 원소의 측정은 Jet Interface를 장착한 ICP-SFMS (Inductively Coupled Plasma-Sector Field Mass Spectrometer, Element 2, Thermo Fisher SCIENTIFIC, Germany)를 이용하였으며 시료 도입을 위해 Auto-sampler (SC-4DX, ESI, USA)와 APEX_HF (APEX Desolvating Nebulizer System, ESI, USA)를 장착하였다.

Hercules Neve 주상 눈 시료에서 Y, REE, Ba, Sb, Tl, Bi, Th, U 원소를 분석하였으며 기기분석 조건은 표 3.1.30 에 나타내었다.

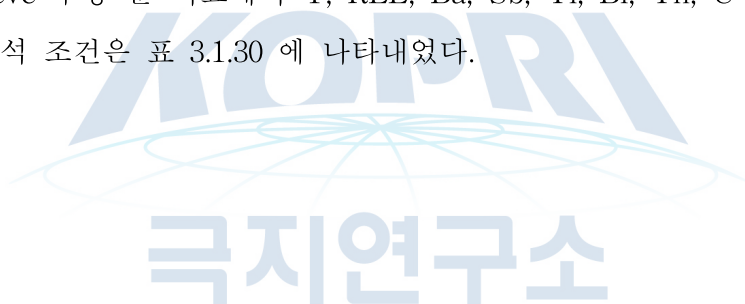


표 3.1.30 Instrumental conditions and measurement parameters for the ICP-SFMS and the desolvation system

Element2-Apex HF	
Sampler/skimmer cones	Ni sampler/skimmer cone (X type)
Sample injector	Sapphire injector
Spray chamber	PFA Teflon/Cyclonic spray chamber
Nebulizer	PFA microflow nebulizer (100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)
RF Power (w)	1250
Gas flow rates	
ICP-SFMS	
Cool (L min^{-1})	16.00
Auxiliary argon (L min^{-1})	0.6-0.7
Sample argon flow (L min^{-1})	0.8-0.9
Apex_HF	
Nitrogen flow (mL min^{-1})	8-10
Rinse out time (s)	30
Take-up time (s)	60
Resolution	Low ($\text{m}/\Delta\text{m}$) ~ 300
Oxide rate	U238O16/U238 $< \sim 2.0 \%$
Runs and Passes	3 x 3
Isotopes	^{89}Y , ^{121}Sb , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{144}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{158}Gd , ^{159}Tb , ^{164}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{205}Tl , ^{209}Bi , ^{232}Th , ^{238}U
Calibration	Multi-elemental with In as internal standard

*Optimized daily to obtain a maximal intensity ($\sim 2.0 \times 10^6$ cps for 100 ng L^{-1} indium solution)

분석한 각각의 원소들에 대한 검출한계는 다음과 같다. Y에 대한 검출한계는 0.002 pg g^{-1} , REE에 대한 검출한계는 LREE(La-Nd) 0.0005-0.004(pg g^{-1}), MREE(Sm-Dy) 0.0002-0.0016(pg g^{-1}), HREE(Ho-Lu) 0.0002-0.0007(pg g^{-1})의 수준을 보였다. 그 외 원소에 대한 검출한계는 Sb는 0.007 pg g^{-1} , Ba는 0.028 pg g^{-1} , Tl, Bi, Th, U는 0.001 pg g^{-1} 수준으로 나타났다.

극미량 농도의 남극 빙설 시료를 대체 할 수 있는 표준시료로써 캐나다 강물 시료인(the National Research Council of Canada, NRCC, river water reference material) SLRS-5, SLRS-6를 사용하였다. SLRS-5의 단종으로 SLRS-6에 대부분의 원소에 대한 표준값의 부재로 SLRS-5와 병행하여 교차 분석, 검증하고 SLRS-6에 대한 농도값을 확인하였다. 그 결과를 표 3.1.31, 3.1.32에 보였다. Y, REE, Ba, Sb, Tl, Bi, Th, U 원소는 0-20% 이내의 분석의 오차를 보인다.

표 3.1.31 analytical result ($\mu\text{g g}^{-1}$) of certified reference material SLRS-5

Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)	Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)
Y	118.9 ± 1.96	120 ± 10.0	100.9	Dy	18.05 ± 2.24	18.2 ± 2.5	100.8
Sb	271.67 ± 9.31	300	110.4	Ho	3.85 ± 0.27	3.6 ± 0.5	93.4
Ba	15453 ± 413	14000 ± 500	90.6	Er	11.56 ± 0.82	10.5 ± 1	90.9
La	212.13 ± 5.71	196 ± 11.0	92.4	Tm	1.48 ± 0.25	1.3 ± 0.3	87.9
Ce	252.48 ± 14.06	236 ± 16.0	93.5	Yb	9.63 ± 1.44	9.3 ± 0.7	96.6
Pr	49.49 ± 3.33	46.9 ± 2.5	94.8	Lu	1.58 ± 0.27	1.5 ± 0.2	94.7
Nd	198.23 ± 4.29	185 ± 20	93.3	Tl	3.56 ± 0.25	4.2 ± 0.7	118
Sm	32.09 ± 4.41	32.4 ± 3.3	101	Bi	0.92 ± 0.57	0.86 ± 0.16	93.6
Eu	6.3 ± 0.51	5.6 ± 1.4	88.8	Th	13.8 ± 1.09	11 ± 4.0	79.7
Gd	29.69 ± 1.63	24.9 ± 3.0	83.9	U	91.55 ± 6.96	93 ± 6.0	101.6
Tb	3.6 ± 0.07	3.2 ± 0.6	88.8				

표 3.1.32 analytical result ($\mu\text{g g}^{-1}$) of certified reference material SLRS-6

Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)	Element	This study	Certified/complied	Recovery (%)
Y	137.05 ± 2.35	116 ± 11	84.6	Dy	21.41 ± 1.51	20 ± 1.25	93.4
Sb	328.72 ± 10.4	337 ± 5.8	102.5	Ho	4.15 ± 0.59	3.7 ± 0.28	89.3
Ba	15040.34 ± 466.05	14280 ± 480	94.9	Er	12.97 ± 0.57	11 ± 0.88	84.8
La	257.52 ± 5.79	242 ± 15.03	94	Tm	1.71 ± 0.19	1.4 ± 0.18	82
Ce	303.34 ± 6.63	339 ± 53.51	111.8	Yb	11.17 ± 1.11	9.6 ± 0.73	85.9
Pr	60.26 ± 2.52	59 ± 3.78	97.9	Lu	1.81 ± 0.19	1.5 ± 0.2	82.8
Nd	236.94 ± 4.6	221 ± 14.35	93.3	Tl	7.21 ± 0.63	9.1 ± 0.2	126.2
Sm	40.22 ± 1.47	38 ± 2.03	94.5	Bi	1.85 ± 0.04	1.2 ± 0.24	64.7
Eu	7.35 ± 0.59	6.7 ± 0.63	91.1	Th	25.38 ± 0.72	22 ± 1.77	86.7
Gd	33.81 ± 1.45	32 ± 4.2	94.6	U	69.8 ± 0	69.8 ± 3.4	100
Tb	4.09 ± 0.07	3.5 ± 0.28	85.5				

(2) 미량금속원소의 농도 분포

남극 Hercules Neve에서 채취한 주상눈시료 2미터에 대해 미량금속원소 농도를 측정하였다. 표 3.1.33 에 분석한 원소들에 대한 농도값과 검출한계를 나타내었다. 검출한계 이하의 값은 표 내에서 공란으로 두었다. 시료 채취 과정에서 발생했을 인위적인 오염을 배제하고자 최상부 5cm 깊이에 대한 시료를 병렬로 5개 채취하여 그 값을 확인하였다. 전반적으로 3번째 채취한 시료까지 그 농도가 상대적으로 높음이 확인되어 4, 5번째 채취한 시료의 농도값부터 신뢰할 수 있다고 판단된다. Y의 농도 범위는 0.038 pg g⁻¹부터 3.046 pg g⁻¹, REE는 0.001 pg g⁻¹부터 12.362 pg g⁻¹의 분포를 보였으며 LREE(La-Nd)은 0.031 pg g⁻¹부터 12.362 pg g⁻¹, MREE(Sm-Dy)은 0.001 pg g⁻¹부터 1.000 pg g⁻¹, HREE(Ho-Lu)은 0.001 pg g⁻¹부터 0.282 pg g⁻¹의 농도분포를 보인다. Sb은 0.043 pg g⁻¹부터 1.199 pg g⁻¹, Ba은 0.459 pg g⁻¹부터 99.162 pg g⁻¹, Tl은 0.008 pg g⁻¹부터 0.213 pg g⁻¹, Bi은 0.004 pg g⁻¹부터 0.115 pg g⁻¹, Th은 0.015 pg g⁻¹부터 1.085 pg g⁻¹, U은 0.002 pg g⁻¹부터 0.601 pg g⁻¹의 농도 범위를 보였다. 약 4년 기간에 해당되는 Hercules Neve 지역에서의 REE를 포함한 미량금속원소의 농도 변화를 확인해 본 결과, 연간 변화 특징이 뚜렷하게 나타나지 않았다. 비록 4년이라는 짧은 기간에 대한 결과이지만 향후 Hercules Neve 빙하코어 기초연구 결과로써 이 지역 대기환경 내 미량원소들의 평균 농도 분포를 확인할 수 있었다. 또한 빅토리아랜드 지역의 대기환경 변화를 연구할 때 Styx, GV7 희토류원소들의 분석 결과와 비교하여 남극 북빅토리아랜드의 대기 수송연구에 활용할 수 있겠다.

표 3.1.33 Metal and REE concentrations (pg g⁻¹) measured in Hercules Neve snowpit 2015

Depth (cm)	Y	Sb	Ba	La	Ce	Pr	Nd
5	1.78 ± 0.097	1.199 ± 0.064	22.095 ± 0.864	3.704 ± 0.176	7.246 ± 0.319	0.814 ± 0.032	2.995 ± 0.125
5	0.748 ± 0.076	0.297 ± 0.027	10.525 ± 0.805	1.535 ± 0.167	2.952 ± 0.273	0.333 ± 0.033	1.248 ± 0.11
5	1.269 ± 0.056	0.198 ± 0.014	16.547 ± 0.752	3.45 ± 0.156	6.785 ± 0.328	0.753 ± 0.028	2.709 ± 0.116
5	0.262 ± 0.01	0.192 ± 0.022	4.731 ± 0.422	0.413 ± 0.029	0.822 ± 0.035	0.089 ± 0.006	0.344 ± 0.013
5	0.362 ± 0.025	0.349 ± 0.026	6.58 ± 0.502	0.637 ± 0.031	1.238 ± 0.068	0.14 ± 0.006	0.536 ± 0.03
10	0.202 ± 0.009	0.406 ± 0.225	3.333 ± 0.065	0.427 ± 0.01	0.861 ± 0.03	0.081 ± 0.003	0.303 ± 0.014
15	0.259 ± 0.012	0.144 ± 0.018	4.964 ± 0.139	0.38 ± 0.013	0.775 ± 0.024	0.092 ± 0.005	0.352 ± 0.017
20	0.204 ± 0.007	0.18 ± 0.018	2.267 ± 0.082	0.243 ± 0.009	0.46 ± 0.028	0.067 ± 0.002	0.265 ± 0.011
25	0.195 ± 0.008	0.138 ± 0.017	1.878 ± 0.053	0.341 ± 0.009	0.686 ± 0.022	0.071 ± 0.003	0.287 ± 0.011
30	0.607 ± 0.04	0.139 ± 0.016	2.82 ± 1.511	0.697 ± 0.04	1.254 ± 0.065	0.151 ± 0.01	0.589 ± 0.043
35	0.039 ± 0.003	0.096 ± 0.017	0.643 ± 0.047	0.039 ± 0.003	0.059 ± 0.01	0.004 ± 0.001	0.031 ± 0.005
40	0.431 ± 0.007	0.138 ± 0.014	4.951 ± 0.138	0.899 ± 0.025	1.703 ± 0.032	0.188 ± 0.006	0.713 ± 0.016
45	1.159 ± 0.073	0.054 ± 0.013	10.893 ± 0.93	2.28 ± 0.124	4.638 ± 0.232	0.515 ± 0.034	1.907 ± 0.078
50	0.862 ± 0.1	0.156 ± 0.024	10.318 ± 0.992	1.916 ± 0.196	3.816 ± 0.377	0.407 ± 0.041	1.509 ± 0.156
55	1.668 ± 0.101	0.242 ± 0.018	18.165 ± 1.202	4.578 ± 0.24	8.01 ± 0.368	0.933 ± 0.057	3.294 ± 0.164
60	1.169 ± 0.111	0.108 ± 0.021	13.082 ± 1.057	2.606 ± 0.217	4.932 ± 0.391	0.543 ± 0.041	1.95 ± 0.153
65	0.826 ± 0.071	0.079 ± 0.018	11.462 ± 1.097	1.758 ± 0.146	3.336 ± 0.232	0.379 ± 0.025	1.386 ± 0.101
70	0.379 ± 0.029	0.092 ± 0.016	6.207 ± 0.364	0.711 ± 0.041	1.427 ± 0.066	0.155 ± 0.01	0.582 ± 0.03
75	0.877 ± 0.205	0.106 ± 0.017	11.703 ± 1.036	1.764 ± 0.069	3.503 ± 0.104	0.368 ± 0.017	1.349 ± 0.048
80	3.046 ± 0.139	0.143 ± 0.015	34.297 ± 1.653	6.079 ± 0.279	12.362 ± 0.569	1.413 ± 0.064	5.388 ± 0.253
85	0.263 ± 0.016	0.044 ± 0.013	4.055 ± 0.3	0.618 ± 0.043	1.089 ± 0.08	0.121 ± 0.009	0.411 ± 0.028
90	0.046 ± 0.003	0.043 ± 0.014	0.93 ± 0.235	0.059 ± 0.017	0.087 ± 0.017	0.009 ± 0.002	0.048 ± 0.007
95	0.084 ± 0.008	0.051 ± 0.014	1.352 ± 0.174	0.123 ± 0.008	0.232 ± 0.02	0.025 ± 0.002	0.11 ± 0.007
100	1.332 ± 0.05	0.133 ± 0.031	17.188 ± 0.601	2.698 ± 0.142	5.182 ± 0.19	0.609 ± 0.036	2.183 ± 0.074
105	0.529 ± 0.019	0.333 ± 0.016	99.162 ± 3.239	1.134 ± 0.034	2.205 ± 0.076	0.246 ± 0.012	0.905 ± 0.032
110	0.531 ± 0.028	0.2 ± 0.017	10.043 ± 0.432	1.414 ± 0.072	2.67 ± 0.139	0.296 ± 0.012	1.078 ± 0.057
115	0.207 ± 0.005	0.109 ± 0.013	4.26 ± 0.223	0.361 ± 0.014	0.82 ± 0.19	0.081 ± 0.003	0.305 ± 0.014

120	0.049 ± 0.003	0.08 ± 0.015	1.184 ± 0.121	0.112 ± 0.005	0.198 ± 0.01	0.012 ± 0.001	0.063 ± 0.004
125	0.038 ± 0.006	0.104 ± 0.018	1.873 ± 0.217	0.595 ± 0.069	0.994 ± 0.129	0.081 ± 0.011	0.232 ± 0.038
130	0.048 ± 0.006	0.076 ± 0.018	1.275 ± 0.087	0.088 ± 0.008	0.174 ± 0.013	0.019 ± 0.002	0.089 ± 0.008
135	0.063 ± 0.006	0.069 ± 0.015	1.183 ± 0.19	0.086 ± 0.006	0.156 ± 0.013	0.017 ± 0.002	0.076 ± 0.014
140	0.049 ± 0.002	0.091 ± 0.014	7.091 ± 1.064	0.102 ± 0.025	0.195 ± 0.009	0.016 ± 0.002	0.075 ± 0.005
145	0.073 ± 0.006	0.067 ± 0.015	3.279 ± 0.206	0.082 ± 0.008	0.187 ± 0.035	0.018 ± 0.002	0.079 ± 0.008
150	0.124 ± 0.007	0.085 ± 0.013	4.943 ± 0.222	0.257 ± 0.013	0.507 ± 0.03	0.064 ± 0.004	0.236 ± 0.013
155	0.244 ± 0.033	0.145 ± 0.019	11.908 ± 1.747	0.449 ± 0.032	0.944 ± 0.06	0.1 ± 0.008	0.375 ± 0.02
160	0.234 ± 0.01	0.192 ± 0.02	4.414 ± 0.204	0.334 ± 0.013	0.745 ± 0.038	0.09 ± 0.008	0.33 ± 0.011
165	0.159 ± 0.025	0.125 ± 0.022	3.789 ± 0.481	0.363 ± 0.063	0.755 ± 0.136	0.085 ± 0.015	0.31 ± 0.047
170	1.069 ± 0.059	0.204 ± 0.017	4.938 ± 0.825	2.357 ± 0.104	3.305 ± 0.152	0.48 ± 0.019	1.695 ± 0.076
175	0.358 ± 0.026	0.078 ± 0.014	3.483 ± 0.165	0.562 ± 0.033	1.435 ± 0.661	0.124 ± 0.006	0.462 ± 0.021
180	0.09 ± 0.004	0.078 ± 0.015	1.903 ± 0.11	0.149 ± 0.004	0.3 ± 0.018	0.033 ± 0.002	0.144 ± 0.009
185	0.649 ± 0.057	0.086 ± 0.014	7.937 ± 0.453	1.462 ± 0.086	2.96 ± 0.164	0.322 ± 0.014	1.142 ± 0.061
190	0.064 ± 0.004	0.045 ± 0.013	0.894 ± 0.096	0.081 ± 0.009	0.141 ± 0.01	0.015 ± 0.001	0.089 ± 0.026
195	0.049 ± 0.008	0.05 ± 0.013	0.499 ± 0.045	0.047 ± 0.007	0.064 ± 0.01	0.013 ± 0.011	0.042 ± 0.008
200	0.046 ± 0.003	0.078 ± 0.065	0.459 ± 0.062	0.042 ± 0.004	0.084 ± 0.009	0.008 ± 0.002	0.046 ± 0.005
DL	0.002	0.007	0.0275	0.002	0.004	0.0005	0.0023
Min	0.038	0.043	0.459	0.039	0.059	0.004	0.03134
Mean	0.517	0.16	8.989	1.092	2.098	0.236	0.87
Max	3.046	1.199	99.162	6.079	12.362	1.413	5.388

Depth (cm)	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
5	0.535 ± 0.024	0.12 ± 0.006	0.483 ± 0.019	0.066 ± 0.002	0.341 ± 0.012	0.059 ± 0.002	0.168 ± 0.006
5	0.223 ± 0.019	0.048 ± 0.004	0.203 ± 0.017	0.029 ± 0.002	0.136 ± 0.01	0.024 ± 0.002	0.073 ± 0.005
5	0.471 ± 0.02	0.101 ± 0.003	0.394 ± 0.014	0.052 ± 0.002	0.245 ± 0.008	0.042 ± 0.002	0.119 ± 0.004
5	0.056 ± 0.004	0.014 ± 0.002	0.062 ± 0.002	0.011 ± 0.0004	0.043 ± 0.004	0.006 ± 0.001	0.024 ± 0.001
5	0.093 ± 0.005	0.022 ± 0.001	0.092 ± 0.005	0.015 ± 0.001	0.065 ± 0.003	0.017 ± 0.013	0.032 ± 0.004
10	0.051 ± 0.003	0.012 ± 0.001	0.053 ± 0.001	0.009 ± 0.0005	0.032 ± 0.003	0.004 ± 0.001	0.019 ± 0.002
15	0.06 ± 0.008	0.014 ± 0.001	0.062 ± 0.004	0.011 ± 0.0004	0.041 ± 0.002	0.006 ± 0.001	0.023 ± 0.001
20	0.046 ± 0.003	0.009 ± 0.001	0.049 ± 0.002	0.009 ± 0.001	0.035 ± 0.002	0.005 ± 0.001	0.019 ± 0.001
25	0.042 ± 0.003	0.009 ± 0.001	0.047 ± 0.002	0.008 ± 0.0002	0.03 ± 0.002	0.003 ± 0.001	0.016 ± 0.001
30	0.114 ± 0.009	0.02 ± 0.001	0.119 ± 0.005	0.02 ± 0.001	0.101 ± 0.004	0.019 ± 0.001	0.061 ± 0.002
35		0.001 ± 0.0021	0.006 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.002 ± 0.0024		0.003 ± 0.0009
40	0.115 ± 0.004	0.028 ± 0.002	0.114 ± 0.007	0.017 ± 0.001	0.074 ± 0.002	0.012 ± 0.001	0.041 ± 0.001
45	0.341 ± 0.017	0.073 ± 0.004	0.31 ± 0.016	0.042 ± 0.002	0.214 ± 0.01	0.038 ± 0.002	0.109 ± 0.004
50	0.263 ± 0.024	0.056 ± 0.006	0.231 ± 0.022	0.032 ± 0.002	0.154 ± 0.014	0.026 ± 0.002	0.081 ± 0.007
55	0.558 ± 0.02	0.109 ± 0.006	0.469 ± 0.021	0.062 ± 0.003	0.317 ± 0.013	0.055 ± 0.003	0.154 ± 0.006
60	0.338 ± 0.025	0.074 ± 0.005	0.306 ± 0.022	0.041 ± 0.002	0.208 ± 0.015	0.035 ± 0.003	0.103 ± 0.006
65	0.237 ± 0.014	0.052 ± 0.005	0.214 ± 0.013	0.03 ± 0.002	0.146 ± 0.009	0.024 ± 0.002	0.074 ± 0.005
70	0.092 ± 0.01	0.021 ± 0.001	0.093 ± 0.005	0.014 ± 0.001	0.059 ± 0.003	0.009 ± 0.001	0.031 ± 0.001
75	0.219 ± 0.01	0.055 ± 0.002	0.204 ± 0.007	0.029 ± 0.001	0.14 ± 0.008	0.024 ± 0.002	0.071 ± 0.004
80	1 ± 0.051	0.193 ± 0.008	0.873 ± 0.035	0.113 ± 0.005	0.579 ± 0.02	0.104 ± 0.004	0.282 ± 0.01
85	0.062 ± 0.005	0.015 ± 0.001	0.063 ± 0.003	0.011 ± 0.001	0.046 ± 0.004	0.007 ± 0.001	0.025 ± 0.002
90		0.001 ± 0.0005	0.008 ± 0.001	0.003 ± 0.0003	0.003 ± 0.001		0.003 ± 0.001
95	0.011 ± 0.003	0.003 ± 0.001	0.018 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.012 ± 0.002		0.006 ± 0.001
100	0.398 ± 0.02	0.076 ± 0.005	0.354 ± 0.015	0.048 ± 0.001	0.246 ± 0.009	0.043 ± 0.001	0.122 ± 0.003
105	0.157 ± 0.007	0.038 ± 0.002	0.144 ± 0.006	0.021 ± 0.001	0.098 ± 0.003	0.015 ± 0.001	0.049 ± 0.002
110	0.186 ± 0.012	0.037 ± 0.003	0.159 ± 0.007	0.022 ± 0.001	0.103 ± 0.005	0.015 ± 0.001	0.049 ± 0.005
115	0.048 ± 0.004	0.012 ± 0.001	0.051 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.035 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.017 ± 0.001
120		0.001 ± 0.0004	0.011 ± 0.001	0.004 ± 0.0002	0.004 ± 0.0005		0.005 ± 0.001
125	0.011 ± 0.006	0.002 ± 0.001	0.013 ± 0.006	0.003 ± 0.0004	0.001 ± 0.002		0.002 ± 0.001

130	0.009 ± 0.005	0.002 ± 0.001	0.014 ± 0.002	0.004 ± 0.0002	0.005 ± 0.002		0.004 ± 0.001
135	0.006 ± 0.003	0.002 ± 0.0004	0.014 ± 0.001	0.004 ± 0.0002	0.006 ± 0.001		0.004 ± 0.0004
140	0.003 ± 0.004	0.002 ± 0.0005	0.011 ± 0.001	0.004 ± 0.0003	0.004 ± 0.001		0.004 ± 0.001
145	0.006 ± 0.003	0.003 ± 0.0003	0.016 ± 0.002	0.004 ± 0.0002	0.008 ± 0.001		0.006 ± 0.0004
150	0.025 ± 0.003	0.006 ± 0.001	0.038 ± 0.002	0.006 ± 0.0005	0.017 ± 0.002		0.011 ± 0.0004
155	0.062 ± 0.006	0.014 ± 0.001	0.064 ± 0.005	0.01 ± 0.0002	0.042 ± 0.004	0.005 ± 0.001	0.02 ± 0.002
160	0.056 ± 0.004	0.013 ± 0.001	0.061 ± 0.004	0.01 ± 0.0003	0.042 ± 0.005	0.005 ± 0.001	0.02 ± 0.001
165	0.055 ± 0.01	0.011 ± 0.002	0.05 ± 0.006	0.007 ± 0.002	0.021 ± 0.012		0.011 ± 0.005
170	0.296 ± 0.018	0.036 ± 0.002	0.267 ± 0.012	0.038 ± 0.002	0.188 ± 0.009	0.031 ± 0.001	0.086 ± 0.004
175	0.079 ± 0.008	0.017 ± 0.002	0.083 ± 0.005	0.014 ± 0.001	0.065 ± 0.003	0.011 ± 0.001	0.036 ± 0.002
180	0.02 ± 0.004	0.004 ± 0.0005	0.024 ± 0.001	0.005 ± 0.0003	0.012 ± 0.001		0.007 ± 0.001
185	0.197 ± 0.016	0.048 ± 0.004	0.184 ± 0.009	0.025 ± 0.001	0.119 ± 0.005	0.02 ± 0.001	0.059 ± 0.004
190	0.002 ± 0.003	0.002 ± 0.0004	0.015 ± 0.002	0.004 ± 0.0003	0.007 ± 0.001		0.005 ± 0.0004
195		0.001 ± 0.0005	0.009 ± 0.001	0.004 ± 0.0003	0.003 ± 0.001		0.003 ± 0.0003
200	0.535 ± 0.024	0.12 ± 0.006	0.483 ± 0.019	0.066 ± 0.002	0.341 ± 0.012	0.059 ± 0.002	0.168 ± 0.006
DL	0.0016	0.0004	0.0006	0.0002	0.0004	0.0006	0.0002
Min	0.002	0.001	0.006	0.003	0.001	0.003	0.002
Mean	0.168	0.031	0.138	0.02	0.092	0.023	0.047
Max	1.000	0.193	0.873	0.113	0.579	0.104	0.282

Depth (cm)	Tm	Yb	Lu	Tl	Bi	Th	U
5	0.019 ± 0.001	0.137 ± 0.006	0.017 ± 0.002	0.115 ± 0.004	0.072 ± 0.003	0.715 ± 0.028	0.296 ± 0.013
5	0.007 ± 0.001	0.057 ± 0.004	0.005 ± 0.001	0.062 ± 0.005	0.065 ± 0.005	0.318 ± 0.022	0.131 ± 0.01
5	0.013 ± 0.001	0.093 ± 0.004	0.011 ± 0.001	0.076 ± 0.003	0.066 ± 0.002	1.07 ± 0.038	0.225 ± 0.008
5		0.016 ± 0.002		0.029 ± 0.001	0.035 ± 0.001	0.102 ± 0.003	0.036 ± 0.003
5		0.026 ± 0.001		0.034 ± 0.002	0.068 ± 0.004	0.141 ± 0.006	0.056 ± 0.004
10		0.013 ± 0.0004		0.057 ± 0.002	0.034 ± 0.002	0.078 ± 0.002	0.016 ± 0.002
15		0.015 ± 0.001		0.032 ± 0.003	0.029 ± 0.002	0.212 ± 0.008	0.054 ± 0.014
20		0.012 ± 0.001		0.041 ± 0.002	0.034 ± 0.001	0.071 ± 0.004	0.028 ± 0.004
25		0.012 ± 0.001		0.047 ± 0.002	0.026 ± 0.001	0.091 ± 0.005	0.027 ± 0.003
30	0.006 ± 0.001	0.056 ± 0.003	0.005 ± 0.0004	0.051 ± 0.003	0.022 ± 0.001	0.142 ± 0.006	0.047 ± 0.003
35					0.008 ± 0.001	0.015 ± 0.001	0.016 ± 0.002
40		0.033 ± 0.001	0.002 ± 0.0004	0.045 ± 0.002	0.036 ± 0.001	0.177 ± 0.003	0.09 ± 0.004
45	0.012 ± 0.001	0.09 ± 0.004	0.01 ± 0.001	0.049 ± 0.003	0.022 ± 0.001	0.417 ± 0.017	0.151 ± 0.009
50	0.008 ± 0.001	0.065 ± 0.006	0.006 ± 0.001	0.112 ± 0.01	0.051 ± 0.005	0.41 ± 0.033	0.357 ± 0.029
55	0.018 ± 0.001	0.125 ± 0.007	0.014 ± 0.001	0.107 ± 0.005	0.059 ± 0.002	1.018 ± 0.041	0.601 ± 0.026
60	0.011 ± 0.001	0.082 ± 0.005	0.009 ± 0.001	0.086 ± 0.006	0.04 ± 0.003	0.555 ± 0.039	0.454 ± 0.028
65	0.007 ± 0.001	0.062 ± 0.003	0.006 ± 0.0005	0.064 ± 0.004	0.032 ± 0.002	0.383 ± 0.021	0.194 ± 0.011
70		0.023 ± 0.002		0.077 ± 0.004	0.035 ± 0.002	0.196 ± 0.01	0.045 ± 0.003
75	0.007 ± 0.001	0.054 ± 0.004	0.005 ± 0.001	0.115 ± 0.004	0.04 ± 0.002	0.336 ± 0.012	0.113 ± 0.004
80	0.035 ± 0.002	0.226 ± 0.008	0.028 ± 0.002	0.138 ± 0.005	0.053 ± 0.002	1.085 ± 0.039	0.449 ± 0.016
85		0.019 ± 0.001		0.036 ± 0.003	0.014 ± 0.002	0.158 ± 0.014	0.036 ± 0.003
90		0.001 ± 0.001		0.014 ± 0.002	0.007 ± 0.001	0.029 ± 0.002	0.006 ± 0.004
95		0.003 ± 0.001		0.017 ± 0.002	0.009 ± 0.001	0.045 ± 0.004	0.025 ± 0.004
100	0.014 ± 0.001	0.101 ± 0.003	0.012 ± 0.001	0.141 ± 0.006	0.078 ± 0.003	0.69 ± 0.019	0.483 ± 0.026
105	0.003 ± 0.0004	0.037 ± 0.002	0.003 ± 0.0002	0.078 ± 0.003	0.08 ± 0.002	0.244 ± 0.008	0.098 ± 0.004
110	0.004 ± 0.0004	0.038 ± 0.002	0.003 ± 0.0003	0.075 ± 0.004	0.096 ± 0.004	0.338 ± 0.016	0.106 ± 0.005
115		0.014 ± 0.001		0.033 ± 0.002	0.028 ± 0.001	0.099 ± 0.005	0.038 ± 0.002
120		0.002 ± 0.0005			0.009 ± 0.001	0.024 ± 0.002	0.006 ± 0.001
125					0.009 ± 0.005	0.025 ± 0.01	0.002 ± 0.006

130		0.001 ± 0.001		0.009 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.037 ± 0.002	0.005 ± 0.002
135		0.002 ± 0.001		0.021 ± 0.005	0.009 ± 0.001	0.044 ± 0.006	0.014 ± 0.002
140		0.002 ± 0.001			0.009 ± 0.001	0.131 ± 0.005	0.008 ± 0.002
145		0.003 ± 0.0003		0.012 ± 0.002	0.009 ± 0.001	0.046 ± 0.003	0.017 ± 0.002
150		0.007 ± 0.001		0.054 ± 0.003	0.025 ± 0.002	0.085 ± 0.004	0.01 ± 0.006
155		0.015 ± 0.001		0.172 ± 0.008	0.082 ± 0.005	0.116 ± 0.007	0.02 ± 0.003
160		0.015 ± 0.002		0.213 ± 0.008	0.115 ± 0.004	0.129 ± 0.005	0.025 ± 0.003
165		0.007 ± 0.004		0.092 ± 0.048	0.05 ± 0.023	0.122 ± 0.053	0.014 ± 0.009
170	0.009 ± 0.001	0.065 ± 0.003	0.007 ± 0.001	0.081 ± 0.004	0.042 ± 0.002	0.535 ± 0.022	0.101 ± 0.005
175		0.028 ± 0.002	0.001 ± 0.0004	0.018 ± 0.002	0.017 ± 0.002	0.16 ± 0.011	0.05 ± 0.004
180		0.004 ± 0.0003		0.008 ± 0.001	0.019 ± 0.001	0.042 ± 0.002	0.018 ± 0.012
185	0.005 ± 0.001	0.049 ± 0.004	0.004 ± 0.0005	0.028 ± 0.002	0.039 ± 0.002	0.293 ± 0.015	0.08 ± 0.006
190		0.002 ± 0.001		0.017 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.025 ± 0.001	0.016 ± 0.008
195		0.001 ± 0.001			0.005 ± 0.001	0.017 ± 0.001	0.003 ± 0.001
200		0.001 ± 0.0003			0.004 ± 0.001	0.021 ± 0.005	0.002 ± 0.002
DL	0.0005	0.0007	0.0002	0.0009	0.0014	0.0009	0.0012
Min	0.003	0.001	0.001	0.008	0.004	0.015	0.002
Mean	0.011	0.038	0.008	0.065	0.036	0.25	0.104
Max	0.035	0.226	0.028	0.213	0.115	1.085	0.601

4. 남극 중부 빙하시추 프로그램 개발

가. Tourmaline Plateau 빙하코어 시추 현장 프로그램

(1) 개요

Tourmaline Plateau 빙하 시추 프로그램은 2014/15 남극 하계 시즌 Styx 빙하 천부 빙하 시추 프로그램 동안 조사된 북빅토리아 랜드 빙하 시추 후보지 지구물리탐사 연구 결과를 토대로 수행되었다.

남극 빅토리아랜드 지역은 서쪽으로 로스해와 남극의 대표적인 로스해 폴리냐를 비롯한 3개의 폴리냐 해역이 인접해 있다. 또한 남극산맥이 남, 북 방향으로 위치하고 있어 남극의 다른 지역에 비해 비교적 복잡한 지리적인 특징을 가지고 있다. 그리고 남극 산맥으로부터 로스해로 흘러가는 빙하를 따라 활강풍이 매우 발달해 있고 태평양 기원과 인도양 기원의 공기가 번갈아 유입되는 특징을 가지고 있다. 따라서 빅토리아랜드 지역 빙하코어 프록시는 시추 지점의 지형적 조건의 영향을 민감하게 받을 것으로 추정된다.

본 연구는 주요사업 “빙하코어를 활용한 남극 빅토리아랜드 고해상도 기후·환경 복원연구” (PE18040)의 현장 연구로써 광범위한 빅토리아랜드 지역과 이를 이루는 다양한 지형 및 대기 환경을 고려할 때 지역적으로 대표성을 갖는 빙하 프록시 자료 산출이 중요하다. 이를 위해서는 복수의 빙하코어로부터 획득한 빙하 프록시 자료를 활용하여 과거 기후·환경을 복원한 결과의 불확도를 낮추고 빅토리아랜드 지역 내 지역적 편차와 원인을 규명하는 것이 필요하다.

따라서 현재 수행중인 복수의 빙하코어 (GV7, Styx, Hercules Neve 빙하코어)와 함께, Tourmaline Plateau 빙하코어 프록시를 추가함으로써 주변 해양지역의 환경요인 및 대기 기온의 변동성등에 관한 과거 기록을 종합적으로 복원할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 장보고기지로부터 북쪽 방향으로 약 ~ 60 km 저점에 위치한 Tourmalne Plateau 빙하에서 현장캠프를 운영하여 빙하 시추 지점의 기상자료를 측정하고, 다양한 현장 시료들을 (주상 눈시료, 편코어) 획득하였다. 또한 대기 수증기의 거동을 이해하기 위해 수증기 동위원소에 대한 현장 관측도 수행되었다. 또한 선행연구 결과를 토대로 지구물리탐사를 후보 지점을 중심으로 빙하 내부구조를 좀 더 정밀하게 탐사한 후 시추지점을 결정하여 천부빙하를 시추하였다.

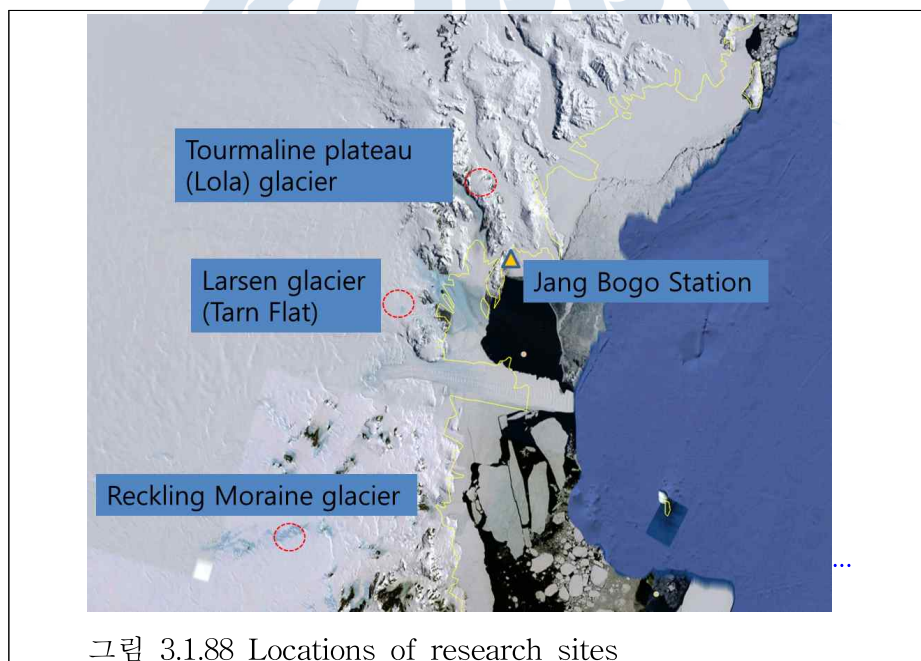
나. 조사지역 및 활동내용

(1) 빙하 시추 후보지 빙하 탐사

- 탐사지역: Tourmaline Plateau 일대 (E-74° 09.716 ' S, 163° 27.096 ' E)
- 천부빙하 시추지점을 조사하기 위해 빙하 내부구조 (빙하의 깊이와 기저면의 형태) 조사를 위해 정밀 지구물리 탐사 수행
- 측정 장비 사양: MALA Unsheiled 50MHz antenna GPR
- 일정: 18. 11. 24. - 18. 11. 26

(2) Tourmaline Plateau glacier 천부빙하 시추 프로그램

- 12월 13일부터 12월 27일까지 Tourmaline Plateau glacier (그림 1)에서 깊이 64미터의 천부빙하시추, 주상눈시료 채취, 편코어 시추, 대기관측



다. 결과

(1) 빙하 시추 후보지 빙하 탐사

2014/15 하계시즌 탐사 결과를 토대로 사전에 후보지역을 설정한 후 집중적으로 정밀탐사를 수행하였다 (그림 3.1.89-91). Tourmaline Plateau 빙하코어 시추 후보지에 대한 지구물리탐사 결과 약 250m에서 기반암이 잘 보이며 화산재로 추정되는 내부 레이어 (깊이 80-200m)가 뚜렷히 관찰할 수 있었다. 화산재로 추정되는 내부 레이어의 경우, 연장성이 좋고 지형의 영향을 받지 않은 곳을 중점으로 시추 지점을 고려하였다.

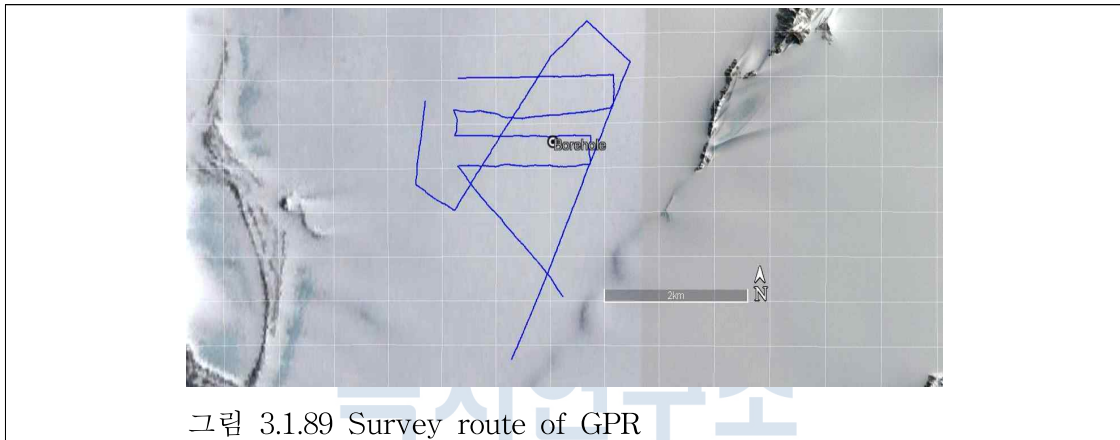


그림 3.1.89 Survey route of GPR

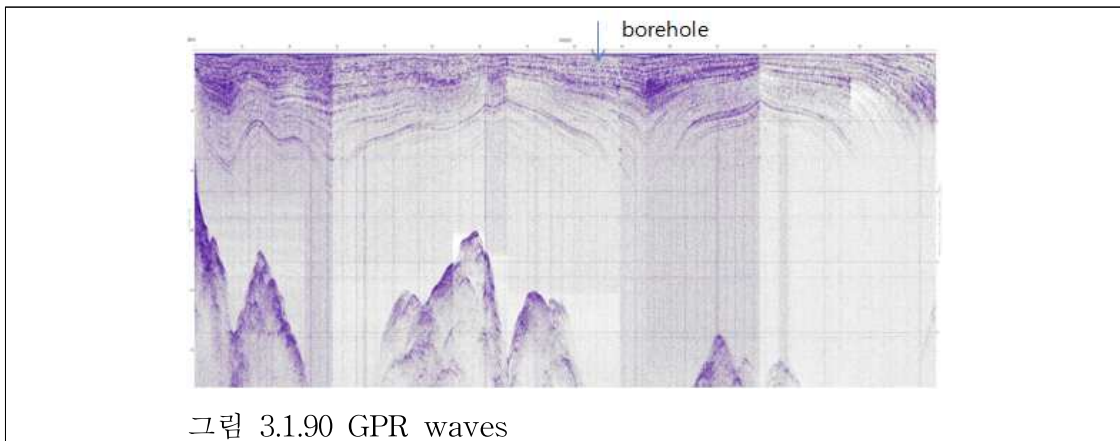
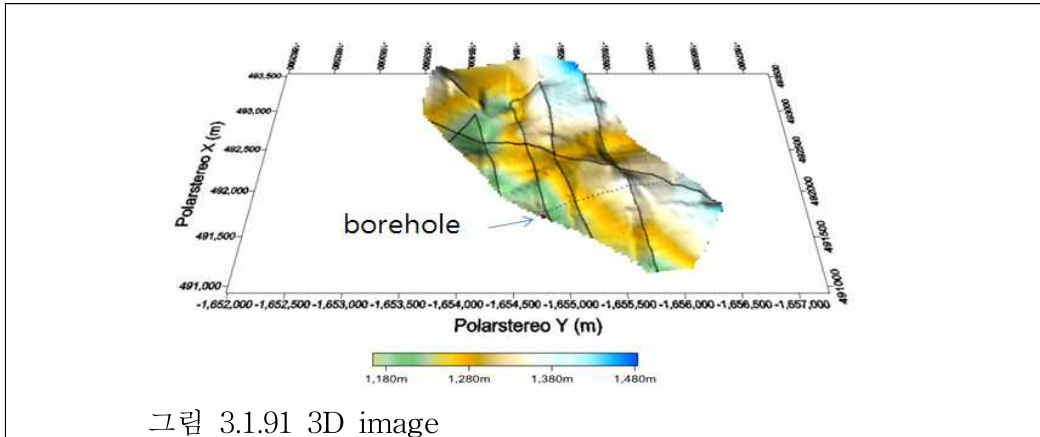
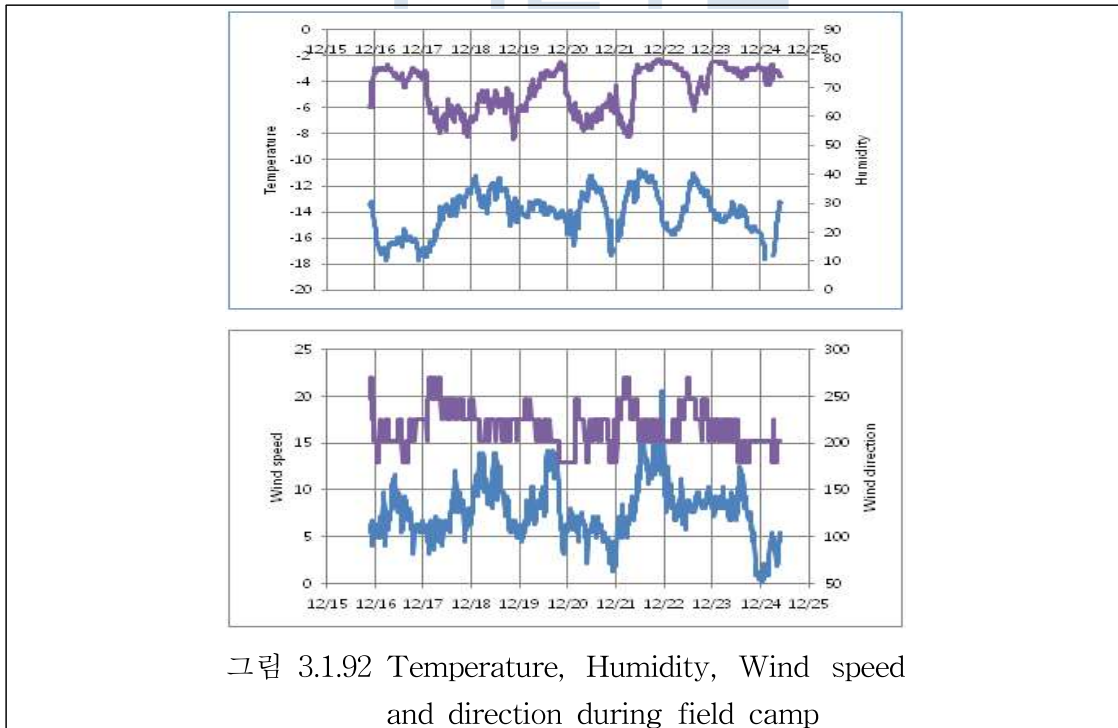


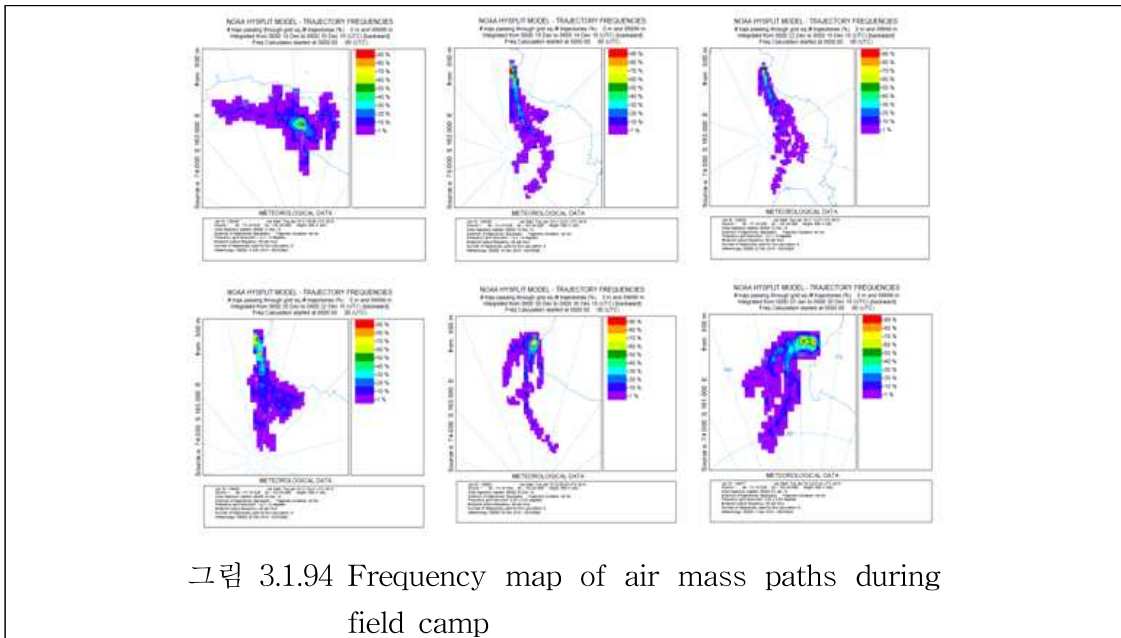
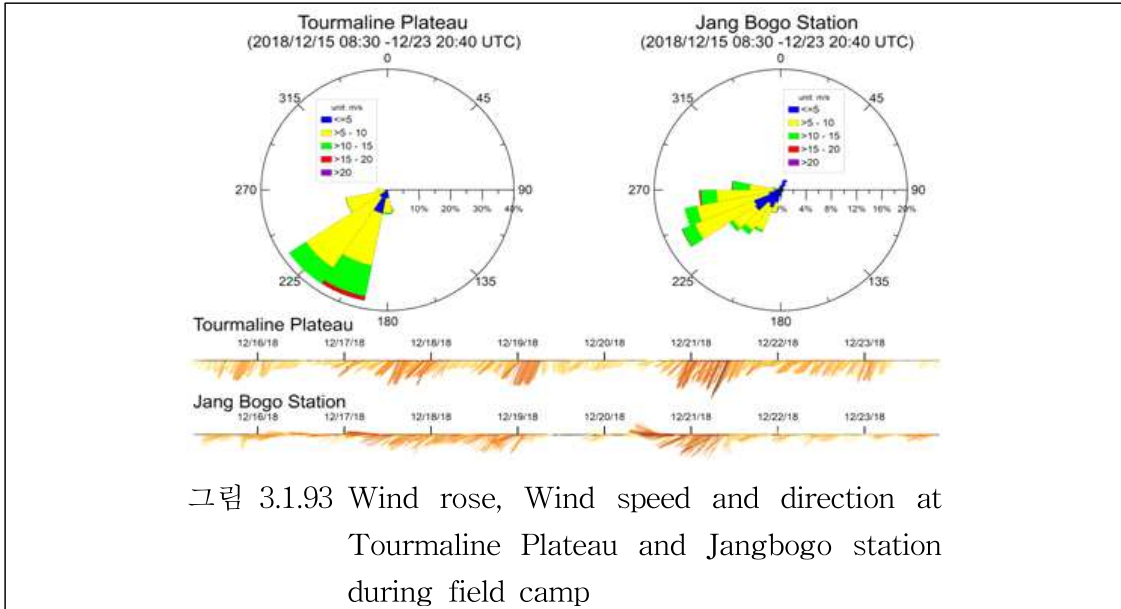
그림 3.1.90 GPR waves



(2) 현장 캠프 기간 기상 특성

관측 기간 중 온도는 -12°C 에서 -18°C 로 나타났으며, 풍속은 평균 10 m/ses를 보였다 (그림 3.1.92). 캠프 초기부터 남서풍이 유입되었으며, 지속적으로 표층 눈의 날림 현상이 나타났다 (그림 3.1.93). 대기 소송 경로 빈도 지도는 관측 기간 동안 서남극 내륙지역에서 기원하여 로스해 빙봉을 통과하여 Tourmaline Plateau로 유입되는 특성을 보여주고 있다 (그림 3.1.94).





(3) Tourmaline Plateau 빙하캠프

현장 캠프의 연구원들이 현장에서 체류하면서 연구 활동을 수행할 수 있도록 숙소, 식당, 가스채취동, 수증기 및 에어로졸 연구 등 다양한 시설을 구축하였다 (그림 3.1.95).



그림 3.1.95 Tourmaline plateau camp

2018년 12월 12일부터 2018년 12월 27일까지 총 25일 동안 빙하 시추 프로그램 현장연구를 수행하였다. 천부빙하는 Geotech사 (일본) 천부빙하시추기를 이용하여 시추지점에서 ($-74^{\circ} 09.716' S$, $163^{\circ} 27.096' E$) 왕복 80회의 빙하 시추를 통해 누적 길이 62.58 m의 빙하코어를 획득하였다 (그림 3.1.96-97). 현장에서는 천부빙하 코어의 무게, 길이, 두께를 측정하여 밀도를 계산하였다 (그림 3.1.98). 드릴 모터의 전류 변화에 따라 커터(Cutter) 교체. 처음에는 40° 커터를 사용하였으며, 밀도가 급변하는 구간으로 알려진 Critical density (density: 0.55 Mg m^{-3}) 구간에서 전류가 상승 관찰하였다. 그 후 46번 지점 (깊이: 39.5 m)에서 드릴 모터의 전류가 1.6 A를 기록하여 35° 커터로 교체하였다. 획득한 코어의 두께가 두꺼워짐에 따라 74번 지점 (깊이: 60.3 m)에서 다시 40° 커터로 교체하였다. 62.58 m의 빙하코어의 밀도자료를 이용하여 Herron-Langway 편 밀도 모델에 적용. 모델에 따른 연평균 기온은 약 $-25.88^{\circ}C$ 이며, 연간적설량은 약 $0.114 \text{ Mg m}^{-2}y^{-1}$ 으로 조사되었으며 이를 활용하여 깊이에 따른 연대를 추정된 결과 최하단의 연령은 약 0.38ka으로 추정되었다.



그림 3.1.96 Construction of shallow ice corer

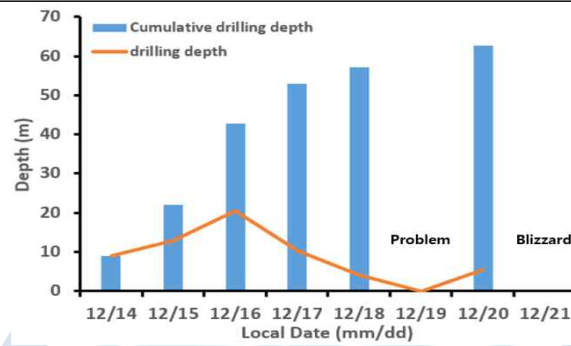


그림 3.1.97 Drilling depth and cumulative drilling depth

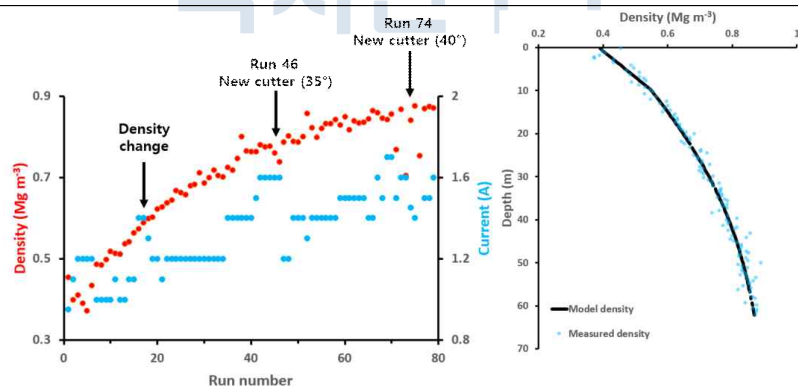
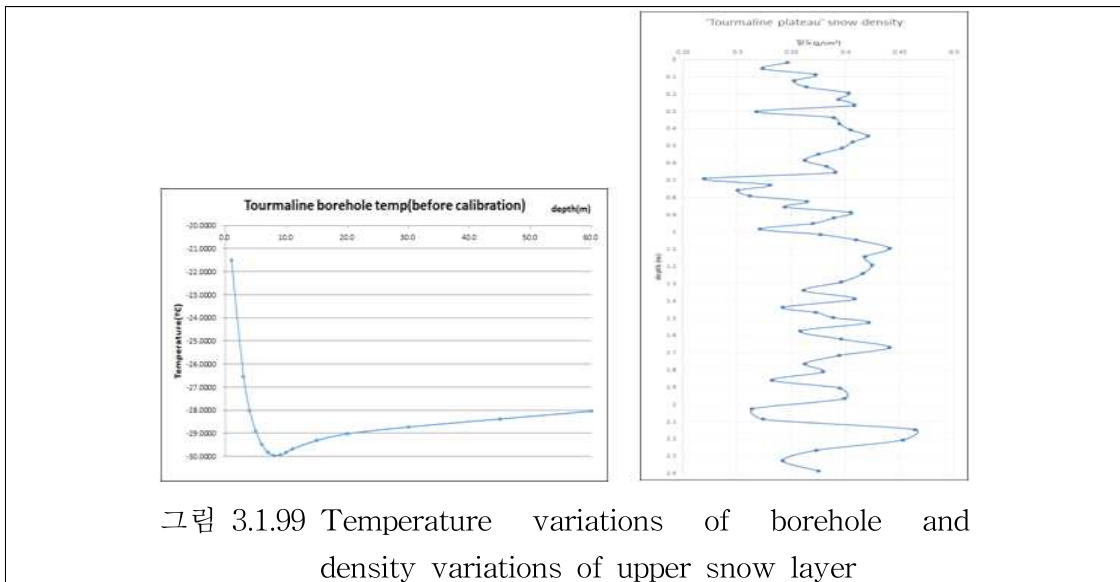


그림 3.1.98 Variations of density of firm core and drill motor current

시추가 끝난 후 2019년 1월26일에 서미스터(thermistor)의 저항을 시추공 깊이
 따라 측정한 다음, 2017년도에 검정한 자료를 이용하여 온도값을 계산하여 약
 7m에서 최저기온이 -30.0°C임을 확인하였는데, 시추지점의 연평균 온도와 비슷할
 것으로 추정된다. 2m 60cm 깊이의 snow pit에 대하여 3cm 해상도의 밀도측정을
 진행하였다 (그림3.1.99). 밀도는 0.27~0.47 g/cm³의 범위를 보였다. 또한, 눈 밀도
 변동성을 이해하기 위하여 약 5미터의 firm core도 함께 시추하였는데, 향후 불안정
 동위원소 자료와 비교하여, 눈 밀도층 형성과정연구를 진행할 계획. 두 번째 snow
 pit 연구는 캠프 종료 후 약 한 달이 지난 시점 (1월26일)에 수행되었으며, 1m
 70cm의 snow pit에서 약 2개의 고밀도 층을 확인하였다.



빙하코어 프록시 복원을 위한 예비적인 눈화학연구와 프록시 측정 자료의 불확도
 추정을 위하여 천부빙하 시추지 부근 3개의 지점에서 편코어 (~8.5 m)와 주상 눈시
 료를 채취하였다 (그림 3.1.100-101). 현장 작업시에는 시료오염을 최소화하기 위해
 방진복, 비닐장갑을 착용하였고 미리 세척한 테프론 재질의 망치와 채취관을 사용
 하였다. 이온분석용 (60 ml Cuvette 이용 약 3cm 간격 샘플링), 미량원소 분석용 (1
 L acid-cleaned bottle) 시료를 각각 채취하여 미리 세척한 LDPE 용기에 담아 비닐
 백으로 포장하여 운반하였다. 주상 눈시료는 5cm 간격으로 깊이 ~2.5 m 채취하였
 다. 현장에서 약 60cm, 120cm, 200cm 구간에서 고밀도층 존재를 확인하였고 약
 235cm 부근에서 먼지층을 발견하였다.



그림 3.1.100 Density measurement



그림 3.1.101 Firn coring
Hand auger
system

수증기 거동과 눈과 대기 교환과정을 연구하기 위해 대기 관측, Cold trap, Precipitation sampling, 기상 요소 (기온 · 상대습도 · 풍향 · 풍속)들을 기록하였다 (그림 3.1.102). 이러한 연구 활동은 장보고기지 복귀 후 Browning Pass campaign (2019. 01.06-25)에서도 이어졌는데 추가로 표층 눈 시료채취와 상부 편코어 시료도 채취하였다.



그림 3.1.102 Water vapor measurement using CRD

라. 요약 및 결론

본 연구에서는 극지연구소의 주요 연구사업(PE18040)의 일환으로, 남극빅토리아랜드 Tourmaline plateau 빙하 (Italy Lola AWS site) 천부 빙하 시추 프로그램을 수행하였다. Tourmaline plateau 빙하의 천부빙하 시추 지점은 2014년 11월과 2018년 11월에 측정된 지구물리탐사 자료를 분석한 후 결정하였다. 주요 현장 연구 활동으로 ~63m 깊이의 천부빙하를 시추하였고 시추공의 온도 측정, 수증기 안정동위원소 연속 측정 및 저온 채집, 에어로졸 측정, 주상 눈시료 채취, 상부 편 코어 (~8m) 채취 등의 다양한 연구 활동을 진행하였다. Tourmaline plateau 빙하 캠프 이후, 수증기동위원소의 수증기/눈 교환과정에 대한 후속 연구를 장보고 기지 부근 Browning Pass에서 진행되었다.

2절 그린란드 빙하코어에서 지난 최대 간빙기 이후의 기후환경 변화기록 복원

1. 그린란드 빙하코어에 기록된 지난 최대간빙기 (Eemian) 이후의 기후 환경 변화기록 복원

가. 물리적 절삭을 통한 그린란드 NEEM 심부 빙하코어시료의 오염 제거 전처리

그린란드 NEEM 빙하코어에 포집된 에어로졸의 동위원소 분석을 위해 빙하코어 시료의 채취과정 및 운반과정에서 발생한 외부오염을 제거하기 위한 전처리 작업을 진행하였다. 외부오염 전처리 작업은 세라믹 칼을 이용하여 얼음조각 외곽부분을 얇게 긁어내는 기계적 절삭방법을 이용하였다. 전처리과정에서의 재오염 방지를 위해 총 3개의 layer를 제거하였으며 4 cm × 4 cm × 20 cm의 사각기둥 형태로 되어 있는 NEEM 빙하코어 시료의 손실을 최대한 줄이기 위해 각 layer는 2 mm 이내로 하였고 하나의 layer를 제거하고 세라믹 칼을 교체한 후 다음 layer를 절삭하였다. 전처리 과정 중에 얼음이 녹지 않게 하기 위해 전처리 작업은 -17℃로 유지되는 냉동실험실 내에 설치된 class-100의 클린벤치에서 진행하였다. 전처리 완료된 Inner core sample은 산세척된 1 L LDPE bottle 안에서 녹인 뒤 남과 스트론튬 동위원소 분석을 위해 30 mL LDPE bottle에 소분하였다.



그림 3.2.1 NEEM 빙하코어의 외부오염 전처리 작업

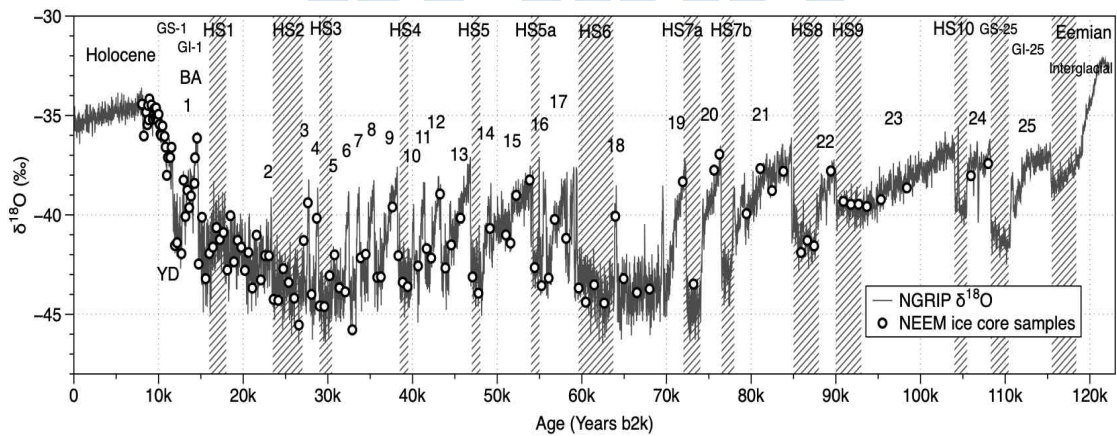


그림 3.2.2 외부오염 제거 전처리 작업이 완료된 그린란드 NEEM 빙하코어 섹션, GS는 Greenland Stadial, GI는 Greenland Interstadial, HS는 Heinrich Stadial을 나타내며, 1부터 25까지 숫자는 D-O event를 나타냄. NGRIP 산소동위원소는 NGRIP members, 2004 (nature)로부터 발췌

나. 열이온화질량분석기를 활용한 납, 스트론튬 동위원소 분석

(1) 납 동위원소 분석

납 동위원소 분석을 위해 약 10 g의 샘플을 이용하였다. 15 mL Teflon beaker에 원액 질산, 불산, 인산을 각 50 uL씩 넣고 나머지 부분은 증류수로 채운 뒤 80°C hot plate 위에서 preconditioning하였다. 2시간 뒤, 비커를 비우고 NEEM 빙하코어 샘플을 질산 10 uL, 불산 20 uL, 5% 인산 4 uL와 함께 hot plate에서 droplet이 될 때까지 증발시켰다. Sample droplet은 5 uL silica-gel (PL-7, Fuso chemical)과 함께 zone-refined rhenium filament (99.999% Re, 0.7 mm wide, 0.04 mm thick, H. Cross Company)에 로딩하였다. 로딩이 완료된 샘플은 SRM 981 standard와 204-Pb enriched spike와 함께 열이온화질량분석기의 Secondary Electron Multiplier (SEM)를 이용하여 ion counting mode로 100~300 ratio를 분석하였다.

SRM 981 납 안정동위원소 스탠다드 분석결과 11번의 실험에서 기기의 fractionation은 적은 것으로 나타났으며, 일부실험 (5번 measurement)에서 동위원소 값이 높게 측정되어 해당 실험결과의 최종 결과값에 보정해주었다.

(2) 스트론튬 동위원소 분석

스트론튬 동위원소 분석을 위해 10~30 g의 샘플을 이용하였다. 에어로졸의 기원 지 추적에 위한 스트론튬 분석을 위해 원심분리 방법을 이용하여 insoluble fraction을 분리하였다. 약 10~30 g의 샘플을 4000 rpm에서 10분간 원심분리 후 상층액은 제거하는 방법을 3회 반복하였다. 남아있는 insoluble fraction에 0.5 M buffered acetic acid를 이용하여 carbonate 성분을 제거하였다. carbonate제거 후 다시 원심분리하여 최종적으로 silicate 성분만을 이용하고자 하였다.

스트론튬 분석에 영향을 줄 수 있는 다른 원소들의 제거를 위해 column chemistry를 이용하였다. Eichrom사의 SR spec resin을 0.5 M 질산으로 세척한 뒤 샘플을 통과시키고 Sub-boiled water로 스트론튬을 포집하였다. 포집된 샘플은 hot plate에서 droplet으로 만든 뒤, TaO activator와 함께 zone-refined rhenium filament에 로딩하였다. 로딩이 완료된 샘플은 SRM 987 standard와 함께 열이온화질량분석기의 Faraday cup을 이용해 100 ratio를 분석하였다.

SRM 987 스트론튬 동위원소 스탠다드 분석결과 7번의 실험 결과 모두 fractionation은 발견되지 않았다.



그림 3.2.3 열이온화질량분석기 (thermal ionization mass spectrometer)

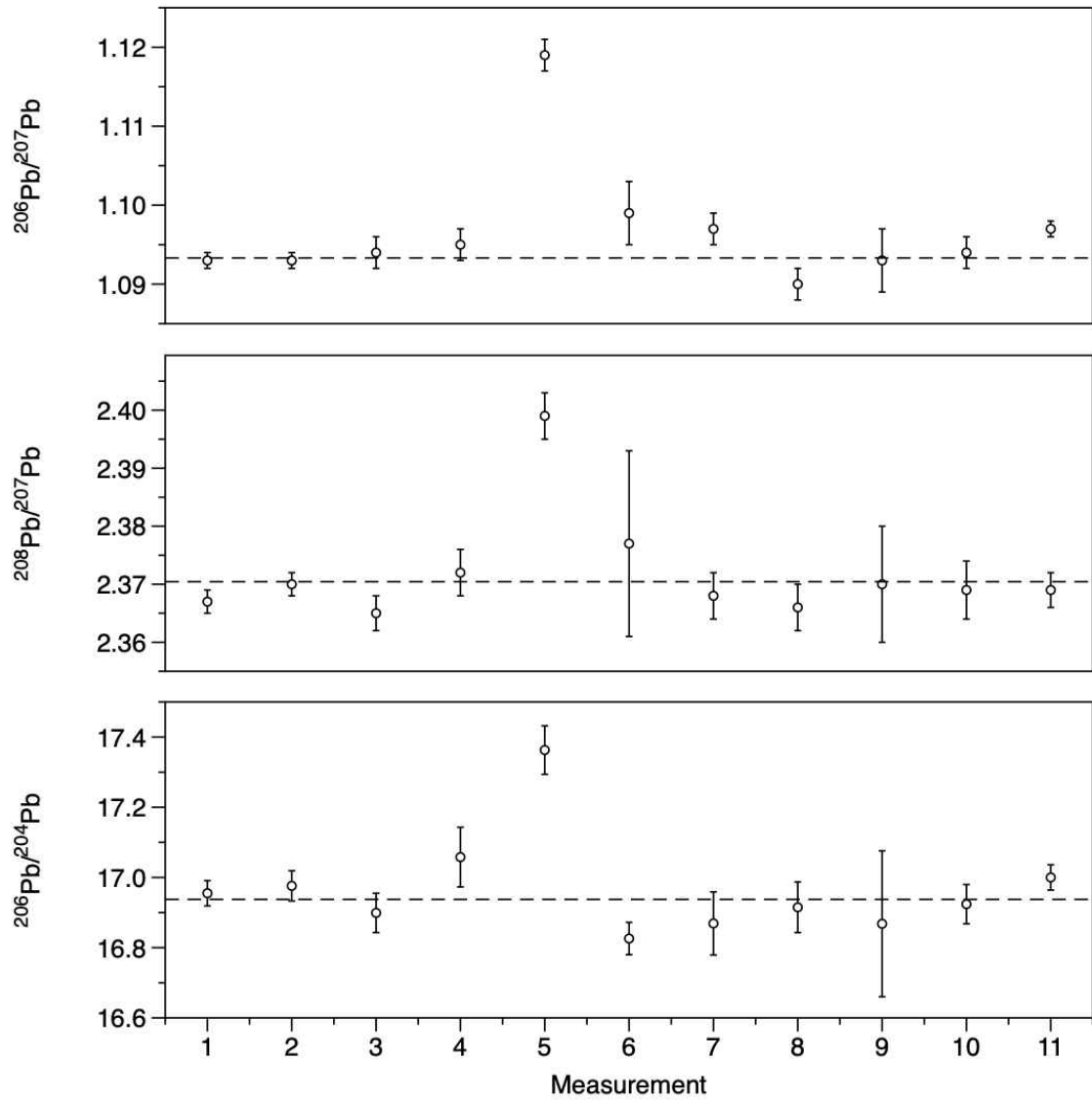


그림 3.2.4 SRM 981 납 안정동위원소 스탠다드 분석 결과

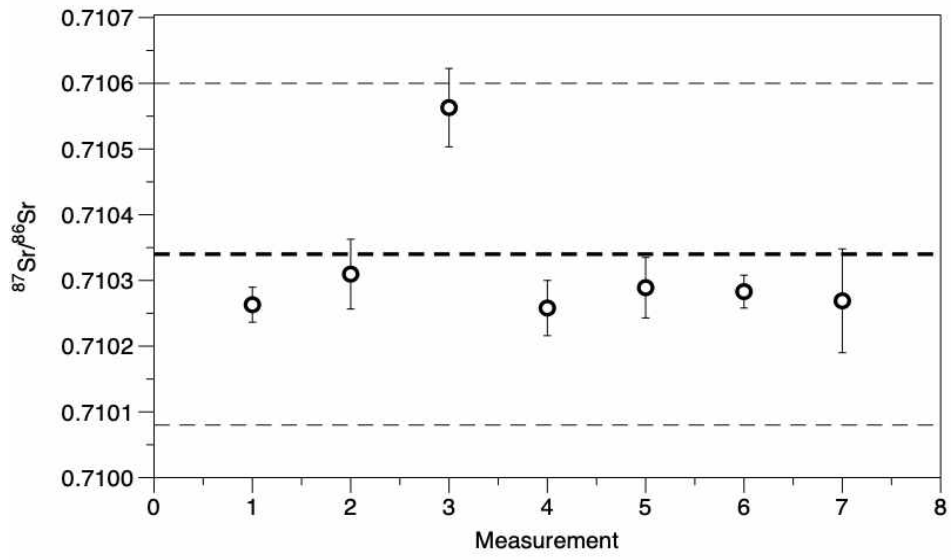


그림 3.2.5 SRM 987 스트론튬 동위원소 스탠다드 분석 결과



다. NEEM 심부 빙하코어시료의 지난 최대 간빙기 이후 대기 에어로졸의 기원지 변화양상

(1) NEEM 심부 빙하코어시료의 Ba, Pb, Sr 농도 변화

그린란드의 대표적인 빙하코어인 NGRIP의 산소동위원소는 지난 10만 년 동안의 빙하기 동안 stadial과 interstadial이 반복되는 기후변화 패턴을 잘 보여주고 있다. 기후변화에 따른 먼지농도 변화를 보면 기후변화와 대기먼지 농도 변화가 매우 밀접하게 나타나고 있으며, 추운 기간에 더 많은 먼지가 그린란드로 유입되고 있는 것을 볼 수 있다. NEEM 빙하코어에서 먼지양을 대변해 줄 수 있는 Ba 농도 분석 결과를 보면 지난 최대 빙하기인 약 2만년 전에 많은 양의 대기 에어로졸이 NEEM site로 유입된 것을 알 수 있고, 그 이전에는 약 6만년 전~7만년 전에 비슷한 특징을 보이고 있다.

납과 스트론튬 농도도 바륨과 마찬가지로 더 추운 stadial기간 동안 농도가 높은 것을 알 수 있다. 약 2만년 전, 6만년 전~7만년 전에 최대 농도를 보여주고 있으며, 급격한 기후 변화에 의해 농도가 가파르게 변화하는 것을 알 수 있다.

극지연구소

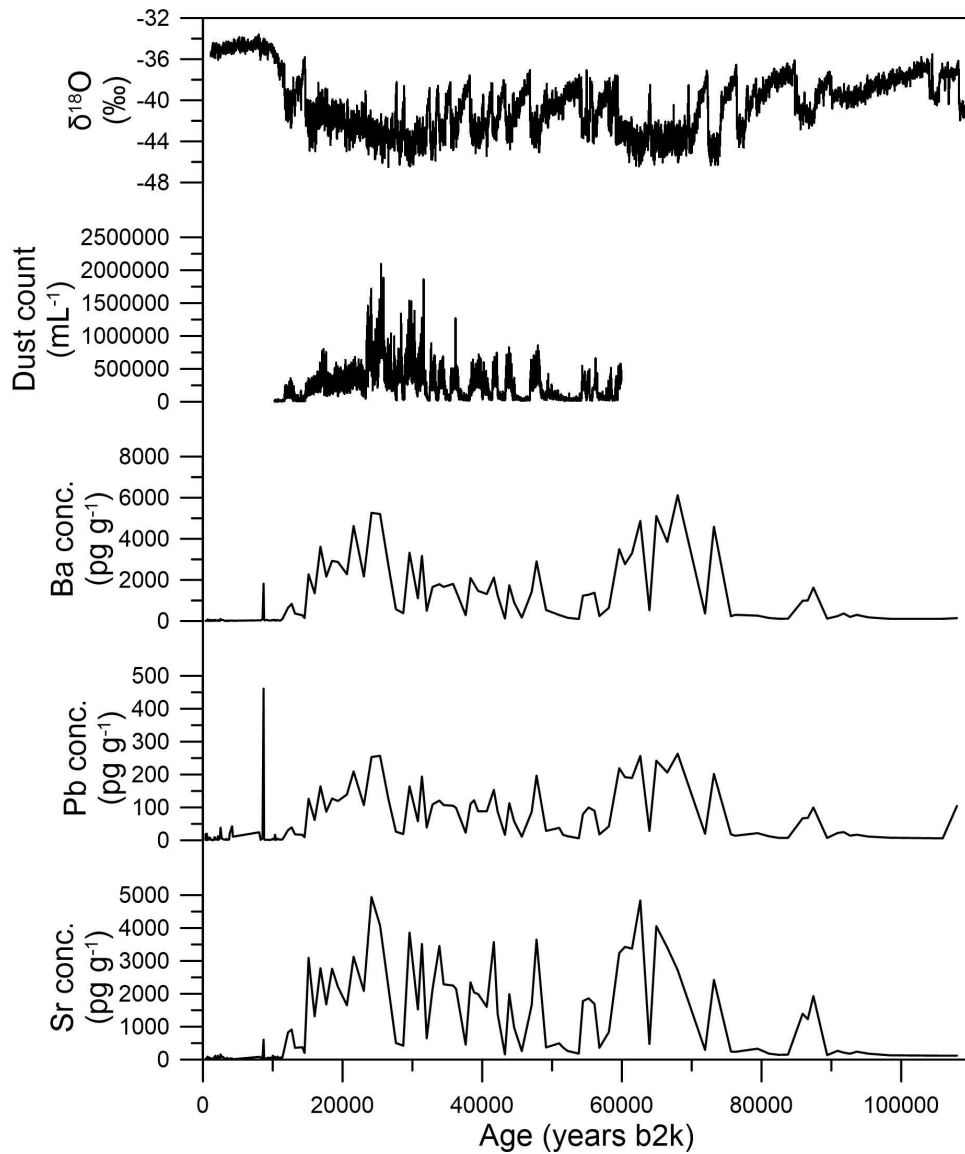


그림 3.2.6 그린란드 NGRIP 빙하코어의 산소동위원소, dust count와 NEEM 빙하코어의 바륨, 납, 스트론튬 농도. NGRIP 산소동위원소는 NGRIP members, 2004 (nature), dust count는 Ruth et al., 2003 (JGR)에서 발췌

(2) NEEM 심부 빙하코어의 납, 스트론튬 동위원소비 변화

납 동위원소 비 변화는 약 7만 3천년 전에 해당하는 Heinrich Stadial 7a (HS7a) 시기의 샘플에서 NEEM 빙하코어 샘플 중 가장 높은 값을 보이고 있으며 이전의 HS8, HS9 시기와는 다른 먼지 기원지의 영향을 받았을 것으로 추정된다. 5만년 전 ~ 3만년 전 시기에는 D-O 이벤트 13번부터 5번까지 총 9개의 D-O 이벤트가 2,000~3,000년 주기로 빠르게 발생하는 구간으로서 급격한 기후변화에 의한 고위도 먼지의 기원지 변화를 보일 수 있다. 3만년 전 ~ 1만 5천년 전 시기에는 안정적인 값을 유지하고 있다. 빙하기가 끝나가며 기온이 상승하고 먼지농도가 낮아지는 시기인 1만 5천년 전 이후에는 간헐적으로 낮은 납 동위원소 값을 보여주고 있다.

$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 결과는 약 3만년 전을 기준으로 동위원소 값의 shift를 보여준다. HS3을 기점으로 이전의 less-radiogenic한 값들에서 more-radiogenic한 특징을 보이고 있다.

스트론튬 동위원소 비는 납 동위원소와 비교하면 stadial과 interstadial의 변화 차이가 작다. 전체 빙하기 동안 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 는 0.720 ~ 0.725의 범위에서 변화하고 있으며 약 1만 5천년 전부터 값의 변동 폭이 커지고 있다.

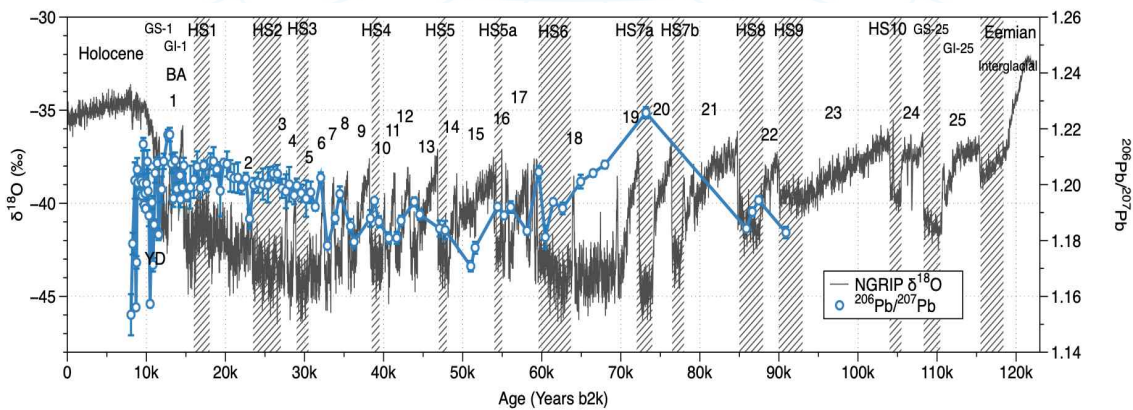


그림 3.2.7 NEEM 빙하코어의 납동위원소 비 변화 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$). error bar는 95% Confidence Interval

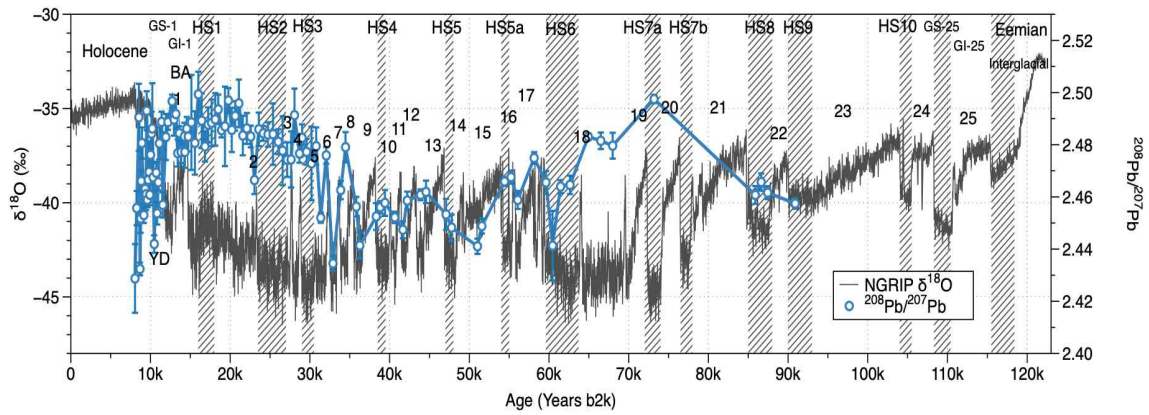


그림 3.2.8 NEEM 빙하코어의 납동위원소 비 변화 ($^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$). error bar는 95% Confidence Interval

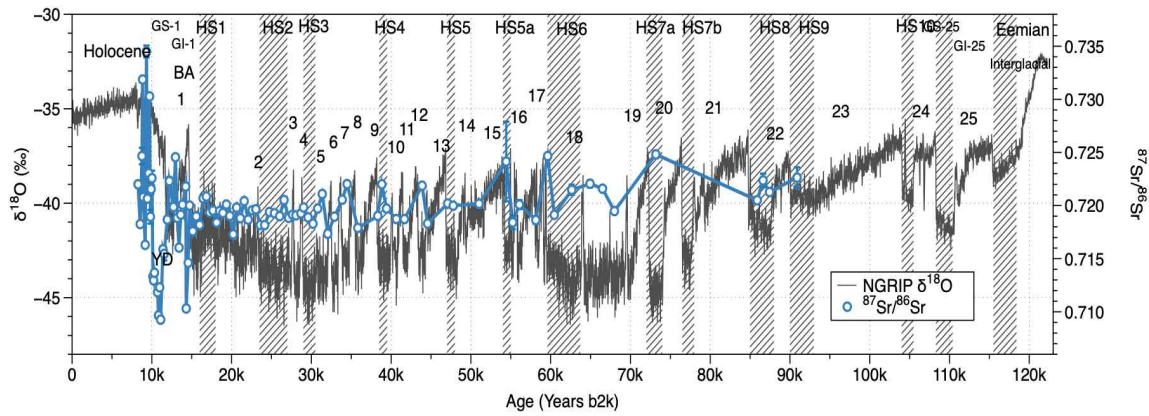


그림 3.2.9 NEEM 빙하코어의 스트론튬동위원소 비 변화 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). error bar는 95% Confidence Interval

(3) NEEM 심부 빙하코어시료의 지난 최대 간빙기 이후의 대기 에어로졸의 기원지 변화

남 동위원소 비를 이용한 빙하코어 내 먼지의 기원지 추적 결과 빙하기에는 중국의 타클리마칸 사막과 고비사막, 북아프리카의 사하라 사막을 기원지로 지목하고 있다. 홀로세에는 그린란드 인근지역의 less-radiogenic한 값들의 영향을 받는 것으로 사료된다. 홀로세초기, 영거드라이어스, Bølling-Allerød 기간이 포함된 8.2~14.5 ka 동안은 중국, 사하라, 유럽 등 다양한 소스의 영향을 받은 것으로 나타나고 있다. LGM이 포함된 14.7~27.2 ka 동안에는 사하라의 영향이 두드러지게 나타난다. 상대적으로 DO event가 빠르게 변하는 27.6~47.8 ka 동안에는 중국의 북쪽에 위치한 사막의 영향이 많이 나타나고 있다. 51.0~100 ka 기간 중 60 ka 이전에는 중국 사막들이 혼재되어 나타나는 경향이 있으며, 60~70 ka의 기간은 지난 빙하기 중 LGM을 제외하고 가장 추운시기가 오래 지속된 기간으로서 빙하코어 먼지의 분석결과가 사하라 사막에 가깝게 나타나는 특징을 보인다. 이는 극심한 추위가 오랜 기간 유지될 때 사하라 사막의 확장과 더불어 북반구의 대기 순환이 강화되어 사하라 먼지의 북극 유입에 유리한 환경이 될 가능성을 시사하고 있다. 약 73 ka에 해당하는 HS7a의 경우 북미 사막 먼지의 그린란드 유입 가능성을 보이고 있다. 그린란드 Summit 지역의 두 빙하코어(GRIP, GISP2) 분석 결과와 비교했을 때, NEEM 시추 지역은 고비사막보다는 타클리마칸 사막이나 사하라 사막의 영향을 더 많이 받는 것으로 생각된다.

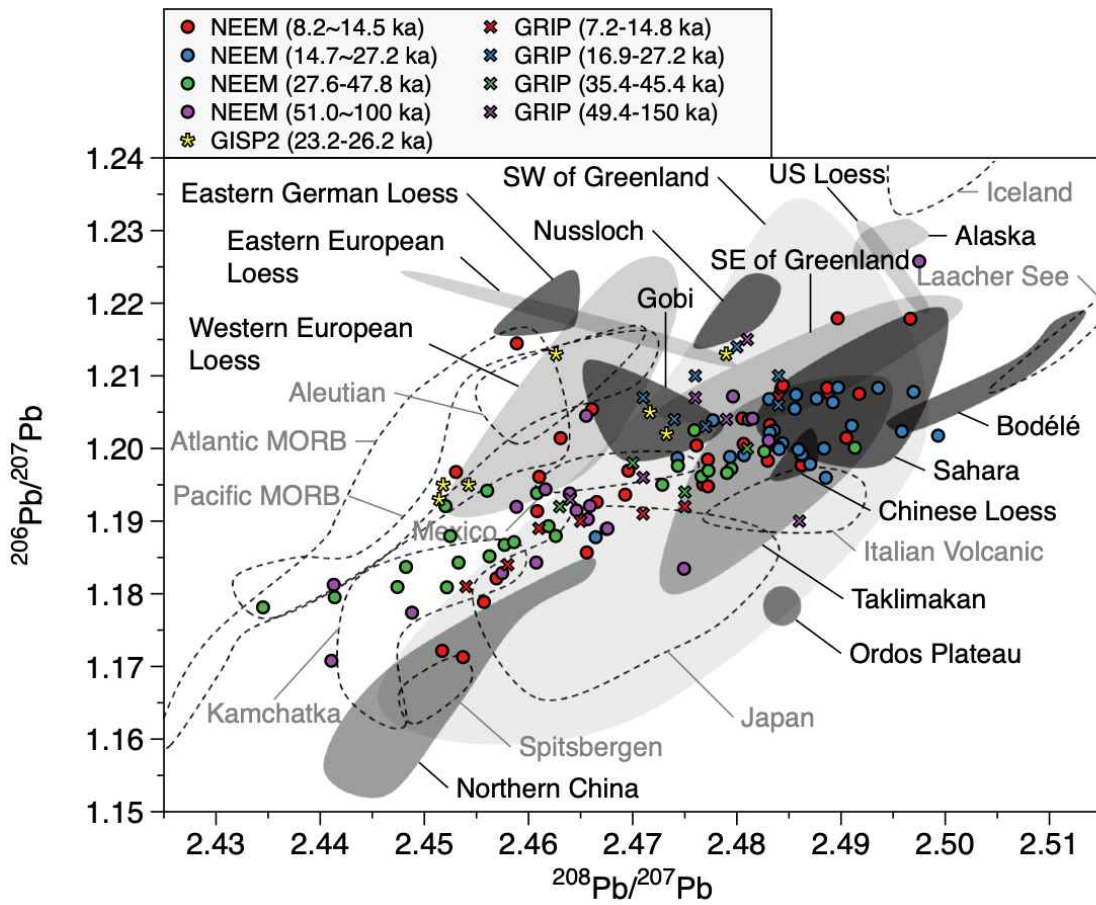


그림 3.2.10 납과 스트론튬 안정동위원소 분석결과를 활용한 그린란드 빙하코어 먼지의 기원지 변화. GRIP 빙하코어 데이터는 Burton et al., 2007, GISP2 빙하코어 데이터는 Biscaye et al., 1997에서 인용함

납과 스트론튬 동위원소 분석결과 8.2~14.5 ka 동안은 동위원소 필드 상에서 다양한 기원지의 영향이 나타난다. 지난 최대 간빙기 이후의 대기 에어로졸의 기원지 변화 양상 파악. 특히, HS6이 포함된 stadial 기간은 지난 빙하기 중 가장 긴 stadial에 해당하여 추운 기간 동안 고위도 먼지의 기원지 변화에 대한 정보를 제공하고 있다. 8.2~14.5 ka 동안은 Summit 지역의 빙하코어 먼지와 비슷하게 고비사막의 영향이 나타나지만, 14.5 ka 이전의 시기에는 고비사막의 영향이 나타나지 않는다. 14.7~27.2 ka 동안 사하라 사막의 영향이 강하게 나타난다. 27.6~47.8 ka 동안에는 사하라 사막과 더불어 중국의 사막들이 혼재하여 나타난다. HS6이 발생하기 바로 직전인 약 65~70 ka에는 사하라 사막의 영향이 나타난다. 납동위원소 분석결과와 마찬가지로 추운 시기가 지속되는 경우 사하라 사막 먼지의 그린란드 유입이 나타난다. HS7a에는 북미의 loess data와 비슷한 값을 보이고 있다.



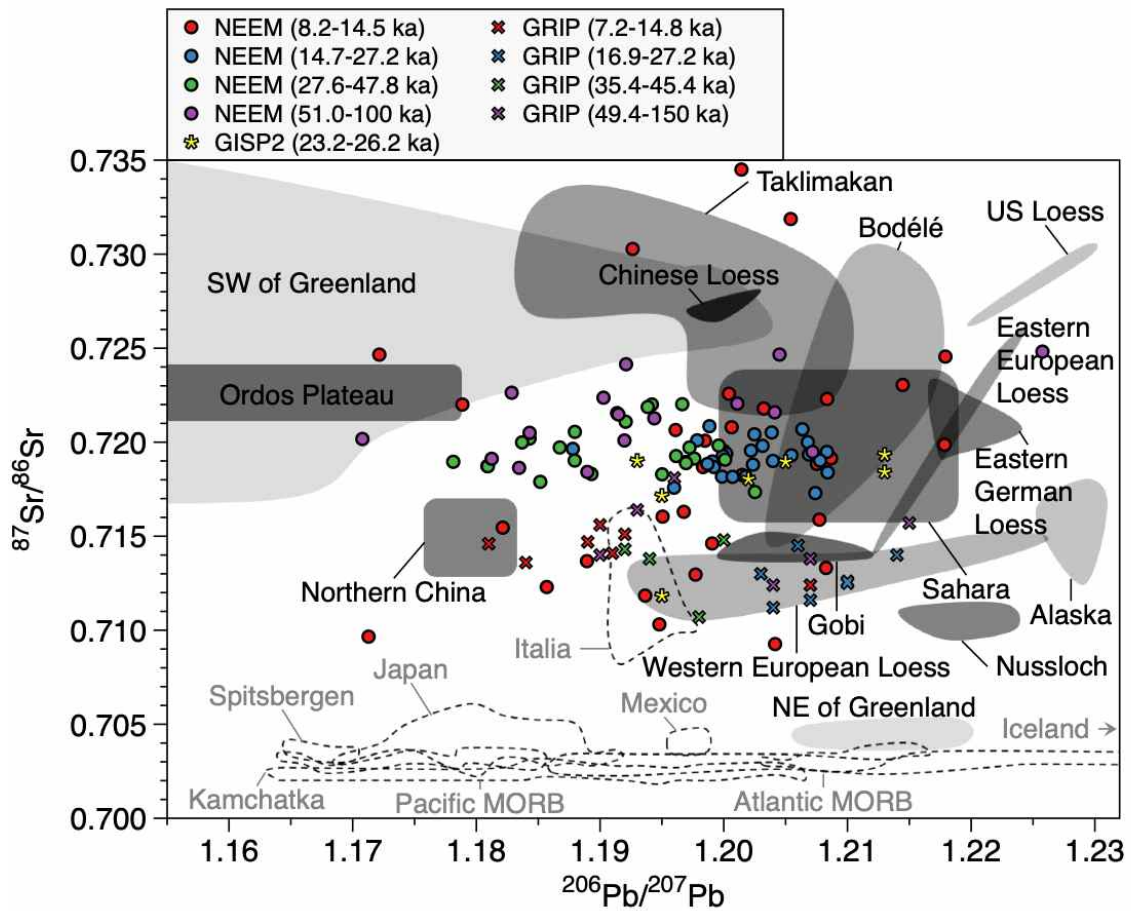


그림 3.2.11 납안정동위원소 분석결과를 활용한 그린란드 빙하코어 먼지의 기원지 변화. GRIP 빙하코어 데이터는 Burton et al., 2007, GISP2 빙하코어 데이터는 Biscaye et al., 1997에서 인용함

2. 그린란드 내 지리적 차이에 따른 대기 중 미량원소 유입량 변화

가. 그린란드 북서부 대기 에어로졸 유입양상의 과거 300년간 변화 기록 복원

2009년 NEEM 빙하시추 캠프에서 시추한 천부 빙하코어 시료 중 20m 이하 시료의 미량 금속원소 분석 자료를 통해 산업혁명 이전 17세기 초 ~ 1960년대에 이르는 대기 중 미량 금속원소 변화 기록 복원을 완료하였다. NEEM 천부 빙하코어에서 복원된 As, Cr, Mn, Mo, Rb, Sr 및 V 등의 기록은 세계 최초로 그린란드 빙하코어에서 복원된 산업혁명 이전까지의 고해상도 미량금속원소 변화 기록이다.

소빙하기 이후 Al 농도 감소 양상을 확인하였으며, 이는 대기 먼지 유입량의 변화 요인인 대기 순환 변화가 빙하기-간빙기의 대규모 기후 변화 이벤트 뿐 아니라 지난 2000년간의 중, 소규모 기후 변화 이벤트에서도 발생하였음을 시사하고 있다. As, Cd, Cr, Mo, Pb 등의 미량금속 원소는 19세기 중반 이후부터 20세기 중반까지 인위적인 요인에 의한 영향이 급격하게 증가하는 양상을 보여주고 있다. 이 중, As의 변화는 특히 유럽과 미국의 구리 생산량 변화와 밀접한 연관이 있는 것으로 확인된다.

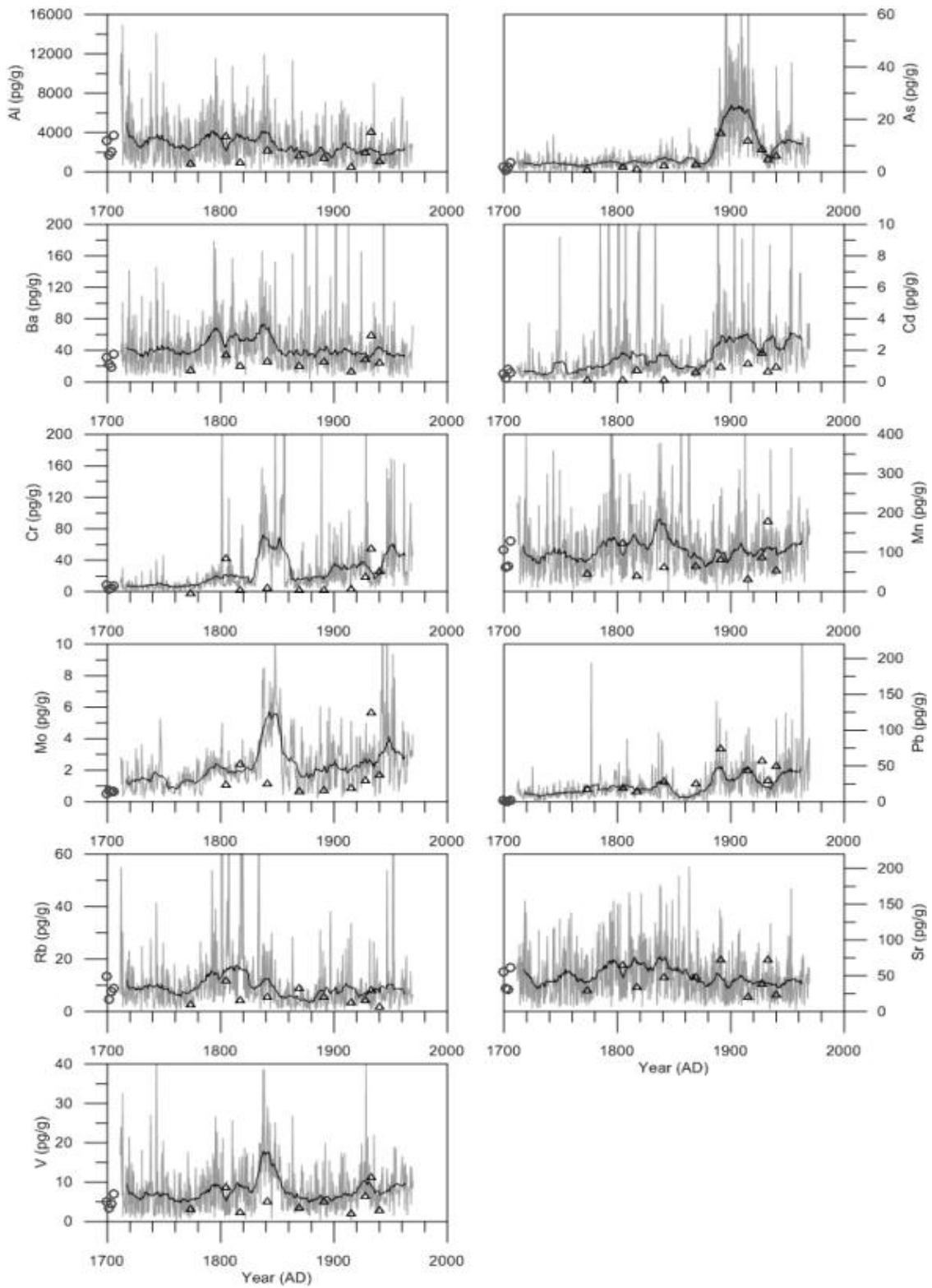


그림 3.2.12 그린란드 NEEM 천부 빙하코어의 과거 300년간 미량금속원소 농도 변화 양상

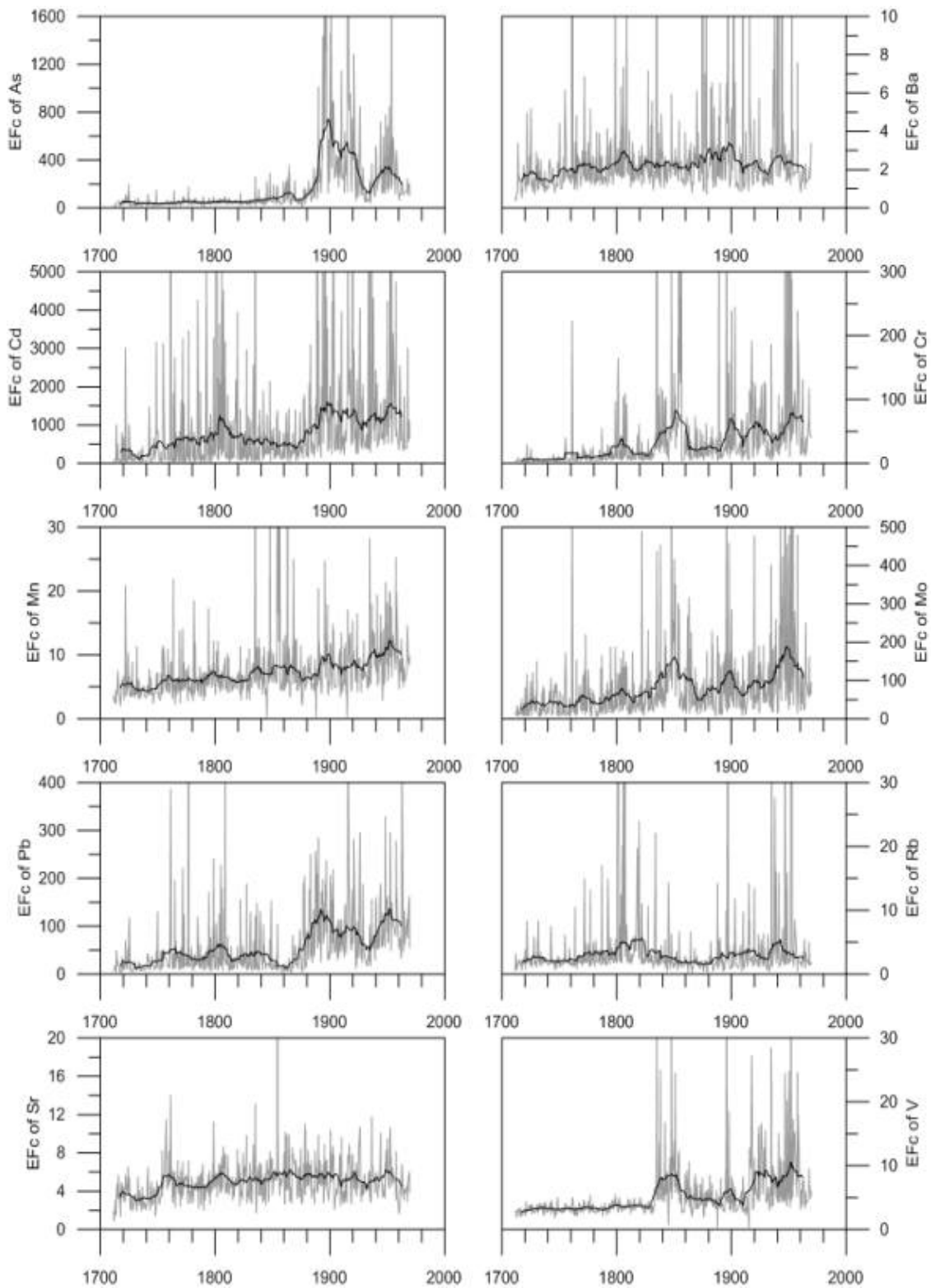


그림 3.2.13 그린란드 NEEM 천부 빙하코어의 과거 300년간 미량금속원소
지각대비 농축지수 변화 양상

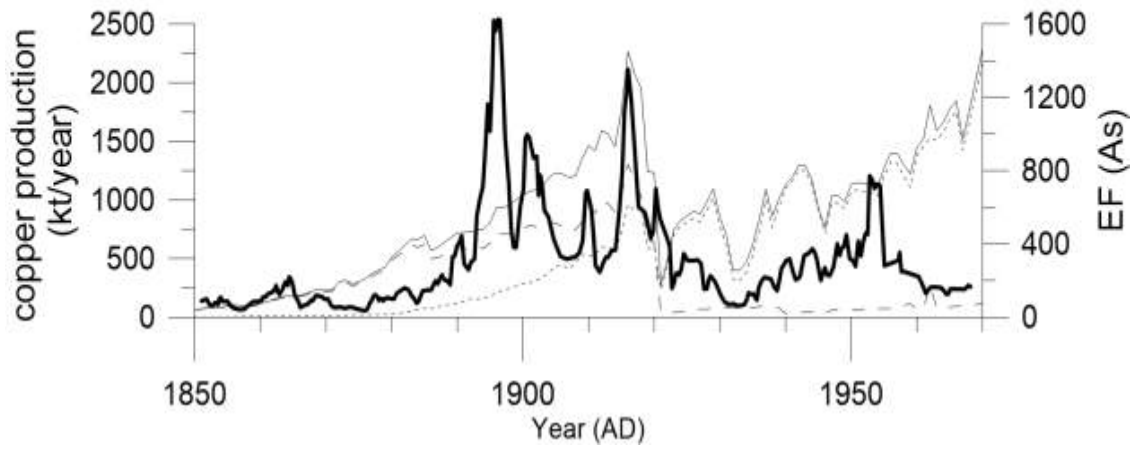


그림 3.2.14 그린란드 NEEM 천부 빙하코어의 1850~1970년간 As 지각대비 농축지수 (bold line)와 북미 (dotted line), 유럽 (dashed line)의 구리 생산량 변화 비교



나. 그린란드 북동부 대기 에어로졸 유입양상의 계절 변화 파악

2017년도 EastGRIP 빙하시추 캠프에서 채취한 주상 눈 시료의 불안정 동위원소 비, 이온, 할로젠 원소 및 미량 금속원소를 분석하였다. 불안정 동위원소 비 분석 결과를 보면 0, 35, 85, 115, 165 cm 깊이에서 각각 하계 기간을 의미하는 최고값을 보이며, 10, 60, 95, 135, 180 cm 깊이에서 동계 기간을 의미하는 최저값을 보인다. 상기 분석 자료를 통해 주상 눈 시료의 시료 연대를 추정한 결과, EastGRIP 주상 눈시료의 연대가 2013년 ~ 2017년 하계 기간까지인 것으로 확인된다.

불안정 동위원소 비 분석결과를 토대로 이 지역의 연간 적설량을 추정해 보면 141 mm w.e./yr이며, 이는 EastGRIP 국제 연구진의 예비 시추 빙하코어 분석 결과 확인된 과거 400년간의 평균 누적량 80~140 mm w.e./yr 와 대체로 일치하는 양상을 보인다. 그린란드 북서부 NEEM 캠프의 적설량 (176 mm w.e./yr)과 비교하여 보면 EastGRIP 캠프 지역의 적설량이 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있으며, 이는 그린란드 북부로 유입되는 대기 순환 및 각 캠프 지역의 고도 차이와 연관이 있는 것으로 추정된다.

지각면지의 프록시인 Ca^{2+} , Al, Ba, Sc 등의 농도 변화를 보면 주로 봄철에 급격한 농도 증가를 보이며, 이는 이전의 그린란드 빙설시료에서 나타난 계절변화와 잘 일치하고 있다. 해양염분 유입을 지시하는 프록시인 Na^+ 과 Cl^- 는 지각면지 프록시 변화와 유사하게 봄철에 농도가 증가하는 양상을 보이고 있어 해양 염분의 유입이 지각면지의 유입량 증가를 야기하는 대기 순환과 연관이 있는 것으로 나타난다. 반면 해양생산성을 지시하는 MSA와 할로젠 원소 (Br, I)는 각각 가을철과 여름철에 농도가 증가하여 해빙면적의 변화에 따른 해양 생태계 변화에 영향을 받는 것으로 확인되었다. 비해염성 황산염 ($nss-SO_4^{2-}$)은 80~120 cm 깊이에서 매우 높은 농도 값을 보였는데, 이 깊이에 해당하는 2014년 여름철부터 2015년 봄철까지의 기간과 아이슬란드의 Holuhraun 화산 폭발 시기가 일치하고 있어 화산활동의 영향을 크게 받은 것으로 나타난다.

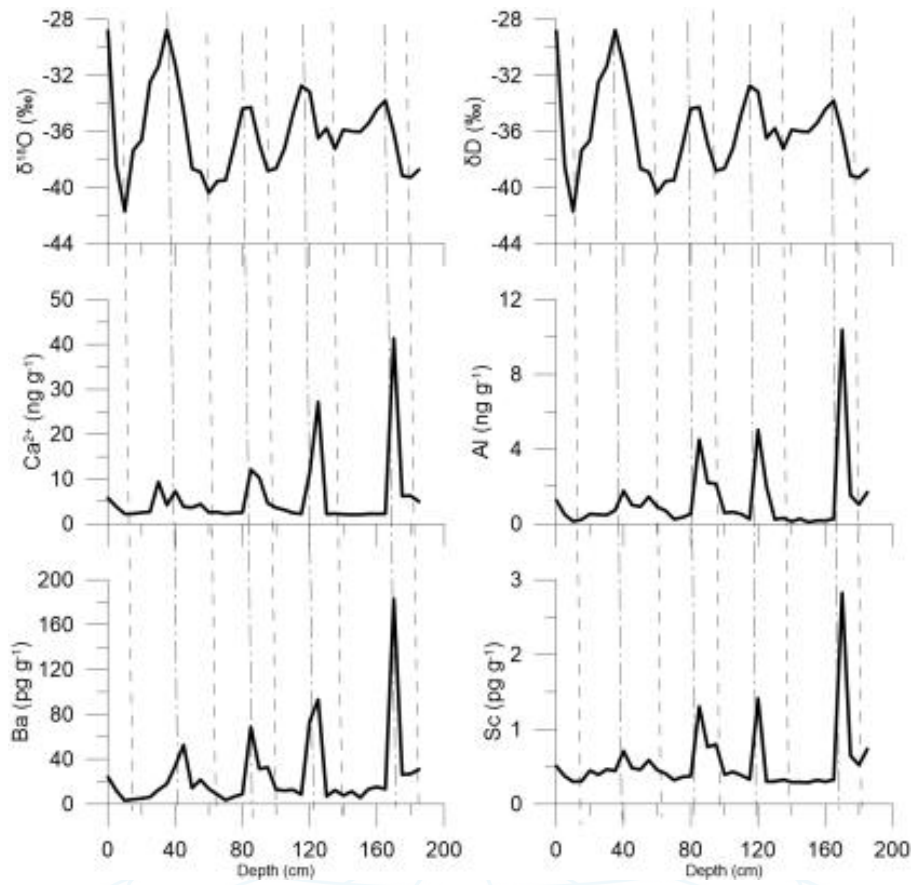


그림 3.2.15 East GRIP 주상 눈시료의 물안정 동위원소 비 및 지각면지 프록시 (Ca^{2+} , Al, Ba, Sc) 변화>

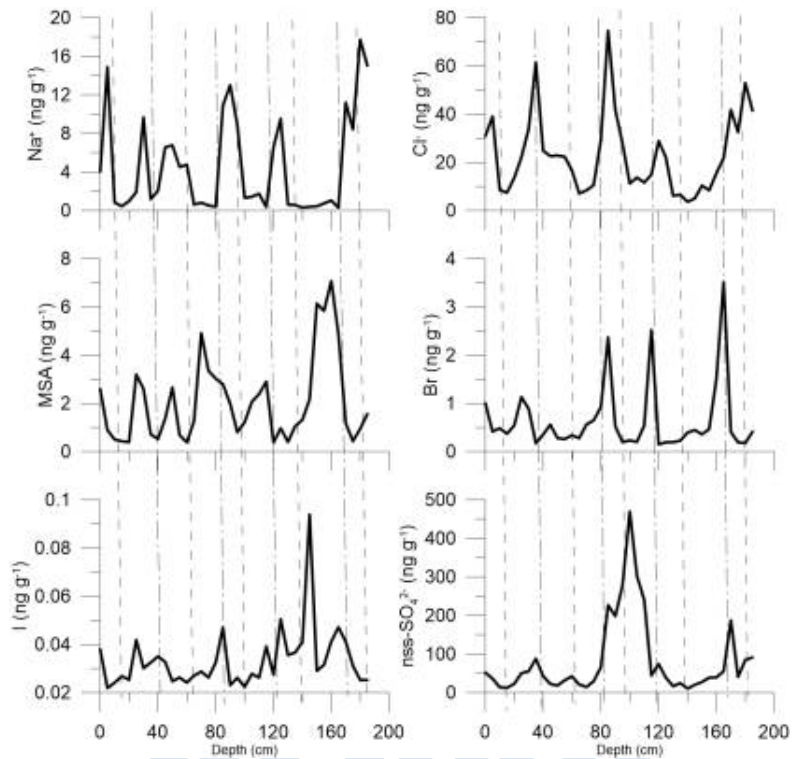


그림 3.2.16 East GRIP 주상 눈시료의 해양환경 (Na^+ , Cl^- , MSA, Br, I) 및 화산활동 프록시 (nss-SO_4^{2-}) 변화

미량금속원소의 농도 변화는 지각기원물질과 유사하게 봄철에 증가하는 양상을 보여 이들 원소의 대기유입이 지각기원 물질의 유입 변화를 야기하는 대기 순환과 밀접한 연관이 있는 것으로 나타난다. 미량금속원소의 지각대비 농축지수 (EF) 변화를 보면 As, Bi, Mo, Pb, Sb 등의 원소는 대체적으로 5이상의 높은 값을 보이고 있는데, 이는 자연적인 지표면지 이외에 다양한 인간활동에 의한 영향을 크게 받고 있는 것으로 사료된다. 아이슬란드 화산활동의 영향을 받은 것으로 확인된 2014년 여름철부터 2015년 동안 EF 값의 두드러진 증가가 보이지 않는 것으로 미루어 볼 때, 인간활동에 의해 자연적인 지화학 순환이 크게 교란되었음을 시사하고 있다.

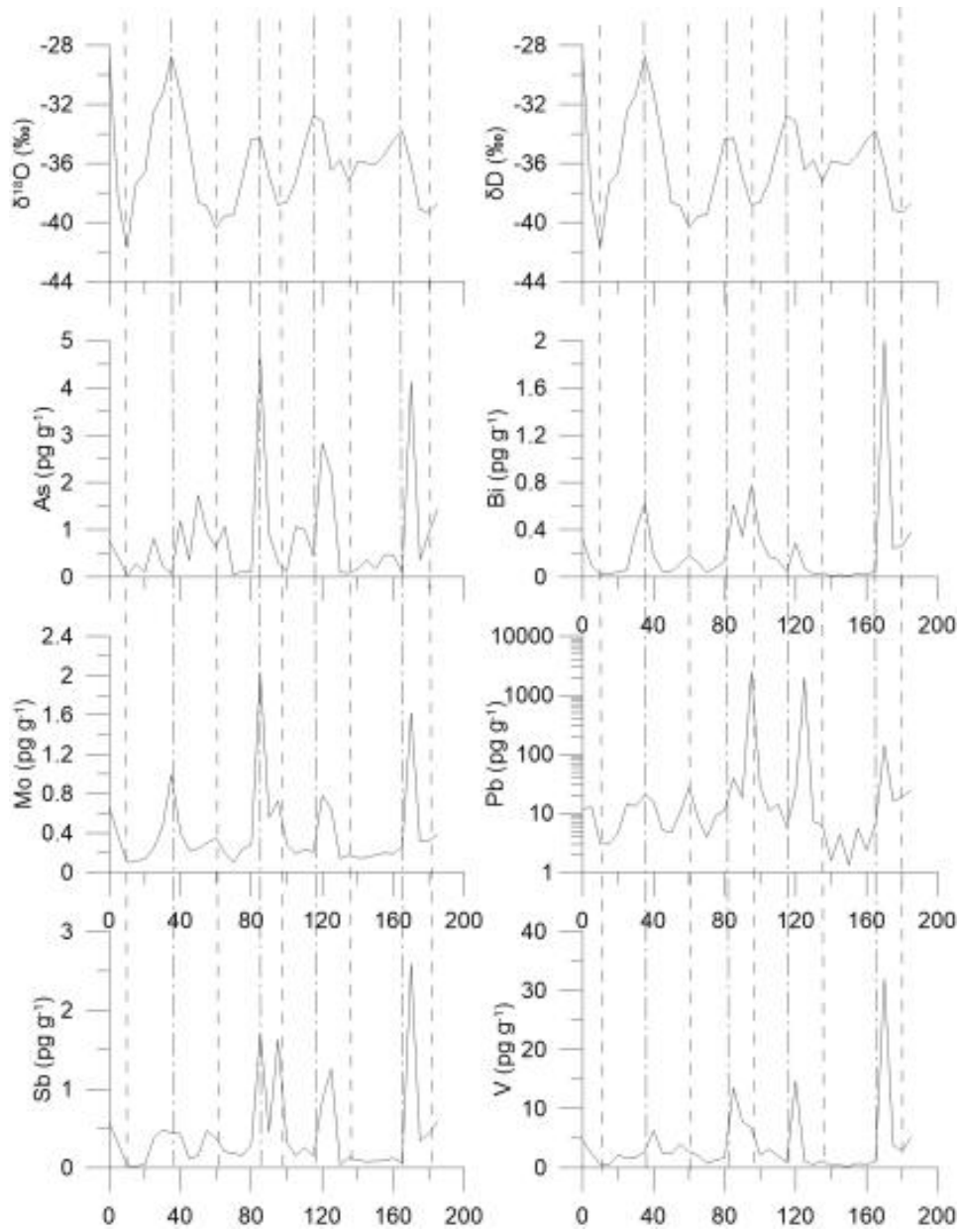


그림 3.2.17 East GRIP 주상 눈시료의 미량금속원소 농도변화

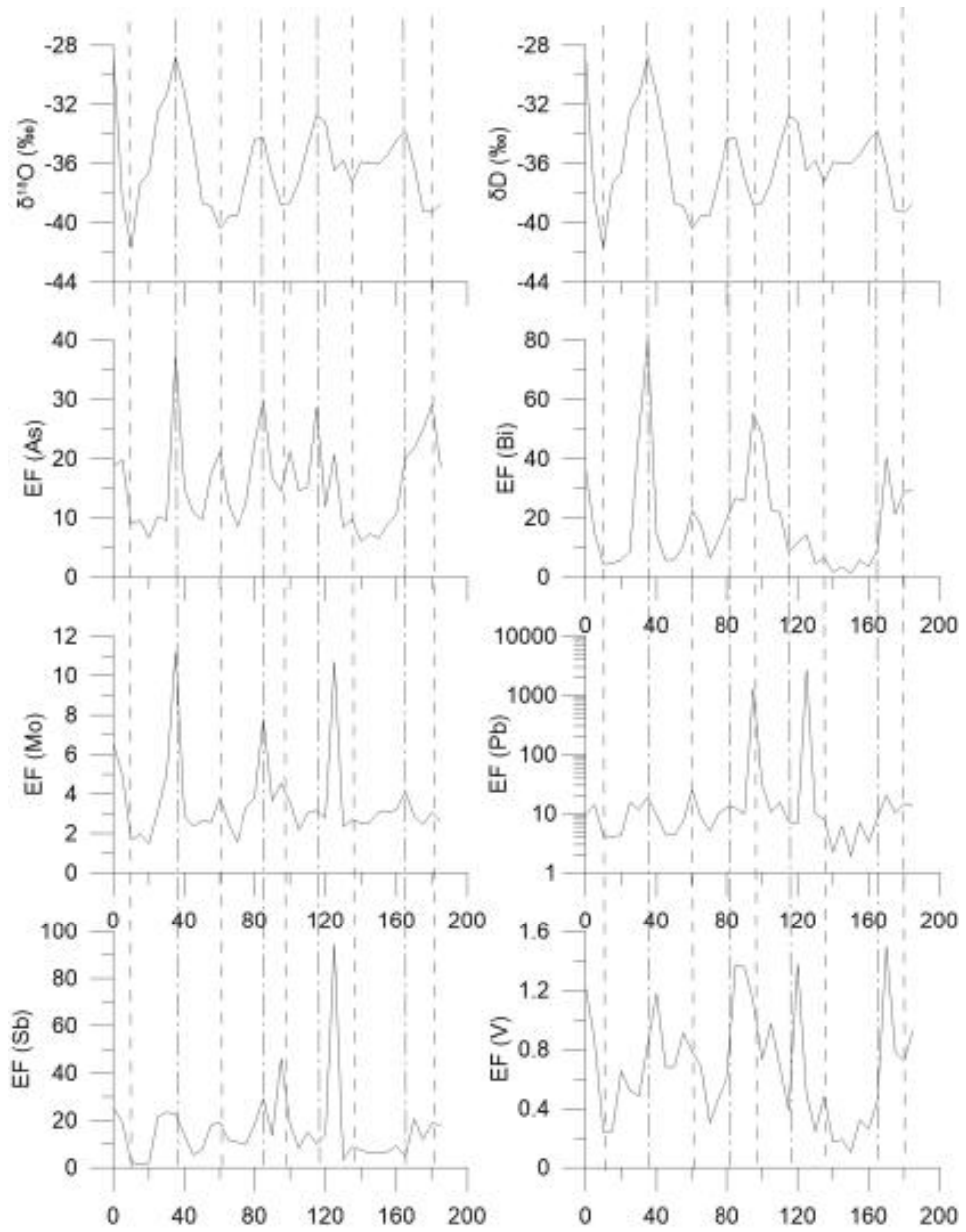


그림 3.2.18 East GRIP 주상 눈시료의 미량금속원소
 지각대비 농축지수 변화

제 4 장 연구개발
목표 달성도 및
대외 기여도



제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

1절 총괄 목표 달성 내용

- 남극 빅토리아랜드의 과거 2000년간 기후·환경 변화 기록 고해상도 복원
 - 2014년 남극장보고과학기지 설립을 기반으로 대한민국 주도의 국제 공동 및 단독 빙하코어 획득과 연구 착수 의의
 - 기존에 공동 연구에 의존하였던 빙하코어 기초자료(물안정동위원소비, 연대측정) 획득의 국내 기술화 진행
 - 남극 중에서도 산악 및 화산, 해양(해빙, 폴리냐)에 인접한 특수한 환경이자 선행 연구가 적은 지역을 대상으로 한 연구 수행
 - 남극 빙하코어 고해상도 프록시 측정을 위해 빙하코어 용융시스템과 결합된 on-line 측정법 (이온성분)과 연속흐름 분석법 (불용성 먼지, 용융액 전도도) 적용
 - 남극 빅토리아랜드 빙하코어 생물학적 기원 황화합물과 해염 성분의 농도 변동성을 이용하여 로스해와 남극 빅토리아랜드 지역의 고기후, 고환경 변화 복원 가능
 - 빙하코어에서 1950년대부터 1980년대까지 전지구적으로 행해진 대기 중 핵실험에 의해 방출된 플루토늄-239의 농도변화를 복원함으로써 연대측정을 위한 새로운 프록시로써 확립

- 그린란드 빙하코어에서 지난 최대 간빙기 이후의 기후환경 변화기록 복원
 - 빙하코어 시료의 외부오염제거 전처리 방법 개선을 통해 물리적 절삭되어 불용되는 시료 최소화
 - 납, 스트론튬 동위원소 비 분석을 통해 지난 최대 간빙기 이후의 대기 에어로졸의 기원지 변화에 대한 고해상도 연구 수행
 - As, 할로젠 원소 등 자연적, 인위적 환경 변화요인에 대한 신규 프록시 개발 및 계절 변동성 확인

2절 연차별 목표 달성 내용

1. 1차년도

- 남극 빅토리아랜드의 과거 2000년간 기후·환경 변화 기록 고해상도 복원
 - 남극장보고과학기지 이웃에 기지를 보유한 이태리와 국제 공동연구로 획득한 GV7 빙하코어에 대한 공동 연구 수행, 분석결과 공유로 협력 강화
 - 남극 빙하코어를 대상으로는 처음으로 연대측정 수행 (GV7 천부빙하코어, 약 230년/80m)
 - 국내 최초로 단독 시추한 Styx 빙하코어의 물안정동위원소비 고해상도(22 mm) 분석 수행
 - GV7 편코어 nss SO_4^{2-} 성분의 농도변화 특징을 조사하여 전 지구적 대표적인 화산인 pinatubo (1991년), agung (1963년), tambora (1815년) 화산 신호 규명, 연대측정의 중요 자료로 활용
 - GV7 편코어 해염 및 생물학적 기원 이온성분 (~1980년 이후) 자료를 이용하여 서태평양 지역과 로스해 지역의 해빙면적 변화 지시 프록시 가능성 조사 (위, 경도 해역별, 경도별 상관분석 수행)
 - Styx 편코어 상부 이온성분의 화학적 특성 해석 및 생물학적 기원 황 성분과 F 성분의 고환경 의미 조사
 - GV7 빙하코어에서 1950년대부터 1980년대까지 전지구적으로 행해진 대기 중 핵실험에 의해 방출된 플루토늄-239 원소를 전처리 없이 고해상도로 복원함으로써 연대 측정자료로써의 프록시뿐만 아니라 전지구적 대기순환 모델 연구의 가능성 제시

- 그린란드 빙하코어에서 지난 최대 간빙기 이후의 기후환경 변화기록 복원
 - 오염제거 전처리 방법 개선을 통해 물리적 절삭되어 불용되는 시료 최소화
 - 8천년 전~3만년 전에 해당하는 NEEM 빙하코어 시료 외부오염제거 전처리 수행
 - 극지역에서 시추한 빙하코어 시료에서 최고해상도의 납, 스트론튬 동위원소 분석 및 그린란드 먼지 기원지 추적
 - 그린란드 EGRIP 주상 눈시료 대기 에어로졸 변화 기록 복원 및 그린란드 북동부 에어로졸 유입양상의 계절 변동성 파악

2. 2차년도

- 남극 빅토리아랜드의 과거 2000년간 기후·환경 변화 기록 고해상도 복원
 - Styx 빙하코어 0-170m 구간에 대한 불안정동위원소비 분석 완료와 불안정동위원소비-전기전도도-메탄가스 농도-테프라 연대를 아우르는 종합적인 깊이-연대 모델 수립
 - 과거 2000년간 남극 북빅토리아랜드 화산활동의 빈도와 빙하 조성에 대한 상당 영향 가능성 인지
 - GV7 편코어 생물학적 기원 MSA 이온성분의 농도 변동성을 이용하여 로스해 해빙경계지역의 해빙면적 변화 추이 복원 가능성 제시: ~1980년 이후 MSA 하계시즌 농도 변동성과 8-10월 시기 로스해 해빙경계지역의 해빙면적 변화와 유의미한 상관성 확인
 - Styx 편코어 상부 MSA 이온성분의 농도 변동성 의미 해석: 대기수송 경로를 토대로 로스해 해빙면적과 로스해 폴리냐 면적 변화와의 관련성 조사
 - Styx 편코어 0-46.2m 용융법으로 전처리 후 고해상도 프록시 기록 복원을 위해 on line IC법 (이온성분 측정)과 CFA 기술 적용 (먼지농도 및 전도도 측정)
 - GV7 빙하코어 15~78미터에서 지각기원, 화산, 화석연료, 비금속 생산 등과 같은 에어로졸의 기원지를 지시할 수 있는 미량원소를 비교·분석함으로써 시기별로 주된 영향을 준 기원지를 복원

- 그린란드 빙하코어에서 지난 최대 간빙기 이후의 기후환경 변화기록 복원
 - 3~5만년 전에 해당하는 NEEM 빙하코어 시료 외부오염제거 전처리 수행
 - 지난 3만년 간 그린란드로 유입된 먼지의 기원지를 추적하여 중국의 타클라마칸, 고비 사막 이외에 그린란드 심부빙하코어 최초로 북아프리카 사하라 사막의 영향 확인
 - 할로젠 원소 그린란드 EGRIP 주상 눈시료 할로젠원소 해양환경 프록시 변화기록 복원

3. 3차년도

- 남극 빅토리아랜드의 과거 2000년간 기후·환경 변화 기록 고해상도 복원
 - Hercules Neve 천부빙하코어 불안정동위원소비 분석과 연대 측정 완료
 - 빅토리아랜드 내 세 개의 빙하코어 분석 완료로 향후 시공간적 비교 연구와 남극 기후·환경 변화 기록 복원 기반 확보
 - GV7 편코어 MSA, 해염성분의 해빙면적 변화 프록시 해석을 위한 대기 물리 과정 이해
 - Styx 편코어 상부 해염 이온성분의 농도 변동성 고기후적 의미 해석: 기후 index와의 상관성 연구를 통한 대기 순환 프록시 가능성 조사
 - Styx 편코어 누적 깊이 ~110m 전처리 완료 및 ~80m 이온성분, 불용성먼지, 전도도 측정 완료
 - GV7 빙하코어에서 지각기원, 화산, 화석연료, 비금속 생산 등과 같은 에어로졸의 기원지를 지시할 수 있는 미량원소 분석 완료
 - Styx 빙하코어에서 플루토늄-239 원소를 분석함으로써 2차년도에 수립한 깊이-연대 모델에 중요한 연대 포인트 자료를 제공
 - 빙하코어 내 플루토늄 분석기술은 향후 시추될 중부/심부 빙하코어를 활용한 기후변화 연구에 있어 연대측정을 위한 새로운 프록시 분석기술로 확립

- 그린란드 빙하코어에서 지난 최대 간빙기 이후의 기후환경 변화기록 복원
 - 5~10만년 전에 해당하는 NEEM 빙하코어 시료 외부오염제거 전처리 수행
 - 지난 빙하기 기간 중 LGM 이전에 추운시기가 장기간 유지된 6~7만 년 전에 사하라 사막 먼지의 그린란드 유입 가능성 확인
 - 과거 300년간 지역적인 인간활동 변화에 기인한 대기 중 As 변화 기록 복원

제 5 장 기술개발 결과 활용계획





제 5 장 기술개발 결과 활용계획

- 남극 빅토리아랜드의 과거 2000년간 기후·환경 변화 기록 고해상도 복원
 - PAGES2K의 Antarctic2K 최신 연구 결과 비교 및 데이터 병합 효용성 모색
 - 복원된 기간 중 대규모 환경 변동 가능성이 발견된 구간 특정 (예: 1750-1850년 등) 및 General Circulation Model 및 화학 수송모델을 활용한 원인 분석 및 신규 연구 주제 발굴
 - 남극 및 로스해 dipole 현상 연구: 로스해 해빙면적 복원 연구 결과 활용
 - 남극 GV7 및 Styx 빙하코어의 물 안정동위원소 비, 지각먼지, 이온, 미량금속원소 등의 분석 자료를 바탕으로 동남극 지역의 과거 1000년간의 기후, 환경 변화 기록을 복원하여 중세 온난기, 소빙하기 등 북반구 기후 변화와 남반구의 기후, 환경 변화간의 연관성을 파악하고 이를 기후 모델의 참고 자료로 제시

- 그린란드 빙하코어에서 지난 최대 간빙기 이후의 기후환경 변화기록
 - 그린란드 Summit 지역 빙하코어의 고해상도 연구 필요에 대한 근거 제공
 - 과거 대기 순환 모델에 기초 데이터 제공
 - 신규 개발 프록시를 활용한 빙하코어 기후변화기록 정밀 복원

- 현재 개발 중인 빙하코어 용융 전처리 시스템과 연속측정 분석 기술을 결합하여 향후 극지에서 획득하는 다양한 빙하코어 시료의 분석 속도를 향상시키고 이를 통해 연구 효율 극대화에 활용

- 고해상도 빙하코어 연구를 위한 연대측정법에 활용: 편압축모델, 불안정동위원소비, 이온성분 자료 등을 활용한 계수(annual layer counting), 과거 화산활동 기록 등을 활용

- 신규 프록시 개발의 일환으로 진행되는 $\delta^{17}\text{O}$ 물 안정동위원소 비 분석기술을 다양한 극지 빙하코어 시료에 적용하여 과거의 기온변화와 대기 순환 변화에 의한 수증기 기원지 변화 복원 연구에 활용

- 고해상도 빙하코어 분석기술은 향후 시추될 중부/심부 빙하코어를 활용한 기후변화 연구에 있어 기반 기술로 활용

제 6 장 연구개발

과정에서 수집한

해외과학 기술





제 6 장 연구개발 과정에서 수집한 해외과학 기술 정보

- 한-이태리 공동연구의 일환으로 시추한 GV7 빙하코어 시료의 물 안정동위원소 비를 각 연구기관에서 측정한 후 교차 비교 연구를 진행하는 과정에서 이태리 ENEA(Italian National Agency for new Technologies, Energy and sustainable economic development)의 물 안정동위원소 비 자료 확보.
- 그린란드 NEEM 천부 빙하코어시료의 대기 에어로졸 변화기록 복원 연구와 관련하여 극지연구소와 중국의 CAREER(Cold and Aric Regions Environmental and Engineering Research Institute)가 시료를 공동으로 활용하고 있어, 중국 CAREER에서 분석한 이온 화학종 자료를 확보하여 빙하코어 연대 추정에 사용
- 새로운 프록시로 제시된 오스뮴 동위원소의 경우, 빙하코어를 활용한 연구는 전무한 실정이며 현재까지 현재 미국 다트머스대학교가 유일하게 초극미량 농도 수준의 오스뮴 동위원소 분석기술을 보유하고 있음. 우리나라는 다트머스대학교와 국제공동연구를 통해 그린란드 빙하코어에서 오스뮴 동위원소 분석을 시도하고 있으며, 박사과정 학생의 교류를 통해 기본 단계의 분석기술 습득을 시도하고 있음.

제 7 장 참고문헌

극지연구소



제 7 장 참고문헌

- 곽호제, 강정호, 홍상범, 이정훈, 장채원, 허순도, & 홍성민. (2015). 남극 장보고과학
기지 인근에서 채취한 눈시료 내의 주요 이온성분들의 고해상도 계절변동성 연구.
Ocean and Polar Research, 37(2), 127-140.
- 한영철, 전성준, 이훈규, 안진호, 정지웅, 허순도 & 홍상범, 2015. 2014-2015 하계 남
극 북빅토리아랜드 스틱스 빙하(*Styx glacier*) 천부 시추. *지질학회지*, 51(3),
343-355.
- Aarons, S. M., Aciego, S. M., McConnell, J. R., Delmonte, B., & Baccolo, G.,
2019, Dust Transport to the Taylor Glacier, Antarctica, During the Last
Interglacial. *Geophysical Research Letters*, 46(4), 2261-2270.
- Abram, N., Mulvaney, R., Vimeux, F., Phipps, S., Turner, J., and England, H.,
2014, Evolution of the Southern Annular Mode during the past millennium,
Nature climate change, 4, 564-569, doi:10.1038/NCLIMATE2235.
- Abram, N., Wolff, E.W., and Curran, M., 2013, A review of sea ice proxy
information from polar ice cores, *Quaternary Science Reviews*, 79, 168-183.
- Abram, N.A., Thomas, E.R., McConnell, J.R., Mulvaney, R., Bracegirdle, T.J.,
Sime, L.C., and Aristarain, A.J. 2010, *J. Geophys. Res.*, 115(D23101),
doi:10.1029/2010JD014644
- Ballinger, A.P., Chilson, P.B., Palmer, R.D., and Mitchell, N.J., 2008, On the
validity of the ambipolar diffusion assumption in the polar mesopause region.
Ann. Geophys., 26(11), 3439-3443. (예시)
- Barnard, W. R., & Nordstrom, D. K. (1982). Fluoride in precipitation?II.
Implications for the geochemical cycling of fluorine. *Atmospheric Environment*
(1967), 16(1), 105-111.
- Becagli, S., Castellano, E., Cerri, O., Curran, M., Frezzotti, M., Marino, F.,
Morganti, A., Proposito, M., Severi, M., Traversi, R., and 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, *Atmospheric Environment*, 43, 1051-1058.
- Becagli, S., Proposito, M., Benassai, S., Flora, O., Genoni, L., Gragnani, R., ... &
Traversi, R. (2004). Chemical and isotopic snow variability in East Antarctica
along the 2001/02 ITASE traverse. *Annals of Glaciology*, 39, 473-482.
- Bewers, J. M., JM, B., & HH, H. (1974). THE TERRIGENOUS DUST
CONTRIBUTION TO FLUORIDE AND IODIDE IN ATMOSPHERIC
PRECIPITATION.

- Biscaye, P. E., Grousset, F. E., Revel, M., Van der Gaast, S., Zielinski, G. A., Vaars, A., and Kukla, G, 1997, 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
- Burton, G. R., Rosman, K. J. R., Candelone, J. -P., Burn, L. J., Boutron, C. F., Hong, S., 2007, 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
- Cadle, R. D. (1980). A comparison of volcanic with other fluxes of atmospheric trace gas constituents. *Reviews of Geophysics*, 18(4), 746-752.
- Carpenter, R. (1969). Factors controlling the marine geochemistry of fluorine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(10), 1153-1167.
- Chang, W.I., Choi, J.H., Hong, S.B., and Lee, J.H., 2008, Simultaneous measurements of gaseous nitrous acid and particulate nitrite using diffusion scrubber/steam chamber/luminol chemiluminescence, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 29(8), 1525-1532, <https://doi.org/10.5012/bkcs.2008.29.8.1525>.
- Coggins, J. and McDonald, A., 2015, The influence of the Amundsen Sea Low on the winds in the RS and surroundings: Insights from a synoptic climatology, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 120, 2167-2189.
- Cole-Dai, J., Budner, D., and Ferris, D., 2006, High speed, high resolution, and continuous chemical analysis of ice cores using a melter and ion chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6764-6769.
- Comiso, J., Gertsen, R., Stock, L., Turner, J., Perez, G., and Cho, K., 2017, Positive trend in the Antarctic sea ice cover and associated changes in surface temperature, *J. Climate.*, 30, 2251-2267.
- Curran, M.A.J., Ommen, T.D., Morgan, V.I., Phillips, K.L., and Palmer, A.S., 2003, Ice core evidence for antarctic sea ice decline since the 1950s, *Science*, 302, 1203-1206.
- Dansgaard, W. 1964, Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16(4), 436-468.
- Davis, D., Chen, G., Kasibhatla, P., Jefferson, A., Tanner, D., Eisele, F., Lenschow, D., Neff, W., and Berresheim, H., 1998, DMS oxidation in the antarctic marine boundary layer: comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO, DMSO₂, H₂SO₄(g), MSA(g), and MSA(p), *J. Geophys. Res.*, 103(D1), 1657-1678.
- De Angelis, M., & Legrand, M. (1994). Origins and variations of fluoride in Greenland precipitation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D1), 1157-1172.

- De Leeuw, G., Andreas, E., Anguelova, M., Fairall, C., Lewis, E., O'Dowd, C., Schulz, M., and Schwartz, S., 2011, Production flux of sea spray aerosol, *Rev. Geophys.*, 49(RG2001), doi:10.1029/2010RG000349.
- Delmas, R. 1992, Environmental information from ice cores, *Reviews of Geophysics*, 30(1), 1?21.
- Dieckmann, G. and Hellmer, H. 2003, The importance of sea ice: An overview, in *Sea ice—An introduction to its Physics, Biology, Chemistry and Geology*, edited by D. Thomas and G. Dieckmann, pp. 1?21, Blackwell Sci., Malden, Mass.
- Emily-Geay, J., Cobb, K., Mann, M. and Wittenberg, A., 2013, Estimating central equatorial Pacific SST variability over the past millennium. Part I: Methodology and validation, *J. Climate*, 26, 2302?2327.
- Gkinis, V., Popp, T. J., Blunier, T., Bigler, M., Sch?pbach, S., Kettner, E., & Johnsen, S. J., 2014, Water isotopic ratios from a continuously melted ice core sample. arXiv preprint arXiv:1404.5760.
- Gregory, S. and Noone, D., 2008, Variability in the teleconnection between the El Nino–Southern Oscillation and West Antarctic climate deduced from West Antarctic ice core isotope records, *J. Geophys. Res.*, 113(D17110), doi:10.1029/2007JD009107.
- Haddad, P., Nesterenko, P., and Buchberger, W., 2008, Recent developments and emerging directions in ion chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1184, 456?473.
- Hall, J. and Wolff, E.W., 1998, Causes of seasonal and daily variations in aerosol sea–salt concentrations at a coastal Antarctic station, *Atmospheric Environment*, 32(21), 3669?3677.
- Han, Y., Jun, S. J., Miyahara, M., Lee, H. G., Ahn, J., Chung, J. W., ... & Hong, S. B. (2015). Shallow ice–core drilling on Styx glacier, northern Victoria Land, Antarctica in the 2014–2015 summer. *Journal of the Geological Society of Korea*, 51(3), 343–355.
- Henderson, P.; Henderson, G. M. (2009). *The Cambridge Handbook of Earth Science Data*; Cambridge University Press: New York.
- Herron, M. M. (1982). Impurity sources of F?, Cl?, NO₃? and SO₄ ²⁻ in Greenland and Antarctic precipitation. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 87(C4), 3052–3060.
- Hezel, P.J., Alexander, B., Bitz, C.M., Steig, E.J., Holmes, C.D., Yang, X., and Sciare, J., 2011, Modeled methanesulfonic acid (MSA) deposition in antarctica and its relationship to sea ice, *J. Geophys. Res.*, 116(D23214),

doi:10.1029/2011JD016383.

- Hong, S., Soyol-Erdene, T. O., Hwang, H. J., Hong, S. B., Hur, S. D., & Motoyama, H. (2012). Evidence of global-scale As, Mo, Sb, and Tl atmospheric pollution in the Antarctic snow. *Environmental science & technology*, 46(21), 11550–11557.
- Hong, S.-B., Jun, S.J., Lee, K.H., Moon, J.I., Chang, C.W., Hur, S.D., and Hong, S.M., 2018 Improvement and performance testing of melting system for measurement of trace elements in firn core drilled at NEEM site, Greenland, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, doi: 10.1080/03067319.2018.1502282
- Hong, S-B., Lee, K., Hur, S.-D., Hong, S., Soyol-Erdene, T.-O., Kim, S-M., Chung, J-W., Jun, S-J. and Kang, C.-H., 2015, Development of melting system for measurement of trace elements and ions in ice core, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 36, 1069-1081.
- Hosking, J., Orr, A., Marshall, G.J., Turner, J., and Phillips, T., 2013, The influence of the Amundsen-Bellingshausen Seas Low on the climate of West Antarctica and its representation in coupled climate model simulations, *J. Climate*, 26, 6633-6648.
- Huber, M., Schwikowski, M. and Gaggeler, H. 2001, Continuous melting and ion chromatographic analyses of ice cores, *Journal of Chromatography A*, 920, 193-200.
- Hwang, H., Hur, S.-D., J. Lee, Han, Y., Hong, S., and Motoyama, H., 2019, Plutonium fallout reconstructed from an Antarctic Plateau snowpack using inductively coupled plasma sector field mass spectrometry, *Science of Total Environment*, 669, 505-511.
- Jouzel, J. and Masson-Delmotte, V., 2010, Paleoclimates: what do we learn from deep ice cores?, *WIREs Climate Change*, 1(5), 654-669, doi:10.1002/wcc.72.
- Kreutz, K., Mayewski, P.A., Whitlow, S., and Twickler, M., 1998, Limited migration of soluble ionic species in Siple Dome, Antarctica, ice core, *Annals of Glaciology*, 27, 371-377.
- Kwok, R. and Comiso, J., 2002, Southern Ocean climate and sea ice anomalies associated with the Southern Oscillation, *J. Climate*, 15, 487-501.
- Kyle, P. R., Meeker, K., & Finnegan, D. (1990). Emission rates of sulfur dioxide, trace gases and metals from Mount Erebus, Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 17(12), 2125-2128.
- Lee, J., Han, Y., Ham, J.-Y., and Na, U.-S., 2015, A study of stable isotopic variations of Antarctic snow by albedo differences, *Ocean and Polar Research*,

- 37(2), 141-147 (in Korean).
- Lee, M. J., Kyle, P. R., Iverson, N. A., Lee, J. I., & Han, Y. (2019). Rittmann volcano, Antarctica as the source of a widespread 1252±2 CE tephra layer in Antarctica ice. *Earth and Planetary Science Letters*, 521, 169-176.
- Legrand, M., & Saigne, C. (1988). Formate, acetate and methanesulfonate measurements in Antarctic ice: some geochemical implications. *Atmospheric Environment* (1967), 22(5), 1011-1017.
- Legrand, M.R. and Mayewski, P.A., 1997, Glaciochemistry of polar ice cores: A review, *Reviews of Geophysics*, 35(3), 219-243.
- Levine, J., Yang, X., Jones, A., and Wolff, E.W., 2014, Sea salt as an ice core proxy for past sea ice extent: A process based model study, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 5737-5756.
- Marshall, G.J. and Thompson, D., 2016, The signatures of large-scale patterns of atmospheric variability in Antarctic surface temperatures, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 121, 3276-3289.
- Mayewski, P.A., Meredith, M.P., Summerhayes, C.P., Turner, J., Worby, A., Barrett, P.J., Casassa, G., Bertler, N.A.N., Bracegirdle, T., A.C. Naveira Garabato, Bromwich, D., Campbell, H., Hamilton, G.S., Lyons, W.B., Maasch, K.A., Aoki, S., Xiao, C., and Van Ommen, T., 2009, State of the Antarctic and Southern Ocean climate system, *Reviews of Geophysics*, 47(1), RG1003, doi:10.1029/2007RG000231.
- McConnell, J. R., Aristarain, A. J., Banta, J. R., Edwards, P. R., & Simões, J. C., 2007, 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*, 104(14), 5743-5748.
- McConnell, J. R., Lamorey, G. W., Lambert, S. W., & Taylor, K. C., 2002, Continuous ice-core chemical analyses using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environmental science & technology*, 36(1), 7-11.
- Moore, J., Kekonen, T., Grinsted, A. and Isaksson, E., 2006, Sulfate source inventories from a Svalbard ice core record spanning the Industrial Revolution, *J. Geophys. Res.*, 111(D15307), doi:10.1029/2005JD006453.
- NGRIP members, 2004, High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period, *Nature*, 431, 147-151, DOI: 10.1038/nature02805
- Obbard, R., Roscoe, H., Wolff, E.W., and Atkinson, H., 2009, Frost flower surface area and chemistry as a function of salinity and temperature, *J. Geophys. Res.*, 114, D20305, doi:10.1029/2009JD012481.

- Osterberg, C., Handley, M., Sneed, S., Mayewski, P., and Kreutz, K., 2006, Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3355-3361.
- Parkinson, C. and Cavalieri, D., 2012, Antarctic sea ice variability and trends, 1979-2010, *The Cryosphere*, 6, 871-880.
- Proposito, M., Becagli, S., Castellano, E., Flora, O., Genoni, L., Gragnani, R., ... & Frezzotti, M. (2002). Chemical and isotopic snow variability along the 1998 ITASE traverse from Terra Nova Bay to Dome C, East Antarctica. *Annals of Glaciology*, 35, 187-194.
- Raphael, M., Marshall, G.J., Turner, J., Fogt, L., Schneider, D., Dixon, D., Hosking, J., Jones, J., and Hobbs, W., 2016, The Amundsen Sea Low: Variability, change, and impact on Antarctic climate, *BAMS*, 111-121.
- Ropelewski, C. and Jones, P. 1987, An extension of the Tahiti-Darwin Southern Oscillation Index, *Notes and Correspondence*, 115, 2161-2165.
- Roscoe, H., Brooks, B., Jackson, A., Smith, M., Walker, S., Obbard, R., and Wolff, E.W., 2011, Frost flowers in the laboratory: Growth, characteristics, aerosol and the underlying sea ice, *J. Geophys. Res.*, 116, D12301, doi:10.1029/2010JD015144.
- Rothlisberger, R., Bigler, M., Hutterli, M., Sommer, S., Stauffer, B., Junghans, H. G., & Wagenbach, D., 2000. Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firn and ice cores. *Environmental Science & Technology*, 34(2), 338-342.
- Ruth, U., Wagenbach, D., Steffensen, J. P., and Bigler, M., 2003, 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, doi:10.1029/2002JD002376
- Saigne, C., & Legrand, M. (1987). Measurements of methanesulphonic acid in Antarctic ice. *Nature*, 330(6145), 240-242.
- Sanz Rodriguez, E., Haddad, P., and Paull, B., 2015a, Essential role of ion chromatography in constructing ice core paleoclimatic records, *Chromatography Today*, 48-51.
- Sanz Rodriguez, Poynter, E., Curran, M., Haddad, P., Shellie, R., Nesterenko, P., and Paull, B., 2015b, Capillary ion chromatography with on-column focusing for ultra-trace analysis of methanesulfonate and inorganic anions in limited volume Antarctic ice core samples, *Journal of Chromatography A*, 1409, 182-188.
- Severi, M., Becagli, S., Frosini, D., Marconi, M., Traversi, R., & Udisti, R.

- (2014). A novel fast ion chromatographic method for the analysis of fluoride in antarctic snow and ice. *Environmental science & technology*, 48(3), 1795–1802.
- Severi, M., Becagli, S., Frosini, D., Marconi, M., Traversi, R., and Udisti, R., 2014, A novel fast ion chromatographic method for the analysis of fluoride in Antarctic snow and ice, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 1795–1802, <https://doi.org/10.1021/es404126z>.
- Severi, M., Becagli, S., Traversi, R., and Udisti, R., 2015, Recovering Paleo-records from Antarctic ice-cores by coupling a continuous melting device and fast ion chromatography, *Anal. Chem.*, 87, 11441–11447.
- Sigg, A., Fuhrer, K., Anklin, M., Staffelbach, T., & Zurmuehle, D., 1994, A continuous analysis technique for trace species in ice cores. *Environmental science & technology*, 28(2), 204–209.
- Sinclair, K., Bertler, N.A., Bowen, M.M., and Arrigo, K.R., 2014. Twentieth century sea ice trends in the ross sea from a high resolution, coastal ice core record, *Geophysical Research Letters*, 10.1002/2014GL059821.
- Stenni, B., Masson-Delmotte, V., Johnsen, S., Jouzel, J., Longinelli, A., Monnin, E., ... & Selmo, E. (2001). An oceanic cold reversal during the last deglaciation. *Science*, 293(5537), 2074–2077.
- Thomas, E.R. and Abram, N.J., 2016. Ice core reconstruction of sea ice change in the amundsen ross seas since 1702 A.D., *Geophysical Research Letters*, 10.1002/2016GL068130.
- Traversi, R., Becagli, S., Castellano, E., Migliori, A., Severi, M., and Udisti, R., 2002, High-resolution fast ion chromatography (FIC) measurements of chloride, nitrate and sulphate along the EPICA Dome C ice core, *Annals of Glaciology*, 35, 291–298.
- Turner, J., Phillips, T., Hosking, J., Marshall, G.J., and Orr, A., 2013, The Amundsen Sea low, *Int. J. Climatol.*, 33, 1818–1829, doi:10.1002/joc.3558.
- Udisti, R. (1996). Multiparametric approach for chemical dating of snow layers from Antarctica. *International journal of environmental analytical chemistry*, 63(3), 225–244.
- Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Mulvaney, R., Schwander, J., Torcini, S., and Wolff, E., 2000, Holocene electrical and chemical measurements from the EPICA-Dome C ice core, *Annals of Glaciology*, 30, 20–26.
- Udisti, R., Bellandi, S., & Piccardi, G. (1994). Analysis of snow from Antarctica: a critical approach to ion-chromatographic methods. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 349(4), 289–293.
- Wagenbach, D., Ducroz, F., Mulvaney, R., Keck, L., Minikin, A., Legrand, M.R.,

- Hall, S., and Wolff, E.W., 1998, Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions, *J. Geophys. Res.*, 103, D9, 10,961-10,974.
- Wagnon, P., Delmas, R. J., & Legrand, M. (1999). Loss of volatile acid species from upper firn layers at Vostok, Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D3), 3423-3431.
- Wardell, L. J., Kyle, P. R., & Counce, D. (2008). Volcanic emissions of metals and halogens from White Island (New Zealand) and Erebus volcano (Antarctica) determined with chemical traps. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 177(3), 734-742.
- 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. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D7).
- Whitlow, S., Mayewski, P. A., & Dibb, J. E. (1992). A comparison of major chemical species seasonal concentration and accumulation at the South Pole and Summit, Greenland. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(11), 2045-2054.
- Wilkniss, P. E., & Bressan, D. J. (1972). Fractionation of the elements F, Cl, Na, and K at the sea-air interface. *Journal of Geophysical Research*, 77(27), 5307-5315.
- Witherow, R. A., & Lyons, W. B. (2008). Mercury deposition in a polar desert ecosystem. *Environmental science & technology*, 42(13), 4710-4716.
- Wolff, E., Basile, I., Petit, J. R., & Schwander, J. (1999). Comparison of Holocene electrical records from Dome C and Vostok, Antarctica. *Annals of Glaciology*, 29, 89-93.
- Yang, J. W., Han, Y., Orsi, A. J., Kim, S. J., Han, H., Ryu, Y., ... & Ahn, J. (2018). Surface temperature in twentieth century at the Styx Glacier, northern Victoria Land, Antarctica, from borehole thermometry. *Geophysical Research Letters*, 45(18), 9834-9842.
- Yang, X., Pyle, J., and Cox, R., 2008, Sea salt aerosol production and bromine release: Role of snow on sea ice, *Geophys. Res. Lett.*, 35(L16815), doi:10.1029/2008GL034536.
- Zreda-Gostynska, G., Kyle, P. R., & Finnegan, D. L. (1993). Chlorine, fluorine, and sulfur emissions from Mount Erebus, Antarctica and estimated contributions to the Antarctic atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 20(18), 1959-1962.

