

불활성기체를 이용한 서남극 융빙수 분포연구

Investigation of glacial meltwater distribution in the west
Antarctic using noble gases



부산대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “서남극해 온난화에 따른 탄소흡수력 변동 및 생태계 연구” 과제의 위탁 연구 “불활성기체를 이용한 서남극 용빙수 분포 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자 : 박 지 수

위탁연구기관명 : 부산대학교

위탁연구책임자 : 함 도 식

위탁참여연구원 : 이 인 희

“ : 신 동 엽

“ : 권 소 연

“ : 홍 봉 재

“ : 이 정 현

“ : 이 지 순

요 약 문

I. 제 목

불활성기체를 이용한 서남극 용빙수 분포 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

1. 목적

- 가. 용빙수의 직접적인 추적자인 불활성기체 자료 획득
- 나. 극지연구소에 보유한 불활성기체 분석시스템을 이용한 불활성기체 시료 분석
- 다. 사중극자질량분석기와 동위원소희석법을 이용한 불활성기체 분석 시스템 확보
- 라. 불활성기체 자료를 기반으로 서남극의 용빙수 분포 정밀 추정

2. 필요성

- 가. 불활성기체는 용빙수의 직접적인 추적자로 이용되며 불활성기체가 큰 관심을 받고 있지만, 현장 자료는 매우 제한적임.
- 나. 불활성기체는 basal melting의 형태로 유입되는 용빙수의 직접적인 추적자이며 인공위성, 수리학적 관측으로는 파악하기 힘든 용빙수의 분포를 추정할 수 있으며 기체교환을 통해 소실되는 특성을 가지고 있기 때문에 최근에 유입된 용빙수의 분포를 정밀히 추정할 수 있음
- 다. 해수의 불활성기체를 분석하는 장비는 국내에 극지연구소에 보유한 불활성기체 질량분석기 하나뿐이며, 이 장비를 활용하여 해수의 불활성기체를 분석할 필요가 있음
- 라. 극지연구소의 질량분석 시스템의 고장에 대비하여 안정적인 불활성기체 시료 분석을 위해 별도의 불활성기체 분석 시스템을 구축할

필요가 있음

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

가. 극지연구소의 불활성기체 질량분석기를 이용한 시료 분석

1. 대기 표준기체 채집 및 표준기체 주입량 정밀 보정
2. 질량분석기 이온 소스 최적화
3. 대기 표준기체 반복 측정을 통한 불활성기체 분석 방법 정교화
4. 대기평형수 분석

나. 부산대학교의 불활성기체 분석 시스템 구축

1. QMS를 이용한 불활성기체 분석 장치 개발
2. 초저온기체트랩 도입
3. 동위원소희석법 적용을 위한 동위원소 스파이크 제작
4. 동위원소희석법을 이용한 불활성기체 분석

다. 불활성기체를 이용한 용빙수 분포 정밀 추정

1. 불활성기체를 추적자로 활용하는 최다인자분석법을 이용한 용빙수 분포 정밀 추정
2. OMPA로 계산한 용빙수 분포와 composite tracer method로 추정한 용빙수 분포 비교
3. 산소동위원소조성비로 계산한 MET와 OMPA로 계산한 용빙수 비교연구
4. OMPA로 계산한 용빙수 분포를 통한 용빙수 용승률 및 연간 유입량 추정

Ⅳ. 연구개발결과

1. 극지연구소의 불활성기체 질량분석기를 이용한 불활성기체 분석

극지연구소에 보유한 불활성기체 질량분석기는 국내 유일한 해수 중 불활성기체 농도 분석을 할 수 있는 시스템이다. 이 분석 시스템을 활용하기 위해 부산-인천을 왕복하며 노후화 되어 불활성기체 분석을 할 수 없는 상태에 있던 초저온기체트랩을 수리했다. 초저온기체트랩의 온도 조절 범위가 정상적인 범위로 복구됨에 따라 불활성기체 분석 프로토콜을 수정하여 기존에 6시간에 가까운 시료 분석 시간을 4시간 30분으로 단축 시켰다. 또한, 불활성기체 분석에 표준물질로 사용되는 대기 표준기체를 새롭게 포집하고, 대기 표준기체 주입량의 부피를 정밀 보정하였으며 대기 표준기체를 반

복 측정하여 분석 정밀도를 확보했다. 고장난 상태에 있던 질량분석기의 이온소스를 교체한 뒤, 불활성기체 종류에 맞는 이온소스 변수를 최적화하여 각각의 불활성기체(He, Ne, Ar, Kr, Xe)에 대해 최고의 분석 강도를 얻을 수 있도록 보정했다. 앞선 과정을 모두 수행한 뒤, 대기 표준기체와 다른 액체상태의 시료를 분석하기 위해 액체상태의 대기평형수 시료를 이용하여 불활성기체를 분석했다.

2. 부산대학교의 불활성기체 분석 시스템 구축

부산대학교에 보유 중인 사중극자질량분석기(QMS)를 활용하여 실험실에서 불활성기체를 분석할 수 있는 시스템을 구축했다. 차후, 5K까지 온도를 조절할 수 있는 초저온기체트랩을 도입하여 가벼운 불활성기체(He, Ne)를 모두 포집했으며 이 과정을 통해 Ne의 동위원소 분석정밀도를 개선했다. 불활성기체의 시료에 용존상태로 존재하는 불활성기체의 농도를 측정하기 위해 동위원소를 이용하는 동위원소희석법을 적용시켰다. 동위원소희석법 적용을 위해 상대적으로 적은 양이 존재하는 ^{22}Ne , ^{36}Ar , ^{84}Kr 를 확보하여 실험조건에 맞는 양이 혼합된 혼합 동위원소 스파이크를 제작했다. 혼합 동위원소 스파이크를 이용하여 대기 평형수를 반복 분석해서 부산대학교의 불활성기체 분석 시스템의 분석 정밀도를 평가 했으며, 분석 정밀도는 Ne, Ar, Kr에 대해 각각 0.7, 0.7, 0.4 %이고 분석 정확도는 0.5, 1.0, 1.7 %로 평가됐다.

3. 불활성기체를 이용한 용빙수 분포 정밀 추정

불활성기체를 추적자로 이용하는 최적다인자분석법(optimum multi-parameter analysis, OMPA)를 통해 아문젠해의 용빙수 분포를 정밀 추정했다. 아문젠해의 용빙수는 빙붕에서 가장 가까운 관측점의 400-600 m수심에서 가장 높은 혼합비(약 0.6 %)를 보였으며 등밀도 수심을 따라서 대륙붕단까지 유출됐다. 불활성기체를 추적자로 이용한 OMPA는 pWW를 하나의 기원수로 설정했기 때문에 지난 겨울 pWW가 형성된 이후 유입된 비교적 최근의 용빙수의 혼합비를 계산한다. 이러한 특성으로 인해 아문젠해로 유입된 mCDW의 Ne 농도에 추가된 Ne의 양을 통해 용빙수의 혼합비를 계산한 방법에 비해 더 낮은 용빙수 분포를 보였다. 또한, 수온과 염분, 용존산소를 추적자로 이용한 composite tracer method(CT)로 계산한 용빙수보다 사실에 가까운 용빙수 분포를 보였다. CT로 계산한 용빙수 혼합비는 빙붕과의 거리와 관계없이 400-600 m 수

심에서 0.8 %의 혼합비를 보였다. 하지만 용빙수의 직접적인 추적자인 불활성기체의 농도는 빙봉에서 멀어질수록 감소하는데, 이는 OMPA로 계산한 용빙수의 분포가 CT로 계산한 용빙수의 분포가 더 잘 설명한다는 것을 시사한다. 산소동위원소 조성비($\delta^{18}\text{O}$)로 계산한 담수인 MET와 OMPA로 계산한 submarine meltwater(SMW)와 ventilated glacial meltwater(VMW)의 양이 큰 차이를 보였다. 이 차이는 $\delta^{18}\text{O}$ 방법은 mCDW에 누적된 모든 MET를 계산하고, OMPA는 pWW 형성 이후에 유입된 용빙수의 혼합비를 계산하는 차이에서 기인했다. OMPA로 계산한 용빙수의 분포를 통해 추정된 용빙수의 연간 유입량은 53 - 94 Gt yr⁻¹이었으며, 만들어진 용빙수의 29%가 표층으로 용승하여 다음해 여름 동안에 철 이온을 공급한다는 것을 추정했다.

V. 연구개발결과의 활용계획

1. 분석여건이 최적화된 극지연구소의 불활성기체 질량분석기를 이용한 남극 불활성기체시료 분석.
2. 부산대학교에 구축한 불활성기체 분석 시스템을 활용한 시료분석.
3. 부산대학교에서 분석이 불가능한 ³He을 제외한 다른 불활성기체는 부산대학에서 선행적으로 분석하고 ³He는 극지연구소에서 분석할 예정임. 이 방법을 통해 연구원이 극지연구소에서 분석을 할 수 없는 기간동안 부산대학교에서 불활성기체를 우선 분석한 뒤, 극지연구소에서는 He만 분석하여 시료 분석에 소모되는 시간과 비용을 획기적으로 절약할 수 있을 것으로 생각됨.
4. 극지연구소와 부산대학교에서 보유한 불활성기체 분석 시스템을 이용하여 남극을 포함한 전세계의 해수 속 불활성기체 농도를 분석할 수 있을 것으로 예상되며 획득한 불활성기체 자료는 해양에서의 해수의 분포 및 해저 열수공에서 유입된 유출수의 분포 추정 등의 연구에 활용될 수 있을 것으로 예상됨.

S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Title

Investigation of glacial meltwater distribution in the west Antarctic using noble gas

II. Purpose and Necessity of R&D

1. Purpose of R&D

- A. Collection of seawater samples for the study of glacial meltwater distribution
- B. Optimization of the noble mass spectrometer at KOPRI for the analysis of noble gases
- C. Establishment of an independent system for noble gas analysis by combining a quadrupole mass spectrometer and isotope dilution method
- D. Precise estimation of glacial meltwater distribution in the west Antarctic using noble gases

2. Necessity of R&D

- A. While noble gas is receiving great attention because it is used as a direct tracer of glacial meltwater, field observations are very limited. It is necessary to extend the observation of noble gases in the Antarctica.
- B. The KOPRI hosts the only noble gas mass spectrometer for seawater analysis. It is necessary to optimize the analytical procedure and instruments for the study of glacial meltwater.
- C. It is necessary to establish a separate noble gas analysis system (at Pusan National University) for the preparation of downtime of the mass spectrometer at KOPRI and ensuring maximum throughput of noble gas samples.
- D. Noble gases allow us to accurately estimate the distribution of glacial meltwater, which is difficult to

evaluate by satellite or a typical hydrographic observation.

III. Contents and Extent of R&D

A. Sample analysis using noble gas mass spectrometer at KOPRI

- Air standard gas collection and precise calibration of volume of standard gas
- Optimization of the ion source of mass spectrometer
- Sophistication of noble gas analysis by repeated measurement of air standard gas
- Analysis of air equilibrated water sample

B. Establishment of noble gas analysis system at PNU

- Development of noble gas analysis device using QMS
- Installation of an automated cryogenic trap for gas separation
- Production of isotope spike for isotope dilution method
- Analysis of noble gas sample using isotope dilution method

C. Precise estimation of glacial meltwater distribution using noble gases

- Precise estimation of glacial meltwater distribution using the optimum multiparamter analysis (OMPA)
- Comparison of meltwater distribution calculated by OMPA and composite tracer method
- Comparative research on fresh water calculated by $\delta^{18}\text{O}$ method and meltwater by OMPA
- Estimation of the upwelling rate and annual inflow through meltwater distribution calculated by OMPA

IV. R&D Results

1. Noble gas analysis using noble gas mass spectrometer in KOPRI

The noble gas mass spectrometer owned by KOPRI is the only system in Korea that can analyze the concentration of noble gases

in seawater. In order to utilize this analysis system, cryogenic gas trap, which had been aged and unable to analyze noble gases, were repaired. As the temperature control range of the cryogenic gas trap ($<13 - 295$ K) was restored, the protocol for noble gas analysis was modified to shorten the analysis time from 6 hours to 4 hours. In addition, air standard gas used as a standard material for noble gas analysis was newly collected, the volume of air standard gas injection was precisely corrected, and air standard gas was repeatedly measured to secure analysis accuracy. After replacing the ion source of the failed mass spectrometer, the ion source variable suitable for the noble gas type was optimized to obtain the best analysis strength for each noble gas (He, Ne, Ar, Kr, Xe). Air-equilibrated water samples were analyzed to check the precision and accuracy of the analysis after the above mentioned optimization.

2. Establishment of an independent gas analysis system at Pusan National University

Using the quadrupole mass spectrometer (QMS) owned by Pusan National University, a system that can analyze noble gases in the laboratory was established. Subsequently, a cryogenic gas trap capable of controlling temperature down to 5 K was introduced to capture all light noble gases (He, Ne). The cryogenic trap reduced Ne isotope analysis precision to $<0.2\%$. In order to measure the concentration of noble gas in a dissolved state in a sample of noble gas, an isotope dilution method using an isotope was applied. For the application of the isotope dilution method, an isotope spike was prepared by mixing ^{22}Ne , ^{36}Ar , and ^{84}Kr . The precision and accuracy of the noble gas analysis system was evaluated by repeatedly analyzing the air equilibrated water; the precision was 0.7, 0.7, and 0.4%, respectively for Ne, Ar, and Kr and the accuracy was 0.5, 1.0, and 1.7%.

3. Precise estimation of melting water distribution using inert gas

The distribution of melting water in the Amundsen Sea was precisely estimated through the optimum multi-parameter analysis (OMPA) using noble gases. Glacial meltwater in the Amundsen Sea showed the highest fraction (about 0.6%) at the 400-600 m depth of the nearest observation station from the ice shelf and flowed to the continental shelf along the isopycnal depth. The OMPA method calculates the fraction of relatively recent meltwater introduced since pWW was formed last winter, because pWW was set as one of source waters.

Due to this assumption, the fraction of meltwater in OMPA was lower than those of calculated by method using only Ne. In addition, it showed a more realistic meltwater distribution than the meltwater calculated by the composite tracer method (CT) using seawater temperature, salinity, and dissolved oxygen as tracers. The meltwater fraction calculated by CT showed 0.8% at a depth of 400-600 m regardless of the distance from the ice shelf. However, the concentration of noble gas, the direct tracer of the meltwater, decreases as it flows away from the ice shelf, suggesting that the distribution of the meltwater calculated by OMPA better explains the distribution of the meltwater calculated by CT. There was a significant difference in the amount of freshwater, MET, calculated with oxygen isotope composition ratio ($\delta^{18}\text{O}$) and submarine meltwater (SMW) calculated with OMPA and ventilated glacial meltwater (VMW). This difference was attributed to the difference that the $\delta^{18}\text{O}$ method calculates all MET accumulated in mCDW, and OMPA calculates the fraction of the meltwater introduced after pWW formation. The annual inflow of meltwater, estimated from the distribution of meltwater calculated by OMPA, was 53 - 94 Gt yr^{-1} , and estimated that 29% of the created melted water would be diverted to the surface layer to supply iron ions during the following summer.

V. Application Plans of R&D Results

1. Analysis of noble gas sample using the mass spectrometer at KOPRI optimized for seawater samples.
2. Sample analysis using the newly established noble gas analysis system with a quadrupole mass spectrometer and isotope spikes.
3. Noble gases other than ^3He will be analyzed using the system at Pusan National University, and the system at KOPRI will be used mainly for the analysis of ^3He . This method is expected to drastically save time and budget spent on sample analysis.
4. The noble gas concentration in seawater, including Antarctica, can be analyzed using the noble gas analysis system owned by KOPRI and Pusan National University, and the obtained noble gas data can be used for research such as the distribution of seawater in the ocean and the distribution of hydrothermal plumes.

목 차

한글요약.....	4
영문요약.....	8
한글목차.....	12
제 1 장 서론.....	13
제 2 장 국내외 기술개발 현황.....	15
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과.....	17
제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도.....	37
제 5 장 연구개발결과의 활용계획.....	40
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보.....	41
제 7 장 참고문헌.....	42

본 문

제 1 장 서론

불활성기체는 일반적인 자연환경에서 생물학적, 화학적 반응에 참여하지 않는 성질을 가지고 있다. 화학반응에 참여하지 않는 특성으로 인해 일반적인 화학적정법으로는 양을 측정할 수 없기 때문에 질량분석법이 이용된다. 해수에 용존상태로 존재하는 불활성기체의 양을 측정하기 위해서는 우선 용존상태에 있는 기체를 추출해야하며, 질소, 산소, 이산화탄소와 같이 상대적으로 많은 양이 존재하는 다른 기체들로부터 불활성기체를 분리해야한다. 이런 특수한 과정 때문에 질량분석기에 시료를 주입하기 전에 시료에 대한 전처리가 필요하며, 정제한 불활성기체는 분석 오차를 줄이기 위해서 기화점 차이를 이용해 불활성기체를 분리한다. 불활성기체를 제외한 활성 기체를 제거하는 과정과 상온에서 최대 5K까지 온도를 떨어뜨리고 증가시키는 동안에 많은 시간이 소요된다. 미국의 Woods Hole Oceanographic Institution에서는 불활성기체를 분석하는 일련의 과정을 자동화하여 분석의 효율성과 실험의 재현성을 최대화 했다(Stanley et al., 2009). 이러한 불활성기체의 분석은 불활성기체의 비가 잘 알려진 대기를 표준물질로 이용하여 시료의 농도를 계산한다. 이 방법은 표준물질의 검출 강도를 통해 시료의 농도를 계산하는 보정곡선이 대기 표준기체 한 점으로 이루어지기 때문에 분석에 오차가 생길 가능성을 품고 있다.

기존의 분석 방법은 고가의 분석 장비가 필요하기 때문에 시스템의 구축과 분석에 많은 비용이 소요된다. 이러한 비용을 줄이면서 기존의 분석법과 대등한 분석 정밀도를 확보하려는 연구들이 이루어졌다(Kulongoski et al., 2002; Hamme and Emerson, 2004a; Sano and Takahata, 2005). 그 중 하나로, 비교적 가격이 저렴한 사중극자질량분석기(quadrupole mass spectrometer, QMS)를 활용하면서 QMS의 단점을 보완하기 위해 동위원소를 이용하는 동위원소 희석법이 있다. 동위원소희석법은 조성비를 알고있는 동위원소 표준기체(이하 스파이크)에 시료를 혼합한 뒤, 혼합물의 동위원소 조성비를 측정하여 시료의 농도를 결정하는 방법이다(Guitton et al., 2002). 이 방법은 동위원소의 비를 측정하기 때문에 분석장치의 감도 변화에 큰 영향을 받지 않아 오차를 줄일 수 있는 방법이다. 극지연구소를 왕복하며 발생하는 비용과 시간을 절감하기 위해 부산대학교에 보유 중인 QMS를 활용하여 동위원소희석법으로 불활성기체의 농도를 구축했다.

불활성기체 분석에는 많은 노력과 어려움이 따르지만 화학적 또는 생물학적 반응에 참여하지 않는다는 불활성기체의 특성으로 인해 대기-해양의 기체교환, 해수의 혼합과 같은 해양에서 발생하는 물리현상의 추적자로 활용되어 왔다. 해양의 물리현상에 대한 이해를 위한

불활성기체의 유용성으로 인해 미국과 영국 등의 해양 연구기관에서도 불활성기체의 분석과 분포에 대한 관심을 두고 있다. 특히, 극지방에서 발생하는 빙붕의 아랫면이 깊은 수심에서 녹는 현상인 basal melting이라는 현상으로 인해 해양으로 유입되는 용빙수의 직접적인 추적자로 이용되었다. 이 연구에서는 물리적인 관측 자료인 수온, 염분과 함께 불활성기체를 추적자로 활용하여 최적다인자분석법(optimum multi-parameter analysis, OMPA)으로 서남극 아문젠해의 용빙수 분포를 정밀히 추정하고, 극지연구소와 부산대학교의 분석 시스템으로 불활성기체 시료를 분석하고자 했다.



제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 2 장 1절 국내 기술개발 현황

- 2010년부터 극지연구소에서 쇄빙연구선 아라온을 활용하여 서남극 아문젠해의 종합 해양 연구가 이루어지고 있음. 이 연구 프로젝트의 일부로 CTD 센서의 무어링을 통해 아문젠해에서 생성되는 용빙수의 생성량에 대한 연구가 수행되었음
- 2007 - 2018년 동안의 Dotson Trough를 따르는 무어링 자료를 이용한 장기간 수문학적 관측이 이루어짐
- 극지연구소의 연구진에 의해 아문젠해의 Dotson Ice Shelf에서 용빙수 생성의 계절변화, 연간 변화에 대해 연구를 수행함
- 아문젠해에서 장기간의 수문학적 관측을 통해 매년 Dotson Ice Shelf로 유입되는 따뜻한 해수의 유입량이 크게 달라진다는 사실을 관측했으며, 아문젠해 저기압의 위치에 따라 생기는 해빙의 존재에 따라 변화되는 표면의 스트레스에 의해 에크만 용승이 조절되어 연간 변화량이 크게 차이가 난다는 연구가 수행됨
- 불활성기체를 이용한 용빙수 연구는 본 연구 이전 Kim et al. (2016)의 연구를 제외하면 전무한 실정이었음
- 해수의 불활성기체 농도를 측정하기 위해서는 질량분석기에 추가적인 전처리 라인이 필요함. 해수의 용존 불활성기체를 추출하여 불활성기체를 분석하는 장치는 국내에 극지연구소에 유일했음. 이 연구를 통해 부산대학교에도 사중극자질량분석기를 이용한 불활성기체 분석 시스템을 구축함

제 2 장 2절 국외 기술개발 현황

- 영국은 NERC-BAS(Natural environment research council-British Antarctic survey)를 통해 iSTAR 프로젝트를 통해 서남극의 빙붕 소멸 연구를 진행했음.
- iSTAR 프로젝트는 FISS(Filchner ice shelf system) 프로젝트로 발전하여 웨델해의 빙붕 소멸에 관한 연구를 진행함.
- Jenkins et al. (2018)의 연구진은 아문젠해의 Dotson Ice Shelf(DIS) 앞에서 2000-2016년 간 수집된 수문학적 자료를 바탕으로 장기간 동안의 DIS에서 생성되는 용빙수 양을 추정함
- Nakayama et al. (2014)의 연구진은 아문젠해에서 관측된 수문학적 자료와 해류의 물리 모델을 결합하여 생성된 용빙수의 이동 경로에 대한 연구를 수행함
- 미국의 Woods Hole Oceanographic Institution은 불활성기체를 분석하기 위한 질량분석 시스템을 자동화하여 높은 분석 정밀도와 재현성을 확보하고 있음
- 미국의 University of Victoria, Woods Hole Oceanographic Institution, University of Washington, Scripps Institution of Oceanography 등의 기관에서 해양의 용존 불

활성기체를 측정하고 있으며 분석 정밀도가 지속적으로 증가하고 있음

- 위의 여러 기관들은 각자의 시스템으로 불활성기체를 분석하고 있으며 연구실 간의 분석 결과에 차이가 발생하고 있지만, 연구실 간 차이를 줄이기 위해 협동 연구를 진행하고 있음



제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 3 장 1 절 극지연구소 불활성기체 질량분석기를 이용한 불활성 기체 분석

1. 대기 표준기체 채집 및 표준기체 주입량 보정

극지연구소에서 보유한 불활성기체 질량분석시스템은 표준물질로 오염물질이 없는 대기가 사용된다. 외부 오염원으로부터 멀리 떨어져 있는 강원도 양양의 해변에서 새로운 대기 표준기체 시료를 채집했다. 채집한 표준기체를 분석 시스템에 주입을 하는데, 기체 양에 따른 질량분석기 시그널의 회귀곡선이 분석에 용이하게 위치하도록 하기 위해 주입되는 기체의 양을 해수 시료에 있는 기체의 양과 유사하도록 0.4 cc 피펫을 이용한다. 대기 표준기체가 주입되는 양이 향후 분석 정밀도에 큰 영향을 주기 때문에 0.4cc 피펫 부피를 정밀히 보정함. 진공 라인 내부에 기체를 진공 상태의 피펫에 확장시킬 때, 압력의 변화를 통해 피펫의 부피를 결정했다. 0.4 cc 피펫의 부피는 0.4303 ± 0.0006 cc로 계산 됐으며, 대기 피펫 부피의 오차는 0.0014 %이다. 해수시료를 분석하는데에 대기를 표준물질로 사용하는데 대기 주입량을 결정함으로써 표준물질 분석에서 발생하는 오차를 최소화할 수 있다.

2. 질량분석기 이온소스 최적화

극지연구소의 불활성기체 질량분석기의 이온 소스가 교체되었기 때문에 각각의 불활성기체를 측정하는데 최적의 설정을 맞추어 필요가 있었다. He, Ne, Ar, Kr, Xe을 표준기체를 이용해 차례로 질량분석기에 주입해서 각각의 이온소스 설정 최적화를 진행했다. 5가지 불활성기체는 모두 이온화 정도, 이온빔의 초점을 맞추는데 필요한 파라미터 등의 분석에 사용하는 여러 조절 인자들에 대한 특성이 다르기 때문에 모두 다른 설정이 필요하다. 혼합기체 상태인 대기에서 전처리 라인에 있는 초저온 기체트랩, 금속 게터를 이용 불활성기체를 모두 분리시킨 후 수동으로 각각의 기체를 주입했다. 주입한 기체의 신호가 검출되는 질량 범위를 반복해서 측정하면서 질량분석기에서 조절할 수 있는 모든 조절인자들을 차례로 변경하면서 가장 큰 신호를 만드는 설정을 찾았다. 이러한 이온 설정 최적화를 통해 He, Ne, Ar, Kr, Xe 각각에 대해 질량분석기의 검출 강도를 20, 30, 30, 15, 10 % 상승 시켰다.

3. 대기 표준기체 반복측정을 통한 불활성기체 분석 방법 정교화

새롭게 채집한 표준물질을 반복 측정함으로써 불활성기체 분석 방법의 정교화했다. He, Ne, Kr, Xe의 가장 많은 동위원소 기준 각각 0.6, 0.8, 3, 1.5 % 의 분석 오차를 보이고 있으며, 반복 측정을 통해 분석과정 수정으로 오차를 줄이고자 했다. 대기 표준기체 분석을 진행

하는 도중, 2021년 여름에 초저온냉동기가 노후화로 인해 원하는 온도인 12 K까지 온도를 낮추지 못하는 현상이 발생했다. 냉동기 내부의 부품을 모두 수리하여 11 K까지 온도를 낮춤으로써 He 분석의 오차를 줄일 수 있었다(0.6 → 0.3 %). 2022년부터는 기존에 분석하던 불활성기체(He, Ne, Kr, Xe)에 Ar까지 Noblesse 장비로 분석해서 기존에 전처리 라인에 부착되어 있던 QMS로 분석하던 Ar의 분석 정밀도를 높이고자 했다. Ar을 포함한 모든 불활성기체(³He, ⁴He, Ne, Ar, Kr, Xe)의 반복분석의 상대오차는 각각 1, 0.3, 0.2, 1, 0.3, 0.2 %로 개선되었다.

4. 대기평형수 분석

대기평형수(air equilibrated water, AEW)에서 기체 시료를 추출하여 분석함. 대기 표준물질과 달리 기체 시료 내에 다량의 수증기가 포함되어 있어 분석 시스템 내에서 기체를 정제하는 금속게터의 효율이 급격하게 감소했다. 이에 따라 대기 평형수의 분석 정밀도가 떨어져 금속게터를 교체했다.

장비의 노후화로 인해, 교체가 필요했던 질량분석기 검출기 중 하나인 secondary electron multiplier를 교체했다. 멀티플라이어를 교체함에 따라 변화가 발생한 질량분석기 분석 변수들을 수정하여 분석오차를 줄이는 작업을 진행하여, 각각의 불활성기체에 대한 검출 강도를 모두 약 5% 증가시켰다. 2021년 7월 초, 불활성기체를 분류하는 cryo-trap의 고장난 온도 센서를 교체함으로써 분석에 소요되는 시간(약 6시간)을 4시간 30분으로 단축 시켰다.

제 3 장 2 절 부산대학교의 불활성기체 분석장치 개발 및 불활성기체 분석

1. QMS를 이용한 불활성기체 분석 장치 개발

부산대학교에 보유 중인 사중극자질량분석기(quadrupole mass spectrometer, QMS)를 이용하여 불활성기체를 분석하는 전용 장치를 개발하고자했다. 부산대학교에 불활성기체를 분석하는 장치를 개발하면 불활성기체의 분석정밀도는 극지연구소에 보유 중인 질량분석기에 비해 부족할 수 있지만 부산대학교에서도 독립적으로 시료분석을 할 수 있다. 정밀도가 요구되는 시료는 극지연구소에서 추가분석을 하고 대부분의 시료는 부산대학교에서 분석을 하는 형식으로 시간과 비용을 줄일 수 있을 것으로 기대했다.

그림 1은 불활성기체를 분석하기 위해 제작한 장치의 모식도이다. 불활성기체 분석은 가장 왼쪽에 있는 QMS를 이용하여 분석한다. QMS가 속한 구간인 기체 측정부는 이온펌프와 room temperature getter를 이용하여 대부분의 기체가 없는 초진공상태를 유지한다. 불활성기체를 분석하기 위한 기체 측정부 이전에는 기체준비부가 위치한다.

기체준비부는 가벼운 불활성기체(He, Ne)을 포집하는 초저온기체트랩, 무거운 불활성기체(Ar, Kr, Xe)을 포집하기 위한 charcoal finger(CF1), 불활성기체를 제외한 다른 기체들을 제거하기위한 hot getter, 다른 불활성기체보다 1000배 이상 많은 양이 존재하는 Ar을 분석하기위해 Ar의 부분압을 낮추기 위한 6 L reservoir로 구성된다. 기체 준비부는 시료가 준비된 후 불활성기체를 분석하기 위한 정제와 불활성기체간의 분리가 이루어지는 부분으로 baratron gauge를 이용하여 압력을 실시간으로 측정한다.

기체 준비부 이전에 위치한 시료 추출부는 구리관에 채수한 시료를 개방하고, 해수 시료에 용존상태의 기체들을 추출하며 동위원소 스파이크와 시료를 혼합하는 부분이다. 구리관시료를 개봉하기 위한 특수한 장치인 copper tube opener를 이용하여 해수를 진공시스템 내부로 개방한다. 해수는 중력에 의해 아래에 위치한 degassing bulb로 이동하며 이 곳에서 진공시스템 내부의 낮은 기체 분압에 의해 용존상태의 기체가 해수에서 빠져나온다. 이 때, 진공관 내부의 기체는 대부분이 수증기로 이루어져있는데 다량의 수증기가 기체 준비부의 금속계터나 QMS로 유입되면 장치에 심각한 고장을 유발할 수 있기 때문에 수증기를 제거하는 부분인 water vapor cryo-trap(WVC)가 존재한다. WVC에서 일차적으로 수증기를 제거하면 U-trap에서 수증기를 다시 한 번 제거한다. U-trap 이후에는 부피를 정확하게 알고 있는 피펫이 존재하여 spike reservoir에 있는 동위원소 스파이크의 주입량을 계산할 수 있도록 했다.

기체 측정부를 제외한 불활성기체 분석장치의 진공 시스템은 모두 터보펌프를 이용해 고진공을 유지한다. 시료 분석 간에 진공관을 해체하고 재결합 하는 동안 유입된 대기나 수증기들은 터보펌프를 이용하기에는 압력이 매우 높기 때문에 추가적으로 설치한 로터리펌프를 이용하여 고압의 기체를 제거한다. 또한, 로터리펌프는 초저온 상태에 도달할 수 있도록 초저온기체트랩의 진공도를 낮추는 역할을 함께 수행한다.

그림 1에는 불활성기체를 분석하기 위한 전처리라인 뿐만 아니라 별도로 구성된 스파이크 제작부가 포함되어 있다. 스파이크 제작부는 동위원소희석법을 이용하기 위해 해수시료에서 추출한 기체와 혼합하는 동위원소 스파이크를 제작하는 용도로 제작되었다. 기체 제작 업체에서 판매하는 동위원소 스파이크는 순수한 형태에 가까운 한 가지 종류의 기체로 구성되는데, 이 스파이크는 고가일 뿐만 아니라 시료를 분석하는데 너무 많은 양이 주입될 가능성이 있다. 이러한 경제적인 이유와 동위원소 스파이크의 오염을 방지하고자 하는 이유, 한 번의 분석에 여러 가지 동위원소 스파이크를 주입하는 번거로움을 줄이고자 기체 제조업체에서 구입한 동위원소 스파이크를 혼합하여 사용했다. 이때, 시료 분석에 필요한 양만큼의 동위원소 스파이크를 주입하기 위해 baratron gauge가 설치되어 있으며 동위원소 스파이크를 연결하는 부분, 혼합 동위원소 스파이크를 보관하는 spike reservoir가 연결된다.

2. 초저온기체트랩도입

기체 준비부의 일부인 ACC는 헬륨 압축기, 냉각기, 활성탄 트랩으로 구성되어 있다. 헬륨 압축기에서 압축된 He이 냉각기로 이동하여 팽창하게 되고, 이 때 냉각기에 부착된 활성탄 트랩의 온도를 5 K까지 낮출 수 있다. 활성탄 트랩 외부에는 가열기가 부착되어 있어 트랩의 온도를 정밀하게 조절할 수 있다. 비활성기체 분석 시스템에 사용된 ACC는 5 -- 350 K 범위에서 온도 조절이 가능하며, 10 K 이하의 낮은 온도에서 활성탄 트랩으로 He을 포함한 모든 비활성기체를 포집할 수 있다. ACC는 초저온 생성과 정밀한 온도 조절 기능을 이용하여 비활성기체를 기화점에 따라 분리함으로써 다른 기체의 간섭을 최소화하는데 이용된다(Lott and Jenkins, 1984). 초저온 냉각 장치는 온도 조절 기능(5K-350K)이 있어 기체를 온도에 따라 분리 방출하는 것이 가능하다. He-Ne 분석 시 초저온 냉각 장치를 이용해 ^{20}Ne , ^{22}Ne 에 간섭하는 ^{40}Ar , CO_2 를 분리 제거해 Ne의 분석 정밀도 향상시킬 수 있다. 이 기능을 이용하여 Ne 분석에 과대평가를 불러일으킬 수 있는 Ar과 이산화탄소를 불활성기체와 분리함. Ar이 ACC에서 분리되지 않음에 따라 He, Ne 분석시 Ar과 CO_2 가 각각 99, 80% 감소되고 $^{40}\text{Ar}^{++}$ 과 CO_2^{++} 에 의한 간섭이 감소하여 $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ 가 13.8에서 2.00으로 크게 감소함(그림3). 초저온기체트랩의 도입으로 다른 기체의 간섭과 대부분의 Ne 시료를 시료 측정부로 주입할 수 있게되어 상대적으로 상대오차가 컸던 Ne에 대해 상대오차(0.026%)가 크게 줄어들었다. Ne 뿐만 아니라 Ar, Kr 동위원소 비 측정의 상대오차가 모두 1.5% 미만으로 감소했다(표 1).

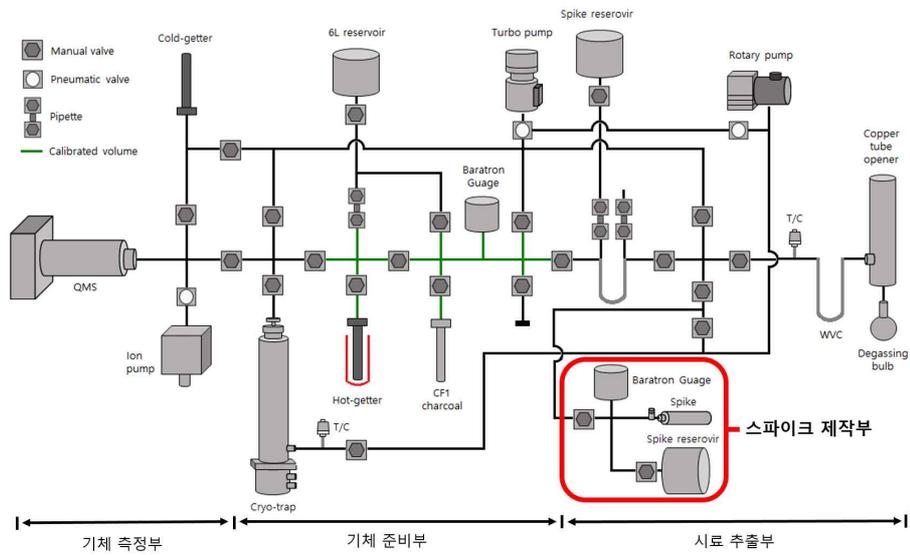


그림 1. 불활성 기체 분석 장비 모식도로 빨간 사각 테두리는 동위원소 스파이크 제작을 위한 스파이크 제작부를 나타냄





그림 2 해수의 기체를 추출하는 ‘시료 추출부’ 정면 사진임.

극지연구소

3. 동위원소희석법 적용을 위한 동위원소 스파이크 제작

시료의 Ne, Ar, Kr 농도를 한 번에 측정하기 위하여 각각 순도 71, 99.91, 99.99 %의 ^{22}Ne , ^{36}Ar , ^{86}Kr 스파이크(Oak Ridge National Laboratory)를 한 스텐인리스스틸 용기('spike reservoir' in 그림 1)에 넣어 혼합 동위원소 스파이크를 제작했다. 혼합 동위원소 스파이크를 제작하기 위해 별도의 진공라인(그림 1)을 구성하고, 대기와 포화상태의 해수(염분 34 ‰, 수온 0 °C)에 용존된 비활성기체와 혼합 동위원소 스파이크를 혼합하였을 때 동위원소 비가 1에 가깝도록 미터링 밸브(SS-4BMG-VCR, Swagelok)로 원소별 압력을 조절했다. 개별 스파이크를 압력이 점차 높아지는 ^{86}Kr (0.65 mTorr), ^{22}Ne (3.6 mTorr), ^{36}Ar (6900 mTorr)의 순서로 spike reservoir에 주입했다. 제작한 혼합 동위원소 스파이크의 양은 동위원소 조성비가 잘 알려져 있는 대기(Ozima and Podosek, 2002)와 스파이크를 희석하고 동위원소비를 측정하여 결정할 수 있다. 스파이크와 희석되는 대기의 양을 정확히 계산하기 위해 대기 피펫(AP)의 부피를 결정했다. 사전에 수은 무게 측정법으로 정확하게 부피를 알고 있는 유리 피펫(GP, $0.9958 \pm 0.0005 \text{ cm}^3$)으로 표본한 대기를 AP까지 확장할 때 압력 변화를 측정하여 보일의 법칙으로 부피를 계산했다(Lu and Beaupre, 2019). 이 방법을 통해 계산한 AP의 부피는 $2.182 \pm 0.005 \text{ cm}^3$ 이었다. 대기 표본 시 주입되는 총 원자의 양은 대기의 비활성기체 몰분율(Ne: 18.18 ppm, Ar: 0.934 ‰, Kr: 1.14 ppm; Glueckauf, 1951)과 기온, 압력, 습도를 고려하여 계산했다.

4. 동위원소희석법을 이용한 불활성기체 분석

동위원소 희석법은 정확한 양을 알고 있는 표준물질(동위원소 스파이크)을 이용해 분석물의 양을 정량화하는 방법임. 동위원소 희석법에 사용하는 표준 물질의 양을 정확하게 알기 위해 역동위원소 희석법(reverse isotope dilution method)으로 표준물질의 양을 결정했다(Vogl and Pritzkow, 2010). 역동위원소 희석법은 동위원소 희석법으로 시료를 분석하는 과정 중 일부이며 이미 정확한 양을 알고 있는 대기를 이용해 표준물질의 양을 결정하는 방법이다. 정확한 부피를 알고 있는 대기와 스파이크를 주입하는 피펫의 부피로부터 주입되는 기체의 양(mol)을 정확하게 계산한다. 대기중 비활성기체의 동위원소비는 정확히 알기 때문에 대기와 동위원소 스파이크를 혼합하여 스파이크 내에 존재하는 기체의 전체 양을 역동위원소 희석법으로 계산한다. 이 방법으로 계산한 동위원소 스파이크 내 기체 분자 수를 바탕으로 시료와 동위원소 스파이크의 혼합물에서 동위원소비를 측정하여 시료의 불활성기체 분자 수를 계산한다.

시스템의 정확도와 정밀도를 확인하기 위해, 대기와 포화도 평형 상태에 도달한 초순수(대기 평형수, Air Equilibrated Water: AEW)를 제작하여 4회 반복 분석했다. AEW로 확인한 분석 시스템의 정밀도는 Ne, Ar, Kr에 대해 각각 0.7 ‰, 0.7 ‰, 0.4 ‰이며 정확도는 0.5 ‰, 1.0 ‰, 1.7 ‰이다. 이 분석 시스템을 이용하여 AEW 뿐만 아니라 해수에 용존된 불활성기

체의 농도 또한 분석할 수 있으며, 향후 ^3He 과 ^{128}Xe 동위원소 스파이크를 추가하여 모든 불활성기체를 분석할 수 있는 시스템으로 개선할 예정이다. 위 연구는 한국해양학회 바다지에 '초저온 냉각 트랩을 결합한 비활성기체 동위원소 희석 질량분석 시스템의 제작'라는 제목으로 게재되었다.



표 1. 동위원소 스파이크를 섞은 표준 기체 시료 반복 측정 결과

	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (상대오차)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (상대오차)	$^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ (상대오차)
This study	2.05 ± 0.0005 (0.026 %)	1.16 ± 0.017 (1.45 %)	2.89 ± 0.016 (0.54 %)



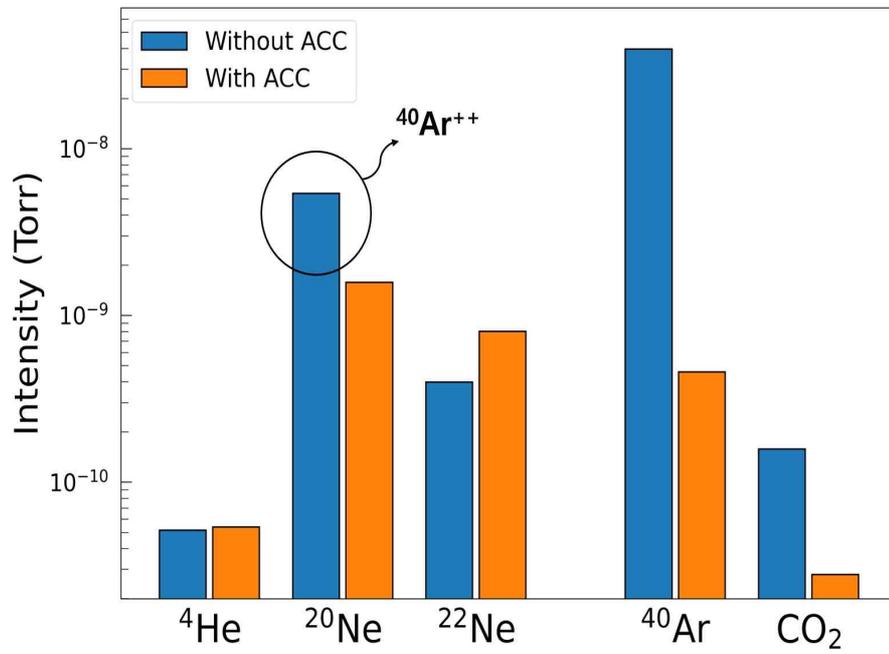


그림 3 초저온 냉각 트랩(ACC)의 이용 여부에 따른 He, Ne, Ar과 CO₂의 검출 강도(intensity)의 차이임. 대기 + 동위원소 스파이크 혼합물의 He-Ne 분석 결과.



제 3 장 3 절 불활성기체를 이용한 남극 아문젠해의 용빙수 분포 정밀 추정

1. 불활성기체를 추적자로 활용하는 최적다인자분석법(optimum multi-parameter analysis, OMPA)을 이용한 용빙수 분포 정밀추정

빙하가 해저에서 녹으면, 높은 수압으로인해 빙하 내부에 갇혀있던 공기방울이 모두 해수에 용해된다. 빙하 내부의 공기방울이 모두 용해되면 용해도가 매우 낮은 He, Ne은 공기방울로부터 상대적으로 많은 양이 공급되어 과포화 상태가 관측된다. 반면에 무거운 불활성기체인 Ar, Kr, Xe은 빙하의 공기방울로부터 새로운 기체가 공급된다는 점은 같지만 무거운 불활성기체는 온도에 따른 용해도 변화가 크기 때문에 빙하여 용해될 때 온도 변화로인해 용해도가 대폭 증가하여 불포화 상태가 관측된다(그림 4). 이러한 특성으로 인해 불활성기체는 용빙수 분포 연구에 추적자로 사용되어 왔다(Loose et al., 2009; Kim et al., 2016). 불활성기체의 이런 특성과 참고논문을 바탕으로 수온, 염분을 비롯한 불활성기체 6종(3He, 4He, Ne, Ar, Kr, Xe)을 추적자로 이용하여 최적다인자분석법(OMPA)로 아문젠해 내에 존재하는 여러 기원수(endmembers in OMPA)의 분포를 추정했다.

OMPA는 미리 정의한 기원수들의 추적자 특성들을 바탕으로 관측값을 만들어내는 기원수들의 기여도를 계산하는 방법이다(Tomczak, 1989). OMPA는 보편적으로 수괴 분석에 사용되는 방법과는 다르게 구하고자하는 해(기원수의 기여도)보다 많은 수의 추적자를 사용한다. 구하고자 하는 해보다 많은 수의 추적자를 활용하면 해보다 방정식의 수가 많은 과결정체계가 만들어지는데, 이러한 연립방정식은 여러 쌍의 해를 가지게 된다. OMPA는 과결정체계에 서 발생하는 여러 쌍의 해를 선형회귀하여 최종해를 제시한다. 이런 최적화 기법을 이용하면 결정체계에서 해를 구하는 경우에 비해 해의 오차를 줄일 수 있다. 예를 들면, 결정체계에서 추적자 A가 5 %의 측정 오차를 가진다면, 연립방정식의 해는 5 %의 오차를 가지지만 OMPA와 같이 최적화기법을 이용하면 추적자 A가 포함된 연립방정식의해와 포함되지 않은 연립방정식의 해들을 선형회귀하기 때문에 오차가 5 %보다 작을 수 있다. OMPA는 최적화 방법 외에 기원수들의 기여도(해)가 0보다 작지 않다는 강제조건 내에서 추적자의 관측값들을 만들어내는 기원수들의 기여도를 계산한다.

OMPA는 기원수들의 특성을 바탕으로 관측값을 만들어내는 방법이다. 따라서, OMPA가 제시하는 기원수들의 기여도는 기원수들의 추적자 특성을 정의하는 방법에 따라 큰 차이가 발생할 수 있다. 기원수들의 특성을 정의하는데에는 같은 해역에서 이루어진 최근 연구(Jenkins et al., 2018)를 참고하여 아문젠해 내부에 주로 분포하는 modified circumpolar deep water(mCDW), pure winter water(pWW), submarine meltwater(SMW)를 정의했다. 이번 연구에서는 사용한 추적자가 수온, 염분 외에도 6개가 더 있기 때문에 더 많은 수의 기원수를 설정할 수 있다. 더 많은 수의 기원수를 설정할 수 있기 때문에 아문젠해에서

실제로 존재할 수 있는 앞의 세 기원수 외에 Antarctic surface water(AASW), ventilated glacial meltwater(VMW)를 추가로 설정했다.

그림 5는 빙붕에서부터 대륙붕단까지 OMPA로 계산한 기원수들의 혼합비의 단면도를 보여 준다. 기존에 알려진 사실과 같이 상대적으로 따뜻하고 고염인 mCDW가 해저를 따라 아문젠해 폴리냐 내부로 유입되는 양상을 보이며, 빙붕 바로 앞에서는 일부의 mCDW가 표층까지 용승하여 분포하는 모습을 보였다. 겨울동안 만들어지는 해수인 pWW는 400m보다 얇은 수심에 주로 분포하며 해빙이 아직 완전히 녹지 않은 8, 7번 정점에서는 pWW의 특성이 비교적 잘 보존되어 있지만, 해빙이 없는 9, 10번 정점에서는 태양복사와 해빙의 용해로 표층에 혼합비가 낮은 분포를 보였다. pWW가 특성을 잃은 관측점에서는 태양복사와 해빙의 용해로 인해 만들어지는 고온, 저염의 AASW가 분포하는 모습을 보였다. SMW는 기존의 연구에서 밝혀진 바와 같이 mCDW와 pWW 사이의 등밀도선을 따라 주로 분포(약 0.6 %)하며 대륙붕단까지 분포하여 외해로 유출되는 모습을 보였다. 이번 연구에서 새롭게 정의한 VMW는 표층에서 최대 1.5 %의 혼합비를 보이며 빙붕과 거리에 따른 변화가 크지 않게 분포했으며, 빙붕 앞의 9, 10번 정점에서는 약 100 m에도 분포하는 모습을 보였다. 이러한 분포는 만들어진지 오랜 시간이 걸린 SMW가 표층에서 대기와 기체교환을 통해 SMW의 불활성기체 특성을 잃으면서 SMW가 VMW로 변화하는 모습이라고 해석할 수 있다.



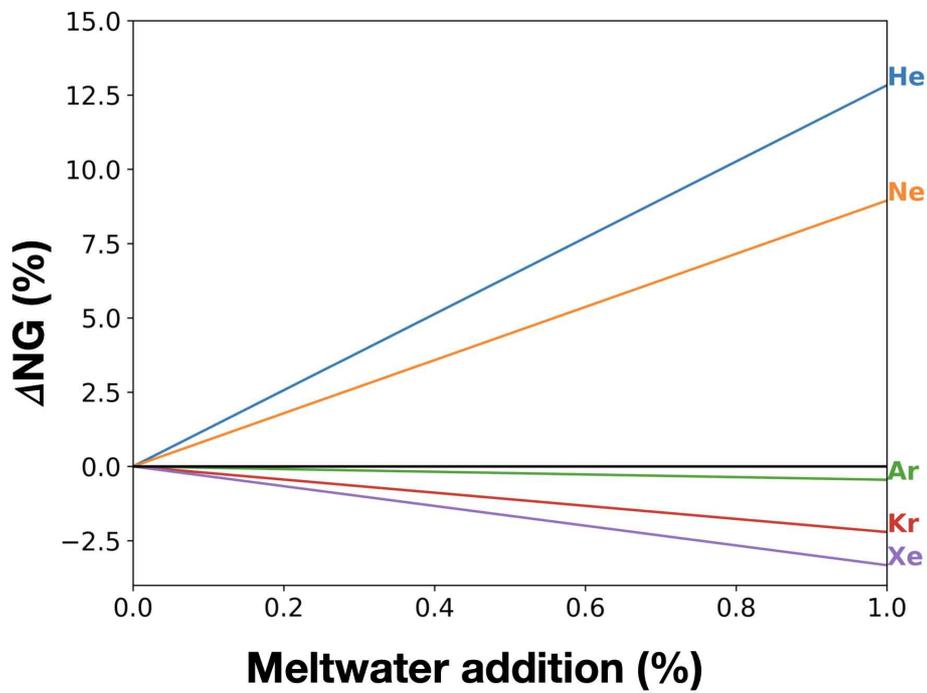


그림 4 용빙수의 혼합률에 따른 불활성기체 용해도이상의 변화. 용해도가 매우 낮은 가벼운 불활성기체(He, Ne)은 용빙수의 혼합률이 높아질수록 과포화상태가 관측되며 무거운 불활성기체(Ar, Kr, Xe)은 용빙수 유입에 따른 온도 변화가 일으키는 용해도 증가로 인해 불포화 상태가 관측된다.

극지연구소

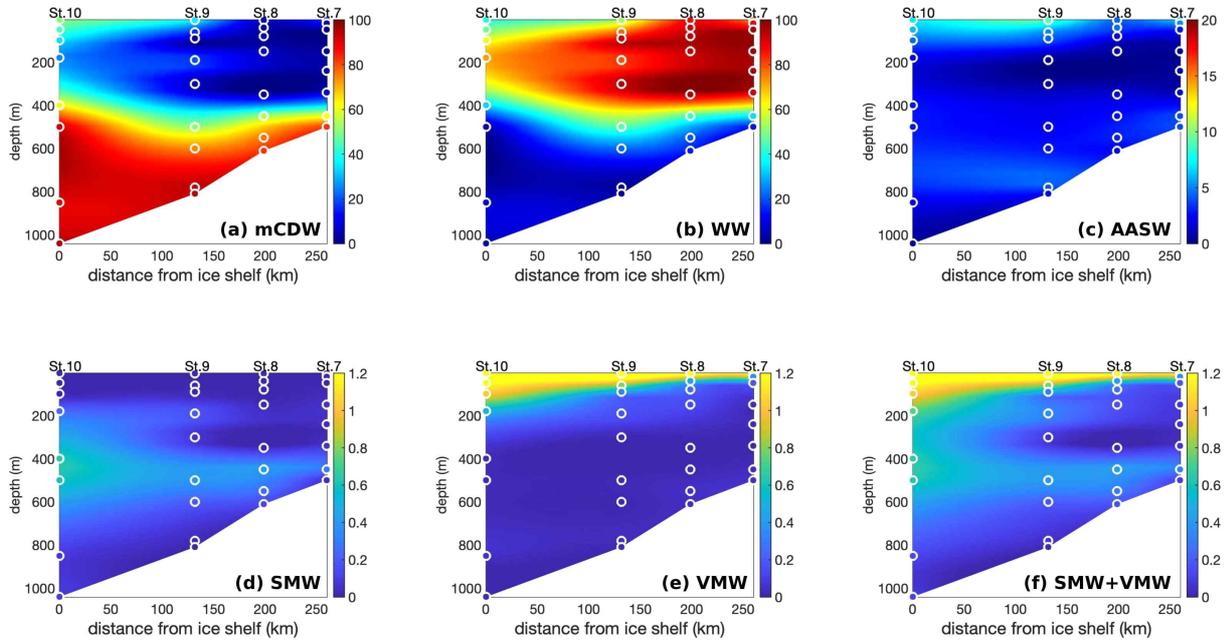


그림 5 OMPA로 계산한 기원수들의 단면도, 빙붕으로부터 거리에 따른 기원수들의 분포를 보여준다. 주로 분포하는 기원수인 mCDW, pWW, AASW와 용빙수인 SMW, VMW는 혼합비가 상이하기 때문에 다른 색범위를 이용하여 나타냈다.



2. OMPA로 계산한 용빙수 분포와 composite tracer method 방법으로 추정된 용빙수 분포 비교

이번 연구에서 계산한 용빙수의 분포와 이전 연구에서 제시한 방법들로 계산한 용빙수 분포를 비교했다. 보편적으로 용빙수 연구에 사용되는 composite tracer method (CT; Jenkins et al., 2018) 방법과 불활성기체 중 Ne의 과포화 정도만 이용한 방법(Kim et al., 2016)으로 계산한 용빙수 분포는 사용하는 추적자 수가 한정되어 있어서 기원수의 숫자가 제한된다. 또한, 두 방법 모두 표층에서 추적자가 보존적이지 않다는 특성 때문에 표층에서 용빙수 분포보다는 깊은 수심에서 용빙수 분포에 초점이 맞춰져 있다. 이번 연구에서는 늘어난 추적자의 수를 활용해 표층에 존재할 수 있는 두 기원수인 AASW와 VMW를 추가하여 표층에서 용빙수의 분포를 추정했다. 이전 연구에서 계산한 용빙수 분포(그림 6의 SMW_{CT} , $GMW_{\Delta Ne}$)와 이번 연구에서 계산한 용빙수 분포(SMW_{OMPA})를 비교했다.

표층을 제외하면 위 SMW_{CT} , $GMW_{\Delta Ne}$ 과 SMW_{OMPA} 의 분포는 절대값은 차이가 있지만 표층을 제외하면 400-500 m 수심에서 최대값을 보인다는 경향성이 일치한다(그림 6). $GMW_{\Delta Ne}$ 은 불활성기체인 Ne이 표층에서 대기와 상호작용을 통해 소실되기 때문에 표층에서 혼합비가 0으로 나타난다. 표층을 제외한 나머지 정점에서는 $GMW_{\Delta Ne}$ 이 가장 높은 혼합비를 보였다. $GMW_{\Delta Ne}$ 다음으로는 CT 방법으로 계산한 용빙수 혼합비가 높은 값을 보였다. CT 방법의 용빙수의 혼합비는 수온, 염분, 용존산소 중 두 가지의 추적자를 조합하여 계산한다. 세 가지의 추적자 중 어떤 두 가지를 추적자를 조합하는지에 따라 용빙수의 혼합비가 조금씩 달라진다. 특히, 추적자들이 보존적이지 않은 표층에서는 어떤 추적자를 조합했는지에 따른 차이가 매우 크게 나타난다. 하지만, 표층을 제외하면 400-500 m 수심에서 최대값을 보여주는 분포하는 경향성은 모두 나타난다. SMW_{OMPA} 는 다른 두 방법으로 계산한 용빙수 혼합비보다 전체적으로 더 낮은 분포를 보여줬다. 불활성기체를 추적자로 사용한 두 가지 방법으로 계산한 용빙수 혼합비는 빙붕에서 거리가 멀어질수록 용빙수 혼합비가 줄어들지만 CT 방법으로 계산한 용빙수 혼합비는 400-500 m 수심에서 0.8 %에 가까운 정도를 유지했다.

그림 8의 불활성기체 포화도 이상은 대기와 포화상태의 농도에 비해 불활성기체 농도가 더 많으면 양의 값, 더 적으면 음의 값을 가진다. 용빙수가 가장 많이 분포하는 빙붕 앞의 400-500 m 수심에서 가벼운 비활성기체의 포화도 이상(He, Ne의 빨간색 점)은 각각 20, 10 이상의 높은 관측값을 보였다. 반면에 빙붕에서 멀리 떨어져있는 7번 정점의 관측값(하늘색 점)은 빙붕앞의 관측점에 비해 낮은 값을 보인다. 거리에 따라 감소하는 가벼운 불활성기체 농도는 용빙수가 빙붕에서 멀어질수록 작은 혼합비를 나타는 것을 의미한다. 하지만 OMPA를 제외한 두 방법으로 계산한 SMW_{CT} , $GMW_{\Delta Ne}$ 은 거리에 따라 혼합비가 감소하지 않는다. 이런 방법간의 차이는 이번 연구에서 수행한 불활성기체를 추적자로 이용한 OMPA가 겨울동안 만들어지는 pWW를 정의하여 겨울동안 유입된 용빙수는 pWW에 포함시키기

때문에 pWW가 만들어진 이후에 유입된 용빙수의 혼합비를 계산하는 것이기 때문이다. 또한, 수온과 염분, 용존산소 외에 불활성기체를 추적자로 활용하면서 사실에 가까운 기원수를 설정했기 때문에 OMPA로 계산한 용빙수의 혼합비가 한층 더 사실에 가까운 값을 제시했기 때문이라고 할 수 있다.



3. 산소동위원소조성비($\delta^{18}\text{O}$)로 계산한 MET와 SMW_{OMPA} 의 비교 연구

SMW_{OMPA} 와 VMW_{OMPA} 는 모두 대기로부터 기원한 담수이다. 이러한 개념은 $\delta^{18}\text{O}$ 로 계산한 meteoric water(MET)와 같다고 할 수 있다. 하지만 SMW_{OMPA} 와 VMW_{OMPA} 의 합(MET_{OMPA})의 수직분포는 MET의 수직분포 양상과 다르게 나타났다(그림 8). MET_{OMPA} 는 표층에서 약 1.5 %의 높은 혼합비를 보이지만 그 외의 관측점에서는 0.6 %의 혼합비를 넘지 않았다. 이는 저층을 제외하면 2 %의 높은 혼합비를 보이는 MET의 수직분포와 매우 달랐다. 이런 차이는 $\delta^{18}\text{O}$ 방법이 mCDW에 누적된 MET의 혼합비를 계산하기 때문이라고 생각하고, mCDW 대신에 pWW를 사용하여 pWW에 혼합된 MET의 혼합비를 계산하면 MET_{OMPA} 와 가까워진다. 두 방법으로 계산한 MET 혼합비 차이는 새롭게 만들어져서 유입된 MET보다 이미 아문젠해 내에 축적되어 있는 MET의 양이 많다는 것을 시사한다. 이러한 사실은 아문젠해에서 만들어진 용빙수가 외해로 빠져나가는 단순한 시스템이 아니라 보다 복잡한 시스템이 있다는 것을 의미한다. 중층까지 sea ice meltwater가 음의 혼합비를 보이는데, 이는 해빙이 용해된 해수가 겨울동안 중층까지 도달함을 나타낸다. 빙봉 근처에는 연안류를 따라 연중 1-2 %의 높은 MET 혼합비의 해수가 3-4 sv의 수송량을 보이며(St-Laurent et al., 2019), 이는 역시 겨울동안 중층 아래로까지 혼합되어 mCDW에 축적된 MET양이 유지되는데 큰 기여를 할 것으로 생각된다.



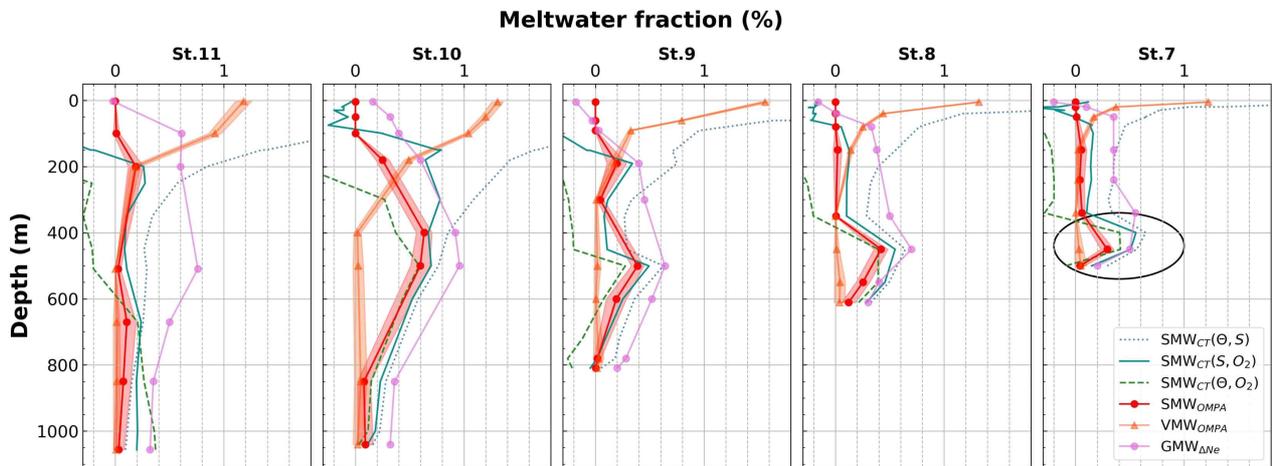


그림 6 용빙수 분포를 추정하는데 보편적으로 사용되는 방법(CT; 3가지 초록색 점선), OMPA(빨간색 실선), 불활성기체만을 이용한 방법(NG; 분홍색실선)을 이용하여 계산한 용빙수 수직분포.



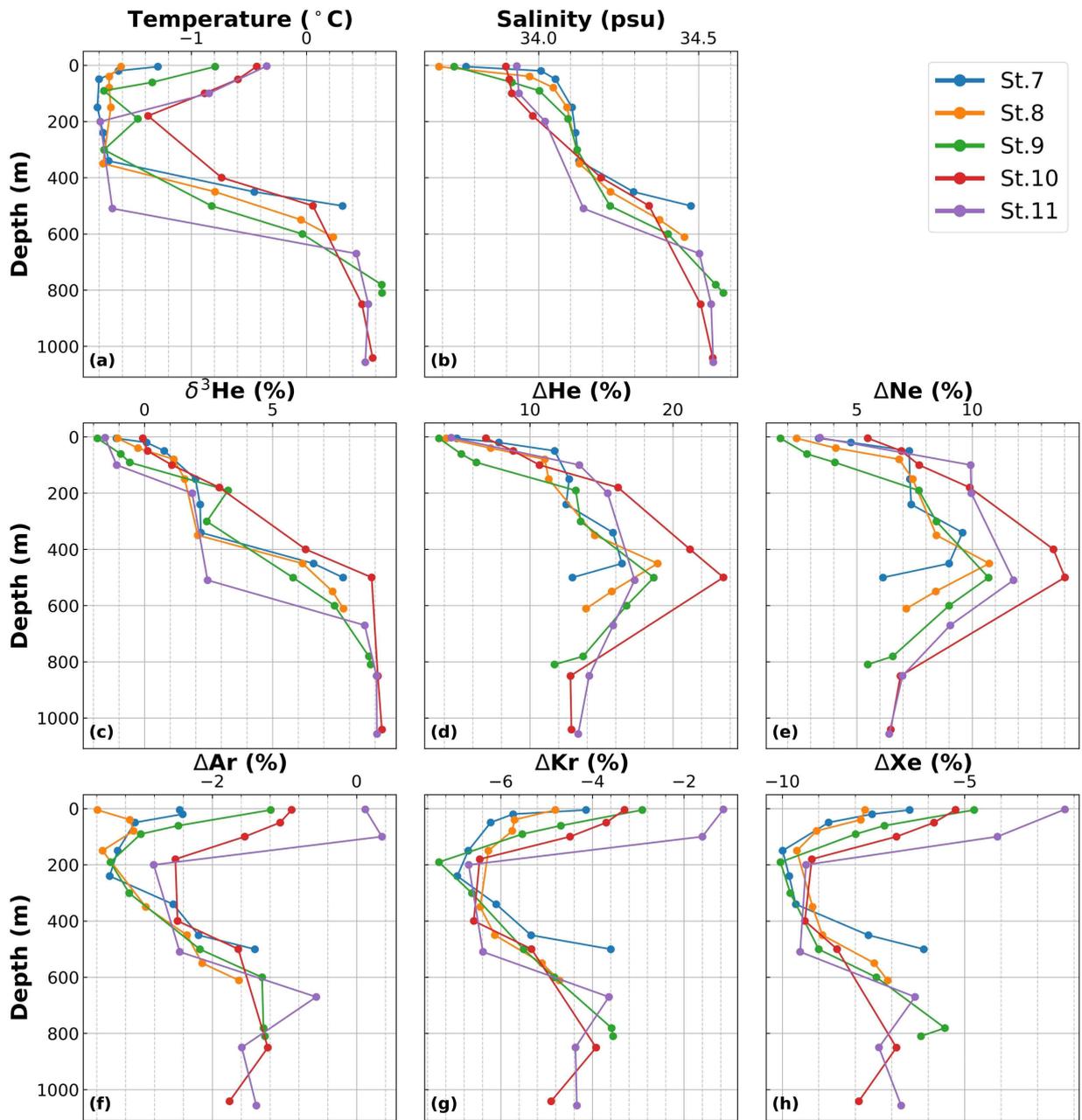


그림 7 정점별 추적자들의 수직 분포.

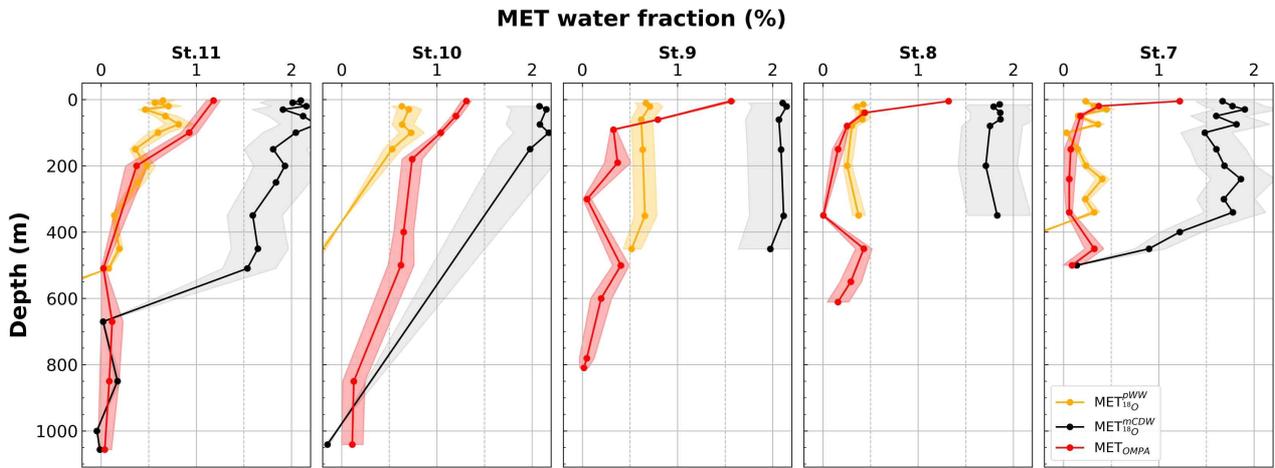


그림 8 OMPA로 계산한 담수(meteoric water; MET; SMW + VMW, 빨간색 실선)와 $\delta^{18}\text{O}$ 방법을 이용한 방법으로 계산한 담수(검은색 실선)의 분포.



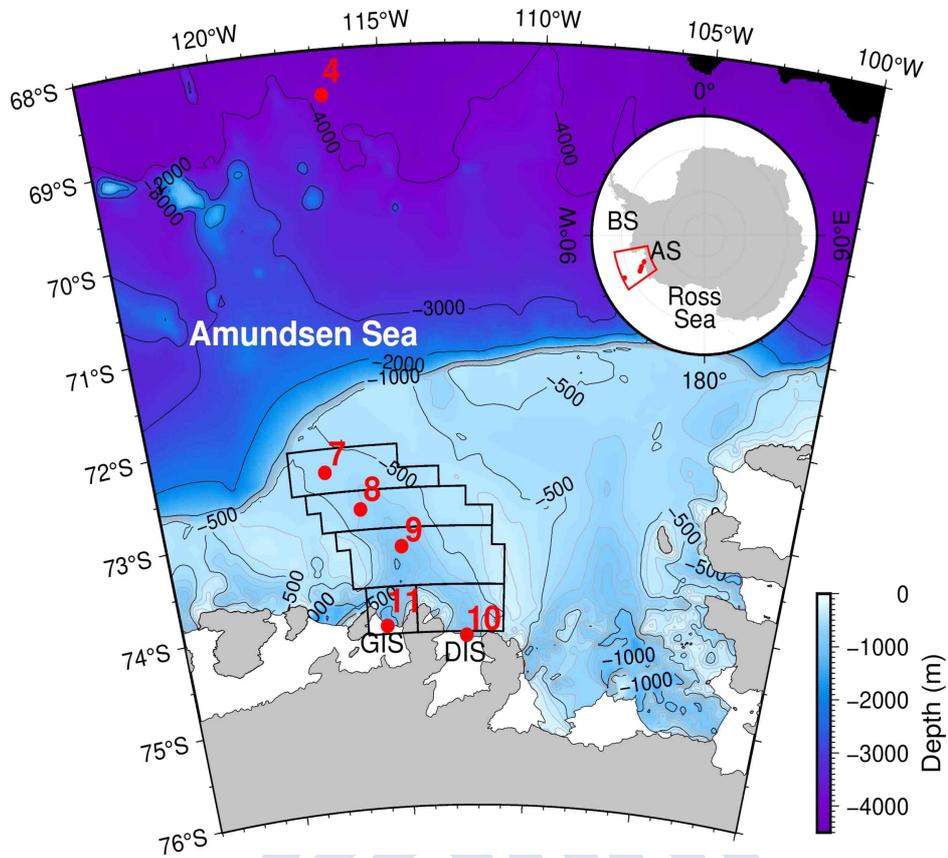


그림 9 아문젠해 폴리냐의 지도. 빨간색 점은 2011년 불활성기체 시료를 채집한 관측정점을 나타내며 검은 실선은 용빙수 연간 유입량 산출을 위해 정의한 아문젠해 폴리냐의 영역을 나타낸다.

극지연구소

4. SMW분포를 통한 용빙수 용승률 및 연간 유입량 추정

OMPA를 이용한 SMW_{OMPA} 를 바탕으로 아문젠해 폴리냐의 연간 용빙수 유입량을 추정했다. 용빙수의 연간 유입량을 추정하기 위해, 먼저 아문젠해 폴리냐의 공간적인 범위를 설정했다. 아문젠해 폴리냐의 경계는 북쪽으로는 대륙붕단, 동쪽과 서쪽으로는 측면의 능선, 남쪽으로는 빙봉으로 설정했다(그림 9의 검은선). 이렇게 설정한 영역 내부에서 정점 사이의 거리를 반으로 나누어 각각의 정점이 대표하는 작은 영역을 설정했다. 아문젠해 폴리냐 동쪽의 Bear Ridge는 수심 300 m까지 용기해 있기 때문에 300 m보다 얕은 수심은 연안류를 따라 유입되는 용빙수의 영향을 받을 수 있다. 그러므로 연안류의 영향을 받지 않는 300 m보다 깊은 수심과 얕은 수심으로 두 수심 층을 나눴다. Nitsche et al. (2007)에서 제시한 아문젠해의 수심 정보를 이용해 앞서 설정한 영역의 내부에서 물의 부피를 계산했다. 이렇게 산출한 물의 부피에 관측정점에서 계산한 용빙수의 평균 혼합비를 곱해서 산출한 상층부와 심층부의 용빙수는 각각 8.9 km^3 , 22.3 km^3 였다. 상층부는 연안류로 인해 동쪽에서 만들어진 용빙수의 영향을 받을 수 있는데, 연안류는 서쪽으로 평균 0.03 ms^{-1} 의 속도로 이동한다는 보고(Nakayama et al., 2014)를 따라 표층을 따라 외해에서 아문젠해로 유입되는 용빙수는 VMW의 형태로 유입이 될 것이라고 가정했다. 이 가정을 통하면 아문젠해 폴리냐의 상층부에서 관측된 SMW는 모두 인접한 빙봉에서 만들어진 것이라고 할 수 있다. 따라서 상층부에 있는 SMW 8.9 km^3 는 인접한 빙봉에서 만들어져서 상층으로 용승한 것이라고 할 수 있다. 즉, 아문젠해에서 만들어진 용빙수 중 29 %는 용승하여 표층에 부족한 철을 보충하여 다음 여름에 사용할 수 있도록 하는 역할을 한다는 것을 시사한다.

또한, 아문젠해 내부에 존재하는 31.2 km^3 의 용빙수는 pWW가 다 형성된 이후에 유입된 양이다. pWW는 겨울동안 해빙의 형성과 강한 바람으로 인해 깊어진 혼합층으로 표층과 중층의 해수가 섞이면서 만들어진다. 이런 형성 원리에서 pWW는 해빙 농도가 최대가 되면 형성이 완료됐다고 가정했다. 2003-2018년 동안 해빙 농도의 평균은 6-8월에 최대값을 보인다(그림 10). 따라서, 현재 아문젠해에 존재하는 SMW는 4-7개월 동안 유입된 SMW가 누적된 결과이기 때문에 연간 SMW 유입량은 $53-94 \text{ Gt yr}^{-1}$ 로 추정될 수 있다. pWW 형성이 완료되는 시점이 불확실하기 때문에 추정치가 상대적으로 큰 범위를 보이지만 Jenkins et al. (2018)이 CTD 관측으로 추정한 $55 \pm 15 \text{ Gt yr}^{-1}$ 와 Rignot et al., (2013)에서 인공위성 데이터를 이용하여 $45 \pm 4 \text{ Gt yr}^{-1}$ 의 basal melting rate의 범위에 있다. 위 연구는 *frontiers in marine science* 저널에 'Identification of ventilated and submarine glacial meltwaters in the Amundsen Sea, Antarctica, using noble gases'라는 제목으로 게재되었다.

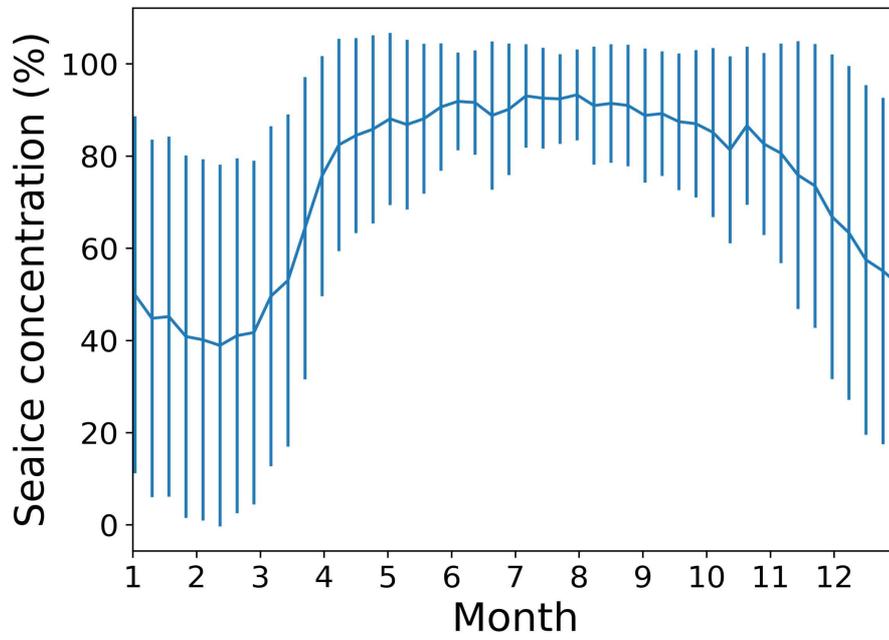


그림 10 2003-2018년간 해빙농도의 월별 평균값.



제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

연차	연구 목표	연구 내용	달성도
1차년도 (2020)	용빙수 정밀분석	<p>가) 극지연구소 불활성기체 질량분석기를 이용한 불활성기체 분석 -표준기체 포집 -표준기체 주입 펌프 부피보정 -표준기체 반복분석을 통한 분석정밀도 확보</p> <p>나) 부산대학교 사중극지질량분석기 기반 정밀 분석법 개발 -초저온기체트랩 도입</p> <p>다) 서남극 현장 조사(2020년 1~2월) -2018년 아문젠해 불활성기체 시료 확보</p>	100%
2차년도 (2021)	2018 용빙수 분포 정밀 추정	<p>가) 극지연구소 불활성기체 질량분석기를 이용한 불활성기체 분석 -질량분석기 이온소스 최적화 -노후화된 초저온 기체트랩 수리</p> <p>나) 동위원소 회석법을 적용한 해수의 불활성기체 분석 -초저온기체트랩을 이용한 Ne 분석정밀도 향상 -동위원소 회석법 적용을 위한 Ne, Ar, Kr 동위원소 기체 도입 -동위원소 혼합 스파이크 제작</p> <p>다) 용빙수 분포 정밀 추정 -OMPA를 이용한 아문젠해 용빙수 분포 정밀 추정 -$\delta 18O$ 방법과 비교를 통한 아문젠해 내부의 용빙수 체류시간 추정</p>	100%
3차년도 (2022)	용빙수의 시공간 변동성 파악	<p>가) 부산대학교 불활성기체 질량분석 시스템을 활용한 시료분석 -대기평형수를 이용한 분석 시스템 분석 정밀도 확보</p> <p>나) 극지연구소 불활성기체 분석 장비의 불활성기체 시료분석 정밀도 향상 및 시료분석 환경 개선 -질량분석기 멀티플라이어 교체</p> <p>다) OMPA를 이용한 용빙수 분포 정밀 추정 및 다른 화학추적자로 추정된 담수와 비교 연구 -OMPA와 composite tracer method 비교연구 -$\delta 18O$방법과 OMPA 비교연구</p>	100%

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1. 극지연구소의 질량분석기 이온소스와, 멀티플라이어의 교체, 초저온 기체트랩의 수리, 새로운 대기 표준기체 포집 및 주입량을 보정함으로써 불활성기체 분석 정밀도를 확보했음. 또한, 불활성기체 분석 프로토콜의 수정을 통해 분석 시간을 단축 시켰음. 이런 개선 사항을 통해 분석 환경을 최적화 시켰기 때문에 향후 불활성기체 분석을 양호한 조건 아래에서 진행할 수 있을 것으로 생각됨.
2. 부산대학교에 별도의 불활성기체 분석 시스템이 구축되었기 때문에 ^3He 을 제외한 나머지 불활성기체를 연구원이 주로 머무는 부산에서 분석 가능함.
3. ^3He 를 제외한 불활성기체를 선행적으로 부산대학교에서 분석한 뒤, ^3He 는 극지연구소에 방문하여 한꺼번에 분석 하면 연구소에서 분석하는 기체가 5종에서 He 한 종으로 줄어들어 분석에 소요되는 시간도 단축됨. 분석 시간의 단축으로 연구원의 연구소 체류 시간이 감소하기 때문에 분석에 소모되는 예산이 함께 줄어들어 효율적인 시료 분석이 이루어질 수 있을 것이라고 예상됨.
4. 불활성기체의 정밀 분석기술 개발은 남극해 외에도 전세계의 해양에서 해수의 혼합과 물리적인 현상에 대한 연구에 활용될 수 있음. 더 넓게는 해양 뿐만 아니라 지하수 등의 인접 학문에 활용이 가능함.



제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. Woods Hole Oceanographic Institution 에는 magnetic sector mass spectrometer와 quadrupole mass spectrometer를 모두 활용하여 불활성기체 5 종을 모두 측정하는 시스템을 자동화하여 운영 중에 있다.
2. 고가의 질량분석기와 초저온 기체 트랩 등 기존의 불활성기체 분석 시스템을 구축하는데 소요되는 비용을 감축하면서 대등한 분석 정밀도를 확보하고자하는 연구들이 진행되고 있음. 그 중 비교적 저가인 사중극자질량분석기를 활용하여 분석 장비 구비에 소요되는 비용을 줄이고자 함. 하지만 사중극자질량분석기는 magnetic sector mass spectrometer에 비해 분석 장비의 감도 변화나 분해능이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 사중극자질량분석기의 한계를 보완하기 위해 조성비를 알고 있는 스파이크를 시료와 혼합하여 동위원소 비를 측정하는 동위원소 희석법을 사용한다. 동위원소 희석법은 동위원소의 비를 측정하는데, 동위원소 비는 거의 동시에 측정을 하기 때문에 장비의 감도변화에 영향을 받지 않고 불활성기체의 양을 측정할 수 있다. 이 방법을 이용하여 상대적으로 적은 비용으로 불활성기체를 분석하는 시스템을 구축할 수 있다.
3. 용빙수의 혼합비를 계산하는 방법 중, 수온과 염분, 용존산소를 이용하는 composite tracer method가 있다. Jenkins et al. (2018)의 연구는 CT 방법을 이용하여 2000년부터 2016년까지 Dotson Ice Shelf 앞에서 생성되는 용빙수의 혼합비를 산출했다. 이전의 연구들에서도 같은 CT 방법이 사용되었지만, 이번 연구를 통해서 용빙수의 혼합비를 정밀히 계산하기 위해서는 처음 만들어진 winter water의 특성을 추정하는 것이 가장 중요하다는 사실을 제시했다. 저자는 처음 만들어진 winter water를 'pure' winter water로 정의하며 pWW의 수온, 염분, 용존산소의 특성값을 추정하는 방법을 제시했으며 이를 통해 OMPA에 사용된 pWW의 특성을 설정하여 보다 사실에 근접한 용빙수 분포를 추정할 수 있었다.
4. 극지방의 강수에서 $\delta^{18}\text{O}$ 관측값은 수증기가 강수와 증발을 반복하면서 적도부터 수송되는 과정에 동위원소 분별이 발생하여 해수(약 0 ‰)에 비해 매우 낮은 값을 가진다(약 -20 ~ -30 ‰). 반대로 겨울동안 해수가 얼어서 만들어지는 동안 무거운 동위원소가 우선적으로 빙결되는 과정으로 인해 해빙의 $\delta^{18}\text{O}$ 관측값은 상대적으로 높은 값을 가진다(약 2.1 ‰). 아문젠해의 해수는 mCDW가 유입하여 용빙수와 혼합되고, 겨울동안 해빙의 형성되는 과정을 통해 만들어진 결과물이라고 가정을 하면, $\delta^{18}\text{O}$ 관측값은 mCDW와 용빙수, 해빙용해수 세 가지 기원수의 혼합으로 인해 만들어진다고 가정한다(Randall-Goodwin et al., 2015). 이 때 $\delta^{18}\text{O}$ 관측값은 basal melting으로 유입된 용빙수와 직접 해양으로 떨어지는 강수, 표층을 따라 흘러 들어오는 담수를 구분하지 못하기 때문에 용빙수라는 명칭 대신에 meteoric water(MET)라고 정의한다. MET는 mCDW의 $\delta^{18}\text{O}$ 관측값을 감소시키는데 누적된 모든 담수를 의미하기 때문에 용빙수와는 다른 의미를 지니지만, OMPA로 계산한 용빙수의 분포와 비교함으로써 아문젠해에는 동쪽에서 만들어진 용빙수의 유입량이 상당할 것이라는 사실을 알 수 있었다.

제 7 장 참고문헌

Glueckauf, E., The composition of atmospheric air, in Compendium of Meteorology, pp. 3-10, Springer, 1951.

Guitton, J., F. Grand, L. Magat, M. D'eseigne, and A. Francina, Continuous flow isotope ratio mass spectrometry for the measurement of nanomole amounts of $^{13}\text{CO}_2$ by a reverse isotope dilution method, *Journal of mass spectrometry*, 37(1), 108-114, 2002.

Hamme, R. C., and S. R. Emerson, Measurement of dissolved neon by isotope dilution using a quadrupole mass spectrometer, *Marine chemistry*, 91 (1-4), 53-64, 2004.

Jenkins, A., D. Shoosmith, P. Dutrieux, S. Jacobs, T. W. Kim, S. H. Lee, H. K. Ha, and S. Stammerjohn, West antarctic ice sheet retreat in the amundsen sea driven by decadal oceanic variability, *Nature Geoscience*, 11(10), 733-738, 2018.

Kim, I., D. Hahm, T. S. Rhee, T. W. Kim, C. Kim, and S. Lee, The distribution of glacial meltwater in the amundsen sea, antarctica, revealed by dissolved helium and neon, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 121(3), 1654-1666, 2016.

Kulongoski, J., and D. Hilton, A quadrupole-based mass spectrometric system for the determination of noble gas abundances in fluids, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 3(6), 1, 2002.

Loose, B., P. Schlosser, W. Smethie, and S. Jacobs, An optimized estimate of glacial melt from the ross ice shelf using noble gases, stable isotopes, and cfc transient tracers, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 114(C8), 2009.

Lott, D. E., and W. J. Jenkins, An automated cryogenic charcoal trap system for helium isotope mass spectrometry, *Review Of Scientific Instruments*, 55(12), 1982-1988, 1984.

Lu, X., and S. R. Beaupr'e, Optimized volume determinations and uncertainties for accurate and precise manometry, *Radiocarbon*, 61(4), 1077-1089, doi:DOI:10.1017/RDC.2019.43, 2019.

Nakayama, Y., R. Timmermann, C. B. Rodehacke, M. Schröder, and H. H. Hellmer, Modeling the spreading of glacial meltwater from the amundsen and bellingshausen seas, *Geophysical Research Letters*, 41 (22), 7942-7949, 2014.

Nakayama, Y., D. Menemenlis, M. Schodlok, and E. Rignot, Amundsen and Bellingshausen seas simulation with optimized ocean, sea ice, and thermodynamic ice shelf model parameters, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122(8), 6180-6195, 2017.

Ozima, M., and F. A. Podosek, *Noble gas geochemistry*, Cambridge University Press, 2002.

Randall-Goodwin, E., M. Meredith, A. Jenkins, P. Yager, R. Sherrell, E. P. Abrahamson, R. Guerrero, X. Yuan, R. Mortlock, and K. Gavahan, Freshwater distributions and water mass structure in the Amundsen Sea polynya region, Antarctica, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 3, 2015.

Rignot, E., S. Jacobs, J. Mouginot, and B. Scheuchl, Ice-shelf melting around Antarctica, *Science*, 341(6143), 266-270, 2013.

Sano, Y., B. Marty, and P. Burnard, Noble gases in the atmosphere, in *The noble gases as geochemical tracers*, pp. 17-31, Springer, 2013.

Stanley, R. H. R., B. Baschek, D. E. Lott, and W. J. Jenkins, A new automated method for measuring noble gases and their isotopic ratios in water samples, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 10, 2009.

St-Laurent, P., P. Yager, R. Sherrell, S. Stammerjohn, and M. Dinniman, Pathways and supply of dissolved iron in the Amundsen Sea (Antarctica), *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122 (9), 7135-7162, 2017.

St-Laurent, P., P. Yager, R. Sherrell, H. Oliver, M. Dinniman, and S. Stammerjohn, Modeling the seasonal cycle of iron and carbon fluxes in the Amundsen Sea polynya, Antarctica, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124(3), 1544-1565, 2019.

Tomczak, M., and D. G. Large, Optimum multiparameter analysis of mixing in the thermocline of the eastern Indian Ocean, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 94(C11), 16,141-16,149, 1989.

Vogl, J., and W. Pritzkow, Isotope dilution mass spectrometry—a primary method of measurement and its role for CRM certification, *Mapan*, 25(3), 135-164, 2010.

뒷 면

주 의

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