

국제 심부빙하시추 네트워크를 활용한 대기-빙상 상호작용의 자연적·인위적 특성 규명

Investigating anthropogenic and natural characteristics of
atmosphere-ice sheet exchanges using the international deep
ice coring network



2026. 2. 27

한 국 해 양 과 학 기 술 원
부 설 극 지 연 구 소

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “국제 심부빙하시추 네트워크를 활용한 대기-빙상 상호작용의 자연적·인위적 특성 규명”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2026. 2. 27



연구책임자 : 한영철

참여연구원 : 허순도, 홍상범, 김옥선, 이강현,
신진화, 정혜진, 장채원, 이승미,
문장일, 김민경, 정지웅, 이원상,
이주한, 김주홍, 김대영, 전성준,
곽호제, 김홍귀, 김송이, 노석현,
한상우, 이아형, 이수빈, 이재석,
박채윤, 박하동, 이상희, 김민정,
황현영, 김소연, 최영민, 정은수,
김지선, 윤여은, 윤신영, 김준형,
김채연, 표주은, 김도현, 이한별,
김준형

위탁연구기관명 : 이화여대
서울대

위탁연구책임자 : 이정훈
안진호

보고서 초록

과제관리번호	PE25100	해당단계 연구기간	2020.1.1.-2025.12.31.	단계 구분	2단계 / 2단계
연구사업명	중 사 업 명	기관목적사업(2020년 이후)			
	세부사업명	기관고유사업			
연구과제명	중 과 제 명				
	세부(단위)과제명	국제심부빙하시추 네트워크를 활용한 대기-빙상 상호작용의 자연적·인위적 특성 규명			
연구책임자	한영철	해당단계 참여연구원수	총 : 42 명 내부 : 28 명 외부 : 14 명	해당단계 연구비	정부: 6,703,581천원 기업: 천원 계: 6,703,581천원
연구기관명 및 소속부서명	한국해양과학기술원 부설 극지 연구소 (빙하지권연구본부)		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 : 러시아, 미국, 인도, 뉴질랜드, 덴마크, 이태리, 노르웨이 상대국연구기관명 : AARI, 미네소타대학교, NCPOR, 빅토리아대, 코펜하겐대, 카포스카리대, NPI				
위탁연구	연구기관명 : 이화여대, 서울대 연구책임자 : 이정훈, 안진호				
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)				보고서 면수	257
· 심부빙하시추 국제공동 프로그램 참여 및 기술 개발 - 그린란드 EGRIP 및 남극 Oldest Ice 프로젝트(Vostok, Little Dome C) 참여를 위한 기반 구축 - 고해상도 빙하 분석을 위한 연속흐름분석법(CFA) 고도화 및 신규 프록시(미생물, 산불 기원 물질 등) 개발 · 로스-아문젠해 해안 빙하코어 기록 복원 (RAICA) - 서남극 스웨이즈 빙하 인근 Canisteo Peninsula 등에서 독자적 빙하 시추 및 시료 확보 - 남반구 기후 변동(SAM) 및 아문젠해 저기압(ASL) 변화에 따른 해빙·대기 순환 기록 복원 · 인류세 및 자연적 기후변화 특성 규명 - 북미 대형 산불, 핵실험 낙진(Pu), 납(Pb) 오염 등 인위적 요인과 화산 활동 등 자연적 요인의 지화학적 특성 규명					
색인어 (각 5개 이상)	한글	빙하시추, 해안빙하, 빙하질량수지, 인류세, 빙화학, 빙하미생물			
	영어	Ice Drilling, Coastal Ice Core, Glacier Mass Balance, Anthropocene, Glaciochemistry, Glacial Microbiolog			

요 약 문

I. 제 목

국제 심부빙하시추 네트워크를 활용한 대기-빙상 상호작용의 자연적·인위적 특성 규명

II. 연구개발의 목적 및 필요성

인위적 온실기체 배출 증가로 인한 기후 시스템의 교란은 극지 증폭을 통해 빙상 동역학과 해양 순환에 비선형적 변화를 유발하고 있으며, 이는 해수면 상승과 전 지구 기후 안정성에 중대한 영향을 미치고 있다. 빙하는 적설 당시의 대기 조성과 환경 성분을 보존하는 대표적 자연 기록체로서, 불안정동위원소·주요 이온·미량원소·유기산·미생물 유전체 등 다중 프록시 분석을 통해 고기후·고환경 기록을 정밀하게 복원할 수 있다. 이러한 자료는 자연적 기후 변동성과 인위적 영향 신호를 구분할 수 있는 핵심 근거를 제공한다. 현재까지 약 80만 년 규모의 기후 기록이 확보되었으나, 중기 플라이스토세 전환기 이전의 장주기 기후 변동 메커니즘과 탄소 순환 피드백을 규명하기 위해서는 100만 년을 초과하는 초장기 빙하 기록 확보가 필요하다. 또한 서남극 빙상의 가속화된 질량 손실과 해양 빙상 불안정성 가능성을 장기 자연 변동성과 연계해 해석하기 위해서는 고해상도 해안 빙하 기록 분석이 필수적이다. 따라서 본 연구는 국제 공동 심부빙하시추 프로그램 참여와 로스-아문젠해 연안 빙하코어 확보를 통해 장주기-단주기 기후 기록을 통합하고, 미래 해수면 상승과 기후 민감도 예측의 불확실성을 정량적으로 제약할 과학적 기반을 구축하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 국제공동 심부빙하시추 프로그램 참여 및 분석 체계 구축
- 남극 해안빙하코어(RAICA)를 통한 기후 시스템 상호작용 규명

IV. 연구개발결과

본 연구를 통해 국제 심부빙하시추 프로그램 참여 기반과 분석 체계를 구축했고, 남극 및 그린란드 빙하코어를 활용한 고해상도 기후·환경 기록 복원 성과를 도출했다. IPICS 산하 Oldest Ice 및 2k Array 연구 참여를 기반으로 심부빙하 탐사·분석 기술을 고도화했고, 연속흐름분석(CFA) 시스템과 미량기체·동위원소 분석 기법을 개선해 심부빙하시추의 정밀 분석 역량을 확보했다. 이를 통해 불안정동위원소, 주요 이온, 미량원소, 생물기원 황화합물 등 다중 프록시 자료를 통합적으로 해석할 수 있는 분

석 기반을 마련했다. 로스 - 아문젠해 연안 빙하코어(RAICA) 분석을 통해 해빙 변화, 해양생산성, 대기 순환 변동 간 상호작용 특성을 규명했다. 또한 남극 및 그린란드 빙하코어 기록을 비교 분석해 인류세 동안의 급격한 기후·환경 변화 신호를 복원했고, 화산 활동, 산불 기원 에어로졸, 인위적 금속·희토류·플루토늄 등 인위적 영향 지표의 추적 특성을 확인했다. 아울러 빙하 내 미생물 및 메타유전체 분석을 수행해 극지 생태계의 기후 반응 특성을 규명했고, 빙하 미생물을 기후 변화 감지 생물학적 지표로 활용할 수 있는 가능성을 제시했다. 이와 함께 빙하코어 기반 기후자료를 활용해 위성 관측 및 기후 재분석 자료의 검증에 적용 가능한 데이터 체계를 구축했다. 장주기 및 단주기 기후 변동 기록을 통합한 해석 틀을 제시함으로써 미래 해수면 상승과 기후 민감도 예측의 불확실성을 정량적으로 제약할 수 있는 과학적 근거를 마련했다.

V. 연구개발결과의 활용계획

극 지역 내륙 및 심부빙하 연구는 정밀 시추 기술과 고도 분석 역량, 안정적 물류 체계 및 전문 인력이 요구되는 대형 연구사업으로 국제공동 프로그램의 활용이 필수적이다. 본 연구를 통해 국제공동 심부빙하 프로젝트 참여 기반을 확보하고 RAICA를 중심으로 남극 해안 - 내륙 연계 연구 체계를 구축함으로써 향후 한국 주도의 심부빙하 시추 프로그램 추진을 위한 기술적·학술적 토대를 마련하였다. 또한 고도화된 연속 흐름분석(CFA) 시스템과 신규 프록시 분석 기술을 확보하여 빙하시료의 국내 독자 분석 기반을 구축하였으며, 빙하 미생물 및 메타유전체 분석을 통해 기후 변화에 따른 생태계 반응을 추적할 수 있는 생물학적 지표로의 활용 가능성을 확인하였다. 아울러 생산된 적설량 및 축적률 자료는 위성 관측 및 기후 재분석 자료 검증과 고기후·고환경 복원 연구의 정밀도 향상에 기여하며, 지구 환경변화 예측 및 관련 모델 고도화를 위한 기초 자료로 활용될 것으로 기대된다.

S U M M A R Y

(영 문 요 약 문)

I. Title

Investigating anthropogenic and natural characteristics of atmosphere-ice sheet exchanges using the international deep ice coring network

II. Purpose and Necessity of R&D

The rapid increase in anthropogenic greenhouse gas emissions has disrupted the climate system, driving nonlinear changes in ice-sheet dynamics and ocean circulation through polar amplification. These changes have significant implications for sea-level rise and the stability of the global climate system. Ice cores preserve the atmospheric composition and environmental constituents at the time of snowfall and serve as one of the most reliable natural archives of past climate. Multi-proxy analyses, including stable water isotopes, major ions, trace elements, organic acids, and microbial genomic signals, enable high-resolution reconstruction of paleoclimate and paleoenvironmental conditions. Such records provide essential evidence for distinguishing natural climate variability from anthropogenic influences. Although climate records spanning approximately 800,000 years have been obtained to date, extending ice-core records beyond one million years is necessary to better understand long-term climate mechanisms and carbon cycle feedbacks prior to the Mid-Pleistocene Transition. In addition, interpreting the accelerated mass loss of the West Antarctic Ice Sheet (WAIS) and the potential for marine ice sheet instability in the context of long-term natural variability requires high-resolution analyses of coastal ice-core records. This study aims to integrate long-term and short-term climate records through participation in international deep ice-core drilling programs and the acquisition of coastal ice cores from the Ross - Amundsen region. By combining these approaches, the project seeks to establish a scientific foundation for reducing uncertainties in future projections of sea-level rise and climate sensitivity.

III. Contents and Extent of R&D

- Participation in international deep ice-core drilling programs and development of advanced analytical systems
- Investigation of climate system interactions through Antarctic coastal ice cores

(RAICA)

IV. R&D Results

This study established a framework for participation in the international deep ice coring program and developed an integrated analytical system for high-resolution climate and environmental reconstruction from Antarctic and Greenland ice cores. Through engagement in the IPICS Oldest Ice and 2k Array initiatives, deep ice exploration and analytical techniques were advanced. Improvements to the Continuous Flow Analysis (CFA) system and trace gas and isotope measurement methods enhanced the precision of deep ice core analyses. These developments enabled integrated interpretation of multi-proxy records, including stable water isotopes, major ions, trace elements, and biogenic sulfur compounds. Analysis of the Ross - Amundsen coastal ice cores (RAICA) resolved interactions among sea-ice variability, marine productivity, and atmospheric circulation. Comparative analyses of Antarctic and Greenland records reconstructed rapid climate and environmental changes during the Anthropocene and identified accumulation patterns of volcanic signals, wildfire-derived aerosols, and anthropogenic inputs such as trace metals, rare earth elements, and plutonium. Microbial and metagenomic analyses further characterized ecosystem responses to climate variability and demonstrated the potential of glacial microorganisms as biological indicators. Ice core - derived climate records were also used to support validation of satellite observations and climate reanalysis products. By integrating long-term and short-term climate variability records, this study provides quantitative constraints on uncertainties in projections of future sea-level rise and climate sensitivity.

V. Application Plans of R&D Results

Deep ice core and inland Antarctic research require advanced drilling technology, high-precision analytical capacity, stable logistical systems, and specialized personnel, making international collaboration essential. This project established a foundation for participation in international deep ice core programs and developed an integrated coastal - inland research framework centered on RAICA, providing the technical and scientific basis for a future Korea-led deep ice drilling initiative. The project further advanced Continuous Flow Analysis (CFA) systems and new proxy techniques, enabling independent domestic analysis of future ice core samples. Microbial and metagenomic analyses demonstrated the potential of glacier microorganisms as biological indicators of ecosystem responses to climate change. In addition, accumulation and density data generated in this study can support validation of satellite observations and reanalysis datasets, contributing to high-resolution paleoclimate reconstruction and improved climate model development.

C O N T E N T S

Chapter 1 Introduction

- 1.1 Necessity of the ice core research
- 1.2 Objectives and scopes of the research

Chapter 2 Current R&D Status in Korea and Other Nations

- 2.1 Domestic status
- 2.2 International status

Chapter 3. Research activities and results

- 3.1 Participation in international deep ice-core drilling programs and development of advanced analytical systems
 - 3.1.1 Participation in the EGRIP deep ice core drilling camp
 - 3.1.2 Analysis of baseline data from the EGRIP shallow ice core
 - 3.1.3 Trace component analysis of EGRIP snow samples
 - 3.1.4 Baseline data analysis of the Vostok shallow ice core
 - 3.1.5 Trace component analysis of the Vostok shallow ice core
 - 3.1.6 Microbial investigations of the Vostok shallow ice core
 - 3.1.7 Trace element analysis of the NEEM ice core
 - 3.1.8 Development of analytical methods for deep ice cores
- 3.2 Investigation of climate system interactions through Antarctic coastal ice cores
 - 3.2.1 Trace element analysis of Ross coastal ice cores
 - 3.2.2 Development of analytical methods for organic acids in Ross coastal ice
 - 3.2.3 Climate reconstruction in Victoria Land
 - 3.2.4 Acquisition of new coastal ice cores from the Amundsen Sea and data analysis
 - 3.2.5 Mineral dust concentration analysis of the Amundsen coastal ice core
 - 3.2.6 Assessment of snow accumulation rates at coastal ice core sites
 - 3.2.7 Microbial community and genomic analysis of the Styx Glacier

Chapter 4. Achievement of Goals and External Contributions

Chapter 5. Plans for Utilization of Results

Chapter 6. Overseas Scientific Information Gathered in Research

Chapter 7. References

목 차

제 1 장 서론	1
1절 연구개발의 필요성	1
2절 연구 목표 및 범위	3
제 2 장 국내외 기술개발 현황	7
1절 국내 기술, 산업동향	8
2절 국외 기술, 산업동향	10
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	14
1절 IPICS산하 국제공동 빙하시추 프로그램 참여 및 개발	15
1. EGRIP 심부빙하 시추캠프 참여	15
2. EGRIP 천부빙하코어 기초자료 분석	22
3. EGRIP 눈 시료 미량성분 분석	26
4. Vostok 천부빙하 기초자료 분석	69
5. Vostok 천부빙하 미량성분 분석	72
6. Vostok 천부빙하 빙하미생물 연구	86
7. NEEM 빙하코어 미량원소 분석	91
8. 심부빙하 분석법 개발	96
2절 RAICA (Ross-Amundsen Ice Core Array) 프로젝트 수행	117
1. Ross 해안빙하코어 미량원소분석	117
2. Ross 해안빙하 유기산 분석법 개발	126
3. 빅토리아랜드 기후복원	132
4. Amundsen 해안빙하코어 신규 확보 및 기초자료 분석	156
5. Amundsen 해안빙하코어 광물성먼지 농도 분석	185
6. 해안 빙하 적설량 평가	221
7. Styx 빙하 미생물 균집, 유전체 분석	224
제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	243
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	250
제 6 장 연구개발 과정에서 수집한 해외과학 기술	253
제 7 장 참고문헌	255



제 1 장 서론



제 1 장 서론

1절. 연구개발의 필요성

최근 인위적 강제력(Anthropogenic forcing)에 따른 온실기체 배출 증가는 전 지구적 기후 시스템의 에너지 균형을 심각하게 교란하며 구조적 변화를 가속화하고 있다. 이러한 변화는 대기·해양 순환 및 빙상 동역학이 긴밀하게 결합된 극지역에서 가장 민감하고 뚜렷하게 나타나며, 이를 '극지 증폭(Polar Amplification)' 현상이라 한다. 극지역은 외부 강제력에 대해 단순 선형적인 반응을 보이는 것이 아니라, 해빙 면적 감소에 따른 알베도 피드백과 빙하 하부 용해에 따른 동적 불안정성 등 복잡한 비선형적 거동을 보이는 특성을 지닌다. 극지의 급격한 변동은 해수면 상승의 직접적인 원인이 될 뿐만 아니라, 전 지구적 열염순환(Thermohaline Circulation)의 약화를 초래하여 인류 사회의 기후 안전성을 위협한다. 따라서 극지역 기후·환경 변화의 장기적 특성과 최근 가속화된 변동 양상을 통합적으로 규명하는 것은 미래 기후 예측의 불확실성을 줄이기 위한 핵심 과학 과제이다.

빙하는 적설 당시의 대기 성분과 에어로졸, 해염, 화산재, 인위적 오염물질을 물리·화학적 변질 없이 층 구조로 보존하는 대표적인 자연 기록체이다. 심부 및 천부 빙하코어는 과거 대기 조성, 기온, 강설량, 해빙 면적, 화산 활동 및 인간 활동의 흔적을 시간 순으로 정밀하게 기록한다. 특히 물안정동위원소, 주요 이온, 미량원소는 물론 유기산 및 미생물 유전체(pDNA) 등 다중 프록시(Multi-proxy) 기반 접근은 자연적 기후 변동성과 인위적 영향 신호를 정량적으로 구분하는 데 필수적이며, 현대 기후 변화의 상대적 특이성을 평가하는 절대적 기준을 제공한다.

현재까지 확보된 2 km 이상의 심부 빙하코어를 통해 남극 약 80만 년, 그린란드 약 12만 년 규모의 고기후·고환경 기록이 복원되었다. 이는 빙기 - 간빙기 주기의 반복성, 대기 중 CO_2 농도의 장주기 변동, 급격한 기후 사건의 발생 특성을 이해하는 데 결정적 근거를 제공하였다. 그러나 약 120만 년 전 발생한 '중기 플라이스토세 전환기(Mid-Pleistocene Transition)' 이전의 장주기 기후 변동과 온실기체 - 기후 상호작용 메커니즘은 여전히 충분히 규명되지 않았다. 이를 해결하기 위해서는 기존 80만 년 기록을 초과하는 초장기 빙하 기록의 확보가 절실히 요구된다.

이러한 배경에서 IPICS(International Partnerships in Ice Core Sciences)는 약 150만 년 이상에 해당하는 'Oldest Ice' 확보를 차세대 핵심 과제로 제시하고 있다. 이는 장주기 기후 시스템의 임계 전환과 비선형 거동을 직접적으로 제약할 수 있는 관측 기반을 확보하는 것을 의미한다. 특히 장기 탄소 순환 피드백과 기후 민감도에 대한 불확실성을 줄이기 위해서는 100만 년을 초과하는 연속적 빙하 기록이 반드시 필요하다. 또한 마지막 간빙기 및 최근 2,000년의 고해상도 복원은 현재와 유사하거나 더 온난했던 기후 조건에서의 빙상 안정성과 해수면 변동 범위를 정량적으로 평가하는 데 중요한 지표가 된다.

초장기 빙하 기록 확보는 기술적으로 매우 도전적인 과제이다. Oldest Ice는 일반적으로 빙상 기저부 인근에 위치하며, 압밀과 층 변형, 열역학적 재결정 과정의 영향을 받았을 가능성이 높다. 따라서 안정적인 심부빙하시추 기술과 극저온·고압 환경에서의 장기 현장 운영 능력은 물론, 미세한 신호를 검출할 수 있는 고정밀 연속분석 체계(CFA)의 고도화가 동시에 확보되어

야 한다. 이러한 특성으로 인해 초장기 기록 확보는 국제 공동 연구 체계를 기반으로 수행될 수밖에 없으며, 국제 프로그램 참여는 선진 시추 기술 습득과 표준화된 분석 체계 확립을 위한 전략적 경로가 된다.

이러한 국제 연구 흐름은 제4차 남극연구활동진흥 기본계획(2022 - 2026)에서 제시한 남극 내륙 연구 본격화 및 국제협력 플랫폼 구축 전략과도 긴밀히 연계된다. 심부빙하코어 연구는 글로벌 과학 네트워크 내에서 국가적 연구 역량과 위상을 동시에 확보할 수 있는 분야이다. 우리나라는 장보고과학기지 설립 이후 북빅토리아랜드 빙하코어 연구프로그램(NVL 2k)을 독자적으로 수행하며 다수의 천부빙하코어를 확보하였고, 로스해 지역의 고해상도 기후·환경 복원 연구를 지속적으로 추진해 왔다. 이를 통해 해안빙하 기반 프록시 분석 역량과 현장 시추 경험을 축적하였으며, 남극 연안 지역 기후 변화에 대한 독자적 데이터 생산 능력을 확보하였다.

또한 최근 K-루트 탐사를 통해 남극 내륙 진출로와 물류 운송 역량을 확보함으로써, 향후 우리나라 주도의 국제 공동 심부빙하시추 프로그램을 추진할 수 있는 기초 인프라를 구축해 나가고 있다. 심부빙하시추는 정밀 탐사 기술과 고도의 물류 지원 시스템을 요구하는 고난도 분야로, 국제 공동 프로그램 참여는 국내 연구진이 단기간 내 기술적·학술적 역량을 도약적으로 강화할 수 있는 기회를 제공한다. 특히 본 연구진이 보유한 차세대 연속분석 시스템과 미생물 유전체 분석 역량은 글로벌 연구 협력에서 핵심적인 기여를 할 수 있다.

최근 관측에 따르면 서남극 빙상(WAIS)은 빠른 질량 손실을 경험하고 있으며, 이는 미래 해수면 상승 전망의 주요 불확실성 요인으로 작용한다. 특히 아문젠해 분지에서는 환남극 심층수(CDW)의 유입에 따른 빙저 용해가 가속화되고 있으며, Thwaites Glacier를 포함한 주요 빙류에서 접지선 후퇴가 빠르게 진행되고 있다. 이러한 변화는 해양 - 빙상 상호작용에 의해 증폭되는 '해양 빙상 불안정성(Marine Ice Sheet Instability)'의 가능성을 시사한다. 그러나 현재 WAIS 변화에 대한 이해는 단기적인 위성 관측 자료에 크게 의존하고 있어, 장기 자연 변동성과의 비교를 통해 현재 변화의 특이성을 평가하기에는 한계가 있다. 따라서 장주기 빙하 기록과 수십 년 단위의 고해상도 해안빙하 기록을 통합하여 현재의 빙상 가속화 현상을 장기 기후 진화의 맥락 속에서 해석하는 접근이 필요하다.

로스 - 아문젠해 연안 지역은 WAIS 동역학 변화가 집중적으로 나타나는 공간으로, 대기 및 해양 변화에 대한 민감도가 매우 높다. 해빙 변동과 적설량 변화 등은 해안 빙하에 고해상도로 기록되며, 미량원소·유기산·미생물 군집 분석은 대기 - 해양 - 빙상 상호작용을 정량적으로 복원하는 데 결정적인 정보를 제공한다. 해안 - 내륙 기록의 통합 분석은 남극 기후 변화의 공간적 이질성과 연결 구조를 이해하는 데 핵심적인 역할을 수행한다.

본 연구는 두 개의 상호보완적 축을 중심으로 구성된다. 첫째, IPICS 산하 국제 공동 빙하시추 프로그램 참여를 통해 EGRIP, Vostok, NEEM 등 심부 및 천부빙하 자료의 정밀 분석을 수행하여 기후 복원 역량을 강화한다. 둘째, RAICA(Ross - Amundsen Ice Core Array) 프로젝트를 통해 서남극 해안빙하코어를 신규 확보하고, 다성분 프록시 분석을 수행함으로써 WAIS 동역학 변화의 기후적 배경을 규명한다. 이와 같은 장주기 - 단주기 통합 접근은 중기 플라이스토세 전환기와 같은 과거 기후 임계 전환 이해와 현재 진행 중인 빙상 가속화 현상 해석을 하나의 연속적 시스템으로 연결한다. 궁극적으로 본 연구는 지구 기후 시스템의 장기 진화와 미래 해수면 상승 전망의 불확실성을 동시에 제약하는 과학적 기반을 구축하고자 한다.

2절 연구 목표 및 범위

1. 연구개발 목표

○ 국제공동 심부빙하시추 프로그램 참여 및 분석 체계 구축

IPICS(International Partnerships in Ice Core Sciences) 산하 국제공동 심부빙하시추 프로그램인 EGRIP(Greenland) 및 Vostok - Ridge B Oldest Ice(Antarctica) 프로젝트에 주도적으로 참여한다. 이를 통해 선진 시추 운영 노하우를 습득하고, 확보된 심부빙하 시료의 다중프록시(Multi-proxy) 정밀 분석을 통해 수십만 년에 이르는 초장기 기후·환경 변동 기록을 복원한다. 특히 과거의 장주기 기후 변화와 최근 인위적 기후 변동 간의 연계 메커니즘을 규명하는 데 중점을 둔다.

○ 남극 해안빙하코어(RAICA)를 통한 기후 시스템 상호작용 규명

남극 로스 - 아문젠해(Ross-Amundsen Seas) 연안에서 확보된 빙하코어의 고해상도 분석을 수행하여 자연적 변동성과 인위적 오염 신호를 정량적으로 분리한다. 이를 통해 극지역 기후 변화의 시공간적 구조를 파악하고, 대기-해양-빙하 간의 상호작용 및 장·단주기 기후 모드의 연계 메커니즘을 규명함으로써 미래 기후 변화 예측의 정밀도를 제고한다.

2. 연구 개발 내용 및 범위

가. IPICS산하 국제공동 빙하시추 프로그램 참여 및 개발

본 연구는 세계 최고 수준의 빙하시추 커뮤니티인 IPICS와의 협력을 통해 심부 빙하 시료를 확보하고, 국내외 분석 인프라를 통합하여 고정밀 분석 체계를 구축한다.

(1) EastGRIP 심부빙하 시추캠프 참여 및 북극 기후·환경 변화 기록 복원

○ 현장 시추 및 운영 체계 습득

- 그린란드 EGRIP(The East Greenland Ice-core Project) 캠프에 직접 참여하여 2,500m 이상의 심부 시추 현장 운영 기술과 표준화된 시료 처리 공정을 습득했다.

○ 고해상도 표층 눈 시료 연구

- 2023년 하계 시즌 중 2.5m 깊이의 주상 눈 시료를 5cm 간격으로 정밀 채취하여 최근 5개년(2018 - 2023)의 초고해상도 환경 기록을 확보하였다. 이를 2017년 시료와 비교 분석하여 계절 단위의 대기 환경 변동성을 추적한다.

○ 고해상도 편 코어 시료 연구

- 2022년 확보한 105m 깊이의 천부 시료를 바탕으로 시료의 물리적 특성(직경, 밀도, 육안 관찰 등)을 체계화한 로그북을 작성하였다. 10 - 20m 구간의 물안정동위원소 ($\delta^{18}\text{O}$, δD)와 주요 이온 분석을 통해 과거 수십 년간의 북극 기온 및 강설량 변화를 복원하고, 철(Fe) 동위원소 및 희토류 원소 분석을 병행하여 자연적 배경 농도와 인위적 오염원(중금속 등)의 기여도를 정량적으로 구분한다.

(2) Ridge B/Vostok Oldest Ice 프로젝트 참여 및 남극 빙하 시료 분석

○ 남극 심부빙하 고해상도 복원

- Vostok 천부빙하코어(18 - 30m 구간, 서기 1287 - 1617년)를 대상으로 고해상도 분석을 수행하여 소빙하기(LIA) 전후의 대기 순환 변화를 복원하였다.

○ 먼지 기원지 추적 및 대기 순환 해석

- FlowCam과 SEM-EDX를 활용한 단일 입자 분석을 통해 석영, 고령석 등 광물 조성을 확인하였으며, δCe 및 CIA 지수를 산출하여 먼지 기원지가 남아메리카에서 호주로 전환되는 양상을 포착하였다. 이는 남반구 편서풍(SWW)의 위도 이동이 남극 고위도 먼지 순환에 미치는 영향을 시사한다.

○ 화산 활동 및 생물지화학 분석

- 1458/59년 층의 화산 유리 분석을 통해 특정 화산(Kuwaie, Reclus)의 분화 가능성을 제시하였으며, nssSO_4^{2-} , NH_4^+ 분석을 통해 남극해 생물학적 생산력 변화와 대기 수송 경로 간의 상관관계를 규명하였다.

(3) NEEM 빙하코어 미량원소 및 방사성 핵종 분석

○ 지각 먼지 및 인위적 오염 추적

- 북서 그린란드 NEEM 빙하코어를 활용하여 1700년대 이후의 희토류 원소 패턴 변화를 분석하고, 납(Pb) 안정동위원소비를 통해 산업화에 따른 대기 오염 물질의 유입 시기 및 경로를 특정하였다.

○ 핵실험 기원 물질 모니터링

- 1940 - 1980년대 핵실험으로 발생한 ^{239}Pu 기록을 복원하여, 인위적 방사성 물질이 극지로 장거리 수송되는 물리적 메커니즘을 분석하였다.

(4) 심부빙하 분석 기술 개발

○ 연속분석 시스템(CFA) 구축

- 전처리부터 데이터 검출까지 통합된 CFA(Continuous Flow Analysis) 플랫폼을 고도화하였다. 특히 Picarro CWS와 결합한 물안정동위원소 연속 측정, H_2O_2 및 NH_4^+ 형광 검출

시스템의 신호대잡음비(S/N) 개선을 통해 분석의 정밀도를 세계적 수준으로 끌어올렸다.

○ Ice Radar 지상 탐사

- Canisteo Peninsula Ice Rise 일대에서 약 270km의 레이더 측선을 확보하였다. 빙하 내부 층서와 하부 지형을 영상화함으로써 빙하 유동 모델링의 기초 데이터를 제공하고, 향후 심부 시추 최적지를 선정하기 위한 과학적 근거를 마련하였다.

나. RAICA (Ross-Amundsen Ice Core Array) 프로젝트 수행

서남극 빙상의 동역학적 변화를 이해하기 위해 로스해와 아문젠해 연안의 빙하코어 네트워크를 구축하고 기후 환경 기록을 통합 해석한다.

(1) Ross 해안빙하코어 환경 변동성 해석

○ 해안 기후 레코드 복원

- 로스해 연안(Styx Glacier 등) 빙하코어의 고해상도 화학 성분 분석을 통해 과거 수백 년간의 해빙(Sea Ice) 변동 및 기온 변화 기록 복원.

○ 관측-프록시 비교 검증

- 장보고과학기지 인근의 지상 대기 관측 데이터와 빙하코어 프록시 간의 상관성 분석을 통해 로스해 지역 기후 변화의 고유 특성 규명 및 대기 순환 모델 검증.

(2) Amundsen 해안빙하코어 신규 확보 및 해양 상호작용 연구

○ 아문젠해 연안 시료 확보

- 빙상 유실이 급격한 아문젠해 접경 지역에서 신규 빙하 시료를 채취하고 지각 먼지, 해양 기원 성분(MSA 등)의 시공간적 변동 추적.

○ 기후 모드 연계성 분석

- 남반구 편서풍(SWW) 및 아문젠 저기압(ASL)의 변동성을 복원하고, ENSO 및 SAM 등 저위도-고위도 간 기후 원격상관(Teleconnection) 메커니즘 규명.

(3) 빙하 미생물 군집 및 환경 유전체(pDNA) 분석

○ 극한 미생물 배양 및 분석

- Styx 및 Vostok 시료에서 확보된 난배양성 미생물을 대상으로 고해상도 차세대 염기서열 분석(NGS)을 수행하여 과거 기후 환경에 따른 세균 군집의 천이 과정 분석.

○ 신규 기후 프록시 탐색

- 빙하 내부의 고환경 유전체(pDNA) 정보를 복원하고, 미생물 군집 구조 변화와 물리·화학적 기후 지표 간의 연관성 분석을 통한 생물학적 기후 지표(Biological Proxy) 활용 기반 마련.



제 2 장 국내외 기술개발 현황



제 2 장 국내외 기술개발 현황

1절 국내 기술, 산업동향

1. 천부빙하시추

- 남극 북빅토리아랜드 및 로스해 연안을 중심으로 천부빙하코어 시추와 이를 활용한 기후·환경 연구가 단계적으로 수행되어 왔다. 남극 북빅토리아랜드 지역에서는 GV7(2013 - 2014 시즌, 약 80 m), Styx 빙하(2014 - 2015 시즌, 약 210 m), Hercules Neve(HN; 2015 - 2016 시즌, 약 80 m), Tourmaline Plateau(TP; 2018 - 2019 시즌, 약 65 m) 등 다수의 지점에서 천부빙하코어를 성공적으로 시추하였다. 이들 시추는 로스해 해안과 빅토리아랜드 내륙을 연계하는 공간적 분포를 갖추고 있으며, 남극 해안 - 내륙 간 기후·환경 변동 특성을 비교·분석할 수 있는 기초 자료를 제공하고 있다.
- 이와 같은 천부빙하시추 성과는 비교적 짧은 시간 규모에서의 기후 변화와 강설 특성, 해빙 변동, 대기 오염 신호를 고해상도로 복원하는 데 활용되고 있으며, 향후 해안빙하 및 심부빙하 연구로 확장하기 위한 기술적·운영적 기반을 축적하는 데 중요한 역할을 해왔다.

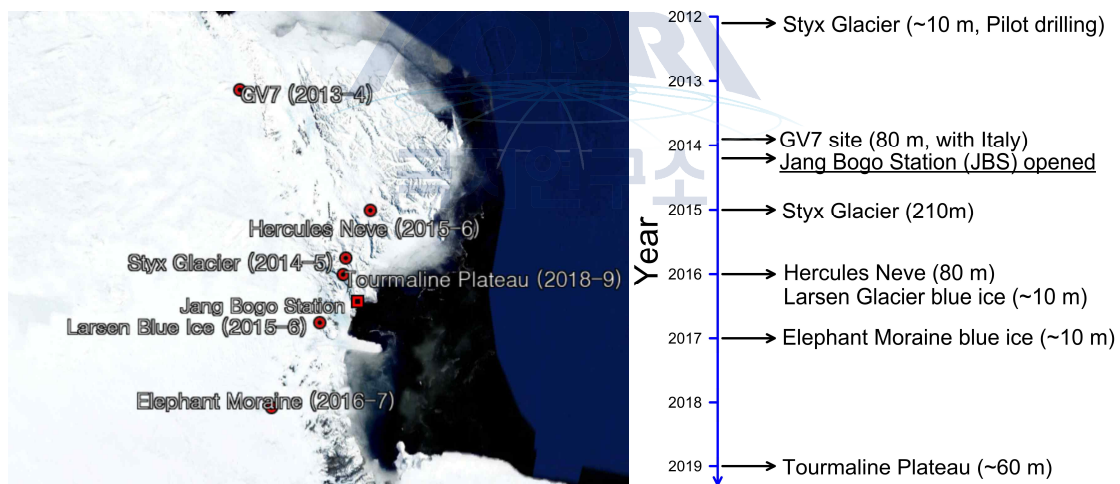


그림 2.1.1 로스해 해안 및 빅토리아랜드 천부빙하시추 지점

2. 심부빙하 연구

- 국내 연구진은 국제 공동 심부빙하시추 프로그램에 참여하여 심부빙하코어 시료를 확보하고, 이를 활용한 고기후 및 환경 연구를 수행해 왔다. 그린란드 NEEM 심부빙하시추 프로그램에 참여하여 심부빙하코어 시료를 확보하였으며, 국제 공동연구를 통해 남극 EPICA Dome C 심부빙하코어 시료를 활용한 미량원소 및 동위원소 연구를 수행하였다.
- 초기 Vostok 심부빙하코어 시료(약 65,000 - 240,000년 전)에 대한 미량원소 분석 연구를 수행하여(Hong et al., GRL, 2003), 과거 빙하기 - 간빙기 동안의 대기 화학 조성 변화를 규명하였다. 더 나아가 약 4,600 - 410,000년 기간에 해당하는 네 번의 빙하기 주기를 포괄하는

미량원소 연구를 국제 공동으로 수행함으로써, 장주기 기후 변화와 대기 순환 변화에 대한 이해를 확장하였다 (Gabielli et al., EPSL, 2005). 이러한 연구 성과는 심부빙하코어 분석을 통해 장기간의 기후·환경 변동을 정량적으로 해석할 수 있음을 보여주는 사례로 평가된다.

3. 빙하코어의 고해상도 분석 연구

- 국내에서는 최고 수준의 극미량 원소 분석 역량을 확보하여 대기 - 빙상 상호작용을 규명하기 위한 빙하코어 고해상도 분석 연구를 수행해 왔다. 물안정동위원소, 이온 성분, 미량원소 및 이들의 동위원소 분석 기술을 활용하여 빙하코어에 기록된 기후·환경 변화를 정밀하게 복원하는 연구가 이루어졌다.
- 천부빙하코어의 밀도, 전기전도도, 이온 분석 자료와 물안정동위원소의 계절적 변동성을 종합적으로 활용하여 연대 측정(layer counting)을 수행하고, 이를 기반으로 남극 천부빙하코어의 기온과 강설량 변화를 복원하였다. 또한 공동감쇠분광법(Cavity Ring-Down Spectroscopy)을 이용한 물의 $\delta^{17}\text{O}$ 분석법을 개발하여 빙하코어 시료 분석에 적용함으로써, 강설 기온과 수문 순환 변화에 대한 추가적인 정보를 확보하였다.
- 해염 입자의 주성분인 NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 등의 무기 이온과 화산활동의 영향을 받는 할로겐(HCl , HBr) 및 황 화합물(SO_2 , H_2S) 계열 이온 성분을 분석하여, 빙하코어에 기록된 해양 기원 물질 유입 특성, 해빙 변화 기록, 화산활동 신호를 복원하고 이들이 기후·환경 변화에 미친 영향을 규명하였다.
- 동남극 지역에서 시추한 주상 눈 시료를 대상으로 백금(Pt), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 등의 백금족 원소와 비소(As), 몰리브덴(Mo), 안티모니(Sb), 탈륨(Tl) 등의 농도 변화를 복원하여, 지난 약 50년간 인간 활동에 의한 대기 중 미량원소 오염 양상을 확인하였다. 이를 통해 남반구 국가들의 대기오염 저감 정책의 효율성을 평가할 수 있는 과학적 근거를 제시하였다 (Soyol-Erdene et al., 2011; Hong et al., 2012).
- 또한 남극 강설 시료에서 플루토늄(Pu)을 분석하여 1950년대 이후 대기 핵실험 기록과의 상관관계를 복원함으로써, 전 지구적 인위적 신호가 극지 환경에 기록되는 특성을 규명하였다(Hwang et al., 2019).
- 빙하코어 시료의 고해상도 분석을 위해 전처리 효율을 향상시키는 용융장치(melting system)를 개발하고, 이를 빙하코어의 연속적 화학 분석에 적용하였다(Hong et al., 2018). 아울러 빙하코어 시료의 오염 제거 전처리 방법을 개선하고, 그린란드 NEEM 심부빙하코어에서 납(Pb) 안정동위원소를 정밀 분석하기 위한 새로운 분석법을 개발하여 장거리 대기 수송과 오염 기원지 추적 연구의 정확도를 향상시켰다(Han et al., 2015; 2018).
- 빙설 시료 내 광물성 먼지의 입자 크기와 분포를 정밀하게 측정하는 분석법을 개발하였으며(Kang et al., 2014), 이를 그린란드 NEEM 주상 눈 시료에 적용하여 광물성 먼지와 납 안정동위원소의 계절적 변동 특성을 규명하였다(Kang et al., 2015; Kang et al., 2017). 최근에는 그린란드 빙설 시료에서 북아메리카 지역에서 발생한 대형 산불 기원의 부산물을 검출하여, 대형 산불과 기후변화 간의 상호작용 및 향후 기후변화 영향에 대한 연구로 확장하였다(Kang et al., 2021).

2절 국외 기술, 산업동향

IPICS는 향후 빙하코어 연구 주요 목적을 6개의 백서(white paper)로 정리하였다.

1. **The oldest ice core:** A 1.5 million year record of climate and greenhouse gases from Antarctica (a time period where Earth's climate shifted from 40,000-year to 100,000-year cycles). This is the most recent version (updated in 2020).
2. **History and Dynamics of the Last Interglacial Period from Ice Cores:** A comprehensive record of environmental change during the last interglacial period.
3. **Terminations and seesaws:** An ice-core contribution to understanding orbital and millennial scale climate change.
4. **The IPICS 2k Array:** A network of ice-core climate and climate forcing records for the last two millennia.
5. **Ice coring for ice dynamics:** The role of ice-core sciences in the understanding of past and present ice flow (added March 2021).
6. Another critical element of IPICS is the development of **advanced ice-core drilling technology**. The technical white paper "Ice Core Drilling Technical Challenges" addresses this.

○ 심부빙하코어시추는 1960년대부터 북극 그린란드, 남극 대륙에서 빙하코어연구 선진국들이 주도. 현재까지 1,000 m 이상급의 시추를 성공한 나라는 미국, 러시아, 덴마크, 프랑스, 이태리, 영국, 일본, 호주 등 9개국에 불과하다.

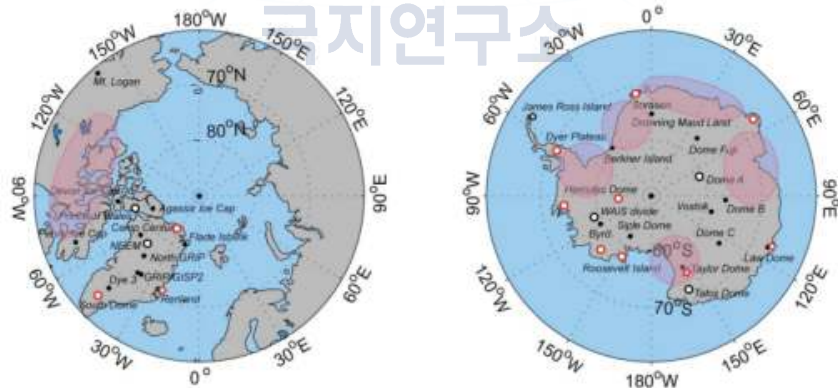


그림 2.2.1 주요 심부빙하시추 지점(Jouzel et al., 2013)

○ 그린란드 심부빙하코어시추

- Camp Century Bed Rock 시추 : 1963~1966년 동안 미국과 덴마크가 공동으로 Camp Century에서 thermal drill을 사용하여 1,390 m 깊이의 최초의 심부빙하코어를 시추하였다.
- Dye-3 심부빙하코어 시추 : 1979~1981년 동안 미국, 덴마크, 스위스가 공동으로 덴마크가 개발한 ISTUK 시추기를 활용하여 2,040 m까지 시추하였다.
- GISP2, GRIP : 미국(GISP2; 1989~1993)과 덴마크 주도의 유럽(GRIP; 1990~1992)이 같은 장소에서 두 개의 쌍둥이 코어를 시추한 프로그램으로 약 3,000m 깊이의 빙하코어 시추했

다.

- NGRIP : 2003년까지 다수의 국가가 참여한 국제공동프로그램으로 3,085 m 깊이의 빙하 코어를 시추하여 과거 123,000년 동안의 고기후가 복원되었다.
- NEEM : 2007~2012년 동안 14개국이 참여한 국제 공동 프로그램으로 대한민국이 최초로 참여한 심부빙하시추 프로그램임. 1명의 시추기술자와 2명의 연구원이 파견되었으며 2,537 m 깊이의 빙하코어를 시추하여 과거 115,000년 동안의 고기후가 복원되었다.

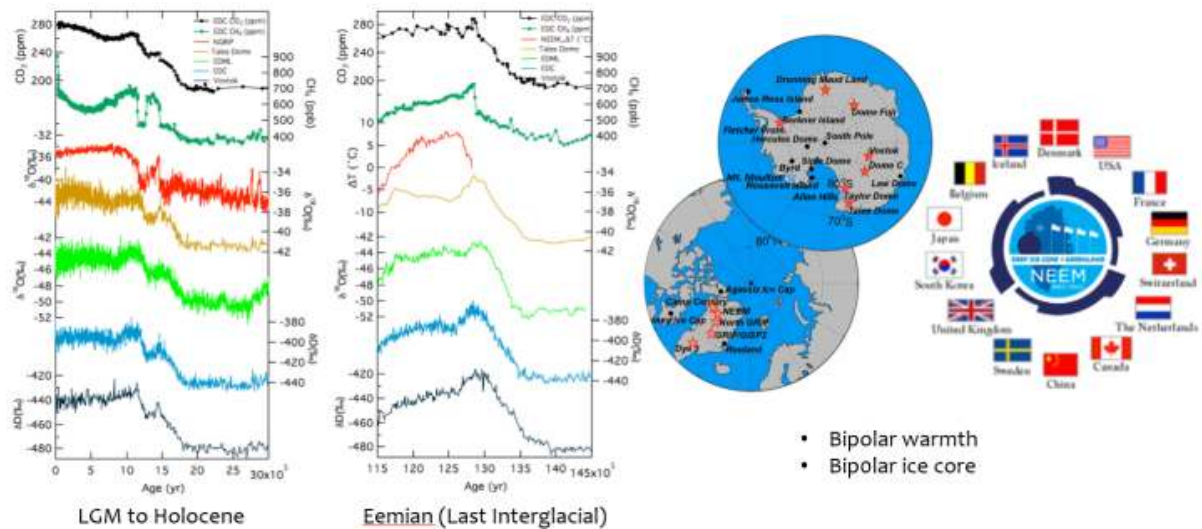


그림 2.2.2 북극 지역 빙하에서 얻을 수 있는 가장 오래된 기록을 얻기위한 NEEM 프로젝트와 같은 시기의 남극 빙하코어 기록 비교.

- EGRIP : 2015년부터 그린란드 북동부에서 수행되고 있는 국제 공동 심부빙하코어 시추 프로그램으로써, Covid-19로 인해 잠시 중단되었으나 2022년 시추를 재개하였고, 2023년 7월 최종적으로 2,670m 깊이의 기반암 시추에 성공하며 시료 확보를 완료하였다. 최심부 12만 년으로 추정된다.
- 지난 50여년 동안 그린란드의 심부빙하코어를 통해 Dansgaard-Oeschager 기후 이벤트, Younger Dryas 등 과거 128,500년까지의 북반구 기후·환경변화 기록이 복원되었다.

○ 남극 심부빙하시추

- Byrd: 1966년 미국의 Byrd 기지에서 2,164m 깊이의 남극 최초 심부빙하코어를 시추하였다.
- Vostok: 1970년 구 소련의 연구팀에 의해 러시아 Vostok 기지에서 심부빙하코어 시추가 시작되었으나 시추 기술상의 문제로 1996년까지 총 5회에 걸쳐 3,350m 깊이의 남극 최장 심부빙하코어를 시추하여 과거 420,000년까지의 기후·환경변화기록을 복원하였다.
- EPICA Dome C: 1997~2005년 동안 프랑스와 이탈리아가 주도하여 3,270m 깊이의 심부빙하코어를 시추하였으며, 과거 820,000년의 기후·환경변화 기록을 복원하여 현재까지 가장 오래된 빙하코어 기록을 제시하였다.
- Dome Fuji: 일본의 NIPR에 의해 1995~2006년 동안 3,035m 깊이의 심부빙하코어시추가

진행되었으며, 과거 720,000년의 기후·환경변화 기록을 복원하였다.

- Dome A: 중국의 연구팀에 의해 지난 2004/5 시즌부터 동남극 최고봉인 Dome Argus 주변에 Kunlun 기지를 건설하고 심부빙하코어 시추가 진행되고 있다.
- WAIS Divide : 2006~2011년 동안 미국 남극 프로그램 (USAP: United States Antarctic Program)에 의해 서남극 빙상 (West Antarctic Ice Sheet)에서 3,405m 깊이의 심부빙하코어를 시추하여 과거 62,000년 동안의 기후·환경변화를 고해상도로 복원하였다.
- Law Dome, Siple Dome, Talos Dome 등 1,000m 급의 다양한 심부빙하코어시추 프로그램이 진행되었다.

○ Oldest Ice 빙하시추

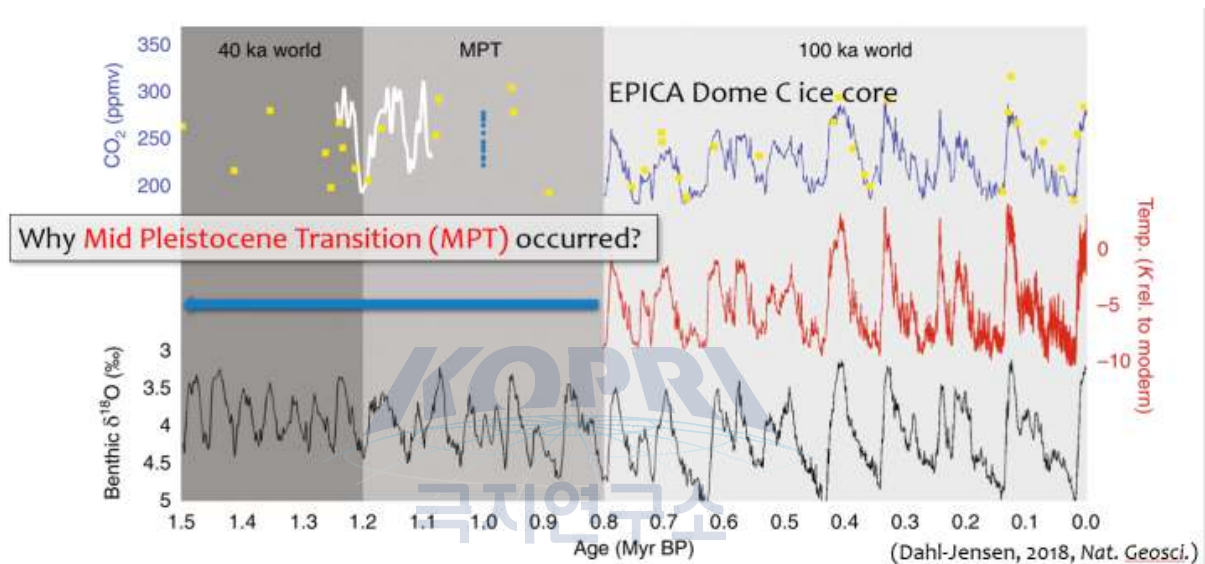


그림 2.2.3 Oldest Ice 프로젝트의 주요 연구 목표

- 유럽 10개국 연합으로 Beyond EPICA-Oldest Ice (BE-OI) 프로젝트를 돔 C에서 약 40 km 떨어진 Little Dome C 지역에서 수행 중이다(Patch B). Covid-19로 2020/21 하계 활동이 취소되어 모든 계획을 1년씩 지연하였다. 2024/25 시즌 최종적으로 기반암(Bedrock) 도달 및 시추에 성공하였다. 이를 통해 120만 년을 상회하는 초장기 빙하 시료를 확보하는 획기적인 성과를 거두었으며, 이는 지구 기후 주기가 변화한 중기 플라이스토세 전환기(MPT)의 온실가스-기후 상호작용 메커니즘을 규명하는 데 결정적 전기를 마련할 것으로 기대된다. 최심부 빙하 정보를 빠르게 획득하고자 Rapid-access drilling system들(RADIX, RAID2, SUBGLACIOR)을 개발 및 시운영 하고 있다. RADIX (UBERN, Switzerland) 드릴은 2020년 1월 245.7 m 깊이까지 시추하였다.
- 호주는 Little Dome C의 BE-OI 시추지 인근(Patch A)에서 'Million Year Ice Core' 프로젝트 진행 중이다. 초기에 Covid-19로 어려움을 겪었으나, 최근 새로운 시추 지점에서 시추를 시작하여, 향후 5년에 걸쳐 시추 계획이다.
- 미국은 'Center for Oldest Ice Exploration (COLDEX)' 프로젝트를 통해 150만 년 이상의 연속적인 빙하 기록과 최대 500만 년에 이르는 비연속적인 블루아이스 기록 복원을 목표로 하고 있음. 현재 남극점과 Dome A 사이의 심부빙하 시추 후보지 탐색 시도하고 있다.

- 일본은 Beyond-EPICA 컨소시엄과 공동으로 Dome F 인근에서 Oldest Ice 시추지 탐사를 진행하여 2022/23에 시추 거점 구축을 완료. 2024/25 시즌에 500m 이상 시추 진행 중이다.
- 러시아는 VOICE(Vostok Oldest Ice Challenge)프로젝트 일환으로, 기존 Vostok 시추공을 통하여 5G-5 시추 시도. Ridge B 지역에서 1.2 Ma 이상의 빙하시추 계획을 추진하고 있다.

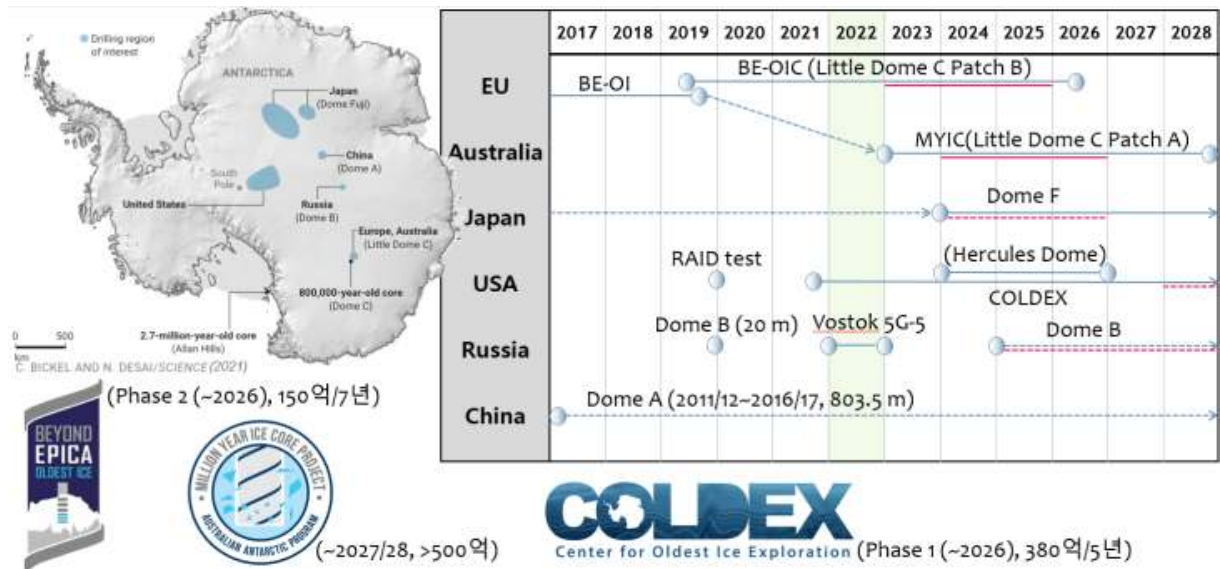


그림 2.2.4 국가별 남극 심부빙하 시추 추진현황

○ 과거 간빙기 서남극 변화에 대한 최근 연구

- 홀로세보다 더욱 온난했던 것으로 추정되는 지난 간빙기 동안 서남극 빙상의 면적과 고도에 관한 대형 프로젝트가 영국 캠프리지 대학 주도로 진행되었다. The Warm Climate Stability of West Antarctic ice sheet in the last Interglacial (WACSWAIN) 프로젝트를 통해 서남극 빙상의 안정성과 과거 기후 변화에 대한 이해 노력으로 수행되고 있다.
- 이 프로젝트는 마지막 간빙기(약 115,000~130,000년 전) 동안 서남극 빙상의 변화를 연구하기 위해 기획되었다. 2018-2019년 시즌 Skytrain Ice Rise에서 651m 깊이의 빙하 코어를 성공적으로 채취하였고, 2020년 초에는 Sherman Island에서 323m 깊이까지 시추했다.

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과



제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

1절 IPICS산하 국제공동 빙하시추 프로그램 참여 및 개발

1. EGRIP 심부빙하 시추캠프 참여

가. 프로젝트 개요

East Greenland ice-core project(이하 EastGRIP)는 북동 그린란드 빙류 (NEGIS; Northeast Greenland Ice Stream)에서 2,550m 길이의 심부 빙하를 시추하는 국제 프로젝트이다. 이 깊이는 빙상의 표면에서 빙상의 가장 아래부분인 기반암까지의 깊이로 얼음의 나이는 120,000년 이상으로 추정된다. 이 지역은 1년에 50m이상 아주 빠르게 움직이는 빙류 (ice stream)에서 진행되는 프로젝트이다.

이번이 그린란드에서 일곱 번째 심부 빙하 시추 프로젝트이다. 보통은 돔 (Dome)에서 시추하나 빙하가 빨리 움직이는 곳에서 빙하를 시추하는 것은 이번이 처음이다.

본 프로젝트는 덴마크의 주도로 14개국이 공동으로 진행되었다. 500만 DKK 이상을 기부하는 국가는 이 프로젝트의 주요 파트너로 간주되며 캐나다, 중국, 덴마크, 프랑스, 독일, 일본, 노르웨이, 한국, 스위스 및 미국이 이에 해당한다. 이탈리아, 스웨덴, 아이슬란드는 소규모 파트너로 참여하고 있다.

2016년 7월 21일 첫 시추를 시작으로 2020년에 종료 예정이었으나 COVID-19로 2020년 2021년 두 차례 중단되었다가 2022년 시추를 재개하여 2023년에 Bedrock까지 시추하는 것이 목표이다. 2024년에는 Bed rock부분에서 replicate시추를 진행 후 본 프로젝트를 최종적으로 종료한다.

본 캠프는 그린란드의 여름에만 운영하는 임시 캠프로 일반적으로 매년 4월에 시작하여 8월에 캠프를 종료한다. 이번 시즌은 다른 시즌과 다르게 심부 빙하 시추에만 초점을 맞추어 캠프를 아주 간단하게 운영했다. 본 프로젝트는 2024년 여름에 종료한다. 이후 다시 GRIP으로 넘어가 Bed rock 근처에서 추가 시추할 예정이다.

나. 시추 목표

그린란드는 지구에서 두번째로 큰 빙상 (ice sheet)이다. 그린란드 대륙의 80%가 빙상으로 덮여 있다. 지난 20년 동안 얼음 표면의 융해 및 바다로의 빙하 배출 증가로 그린란드 빙상의 크기가 줄어 들고 있다. 빙하는 빙하 자체의 압력, 지구 중력, 지형 등의 영향으로 높은 곳에서 낮은 곳으로 이동하는데

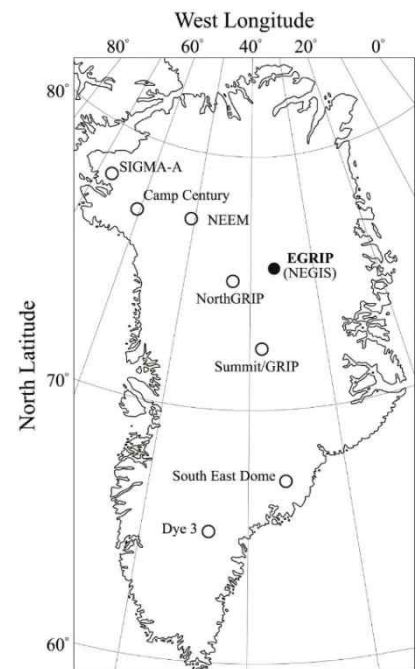


그림 3.1.1 EGRIP 캠프 위치



그림 3.1.2 EGRIP 마크.

빙하는 일반적으로 그린란드 내륙에서 해안을 따라 흐른다. 그린란드 빙하 손실의 주요 원인은 그린란드에서 가장 큰 규모인 이 북동 그린란드 빙류와 연관이 있다. 그린란드 빙상의 북동쪽에 위치한 북동 그린란드 빙류(Northeast Greenland Ice Stream)는 그린란드에서 가장 큰 분지이자 그린란드 빙상에서 빠르게 흐르는 곳이다. 북동 그린란드 빙류는 그린란드 빙상의 약 12%에 달하는 빙하를 Nioghalvfjærdsfjorden, Zachariæ, 그리고 Storstrømmen glaciers를 통해 빙하를 배출하고 바다로 흘러 보낸다. 그린란드 빙상의 북동쪽 부분이 급격히 얇아지고 있으며 이는 이전에 생각했던 것보다 해수면 상승에 더 큰 영향을 미칠 수 있다. 그래서 이 지역에서의 빙하가 어떻게 움직이는지를 이해하는 것이 중요하다. 연구 세부 목표는 아래와 같다.



그림 3.1.3 캠프에서의 생활 모습

- 빙역학 및 이에 따른 빙하코어의 변형, 빙하 유동성과 빙저면, 빙저수괴 상호 작용 및 Borehole 변화 확인
 - 2700m 깊이의 심부 빙하 코어를 이용해서 그린란드 빙상의 북동부 지역에서의 과거 기후 및 환경 복원.
- ✓ 기존 그린란드 빙하코어에서는 지난 11,000년 동안의 온실 기체 및 에어로졸의 데이터의 해상도가 낮다. 본 프로젝트에서 홀로세가 시작하는 11.7 ka, 8 ka, 지난 200년 기간 동안의 데이터 해상도를 높혀 홀로세의 기후 환경 변화를 알아보고자 한다.
 - ✓ 지난 25,000년 동안의 온실가스, 물 동위원소 및 impurities 자료 복원을 통해 당시의 기후와 환경 변화를 이해하고자 한다.

다. 캠프 위치

- ✓ 위치: 75°38.05'N 036°00.22'W
- ✓ 해발고도: 2720 m
- ✓ 추정 적설량: 141 mm w.e./yr
- ✓ Ice flow 이동 속도: 북동쪽으로 약 51 m/yr
- ✓ 2023년 캠프가 운영 되는 기간 동안 기온: 약 영하 35~영상 1.1도

라. 2023년도 캠페인 연구 목표

2023년 캠프 목표는 기반암까지 시추를 완료하는 것이다. 남은 깊이는 약 230m이다. 기반암

에 가까울수록 빙상의 온도가 높아져 약 영하 3도가 된다. 그 결과 빙하를 시추하는 동안 ice chips이 발생해 빙하 시추에 영향을 줄 수 있다. 시추가 가장 어려운 구간으로 캠프 기간 중 두 달 동안 심부 빙하 시추가 진행됐다. 시추기를 내리고 다시 회수하는 데 3-4 시간이 소요되며 하루에 3번 정도 진행되었다. 한번에 2m 이상 시추가 가능하나 빙상의 상태나 빙상의 온도에 따라 시추 길이가 달라진다. 시추 기간 중 일주일 동안 시추공 로거 (logger) test도 진행되었다. 그 이외에도 캠프 주변에서 100m 깊이 이하의 천부 빙하 코어 및 스노우 펓 샘플링도 함께 진행되었다.

마. 현장 방문 목적

- 기간: 2023. 06. 14. ~ 2023. 07. 19.
- 활동 내용: EGRIP camp 철수 보조 및 시설 보수 보조
Science trench와 Drilling trench 현장 보조
2.5 m snow pit 샘플 확보

바. 한국에서 EGRIP 캠프까지 가는 방법

그린란드를 가려면 덴마크 코펜하겐에서 비행기를 탈 수 있다. 한국에서 덴마크까지 가는 직항은 없으며 유럽 도시를 경유해서 갈 수 있다. 그린란드는 섬으로 기상이 하루에도 급격하게 변화한다. 그린란드에서 최상의 기상 조건을 유지하는 칸게를루수악 (Kangerlussuaq) 에서 캠프 참여자가 모두 모여 뉴욕 공군 경비대 109사단이 운영하는 대형 LC-130 Hercules 항공기로 이동한다. 1인이 들고 갈 수 있는 짐의 무게는 제한되지 않으나 대형 배터리를 들고 탑승하는 것은 제한된다.

사. 캠프시설

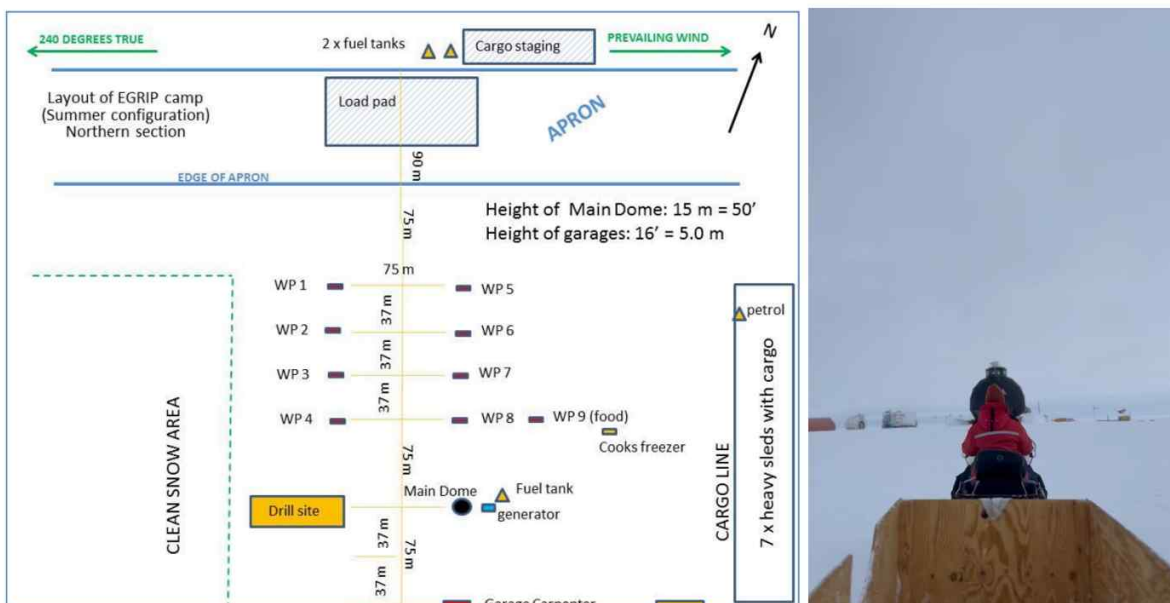


그림 3.1.4 EGRIP 캠프 지도 (좌) 및 캠프 실제 모습 (우)

캠프에는 평균 30명 정도 체류하며 과학 활동을 진행하나 이번 시즌에는 아주 간소하게 진

행되었다. 약 10~15명의 참여자로 캠페인을 운영했다. 캠프에는 식사, 휴식, 개인 업무를 볼 수 있는 메인 돔 (main dome)이 있고 시추를 진행하는 drilling trench, 시추한 빙하를 이용해 간단한 측정을 진행하는 science trench, 창고, 기계실, 수면할 수 있는 weatherport 등의 시설이 있다.

아. 북극곰 안전 교육

EGRIP 캠프를 운영을 시작한 2016년 여름부터 지금까지 그린란드 시추 현장에 북극곰이 두 번 정도 출현했다. 그에 따른 안전 교육을 진행했다. 캠프 리더는 북극곰이 캠프에 출현하면 비상 알람을 울린다. 비상 알람 종류는 2가지가 있다. 첫번째는 북극곰이 캠프에 멀리 떨어져 있는 경우 모두 스키두를 타고 메인돔으로 모여야 한다. 두번째는 북극곰이 캠프 안 가까이에 있는 경우 각자 생활 텐트에서 대기 하고 있어야 한다.



그림 3.1.5 북극곰 안전교육 모습

캠프에는 항상 최소 1명 이상 북극곰 사격 가능자가 배치되어 북극곰이 출현했을 때를 대비한다. 북극곰이 위기종으로 캠프에 출현했다고 함부로 사격할 수 없고 그린란드의 허가가 떨어져야 사살이 가능하다.

캠프 주변에 레이더 센서를 통해서 캠프 주변에 불특정한 움직임을 감시한다. 그에 따라 캠프 참여자 중 캠프 멀리 떠날 시 캠프 리더에게 캠프 밖으로 떠남을 공지해야 한다.

숙소나 야외 화장실에는 북극곰 안전 키트가 배포되어 있었고 북극곰을 쫓아내기 위한 식료품, 호른

과 같은 물건이 들어 있다.

자. 생활환경

그린란드 시추 캠프의 환경은 고도가 높고 기온이 낮은 극한 환경으로 쉽게 피곤하고 예민해질 수 있는 환경이다. 그래서 모두 행복하게 일할 수 있도록 운영되고 있다. 근무시간은 기본적으로 아침 9시부터 저녁 6시까지이다. 매 식사 사이에 한번씩 간식이나 차를 마시며 휴식을 취한다.



그림 3.1.6 토요일 파티 모습

매주 토요일 저녁에는 파티를 한다. 남자는 넥타이를 메야 하고 여자는 드레스를 입는다. 토요일 저녁은 참여자들이 직접 각국의 전통음식을 만들어 나누어 먹는다. 다양한 국적의 참여자의 전통음식을 먹으며 캠프 근무 기간 동안 이야기 나누지 못했던 동료들과 '이야기 나눌 수 있는 시간이다. 극한 환경에서 스트레스를 해소할 수 있는 시간이기도 하다. 이번 참여 기간 중 두번째 주말에 김치와 감자전을 만들어 한국의 음식을 소개했다.

차. 심부 빙하 시추 (Deep ice drilling)

● 심부 빙하 시추

심부 빙하 시추 드릴 헤드가 회전하면서 드릴 헤드의 날카로운 칼날을 이용해 빙상을 원형 기둥으로 절단한다. 코어 배럴은 내부 부분과 외부 부분으로 구성되어 있다. 내부 배럴은 나선형으로 덮여 있다. 빙하코어가 내부 코어 배럴로 밀려 들어가고 파쇄 하는 동안 형성되는 얼음 조각은 두꺼운 나선을 사용하여 내부 코어 배럴과 외부 코어 배럴 사이로 이동한다.

시추가 끝나면 회전이 멈추고 드릴을 들어 올린다. ‘코어 캐처’는 빙하가 들어 올려지는 동안 빙하코어가 드릴기 밖으로 미끄러지는 것을 방지한다. 드릴기를 끌어 올려 코어 배럴 안에 들어있는 빙하 코어를 빼 내 냉동고로 이동시켜 로깅을 진행한다.

시추 진행 시 가장 중요하게 고려해야 하는 것은 압력이다. 빙상 바닥의 압력은 대략 1000m^2 이다. 빙상의 엄청난 무게 때문에 기압이 280이다. 빙하를 시추하는 동안 높은 압력으로 인해 시추공이 빠르게 닫힌다. 그것을 방지하기 위해 주변 얼음과 거의 동일한 밀도의 drilling liquid를 사용한다. 본 연구지역에서는 Coasol과 Estisol을 1:2 비율로 만든 drilling liquid를 사용한다.

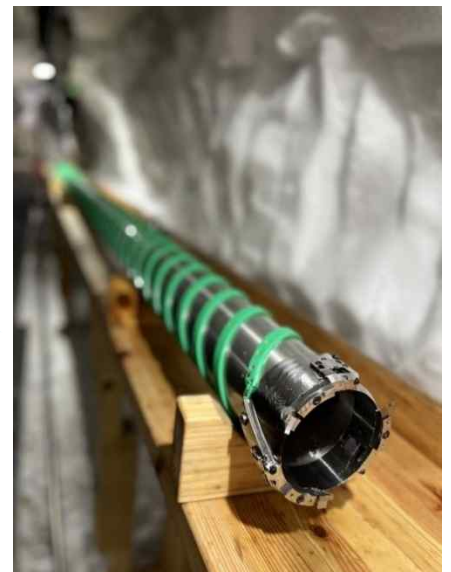


그림 3.1.7 내부 코어 배럴

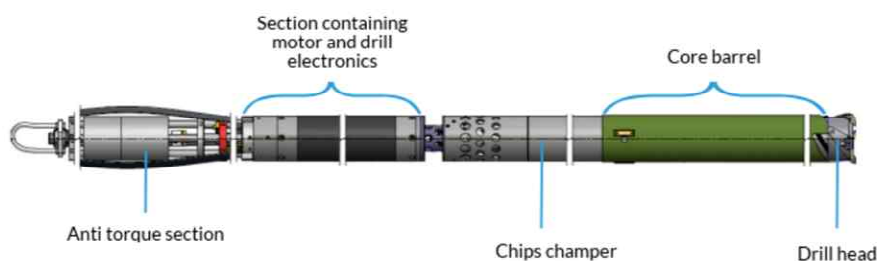


그림 3.1.8 2017년 EGRIP에서 사용된 2.2m 코어 배럴 드릴의 개략적인 모식도

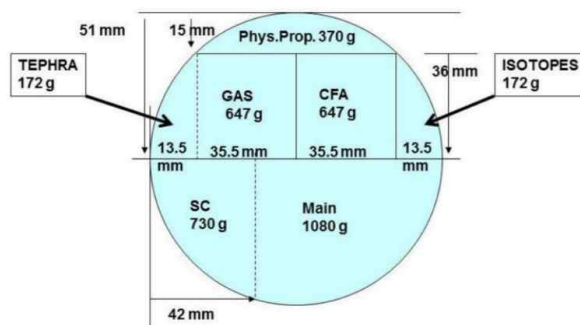
● Logging

빙하 시추 후 시추 trench 옆에 있는 logging room에 빙하를 옮긴다. 빙하 코어의 상태를 확인 후 빙하 코어에 대한 기록을 진행한다. 로깅은 빙상의 온도에 가까운 영하 30도로 유지되는 냉동고에서 진행된다.

시추한 빙하 코어를 로깅 책상에 올려 진공 청소기를 사용하여 얼음 코어에서 드릴링 유체 (Drilling fluid)를 제거한다. 이후 방금 시추한 빙하코어의 상단과 이전 코어의 하단과 함께 배치해 두 조각의 모양이 정확히 일치하는지 확인한다. 이를 통해 시추하는 동안 빙하 코어의 손실된 부분이 있는지 확인한다. 이후 빙하 코어의 길이를 측정한다. 얼음 코어의 전체 길이는 측정된 모든 코어 길이의 합이다. 코어 길이는 케이블과 드릴의 무게로 인해 늘어나기 때문에 측정된 드릴 케이블 길이와 다르다. 각각 빙하 코어는 55cm 크기로 절단하여 샘플 백에 보관한다.

● 빙하코어 분배

빙하 시추 후 연구 목적에 따라 다음과 같은 그림으로 빙하를 잘라 나눈다



● 현장에서의 측정

그림 3.1.9 연구 목적에 따라 할당된 빙하 코어 절단 계

빙하가 시추된 후 기압과 온도

조건이 달라져 화학 및 물리적

조성이 달라질 수 있다. 그래서 그동안 시추 현장에서 대부분의 실험을 진행했고 일부 측정은 참여 대학의 실험실에서 수행되었다. 이번 시추 현장에서는 최소한으로 측정했다.

✓ DI-electric properties measurements (DEP)

두개의 전도판 사이에 절단하지 않은 코어를 두고 얼음의 이온 함량을 측정한다. 이를 이용하여 대략적인 얼음의 연령을 추정할 수 있어서 현장에서 바로 진행한다.

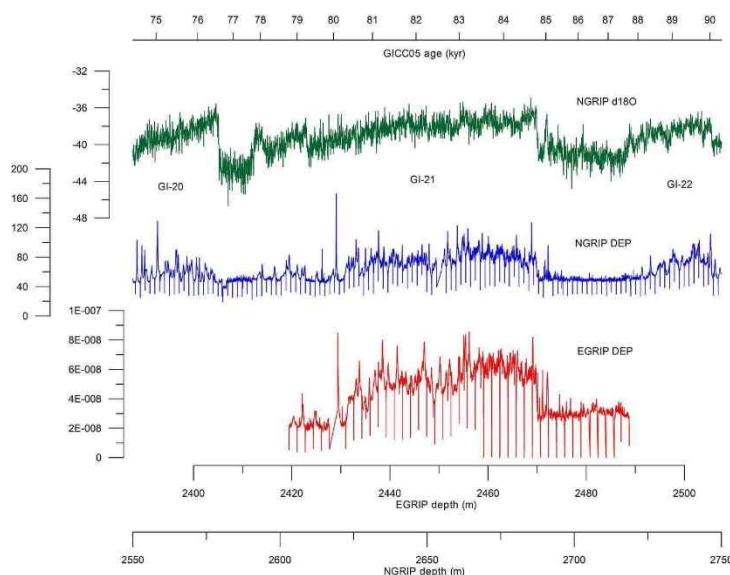


그림 3.1.10 2023년 현장에서 측정된 DEP 결과 (좌), DEP 기기 모습 (우)

✓ 물리적 특성의 측정

시추한 빙하의 일부를 이용하여 thin section을 만들어 얼음의 결정 구조를 확인하여 대략적인 연령의 추정과 이 지역의 빙하 흐름을 유추하는데 활용된다.



그림 3.1.11 빙하를 얇게 갈아 만든 박편(좌)과 편광현미경(우)

카. EGRIP에서 확보한 2.5 m Snow pit 확보

현장에서 머물면서 2.5 깊이의 Snow pit 시료를 확보했다. 5cm간격으로 시료를 확보했으며 본 시료를 통해서 기본적으로 물 동위원소와 주요이온을 분석을 통해 기본적인 환경 연구를 진행할 예정이다. 기후 변화로 인해 2021년 2023년 캐나다 대형 산불이 발생했는데 본 샘플로 블랙 카본을 측정해 캐나다 산불이 어떻게 그린란드까지 기록되었는지 확인하고자 한다. 그에 더불어 신규 산불 프록시 개발을 통해 좀 더 자세히 산불 이벤트에 대해 알아보 고자 한다.

타. 활용방안

2023년 7월 21일 EGRIP에서 최종적으로 2670m길이의 빙하 코어를 시추하는 데 성공했다. 좋은 연구 아이디어가 있으면 프로젝트에서 확보한 2,670m 길이의 심부 빙하코어를 활용해 원하는 연구 진행 가능하다. 짧은 연구 계획서 (A4 1-2장)를 EGRIP 위원회에 제출해 승인을 받으면 연구할 수 있다. 본 프로젝트를 통해 심부 빙하 연구에 활용하면 좋을 것으로 사료된다.

본 프로젝트에 4주간 참여하면서 국제공동연구 네트워크를 강화, 현장 운영 기술을 배우는 데 좋은 기회였다. 국제 협력이 필수적인 연구 분야인 만큼 EGRIP 참여를 통해 네트워킹의 기회로 활용하면 좋을 것으로 사료된다.

특히 젊은 과학자부터 연륜이 많은 과학자가 함께 모이는 자리로 지식 교류의 장이었다. 빙하 분야에 다양한 지식을 습득하는 데 많이 도움이 되었다. 게다가 심부 빙하 기술을 가진 최고의 기술자가 모이는 자리로 본 프로젝트 참여로 시추 기술에 대해 배울 수 있는 좋은 기회였다.

2. EGRIP 천부빙하코어 기초자료 분석

가. EGRIP 천부빙하코어 확보 및 기초자료 분석

(1) 그린란드 북동부 빙류(NEGIS, Northeast Greenland Ice Stream)의 중심부에서 진행되고 있는 EGRIP 프로젝트는 빙하의 흐름이 해수면 상승에 미치는 영향을 규명하기 위한 국제 공동 연구이다. 특히 NEGIS는 그린란드 내륙에서 해안까지 약 1,000km에 걸쳐 빠르게 흐르는 빙류로, 본 연구의 천부빙하코어 분석은 이 역동적인 빙류 시스템의 상부 적설 기록과 최근의 기후 변화를 연결하는 중요한 고리 역할을 한다. 약 100m 깊이의 천부빙하코어 시료에서 측정된 밀도 데이터를 기반으로 Herron-Langway 편 밀도 모델(Firm Density Model)을 적용하여 빙하층의 압밀화 과정을 수치화하였다. 모델링 결과, 본 코어 최하단의 연령은 약 1468년으로 추산되며, 이를 통해 과거 약 550년 동안의 연속적인 기후 기록을 성공적으로 복원할 수 있을 것으로 전망된다. 또한 모델을 통해 도출된 해당 지역의 연평균 기온은 -32.31°C , 연평균 적설량은 127 mm w.e./yr 로 나타났다.

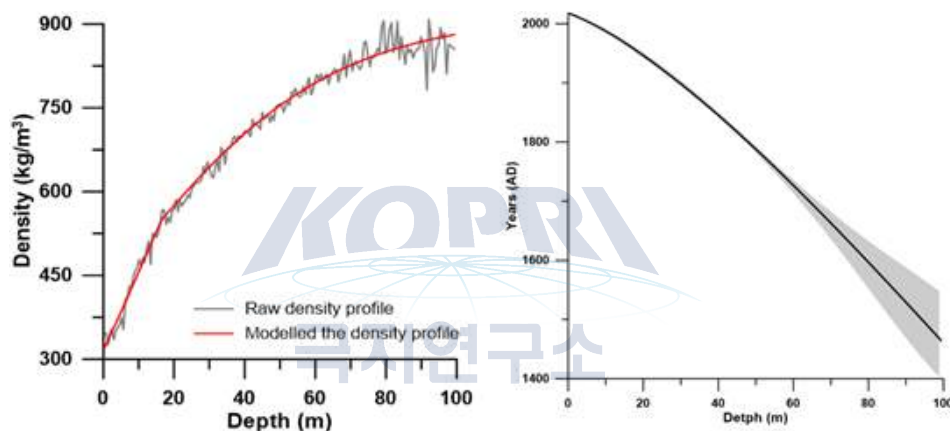


그림 3.1.12 EGRIP 천부 빙하코어의 Herron-Langway 편 밀도 모델 결과

이는 2017년 EGRIP 현장에서 채취된 주상 눈 시료(Pit Sample)의 적설량 및 EGRIP 국제 공동 연구진이 제시한 예비 분석치($80\sim 140 \text{ mm w.e./yr}$)와도 높은 일관성을 보이며, 모델의 신뢰성을 뒷받침하고 있다. 13m 구간에 대해 약 4cm의 고해상도 분석을 수행하였으며, 6.5m 구간까지 명확한 계절적 변동이 확인되며 약 13개의 하계 정점(Summer Peak)이 뚜렷하게 관찰되었다. 이를 바탕으로 계산된 평균 연간 적설량은 132 mm w.e./yr 이며, 이는 앞서 수행한 Herron-Langway 모델링 결과 및 기존 연구 문헌들과 매우 유사한 양상을 보인다. 향후 본 연구에서는 이미 확보된 동위원소 프로파일에 더해, 분석 예정인 주요 이온(Major Ions) 성분과 현장 기상 관측 데이터를 종합적으로 결합할 계획이다. 이러한 다중 프록시(Multi-proxy) 접근법을 통해 연대 결정의 정밀도를 높이고, 지난 500여 년간 그린란드 북동부 지역에서 발생한 기온 변화와 적설 패턴의 변동성을 정교하게 재구성할 수 있을 것으로 기대된다.

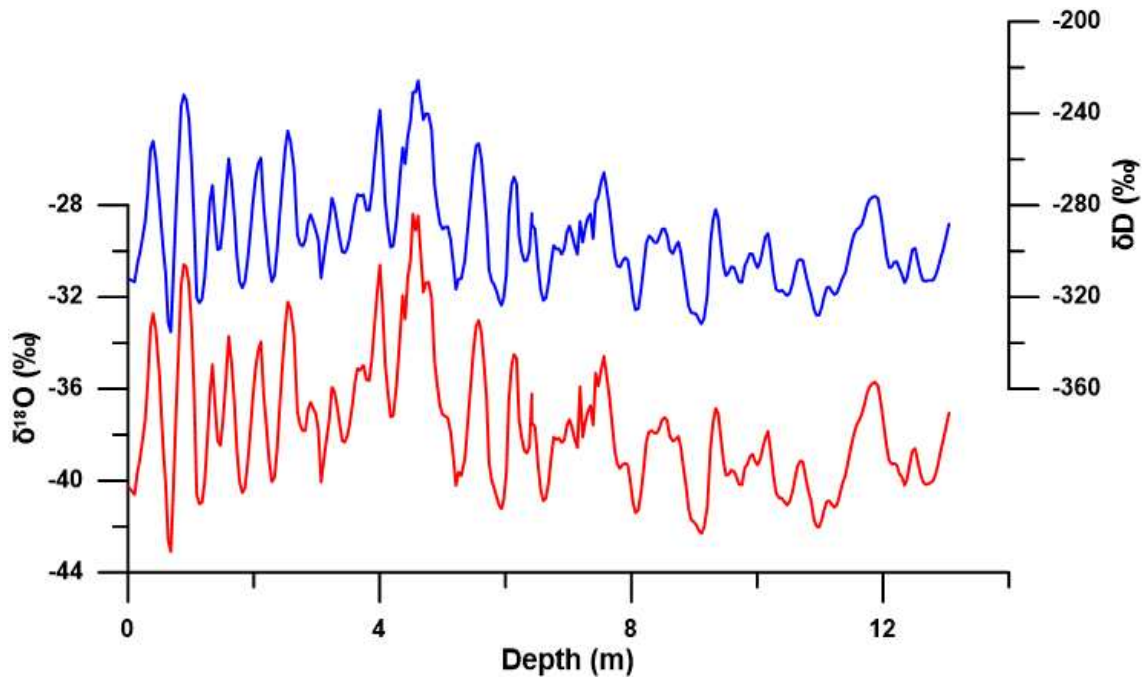


그림 3.1.13 EGRIP 천부빙하코어의 물안정동위원소 조성비 분석 결과

표 3.1.1 EGRIP 천부빙하코어의 로그북

Run	Top (cm)	Bottom (cm)	Length (cm)	Dia (mm)	Weight (g)	Density (g/cm ³)
1	0	53.7	53.7	90.04	1182	0.346
2	53.7	107.2	53.5	94.31	1296	0.347
3	107.2	162.8	55.6	93.61	1246	0.326
4	162.8	213.8	51	94.2	1234	0.347
5	213.8	267.3	53.5	94.32	1324	0.354
6	267.3	322	54.7	97.01	1354	0.335
7	322	377.1	55.1	96.96	1424	0.350
8	377.1	430.4	53.3	98.1	1434	0.356
9	430.4	485.2	54.8	96.57	1450	0.361
10	485.2	539	53.8	96.2	1464	0.374
11	539	595.2	56.2	96.45	1450	0.353
12	595.2	649.8	54.6	98.61	1700	0.408
13	649.8	703.9	54.1	97.87	1668	0.410
14	703.9	759.4	55.5	96.5	1748	0.431
15	759.4	813.6	54.2	98	1754	0.429
16	813.6	868.6	55	97.79	1842	0.446
17	868.6	923.7	55.1	97.67	1890	0.458
18	923.7	978.2	54.5	98.23	1910	0.462
19	978.2	1032.7	54.5	97.96	1964	0.478
20	1032.7	1088.2	55.5	98.06	1956	0.467
21	1088.2	1143.5	55.3	98.95	2052	0.483
22	1143.5	1195.4	51.9	97.95	1850	0.473
23	1195.4	1253.3	57.9	98.35	2192	0.498
24	1253.3	1307.8	54.5	98.45	2120	0.511
25	1307.8	1363.2	55.4	100.94	2084	0.470
26	1363.2	1418.3	55.1	96.83	2130	0.525
27	1418.3	1473	54.7	96.15	2084	0.525
28	1473	1528.4	55.4	98.24	2176	0.518
29	1528.4	1584.2	55.8	97.9	2208	0.526
30	1584.2	1638.9	54.7	97.06	2198	0.543
31	1638.9	1696.3	57.4	95.7	2342	0.567
32	1696.3	1749.1	52.8	95.71	2154	0.567
33	1749.1	1804.6	55.5	98.58	2292	0.541
34	1804.6	1859.2	54.6	98.08	2288	0.555
35	1859.2	1914.5	55.3	99.02	2320	0.545
36	1914.5	1969.9	55.4	97.63	2340	0.564
37	1969.9	2025.9	56	97.82	2388	0.567
38	2025.9	2083.2	57.3	96.98	2478	0.585
39	2083.2	2136.8	53.6	98.31	2296	0.564

40	2136.8	2194.3	57.5	97.46	2508	0.585
41	2194.3	2248.1	53.8	98.25	2342	0.574
42	2248.1	2304.2	56.1	97.85	2448	0.580
43	2304.2	2362.1	57.9	98.23	2564	0.584
44	2362.1	2417	54.9	98.09	2468	0.595
45	2417	2473.4	56.4	98.64	2538	0.589
46	2473.4	2529.1	55.7	98.53	2570	0.605
47	2529.1	2584.6	55.5	98	2550	0.609
48	2584.6	2639.9	55.3	97.93	2568	0.617
49	2639.9	2695.8	55.9	98.64	2632	0.616
50	2695.8	2751.1	55.3	98.61	2604	0.617
51	2751.1	2807.2	56.1	98.25	2646	0.622
52	2807.2	2862.6	55.4	97.46	2666	0.645
53	2862.6	2917.9	55.3	98.19	2652	0.633
54	2917.9	2973.1	55.2	97.7	2702	0.653
55	2973.1	3028.8	55.7	98.01	2702	0.643
56	3028.8	3084.6	55.8	99.24	2708	0.627
57	3084.6	3140.2	55.6	97.65	2600	0.624
58	3140.2	3195.8	55.6	98.29	2720	0.645
59	3195.8	3251.2	55.4	98.48	2770	0.656
60	3251.2	3306.8	55.6	99.07	2726	0.636
61	3306.8	3362.1	55.3	97.57	2808	0.679
62	3362.1	3417.1	55	97.88	2782	0.672
63	3417.1	3472.7	55.6	97.88	2716	0.649
64	3472.7	3526.9	54.2	98.06	2772	0.677
65	3526.9	3582.5	55.6	97.99	2840	0.677
66	3582.5	3637.6	55.1	97.94	2824	0.680
67	3637.6	3692.9	55.3	98.17	2910	0.695
68	3692.9	3748.1	55.2	97.78	2898	0.699
69	3748.1	3801.3	53.2	98.06	2764	0.688
70	3801.3	3859.4	58.1	97.66	3048	0.700
71	3859.4	3915.3	55.9	97.7	2916	0.696
72	3915.3	3970.1	54.8	97.88	2890	0.701
73	3970.1	4025	54.9	97.7	2916	0.708
74	4025	4080.8	55.8	97.48	2952	0.709
75	4080.8	4135.8	55	98.53	2960	0.706
76	4135.8	4191.5	55.7	97.85	2924	0.698
77	4191.5	4245.4	53.9	97.86	2956	0.729
78	4245.4	4301	55.6	97.87	3002	0.718
79	4301	4356.1	55.1	97.26	2962	0.724
80	4356.1	4411.8	55.7	98.14	3022	0.717
81	4411.8	4467.3	55.5	98.17	2988	0.711
82	4467.3	4522.2	54.9	97.38	3034	0.742
83	4522.2	4577.3	55.1	98.05	3036	0.730
84	4577.3	4632.9	55.6	98.07	3084	0.734
85	4632.9	4688.3	55.4	97.93	3082	0.739
86	4688.3	4746.4	58.1	98.09	3180	0.724
87	4746.4	4800	53.6	97.47	2948	0.737
88	4800	4855.2	55.2	98.4	3055	0.728
89	4855.2	4910.8	55.6	97.74	3136	0.752
90	4910.8	4965.8	55	97.92	3126	0.755
91	4965.8	5019.5	53.7	97.92	3062	0.757
92	5019.5	5075.8	56.3	98.3	3230	0.756
93	5075.8	5132.2	56.4	97.99	3156	0.742
94	5132.2	5187.5	55.3	98.05	3144	0.753
95	5187.5	5242.9	55.4	97.98	3176	0.760
96	5242.9	5298.3	55.4	98.17	3164	0.755
97	5298.3	5353.8	55.5	97.27	3212	0.779
98	5353.8	5408.9	55.1	98.06	3226	0.775
99	5408.9	5463.9	55	97.41	3218	0.785
100	5463.9	5520	56.1	97.84	3264	0.774
101	5520	5574.8	54.8	98.54	3214	0.769
102	5574.8	5630.8	56	97.82	3246	0.771
103	5630.8	5685.5	54.7	98.06	3258	0.789
104	5685.5	5744	58.5	98.23	3436	0.775
105	5744	5796.2	52.2	97.61	3102	0.794
106	5796.2	5850.7	54.5	97.8	3290	0.804
107	5850.7	5905.9	55.2	98.52	3256	0.774
108	5905.9	5961.8	55.9	97.59	3270	0.782
109	5961.8	6017	55.2	97.79	3314	0.799
110	6017	6072.4	55.4	97.89	3376	0.810
111	6072.4	6128.3	55.9	97.82	3358	0.799
112	6128.3	6182.9	54.6	97.78	3326	0.811
113	6182.9	6238.4	55.5	97.65	3322	0.799

114	6238.4	6295.6	57.2	97.8	3464	0.806
115	6295.6	6348.4	52.8	97.9	3222	0.811
116	6348.4	6403.9	55.5	98.56	3354	0.792
117	6403.9	6459.5	55.6	98.08	3398	0.809
118	6459.5	6514.4	54.9	98.19	3382	0.814
119	6514.4	6569.3	54.9	97.86	3386	0.820
120	6569.3	6624.2	54.9	97.73	3368	0.818
121	6624.2	6679.9	55.7	98.05	3350	0.797
122	6679.9	6735.4	55.5	98.12	3410	0.813
123	6735.4	6790.6	55.2	97.97	3422	0.822
124	6790.6	6844.8	54.2	96.77	3372	0.846
125	6844.8	6901.9	57.1	97.64	3442	0.805
126	6901.9	6960	58.1	96.5	3562	0.838
127	6960	7015.6	55.6	96.3	3454	0.853
128	7015.6	7070.5	54.9	98.5	3412	0.816
129	7070.5	7129	58.5	97.54	3628	0.830
130	7129	7182.4	53.4	97.57	3332	0.835
131	7182.4	7237.5	55.1	98.46	3456	0.824
132	7237.5	7293.5	56	98.64	3504	0.819
133	7293.5	7349	55.5	98.47	3506	0.830
134	7349	7404.5	55.5	96.47	3514	0.866
135	7404.5	7459.8	55.3	96	3480	0.869
136	7459.8	7514.6	54.8	97.42	3446	0.844
137	7514.6	7572.5	57.9	96.65	3498	0.823
138	7572.5	7627	54.5	97.54	3430	0.842
139	7627	7683.2	56.2	97.99	3560	0.840
140	7683.2	7738.2	55	96.12	3386	0.848
141	7738.2	7793.4	55.2	97.04	3498	0.857
142	7793.4	7848.2	54.8	97.64	3484	0.849
143	7848.2	7903.2	55	96.17	3578	0.896
144	7903.2	7958.3	55.1	94.04	3468	0.906
145	7958.3	8013.3	55	97.87	3506	0.847
146	8013.3	8070.6	57.3	96.35	3578	0.856
147	8070.6	8127.1	56.5	93.24	3436	0.891
148	8127.1	8183	55.9	90.8	3266	0.902
149	8183	8239.1	56.1	97.63	3566	0.849
150	8239.1	8294.5	55.4	97.77	3586	0.862
151	8294.5	8349.8	55.3	93.37	3426	0.905
152	8349.8	8405.1	55.3	98.02	3494	0.837
153	8405.1	8460.1	55	97.58	3608	0.877
154	8460.1	8517.1	57	98.16	3666	0.850
155	8517.1	8571.7	54.6	98.69	3458	0.828
156	8571.7	8627.7	56	97.73	3612	0.860
157	8627.7	8683.1	55.4	98.13	3556	0.849
158	8683.1	8737.3	54.2	97.5	3458	0.855
159	8737.3	8795.2	57.9	97.75	3647	0.839
160	8795.2	8850.2	55	98.96	3594	0.850
161	8850.2	8906.4	56.2	97.95	3620	0.855
162	8906.4	8961.4	55	97.88	3542	0.856
163	8961.4	9017.9	56.5	97.14	3672	0.877
164	9017.9	9073	55.1	97.64	3568	0.865
165	9073	9128.6	55.6	97.63	3538	0.850
166	9128.6	9184.2	55.6	100.55	3454	0.782
167	9184.2	9238.6	54.4	96.02	3578	0.908
168	9238.6	9294.2	55.6	95.01	3482	0.883
169	9294.2	9349.2	55	98.72	3429	0.815
170	9349.2	9404.8	55.6	98.36	3478	0.823
171	9404.8	9460.7	55.9	96.35	3494	0.857
172	9460.7	9516.7	56	97.9	3632	0.862
173	9516.7	9572.2	55.5	96.73	3644	0.893
174	9572.2	9628.4	56.2	96.76	3612	0.874
175	9628.4	9685.6	57.2	92.97	3736	0.962
176	9685.6	9740.8	55.2	96.71	3288	0.811
177	9740.8	9796.4	55.6	97.76	3604	0.864
178	9796.4	9851	54.6	97.71	3530	0.862
179	9851	9907.7	56.7	97.92	3664	0.858
180	9907.7	9965.6	57.9	98.26	3754	0.855

3. EGRIP 눈 시료 미량성분 분석

가. 그린란드 EGRIP 현장에서 확보한 Snow pit 기초자료 분석

인류활동으로 인한 기후변화로 전 세계적으로 이상 기상현상이 빈번하게 발생하고 있으며, 그 영향 중 하나로 산불의 발생 빈도와 강도가 전반적으로 증가하는 경향이 나타나고 있다. 특히 북미 대륙에서 발생하는 대규모 산불은 대기 중으로 방대한 양의 에어로졸 및 오염물질을 배출하며, 이들 물질은 장거리 대기 수송을 거쳐 그린란드를 포함한 북극 빙권 지역에 까지 퇴적되는 것으로 알려져 있다. 이러한 산불 기원 물질의 퇴적은 눈과 얼음의 물리·화학적 특성을 변화시켜 빙권의 에너지 균형과 기후 시스템에 추가적인 영향을 미칠 수 있다. 따라서 산불의 과거 기록을 정확히 복원하는 연구는 기후 변화가 실제 화재 발생량에 미치는 영향을 정량적으로 이해하고, 향후 산불 활동의 변화 양상을 예측하기 위한 핵심적인 기초 자료를 제공한다.

본 연구에서는 이러한 연구 목적을 달성하기 위한 선행 연구로서, 2023년 그린란드 EGRIP(East Greenland Ice-core Project) 현장에서 확보한 약 2.5 m 깊이의 Snow pit 시료를 활용하였다. 본 시료는 산불 기록 복원 가능성을 평가하기 위한 기초 자료로 활용되었으며, 주요 이온 성분과 브라운 카본 분석을 통해 산불 신호 복원의 가능성을 검토하고자 하였다.

산불 기록 복원을 위한 화학 분석에 앞서, 가장 먼저 수행한 작업은 분석 대상 시료의 정확한 연령을 규명하는 것이었다. 특히 적설량이 많은 연구 지역의 눈 시료는 계절적 변화가 비교적 뚜렷하게 기록되므로, 신뢰도 높은 연령 설정이 필수적이다. 또한 산불 이벤트는 특정 계절에 집중적으로 발생하는 특성을 가지기 때문에, 산불 발생 시기를 정확히 규명하기 위해서는 정밀한 연대 정보 확보가 필요하다.

Snow pit 시료의 연대는 산소 동위원소($\delta^{18}\text{O}$), Na^+ , 메탄설폰산(MSA), 비해염 기원 칼슘(nss-Ca^{2+}) 및 알루미늄(Al)의 깊이별 농도 분포를 이용하여 산정하였다. 이들 지표는 그린란드 적설층에서 뚜렷한 계절적 변동성을 보이는 것으로 알려져 있으며, 기존 연구에서도 연대 구분을 위한 신뢰도 높은 지표로 활용되어 왔다(Lee et al., 2015; Kang et al., 2015; Kuramoto et al., 2011; Du et al., 2019a; Nakazawa et al., 2021).

그린란드 Snow pit 시료에서 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 여름층에서 상대적으로 최대값을 보이고, 겨울층에서 최소 값을 나타내는 특징을 가진다. 해염 기원 성분인 Na^+ 는 주로 겨울에서 봄에 최대값을 보이며, 여름철에는 최소값을 나타낸다. MSA는 해양 생물 기원 황화합물인 디메틸설파이드(DMS)의 산화 생성물로, 그린란드 인근 해빙(海氷) 후퇴 지역에서 DMS 방출이 증가하는 여름에서 가을 기간 동안 뚜렷한 피크를 보인다. 반면, 대륙 기원 먼지의 지표로 활용되는 nss-Ca^{2+} 은 늦은 겨울부터 봄 사이에 최대 농도를 나타내는 경향이 있다. 2023년 그린란드 EGRIP(East Greenland Ice-core Project) 현장에서 채취한 Snow pit 시료의 깊이별 주요 이온(Na^+ , nss-Ca^{2+}), 메탄설폰산(MSA), 물 동위원소($\delta^{18}\text{O}$) 변화를 확인했다. 각 성분은 뚜렷한 계절적 변동성을 보이며, 이를 통해 시료가 2018년부터 2023년 여름 사이에 퇴적되었음을 확인할 수 있다.

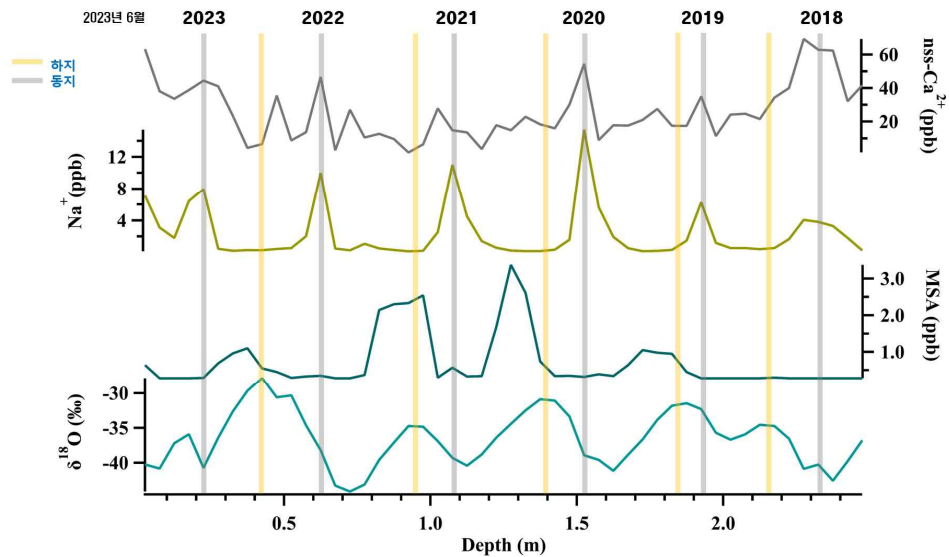


그림 3.1.14 그림 1주요 이온, MSA 및 $\delta^{18}\text{O}$ 변화를 이용한 EGRIP Snow pit 시료의 깊이별 연대 구분 결과.

이와 같이 확보된 고해상도의 연령 정보는 최근 약 6년간 북미에서 발생한 주요 산불 이벤트를 시간대별로 추적할 수 있는 정밀한 기준점을 제공한다. 본 연구를 통해 구축된 기초 연대 자료는 향후 수행될 블랙카본 및 산불 기원 바이오마커 분석의 신뢰도를 높이는 핵심적인 근거가 될 것이며, 궁극적으로는 기후변화와 산불 발생 사이의 상관관계를 규명하는 토대가 될 것으로 기대한다.

나. 브라운 카본 측정

산불 프록시 개발을 위해 충남대학교 환경공학과 임세희 교수 연구팀과 공동으로 브라운 카본 측정을 수행하였다. 이를 위해 그린란드 Snow pit 시료 내 수용성 성분의 광흡수 특성을 평가하고자 light absorbance 분석을 실시하였다. 본 시료는 극지 적설 기원이라는 특성상 유기 흡광 물질의 농도가 매우 낮을 것으로 예상되었으며, 이에 따라 저농도 시료 분석에 적합한 LWCC(Liquid Waveguide Capillary Cell) 시스템을 이용하였다.

분석에 사용된 blank 시료로는 서로 다른 조건의 탈이온수(DI water)를 활용하였다. CNU-DI는 충남대학교에서 생산된 DI water를 사용하였으며, KOPRI-DI는 극지연구소에서 제공된 DI water를 사용하였다. 또한 PB-DI는 실제 눈 시료와 동일한 전처리 과정을 거친 DI water로, PTFE 필터를 이용한 시린지 여과 후 10분간 초음파 처리(sonication)를 수행하여 분석에 사용하였다. 이러한 다양한 DI water 조건을 적용함으로써 전처리 및 분석 과정에서 발생할 수 있는 배경 흡광 신호를 평가하였다.

Snow pit 눈 시료는 용융 후 LWCC 분석에 앞서 10분간 초음파 처리를 수행하여 시료 내 수용성 성분의 균질화를 유도하였다. 용융된 눈 시료와 DI water blank는 LWCC-3250 시스템(World Precision Instruments, Sarasota, FL)을 이용하여 분석하였으며, 각 시료는 20 mL aliquot으로 준비하였다. 이 중 일부 용액만을 연동 펌프(peristaltic pump)를 통해

LWCC 셀로 주입하여 광흡수도를 측정했다.

흡수 스펙트럼은 중수소(deuterium) 및 텅스텐 할로젠(tungsten halogen) 이중 광원을 이용하여 185 - 903 nm 파장 범위에서 측정했다. 각 시료 분석 이후에는 18 MΩ이상의 Milli-Q DI water를 사용하여 시스템을 세척해 시료 간 교차 오염을 방지했다.

LWCC 시스템을 이용한 분석 결과, 일부 시료에서는 검출한계(LOD) 이하의 흡광도가 관측되었으나, 여러 시료에서 LOD 이상의 유의미한 absorbance 신호가 확인됐다. 반면, 동일 시료를 일반적인 UV - visible spectrometer로 분석한 경우 대부분의 시료에서 DI water 대비 absorbance 차이가 거의 나타나지 않았다. 이러한 결과는 저농도 극지 환경 시료 분석에 있어 LWCC 시스템이 기존 UV - visible 분광기 대비 현저히 높은 민감도를 제공함을 보여준다.

특히 시료의 깊은 부분에 해당하는 구간에서 absorbance 값이 전반적으로 낮고 변동성이 없는 패턴을 보이는 경향이 관찰되었으며, 이는 적설 이후 해동 및 재동결에 따른 수용성 성분 손실되었을 수 있다. 이에 따라 향후 시료의 퇴적 환경 및 후속 변형 과정에 대한 추가적인 검토가 필요할 것으로 판단된다.

Absorbance – Snow Samples (550 and 600 nm)

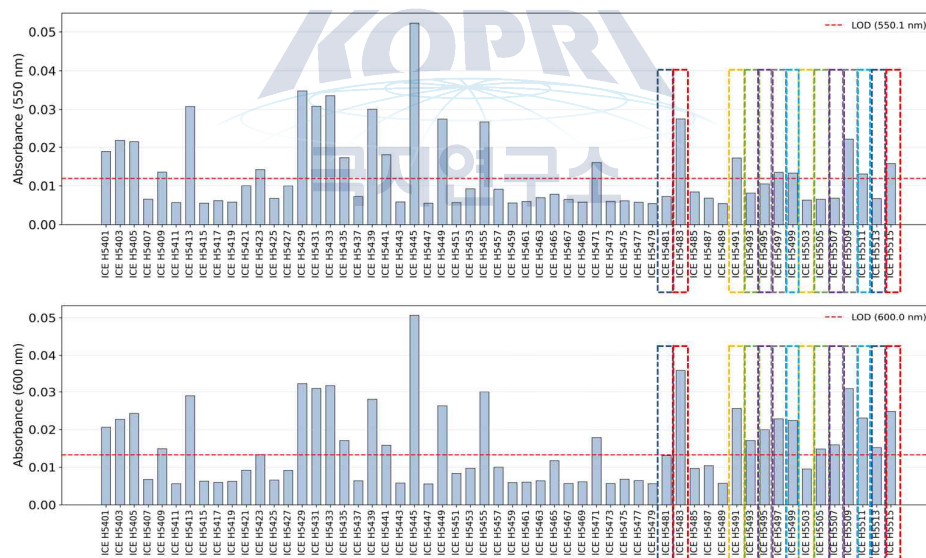


그림 3.1.15 그린란드 Snow pit 시료의 550 nm 및 600 nm 파장에서 측정한 흡광도 분포. 빨간 점선은 각 파장에서의 검출한계(LOD)를 나타낸다.

Absorbance – Snow Samples (450 and 500nm)

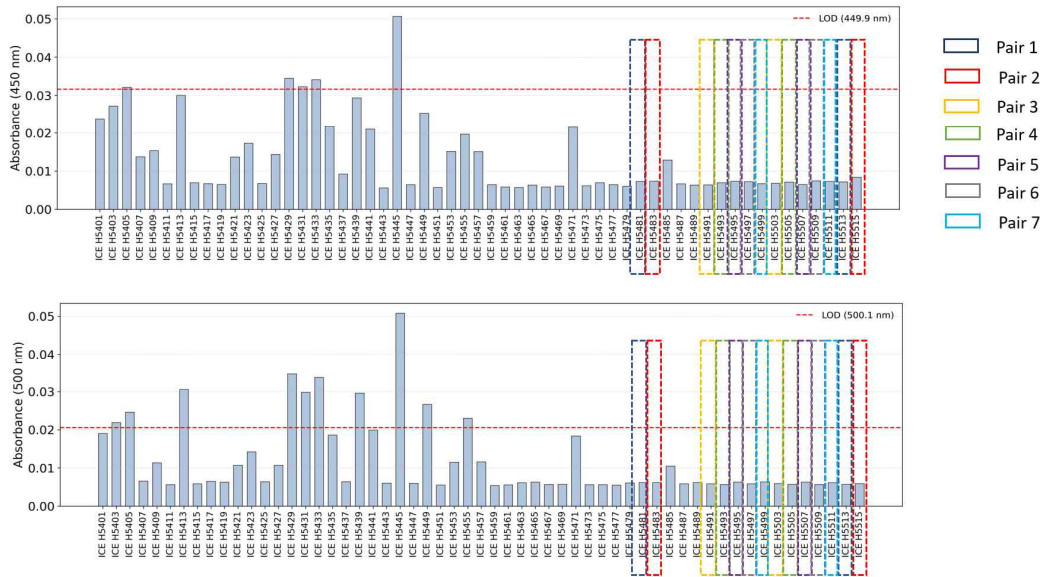


그림 3.1.16 그린란드Snow pit 시료의450 nm 및500 nm 파장에서 측정한 수용성 성분의 흡광도(absorbance). 빨간 점선은 각 파장에서의 검출한계(LOD)를 나타낸다. 색상으로 표시된 박스는 동일 시료에 대한 중복 측정(pair) 결과를 의미한다.

본 연구에서 확보된 결과는 향후 그린란드Snow pit 시료를 활용한 브라운 카본 및 산불 기원 광흡수 물질 연구를 위한 기초 자료로 활용될 수 있으며, 저농도 극지 시료 분석에 있어 LWCC 시스템 적용의 필요성과 유효성을 뒷받침하는 사례로 평가된다.

b_{abs} (450 and 500 nm) – Snow Samples

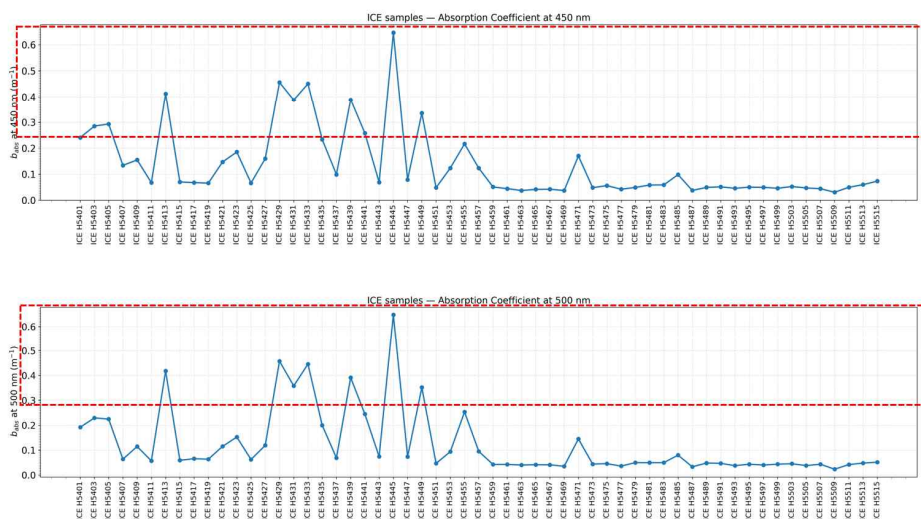


그림 3.1.17 그린란드Snow pit 시료의450 nm 및500 nm 파장에서 계산된 흡수계수(b_{abs}) 분포.

b_{abs} (550 and 600 nm) – Snow samples

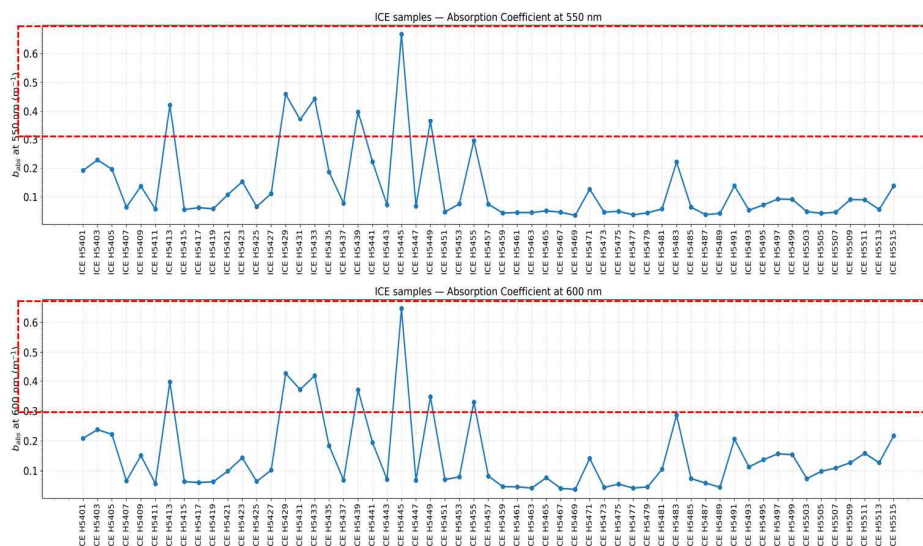


그림 3.1.18 그린란드Snow pit 시료의550 nm 및600 nm 파장에서 계산된 흡수계수(b_{abs}).

AAE (450 – 600 nm) – Snow Samples

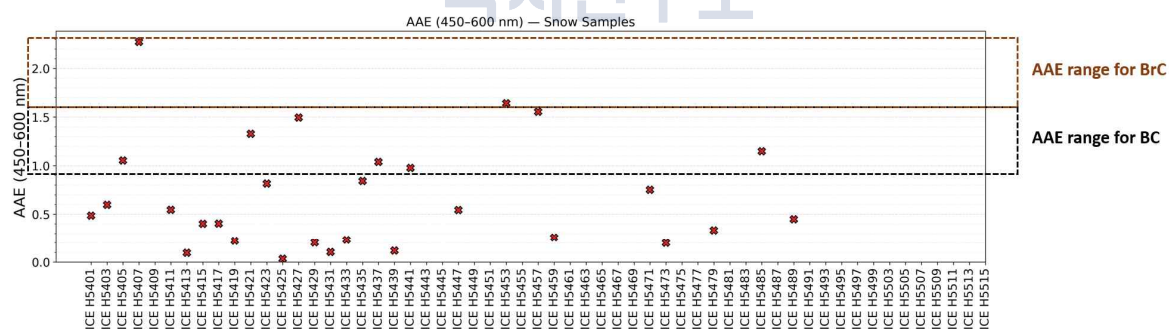


그림 3.1.19 그림 6450 - 600 nm 파장 범위에서 계산된 그린란드Snow pit 시료의 흡수 앵 스트림 지수(AAE). 점선 박스는 블랙카본(BC) 및 브라운 카본(BrC)의 대표적인AAE 범위를 나타낸다.

다. 그린란드 EGRIP Snow pit 시료를 활용한 대기 중 납(Pb) 오염 변화 연구

납(Pb)은 인류 활동에 의해 대기 중으로 배출되는 대표적인 중금속 오염물질로, 그린란드 빙설 시료를 통해 산업화 이후 대기 오염의 변화 양상을 정량적으로 파악할 수 있다. 기존 연구에 따르면, 20세기 후반 북반구에서 관측된 가장 큰 규모의 대기 중 납 오염은 유연회발유의 대량 사용과 밀접하게 연관되어 있으며, 1960년대 후반에는 자연 배경 농도 대비 200배 이상 증가한 납 농도가 그린란드 눈과 얼음 기록에 나타났다. 이후 1970년대부터 북미와 유럽을 중심으로 유연회발유 사용이 단계적으로 중단되고 배출 규제가 강화되면서, 대기 중 납 배출량과 그린란드 적설층에 기록된 납 농도는 전반적인 감소 추세를 보였다.

2000년대 이후 일부 기간 동안 그린란드로 유입되는 대기 중 납 침적량의 감소 추세가 완만하게 둔화되거나 일시적으로 상승하는 경향이 보고되었으며, 이는 중국을 포함한 동아시아 지역에서 기원한 장거리 대기 수송의 영향으로 해석되고 있다. 중국은 급속한 산업화와 에너지 소비 증가로 인해 1990년대 이후 전 세계 납 배출의 주요 기여원으로 부상하였으며 유연회발유 사용 금지 이후에도 석탄 연소를 중심으로 한 산업 납 배출이 다시 증가한 것으로 해석된다. 이후 대기오염 저감 정책 강화에 따라 납 배출량은 감소 추세를 보였으나, 그 영향과 시기별 변화는 여전히 불확실성이 존재한다.

2023년 6월 그린란드 EGRIP(East Greenland Ice-core Project) 현장에서 확보된 2.5m Snow pit 시료는 2010년대 이후 북반구 대기 중 납 오염의 최근 변화를 평가할 수 있는 고해상도 자료로서 중요한 의미를 가진다. 본 시료를 활용한 납 농도 및 동위원소 조성 분석은 최근 수십 년간 북미 및 동아시아 지역에서 기원한 대기 중 납의 상대적 기여도와 시간적 변화를 규명하는 데 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 그린란드 EGRIP Snow pit 시료를 기반으로 대기 중 납 오염의 최근 변화 양상을 파악하기 위해 ICP-MS와 TIMS 장비를 활용해 납 농도 및 납 동위원소를 측정했다. 이러한 연구 결과는 북반구 대기오염 관리 정책의 효과를 평가하고, 향후 국제적 환경 규제 강화의 필요성을 검토하는 데 있어 과학적 근거로 활용될 수 있을 것이다.

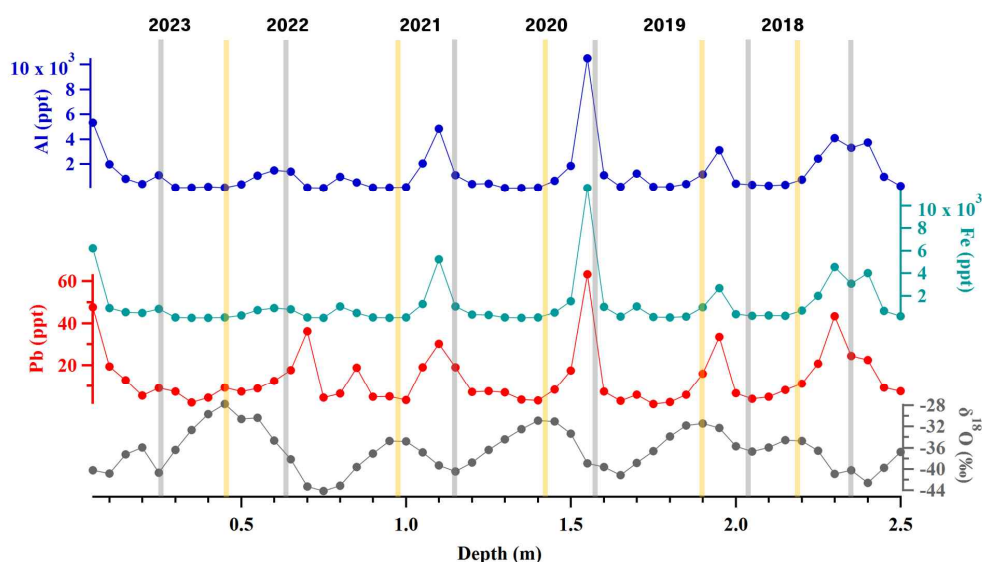


그림 3.1.20 EGRIP Snow pit 시료의 깊이별 주요 금속 원소 농도와 $\delta^{18}\text{O}$ 분포 및 계절·연대 구분 결과(노란색: 여름, 회색: 겨울).

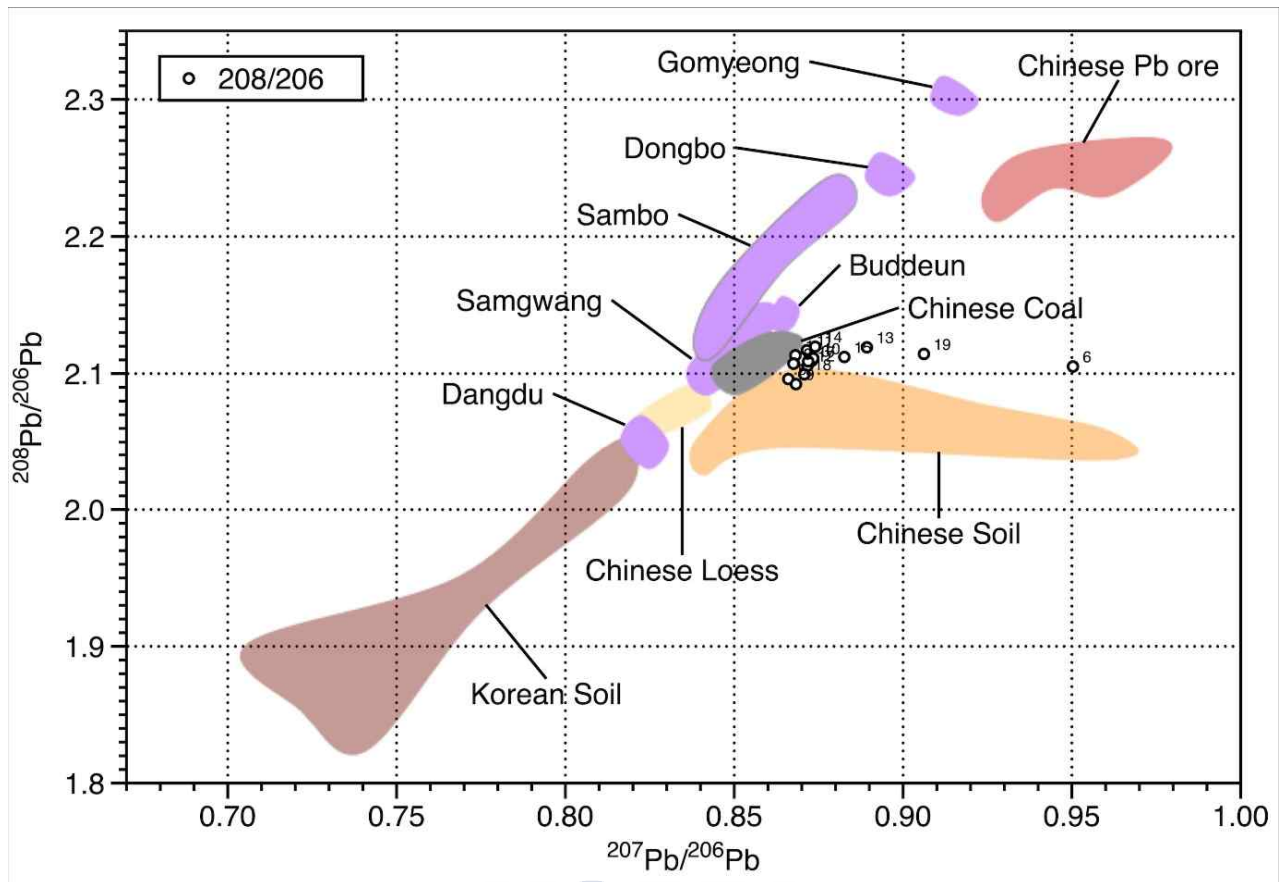
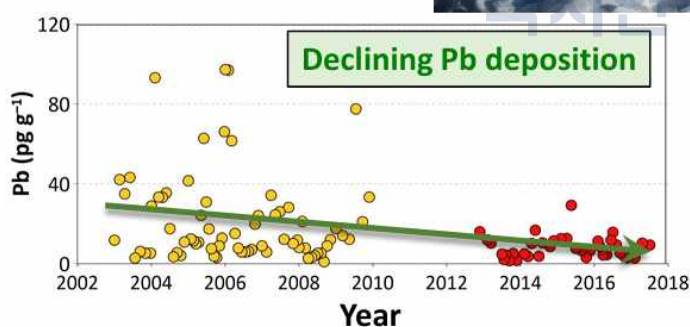


그림 3.1.21 납 동위원소 비($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)를 이용한 잠재적 납(Pb) 기원지 분포도.

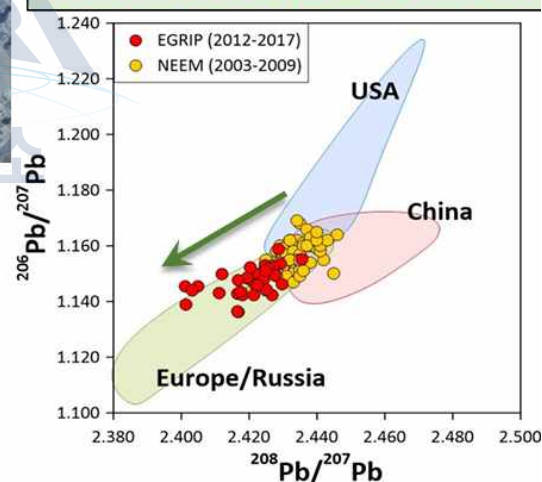
Recent decline in atmospheric Pb deposition and isotopic constraints on changes in source contributions in snow from northwestern Greenland

Sanghee Lee ^{a,1}, Khanghyun Lee ^{a,1}, Changhee Han ^{a,b}, Yeongcheol Han ^a, Sang-Bum Hong ^a, Soon Do Hur ^a, Seungmi Lee ^a, Chaewon Chang ^a, Hyejin Jung ^a, Jangil Moon ^a, Claude F. Boutron ^c, Sungmin Hong ^d  

Pb pollution in recent Greenland snow



A shift in Pb isotopic compositions



Recent decline in atmospheric Pb deposition and isotopic constraints on changes in source contributions in snow from northwestern Greenland

Sanghee Lee^{1†}, Khanghyun Lee^{1†}, Changhee Han^{1,2}, Yeongcheol Han¹, Sang-Bum Hong¹,
Soon Do Hur¹, Seungmi Lee¹, Chaewon Chang¹, Hyejin Jung¹, Jangil Moon¹, Claude F.
Boutron³, and Sungmin Hong^{4,*}

¹ Korea Polar Research Institute, 26 Songdomirae-ro, Yeonsu-gu, Incheon 21990, Republic of Korea

² Water Environmental Safety Management Department, Korea Water Resource Corporation, 200 Sintanjin-Ro, Daedeok-Gu, Daejeon 34350, Republic of Korea

³ Institut des Géosciences de l'Environnement, Université Grenoble Alpes/CNRS, 54 rue Molière, 38400 Saint Martin d'Hères, France

⁴ Department of Ocean Sciences, Inha University, 100 Inha-ro, Michuhol-gu, Incheon 22212, Republic of Korea

†These authors contributed equally to this work and share first authorship

*Corresponding author: *Email*: smhong@inha.ac.kr (Sungmin Hong); *Phone*: +82-32-860-7708; *Fax*: +82-32-862-5236

23 **Abstract:** We present lead (Pb) concentrations and isotope ratios in a continuous series of 38
24 snow samples from a 1.9-m snow pit, covering the period from winter 2012 to summer 2017,
25 at the East Greenland Ice-core Project (EGRIP) ice core drill site in northwestern Greenland.
26 Pb concentrations were highly variable, ranging from 1.53 to 94.9 pg g⁻¹ (mean value of 10.6
27 pg g⁻¹), with higher concentrations during winter and spring and lower concentrations during
28 summer and fall. Our results show a substantial reduction in the Pb concentration of ~50%
29 between the 2000s and 2010s, reaching a level close to that observed in the mid-18th century,
30 that is, the time of the Industrial Revolution. Remarkably low radiogenic Pb isotope
31 compositions were observed in our samples compared to previously reported values during
32 the 2000s. The Pb isotope mixing model results indicated a decreasing Chinese contribution
33 from the 2000s onwards, while Europe/Russia emerged as a relatively more important
34 contributor to the anthropogenic Pb input to central Greenland during the corresponding
35 period. Thus, we hypothesized that the reduction in Pb pollution in central Greenland is
36 largely due to a decreasing contribution from Chinese sources in response to the effectiveness
37 of stringent emission control measures in China.

38

39 **Key words:** Greenland snow, Lead concentration; Lead isotopes; Seasonal variations; Source
40 identification

41

42 **1. Introduction**

43 Greenland snow and ice records have demonstrated that the largest hemispheric-scale
44 atmospheric Pb pollution in the Northern Hemisphere has been undoubtedly associated with

45 the massive use of leaded gasoline in the second half of the 20th century, peaking in the late
46 1960s with an increase in Pb concentrations by more than 200-fold above the natural value
47 (Murozumi et al., 1969; Rosman et al., 1993; Candelone et al., 1995; McConnell et al., 2002;
48 McConnell and Edwards, 2008). This unprecedented large-scale atmospheric Pb pollution in
49 the Northern Hemisphere has sharply decreased because of the phase-out of leaded gasoline
50 and the implementation of emission controls in North America and Europe since 1970s
51 (Nriagu, 1990; Boutron et al., 1991; Rosman et al., 1994; McConnell et al., 2002; McConnell
52 and Edwards, 2008). After the phase-out of leaded gasoline, the average global anthropogenic
53 emissions of Pb decreased from ~332,000 tons/year in 1983 to 120,000 tons/year in the mid-
54 1990s (Nriagu, 1988; Pacyna and Pacyna, 2001). Accordingly, the significant decline in Pb
55 concentration levels in Greenland snow lasted through the 1990s and the early 2000s
56 (Candelone et al., 1995, 1996; Barbante et al., 2003; McConnell and Edwards, 2008).

57 Despite a sustained reduction in atmospheric Pb deposition rates in Greenland from the
58 1970s to the early 2000s, the declining trend reversed slightly in the 2000s (2003–2009),
59 most likely because of increasing Pb inputs into Greenland from China, as evidenced by Pb
60 isotopic signatures (Bory et al., 2014; Kang et al., 2017). China has become the world's
61 largest contributor to atmospheric Pb emissions owing to its rapid economic growth and
62 industrialization over the past few decades, accounting for approximately 15% of worldwide
63 annual Pb emissions in the mid-1990s (Pacyna and Pacyna, 2001). After banning the use of
64 leaded gasoline in China in 2000, total Pb emissions in China sharply declined from
65 ~14,700–20,000 tons in 2000 to ~2800 tons in 2001 (Li et al., 2012; Tian et al., 2015).
66 However, since then, the total emissions of Pb in China have continuously increased in the
67 following years, reaching ~14,400 tons in 2012, which is comparable to the mid-1990s value

68 before the phase-out of leaded gasoline, contributing 30% of the global Pb emissions during
69 the corresponding period (Tian et al., 2015; Zhu et al., 2020). Coal combustion is the largest
70 source of Pb emissions in China, accounting for approximately half of the total emissions in
71 the 2000s (Li et al., 2012). Along with increasingly serious atmospheric pollution issues,
72 China has continued to implement and strengthen efforts to reduce the emissions of pollutants
73 from coal combustion, resulting in a substantial decrease in anthropogenic Pb emission levels,
74 with an annual average decline rate of 9.9% between 2006 and 2010 (You and Xu, 2010; Tian
75 et al., 2014).

76 In this study, we present data on the recent occurrence of Pb and its isotopic composition,
77 a “fingerprint” of potential sources, in central Greenland snow deposited during the 2010s,
78 from winter 2012 to summer 2017. The primary objectives were to investigate the time-
79 dependent magnitude and characteristics of variations in the atmospheric deposition of Pb
80 reaching central Greenland and to constrain the relative contributions of major source regions
81 affecting these variations. This study provides valuable perspectives on the importance of
82 strengthening national and international environmental policies and regulations to further
83 reduce Pb emissions in the Northern Hemisphere.

84

85 **2. Materials and methods**

86 **2.1. Sample description**

87 In July 2017, snow pit samples were collected from the East Greenland Ice-core Project
88 (EGRIP) ice core drill site in northwestern Greenland (75.37° N, 35.59° W, 2702 m a.s.l.) (SI
89 Fig. 1). Great precautions were taken to avoid the contamination of the samples during field

90 sampling. A 1.9-m snow pit was hand-dug by operators wearing full cleanroom garments and
91 polyethylene gloves with acid-cleaned low-density polyethylene (LDPE) shovels.
92 Subsequently, an approximately 10 cm thick layer of snow was shaved away from the upwind
93 vertical wall using ultraclean LDPE scrapers before sampling. A continuous series of 38
94 samples was then collected from the surface down to the bottom at a 5-cm interval by
95 horizontally pushing ultraclean cylindrical Teflon tubes (5 cm and 4.6 cm in outer and inner
96 diameters, respectively, and 35 cm in length) into the snow using an LDPE hammer. Note that
97 all plastic sampling equipment (shovels, scrapers, tubes, and hammers) was custom made.
98 Snow samples were then transferred from the tubes into ultraclean LDPE wide-mouthed 1 L
99 bottles from Nalgene (Cat. No. 2103-0032, Thermo Scientific, USA). The bottles were
100 packed in double-sealed LDPE bags and kept frozen until analysis. All items used for the
101 sampling were extensively cleaned prior to their use with Merck “Suprapur” grade HNO_3 or
102 Fisher “Optima” ultrapure grade HNO_3 as described in detail in Han et al. (2020).

103

104 2.2. Analytical procedures

105 All sample handling and analytical procedures were performed under a Class 10 laminar
106 airflow clean bench or booth installed in a Class 1000 clean room at the Korea Polar
107 Research Institute (KOPRI). The snow samples were melted at room temperature in the
108 original 1 L LDPE bottles and then immediately aliquoted into 15 mL acid-cleaned ultraclean
109 LDPE bottles (Cat. No. 2003-9050, Thermo Scientific, USA) for subsequent chemical
110 analyses. The aliquots for trace element analysis were acidified with Fisher “Optima”
111 ultrapure grade 67-69% HNO_3 to make the final solution of 1% HNO_3 and then kept frozen
112 until analysis.

Pb and Al concentrations were determined using an inductively coupled plasma sector field mass spectrometer (ICP-SFMS; Element2, Thermo Scientific, Germany) coupled with an APEX microflow nebulization desolvation system (APEX HF, Elemental Scientific, USA) (Chang et al., 2016; Han et al., 2020). Detection limits, defined as 3 times the standard deviation of 10 measurements of a blank sample (sub-boiled ultrapure water, acidified to 1% HNO₃ with Fisher “Optima” grade ultrapure HNO₃), were 0.06 and 2.33 pg g⁻¹ for Pb and Al, respectively. The analysis of a certified riverine water reference material (SLRS-6, National Research Council of Canada) exhibited good recovery versus certified values (in ng g⁻¹) (0.188 ± 0.011 versus 0.170 ± 0.026 for Pb and 33.7 ± 1.3 versus 33.8 ± 2.2 for Al).

The Pb isotopic composition was determined using a thermal ionization mass spectrometer (TIMS; TRITON, Thermo Scientific, Germany) fitted with a 23 cm radius, 90° magnetic sector containing a 21-sample carousel. Details of the isotopic analysis techniques are given in Han et al. (2015). Briefly, an aliquot of ~10 g of each sample was evaporated to dryness in an ultraclean Teflon vial (Cat. No. 210-010-30, Savillex, USA) containing a mixture of 10 µL of 65% HNO₃ (Fisher “Optima” ultrapure grade), 20 µL of 48% HF (Merck “Ultrapur” grade) and 4 µL of dilute H₃PO₄ (Merck “Suprapur” grade, ~5% by weight) on a Teflon-coated hot plate at ~80 °C. After evaporation to dryness, 5 µL of PL-7 (Fuso Chemical Co., Ltd.) silica-gel activator was then dropped into the residues to enhance the ionization efficiency and then the sample and silica-gel mixture was loaded onto a degassed, zone-refined rhenium filament (99.999% Re, 0.7 mm wide, 0.04 mm thick, H. Cross Company). A small current was passed through the filament to dry the deposits and the filament current was then increased slowly to 1.0 A (700 °C) and maintained at this level for 2 min. The current was then increased up to 2.0 A (1200 °C) with an increment of 0.2 A every 30 s and

136 finally to 2.2 A (1350 °C) for 2-3 s and then immediately turned down. All ion beams were
137 measured with a secondary electron multiplier (SEM), collecting ~300 isotope ratios per
138 sample. Two procedural blanks and two reference material samples containing 50 pg of NIST
139 SRM 981 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA) were used for
140 each batch of samples to optimize the accuracy of the isotope ratio measurements. Based on
141 repeated measurements of NIST SRM 981, the precision of Pb isotope ratio measurements
142 was estimated to be ~0.28% and ~0.20% for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios, respectively,
143 on a few tens of picograms of Pb, allowing for the reliable determination of Pb isotope ratios
144 in snow samples with very low Pb concentrations (Han et al., 2015).

145 Stable water isotopes ($\delta^{18}\text{O}$) were analyzed in the aliquots filtered through 0.45 μm
146 polyvinylidene fluoride (PVDF) syringe filters (Merck Millipore, USA) by a wavelength-
147 scanned cavity ring-down spectrometer (WS-CRDS; L2130-i, Picarro Inc., USA). The $\delta^{18}\text{O}$
148 values of all snow samples were normalized using three international water standards of the
149 Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW2), Greenland Ice Sheet Precipitation (GISP),
150 and Standard Light Antarctic Precipitation (SLAP2). The GISP was analyzed after every fifth
151 sample to account for instrumental drift throughout the analytical run. The accuracy of the
152 $\delta^{18}\text{O}$ measurements was better than 0.08‰ (Kang et al., 2015).

153 The major ionic species (Na^+ , Ca^{2+} , methanesulfonic acid (MSA), and SO_4^{2-}) were
154 analyzed using ion chromatography with Dionex IonPac AS15 (2 × 250 mm) and CS12A (4 ×
155 250 mm) columns for anions and cations, respectively, using Dionex ICS-2000 and ICS-2100
156 systems (Thermo Fisher Scientific Inc., Sunnyvale, CA, USA). Calibrations were conducted
157 using multilevel standard solutions diluted with a stock solution from Dionex (P/N 057590
158 for anions and P/N 046070 for cations) except for MSA, for which the standard solution was

159 prepared by diluting a stock solution ($\sim 1,000 \text{ mg L}^{-1}$) of 98% $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ (CAS No. 2386-57-
 160 4, Sigma-Aldrich, United States). Detection limits, based on 3 times the standard deviation of
 161 blank measurements, were $0.02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ for all the measured ionic species and the accuracy of
 162 measurement data was estimated to range from 1.7% for SO_4^{2-} to 6.7% for Na^+ .

163 Using the Na^+ concentration measured in each sample after subtracting the Na
 164 contribution from crustal dust using the Al (a conservative crustal reference element)
 165 concentrations and the mean Na/Al ratio in the upper continental crust (Wedepohl, 1995), the
 166 non-sea salt concentration of ion X (nss-[X]) was calculated using the following equation:

$$167 \quad [\text{nss-}X] = [X]_{\text{total}} - (X/\text{Na}^+)_{\text{seawater}} \times [\text{ss-}\text{Na}^+], \quad (1)$$

168 where $[X]_{\text{total}}$ and $[\text{ss-}\text{Na}^+]$ are the total concentrations of ion X and sea salt Na^+ in each
 169 sample, respectively, and $(X/\text{Na}^+)_{\text{seawater}}$ is the mass ratio in bulk seawater (0.038 for $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$
 170 and K^+/Na^+ and 0.25 for $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$) (Bowen, 1979).

171

172 2.3. Backward trajectory analysis

173 To investigate the source regions and transport pathways of Pb preserved in the snow
 174 pit samples, backward air mass trajectories were calculated using the U.S. NOAA's Hybrid
 175 Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT, version 4) model developed by
 176 the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). The 7-day backward
 177 trajectories arriving at the sampling site were calculated at 6-h intervals for representative
 178 periods of the summer and winter seasons using the Global Data Assimilation System (GDAS)
 179 meteorological dataset with $1^\circ \times 1^\circ$ resolution. To minimize the potential trajectory estimation
 180 error due to parametric uncertainties that increase with time along the path (Fleming et al.,

2012), back trajectory frequency plots were generated by subdividing the study region into grid cells (latitude 30°N to 90°N and longitude 0°E to 0°W, with 0.5° × 0.5° grid cells) and the total number of trajectory segment endpoints falling within a given grid cell for each trajectory. Trajectory analysis was applied and compared to identify the transport pathways of Pb for the two sites of the EGRIP and NEEM (The North Greenland Eemian Ice Drilling, 77.26° N, 51.03° W, 2461 m a.s.l.) (SI Fig. 1), as discussed in the text (see Section 3.5).

187

188 **3. Results and discussion**

189 **3.1. Dating of the samples**

190 Snow pit samples were dated using depth profiles of oxygen isotopes ($\delta^{18}\text{O}$), Na^+ , MSA, nss- Ca^{2+} and Al concentrations, all of which showed well-defined seasonal variations in concentration in Greenland snow (Lee et al., 2015; Kang et al., 2015; Kuramoto et al., 2011; Du et al., 2019a; Nakazawa et al., 2021). The values of the $\delta^{18}\text{O}$ in Greenland snow are less negative in the summer layers and more negative in the winter layers. The Na^+ concentrations derived from sea salt are characterized by winter–spring maxima and summer minima. MSA, the oxidization product of dimethyl sulfide (DMS), which mainly originates from marine biota, shows a strong peak in the summer–autumn period in relation to increased DMS emissions in areas of sea ice retreat around Greenland. For nss- Ca^{2+} and Al, which are proxies for dust concentrations, their maximum concentrations are observed from late winter to spring.

201 As shown in Fig. 1, the maxima of $\delta^{18}\text{O}$ values are found at 0–5, 35–40, 80–85, 115–120 and 165–170 cm and the minima at 10–15, 60–65, 95–100, 135–140 and 180–185 cm depth

intervals, respectively. Strong peaks of Na^+ occurred in snow layers deposited between winter and spring, whereas the concentrations of MSA showed well-defined peaks from summer to autumn, as inferred from $\delta^{18}\text{O}$ in the pit profile (Fig. 1). Pronounced seasonal variations in the concentrations of Na^+ and MSA supported each layer of summer and winter snow, as identified by the $\delta^{18}\text{O}$ profile. The nss-Ca^{2+} and Al concentrations peaked between the winter and summer $\delta^{18}\text{O}$ lines. Along with the sample collection date, snow samples from the surface to a depth of 1.9 m were dated to span a full 4-year period from the winter of 2013/2012 to the summer of 2017 (Fig. 1).

As well documented in Greenland snow layers (Du et al., 2019a; Nakazawa et al., 2021; Kjær et al., 2022), large peaks of nss-SO_4^{2-} concentrations in the 85–115 cm depth interval correspond to the volcanic signal of the 2014-2015 Bárðarbunga-Veiðivötn fissure eruption (volcanic eruption index-VEI 0), also known as the Holuhraun eruption, the largest eruption in Iceland in more than 200 years, which lasted from August 31, 2014, to February 28, 2015 (Schmidt et al., 2015). Our Holuhraun volcanic signal was preserved in the snow layers between the summer of 2014 and spring of 2015 (Fig. 1), which agrees with previous snow pit records (Du et al., 2019a; Nakazawa et al., 2021), supporting our dating assignment.

3.2. Characteristics of Pb concentrations and Pb isotopic composition

The Pb concentrations measured in a continuous series of 38 samples from the EGRIP snow pit as a function of depth and age are shown in Fig. 1. All data are listed in SI Table 1. The concentration levels are highly variable with depth, ranging from 1.53 to 94.9 pg g^{-1} , with a mean (median) value ($\pm$ SD) of 10.6 (8.17) $\pm$ 15.1 pg g^{-1} (Table 1). The Pb profile exhibited pronounced peaks in the layers dated from the three springs of 2013, 2014, and

2015 at 170–175, 120–125, and 85–90 cm depth intervals. A peak at 85–90 cm was found at a depth interval associated with the peaks of nss-SO_4^{2-} from the Holuhraun eruption (see the next section). Noticeable concentration peaks were also observed in the 2016/2015 and 2013/2012 winter snow layers at 60–65 and 185–190 cm, respectively, with occasionally enhanced Pb inputs in the summer layers of 2016 (35–40 cm) and 2017 (0–5 cm). Overall, our profile of Pb concentrations demonstrates that elevated concentrations of Pb are generally common from winter to spring throughout the year. This is consistent with the seasonal variations in Pb concentrations in snow profiles at different sites in central Greenland from a limited number of reliable studies (Savarino et al. 1994; Candelone et al., 1996; Barbante et al., 2003; Kang et al., 2017), reflecting no large spatial variations in seasonality over the central area of the Greenland ice sheet (Kang et al., 2017). An occasional peak of Pb in summer was also observed in a central Greenland snow pit (Candelone et al., 1996).

As observed in Fig. 1, our data show that the spring peaks of Pb occur in phase with the peaks of the dust-derived elements (Al and nss-Ca^{2+}). The Pb concentrations exhibited strong positive relationships with dust-derived elements with Pearson's correlation coefficients of 0.909 and 0.847 for Al and nss-Ca^{2+} , respectively, which were very significant at $p < 0.01$ (SI Table 2). This suggests that Pb and crustal particles were transported and deposited in the EGRIP snow in a similar manner. Interestingly, a strong Pearson's correlation coefficient (0.869 at $p < 0.01$) was observed for Pb and nss-SO_4^{2-} in the snow, excluding the nss-SO_4^{2-} peaks in the Holuhraun volcanic layers at the 85–115 cm depth interval, whereas there was only a weak correlation using all samples (0.334 at $p < 0.05$) (SI Table 2). Despite the overlapping Holuhraun volcanic deposition of nssSO_4^{2-} , the nss-SO_4^{2-} profile shows that nss-SO_4^{2-} maxima generally occur in the winter to spring layers (Fig. 1), which is consistent with

249 previous Greenland nss-SO₄²⁻ snow records (Dibb et al., 1996; Kuramoto et al., 2011; Kang
250 et al., 2015). The relationships between nss-SO₄²⁻ and dust-derived elements were very
251 significant (0.789 for Al and 0.706 for nss-Ca²⁺ at $p < 0.01$) without Holuhraun volcanic
252 layers and not using all samples (SI Table 2), supporting the nss-SO₄²⁻ maxima associated
253 with the dust episodes. This situation suggests that the seasonal trend in Pb deposition at the
254 EGRIP site is strongly influenced by Arctic Haze, an accumulation of a varying mixture of
255 crustal and anthropogenic species, including nss-SO₄²⁻ and trace metals, transported from
256 mid-latitude source regions during winter and spring (Quinn et al., 2007).

257 Lastly, the Pb isotope ratios for all samples varied between 1.136 and 1.159 for
258 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and between 2.401 and 2.436 for ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb, with no systematic tendency in
259 seasonal variations (Table 1). The average values are 1.147 ± 0.005 for ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and 2.420
260 ± 0.008 for ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb and remained unchanged when removing the Holuhraun volcanic
261 layers (Table 1). These isotope ratios are apparently less radiogenic than the natural Holocene
262 values of 1.196 ± 0.011 and 2.465 ± 0.011 for ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb, respectively (Han
263 et al., 2018), suggesting that the Pb deposited at the site is mostly of anthropogenic origin
264 (see the next section).

265

266 3.3. Estimates of natural and anthropogenic contributions

267 To estimate the relative magnitudes of natural and anthropogenic contributions, we first
268 investigated the potential contributions of the main natural sources, such as rock and soil dust,
269 sea salt spray, wild forest fires, and volcanic emissions (Nriagu, 1989).

270 The crustal dust contribution was calculated using the Al concentrations measured in

271 each sample and the mean Pb/Al ratio (0.00022) in the upper continental crust (Wedepohl,
272 1995). The estimated crustal contribution was insignificant for all samples, accounting for
273 less than 4% of the measured Pb concentrations, with a mean value of $1.4 \pm 0.9\%$ (SI Table 3).

274 The contribution of sea salt spray was evaluated for each sample from the ss-Na^+
275 concentrations in the sample and the Pb/Na mass ratio (4.452×10^{-10}) in Atlantic surface
276 waters (Bridgestock et al., 2016), combined with the tentative enrichment ($\times 100$) for Pb in
277 sea-derived aerosols relative to seawater when the marine aerosol is formed by a bubble
278 bursting through the sea-surface microlayer (Barbante et al., 2003). The estimated
279 contributions from sea salt spray were negligible (less than 0.01% of the measured Pb
280 concentrations) (SI Table 3).

281 The contribution from wild forest fires cannot be estimated from our data because no
282 data, such as black carbon and organic compounds, which are boreal forest fire proxies
283 (Thomas et al., 2017; Kang et al., 2021), were available in our samples. An alternative
284 estimate is to use the enhanced NH_4^+ concentrations in summer snow layers that originate
285 from biomass burning (Kang et al., 2021; Nakamura et al., 2021). As seen in SI Fig. 2, the
286 concentration of NH_4^+ showed repeated summer peaks at depth intervals of 0–5, 35–40, 85–
287 90, 115–120, and 165–170 cm. Among these peaks, a corresponding increase in Pb
288 concentration was observed at 35–40 cm, whereas this association between NH_4^+ and Pb was
289 not found at the depth intervals of 115–120 and 165–170 cm. The most striking peaks of
290 NH_4^+ and Pb at 85–90 cm occurred in the Holuhraun volcanic layer, making it difficult to
291 assign the NH_4^+ peak as a forest fire marker (see the next section). Previous studies observed
292 that the enrichment of Pb concentrations was not recorded in the well-identified Greenland
293 snow layers with strong fingerprints of a biomass-burning plume associated with a forest fire

294 event on August 5, 1994, in Canada (Dibb et al., 1996; Barbante et al., 2003). Taken together,
295 it is likely that this contribution is not substantially important for Pb input to snow layers with
296 high summer NH_4^+ concentrations.

297 Finally, we investigated the possible perturbation of the Pb content by volcanogenic Pb
298 corresponding to an identified 2014-2015 Holuhraun eruption signal in the 85–115 cm depth
299 interval (Fig. 1). As seen in Fig. 1, the profile of Pb does not show enhanced concentration
300 values as a function of the nss-SO_4^{2-} level, particularly in the depth interval between 95 and
301 115 cm where nss-SO_4^{2-} concentration peaks at $\sim 470 \text{ ng g}^{-1}$. The peak value (29.2 pg g^{-1}) of
302 Pb at 85–90 cm is coherently associated with volcanic gas-derived F^- and nss-SO_4^{2-} peaks (SI
303 Fig. 2), which may represent the deposition of these ions by volcanic emissions from the
304 Holuhraun eruption (Du et al., 2019b). However, these peaks, which coincided with the most
305 striking peaks of both NH_4^+ and nss-K^+ (SI Fig. 2), were also explained by signals arising
306 from an intense biomass-burning event (Nakazawa et al., 2021). This suggests that the
307 sources of NH_4^+ and Pb explaining the concentration peaks at 85–90 cm are unclear.
308 Moreover, seasonal inputs of Pb could be superimposed on the Pb peak at 85–90 cm in the
309 spring layer of 2015, as described previously. Given these points, we could not confirm the
310 presence of a strong volcanic Pb fallout resulting from the Holuhraun eruption. This feature is
311 inconsistent with a previous study that reported highly enriched Pb in Greenland ice
312 associated with the 1783-1784 eruption of the Laki volcano in Iceland (Hong et al., 1996).

313 To quantitatively estimate the Pb fallout from the Holuhraun eruption, we calculated the
314 volcanic nss-SO_4^{2-} associated with this eruption by subtracting the background nss-SO_4^{2-}
315 value (43.7 ng g^{-1} , mean concentration after excluding nss-SO_4^{2-} in the 85–115 cm depth
316 interval). The contribution of the Holuhraun volcanic emissions was then roughly estimated

317 from the calculated volcanic nss-SO_4^{2-} concentrations and the mean Pb/S ratio (0.0655)
 318 available for the volcanic plume from the 2014-2015 Holuhraun eruption (Gauthier et al.,
 319 2016). The volcanic Pb so calculated was 3.2 to 9.1 pg g^{-1} with a mean value of $5.2 \pm 1.9 \text{ pg}$
 320 g^{-1} , and the corresponding contribution accounts for an average of $44 \pm 23\%$ of the measured
 321 Pb concentrations (SI Table 3). This contribution appears to increase from 13% at 85–90 cm
 322 to 79% at 100–105 cm (SI Table 3), emphasizing the importance of volcanic Pb fallout from
 323 the Holuhraun eruption, particularly in snow layers that exhibit extremely high nss-SO_4^{2-}
 324 concentrations.

325 Altogether, natural contributions seem to account for only a small part of the measured
 326 concentrations of Pb in individual samples, except for the 85–115 cm depth interval, where
 327 the contribution from the Holuhraun eruption is important for Pb input.

328 We now consider the anthropogenic contributions affecting the concentrations of Pb in
 329 snow samples. To evaluate the degree to which Pb is attributed to anthropogenic inputs, we
 330 calculated the crustal enrichment factor (EF) using Al as a reference element for the rock and
 331 soil dust. The EF was calculated as follows: $\text{EF} = (\text{Pb}/\text{Al})_{\text{snow}}/(\text{Pb}/\text{Al})_{\text{crust}}$, where $(\text{Pb}/\text{Al})_{\text{snow}}$
 332 and $(\text{Pb}/\text{Al})_{\text{crust}}$ refer to the concentration ratios of Pb to Al in the snow and mean upper
 333 continental crust given by Wedepohl (1995). EF values less than 10 suggest that rock and soil
 334 dust is the dominant source of Pb, whereas EF values greater than 10 indicate a primary
 335 contribution from anthropogenic sources. As shown in Fig. 1 and Table 1, the EF values were
 336 highly variable between 25 and 326, showing generally higher EF levels during winter and
 337 summer than during different seasons. After excluding individual EF values associated with
 338 the Holuhraun eruption, the average EF larger than 100 (107 ± 64), which remains unchanged
 339 when all samples are considered, suggests that Pb was almost completely derived from

anthropogenic sources, which is consistent with aforementioned Pb isotopic signatures with less radiogenic ratios reflecting the importance of anthropogenic Pb contributions.

3.4. Comparison with Pb concentrations observed from previous studies

Fig. 2 shows the changes in Pb concentrations during 1981–2017, combining data from this study with previous reliable data obtained from Greenland snow samples. The profile is characterized by a pronounced decline in Pb concentrations during 1980s and then a relatively low average (median) concentration of 17.3 (10.5) pg g^{-1} from 1991 to 1995. Previous studies have suggested that this decline is linked to the phase-out of leaded gasoline, particularly in the USA, as evidenced by Pb isotopic signatures in central Greenland snow (Rosman et al., 1993, 1994; Sherrell et al., 2000), although the isotopic data in a series of snow samples collected at Dye 3 in southern Greenland indicated significant seasonal changes in the provenance, with the dominance of sources from the U.S.A. in autumn and winter and from Eurasia in spring to summer (Rosman et al., 1998).

Subsequently, no decreasing trend in Pb concentration was observed in the NEEM snow-pit samples between 2003 and 2009 (Fig. 2). Instead, despite the large sub-seasonal variability in concentration, the average (median) concentration of 21.6 (12.2) pg g^{-1} during this period increased by 25% (16%) compared to the mean (median) value of 17.3 (10.5) pg g^{-1} during 1991 to 1995 in the Summit area (Barbante et al., 2003). Since the concentration levels are expected to be lower with higher snow accumulation rates, this difference may not be attributable to the difference in snow accumulation because of the very similar mean annual snow accumulation rates ($\sim 23 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) at the two sites (Barbante et al., 2003; Kjær et al., 2022). Alternatively, this is likely due, in part, to the different sources and/or input

mechanisms of Pb-containing aerosols to different geographical locations in Greenland (Sherrell et al., 2000; Kang et al., 2017). However, well-established time-dependent variations in Pb isotopic compositions indicate that a higher average Pb concentration in the 2000s could be the result of an increased relative contribution, especially from China (Bory et al., 2014; Kang et al., 2017), emerging as the largest contributor of atmospheric Pb emissions worldwide owing to its rapid economic growth and industrialization over the past few decades (Pacyna and Pacyna, 2001; Li et al., 2012; Tian et al., 2015).

In Fig. 2, the concentrations show a significant decrease between 2003–2009 and 2012–2017, reaching a mean (median) value of 10.6 (8.17) pg g^{-1} , two (~ 1.5) times lower than the average (median) concentration in the 2000s. This decline cannot be explained by differences in snow accumulation because the mean snow accumulation rate ($13.6 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) at the EGRIP site is much lower than that at the NEEM site (Kjær et al., 2022). Interestingly, the average Pb concentration level in the 2010s appears to be very similar to that in the mid-18th century, that is, the time of the Industrial Revolution, as observed from different sites in Greenland (Murozumi et al., 1969; Candelone et al., 1995; McConnell et al., 2008). Based only on the discontinuous time series observed from different sampling sites, it would be difficult to characterize the possible causes affecting the substantial decrease in Pb concentrations from the 2000s onwards. In the next section, we examine the characteristics of Pb isotopic compositions in two time-series of the years 2003–2009 and 2012–2017 to understand the changes that could have been made to the recent declining deposition of Pb in central Greenland.

3.5. Relative source contribution analysis using a Pb mixing model

Fig. 3 shows the isotopic characteristics of a three-isotope plot ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) of the distinctive Pb isotopic fingerprints of airborne particles available for major source regions that have the potential to contribute anthropogenic Pb inputs to Greenland. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ values in the aerosols were significantly lower in Europe and Russia than in the USA and China, respectively. Higher $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios were observed in the USA.

To explore the post-2000 changes in the source regions responsible for the decreasing anthropogenic Pb inputs, we compared the isotopic data of the NEEM and EGRIP snow samples spanning two different periods: 2003–2009 and 2012–2017. As shown in Fig. 3, an interesting shift was observed in the overview of the changes in the ratios over time. The isotopic compositions observed in the EGRIP snow samples displayed systematically less radiogenic (lower) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ signatures compared to the data previously reported for the NEEM samples. The tendency of the isotopic compositions moving toward lower values probably reflects the increasing influence of less radiogenic Pb of anthropogenic origin from Europe and Russia, coupled with reduced contributions from the USA and China, which have more radiogenic values.

We quantitatively estimated the relative contributions of each major source to Pb content in the NEEM and EGRIP snow samples using a mixing isotope model. Using the Pb isotopic compositions of aerosols from the individual major source regions (Europe/Russia, the USA, and China), we calculated the proportional contribution to Pb in Greenland snow using the following equations:

$$(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_s = f_1(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_1 + f_2(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_2 + f_3(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_3 \quad (1)$$

$$(^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_s = f_1(^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_1 + f_2(^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_2 + f_3(^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_3 \quad (2)$$

409 $f_1 + f_2 + f_3 = 1 \quad (3)$

410 where s indicates the measured isotope ratio in the sample, $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_1$, $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_2$,
 411 and $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_3$ are the isotope ratio of the three end-members (i.e., the USA,
 412 Europe/Russia and China) and f_1 , f_2 , and f_3 are the fractional contribution of the
 413 corresponding source to the Pb ratio with $f_1 + f_2 + f_3 = 1$. The relative contributions of the
 414 individual potential sources were estimated using a Monte Carlo inversion approach
 415 consisting of two steps (Han et al., 2018; Lee et al., 2022). First, the isotopic composition of
 416 each potential source was randomly selected within the ranges of end-member isotopic values,
 417 and then the MATLAB genetic algorithm optimization toolbox was used to seek the best f
 418 values in minimizing errors for solving the above equations with 1,000,000 iterations.
 419 Samples from the 85 to 115 cm depth interval were excluded because of the possible
 420 contribution of the Holuhraun eruption to excess inputs of Pb.

421 Our modeling approach shows that the average contributions of the USA, Europe/Russia
 422 and China were $27 \pm 13\%$, $37 \pm 7\%$, and $36 \pm 13\%$, respectively, in the 2000s (Table 2),
 423 during which Pb concentrations were relatively higher (Fig. 2). Note that the values obtained
 424 in the Holuhraun volcanic layers at the 85–115 cm depth interval were excluded from the
 425 calculation of these average contributions, although the Pb isotopic signatures corresponding
 426 to this volcanic event were placed within the isotopic field of the ratios observed in non-
 427 volcanic periods (Fig. 3). Subsequently, the proportions of the USA and China substantially
 428 declined to $21 \pm 9\%$ and $23 \pm 13\%$, respectively, in the 2010s, whereas the contribution of
 429 Europe and Russia increased to an average of $56 \pm 13\%$ (Table 2). Our model results
 430 highlight a significant reduction in the Chinese contribution in recent years, which is in line
 431 with the emergence of Europe/Russia as a more important contributor to anthropogenic Pb

432 input to central Greenland during the corresponding period. This supports the trend toward
433 less radiogenic $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ values in the 2010s, as shown in Fig. 3.

434 The relative decrease in the Chinese contribution between the 2000s and the 2010s could
435 be associated with the difference in atmospheric circulation conditions between the NEEM
436 and EGRIP sites (the distance between the two sites is ~440 km) (SI Fig. 1), which may
437 affect the transport pathways of anthropogenic Pb to each site from different dominant source
438 regions. To examine the differences in atmospheric transport patterns between the two sites,
439 we compared the HYSPLIT back-trajectory frequency plots at the NEEM and EGRIP sites
440 for winter and spring, when elevated concentrations of Pb were generally common. As shown
441 in SI Fig. 3, the trajectory distributions demonstrated no significant differences between the
442 two sites in winter and spring, exhibiting common types of air masses originating from the
443 Arctic around Greenland. This feature is likely to lead to increasing anthropogenic Pb inputs
444 to central Greenland from winter to spring, with a strong influence of Arctic haze, which has
445 distinct seasonality with peak concentrations of Pb due to more frequent atmospheric
446 transport of pollution from mid-latitudes in Eurasia and North America to the Arctic during
447 this period (Barbante et al., 2003; Quinn et al., 2007; Bazzano et al., 2016). Accordingly, the
448 results indicate that changes in the relative contributions of major source regions between the
449 NEEM and EGRIP snow samples cannot be attributed to differences in atmospheric transport
450 patterns between the two sites.

451 By coupling our isotopic modeling results with the air mass back trajectory analysis, we
452 can infer that the decreasing anthropogenic Pb input in the 2010s may be likely due to a
453 significant reduction from $36 \pm 13\%$ to $23 \pm 13\%$ in Chinese source contribution. Previous Pb
454 isotope measurements in central Greenland snow suggested a growing contribution of

Chinese Pb from the late 1990s onwards (Bory et al., 2014; Kang et al., 2017). This is most likely associated with China's largest contribution to global atmospheric Pb emissions due to its rapid economic growth and urbanization over the past decades (Pacyna and Pacyna, 2001; Li et al., 2012; Tian et al., 2015). Since leaded gasoline was phased out in 2000 in China, coal combustion has been the primary source of Pb emissions, particularly during the heating season (winter–spring), in line with the increasing consumption of energy (Li et al., 2012; Tian et al., 2015). Pb emissions from coal combustion in China began to decline after 2006 because of the increasing use of wet flue gas desulfurization, and various air pollutant control devices in coal-fired power plants became increasingly stringent after 2005 (Tian et al., 2014; Jin et al., 2016). Consequently, Pb emissions from coal combustion in China decreased substantially from ~1189 t in 2006 to ~705 t in 2010, accounting for a ~40% reduction between 2006 and 2010 (Tian et al., 2014). In the following years, the amount of annual Pb emissions in China must be reduced because the Action Plan on the Air Pollution Prevention and Control Action was implemented in 2013, which demanded a further reduction in air pollution emissions by 2017 relative to 2013 (Zheng et al., 2018). Given China's emission reduction from 2006 to 2017, it would be expected to result in a shift in the Pb isotopic composition toward less radiogenic signatures in the EGRIP snow samples because Chinese coal has a relatively radiogenic composition (Diaz-Somoano et al., 2009). As shown in Fig. 3, the Pb isotopes in our samples showed substantially lower radiogenic values than those in the NEEM samples, which is believed to be related to the decreasing Pb emissions from coal combustion in China, supporting our hypothesis.

Interestingly, our modeling results show that the contribution of Europe and Russia increased from 37% to 56% between the 2000s and the 2010s (Table 2), emerging as

important sources of Pb deposition in central Greenland in recent years. Such a large increase in the Europe/Russian contribution is likely due to a decrease in Chinese sources and in part to reduced North American contribution, followed by a substantial reduction in the inputs of Pb to central Greenland during the corresponding period. A recent study that characterized the isotopic composition of atmospheric Pb reaching the Arctic (Svalbard Islands, a Norwegian archipelago in the Arctic Ocean) over a 5-year period (2010–2014) constrained the dominance of Eurasian sources (Bazzano et al., 2016). Consequently, it is reasonable to suggest that decreasing anthropogenic Pb inputs in the 2010s represent a legacy of reduced Pb emissions in China.

4. Conclusion

Our study has provided detailed records of the Pb concentration and Pb isotopes in snow from a 1.9-m snow pit, covering a continuous 5 years from winter 2012 to summer 2017, at the EGRIP site in northwestern Greenland. Pb concentrations were highly variable, ranging from 1.53 to 94.9 pg g⁻¹ (mean = 10.6 pg g⁻¹, median = 8.17 pg g⁻¹), with higher levels during winter–spring and lower levels during summer–fall. The winter-spring Pb concentration peaks occurred in phase, with the maxima of dust-derived elements (Al and nss-Ca²⁺) and anthropogenic species (nss-SO₄²⁻). This suggests that input mechanisms of Pb to the EGRIP site in association with the air masses of well-mixed Arctic Haze in winter and spring contribute to enhanced concentrations of these chemical species in snow over the Greenland ice sheet. Interestingly, well-defined peaks of Pb were not found in the snow layers corresponding to the 2014–2015 Holuhraun volcanic eruption (Iceland), reflecting no significant impact of the large fissure eruption at Holuhraun on the fallout of Pb at the site.

501 Comparing our results with previous data, it is shown that the average Pb concentration
502 decreased by ~50 % from 21.6 pg g⁻¹ in the 2000s to 10.6 pg g⁻¹ in the 2010s, reaching an
503 average level in the mid-18th century, which is the time of the Industrial Revolution. Despite
504 a recent decline in the inputs of Pb to central Greenland, very high EF values, varying from
505 25 to 326 (mean value of 107) in the non-volcanic snow layers, suggest that anthropogenic Pb
506 almost completely overwhelmed natural Pb sources.

507 The Pb isotope ratios varied between 1.136 and 1.159 for ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, and between 2.401
508 and 2.436 for ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb, with no systematic seasonal variations. The ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and
509 ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb values in our samples were characterized by a substantial shift toward less
510 radiogenic signatures compared to those during 2003–2009. To infer the potential causes of
511 this shift in Pb isotopic signatures, we roughly estimated the relative magnitudes of Pb
512 contributions from Europe/Russia, the USA, and China using a mixing isotope model. Our
513 modeling approach shows that the average contributions of the USA, Europe/Russia, and
514 China were 27 ± 13%, 37 ± 7%, and 36 ± 13%, respectively, in the 2000s. For comparison,
515 the proportions of the USA and China substantially declined to 21 ± 9% and 23 ± 13%,
516 respectively, in the 2010s, while the contribution of Europe/Russia increased to an average of
517 56 ± 13%. These results highlight the decreasing contribution of China, which is the world's
518 largest emitter of anthropogenic Pb, particularly from coal combustion. This decline was
519 most likely associated with a series of emission control measures in China to strengthen
520 efforts to improve its air quality. Thus, we hypothesized that the reduction in Pb pollution in
521 central Greenland is a consequence of decreasing Chinese source contribution and in part due
522 to a decline in North American contribution. Further investigations of the occurrence of Pb
523 concentrations and isotopic compositions in more recent Greenland snow are required to

524 confirm our hypothesis.

525

526

527 **Acknowledgments**

528 We are thankful for the efforts of all field personnel involved in sampling during the EGRIP
529 deep ice core drilling project. This study was supported by a research grant (PE23100) from
530 the Korea Polar Research Institute (KOPRI). This work was also supported by the Basic
531 Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF),
532 funded by the Ministry of Education, Science and Technology (NRF-2018R1A2B2006489).
533 The EGRIP project was directed and organized by the Center for Ice and Climate at the Niels
534 Bohr Institute and the US NSF Office of Polar Programs. It is supported by funding agencies
535 and institutions in China (CAS), Denmark (A. P. Møller Foundation, UCPH), France (IPEV,
536 IGE), Germany (AWI), Japan (NIPR and ArCS), Korea (KOPRI), Norway (BFS),
537 Switzerland (SNF), and the USA (US NSF, Office of Polar Programs).

538

539

540 **References**

- 541 Barbante, C., Boutron, C., Morel, C., Ferrari, C., Jaffrezo, J.L., Cozzi, G., Gaspari, V., Cescon,
542 P., 2003. Seasonal variations of heavy metals in central Greenland snow deposited from
543 1991 to 1995. J. Environ. Monit. 5, 328–335.
- 544 Bazzano, A., Cappelletti, D., Udisti, R., Grotti, M., 2016. Long-range transport of
545 atmospheric lead reaching Ny-Ålesund: Inter-annual and seasonal variations of potential
546 source areas. Atmos. Environ. 139, 11–19.

- 547 Bollhöfer, A., Rosman, K.J.R., 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the
548 Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1727–1740.
- 549 Bollhöfer, A., Rosman, K.J.R., 2002. The temporal stability in lead isotopic signatures at
550 selected sites in the Southern and Northern Hemispheres. *Geochim. Cosmochim. Acta*
551 66, 1375–1386.
- 552 Bory, A.J.-M., Abouchami, W., Galer, S.J.G., Svensson, A., Christensen, J.N., Biscaye, P.E.,
553 2014. A Chinese imprint in insoluble pollutants recently deposited in central Greenland
554 as indicated by lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 1451–1457.
- 555 Boutron, C.F., Gorlach, U., Candelone, J.-P. Bolshov, M.A., Delmas, R.J., 1991. Decrease in
556 anthropogenic lead, cadmium, and zinc in Greenland snows since the late 1960's. *Nature*
557 353, 153–156.
- 558 Bowen, H.J.M., 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, London.
- 559 Bridgestock, L., van de Flierdt, T., Rehkämper, M., Paul, M., Middag, R., Milne, A., Lohan,
560 M.C., Baker, A.R., Chance, R., Khondoker, R., Strekopytov, S., Humphreys-Williams,
561 E., Achterberg, E.P., Rijkenberg, M.J.A., Gerringa, L.J.A., de Baar, H.J.W., 2016. Return
562 of naturally sourced Pb to Atlantic surface waters. *Nat. Commun.* 7, 12921.
- 563 Candelone, J.-P., Hong, S., Pellone, C., Boutron, C.F., 1995. Post-industrial revolution
564 changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy
565 metals as documented in central Greenland snow and ice. *J. Geophys. Res.* 100, 16,605–
566 16,616.
- 567 Candelone, J.-P., Jaffrezo, J.-L., Hong, S., Davidson, C.I., Boutron, C.F., 1996. Seasonal
568 variations in heavy metals concentrations in present day Greenland snow. *Sci. Total*
569 *Environ.* 193, 101–110.
- 570 Chang, C., Han, C., Han, Y., Hur, S.D., Lee, S., Motoyama, H., Hou, S., Hong, S., 2016.
571 Persistent Pb pollution in central east Antarctic snow: a retrospective assessment of
572 sources and control policy implications. *Environ. Sci. Technol.* 50, 12138–12145.
- 573 Diaz-Somoano, M., Kylander, M.E., Lopez-Anton, M.A., Suarez-Ruiz, I., Martinez-Tarazona,
574 M.R., Ferrat, M., Kober, B., Weiss, D.J., 2009. Stable lead isotope compositions in

575 selected coals from around the world and implications for present day aerosol source
576 tracing. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1078–1085.

577 Dibb, J.E., Talbot, R.W., Whitlow, S.I., Shipham, M.C., Winterle, J., McConnell, J., Bales, R.,
578 1996. Biomass burning signatures in the atmosphere and snow at Summit, Greenland: an
579 event on 5 August 1994. *Atmos. Environ.* 30, 553–561.

580 Du, Z., Xiao, C., Zhang, Q., Li, C., Wang, F., Liu, K., Ma, X., 2019a. Climatic and
581 environmental signals recorded in the EGRIP snowpit, Greenland. *Environ. Earth Sci.*
582 78, 170.

583 Du, Z., Xiao, C., Zhang, Q., Handley, M.J., Mayewski, P.A., Li, C., 2019b. Relationship
584 between the 2014–2015 Holuhraun eruption and the iron record in the East GRIP snow
585 pit. *Arct. Antarct. Alp. Res.* 51, 290–298.

586 Fleming, Z.L., Monks, P.S., Manning, A.J., 2012. Review: untangling the influence of air-
587 mass history in interpreting observed atmospheric composition. *Atmos. Res.* 104–105,
588 1–39.

589 Gauthier, P.-J., Sigmarsson, M., Gouhier, M., Haddadi, B., Moune, S., 2016. Elevated gas
590 flux and trace metal degassing from the 2014–2015 fissure eruption at the Bardarbunga
591 volcanic system, Iceland. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 121, 1610–1630.

592 Han, C., Burn-Nunes, L.J., Lee, K., Chang, C., Kang, J.-H., Han, Y., Hur, S.D., Hong, S.,
593 2015. Determination of lead isotopes in a new Greenland deep ice core at the sub-
594 picogram per gram level by thermal ionization mass spectrometry using an improved
595 decontamination method. *Talanta* 140, 20–28.

596 Han, C., Hur, S.D., Han, Y., Lee, K., Hong, S., Erhardt, T., Fischer, H., Svensson, A.M.,
597 Steffensen, J.P., Vallelonga, P., 2018. High-resolution isotopic evidence for a potential
598 Saharan provenance of Greenland glacial dust. *Sci. Rep.* 8, 15582.

599 Han, C., Hwang, H., Kang, J.-H., Hong, S.-B., Han, Y., Lee, K., Hur, S. D., Hong, S., 2020.
600 Reliable ultra trace analysis of Cd, U and Zn concentrations in Greenland snow and ice
601 by using ultraclean methods for contamination control. *Molecules* 25, 2519.

602 Hong, S., Candelone, J.-P., Boutron, C.F., 1996. Deposition of atmospheric heavy metals to

- the Greenland ice sheet from the 1783-1784 volcanic eruption of Laki, Iceland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 144, 605–610.
- Hong, S.-B., Lee, K., Hur, S.-D., Hong, S., Soyol-Erdene, T.-O., Kim, S.-M., Chung, J.-W., Jun, S.-J., 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.
- Jin, Y., Andersson, H., Zhang, S., 2016. Air pollution control policies in China: a retrospective and prospects. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 13, 1219.
- Kang, J.-H., Hwang, H., Hong, S.B., Hur, S.D., Choi, S.-D., Lee, J., Hong, S., 2015. Mineral dust and major ion concentrations in snowpit samples from the NEEM site, Greenland. *Atmos. Environ.* 120, 137–143.
- Kang, J.-H., Hwang, H., Han, C., Hur, S.D., Kim, S.-J., Hong, S., 2017. Pb concentrations and isotopic record preserved in northwest Greenland snow. *Chemosphere* 187, 294–301.
- Kang, J.-H., Hwang, H., Lee, S.-J., Choi, S.-D., Kim, J.-S., Hong, S.B., Hur, S.E., Baek, J.-H., 2021. Record of North American boreal forest fires in northwest Greenland snow. *Chemosphere* 276, 130187. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130187.
- Kjær, H.A., Zens, P., Black, S., Lund, K.H., Svensson, A., Vallelonga, P., 2022. Canadian forest fires, Icelandic volcanoes and increased local dust observed in six shallow Greenland firn cores. *Clim. Past* 18, 2211–2230.
- Kuramoto, T., Goto-Azuma, K., Hirabayashi, M., Miyake, T., Motoyama, H., Dahl-Jensen, D., Steffensen J.P., 2011. Seasonal variation of snow chemistry at NEEM, Greenland. *Ann. Glaciol.* 52, 193–200.
- Lee, C.S., Li, X., Zhang, G., Li, J., Ding, A., Wang, T., 2007. Heavy metals and Pb isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China—Evidence of the long-range transport of air contaminants. *Atmos. Environ.* 41, 432–447.
- Lee, K., Hong, S.-B., Lee, J., Chung, J., Hur, S.-D., Hong, S., 2015. Seasonal variation in the input of atmospheric selenium to northwestern Greenland snow. *Sci. Total Environ.* 526, 49–57.

- 631 Lee, S., Han, C., Ahn, J., Han, Y., Lee, A.-H., Ro, S., Hong, S., 2022. Characterization of
632 trace elements and Pb isotopes in PM_{2.5} and isotopic source identification during haze
633 episodes in Seoul, Korea. *Atmos. Pollut. Res.* 13, 101442.
- 634 Li, Q., Cheng, H., Zhou, T., Lin, C., Guo, S., 2012. The estimated atmospheric lead emissions
635 in China, 1999–2009. *Atmos. Environ.* 60, 1–8.
- 636 McConnell, J.R., Lamorey, G.W., Hutterli, M.A., 2002. A 250-year high-resolution record of
637 Pb flux and crustal enrichment in central Greenland. *Geophys. Res. Lett.* 29, 2130.
- 638 McConnell, J.R., Edwards, R., 2008. Coal burning leaves toxic heavy metal legacy in the
639 Arctic. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 105, 12140–12144.
- 640 Murozumi, M., Chow, T.J., Patterson, C., 1969. Chemical concentrations of pollutant lead
641 aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim.*
642 *Cosmochim. Acta* 33, 1247–1294.
- 643 Nakazawa, F., Nagatsuka, N., Hirabayashi, M., Goto-Azuma, K., Steffensenm J.P., Dahl-
644 Jensen, D., 2021. Variation in recent annual snow deposition and seasonality of snow
645 chemistry at the east Greenland ice core project (EGRIP) camp, Greenland. *Polar Sci.* 27,
646 100597.
- 647 Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air,
648 water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134–139.
- 649 Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals.
650 *Nature* 338, 47–49.
- 651 Nriagu, J.O., 1990. The rise and fall of leaded gasoline. *Sci. Total Environ.* 92, 13–28.
- 652 Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace
653 metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* 9, 269–
654 298.
- 655 Quinn, P.K., Shaw, G., Andrews, E., Dutton, E.G., Ruoho-Airola, T., Gong, S.L., 2007. Arctic
656 haze: current trends and knowledge gaps. *Tellus* 59B, 99–114.
- 657 Rosman, K.J.R., Chisholm, W., Boutron, C.F., Candelone, J.-P., Görlach, U., 1993. Isotopic

658 evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature* 362,
659 333–334.

660 Rosman, K.J.R., Chisholm, W., Boutron, C.F., Candelone, J.-P., Hong, S., 1994. Isotopic
661 evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between
662 1960 and 1988. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3265–3269.

663 Rosman, K.J.R., Chisholm, W., Boutron, C.F., Candelone, J.-P., Jaffrezo, J.-L., Davidson, C.I.,
664 1998. Seasonal variations in the origin of lead in snow at Dye 3, Greenland. *Earth Planet.*
665 *Sci. Lett.* 160, 383–389.

666 Savarino, J., Boutron, C.F., Jaffrezo, J.-L., 1994. Short-term variations of Pb, Cd, Zn and Cu
667 in recent Greenland snow. *Atmos. Environ.* 28, 1731–1737.

668 Schmidt, A., Leadbetter, S., Theys, N., Carboni, E., Witham, C.S., Stevenson, J.A., Birch,
669 C.E., Thordarson, T., Turnock, S., Barsotti, S., Delaney, L., Feng, W., Grainger, R.G.,
670 Hort, M.C., Höskuldsson, Á., Ialongo, I., Ilyinskaya, E., Jóhannsson, T., Kenny, P.,
671 Mather, T.A., Richards, N.A.D., Shepherd, J., 2015. Satellite detection, long-range
672 transport, and air quality impacts of volcanic sulfur dioxide from the 2014–2015 flood
673 lava eruption at Bárðarbunga (Iceland). *J. Geophys. Res.* 120, 9739–9757.

674 Sherrell, R.M., Boyle, E.A., Falkner, K.K., Harris, N.R., 2000. Temporal variability of Cd, Pb,
675 and Pb isotope deposition in central Greenland snow. *Geochem. Geophys. Geosys.* 1,
676 1002.

677 Thomas, J.L., Polashenski, C.M., Soja, A.J., Marelle, L., Casey, K.A., Choi, H.D., Raut, J.-C.,
678 Wiedinmyer, C., Emmons, L.K., Fast, J.D., Pelon, J., Law, K.S., Flanner, M.G., Dibb,
679 J.E., 2017. Quantifying black carbon deposition over the Greenland ice sheet from forest
680 fires in Canada. *Geophys. Res. Lett.* 44, 7965–7974.

681 Tian, H.Z., Liu, K.Y., Zhou, J.R., Lu, L., Hao, J.M., Qiu, P.P., Gao, J.J., Zhu, C.Y., Wang, K.,
682 Hua, S.B., 2014. Atmospheric emission inventory of hazardous trace elements from
683 China's coal-fired power plants-temporal trends and spatial variation characteristics.
684 *Environ. Sci. Technol.* 48, 3575–3582.

685 Tian, H.Z., Zhu, C.Y., Gao, J.J., Cheng, K., Hao, J.M., Wang, K., Hua, S.B., Wang, Y., Zhou,

- 686 J.R., 2015. Quantitative assessment of atmospheric emissions of toxic heavy metals
687 from anthropogenic sources in China: Historical trend, spatial distribution, uncertainties,
688 and control policies. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 10,127–10,147.
- 689 Wang, J., Li, S., Li, H., Qian, X., Li, X., Liu, X., Lu, H., Wang, C., Sun, Y., 2017. Trace
690 metals and magnetic particles in PM_{2.5}: Magnetic identification and its implications. *Sci.*
691 *Rep.* 7, 9865.
- 692 Wang, W., Liu, X., Zhao, L., Guo, D., Tian, X., Adams, F., 2006. Effectiveness of leaded
693 petrol phase-out in Tianjin, China based on the aerosol lead concentration and isotope
694 abundance ratio. *Sci. Total Environ.* 364, 175–187.
- 695 Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*
696 59, 1217–1232.
- 697 Xu, H., Sonke, J.E., Guinot, B., Fu, X., Sun, R., Lanzanova, A., Candaudap, F., Shen, Z., Cao,
698 J., 2017. Seasonal and annual variations in atmospheric Hg and Pb isotopes in Xi'an,
699 China. *Environ. Sci. Technol.* 51, 3759–3766.
- 700 You, C.F., Xu, X.C., 2010. Coal combustion and its pollution control in China. *Energy* 35,
701 4467–4472.
- 702 Zheng, J., Tan, M., Shibata, Y., Tanaka, A., Li Y., Zhang, G., Zhnag, Y., Shan, Z., 2004.
703 Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM₁₀ fraction of
704 airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded gasoline. *Atmos.*
705 *Environ.* 38, 1191–1200.
- 706 Zheng, B., Tong, D., Li, M., Liu, F., Hong, C.P., Geng, G.N., et al., 2018. Trends in China's
707 anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions. *Atmos.*
708 *Chem. Phys.* 18, 14098–14111.
- 709 Zhu, L., Tang, J., Lee, B., Zhang, Y., Zhang, F., 2010. Lead concentrations and isotopes in
710 aerosols from Xiamen, China. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 1946–1955.
- 711 Zhu, C.Y., Tian, H.Z., Hao, J.M., 2020. Global anthropogenic atmospheric emission
712 inventory of twelve typical hazardous trace elements, 1995–2012. *Atmos. Environ.* 220,
713 117061.

714

715 **Table 1.** A statistical summary of nss-SO₄²⁻, Al and Pb concentrations, enrichment factors
 716 (EF) for Pb, and Pb isotope ratios determined in the EGRIP snow samples. The dataset was
 717 divided into two groups: all samples with concentrations and non-volcanic samples without
 718 concentrations in the Holuhraun volcanic layers at the 85–115 cm depth interval (see text).
 719 The number of samples is given in parentheses.
 720

	nss-SO ₄ ²⁻ (μg L ⁻¹)	Al (pg g ⁻¹)	Pb (pg g ⁻¹)	EF	Pb isotope ratio	
					²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb
All samples (n = 38)						
Min	10.6	33	1.53	25	1.136	2.401
Max	469	5471	94.9	326	1.159	2.436
Mean	81.8	705	10.6	106	1.147	2.420
Median	40.6	346	8.17	106	1.148	2.422
SD ^a	101	1008	15.1	61	0.005	0.008
Non-volcanic samples (n = 32)						
Min	10.6	33	1.53	25	1.136	2.401
Max	186	5471	94.9	326	1.153	2.430
Mean	43.7	661	9.9	107	1.147	2.419
Median	38.1	346	5.87	106	1.148	2.422
SD ^a	34.1	1042	16.1	64	0.005	0.008

721 ^a Standard deviation

722



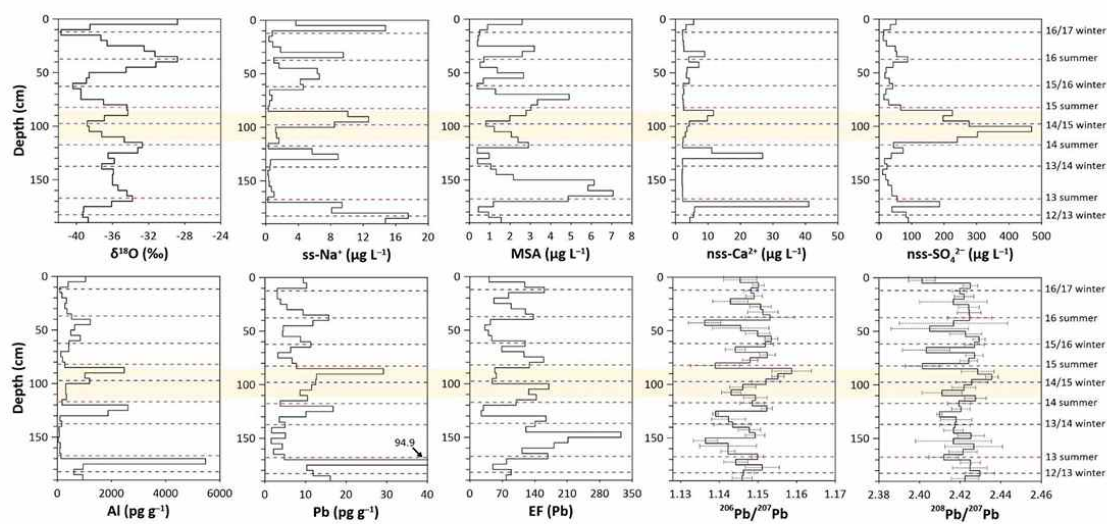
723 **Table 2.** The estimated magnitudes (mean $\pm$ SD in %) of the relative contributions of
 724 individual potential source regions between the EGRIP and NEEM snow samples using a
 725 mixing isotopic model (see text). Note that estimates for the EGRIP samples were obtained
 726 after excluding values in the Holuhraun volcanic layers at the 85–115 cm depth interval.

Site (time period)	USA	Europe/Russia	China
EGRIP (2012–2017)	21 $\pm$ 9	56 $\pm$ 13	23 $\pm$ 13
NEEM (2003–2009)	27 $\pm$ 13	37 $\pm$ 7	36 $\pm$ 13

727

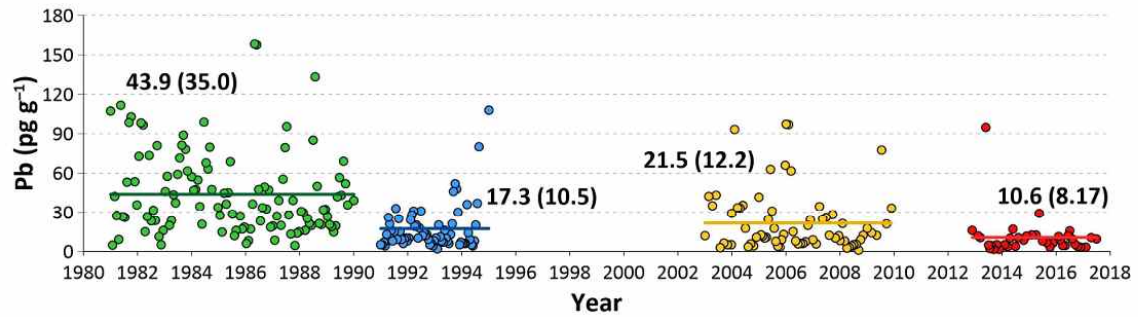


728 **Figure 1.** Vertical profiles of stable water isotopes ($\delta^{18}\text{O}$), concentrations of ionic species, Al and Pb, enrichment factors (EF) for Pb, and Pb
729 isotope ratios in the EGRIP snow pit. The yellow shaded lines denote the Holuhraun volcanic eruption period.



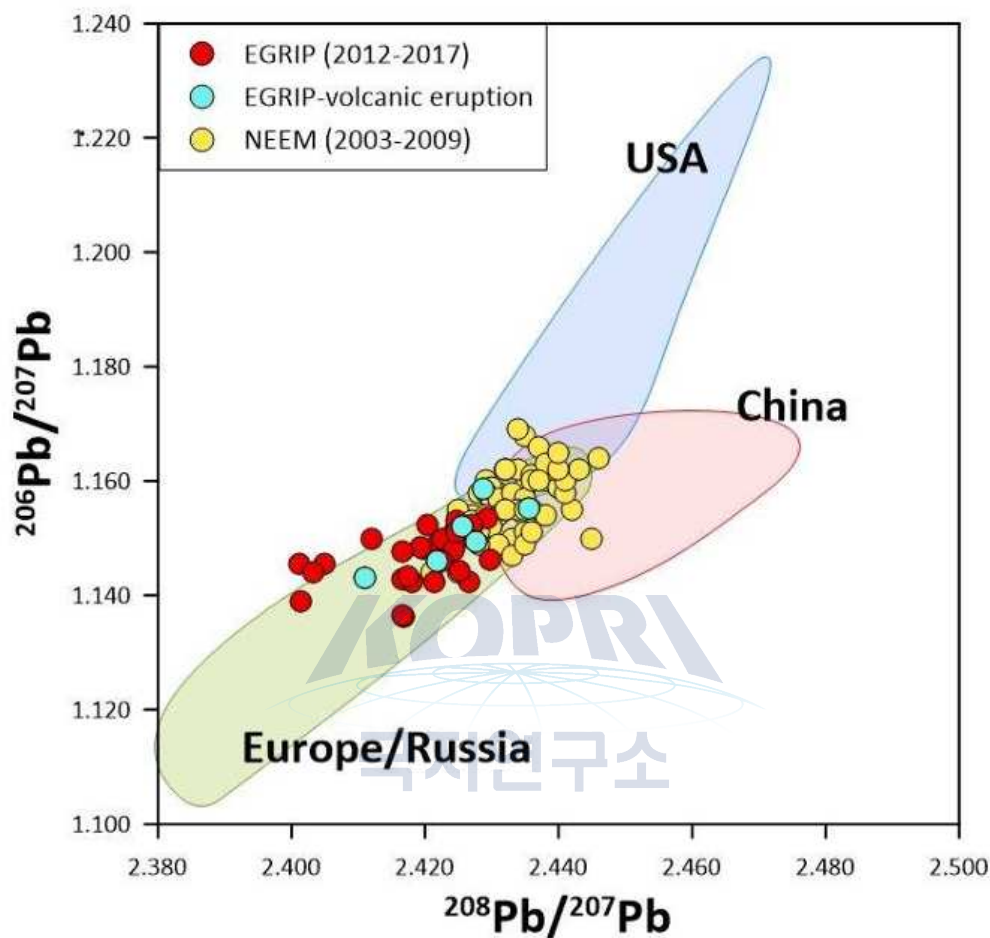
733 **Figure 2.** Changes in Pb concentrations in central Greenland snow over the last 40 years. Data are from Sherrell et al. (2000) for 1981-1990 at
 734 the ATM site (~30 km southwest of the GISP2 camp), Barbante et al. (2003) for 1991-1995 at Summit, Kang et al. (2017) for 2003-2009 at
 735 the NEEM site, and present results for 2012-2017. The solid lines and values represent the mean (and median, in parentheses) Pb
 736 concentrations during specific time periods.

737



738

739 **Figure 3.** Pb isotopic compositions ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) in snow from the EGRIP
740 snow pit (red circles) and the NEEM snow pit (yellow circles) (Kang et al., 2017). Also
741 shown are Pb isotopic compositions in aerosols collected in the USA, Europe/Russia, and
742 China from the literature (Bollhöfer and Rosman, 2001, 2002; Zheng et al., 2004; Wang et al.,
743 2006; Lee et al., 2007; Zhu et al., 2010; Wang et al., 2017; Xu et al., 2017). The isotopic
744 signatures in the Holuhraun volcanic eruption period are shown in the light blue circles.



4. Vostok 천부빙하 기초자료 분석

가. Vostok 빙하코어 입자형상 분석 규명

본 연구의 시료는 러시아가 운영하는 동남극 Vostok 기지 근처에서 한-러 공동연구프로그램을 통해 2021-2022년 시추된 빙하코어시료(총 30 m)이다. 시료 운송 중에 상부 구간 일부가 용융되어, 본 연구에서는 상태가 유지된 18-30 m 구간에 대해 분석을 수행하였다. 빙하코어시료 전처리 및 분석은 외부 입자에 의한 오염을 최소화하기 위해 극지연구소의 Class 1000 클린룸(Clean room)내 Class 10 클린벤치 안에서 수행하였다. 시료 용기는 반투명 저밀도 폴리에틸렌 재질의 15 mL LDPE(Thermo Scientific™ Nalgene™, USA) 용기를 사용하였으며, 모든 용기는 Milli-Q IQ 7005 (Merck Millipore, USA) 초순수로 3회 세척한 후 Class 10 클린벤치(Clean bench)에서 건조하여 사용하였다.

시료분석은 입자형상분석기 FlowCAM 8100 (Yokogawa Fluid Imaging Technology, USA)를 이용하여, 시료 내 입자 이미지와 개수를 동시에 획득하는 방식으로 수행하였다. 분석조건은 Objective 20X, Flow rate 0.050 mL/Min, Syringe size 0.50 mL로 설정하였다. -20℃에서 냉동 보관된 1L LDPE 시료병을 클린벤치로 옮겨 상온에서 천천히 녹였다. 녹은 눈시료는 충분히 혼합한 후, 미리 세척한 15 mL LDPE 용기에 3 mL씩 소분하였다. 소분한 시료는 Milli-Q water로 세척한 피펫 팁에 시료를 넣은 뒤 장비에 주입하였다. 시료 분석 전·후에 Milli-Q (18.2 MΩ·cm@25℃)를 장비에 흘려주어 장비 내부 관에 남아있을 수 있는 잔류 입자를 제거함으로써 교차 오염을 최소화하였다.



그림 3.1.22 FlowCAM 8100 (Yokogawa Fluid Imaging Technology, USA)

Vostok 빙하코어 연속구간 18 - 30 m에 해당하는 총 112개 시료에 대해 FlowCAM 8100 분석을 수행하였으며, 구간의 연대는 1287년부터 1617년으로 확인된다. 분석 결과, 검출된 입

자수(Count)는 48 - 2430개(평균 484 ± 341 , 중앙값 434.5) 범위였고, 입자 개수농도는 $645.20 - 32663.26 \text{ particles mL}^{-1}$ (평균 6507.90 ± 4589.23 , 중앙값 5840.40)로 확인되었다. 입자 크기는 ABD 기준 평균 $1.69 \mu\text{m}$ ($1.34 - 2.14 \mu\text{m}$), ESD 기준 평균 $2.02 \mu\text{m}$ ($1.62 - 2.55 \mu\text{m}$)였다. 광물성 먼지의 질량농도는 대표 밀도인 2.65 g/cm^3 으로 질량농도(mg L^{-1})를 계산하였고, 그 결과, 평균 0.2211 mg L^{-1} ($0.0141 - 1.5185 \text{ mg L}^{-1}$) 나타났다.

본 연구의 시료 하부구간으로 갈수록 광물성 먼지의 농도가 전반적으로 증가하는 양상이 확인되었다. 이와 함께 하부 구간에서는 입자 크기가 상부보다 다소 큰 경향을 보인다.

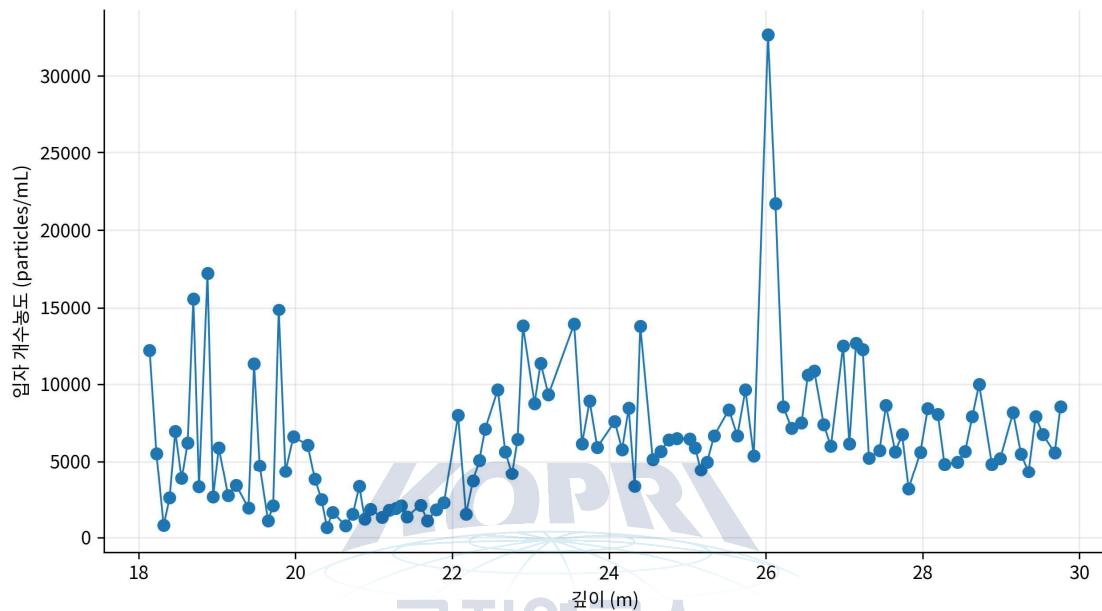
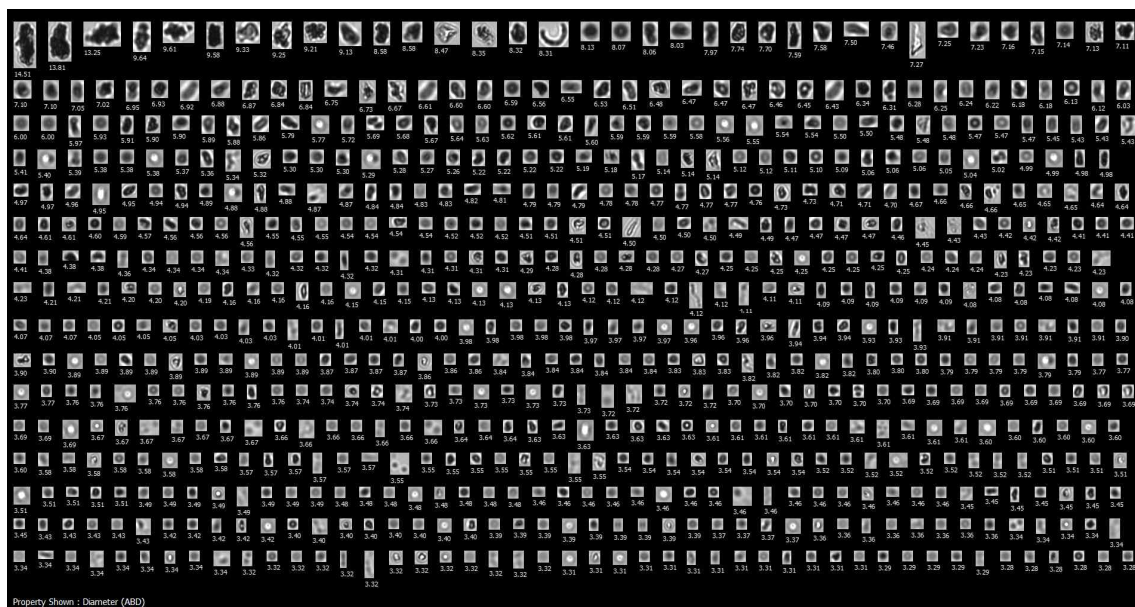


그림 3.1.23 Vostok 입자 개수농도(Particles/mL)



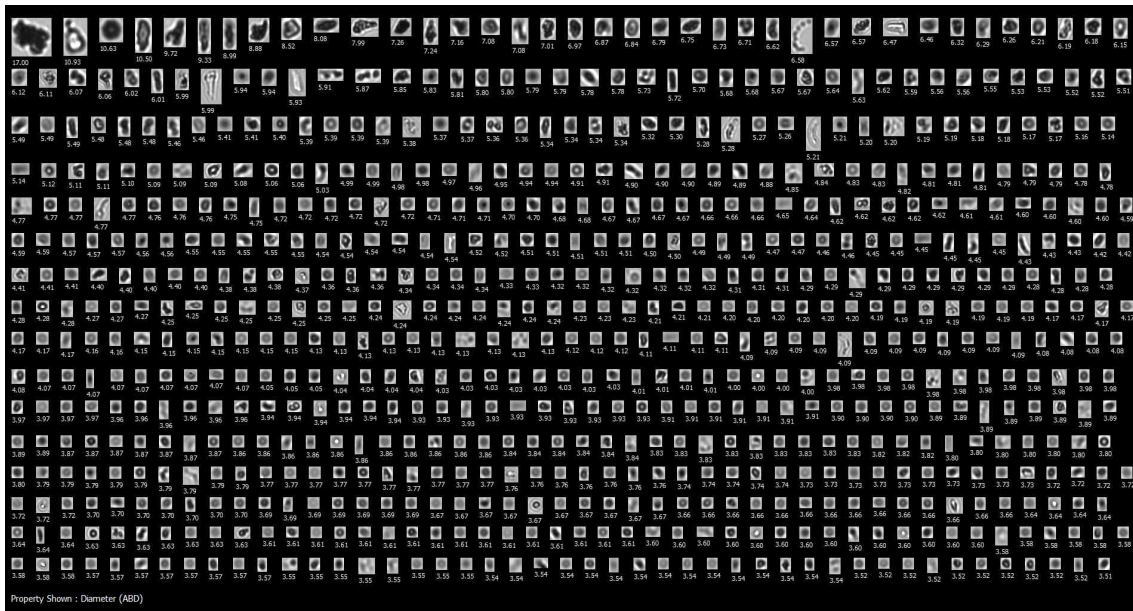


그림 3.1.24 Vostok 입자 이미지



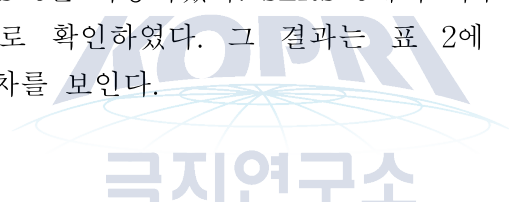
5. Vostok 천부빙하 미량성분 분석

가. Vostok 시료 중 확보한 (18-30 m) 미량원소 분석

(1) 기기분석

본 연구에 사용된 빙하코어는 러시아가 운영하는 동남극 Vostok 기지 인근에서 한-러 공동연구프로그램을 통해 2021 - 2022 남극 하계기간 동안 시추된 시료(총 30 m)이다. 시료 운송 과정에서 상부 구간 일부가 녹아 변질됨에 따라, 18 - 30 m 구간에 대해 분석을 수행하였다. 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 APEX_2Q (APEX Desolvating Nebulizer System, ESI, USA)를 장착하였다. 기기분석 조건은 표 1에 나타내었다.

검정곡선을 확인하기 위해 표준시료는 극미량 농도의 남극 빙설 시료를 대체 할 수 있는 캐나다 강물 시료인(the National Research Council of Canada, NRCC, river water reference material) SLRS-6를 사용하였다. SLRS-6에서 회수율이 좋지 않은 원소에 대해서는 SPS-SW1 표준시료로 확인하였다. 그 결과는 표 2에 나타내었으며, 36개의 원소는 0-20%이내의 분석의 오차를 보인다.



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

Element2-Apex 2Q	
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_2Q	
Nitrogen flow (mL min^{-1})	15-16
Rinse out time (s)	30
Take-up time (s)	30
Resolution	Low ($\text{m}/\Delta\text{m}$) ~ 300 medium ($\text{m}/\Delta\text{m}$) ~ 4000 High ($\text{m}/\Delta\text{m}$) ~ 10000
Oxide rate	U238O16/U238 $< \sim 2.0 \%$
Runs and Passes	3 x 3
Isotopes	^{27}Al , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{95}Mo , ^{111}Cd , ^{121}Sb , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{205}Tl , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{232}Th , ^{238}U
Calibration	Multi-elemental with Rh as internal standard

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

표 3.1.3 Analytical result (pg g⁻¹) of certified reference material SLRS-6^a and SPS-SW1^b

Element	This study	Certified	Recovery percentage	Element	This study	Certified	Recovery percentage
Al ^a	33133 ± 2222	33800 ± 2200	98	Ce ^a	317.8 ± 26.3	292.7 ± 15.1	109
Ti ^a	487.3 ± 42.6	525 ± 82	93	Pr ^a	57.3 ± 4.5	59.1 ± 1.9	97
V ^a	361.2 ± 21.4	351 ± 6	103	Nd ^a	225.5 ± 22.4	227.8 ± 9.4	99
Cr ^a	238.1 ± 26.5	252 ± 12	94	Sm ^a	38.9 ± 2.5	39.5 ± 1.7	99
Mn ^a	2189.4 ± 134.4	2120 ± 100	103	Eu ^a	8.0 ± 0.9	7.3 ± 0.35	111
Fe ^a	80716 ± 4655	84300 ± 3600	96	Gd ^a	34.4 ± 3.4	31.6 ± 2.5	109
Co ^a	50.2 ± 4.4	53 ± 12	95	Tb ^a	3.9 ± 0.5	4.1 ± 0.27	97
Cu ^a	24560 ± 1497	23900 ± 1800	103	Dy ^a	22.8 ± 2.2	21.9 ± 1.1	104
Zn ^a	1830 ± 229	1760 ± 120	104	Ho ^a	4.4 ± 0.6	4.3 ± 0.3	103
As ^a	579.1 ± 34.6	570 ± 80	102	Er ^a	12.1 ± 1.2	12.4 ± 0.7	97
Rb ^a	1554.3 ± 95.0	1410 ± 50	110	Tm ^a	1.8 ± 0.2	1.8 ± 0.18	99
Sr ^a	42497 ± 2015	40660 ± 320	105	Yb ^a	10.8 ± 1.6	11.2 ± 0.7	96
Y ^a	133.2 ± 7.3	128 ± 6	104	Lu ^a	1.9 ± 0.2	1.9 ± 0.23	101
Mo ^a	202.7 ± 24.4	215 ± 18	94	Tl ^a	7.8 ± 1.2	8.5 ± 2.9	91
Cd ^b	484.7 ± 30.8	500 ± 10	97	Pb ^a	160.6 ± 19.5	170 ± 26	94
Sb ^a	332.2 ± 16.2	337.2 ± 5.8	99	Bi ^a	1.5 ± 0.2	1.3 ± 0.3	107
Ba ^a	13769 ± 1465	14280 ± 480	96	Th ^a	24.2 ± 2.3	22 ± 1.77	110
La ^a	247.3 ± 16.2	248.3 ± 12.1	100	U ^a	77.3 ± 5.5	69.8 ± 3.4	111

극지연구소

(2) 미량금속원소의 농도 분포

본 연구에 사용된 빙하코어는 러시아가 운영하는 동남극 Vostok 기지 인근에서 한-러 공동연구프로그램을 통해 2021 - 2022 남극 하계기간 동안 시추된 시료(총 30 m)이다. 시료 운송 과정에서 상부 구간 일부가 녹아 변질됨에 따라, 18 - 30 m 구간에 대해 분석을 수행하였다. 해당 깊이 구간의 연대는 기존 연구에서 제시된 층서 비교를 통해 약 1287년부터 1617년에 해당하는 것으로 확인되었다.

해당 구간에서 희토류 원소(Rare Earth Elements, REE) 농도를 고해상도로 분석하여, 육상기원 입자성 물질의 기원 및 그 시간적 변동 특성을 규명하고자 하였다. REE 농도는 sub-pg/g에서 pg/g 수준으로 매우 낮게 나타났으며, 입자상 물질의 크기 및 농도 변화에서와 같이 뚜렷한 시간적 변동은 관찰되지 않았다. 그러나 REE 농도와 입자성 먼지 지표 간에는 통계적으로 유의한 상관관계가 확인되었다.

주요 먼지의 기원지를 파악하기 위해 δCe 및 Eu^*/Sm^* 값을 산출하였다. δCe 값의 범위는 0.07 - 1.62로, 평균($\pm$ 표준편차)은 1.05 ± 0.18 로 나타났으며, Eu^*/Sm^* 값은 0.32 - 2.22의 범위를 보이고 평균은 1.10 ± 0.30 으로 확인되었다. 현재까지의 분석 결과, Vostok 빙하코어에 퇴적된 육상기원 입자 특성의 시간적 변화는 단일 요인으로 설명되기 어려우며, 향후 다양한 프록시(proxy) 자료(입자 크기, 안정동위원소, 미량금속 등)를 종합하여 해석할 예정이다. 해당 결과는 동남극 지역의 대기 수송 경로 및 먼지 기원지 변화를 규명하는 데 중요한 기초자료로 활용될 것으로 기대된다.

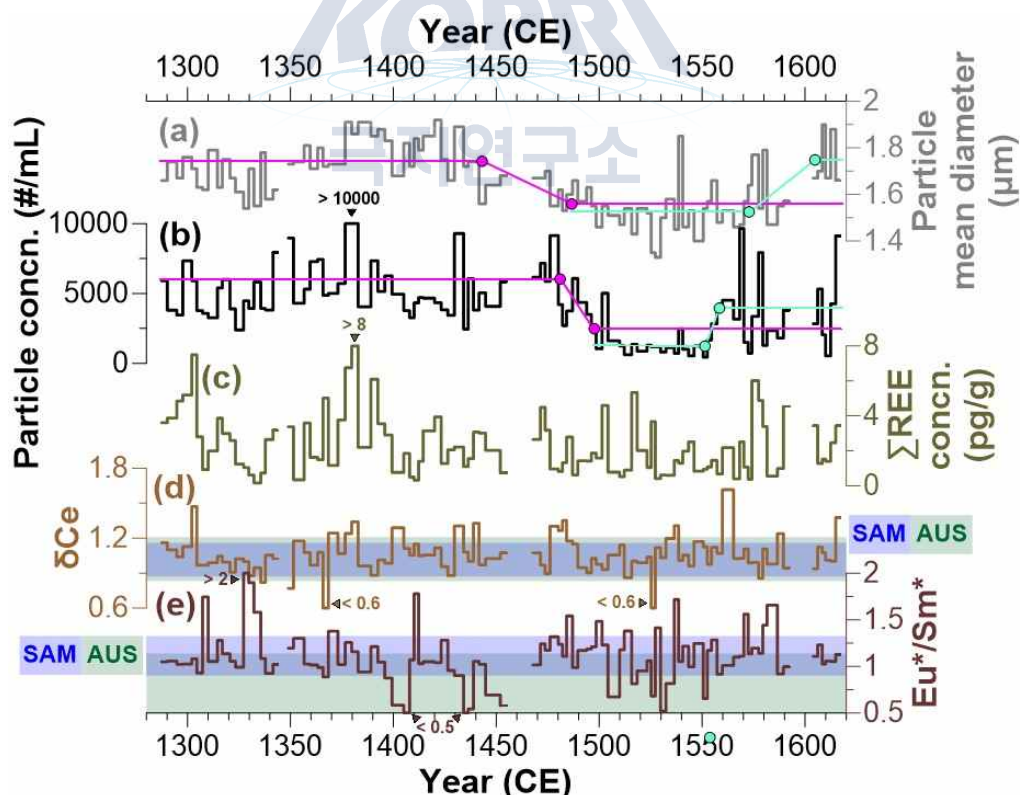


그림 3.1.25 1287년과 1617년 사이 Vostok 천부빙하코어의 입자성 물질 특성 변화>

<https://doi.org/10.1038/s43247-025-02797-x>

Origin of the 1458/59 CE volcanic eruption revealed through analysis of glass shards in the firn core from Antarctic Vostok station



Seokhyun Ro^{1,2,8}, Soon Do Hur^{2,8}, Alexey Ekaykin^{3,4}, Yeongcheol Han^{5,2}, Chul-Un Ro^{5,6}, Sang-Bum Hong², Mi Jung Lee², Chaewon Chang², Seungmi Lee², Jangil Moon², Hyejin Jung², Arina Veres³, Ahhyung Lee^{1,7} & Sungmin Hong¹✉

The 1458/59 CE volcanic event, among the largest in the last millennium, is primarily attributed to the Kuwae volcano in Vanuatu. However, a recent study suggests the Reclus volcano in southern Patagonia, Chile, as an alternative source. Here, we assess the hypothesis by examining unpolished, micron-sized glass shards from the 1458/59 CE cryptotephra in the Antarctic Vostok Station firn core. Results reveal a bimodal composition of dacitic and rhyolitic shards, linked to Kuwae and Reclus, respectively. Antarctic ice core records also exhibit a two-stage pattern of ash deposition: coarse ash from nearby volcanoes followed by finer ash transported over long distances, implying concurrent eruptions. Nevertheless, discrepancies in composition between observed rhyolitic shards and existing Reclus data, combined with no recorded Reclus activity in the 1450 s, suggests the possibility of an undocumented extratropical rhyolitic source. This study underscores the value of glass shard analysis in identifying the origins of volcanic eruptions.

Large volcanic eruptions inject large amounts of sulfur-rich gases, mainly sulfur dioxide (SO₂), into the stratosphere, which are converted to sulfate aerosols (H₂SO₄) by oxidation, eventually causing an interannual to decadal cooling effect on the hemispheric and global climate by reducing incoming solar radiation^{1–4}. Several studies have attempted to understand the climate response to stratospheric volcanic eruptions by reconstructing comprehensive records of large volcanic eruptions and the associated short-term climate variability using high-resolution analyses of bipolar volcanic sulfate signals simultaneously recorded in Greenland and Antarctic ice cores^{5–9}. Despite these advances, exact dating and source identification of each volcanic event are essential because estimates of the volcanic-induced cooling effect can vary according to various factors, such as the timing and location of the eruption^{10–12}.

The 1450s was one of the coldest decades in the Northern Hemisphere during the Common Era (CE), likely due to the cooling effect induced by a large explosive volcanic eruption during the corresponding period^{2,13,14}. This

volcanic event was initially considered to be associated with a large stratospheric eruption of the submarine caldera of Kuwae, Vanuatu (16.83 °S, 168.54 °E) at 1452/53 CE, based on matching bipolar volcanic acidity and sulfate peaks that were dated to 1452/53 CE in an array of Greenland and Antarctic ice cores¹⁵. However, subsequent studies utilizing well-constrained chronologies and highly resolved volcanic sulfate records from multiple Greenland and Antarctic ice cores have revised the date of the Kuwae eruption signal from 1452/53 CE to 1458/59 CE^{5–7,16,17}.

Despite these promising results, there are still remaining questions regarding the precise dating and validation of Kuwae eruption signals derived from ice core records. These uncertainties arise primarily from the fact that Greenland ice core records display two prominent sulfate peaks in the 1450s, with a relatively small volcanic signal at 1452/53 CE and a larger peak at 1458/59 CE^{15,18}. In contrast, the Antarctic ice core records show only one dominant sulfate peak during the corresponding period^{4,5,15,16}. Tree-ring-based reconstructions of Northern Hemisphere summer temperatures

¹Department of Ocean Sciences, Inha University, Incheon, Republic of Korea. ²Division of Glacial & Earth Sciences, Korea Polar Research Institute, Incheon, Republic of Korea. ³Climate and Environmental Research Laboratory, Arctic and Antarctic Research Institute, St. Petersburg, Russia. ⁴Institute of Geography, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ⁵Department of Chemistry, Inha University, Incheon, Republic of Korea. ⁶Particle Pollution Research and Management Center, Inha University, Incheon, Republic of Korea. ⁷Unit of Antarctic Inland Research, Korea Polar Research Institute, Incheon, Republic of Korea. ⁸These authors contributed equally: Seokhyun Ro, Soon Do Hur. ✉e-mail: smhong@inha.ac.kr

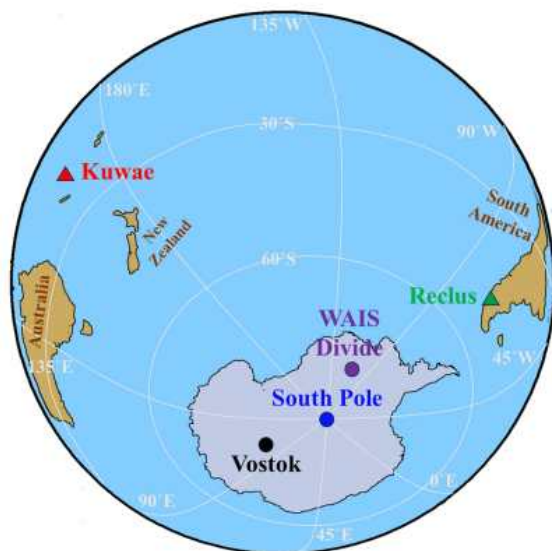


Fig. 1 | A map showing the location of two possible source volcanoes of Kuwae (red triangle) in Vanuatu, in the tropical Pacific, and Reclus (green triangle), located in the Southern Patagonian Ice Field, Chile (see text). Also shown are the locations of the VK22 (Vostok; black circle), SPC14 (South Pole; blue circle), and WDC06A (WAIS Divide; purple circle) ice core sites mentioned in the text. Basemap from Google Earth Pro (version 7.3.6). Map data: © 2024 Google; Data SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBCO; imagery: Landsat/Copernicus, US Geological Survey, PGC/NASA. Modified and annotated by the authors.

revealed a strong cooling event in 1453 CE, suggesting an association between the corresponding climatic anomaly and a mid-fifteenth-century volcanic eruption^{19–22}. However, according to sulfur isotopic signatures from the Greenland and Antarctic ice cores, the 1452/53 CE and 1458/59 CE volcanic signals were attributed to a Northern Hemisphere extratropical eruption and a large tropical eruption in the Southern Hemisphere, respectively⁹, confirming a large stratospheric sulfate injection in 1458/59 CE, which may have originated from the Kuwae eruption²³.

Hartman et al.²⁴ examined the geochemical properties of glass shards from a cryptotephra sampled from the South Pole Ice Core (SPC14) at 1458/59 CE. They found rhyolitic glass particles of a diameter of up to 50 μm that differed markedly from the dacitic compositions of the Kuwae eruption^{25–27}, but closely matched those of the Reclus eruption (50.96°S, 73.59°W), a volcano located in the Southern Patagonian Ice Field, Chile^{28–30}. Consequently, ref. 24 proposed the Reclus volcano as the candidate source volcano for the 1458/59 CE large sulfate signal in Antarctic ice cores, resulting from the advection of volcanic plumes from the eruption of the Reclus volcano over Antarctica via the troposphere. The suggested tropospheric pathway contrasts with the extensive and enduring deposition of volcanic sulfate^{6,7} and sulfur isotopic signatures that constrained the 1458/59 CE stratospheric volcanic event^{9,23}. As a result, the precise source volcano responsible for the 1458/59 CE bipolar sulfate anomaly remains uncertain.

The traditional method for source discrimination of volcanic glass shards trapped in ice relies on geochemical characterization using electron probe X-ray microanalysis with wavelength dispersive spectrometry (EPMA–WDS) and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM–EDX)^{31–33}. These techniques, however, face challenges in accurately identifying the potential source of non-visible volcanic ash, also known as cryptotephra (typically less than 125 μm in diameter), in the ice-core layers because of the difficulties in obtaining robust composition data for fine particles with conventional analytical

methods. For example, EPMA–WDS provides accurate and precise geochemical quantification; however, it is challenging to determine the abundance of elements in small particles because of beam size constraints (typically ~5–20 μm in routine practice). In contrast, SEM–EDX analysis can determine the geochemical composition of small particles using a sub-micrometer probe diameter ($\leq 1 \mu\text{m}$), but offers less precise compositional quantification owing to matrix and geometric effects. Both methods also require completely flat, polished glass shards for effective geochemical quantification^{33,34}, which is labor-intensive and challenging for sparse and fine-grained cryptotephra samples. To address these issues, previous studies have developed optimal protocols such as EPMA–WDS methods for measuring a beam size as small as 3 μm ³⁵ and for determining the beam overlap integral when the beam size from 3 to 20 μm is larger than those in the polished glass areas, exhibiting beams partially overlapping onto the mounting substrates^{31,33}. In addition, a method involving the light polishing procedure (<5 min) using 0.25–1 μm grades has been developed for the mounting and analysis of small glass shards^{33,36,37}. However, when polished glass shards are insufficient in population, irregular in shape, or very small in size, these optimized analytical approaches become impractical. In such cases, SEM–EDX analysis of unpolished shards is the final available option; however, there are still challenges related to the accuracy and precision of compositional quantification.

In this study, we analyzed the geochemical composition of unpolished, micron-sized volcanic glass shards extracted from a shallow firn core (referred to as the VK22 core) drilled near Russia’s Vostok Station in East Antarctica (Fig. 1), using a quantitative SEM–EDX technique. This was performed using a reverse Monte Carlo simulation combined with a robust successive approximation algorithm, which can adequately account for the matrix and geometric effects, contributing to an accurate determination of the characteristic X-ray intensities of specific elements in unpolished glass shards. This method allowed for the quantitative determination of cryptotephra’s geochemical composition, enabling us to identify potential source volcanoes for the 1458/59 CE eruption through comparison with known volcanic products.

Results and discussion

Geochemical properties of glass shards from the 1458/59 CE cryptotephra

Table 1 summarizes the geochemical characteristics of the 14 volcanic glass shards extracted from the 1458/59 CE cryptotephra layer. The data for all measured shards are presented in Supplementary Data 1. Individual glass particles showed a typical range of volcanic ash shapes (platy, cusped, and fluted)^{30,32} with very small sizes of less than 11 μm (Supplementary Fig. 1).

The compositions of all glass shard particles in the sample were characterized by a wide range of mean values in the oxide percentages of eight major elements (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , and K_2O), showing a bimodal distribution in composition from dacite to rhyolite (Table 1, Fig. 2, and Supplementary Data 1). Eight shard particles with a mean diameter of $4.0 \pm 1.0 \mu\text{m}$ were in the dacite composition range, whereas the remaining six shards with a mean diameter of $4.8 \pm 3.0 \mu\text{m}$ have a rhyolitic composition. Variations in individual glass compositions were observed for elements with low concentrations (e.g., TiO_2 , FeO , MgO , and CaO ; see Supplementary Data 1). These variations are likely partially attributable to the intrinsic analytical limitations of SEM–EDX and the unpolished surface of the glass shards, thus underscoring the importance of careful interpretation. Nevertheless, the rhyolitic shards closely overlap with the previously reported compositions of the 1458/59 CE cryptotephra in the SPC14 core²⁴, with statistical distance (D^2)^{38,39} and similarity coefficient (SC)⁴⁰ values of 6.28 and 0.93, respectively, which are indicative of a corresponding source (e.g., Reclus; see Table 1, Fig. 2, and Methods). This statistical similarity between the glass compositions of the SPC14 core (EPMA analysis of polished shards²⁴) and the VK22 (Monte Carlo simulation-based SEM–EDX of unpolished shards) validates our analytical method (see Methods).

Table 1 | Summary of morphological and geochemical characteristics of individual glass shards from the VK22 1458/59 CE cryptotephra

TAS classification ^a		Dacitic glass 8	Rhyolitic glass 6
Measured glass shard	Number (n)		
	Diameter (μm)		
	mean ± SD	4.0 ± 1.0	4.8 ± 3.0
	min–max	2.3–5.7	2.6–10.7
SiO ₂ (wt%)	mean ± SD	65.9 ± 1.0	74.3 ± 1.2
	min–max	64.7–67.6	73.1–76.3
TiO ₂ (wt%)	mean ± SD	0.9 ± 0.6	0.5 ± 0.3
	min–max	0.5–2.2	0–0.9
Al ₂ O ₃ (wt%)	mean ± SD	15.4 ± 0.7	13.9 ± 0.3
	min–max	14.4–16.8	13.4–14.2
FeO (wt%)	mean ± SD	5.2 ± 1.0	2.0 ± 0.7
	min–max	3.7–6.8	0.9–2.9
MgO (wt%)	mean ± SD	1.6 ± 0.4	0.5 ± 0.1
	min–max	1.0–2.1	0.3–0.6
CaO (wt%)	mean ± SD	4.0 ± 0.7	1.2 ± 0.5
	min–max	3.1–5.0	0.7–2.0
Na ₂ O (wt%)	mean ± SD	4.5 ± 0.5	4.7 ± 0.7
	min–max	3.9–5.4	3.9–5.6
K ₂ O (wt%)	mean ± SD	2.5 ± 0.4	2.9 ± 0.3
	min–max	2.1–3.4	2.6–3.4
D ²	vs Kuwae	1.09	-
	vs Rabaul	2.41	-
	vs SPC14 1458/59 CE cryptotephra	-	6.28
	vs Reclus	-	8.74
	vs Pelée	-	6.70
	vs Pinatubo	-	2.70
SC	vs Kuwae	0.96	-
	vs Rabaul	0.93	-
	vs SPC14 1458/59 CE cryptotephra	-	0.93
	vs Reclus	-	0.85
	vs Pelée	-	0.87
	vs Pinatubo	-	0.90

^aTotal alkali (Na₂O + K₂O, wt%) versus silica (SiO₂, wt%) (TAS) diagram from ref. 89.

Also shown are the values of statistical distance (D²) and similarity coefficient (SC) between geochemical signatures of the VK22 1458/59 CE cryptotephra and tephra from potential source volcanic eruptions in the 1450s (see text and Fig. 2 and Supplementary Fig. 2).

Potential (near-)simultaneous eruptions of Kuwae and an extra-tropical volcano in 1458/59 CE

The bimodal geochemical signatures of glass shards observed in the VK22 1458/59 CE cryptotephra can be attributed to one of two possible scenarios: (1) compositional variation from dacite to rhyolite during a single eruption⁴¹ and (2) (near-)simultaneous effects of the two types of volcanic eruptions in different places, including Kuwae and Reclus. Considering the dating uncertainties for the eruption, these possibilities were assessed by comparing the glass geochemical characteristics of the 1458/59 CE VK22 cryptotephra with those from Kuwae, Reclus, and 18 different volcanic eruptions in the tropics (30°N–30°S) and the Southern Hemisphere extratropics (30°S–90°S) during the 1450s, which were drawn from the catalog of volcanic eruptions of the Smithsonian Institution's Global Volcanism Program (<https://volcano.si.edu>) (Fig. 2 and Supplementary Fig. 2). The geochemical compositions of the volcanic glasses are available in the literature for 18 of the 23 recorded eruptions, allowing a comparison of only these datasets with

the present data. When comparing these datasets, it was assumed that no other volcanism occurred during the 1450s, apart from those of Kuwae, Reclus, and 18 different volcanoes, and that the geochemical properties of glass shards from the cryptotephra layer in the ice provide reliable evidence of volcanic provenance.

As shown in Fig. 2 and Supplementary Fig. 2, individual volcanoes that could be related to the VK22 1458/59 CE cryptotephra had distinctive geochemical characteristics of glass shards, constraining the specific source of the cryptotephra deposits. Geochemical comparisons indicated that no single volcano could account for the broad compositional range observed, thereby ruling out the first possibility. The dacitic composition of glass shards in the VK22 1458/59 CE cryptotephra is comparable to the Kuwae and Rabaul (4.27°S, 152.20°E, Papua New Guinea; eruption at 1450 ± 150 CE; unknown Volcanic Explosivity Index, VEI; see Supplementary Data 2) fields, with the statistical significances of the respective D² values of 1.09 and 2.41 and the respective SCs of 0.96 and 0.93 (Table 1). The rhyolitic compositions are close to the compositional fields of Reclus, Mount Pelée (14.82°N, 61.17°W, the French Caribbean Island of Martinique; eruption at 1460 ± 20 CE; unknown VEI), and Pinatubo (15.14°N, 120.35°E, Philippines; eruption at 1450 ± 50 CE; VEI 5; see Supplementary Data 2), with the respective D² values of 17.3, 6.70, and 2.70 and the respective SCs of 0.85, 0.87, and 0.90 (Table 1).

Despite the similarities in geochemical signatures and eruption chronologies, the magnitude and associated plume height of candidate volcanoes are crucial parameters for assessing the potential of volcanic ash to reach Antarctica and, consequently, to validate the source volcanoes^{42,43}. However, as detailed information on past eruption magnitudes remains limited (see above), we examined the geographical and volcanological features of individual volcanoes. For example, although Kuwae and Rabaul are both located in the tropics, Kuwae is classified as a stratovolcano, which typically ejects substantial quantities of sulfate and ash into the stratosphere⁴⁶. In contrast, Rabaul is a shield volcano, characterized by small- to moderate-sized ignimbrite-forming eruptions, whose ejecta dispersal is mostly confined to local areas⁴⁴. This suggests that Kuwae was the most likely source of the dacitic shards identified in the sample. Reclus, Pelée, and Pinatubo are all stratovolcanoes⁴⁵ and can also be potential sources of shards with uniform rhyolitic compositions. Although Reclus is located in the Southern Hemisphere extratropics, the other two volcanoes are located in the tropics. Given the presence of large rhyolitic shard particles (up to 50 micrometers) in the SPC14 1458/59 CE cryptotephra sample³⁴ and the slightly larger size of rhyolite compared to dacitic shards in this study (as shown in Table 1), it seems improbable that the source is a distant volcano. This observation aligns with the hypothesis of a southern high-latitude origin, and among the known candidates, Reclus has been put forth²⁴. Despite that, no known eruptions from Reclus have been documented in the 1450s^{28–30,46}, and the VK22 and SPC14 rhyolitic glasses show compositional differences from published Reclus glass (e.g., ~3 wt% lower SiO₂ and higher FeO and MgO), making a unique connection less likely. This raises the possibility that the rhyolitic shards originated from a different, yet undocumented, source in high-latitude Southern Hemisphere regions such as (sub-) Antarctica, South America, southern Africa, and New Zealand. As of now, the existing data do not suffice to conclusively assign the rhyolitic component to a specific volcano (Fig. 2 and Supplementary Fig. 2). Consequently, further investigations are required to substantiate this hypothesis.

Compared to the wide range of sizes (~5 to 50 μm) of rhyolitic glass particles in the SPC14 core, the rhyolitic glass shards from the VK22 core sample were smaller than 11 μm (Table 1). The variation in size between the two sites may be attributed to differing atmospheric transport efficiencies for tephra particles originating from a southern high-latitude source region, as these particles traverse to their respective destinations. This is evidenced by the size distribution of dust in different areas of East Antarctica, which shows that a larger proportion of the coarser dust fractions is related to atmospheric pathways subjected to short and relatively low-altitude trajectories in the mid-troposphere^{47,48}. For example, trajectory modeling showed that dust originating from Patagonia, southernmost South America,

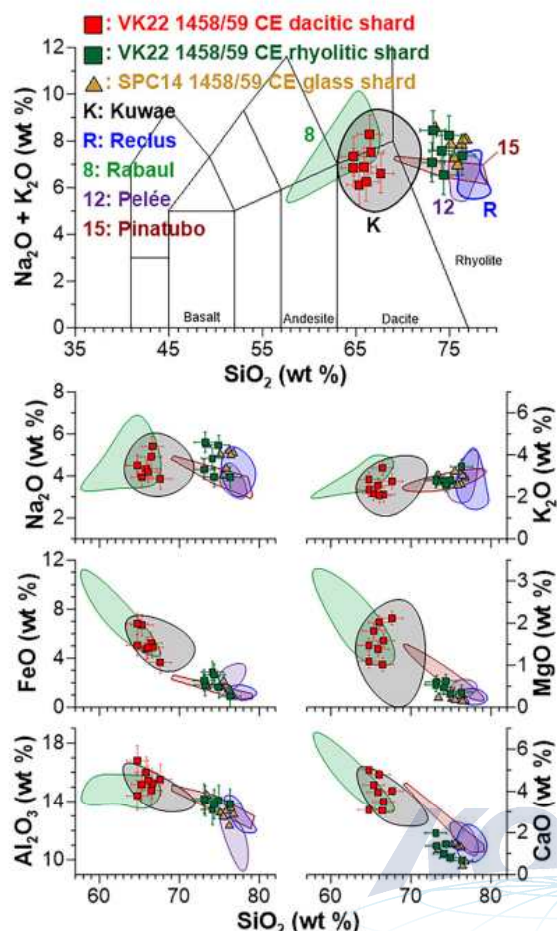


Fig. 2 | Biplots for geochemical compositions (wt%) of glass shards from the 1458/59 CE cryptotephra in the VK22 core (dacitic: red box, rhyolitic: green box; this study) and SPC14²⁴ (gold triangle) core and volcanic glass materials from Kuwae, Reclus, and three different volcanic eruptions (i.e., Rabaul, Pelée, and Pinatubo) that occurred in the tropics (30°N–30°S) and the Southern Hemisphere extratropics (30°S–90°S) during the 1450s (also see Supplementary Fig. 2). All compositions (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , and K_2O) were normalized to a sum of 100 wt%. Error bars represent the range within ± 1 standard deviation (SD) of the mean obtained from repeat measurements of reference materials. The geochemical data used here are listed in Supplementary Data 1, 2.

appears to be transported more quickly and effectively to the South Pole than to Vostok⁴⁹, supporting the above speculation.

Overall, the bimodal composition of glass shards observed in the VK22 1458/50 CE cryptotephra most likely arises from the (near-)simultaneous deposition of cryptotephra originating from both the Kuwae and a southern high-latitude eruption, which are geochemically distinguishable from each other.

Antarctic ice core perspectives on (near-)simultaneous Kuwae and extratropical volcanic eruptions

SO_2 injected into the stratosphere after large volcanic eruptions from high to low latitudes in both hemispheres can persist for several years, inducing a global distribution of sulfate aerosols and resulting in the presence of distinct sulfate peaks lasting a few years in both Greenland and Antarctic ice cores^{3,7,23,50}. However, the volcanic ash released into the troposphere is

transported quickly by wind to distant locations away from the volcano and tends to be smaller in size as the distance from the volcano increases⁵¹. This ultimately results in tephra layers appearing in the ice prior to the major sulfate peak^{24,52,53}, with relatively larger particles from eruptions at high latitudes than at mid- and low latitudes^{53,54}. Consequently, the depositional sequence of volcanic ash and sulfate in ice cores, combined with the particle size distributions of cryptotephra, has the potential to constrain the source parameters of past volcanic eruptions, including their source locations and transport mechanisms^{53–55}. Note that such detailed investigations necessitate high-resolution ice-core records because lower sampling resolutions can smooth out information about depositional sequence.

Koffman et al.⁵³ used this approach to provide potential insights into the relative locations of known and unknown volcanic events, including the 1458/59 CE eruption recorded in the West Antarctic Ice Sheet (WAIS) Divide Deep Core WDC06A, using electrolytic conductivity (a substitute proxy for sulfate concentration) and particle concentration profiles. That study referred to the 1458/59 CE event as a single eruption of the Kuwae volcano and used the particle size distribution determined by calculating the total volume of insoluble particles in 31 size bins ranging in diameter from 1.0 to 15 μm . However, the volume-based particle size mode (PSM), defined as the most commonly occurring size, in ice at the WAIS Divide site, can be strongly influenced by large dust particles derived from local dust sources when the PSM is used for size distributions⁵⁶. Moreover, the PSM records in the SPC14 ice core are available for the size range from 2.0 to 6.4 μm ⁵⁷. Therefore, this study used the PSM of 2.0–6.4- μm diameter to characterize the fine volcanic ash deposition patterns, as shown in Fig. 3.

Based on the above features, the 1458/59 CE geochemical signatures in the VK22 core were further tested to determine whether they represent concurrent cryptotephra from (near-)simultaneous eruptions of the Kuwae and extratropical volcanoes. This study examined high-resolution records of sulfur/sulfate, particle concentrations, and PSM exclusively available from the WDC06A and SPC14 cores among the existing Antarctic ice core records, spanning the specific periods of 1455–1465, 1810–1820, 1595–1605, and 1255–1265 CE. The selected times were associated with known volcanic eruptions in 1458/59 CE (marked as an unknown location), 1815 CE (Tambora, Indonesia), 1600 CE (Huaynaputina, Peru), and 1257 CE (Samalas, Indonesia) (see Fig. 3). These volcanic events were chosen because the latter three volcanoes are located in the tropics of the Southern Hemisphere, which may provide another approach for evaluating the concurrent presence of geochemically different tephra glasses from the contemporaneous but separate eruptions observed in the VK22 1458/59 CE cryptotephra layer.

The four different temporal sequences of individual volcanic events exhibited distinct particle concentration peaks preceding the maxima of the sulfate peaks by several months or even a year (Fig. 3), which could be explained by the consistent pattern of the initial tropospheric intrusion of volcanic particles, followed by the subsequent transport of stratospheric sulfate aerosols over Antarctica. Interestingly, the PSM decreased in parallel with particle concentration peak in the tephra layers from the eruptions of Tambora (~3.5 μm in both WDC06A and SPC14), Huaynaputina (~5 μm in SPC14), and Samalas (~4 and ~2.5 μm in the WDC06A and SPC14 cores, respectively) (blue shaded boxes in Fig. 3). This feature reflects the higher proportions of very fine volcanic ash in these layers, likely due to the lower removal efficiency in the atmosphere, resulting in longer lifetimes for ashes that have undergone long-range transport following such tropical volcanic eruptions^{53,58}. Compared to the shifts in the PSMs associated with known tropical volcanic eruptions, an increase in the PSM is seen in the 1458/59 CE layers (~4.5 μm in both WDC06A and SPC14) when the particle concentrations peaked (magenta shaded box in Fig. 3). Subsequently, the PSM decreased to ~3.5 μm (WDC06A) and ~3 μm (SPC14) within the layers where the particle concentration levels exceeded the background concentrations (green shaded box in Fig. 3). The characteristic pattern of changing PSM identified in the WDC06A and SPC14 1458/59 CE records may be related to the initial transport of relatively coarse volcanic ash from a source closer to Antarctica and subsequent deposition of long-distance

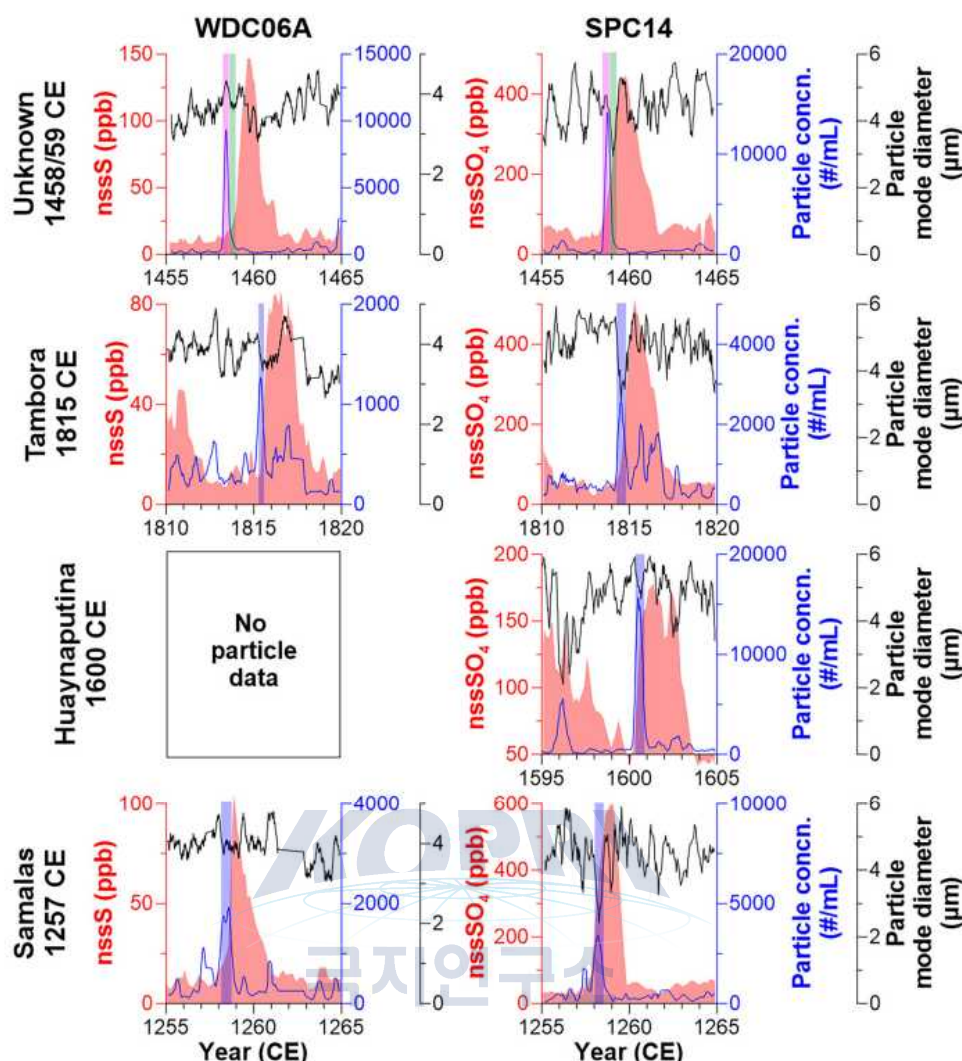


Fig. 3 | High-resolution records of non-sea-salt sulfur (nssS) or sulfate (nssSO_4^{2-}) concentrations (red field), particle concentration (blue line), and particle mode diameter in the range of 2.0 to 6.4 μm (black line) from WDC06A^{7,90,91} (left) and SPC14^{56,92} (right) ice cores, spanning the periods 1455–1465 CE, 1810–1820 CE, 1595–1605 CE, and 1255–1265 CE (top to bottom) that are associated with the unknown eruption in 1458/59 CE and well-known eruptions of Tambora (1815 CE), Huaynaputina (1600 CE), and Samalas (1257 CE), respectively. The particle mode size and concentration lines represent the 51 and 7-point running averages for

the WDC06A and SPC14, respectively, resulting in approximately seasonal time resolution records. Magenta and green shaded areas show the time intervals of particle peak concentrations with increased particle mode size and post-particle peak concentrations with decreased particle mode size, respectively, during the 1458/59 CE volcanic eruption period. Blue shaded areas show the occurrence of peak concentrations of particles at each site, following massive volcanic eruptions of Tambora, Huaynaputina, and Samalas. More details of the WDC06A and SPC14 cores are shown in Fig. 1.

transported finer ash particles from the remote volcano (i.e., Kuwae). This supports two (near-)simultaneous eruptions of the Kuwae and extratropical volcanoes in 1458/59 CE, as indicated by the bimodal composition of glass shards in the VK22 1458/59 CE cryptotephra (Fig. 2).

Conclusions

In this study, geochemical properties of the glass shards in the VK22 1458/59 CE cryptotephra were used to constrain the source volcano related to a bipolar ice core record of very large eruptions during the corresponding period. The newly obtained glass shard compositions contained a wide range of major oxides. They are bimodal, showing two distinct compositional ranges between dacite and rhyolite. Comparing the data with those

compiled for Kuwae, Reclus, and 18 known explosive eruptions in the 1450s, the observed bimodal composition of glass shards indicates that cryptotephra deposits may have been differentially transported from the (near-) simultaneous eruptions of tropical Kuwae (the most likely source for dacitic shards) and Southern Hemisphere extratropical (for rhyolitic shards) volcanoes. Even though Reclus has been proposed as a potential source of the rhyolitic shards, the lack of documented Reclus activity in the 1450s and the compositional offsets from published Reclus glass collectively suggest a greater probability of an alternative, yet undocumented, extratropical source, necessitating further exploration. According to the reference sequences of volcanic ash and sulfate deposition from the Antarctic ice core records of four well-known stratospheric eruptions, a characteristic pattern

of changing PSM in the 1458/59 CE event reveals the initial transport of relatively coarse volcanic ash from a nearby source and the subsequent deposition of finer ash particles transported long distances from a remote source. This provides constraints on (near-)simultaneous eruptions of candidate volcanoes.

Methods

Ice-core drilling and processing

In December 2021, a 30.18-m-deep VK22 firn core, ~7.5 cm in diameter, was drilled near the Russian inland Vostok Station in Central Antarctica (78.47° S, 106.84° E, 3,490 m above sea level; Fig. 1) using a light mechanical auger⁵⁹, as part of the consortium project between the Republic of Korea and Russia. After drilling, electrical conductivity measurements (ECM) of the entire VK22 core were performed in the glaciological laboratory of the Vostok station at $-15 \pm 4^\circ\text{C}$ using a 1000 V DC input signal. The output signals were recorded digitally at one-second intervals, which have a resolution of ~1.4 cm from discrete samples that correspond to 2–5 data points per year according to the core density⁶⁰. Subsequently, 40 sections, 39–65 cm in length, were cut longitudinally into two halves and frozen in polyethylene bags. One-half was transported to the Korea Polar Research Institute (KOPRI) in the Republic of Korea and stored in a cold room at -15°C before analysis. It should be noted that the melting of core sections between depths of 9.94 and 17.96 m occurred during transportation, resulting in substantial damage to the segments that were excluded from analysis.

Each core section at depths between 17.96 and 30.18 m was mechanically decontaminated using a cylindrical homemade Teflon tumbler and ultraclean procedures at KOPRI, as described elsewhere⁶¹. These procedures involved chiseling successive veneers of ice in progression from the contaminated outside to the central part of each section using ultraclean ceramic knives (Models: FK075WH, Kyocera Advanced Ceramics, Kyoto, Japan). All the equipment used in the decontamination process was acid-cleaned extensively prior to use, and chiseling was performed inside a class 10 vertical laminar flow clean bench installed inside a cold room at -15°C . The innermost parts of each section obtained were then divided into two to three pieces, each 6.0 to 12.5 cm long, which were recovered directly into ultraclean 1 L wide-mouth low-density polyethylene (LDPE) bottles (Nalgene, Thermo Fisher Scientific, Wiesbaden, Germany). The inner core samples were melted at room temperature, aliquoted, and frozen until analysis.

Major ion measurements

The aliquots of the VK22 firn core samples between 17.96 and 30.18 m were melted at room temperature. Ionic species (Na^+ and SO_4^{2-}) were determined using Dionex (Thermo Fisher Scientific, Sunnyvale, CA, USA) ICS-2100 and ICS-5000 with an IonPac CS12A (2×250 mm) analytical column, methanesulfonic acid eluent, and a CSRS-300 suppressor for Na^+ and Dionex ICS-2000 and ICS-5000 equipped with an IonPac AS15 (2×250 mm) analytical column, potassium hydroxide eluent, and an ASRS-300 suppressor for SO_4^{2-} . Detection limits (three times the standard deviation (3 SD) of ten measurements of standard solutions (Cat No. P/N 046070 for Na^+ and P/N 057590 for SO_4^{2-}) from Dionex; 0.4 and $5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively) for Na^+ and SO_4^{2-} are 1.2 and $0.58 \mu\text{g L}^{-1}$ for Na^+ and SO_4^{2-} , respectively. Calibration was performed using the diluted standard solutions. Analytical accuracy was 4.9% for Na^+ and 5.6% for SO_4^{2-} . All sample handling and analytical procedures were performed inside Class 10 vertical laminar flow clean benches or clean booths installed inside Class 1000 laboratories at KOPRI. Further details regarding the analytical methods are provided elsewhere^{62–64}.

In this study, the non-sea salt budget for SO_4^{2-} (nssSO_4^{2-}) was calculated using the following equation:

$$[\text{nssSO}_4^{2-}]_{\text{sample}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sample}} - [\text{Na}^+]_{\text{sample}} \times [\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+]_{\text{seawater}} \quad (1)$$

where $[\text{Na}^+]_{\text{sample}}$ and $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sample}}$ are the measured concentrations of total Na^+ and SO_4^{2-} , respectively in the samples. $[\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+]_{\text{seawater}}$ is the $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ ratio (0.25 w/w) in bulk seawater⁶⁵.

VK22 chronology

Considering the low snow accumulation at Vostok Station ($22.5 \pm 1.3 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)⁶⁶ and low-resolution depth intervals (an average of 9 cm) of the discrete samples taken from the VK22 firn core, the VK22 chronology was established using simple linear interpolation based on volcanic time markers, identified by comparing ECM and nssSO_4^{2-} records with those from a 70.20-m-deep VK16 firn core drilled in the vicinity of Vostok Station in January 2018, which provided a well-dated record of volcanic eruptions over the past 2200 years⁶⁰. Volcanic signals in the VK22 core, matching the VK16 core record, were likely associated with the eruptions of Mount Parker (1641 CE, Philippines), Huaynaputina (1600 CE, Peru), Nevado del Ruiz (1595 CE, Colombia), 1458/59 CE eruption, El Chichón (1345 CE, Mexico), Quilotoa (1286 CE, Ecuador), and Samalas (1257 CE, Indonesia) at the corresponding depth intervals of 16.99–17.06 m, 18.47–18.62 m, 18.74–18.89 m, 23.63–23.73 m, 27.29–27.47 m, 29.58–29.68 m, and 30.10–30.18 m, respectively. The synchronization of these volcanic markers from specific depth intervals in the two cores provided constraints for age-depth estimates from the 17.96 to 30.18 m depth interval for the VK22 core, corresponding to 1617 CE and 1256 CE, respectively (Supplementary Fig. 3).

We defined the dating error by successive ‘switching off’ from one age marker to another and comparing the dates of discrete ice core sections with and without these markers, as detailed in ref. 60. This method enabled us to establish a simple linear relationship between the maximum dating error and the distance to the nearest age marker, expressed as

$$\text{Error} = 0.1 \times \text{Distance} + 3.1 \quad (2)$$

Both ‘Error’ and ‘Distance’ are in years. The constant term (3.1) in this equation represents the possible dating error inherent to the age markers themselves, which is attributed to their sampling resolution (an average of 3.1 years). The calculated error ranged from 3.3 to 9.8 years, with an average of 5.9 years.

Sample preparation for analyses of volcanic glass shards

The cryptotephra from the VK22 core were analyzed by taking two discrete samples from the specific depth intervals of 18.47–18.62 and 23.63–23.73 m, corresponding to the layers with cryptotephra from the 1600 CE Huaynaputina and the 1458/59 CE eruptions, respectively. Volcanic glass shards from the VK22 Huaynaputina cryptotephra layer were analyzed as secondary glass standards.

Aliquots of the samples were melted at room temperature, and unpolished individual glass shards were recovered by filtering ~3 mL of the samples through pre-cleaned gold (Au)-coated polycarbonate filters (13 mm diameter, 0.4- μm pore size; Sterlitech Corporation, USA) using a micropipette. After filtration, each filter was attached to an aluminum (Al) stub. All procedures were conducted inside a Class 10 clean bench installed in the Class 1000 clean laboratory at KOPRI. Normal polycarbonate or carbon-coated filters are commonly used in electron microprobe analysis to avoid spectral interference of X-ray emissions between the target and substrate. However, the Au X-ray lines do not overlap with those of the elements of interest in this study, and the Monte Carlo simulation-based method applied to determine the chemical compositions of glass shards allows the correction of interference effects in the layers on the substrates (see below). Accordingly, the Au-coated polycarbonate filter used in our study has suitable characteristics as a substrate for the analysis of glass shards.

Quantitative SEM-EDX measurement of unpolished micron-sized glass shards

Traditional EPMA quantification methods, such as ZAF and $\phi(\rho z)$ -based procedures, require perfectly flat sample surfaces and homogenous compositions to mitigate geometric effects, as X-rays generated by the electron

beam have different matrix effects among particles according to morphology. Furthermore, the side-scattering correction of the $\phi(\rho z)$ function is feasible only when the electron excitation volume is smaller than the particle, particularly when the average atomic number of the substrate differs significantly from that of the particle⁶⁷. Consequently, conventional EPMA methods have difficulty in quantifying the heterogeneous chemical compositions of submicron- to micron-sized particles with rough surfaces⁶⁸. To overcome these limitations, a Monte Carlo simulation-based technique was applied to quantitative SEM–EDX chemical analyses of micron-sized glass shards without the polishing process. This technique is based on a modified version of the single-scattering CASINO Monte Carlo program^{69,70}, which was originally designed to simulate generated characteristic X-ray and electron signals. The modified CASINO program enables the simulation of electron trajectories in particles with various morphologies on a given substrate, effectively accounting for the excitation interactions between electrons and matrix atoms, and the matrix and geometric effects of electron-induced X-ray signals for chemical elements in individual particles. This program also determines the characteristic and continuum (bremsstrahlung) background X-ray flux emitted from the underlying substrate, and the influence of the substrate on the energy distribution of the exciting electrons, consequently providing a correction for substrate-derived interference⁷¹. Subsequently, a method for quantifying the elemental compositions of particles was developed by combining Monte Carlo simulations with reverse successive approximations^{71–74}. This quantification procedure yielded accurate results with a relative deviation of $\leq 12\%$ for various types of standard particles^{75,76} and has been successfully applied to unpolished natural desert soil, aerosol, mineral dust, and volcanic ash particles in a multitude of studies over the past two decades^{77–81}.

Glass shard analyses were performed at Inha University in the Republic of Korea using a JEOL JSM-6390 SEM instrument equipped with an Oxford Link SATW ultrathin window EDX detector with a 133 eV spectral resolution for Mn K α X-rays. The operating conditions were set to an accelerating voltage of 10 kV, a beam current of 0.8 nA, and a measuring time of 20 s to avoid the time-dependent loss of Na intensity during electron bombardment⁸² and to maximize data precision^{13,83}. The morphological parameters of each shard were obtained from the secondary electron images (SEIs) and set as the input parameters for the quantification procedure. The X-ray spectra were recorded using Oxford INCA Energy software (INCA suite version 4.09, Oxford Instruments Analytical Ltd., UK) and the EDX data were acquired through 1 μm single-point analyses on grain-free surface areas of unpolished shards to capture their intrinsic chemical compositions, as measurements on surfaces with adhered grains can yield inaccurate chemical results⁸⁴. The net X-ray intensities of elements were obtained using a nonlinear least-squares method in the AXIL program⁸⁵ and elemental concentrations were determined from X-ray intensities through the Monte Carlo simulation combined with reverse successive approximations. The elements determined included low-Z (C, O) and major (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, and Fe) elements, as this quantification method was originally developed for the simultaneous quantification of low-Z and other elements from a single X-ray spectrum⁷¹. The elemental concentrations were provided as normalized values, summing to 100% in atomic fractions among the determined elements, based on the assumption that all the constituent elements were observed⁷². The atomic concentrations of the major elements were manually converted to weight percentage (wt%) concentrations, yielding a sum of 100%. The concentrations of minor elements (Mn and P) were not determined in this study because SEM–EDX analysis does not usually provide accurate results for these elements, which could ultimately lead to errors in the quantification of other oxides after normalization^{31,33,83}.

The quality of these analyses was verified using unpolished micron-sized reference kaolinite particles (Cat No. 1318-74-7; Sigma–Aldrich, Germany), reference potassium feldspar particles (Cat No. 68476-25-5; National Institute of Standards and Technology, USA), in-house phonolitic glass shards (81003 G) from Mount Erebus in Antarctica⁸⁶, certified basaltic and rhyolitic glass shards (USNM 113716, VG-A99, and

VG-568) from the Smithsonian National Museum of Natural History⁸⁷, and Huaynaputina glass shards preserved in the VK22 core. These reference materials were analyzed along with the VK22 cryptotephra in the same batch, except for the Smithsonian samples, which were measured separately. A good agreement was observed between the measured and certified values in the reference materials. While precision decreased at lower elemental concentrations, the absolute relative errors remained within acceptable ranges: 0.04–5.6% for elements >5 wt%, 0.15–16% for elements between 1 and 5 wt%, and 12–20% for elements between 0.5 and 1 wt% (Supplementary Data 3 and Supplementary Fig. 4).

Statistical analysis

Two different tests of D^2 and SC were performed to assess the geochemical similarities between the data and reference datasets, which helped discriminate the source volcanoes of the volcanic glass shards in the samples^{32,38–40}. The D^2 test determines whether there is a statistically significant difference between a matched pair and provides a means of assessing the degree of geochemical similarity between samples. Calculated D^2 values greater than the critical value of 20.09 (eight degrees of freedom) indicated that a statistically significant difference existed between the two geochemical datasets. SC values greater than 0.92 strongly suggest that the geochemical signatures of distinct glass shards originate from the same volcanic source⁸⁸. It is worth noting, however, that a wide range of geochemical compositions may induce higher D^2 and lower SC values. Accordingly, the analysis was performed on eight major elemental oxides (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, and K₂O) with weight concentrations greater than 0.1% for D^2 and 1% for SC, based on the method described by refs. 38,39.

Reporting summary

Further information on research design is available in the Nature Portfolio Reporting Summary linked to this article.

Data availability

Data presented in this study are available in Supplementary Data and at <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.980746>.

Code availability

A custom Monte Carlo calculation-based quantitative SEM–EDX technique, comprising nonlinear least-squares peak fitting implemented in the AXIL program (which necessitates Windows XP), a modified version of the CASINO Monte Carlo program, and multiple Microsoft Excel macros (compatible exclusively with Microsoft Office 2003), was used to quantify the compositions of unpolished, micro-sized glass shards. These in-house programs were calibrated to the specific SEM–EDX system used here (i.e., instrument, analytical conditions, and control software) and are not transferable to other hardware/software setups. Consequently, while this technique, initially developed by C.-U. Ro in 1999, has been extensively documented in numerous academic publications over the past two decades, the underlying custom source code and executables have not been made publicly available. Nevertheless, upon request to the corresponding author, we can share the program files used in this study, accompanied by a concise manual and a demonstration video illustrating their application to a standard material.

Received: 12 February 2025; Accepted: 12 September 2025;

Published online: 20 October 2025

References

- Bender, F. A.-M., Ekman, A. M. L. & Rodhe, H. Response to the eruption of Mount Pinatubo in relation to climate sensitivity in the CMIP3 models. *Clim. Dyn.* **35**, 875–886 (2010).
- Kloss, C. et al. Stratospheric aerosol layer perturbation caused by the 2019 Raikoke and Ulawun eruptions and their radiative forcing. *Atmos. Chem. Phys.* **21**, 535–560 (2021).

3. Mann, M. E., Steinman, B. A., Brouillette, D. J. & Miller, S. K. Multidecadal climate oscillations during the past millennium driven by volcanic forcing. *Science* **371**, 1014–1019 (2021).
4. Fuglestad, H., Zhuo, Z., Toohey, M. & Krüger, K. Volcanic forcing of high-latitude Northern Hemisphere eruptions. *Npj Clim. Atmos. Sci.* **7**, 10 (2024).
5. Sigl, M. et al. A new bipolar ice core record of volcanism from WAIS Divide and NEEM and implications for climate forcing of the last 2000 years. *J. Geophys. Res. Atmos.* **118**, 1151–1169 (2013).
6. Sigl, M. et al. Insights from Antarctica on volcanic forcing during the Common Era. *Nat. Clim. Change* **4**, 693–697 (2014).
7. Sigl, M. et al. Timing and climate forcing of volcanic eruptions for the past 2,500 years. *Nature* **523**, 543–549 (2015).
8. Schneider, L., Smerdon, J. E., Pretis, F., Hartl-Meier, C. & Esper, J. A. new archive of large volcanic events over the past millennium derived from reconstructed summer temperatures. *Environ. Res. Lett.* <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa9426> (2017).
9. Burke, A. et al. High sensitivity of summer temperatures to stratospheric sulfur loading from volcanoes in the Northern Hemisphere. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* <https://doi.org/10.1073/pnas.2221810120> (2023).
10. Arfeuille, F. et al. Volcanic forcing for climate modeling: a new microphysics-based data set covering years 1600–present. *Clim. Past* **10**, 359–375 (2014).
11. Toohey, M. et al. Disproportionately strong climate forcing from extratropical explosive volcanic eruptions. *Nat. Geosci.* **12**, 100–107 (2019).
12. Marshall, L. R. et al. Large variations in volcanic aerosol forcing efficiency due to eruption source parameters and rapid adjustments. *Geophys. Res. Lett.* **47**, e2020GL090241 (2020).
13. Esper, J. et al. Large-scale, millennial-length temperature reconstructions from tree-rings. *Dendrochronologia* **50**, 81–90 (2018).
14. Büntgen, U. et al. Prominent role of volcanism in Common Era climate variability and human history. *Dendrochronologia* <https://doi.org/10.1016/j.dendro.2020.125757> (2020).
15. Gao, C. et al. The 1452 or 1453 A.D. Kuwae eruption signal derived from multiple ice core records: Greatest volcanic sulfate event of the past 700 years. *J. Geophys. Res. Atmos.* <https://doi.org/10.1029/2005jd006710> (2006).
16. Plummer, C. T. et al. An independently dated 2000-yr volcanic record from Law Dome, East Antarctica, including a new perspective on the dating of the 1450s CE eruption of Kuwae, Vanuatu. *Clim. Past* **8**, 1929–1940 (2012).
17. Cole-Dai, J. et al. Two likely stratospheric volcanic eruptions in the 1450s C.E. found in a bipolar, subannually dated 800 year ice core record. *J. Geophys. Res. Atmos.* **118**, 7459–7466 (2013).
18. Abbott, P. M. et al. Cryptotephra from the Icelandic Veidivötn 1477 CE eruption in a Greenland ice core: confirming the dating of volcanic events in the 1450s CE and assessing the eruption's climatic impact. *Clim. Past* **17**, 565–585 (2021).
19. Briffa, K. R., Jones, P. D., Schweingruber, F. H. & Osborn, T. J. Influence of volcanic eruptions on Northern Hemisphere summer temperature over the past 600 years. *Nature* **393**, 450–455 (1998).
20. Stoffel, M. et al. Estimates of volcanic-induced cooling in the Northern Hemisphere over the past 1,500 years. *Nat. Geosci.* **8**, 784–788 (2015).
21. Wilson, R. et al. Last millennium northern hemisphere summer temperatures from tree rings: part I: the long term context. *Quat. Sci. Rev.* **134**, 1–18 (2016).
22. Esper, J., Büntgen, U., Hartl-Meier, C., Oppenheimer, C. & Schneider, L. Northern Hemisphere temperature anomalies during the 1450s period of ambiguous volcanic forcing. *Bull. Volcanol.* <https://doi.org/10.1007/s00445-017-1125-9> (2017).
23. Gautier, E. et al. 2600-years of stratospheric volcanism through sulfate isotopes. *Nat. Commun.* <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08357-0> (2019).
24. Hartman, L. H. et al. Volcanic glass properties from 1459 C.E. volcanic event in South Pole ice core dismiss Kuwae caldera as a potential source. *Sci. Rep.* <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50939-x> (2019).
25. Robin, C., Monzier, M. & Eissen, J.-P. Formation of the mid-fifteenth century Kuwae caldera (Vanuatu) by an initial hydroclastic and subsequent ignimbritic eruption. *Bull. Volcanol.* **56**, 170–183 (1994).
26. Witter, J. B. & Self, S. The Kuwae (Vanuatu) eruption of AD 1452: potential magnitude and volatile release. *Bull. Volcanol.* **69**, 301–318 (2007).
27. Strandberg, N. A. et al. Island ecosystem responses to the Kuwae eruption and precipitation change over the last 1600 years, Efate, Vanuatu. *Front. Ecol. Evol.* **11**, 1087577 (2023).
28. Stern, C. R. Holocene tephrochronology record of large explosive eruptions in the southernmost Patagonian Andes. *Bull. Volcanol.* **70**, 435–454 (2008).
29. Del Carlo, P. et al. Late Glacial-Holocene tephra from southern Patagonia and Tierra del Fuego (Argentina, Chile): a complete textural and geochemical fingerprinting for distal correlations in the Southern Hemisphere. *Quat. Sci. Rev.* **195**, 153–170 (2018).
30. Smith, R. E. et al. Refining the Late Quaternary tephrochronology for southern South America using the Laguna Potrok Aike sedimentary record. *Quat. Sci. Rev.* **218**, 137–156 (2019).
31. Iverson, N. A., Kaltefleiter, D., Dunbar, N. W., Kurbatov, A. & Yates, M. Advancements and best practices for analysis and correlation of tephra and cryptotephra in ice. *Quat. Geochronol.* **40**, 45–55 (2017).
32. Lowe, D. J. et al. Correlating tephras and cryptotephras using glass compositional analyses and numerical and statistical methods: Review and evaluation. *Quat. Sci. Rev.* **175**, 1–44 (2017).
33. Innes, H. M., Hutchison, W. & Burke, A. Geochemical analysis of extremely fine-grained cryptotephra: New developments and recommended practices. *Quat. Geochronol.* **83**, 101553 (2024).
34. Hunt, J. B. & Hill, P. G. Tephra geochemistry: a discussion of some persistent analytical problems. *Holocene* **3**, 271–278 (1993).
35. Hayward, C. High spatial resolution electron probe microanalysis of tephras and melt inclusions without beam-induced chemical modification. *Holocene* **22**, 119–125 (2012).
36. Kuehn, S. C. & Froese, D. G. Tephra from ice – a simple method to routinely mount, polish, and quantitatively analyze sparse fine particles. *Microsc. Microanal.* **16**, 218–225 (2010).
37. Hall, M. & Hayward, C. Preparation of micro- and crypto-tephras for quantitative microbeam analysis. *Geo. Soc. Spec. Publ.* **398**, 21–28 (2014).
38. Perkins, M. E., Nash, W. P., Brown, F. H. & Fleck, R. J. Fallout tuffs of Trapper Creek, Idaho—a record of Miocene explosive volcanism in the Snake River Plain volcanic province. *Geol. Soc. Am. Bull.* **107**, 1484–1506 (1995).
39. Perkins, M. E., Brown, F. H., Nash, W. P., McIntosh, W. & Williams, S. K. Sequence, age, and source of silicic fallout tuffs in middle to late Miocene basins of the northern Basin and Range province. *Geol. Soc. Am. Bull.* **110**, 344–360 (1998).
40. Borchardt, G. A., Aruscavage, P. J. & Millard, H. J. Correlation of the Bishop Ash, a Pleistocene marker bed, using instrumental neutron activation analysis. *J. Sediment. Res.* **42**, 301–306 (1972).
41. Garg, D., Papale, P., Colucci, S. & Longo, A. Long-lived compositional heterogeneities in magma chambers, and implications for volcanic hazard. *Sci. Rep.* <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40160-1> (2019).
42. Robock, A. Volcanic eruptions and climate. *Rev. Geophys.* **38**, 191–219 (2000).
43. Lee, G. et al. Phasing and climate forcing potential of the Millennium Eruption of Mt. Baekdu. *Commun. Earth Environ.* **5**, 549 (2024).
44. Bernard, O. & Bouvet de Maisonneuve, C. Controls on eruption style at Rabaul, Papua New Guinea – Insights from microlites, porosity and

- permeability measurements. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* <https://doi.org/10.1016/j.volgeores.2020.107068> (2020).
45. Siebert, L., Simkin, T. & Kimberly, P. *Volcanoes of the World* 3rd edn (Univ. California Press, 2011).
46. Moy, C. M. et al. Isotopic evidence for hydrologic change related to the westerlies in SW Patagonia, Chile, during the last millennium. *Quat. Sci. Rev.* **27**, 1335–1349 (2008).
47. Delmonte, B. et al. Dust size evidence for opposite regional atmospheric circulation changes over east Antarctica during the last climatic transition. *Clim. Dyn.* **23**, 427–438 (2004).
48. Delmonte, B. et al. Holocene dust in East Antarctica: provenance and variability in time and space. *Holocene* **30**, 1–13 (2020).
49. Neff, P. D. & Bertler, N. A. N. Trajectory modeling of modern dust transport to the Southern Ocean and Antarctica. *J. Geophys. Res. Atmos.* **120**, 9303–9322 (2015).
50. Niemeier, U. et al. Initial fate of fine ash and sulfur from large volcanic eruptions. *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 9043–9057 (2009).
51. Eycheenne, J. & Engwell, S. L. The grainsize of volcanic fall deposits: spatial trends and physical controls. *Geol. Soc. Am. Bull.* **135**, 1844–1858 (2023).
52. Fiacco, R. J., Palais, J. M., Germani, M. S., Zielinski, G. A. & Mayewski, P. A. Characteristics and possible source of a 1479 A.D. volcanic ash layer in a Greenland ice core. *Quat. Res.* **39**, 267–273 (1993).
53. Koffman, B. G., Kreutz, K. J., Kurbatov, A. V. & Dunbar, N. W. Impact of known local and tropical volcanic eruptions of the past millennium on the WAIS Divide microparticle record. *Geophys. Res. Lett.* **40**, 4712–4716 (2013).
54. Abbott, P. M. et al. Mid-to Late Holocene East Antarctic ice-core tephrochronology: implications for reconstructing volcanic eruptions and assessing their climatic impacts over the last 5,500 years. *Quat. Sci. Rev.* **329**, 108544 (2024).
55. Koffman, B. G. et al. Rapid transport of ash and sulfate from the 2011 Puyehue-Cordón Caulle (Chile) eruption to West Antarctica. *J. Geophys. Res. Atmos.* **122**, 8908–8920 (2017).
56. Koffman, B. G. et al. Centennial-scale variability of the Southern Hemisphere westerly wind belt in the eastern Pacific over the past two millennia. *Clim. Past* **10**, 1125–1144 (2014).
57. Kreutz, K. J. South Pole (SPC14) microparticle concentration, mass concentration, flux, particle-size-distribution mode, and aspect ratio measurements. *U.S. Antarctic Program (USAP) Data Center*. <https://doi.org/10.15784/601553> (2022).
58. Rose, W. I. & Durant, A. J. Fine ash content of explosive eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **186**, 31–39 (2009).
59. Veres, A. N., Ekaykin, A. A., Lipenkov, V. Y., Turkeev, A. V. & Khodzher, T. V. First data on the climate variability in the vicinity of Vostok Station (Central Antarctica) over the past 2,000 years based on the study of a snow-firm core. *Arctic Antarctic Res.* **66**, 482–500 (2020). in Russian.
60. Veres, A. N. et al. A record of volcanic eruptions over the past 2,200 years from Vostok firm cores, central East Antarctica. *Front. Earth Sci.* **11**, 1075739 (2023).
61. Han, C. et al. Determination of lead isotopes in a new Greenland deep ice core at the sub-picogram per gram level by thermal ionization mass spectrometry using an improved decontamination method. *Talanta* **140**, 20–28 (2015).
62. Hong, S.-B. et al. Uncertainties of ionic species in snowpit samples determined with ion chromatography system. *Anal. Sci. Technol.* **25**, 350–363 (2012). in Korean.
63. Ro, S. et al. An improved ion chromatography system coupled with a melter for high-resolution ionic species reconstruction in Antarctic firm cores. *Microchem. J.* <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105377> (2020).
64. Ro, S. et al. Variability of sea salt and methanesulfonate in firm cores from northern Victoria Land, Antarctica: their links to oceanic and atmospheric condition variability in the Ross Sea. *Front. Earth Sci.* **10**, 896470 (2022).
65. Kester, D., Duedall, I., Connors, D. & Pytkowicz, R. Preparation of artificial seawater. *Limnol. Oceanogr.* **12**, 176–179 (1967).
66. Ekaykin, A. A., Lipenkov, V. Y. & Tebenkova, N. A. Fifty years of instrumental surface mass balance observations at Vostok Station, central Antarctica. *J. Glaciol.* **69**, 1705–1717 (2023).
67. Armstrong, J. T. & Buseck, P. R. A general characteristic fluorescence correction for the quantitative electron microbeam analysis of thick specimens, thin films and particles. *X-Ray Spectrom.* **14**, 172–182 (1985).
68. Armstrong, J. T. in *Electron Probe Quantitation* (eds. Heinrich, K. F. J. & Newbury, D. E.) (Plenum Press, 1991).
69. Hovington, P., Drouin, D. & Gauvin, R. CASINO: A new monte carlo code in C language for electron beam interactions – part I: description of the program. *Scanning* **19**, 1–14 (1997).
70. Drouin, D., Hovington, P. & Gauvin, R. CASINO: A new monte carlo code in C language for electron beam interactions – part II: tabulated values of the mott cross section. *Scanning* **19**, 20–28 (1997).
71. Ro, C.-U., Osán, J. & Van Grieken, R. Determination of low-Z elements in individual environmental particles using windowless EPMA. *Anal. Chem.* **71**, 1521–1528 (1999).
72. Ro, C.-U. et al. A Monte Carlo program for quantitative electron-induced X-ray analysis of individual particles. *Anal. Chem.* **75**, 851–859 (2003).
73. Osán, J., Szalóki, I., Ro, C.-U. & Van Grieken, R. Light element analysis of individual microparticles using thin-window EPMA. *Mikrochim. Acta* **132**, 349–355 (2000).
74. Szalóki, I., Osán, J., Ro, C.-U. & Van Grieken, R. Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window electron probe microanalysis combined with iterative simulation. *Spectrochim. Acta Part B* **55**, 1017–1030 (2000).
75. Ro, C.-U. et al. Determination of chemical species in individual aerosol particles using ultrathin window EPMA. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3023–3030 (2000).
76. Ro, C.-U. et al. Chemical speciation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: characterizing “Asian Dust” deposited with rainwater in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.* **35**, 4995–5005 (2001).
77. Hwang, H. & Ro, C.-U. Single-particle characterization of “Asian Dust” certified reference materials using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis. *Spectrochim. Acta B* **61**, 400–406 (2006).
78. Kim, H., Hwang, H. & Ro, C.-U. Single-particle characterization of soil samples collected at various arid areas of China, using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis. *Spectrochim. Acta B* **61**, 393–399 (2006).
79. Malek, M. A., Kim, B., Jung, H.-J., Song, Y.-C. & Ro, C.-U. Single-particle mineralogy of Chinese soil particles by the combined use of low-Z particle electron probe X-ray microanalysis and attenuated total reflectance-FT-IR imaging techniques. *Anal. Chem.* **83**, 7970–7977 (2011).
80. Malek, M. A. et al. Single particle mineralogy of microparticles from Himalayan ice-cores using SEM/EDX and ATR-FTIR imaging techniques for identification of volcanic ash signatures. *Chem. Geol.* **504**, 205–215 (2019).
81. Ro, S. et al. Millennial-scale variability of Greenland dust provenance during the last glacial maximum as determined by single particle analysis. *Sci. Rep.* <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52546-x> (2024).
82. Nielsen, C. H. & Sigurdsson, H. Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. *Am. Mineral.* **66**, 547–552 (1981).
83. Guyett, P. C. et al. Optimizing SEM-EDX for fast, high-quality and non-destructive elemental analysis of glass. *J. Anal. At. Spectrom.* **39**, 2565 (2024).
84. Piva, S. B. et al. Volcanic glass from the 1.8 ka Taupo eruption (New Zealand) detected in Antarctic ice at ~230 CE. *Sci. Rep.* **13**, 16720 (2023).

85. Vekemans, B., Janssens, K., Vincze, L., Adams, F. & Van Espen, P. Analysis of X-ray spectra by iterative least squares (AXIL): New developments. *X-ray Spectrom.* **23**, 278–285 (1994).
86. Kelly, P. J., Kyle, P. R., Dunbar, N. W. & Sims, K. W. W. Geochemistry and mineralogy of the phonolite lava lake, Erebus volcano, Antarctica: 1972–2004 and comparison with older lavas. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **177**, 589–605 (2008).
87. Jarosewich, E. & Nelen, J. A. & Norberg. Reference samples for electron microprobe analysis. *J. A. Geostand. Newsl.* **4**, 43–47 (1980).
88. Froggatt, P. C. Standardization of the chemical analysis of tephra deposits: report of the ICCT working group. *Quatern. Int.* **13–14**, 93–96 (1992).
89. Le Bas, M. J., Le Maitre, R. W., Streckeisen, A. & Zanettin, B. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrol.* **27**, 745–750 (1986).
90. Breton, D. J., Koffman, B. G., Kurbatove, A. V., Kreutz, K. J. & Hamilton, G. S. Quantifying signal dispersion in a hybrid ice core melting system. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 11922–11928 (2012).
91. Kreutz, K. J. & Koffman, B. G. WAIS Divide microparticle concentration and size distribution, 0–2400 ka. *U. S. Antarctic Program (USAP) Data Center*. <https://doi.org/10.7265/N5KK98QZ> (2015).
92. Winski, D. A. South Pole ice core Holocene major ion dataset. *U. S. Antarctic Program (USAP) Data Center*. <https://doi.org/10.15784/601399> (2021).

Acknowledgements

This research was supported by a research grant (PE23905-360-05) funded by Polar Academic Program (PAP) from the Korea Polar Research Institute (KOPRI) and a research grant (PE25100) from KOPRI. The drilling of the VK22 hole was conducted within the framework of the Russian Science Foundation grant 25-17-00172. The authors are grateful to all participants of the Russian Antarctic Expedition and KOPRI technicians and engineers for their efforts in achieving, preparing, and measuring the VK22 firn core samples. We particularly wish to thank Dr. Alexey Bolshunov and his colleagues from St Petersburg Mining University for their help and support during ice core drilling.

Author contributions

S.R. and S.D.H. contributed equally. S.R., S.D.H., Y.H. and S.H. designed the project. A.E. and A.V. performed the ECM analyses. S.R., S.L., J.M., H.J., and A.L. performed the ice core decontamination. S.-B.H. and C.C. performed ion concentration analyses. S.R. and C.-U.R. performed glass shard analyses. The original manuscript was written by S.R. and S.H., with

contributions of S.D.H., A.E., Y.H. and M.J.L. to manuscript revision. All of the authors have read and approved the paper.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Supplementary information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1038/s43247-025-02797-x>.

Correspondence and requests for materials should be addressed to Sungmin Hong.

Peer review information *Communications Earth & Environment* thanks Takehiko Suzuki, Gill Plunkett and the other, anonymous, reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. Primary Handling Editors: Domenico Doronzo, Alireza Bahadori and Carolina Ortiz Guerrero. A peer review file is available.

Reprints and permissions information is available at <http://www.nature.com/reprints>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License, which permits any non-commercial use, sharing, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if you modified the licensed material. You do not have permission under this licence to share adapted material derived from this article or parts of it. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

© The Author(s) 2025

6. Vostok 천부빙하 빙하미생물 연구

가. 생물량, 활성도 측정

(1) 빙하 코어 오염원 제거 후 미생물용 시료는 배양용, 군집분석용, 생물활성도 및 생물량 분석용 시료로 분획하였음. 시료 분획은 생물활성도, 생물량, 배양용, 군집분석용, single cell 분석용으로 진행하였고, 생물활성도는 분획 과정에서 측정 완료함. 배양용은 glycerol 첨가, 생물량 분석용 시료는 포르말린으로 고정하였음. 생물량 분석용은 4도에 보관하고 나머지는 -80도에 보관

(2) 생물활성도 측정은 ATP 측정법을 활용하였음. ATP는 살아있는 세포 안에서 발견되는 분자로 생물학적 농도와 건강상태를 신속하고 간단하게 측정 가능함. 3M Clean-Trace NG 발광측정기 이용하여 보스톡 빙하 깊이 별 (1796 ~ 2561 cm) ATP 값은 최대 16 RLU에서 최소 2 RLU로 평균 5.5 RLU임.

(3) 생물량은 자동유세포분리기(FACS)를 활용하여 측정함. 세포 농도를 계산하기 위해 flow rate 5를 기준으로 2 μ m 크기의 reference를 103, 104 cells/mL 농도로 희석하여 1분간 측정 후 얻은 event 값을 이용.

(4) SYTO-9 이용 20분간 염색 후 염색하지 않은 샘플과 입자분포를 비교함. 미생물을 나타낸다고 추정되는 FSC와 SSC값을 기준으로 범위를 지정하여 생물량을 계산하였음. 경향성을 파악하기 위해 두 측정값을 깊이 별로 나열해 비교하였음. 생물량은 0.25~3.50 10³ cells/ml로, 대부분 생물량이 높은 깊이에서 ATP값이 높은 경향을 보임.

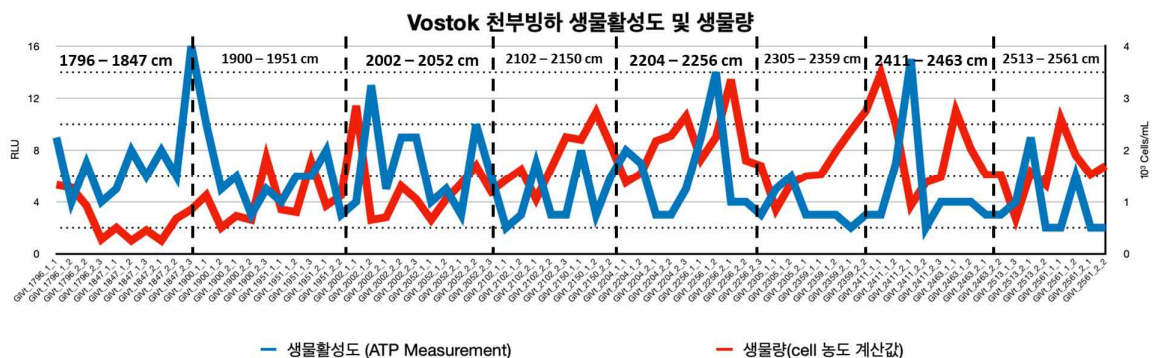


그림 3.1.26 Vostok 천부빙하 생물활성도 및 생물량 비교

나. 빙하 미생물 배양균주 확보

(1) Vostok 빙하의 Huaynaputina 화산(Styx에서도 발견됨) 부근의 육상기원 미생물 배양을 진행하고자 하였음. 50% glycerol을 첨가한 화산 부근의 4개 시료를 각 300 μ l씩 혼합하여 1.2 ml을 제작. 온도는 호냉성, 중온성, 병원성을 고려하여 4, 25, 37°C에 고체배지에 배양하였음.

(2) 1단계의 스틱스 빙하 미생물 배양 결과를 토대로 R2A와 NA 배지가 10도와 25도에서 가

장 잘 성장한 것을 고려하여 배양 조건을 결정함. 호냉성을 위한 4°C 조건은 빈영양 환경을 고려하여 1/10 희석한 R2A 배지, 중온성을 위한 25°C 조건은 중영양 배지인 NA 배지, 병원성 분리를 위한 37°C 조건은 중/고영양 배지인 LA 배지로 선정하여 R2A 포함 두 가지 배지에 배양을 진행.

(3) 각 배지에 화산 기원으로 추정되는 빙하 시료 원액 (1.2 ml)을 1/10, 1/100로 희석한 후 원액 포함 100 μ l씩 도말해주었음. 음성대조군도 조건별로 함께 배양하였음. 배양 6개월 후에도 배양체 확보 불가.

(4) Vostok 빙하는 Styx 빙하 대비 생물량이 적어 배양에 더 어려움이 있고, 배지의 영양조건이 빙하 미생물의 배양에 불충분하다고 판단됨. 저영양 환경의 미생물의 경우 고체배지에서 집락(colony) 형성이 불가능한 연구결과 보고와 미생물 분석을 위한 보스톡 빙하의 잔량 부족의 문제로 미생물량이 많고 시료가 충분한 Styx 빙하로 시도하고 빙하를 녹여 배지를 만드는 *in-situ* media 적용과 희석소멸법(dilution to extinction)을 활용한 high-throughput cultivation(HTC) 방법 적용을 시도하였음(중간점검 시 연구변경 승인 완료).

(5) Styx 시료에서 생물량과 유기물 함량이 높은 100m 깊이로 선정. Vostok 빙하 미생물 배양과 동일하게 3가지 온도 조건에서 진행하였음. HTC의 배지는 해동된 Styx 빙하에 질소원, 인, 미량원소, 비타민, 탄소원, 아미노산을 첨가하여 제작함.

Table 1. Inorganic components added to the filtered and autoclaved freshwater medium

Component(s)	Compound	Final concentration	Stock concentration
Nitrogen	NH ₄ Cl	10 μ M	100 mM
Phosphorous	KH ₂ PO ₄	10 μ M	100 mM
Trace metals	FeCl ₃ ·6H ₂ O	117 nM	11.7 mM
	MnCl ₂ ·4H ₂ O	9 nM	900 μ M
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	800 pM	80 μ M
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	500 pM	50 μ M
	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	300 pM	30 μ M
	Na ₂ SeO ₃	1 nM	100 μ M
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	1 nM	100 μ M

Table 2. Organic components added to the filtered and autoclaved freshwater medium

Components	Compound	Final concentration	Stock concentration
Vitamin mixture	Thiamine-HCl (B1)	59 nM	590 μ M
	Riboflavin (B2)	1 nM	500 μ M
	Niacin (B3)	81 nM	810 μ M
	Ca-pantothenate (B5)	84 nM	840 μ M
	Pyridoxine (B6)	59 nM	590 μ M
	Biotin (B7)	409 pM	4.09 μ M
	Folic acid (B9)	453 pM	4.53 μ M
	Cobalamin (B12)	70 pM	700 nM
	myo-inositol	555 nM	5.55 mM
	p-Aminobenzoic Acid	7 nM	70 μ M
	Pyruvate	50 μ M	500 mM
	D-Glucose	5 μ M	50 mM
Carbon mixture	N-Acetyl-d-glucosamine	5 μ M	50 mM
	D-Ribose	5 μ M	50 mM
	Methyl alcohol	5 μ M	50 mM
Amino acid mixture	L-Alanine, L-Arginine Hydrochloride, L-Asparagine, L-Aspartic Acid, L-Cysteine hydrochloride, L-Glutamic Acid, L-Glutamine, Glycine, L-Histidine hydrochloride, L-Isoleucine, L-Leucine, L-Lysine hydrochloride, L-Methionine, L-Phenylalanine, L-Proline, L-Serine, L-Threonine, L-Tryptophan, L-Tyrosine, L-Valine	100 nM each	100 μ M each ^a

^a Amino acid stock solutions (all 20 mM, except that L-tyrosine was prepared at 2 mM) are prepared first, followed by the preparation of the amino acid mixtures with each amino acid at 100 μ M.

표 3.1.4 HTC를 위한 배지 조성

(6) 빈영양 환경의 미생물은 배양 시간이 상당히 오래 걸리고, 37°C에서 배지 증발의 문제로 37°C의 배양체는 3개월 후 독립 배양체를 혼합하여 동정하기로 결정하고 gDNA 추출하였음. 16S rRNA gene 기반 PCR 결과 밴드가 확인되지 않아 nested PCR을 진행. 16S rRNA gene의 V3-V4 영역 primer (341F-805R)는 해양 및 토양 미생물의 유전정보에 기반한 것으로 빙하 미생물의 16S rRNA gene 증폭에 적합하지 않을 수 있음. 따라서 4가지 조합 primer (27F-805R, 27F-1492R, 341F-805R, 341F-1492R)를 사용하여 1차 PCR 진행.

(7) 1차 PCR 30 cycle 후 군집분석을 위해 V3-V4 영역 증폭 primer로 2차 PCR 40 cycle 진행. 밴드가 확인된 3가지 조합 (27F-1492R, 27F-805R, 341F-1492R)과 음성대조군에도 증폭된 2가지 primer 조합 (27F-1492R, 27F-805R) 샘플의 군집분석 진행.

(8) Primer 조합별 우점하는 배양체는 Enterococcus 종으로 유사하지만, primer 특이적으로 증폭되는 종들이 존재. Stenotrophomonas 종과 Undibacterium은 27F-1492R 조합에서만 확

인되었으며, *Halomonas* 종과 *Streptococcus* 종은 27F-805R, 341F-1492R 조합에서 확인되어 총 20종 확보완료.

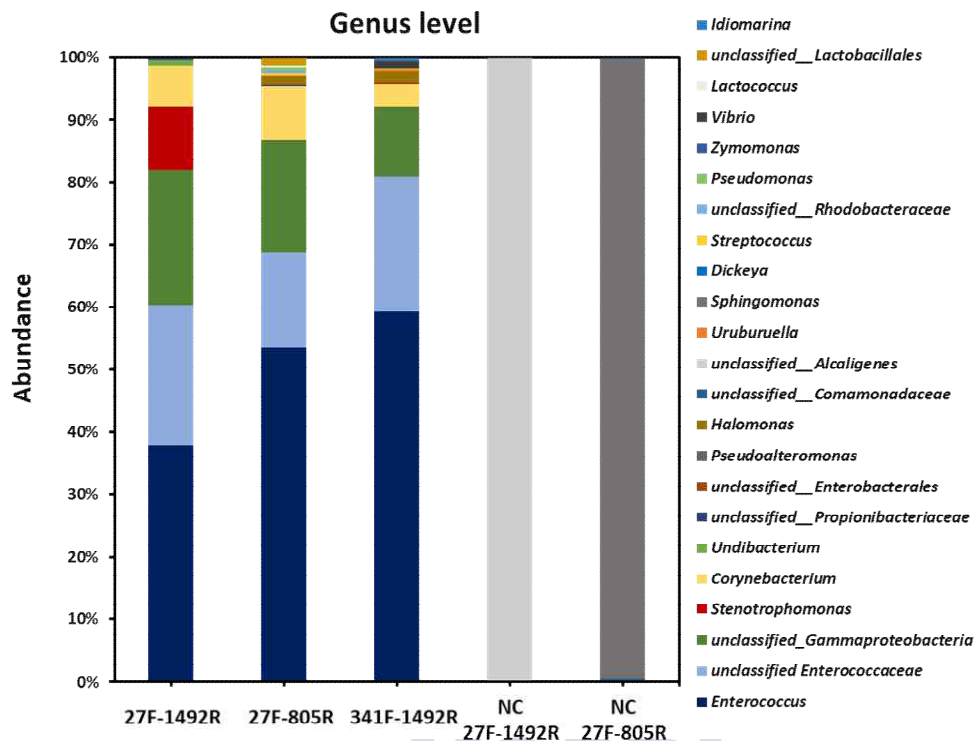


그림 3.1.27 Styx 빙하 100 m 깊이에서 배양된 배양체의 primer 조합별 군집분석

(9) 배양체 동정 결과 크게 3개의 cluster로 분류 가능함. 본 연구의 결과는 학술적 가치가 매우 높아, 향후 분리 배양을 시도하여 빙하미생물의 적응 진화 후속 연구를 위한 중요한 소재임.

- 1) Cluster I 기존에 많이 알려지고 적응력이 뛰어난 종. 극지에서 흔히 발견되는 종으로 *Pseudomonas*, *Halomonas*, *Pseudoalteromonas*, *Corynebacterium*, *Enterococcus*가 발견되었음.
- 2) Cluster II 극지에서 보고된 적 없는 종으로, *Idiomarina*, *Zymomonas*, *Dickeya*, *Uruburuella*, *Undibacterium*, *Stenotrophomonas* 확인되었음.
- 3) Cluster III 현재까지 배양되지 않았던 후보 목(candidate order, unclassified_Gammaproteobacteria), 후보 과(candidate family, unclassified_Lactobacillales와 unclassified_Enterobacterales), 후보 속(candidate genus, unclassified_Rhodobacteraceae, unclassified_Comamonadaceae, unclassified_Propionibacteriaceae, unclassified_Enterococcaceae,)이 발견되었음.

(10) 음성대조군은 27F-1492R 조합의 경우 unclassified Alcaligenes만 존재하며 27F-805R 조합은 *Sphingomonas* 종이 99% 이상으로 확인됨. 음성대조군에서 증폭된 종들은 Styx 빙하 배양체의 군집에 존재하지 않는 종들로 실험 과정 중의 오염이 아닌 실험에 사용한 material에서 기인된 것을 확인하였음. 향후 음성대조군에서도 이와 같은 방법으로 오염유무를 판단하는 것이 정확한 데이터 확보를 위해 필요함.

(11) Styx 빙하시료 대상으로 적용한 난배양성 미생물 배양기법은 일반적인 고체배양 적용보다 노동 집약적인 단점과 배지 준비의 복잡성과 배양기간이 장시간 필요하고, 배양된 혼합체의 분리를 위한 새로운 방법을 고안해야 하는 어려움이 존재하지만, 학술적인 가치가 높고 다양한 미생물이 배양되므로 향후 빙하미생물 배양에 적합한 것으로 결론을 내림.

다. Vostok 빙하 미생물 난배양성 미생물 배양

(1) Styx 빙하에서도 발견된 Vostok 빙하의 Huaynaputina 화산 부근에서 육상기원 미생물 배양을 진행하고자 화산 부근의 4개 시료 (GIVt_1847_1_1, GIVt_1847_1_2, GIVt_1847_2_1, GIVt_1847_2_2)를 혼합하여 고체배지에 배양 시도한 바 있음. 배양 6개월 후에도 배양체 확보 불가하였으며, Huaynaputina 화산 부근의 생물량이 적어 배양에 더 어려움이 있었을 것으로 판단됨 (그림의 회색 부분).

(2) 미생물 고체배양 시 한 개의 plate 당 100 μ l씩 도말하므로 빙하 시료의 잔량 부족 문제가 제기됨. 상용화된 배지의 영양 조건 또한 빙하 미생물 배양에 불충분하다고 판단되어 기존 Styx 빙하 미생물 배양에 활용한 high-throughput cultivation(HTC) 방법 적용을 시도하고자 함.

(3) Styx 빙하코어 군집분석 결과 깊이별 구조가 유사하였으므로 5개의 샘플을 혼합 후 미생물 배양에 필요한 시료 잔량 부족을 해결하고자 하였음. 생물량을 5개 샘플씩 혼합한 결과 생물량이 가장 많은 GIVt_2359_1_2 ~ GIVt_2411_1_2 구간을 선정하여 배양 시도함 (그림의 노란색 부분).

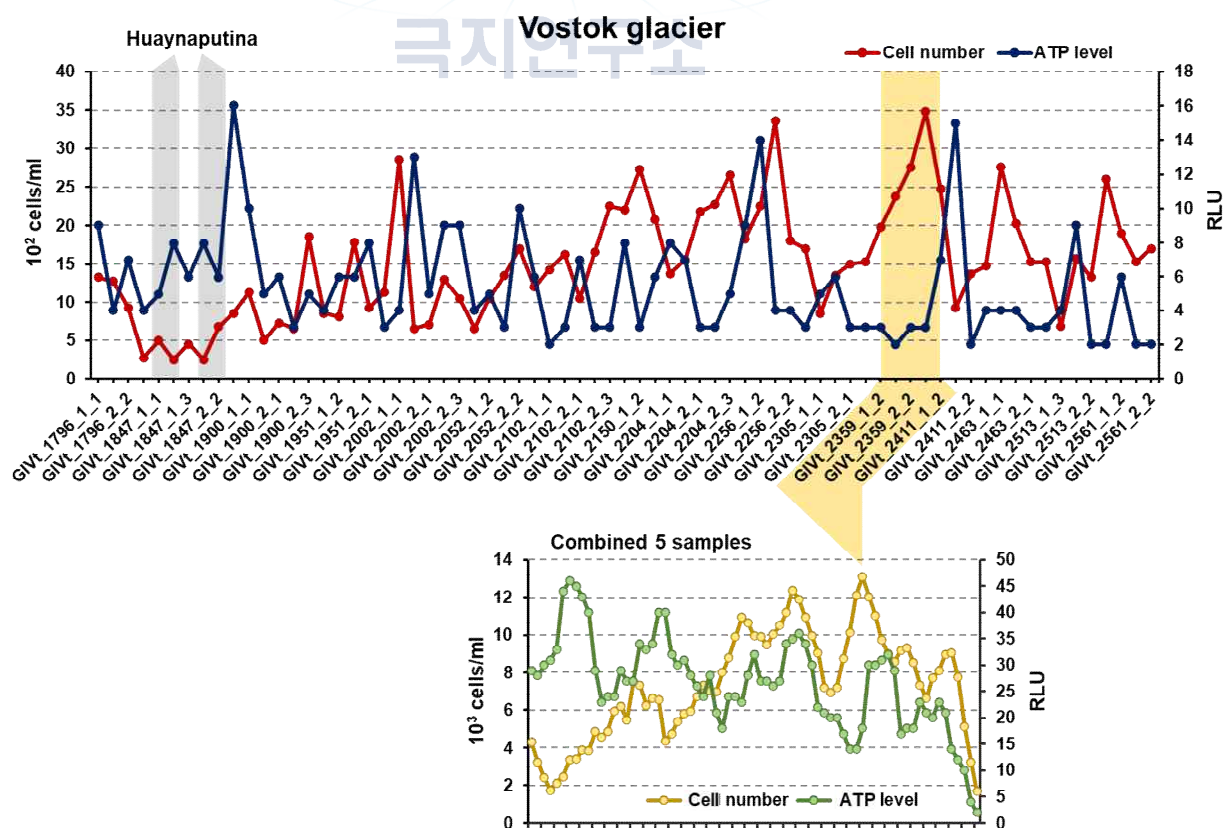


그림 3.1.28 Vostok 빙하의 생물량·생물활성도 및 5개 샘플 혼합 결과

(4) HTC 배지는 코어의 겉면을 긁어낸 후 해동된 Vostok 빙하 시료를 기반으로 제작함. 해동된 빙하 시료는 0.2 μm 필터로 여과 후 고압 멸균을 진행함. 멸균된 빙하 시료는 배지 내 용존 산소 증가를 위해 15°C에서 교반(aeration)을 하루 간 진행한 후, 빙하 시료에 질소 원, 탄소원, 아미노산, 미량원소, 비타민, 카탈레이즈를 첨가하여 HTC 배지를 제작함.

(5) 48 well-plate에 들어가는 시료 1 ml 당 5 cells이 배양되도록 5개 깊이 혼합 빙하 시료를 첨가하였음. 4°C 배양용 4개, 25°C 배양용 4개, 37°C 배양용 2개 plate로 총 10개의 48 well-plate에 분주하여 혼합 미생물 배양 시도 완료함.

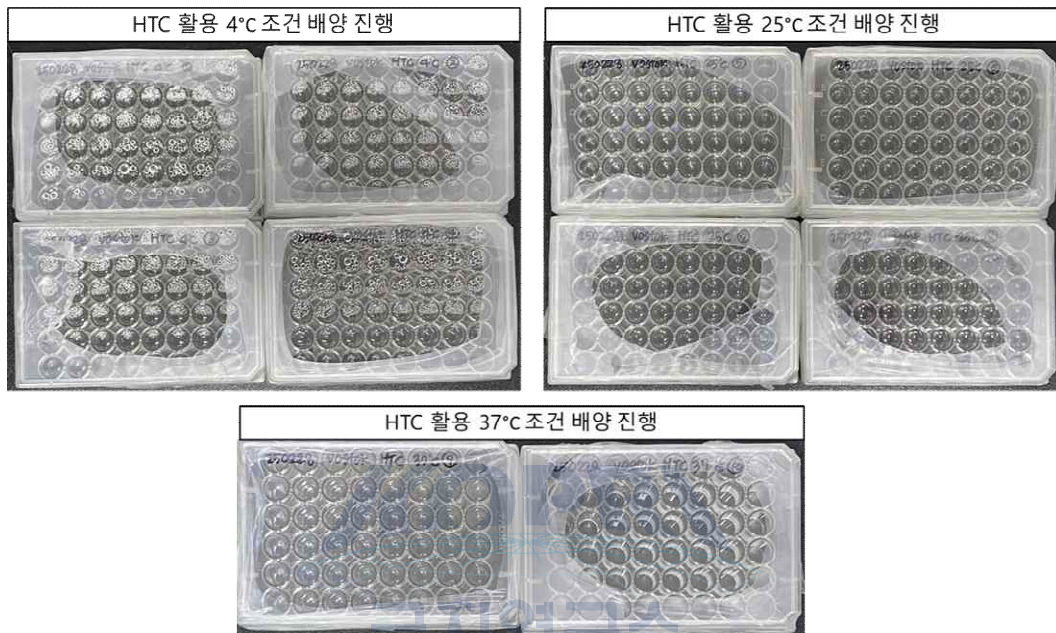


그림 3.1.29 HTC 활용 온도별 Vostok 빙하 미생물 배양 시도

(6) 빙하 속 미생물은 일부 극저온·저영양에서도 대사를 유지할 수 있어 배양을 시도하였으나, 대부분은 사멸 또는 휴면 상태로 존재함. 저생물량 시료에서 HTC 방법 이용 시료를 희석하여 배양하는 것은 활성/휴면 세포의 배양을 하기에 어려울 수 있을 것으로 결론을 내림. 장기간에도 미생물 확보 불가능 활성/비활성/사멸 미생물군을 구분하여 배양할 필요성을 제기함.

7. NEEM 빙하코어 미량원소 분석

가. 그린란드 NEEM 천부 빙하코어의 지각면지 기원과 소빙하기 전후 대기순환 및 기후 변화 상관성 규명

(1) 기기분석

본 연구에서는 그린란드 NEEM 천부빙하코어 16~88 m 구간을 대상으로 희토류 원소(Rare Earth Elements, REE) 농도 분석을 수행하였다. 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 APEX_2Q (APEX Desolvating Nebulizer System, ESI, USA)를 장착하였다. 기기분석 조건은 표 3.2.5에 나타내었다.

검정곡선을 확인하기 위해 표준시료는 극미량 농도의 남극 빙설 시료를 대체 할 수 있는 캐나다 강물 시료인(the National Research Council of Canada, NRCC, river water reference material) SLRS-6를 사용하였다. SLRS-6에서 회수율이 좋지 않은 Cd에 대해서는 SPS-SW1 표준시료로 확인하였다. 그 결과는 표 3.2.6에 나타내었으며, 23개의 원소는 0-20%이내의 분석의 오차를 보인다.



☒ 3.1.5 Instrumental conditions and measurement parameters for the ICP-SFMS and the desolvation system

Element2-Apex 2Q	
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_2Q	
Nitrogen flow (mL min^{-1})	15-16
Rinse out time (s)	30
Take-up time (s)	30
Resolution	Low ($m/\Delta m$) ~ 300
Oxide rate	$\text{U238O16/U238} < \sim 2.0 \%$
Runs and Passes	3 x 3
Isotopes	^{89}Y , ^{111}Cd , ^{121}Sb , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{205}Tl , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{232}Th , ^{238}U
Calibration	Multi-elemental with Rh as internal standard

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

표 3.1.6 Analytical result (pg g⁻¹) of certified reference material SLRS-6^a and SPS-SW1^b

Element	This study	Certified	Recovery percentage	Element	This study	Certified	Recovery percentage
Y ^a	127.2±4.5	128 ± 6	99.4	Dy ^a	19.7±1.3	21.9 ± 1.1	90.1
Cd ^b	559.6±35.4	500 ± 10	112	Ho ^a	3.7±0.3	4.3 ± 0.3	87.0
Sb ^a	332.3±13.4	337.2 ± 5.8	98.6	Er ^a	10.9±1.1	12.4 ± 0.7	88.2
Ba ^a	11435.8±979.8	14280 ± 480	80.1	Tm ^a	1.5±0.1	1.8 ± 0.18	82.6
La ^a	218.4±15.9	248.3 ± 12.1	88.0	Yb ^a	10.0±1.1	11.2 ± 0.7	89.0
Ce ^a	261.9±17.9	292.7 ± 15.1	89.5	Lu ^a	1.5±0.1	1.9 ± 0.23	80.0
Pr ^a	53.4±3.6	59.1 ± 1.9	90.3	Tl ^a	6.9±1.1	8.5 ± 2.9	80.9
Nd ^a	208.8±11.4	227.8 ± 9.4	91.7	Pb ^a	137.0±11.1	170 ± 26	80.6
Sm ^a	33.8±3.0	39.5 ± 1.7	85.6	Bi ^a	1.4±0.1	1.3 ± 0.3	97.0
Eu ^a	6.7±0.5	7.3 ± 0.35	92.3	Th ^a	21.0±3.1	22 ± 1.77	95.4
Gd ^a	28.2±2.7	31.6 ± 2.5	89.3	U ^a	58.3±7.3	69.8 ± 3.4	83.5
Tb ^a	3.6±0.6	4.1 ± 0.27	89.2				



(2) 미량금속원소의 농도 분포

본 연구에서는 그린란드 NEEM 천부빙하코어를 대상으로 희토류 원소(Rare Earth Elements, REE) 농도를 분석하여, 시간에 따른 농도 변화 양상과 지각기원물질의 기원을 추적하였다. NEEM 빙하코어의 1700~1970년 기간 동안의 REE 농도 변화를 확인한 결과, 1700년대 시료에서 1970년대에 비해 상대적으로 큰 농도 변동성이 관찰되었다. 이러한 차이는 1850년대 이전 소빙하기(Little Ice Age) 시기의 대기 순환 변화와 관련되었을 가능성이 있으며, 이에 대한 추가적인 기후-환경적 요인 분석이 필요하다.

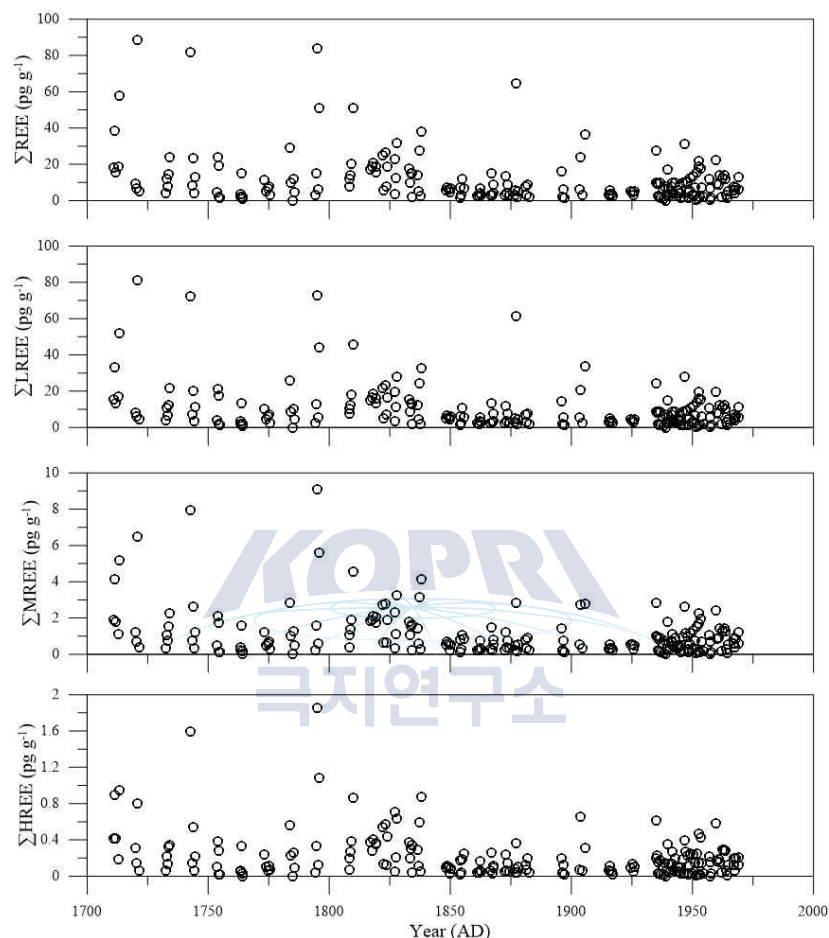


그림 3.1.30 그린란드 NEEM 천부빙하코어의 연대별 희토류 원소 농도 변화

REE의 상대적 비율을 통해 지각기원물질의 특성을 평가하기 위하여, 상부대륙지각(Upper Continental Crust, UCC; Wedepohl, 1995)을 기준으로 각 원소의 비율을 산정하였고(붉은색 선), 그 이상의 값일 경우 인위적 요인이 혼합되었다고 예상하였다. 분석 결과, 대부분의 시료에서 LREE(Ce - Nd)보다 HREE(Er - Lu)의 비율이 UCC 값보다 높게 나타났다. 이는 특정 시기 동안 지각기원물질 외의 인위적(anthropogenic) 혹은 비전형적 기원이 혼합되었을 가능성을 시사한다. 또한, 전체 자료 중 일부 구간에서 UCC 기준값을 초과하는 REE 비율이 관찰되어, 인위적 요인(예: 산업활동 기원 입자, 장거리 수송 오염물질 등)이 빙하에 포함되었을 가능성이 제기된다.

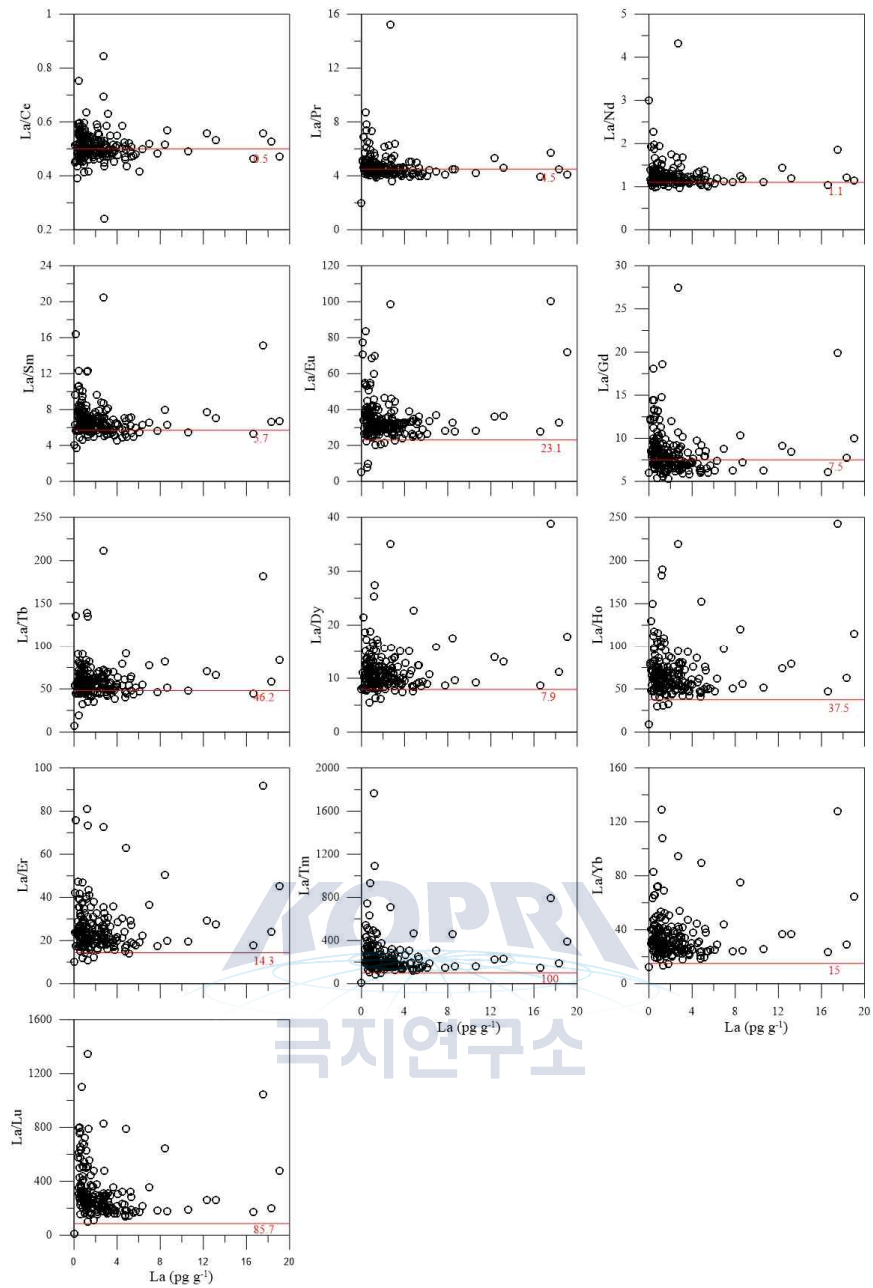


그림 3.1.3 1 그린란드 NEEM 천부빙하코어의 희토류 원소 비율 변화

8. 심부빙하 분석법 개발

가. 빙하 용해성 철이온 성분 (Fe^{2+} , Fe^{3+}) 분석법 연구

(1) 남극해 생물학적 활동도(혹은 일차 생산성, primary productivity)과 직접적으로 관련되어 식물플랑크톤이 이용할 수 있는 형태인 Fe^{2+} (ferrous ion) 성분을 정량 분석하기 위해 강설시료(동남극 북빅토리아랜드 styx 표층 눈시료)를 이용하여 시료 전처리 방법과 분석법을 연구하였다.

(2) 수용성 철이온 성분을 분석하기 위해 IC(Ion Chromatography system)와 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)를 결합한 시스템을 평가하였다(Thermo scientific 분석팀과 공동연구 진행). 이 방법은 IC를 이용하여 수용액상의 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 성분을 분리하고, ICP-MS로 검출하는 원리이다. IC로 주입된 Fe^{2+} , Fe^{3+} 성분은 용리액인 PDCA(Pyridine-2,6-dicarboxylic acid, pH 4.2 ± 0.1)와 착화합물을 형성하여 Fe(III)(PDCA)^- , Fe(II)(PDCA)_2^- 이 형성된 후 분리된다. 분석 결과 산을 첨가한 전처리 시료(시료 5ml에 질산 10uL 주입)는 Fe^{3+} 만 검출되었고 산 첨가 과정 없이 분석한 시료는 Fe^{2+} , Fe^{3+} 모두 검출되지 않았다. 산 첨가 시료의 경우 Fe^{3+} 의 일부는 Fe^{2+} 이 Fe^{3+} 성분으로 산화된 것으로 판단된다. 산이 첨가되지 않은 시료의 경우 Fe 이온 성분이 검출되지 않은 이유는 IC 시스템의 칼럼등을 통과하는 과정에서 흡착 손실로 인해 ICP-MS로의 주입 효율이 매우 감소하여 검출되지 않은 것으로 판단된다.

(3) 본 연구에서 시험한 IC-ICP-MS 분석 조건(시료 주입량 1000uL)에서 Fe^{2+} 의 측정 가능한 농도는 $\sim 0.5 \text{ ug/L}$ 로 평가되어 남극 시료의 Fe^{2+} 농도 범위($< \sim 0.1 \text{ ug/L}$)를 고려할 때 남극 시료 분석법으로 부적합한 것으로 평가되었다. 향후 Fe^{2+} , Fe^{3+} 성분들의 정량분석을 위해 Fe^{2+} 화학발광 연속흐름 분석법(검출한계 $\sim 5 \text{ ng/L}$)과 빙하 용융장치에 연결된 ICP-MS를 활용한 on-line Total 용해성 Fe($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) 분석법을 시험하고자 한다(Burgay et al., 2019). 연속흐름 분석법은 시료 전처리 과정에서 눈과 빙하 시료가 용액 상태로 유지되는 시간과 공기와의 접촉시간을 최소화할 수 있으므로 Fe^{2+} 의 Fe^{3+} 성분으로의 산화가 불리하여 Fe^{2+} , Fe^{3+} 정량분석 오차를 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

표 3.1.7 Styx 빙하 표층 눈시료 Fe²⁺, Fe³⁺ 분석 결과

시험 sample #	Fe ²⁺ (μg/L)	Fe ³⁺ (μg/L)
#1	N.D.	N.D.
#2	N.D.	N.D.
#3	N.D.	N.D.
#4	N.D.	N.D.
#5	N.D.	N.D.
#1-acid	N.D.	1.345
#2-acid	N.D.	0.405
#3-acid	N.D.	0.889
#4-acid	N.D.	2.060
#5-acid	N.D.	0.214



나. CFA-ICP-MS 분석법 개발

빙하 및 얼음 코어에 포함된 미량 원소는 과거 대기 조성, 환경 변화, 기후 변동 등 다양한 지구환경 정보를 고해상도로 복원할 수 있는 중요한 지표이다. 그러나 기존의 불연속 시료 채취(discrete sampling) 방식은 시간과 인력 소모가 크다는 한계가 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 Continuous Flow Analysis (CFA) 시스템과 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)를 결합한 연속흐름 유도결합플라즈마 질량분석법(CFA-ICP-MS)을 적용시켰다.

기존 CFA 시스템에 고분해능 유도결합플라즈마 질량분석기(HR-ICP-MS) 2대를 추가로 연결하여 연속흐름 기반 다원소 분석법을 개선하고 성능 평가를 수행하였다. 각 시료는 한 대의 HR-ICP-MS에서 Low Resolution, 다른 한 대에서는 Medium Resolution 조건으로 분석하였으며, 감도 향상과 플라즈마 내 산화물 생성 억제에 위해 탈용매화 장치(Apex HF, Apex 2Q, ESI)를 장착하였다. 모든 시료는 분석 전 HNO 산처리를 거쳐 주입하였고, Rh을 내부표준물질로 사용하여 시간적 감도 변화 및 매트릭스 효과를 보정하였다.

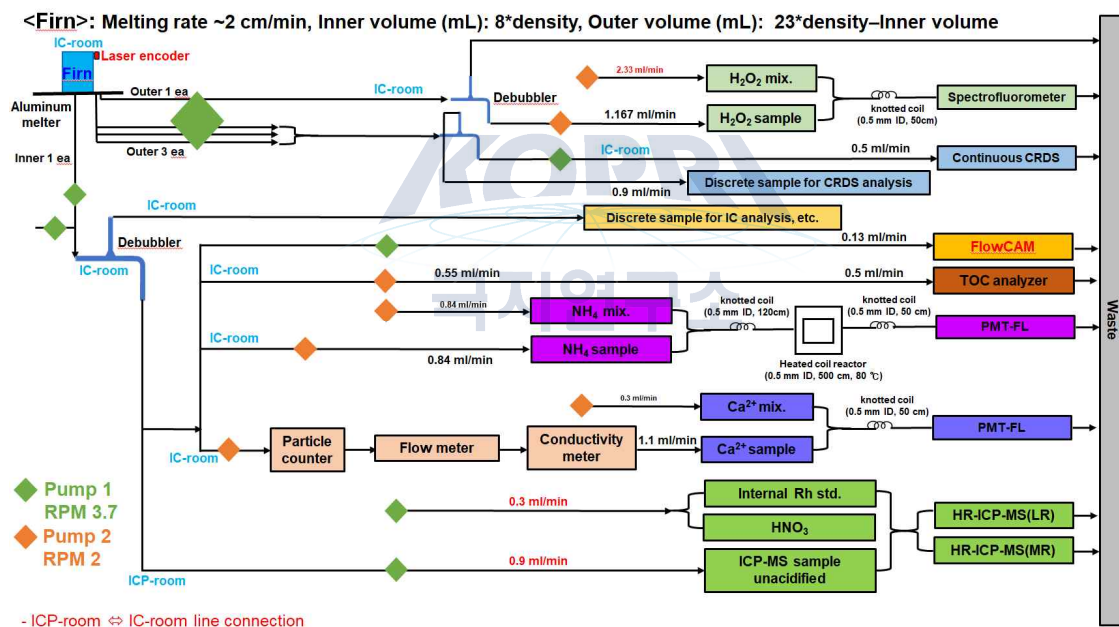


그림 3.1.32 CFA 개념도

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

Element2-Apex 2Q	
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_2Q	
Nitrogen flow (mL min^{-1})	15-16
Rinse out time (s)	30
Take-up time (s)	30
Resolution	Low ($\text{m}/\Delta\text{m}$) ~ 300
Oxide rate	$\text{U238O16}/\text{U238} < \sim 2.0 \%$
Runs and Passes	16 x 1
Isotopes	^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{95}Mo , ^{111}Cd , ^{121}Sb , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{158}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{182}W , ^{205}Tl , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{232}Th , ^{238}U
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})	15-16
Rinse out time (s)	30
Take-up time (s)	30
Resolution	medium ($\text{m}/\Delta\text{m}$) ~ 4000
Oxide rate	$\text{U238O16}/\text{U238} < \sim 2.0 \%$
Runs and Passes	16 x 1
Isotopes	^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{88}Sr , ^{95}Mo

CFA-ICP-MS 시스템에서는 예상 시료 농도 범위를 포함하는 여러 구간의 표준용액을 이용하여 검정곡선(calibration curve)을 작성하였다. 그 결과, 대부분의 분석 원소에서 결정계수(R^2) 0.99 이상을 확보하여 기기의 응답 선형성이 매우 우수함을 확인하였으며, 분석 감도 또한 시료 농도 범위를 안정적으로 포괄하였다. 또한, SLRS-6 및 SPS-SW1 인증 표준물질을 이용한 교정 결과, 대부분의 원소에서 분석 정확도가 $\pm 30\%$ 이내로 확인되었다. 오염에 취약한 원소는 분석 신뢰성 확보를 위해 대상에서 제외할 예정이다.

표 3.1.9 Typical ICP-MS correlation coefficients (R^2)

Element	Correlation coefficient	Element	Correlation coefficient
Rb(85)	0.9837	Na(23)	0.9996
Sr(88)	0.9969	Mg(24)	0.9995
Y(89)	0.9995	Al(27)	0.9994
Mo(95)	0.9820	S(32)	0.9986
Cd(111)	0.9997	Cl(35)	0.9937
Sb(121)	0.9935	K(39)	0.9997
Ba(137)	0.9777	Ca(44)	0.9985
La(139)	0.9988	Sc(45)	0.9998
Ce(140)	0.9899	Ti(47)	0.9998
Pr(141)	0.9997	V(51)	0.9979
Nd(146)	0.9988	Cr(52)	0.9992
Sm(147)	0.9993	Mn(55)	0.9959
Eu(153)	0.9995	Fe(56)	0.9997
Gd(158)	0.9994	Co(59)	0.9998
Tb(159)	0.9996	Cu(63)	0.9930
Dy(163)	0.9997	Zn(66)	0.9997
Ho(165)	0.9995	Sr(88)	0.9996
Er(166)	0.9998	Mo(95)	0.9998
Tm(169)	0.9996		
Yb(172)	0.9990		
Lu(175)	0.9989		
W(182)	0.9840		
Tl(205)	0.9993		
Pb(208)	0.9799		
Bi(209)	0.9997		
Th(232)	0.9995		
U(238)	0.9992		

표 3.1.10 Low-resolution analytical results (pg g⁻¹) of certified reference materials SLRS-6 and SPS-SW1

	SLRS-6			SPS-SW1		
Element	This study	Certified	Recovery percentage	This study	Certified	Recovery percentage
Rb	1167±119	1410±95	83	9163±633	10000±100	92
Sr	31809±275	40660.0±2015.0	78	41449±5123	50000±500	83
Y	132.6±18.6	128.0±7.3	104	505±75	500±10	101
Mo	194.4±50.8	215.0±24.4	90	9187±1216	10000±100	92
Cd	7.7±0.3	6.3±30.8	123	464±23	500±10	93
Sb	339.4±14.1	337.0±16.2	101			
Ba	11376±1340	14280±1465	80	45494±8245	50000±1000	91
La	248.7±36.5	248.3±16.2	100	506±69	500±10	101
Ce	305.6±42.9	292.7±26.3	104	517±102	500±10	103
Pr	59.0±8.5	59.1±4.5	100	472±76	500±10	94
Nd	224.9±33.0	227.8±22.4	99	469±72	500±10	94
Sm	40.0±6.3	39.5±2.5	101	487±69	500±10	97
Eu	7.7±1.1	7.3±0.9	106	455±63	500±10	91
Gd	32.0±3.4	31.6±3.4	101	456±66	500±10	91
Tb	3.8±0.4	4.1±0.5	92	472±64	500±10	94
Dy	21.5±3.2	21.9±2.2	98	458±70	500±10	92
Ho	4.5±0.7	4.3±0.6	104	468±78	500±10	94
Er	11.7±1.6	12.4±1.2	94	466±89	500±10	93
Tm	1.6±0.2	1.8±0.2	91	459±72	500±10	92
Yb	11.2±1.5	11.2±1.6	100	483±69	500±10	97
Lu	1.9±0.3	1.9±0.2	101	463±62	500±10	93
Tl	8.0±1.1	8.5±1.2	94	508±104	500±10	102
Pb	132.8±11.8	170.0±19.5	78	4906±442	5000±100	98
Bi	1.5±0.1	1.4±0.2	104			
Th	22.6±3.5	22.0±2.3	103	451±62	500±10	90
U	63.8±10.0	69.8±5.5	91	442±53	500±10	88

☞ 3.1.11 Medium-resolution analytical results (pg g⁻¹) of certified reference materials SLRS-6 and SPS-SW1. Values marked with “a” are expressed in ng g⁻¹.

Element	SLRS-6			SPS-SW1		
	This study	Certified	Recovery percentage	This study	Certified	Recovery percentage
Na ^a	2128±69	2760±220	77	1484±54	2000±20	74
Mg ^a	2365±169	2133±58	111	326±64	400±4	81
Al	40371±3249	33800±2200	119	55928±736	50000±1000	112
S ^a	1732±204	1790±142	97	2330±119	2000±20	116
K ^a	713±50	651±54	110	208±27	200±2	104
Ca ^a	10197±803	8760±200	116	2142±157	2000±20	107
Sc				480±30	500±10	96
Ti	506±70	525±82	96			
V	331±29	351±6	94	9518±728	10000±100	95
Cr	265±34	252±12	105	1783±263	2000±20	89
Mn	2162±167	2120±100	102	9856±764	10000±100	99
Fe	98896±7076	84300±3600	117	21430±4118	20000±1000	107
Co	48±4	53±12	91	1920±147	2000±20	96
Cu	28225±2723	23900±1800	118	24177±775	20000±1000	121
Zn	2164±0	1760±120	123	25237±609	20000±1000	126
Sr	47661±4469	40660±2015	117	54926±3779	50000±500	110
Mo	197±6	215±18	91	9582±959	10000±100	96

두 대의 HR-ICP-MS 장비로 동일 시료의 Sr 농도를 측정된 결과, 측정값이 거의 일치하여 장비 간 재현성이 매우 우수함이 검증되었다. 더불어, CFA-ICP-MS로 측정한 Ca 농도와 기존 CFA-Ca²⁺ 결과가 데이터 패턴과 농도 수준에서 일치하여 분석 방법 및 장비 설정의 안정성이 입증되었다.

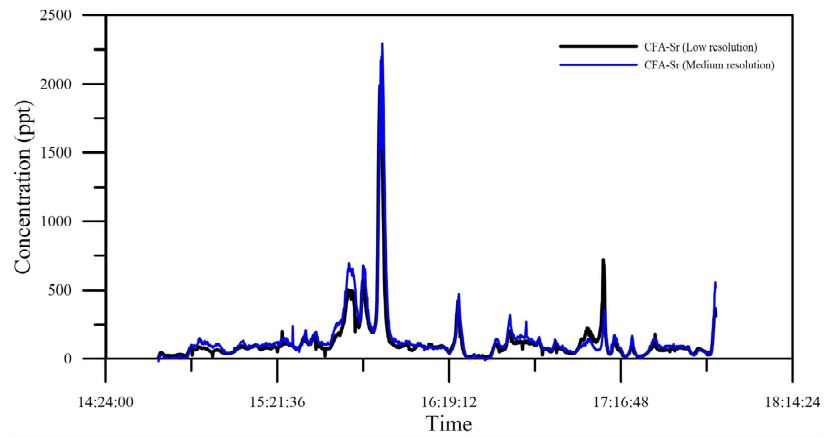


그림 3.1.33 CPSW 빙하코어에서의 장비 재현성 확인을 위한 Sr 농도 확인

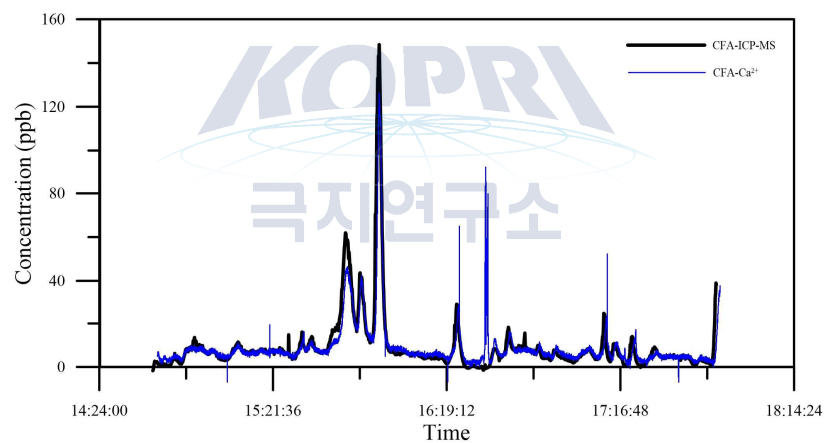


그림 3.1.34 CPSW 빙하코어에서의 CFA 시스템별 Ca²⁺ 농도

다. 빙하코어 연속흐름 분석법(CFA) NH_4^+ 이온 형광 검출센서 개선 및 성능평가

(1) Genfa and Dasgupta(Anal Chem, 1989)에 의해 제시된 NH_4^+ 이온 형광 흐름주입 분석법(FIA, flow injection analysis)을 빙하 용융액의 NH_4^+ 이온 연속흐름 분석법(CFA, continuous flow analysis) 형광 검출센서 개발에 적용하였다. 검출기는 LED(365 nm, light emitting diode), 365 nm excitation filter(band pass filter, band width:10 nm), 420 nm emission filter(band pass filter, band width:10 nm)가 설치된 PMT-FL 광 증배관 검출기(photon counting type, FIA lab instruments)를 사용하였다.

(2) 기존 시스템에서 적용한 ortho-phthaldehyde(OPA)와 sulfite(SO_3^{2-})를 혼합하지 않은 상태로 각각 주입하는 방식(single reagent addition method)을 OPA와 sulfite의 1:1(v/v) 혼합용액으로 주입하는 방식(premixed reagent method)과 비교 실험을 진행하였다. PMT detector의 IT(integration time, photon 적산 시간) 1000 ms(1 sec) 조건에서 NH_4^+ 표준물질 1.0 - 50.0 $\mu\text{g/L}$ 농도 범위에 대해 검량선(calibration curve) 작성 결과 두 방식 모두 결정계수(R^2)가 > 0.99 으로 나타났다. single reagent addition method와 premixed reagent method를 적용한 연속흐름 분석법을 성능 평가한 결과는 각각 감도(sensitivity)는 ~ 41700 과 ~ 40700 , 신호대잡음비(Signal to noise ratio)는 ~ 3650 과 ~ 5270 , 검출한계(LOD: Limit of detection)는 $\sim 0.001 \mu\text{g/L}$ 과 $\sim 0.001 \mu\text{g/L}$ ($k=2$)로 조사되었다. premixed reagent method가 신호 대 잡음비의 측면에서 다소 유리하며, premixed reagent method에서의 신호 세기는 single reagent addition method 신호 세기의 96.8% 수준으로 나타났다. 무엇보다도 sulfite의 활성 기간이 premixed reagent에서 3주 이상 유지되는 것으로 나타나 NH_4^+ 형광 검출시스템에서 premixed reagent method를 적용하는 방향으로 분석법을 개선하였다.

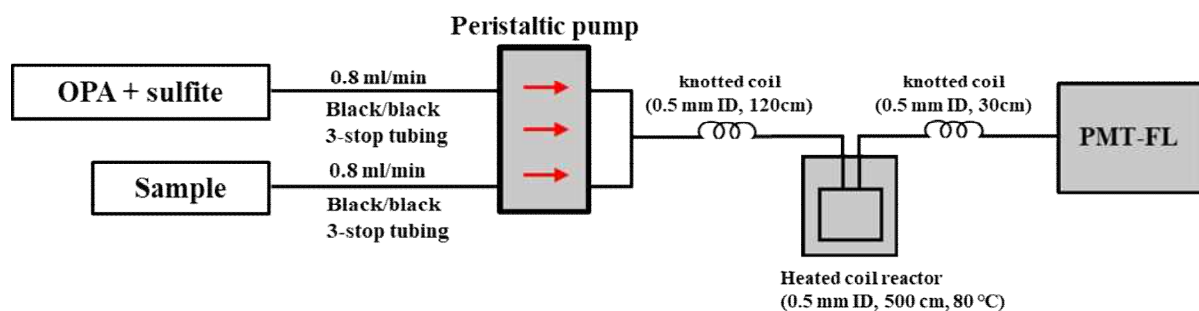


그림 3.1.35 빙하코어 용융액 NH_4^+ 형광 검출센서 구성

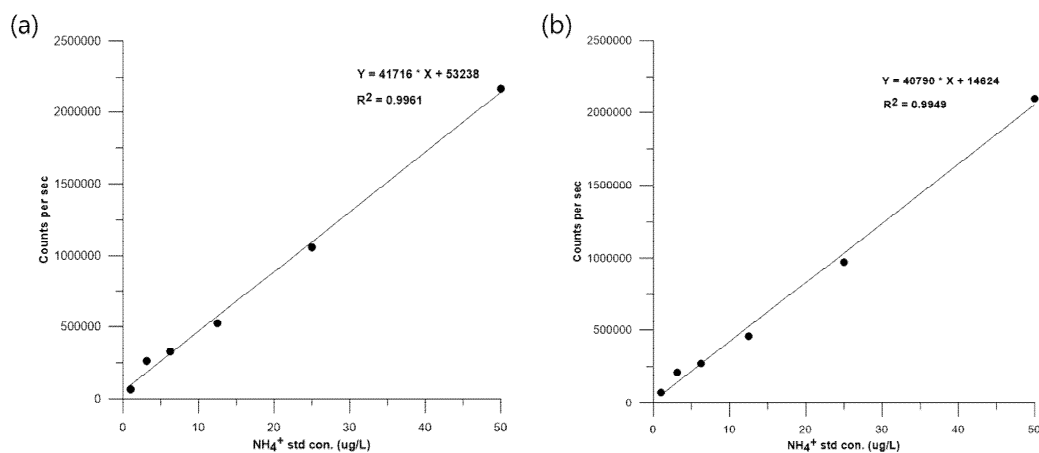


그림 3.1.36 NH_4^+ 연속흐름분석법 성능평가를 위한 검량선. (a) single reagent addition method, (b) premixed reagent method

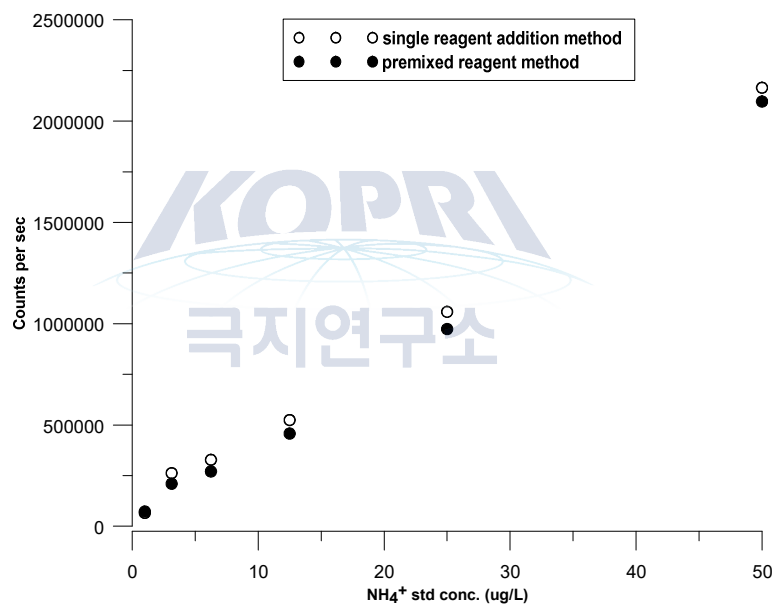


그림 3.1.37 NH_4^+ 형광 검출시스템의 single reagent addition method와 premixed reagent method 비교

라. 빙하코어 연속흐름 분석법(CFA) H_2O_2 형광 검출센서 구성 및 성능평가

(1) Sigg(ES&T, 1994)에서 제안된 방법을 토대로 빙하코어 용융액의 H_2O_2 연속흐름 분석을 위한 형광 검출센서 구성 후 성능평가 시험을 수행하였다.

(2) H_2O_2 는 4-ethylphenol, 효소 촉매인 peroxidase와 borate buffer($\sim$ pH 6)에서 반응하여 형광빛을 발하는 다이머(dimer) 화합물을 생성한다. H_2O_2 성분을 측정하기 위한 검출시스템은 Spectrofluorometer(JASCO SF-8250)을 활용하였다. Excitation과 emission 파장 조건은 각각 326 nm과 410 nm로 구성하였다.

(3) H_2O_2 의 검량선(Calibration curve) 작성을 위해서 H_2O_2 수용액($\sim$ 40%)을 희석한 저장용 표준물질의 정량이 필요하다. 우선 일차 표준물질인 $Na_2C_2O_4$ 를 이용해 $KMnO_4$ 용액의 농도를 표준화한 후, 농도가 결정된 $KMnO_4$ 용액을 이용하여 산화-환원 적정법으로 저장 표준용액 H_2O_2 의 농도를 정량하였다.

(4) H_2O_2 연속흐름 분석법에 의해 측정된 자료(자료 해상도: 1 sec)를 통계처리 프로그램 (python)을 이용하여 푸리에 변환자료(Fourier transformed data)를 생성하였다. 저장 표준물질을 희석한 H_2O_2 표준물질 0.997-79.788 μ g/L의 농도 범위에 대해 검량선을 작성하여 $R^2 > 0.998$ 로 나타나는 것을 확인하였다. 감도(sensitivity)는 $\sim$ 4.25, 신호대잡음비(Signal to noise ratio)는 $\sim$ 280, 검출한계는 $\sim$ 0.26 μ g/L, ($k=3$)로 조사되었다.

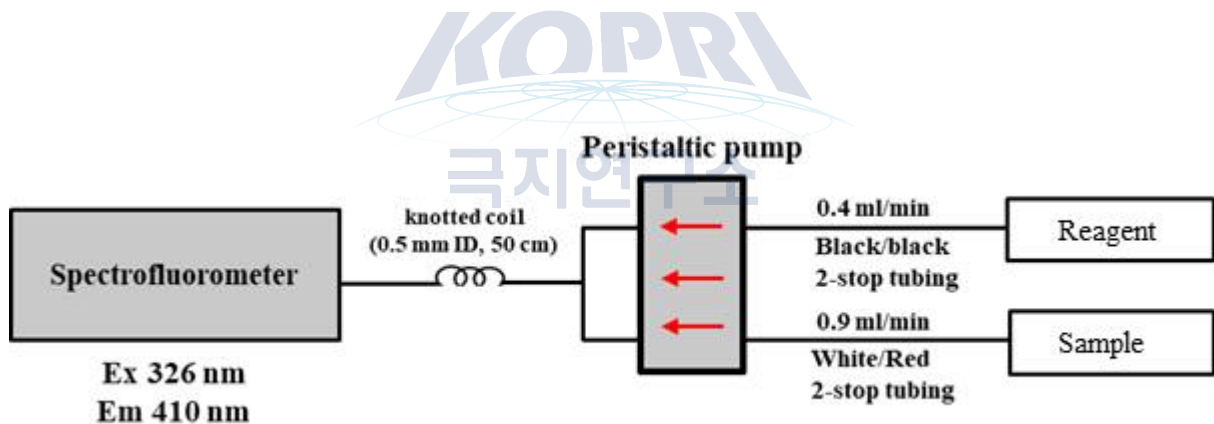


그림 3.1.38 빙하코어 용융액 H_2O_2 형광 검출센서 구성

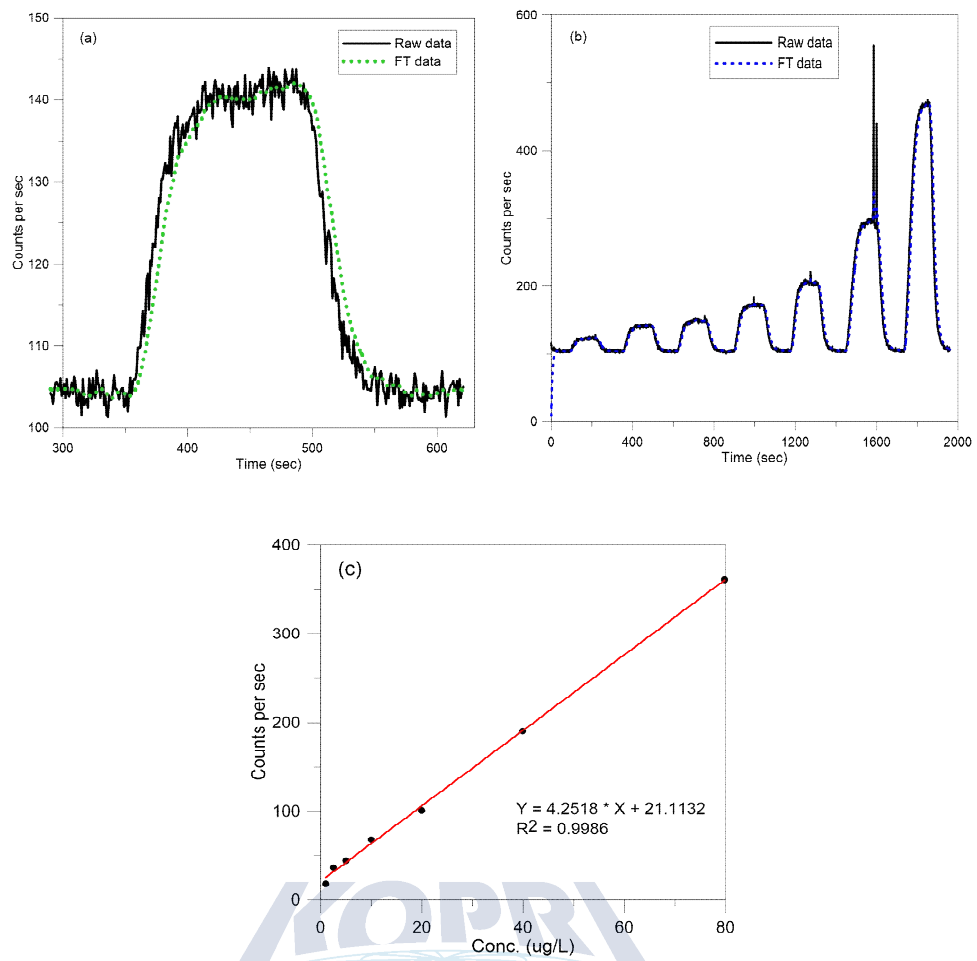


그림 3.1.39 (a),(b) H₂O₂ 연속흐름 분석법 데이터 처리 과정. (c) H₂O₂ 연속흐름분석법 성능평가를 위한 검량선

마. 연속흐름 분석법을 이용한 Bear Peninsula의 Moore dome firn core NH_4^+ 과 H_2O_2 성분 측정

(1) 서남극 아문젠해 해안지역에 위치한 Bear Peninsula의 Moore dome(MD) 사이트($\text{S } 74^\circ 17.7633'$, $\text{W } 111^\circ 29.625'$)에서 시추한 편코어($\sim 10\text{m}$ 깊이) 시료에 포함된 NH_4^+ , H_2O_2 성분을 연속흐름 분석법에 의해 분석하였다.

(2) NH_4^+ 성분 분석 결과 대부분 10 ug/L 미만의 농도로 조사되었으며, 2.14m 구간에서 최대 농도(10.14 ug/L)로 나타났다. 하계시즌 깊이 구간(표층, $\sim 2\text{--}3\text{m}$, $\sim 5.5\text{--}6.5\text{m}$)에서 농도가 증가하는 것을 확인하였으나 $\sim 8\text{m}$ 깊이 구간에서는 동계시즌인 $\sim 7\text{m}$ 깊이 구간보다 낮은 농도를 보였다. 서남극 해안지역 NH_4^+ 성분의 농도 변동성은 남극해의 생물 활동도(biogenic activity)와 남반구 중위도 지역의 biomass burning 세기와 대기 수송등의 복합적인 영향을 받을 수 있다. 따라서 NH_4^+ 성분의 농도 변동성 특징을 이해하기 위해서는 이들 요인들의 기여도를 고려한 추가분석이 필요하다.

(3) 연속흐름 분석법으로 측정한 NH_4^+ 성분해에 대해 이온크로마토그래피 시스템(IC) 분석법과 비교 연구를 수행하였다(regression line 기울기: $0.75\text{--}0.88$, $R^2=0.60\text{--}0.72$). IC 측정 결과는 CFA 자료의 오차범위 안에 포함되는 것으로 나타났다. 회귀선의 기울기는 IC 측정자료에 비해 CFA 측정법의 측정 결과가 다소 낮을 수 있다는 것을 나타내고 있는데 IC를 이용한 NH_4^+ 이온 분석시 오염 가능성을 보여주고 있다.

(4) H_2O_2 성분 분석 결과 계절 변동성이 뚜렷하게 나타났는데 하계시즌 깊이 구간(~ 0.5 , ~ 3.0 , ~ 6.3 , $\sim 8.4\text{m}$)에서 $\sim 100 \text{ ug/L}$ 까지 농도가 증가하고, 동계시즌(~ 1.5 , ~ 6.5 , $\sim 9.7\text{m}$)에는 매우 낮은 농도로 나타났다. 이와 같은 H_2O_2 성분의 계절 변동성으로부터 MD 편코어의 연대를 추정하면 표층에서 $\sim 10\text{m}$ 깊이 구간까지 시료채취 시점에서 대략 3.5년 기간에 해당하는 것으로 나타났다. 남극해 해양생물에 기인하는 성분인 methanesulfonic acid(MSA) 성분(IC 측정결과)과 농도 변동성을 비교한 결과 MSA와 H_2O_2 성분 모두 유사한 계절 변동성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. MSA는 해양지역의 생물 활동도(biogenic activity)와 밀접한 관계가 있음으로 해빙 농도가 감소하고, 빛의 세기가 증가하는 하계시즌 동안 동계시즌에 비해 농도가 증가하는 특징이 있다. H_2O_2 는 대기 H_2O 와 O_3 등의 광화학 반응을 거쳐 생성됨으로 빛(UV)의 세기에 매우 민감하다. 따라서 하계시즌 동안 동계시즌에 비해 농도가 높고, 특히 하루 중 낮시간이 가장 긴 하지시기에 가장 높은 농도가 나타나는 특징이 있다. 결국 MD 편코어 분석 결과 두 성분 모두 여름철에 상대적으로 농도가 증가하고, 겨울철에 농도가 감소하는 것으로 나타났고, H_2O_2 농도 피크(남반구 하지시기) 이후 MSA 농도가 증가하는 것으로 나타났다.

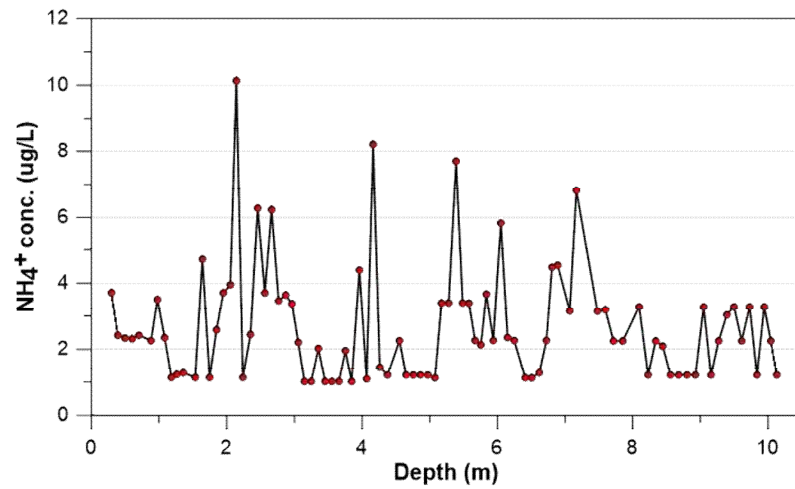


그림 3.1.40 MD 편코어 NH_4^+ 성분의 농도 분석 결과

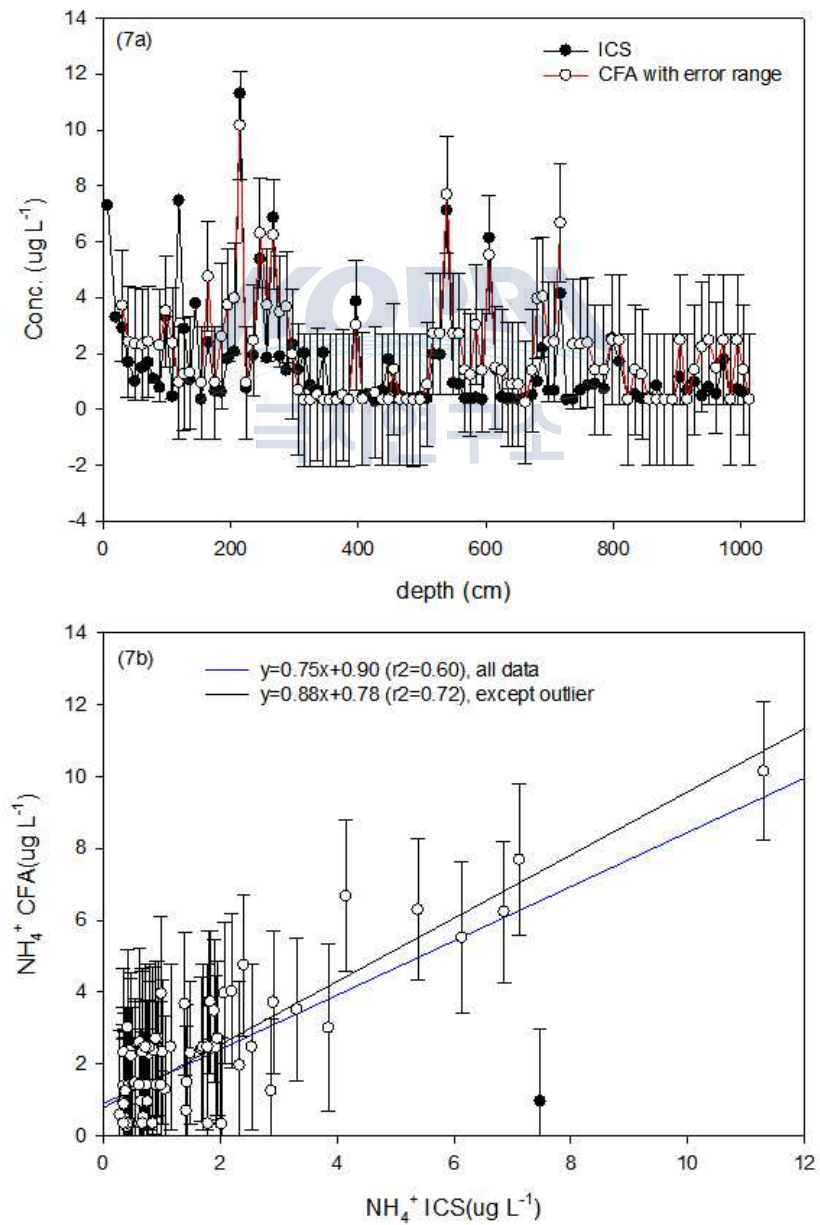


그림 3.1.41 MD 편코어 NH_4^+ 성분의 IC 분석법과 연속흐름 분석법 비교분석, CFA 자료의 오차범위는 검량선오차에 해당

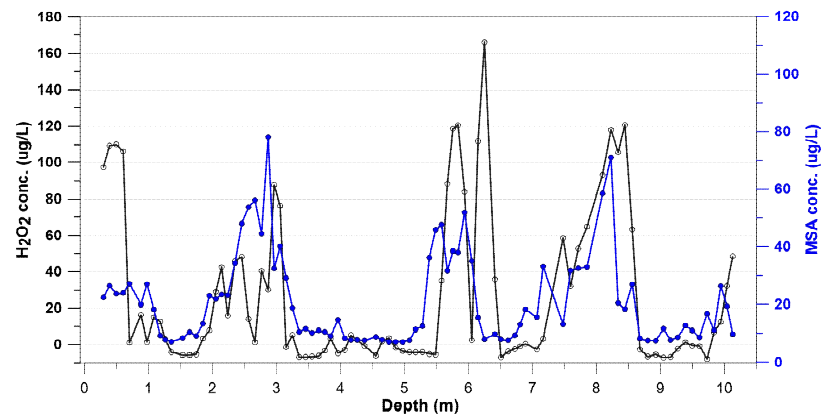


그림 3.1.42 MD 편코어 H₂O₂ 성분과 MSA 농도 분석 결과



바. 용해성유기성분(soluble organic carbon)의 연속흐름분석법 구성 및 성능평가

(1) Federer(ES&T, 2008)가 제시한 방법을 토대로 빙하코어 용융액의 총유기탄소 (Total organic carbon, TOC) 측정시스템을 구성하고 총유기탄소 분석기(Sievers M9e TOC analyzer)에 대한 성능평가를 수행하였다. 남극 눈과 빙하시료의 TOC 농도와 변동성에 대한 연구 결과는 매우 드물고 농도는 대부분 500 ppbC이하로 보고되고 있다(Antony et al., 2011).

(2) 총유기탄소성분 검출기를 빙하 용융장치에 연결하고 빙하코어를 용융시키면서 용융액의 일부(0.5 mL/min)를 해당 검출기로 주입하여 빙하 용융액 속의 용해성 유기탄소성분(dissolved organic carbon)을 연속적으로 측정할 수 있는 연속흐름측정법을 개발하는 것을 목표로 하였다. 개발된 분석법은 적설량이 높은 남극 해안지역 빙하코어 프록시 분석에 활용될 예정이다.

(3) 청정실험실 클린부스 내에 설치한 총유기탄소 분석기는 산 시약(phosphoric acid)으로 pH를 낮춰 무기탄소(Inorganic carbon, IC)를 CO₂로 변환시키고, 산화제(Ammonium persulfate)와 UV light(185 nm, 254 nm)에 의해 총탄소(Total carbon, TC)를 산화시켜 CO₂로 변환시킨다. 선택적 막전도도 방식(Membrane conductivity detection method)을 이용함으로써 타 이온들의 간섭을 최소화하여 TC, IC 전도도 셀에서 각각의 CO₂ 농도를 선별적으로 측정이 가능하다. TC와 IC의 농도를 각각 측정해 가감법(TOC = TC-IC)에 의해 TOC의 농도를 정량한다.

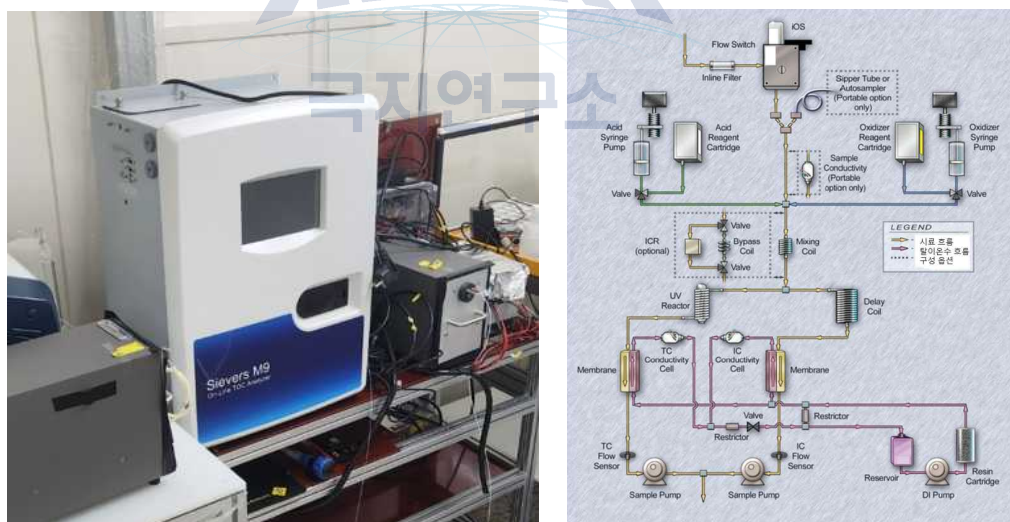


그림 3.1.43 청정실험실 클린부스 내 총유기탄소 분석기 설치 사진 및 총유기탄소 분석기 모식도

(4) Potassium Hydrogen Phthalate(KHP) 1 ppmC를 이용하여 시료 주입방식으로 grab mode(수동 주입방식)와 online mode(연속 주입방식)를 서로 비교하였다. 각각의 시료 주입방식으로 5회씩 측정한 결과 각각 1068±13.0(평균±SD, RSD, 1.2%), 1032±4.5(RSD, 0.4%)로 나타났다. 두 가지 시료 주입방식의 상대오차는 각각 6.8%, 3.2%로 조사되었고 grab mode가 online mode에 비해 재현성이 다소 낮은 것을 확인하였다.

(5) Oxidizer(15% (NH₄)₂S₂O₈)의 영향을 조사하기 위해 oxidizer의 양을 0, 0.3, 0.7 uL/min

으로 조정하여 동일한 표준용액(~50 ppbC)을 각각 5회씩 측정하였다. 측정 결과는 각각 65.8 ± 3.3 (평균 $\pm$ SD, RSD, 5.0%), 70.7 ± 4.3 (RSD, 6.1%), 67.5 ± 1.1 (RSD, 1.7%)로 나타났다. 따라서 Oxidizer의 양이 측정 결과에 미치는 영향은 매우 미미한 것으로 조사되었다.

(6) 총유기탄소 표준물질인 Potassium Hydrogen Phthalate(KHP)을 이용해 검량선을 작성하였다. 6 M H₃PO₄ 1.0 uL/min 조건에서 KHP 1.0 - 800.0 ppbC 농도 범위에 대해 calibration curve를 작성한 결과, 1.0-50 ppbC 범위에서는 $R^2 = 0.9923$, 1.0-800 ppbC 범위에서는 $R^2 = 0.999$ 로 나타났다(red line: 95% confidence interval). KHP 1.0 - 800.0 ppbC 농도 범위 검량선 결과를 이용하면 감도(sensitivity)는 ~ 0.9924 , 신호대잡음비는 ~ 10 , 검출한계(LOD)는 ~ 2.12 ppbC($k=3$)로 조사되었다.

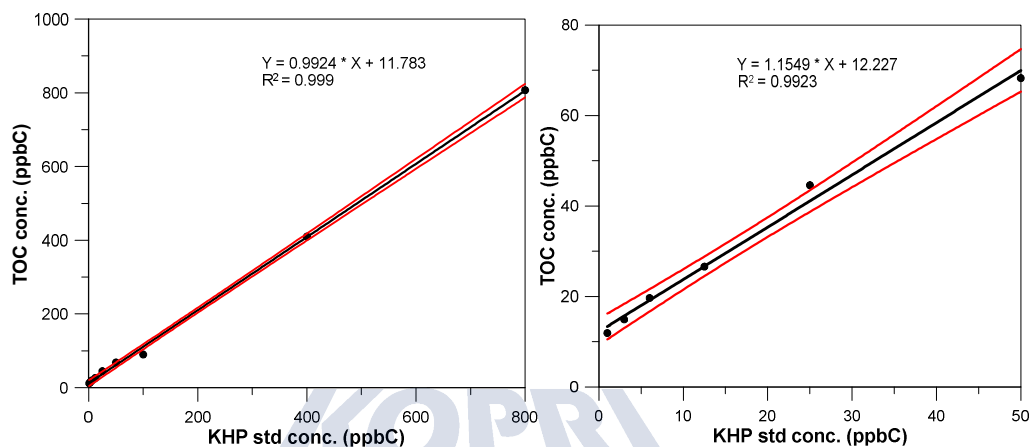


그림 3.1.44 총유기탄소 분석기 연속흐름 분석법 성능평가를 위한 검량선

(7) KHP 시약을 구매하여 저장 표준용액 1000 ppmC를 조제한 후 검량선을 작성하여 제작사에서 제공하는 표준시약(1000 ppmC)의 검량선 시험 결과와 비교하였다. KHP 1 ppmC는 탄소질량이 KHP 분자량의 47%를 차지하므로 0.47 ppmC에 해당하므로 KHP 시약 0.2134g을 0.1L 증류수에 녹인 후 1000 ppmC 저장 표준용액을 조제한 후 TOC 검출기로 측정하였다. 측정 결과 각각 18.6, 30.2, 57.0, 116.1, 225.0, 544.1, 1055.2 ppbC로 나타나 상대오차(Relative Error)는 각각 48.9, 20.7, 14.1, 16.1, 12.5, 8.8, 5.5%로 나타났다.

(8) 총유기탄소 중 0.22-0.7 μ m 기공 크기를 가진 필터를 통과할 수 있는 탄소 성분을 용해성 유기탄소(Dissolved organic carbon, DOC)로 구분하는데, 용해성 유기탄소성분을 분석하기 위한 on-line 측정법을 시험하였다. 특히, 0.45 μ m pore size syringe filter를 이용한 용해성 유기성분 검출방식 고안을 목표로 하였다. syringe-driven filter unit (IC Millex-LG, 0.20 μ m pore size, 13 mm)을 이용하여 시린지 필터의 세척조건 시험을 수행하였다. 시린지 필터로부터 용해성 유기탄소 성분이 용출되면 측정 결과가 방해효과(양의 방해효과)를 받기 때문에, 필터에 증류수를 흘려 용해성 유기탄소 성분을 제거하고자 하였다. 본 연구에서는 용출액 이온성분들의 전도도를 측정함으로써 필터 자체의 용출 특성과 세척조건을 조사하였다. 연구 결과 ~ 4 mL의 증류수를 흘려준 후 필터 용출액의 전도도가 ~ 2 mL의 증류수를 흘려준 경우의 48.7%가 감소하였고, 순수한 증류수의 전도도 (~ 0.5 uS/cm)를 고려할 때 대부분의 이온성분들은 세척된 것으로 판단되었다. 그 이후에는 증류수를 지속적으로 흘려주더라도 용출액의 전도도가 뚜렷하게 감소하지 않아 시린지 필터 사용 전에 증류수 ~ 4

mL 세척과정이 필요함을 확인하였다.

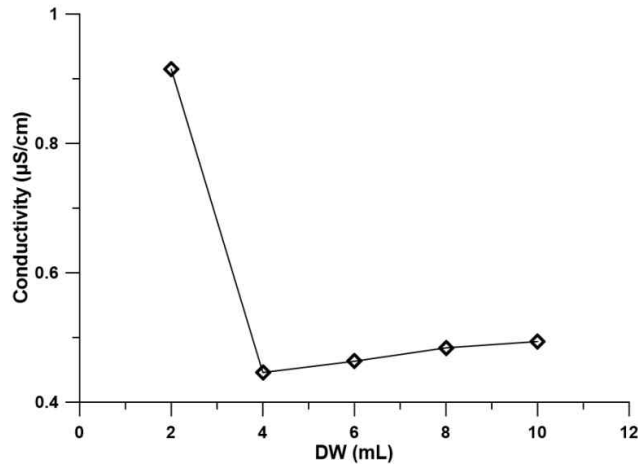


그림 3.1.45 시린지 필터 용출액 전도도 측정 결과

(9) 증류수로 세척한 필터를 연결하여 TOC를 측정한 결과 바탕값이 필터가 없는 경우(<30 ppbC)에 비하여 ~350 ppbC까지 증가하는 것을 확인하였다. 결국 증류수 세척 조건으로는 필터에 존재하는 유기탄소성분을 충분히 제거할 수 없는 것으로 나타났다. 바탕값을 감소시키기 위한 유기용매 세척조건을 확립하기 위해 glass fiber syringe filter(13 mm, 0.45 μm pore size)를 시험하였다(Legrand et al., 2013). 증가한 바탕값 (~350 ppbC)을 낮추기 위해 유기용매를 사용해 필터를 세척하고 바탕값 변화추세를 조사하였다. 유기용매의 극성과 용해 특성을 고려하여 필터 하우징 재질인 폴리프로필렌(polypropylene)에 적합한 2-propanol 및 acetonitrile을 사용하였다. 다양한 유기용매 세척 조건을 이용하여 필터를 세척 후에도 바탕값이 ~100 ppbC 이하로 감소하지 않는 것으로 나타나 현 단계에서는 필터를 연결하지 않고 총유기탄소를 분석하기로 하였다. 빙하 용융장치에 연결된 시료 일부를 연동펌프(peristaltic pump)로 0.6 ml/min의 유속으로 조정된 후, 총유기탄소 검출기 내장 펌프를 사용해 0.5 ml/min의 유속으로 시료가 통과하도록 설치하였다. 0.1 ml/min 시료는 타 분석 장비(예, Flowcam)의 연속흐름 분석시스템 구성에 활용하도록 구성하였다. TOC는 증류수를 직접 주입하는 경우에 비해 유동 펌프 tygon tubing을 통과하여 주입하는 경우에도 바탕값이 다소 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 저농도 OC 성분을 측정하기 위한 연속흐름 분석법을 개발하기 위해서는 tubing 재질에 따른 TOC 용출 평가시험이 중요할 것으로 판단되었다.

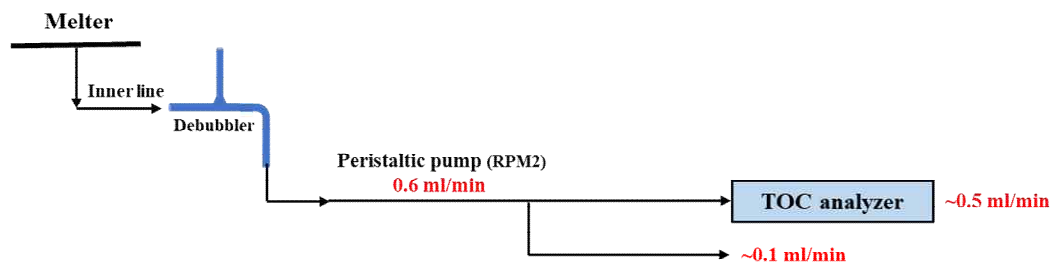


그림 3.1.46 총유기탄소 연속흐름 분석법 모식도

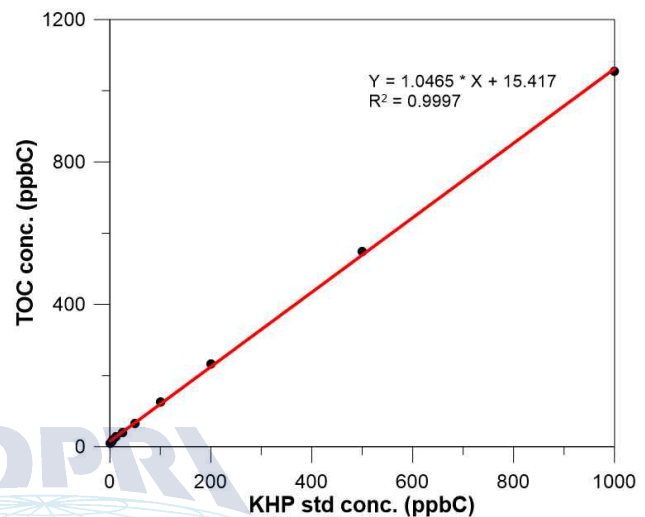


그림 3.1.47 빙하용융장치에 총유기탄소 검출기를 결합하여 청정실험실 클린부스에 설치한 모습(좌), 총유기탄소 검출기의 검량선(우)

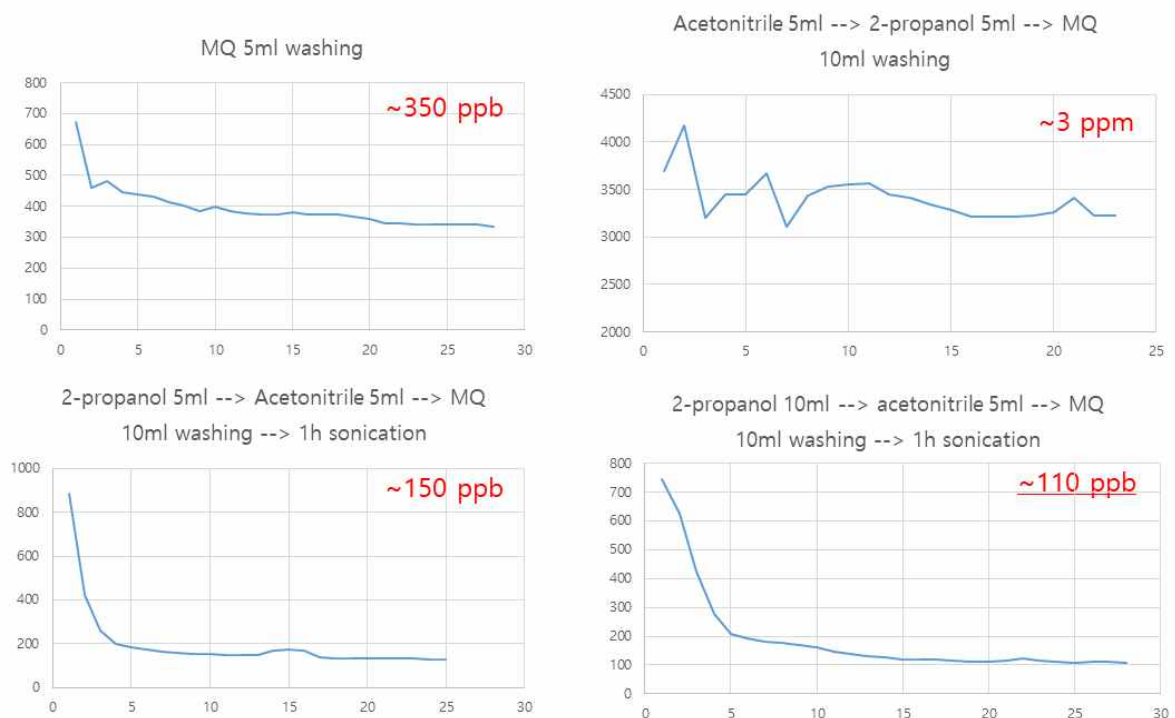


그림 3.1.48 세척 방법에 따른 glass fiber syringe filter 용출액 TOC 측정 결과

사. 빙하코어 연속흐름분석법 입자형상분석기(Continuous Flow Analysis, CFA - FlowCam) 연속흐름 분석 시스템에 분석법 개발 및 적용

빙하코어 연속흐름분석법(Continuous Flow Analysis, CFA)은 빙하시료를 연속적으로 용융하여 분석 기술이다. 본 연구에서는 CFA 시스템에 입자형상분석기(FlowCAM)를 결합하여 입자(광물성 먼지 등)의 개수농도와 크기·이미지 정보를 연속적으로 획득할 수 있는 CFA - FlowCAM 분석법을 개발하였다.

CFA - FlowCAM 연속 분석이 안정적으로 수행되기 위해서는 CFA 라인에서 FlowCAM 유량의 안정적 유지하고, 표준입자를 이용한 개수농도 회수를 확인하여, 분석과정의 유량 검정과 표준입자 측정을 기반으로, 운용 조건 확인하고자 하였다.

CFA 시스템은 용융된 시료를 inner/outer melt로 분리하여 각 분석 모듈로 분배하며, debubbler를 통해 기포를 제거한 뒤 FlowCAM 라인으로 안정적으로 공급되도록 설계하였다. FlowCAM은 분기된 시료를 연속적으로 주입받아 입자 이미지를 촬영하고, 입자개수농도 및 크기의 데이터를 획득한다.

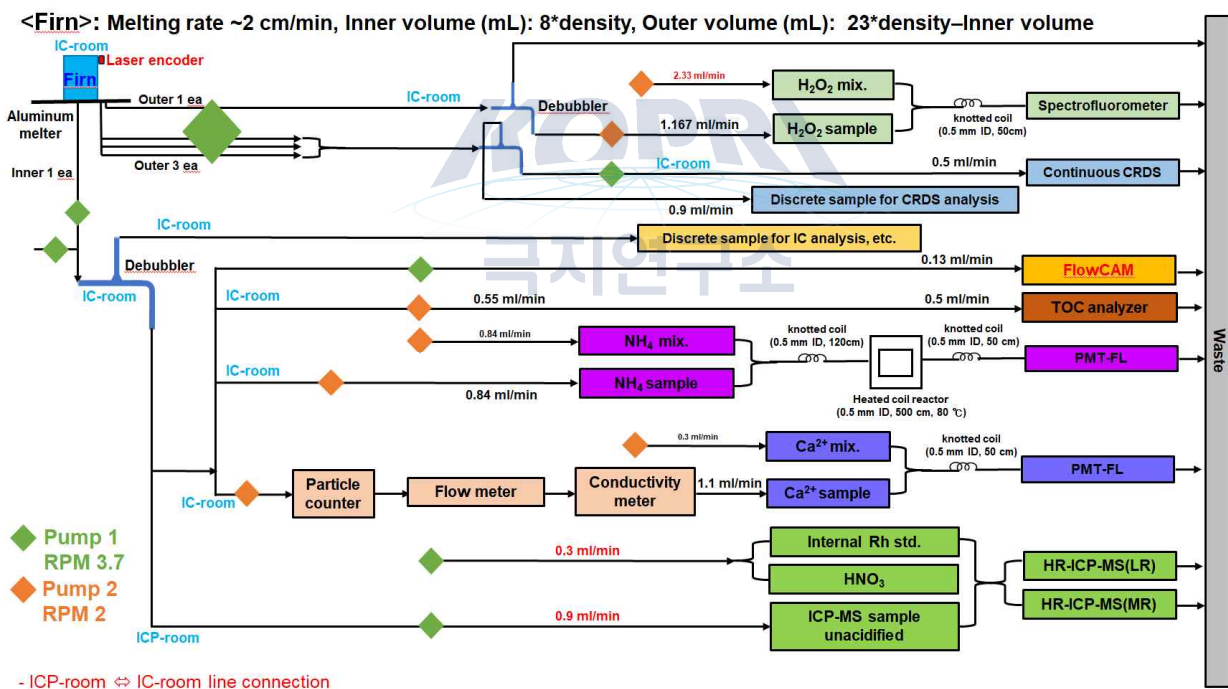


그림 3.1.49 CFA - FlowCAM 시스템 모식도

CFA - FlowCAM 라인에서 안정적인 유량(약 0.13 - 0.15 mL/min)을 확인하기 위해 정해진 시간 동안 Milli-Q water 통과시킨 뒤 질량 차이를 이용해 유량을 계산하였고, 평균 유량은 0.1462 mL/min (표준편차 0.0051, 범위 0.1415 - 0.1507, n=4)로 확인되었다. 표준입자 측정 은 크기 및 농도가 알려진 standard beads(예: 3 μm (L3), 5 μm (L5), 9.7 μm (BS-Partikel), 14.97 μm (Duke/Std))를 사용하여 수행하였다. CFA 시스템에서 FlowCAM 라인의 유량은 약 0.13 mL/min 설정되어 있다. 실험에서 직접 측정한 유량 검정 결과는 평균 0.146 mL/min 수준이었으며, 이는 0.13 - 0.15 mL/min 목표 범위와 근접하다. CFA - FlowCAM

연속 분석에서는 유량 변동 최소화를 위한 펌프 안정화 및 debubbler가 필요하다.



그림 3.1.50 빙하코어 연속흐름 분석법 입자형상분석기(Continuous Flow Analysis, CFA - FlowCam) 연속흐름 분석 시스템



2절 RAICA (Ross-Amundsen Ice Core Array) 프로젝트 수행

1. Ross 해안빙하코어 미량원소분석

가. 황 동위원소

(1) 연구배경

깊이별 연령이 정확하게 측정된 극지역 빙하코어(ice core)는 과거 대기환경 변화 복원에 유용한 재료이다. 빙하의 연대 측정에는 다양한 방법이 적용되는데, 그중 황산염(sulfate) 농도는 과거 화산활동 프락시(proxy)로 널리 활용되고 있다. 이는 화산분출에서 기원한 황 화합물이 대기 중에서 산화되어 황산염 형태로 빙하에 침적되면서 그 농도를 증가시키는 현상에 기인한다. 1815년 인도네시아 탐보라(Tambora) 화산 같은 대규모 분출의 경우 남북극 내륙 빙하코어에서 뚜렷한 황산염 농도 증가가 관찰되며, 이처럼 시기가 특정되는 화산활동 기록은 빙하코어 연구에서 주요 연대 지시자로 활용되고 있다. 그러나 해염, 해양 생산성, 국지적 화산활동 등 그 외의 황산염 공급원이 있는 지역에서 시추된 빙하코어의 경우 특정 화산분출 영향을 정확히 식별하기 어려운 예가 있어, 최근 황산염의 황 동위원소비 조성을 통하여 황산염의 기원을 추적하기 위한 연구가 늘고 있다. 다만 이런 접근은 극지역 빙하에 미량으로 존재하는 황산염의 동위원소비를 정밀하게 측정할 수 있을 때 가능하다. 본 연구에서는 황 동위원소 조성을 이용하여 황산염의 기원을 추적하기 위한 분석 방법을 구축하고, 그 재현성을 검증하였다. 또한, 남극 Hercules N  v   지역의 표층 주상 눈 시료와 GV7 코어 내 1815년 Tambora 분화 구간, 그리고 Rittmann 및 Melbourne 화산 구간의 황 동위원소 조성을 측정하여 분석하였다.

(2) 실험방법

황 동위원소 분석을 위한 시료 전처리는 외부 오염을 최소화하기 위해 극지연구소 Class 1000 클린룸 내 Class 10 클린부스에서 수행하였다. 황 동위원소 분석은 서울대학교 공동기원의 탈용매 장치(Aridus II)가 부착된 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(Nu-plasma 3 MC-ICP-MS)를 이용하였으며, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ 및 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 비를 측정하여 $\delta^{34}\text{S}$ 와 $\Delta^{33}\text{S}$ 값을 산출하였다. 분석 기간 동안 재현성을 확인하기 위해 20 μM 농도의 튜닝용 용액(a solution for tuning)을 주기적으로 분석($n=43$)하였다. 문중한 외(2021)에 따르면 $\delta^{34}\text{S}$ 와 $\Delta^{33}\text{S}$ 의 재현성은 각각 0.1~0.5‰ 및 0.1~0.3‰ 수준으로 보고되었으며, 본 연구의 실험 결과는 이보다 높은 재현성을 나타냈다. 다만, 장비 사용 일자와 그룹화 조건을 동일하게 설정하였을 경우에는 문중한 외(2021)의 결과와 유사한 수준을 보였다.

Column preparation AG1-X8(1.2meq/ml) anion exchange resin 0.6ml
Resin cleaning 1.6M nitric acid (reagent grade), 6ml x 2 4M hydrochloric acid (reagent grade), 6ml x 2 Ultrapure water (18.2 MΩ), 6ml x 2
Resin conditioning 0.2M hydrochloric acid (ultra pure grade), 6ml
Sample loading Preconcentrated to 20 nmol S Teflon-coated graphite hotplate at 80°C
Cation removal Ultrapure water (18.2 MΩ), 3ml x 4
Sulfate elution 0.5M nitric acid (ultra pure grade), 1.2ml x 4
Evaporation Teflon-coated graphite hotplate, 105°C
Dilution Dilute in 0.8M nitric acid (ultra pure grade) Adjust Na ⁺ /SO ₄ ²⁻ with NaOH (ultra pure grade)
Analysis Aridus II + Nu-plasma 3 MC-ICP-MS (In house) Standard-sample bracketing method

그림 3.2.1 황 동위원소 분석 방법

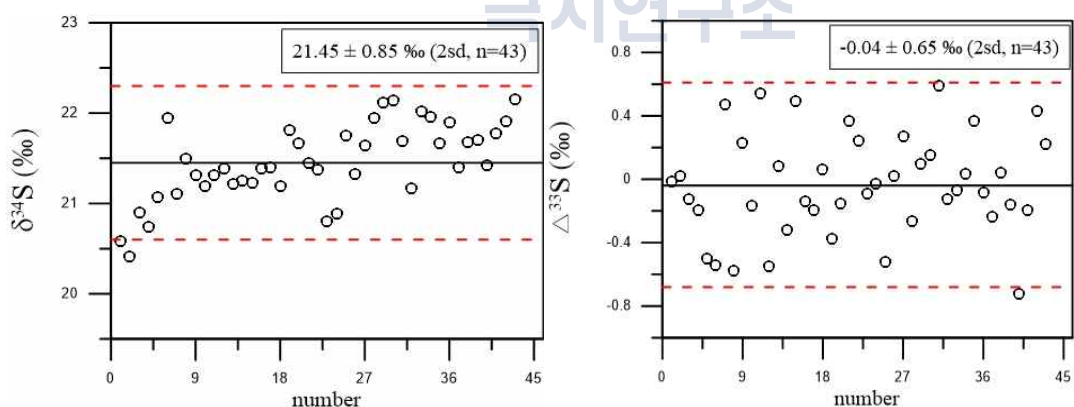


그림 3.2.2 $\delta^{34}\text{S}$ 와 $\Delta^{33}\text{S}$ 재현성

표 3.2.1 Instrumentation and measurement parameters for a MC-ICP-MS and a desolvation system

Nu-plasma 3 MC-ICP-MS	
RF Power (w)	1300
Cool (L min ⁻¹)	13.01
Auxiliary argon (L min ⁻¹)	0.9
Sample argon flow (L min ⁻¹)	optimized
Resolution mode	Medium resolution (50μm entrance slit)
Cup configuration	32S (L4), 33S (H1), 34S (H6)
Acquisition	50 blocks
Integration time (sec)	5
Uptake time (sec)	90
volume of sample (μl)	700
wash + background measurement (min)	14
Aridus II Desolvator	
Spray chamber temp. (°C)	110
Desolvation membrane temp. (°C)	160
Argon sweep gas (L min ⁻¹)	3.3-5.5
Nitrogen flow (L min ⁻¹)	0
Nebulizer	PFA microflow nebulizer (100 μL min ⁻¹)
Sampler/skimmer cones	Ni FB9 sampler/Ni HS1-7 skimmer cone

(3) 실험결과

① Hercules Névé 표층 주상 눈 시료 황 동위원소 분석

2015년 남극 북빅토리아랜드 허큘리스 네베(Hercules Névé)에서 표층부터 2m 깊이까지 5cm 간격으로 채집 한 눈 시료에 포함된 황산염의 황 동위원소 분석을 진행하였다.

남극 북빅토리아 랜드(Hercules Névé) 지역의 표층 주상 눈 시료에서 측정된 비해염 황산염(NSSO_4^{2-})은 남극 연안 및 내륙 지역에서 관찰되는 비해염 황산염과 마찬가지로 전체 황산염 농도에 크게 기여하는 것으로 나타났다. 본 지역의 비해염 황산염 농도는 계절 변화에 민감한 다른 주요 이온(MSA , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}) 및 산소 동위원소비($\delta^{18}\text{O}$)와 유사한 계절적 변동성을 보였다. 황산염 농도는 겨울철에 감소하고 여름철에 증가하는 경향을 보였으며, 4년 평균 기준으로 겨울철의 해염 황산염 비율은 전체 황산염 중 약 49%, 여름철은 약 8%로 나타났다. 황 동위원소비($\delta^{34}\text{S}$) 또한 계절 변동을 보였는데, 겨울철에는 낮은 값(평균±표준편차; $13.1\pm2.2\text{‰}$), 여름철에는 높은 값($16.7\pm2.3\text{‰}$)을 나타냈다.

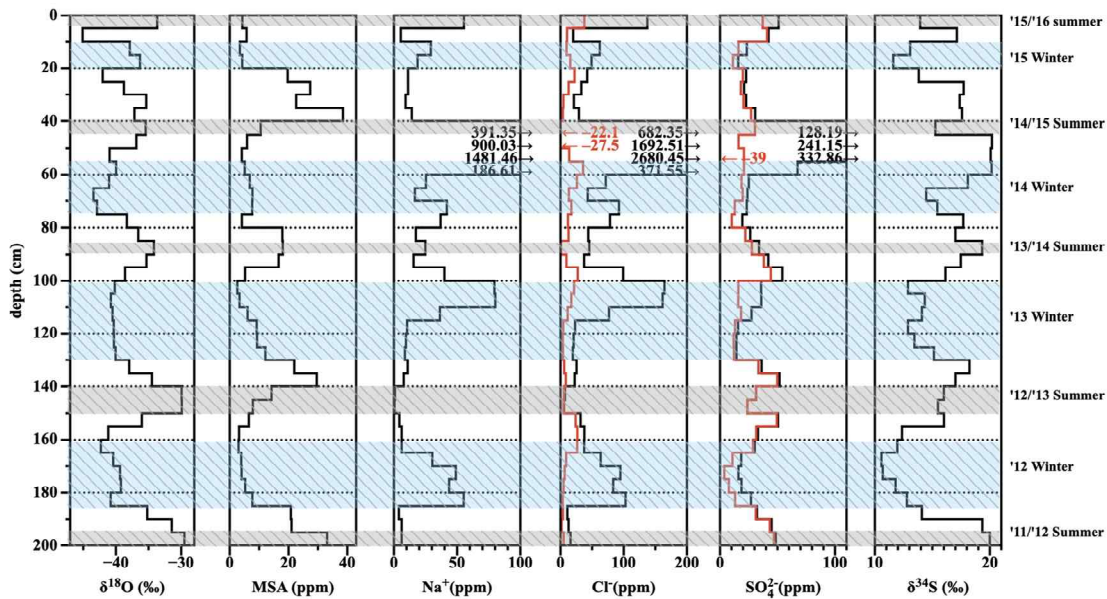


그림 3.2.3 Hercules Névé 지역의 주상 눈시료(snowpit)에서 얻은 산소 동위원소비와 주요 이온(MSA, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻), 황 동위원소비. (빨간 선은 비해염 이온농도나 비해염 동위원소비를 나타냄)

겨울철 Na⁺ 농도의 증가로부터 해염 황산염의 유입이 있었을 것으로 판단된다. 그러나 $\delta^{34}\text{S}$ 와 $\text{nss}\delta^{34}\text{S}$ 를 함께 비교하였을 때 해염 황산염 이외의 다른 기원의 기여가 있었던 것으로 보인다. 이 시기는 해양생물 기원의 에어로졸 유입이 적고, 내륙으로부터의 활강풍이 강해지는 시기임을 고려할 때, 내륙 기원의 먼지 에어로졸 유입이 있었던 것으로 추정된다.

여름철의 경우, $\delta^{34}\text{S}$ 와 $\text{nss}\delta^{34}\text{S}$ 의 차이가 크지 않아 해염의 영향보다는 해양생물 기원의 황산염이 주된 기여원으로 판단된다. 이는 해양생물 기원의 $\delta^{34}\text{S}$ 값($18.5 \pm 1.0\text{‰}$)과 유사한 값을 보였으며, $\text{nss}\delta^{34}\text{S}$ 를 MSA 농도와 비교하였을 때, MSA 농도의 피크 시점에서 $\text{nss}\delta^{34}\text{S}$ 값이 약 18.5‰ 에 근사하였다. 따라서 MSA 농도가 높아지는 봄·여름철에는 해양생물 유래 황산염의 기여가 지배적인 것으로 해석된다.

이러한 결과를 종합하면, Hercules Névé 지역의 황산염은 겨울철에는 해염 에어로졸과 내륙 먼지 에어로졸의 혼합기원, 여름철에는 해양생물 기원의 영향을 주로 받는 것으로 판단된다. $\delta^{34}\text{S}$ 와 $\text{nss}\delta^{34}\text{S}$ 값의 차이가 크게 나타나는 겨울철의 $\text{nss}\delta^{34}\text{S}$ 값은 내륙 먼지 에어로졸의 황 동위원소비를 반영하는 것으로 보이며, 이때의 황 동위원소비 범위는 -3.2‰ 에서 10.6‰ 로 추정된다.

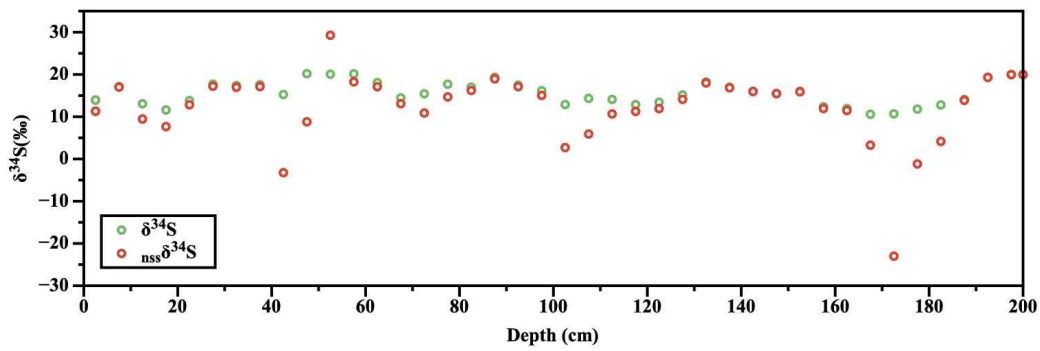


그림 3.2.4 Hercules Névé 지역의 주상 눈시료(snowpit)의 깊이별 $\delta^{34}\text{S}$ 와 $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ 값

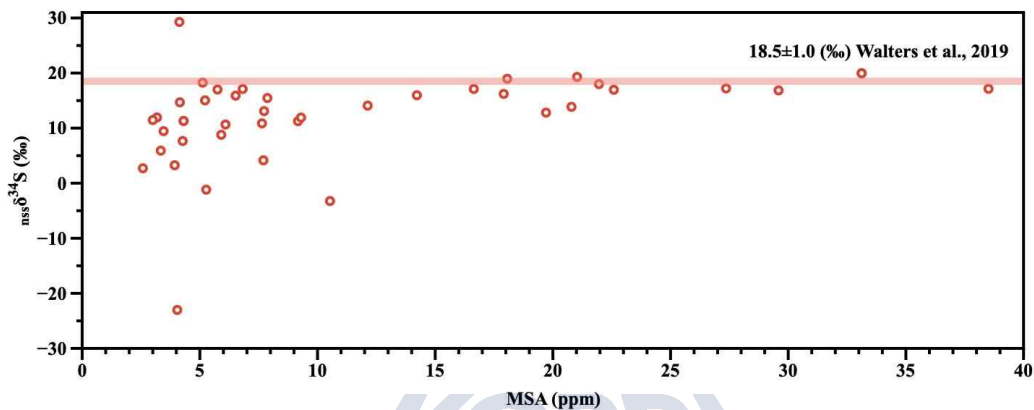


그림 3.2.5 Hercules Névé 지역의 주상 눈시료(snowpit)의 MSA 농도에 따른 $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ 값

② GV7 빙하코어에서 기록된 화산 기록 특성 규명

해염, 해양 생산성, 국지적 화산활동 등 다양한 황산염 공급원이 존재하는 지역에서 시추된 빙하코어의 경우, 특정 화산 분출의 영향을 명확히 구분하기 어렵다. 황 동위원소는 화산 분출물이 오존층 이상의 고도까지 성층권으로 주입될 경우 광화학 반응에 의해 동위원소 조성이 변화하기 때문에, 이러한 변화를 활용하여 화산 분출의 특성을 구별할 수 있다.

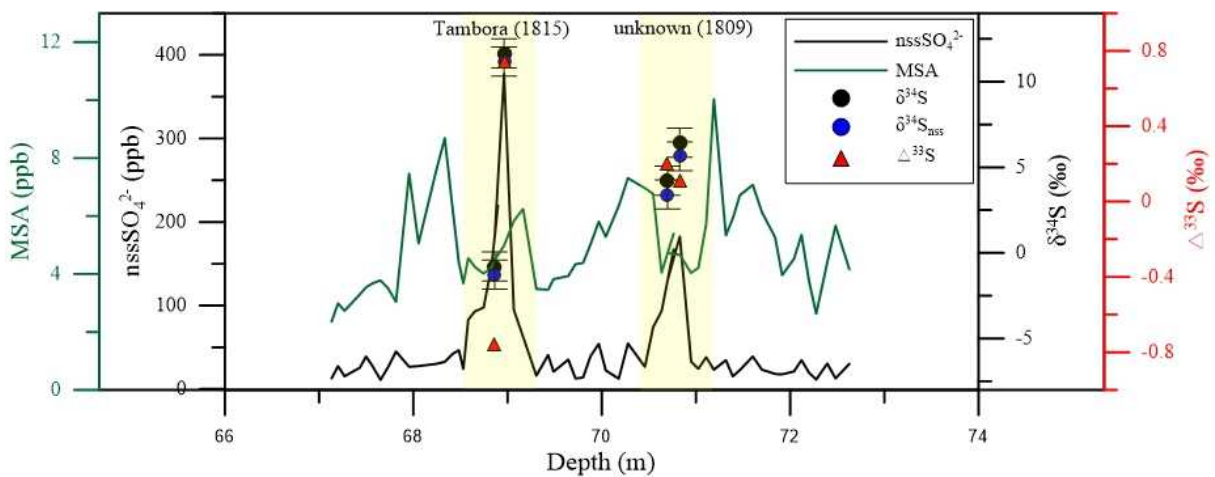


그림 3.2.6 GV7 빙하코어의 주요 이온(IC) 농도 및 황 동위원소 분석 결과

GV7 빙하코어는 황산염(SO_4^{2-})과 비해염 황산염($_{\text{nss}}\text{SO}_4^{2-}$) 농도를 이용하여 1815년

Tambora 분화 구간과 1809년 Unknown 화산 분화 구간이 명확히 식별되어 있다. 본 연구에서는 Tambora(1815) 구간의 68.6~69.3 m, Unknown(1809) 구간의 70.5~71.0 m 시료를 이용하여 황 동위원소 분석을 수행하였다.

Tambora(1815) 구간의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 -0.8‰ 및 11.66‰ , $\delta^{34}\text{S}_{\text{ns}}$ 값은 -1.26‰ 및 11.17‰ 으로 나타났다. Unknown(1809) 구간의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 4.24‰ 및 6.44‰ , $\delta^{34}\text{S}_{\text{ns}}$ 값은 3.41‰ 및 5.64‰ 으로 측정되었다. 해안가와 인접한 GV7지역에서는 해염 기원 황산염($\delta^{34}\text{S} \approx 21\text{‰}$)의 영향이 상대적으로 클 것으로 예상되었으나, GV7 코어에서는 화산기원의 황산염이 유입된 영향으로 낮은 $\delta^{34}\text{S}$ 값을 보였다. 이는 Tambora 및 Unknown 화산 분출 시 성층권으로 주입된 화산기원 황산염의 광화학적 분별 작용에 의한 것으로 해석된다. $\Delta^{33}\text{S}$ 는 일부 구간에서 0이 아닌(non-zero) 값을 보였으나, 해수 기준($\delta^{34}\text{S} = 21\text{‰}$)으로 반복 측정된 결과 재현성(2SD) 0.65‰ 의 다소 높은 표준편차를 보여, 추가적인 정밀 분석을 통한 경향성 검증이 필요하다. 향후 화산 분출 특성을 보다 명확히 규명하기 위해서는 빙하코어 시료에 적용 가능한 고해상도 황 동위원소 분석법의 구축이 요구된다.

③ 북빅토리아랜드 Rittmann과 Melbourne 화산의 황 동위원소 조성

본 연구에서는 남극 북빅토리아랜드 부근 화산의 황 동위원소 조성을 파악하여, 지역적 황산염 기원을 대표할 수 있는 화산 end-member로 활용하기 위한 기초자료를 확보하고자 하였다. Mt. Rittmann과 Mt. Melbourne 빙하코어는 얼음 덩어리 형태로 채취된 시료로, 화산 분출 시 발생한 가스 형태의 황(S)이 잔존하고 있어 end-member 분석에 적합한 것으로 판단된다.

두 화산의 황산염(SO_4^{2-}) 농도는 지역적 차이를 보였다. Mt. Rittmann 화산의 황산염 농도는 $6.3\sim 14.3\text{ ng g}^{-1}$ 범위를 보였으며, Mt. Melbourne 화산의 황산염 농도는 $121.0\sim 179.5\text{ ng g}^{-1}$ 로 상대적으로 높게 나타났다. Mt. Rittmann 화산의 낮은 황산염 농도는 이 지역의 화산가스 중 이산화황(SO_2) 분출량이 적었던 것에 기인한 것으로 추정된다.

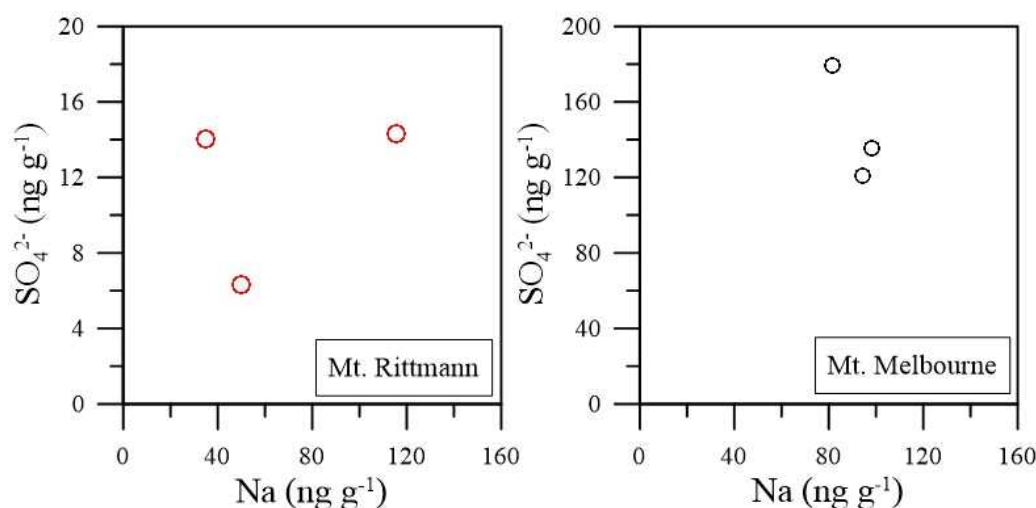


그림 3.2.7 Mt. Rittmann과 Mt. Melbourne 빙하코어의 Na^+ 및 SO_4^{2-} 농도 분석 결과

황 동위원소 분석 결과, Mt. Rittmann 화산의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 11.80‰ 로 나타났으며, $\Delta^{33}\text{S}$ 값은 분석 과정상의 문제로 인해 재분석이 필요한 상태이다. Mt. Melbourne 화산의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은

13.48~17.33‰, $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ 값은 11.81~16.85‰ 범위를 보였으며, $\Delta^{33}\text{S}$ 값은 0에 가까운 값으로 무의미한 값으로 예상된다.

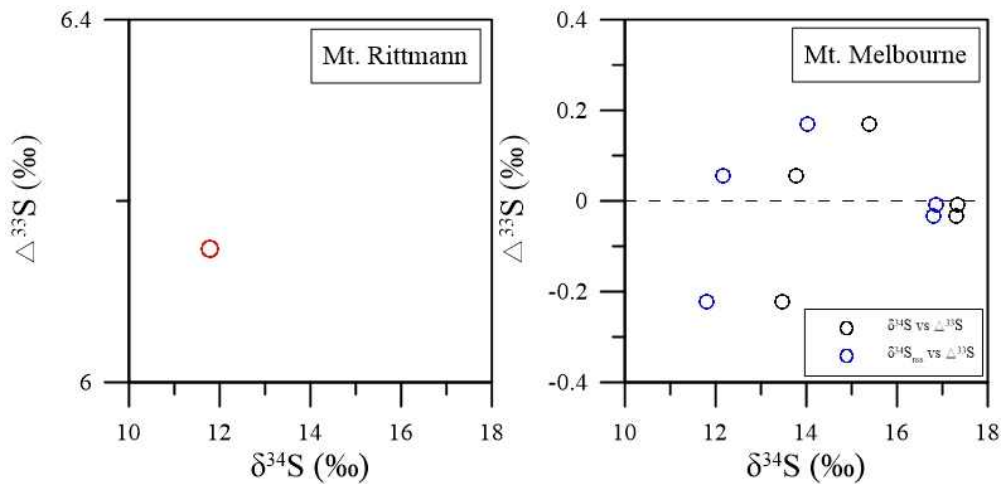


그림 3.2.8 Mt. Rittmann과 Mt. Melbourne 빙하코어의 황 동위원소 조성

두 화산 모두 남극 내륙 지역 화산으로 비교적 낮은 $\delta^{34}\text{S}$ 값을 나타낼 것으로 예상되었으나, 실제로는 해안가에 인접한 위치로 인해 해염 기원의 영향을 받은 것으로 해석된다. 또한 $\Delta^{33}\text{S}$ 값은 대부분 0에 가까운 무의미한 값으로 나타나, 성층권 광화학 반응의 영향을 받지 않은 대기권 내 기원의 황산염일 가능성이 높다. 남극 북빅토리아랜드 지역 화산의 황 동위원소 조성 분석은 각 화산의 분출 특성을 복원하고, 향후 빙하코어 내 황산염의 기원 해석 및 정확한 연대 추정에 활용 가능한 중요한 프록시(proxy)로 기대된다. 향후 고해상도 황 동위원소 분석법을 구축하여 $\Delta^{33}\text{S}$ 의 정밀도를 향상시킬 경우, 성층권(오존층 이상)으로 주입된 화산 분출 특성을 보다 명확히 구분할 수 있을 것으로 기대된다.

나. Tourmaline Plateau(TP) 지역의 빙하코어에서 1950년대부터 행해진 핵실험 기록 복원

(1) 기기 분석

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 1950-1960년대 행해진 핵실험 기록을 복원하여 연대규명에 이용하고자 Pu 원소를 분석, 복원하였다.

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 APEX-HF (APEX Desolvating Nebulizer System, ESI, USA)를 장착하였다. 기기분석 조건은 표 1에 나타내었다.

표 3.2.2 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)	30
Resolution	Low ($m/\Delta m$) ~ 300
Oxide rate	$\text{U}^{238}\text{O}^{16}/\text{U}^{238} < \sim 2.0 \%$
Runs and Passes	3 x 3
Isotopes	^{115}In , ^{208}Pb , ^{238}U , $^{238}\text{U}^1\text{H}$, ^{240}Pu
Calibration	U single standard with In as internal standard

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

(2) Tourmaline Plateau(TP) 지역의 빙하코어에서 1950년대부터 행해진 핵실험 기록 복원

남극 북빅토리아랜드 지역 TP 빙하코어의 연대 산정을 위해 플루토늄-239(^{239}Pu) 농도를 1950~1980년대 핵실험의 영향을 반영하는 프록시(proxy)로 활용하였다. 이전 연구에 따르면 인근 GV7, Styx, Hercules Névé 지역의 빙하코어에서 ^{239}Pu 농도 분석 결과, 1950년대 중반과 1960년대 중반에 뚜렷한 피크가 확인되었으며, 이를 통해 당시의 대기권 핵실험 기록이 성공적으로 복원된 바 있다. TP 지역의 경우, 이전 연구에서 관찰된 명확한 이중 피크 형태는 뚜렷하지 않았으나, 약 27~32 m 깊이 구간에서 핵실험의 영향을 시사하는 신호가 확인되었다. 해당 구간은 핵실험 시기의 대기 낙진(fallout) 흔적을 반영하는 것으로 판단된다. TP 빙하코어는 다른 북빅토리아랜드 지역 코어에 비해 불순물 농도가 상대적으로 높았으며, 이로 인해 유도결합플라즈마질량분석(ICP-MS) 과정에서 질량이 같은 핵종(Isobaric Interference)에 의한 간섭이 발생했을 가능성이 있다. 따라서 보다 정확한 정량 분석을 위해서는 불순물 제거를 위한 추가 전처리 과정이 필요할 것으로 판단된다. 1955년과 1965년에 해당하는 ^{239}Pu 피크는 각각 약 32 m 및 28 m 깊이에서 확인되었으며(그림의 회색 음영 구간), 이는 TP 빙하코어의 연대 측정에 활용 가능 할 것으로 기대된다.

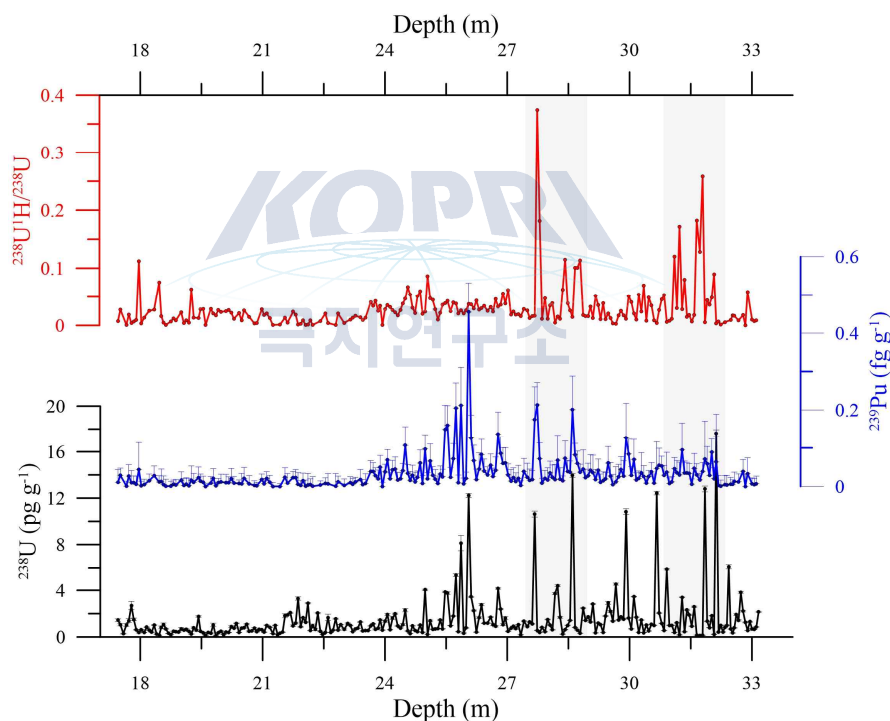


그림 3.2.9 Tourmaline plateau 빙하코어에서의 플루토늄 (Pu) 농도 결과

2. Ross 해안빙하 유기산 분석법 개발

가. 배경

기후 변화의 영향으로 전 지구적으로 해빙(sea ice)의 면적과 지속 기간이 급격히 감소하고 있으며, 이에 따라 미래 해빙 변화에 대한 관심이 증가하고 있다. 미래 기후 변화 예측 시 물레이션은 과거 관측 자료에 크게 의존하지만, 남극과 북극에서의 해빙 관측은 1970년대 이후 위성 관측을 통해 본격적으로 시작되어 관측 기간이 상대적으로 짧다. 이로 인해 장기적인 해빙 변화 경향성을 정량적으로 평가하는 데 한계가 있다. 이러한 한계를 보완하기 위해 남극과 그린란드 빙하에 보존된 기록을 활용하여 과거 해빙 변화 자료의 시간 범위를 확장할 필요가 있다. 특히 남반구는 북반구에 비해 관측 기록이 부족하므로, 남극 빙하를 활용한 남극 대륙 주변 해빙 변화 복원이 요구된다.

빙하에 퇴적된 유기산은 과거 해빙 환경을 복원할 수 있는 잠재적인 기후 프록시로 활용될 수 있다(Thomas et al., 2019). 빙하에 기록된 유기산은 주로 해양 생물권에서 기원한 에어로졸에 의해 공급되며, 주요 공급원은 식물성 플랑크톤이다. 특히 불포화 지방산인 올레산(oleic acid)은 식물성 플랑크톤의 세포막을 구성하는 주요 성분으로, 여름철 식물성 플랑크톤의 생물학적 활동이 활발해지는 시기에 대기 중으로 방출되어 빙하에 퇴적된다. 이로 인해 여름 기간 동안 유기산의 농도가 상대적으로 높게 나타나며, 이러한 특성을 이용해 유기산을 해빙 변화와 연관된 기후 프록시로 활용할 수 있다. 다만, 유기산 농도와 해빙 변화 간의 관계는 연구 지역에 따라 상이할 수 있으므로, 본 연구에서는 장기 복원에 앞서 편 코어(firm core)를 이용한 사전 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 남극 멜번산(Mount Melbourne, 74°12' 56.5" S, 164°29' 54.2" E)에서 2018/2019년 캠페인 기간 동안 채취한 길이 8.7 m의 편 코어를 사용하였다. 연구 지역은 Ross Sea 인근에 위치한 해안 빙하로, 해빙 변화의 영향을 민감하게 반영할 수 있는 지리적 특성을 지닌다. 해당 지점의 연간 적설량은 약 1 m이며, 본 코어는 약 2010년부터 2019년까지 형성된 퇴적 기록을 포함하고 있다. 분석을 위해 시료당 약 350 g의 빙설 시료를 사용하였으며, 총 52개의 시료를 분석 대상으로 설정하였다.

유기산 분석에 앞서 해빙 변화의 계절성을 간접적으로 확인하기 위해 methanesulfonic acid(MSA)의 농도를 분석하였다. 그 결과, 코어 전반에서 해빙의 계절적 변화가 명확하게 관측되었으며, 특히 계절 신호가 강하게 나타난 세 구간(3.07 - 4.33 m, 5.22 - 5.58 m, 6.89 - 7.67 m)을 우선 분석 대상으로 선정하였다. 해당 구간에서 총 11개의 시료를 선별하여 유기산 분석을 수행하였다.

본 연구는 뉴질랜드 웰링턴 빅토리아 대학교(Victoria University of Wellington)의 Holly Winton 박사와의 공동연구로 진행되었다. 분석 대상 편 코어 시료는 2022년 11월 뉴질랜드 GNS Science 연구소에서 전처리 과정을 거쳐 준비했으며, 2025년 10월 GC 분석을 통해 최종 데이터를 확보하였다.

나. 결과

로스해(Ross Sea) 일차 생산성에 대한 지방산 증거 2015년부터 2016-2017년 남반구 여름철에 해당하는 2.86~4.33m 깊이 구간에서 지방산 분석이 수행되었다. 단일 시료에서만 검출된

3가지 화합물을 제외하고 총 18종의 지방산(C12 - C24)이 확인되었다. 지방산 중 C22:1 ω 9가 전체 화합물의 68%를 차지하며 압도적인 우세를 보였다. 그 외 주요 지방산으로는 C16:0 (8.7%), C18:0 (6.7%), C22:1 ω 7 (6.3%), and C20:1 ω 9 (4.7%)이 포함되었다. 로스해의 식물플랑크톤 군집은 일반적으로 규조류(Diatoms), 착편모조류(Haptophytes), 와편모조류(Dinoflagellates)로 구성되며, 테라노바만(Terra Nova Bay)에서는 규조류가 우점한다.

연구 구간 내에서 식물플랑크톤 관련 지방산의 변화는 제한적이었다. 일반적으로 규조류와 연관된 C16:0과, *Phaeocystis antarctica*와 관련이 있는 C18:0 및 올레산 (C18:1 ω 9) 은 비슷한 농도로 나타났다. 이처럼 명확한 농도 차이가 없다는 점은 지방산을 통해 규조류 유래 유기물과 *P. antarctica* 유래 유기물을 구분하는 데 한계가 있음을 시사하며, 일차 생산에 다양한 식물플랑크톤이 복합적으로 기여했음을 나타낸다. 특히 식물플랑크톤과 주로 연관된 지방산 C16:0 및 C18:0 은 봄철부터 점진적으로 증가하다가 이후 감소하는 경향을 보이는데, 이는 식물플랑크톤 생산량의 계절적 변화와 대체로 일치한다.

반면, 장쇄 불포화 지방산 (long-chain monounsaturated fatty acids)인 C20:1 ω 9와 C22:1 ω 9가 전체 지방산 중 가장 높은 비율을 차지했다. 이는 요각류(Copepods)와 같은 동물플랑크톤에서 발생된 바이오마커로 해석되며, 이들의 우세는 퇴적 전 유기물의 상당 부분이 이미 먹이사슬을 통한 전이 및 생물학적 처리 과정을 거쳤음을 시사한다. 테라노바만을 포함한 남서부 로스해에서 요각류가 동물플랑크톤 군집의 80% 이상을 차지한다는 보고는 이번 연구에서 관찰된 요각류 유래 지방산의 우점 현상과 일치한다. 그럼에도 불구하고 이러한 지방산의 농도가 높다는 것만으로 동물플랑크톤의 기여가 정량적으로 지배적이라고 직접 단정하기는 어렵다. 식물플랑크톤 관련 지방산과 달리, 요각류 관련 지방산은 연구 구간 내에서 뚜렷한 계절적 패턴을 보이지 않았다.

물리적 운반 과정 또한 지방산 퇴적에 영향을 미칠 수 있다. 로스해의 강한 바람은 1mm보다 큰 입자도 운반할 수 있어, 작은 요각류(1~2mm)나 그 파편이 눈 위에 쌓이는 현상은 물리적으로 가능하다. 요각류는 지질(Lipid)이 매우 풍부하기 때문에, 단 한 마리나 그 파편의 존재만으로도 C22:1 ω 9의 농도가 불균형적으로 높아질 수 있다. 따라서 지방산 농도만을 토대로 한 해석에는 주의가 필요하며, 해수의 생물학적 및 생지화학적 관측 자료가 뒷받침되어야 한다.

2015-2016/17년 남반구 여름 동안 멜버른산(Mount Melbourne)에서 측정된 지방산 농도는 브라우닝 패스, 케이프 캔위, 헬스 게이트, 난센 빙봉 등 로스해의 다른 해안 지역의 눈 시료에서 분석한 시료와 비교해보면 범위 내에 있다 (de Jong 2024). 이 비교 데이터는 2014/2015년 남극 하계시즌 현장 활동 중 수집된 4개의 눈 시료이다. 이는 약 1년 기간 동안 퇴적된 눈 시료이다. 본 연구에서 확보한 멜버른산 빙하코어 기록과 이들 눈 시료는 계절적 시간 스케일 일치하지 않아 직접적인 계절별 신호 비교에는 한계가 있다. 그럼에도 불구하고 농도 범위를 비교했을 때, 멜버른산의 지방산 수치는 다른 로스해 해안 지역과 유사하며 특히 헬스 게이트에서 보고된 수치와 유사하다. 지리적으로 떨어진 여러 지점에서 농도 범위와 전체적인 지방산 조성이 유사하게 나타난다는 것은, 멜버른산의 기록이 단순히 국지적인 조건보다는 지역적으로 대표성을 띌 수 있음을 시사한다. 시료 획득 시간적 차이로 정량적 비교는 어렵다.

여러 선행연구에서는 올레산(C18:1 ω 9)이 해빙과 관련된 지표로 활용될 수 있음을 제시해 왔다(King et al., 2019). 본 연구에서는 이러한 환경적 의미를 평가하기 위해, 디메틸설파이드

(DMS)의 대기 중 산화 과정에서 생성되는 대기 지표인 메탄설펜산(MSA)과 올레산 간의 관계를 상관분석을 통해 검토하였다. 올레산 농도는 봄철에 MSA와 함께 변동하며, 이는 해빙 이후 강화된 생물학적 생산성과의 관련성을 시사한다. 그러나 로스해에서 MSA가 여름철을 중심으로 한 신호를 보이는 것으로 알려져 있음에도 불구하고(Rhodes et al., 2009), 올레산 농도는 남반부 여름 이후 기간에도 높은 수준을 유지한다. 이러한 지속성은 남극 식물플랑크톤 생산성이 빛의 계절적 가용성에 의해 강하게 조절됨에도 불구하고 나타난다는 점에서 주목할 만하다. 하지만 빙하의 계절을 정확히 구별하기 위해서는 추가적인 자료가 필요하다. 이를 위해 활용할 수 있는 것은 과산화수소(H_2O_2) 농도 자료이다. 자외선 복사에 의해 주로 생성되는 과산화수소(H_2O_2) 농도는 남반부 초기 봄부터 점진적으로 증가하여 여름철에 최대값을 보이는 것으로 알려져 있다(Sigg and Neftel, 1988). 따라서 과산화수소 농도자료를 MSA와 함께 활용할 경우, 광화학적으로 지배되는 여름철 신호와 올레산과 같은 생물학적으로 매개된 지질 지표를 보다 명확히 구분할 수 있는 분석 틀을 제공할 수 있을 것으로 판단된다. 식물플랑크톤이 광화학적 반응에 영향을 강하게 받으므로 이러한 관계를 정량적으로 평가하기 위해서는 추가적인 자료 확보가 필요하다.

이러한 시간적 차이는 대기 프록시와 생물학적 프록시 간의 생산 경로, 반응 시간 및 보존 과정의 차이를 반영하는 것으로 보인다. MSA는 해양 생물 유래 황 방출에 대한 대기 프록시로서 주로 순 식물플랑크톤 생산성 관점에서 해석되지만, 올레산은 *Phaeocystis antarctica*를 포함한 식물플랑크톤 지질에서 발견된다. 이후 운반 과정을 거치기 때문에 두 신호 사이에 시간적 지연이 발생할 수 있다. 불포화 지방산은 남극 표층수에서 식물플랑크톤 대번식 이후 분해되기 쉽다. 또한 적설층의 유광층(photic zone) 내에서 퇴적 이후 광화학적 분해가 발생할 수 있으나, 이 과정은 아직 명확히 밝혀지지 않았다. 만약 적설층 내에서 광화학적 분해가 일어난다면, 봄과 여름 동안 쌓인 눈이 광화학적 처리에 노출될 가능성이 있음을 의미한다. 그러나 이러한 분해 기작만으로는 관찰된 시간적 차이를 완전히 설명하기 어렵다. 따라서 이 차이가 특정 계절의 신호인지 아니면 로스해 시스템의 지속적인 지역적 특징인지를 판단하고, 남극 눈을 통한 지방산의 운반 및 보존을 조절하는 메커니즘을 더 명확히 규명하기 위한 연구가 필요하며 확장된 시간적 기록을 이용한 추가 연구가 필요하다.

표 3.2.3 남서 로스해(Southwestern Ross Sea)에서 확보한 눈 및 빙하 시료에서 검출된 주요 지방산의 농도.

	Mount Melbourne (ng/g)	Browning Pass (ng/g)	Cape Canwe (ng/g)	Hellsgate (ng/g)	Nansen Ice Shelf (ng/g)
C14:0	0.24	25.78	5.57	0.75	3.77
C16:0	11.59	43.89	37.42	5.74	16.71
C18:1 ω 9	1.64	27.86	13.64	0.60	6.48
C18:0	9.02	26.06	19.26	3.29	6.51
C22:1 ω 9	91.01	156.80	67.74	107.86	141.65

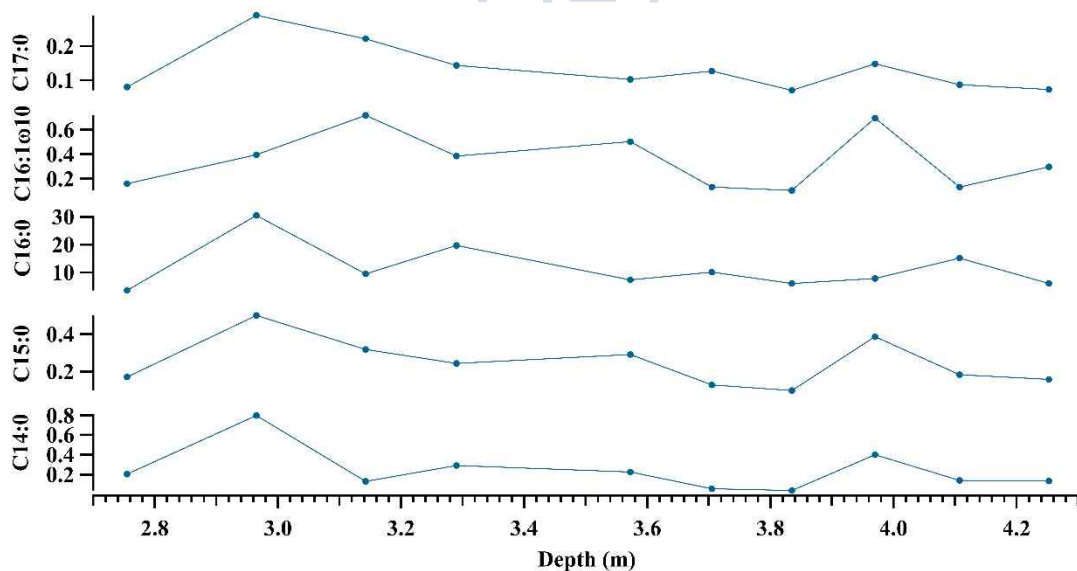


그림 3.2.10 멜번산(Mount Melbourne) 빙하 코어 시료에서 관측된 주요 포화지방산(C14:0–C17:0)의 깊이별 농도 변화. 각 지방산의 농도는 깊이(m)에 따라 도시하였으며, 분석 대상 깊이 범위는 2.8–4.3 m이다.

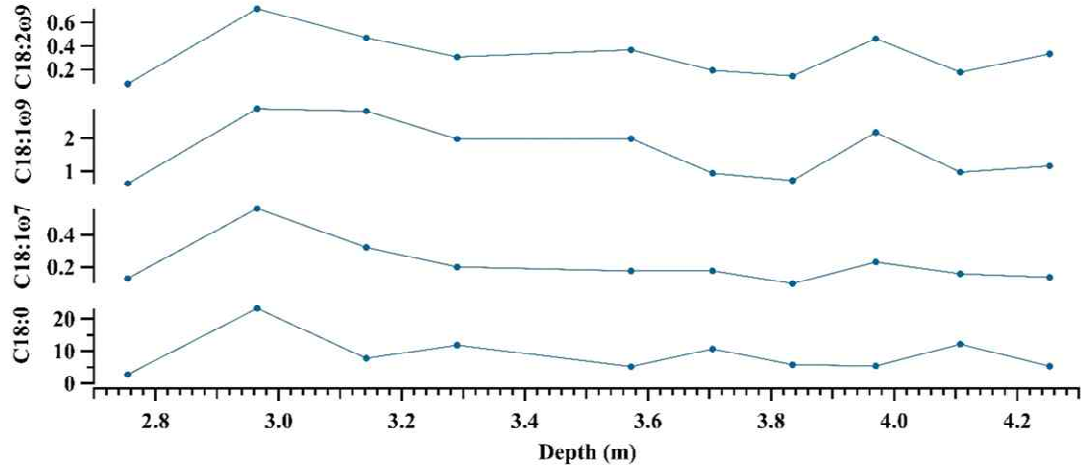


그림 3.2.11 멜번산(Mount Melbourne) 빙하 코어 시료에서 관측된 C18 계열 지방산의 깊이별 농도 분포. C18:0, C18:1ω7, C18:1ω9, C18:2ω9의 농도를 깊이(m)에 따라 도시하였으며, 분석 구간은 2.8–4.3 m이다.

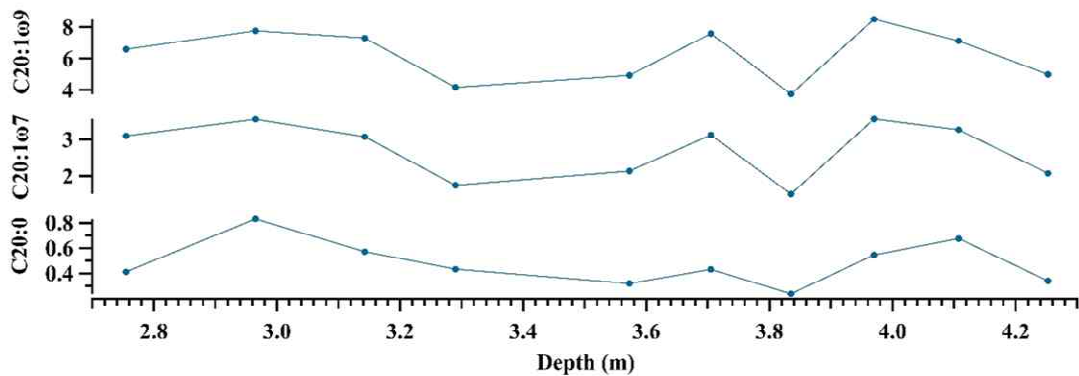


그림 3.2.12 멜번산(Mount Melbourne) 빙하 코어 시료에서 분석된 C20 계열 지방산(C20:0, C20:1ω7, C20:1ω9)의 깊이별 농도 변화. 각 지방산의 농도는 깊이(m)에 따른 분포로 제시하였으며, 분석 대상 깊이 범위는 2.8–4.3 m이다.

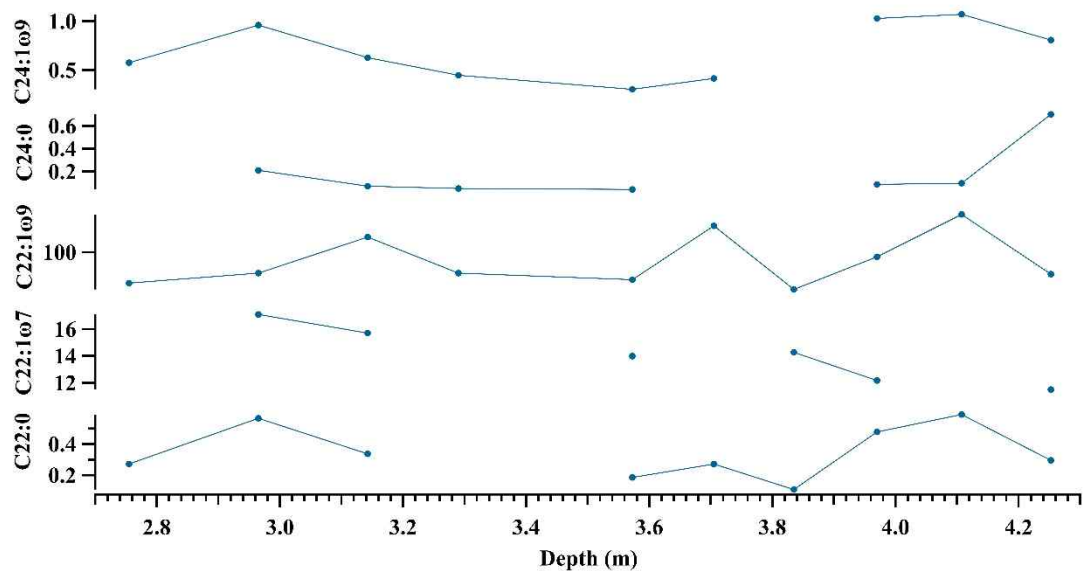


그림 3.2.13 멜번산(Mount Melbourne) 빙하 코어 시료에서 분석된 장쇄 지방산(C22-C24 계열; C22:0, C22:1 ω 7, C22:1 ω 9, C24:0, C24:1 ω 9)의 깊이별 농도 변화. 각 지방산의 농도는 깊이(m)에 따른 분포로 제시하였으며, 분석 대상 깊이 범위는 2.8-4.3 m이다.



3. 빅토리아랜드 기후복원

The Cryosphere, 19, 5655–5670, 2025
https://doi.org/10.5194/tc-19-5655-2025
© Author(s) 2025. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 4.0 License.



The Cryosphere  Open Access

Imprints of sea ice, wind patterns, and atmospheric systems on summer water isotope signatures at Hercules Névé, East Antarctica

Songyi Kim^{1,2}, Yeongcheol Han², Jiwoong Chung², Seokhyun Ro^{2,3}, Jangil Moon², Soon Do Hur², and Jeonghoon Lee¹

¹Department of Earth Science Education, Ewha Womans University, Seoul, 03760, Republic of Korea

²Division of Glacier & Earth Science, Korea Polar Research Institute, Incheon, 21990, Republic of Korea

³Department of Ocean Sciences, Inha University, Incheon, 22212, Republic of Korea

Correspondence: Jeonghoon Lee (jeonghoon.d.lee@gmail.com)

Received: 14 March 2025 – Discussion started: 16 April 2025

Revised: 11 October 2025 – Accepted: 14 October 2025 – Published: 13 November 2025

Abstract. This study investigated the influence of summer climate variability on water isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, and deuterium excess[dexc]) in a Hercules Névé ice core from Antarctica. High-resolution ERA5 reanalysis data for the austral summer (DJF, 1979–2015) were used to assess the relative contributions of temperature, precipitation, wind patterns (v - and u -winds), ocean condition (sea ice concentration [SIC] and sea surface temperature [SST]), and large-scale circulation system (Amundsen Sea Low [ASL] and Zonal Wave-3 [ZW3]) to isotopic variability. The results show that higher temperatures and precipitation coincide with isotopically enriched $\delta^{18}\text{O}$, confirming their combined role in controlling isotopic enrichment. Wind patterns also contribute meaningfully but in a more complex way: enhanced southerly winds (positive v -wind anomalies) tend to increase $\delta^{18}\text{O}$ by transporting relatively warm, moisture-rich air from lower latitudes, whereas stronger westerly winds (positive u -wind anomalies) are associated with more depleted isotopic values, likely reflecting colder or more distant moisture sources. Additionally, the dexc exhibits a positive correlation with SIC and negative correlations with SST, providing valuable insights into moisture source processes in the study region during austral summer. Variations in the ASL and ZW3 further modulate heat and moisture transport, reinforcing their role as key atmospheric drivers of isotopic variability. Taken together, these findings suggest that the summer isotope record at Hercules Névé reflects not only local temperature changes but also the broader imprint of ocean–atmosphere interactions, including sea-ice variability

and large-scale circulation patterns. This study highlights the potential of coastal Antarctic ice cores to provide improved constraints on coupled climate processes and to refine paleo-climate reconstructions for the Ross Sea region.

1 Introduction

Stable water isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) have served as crucial proxies for paleoclimatic reconstructions due to their systematic relationship with temperature, making ice cores invaluable archives of past climatic information (Dansgaard, 1964; Jouzel et al., 1997). Recent advancements, such as refined surface temperature reconstructions using advanced modeling approaches (Markle and Steig, 2022) and analyses of isotopic diffusion in snow layers for estimating past temperatures (Holme et al., 2018), highlight the progression from observational studies toward sophisticated modeling. Despite these advancements, accurately interpreting isotopic records from ice cores remains challenging, particularly due to regional variability in the temperature–isotope relationship. In polar regions, and especially across Antarctica, local climatic and atmospheric conditions significantly influence this relationship, creating spatial differences in isotopic signals (Masson-Delmotte et al., 2008; Sime et al., 2009). Therefore, regional investigations are essential to bridge these gaps and improve the interpretation of Antarctic ice-core records.

Published by Copernicus Publications on behalf of the European Geosciences Union.

Victoria Land in East Antarctica offers unique advantages for understanding climatic processes due to its transitional position between the high interior plateau and the coastal regions. Previous research in this area has utilized ice cores from locations such as Styx Glacier, Talos Dome, Whitehall Glacier and Hercules N  v   to study regional climate dynamics (Bertler et al., 2011; Emanuelsson et al., 2023; Masson-Delmotte et al., 2008; Nyamgerel et al., 2024; Sime et al., 2009; Stenni et al., 1999, 2002; Thomas et al., 2017). Each site contributes distinct climatic information: Styx Glacier provides detailed records of local temperature trends (Nyamgerel et al., 2024; Thomas et al., 2017), while Talos Dome captures long-term climatic signals influenced by marine-continental air mass interactions (Frezzotti et al., 2007). Research at Whitehall Glacier has emphasized its role in documenting snow accumulation patterns and their relationship to atmospheric dynamics (Sinclair et al., 2012). These studies have collectively advanced our understanding of isotopic variability and its relationship to atmospheric processes. Among these, Hercules N  v   is particularly sensitive to both coastal and interior atmospheric influences due to its proximity to the Ross Sea. The high snow accumulation rates in this region allow for the preservation of detailed isotopic records, which are essential for investigating Antarctic climate variability and its broader global impacts (Masson-Delmotte et al., 2003; Sinclair et al., 2012).

Isotope-enabled general circulation models demonstrate that sea ice extent and concentration modify the isotopic composition of coastal precipitation by altering moisture source regions and transport pathways (Faber et al., 2017; Noone and Simmonds, 2004). Reduced sea ice exposes nearby open ocean areas, enhancing evaporation from local sources and typically leading to enriched $\delta^{18}\text{O}$ values due to shorter transport distances. Conversely, expanded sea ice displaces evaporation sources farther from the continent, lengthening the distillation pathway and promoting isotopic depletion. However, these relationships vary spatially and seasonally and are influenced by regional circulation, moisture recycling, and synoptic-scale variability (Song et al., 2023). The interaction between sea ice and atmospheric circulation is governed by several major features. The Amundsen Sea Low (ASL) strongly modulates wind direction and moisture transport in the Ross Sea region (Hosking et al., 2013; Raphael et al., 2016), while Zonal Wave 3 (ZW3) influences air-mass distribution and precipitation across coastal Antarctica (Goyal et al., 2022). Regional cyclonic activity also contributes to shaping the isotopic composition of precipitation in coastal Antarctica. This modulation affects regional precipitation isotopes and links sea ice variability with broader atmospheric processes (Emanuelsson et al., 2023; Sinclair et al., 2013).

The Austral summer months of December, January, and February (DJF) are particularly suitable for sea ice research because of the climatic and environmental dynamics observed during this period. For example, Antarctica experi-

ences higher solar radiation levels during DJF, leading to dynamic changes in the extent and structure of sea ice. These katabatic winds flow downslope from the interior year-round and generally intensify in winter; they drive offshore advection/divergence of coastal sea ice and are associated with coastal polynya formation. In winter such polynyas can enhance net sea-ice production through increased heat loss and subsequent freezing (Dale et al., 2020; Turner et al., 2016). These polynyas facilitate the exchange of heat and moisture between the ocean and atmosphere, influencing local and regional climate patterns (Stammerjohn et al., 2015). These conditions enhance both snowfall frequency and isotopic preservation, allowing robust analysis of seasonal variability.

The primary objective of this study was to analyze how stable water isotopes in the Hercules N  v   region respond to various climatic drivers during the Austral summer months. While previous studies have predominantly focused on annual or multi-seasonal isotope–climate relationships across Antarctica, the present work isolates the summer signal to examine the processes that shape isotopic variability on shorter timescales. Given the strong seasonality of accumulation and the relative clarity of the isotopic signal during austral summer, this study concentrates on the DJF period. This focus provides the most consistent basis for linking isotopic variations to regional climate processes. Specifically, the relationship between isotopic composition and key climatic variables, such as temperature, precipitation, and *u*- and *v*-wind components, is evaluated to determine the extent to which isotopic variability reflects both local and synoptic-scale forcing. By focusing on the DJF period, when coastal meteorology is strongly influenced by sea-ice retreat and enhanced exchange between ocean and atmosphere, this study investigates whether the summer isotope signals preserved at Hercules N  v   represent solely local temperature variability or the integrated effects of regional circulation and oceanic conditions. In particular, the analysis addresses (1) the extent to which $\delta^{18}\text{O}$ variability is modulated by precipitation and circulation in addition to temperature, and (2) whether d_{ex} can serve as a sensitive tracer of sea-ice concentration and sea surface temperature. Through this approach, we aim to advance a process-based understanding of water-isotope variability in coastal Antarctica. High-resolution water isotope analysis with ERA5 reanalysis data, atmospheric circulation indices (ASL and ZW3) and back trajectory modeling. Correlation and principal component analyses were used to evaluate the relationships between isotope variability and climatic drivers, thereby linking synoptic-scale circulation and ocean–atmosphere processes to the isotopic signal preserved at Hercules N  v  .

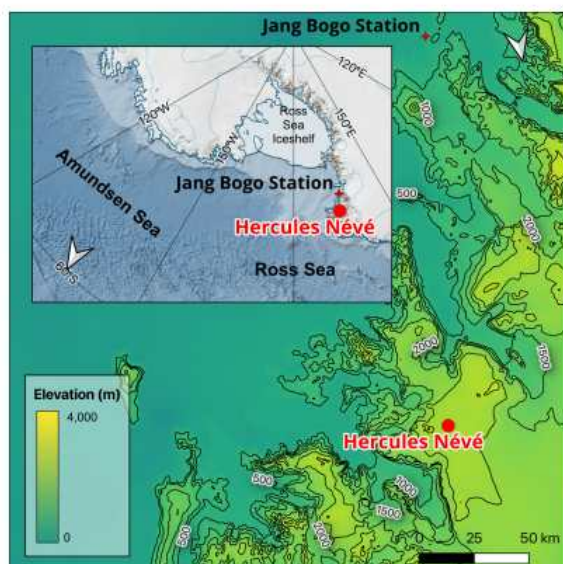


Figure 1. (A) Map of the West and East Antarctica regions showing the Ross Ice Shelf, the Ross Sea, and Hercules Névé. (B) Topographic map of Northern Victoria Land. The red circles indicate the location of the Hercules Névé ice core. The maps were created using Quantarctica 3.2 on QGIS.

2 Materials and methods

2.1 Study Area

The research area is located at Hercules Névé, Victoria Land, Antarctica, at 73°03′ S, 165°25′ E (Fig. 1). Situated at an altitude of 2864 m and approximately 80 km inland from the sea, the climatic conditions of this mountainous area are affected by its position near the northern edge of the Transantarctic Mountains, which strongly influence atmospheric circulation by acting as a barrier to the flow of air masses (Tewari et al., 2021). Because the interaction between the mountains and the prevailing winds generates various microclimates at Hercules Névé, it has become an area of interest for understanding the complex interactions between the local geography and climate (Maggi and Petit, 1998).

Victoria Land has long been used as a research site to study the impact of atmospheric and oceanic variability on snow accumulation and ice core records (Maggi and Petit, 1998; Nardin et al., 2020; Nyamgerel et al., 2024; Yan et al., 2021; Yang et al., 2018). This region is characterized by austral summer-dominant precipitation patterns influenced by easterly winds that bring moist air from the ocean onto the continent (Scarchilli et al., 2011). Katabatic winds descending from the East Antarctic Plateau are typically cold and extremely dry. Their dryness enhances sublimation from the snow surface, which can lead to isotopic modification

of near-surface layers (Nyamgerel et al., 2024; Vihma et al., 2011). However, their impact on local temperature and the surface energy balance is not always unidirectional and may vary depending on synoptic conditions (Davrinche et al., 2024). Broader climatic drivers such as the Southern Annular Mode and sea ice variability also impact regional weather patterns and precipitation (Yang et al., 2018). Hercules Névé is thus a useful site for the analysis of how regional climate variability influences snow deposition and ice core records, which can be used to reconstruct past climate conditions. Furthermore, previous studies have reported a high snow-fall rate in the surrounding area (Maggi and Petit, 1998; Nyamgerel et al., 2020; Stenni et al., 1999, 2000), making this region particularly suitable for ice core seasonal analysis.

2.2 Data Acquisition

2.2.1 Sampling and Water Isotope Data

To acquire water isotope data from Hercules Névé in northern Victoria Land, an ice core was drilled between 11 and 15 December 2015, according to the method described by Han et al. (2015). The ice core was extracted to a depth of approximately 80 m, was immediately segmented, sealed in plastic bags, logged, and packaged in insulated containers to prevent temperature fluctuations during transport to a laboratory at the Korea Polar Research Institute (KOPRI). After drilling was completed in December 2015, the Hercules Névé ice core was transported to the KOPRI, where it was stored frozen until cutting. In the second half of 2017, the core was cut into 5 cm segments in a clean laboratory environment to ensure seasonal-scale resolution.

In the laboratory, the ice core was carefully segmented into 5 cm sections based on analytical needs to assess seasonal variability, yielding approximately 2000 segments. This segment size was selected to ensure data representativeness and ease of handling by providing a balance between resolution and sample manageability. Each segment was processed in a clean environment to prevent contamination. The ice was melted at room temperature in sealed containers to avoid isotopic fractionation via physical processes such as evaporation and sublimation. The meltwater was filtered through 0.45 µm syringe filters to remove particulates and transferred into 2 mL high-density polyethylene (HDPE) vials with airtight caps to prevent isotopic exchange with ambient air.

All samples were stored at temperatures below 4 °C and were analyzed within 12 months of preparation to ensure isotopic stability. The liquid samples were analyzed using a Picarro L2130-i water isotope analyzer, which employs cavity ring-down spectroscopy (CRDS) for high-precision measurements. The analyzed water isotope results were expressed using delta notation, as shown in Eq. (1):

$$\delta(\text{‰}) = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 1000 \quad (1)$$

The secondary parameter deuterium excess (dexc), defined according to Dansgaard, (1964), was also determined as shown in Eq. (2):

$$\text{dexc} = \delta^2\text{H} - 8 \times \delta^{18}\text{O} \quad (2)$$

Measurement precision was $\pm 0.07\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\pm 0.1\text{‰}$ for $\delta^2\text{H}$, based on long-term repeated measurements of laboratory standards conducted over multiple years. The measurements were calibrated using the international standards VSMOW, Greenland Ice Sheet Precipitation (GISP), and Standard Light Antarctic Precipitation (SLAP), as well as the laboratory standard RS ($-34.69 \pm 0.07\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$, $-272.4 \pm 0.6\text{‰}$ for $\delta^2\text{H}$). The measurements followed the internal analytical protocol used at KOPRI, as described in (Kim et al., 2022). Each sample was injected 12–15 times, and the average of the final 5 measurements was used to ensure thermal and instrumental stability. International reference waters (VSMOW, SLAP, GISP) were measured every ~ 100 samples for calibration, and laboratory reference waters were measured after every 10 unknowns to monitor analytical consistency. This procedure ensured high precision and long-term stability of the isotope measurements.

2.2.2 Utilization of ERA5 Data and ZW3 Data

In this study, we utilized ERA5 reanalysis data provided by the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF, covered on a 31 km grid) (Hersbach et al., 2020). ERA5 variables used in this analysis include 2 m air temperature ($T_{2\text{m}}$), 10 m u - and v -wind components, mean sea level pressure (MSLP), sea surface temperature (SST), and sea ice concentration (SIC). ERA5 has been widely validated for use in Antarctica due to its high temporal and spatial resolution and strong correlation with observational data (Tetzner et al., 2019). To assess the accuracy of reanalysis data in representing local atmospheric conditions, an automatic weather station (AWS) was installed at the Hercules Névé site during the drilling campaign, recording air temperature, wind speed, and wind direction over one year. The AWS dataset was compared with ERA5 outputs for the same period, focusing on temperature and wind variables (Figs. S1 and S2 in the Supplement). ERA5 reproduces general patterns in temperature and wind direction well. However, it tends to overestimate summer (DJF) temperatures relative to AWS, as shown by the DJF AWS–ERA5 comparison using a York regression analysis (Fig. S1C; $R^2 = 0.57$). Despite this warm bias, ERA5 provides consistent temporal coverage from 1979 to 2015, making it suitable for evaluating inter-annual climate–isotope relationships in this remote region. Wind direction and speed distributions also show notable differences between AWS and ERA5 (Fig. S2). ERA5 indicates a dominant southerly to southeasterly wind regime during DJF, in line with broader synoptic circulation over the Ross Sea. In contrast, AWS data show more variable wind directions and stronger speeds, likely reflecting local topographic

effects and boundary-layer dynamics. For the main analysis, ERA5 fields were extracted at a monthly resolution for the period 1979–2015. To match the temporal resolution of the ice core isotope data, we calculated austral summer means from the monthly data, thereby obtaining one representative seasonal value per year. These DJF-averaged datasets were used for spatial correlation and circulation analyses linking isotopic variability with temperature, precipitation, wind, sea ice, and oceanic conditions.

In addition, the monthly ZW3 index from Goyal et al. (2022), which is derived from ERA5 sea level pressure fields was used to represent large-scale wave activity in the Southern Hemisphere. ZW3 is characterized by three quasi-stationary ridges and troughs in the mid-latitudes of the Southern Hemisphere that influence atmospheric circulation and sea ice distribution around Antarctica (Goyal et al., 2022; Raphael, 2007). The inclusion of the new ZW3 data allows for a more detailed assessment of its impact on the climatic conditions at Hercules Névé via isotopic signatures.

2.3 Data Processing

2.3.1 Age Dating

Manual layer counting is widely used for the age dating of ice cores, with the identification of annual layers relying on variation in proxies such as stable water isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, and dexc), ion concentrations, dust deposition, and electrical conductivity method (ECM) (Johnsen et al., 2001; Masson-Delmotte et al., 2003; Sigl et al., 2016; Sinclair et al., 2012). Previous studies have demonstrated that, in regions with abundant snowfall, particularly along coastal areas, water isotope signals are well-preserved and exhibit clear seasonal cycles, allowing for the precise manual counting of annual layers. Seasonal variation in $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, and dexc from the Hercules Névé ice core, characterized by higher $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values during warmer months and lower values during colder periods, were thus used to establish annual layers for age dating (Fig. 2B–D). This method provides a high-resolution age model based on stable water isotope variation, which can be linked to specific years and climatic events. Annual layers were identified from the seasonal oscillation in the isotope profiles ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, and dexc) by visual inspection of peak–trough cycles. Phase consistency among $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, and dxc was required to assign the seasonal transitions.

Radioactive isotopes resulting from atmospheric nuclear testing, such as plutonium-239 (^{239}Pu) and tritium, can be utilized to validate the accuracy of the manual layer counting method (Hwang et al., 2019; Stenni et al., 1999). In this study, ^{239}Pu concentrations were measured at various depths within the Hercules Névé ice core, and ^{239}Pu peaks corresponding to known periods of atmospheric nuclear testing in the late 1950s and early 1960s were employed as absolute time markers (Fig. 2A). By matching these peaks with the historical records for nuclear testing, we confirmed the

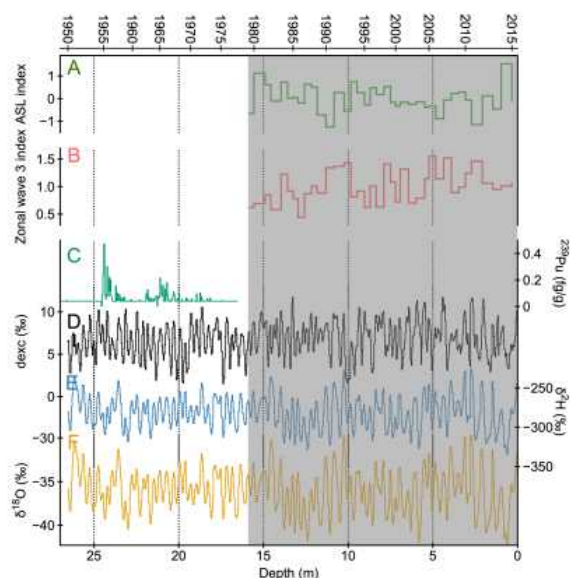


Figure 2. Depth profiles of climate indices and isotopic parameters from the surface to a depth of 26 m from the Hercules N  v   ice core. Panel (A) represents the Amundsen Sea Low (ASL) index derived from principal component analysis (PCA) based on longitude, latitude, and strength of the ASL defined in Hosking et al. (2013), specifically displaying PC3, which showed significant correlation with isotopic data. Panel (B) shows the Zonal Wave 3 (ZW3) index obtained from Goyal et al. (2022). Panel (C) depicts the ^{239}Pu concentration profile for the period 1950–1975. Panels (D)–(F) illustrate water isotope measurements (dexc, $\delta^2\text{H}$, and $\delta^{18}\text{O}$, respectively) spanning from 1950 to 2016. Data utilized for detailed analysis in this study (1979–2015) are indicated by the shaded grey region.

age of specific layers and validated the annual layer counting method. The uncertainty for the age dating of the ice core was assumed to be less than a year.

In this study, we successfully determined the ice core chronology back to the 1950s, reaching a depth of approximately 25 m. For isotopic and climate analysis, we used the top 16 m of the core, which represents roughly 40 years of accumulation (highlighted in grey in Fig. 2). Clear seasonal cycles in $\delta^{18}\text{O}$ and dexc enabled manual annual layer counting to construct a high-resolution age–depth model. The estimated mean annual snowfall over this period was $204.5 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ or ± 54.5 . Within each annually dated layer, each sample point (typically $5\text{--}15 \text{ yr}^{-1}$) was assigned a fractional year value based on its relative depth position. To assign calendar months, the $\delta^{18}\text{O}$ maximum within each year was used as an anchor point and fixed to January, representing the midpoint of the austral summer. All other sample positions were then linearly interpolated across the year. Linear interpolation between successive isotope extrema was

applied to obtain an approximately monthly-resolved series within each annual layer. The DJF $\delta^{18}\text{O}$ series derived from this interpolation was then aligned, year by year, with DJF-averaged ERA5 fields (1979–2015) to ensure temporal consistency for correlation analyses. While this approach assumes that $\delta^{18}\text{O}$ peaks reflect summer accumulation, the use of DJF averages, centered around the $\delta^{18}\text{O}$ maximum and spanning three months, minimizes sensitivity to short-term variability in peak timing. This interpolation allowed for monthly-resolved isotope estimates, including months not directly sampled. From this monthly-interpolated series, DJF values were extracted and averaged to produce an annual DJF $\delta^{18}\text{O}$ time series from 1979 to 2015. This time series was subsequently used in correlation analyses with ERA5-derived temperature, precipitation, and wind data to interpret climatic influences on isotopic variability.

2.3.2 Statistical Analysis

We applied several statistical methods to evaluate the relationship between water isotopes and various climatic drivers in the Hercules N  v   region. All climate variables were obtained from the ERA5 reanalysis dataset (Hersbach et al., 2020) for the period 1979–2015, including 2 m air temperature ($T_2\text{m}$), total precipitation (tp), 10 m u - and v -wind components, and sea ice concentration (SIC). ERA5 data were extracted over the sector $70\text{--}77^\circ\text{S}$, $160\text{--}170^\circ\text{E}$, encompassing the northern Victoria Land region. Monthly fields were averaged to derive DJF means for each year, matching the temporal resolution of the isotope record. Spatial correlation analysis was performed between the $\delta^{18}\text{O}$ time series and gridded ERA5 climate fields to identify dominant spatial patterns. Pearson correlation coefficients were computed on a seasonal (DJF) basis to assess spatially coherent relationships (e.g., Sime et al., 2009; Thomas et al., 2017).

To examine large-scale circulation drivers, we used a monthly Zonal Wave 3 (ZW3) index developed by Goyal et al. (2022) and the Amundsen Sea Low (ASL) diagnostics provided by the British Antarctic Survey (Hosking et al., 2013). The ASL parameters (central pressure, latitude, and longitude) were standardized and subjected to Principal Component Analysis (PCA) using a correlation matrix to identify coupled spatial–intensity modes of ASL variability (Coggins and McDonald, 2015). The resulting PCs were correlated with $\delta^{18}\text{O}$ to determine which modes had the strongest association with isotopic variability. To investigate broader circulation patterns, we performed Empirical Orthogonal Function (EOF) analysis of 500 hPa geopotential height fields for DJF, following standard methods (e.g., Raphael et al., 2016; Clem et al., 2017). The corresponding principal components were used to interpret SAM- and ZW3-like structures and their association with $\delta^{18}\text{O}$ variability.

Lastly, to assess atmospheric moisture pathways, we used the HYSPLIT model (Stein et al., 2015) to compute 7 d backward trajectories arriving at Hercules N  v   ($73^\circ 03'\text{S}$,

165°25' E). Trajectories were initialized four times (00:00, 06:00, 12:00, 18:00 UTC) for the DJF period (1979–2015) using GDAS $1^\circ \times 1^\circ$ meteorological data fields for the DJF months from 2006 to 2015. Cluster analysis was conducted on the ensemble of trajectories for this 10-year period using the Euclidean distance criterion, and three clusters were selected to represent the dominant moisture-transport regimes. Composite trajectories were then generated separately for summers with a strong ASL (2008, 2009, 2015 and 2016) and weak ASL (2006, 2010, 2013 and 2014), based on the ASL strength index from Hosking et al. (2013). These composites illustrate the contrasting moisture-source regions and transport pathways associated with variations in ASL intensity.

To assess the signal-to-noise ratio and test whether the $\delta^{18}\text{O}$ record contains a preserved seasonal signal, we performed a Lomb–Scargle periodogram analysis. As shown in Fig. S3, the spectrum exhibits a statistically significant peak at 1 yr^{-1} ($p < 0.05$), indicating that the time series retains a robust seasonal (annual) cycle. This result supports the use of DJF-averaged isotope values for climate correlation analysis and justifies the seasonal aggregation approach used throughout this study.

To check whether post-depositional processes bias our summer signal, we evaluated the DJF $\delta^{18}\text{O}$ –dexc relationship following Casado et al. (2021). In this framework, negative relationships imply substantial modification, whereas positive relationships suggest minimal alteration. For Hercules Névé, the $\delta^{18}\text{O}$ –dexc relationship is positive during DJF ($r = 0.51$), consistent with limited post-depositional modification. Although a positive slope generally indicates preservation of the primary isotopic signal (Casado et al., 2021), recent study from surface snow at EastGRIP show that weak positive slopes may still arise under conditions of minor post-depositional alteration (Town et al., 2024). Therefore, while our data suggest that the summer isotopic signal has been largely preserved, small-scale re-equilibration effects cannot be entirely excluded.

3 Results

3.1 Water Isotope Records in the Ice Core from Hercules Névé

Figure 2 presents the water isotope data from Hercules Névé for the period 1979–2015. The $\delta^{18}\text{O}$ values ranged from -42.29‰ to -29.67‰ , with a standard deviation of 1.69‰ , while those for $\delta^2\text{H}$ ranged from -334.5‰ to -226.1‰ , with a standard deviation of 11.75‰ . These values are comparable to other near-coastal Antarctic sites in Victoria Land, such as Styx–M, Whitehall Glacier, and Talos Dome, which represent a range of altitudes and moisture conditions (Table S1 in the Supplement).

Using the annual mean $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in Hercules Névé core, we derived a local meteoric water line (LMWL) with a slope of 8 and an intercept of 8.2 ($R^2 = 0.99$). While there slope and intercept are higher than those of the Antarctica meteoric water line (AMWL, slope = 7.75 and intercept = -4.93 Masson-Delmotte et al., 2008), yet similar to the global meteoric water line (GMWL, slope = 8 and intercept = 10; Craig, 1961). The similarity suggests that, owing to its coastal proximity, the Hercules Névé region, experiences moisture conditions more characteristic of oceanic environments, resulting in a steeper $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$ relationship (Fernandoy et al., 2010; Goursaud et al., 2018; Nyamangerel et al., 2024).

Seasonally, the $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$ relationship in the Hercules Névé core range from 8 to 8.3 and 7.8 to 18 (Fig. S4). During the austral summer, the slope (8.0) and the intercept (7.8) closely match the annual LMWL, indicating that the summer precipitation is more likely to reflect the temperature–isotope relationship with minimal post-depositional alteration. ERA5 reanalysis data from 1979–2015 show that precipitation minus evaporation during DJF accounts for approximately 23 %–40 % (mean 35 %, standard deviation 4 %) of the annual total. While DJF does not dominate the annual accumulation in terms of volume, it occurs under conditions of relatively frequent snowfall, warmer atmospheric temperatures, and higher moisture flux from open ocean areas due to reduced sea ice extent. Such conditions may enhance the direct imprint of summer climatic signals into the isotopic composition of snow, making the DJF season particularly valuable for interpreting isotope–climate relationships in coastal Antarctica.

To confirm that this seasonal signal is preserved without significant isotopic smoothing, we empirically estimated the diffusion length from the $\delta^{18}\text{O}$ time series using a spectral fitting approach (Münch et al., 2016). The resulting diffusion length of approximately 6 cm, comparable to the 5 cm sampling interval, indicates that seasonal variability is well resolved at this resolution and that the isotopic cycles retain their original amplitude.

3.2 Impact of Summer Climate Patterns on Water Isotope in the Antarctic Hercules Névé

Using ERA5 climate reanalysis data for 1979–2015, we examined how temperature, precipitation, and wind components (v - and u -winds) relate to $\delta^{18}\text{O}$ variability during three austral summer (DJF) at Hercules Névé site (Fig. 3). When using annual mean temperature, $\delta^{18}\text{O}$ shows a weak correlation ($r = 0.13$ likely due to the superposition of several processes that obscure a direct isotopic–thermal relationship: varying moisture sources (Masson-Delmotte et al., 2008; Noone and Simmonds, 2004), strong synoptic variability associated with the Ross Sea region (Schlosser et al., 2016), seasonal difference in precipitation frequency (Casado et al., 2018), and post-depositional modifications of the surface

snow (Casado et al., 2021; Mahalinganathan et al., 2022). Such effect dilute the annual isotope–temperature signal, underscoring the limitations of paleoclimate reconstructions based solely on annual mean annual signatures (Laepplé et al., 2025).

By contrast, the austral summer correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and temperature is more pronounced ($r = 0.32$, $p < 0.05$; slope of $0.59\text{‰}\text{°C}^{-1}$). Although slightly lower than the Styx site ($0.66\text{‰}\text{°C}^{-1}$; Nyamgerel et al., 2024), this summer slope is comparable to other East Antarctic locations such as Whitehall Glacier ($0.62\text{‰}\text{°C}^{-1}$; Sinclair et al., 2012), Taylor Dome ($0.50\text{‰}\text{°C}^{-1}$; Steig et al., 2000) and Talos Dome ($0.60\text{‰}\text{°C}^{-1}$; Stenni et al., 2002) (Fig. S5). This consistency demonstrates that isotope–temperature scaling at Hercules Névé is regionally coherent despite differences in topography and moisture-transport pathways. It also highlights the necessity of seasonal discrimination, while annual values are confounded, summer months preserve the most direct temperature signature (Sinclair et al., 2013).

Several factors may account for this stronger summer correlation: (1) reduced impact of post-depositional process under high accumulation rates, despite enhanced metamorphism under warmer conditions (Town et al., 2008; Waddington et al., 2002), (2) simplified moisture transport pathways during summer circulation (Helsen et al., 2005), and (3) a higher frequency of precipitation events, leading to more direct incorporation of local climatic signals into the ice (Steen-Larsen et al., 2011). Together, these mechanisms indicate that $\delta^{18}\text{O}$ in summer snowfall is more directly coupled to surface air temperature. These mechanisms imply that $\delta^{18}\text{O}$ in summer snowfall is a more directly associated by surface air temperature. Precipitation shows positive correlation with $\delta^{18}\text{O}$ during summer ($r = 0.6$; Fig. 3B), exceeding its annual mean correlation ($r = 0.3$, not shown). This pattern suggests that precipitation in coastal Antarctica is often isotopically enriched during periods of heavy snowfall, reflecting moisture sourced from the nearby ocean (Servettaz et al., 2020 and Jackson et al., 2023).

For wind components, the austral summer v -wind (southerly) and u -wind (westerly) are generally negative values, indicating prevailing southerly and westerly winds flows. A positive correlation was observed between $\delta^{18}\text{O}$ and v -wind, suggesting that stronger southerly winds are associated with isotopically enriched snowfall (Fig. 3C). Although this relationship may appear counterintuitive, it likely reflects inland advection of mixed continental–oceanic air masses with higher isotopic (Clem et al., 2017; Noone and Simmonds, 2004). Conversely, $\delta^{18}\text{O}$ is negatively correlated with the u -wind (Fig. 3D), indicating that intensified westerlies transport colder, isotopically depleted air from marine sectors west of the Ross Embayment (Markle et al., 2012). These findings emphasize that temperature, precipitation, and wind directions collectively modulated isotopic variability in the Hercules Névé region.

During DJF, the Hercules Névé ice core record shows a clear co-variation between dexc and local ocean–ice conditions. When SIC is higher, dexc is generally higher, and when SST is higher, dexc is generally lower (Fig. 4A, B). Taken together with the $\delta^{18}\text{O}$ –climate associations described above, this DJF dexc pattern suggests that summertime isotopic variability at Hercules Névé, located near the Ross Sea, is most closely related to local ocean–ice conditions and polynya-influenced moisture sources. This highlights that not only temperature and precipitation but also moisture source variability has a discernible influence on the isotopic signal, reinforcing the value of summer snowfall as a recorder of regional climate (Noone and Simmonds, 2002; Risi et al., 2010; Uemura et al., 2008).

In summary, the combination of temperature, precipitation, and wind patterns during austral summer exerts a marked influence on $\delta^{18}\text{O}$. These results provide a process-based framework for interpreting how coastal Antarctic ice cores can record regional climatic conditions, highlighting the importance of focusing on the season (DJF) that reflects a clearer signal of local temperature and marine moisture influence.

4 Discussion

4.1 Relationship between the dexc and SIC/SST during the DJF Period

The Hercules Névé record reveals a positive correlation between summer sea-ice concentration (SIC) in the Ross Sea and dexc (Fig. 4A). This association can be understood through the interplay of katabatic winds, sea-ice extent, and polynya processes (Dale et al., 2020; Turner et al., 2016). Under high SIC conditions, katabatic forcing enhances coastal divergence, supporting the persistence of coastal polynyas. These polynyas enhance local evaporation, initially generating vapor with low dexc values due to kinetic fractionation (Merlivat and Jouzel, 1979). Subsequent mixing with continental air masses relatively enriched in dexc (Noone and Simmonds, 2004) modifies the resultant isotopic composition of snowfall. Meanwhile, extensive sea ice coverage modifies the relative contribution of distant, isotopically depleted oceanic sources (Uemura et al., 2008), enhancing the relative influence of locally derived moisture. Comparable mechanisms have been observed in both Antarctic and Arctic regions, where variability in sea-ice extent exerts a strong control on stable isotope compositions (Kurita, 2011; Steen-Larsen et al., 2013).

In contrast, low SIC exposes a broader open-ocean surface, intensifying evaporation under conditions that promote kinetic fractionation and resulting in lower dexc values (Bertler et al., 2018; Kurosaki et al., 2020). This seasonal contrast highlights the role of sea-ice extent and polynya activity in modulating the isotopic characteristics of coastal Antarctic

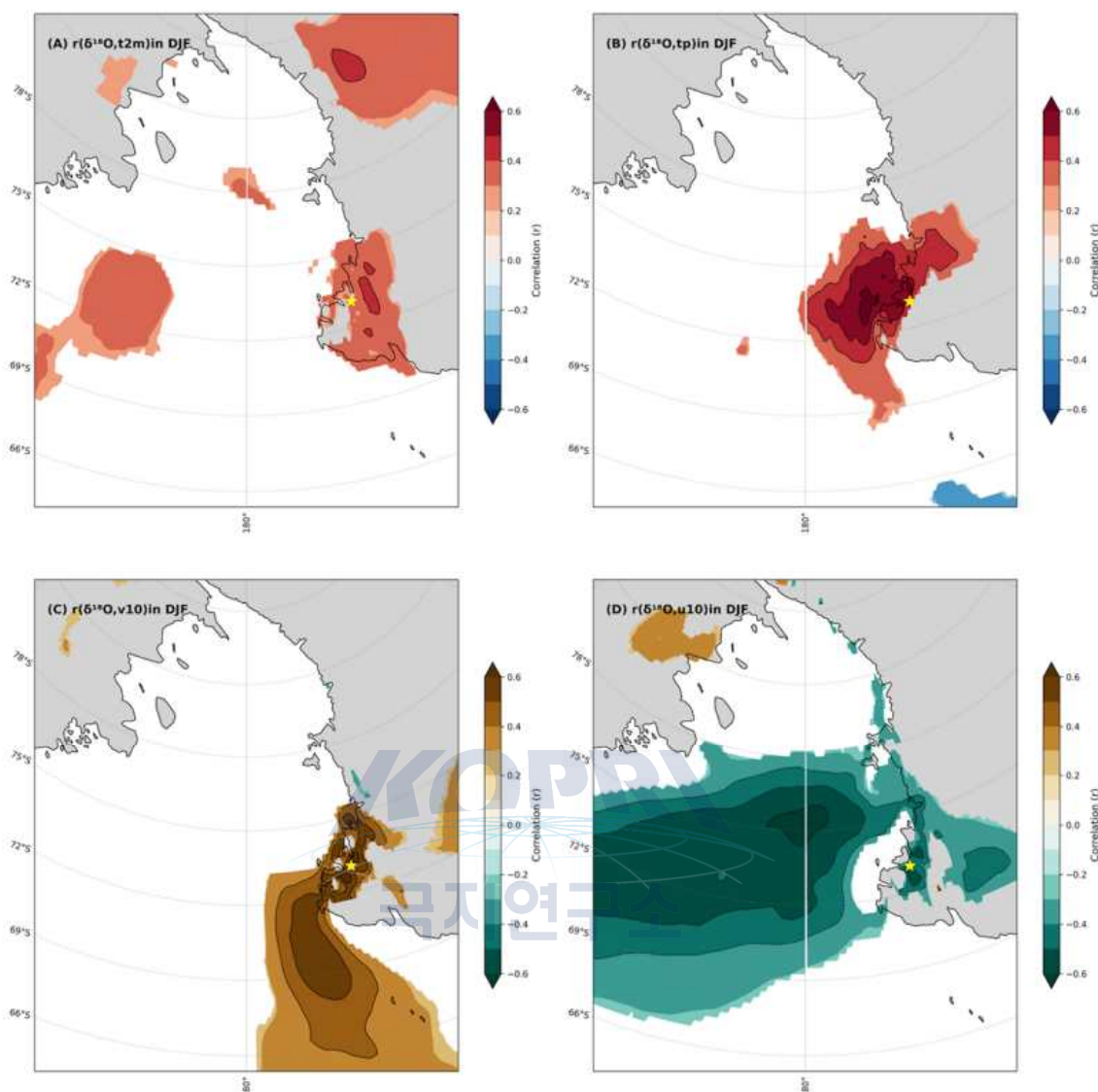


Figure 3. Spatial correlation analysis of (A) the 2 m temperature (T_{2m}), (B) total precipitation (tp), (C) 10 m v -wind ($v10$), and (D) 10 m u -wind ($u10$) across Antarctica based on ERA5 data with $\delta^{18}\text{O}$ in HN ice core (black symbol) from 1979 to 2015 during DJF. The $p < 0.1$ confidence level is indicated by black contours.

tic precipitation by altering both moisture source and atmospheric transport pathways. Overall, these findings indicate that isotopic variations in coastal Antarctic precipitation are governed by a combination of sea-ice dynamics, katabatic wind influence, and continental moisture interactions, rather than by temperature alone. This complexity underscores the need to account for source-related processes when interpreting coastal isotope records for paleoclimate applications.

The relationship between dexc and SST further complicates interpretation. Theory anticipates a positive SST–dexc linkage based on fractionation dynamics (Gat et al., 2003; Merlivat and Jouzel, 1979). However, our results reveal a negative correlation between dexc and SST (Fig. 4B), which differs from the expected positive relationship (Merlivat and Jouzel, 1979). We hypothesize that complex ocean–atmosphere interactions in polynya regions, where sea-ice dynamics, variable SST, and atmospheric circulation con-

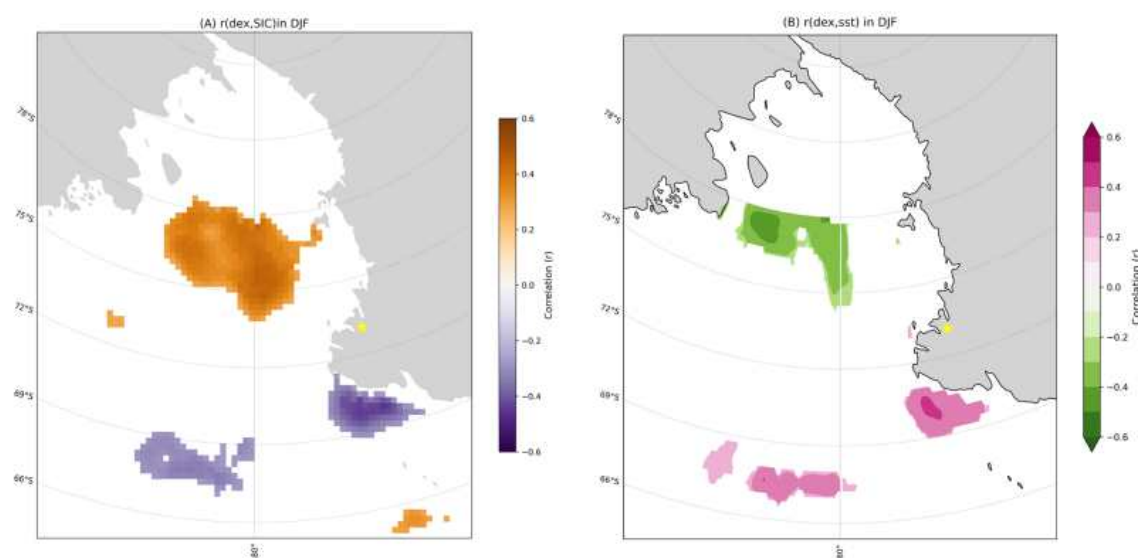


Figure 4. Spatial correlation analysis results between the secondary parameter dexc from the HN ice core (black symbol) and (A) the sea ice concentration (SIC) and (B) sea surface temperature (SST) from ERA5 data during DJF for 1979–2015. The $p < 0.1$ confidence level is indicated by black contours.

verge, modify the typical SST–d-exc linkage. Further numerical modeling that includes both SST and humidity variability would be necessary to elucidate these processes more precisely (Pfahl and Sodemann, 2014; Uemura et al., 2008). These findings carry two key implications: (1) coastal Antarctic ice core dexc provides a sensitive proxy for sea-ice extent and local air–sea coupling rather than open-ocean temperature, and (2) isotope-based reconstructions using dexc must account for the dominance of polynya processes in regions such as the Ross Sea.

4.2 Influence of the ASL on Water Isotopes and Wind Patterns

The ASL has a profound impact on both $\delta^{18}\text{O}$ variability and local wind dynamics in the Ross Sea and Victoria Land (Coggins and McDonald, 2015; Turner et al., 2013). In this study, a significant negative correlation was found between ASL-related mean sea-level pressure and $\delta^{18}\text{O}$ values in the Hercules Névé region (Fig. 5A). When the ASL intensifies (i.e., its central pressure drops), cold and dry air from the Antarctic continent tends to intrude into the Hercules Névé region, which is associated with more depleted $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation (Emanuelsson et al., 2023). This observation agrees with prior findings linking a stronger ASL activity to enhanced cold-air advection and lowered isotopic content of snowfall (Hosking et al., 2013; Raphael et al., 2019). Wind patterns also influence the isotopic composition. As discussed in Sect. 3.2, $\delta^{18}\text{O}$ exhibits a positive correlation with the v -wind (southerly) but a negative correlation with the u -wind (west-

erly), indicating advection of relatively warm, moist versus cold, dry air masses (Fig. 5C–D; Clem et al., 2017).

To further characterize ASL behavior, we conducted a PCA using DJF ASL strength (actual central pressure), latitude, and longitude (Hosking et al., 2013). The first three principal components (PCs) explained all variance in the dataset (PC1: 57.7 %, PC2: 31.2 %, PC3: 11.2 %) (Fig. 6A). PC1 reflects a general displacement toward a stronger, poleward, and eastward ASL but is only weakly associated with $\delta^{18}\text{O}$ ($r = 0.15$). PC2 captures a zonal shift with moderate association ($r = 0.27$), while PC3, though explaining the least variance, exhibits the strongest negative correlation with $\delta^{18}\text{O}$ ($r = -0.34$) (Fig. 6B). Loadings (Table 1) indicate that PC3 is characterized by a southward shift in ASL position combined with increased central pressure and slight eastward movement. This coupled ASL pattern appears to be notably associated with changes in the isotopic signature at Hercules Névé, possibly reflecting modified moisture transport pathways. Figure 7 presents the results of the HYSPLIT back-trajectory clustering for summers with strong and weak ASL conditions, illustrating contrasting transport regimes. During intensified ASL phases in DJF (lower central pressure over the Amundsen Sea), the trajectories indicate that moisture is primarily transported meridionally from the Antarctic interior and the Ross Ice Shelf, producing in longer, more continental air-mass pathways. These conditions correspond to colder, isotopically depleted precipitation with higher dexc values, consistent with enhanced inland and shelf-derived moisture contributions. Conversely, during pe-

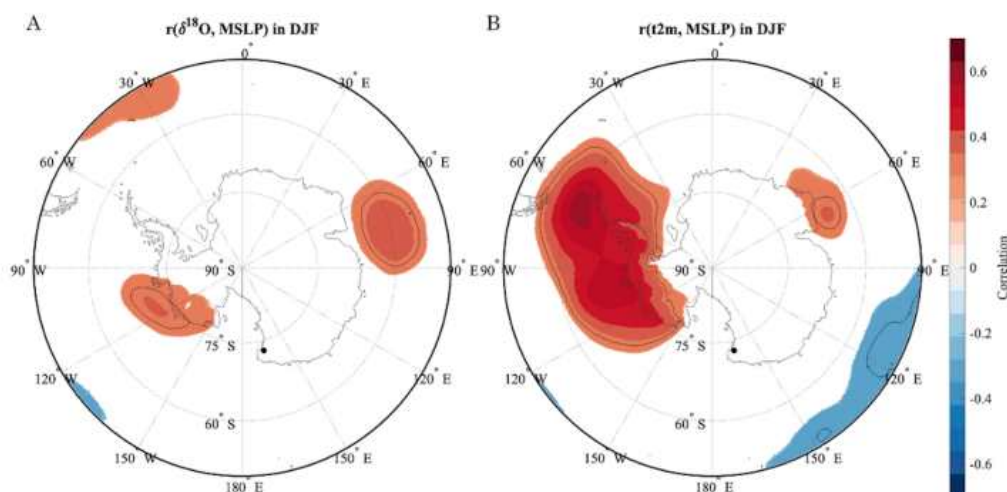


Figure 5. Spatial correlation analysis for (A) $\delta^{18}\text{O}$ from the HN ice core (black symbol) and (B) the 2 m temperature (T_{2m}) from ERA5 data with the mean sea level pressure (MSLP) from 1979 to 2015 in DJF. Contour plots are used for $p < 0.05$ and black lines for $p < 0.01$.

Table 1. PCA loadings of ASL parameters (Actual central pressure, latitude, longitude) from Hosking et al. (2013) datasets. Loadings show variable contributions to each principal component.

Variable	PC1	PC2	PC3
ActCenPres (strength)	0.52	0.69	0.50
Longitude	0.50	−0.73	0.47
Latitude	0.69	0.01	−0.72

riods of a weak ASL phase (higher central pressure), trajectories become more zonal, with increased transport of marine air masses from the open Ross Sea. This pattern is associated with warmer, isotopically enriched precipitation and lower dexc, reflecting the greater influence of oceanic moisture sources. These contrasting circulation regimes demonstrate that ASL variability plays a key role in modulating the origin and isotopic signature of precipitation at Hercules Névé, linking regional-scale atmospheric dynamics to local ice-core records.

In contrast, periods of diminished ASL show an increased proportion of zonal, ocean-originating trajectories, particularly from the Amundsen Sea sector and lower-latitude open waters. These pathways favor the transport of relatively warm, isotopically enriched air and lower dexc values, reflecting a greater contribution of oceanic vapor. This shift underscores the role of large-scale circulation variability in mediating both surface climate and the isotopic imprint preserved in the Hercules Névé ice core. Collectively, these findings indicate that ASL variability is statistically associated with both pressure-related advection and wind-driven changes in regional circulation. Although PC3 explains only

11 % of the total variance, its statistically significant negative correlation with $\delta^{18}\text{O}$, emphasizes that structural shifts in ASL circulation importantly influence isotope variability in coastal Antarctica.

4.3 Relationship between ZW3 and Water Isotopes

A significant positive correlation was identified between the DJF seasonal mean strength of ZW3 and $\delta^{18}\text{O}$ ($r = 0.47$, $p < 0.01$) in the Hercules Névé region based on interannual values from 1979 to 2015. The ZW3 index (Goyal et al., 2022) represents monthly variability in the hemispheric wave-3 structure, which we averaged over DJF to align with the period of isotopic signal accumulation in the snowpack. To examine the influence of broader atmospheric circulation patterns, we also examined the Southern Annular Mode (SAM) using principal components from an EOF analysis of 500 hPa geopotential height fields during DJF from ERA5. The first mode (EOF1), associated with SAM, showed no significant relationship with $\delta^{18}\text{O}$ ($r = 0.09$, $p = 0.58$), whereas the second mode (EOF2), consistent with ASL–ZW3 variability, had a statistically significant negative correlation ($r = -0.44$, $p < 0.01$). These results suggest that regional wave activity (ZW3) and pressure anomalies (ASL) are more closely associated with $\delta^{18}\text{O}$ variability in this region than hemispheric SAM variability.

ZW3 is linked to changes in meridional airflow patterns; its intensification enhances the advection of warm, isotopically enriched air masses toward the Ross Sea, resulting in higher $\delta^{18}\text{O}$ values (Raphael, 2007). While the amplitude of ZW3 strength showed a moderately related to $\delta^{18}\text{O}$, the phase of this wave did not exhibit significant influence, indicating that wave amplitude rather than longitudinal displace-

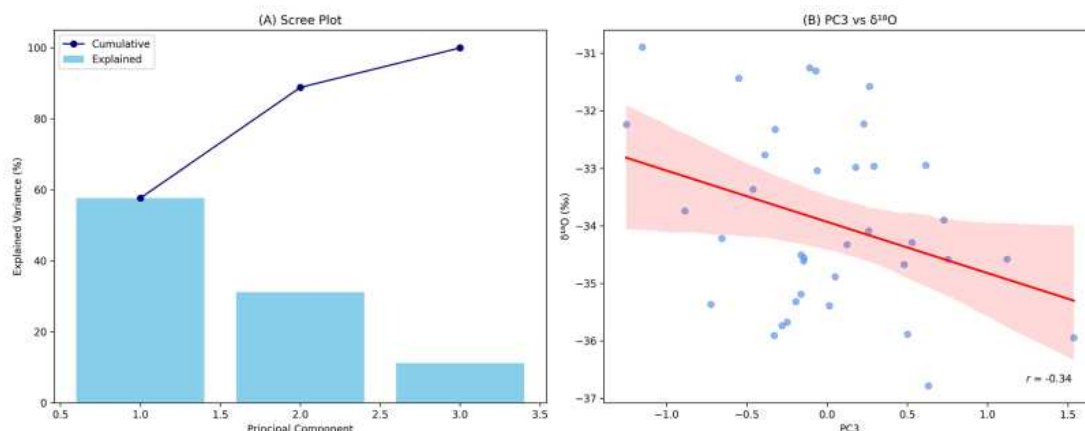


Figure 6. (A) Scree plot showing the variance explained by each principal component derived from ASL monthly variability (central pressure, latitude, and longitude) during DJF (1979–2015). (B) Scatterplot between PC3 and $\delta^{18}\text{O}$ values from Hercules Névé ($r = -0.34$), based on DJF-averaged data, showing the strongest correlation among all PCs.

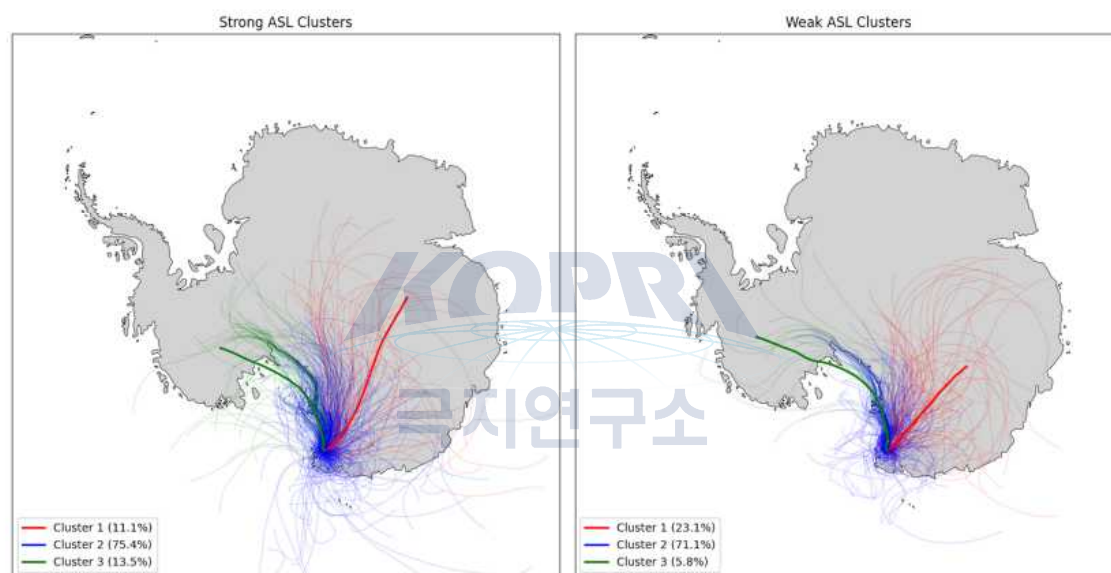


Figure 7. 7 d HYSPLIT back-trajectory clusters arriving at Hercules Névé during (left) the five strongest ASL summers and (right) the five weakest ASL summers (DJF, 1979–2015). Strong ASL cases show dominant air mass transport from inland Antarctica and the Ross Ice Shelf, while weak ASL cases are associated with zonal trajectories originating from the Amundsen Sea and lower-latitude ocean sectors.

ment is more relevant for isotope variability at this site. The interaction between ZW3 and the ASL introduces additional complexity. Enhanced ZW3 activity coincides with increased ASL intensity (Cohen et al., 2013), which can coincide with southward transport of cold, dry continental air, partially offsetting the warming influence of ZW3. This dynamic interplay suggests that $\delta^{18}\text{O}$ variability at Hercules Névé may rep-

resent a net balance between warm marine and cold continental air mass effects, both associated with the coupled ZW3–ASL system (Hosking et al., 2013; Turner et al., 2013). These findings highlight the importance of considering regional atmospheric wave activity and its coupling with local pressure systems when interpreting isotopic records. Further investigation into the phase relationships and the relative contribu-

tions of competing air masses would be essential to clarify the mechanisms controlling isotope variability in the Ross Sea sector.

5 Conclusions

This study analyzed a Hercules N  v   ice core to examine the climatic factors influencing water isotope composition in eastern Antarctica. By investigating the upper 15 m of the 80 m ice core, we identified distinct seasonal variation in the isotopic composition, enabling a high-resolution reconstruction of approximately 40 years of accumulation. This chronology enabled us to trace changes in climate patterns during this period. The analysis focused on the austral summer (DJF), a key period for understanding polynya activity and associated atmospheric processes. Variations in water isotopes, particularly $\delta^{18}\text{O}$, are most closely associated with a combination of temperature, precipitation, and wind patterns, with additional associations involving atmospheric pressure systems such as the ASL and ZW3. Southerly winds were associated with enriched $\delta^{18}\text{O}$ values, while westerly winds were linked to relatively depleted $\delta^{18}\text{O}$ values. This pattern highlights the complex relationships between atmospheric dynamics and isotopic composition, where wind direction and intensity may coincide with differences in local climate conditions.

The dexc record from the ice core was positively associated with SIC and negatively associated with SST, which is consistent with katabatic winds and polynya activity along the Ross Sea coast. The intensity of Antarctic winds and the extent of SIC were both linked to precipitation characteristics in the study area, suggesting a connection with local climate variability. The influences of the ASL and ZW3 are also evident in their linkages to isotopic variability. Enhanced ASL activity (lower central pressure) is associated with shifts in wind direction and colder, isotopically depleted precipitation, whereas stronger ZW3 phases correspond to the advection of warm, moisture-rich air and isotopically enriched snowfall. These findings underscore the interconnected nature of regional atmospheric systems and their imprints on Antarctic ice-core records.

Overall, the isotope variability at Hercules N  v   reflects the integrated response to temperature, precipitation, wind regimes, and large-scale circulation patterns, rather than temperature alone. This work provides one of the first process-based assessments of summer isotope variability in a coastal Antarctic setting, highlighting how coupled ocean–atmosphere dynamics shape isotopic records. Although the analysis is limited to a single site and season, the results establish a valuable reference framework for interpreting coastal ice-core records. Future studies that incorporate year-round monitoring, extended ice-core datasets, and isotope-enabled atmospheric modeling will further refine our understanding

of water-isotope–climate relationships in Antarctica.

Code availability. No custom or proprietary code was used. All analyses were performed with publicly available open-source software.

Data availability. All water isotope data used in this study are publicly available through the Korea Polar Data Center (KPDC) at <https://doi.org/10.22663/KOPRI-KPDC-00001225> (Han and Hur, 2019). No restrictions apply to data access.

Supplement. The supplement related to this article is available online at <https://doi.org/10.5194/tc-19-5655-2025-supplement>.

Author contributions. This study was conceptualized by YH, SDH and JL. Data were collected by SK, JC, SR and JM. The paper was written by SK, YH and JL, with contributions from all authors.

Competing interests. The contact author has declared that none of the authors has any competing interests.

Disclaimer. Publisher’s note: Copernicus Publications remains neutral with regard to jurisdictional claims made in the text, published maps, institutional affiliations, or any other geographical representation in this paper. While Copernicus Publications makes every effort to include appropriate place names, the final responsibility lies with the authors. Views expressed in the text are those of the authors and do not necessarily reflect the views of the publisher.

Acknowledgements. The authors thank colleagues at the Korea Polar Research Institute for logistical support and the reviewers for their constructive comments that improved the manuscript.

Financial support. This research was supported by the Korea Polar Research Institute (grant no. PE25100) and the National Research Foundation of Korea grant funded by the Korean Government (NRF-2022R1A2C3007047). This study was partially supported by the Korea Institute of Marine Science & Technology Promotion (KIMST) and by the Ministry of Oceans and Fisheries (RS-2023-00256677; PM23020).

Review statement. This paper was edited by T. J. Fudge and reviewed by two anonymous referees.

References

- Bertler, N. A. N., Mayewski, P. A., and Carter, L.: Cold conditions in Antarctica during the Little Ice Age — Implications for abrupt climate change mechanisms, *Earth and Planetary Science Letters*, 308, 41–51, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.05.021>, 2011.
- Bertler, N. A. N., Conway, H., Dahl-Jensen, D., Emanuelsson, D. B., Winstrup, M., Vallengaard, P. T., Lee, J. E., Brook, E. J., Severinghaus, J. P., Fudge, T. J., Keller, E. D., Baisden, W. T., Hindmarsh, R. C. A., Neff, P. D., Blunier, T., Edwards, R., Mayewski, P. A., Kipfstuhl, S., Buizert, C., Canessa, S., Dadic, R., Kjær, H. A., Kurbatov, A., Zhang, D., Waddington, E. D., Baccaro, G., Beers, T., Brightley, H. J., Carter, L., Clemens-Sewall, D., Ciobanu, V. G., Delmonte, B., Eling, L., Ellis, A., Ganesh, S., Golledge, N. R., Haines, S., Handley, M., Hawley, R. L., Hogan, C. M., Johnson, K. M., Korotkikh, E., Lowry, D. P., Mandeno, D., McKay, R. M., Menking, J. A., Naish, T. R., Noerling, C., Ollive, A., Orsi, A., Proemse, B. C., Pyne, A. R., Pyne, R. L., Renwick, J., Scherer, R. P., Semper, S., Simonsen, M., Sneed, S. B., Steig, E. J., Tuohy, A., Venugopal, A. U., Valero-Delgado, F., Venkatesh, J., Wang, F., Wang, S., Winski, D. A., Winton, V. H. L., Whiteford, A., Xiao, C., Yang, J., and Zhang, X.: The Ross Sea Dipole – temperature, snow accumulation and sea ice variability in the Ross Sea region, Antarctica, over the past 2700 years, *Clim. Past*, 14, 193–214, <https://doi.org/10.5194/cp-14-193-2018>, 2018.
- Casado, M., Landais, A., Picard, G., Münch, T., Laepple, T., Stenni, B., Dreossi, G., Ekaykin, A., Arnaud, L., Genthon, C., Touzeau, A., Masson-Delmotte, V., and Jouzel, J.: Archival processes of the water stable isotope signal in East Antarctic ice cores, *The Cryosphere*, 12, 1745–1766, <https://doi.org/10.5194/tc-12-1745-2018>, 2018.
- Casado, M., Landais, A., Picard, G., Arnaud, L., Dreossi, G., Stenni, B., and Prié, F.: Water Isotopic Signature of Surface Snow Metamorphism in Antarctica, *Geophysical Research Letters*, 48, e2021GL093382, <https://doi.org/10.1029/2021GL093382>, 2021.
- Clem, K. R., Renwick, J. A., and McGregor, J.: Large-Scale Forcing of the Amundsen Sea Low and Its Influence on Sea Ice and West Antarctic Temperature, *Journal of Climate*, <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-16-0891.1>, 2017.
- Coggins, J. H. J. and McDonald, A. J.: The influence of the Amundsen Sea Low on the winds in the Ross Sea and surroundings: Insights from a synoptic climatology, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 120, 2167–2189, <https://doi.org/10.1002/2014JD022830>, 2015.
- Cohen, L., Dean, S., and Renwick, J.: Synoptic Weather Types for the Ross Sea Region, Antarctica, *Journal of Climate*, 26, 636–649, <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-11-00690.1>, 2013.
- Craig, H.: Isotopic Variations in Meteoric Waters, *Science*, 133, 1702–1703, <https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>, 1961.
- Dale, E. R., Katurji, M., McDonald, A. J., Voss, P., Rack, W., and Seto, D.: A Comparison of AMPS Forecasts Near the Ross Sea Polynya With Controlled Meteorological Balloon Observations, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 125, e2019JD030591, <https://doi.org/10.1029/2019JD030591>, 2020.
- Dansgaard, W.: Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16, 436–468, <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x>, 1964.
- Davrinche, C., Orsi, A., Agosta, C., Amory, C., and Kitel, C.: Understanding the drivers of near-surface winds in Adélie Land, East Antarctica, *The Cryosphere*, 18, 2239–2256, <https://doi.org/10.5194/tc-18-2239-2024>, 2024.
- Emanuelsson, B. D., Renwick, J. A., Bertler, N. A. N., Baisden, W. T., and Thomas, E. R.: The role of large-scale drivers in the Amundsen Sea Low variability and associated changes in water isotopes from the Roosevelt Island ice core, Antarctica, *Clim. Dynam.*, 60, 4145–4155, <https://doi.org/10.1007/s00382-022-06568-8>, 2023.
- Faber, A.-K., Møllesø Vinther, B., Sjolte, J., and Anker Pedersen, R.: How does sea ice influence $\delta^{18}\text{O}$ of Arctic precipitation?, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 5865–5876, <https://doi.org/10.5194/acp-17-5865-2017>, 2017.
- Fernandoy, F., Meyer, H., Oerter, H., Wilhelms, F., Graf, W., and Schwander, J.: Temporal and spatial variation of stable-isotope ratios and accumulation rates in the hinterland of Neumayer station, East Antarctica, *Journal of Glaciology*, 56, 673–687, <https://doi.org/10.3189/002214310793146296>, 2010.
- Frezzotti, M., Urbini, S., Proposito, M., Scarchilli, C., and Gandolfi, S.: Spatial and temporal variability of surface mass balance near Talos Dome, East Antarctica, *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 112, <https://doi.org/10.1029/2006JF000638>, 2007.
- Gat, J. R., Klein, B., Kushnir, Y., Roether, W., Wernli, H., Yam, R., and Shemesh, A.: Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air-sea interaction pattern, *Tellus B*, 55, 953–965, <https://doi.org/10.1034/j.1600-0889.2003.00081.x>, 2003.
- Goursaud, S., Masson-Delmotte, V., Favier, V., Orsi, A., and Werner, M.: Water stable isotope spatio-temporal variability in Antarctica in 1960–2013: observations and simulations from the ECHAM5-wiso atmospheric general circulation model, *Clim. Past*, 14, 923–946, <https://doi.org/10.5194/cp-14-923-2018>, 2018.
- Goyal, R., Jucker, M., Gupta, A. S., and England, M. H.: A New Zonal Wave-3 Index for the Southern Hemisphere, *Journal of Climate*, <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-21-0927.1>, 2022.
- Han, Y. and Hur, S. D.: Isotopic and meteorological data from Hercules Névé, East Antarctica (2016–2019), Korea Polar Data Center (KPDC) [data set], <https://doi.org/10.22663/KOPRI-KPDC-00001225>, 2019.
- Han, Y., Jun, S. J., Miyahara, M., Lee, H.-G., Ahn, J., Chung, J. W., Hur, S. D., and Hong, S. B.: Shallow ice-core drilling on Styx glacier, northern Victoria Land, Antarctica in the 2014–2015 summer, *jgsk*, 51, 343, <https://doi.org/10.14770/jgsk.2015.51.3.343>, 2015.
- Helsen, M. M., van de Wal, R. S. W., van den Broeke, M. R., Masson-Delmotte, V., Meijer, H. A. J., Scheele, M. P., and Werner, M.: Modelling the isotopic composition of Antarctic snow using backward trajectories: simulation of snow pit records, *Journal of Geophysical Research*, 111, D15109, <https://doi.org/10.1029/2005JD006524>, 2005.
- Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., Nicolas, J., Peubey, C., Radu, R., Schepers, D., Simmons, A., Soci, C., Abdalla, S., Abellan, X., Balsamo, G., Bechtold, P., Biavati, G., Bidlot, J., Bonavita, M., De Chiara, G., Dahlgren, P., Dee, D., Diamantakis, M., Dragani, R., Flemming, J., Forbes, R., Fuentes, M., Geer, A., Haimberger, L., Healy, S., Hogan, R. J., Hólm, E., Janisková, M., Keeley, S., Laloyaux, P., Lopez, P., Lupu, C., Radnoti, G., de Rosnay, P., Rozum, I., Vam-

- borg, F., Villaume, S., and Thépaut, J.-N.: The ERA5 global reanalysis, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 146, 1999–2049, <https://doi.org/10.1002/qj.3803>, 2020.
- Holme, C. T., Gkinis, V., and Vinther, B. M.: Molecular diffusion of stable water isotopes in polar firn as a proxy for past temperatures, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 225, 128–145, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.015>, 2018.
- Hosking, J. S., Orr, A., Marshall, G. J., Turner, J., and Phillips, T.: The Influence of the Amundsen–Bellingshausen Seas Low on the Climate of West Antarctica and Its Representation in Coupled Climate Model Simulations, *Journal of Climate*, <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-12-00813.1>, 2013.
- Hwang, H., Hur, S. D., Lee, J., Han, Y., Hong, S., and Motoyama, H.: Plutonium fallout reconstructed from an Antarctic Plateau snowpack using inductively coupled plasma sector field mass spectrometry, *Science of The Total Environment*, 669, 505–511, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.105>, 2019.
- Jackson, S. L., Vance, T. R., Crockett, C., Moy, A., Plummer, C., and Abram, N. J.: Climatology of the Mount Brown South ice core site in East Antarctica: implications for the interpretation of a water isotope record, *Clim. Past*, 19, 1653–1675, <https://doi.org/10.5194/cp-19-1653-2023>, 2023.
- Johnsen, S. J., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Steffensen, J. P., Clausen, H. B., Miller, H., Masson-Delmotte, V., Sveinbjörnsdóttir, A. E., and White, J.: Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP, *J. Quaternary Science*, 16, 299–307, <https://doi.org/10.1002/jqs.622>, 2001.
- Jouzel, J., Alley, R. B., Cuffey, K. M., Dansgaard, W., Grootes, P., Hoffmann, G., Johnsen, S. J., Koster, R. D., Peel, D., Shuman, C. A., Stievenard, M., Stuiver, M., and White, J.: Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores, *J. Geophys. Res.*, 102, 26471–26487, <https://doi.org/10.1029/97JC01283>, 1997.
- Kim, S., Han, C., Moon, J., Han, Y., Hur, S. D., and Lee, J.: An optimal strategy for determining triple oxygen isotope ratios in natural water using a commercial cavity ring-down spectrometer, *Geosci. J.*, 26, 637–647, <https://doi.org/10.1007/s12303-022-0009-y>, 2022.
- Kurita, N.: Origin of Arctic water vapor during the ice-growth season, *Geophysical Research Letters*, 38, <https://doi.org/10.1029/2010GL046064>, 2011.
- Kurosaki, Y., Matoba, S., Iizuka, Y., Niwano, M., Tanikawa, T., Ando, T., Hori, A., Miyamoto, A., Fujita, S., and Aoki, T.: Reconstruction of Sea Ice Concentration in Northern Baffin Bay Using Deuterium Excess in a Coastal Ice Core From the Northwestern Greenland Ice Sheet, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125, e2019JD031668, <https://doi.org/10.1029/2019JD031668>, 2020.
- Laepfle, T., Münch, T., Hirsch, N., Shaw, F., and Hörhold, M.: Limitations of ice cores in reconstructing temperature seasonality, *Nature*, 637, E1–E6, <https://doi.org/10.1038/s41586-024-08181-7>, 2025.
- Maggi, V. and Petit, J.-R.: Atmospheric dust concentration record from the Hercules Névé firn core, northern Victoria Land, Antarctica, *A. Glaciology*, 27, 355–359, <https://doi.org/10.3189/S0260305500017729>, 1998.
- Mahalinganathan, K., Thamban, M., Ejaz, T., Srivastava, R., Redkar, B. L., and Laluraj, C. M.: Spatial variability and post-depositional diffusion of stable isotopes in high accumulation regions of East Antarctica, *Front. Earth Sci.*, 10, <https://doi.org/10.3389/feart.2022.925447>, 2022.
- Markle, B. R. and Steig, E. J.: Improving temperature reconstructions from ice-core water-isotope records, *Clim. Past*, 18, 1321–1368, <https://doi.org/10.5194/cp-18-1321-2022>, 2022.
- Markle, B. R., Bertler, N. A. N., Sinclair, K. E., and Sneed, S. B.: Synoptic variability in the Ross Sea region, Antarctica, as seen from back-trajectory modeling and ice core analysis, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, <https://doi.org/10.1029/2011JD016437>, 2012.
- Masson-Delmotte, V., Delmotte, M., Morgan, V., Etheridge, D., van Ommen, T., Tartarin, S., and Hoffmann, G.: Recent southern Indian Ocean climate variability inferred from a Law Dome ice core: new insights for the interpretation of coastal Antarctic isotopic records, *Climate Dynamics*, 21, 153–166, <https://doi.org/10.1007/s00382-003-0321-9>, 2003.
- Masson-Delmotte, V., Hou, S., Ekaykin, A., Jouzel, J., Aristarain, A., Bernardo, R. T., Bromwich, D., Cattani, O., Delmotte, M., Falourd, S., Frezzotti, M., Gallée, H., Genoni, L., Isaksson, E., Landais, A., Helsen, M. M., Hoffmann, G., Lopez, J., Morgan, V., Motoyama, H., Noone, D., Oerter, H., Petit, J. R., Royer, A., Uemura, R., Schmidt, G. A., Schlosser, E., Simões, J. C., Steig, E. J., Stenni, B., Stievenard, M., Van Den Broeke, M. R., Van De Wal, R. S. W., Van De Berg, W. J., Vimeux, F., and White, J. W. C.: A Review of Antarctic Surface Snow Isotopic Composition: Observations, Atmospheric Circulation, and Isotopic Modeling, *Journal of Climate*, 21, 3359–3387, <https://doi.org/10.1175/2007JCLI2139.1>, 2008.
- Merlivat, L. and Jouzel, J.: Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation, *J. Geophys. Res.*, 84, 5029–5033, <https://doi.org/10.1029/JC084iC08p05029>, 1979.
- Münch, T., Kipfstuhl, S., Freitag, J., Meyer, H., and Laepfle, T.: Regional climate signal vs. local noise: a two-dimensional view of water isotopes in Antarctic firn at Kohnen Station, Dronning Maud Land, *Clim. Past*, 12, 1565–1581, <https://doi.org/10.5194/cp-12-1565-2016>, 2016.
- Nardin, R., Amore, A., Becagli, S., Caiazzo, L., Frezzotti, M., Severi, M., Stenni, B., and Traversi, R.: Volcanic Fluxes Over the Last Millennium as Recorded in the Gv7 Ice Core (Northern Victoria Land, Antarctica), *Geosciences*, 10, 38, <https://doi.org/10.3390/geosciences10010038>, 2020.
- Noone, D. and Simmonds, I.: Associations between $\delta^{18}\text{O}$ of Water and Climate Parameters in a Simulation of Atmospheric Circulation for 1979–95, *Journal Of Climate*, 15, [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2002\)015<3150:ABOOWA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2002)015<3150:ABOOWA>2.0.CO;2), 2002.
- Noone, D. and Simmonds, I.: Sea ice control of water isotope transport to Antarctica and implications for ice core interpretation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, <https://doi.org/10.1029/2003JD004228>, 2004.
- Nyamgerel, Y., Han, Y., Kim, S., Hong, S.-B., Lee, J., and Hur, S. D.: Chronological characteristics for snow accumulation on Styx Glacier in northern Victoria Land, Antarctica, *J. Glaciol.*, 66, 916–926, <https://doi.org/10.1017/jog.2020.53>, 2020.
- Nyamgerel, Y., Han, Y., Hwang, H., Han, C., Hong, S.-B., Do Hur, S., and Lee, J.: Climate-related variabilities in the Styx-M ice core record from northern Victoria Land, East Antarctica, dur-

- ing 1979–2014, *Science of The Total Environment*, 935, 173319, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173319>, 2024.
- Pfahl, S. and Sodemann, H.: What controls deuterium excess in global precipitation?, *Clim. Past*, 10, 771–781, <https://doi.org/10.5194/cp-10-771-2014>, 2014.
- Raphael, M. N.: The influence of atmospheric zonal wave three on Antarctic sea ice variability, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112, <https://doi.org/10.1029/2006JD007852>, 2007.
- Raphael, M. N., Marshall, G. J., Turner, J., Fogt, R. L., Schneider, D., Dixon, D. A., Hosking, J. S., Jones, J. M., and Hobbs, W. R.: The Amundsen Sea Low: Variability, Change, and Impact on Antarctic Climate, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 97, 111–121, <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00018.1>, 2016.
- Raphael, M. N., Holland, M. M., Landrum, L., and Hobbs, W. R.: Links between the Amundsen Sea Low and sea ice in the Ross Sea: seasonal and interannual relationships, *Clim. Dynam.*, 52, 2333–2349, <https://doi.org/10.1007/s00382-018-4258-4>, 2019.
- Risi, C., Bony, S., Vimeux, F., and Jouzel, J.: Water-stable isotopes in the LMDZ4 general circulation model: Model evaluation for present-day and past climates and applications to climatic interpretations of tropical isotopic records, *J. Geophys. Res.*, 115, 2009JD013255, <https://doi.org/10.1029/2009JD013255>, 2010.
- Scarchilli, C., Frezzotti, M., and Ruti, P. M.: Snow precipitation at four ice core sites in East Antarctica: provenance, seasonality and blocking factors, *Clim. Dynam.*, 37, 2107–2125, <https://doi.org/10.1007/s00382-010-0946-4>, 2011.
- Schlosser, E., Stenni, B., Valt, M., Cagnati, A., Powers, J. G., Manning, K. W., Raphael, M., and Duda, M. G.: Precipitation and synoptic regime in two extreme years 2009 and 2010 at Dome C, Antarctica – implications for ice core interpretation, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 4757–4770, <https://doi.org/10.5194/acp-16-4757-2016>, 2016.
- Servettaz, A. P. M., Orsi, A. J., Curran, M. A. J., Moy, A. D., Landais, A., Agosta, C., Winton, V. H. L., Touzeau, A., McConnell, J. R., Werner, M., and Baroni, M.: Snowfall and Water Stable Isotope Variability in East Antarctica Controlled by Warm Synoptic Events, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 125, e2020JD032863, <https://doi.org/10.1029/2020JD032863>, 2020.
- Sigl, M., Fudge, T. J., Winstrup, M., Cole-Dai, J., Ferris, D., McConnell, J. R., Taylor, K. C., Welten, K. C., Woodruff, T. E., Adolphi, F., Bisiaux, M., Brook, E. J., Buizert, C., Caffee, M. W., Dunbar, N. W., Edwards, R., Geng, L., Iverson, N., Koffman, B., Layman, L., Maselli, O. J., McGwire, K., Muscheler, R., Nishiizumi, K., Pasteris, D. R., Rhodes, R. H., and Sowers, T. A.: The WAIS Divide deep ice core WD2014 chronology – Part 2: Annual-layer counting (0–31 ka BP), *Clim. Past*, 12, 769–786, <https://doi.org/10.5194/cp-12-769-2016>, 2016.
- Sime, L., Wolff, E., Oliver, K., and Tindall, J.: Evidence for warmer interglacials in East Antarctic ice cores, *Nature*, 462, 342–345, <https://doi.org/10.1038/nature08564>, 2009.
- Sinclair, K. E., Bertler, N. A. N., and Ommen, T. D. van: Twentieth-Century Surface Temperature Trends in the Western Ross Sea, Antarctica: Evidence from a High-Resolution Ice Core, *Journal of Climate*, <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-11-00496.1>, 2012.
- Sinclair, K. E., Bertler, N. A. N., Trompeter, W. J., and Baisden, W. T.: Seasonality of Airmass Pathways to Coastal Antarctica: Ramifications for Interpreting High-Resolution Ice Core Records, *Journal of Climate*, 26, 2065–2076, <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-12-00167.1>, 2013.
- Song, W., Liu, Z., Lan, H., and Huan, X.: Influence of seasonal sea-ice loss on Arctic precipitation $\delta^{18}\text{O}$: a GCM-based analysis of monthly data, *Polar Research*, 42, <https://doi.org/10.33265/polar.v42.9751>, 2023.
- Stammerjohn, S. E., Maksym, T., Massom, R. A., Lowry, K. E., Arrigo, K. R., Yuan, X., Raphael, M., Randall-Goodwin, E., Sherrell, R. M., and Yager, P. L.: Seasonal sea ice changes in the Amundsen Sea, Antarctica, over the period of 1979–2014, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 3, 000055, <https://doi.org/10.12952/journal.elementa.000055>, 2015.
- Steen-Larsen, H. C., Masson-Delmotte, V., Sjolte, J., Johnsen, S. J., Vinther, B. M., Bréon, F.-M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Falourd, S., Fettweis, X., Gallée, H., Jouzel, J., Kageyama, M., Lerche, H., Minster, B., Picard, G., Punge, H. J., Risi, C., Salas, D., Schwander, J., Steffen, K., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Svensson, A., and White, J.: Understanding the climatic signal in the water stable isotope records from the NEEM shallow firn/ice cores in northwest Greenland, *J. Geophys. Res.*, 116, D06108, <https://doi.org/10.1029/2010JD014311>, 2011.
- Steen-Larsen, H. C., Johnsen, S. J., Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Risi, C., Sodemann, H., Balslev-Clausen, D., Blunier, T., Dahl-Jensen, D., Ellehøj, M. D., Falourd, S., Grindsted, A., Gkinis, V., Jouzel, J., Popp, T., Sheldon, S., Simonsen, S. B., Sjolte, J., Steffensen, J. P., Sperlich, P., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Vinther, B. M., and White, J. W. C.: Continuous monitoring of summer surface water vapor isotopic composition above the Greenland Ice Sheet, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 4815–4828, <https://doi.org/10.5194/acp-13-4815-2013>, 2013.
- Steig, E. J., Morse, D. L., Waddington, E. D., Stuiver, M., Grootes, P. M., Mayewski, P. A., Twickler, M. S., and Whitlow, S. I.: Wisconsinan and Holocene Climate History from an Ice Core at Taylor Dome, Western Ross Embayment, Antarctica, *Geografiska Annaler: Series A, Physical Geography*, 82, 213–235, <https://doi.org/10.1111/j.0435-3676.2000.00122.x>, 2000.
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., and Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96, 2059–2077, <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>, 2015.
- Stenni, B., Caprioli, R., Cimino, L., Cremisini, C., Flora, O., Gagnani, R., Longinelli, A., Maggi, V., and Torcini, S.: 200 years of isotope and chemical records in a firn core from Hercules Nèvé, northern Victoria Land, Antarctica, *Ann. Glaciol.*, 29, 106–112, <https://doi.org/10.3189/172756499781821175>, 1999.
- Stenni, B., Serra, F., Frezzotti, M., Maggi, V., Traversi, R., Becagli, S., and Udisti, R.: Snow accumulation rates in northern Victoria Land, Antarctica, by firn-core analysis, *Journal of Glaciology*, <https://doi.org/10.3189/172756500781832774>, 2000.
- Stenni, B., Proposito, M., Gagnani, R., Flora, O., Jouzel, J., Falourd, S., and Frezzotti, M.: Eight centuries of volcanic signal and climate change at Talos Dome (East Antarctica), *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, ACL 3-1–ACL 3-13, <https://doi.org/10.1029/2000JD000317>, 2002.
- Tetzner, D., Thomas, E., and Allen, C.: A Validation of ERA5 Reanalysis Data in the Southern Antarctic Peninsula – Ellsworth Land Region, and Its Implications for Ice Core Studies, *Geo-*

- sciences, 9, 289, <https://doi.org/10.3390/geosciences9070289>, 2019.
- Tewari, K., Mishra, S. K., Dewan, A., and Ozawa, H.: Effects of the Antarctic elevation on the atmospheric circulation, *Theor. Appl. Climatol.*, 143, 1487–1499, <https://doi.org/10.1007/s00704-020-03456-1>, 2021.
- Thomas, E. R., van Wessem, J. M., Roberts, J., Isaksson, E., Schlosser, E., Fudge, T. J., Vallerlonga, P., Medley, B., Lenaerts, J., Bertler, N., van den Broeke, M. R., Dixon, D. A., Frezzotti, M., Stenni, B., Curran, M., and Ekaykin, A. A.: Regional Antarctic snow accumulation over the past 1000 years, *Clim. Past*, 13, 1491–1513, <https://doi.org/10.5194/cp-13-1491-2017>, 2017.
- Town, M. S., Warren, S. G., Walden, V. P., and Waddington, E. D.: Effect of atmospheric water vapor on modification of stable isotopes in near-surface snow on ice sheets, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, <https://doi.org/10.1029/2008JD009852>, 2008.
- Town, M. S., Steen-Larsen, H. C., Wahl, S., Faber, A.-K., Behrens, M., Jones, T. R., and Sveinbjornsdottir, A.: Post-depositional modification on seasonal-to-interannual timescales alters the deuterium-excess signals in summer snow layers in Greenland, *The Cryosphere*, 18, 3653–3683, <https://doi.org/10.5194/tc-18-3653-2024>, 2024.
- Turner, J., Phillips, T., Hosking, J. S., Marshall, G. J., and Orr, A.: The Amundsen Sea low, *International Journal of Climatology*, 33, 1818–1829, <https://doi.org/10.1002/joc.3558>, 2013.
- Turner, J., Hosking, J. S., Marshall, G. J., Phillips, T., and Bracegirdle, T. J.: Antarctic sea ice increase consistent with intrinsic variability of the Amundsen Sea Low, *Clim. Dynam.*, 46, 2391–2402, <https://doi.org/10.1007/s00382-015-2708-9>, 2016.
- Uemura, R., Matsui, Y., Yoshimura, K., Motoyama, H., and Yoshida, N.: Evidence of deuterium excess in water vapor as an indicator of ocean surface conditions, *J. Geophys. Res.*, 113, 2008JD010209, <https://doi.org/10.1029/2008JD010209>, 2008.
- Vihma, T., Tuovinen, E., and Savijärvi, H.: Interaction of katabatic winds and near-surface temperatures in the Antarctic: Katabatic Winds In The Antarctic, *J. Geophys. Res.*, 116, <https://doi.org/10.1029/2010jd014917>, 2011.
- Waddington, E. D., Steig, E. J., and Neumann, T. A.: Using characteristic times to assess whether stable isotopes in polar snow can be reversibly deposited, *Annals of Glaciology*, 35, 118–124, <https://doi.org/10.3189/172756402781817004>, 2002.
- Yan, Y., Spaulding, N. E., Bender, M. L., Brook, E. J., Higgins, J. A., Kurbatov, A. V., and Mayewski, P. A.: Enhanced moisture delivery into Victoria Land, East Antarctica, during the early Last Interglacial: implications for West Antarctic Ice Sheet stability, *Clim. Past*, 17, 1841–1855, <https://doi.org/10.5194/cp-17-1841-2021>, 2021.
- Yang, J., Han, Y., Orsi, A. J., Kim, S., Han, H., Ryu, Y., Jang, Y., Moon, J., Choi, T., Hur, S. D., and Ahn, J.: Surface Temperature in Twentieth Century at the Styx Glacier, Northern Victoria Land, Antarctica, From Borehole Thermometry, *Geophysical Research Letters*, 45, 9834–9842, <https://doi.org/10.1029/2018GL078770>, 2018.



ENVIRONMENTAL STUDIES

Tracing stratospheric transport using subannual plutonium-239 fallout in polar ice cores

Jinhwa Shin¹, Seungmi Lee¹, Yeongcheol Han^{1*}, Heejin Hwang¹, Seokhyun Ro^{1,2}, Soon Do Hur¹, Sang-Bum Hong¹

Polar ice cores preserve high-resolution archives of historical atmospheric transport, providing unique insights into long-term stratospheric processes. Here, we present the first subannual plutonium-239 (²³⁹Pu) deposition records from Greenland and Antarctic ice cores (1940 to 1980 CE). The limited or delayed fallout from Ivy Mike (1952 CE) compared to Operation Castle (1954 CE), despite their detonation in close proximity, exemplifies how stratospheric circulation and seasonal dynamics create periods of reduced transport to Antarctica. These records also reveal seasonal fallout patterns in Antarctica, with enhanced deposition during austral summers driven by stratosphere-troposphere exchange. Our findings refine current representations of global aerosol dispersion and provide additional constraints for modeling atmospheric processes, particularly those driven by volcanic eruptions and geoengineering interventions.

INTRODUCTION

Plutonium-239 (²³⁹Pu), a radionuclide primarily released during atmospheric nuclear weapons tests (NWTs) from 1945 to 1980 CE (1, 2), serves as an effective tracer for studying stratospheric transport because of its long half-life (24,100 years), chemical stability, and negligible natural abundance (3). Extensive nuclear testing during this period, particularly events like Ivy Mike (1952 CE), Castle Bravo (1954 CE), and Tsar Bomba (1961 CE), substantially elevated global ²³⁹Pu levels (4), with deposition predominantly in the Northern Hemisphere, where the US and USSR conducted most tests (Fig. 1).

High-yield detonations [>500 kilotons (kt), TNT (trinitrotoluene) equivalent] released ~76% of the total ²³⁹Pu fallout into the stratosphere, as the energy allowed debris to penetrate high altitudes (1, 5). Once in the stratosphere, thermal stratification above the tropopause extended the residence time of ²³⁹Pu-laden aerosols to up to 5 years (6–8), facilitating interhemispheric transport and deposition. While only ~10% of total nuclear yields occurred in the Southern Hemisphere, 20 to 30% of the global ²³⁹Pu inventory eventually settled there via long-range atmospheric transport (1, 9, 10).

Although researchers have studied ²³⁹Pu fallout in diverse environmental matrices such as soil, sediments, seawater, and atmospheric aerosols, polar ice cores offer unique advantages (11–15). Their remote locations and undisturbed stratigraphy preserve detailed records of long-distance atmospheric transport, including ²³⁹Pu deposition peaks corresponding to major nuclear testing periods in the 1950s and 1960s (14–19). Previous studies have predominantly focused on low-accumulation regions or required large sample volumes, where relatively concentrated ²³⁹Pu facilitates detection but limits temporal resolution (14–19). In contrast, high-accumulation sites dilute ²³⁹Pu, complicating detection but enabling finer temporal resolution.

This study presents the first subannual ²³⁹Pu records from polar ice cores, revealing seasonal dynamics and stratosphere-troposphere interactions. High-resolution analyses of one Greenland ice core [North Greenland Eemian (NEEM)] and three Antarctic ice cores (GV7, Styx, and Hercules Nèvé) reveal seasonal variations in ²³⁹Pu

fallout, providing critical proxy data to advance the understanding of atmospheric processes. These findings illuminate the effects of natural phenomena, such as volcanic eruptions, and anthropogenic activities, including geoengineering, on global aerosol dispersal and consequent deposition patterns.

RESULTS AND DISCUSSION

Temporal variations in ²³⁹Pu fallout

High-resolution ²³⁹Pu records from the Greenland NEEM and Antarctic ice cores (GV7, Styx and Hercules Nèvé) reveal pronounced fallout patterns tied to nuclear test yields (Fig. 2). Fallout fluxes, normalized to site-specific accumulation rates, are shown in Fig. 3 (Greenland) and Fig. 4 (Antarctica), enabling a detailed comparison across sites and with earlier studies.

Atmospheric NWT began in 1945 CE, but the early low-yield tests, including nine near-surface detonations with two using ²³⁵U as fissile material, produced minimal ²³⁹Pu fallout (1, 4). The debris largely remained within the troposphere, leading to localized dispersion and negligible transport to polar regions (20). Substantial fallout in ice cores appears only after midcentury when high-yield tests (>500 kilotons) injected debris into the stratosphere.

Two prominent peaks dominate the records (Figs. 1 and 2): The first (1954.8 to 1955.4 CE) corresponds to Pacific tests such as Ivy Mike (November 1952 CE) and Operation Castle (1954 CE), and the second (1961 to 1963 CE) aligns with Russian Arctic tests. These bipolar peaks underscore the global dispersion of stratospheric aerosols.

Greenland records

The NEEM ice core reveals distinct temporal patterns of ²³⁹Pu fallout, with a marked rise beginning in 1954 CE and multiple peaks extending through mid-1959 (Fig. 2A). These patterns reflect the intensity and frequency of atmospheric NWTs in the Northern Hemisphere (Fig. 2B). The most prominent peak (1.2 fg g^{-1}) appears in mid-1963 (Fig. 2A), corresponding to large-scale Arctic nuclear tests conducted during 1961 to 1962 CE. Residual fallout persisted until 1965 CE, consistent with a gradual release from the stratospheric reservoir following high-yield tests conducted before the Partial Test Ban Treaty (PTBT) of 1963 CE (21). Given the proximity of

¹Korea Polar Research Institute (KOPRI), Incheon 21990, Republic of Korea. ²Department of Ocean Sciences, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea. *Corresponding author. Email: yhan@kopri.re.kr

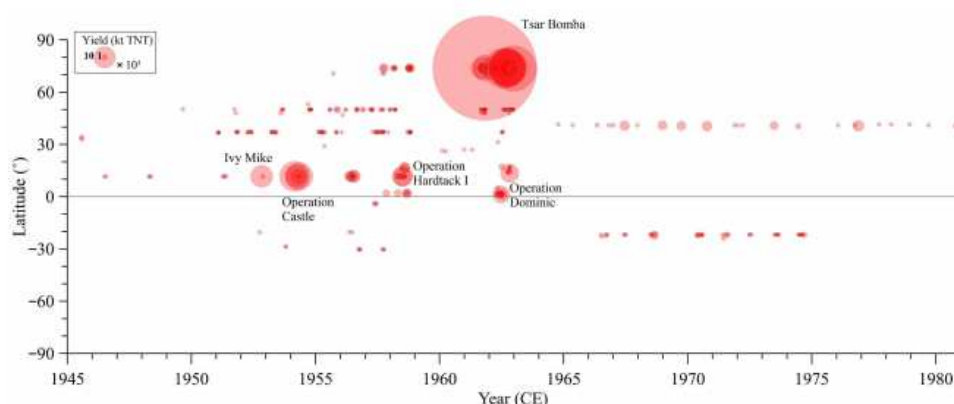


Fig. 1. Temporal and geographic distribution of atmospheric NWTs from 1945 to 1980 CE. Red circles represent test yields in kilotons (kt) of TNT equivalent, with larger circles indicating higher yield. The latitude of each test is plotted against time. Key nuclear tests are labeled for reference.

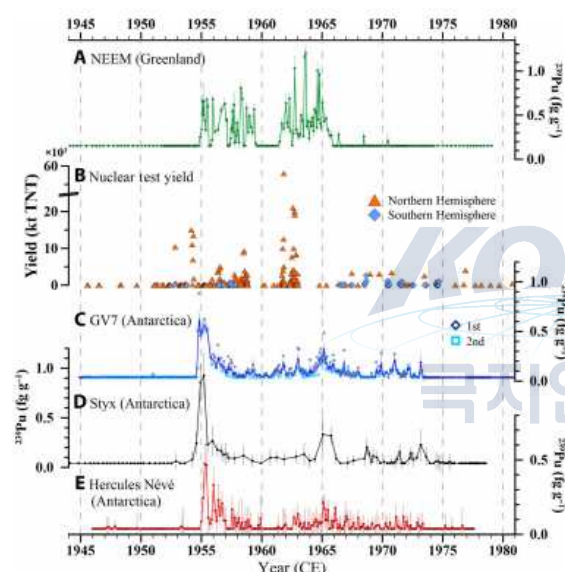


Fig. 2. Temporal correlation between ^{239}Pu fallout in polar ice cores and nuclear test yields from 1945 to 1980 CE. (A) ^{239}Pu concentrations in the Greenland NEEEM ice core, showing peaks corresponding to major nuclear testing periods. (B) Nuclear test yields, plotted with orange triangles for the Northern Hemisphere and blue diamonds for the Southern Hemisphere, highlighting the predominance of high-yield tests in the Northern Hemisphere (59). (C) Composite ^{239}Pu data from the Antarctic GV7 ice core (see Materials and Methods for details). Shaded error ranges represent 95% confidence intervals from 500,000 Monte Carlo simulations, incorporating analytical uncertainties from the first and second datasets. (D and E) ^{239}Pu measurements from the Styx and Hercules Nève ice cores, with error bars indicating 95% confidence intervals. Data points below detection limits in (A), (D), and (E) are plotted at the detection limit for uniformity.

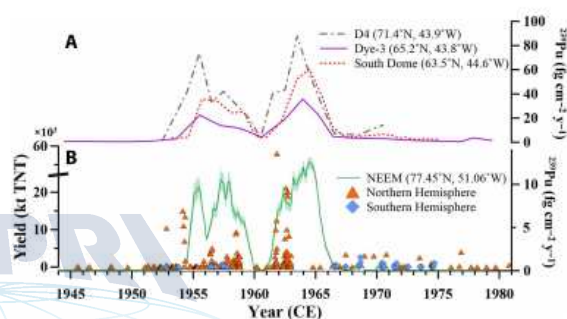


Fig. 3. ^{239}Pu fallout flux in Greenland ice cores and nuclear test yields from 1945 to 1980. (A) ^{239}Pu flux records from previous studies, including D4 (gray dotted line) (16), Dye-3 (purple line) (15, 19), and South Dome (red dotted line) (15, 19) ice cores. Flux values for Dye-3 and South Dome were calculated using $^{239+240}\text{Pu}$ activities and mean $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratios of 0.17 for pre-PTBT periods and 0.24 for post-PTBT periods (15). These data illustrate substantial temporal and spatial variability in fallout flux, with no clear latitudinal trend observed across sites. (B) ^{239}Pu flux from the NEEEM (77.45°N, 51.06°W) ice core (green line), showing 12-month moving average values. Error bars represent 95% confidence intervals derived from concentration uncertainties. The NEEEM core exhibits pronounced peaks corresponding to periods of intense nuclear testing, particularly after the PTBT of 1963 CE, highlighting the substantial stratospheric contribution to fallout flux. Orange triangles (Northern Hemisphere) and blue diamonds (Southern Hemisphere) represent the yields of nuclear tests (59).

near-Arctic tests, Greenland deposition likely reflects a combined tropospheric-stratospheric influence, with the stratospheric contribution becoming more important for high-yield detonations that injected debris above the tropopause.

Compared to Antarctic records, Greenland shows consistently higher ^{239}Pu fluxes because of its proximity to Northern Hemisphere test sites. This geographic proximity is evident in the relative prominence

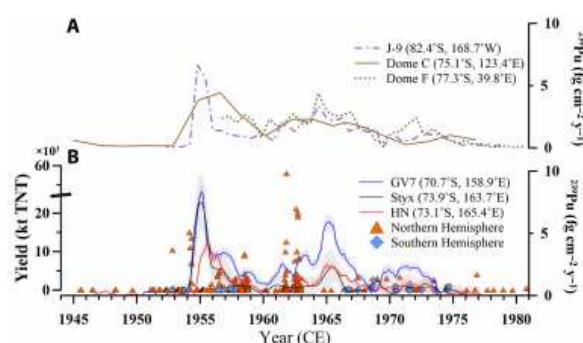


Fig. 4. ^{239}Pu fallout flux in Antarctic ice cores and nuclear test yields from 1945 to 1980. (A) Flux records from J-9 (purple dotted line) (15, 19), Dome C (brown line) (17), and Dome F (green dotted line) (14) ice cores. The Antarctic J-9 record uses a revised chronology (15, 19). (B) Flux data from the GV7 (blue line), Styx (black line), and Hercules Nèvé (red line) ice cores, showing 12-month moving average values with error bars representing 95% confidence intervals. Nuclear test yields are plotted as orange triangles (Northern Hemisphere) and blue diamonds (Southern Hemisphere) (59).

of the 1960s peak over the 1950s peak, unlike in Antarctic records, where the earlier peak is more pronounced (Fig. 2). Substantial spatial variability also exists across Greenland. In 1965, fluxes ranged from $13 \text{ fg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$ at NEEM to $90 \text{ fg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$ at D4 (16), 700 km to the south (Fig. 3 and fig. S1). Similarly, South Dome recorded $60 \text{ fg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$, while Dye-3, 200 km away, measured $35 \text{ fg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$ (15). These differences reflect the influence of localized atmospheric circulation, test-specific dispersal trajectories, and site-specific conditions.

Including Northern Hemisphere midlatitude sites reveals even more pronounced spatial variability. Alpine glaciers in midlatitudes recorded peak fluxes of 70 to $170 \text{ fg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$ during the same period (13). This variability underscores the complex interplay of test location, yield, and atmospheric transport in shaping ^{239}Pu deposition patterns.

Antarctica records

The Antarctic ice cores (GV7, Styx, and Hercules Nèvé) show similar temporal trends in ^{239}Pu fallout but with generally lower fluxes than Greenland because of their distance from major Northern Hemisphere test sites. The GV7 ice core exhibits a pronounced peak in 1954.8 to 1955.3 CE, consistent with global dispersion of fallout from the low-latitude Pacific NWTs (Fig. 2C). Following this peak, ^{239}Pu concentrations decline, with a notable second peak around 1965.2 CE, coinciding with the resumption of post-PTBT testing in the Northern Hemisphere. Minor peaks observed between 1958 and 1964 CE likely reflect the influence of equatorial tests such as Operation Hardtack I (1958 CE) and Operation Dominic (1962 CE) (Fig. 1), which involved nearly 30 tests each, with total yields of 28 and 34 million tons (Mt), respectively. Despite their high fusion-to-fission ratio, resulting in relatively lower ^{239}Pu contributions compared to earlier tests like Ivy Mike and Castle Bravo (22), fission products from these operations reached southern Australia (38°S) within 6 to 7 weeks (23), supporting their potential influence on Antarctic deposition.

The Styx ice core shows a similar pattern to GV7 (Fig. 2D). After the mid-1950s peak, ^{239}Pu concentrations decrease, mirroring the decline observed in GV7. In addition, several minor peaks in the

late 1960s and early 1970s suggest the influence of Southern Hemisphere tests during this period, including megaton-scale tests conducted in French Polynesia (22°S) after 1965 CE.

The Hercules Nèvé ice core, despite showing lower ^{239}Pu concentrations compared to the GV7 and Styx, captures the major fallout events (Fig. 2E). The initial pronounced increase occurs at 1955.0 CE, reaching its highest value at 1955.3 CE. A second major peak appears at 1965.1 CE. The independently dated Hercules Nèvé ice core aligns closely with the GV7 ice core, highlighting a consistent ^{239}Pu fallout pattern across the study area.

Compared to Greenland records, Antarctic ^{239}Pu records are relatively homogeneous, suggesting that stratospheric transport results in a more even distribution over a broad area (Fig. 4). For the peak around 1965 CE, the GV7 record shows the highest flux of $5.9 \text{ fg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$. The Styx and Hercules Nèvé ice cores have similar fluxes of 2.3 and $2.4 \text{ fg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$, respectively. Other records, such as J-9 ($3.4 \text{ fg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$) (14–17), Dome C ($2.3 \text{ fg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$) (14, 16, 17), and Dome F ($4.4 \text{ fg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$) (14), exhibit comparable values, underscoring the uniformity of ^{239}Pu deposition across Antarctica ($r = 0.42$ to 0.81 ; table S3).

On the basis of this uniformity, we created a composite ^{239}Pu flux record by averaging data from the GV7, Styx, and Hercules Nèvé ice cores, along with previously published records from J-9 (15, 19), Dome C (17), and Dome F (fig. S4) (14). From this composite record, we estimate that $\sim 5 \text{ kg}$ of ^{239}Pu accumulated across Antarctica ($\sim 14 \text{ million km}^2$) between 1945 and 1980 CE, accounting for about 0.2% of the total estimated global release of ^{239}Pu ($\sim 2.8 \times 10^3 \text{ kg}$ or 6.52 PBq) (1, 2). Before 1957 CE, when equatorial Pacific tests dominated global yields, the proportion of ^{239}Pu deposition in Antarctica increased to 0.5%, highlighting the stronger influence of 1950s nuclear tests geographically closer to the continent. This Antarctic deposition estimate is comparable to the sulfate deposition attributed to the 1991 Mt. Pinatubo eruption (0.5 to 0.7%) (24).

Seasonal fluctuations in ^{239}Pu fallout

High-resolution ice core records from GV7 and Hercules Nèvé reveal pronounced seasonal variations in ^{239}Pu fallout, providing insights into atmospheric deposition dynamics (Fig. 5). We illustrate this using 1963 to 1968 CE, a post-PTBT interval with relatively low external inputs and well-resolved seasonal signals. $\delta^{18}\text{O}$ measurements, used as proxies for seasonal changes, consistently align with elevated ^{239}Pu concentrations during summer (Fig. 5). This pattern indicates enhanced stratosphere-to-troposphere exchange during austral summers. We quantitatively verified this seasonal bias, and statistical tests show significantly higher summer deposition ($P < 0.02$; table S4).

Seasonal variations in ^{239}Pu deposition align with patterns observed for cosmogenic nuclides such as ^{10}Be , ^{35}S , and ^7Be , all exhibiting summer deposition maxima because of increased stratospheric intrusion. For instance, a ^{10}Be study at Law Dome, supported by general circulation model simulations, attributes peak deposition to summer stratospheric dynamics (25). Similarly, ^{35}S records in sulfate aerosols from Dome C and ^7Be records further corroborate these seasonal trends (26, 27). While cosmogenic nuclides form continuously in the stratosphere, mid-1960s ^{239}Pu records uniquely capture stratospheric input during a period devoid of contemporary external sources, offering an unambiguous view of these dynamics.

Lagrangian particle dispersion simulations provide supporting evidence of the observed seasonal patterns. These simulations identify

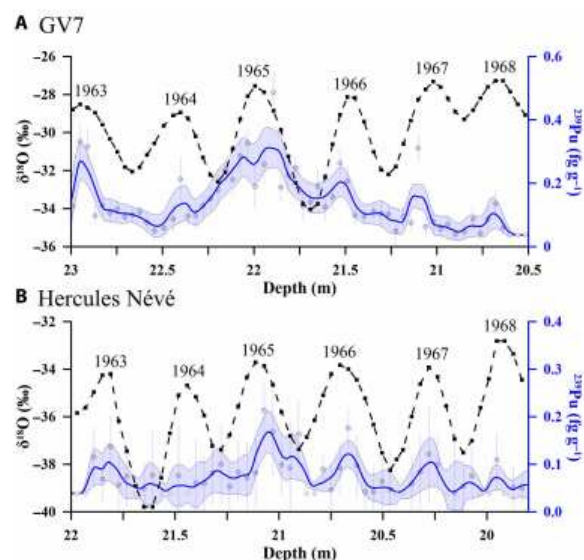


Fig. 5. Seasonal variations in $\delta^{18}\text{O}$ and ^{239}Pu fallout in Antarctic ice cores. (A) GV7 (first dataset in Fig. 2C) and (B) Hercules Nèvé ice cores. ^{239}Pu concentrations (circles) and $\delta^{18}\text{O}$ values (black dashed lines) were measured from the same samples. Blue lines represent 3-month moving averages of ^{239}Pu concentrations with 95% confidence intervals. Elevated ^{239}Pu concentrations correspond to summer seasons, indicated by higher $\delta^{18}\text{O}$ values. Open diamonds indicate data points below detection limits; these are plotted without error bars.

a greater probability of stratosphere-to-troposphere transport during Antarctic summers compared to winters, attributed to the seasonality of polar vortex strength and thermal stratification (27). The close agreement between modeled transport and our ice core data, including seasonal ^{239}Pu and cosmogenic nuclide trends, strengthens confidence in our interpretation and emphasizes the role of stratospheric exchange in shaping polar deposition.

In contrast, snow pit samples from Vostok, East Antarctica, exhibit higher tritium (^3H) concentrations during winter when $\delta^{18}\text{O}$ values are lower (28). This inverse seasonal pattern differs from ^{239}Pu and other cosmogenic nuclides, likely because Vostok experiences unique climatic and depositional conditions (25–27). Extremely low and irregular snowfall ($<30 \text{ kg m}^{-2} \text{ year}^{-1}$) magnifies postdepositional effects (28), and episodic precipitation events linked to blocking anticyclones can raise $\delta^{18}\text{O}$ and dilute stratospheric tracers such as ^3H (29). HTO (tritiated water) vapor condenses into precipitation, mainly delivering ^3H to the surface, whereas ^{239}Pu binds to submicrometer aerosols and leaves the atmosphere through wet and dry removal. This comparison underscores that tritium deposition involves more complex processes than simple stratospheric descent, especially in low-accumulation settings.

Limited contribution of 1952 CE Ivy Mike to the initial ^{239}Pu fallout peak

The first prominent and abrupt ^{239}Pu peak in polar ice cores appeared in late 1954, ~21 months after the Ivy Mike nuclear test (November 1952 CE; yield $>10 \text{ Mt}$) conducted in the Marshall Islands (Fig. 2). Although previous studies (14–19) have noted this temporal gap, its origin has remained unresolved, likely due to limited

temporal resolution and dating uncertainties. Our high-resolution records improved chronological precision by co-measuring ^{239}Pu and $\delta^{18}\text{O}$ on the same samples at an approximately monthly resolution. The fallout peak aligns with the $\delta^{18}\text{O}$ summer maximum (~1955.0 CE) in a well-resolved annual chronology (fig. S2). Sensitivity tests (± 1 year; fig. S7) and extended Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLOT) simulations (fig. S8) both support a ~1955 CE assignment.

Given its timing and magnitude, we attribute this fallout event primarily to the Operation Castle series (March to May 1954 CE; cumulative yield $>40 \text{ Mt}$, including Castle Bravo at 15 Mt). The ~10-month lag is broadly consistent with stratospheric transport timescales observed for large-scale tropical volcanic eruptions (30). In contrast, we do not observe a distinct peak attributable to Ivy Mike during the first 21 months after the test, suggesting limited or delayed deposition. Despite their similar detonation locations, this difference may reflect distinct transport and deposition dynamics between Ivy Mike and Castle Bravo. Tropospheric conditions may have initially constrained the poleward movement of Ivy Mike debris (31), as supported by particle dispersion simulations at a 14-km altitude (fig. S6). However, stratospheric processes were likely the dominant factors shaping its limited deposition far into Antarctica. Brewer-Dobson circulation (BDC) drives poleward transport within the stratosphere, particularly at higher altitudes where long-range dispersion occurs (32). Seasonal variations in BDC, with enhanced transport toward the winter pole (32), likely contributed to differences in fallout dispersal, as Ivy Mike (1st November) and Castle Bravo (1st March) were detonated during distinct points in the Northern Hemisphere seasonal cycle.

Another critical factor in stratospheric transport is the quasi-biennial oscillation (QBO), characterized by alternating westerly and easterly wind phases in the equatorial stratosphere, each lasting about 14 months (33). These phases modulate meridional transport and influence the dispersion of aerosols and other tracers (34, 35). The 16-month separation between Ivy Mike and Castle Bravo placed them in opposite QBO phases, likely affecting polar ^{239}Pu fallout. While direct observations of the QBO were limited in the early 1950s (36), ERA5 reanalysis captures its periodicity, showing that Ivy Mike coincided with a westerly phase and Castle Bravo with an easterly phase (fig. S5). During the westerly phase, particle dispersion simulations show that Ivy Mike debris traveled predominantly eastward at a 25-km altitude, with constrained horizontal and vertical dispersion during its initial stages (Fig. 6). The QBO can modulate Antarctic polar vortex intensity; during the westerly phase, the vortex tends to strengthen and delay its late-winter breakdown, potentially limiting the ingress of external material on average, although this relationship remains uncertain in the Southern Hemisphere and may not hold for individual years (37).

These findings indicate the complex interplay between BDC, QBO, and the polar vortex in influencing temporal variability in stratospheric transport pathways. The timing of the Ivy Mike detonation, during the early onset of the Northern Hemisphere winter, and its initial dispersion characteristics likely concentrated fallout within the Northern Hemisphere. Although we did not observe a pronounced ^{239}Pu increase at NEEM during 1953 to early 1954 CE (Fig. 3B), minor elevations at other Greenland sites highlight the potential influence of localized transport dynamics (Fig. 3A), modulated by the seasonal and interannual variability of atmospheric circulation. Considering the less precise age scale of Greenland ice

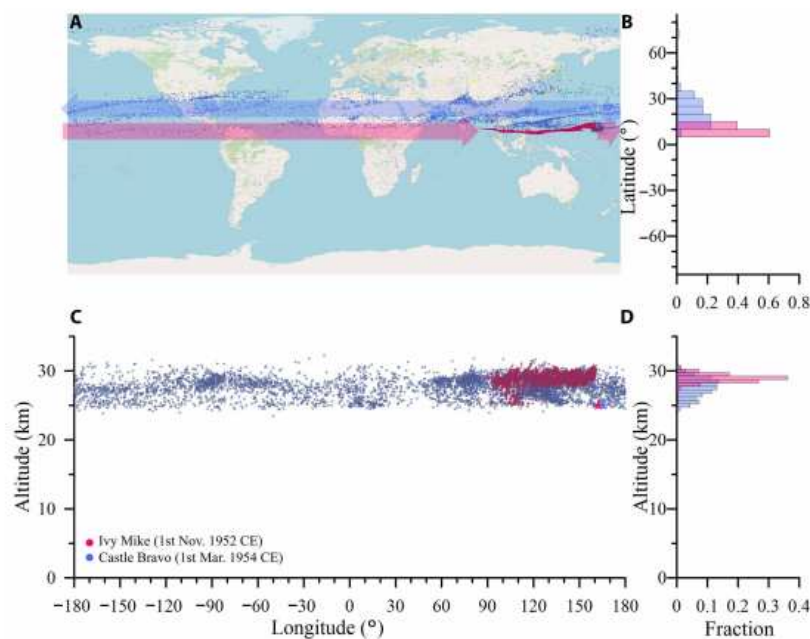


Fig. 6. Dispersal of particles from the Ivy Mike and Castle Bravo nuclear tests simulated using HYSPLIT. (A) Global dispersal patterns of particles released at an altitude of 25 km. (B) Altitudinal and longitudinal distributions of particles. (C) Latitudinal distribution histograms for each test. (D) Altitudinal distribution histograms for each test. Simulations cover the 6 weeks following the Ivy Mike (red) and Castle Bravo (blue) tests.

cores (e.g., <2 years for NEEM), further studies with improved chronological resolution are needed to fully resolve Ivy Mike's impact in this region.

Our high-resolution ^{239}Pu records complement atmospheric observations by revealing the cumulative effects of stratospheric processes on deposition patterns over polar regions. The distinct periodicities of BDC, the polar vortex, and QBO dynamically interact, shaping aerosol transport. These findings highlight the need to account for such variability when interpreting deposition records, offering a framework to understand both natural and anthropogenic influences on polar regions.

Implications for stratospheric geoengineering

Building on the interplay among BDC, the polar vortex, and QBO discussed above, we now explore how stratospheric geoengineering (SG) strategies might interact with these same transport mechanisms. The QBO is particularly influential in modulating meridional transport in the tropical lower stratosphere, the target region for most SG proposals. SG schemes typically involve the injection of SO_2 into this region to form sulfate aerosols that increase planetary albedo and offset surface warming (38, 39). High-yield tropical NWTs provide an empirical analog for SG, as both introduce material into the stratosphere subject to the same circulation regimes.

Modeling studies have shown that the QBO phase strongly influences aerosol behavior. During westerly phases, aerosols are more effectively confined to the tropical pipe, extending their stratospheric residence time and enhancing deposition in low-latitude regions

(38, 39). In contrast, easterly phases promote poleward transport. Our ice core records corroborate these dynamics: Ivy Mike, detonated during a westerly QBO, produced limited polar ^{239}Pu deposition, whereas Castle Bravo, during an easterly phase, resulted in broader hemispheric dispersion. Although models and satellite observations have documented QBO influences (35), few empirical studies have captured its effect through deposition records. Our results provide rare observational evidence of QBO-modulated fallout reaching high southern latitudes, offering a benchmark for evaluating SG transport scenarios.

This phase-dependent fallout pattern suggests that the QBO state may define time windows during which the high latitudes are less exposed to stratospheric perturbations. The absence of substantial ^{239}Pu deposition in Antarctica during 1953 and early 1954 supports this hypothesis. Identifying low-impact periods could inform SG deployment strategies to minimize unintended impacts on far-reaching regions.

At the same time, SG itself may feed back onto stratospheric circulation. Climate model simulations indicate that sustained aerosol heating in the tropical stratosphere could amplify the westerly phase of the QBO and alter its periodicity (38), similar to the posteruption response observed after large equatorial volcanic events (40). While the influence of NWTs on the QBO remains underexplored, their historical record offers a valuable opportunity to assess how human-induced injections may perturb atmospheric variability. Further analysis of pre-1963 equatorial NWTs (Fig. 1) may help constrain such feedback and improve predictive models of SG-induced circulation changes.

Applications for ice core research

The stratospheric distribution of ^{239}Pu provides a reliable tool for age-dating polar ice cores, particularly in challenging contexts. In low-snow-accumulation regions such as the Antarctic Plateau, where postdepositional processes may obscure seasonal or annual signals (41–44), and in the coastal areas dominated by marine biogenic sulfate, ^{239}Pu serves as a robust alternative to volcanic non-sea salt sulfate (nss-SO_4^{2-}) markers, especially between 1940 and 1980 when volcanic signals are weak. Its minimal sample requirements and resistance to contamination make ^{239}Pu measurements straightforward and highly synchronizable across diverse ice core sites.

Our observations of ^{239}Pu fallout also suggest that equatorial volcanic emissions may face challenges in reaching polar ice cores under certain atmospheric conditions. Simultaneous nss-SO_4^{2-} peaks in both polar regions are often attributed to large-scale tropical eruptions (45). However, the subdued ^{239}Pu fallout from the 1952 Ivy Mike test implies that limited poleward transport could lead to deposition primarily in lower latitudes. For volcanic eruptions occurring under similar atmospheric constraints, this may result in their imprint in polar ice cores being less pronounced. Consequently, nss-SO_4^{2-} records might underestimate the significance of such events in some cases.

MATERIALS AND METHODS

Sampling sites

Table S1 and fig. S1 summarize the details of the sampling sites and ice cores analyzed in this study. The NEEM-2009-S1 ice core was drilled during the NEEM Ice Drilling campaign in 2009 CE, ~2 km from the main camp. This 136-m core covers the past ~300 years (46). We analyzed 250 samples from depths of 15.79 to 28.48 m (1941 to 1979 CE) with an average sampling interval of 4.7 cm.

We analyzed three Antarctic ice cores, GV7, Styx, and Hercules Névé (fig. S1). For GV7, we worked with an 80-m GV7-C ice core recovered during the 2013/14 Italian-Korean collaboration campaign. We collected 352 samples from depths of 15.54 to 30.21 m, covering the period of 1940 to 1980 CE, with an average spacing of 4.2 cm, corresponding to a mean temporal resolution of ~1.2 months (47). We designated these samples for both water stable isotope ratio analysis and ^{239}Pu measurement, ensuring synchronized temporal resolution across both datasets. In addition, 125 separate samples from depths of 18.7 to 30.0 m were prepared for trace element analysis (48). We used this second dataset, analyzed at a lower resolution of 7.3 cm, to verify the reproducibility of the results and to refine flux calculations. Minor discontinuities (~2.3 m of the 11.3-m total length) resulted from the exclusion of edge sections during the decontamination process, but these have a minimal impact on its utility for flux estimation and reproducibility checks. The Styx-M ice core, obtained during the 2014/15 Korean Antarctic campaign, is 210 m long (49). For this study, we analyzed 124 samples from depths of 9.98 to 17.36 m, representing the atmospheric NWT period, at an average sampling interval of 6 cm, corresponding to a mean temporal resolution of ~4 months. Last, the Hercules Névé ice core, retrieved during the 2015/16 Korean Antarctic campaign, was 80.26 m long. We analyzed 255 samples from depths of 16.52 to 27.08 m, with an average spacing of 4 cm, equivalent to a mean temporal resolution of ~1.5 months. We used these samples for water stable isotope and ^{239}Pu analyses, ensuring synchronized temporal resolution.

Age scale of the ice cores

The dating of the ice cores relied on annual layer counting, supported by isotopic measurements and volcanic markers. Previous studies developed the NEEM-2009-S1 depth-age scale to a depth of 90 m using seasonal variations in water isotope ratio ($\delta^{18}\text{O}$) and concentrations of major ions such as sodium ($[\text{Na}^+]$) and nss-SO_4^{2-} ($[\text{nss-SO}_4^{2-}]$) (46, 50). For the depth interval relevant to this study, the water isotope profile aligns with published NEEM firn core stacks (50). Volcanic synchronization using ($[\text{nss-SO}_4^{2-}]$) peaks from the 1883 Krakatoa, 1815 Tambora, and 1783 Laki eruptions provides additional validation of the timescale (46). Subannual measurements of ^{239}Pu concentrations retain timing constraints imposed by the firn-stack age model. Dating precision is better than ± 1 year after 1964 CE and decreases to ± 2 years in earlier sections, such as the early 1950s (46, 50).

Annual layer counts in water isotopes and major ion concentrations define the age scale of the Antarctic GV7-C ice core (fig. S2). This scale aligns with that of the neighboring GV7-B core, whose dating uncertainty is less than 1 year (47). Substantial and consistent snow accumulation at GV7 enhances temporal resolution and supports the robustness of the chronology (table S1).

The dating of the Styx ice core combined gas ages, volcanic event markers (i.e., 1815 Tambora eruption and 1252 ± 2 Rittmann eruption), and a firn densification model (51–53). However, the Styx core exhibits less pronounced seasonal variations than GV7-C, and no suitable age tie points are available near the analyzed range. A previous study extended the lower age range to the surface using a third-order polynomial interpolation (53). To improve accuracy, this study aligned pronounced ^{239}Pu peaks (i.e., 1955.3, 1965.1, and 1973.2 CE) with corresponding peaks in the GV7-C core (Fig. 2), providing a consistent and reliable temporal framework.

The Hercules Névé ice core chronology builds on annual layer counts derived from seasonal variations in water isotope ratios (fig. S3). Clear seasonal signals in the $\delta^{18}\text{O}$ profile allow direct identification of annual layers. Although the chronology relies solely on water isotope data, the alignment of ^{239}Pu peaks with those in the GV7-C ice core provides independent validation of the dating framework. For both the GV7 and Hercules Névé ice cores, this study assigned the local $\delta^{18}\text{O}$ maximum to 1st January of each year, establishing a reference point for the decimal-year notation used throughout the study.

Analytical procedure

We processed ice core samples in a cold room maintained at -20°C using a ceramic knife or a saw. We stored samples in Whirl-Pak plastic bags or precleaned low-density polyethylene bottles until analysis. For the Styx ice core below 12.2 m, we used meltwater generated by a continuous melting system (54). Before analysis, we melted frozen samples at room temperature. We transferred ~2 ml of each sample to a precleaned 5-ml low-density polyethylene container, acidified it with 1% (v/v) ultrapure nitric acid (Optima grade, Thermo Fisher Scientific), and added rhodium (Rh) or indium (In) as internal standards.

We measured ^{239}Pu concentrations using an inductively coupled plasma sector field mass spectrometry instrument (Element2, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) equipped with an Apex high-efficiency sample introduction system (Apex HF, ESI, US) in a high-efficiency particulate air-filtered clean booth. Table S2 summarizes instrumentation parameters (14). Measurements were conducted

in low-resolution mode for maximum sensitivity using uranium (U) as an external standard because of its similar ionization rate and first ionization energy (6.19 and 6.06 eV, respectively). This semiquantitative approach was used in the absence of standard Pu material (13, 16, 55, 56).

To correct for isobaric interference from $^{238}\text{U}^1\text{H}$, we determined the formation rate of $^{238}\text{U}^1\text{H}$ from U external standards and applied corresponding $^{238}\text{U}^1\text{H}/^{238}\text{U}$ ratios, ranging from 3×10^{-5} (GV7) to 11×10^{-5} (NEEM), depending on the instrumental condition. We also found potential interferences from other isobaric compounds, such as $^{207}\text{Pb}^{16}\text{O}$ and $^{204}\text{Pb}^{35}\text{Cl}$, negligible.

We calculated detection limits as three times the standard deviation of 10 blank measurements (1% HNO_3 solution), yielding 0.037 fg g^{-1} (first) and 0.041 fg g^{-1} (second) for GV7, 0.042 fg g^{-1} for Styx, 0.040 fg g^{-1} for Hercules N  v  , and 0.15 fg g^{-1} for NEEM. We acid cleaned the sample line with a 1% HNO_3 solution after each sample measurement to prevent carryover and ensure low blank levels. Additional details on analytical conditions appear in our previous study (14).

Using a Monte Carlo ensemble approach, we estimated 95% confidence intervals for flux and concentration time series. We added random noise to individual data points for each dataset based on analytical uncertainty, assuming a normal distribution. We repeated this process 500,000 times to generate perturbed realizations and interpolated each to a common subannual time axis. To reduce short-term noise, we applied a moving average filter (e.g., flux series in Figs. 3 and 4). For composite records (e.g., GV7 in Fig. 2C), we averaged realizations from multiple cores. Last, we extracted the 2.5th and 97.5th percentiles at each time step to define the confidence bounds.

Particle dispersion simulation

We assessed the influence of meteorological conditions on particle dispersion using the HYSPLIT model. We conducted simulation for the Ivy Mike (1 November, 1952 CE) and Castle Bravo (1 March, 1954 CE) nuclear tests (57) using reanalysis data from the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts Reanalysis datasets (ERA5) (58).

To isolate meteorological effects, we released particles at fixed altitudes of 14 km (upper troposphere) and 25 km (lower to mid-stratosphere) and treated them as inert tracers with no fallout parameterization. We released 5000 particles for the short-term runs (3 weeks at 14 km; 6 weeks at 25 km, corresponding to the timescale for one global circuit) using hourly ERA5 fields and 50,000 particles for the extended run (8 months at 25 km) using 3-hour ERA5 fields (Fig. 6 and fig. S8). This standardized and idealized setup provides a simple illustrative framework for how large-scale circulation features, including QBO phase differences, influence hemispheric transport pathways.

Supplementary Materials

This PDF file includes:

Figs. S1 to S8
Tables S1 to S4
Data S1 to S5

REFERENCES AND NOTES

1. UNSCEAR, "Sources and effects of ionizing radiation" (United Nations, 2000); www.unscear.org/unscear/en/publications/2000_1.html.
2. M. W. Carter, A. A. Moghissi, Three decades of nuclear testing. *Health Physics* **33**, 55–71 (1977).
3. D. L. Clark, S. S. Hecker, G. D. Jarvinen, M. P. Neu, "Plutonium" in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, Eds. (Springer Netherlands, Dordrecht, 2006), pp. 813–1264.
4. H. L. Beck, B. G. Bennett, Historical overview of atmospheric nuclear weapons testing and estimates of fallout in the continental United States. *Health Phys.* **82**, 591–608 (2002).
5. J. C. Alvarado, P. Steinmann, S. Estier, F. Bochud, M. Haldimann, P. Froidevaux, Anthropogenic radionuclides in atmospheric air over Switzerland during the last few decades. *Nat. Commun.* **5**, 3030 (2014).
6. K. Hirose, P. P. Povinec, Sources of plutonium in the atmosphere and stratosphere-troposphere mixing. *Sci. Rep.* **5**, 15707 (2015).
7. I. Zander, R. Araskog, "Nuclear explosions 1945–1972. Basic data" (Foersvarets Forskningsanstalt, 1973).
8. T. Warneke, I. W. Croudace, P. E. Warwick, R. N. Taylor, A new ground-level fallout record of uranium and plutonium isotopes for northern temperate latitudes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **203**, 1047–1057 (2002).
9. G. Hancock, C. Leslie, S. Everett, S. Tims, G. Brunskill, R. Haese, Plutonium as a chronometer in Australian and New Zealand sediments: A comparison with ^{137}Cs . *J. Environ. Radioact.* **102**, 919–929 (2011).
10. E. Hardy, P. Krey, H. Volchok, Global inventory and distribution of fallout plutonium. *Nature* **241**, 444–445 (1973).
11. P. Lindahl, S.-H. Lee, P. Worsfold, M. Keith-Roach, Plutonium isotopes as tracers for ocean processes: A review. *Mar. Environ. Res.* **69**, 73–84 (2010).
12. S. G. Tims, L. K. Fifield, G. J. Hancock, R. R. Lal, W. T. Hoo, Plutonium isotope measurements from across continental Australia. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* **294**, 636–641 (2013).
13. J. Gabrieli, G. Cozzi, P. Vallerlonga, M. Schwikowski, M. Sigl, J. Eickenberg, L. Wacker, C. Boutron, H. G  ggeler, P. Cescon, C. Barbante, Contamination of Alpine snow and ice at Colle Gnifetti, Swiss/Italian Alps, from nuclear weapons tests. *Atmos. Environ.* **45**, 587–593 (2011).
14. H. Hwang, S. Do Hui, J. Lee, Y. Han, S. Hong, H. Motoyama, Plutonium fallout reconstructed from an Antarctic Plateau snowpack using inductively coupled plasma sector field mass spectrometry. *Sci. Total Environ.* **669**, 505–511 (2019).
15. M. Koide, K. K. Bertine, T. J. Chow, E. D. Goldberg, The $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio, a potential geochronometer. *Earth Planet. Sci. Lett.* **72**, 1–8 (1985).
16. M. M. Ari  nzo, J. R. McConnell, N. Chellman, A. S. Criscitiello, M. Curran, D. Fritzsche, S. Kipfstuhl, R. Mulvaney, M. Nolan, T. Opel, M. Sigl, J. P. Steffensen, A method for continuous ^{239}Pu determinations in Arctic and Antarctic ice cores. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 7066–7073 (2016).
17. M. Severi, S. Becagli, L. Calza, R. Nardin, A. Toccafondi, R. Traversi, The ^{239}Pu nuclear fallout as recorded in an Antarctic ice core drilled at Dome C (East Antarctica). *Chemosphere* **329**, 138674 (2023).
18. G. Cutter, K. Bruland, R. Risebrough, Deposition and accumulation of plutonium isotopes in Antarctica. *Nature* **279**, 628–629 (1979).
19. M. Koide, R. Michel, E. D. Goldberg, M. M. Herron, C. C. Langway Jr., Depositional history of artificial radionuclides in the Ross Ice Shelf, Antarctica. *Earth Planet. Sci. Lett.* **44**, 205–223 (1979).
20. P. Thakur, H. Khaing, S. Salminen-Paatero, Plutonium in the atmosphere: A global perspective. *J. Environ. Radioact.* **175–176**, 39–51 (2017).
21. A. T. B. Vii, S. J. M. Limlingan, M. Toya, Y. Miyake, K. Horiuchi, H. Matsuzaki, Y. Iizuka, 1291 in the SE-Dome ice core, Greenland: A new candidate golden spike for the Anthropocene. *Sci. Total Environ.* **887**, 164021 (2023).
22. J. Grams, Ripple: An investigation of the World's Most advanced high-yield thermonuclear weapon design. *J. Cold War Stud.* **23**, 133–161 (2021).
23. A. Dyer, B. Hicks, Radioactive fallout in southern Australia during the years 1958–1964. *J. Geophys. Res.* **70**, 3879–3883 (1965).
24. C. Gao, L. Oman, A. Robock, G. L. Stenchikov, Atmospheric volcanic loading derived from bipolar ice cores: Accounting for the spatial distribution of volcanic deposition. *J. Geophys. Res. Atmos.* **112**, 10.1029/2006JD007461 (2007).
25. J. Pedro, U. Heikkil  , A. Klekociuk, A. Smith, T. Van Ommen, M. Curran, Beryllium-10 transport to Antarctica: Results from seasonally resolved observations and modeling. *J. Geophys. Res. Atmos.* **116**, 10.1029/2011JD016530 (2011).
26. J. Hill-Falkenthal, A. Priyadarshi, J. Savarino, M. Thiemens, Seasonal variations in ^{35}S and $\Delta^{17}\text{O}$ of sulfate aerosols on the Antarctic plateau. *J. Geophys. Res. Atmos.* **118**, 9444–9455 (2013).
27. A. Stohl, H. Sodemann, Characteristics of atmospheric transport into the Antarctic troposphere. *J. Geophys. Res. Atmos.* **115**, 10.1029/2009JD012536 (2010).
28. E. Fourr  , A. Landais, A. Cauquoin, P. Jean-Baptiste, V. Lipenkov, J. R. Petit, Tritium records to trace stratospheric moisture inputs in Antarctica. *J. Geophys. Res. Atmos.* **123**, 3009–3018 (2018).
29. R. Yang, L. Yu, S. Jagovkina, K. Liang, Q. Yang, Comparison of features of extreme precipitation between stations in inland and coastal Antarctica. *Int. J. Climatol.* **43**, 996–1015 (2023).

30. M. Toohey, K. Krüger, C. Timmreck, Volcanic sulfate deposition to Greenland and Antarctica: A modeling sensitivity study. *J. Geophys. Res. Atmos.* **118**, 4788–4800 (2013).
31. L. Machta, R. List, L. Hubert, World-wide travel of atomic debris. *Science* **124**, 474–477 (1956).
32. N. Butchart, The Brewer-Dobson circulation. *Rev. Geophys.* **52**, 157–184 (2014).
33. H. Punge, P. Konopka, M. Giorgetta, R. Müller, Effects of the quasi-biennial oscillation on low-latitude transport in the stratosphere derived from trajectory calculations. *J. Geophys. Res. Atmos.* **114**, (2009).
34. W. Choi, W. B. Grant, J. H. Park, K.-M. Lee, H. Lee, J. M. Russell III, Role of the quasi-biennial oscillation in the transport of aerosols from the tropical stratospheric reservoir to midlatitudes. *J. Geophys. Res. Atmos.* **103**, 6033–6042 (1998).
35. M. Jucker, C. Lucas, D. Dutta, Long-term climate impacts of large stratospheric water vapor perturbations. *J. Clim.* **37**, 4507–4521 (2024).
36. S. Brönnimann, A. Malik, A. Stickler, M. Wegmann, C. C. Raible, S. Muthers, J. Anet, E. Rozanov, W. Schmutz, Multidecadal variations of the effects of the Quasi-Biennial oscillation on the climate system. *Atmos. Chem. Phys.* **16**, 15529–15543 (2016).
37. J. A. Anstey, S. M. Osprey, J. Alexander, M. P. Baldwin, N. Butchart, L. Gray, Y. Kawatani, P. A. Newman, J. H. Richter, Impacts, processes and projections of the quasi-biennial oscillation. *Nat. Rev. Earth Environ.* **3**, 588–603 (2022).
38. D. Visioni, G. Pitari, V. Aquila, Sulfate geoengineering: A review of the factors controlling the needed injection of sulfur dioxide. *Atmos. Chem. Phys.* **17**, 3879–3889 (2017).
39. D. Visioni, G. Pitari, P. Tuccella, G. Curci, Sulfur deposition changes under sulfate geoengineering conditions: Quasi-biennial oscillation effects on the transport and lifetime of stratospheric aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* **18**, 2787–2808 (2018).
40. K. DallaSanta, C. Orbe, D. Rind, I. Nazarenko, J. Jonas, Response of the Quasi-Biennial Oscillation to historical volcanic eruptions. *Geophys. Res. Lett.* **48**, e2021GL095412 (2021).
41. K. Hara, K. Osada, M. Kido, M. Hayashi, K. Matsunaga, Y. Iwasaka, T. Yamanouchi, G. Hashida, T. Fukatsu, Chemistry of sea-salt particles and inorganic halogen species in Antarctic regions: Compositional differences between coastal and inland stations. *J. Geophys. Res. Atmos.* **109**, 10.1029/2004JD004713 (2004).
42. K. Fujita, O. Abe, Stable isotopes in daily precipitation at Dome Fuji, East Antarctica. *Geophys. Res. Lett.* **33**, 10.1029/2006GL026936 (2006).
43. T.-O. Soyol-Erdene, Y. Huh, S. Hong, S. D. Hur, A 50-year record of platinum, iridium, and rhodium in Antarctic snow: Volcanic and anthropogenic sources. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 5929–5935 (2011).
44. Y. Hoshina, K. Fujita, F. Nakazawa, Y. Iizuka, T. Miyake, M. Hirabayashi, T. Kuramoto, S. Fujita, H. Motoyama, Effect of accumulation rate on water stable isotopes of near-surface snow in inland Antarctica. *J. Geophys. Res. Atmos.* **119**, 274–283 (2014).
45. M. Sigl, M. Winstrup, J. R. McConnell, K. C. Welten, G. Plunkett, F. Ludlow, U. Büntgen, M. Caffee, N. Chellman, D. Dahl-Jensen, H. Fischer, S. Kipfstuhl, C. Kostick, O. J. Maselli, F. Mekhaldi, R. Mulvaney, R. Muscheler, D. R. Pasteris, J. R. Pilcher, M. Salzer, S. Schüpbach, J. P. Steffensen, B. M. Vinther, T. E. Woodruff, Timing and climate forcing of volcanic eruptions for the past 2,500 years. *Nature* **523**, 543–549 (2015).
46. K. Lee, C. Han, S.-B. Hong, S.-J. Jun, Y. Han, C. Xiao, Z. Du, S. D. Hur, J. I. Lee, C. F. Boutron, A 300-year high-resolution Greenland ice record of large-scale atmospheric pollution by arsenic in the Northern Hemisphere. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 12999–13008 (2019).
47. R. Nardin, M. Severi, A. Amore, S. Becagli, F. Burgay, L. Caiazzo, V. Giardini, G. Dreossi, M. Frezzotti, S.-B. Hong, I. Khan, B. M. Narcisi, M. Proposito, C. Scarchilli, E. Selmo, A. Spolaor, B. Stenni, R. Traversi, Dating of the GV7 East Antarctic ice core by high-resolution chemical records and focus on the accumulation rate variability in the last millennium. *Clim. Past* **17**, 2073–2089 (2021).
48. C. Han, L. J. Burn-Nunes, K. Lee, C. Chang, J.-H. Kang, Y. Han, S. Do Hur, S. Hong, Determination of lead isotopes in a new Greenland deep ice core at the sub-picogram per gram level by thermal ionization mass spectrometry using an improved decontamination method. *Talanta* **140**, 20–28 (2015).
49. Y. Han, S. J. Jun, M. Miyahara, H.-G. Lee, J. Ahn, J. W. Chung, S. D. Hur, S.-B. Hong, Shallow ice-core drilling on Styx glacier, northern Victoria Land, Antarctica in the 2014–2015 summer. *J. Geol. Soc. Kor.* **51**, 343–356 (2015).
50. H. Steen-Larsen, V. Masson-Delmotte, J. Sjolte, S. Johnsen, B. Vinther, F. M. Bréon, H. Clausen, D. Dahl-Jensen, S. Falourd, X. Fettweis, H. Gallée, J. Jouzel, M. Kageyama, H. Lerche, B. Minster, G. Picard, H. J. Punge, C. Risi, D. Salas, J. Schwander, K. Steffen, A. E. Sveinbjörnsdóttir, A. Svensson, J. White, Understanding the climatic signal in the water stable isotope records from the NEEEM shallow firn/ice cores in northwest Greenland. *J. Geophys. Res. Atmos.* **116**, D06108 (2011).
51. M. J. Lee, P. R. Kyle, N. A. Iverson, J. I. Lee, Y. Han, Rittmann volcano, Antarctica as the source of a widespread 1252±2 CE tephra layer in Antarctica ice. *Earth Planet. Sci. Lett.* **521**, 169–176 (2019).
52. Y. Jang, S. B. Hong, C. Buizert, H.-G. Lee, S.-Y. Han, J.-W. Yang, Y. Iizuka, A. Hori, Y. Han, S. J. Jun, P. Tans, T. Choi, S. J. Kim, S. D. Hur, J. Ahn, Very old firn air linked to strong density layering at Styx Glacier, coastal Victoria Land, East Antarctica. *Cryosphere* **13**, 2407–2419 (2019).
53. J. W. Yang, Y. Han, A. J. Orsi, S. J. Kim, H. Han, Y. Ryu, Y. Jang, J. Moon, T. Choi, S. D. Hur, J. Ahn, Surface temperature in twentieth century at the Styx Glacier, northern Victoria Land, Antarctica, from borehole thermometry. *Geophys. Res. Lett.* **45**, 9834–9842 (2018).
54. S. Ro, S. Do Hur, S. Hong, C. Chang, J. Moon, Y. Han, S. J. Jun, H. Hwang, S. B. Hong, An improved ion chromatography system coupled with a melter for high-resolution ionic species reconstruction in Antarctic firn cores. *Microchem. J.* **159**, 105377 (2020).
55. V. Rondinella, M. Betti, F. Bocci, T. Hiernaut, J. Cobos, IC-ICP-MS applied to the separation and determination of traces of plutonium and uranium in aqueous leachates and acid rinse solutions of UO₂ doped with ²³⁸Pu. *Microchem. J.* **67**, 301–304 (2000).
56. M. Winstrup, P. Vallelonga, H. A. Kjær, T. J. Fudge, J. E. Lee, M. H. Riis, R. Edwards, N. A. Bertler, T. Blunier, E. J. Brook, C. Buizert, G. Ciobanu, H. Conway, D. Dahl-Jensen, A. Ellis, B. D. Emanuelsson, R. C. A. Hindmarsh, E. D. Keller, A. V. Kurbatov, P. A. Mayewski, P. D. Neff, R. L. Pyne, M. F. Simonsen, A. Svensson, A. Tuohy, E. D. Waddington, S. Wheatley, A 2700-year annual timescale and accumulation history for an ice core from Roosevelt Island, West Antarctica. *Clim. Past* **15**, 751–779 (2019).
57. A. F. Stein, R. R. Draxler, G. D. Rolph, B. J. Stunder, M. D. Cohen, F. Ngan, NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **96**, 2059–2077 (2015).
58. H. Hersbach, B. Bell, P. Berrisford, G. Biavati, A. Horányi, J. Muñoz Sabater, J. Nicolas, C. Peubey, R. Radu, I. Rozum, D. Schepers, A. Simmons, C. Soci, D. Dee, J.-N. Thépaut, “ERA5 hourly data on pressure levels from 1940 to present” (Copernicus Climate Change Service (C3S) Climate Data Store (CDS), 2023); 10.24381/cds.bd0915c6.
59. W. R. Johnston, “Nuclear Tests—Databases and other material” (2009); <http://www.johnstonsarchive.net/nuclear/tests/>.

Acknowledgments: We express our gratitude to the KOPRI personnel for work in preparing and measuring ice core samples. We thank the researchers who participated in field activities at Styx Glacier and Hercules Névé. The Antarctic GV7 ice cores were obtained through the IPICS-2kyr-It project, a PNRA (Italian Antarctic Research Programme) ice core project carried out in cooperation with KOPRI. The NEEEM project was directed and organized by the Center for Ice and Climate at the Niels Bohr Institute and the Polar Programs office of the US National Science Foundation. The project was supported by funding agencies and institutions in Belgium (FNRS-CFB and FWO), Canada (NRC/Can/GSC), China (CAS), Denmark (FIST), France (IPEV, CNRS/INSU, CEA, and ANR), Germany (AWI), Iceland (Rannís), Japan (NIPRI), Korea (KOPRI), The Netherlands (NWO/ALW), Sweden (VR), Switzerland (SNF), the UK (NERC), and the United States (US NSF OPP). We acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model. We acknowledge the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) for providing the ERA5 reanalysis data used in this study. The ERA5 data can be accessed through the Copernicus Climate Change Service (C3S) Climate Data Store. **Funding:** This work was supported by Korea Polar Research Institute (KOPRI) grant funded by the Ministry of Oceans and Fisheries (KOPRI PE25100).

Author contributions: Conceptualization: S.D.H., Y.H., and H.H. Methodology: S.L., H.H., Y.H., and S.-B.H. Investigation: J.S., S.L., Y.H., S.R., and S.-B.H. Visualization: J.S. and Y.H. Supervision: Y.H. and S.D.H. Writing—original draft: J.S. and Y.H. Writing—review and editing: J.S., S.L., Y.H., and S.R. **Competing interests:** The authors declare that they have no competing interests.

Data and materials availability: All data needed to evaluate the conclusions in the paper are present in the paper and/or the Supplementary Materials and archived on Dryad (<https://doi.org/10.5061/dryad.2rbnz822>).

Submitted 5 December 2024

Accepted 19 September 2025

Published 15 October 2025

10.1126/sciadv.adv1172

4. Amundsen 해안빙하코어 신규 확보 및 기초자료 분석

가. Amundsen 해양빙하코어 신규 확보

(1) Canisteo Peninsula Ice Rise 천부빙하코어

서남극 빙상의 급격한 손실과 그로 인한 전 세계 해수면 상승 및 기후 시스템의 중대한 영향을 규명하기 위한 연구를 수행하였다. 서남극 빙상은 상당 부분이 해수면 아래에 위치하여 인류 활동에 의한 온난화로 인해 급격한 빙상 손실을 겪고 있으며, 거대한 얼음 부피로 인해 전 세계 해수면 상승에 큰 위협이 되고 있다. 이러한 빙상의 후퇴는 남극 해빙 범위, 알베도(albedo), 남극해 담수화 등 기후 시스템에 중대한 영향을 미치며, 특히 서남극 빙상이 완전히 녹을 경우 해수면이 약 4.3m 상승할 수 있어 해당 지역의 기후 및 환경 변화 연구가 필수적이다. 특히 아문센해(약 90°W~130°W)는 서남극 빙상의 주요 배수구로서 기후 변화에 매우 취약한 지역이다.

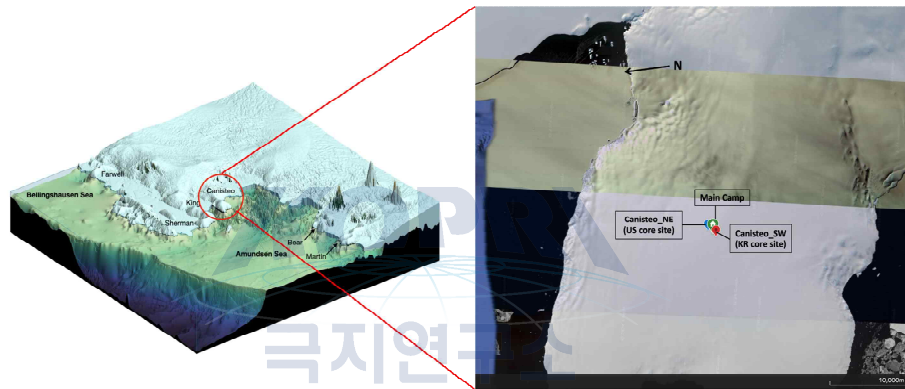


그림 3.2.14 Canisteo Peninsula Ice Rise 연구지역

따뜻한 남극순환심층수(Circumpolar Deep Water)가 대륙붕으로 유입되고 대기 온난화로 표면 용해가 가속됨에 따라 빙하의 접지선이 빠르게 후퇴하고 있으며, 남극 반도를 제외한 타 지역 대비 가장 두드러진 빙하 손실을 기록하고 있다. 또한 서남극 빙상 지역 기후 시스템 간의 복잡한 상호작용 이해가 중요하며, Southern Annular Mode(SAM)와 엘니뇨 남방진동(ENSO) 같은 대규모 대기 현상이 바람 패턴 변화를 일으켜 아문센해 기후 역학 및 빙상 규모에 결정적인 역할을 수행한다. 그러나 관측 기록이 1957년 이후로 제한적이고 위성 측정 또한 정밀도가 낮아, 세밀한 고해상도 기록 복원이 가능한 빙하코어 확보를 통한 장기적 기후 변화 예측이 요구된다.

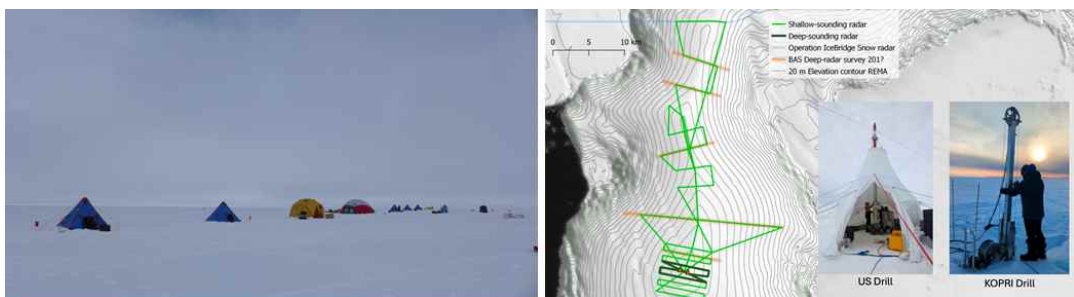


그림 3.2.15 빙하시추 캠프사이트 및 레이더 탐사 경로

이에 따라 연구팀은 2023년 12월 26일부터 2024년 2월 15일까지 총 52일간 서남극 아문센 해 Canisteo Peninsula Ice Rise에서 현장 조사를 실시하였다. 당초 Martin Peninsula를 우선순위로 검토하였으나 아라온호의 현지 일정 및 연구 계획에 따라 Canisteo Peninsula에서 한·미 공동 천부빙하시추 캠프를 운영하였다. 시추 결과 Canisteo Peninsula SW (KR, 73°46.6967' S, 102°12.3811' W) 지점과 NE (US, 73°46.278' S, 102°11.190' W) 지점에서 각각 약 150m 깊이의 천부빙하 코어를 확보하였다.

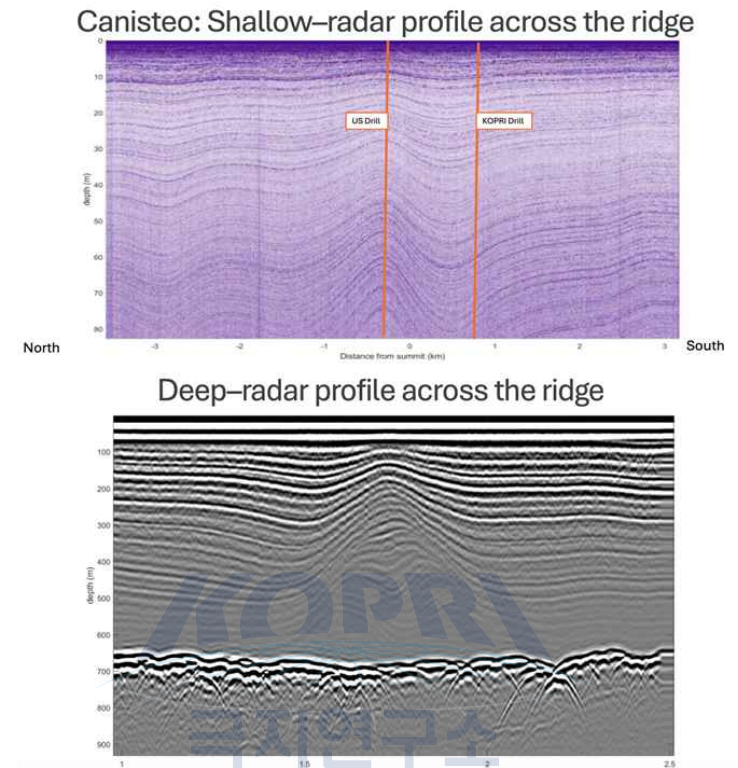


그림 3.2.16 빙하 레이더 탐사 자료

시추 지점 인근에서는 핸드오거를 이용하여 약 3m 깊이의 편코어 및 주상 눈시료를 채집하였으며, 인도 NCPOR 연구진과 공동으로 약 280km 구간의 육상 레이더 탐사를 수행하여 약 650m 두께의 빙하 하부 구조를 확인하였다. 아울러 항해 기간 동안 스웨이츠 및 테라노바만 지역의 해수 안정동위원소비를 연속 측정하여 용빙수 유출량 평가를 위한 데이터를 확보하였다. 아울러 항해 기간 동안 스웨이츠 및 테라노바만 지역의 해수 안정동위원소비를 연속 측정하여 용빙수 유출량 평가를 위한 데이터를 확보하였다. 확보된 천부빙하 시료는 현장에서 밀도 측정 및 육안 관찰을 포함한 로그북 작성을 완료하여 KPDC 등록을 마쳤다. 특히 한국 시추 사이트(SW)의 밀도 자료를 Herron-Langway 편 밀도 모델에 적용한 결과, 모델 계산값이 실제 측정된 밀도와 높은 정합성을 나타냈다. 이를 통해 추정된 해당 지역의 연평균 기온은 약 -15.62°C , 연간 적설량은 약 $739 \text{ kg/m}^2/\text{yr}$ 이며, 코어 최하단의 연대는 약 1859년으로 파악되어 향후 약 165년간의 과거 기후 및 환경 변화 기록을 고해상도로 복원할 수 있을 것으로 전망된다.

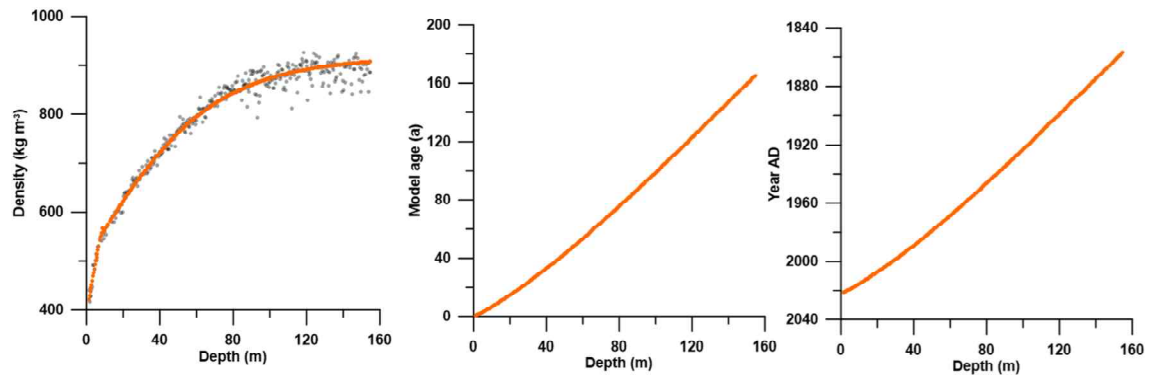


그림 3.2.17 측정된 밀도와 Herron-Langway 편 밀도 모델 자료



제 7 절

서남극 아문젠해 Martin Peninsula Ice Rise 천부빙하시추 및 해수안정동위원소비 연속 측정

한영철, 문장일, 장채원, 김송이 (극지연구소)

황석연 ((사)한국청소년 아웃워드바운드)

요약 : 본 연구는 극지연구소의 주요 연구사업(PE23100)의 일환으로, 최근 기후변화의 영향이 두드러진 해안지역의 인류세 기후·환경 변화기록 복원하기 위한 해안 빙하코어를 확보하고 용빙수 유출량 평가를 위한 해수 안정동위원소비 측정을 수행하고자 하였다. 본 연구 활동에서는 아문젠해 Canisteo Peninsula Ice Rise에서 한-미 공동 천부빙하시추 캠프를 운영하여 두 지점에서 ~150 m 깊이의 천부빙하를 시추하였으며 주상 눈시료 및 핸드오거(Hand Auger)를 이용하여 ~3 m 깊이의 편코어를 채취하였다. 또한 인도 NCPOR 연구진과 공동으로 시추지 인근 지역의 빙하 하부구조 레이더 탐사자료와 스위츠, 테라노바만 지역의 해수안정동위원소비 자료를 확보하였다.

1. 연구(활동)개요

가. 연구(활동) 분야 : 빙하시추 및 해수안정동위원소비 연속 측정

나. 연구(활동) 목적

- Canisteo Peninsula Ice Rise에서 한-미 공동 천부빙하시추 캠프를 운영하여 최근 기후변화의 영향이 두드러진 해안지역의 인류세 기후·환경 변화기록 복원하기 위한 해안 빙하코어를 확보하고 아문젠해 인근에서 해수 안정동위원소비를 연속 측정하여 용빙수 유출량 평가를 수행하고자 하였다.

다. 연구(활동) 내용

- Canisteo Peninsula Ice Rise 2지점을 선정하여 각 150 m 급 천부빙하 시추, 편코어 시추
- Canisteo Peninsula 지역 전반 빙하 하부구조 레이더 탐사
- 아문젠해 인근 용빙수 유출량 평가를 위한 해수 안정동위원소비 연속 측정

2. 참여연구원

번호	성명	분야	소속	활동내용	비 고
1	한영철	빙하 시추	극지연구소 빙하지각연구본부	현장조사책임 및 천부빙하시추 참여	
2	문장일	빙하 시추	극지연구소 빙하지각연구본부	천부빙하시추 참여	
3	장채원	빙하 시추	극지연구소 빙하지각연구본부	천부빙하시추 참여	
4	김송이	해수안정동위원소비 측정	극지연구소 빙하지각연구본부	해수안정동위원소비 측정	
5	황석연	현장 안전업무	(사)한국청소년 아웃워드바운드	현장활동 안전업무 총괄	
6	Peter Neff	빙하 시추	University of Minnesota	천부빙하시추 캠프 참여	
7	Julia Andreasen	빙하 시추	University of Minnesota	천부빙하시추 캠프 참여	
8	Etienne Gros	빙하 시추	US Ice Drilling Program	천부빙하시추 캠프 참여	기존 연구원 참여불가로 변경됨
9	Vikram Goel	육상 레이더 탐사	National Centre for Polar and Ocean Research	육상 레이더 탐사 천부빙하시추 캠프 참여	

3. 남극 투입 및 철수

가. 입남극 : 크라이스트처치 → 아문젠해

일자	인원	이동수단	명 단
2023.12.26	9	아라온	한영철, 문장일, 장채원, 김송이, 황석연, Peter Neff, Julia Andreasen, Etienne Gros, Vikram Goel

나. 출남극 : 아문젠해 → 크라이스트처치

일자	인원	이동수단	명 단
2024.02.15	9	아라온	한영철, 문장일, 장채원, 김송이, 황석연, Peter Neff, Julia Andreasen, Etienne Gros, Vikram Goel

4. 현장조사기간과 조사지역(지도 첨부)

가. 조사기간 : 2023.12.26. ~ 2024.02.15. (52일)

나. 조사지역

- Canisteo Peninsula SW (KR) 및 NE (US) site (빙설시료 채집)
- Canisteo Peninsula Ice Rise 지역 전역(레이더 탐사)
- 뉴질랜드 리틀턴항에서부터 아문젠 해의 스웨이즈 지역, 로스 해의 테라노바만 인근(해수안정 동위원소비 연속 측정)

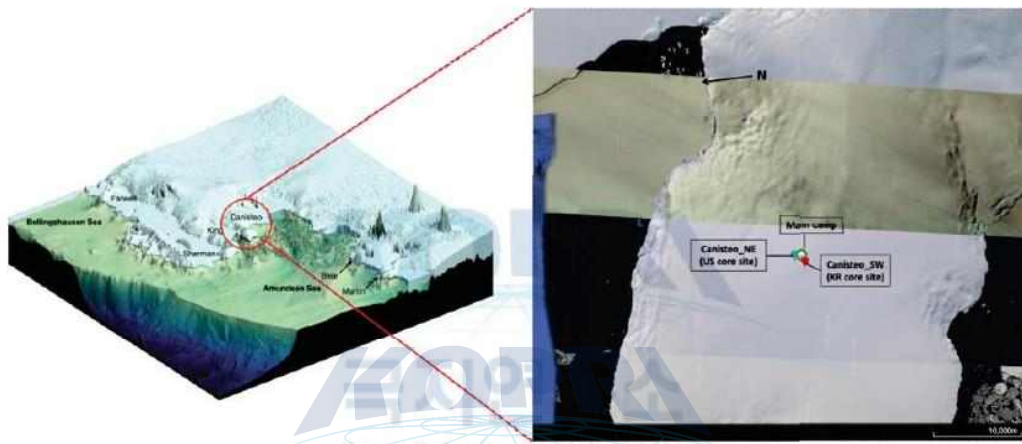


Figure 1. Study area

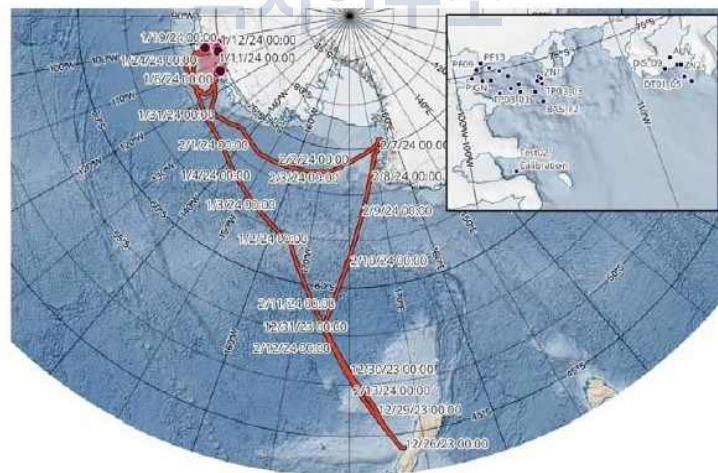


Figure 2. Expedition track and CTD sampling area.

5. 연구시설 사용

구 분	내 용	비 고
사용 시설 및 기간	헬기 (2024.01.07.~2024.01.20. 중 ~30회)	
탐승/승선 인원	8명 (한영철, 문장일, 장채원, 황석연, Peter Neff, Julia Andreasen, Etienne Gros, Vikram Goel)	
이동(활동)지역	로스-아문젠해 지역의 Canisteo peninsula 전반 및 틀턴항에서부터 아문젠 해의 스웨이즈 지역, 로스 해의 테라노바만 인근	
사용목적/내용	○ 아라온-Canisteo Peninsula Ice rise 현장 캠프를 위 한 인력, 장비 및 시료 운송에 활용	

6. 조사항목 및 내용

가. 조사항목 및 세부지역

○ RAICA (Ross-Amundsen Ice Core Array) 프로젝트 수행을 위한 한-미 공동 천부빙하 시추

- 1) 빙하시추 Canisteo Peninsula SW (KR, 73°46.6967'S, 102°12.3811'W)
- 2) 빙하시추 Canisteo Peninsula NE (US, 73°46.278 ' S, 102°11.190 ' W)
- 3) 주상 눈시료(한국 시추 사이트 부근)
- 4) 핸드오거(한국 시추 사이트 부근)
- 5) 레이더 탐사(Canisteo Peninsula 지역 전반, Figure 4. 참고)



Figure 3. Canisteo peninsula main camp

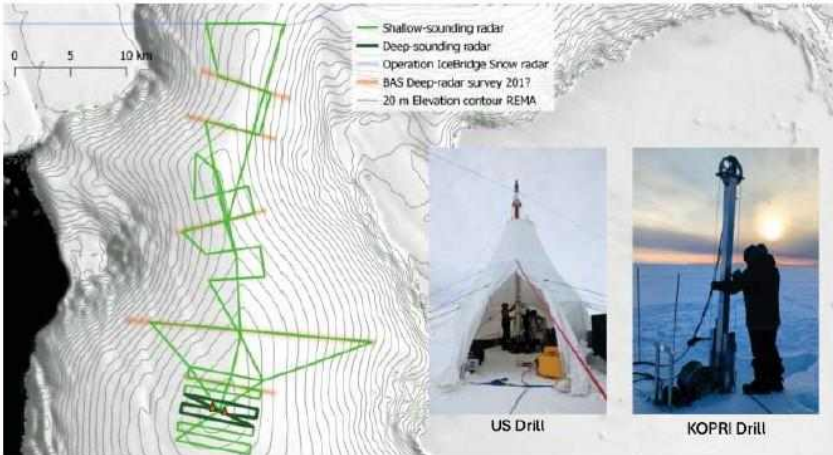


Figure 4. Radar survey route

- 해수안전동위원소비 연속측정
 - 뉴질랜드를 출발하여 아문젠 해의 스웨이츠 지역, 로스 해의 테라노바만 근처를 항해하는 동안 해수 동위원소비 연속 측정을 수행하였다.

나. 조사 방법 및 도구(장비)

○ 조사방법

Time	2024.1.8	2024.1.9	2024.1.10	2024.1.11	2024.1.12	2024.1.13	2024.1.14
00:00				US drill assembly	US drill assembly	US drilling	US drilling
01:00				US drilling	US drilling	US drilling	US drilling
02:00				US drilling	US drilling	US drilling	US drilling
03:00				US drilling	US drilling	US drilling	US drilling
04:00				US drilling	US drilling	US drilling	US drilling
05:00				US drilling	US drilling	US drilling	US drilling
06:00				US drilling	US drilling	US drilling	US drilling
07:00	Flight meeting	Strong winds (~60 kts)		Strong winds (~20 kts)	US drilling	US drilling	US drilling
08:00					US drilling	US drilling	US drilling
09:00	Sling loads & Go to camp				US drilling	US drilling	US drilling
10:00					US drilling	US drilling	US drilling
11:00					US drilling	US drilling	US drilling
12:00					US drilling	US drilling	US drilling
13:00			Digging out Main tent		US drilling	US drilling	US drilling
14:00					US drilling	US drilling	US drilling
15:00					US drilling	US drilling	US drilling
16:00					US drilling	US drilling	US drilling
17:00					US drilling	US drilling	US drilling
18:00					US drilling	US drilling	US drilling
19:00	Setting up Camp		Digging out Main tent		US drilling	US drilling	US drilling
20:00			US drill tent setting		US drilling	US drilling	US drilling
21:00					US drilling	US drilling	US drilling
22:00					US drilling	US drilling	US drilling
23:00					US drilling	US drilling	US drilling
24:00					US drilling	US drilling	US drilling
25:00					US drilling	US drilling	US drilling
26:00					US drilling	US drilling	US drilling
27:00					US drilling	US drilling	US drilling
28:00					US drilling	US drilling	US drilling
29:00					US drilling	US drilling	US drilling
30:00					US drilling	US drilling	US drilling
31:00					US drilling	US drilling	US drilling
32:00					US drilling	US drilling	US drilling
33:00					US drilling	US drilling	US drilling
34:00					US drilling	US drilling	US drilling
35:00					US drilling	US drilling	US drilling
36:00					US drilling	US drilling	US drilling
37:00					US drilling	US drilling	US drilling
38:00					US drilling	US drilling	US drilling
39:00					US drilling	US drilling	US drilling
40:00					US drilling	US drilling	US drilling
41:00					US drilling	US drilling	US drilling
42:00					US drilling	US drilling	US drilling
43:00					US drilling	US drilling	US drilling
44:00					US drilling	US drilling	US drilling
45:00					US drilling	US drilling	US drilling
46:00					US drilling	US drilling	US drilling
47:00					US drilling	US drilling	US drilling
48:00					US drilling	US drilling	US drilling
49:00					US drilling	US drilling	US drilling
50:00					US drilling	US drilling	US drilling
51:00					US drilling	US drilling	US drilling
52:00					US drilling	US drilling	US drilling
53:00					US drilling	US drilling	US drilling
54:00					US drilling	US drilling	US drilling
55:00					US drilling	US drilling	US drilling
56:00					US drilling	US drilling	US drilling
57:00					US drilling	US drilling	US drilling
58:00					US drilling	US drilling	US drilling
59:00					US drilling	US drilling	US drilling
60:00					US drilling	US drilling	US drilling
61:00					US drilling	US drilling	US drilling
62:00					US drilling	US drilling	US drilling
63:00					US drilling	US drilling	US drilling
64:00					US drilling	US drilling	US drilling
65:00					US drilling	US drilling	US drilling
66:00					US drilling	US drilling	US drilling
67:00					US drilling	US drilling	US drilling
68:00					US drilling	US drilling	US drilling
69:00					US drilling	US drilling	US drilling
70:00					US drilling	US drilling	US drilling
71:00					US drilling	US drilling	US drilling
72:00					US drilling	US drilling	US drilling
73:00					US drilling	US drilling	US drilling
74:00					US drilling	US drilling	US drilling
75:00					US drilling	US drilling	US drilling
76:00					US drilling	US drilling	US drilling
77:00					US drilling	US drilling	US drilling
78:00					US drilling	US drilling	US drilling
79:00					US drilling	US drilling	US drilling
80:00					US drilling	US drilling	US drilling
81:00					US drilling	US drilling	US drilling
82:00					US drilling	US drilling	US drilling
83:00					US drilling	US drilling	US drilling
84:00					US drilling	US drilling	US drilling
85:00					US drilling	US drilling	US drilling
86:00					US drilling	US drilling	US drilling
87:00					US drilling	US drilling	US drilling
88:00					US drilling	US drilling	US drilling
89:00					US drilling	US drilling	US drilling
90:00					US drilling	US drilling	US drilling
91:00					US drilling	US drilling	US drilling
92:00					US drilling	US drilling	US drilling
93:00					US drilling	US drilling	US drilling
94:00					US drilling	US drilling	US drilling
95:00					US drilling	US drilling	US drilling
96:00					US drilling	US drilling	US drilling
97:00					US drilling	US drilling	US drilling
98:00					US drilling	US drilling	US drilling
99:00					US drilling	US drilling	US drilling
100:00					US drilling	US drilling	US drilling

Table 1. Timeline of RAICA-CP

1) 천부 빙하 시추(2024. 01. 11. ~ 2024. 01. 17., 7일)

- 시추 기기: 일본 Geotech사 천부빙하시추기 사용
- 현장에서 천부빙하코어의 무게, 길이, 두께 측정
- 드릴 모터의 전압과 전류, 사용한 커터와 피치 등 기록
- 시추시 특이 사항 기록

1-1) 연구 결과

- 본 천부 빙하시추 캠프에서는 한미 공동으로 두 지점에서 각 ~150 m 깊이의 천부빙하시료 확보 하였다. 두 지점간 거리는 약 1 km로 메인 캠프에서 각 500 m 떨어진 거리에 SW (South West) core site와 NE (North East) core site를 선정하여 캠프를 운영하였다(Figure. 4, 7). 1월 8일, 후보지에 도착하여 메인 캠프 및 개인 텐트 사이트 구축을 완료하였으나 10일까지의 기상악화(Max wind speed: ~60kt)로 인하여 시추는 1월 11일 밤부터 시작하였다. 시추는 1월 17일까지 총 7일간 진행되었으며, 두 지점에서 각 ~150 m의 천부빙하코어 시료를 획득하였다(Figure. 5, 6). SW 시추 사이트의 경우 빙하코어의 밀도자료를 이용하여 Herron-Langway 편 밀도 모델에 적용에 봤을 때 사이트의 연평균 기온은 약 -15.62°C , 연간 적설량은 $739 \text{ kg/m}^2/\text{yr}$ 로 확인되었으며 약 160년의 기록을 보존하고 있다고 추정된다.



Figure 5. KR Ice core drill

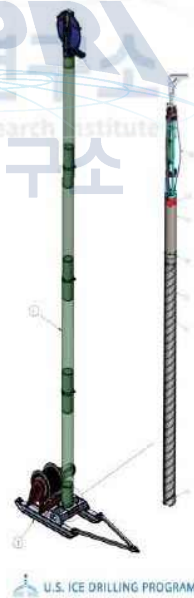


Figure 6. US Ice core drill



Figure 7. KR drilling site (SW)



Figure 8. KR ice core samples



Figure 9. US ice core samples.

Figure 10. US drilling site (NE)

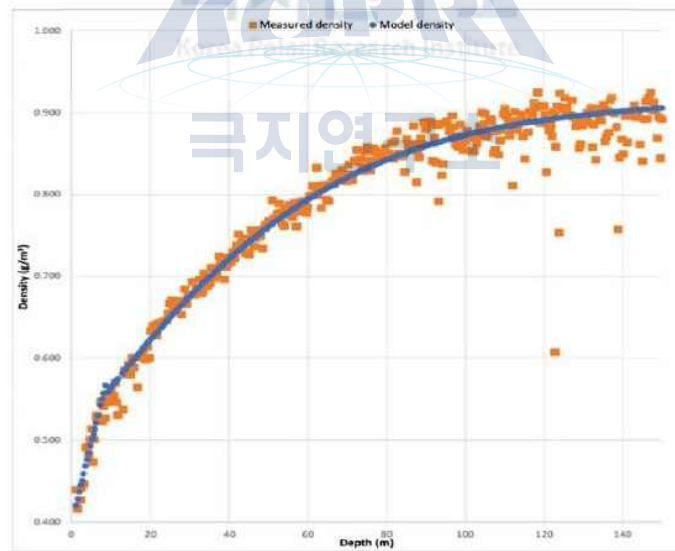


Figure 11. Variations of density of ice cores.

2) 주상 눈시료(2024. 01. 19.)

- 깊이 약 1 m, 각삽으로 샘플링 공간 확보
- 시료의 오염을 최소화하기 위해 Tyvek 및 비닐 장갑 등을 착용하고 샘플 채취
- 세척 완료된 스크레퍼를 이용하여 시료 채취 지점을 긁어낸 후 이온분석용 세척이 완료된 50 ml Cuvette 이용 약 3 cm 간격 샘플링



Figure 12. Snowpit sampling

3) 핸드오거(2024. 01. 19)

- 깊이 ~3 m, 핸드오거 장비를 이용하여 샘플링



Figure 13. Hand Auger drilling



Figure 14. Firn core sample

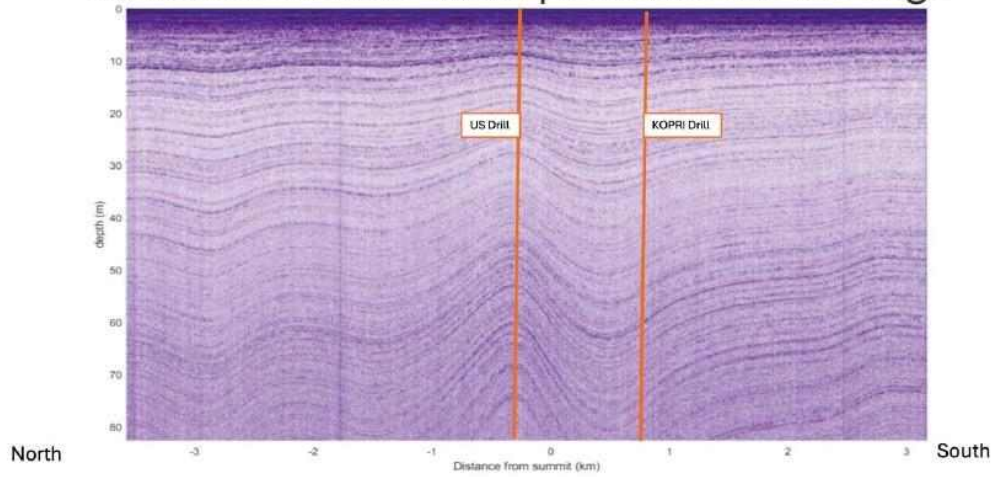
4) 레이더 탐사(2024. 01. 12. ~ 2024. 01. 18., 7일)

- 스노우모빌을 이용하여 약 시속 10 km/h의 속도로 ~280 km 거리를 탐사
- Shallow radar를 통해 확인된 아치는 summit에서부터 몇백미터 떨어진 곳에 위치한 것으로 확인됨
- Summit에서부터 flat bed까지 얼음의 두께는 약 650 m 로 확인됨
- 예상했던 대로 두 개의 Raymond arch가 확인됨.



area

Canisteo: Shallow-radar profile across the ridge



Deep-radar profile across the ridge

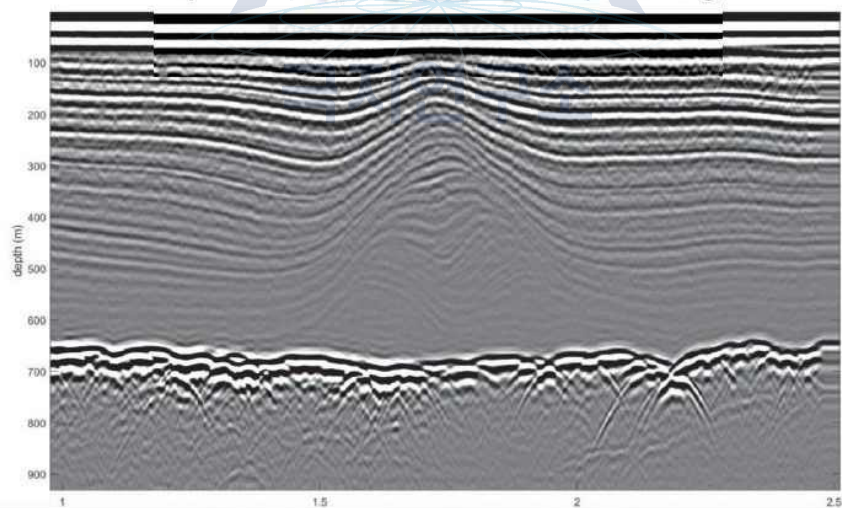


Figure 18. Deep radar profile of study area

5) 해수안정동위원소비 연속측정(2023. 12. 26 ~ 2024. 02. 14., 51일)

- 해수 동위원소비 측정을 위하여 해수 실험실에 설치된 수도에서 해수를 공급받아 연속 측정을 수행하였다.
- 스웨이츠 빙하 지역과 닛슨 빙하 지역에서 수행된 CTD 측정 중에 해수 시료를 깊이별로 얻었다.

○ 조사도구

- 천부빙하시추기, 발전기, 장비보관용 텐트, 공구 및 전기드릴, 각삽, 시료보관 비닐, 시료보관 박스
- 50 ml Cuvette (pre-cleaned), 스크래퍼(Scraper, pre-cleaned), 타이벡(Tyvek), 비닐장갑, 핸드오거
- 스키두(Ski doo), 장비 이동용 썰매, 탐사용 레이더

7. 연구시설·장비 설치 내용 -

장비 정보	장비명 (모델명)	해수 안정 동위원소비 연속 측정 장치	운송 방법	해상
	장비 용도	해수 안정동위원소비 분석	장비 담당자	담당자 김송이 (책임자 한영철)
	장비 사양	• 50*70*70 cm • 24시간 전력 가동 * 장비 크기, 소요 전력, 기타 특이사항 등		
설치 정보	설치 주관	극지연구소 빙하지각연구본부	설치 담당자	담당자 김송이 (책임자 한영철)
	설치 장소	아래온 해수 실험실	설치 기간	23.12.26. (설치작업 기간)
	설치장소 확보내용			
	시설물 개조내용			
	설치 방법/내용			
	설치사진 (설치완료 장비사진)			

운영 내용	운영 기간	23.12.26 - 24.02.14	운영 담당자	빙하지각연구본부 / 김송이
	장비 운영예산			
	운영관련 참고 필요사항			

8. 주요 성과내용

- 고립된 남극 지역에서의 현장 캠프 경험 축적
 - 기지의 기원을 받지 못하는 고립된 남극 지역에서의 현장 캠프 운영에 대한 경험을 축적할 수 있는 기회 었음
- 기후변화가 민감한 지역의 빙하코어 시료 및 빙하 하부 레이더 구조 탐사자료 확보
- 2023년 12월 28일부터 2024년 2월 15일까지 항해 기간 동안 연속 측정 방법을 이용해 해수 안정 동위원소를 측정함. 15시간의 해수 시료 분석을 하고 2개의 표준 물질을 20분씩 측정을 수행함. 정확한 동위원소 값은 정확한 표준 물질의 동위원소 조성을 가지고 계산할 수 있기 때문에 이에 대한 추가적인 분석은 대한민국의 극지연구소에서 이뤄질 예정임. 하지만 예상되는 표준물질의 동위원소 값을 바탕으로 주요 지역의 동위원소 조성을 그림 3에 나타냄. 해수 동위원소 조성을 활용한 연안과 외해의 용빙수에 대한 영향은 추후 관련 해석이 필요할 것으로 예상됨.
- 해수 동위원소는 T-S 다이어그램으로 통해 수괴의 특징을 분리하는 방법의 추가적인 매개변수로서 사용될 수 있음. 따라서 특정 CTD 정점에서 깊이 별 채수를 하였음. 외해, 연안 지역 별로 용빙수의 영향이 달라지는 곳으로 동위원소 영향이 달라질 것으로 예상되어 채수하였음. 미생물 군집 조사를 위해 필터링하고 남은 물을 얻는 형태로 채수하였으며, 시료는 약 50ml 얻었음. 채수 정점은 19개로 Pine Island Bay에서 14개의 채수 샘플링 Dotson Iceshelf에서 5개의 채수 샘플링을 수행했음.



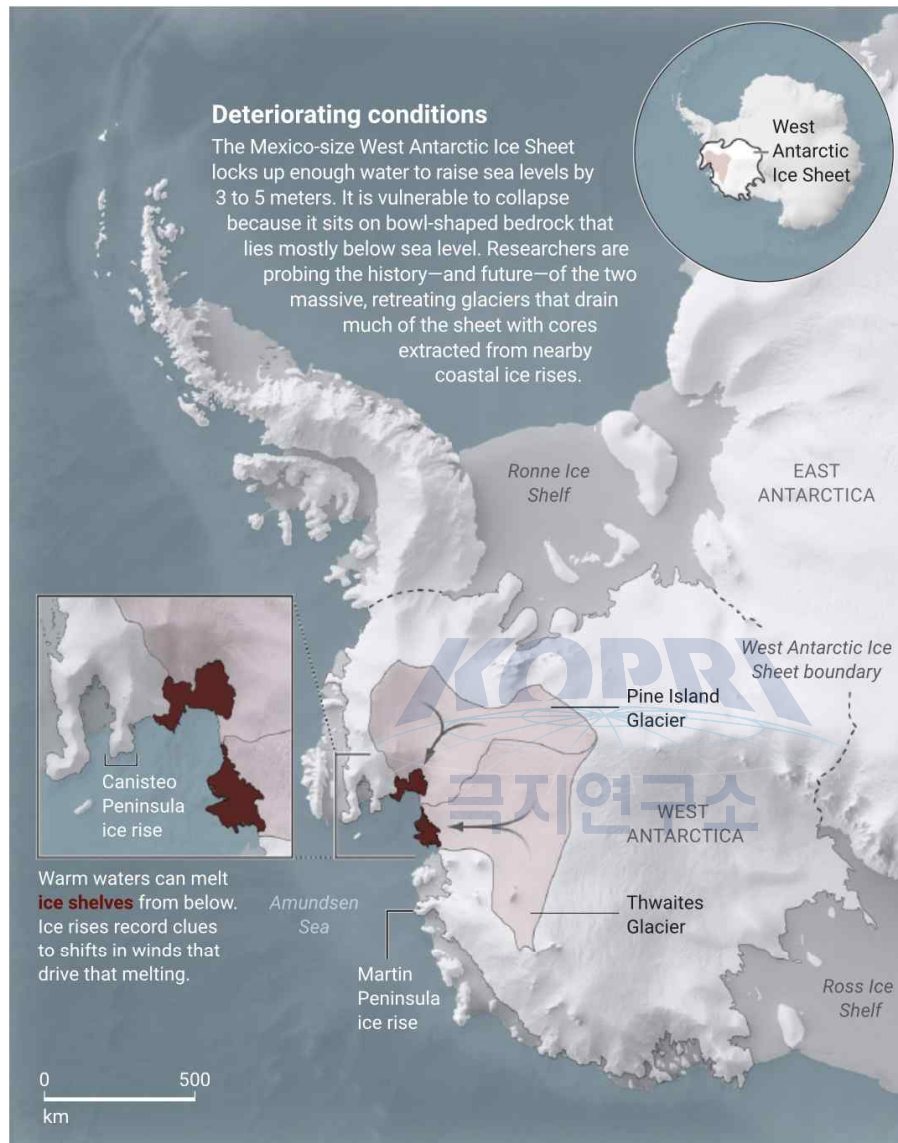
DRILLING ON THE EDGE

To understand the glaciers holding back meters of sea level rise, climate scientists swoop in to extract ice from Antarctica's remote west coast

18 APR 2024 • 10:00 AM ET • BY [CHRISTIAN ELLIOTT](#)



An AS-350 helicopter lands on the deck of South Korea's *RV Araon*, delivering precious ice cores from Antarctica's Canisteo Peninsula. **PETER NEFF**



(GRAPHIC) M. HERSHER/SCIENCE; (DATA) J. MOUGINOT *ET AL.*, MEASURES ANTARCTIC BOUNDARIES FOR IPY 2007-2009, V. 2 (2017) NASA NATIONAL SNOW AND ICE DATA CENTER DISTRIBUTED ACTIVE ARCHIVE CENTER; I. HOWAT *ET AL.*, REFERENCE ELEVATION MODEL OF ANTARCTICA-MOSAICS, V.2, HARVARD DATAVERSE (2022); GEBCO COMPILATION GROUP 2023 GRID/OPENTOPOGRAPHY



Yeongcheol Han, Jangil Moon, and Chaewon Chang (left to right, first image) wait out a blizzard in a partially collapsed kitchen tent with Peter Neff (second image).

PETER NEFF

나. Amundsen 해양빙하코어 기초자료 분석

(1) Moore dome 편 코어의 기초자료 분석

2015/16 남극 하계 Amundsen 해안 Bear Peninsula 지역에 위치한 Moore Dome(S 73° 17.7633', E 111° 29.625', 626 m a.s.l)에서 확보한 편 코어는 서남극 기후 변동성의 시공간적 패턴을 정밀하게 복원하기 위한 Ross-Amundsen Ice Core Array(RAICA) 프로젝트의 파일럿 연구(Pilot Study)로서 수행되었다. 확보된 약 10m 길이의 편 코어를 대상으로 시료의 전처리 공정을 완료하였다. 코어 로그북 작성과 외부 오염제거를 완료하였고, 약 5cm의 해상도로 절삭하여 물안정동위원소 조성비를 분석하였다. 기존 동남극 빙하코어의 빙하코어 시료와는 다르게 $\delta^{18}O$ 값이 약 -16‰로 높은 값을 보였고, 이는 내륙보다 강수량이 많고 수증기 증착 과정의 영향을 덜 받으며 수분 이동 경로가 짧기 때문으로 사료된다. 이로 인해 물안정동위원소비만으로 계절적 변동을 확인하기 어려움이 있어 적설량 복원을 위해 계절성을 지닌 주요 이온 성분들의 분석을 통해 추정해야 할 것으로 보인다.

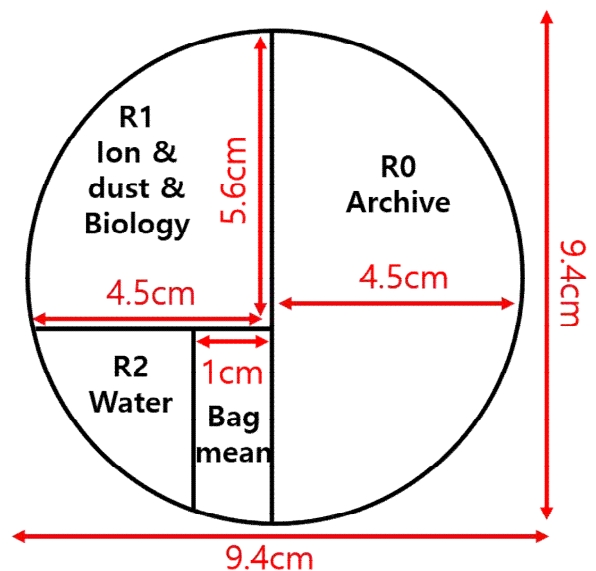


그림 3.2.18 Moore dome 편 코어 절삭 계획

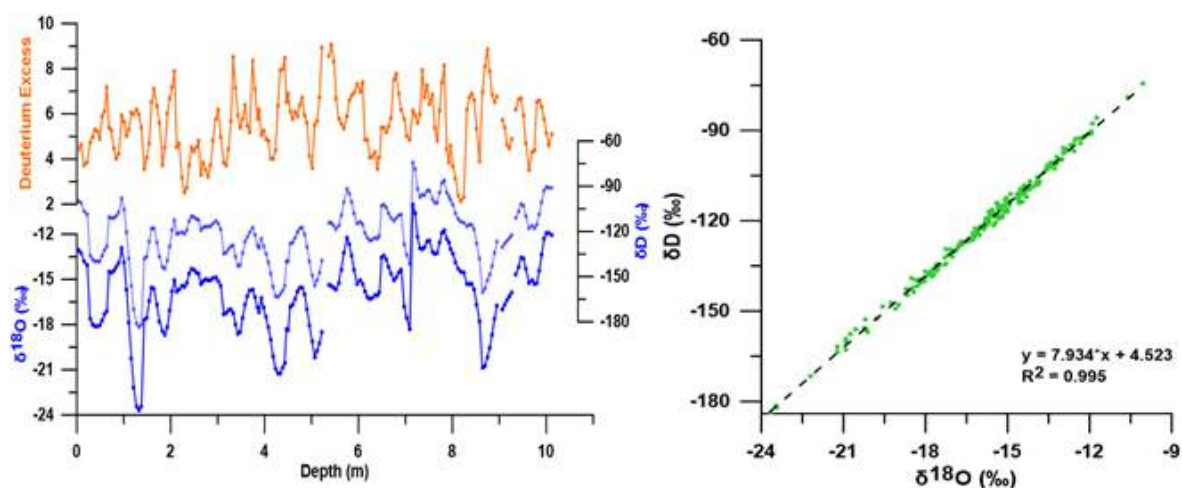


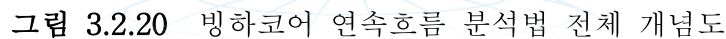
그림 3.2.19 Moore dome 편 코어의 물안정동위원소비 측정 결과

decontamination log		Bag Whirl-Pak No.	Length (cm)	Weight (g)
Run	Bag			
1	1	#1_1	10.5	20.5
1	1	#1_2	10	26.4
2	1	#2_1	7.5	44.8
2	1	#2_2	9.5	55.3
2	1	#2_3	9	55.1
2	1	#2_4	10.5	65.7
3	1	#3_1_1	8	46.5
3	1	#3_1_2	7.5	38
3	1	#3_1_3	9.2	50.9
3	2	#3_2_1	8.5	50.7
3	2	#3_2_2	11	60.4
3	2	#3_2_3	6.5	43.3
3	2	#3_2_4	7	44.5
3	2	#3_2_5	10	52.3
4	1	#4_1_1	6.8	28.4
4	1	#4_1_2	9.5	42
4	1	#4_1_3	10	50.6
4	1	#4_1_4	10	37
5	1	#5_1	9	73.4
5	1	#5_2	8.5	78.1
5	1	#5_3	9.5	65.7
6	1	#6_1	7	31.3
6	1	#6_2	11	48.7
6	1	#6_3	9.8	55.3
6	1	#6_4	9.8	49.8
6	1	#6_5	10	48.7
7	1	#7_1_1	9	81.3
7	1	#7_1_2	10	89.7
7	1	#7_1_3	8.2	70.7
7	1	#7_1_4	8	61.5
7	1	#7_1_5	9	75.6
7	2	#7_2_1	7.5	56.8
7	2	#7_2_2	10	69.8
8	1	#8_1_1	9.2	69.6
8	1	#8_1_2	9	78.8
8	1	#8_1_3	8.5	69.2
8	1	#8_1_4	10.5	81.8
8	2	#8_2_1	6.5	47
8	2	#8_2_2	9.5	62.8
9	1	#9_1	12	75.6
9	1	#9_2	9	63.2
9	1	#9_3	9.5	68.5
9	1	#9_4	9.5	68.6
9	1	#9_5	12.8	79.5
10	1	#10_1_1	5.5	21.4
10	2	#10_2_1	8.7	66
10	2	#10_2_2	10.9	82.8
10	2	#10_2_3	10.3	71.7
10	2	#10_2_4	10.5	68.3
10	2	#10_2_5	11.5	72.7
10	3	#10_3_1	9	75.1
10	3	#10_3_2	8.5	60.5
10	3	#10_3_3	11	83.3
11	1	#11_1_1	9.8	77.7

11	1	#11_1_2	10	83.6
11	1	#11_1_3	8.5	68.1
11	1	#11_1_4	9.8	73
11	2	#11_2_1	7.5	56.5
11	2	#11_2_2	8.6	60.8
11	2	#11_2_3	12	85.6
12	1	#12_1	9.5	61.8
12	1	#12_2	7.5	74.2
12	1	#12_3	9	69
12	1	#12_4	5	42.4
12	1	#12_5	7.5	56.9
13	1	#13_1	10.5	98.5
13	1	#13_2	11.5	105.9
13	1	#13_3	9.5	83.7
13	1	#13_4	7	55.2
13	1	#13_5	9.5	68.6
14	1	#14_1_1	7.7	44.1
14	1	#14_1_2	9.6	60.8
14	2	#14_2_1	9.6	73.7
14	2	#14_2_2	9.9	46.3
14	2	#14_2_3	10.6	41.3
14	2	#14_2_4	12.1	57.6
14	3	#14_3_1	10.8	88.3
14	3	#14_3_2	12.5	71.1
14	3	#14_3_3	14	83.2
15	1	#15_1	9	33.4
15	1	#15_2	12.4	76.7
15	1	#15_3	11.2	68.3
16	1	#16_1_1	9.5	63.2
16	1	#16_1_2	10	71.7
16	1	#16_1_3	11.5	74.8
16	2	#16_2_1	12	92.8
16	2	#16_2_2	12.5	75.1
16	2	#16_2_3	12.5	71.3
17	1	#17_1_1	11	73.7
17	1	#17_1_2	8.5	64.9
17	1	#17_1_3	12	72.7
17	2	#17_2_1	10.5	72.2
17	2	#17_2_2	9	56.6
17	2	#17_2_3	12	66.2
18	1	#18_1	10.6	50.5
18	1	#18_2	10	85.3
18	1	#18_3	10	65.7
18	1	#18_4	8.5	59.8
18	1	#18_5	8.5	59.4

표 3.2.4 Moore dome 편 코어 외부 오염제거 로그북

서남극 아문젠해 Canisteo Peninsula Ice Rise에서 확보한 150m의 천부빙하코어 중 상부 60m 구간에 대해 심부빙하 분석법 개발의 일환으로 개발된 연속흐름분석법(Continuous Flow Analysis, CFA)을 적용하여 물안정동위원소비를 복원하였다.



- 177 -

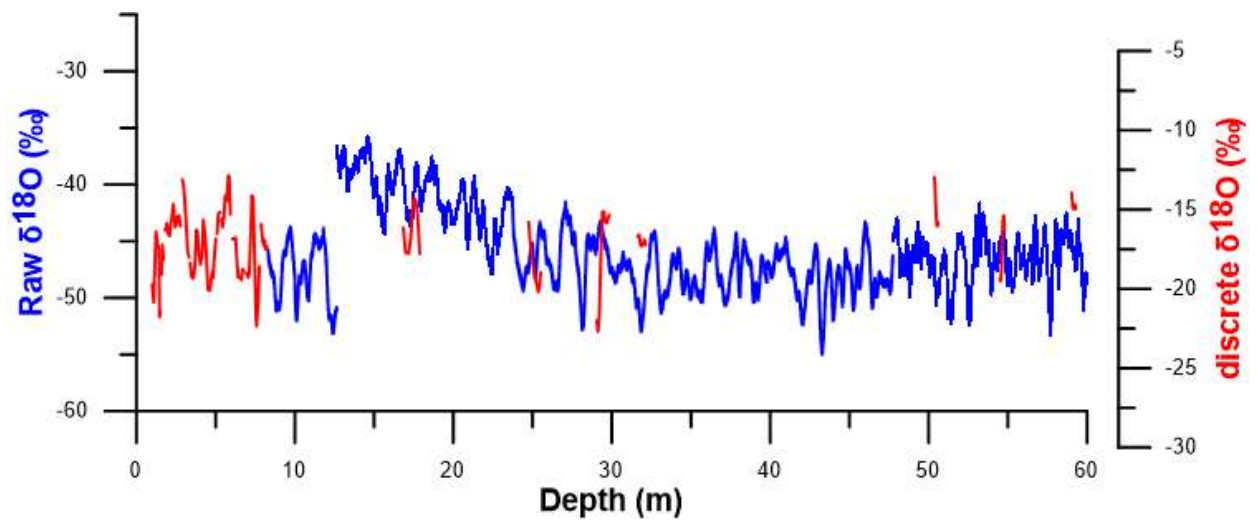


그림 3.2.21 연속흐름분석법을 적용하여 분석한 60m 물안정동위원소비 측정 결과



다. 빙하코어 NH_4^+ , Ca^{2+} , H_2O_2 , TOC 연속흐름 분석법(Continuous Flow Analysis, CFA) 측정

본 연구에서는 서남극 Amundsen Sea, Canisteo Peninsula Ice Rise에서 시추한 천부빙하코어를 대상으로 CFA 시스템을 이용하여 NH_4^+ , Ca^{2+} , H_2O_2 , TOC 성분들의 과거 환경 기록을 고해상도로 복원하였다. 이를 위해 빙하코어 용융시스템에 연결한 CFA 시스템의 성능을 최적화하고 빙하코어 용융액을 최대한 효율적으로 분석하기 위해 최첨단 분석 장비(CRDS, FlowCAM)를 추가로 도입하였다. 그리고 다양한 성분에 대한 병렬 분석 체계를 구축함으로써 데이터 산출에 소요되는 시간을 최소화하였다. 빙하코어 용융액의 일부는 추후 CRDS와 ICS를 이용하여 불안정 동위원소와 주요 이온성분들을 분석하고자 시료 자동포집기를 이용하여 포집하여 냉동보관 하였다. CFA 시스템에 연결된 빙하코어 용융시스템은 ~2cm/min의 용융 속도로 1시간 이내에 ~100cm 길이의 빙하코어를 처리할 수 있도록 설계되었다.

(1) 총유기탄소(TOC), 과산화수소(H_2O_2) 분석 감도 최적화

빙하코어 용융시스템에서 검출기 주입부까지의 유로를 재설계하고 H_2O_2 반응시약의 유량을 조절하여 농도 변화를 보다 세밀하게 포착할 수 있는 고해상도 피크 분해능을 확보하였다. 특히 TOC 분석의 정확도를 저해하는 고질적인 문제인 시스템 내 기포 유입과 baseline 불안정성을 해결하기 위해 bubble을 제거하는 공정을 강화하였다. 여기에 데이터 처리 프로그램을 지속적으로 개발 및 개선하여 결합함으로써, 장시간 지속되는 연속 분석 공정에서도 안정적으로 데이터를 확보할 수 있는 시스템을 구축하였다.

(2) 성분별(NH_4^+ , Ca^{2+} , H_2O_2) 주요 분석 조건 및 검량선(calibration curve)

Ca^{2+} , NH_4^+ , H_2O_2 연속흐름 분석법에 적용된 반응시약 용액의 조제 방법은 아래와 같다. 모든 반응시약 용액은 분석의 정밀도를 유지하기 위해 제조 후 냉장 보관하였으며, 시약의 활성등을 고려하여 제조일로부터 7일 이내의 용액만을 실험에 사용하였다.

표 3.2.5 NH_4^+ , Ca^{2+} , H_2O_2 분석용 반응시약 용액의 조제 방법

분석 항목	구분 (단계별 용액)	시약	용매 및 최종 부피	비고
NH_4^+	1. OPA (13 mM)	OPA 0.8719 g	MeOH 125 mL + DI 375 mL	
	2. Buffer (0.1 M)	Na_2HPO_4 14.196 g	DI water 약 1000 g	2M NaOH로 pH 10.78 적정
	3. Sulfite	Na_2SO_3 0.252 g	Phosphate buffer 500 mL	
	4. 반응시약	OPA 500 ml + Sulfite 500 ml	최종 1000 mL	
Ca^{2+}	1. PIPES (12.5 mM)	PIPES 1.8898 g	DI water 500 mL	49%~51% NaOH로 pH 6.5~6.7 적정
	2. Quin-2 Stock(0.0002 M)	Quin-2 0.01388 g	PIPES 용액 100 mL	
	3. 반응시약	Quin-2 Stock 10배 희석 용액	PIPES 용액 90 mL로 희석	
H_2O_2	1. Buffer (0.1 M)	H_3BO_3 6.183 g + KCl 7.4551 g	DI water 약 980 g	5mM NaOH로 pH 6 적정
	2. 4-ethylphenol	4-ethylphenol 0.6108 g	Borate buffer 1000 ml	
	3. 반응시약	Peroxidase 0.005 g	4-ethylphenol 용액 1000 ml	

각 성분의 정량을 위해 성분별로 실제 빙하코어의 농도를 고려하여 NH_4^+ 는 1, 12.5, 25 ppb, Ca^{2+} 는 3.125, 12.5, 50 ppb 그리고 H_2O_2 는 10, 40, 200 ppb 농도 범위를 대상으로 검량선($R^2 > \sim 0.99$)을 계산하였다. TOC의 경우 우선 분석기기 자체의 정량 산출 결과를 활용하였으며, 향후 표준물질 검량선과의 교차 검증을 통해 정량적 신뢰도를 추가로 확보할 예정이다.

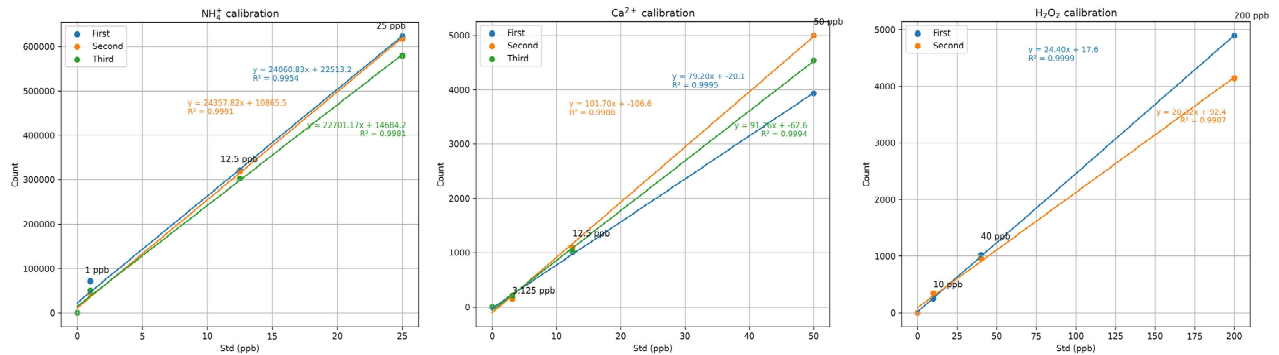


그림 3.2.22 성분별(NH_4^+ , Ca^{2+} , H_2O_2) 검량선

(2) 입자형상분석기(FlowCAM) CFA 시스템 도입

기존의 화학적 성분만 분석했던 CFA 시스템에 FlowCAM을 도입하여 미세 입자의 물리적 정보를 실시간으로 확보할 수 있었다. FlowCAM을 분석 라인에 직접 연결함으로써 빙하 용해수 내 미세 입자의 크기와 개수 농도는 물론, 개별 입자의 형상 이미지까지 실시간으로 획득하는 자동화 분석기술을 확보하였다. 이러한 실시간 측정 방식은 시료 채취 및 전처리 과정에서 발생할 수 있는 외부 오염이나 입자 변형의 가능성을 원천적으로 차단하여, 향후 먼지 및 불용성 유기 입자의 기원을 확인할 수 있을 것이라 기대된다.

라. 서남극 Canisteo Peninsula 해안빙하코어의 고해상도 이온성분(Ca^{2+} , NH_4^+ , H_2O_2 , TOC) 변동 특성

본 연구에서는 Canisteo Peninsula 해안빙하코어의 ≤ 60 m 구간에서 관측된 Ca^{2+} , NH_4^+ , H_2O_2 농도 변동 특성에 대해 정리하였다. 조사 결과 성분별로 생기기작에 따른 계절별 농도 변동 특징이 뚜렷하였고, 서남극 해안 지역이 강한 대기 수송 사건과 해빙 - 해양 상호작용에 의해 지배되는 환경임을 보여주는 것으로 나타났다. 특히 평균 대비 극대값의 높은 비율은 이 지역이 배경 기후 신호뿐 아니라 단기적 사건 신호까지 효과적으로 기록하고 있음을 시사한다. 이러한 특성은 향후 해빙 면적 변화, 남반구 대기 진동(SAM), 아문젠해 저기압(ASL) 강도 변동등 관련 환경 변수들과의 연계 해석을 통해 서남극 해안 지역의 기후 변동성을 복원하는 데 중요한 과학적 근거를 제공할 것으로 기대된다.

(1) 칼슘이온(Ca^{2+}) 농도 변동 특성

Ca^{2+} 성분은 동계시즌과 하계시즌에 규칙적으로 농도 증가, 감소 변동 특성이 나타났다. 농도는 $\sim 0.3 - 50.0$ ppb 범위로 나타났으며, 평균 농도는 12.2 ppb로 산출되었다. 하계시즌

은 자료 대부분은 ~10 ppb 보다 낮은 농도 구간에 분포하였으나, 동계시즌에는 ~10-20 ppb의 농도 범위로 조사되었다. 특정 깊이 구간(~9, 12, 28, 34, 45m)에서는 20 ppb를 초과하는 고농도 피크가 나타났고 특히 ~28, 45m 부근에서 최대 40 ppb의 피크가 관측되었다.

남극 해안 지역에서 Ca^{2+} 는 해염 기원 성분과 비해염 광물먼지(nssCa^{2+}) 성분이 혼합된 신호를 나타내는 대표적 지표이다. 본 시료에서 관측된 평균 12.2 ppb 수준의 농도는 전형적인 동남극 내륙 빙하코어에 비해 현저히 높은 값으로, 해안 인접 지역이라는 지리적 특성, 서남극 해안 암반노출 지역과 해빙 변동에 따른 해염 에어로졸 공급 증가의 영향을 반영하는 것으로 판단된다. 특히, 일부 깊이 구간에서 관측된 급격한 농도 증가는 단기적 대기 수송 사건 또는 해염 공급 급증과 같은 이벤트를 반영하는 것으로 해석된다. 빙하코어 시추지 인근 Amundsen Sea 지역은 Amundsen Sea Low(ASL)의 영향을 강하게 받는 지역으로, 저기압의 강화 및 해빙 면적 감소는 해염 및 광물먼지 수송 조건을 크게 변화시킬 수 있다.

(2) 암모늄이온(NH_4^+) 농도 변동 특성

NH_4^+ 성분의 농도 변동성은 하계시즌과 동계시즌의 농도의 증가, 감소 경향이 뚜렷이 나타났다. 농도는 ~0.02 - 38.119 8.00 ppb 범위로 나타났으며, 평균 농도는 1.9 ppb로 계산되었다. 하계시즌에는 전체 자료의 상당 부분이 ~1-3 ppb 범위에 분포하였으나, 동계시즌에는 ~1 ppb 근처에 분포하는 것으로 나타났다. ~11, 27, 29, 32, 35, 37m에서는 3 ppb를 초과하는 피크가 나타났고 ~27, 33m 부근에서 ~6-7 ppb의 피크가 관측되었다.

남극에서 NH_4^+ 는 해양 생물활동, 중위도 산불 기원 에어로졸의 장거리 수송, 대기 질소 순환 과정 등과 연관되는 성분으로 알려져 있다. 본 연구 지역의 NH_4^+ 농도 변동성은 해안 지역에서의 해양 생산성 변동 특징을 보여주고 있다. ~32-37m 구간의 경우 하계시즌의 농도뿐만 아니라 동계시즌에도 ~1 ppb 이상으로 다른 깊이 구간에 비해 농도가 증가한 것으로 나타났다. 따라서 다른 깊이 구간에 비해 하계시즌 해양 생물활동의 급격한 변화를 예상할 수 있으며 동계시즌에도 영향요인(예, 산불기원 에어로졸의 수송)의 작용이 있는 것으로 판단된다.

(3) 과산화수소(H_2O_2) 농도 변동 특성

H_2O_2 의 농도 변동성은 하계시즌과 동계시즌의 농도의 증가, 감소 경향이 뚜렷이 나타났다. H_2O_2 의 농도의 변동 특성은 대기 O_3 과 빛(UV)의 세기에 민감하게 영향을 받기 때문에 동계시즌에 비해 하계시즌에 명확히 농도가 증가하는 경향이 있는데, 측정결과는 이러한 특징을 잘 보여주고 있다. 농도 범위는 ~25 - 200 ppb로 나타났으며 하계시즌에 ~100-200 ppb, 동계시즌에 대부분 ~50 ppb 이하로 조사되었다. 하계시즌에 해당하는 깊이구간 가운데 ~12, 30-35, 45-47m 지점은 다른 하계시즌에 비해 농도가 낮은 것으로 판단된다. 이와 같은 농도 변동 특징을 이해하기 위해서는 H_2O_2 농도 변동성에 영향을 미치는 환경 변수들(해빙 면적, 구름의 양, 적설량 등)의 변동 특징을 고려한 해석이 요구된다.

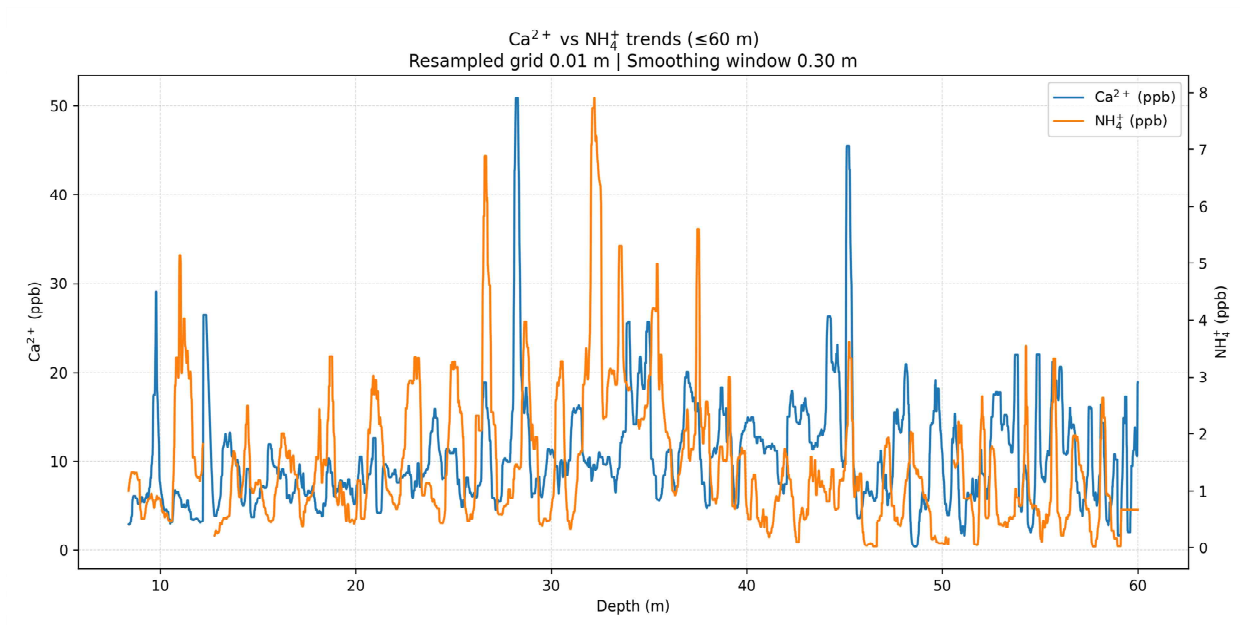


그림 3.2.23 연속흐름분석법으로 측정된 Ca^{2+} 과 NH_4^+ 의 농도

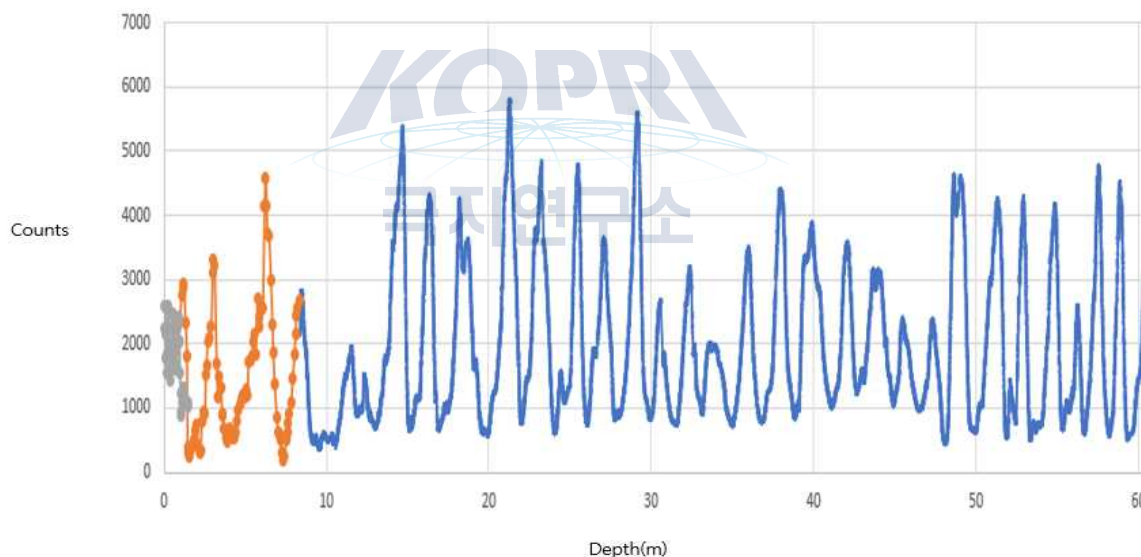


그림 3.2.24 연속흐름분석법으로 측정된 H_2O_2 측정결과

(4) 서남극 Canisteo Peninsula 해안빙하코어의 총유기탄소(TOC) 농도 변동 특성

TOC 자료를 분석한 결과 농도가 간헐적으로 급격히 떨어지는 구간이 반복적으로 관찰되었다. 이런 구간들은 CFA 분석 과정에서 버블 유입, 시료 주입 불안정등에 의한 발생했을 가능성이 높다. 따라서 전체적인 데이터를 왜곡하지 않도록, 깊이 방향으로 약 1 m 규모의 롤링 중앙값(rolling median)을 기준으로 median absolute deviation(MAD)을 이용한 기준을 적용하여 비정상적으로 낮은 값들을 선별하였다. 해당 값들은 결측으로 처리한 후 선형 보간(interpolation)으로 연결하였으며, 이후 약 0.8 m 규모의 롤링 중앙값과 1.5 m 규모의 롤

링 평균을 순차적으로 적용하는 2단계 스무딩을 통해 장기적인 추세가 명확히 드러나도록 하였다.

이와 같은 처리 후 TOC의 전체적인 변화를 살펴보면, 깊이 ~60 m 이하 구간에서 TOC는 얕은 구간에서 상대적으로 높은 값을 보이다가 깊이가 증가할수록 점진적으로 감소하는 경향이 나타난다. 특히 ~8 - 20 m 구간에서는 대체로 200 - 300 ppb 수준의 비교적 높은 농도가 분포하는 반면, ~40 m 이후에는 ~50 - 100 ppb 범위로 낮아지는 양상이 확인된다. 약 ~39 - 41 m 부근에서는 배경 수준이 비교적 급격히 낮아지는 구간이 나타나는 데, 이는 실제 환경 조건 변화의 가능성보다는 RUN #40-1 (약 40 m) 부터 수정한 기기 분석 조건으로 인한 변화로 판단되며 차후 추가 검증이 필요하다.

40 - 60 m 구간의 TOC는 전반적으로 ~50 - 70 ppbC 수준의 배경 농도를 유지하면서, 일부 깊이에서만 사건성으로 값이 크게 튀는 특징을 보인다. 특히 ~44 - 46 m 부근에서는 TOC가 일시적으로 상승하는 구간이 나타나며, 그 주변에는 높은 spike도 관측된다. 이 현상은 (1) 실제로 유기탄소 유입이 일시적으로 강화된 사건(해양 기원 유기물 공급, 폭풍/수송 사건 등)일 수도 있고, (2) CFA 운용 중 혼입·주입 상태 변화가 완전히 배제되지 않으므로 다른 프록시(Ca^{2+} , NH_4^+ , H_2O_2) 및 운영 로그와 함께 차후 확인할 필요가 있다. ~47 m 이후부터 ~60 m까지는 이상신호가 거의 없고 정상적인 관측의 결과로 판단된다. 이 구간의 TOC 농도 변동 추세는 거의 수평에 가깝고, 깊이가 증가한다고 해서 TOC가 지속적으로 크게 낮아진다고 말하기는 어렵다. 그리고 깊이에 따른 농도 변동 특성은 Ca^{2+} , NH_4^+ , H_2O_2 에 비해 계절변동성이 뚜렷하지 않은 것으로 나타났다.

본 연구의 TOC 자료는 ~40 m 보다 상부 깊이 구간의 경우 여러 가지 오차요인들이 영향을 미친 것으로 판단되는데 당시 활용한 CFA TOC 측정 시스템의 성능평가가 필요해 보인다. 그렇지만 TOC 측정 조건을 달리하여 획득한 ~47-60m 깊이 구간의 측정결과는 실제로 과거시기 환경요인들의 변동 특성을 반영하는 빙하코어 프록시 가능성이 있다. 따라서 향후 CFA TOC 측정법에 대한 전반적인 평가를 통한 개선작업을 수행해야 할 것으로 판단된다.

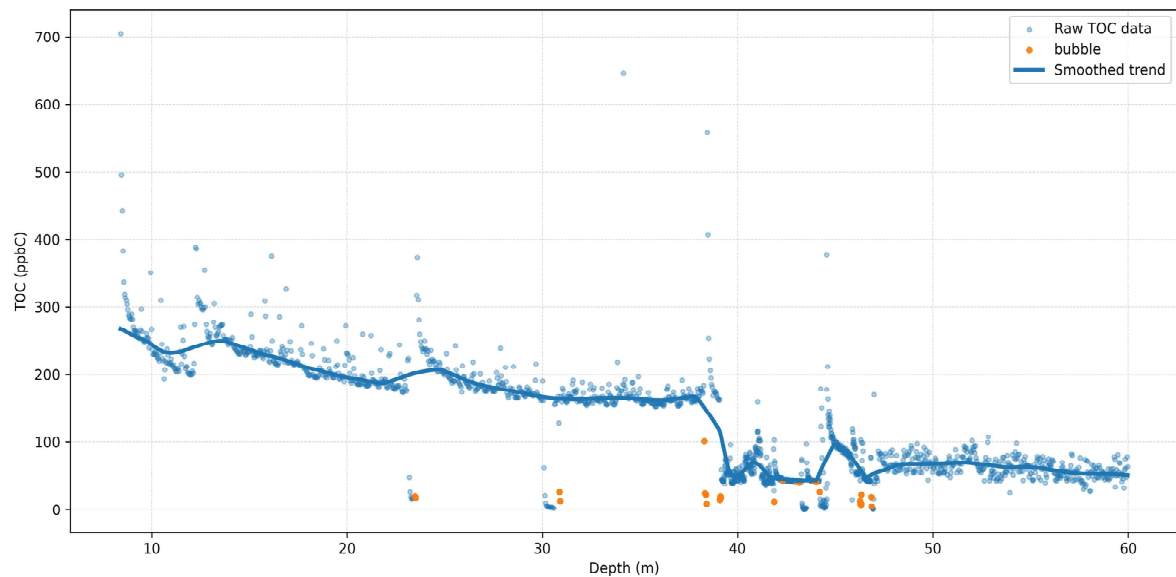


그림 3.2.25 연속흐름분석법으로 측정한 총유기탄소(TOC) 농도 (~7-60 m)

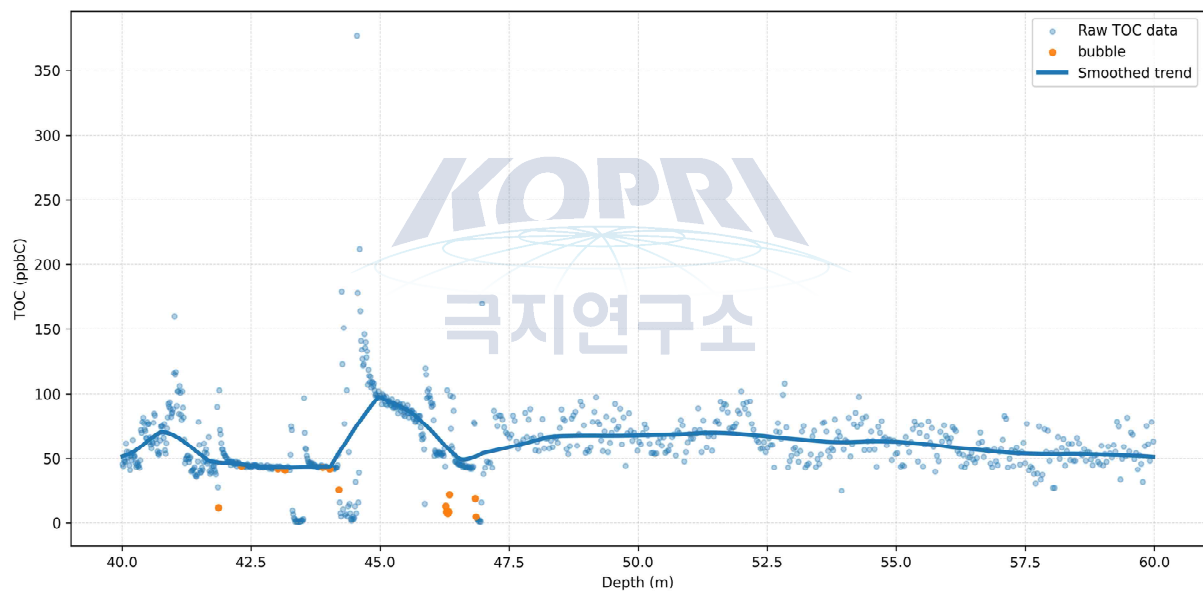


그림 3.2.26 연속흐름분석법으로 측정한 총유기탄소(TOC) 농도 (40-60 m)

5. Amundsen 해안빙하코어 광물성먼지 농도 분석

가. Moore dome 시료 (0~10)m FlowCAM 분석

(1) 아문젠해 Moore Dome 편코어의 광물성먼지 농도 분석

Moore Dome 편코어시료 10m 구간의 총 99개의 시료를 분석을 수행하였다. 시료분석은 Vostok 시료분석과 같은 조건으로 진행되었다. 분석 결과 시료의 검출된 입자수(Count)는 270 - 10889개(평균 2347 ± 1727 , 중앙값 1667) 범위였고, 입자 개수농도는 $5038.28 - 203262.55 \text{ particles mL}^{-1}$ (평균 43816.63 ± 32257.44 , 중앙값 31629.18)로 확인되었다. 입자 크기는 ABD 기준 평균 $1.49 \mu\text{m}$ ($1.23 - 2.00 \mu\text{m}$), ESD 기준 평균 $1.80 \mu\text{m}$ ($1.43 - 2.40 \mu\text{m}$)로 나타났다. 광물성 먼지의 질량농도는 $0.1892 - 10.7187 \text{ mg L}^{-1}$ 범위를 보였고 평균은 1.6401 mg L^{-1} 로 나타났다.

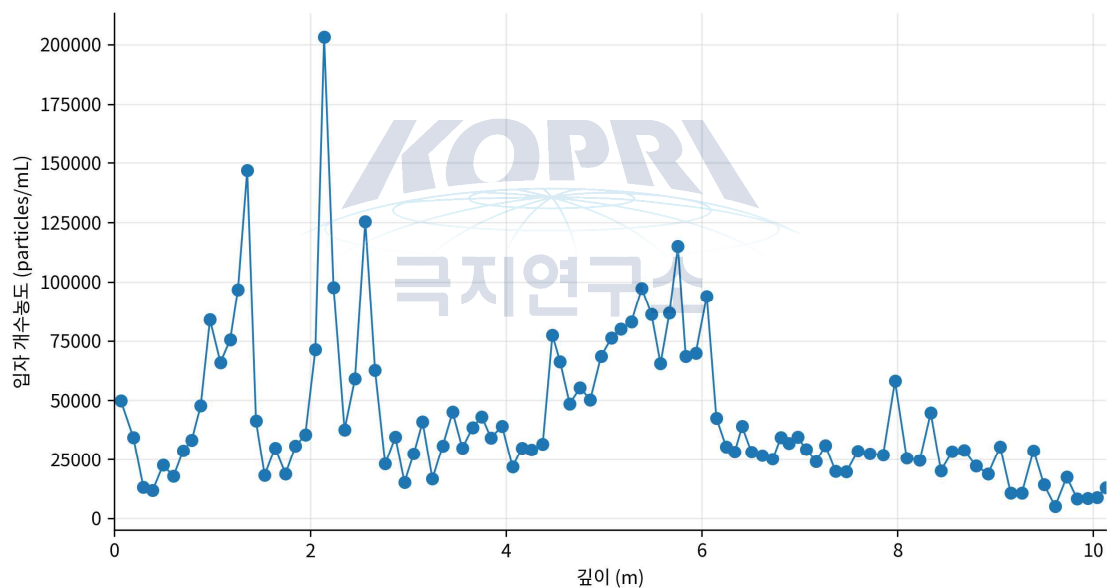


그림 3.2.27 Moore dome 입자개수농도(Particles/mL)



그림 3.2.28 Moore dome 입자 이미지

나. Amundsen 해안 Canisteo Peninsula 빙하 코어(60 m)의 CFA- FlowCAM 분석

Amundsen 해안 Canisteo Peninsula 빙하 코어(60 m) 구간의 시료를 분석을 수행하였다. 해당 구간은 Top(m) 기준 약 8.38 - 67.54 m에 해당한다. 해당 RUN 구간 수는 106개이며, 각 RUN 구간(Top - Bottom) 내 5초 (bin) 값을 평균하여 구간 평균 농도를 산출하였다. 분석 결과 시료의 평균 개수농도는 $300.3 - 4162.8 \text{ particles mL}^{-1}$ 범위를 보였고, 평균 $1024.6 (\pm 662.3) \text{ particles mL}^{-1}$, 중앙값 $810.2 \text{ particles mL}^{-1}$ 로 나타났다. 광물성 먼지의 질량농도는 $0.0174 - 0.6944 \text{ mg L}^{-1}$ 범위를 보였고 평균은 $0.1110 \pm 0.1154 \text{ mg L}^{-1}$ 로 나타났다.

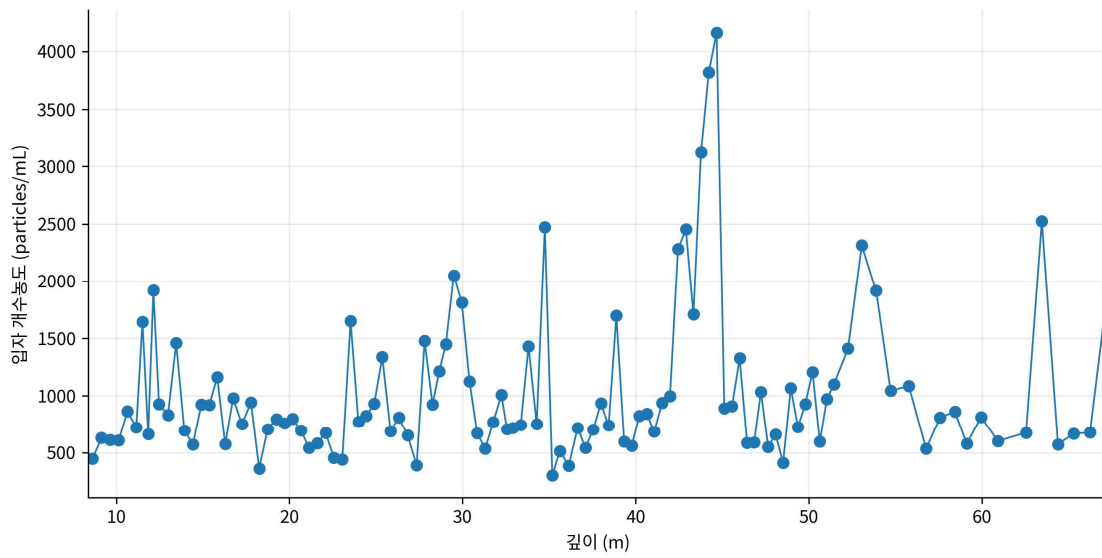


그림 3.2.29 Amundsen Canisteo Peninsula 입자개수농도(Particles/mL)



ㄷ}. Seasonal variability of isotopes and chemistry in a coastal firn core from the Amundsen Sea, West Antarctica

13 **Seasonal variability of isotopes and chemistry in a coastal firn core from**
14 **the Amundsen Sea, West Antarctica**

15 The West Antarctic Ice Sheet (WAIS) is undergoing significant ice loss, causing
16 global sea level to rise, which poses a critical threat to coastal communities worldwide
17 (Shepherd et al. 2018; Rignot et al. 2019). To establish a foundation for deeper ice-core
18 studies, we analysed stable isotopes, major ions, and hydrogen peroxide (H_2O_2) in a 10.11 m
19 shallow ice core retrieved from Moore Dome on Bear Peninsula, West Antarctica. Seasonal
20 peaks in H_2O_2 and methanesulfonic acid (MSA, CH_3SO_3^-), driven by solar radiation and
21 marine biological activity respectively, provided precise annual layer markers. Consequently,
22 we developed a robust timescale spanning austral spring/summer 2012 to austral
23 spring/summer 2016, revealing a mean annual accumulation rate of $1.25 \text{ m w.e. yr}^{-1}$. The δD –
24 $\delta^{18}\text{O}$ relationship exhibits a slope of 7.95, which closely aligns with the Global Meteoric
25 Water Line (GMWL, slope = 8; Dansgaard, 1964), indicating minimal isotopic fractionation
26 and well-preserved isotopic variability. Model-output comparisons with the Isotope-enabled
27 Global Spectral Model (IsoGSM) confirm the reliability of $\delta^{18}\text{O}$ records in capturing coastal
28 climate signals. Variations in marine-derived ions (Na^+ , Cl^- , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) and biogenic
29 sulfate (MSA, nss-SO_4^{2-}) underscore the strong influence of oceanic processes, particularly
30 during winter sea-spray episodes and spring/summer phytoplankton blooms. Our findings
31 highlight the potential of coastal ice rises like Moore Dome to preserve high-resolution
32 climate signals and emphasize the importance of combined observational and modelling
33 approaches to investigate WAIS instability over longer timescales.

34
35 **Keywords:** Antarctica, paleoclimate, ice cores, major ions, water stable isotopes

36

37 **Introduction**

38 The West Antarctic Ice Sheet (WAIS) is undergoing significant ice loss, causing
39 global sea level to rise, which poses a critical threat to coastal communities worldwide
40 (Shepherd et al. 2018; Rignot et al. 2019). If fully melted, the WAIS could raise global sea
41 levels by approximately 3.3–5 m (Vaughan 2008; Bamber et al. 2009), underscoring the
42 urgency of understanding its ongoing mass loss and projecting future sea-level change
43 (Oppenheimer 1998; Vaughan 2008; Bamber et al. 2009; Bamber et al. 2019; Edwards et al.
44 2019; Lowry et al. 2021). A significant portion of WAIS outflow drains through the
45 Amundsen Sea Embayment (~90°W–130°W), an area with some of the highest mass loss
46 rates in Antarctica (Shepherd et al. 2018). Vulnerable to both warm Circumpolar Deep-Water
47 intrusion and surface melting from atmospheric warming, this region has experienced rapid
48 retreat of glacier grounding lines and accelerated flow of major ice streams such as Thwaites
49 Glacier (Paolo et al. 2015; Konrad et al. 2018). These profound changes highlight the need
50 for robust, long-term climate and environmental records to assess decadal to centennial
51 variability.

52 Atmospheric circulation over the Amundsen Sea is strongly influenced by the
53 Amundsen Sea Low (ASL), a low-pressure system whose variability in strength and location
54 plays a central role in modulating snow accumulation and wind regimes (Fogt et al. 2012;
55 Kim et al. 2020). The ASL's behaviour is further governed by the Southern Annular Mode
56 (SAM), a dominant mode of Southern Hemisphere atmospheric variability. Positive SAM
57 phases intensify westerly winds, altering surface mass balance in coastal Antarctica (Turner
58 et al. 2017; Zwally et al. 2021). Capturing these dynamic interactions requires long-term,
59 high-resolution observational data, yet modern records (e.g., station and satellite
60 measurements) extend back only to the late 1950s (Steig and Neff 2018). Consequently, ice

61 cores are invaluable for filling these gaps, preserving information through stable isotopes
62 ($\delta^{18}\text{O}$, δD) and various chemical species (e.g., major ions) that reflect atmospheric and
63 environmental conditions at the time of deposition (Dansgaard 1964; Delmas 1992; Legrand
64 and Mayewski 1997; Kellerhals et al. 2010; Abram et al. 2013; Severi et al. 2014). In coastal
65 areas with higher accumulation rates, these signals are often well-resolved on annual or even
66 seasonal timescales (Abram et al. 2013; Sinclair et al. 2014).

67 Despite progress in understanding West Antarctic climate variability, the coastal
68 Amundsen Sea region remains underrepresented in ice core studies that capture the interplay
69 of oceanic and atmospheric processes. To help fill this gap, we present findings from a
70 10.11 m firn core retrieved at Moore Dome on Bear Peninsula, strategically located near the
71 northwest flank of Thwaites Glacier. This coastal ice rise offers high snow-accumulation
72 rates that could preserve pronounced seasonal signals, providing a valuable window into
73 short-term climate dynamics.

74 By examining hydrogen peroxide (H_2O_2), methanesulfonic acid (MSA, CH_3SO_3^-), and
75 non-sea-salt sulfate (nss- SO_4^{2-}) as potential annual-layer markers, we aim to establish a
76 reliable chronology. In addition, we evaluate the performance of the Isotope-enabled Global
77 Spectral Model (IsoGSM) by comparing its $\delta^{18}\text{O}$ output with the ice core record. This
78 comparison is intended to assess how well the model captures seasonal and interannual
79 isotopic variability in a coastal Antarctic setting and to explore its utility as a calibration tool
80 for future deep ice core reconstructions. Together, these approaches underscore the
81 importance of Moore Dome as a site for investigating atmospheric and oceanic variability in
82 this climatically sensitive sector of West Antarctica and lay the groundwork for future
83 model–data integration in paleoclimate research.

84 **Methods and Materials**

85 *Sampling sites*

86 A firn core was obtained from the Moore Dome (S74°17.7633', W111°29.625', 626 m
87 a.s.l.), located on Bear Peninsula in West Antarctica (Figure 1). Bear Peninsula is centrally
88 situated within the Amundsen Sea Embayment, bordering the northwest flank of the Thwaites
89 Glacier (Johnson et al. 2017), the second-largest marine ice stream in West Antarctica
90 (Sutterley et al. 2014). The Moore Dome site is approximately 10 km from the Amundsen
91 Sea coastline. Ground-penetrating radar (GPR) surveys (Hong et al., 2023) indicate that the
92 ice thickness exceeds 300 m. The measured ice velocity is relatively low (0.16 m s^{-1}),
93 suggesting a stable flow regime favourable for preserving undisturbed internal stratigraphy.

94 Meteorological data from the Bear Peninsula automatic weather station (AWS) for the
95 period 2011-2021 (Antarctic Meteorological Research and Data Center 2021) indicate a mean
96 air temperature of -12.7°C , with a range of -44.0°C to 4.8°C . Although a few short-lived
97 warm events exceeding 0°C occurred during this period, no melt layers or refrozen ice
98 features were observed in the core. There is no indication that melt processes affected the
99 chemical or isotopic signals. Winds during the period 2011-2017 were predominantly from
100 the east, north, and southeast, typically below 10 m/s.

101 During the 2015/16 Korean Antarctic campaign, a 10.11 m firn core with an average
102 diameter of 9 cm was extracted on January 22, 2016. The extraction utilized a hand auger
103 system (Geotech Co. Ltd., Japan). The density of the firn core, determined by measuring the
104 mass and dimensions of the ice core subsections, ranged from 272 to 546 kg m^{-3} .

105 *Analytical method*

106

107 The firm core was carefully packed in polyethylene bags and placed in isothermal
108 boxes for frozen shipment to the Korea Polar Research Institute (KOPRI) in Korea, where it
109 was stored below -25°C . The sample preparations and analyses were carried out at KOPRI.

110 To prevent sample contamination, a process of decontamination and subsampling
111 occurred within a controlled environment: a class 100 laminar airflow booth housed in a cold
112 room maintained at -15°C (Hong et al. 2000).

113 Initially, the ice core was decontaminated following the protocols described by Ro et
114 al. (2020, 2022). Using pre-cleaned ceramic knives (Kyocera, Japan), three consecutive
115 layers, each approximately 2 mm thick, were removed. The decontaminated samples were
116 then sectioned at an average interval of approximately 5 cm. The samples were immediately
117 placed in LDPE plastic bags (Whirl-Pak, Nasco, United States) and stored at -15°C in the
118 cold room. Prior to measurement, the samples were thawed at room temperature for 2 hours.

119 Water isotope measurements were conducted using the cavity ring-down spectroscopy
120 (CRDS) (L2130-i, L2140-i, Picarro Inc., USA) with a vaporizer (A0211). Calibration was
121 performed using the international standards: VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean
122 Water), GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation), and SLAP (Standard Light Antarctic
123 Precipitation) (Kim et al. 2022). Samples were filtered through a $0.45\text{-}\mu\text{m}$ PVDF syringe
124 filter (Merck Millipore, USA) before being transferred into 2-mL glass vials using a
125 disposable syringe. The standards and samples were injected 20 and 12 times, respectively,
126 and the last 6 injections were selected to eliminate memory effects from preceding
127 measurements. Precision was evaluated through repetitive measurements of an in-house
128 standard after every 10 samples, resulting in a 1sd (standard deviation) of 0.12‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and
129 0.8‰ for δD .

130 Cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+}) and anions (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , and CH_3SO_3^-) were
131 analyzed using a two-channel ion chromatography (IC) system, employing Dionex ICS-5000
132 equipped with the IonPac AS15 (2×250 mm) column and CS12A (2×250 mm) column.
133 This system utilized potassium hydroxide (6-55 mM) and MSA (13 mM) eluents for anions
134 and cations, respectively. The setup was contained within a class 100 laminar airflow booth
135 situated in a clean room (class 1,000). Calibration was made by using standard solutions
136 obtained by diluting stock solutions from Dionex (P/N 046070 for cations and P/N 057590
137 for anions), except for MSA. For MSA calibration, a standard solution was created by
138 diluting a stock solution ($\sim 1,000$ mg/L) of $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ (CAS No. 2386-57-4, Sigma Aldrich,
139 USA).

140 The method detection limits (MDLs) of ions were calculated by multiplying the
141 Student's t-test value (3.143) for a single-tailed 99th percentile t statistic with the standard
142 deviation of seven replicates of standard solutions at the following concentrations: 1.0 $\mu\text{g/L}$
143 (F^-), 4.0 $\mu\text{g/L}$ (Na^+), 5.0 $\mu\text{g/L}$ (NH_4^+ , Mg^{2+} , CH_3SO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), and 10.0 $\mu\text{g/L}$ (K^+ ,
144 Ca^{2+}). The calculated MDLs (in $\mu\text{g/L}$) were 0.02, 1.25, 0.11, 0.20, and 0.43 for F^- , CH_3SO_3^- ,
145 Cl^- , SO_4^{2-} , and NO_3^- , respectively, and 0.08, 0.30, 0.51, 0.25, and 0.12 for Na^+ , NH_4^+ , K^+ ,
146 Mg^{2+} , and Ca^{2+} , respectively.

147 The enzymatic fluorometric technique was employed for the analysis of hydrogen
148 peroxide (H_2O_2) (Sigg and Neftel 1988). The hydrogen peroxide was analyzed using the
149 H_2O_2 flow injection analysis (FIA) system (JASCO FP-8250, JASCO Inc., JAPAN) with a
150 data resolution of 1 second. Approximately 1 mL of each sample was introduced into the
151 analysis system for a data point. Samples were measured for 2 minutes, and then blanks
152 (Milli-Q water) were alternately measured for 2 minutes to remove any memory effect.
153 Calibration was performed using standard solutions obtained by diluting stock solution

154 (~38000 mg/L) from H₂O₂ (CAS No. 7722-84-1, Sigma Aldrich, USA). The concentration of
 155 stock solution was determined by titration with KMnO₄ (CAS No. 7722-64-7, Merck, USA).
 156 The coefficient of determination (R²), relative standard deviation (RSD), and detection limit
 157 for the H₂O₂ FIA system were determined through calibration within the range of 1.0–40
 158 µg/L, with calibration parameters and statistical metrics evaluated following the methodology
 159 of Skoog et al. (2014). The FIA system exhibited a coefficient of determination (R²)
 160 exceeding 0.99, relative standard deviations (RSD) below 2%, and a detection limit of 0.15–
 161 0.30 µg/L (k=3). Peak summer concentrations exceeded 40 µg/L. Prior validation confirmed
 162 a linear response up to ~200 µg/L, ensuring reliable extrapolation at higher concentrations.

163 To distinguish non-marine sources of ions, the non-sea-salt (nss) fractions of selected
 164 species were calculated using Na⁺ as a conservative tracer for sea-salt aerosols (Kuramoto et
 165 al., 2011). The nss fractions were determined using the following equation:

$$166 \quad [\text{nss-X}] = [\text{X}]_{\text{total}} - [\text{X}/\text{Na}^+]_{\text{sea}} \times [\text{Na}^+]_{\text{total}}$$

167 These ratios are used to assess the concentration of ion 'X' in samples, denoted as [X]_{sample}.

168 [X/Na⁺]_{sea} represents the ratio of X/Na⁺ in seawater. The mean seawater ratios for [K⁺/Na⁺]_{sea},
 169 [Mg²⁺/Na⁺]_{sea}, [Ca²⁺/Na⁺]_{sea}, [Cl⁻/Na⁺]_{sea} and [SO₄²⁻/Na⁺]_{sea} are 0.037, 0.119, 0.038, 1.795
 170 and 0.252 w/w, respectively (Pilson, 2012). These ratios provide a basis for distinguishing
 171 sea-salt-derived ions from other sources.

173 ***Water isotope simulation using the Isotope-enabled Global Spectral Model***

174 The δ¹⁸O values around the Moore Dome ice core site for 2011–2016 were simulated
 175 using the Isotope-enabled Global Spectral Model (IsoGSM) (Yoshimura et al. 2008). The
 176 updated version, IsoGSM-NDSL (Bong et al. 2024), incorporates a Non-iteration
 177 Dimensional-split Semi-Lagrangian (NDSL) advection scheme to alleviate the Gibbs

phenomenon, a critical limitation of spectral models in extremely dry and cold regions such as Antarctica. This updated model is driven by ERA5 reanalysis data (Hersbach et al. 2020) for nudging simulations, with 6-hourly boundary conditions that include atmospheric circulation, atmospheric temperature, sea surface temperature, and sea ice concentration. It also provided $\delta^{18}\text{O}$ simulations at 6-hour intervals, providing raw data with high temporal resolution, which were subsequently utilized for long-term analyses. Since model outputs were not directly available at the Moore Dome site, $\delta^{18}\text{O}$ values were estimated using a distance-weighted average of modelled data from four nearby grid points. Of particular importance to this study is the high resolution (0.5° or ~ 50 km grid spacing) of the latest higher-resolution version of the IsoGSM-NDSL outputs from Bong et al. (2024), which helps reduce interpolation-induced errors in estimating $\delta^{18}\text{O}$ values at the Moore Dome site. Since model outputs were not directly available at Moore Dome, $\delta^{18}\text{O}$ values were estimated using a distance-weighted average of data from four nearby grid points.

Results and Discussion

Chronology development using seasonal chemical markers

To determine the chronology of the Moore Dome ice core, we developed a depth–age scale by counting annual layers based on the seasonal variations of H_2O_2 , MSA, and nss-SO_4^{2-} (Figure 2), which are widely used as summer indicators in Antarctic ice cores. H_2O_2 concentrations, primarily driven by ultraviolet radiation, generally increase from early austral spring and peak in late November to early December (Sigg and Neftel 1988). MSA levels rise due to intensified marine biological activity, particularly during spring and summer (Abram et al. 2013). nss-SO_4^{2-} exhibits a summer maximum and has been widely used across West

200 Antarctica and the Antarctic Peninsula as a primary seasonal marker (Emanuelsson et al.
201 2022). Based on this, all three species were used to identify seasonal boundaries in our core.

202 The first notable increase in H_2O_2 appears at ~60 cm depth in the core, which was
203 collected on January 22. This suggests that the H_2O_2 peak corresponds to snow deposited in
204 late November to early December at this site. The seasonal progression is clearly expressed,
205 with the initial rise in H_2O_2 consistently preceding the peaks in MSA and nss-SO_4^{2-} ,
206 reflecting the sequential development of summer chemical signals. This pattern allowed us to
207 assign peak concentrations of MSA and nss-SO_4^{2-} to summer, and the intervening minima to
208 winter (Figure 2).

209 Using this framework, we identified summer layers at depths of 0.5, 2.8, 5.8, and 8.1
210 m, and winter layers at 1.3, 4.4, 6.7 and 8.8 m. Based on these seasonal cycles, we estimate
211 that the Moore Dome ice core spans approximately four years of snow accumulation,
212 covering the period from austral spring/summer 2012 to austral spring/summer 2016. The
213 mean annual snow accumulation rate at Moore Dome was calculated to be $1.25 \text{ m w.e. yr}^{-1}$.

214 *The variations of water stable isotopes*

215 Figure 3 shows the $\delta^{18}\text{O}$, δD , and d-excess ($\text{d-excess} = \text{D} - 8\delta^{18}\text{O}$) records with depth.
216 The $\delta^{18}\text{O}$ values varied from -23.68‰ to -10.07‰ with a mean value of $-15.93 \pm 2.47\text{‰}$. The
217 δD values ranged from -183.5‰ to -74.4‰ with a mean value of $-121.9 \pm 19.7\text{‰}$. The d-
218 excess ranged from 2.1‰ to 9.1‰ with a mean value of $5.6 \pm 1.4\text{‰}$. While the variations in
219 $\delta^{18}\text{O}$ and δD are notable, the d-excess exhibits a relatively stable pattern compared to these
220 isotopes.

221 The firm core record can be extended using data from a 2.5 m snow pit ($74^\circ 21' 45.6''\text{S}$,
222 $111^\circ 20' 54.0''\text{W}$) excavated during the 2011/2012 season (Hong et al., 2023), near the Moore
223 Dome ice core site, representing less than one year of accumulation. The $\delta^{18}\text{O}$ values in this

224 snow pit ranged from -20.85‰ to -9.03‰ , with a mean value of $-14.05 \pm 2.83\text{‰}$. The δD
225 values ranged from -156.7‰ to -71.0‰ , with a mean value of $-107.1 \pm 22.0\text{‰}$. The d-
226 excess ranged from 0.3 to 11.8‰, with a mean value of $5.3 \pm 3.1\text{‰}$ (Hong et al., 2023). The
227 snow pit $\delta^{18}\text{O}$ and δD values are similar to those in this study (Hong et al., 2023).

228 We calculated the $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ ratio to investigate processes such as evaporation,
229 sublimation, and the percolation of summertime meltwater, which can cause deviations from
230 the expected distribution along the Global Meteoric Water Line (GMWL) (Ham et al. 2019).
231 Despite these potential disruptions, the $\delta^{18}\text{O}$ and δD values at Moore Dome exhibit a robust
232 linear correlation, with a slope of 7.93 ($\delta\text{D} = (7.93 \pm 0.04) \times \delta^{18}\text{O} + (4.52 \pm 0.67)$, $R^2 = 0.99$, n
233 $= 189$, $p < 0.001$) (Figure 4). This relationship closely aligns with the GMWL proposed by
234 Dansgaard (1964) ($\delta\text{D} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$), which represents the typical isotopic composition of
235 precipitation. Seasonal variations reveal a slightly higher slope during summer (8.08)
236 compared to winter (7.95), although the difference is not statistically significant.

237 The $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ slope at Moore Dome is slightly higher than the Antarctic-scale Local
238 Meteoric Water Line (LMWL) slope of 7.75, as reported by Masson-Delmotte et al. (2008).
239 This deviation likely reflects the coastal location of Moore Dome, where shorter atmospheric
240 transport distances and simpler precipitation processes result in reduced isotopic
241 fractionation. In contrast, inland Antarctic regions experience extended vapor transport
242 pathways and successive condensation events, leading to greater isotopic fractionation and
243 lower slopes (Masson-Delmotte et al. 2008).

244 This observation suggests that the primary moisture source for Moore Dome is
245 oceanic in origin, consistent with Uemura et al. (2008), although local evaporation is not
246 considered the primary driver. Post-depositional processes, including temperature gradient
247 metamorphism (Lee et al., 2010), vapor diffusion (Johnsen et al., 2000), and sublimation

(Steen-Larsen et al., 2014), are known to attenuate seasonal isotopic variability, reduce the δD – $\delta^{18}\text{O}$ slope, and weaken δD – $\delta^{18}\text{O}$ correlations (Masson-Delmotte et al., 2008). However, the distinct isotopic variability, the δD – $\delta^{18}\text{O}$ slope of 7.93, and the strong linear relationship ($R^2 = 0.99$) observed in this record collectively indicate that post-depositional modification is minimal.

The δD – $\delta^{18}\text{O}$ ratio from the snow pit yielded a slope of 7.7 for the Moore Dome site, which is slightly lower than the slope of 7.95 obtained from the 10 m ice core analysed in this study (Hong et al., 2023). The snow pit record represents less than one full year of snow accumulation, covering only 2.5 m of the estimated 3 m annual total. This limited temporal coverage, particularly the incomplete representation of seasonal variations, likely accounts for the observed differences in slope. These results underscore the robustness and reliability of the 4-year record of a 10.11-m-long ice core, which offers a more comprehensive view of annual precipitation dynamics.

Seasonal variations of major ions related to sea salt aerosols

Figures 5–6 present the concentrations of cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) and anions (CH_3SO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), with the nss fraction of sulfate (nss- SO_4^{2-}). Sea salt aerosols (SSA) and oceanic biogenic activities are the primary contributors to ionic species in Antarctic coastal regions (Delmas et al. 1992; Wagenbach et al. 1998; Kreutz and Mayewski 1999; Benassai et al. 2005). Among these sources, SSA is the dominant contributor of marine-derived ions, consisting mainly of Na^+ , Cl^- , K^+ , and Mg^{2+} . Na^+ , in particular, is widely used as a proxy for SSA due to its conservative transport behavior and minimal fractionation (Traversi et al., 2004).

SSA is primarily generated through wind-induced wave breaking and bubble bursting at the ocean surface, a process that is particularly active in summer, especially in open-ocean

271 polynyas (de Leeuw et al. 2011). However, during winter and spring, when sea ice extent (SIE)
272 reaches its maximum, additional ice-related sources—such as frost flowers and blowing snow
273 on the sea ice surface—become significant contributors to SSA emissions (Rankin et al. 2000;
274 Hara Keiichiro et al. 2004; Hara K et al. 2012; Abram et al. 2013; Frey et al. 2020).

275 The core data in this study show that major sea-salt-derived ions exhibited consistent
276 seasonal variability and strong correlations among them. Na^+ ranged from 23.3 to 2731.1 ppb
277 (mean: 641.7 ppb), and Cl^- from 50.2 to 4846.4 ppb (mean: 1126.2 ppb), with both
278 displaying distinct peaks during the winter-to-spring transition (Table 1; Figure 5). K^+ and
279 Mg^{2+} followed similar seasonal patterns, with concentrations ranging from 1.8 to 98.0 ppb
280 (mean: 24.6 ppb) and 5.0 to 299.9 ppb (mean: 71.8 ppb), respectively. These patterns, along
281 with strong positive correlations among all four ions (Table 2), support their common origin
282 from sea-salt aerosols, likely enhanced by wintertime atmospheric transport and deposition.

283 To further assess the marine origin of these ions, we compared their relative
284 proportions with seawater values. The $[\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+]$ and $[\text{K}^+/\text{Na}^+]$ ratios observed in the core
285 (0.12 ± 0.02 and 0.04 ± 0.01 , respectively) closely match seawater values (0.119 and 0.037),
286 providing evidence that SSA is the primary source of these ions in the Moore Dome firn core.

287 Comparable findings were documented at Mill Island, East Antarctica, by Inoue et al.
288 (2017). Their study showed that sea salt concentrations were more strongly influenced by sea
289 ice concentration than by wind speed, with frost flower formation identified as a primary
290 driver of aerosol enrichment during winter. The seasonal peaks in ion concentrations
291 observed in this study, along with consistent ion ratios and robust correlations, underscore
292 SSA as a principal factor governing the distribution of major marine-derived ions in the
293 Moore Dome region, modulated by both open-ocean processes and sea-ice-related
294 phenomena.

295 Extending the Moore Dome ice core records to deeper depths would facilitate the
296 reconstruction of long-term variations in sea ice and SSA deposition, capturing multi-decadal
297 dynamics of sea-ice extent and enhancing our understanding of ocean–cryosphere–
298 atmosphere interactions and their implications for the stability of the WAIS.

299 Calcium (Ca^{2+}) concentrations ranged from 6.2 to 119.4 ppb, with an average of 37.6
300 ppb (Table 1; Figure 5). The sources of Ca^{2+} include atmospheric dust from local, regional,
301 and hemispheric origins, as well as sea-salt aerosols transported from marine air masses in
302 coastal regions. To better distinguish these contributions, both the non-sea-salt Ca^{2+} fraction
303 and the sea-salt Ca^{2+} fraction were calculated, accounting for 40.3% and 59.7% of the total
304 Ca^{2+} , respectively. Moreover, a strong correlation between Ca^{2+} and sea-salt ions, including
305 Na^+ , Cl^- , K^+ , and Mg^{2+} (Table 2), suggests a substantial influence of sea spray on Ca^{2+}
306 deposition. This finding reinforces the notion that sea spray serves as a primary source of
307 Ca^{2+} in this coastal environment.

308 *Variations in major ions associated with marine biological processes*

309 The Moore Dome ice core analysis reveals significant variability in MSA and
310 nssSO_4^{2-} concentrations. MSA concentrations range from 1.6 to 113.8 ppb, with an average
311 of 24.0 ppb, while nssSO_4^{2-} concentrations fluctuate between –207.6 and 239.3 ppb,
312 averaging 32.8 ppb (Table 1). Both compounds exhibit well-defined seasonal peaks,
313 predominantly in late austral spring and summer (Figure 6), corresponding to the expansion
314 of biologically productive marine areas such as open sea zones, seasonal sea ice melt regions,
315 and polynyas, where phytoplankton blooms release dimethyl sulfide (DMS), the precursor to
316 MSA and sulfate aerosols (Udisti et al. 1998; Stenni et al. 2000; Abram et al. 2007).

317 This strong seasonal correlation underscores the role of marine biological activity in
318 driving atmospheric sulfur cycles. Furthermore, the robust positive correlation ($r = 0.78$)

319 between MSA and nssSO_4^{2-} confirms their shared origin from DMS emissions (Table 2),
320 supporting theoretical models that identify DMS as the dominant source of nssSO_4^{2-} in coastal
321 Antarctica, with minimal contributions from terrestrial sources such as volcanic activity or dust
322 (Handler 1989; Delmas 1992).

323 The Amundsen Sea Polynya (ASP), one of the most biologically productive regions in
324 the Southern Ocean, plays a pivotal role in DMS emissions. Polynyas, formed by wind or
325 ocean currents, act as hotspots of biological activity and exhibit significant seasonal
326 variability. In the Amundsen Sea, polynyas typically expand between November and January
327 (Macdonald et al. 2023), coinciding with elevated MSA and nssSO_4^{2-} concentrations
328 observed in the ice core record. This suggests that polynyas may significantly influence the
329 observed seasonal increases in MSA and nssSO_4^{2-} concentrations.

330 While the seasonal pattern of MSA and nssSO_4^{2-} concentrations is well established,
331 an exceptional deviation was observed during the transition from winter to spring in 2015. At
332 1.18 m depth, strongly negative nssSO_4^{2-} values were recorded, coinciding with peak Na^+
333 concentrations. This reflects a depletion of SO_4^{2-} relative to Na^+ , rather than an absolute
334 increase in total sulfate concentration. Such anomalies likely result from fractionation
335 processes associated with sea ice, particularly mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) precipitation
336 during brine rejection and frost flower formation on the sea ice surface (Wolff et al., 2003;
337 Rankin et al., 2002; Wagenbach et al., 1998). These processes produce aerosols that are
338 relatively depleted in SO_4^{2-} compared to Na^+ , leading to negative nssSO_4^{2-} values in the ice

core. Similar, though less pronounced, depletions were also observed at 4.38, 6.72, and 8.80 m, suggesting recurring seasonal sea-ice dynamics in upwind source regions.

The seasonal variability in MSA and nssSO_4^{2-} concentrations reveals the critical role of marine biogenic activity and sea ice processes in shaping atmospheric chemical cycles in Antarctic coastal regions. The interplay between biological productivity, sea ice extent, and atmospheric oxidation reactions underscores the importance of these interactions in reconstructing past climate and environmental conditions in polar regions.

Comparative Analysis of $\delta^{18}\text{O}$ Records: Moore Dome Ice Core and IsoGSM

To evaluate the capability of IsoGSM data in representing coastal Antarctic conditions, we compare the $\delta^{18}\text{O}$ record from the Moore Dome ice core with IsoGSM data spanning 2011–2016 (Yoshimura et al. 2008; Bong et al. 2024) (Figure 7). Given the 6-hourly temporal resolution of the IsoGSM data, a 10-day running mean was applied to reduce high-frequency variability. Despite minor temporal differences, the two datasets exhibit strong overall agreement.

To refine the alignment of these records, nine tie points were identified based on coinciding minima and maxima in both datasets (red stars and yellow dots in Figure 7a). The resulting depth-adjusted $\delta^{18}\text{O}$ record from the Moore Dome core, depicted in Figure 7b, closely corresponds with IsoGSM outputs. The pronounced variations in the $\delta^{18}\text{O}$ record highlight the dominant influence of oceanic evaporation as the primary vapor source for precipitation at Moore Dome.

The well-preserved isotopic signal in the Moore Dome core, with minimal post-depositional modification, supports its use in evaluating the performance of IsoGSM for simulating precipitation isotopic composition. The IsoGSM $\delta^{18}\text{O}$ record also exhibits high

362 variability, which aligns well with the ice core data, indicating that the model effectively
363 captures oceanic influence (Uemura et al. 2008). This marine influence is well represented in
364 IsoGSM simulations, which incorporate key processes such as ocean evaporation and isotopic
365 fractionation during atmospheric transport to coastal Antarctica. The high degree of
366 correlation between the datasets reinforces the reliability of IsoGSM in simulating isotopic
367 variability driven by regional climatic and oceanic processes.

368 The strong agreement between the Moore Dome ice core and IsoGSM $\delta^{18}\text{O}$ records
369 demonstrates the capability of the model in capturing seasonal and climatic variability driven
370 by oceanic processes. This result supports the integration of isotope-enabled modeling with
371 ice core observations to enhance the reliability of paleoclimate reconstructions. Building on
372 this comparison, future research will apply IsoGSM within an observation–model framework
373 to calibrate extended firn and ice core records across coastal West Antarctica and improve
374 interpretive insight into long-term changes in atmospheric circulation and oceanic conditions.

375 **Conclusions**

376 This study analysed the isotopic and ionic composition of an ice core from Moore
377 Dome, West Antarctica, and compared the $\delta^{18}\text{O}$ record with IsoGSM model output. The aim
378 was to assess the site's potential for future climate reconstructions and to better understand
379 the relationship between ice core proxies and environmental variability in the Amundsen Sea
380 coastal region.

381 By analyzing seasonal variations in H_2O_2 , MSA and nss-SO_4^{2-} , an age chronology
382 was established spanning austral spring/summer 2012 to austral spring/summer 2016,
383 revealing a mean annual accumulation rate of $1.25 \text{ m w.e. yr}^{-1}$. This high snow accumulation
384 rate effectively preserved variations in $\delta^{18}\text{O}$, δD , and major ions, providing a valuable high-

385 resolution record of recent climate and environmental changes.

386 The $\delta^{18}\text{O}$ – δD records exhibit a strong linear correlation with a slope of 7.9, closely
387 aligned with the GMWL, indicating minimal isotopic fractionation and confirming ocean
388 evaporation as the dominant vapor source. This isotopic stability is further supported by the
389 close agreement between observed $\delta^{18}\text{O}$ values and IsoGSM model simulations,
390 demonstrating that the site captures regionally coherent atmospheric and oceanic variability,
391 particularly associated with moisture transport from the Amundsen Sea.

392 The ionic composition further underscores the significant influence of marine sources.
393 Strong correlations among Na^+ , Cl^- , K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} indicate substantial contributions
394 from SSA. Seasonal variations in MSA and positive nssSO_4^{2-} values were closely associated
395 with marine phytoplankton activity, highlighting the contribution of biogenic DMS emissions
396 to atmospheric sulfur cycling. In contrast, the winter anomaly of nssSO_4^{2-} , characterized by
397 negative nssSO_4^{2-} values and elevated Na^+ concentrations, reflects sulfate depletion due to
398 mirabilite precipitation and frost flower activity. The coexistence of biogenic and sea-ice-
399 related sulfate signatures thus demonstrates the potential of Moore Dome cores to record both
400 regional biological productivity and seasonal sea-ice dynamics in coastal West Antarctica.

401 Considering Moore Dome's high accumulation rate, clear seasonal resolution, and
402 strong agreement with isotope-enabled climate model simulations, a deeper ice core from this
403 site would likely capture variability in key environmental drivers—including sea-ice extent,
404 polynya activity, moisture source dynamics, and atmospheric circulation patterns—on
405 seasonal to multi-decadal timescales. Such reconstructions would provide crucial insights
406 into the stability of the WAIS and the climatic behavior of the Amundsen Sea sector,
407 establishing Moore Dome as a valuable candidate site for future deep ice core studies.

408 **Data availability statement**

409 All data measured in this study will be made available through PANGAEA (a
410 paleoclimatology data repository) upon acceptance of the manuscript.

411 **Acknowledgements**

412 This work was supported by Korea Polar Research Institute (KOPRI) grant funded by
413 the Ministry of Oceans and Fisheries (KOPRI PE25100). We sincerely thank the researchers
414 who provided support during field activities at Moore Dome.

415 **References**

- 416 Abram NJ, Wolff EW, Curran MA. 2013. A review of sea ice proxy information from polar
417 ice cores. *Quaternary Science Reviews*. 79:168-183.
- 418 Antarctic Meteorological Research and Data Center. 2021. Bear Peninsula Automatic
419 Weather Station, 2021 quality-controlled observational data. AMRDC Data Repository,
420 accessed 04- 11-2022. doi: 10.48567/r833-t188
- 421 Bamber JL, Oppenheimer M, Kopp RE, Aspinall WP, Cooke RM. 2019. Ice sheet
422 contributions to future sea-level rise from structured expert judgment. *Proceedings of the*
423 *National Academy of Sciences*. 116(23):11195-11200.
- 424 Bamber JL, Riva RE, Vermeersen BL, LeBrocq AM. 2009. Reassessment of the potential
425 sea-level rise from a collapse of the West Antarctic Ice Sheet. *science*. 324(5929):901-903.
- 426 Benassai S, Becagli S, Gragnani R, Magand O, Proposito M, Fattori I, Traversi R, Udisti R.
427 2005. Sea-spray deposition in Antarctic coastal and plateau areas from ITASE traverses.
428 *Annals of Glaciology*. 41:32-40.

429 Bong H, Cauquoin A, Okazaki A, Chang EC, Werner M, Wei Z, Yeo N, Yoshimura K. 2024.
 430 Process-Based Intercomparison of Water Isotope-Enabled Models and Reanalysis Nudging
 431 Effects. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 129(1):e2023JD038719.
 432 Dansgaard W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *tellus*. 16(4):436-468.
 433 de Leeuw G, Andreas EL, Anguelova MD, Fairall C, Lewis ER, O'Dowd C, Schulz M,
 434 Schwartz SE. 2011. Production flux of sea spray aerosol. *Reviews of Geophysics*. 49(2).
 435 Delmas RJ. 1992. Environmental information from ice cores. *Reviews of Geophysics*.
 436 30(1):1-21.
 437 Delmas RJ, Kirchner S, Palais JM, PETIT JR. 1992. 1000 years of explosive volcanism
 438 recorded at the South Pole. *Tellus B*. 44(4):335-350.
 439 Edwards TL, Brandon MA, Durand G, Edwards NR, Golledge NR, Holden PB, Nias IJ,
 440 Payne AJ, Ritz C, Wernecke A. 2019. Revisiting Antarctic ice loss due to marine ice-cliff
 441 instability. *Nature*. 566(7742):58-64.
 442 Fogt RL, Wovrosh AJ, Langen RA, Simmonds I. 2012. The characteristic variability and
 443 connection to the underlying synoptic activity of the Amundsen-Bellinghausen Seas Low.
 444 *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 117(D7).
 445 Frey MM, Norris SJ, Brooks IM, Anderson PS, Nishimura K, Yang X, Jones AE, Nerentorp
 446 Mastromonaco MG, Jones DH, Wolff EW. 2020. First direct observation of sea salt aerosol
 447 production from blowing snow above sea ice. *Atmospheric Chemistry and Physics*.
 448 20(4):2549-2578.
 449 Ham J-Y, Do Hur S, Lee WS, Han Y, Jung H, Lee J. 2019. Isotopic variations of meltwater
 450 from ice by isotopic exchange between liquid water and ice. *Journal of Glaciology*.
 451 65(254):1035-1043.

452 Handler P. 1989. The effect of volcanic aerosols on global climate. *Journal of Volcanology*
 453 and *Geothermal Research*. 37(3-4):233-249.
 454 Hara K, Osada K, Kido M, Hayashi M, Matsunaga K, Iwasaka Y, Yamanouchi T, Hashida G,
 455 Fukatsu T. 2004. Chemistry of sea-salt particles and inorganic halogen species in Antarctic
 456 regions: Compositional differences between coastal and inland stations. *Journal of*
 457 *Geophysical Research: Atmospheres*. 109(D20).
 458 Hara K, Osada K, Yabuki M, Yamanouchi T. 2012. Seasonal variation of fractionated sea-
 459 salt particles on the Antarctic coast. *Geophysical research letters*. 39(18).
 460 Hersbach H, Bell B, Berrisford P, Hirahara S, Horányi A, Muñoz-Sabater J, Nicolas J,
 461 Peubey C, Radu R, Schepers D. 2020. The ERA5 global reanalysis. *Quarterly Journal of the*
 462 *Royal Meteorological Society*. 146(730):1999-2049.
 463 Hong S-B, Nyamgerel Y, Lee WS, Lee J. 2023. High snow accumulation on Amundsen Sea
 464 coastal ice rise, West Antarctica. *Polish Polar Research*. 365-384-365-384.
 465 Hong S, Lluberas A, Rodriguez F. 2000. A clean protocol for determining ultralow heavy
 466 metal concentrations: its application to the analysis of Pb, Cd, Cu, Zn and Mn in Antarctic
 467 snow. *Korean Journal of Polar Research*. 11(1):35-47.
 468 Diffusion of stable isotopes in polar firn and ice: the isotope effect in firn diffusion. *Physics*
 469 *of ice core records*; 2000: Hokkaido University Press.
 470 Johnson JS, Smith JA, Schaefer JM, Young NE, Goehring BM, Hillenbrand C-D, Lamp JL,
 471 Finkel RC, Gohl K. 2017. The last glaciation of Bear Peninsula, central Amundsen Sea
 472 Embayment of Antarctica: Constraints on timing and duration revealed by in situ cosmogenic
 473 ^{14}C and ^{10}Be dating. *Quaternary Science Reviews*. 178:77-88.

474 Kellerhals T, Tobler L, Brütsch S, Sigl M, Wacker L, Gäggeler HW, Schwikowski M. 2010.
 475 Thallium as a tracer for preindustrial volcanic eruptions in an ice core record from Illimani,
 476 Bolivia. *Environmental science & technology*. 44(3):888-893.
 477 Kim B-H, Seo K-W, Eom J, Chen J, Wilson CR. 2020. Antarctic ice mass variations from
 478 1979 to 2017 driven by anomalous precipitation accumulation. *Scientific reports*.
 479 10(1):20366.
 480 Kim S, Han C, Moon J, Han Y, Hur SD, Lee J. 2022. An optimal strategy for determining
 481 triple oxygen isotope ratios in natural water using a commercial cavity ring-down
 482 spectrometer. *Geosciences Journal*. 26(5):637-647.
 483 Konrad H, Shepherd A, Gilbert L, Hogg AE, McMillan M, Muir A, Slater T. 2018. Net
 484 retreat of Antarctic glacier grounding lines. *Nature Geoscience*. 11(4):258-262.
 485 Kreutz KJ, Mayewski PA. 1999. Spatial variability of Antarctic surface snow
 486 glaciochemistry: implications for palaeoatmospheric circulation reconstructions. *Antarctic*
 487 *Science*. 11(1):105-118.
 488 Kuramoto T, Goto-Azuma K, Hirabayashi M, Miyake T, Motoyama H, Dahl-Jensen D,
 489 Steffensen JP. 2011. Seasonal variations of snow chemistry at NEEM, Greenland. *Annals of*
 490 *Glaciology*. 52(58):193-200.
 491 Lee J, Feng X, Faiia AM, Posmentier ES, Kirchner JW, Osterhuber R, Taylor S. 2010.
 492 Isotopic evolution of a seasonal snowcover and its melt by isotopic exchange between liquid
 493 water and ice. *Chemical geology*. 270(1-4):126-134.
 494 Legrand M, Mayewski P. 1997. Glaciochemistry of polar ice cores: A review. *Reviews of*
 495 *geophysics*. 35(3):219-243.

496 Lowry DP, Krapp M, Golledge NR, Alevropoulos-Borrill A. 2021. The influence of
 497 emissions scenarios on future Antarctic ice loss is unlikely to emerge this century.
 498 Communications Earth & Environment. 2(1):221.
 499 Macdonald GJ, Ackley SF, Mestas-Nuñez AM, Blanco-Cabanillas A. 2023. Evolution of the
 500 dynamics, area, and ice production of the Amundsen Sea Polynya, Antarctica, 2016–2021.
 501 The Cryosphere. 17(2):457-476.
 502 Masson-Delmotte V, Hou S, Ekaykin A, Jouzel J, Aristarain A, Bernardo R, Bromwich D,
 503 Cattani O, Delmotte M, Falourd S. 2008. A review of Antarctic surface snow isotopic
 504 composition: Observations, atmospheric circulation, and isotopic modeling. Journal of
 505 climate. 21(13):3359-3387.
 506 Oppenheimer M. 1998. Global warming and the stability of the West Antarctic Ice Sheet.
 507 Nature. 393(6683):325-332.
 508 Paolo FS, Fricker HA, Padman L. 2015. Volume loss from Antarctic ice shelves is
 509 accelerating. Science. 348(6232):327-331.
 510 Piccardi G, Becagli S, Traversi R, Udisti R. 1996. Fractionating phenomena, altitude induced,
 511 on snow composition in Northern Victoria Land (Antarctica). Vol 51-Italian Research on
 512 Antarctic Atmosphere. Societa'Italiana Fisica; p. 229-245.
 513 Pilson ME. 2012. An Introduction to the Chemistry of the Sea. cambridge university press.
 514 Rankin A, Auld V, Wolff E. 2000. Frost flowers as a source of fractionated sea salt aerosol in
 515 the polar regions. Geophysical Research Letters. 27(21):3469-3472.
 516 Ro S, Do Hur S, Hong S, Chang C, Moon J, Han Y, Jun SJ, Hwang H, Hong S-b. 2020. An
 517 improved ion chromatography system coupled with a melter for high-resolution ionic species
 518 reconstruction in Antarctic firn cores. Microchemical Journal. 159:105377.

519 Ro S, Hong S-B, Kim J-H, Han Y, Hur SD, Kang J-H, Kim S, Lim C, Chang C, Moon J.
 520 2022. Variability of sea salt and methanesulfonate in firn cores from northern Victoria Land,
 521 Antarctica: Their links to oceanic and atmospheric condition variability in the Ross Sea.
 522 *Frontiers in Earth Science*. 10:896470.
 523 Severi M, Becagli S, Frosini D, Marconi M, Traversi R, Udisti R. 2014. A novel fast ion
 524 chromatographic method for the analysis of fluoride in antarctic snow and ice. *Environmental*
 525 *science & technology*. 48(3):1795-1802.
 526 Shepherd A, Fricker HA, Farrell SL. 2018. Trends and connections across the Antarctic
 527 cryosphere. *Nature*. 558(7709):223-232.
 528 Sigg A, Neftel A. 1988. Seasonal variations in hydrogen peroxide in polar ice cores. *Annals*
 529 *of Glaciology*. 10:157-162.
 530 Sinclair KE, Bertler NA, Bowen MM, Arrigo KR. 2014. Twentieth century sea-ice trends in
 531 the Ross Sea from a high-resolution, coastal ice-core record. *Geophysical Research Letters*.
 532 41(10):3510-3516.
 533 Steen-Larsen HC, Masson-Delmotte V, Hirabayashi M, Winkler R, Satow K, Prié F, Bayou
 534 N, Brun E, Cuffey K, Dahl-Jensen D. 2014. What controls the isotopic composition of
 535 Greenland surface snow? *Climate of the Past*. 10(1):377-392.
 536 Steig EJ, Neff PD. 2018. The prescience of paleoclimatology and the future of the Antarctic
 537 ice sheet. *Nature communications*. 9(1):2730.
 538 Sutterley TC, Velicogna I, Rignot E, Mouginot J, Flament T, Van Den Broeke MR, Van
 539 Wessem JM, Reijmer CH. 2014. Mass loss of the Amundsen Sea Embayment of West
 540 Antarctica from four independent techniques. *Geophysical Research Letters*. 41(23):8421-
 541 8428.

542 Traversi R, Becagli S, Castellano E, Largiuni O, Migliori A, Severi M, Frezzotti M, Udisti R.
 543 2004. Spatial and temporal distribution of environmental markers from coastal to plateau
 544 areas in Antarctica by firn core chemical analysis. *International Journal of Environmental*
 545 *Analytical Chemistry*. 84(6-7):457-470.
 546 Turner J, Orr A, Gudmundsson GH, Jenkins A, Bingham RG, Hillenbrand CD, Bracegirdle
 547 TJ. 2017. Atmosphere-ocean-ice interactions in the Amundsen Sea embayment, West
 548 Antarctica. *Reviews of Geophysics*. 55(1):235-276.
 549 Udisti R, Traversi R, Becagli S, Piccardi G. 1998. Spatial distribution and seasonal pattern of
 550 biogenic sulphur compounds in snow from northern Victoria Land, Antarctica. *Annals of*
 551 *Glaciology*. 27:535-542.
 552 Uemura R, Matsui Y, Yoshimura K, Motoyama H, Yoshida N. 2008. Evidence of deuterium
 553 excess in water vapor as an indicator of ocean surface conditions. *Journal of Geophysical*
 554 *Research: Atmospheres*. 113(D19).
 555 Vaughan DG. 2008. West Antarctic Ice Sheet collapse—the fall and rise of a paradigm.
 556 *Climatic Change*. 91(1):65-79.
 557 Wagenbach D, Legrand M, Fischer H, Pichlmayer F, Wolff E. 1998. Atmospheric near-
 558 surface nitrate at coastal Antarctic sites. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*.
 559 103(D9):11007-11020.
 560 Yoshimura K, Kanamitsu M, Noone D, Oki T. 2008. Historical isotope simulation using
 561 reanalysis atmospheric data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 113(D19).
 562 Zwally HJ, Robbins JW, Luthcke SB, Loomis BD, Rémy F. 2021. Mass balance of the
 563 Antarctic ice sheet 1992–2016: reconciling results from GRACE gravimetry with ICESat,
 564 ERS1/2 and Envisat altimetry. *Journal of Glaciology*. 67(263):533-559.

Table 1. Statistical summary of water stable isotopes (‰), major ion concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) in Moore Dome ice core samples, including mean, median, standard deviation, and observed ranges (minimum and maximum values).

	No. of data	Min	Max	Mean	Median	Standard deviation
$\delta^{18}\text{O}$	98.00	-23.53	-10.14	-16.00	-15.60	2.40
δD	98.00	-75.0	-182.6	-122.20	-118.40	19.50
d-excess	98.00	2.30	8.80	5.60	5.70	1.40
H_2O_2	89.00	0.3	166.2	42.7	30.1	44.6
Na^+	98.00	23.3	2731.1	641.7	467.2	551.1
K^+	98.00	1.8	98.0	24.6	18.1	20.5
Mg^{2+}	98.00	5.0	299.9	71.8	55.6	58.8
Ca^{2+}	98.00	6.2	119.4	37.6	32.1	21.7
Cl^-	98.00	50.2	4846.4	1126.2	857.4	960.2
MSA	98.00	1.6	113.8	24.0	13.7	25.0
SO_4^{2-}	98.00	21.9	570.3	193.2	157.3	127.7
nss- SO_4^{2-}	98.00	-207.6	239.3	32.8	16.3	73.6

Table 2. Correlation coefficients between isotopic ratios and ion concentrations obtained from the 10.11 m firn core in this study are presented. Correlation coefficient values greater than 0.4 with a p-value of less than 0.01 are highlighted in bold.

	$\delta^{18}\text{O}$	δD	d-excess	H_2O_2	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	MSA	SO_4^{2-}	nss-SO_4^{2-}
$\delta^{18}\text{O}$	1											
δD	1	1										
d-excess	-0.07	-0.00	1									
H_2O_2	0.25	0.24	-0.16	1								
Na^+	-0.22	-0.20	0.19	-0.44	1							
K^+	-0.24	-0.23	0.18	-0.45	0.99	1						
Mg^{2+}	-0.20	-0.18	0.19	-0.42	0.99	0.97	1					
Ca^{2+}	-0.09	-0.09	0.02	-0.41	0.81	0.84	0.78	1				
Cl^-	-0.22	-0.21	0.19	-0.44	1	0.99	0.99	0.81	1			
MSA	0.43	0.41	-0.28	0.40	-0.12	-0.1	-0.11	0.02	-0.12	1		
SO_4^{2-}	0.10	0.10	0.06	-0.14	0.85	0.84	0.87	0.74	0.85	0.32	1	
nss-SO_4^{2-}	0.60	0.56	-0.25	0.57	-0.40	-0.40	-0.36	-0.24	-0.40	0.78	0.145	1

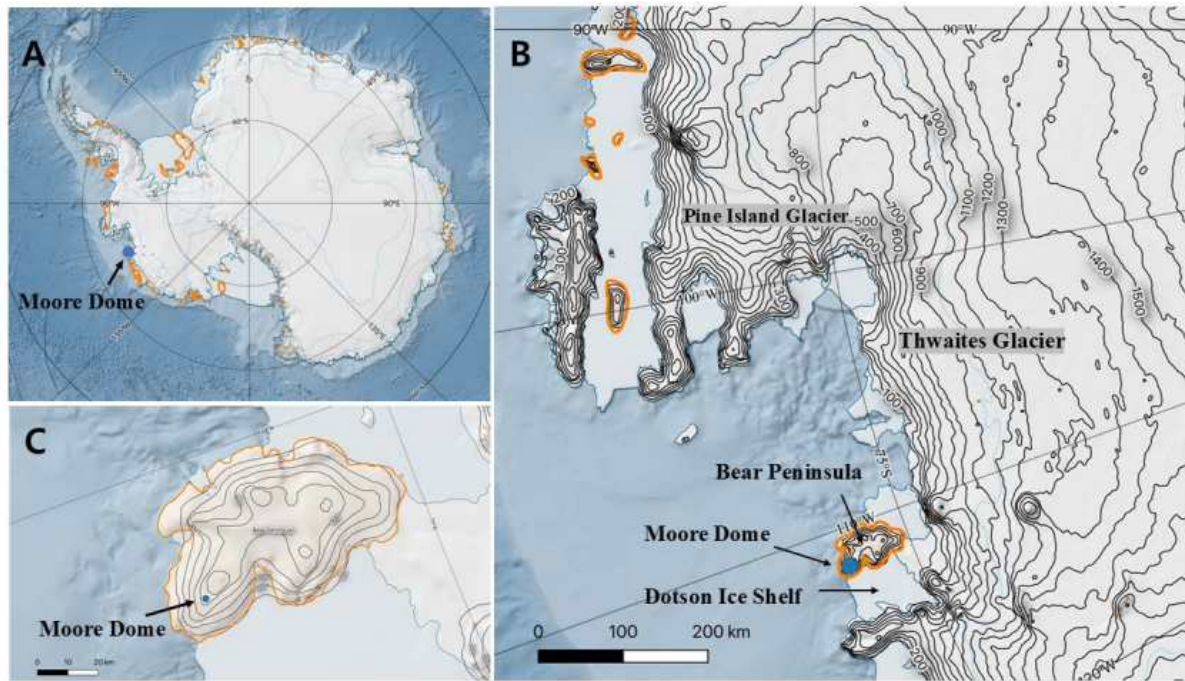


Figure 1. Maps showing the location of the Moore Dome firn core site in West Antarctica. (A) Overview map of Antarctica highlighting the location of Moore Dome (blue dot) in the Amundsen Sea sector. (B) Regional map showing Moore Dome on the Bear Peninsula, indicating surrounding glaciers such as Pine Island Glacier and Thwaites Glacier. Ice surface elevation contours (black lines) and ice rises (orange outlines) provide regional context. (C) Close-up map of Moore Dome showing the precise location of the firn core site (blue dot) on the ice rise. All maps were produced using the Quantarctica GIS package (Matsuoka et al., 2015, 2021).

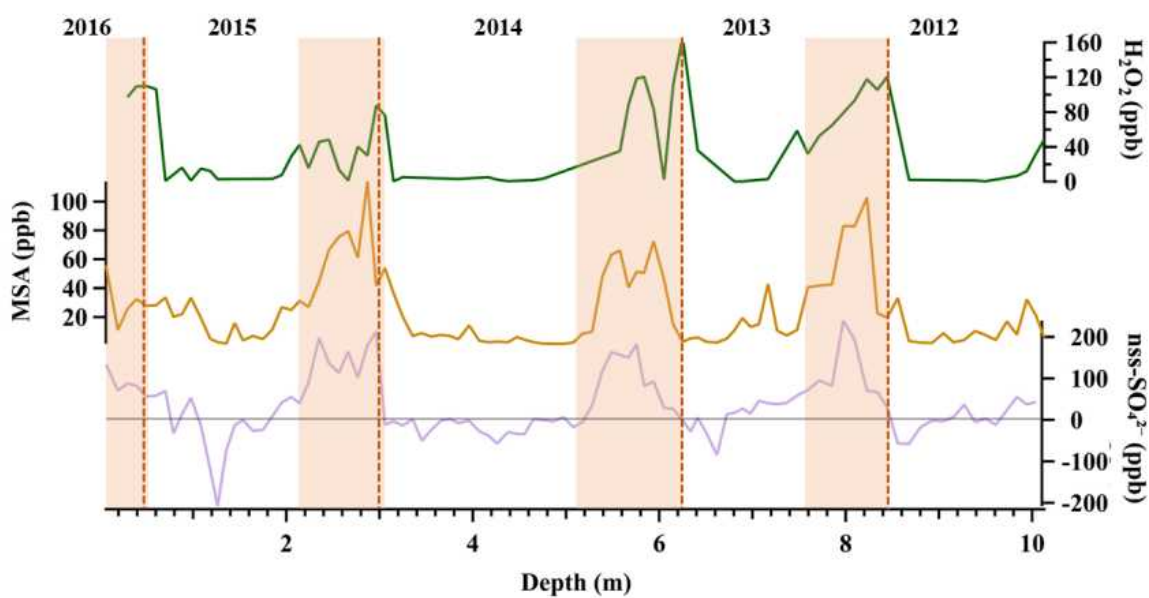


Figure 2. Depth profiles of H₂O₂ (green), MSA (orange), and nss-SO₄²⁻ (purple) concentrations from the Moore Dome firn core. Vertical dashed lines indicate the estimated timing of the austral summer solstice, and shaded bands represent summer layers interpreted from seasonal maxima in nss-SO₄²⁻ concentrations.

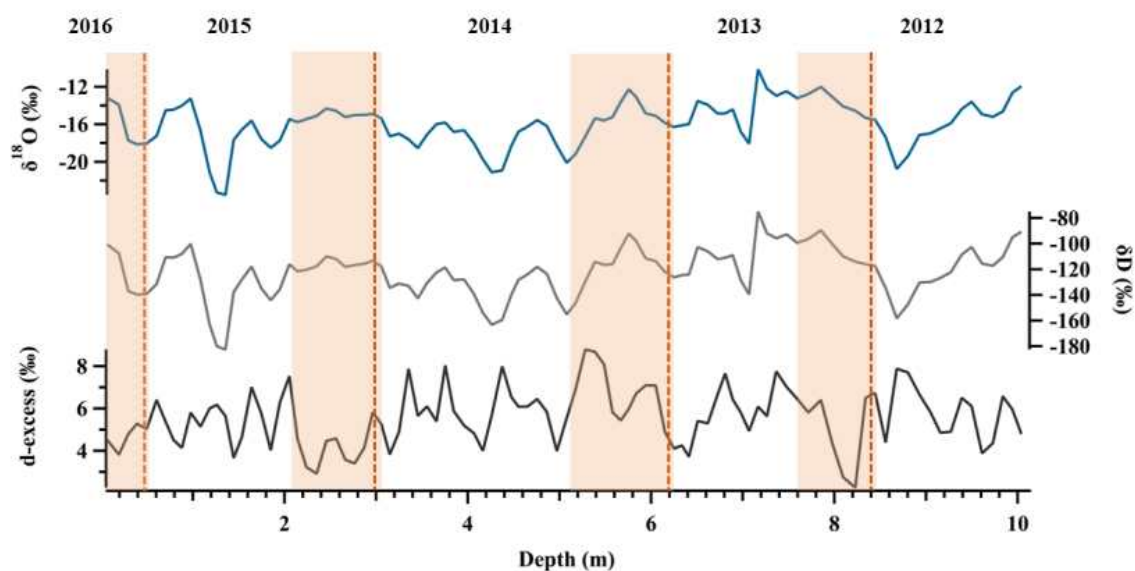


Figure 3. The $\delta^{18}\text{O}$ (blue), δD (grey), and d-excess (black) records from the Moore Dome firn core are displayed with respect to depth. Vertical dashed lines indicate the estimated timing of the austral summer solstice, and shaded bands represent summer layers interpreted from seasonal maxima in nss-SO_4^{2-} concentrations.

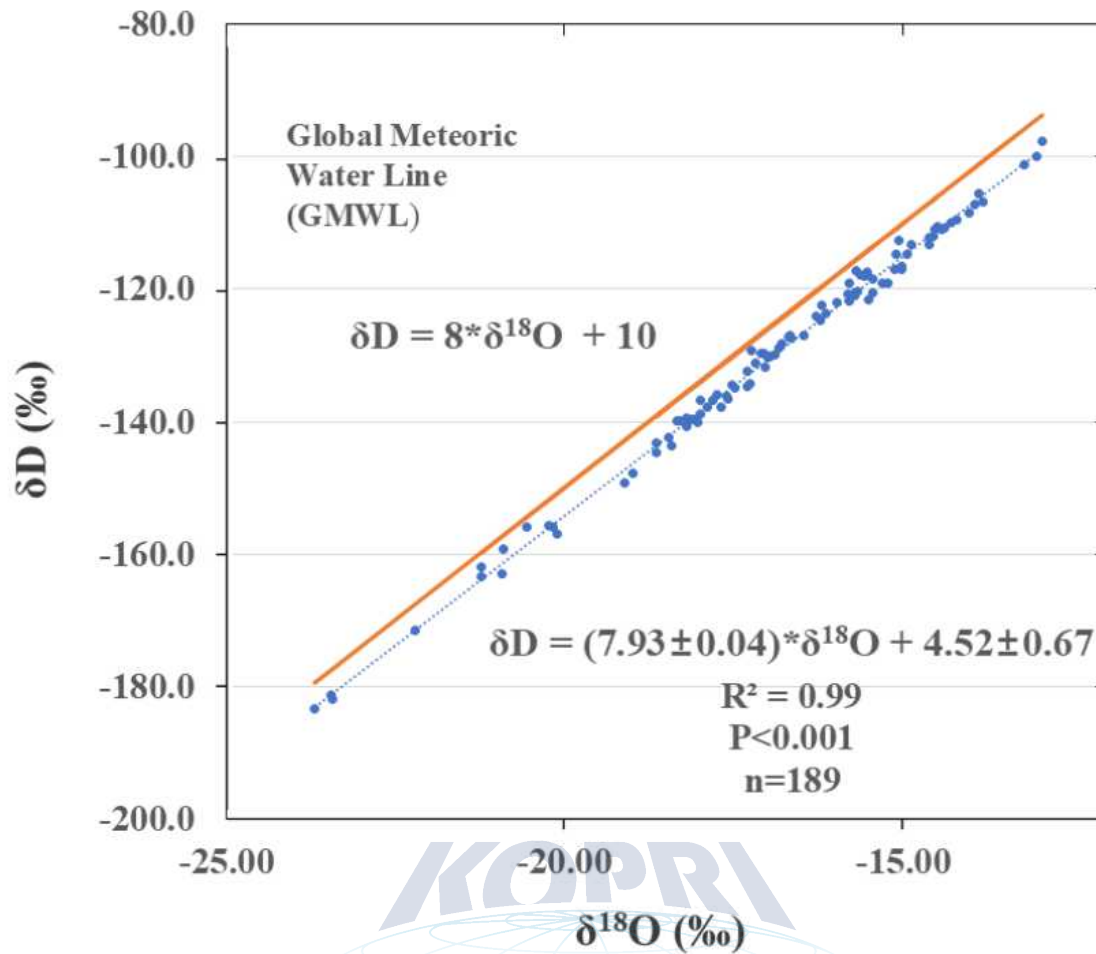


Figure 4. The linear regression line (blue) and data points (blue dots) show the relationship between δD and $\delta^{18}O$ in the Moore Dome firn core. The regression line closely aligns with the GMWL (orange).

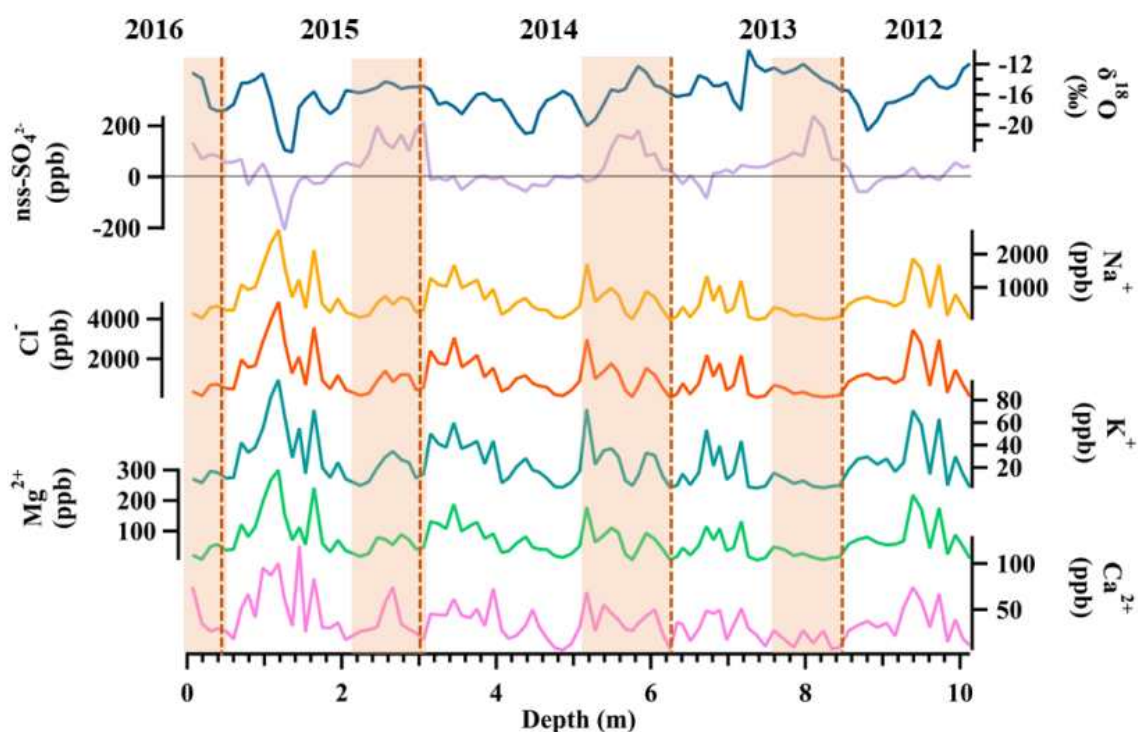


Figure 5. The $\delta^{18}\text{O}$, nss-SO_4^{2-} , and sea salt-related major ion concentration records from the Moore Dome firn core are displayed with respect to depth. Vertical dashed lines indicate the estimated timing of the austral summer solstice, and shaded bands represent summer layers interpreted from seasonal maxima in nss-SO_4^{2-} concentrations.

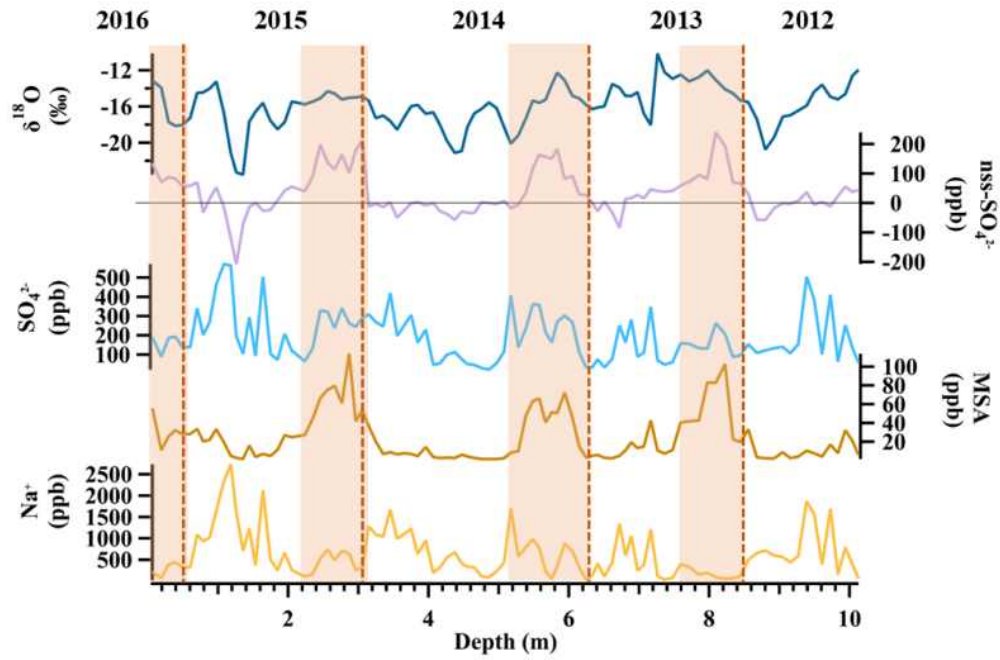


Figure 6. The $\delta^{18}\text{O}$, Na^+ and biological activity-related major ion concentration records from the Moore Dome firn core are shown with respect to depth. Vertical dashed lines indicate the estimated timing of the austral summer solstice, and shaded bands represent summer layers interpreted from seasonal maxima in nss-SO_4^{2-} concentrations.

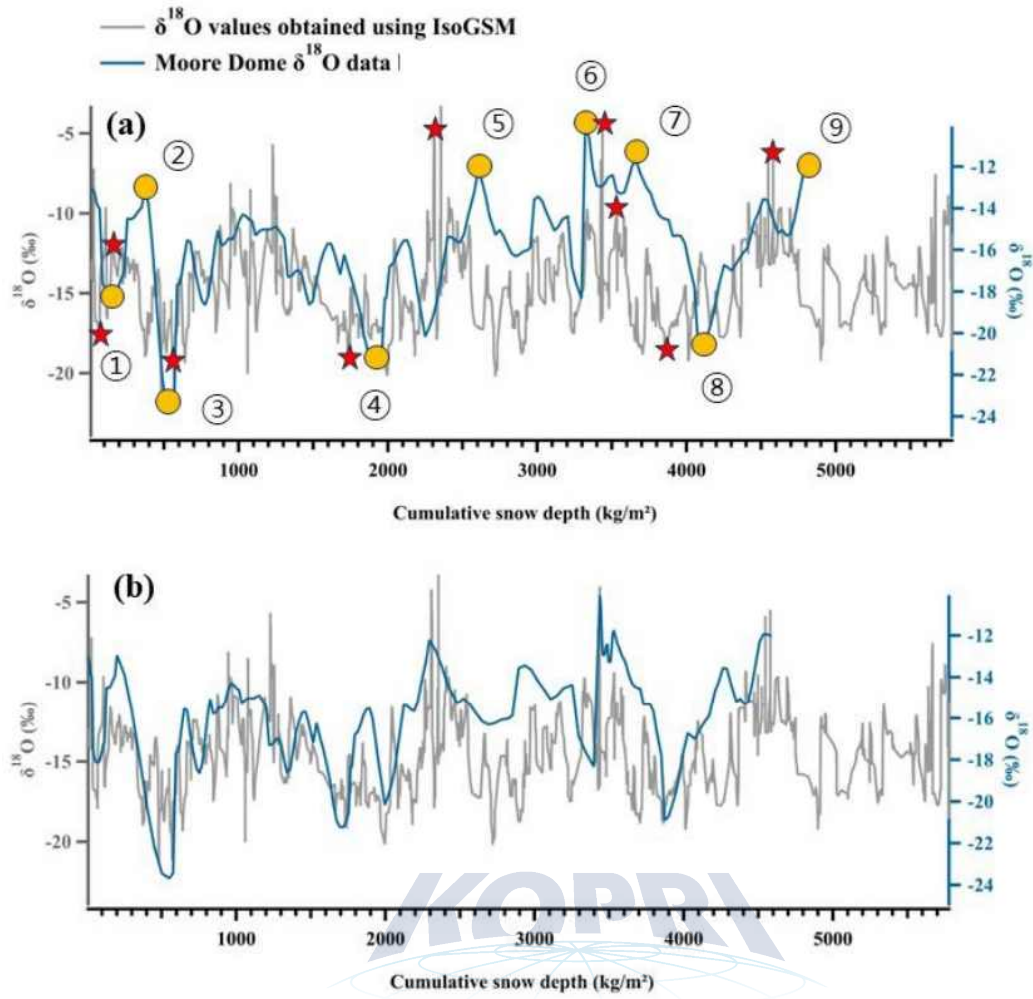


Figure 7. (a) The original $\delta^{18}\text{O}$ record from the Moore Dome firn core (blue) and the $\delta^{18}\text{O}$ record from IsoGSM (grey) are presented with cumulative snow depth. Dots and stars indicate tie points for the age refinement. (b) The depth-revised $\delta^{18}\text{O}$ record from the Moore Dome firn core (blue) and the $\delta^{18}\text{O}$ record from IsoGSM (grey) are also shown with cumulative snow depth.

6. 해안 빙하 적설량 평가

가. Styx 빙하코어 연대 측정 수정 및 과거 약 800년 동안의 적설량 복원 연구

Styx 빙하코어의 연대는 이온 프록시 기록에 대한 annual layer counting을 통해 재설정하였다. 해당 연대측정은 A.D. 1259년부터 2010년까지의 시기를 포함하며, 최대 연대오차는 ± 8 년으로 산정되었다. 연대 검증을 위해 non-sea-salt sulfate 기록에 나타나는 주요 화산 분출 신호, 대기 중 핵실험에 기인한 플루토늄(plutonium) 기록, 그리고 Rittmann tephra tie-points를 보조 지표로 활용하였다. 이러한 다중 기준을 적용함으로써 Styx 빙하코어의 깊이별 연대모델의 신뢰도를 확보하였다.

구축된 annual layer counting 자료를 기반으로 Styx 빙원의 과거 약 800년 동안의 적설량을 복원하였다. 적설량과 밀접하게 연관되는 annual layer thickness에 영향을 미치는 ice thinning effect를 보정하여 장기적인 축적량 변동을 보다 정량적으로 재구성하였다. 그 결과, 지난 800년 동안의 평균 적설량은 $113 \pm 39 \text{ mm w.e. yr}^{-1}$ 로 나타났으며, 과거에서 최근으로 갈수록 점진적으로 증가하는 경향을 보였다.

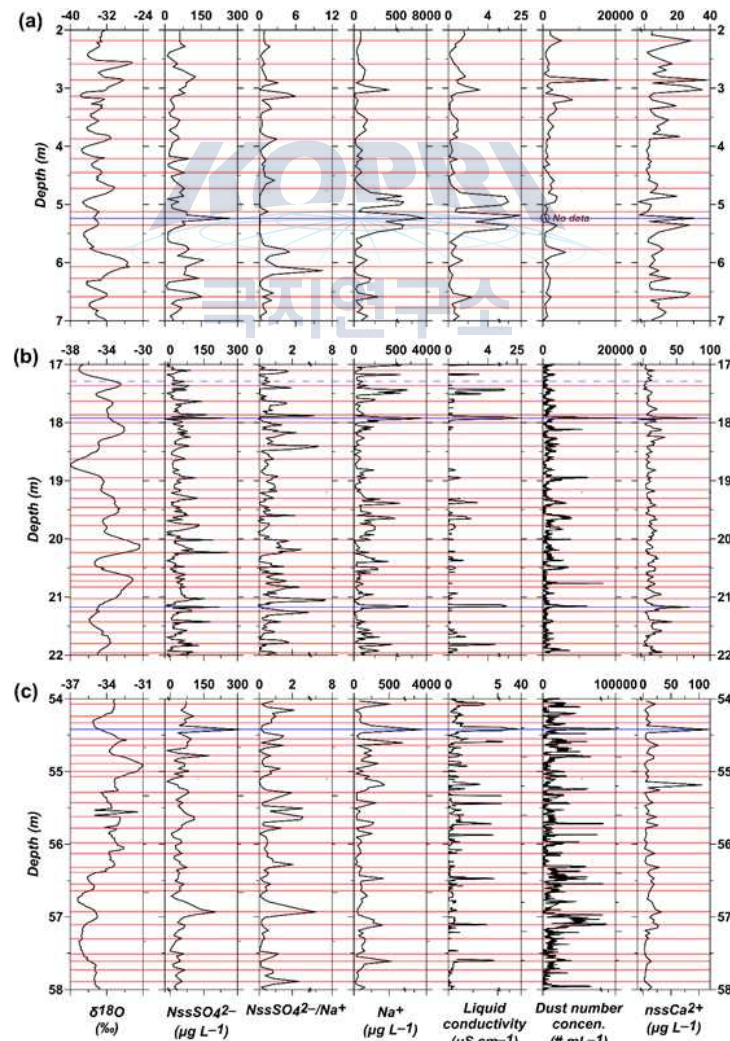


그림 3.2.30 Styx 빙하코어에서 이온 프록시 기록을 이용해 진행한 연대측정 예시

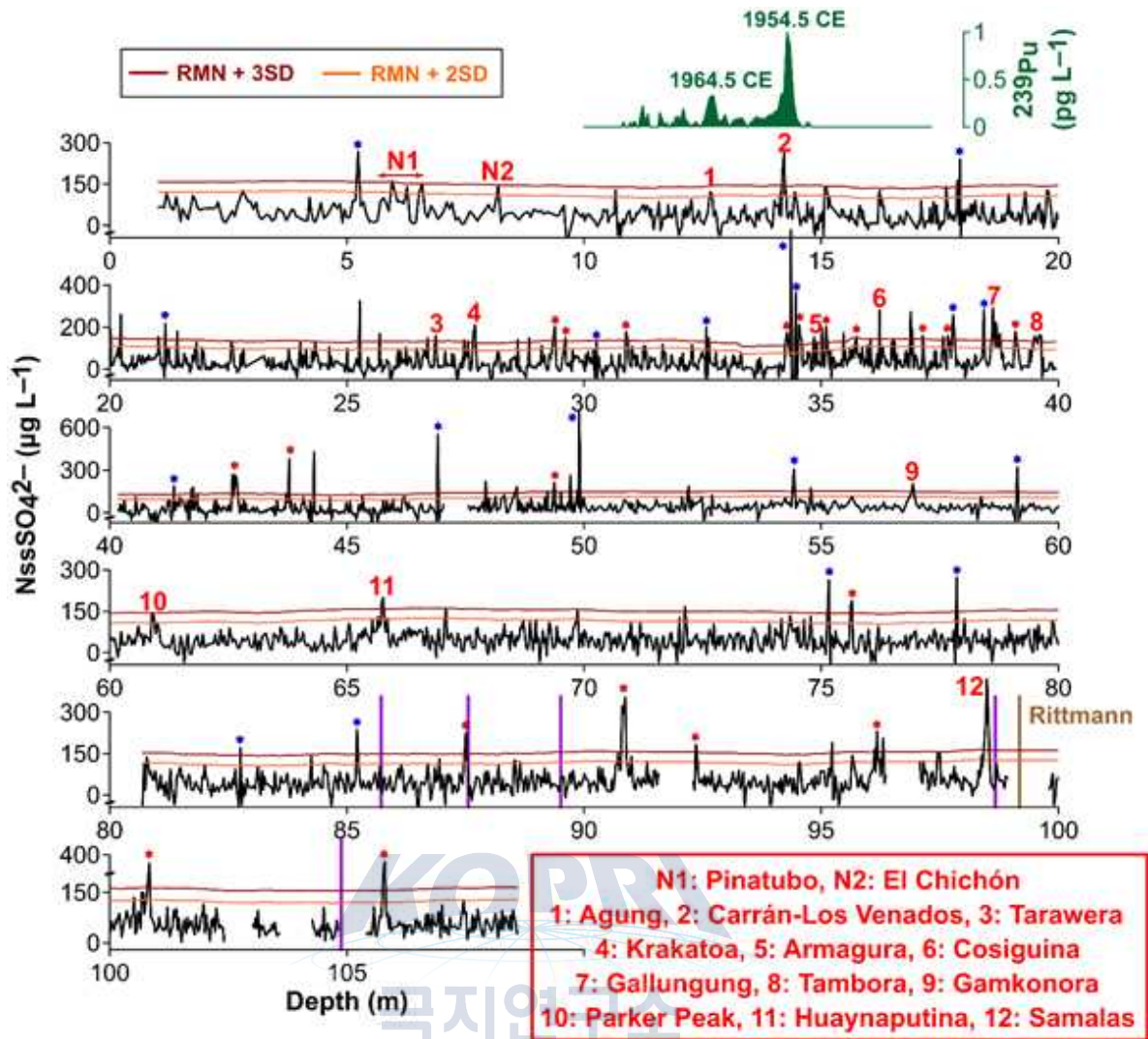


그림 3.2.31 Styx 빙하코어 연대측정시 사용한 화산 폭발(non-sea-salt sulfate 기록), 대기 중 핵 실험(plutonium 기록) 및 Rittmann tephra tie-points 기록

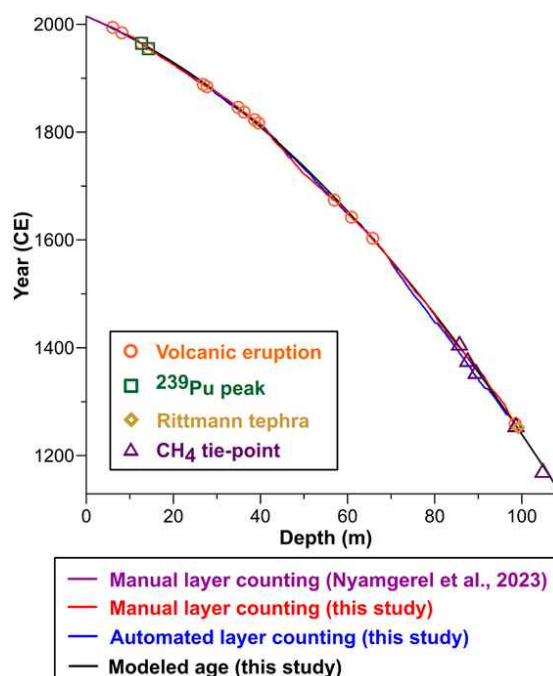


그림 3.2.32 Styx 빙하코어 깊이 별 연대측정 결과

Styx 빙하코어에서 복원된 적설량 변동성은 서로스해 지역의 GV7 빙하코어 기록과 상당히 유사한 양상을 보인 반면, 동로스해 지역 RICE 빙하코어의 적설량 변동성과는 상반된 경향을 나타냈다. 이러한 공간적 대비는 Ross Sea Dipole 현상과 관련된 기후 동역학적 특성을 반영하는 것으로 해석되며, 지역적 대기 - 해양 상호작용이 남극 연안 적설량 변동에 중요한 역할을 하고 있음을 시사한다.

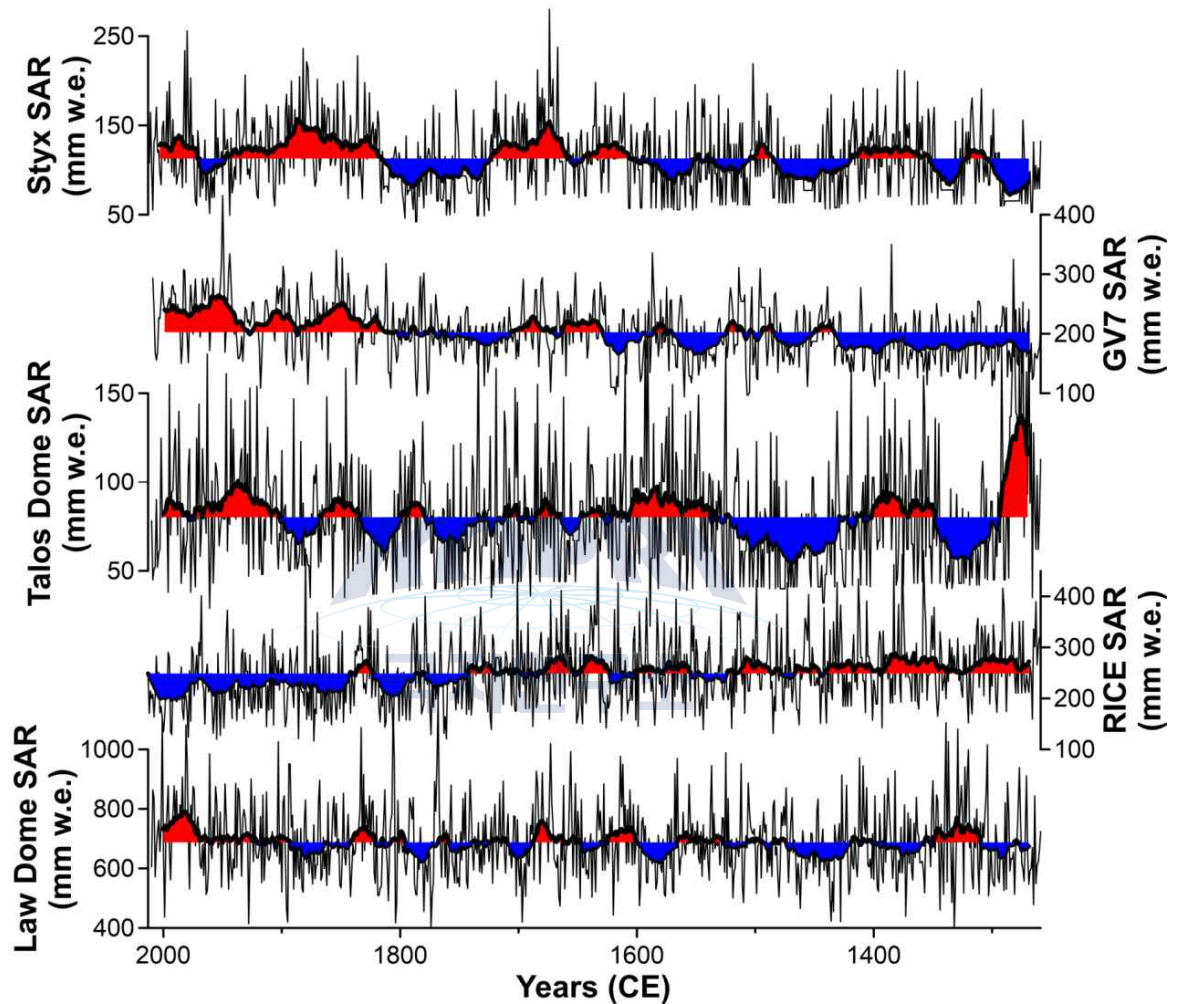


그림 3.2.33 Styx 빙하코어의 과거 800년 동안의 적설량 기록과 로스해 지역 주변에서 획득한 빙하코어들에서 보고된 적설량 기록

7. Styx 빙하 미생물 군집, 유전체 분석

가. 생리특성 자료 확보

(1) 1단계 배양 결과, 25°C에서 *Bradyrhizobium elkanii*가 모든 깊이 (10, 50, 100, 150 m)에서 높은 비율로 분리된 바 있음. 빙하 시료에서 중온성 균의 분리는 입자와 함께 극지로 유입된 미생물들이 어떠한 생활방식으로 존재하는지에 초점을 둠.

(2) 25°C에서 분리된 283 균주의 *B. elkanii* 중 221개 균주의 16S rRNA gene 서열이 (633 ~ 1,032 bp) type strain인 *B. elkanii* USDA 76의 16S rRNA gene 서열과 100% 일치. 62종은 99.5% 이상 16S의 유사도를 보여 같은 종으로 분류되지만 깊이 별 *B. elkanii*의 유전체는 다를 것으로 추측됨. 깊이 별 연대에 따른 미생물의 생존전략을 생리특성 및 유전체 분석을 통해 알아보았음.

(3) 깊이 별 3종씩 무작위로 선정하여 *B. elkanii* 종의 최적 배지 탐색. 각 배지에 따른 12개 균주의 성장률을 상대적으로 비교함. 12종 중 10 m, 50 m, 100 m, 150 m 깊이에서 분리된 각 1종 (총 3종)은 1/10 희석한 TSB (tryptic soy broth)에서 최적 성장률을 보였으며, 3종을 제외한 9종은 NB (nutrient broth)에서 최적 성장률을 보임. 생리특성 비교분석을 위해 이후 실험은 NB/NA에서 동일하게 진행.



그림 3.2.34 깊이 별 분리된 *Bradyrhizobium elkanii*의 최적 배지 탐색

(4) 온도별 생장은 12종의 cell density를 동일하게 맞춘 후 NA에 10 μ l 떨어뜨려 일자별로 확인하였음. 온도는 4, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40°C에서 진행하였으며, 2, 4, 6, 8, 11일차의 성장을 확인함.

(5) 2일차 생장이 확인된 25, 30, 35°C 중 30°C에서 빠르게 성장하는 것을 확인하였으나, 4일차부터 25°C에서 배양한 종들의 생장이 가장 높음. 4일차부터 20°C에서 생장이 보이며 6일차부터는 15°C에서 성장하는 것을 확인. 10 m의 G1St021 균주와 100 m의 G1St196 균주는 다른 종들에 비해 biofilm의 형성이 많아 끈적한 형태를 보임.

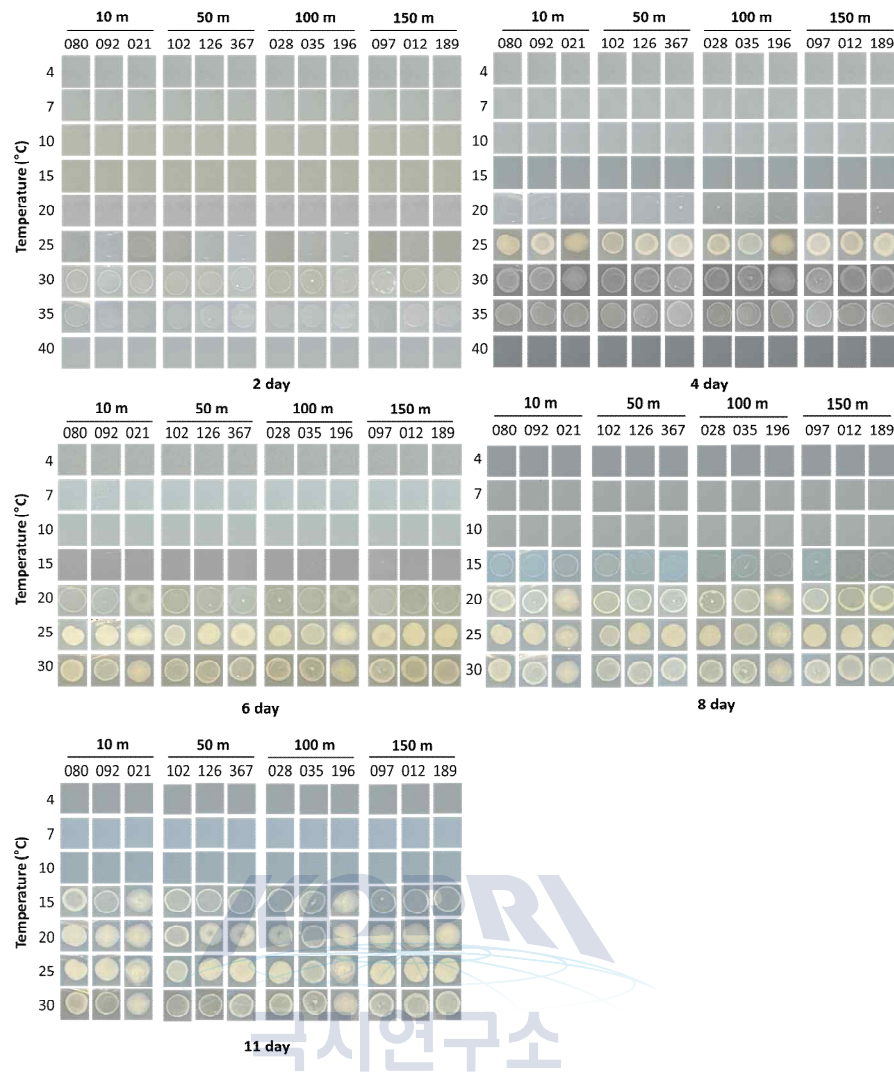


그림 3.2.35 온도 조건에 따른 *B. elkanii* 종의 생장

(6) NB에 NaCl을 각 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1% 첨가하여 제작 후 깊이 별 *B. elkanii* 종의 생장을 확인하였음. 12종 모두 1% NaCl 농도에서는 생장하지 못하였으며, 0.5% NaCl 농도에서는 느린 생장을 보임.

(7) pH 배지는 조건별 산도를 유지하기 위해 각 완충용액에 NB 조성을 첨가하여 제작함. 깊이 별 1종씩 우선적으로 선별하여 pH value에 따른 생장을 확인한 결과 pH 6, 7에서 최적의 생장을 보임. 10 m에서 분리된 GlSt080 균주만 pH5에서 느린 생장을 보임.

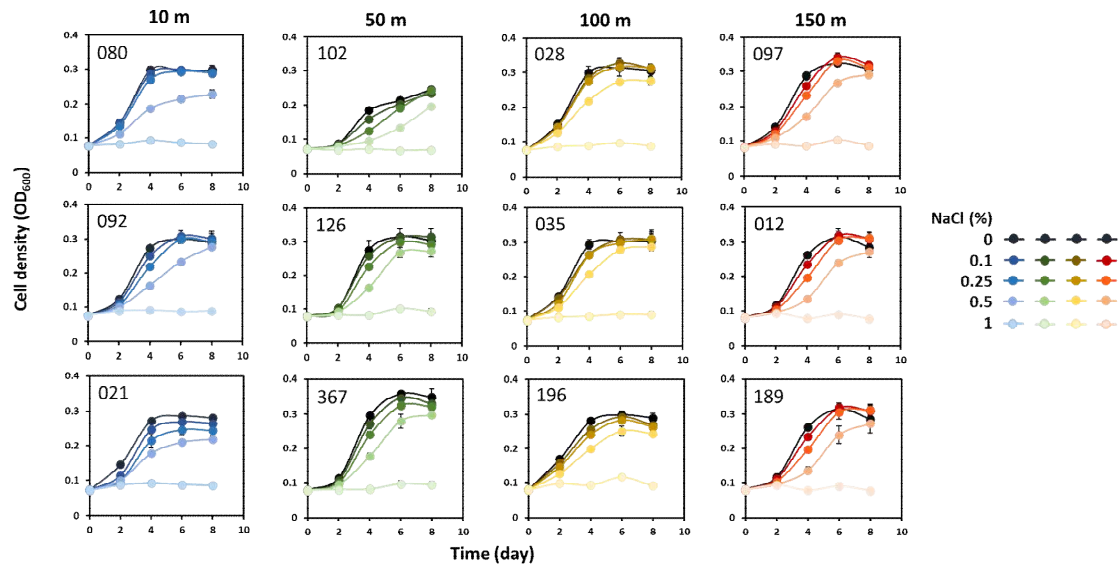


그림 3.2.36 NaCl 농도에 따른 *B. elkanii* 종의 생장

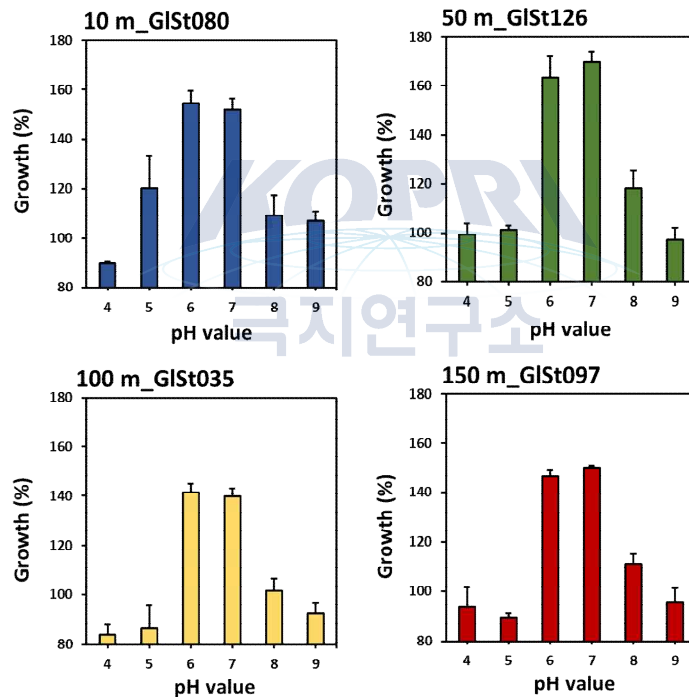


그림 3.2.37 pH 조건에 따른 *B. elkanii* 종의 생장

(8) 깊이 별 *B. elkanii* 종의 효소 활성도를 비교하기 위해 API ZYM kit를 이용하여 색 변화를 확인하였음. 깊이 별 1종씩만 우선적으로 선별하여 진행한 결과, 모두 동일한 효소에서 활성을 보였으나 활성 정도는 상이함. Alkaline phosphatase의 경우 50, 100, 150 m에서 분리한 균주들은 진한 색으로 positive를 보이는 반면, 10 m에서 분리된 GlSt080 균주는 weakly positive임. Esterase 활성도 50 m에서 분리된 GlSt126 균주만 weakly positive를 보여 종마다 유전체도 다를 것으로 판단됨.

Enzyme	GISt080	GISt126	GISt035	GISt097
Alkaline phosphate	w	+	+	+
Esterase (C4)	+	w	+	+
Esterase lipase (C8)	+	+	+	+
Lipase (C14)	-	-	-	-
Leucine arylamidase	+	+	+	+
Valine arylamidase	-	-	-	-
Cystine arylamidase	-	-	-	-
Trypsin	+	+	+	+
α -chymotrypsin	-	-	-	-
Acid phosphate	w	w	w	w
Naphthol-AS-B1-phosphohydrolase	+	+	+	+
α -Galactosidase	-	-	-	-
β -Galactosidase	-	-	-	-
β -Glucuronidase	-	-	-	-
α -Glucosidase	-	-	-	-
β -Glucosidase	-	-	-	-
N-acetyl- β -glucosamidase	-	-	-	-
α -Manosidase	-	-	-	-
α -Fucosidase	-	-	-	-

10 m_GISt080



50 m_GISt126



100 m_GISt035



150 m_GISt097



+, positive; -, negative; w, weakly positive

그림 3.2.38 API ZYM kit 이용 깊이별 *B. elkanii* 종의 효소 활성도 비교

나. 해안빙하 미생물 생물량, 활성도 측정

(1) 생물활성도는 이전 Vostok 빙하와 마찬가지로 3M Clean-Trace NG 발광측정기 이용 ATP 측정법을 활용하였음. 10 cm 간격 Moor Dome 빙하 깊이별 (0 ~ 189.91 cm) ATP 측정 결과 생물활성도는 최대 41 RLU에서 최소 2 RLU로 평균 8.8 RLU임.

(2) 생물량은 FACS 기기를 활용하여 flow rate 5를 기준으로 3분간 측정하였음. SYTO-9 이용 20분간 염색 후 염색하지 않은 샘플과 입자 분포를 비교하여 생물량을 계산하였음. 경향성 파악을 위해 생물활성도와 생물량 결과를 깊이 별로 나열해 비교하였음. 90 cm 깊이에서 130 cm 깊이까지의 생물량이 $17.75 \sim 35.7 \times 10^3$ cells/ml로 가장 높았으나 생물활성도는 낮은 수치임. 반대의 경향을 보이는 결과는 살아있는 세포의 양보다 사멸하거나 동면 중인 세포의 양이 더 많을 수 있음을 의미함.

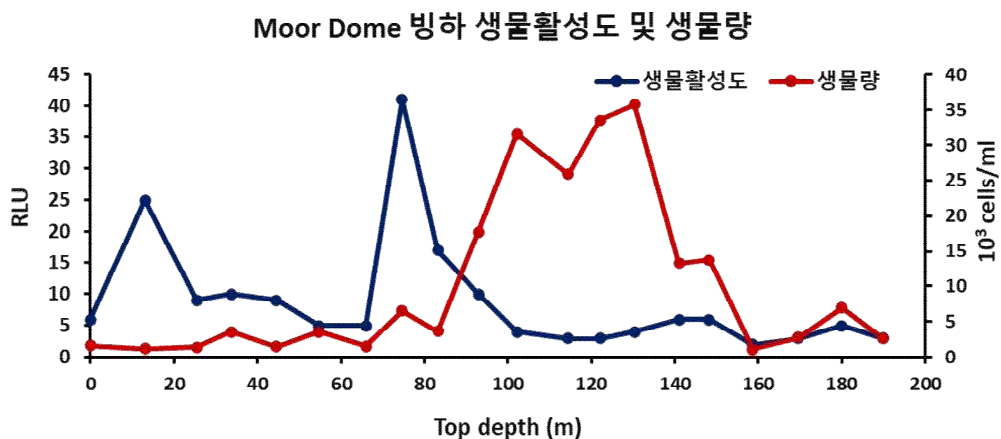


그림 3.2.39 Moor Dome 빙하 생물활성도 및 생물량

(3) 미생물 분석을 위하여 다음과 같이 시료분획을 수행하였음. 1) 세포 계수를 위하여

formalin으로 고정하여 4°C에 보관, 2) ATP 측정은 시료 분획 시 바로 수행(3반복), 3) 군집 분석을 위한 시료는 보존제 없이 바로 -80°C에 보존, 4) 배양용과 5) 단일세포 유전체 분석을 위한 시료는 glycerol(최종 농도 50%)을 첨가하여 -80°C에 보존.

다. Styx 빙하 미생물 군집, 유전체 분석

(1) 빙하 코어 이온 데이터 중 nssSO_4^{2-} 를 기반으로 화산 (Parker Peak) 영향 구간과 화산 영향이 없는 구간을 선정 후, 두 구간의 미생물 군집을 비교해 보고자 하였음. 빙하 코어 내 적은 생물량과 일반적인 미생물 분석으로는 데이터 확보 불가능 등 분석에 어려움이 많음. 따라서 극한 환경에서 장기간 견딘 빙하 미생물의 특성을 고려하여 군집 분석을 위한 새로운 방법 정립 필요함.

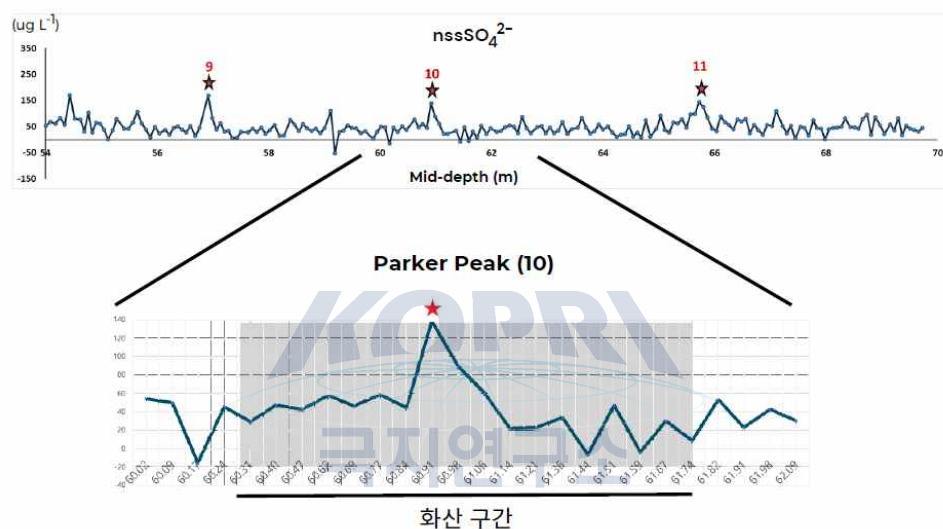


그림 3.2.40 스틱스 빙하 코어 nssSO_4^{2-} (화산 영향 추정)을 이용한 실험 구간 선정

(2) 매우 적은 생물량을 고려하여 FACS 활용 SYTO-9에 염색된 미생물 추정 구간을 선정하여 세포 농축 진행. 농축 진행과 함께 깊이별 생물량 측정도 함께 진행함. 측정한 샘플 내 평균값은 약 1.46×10^4 cells/ml로 일반적인 빙하 코어의 생물량을 가지는 것으로 보임. 800 μl 샘플을 사용하여 총 35,000 cells로 농축 후 추후 실험 전까지 -20°C에 보관하였음.

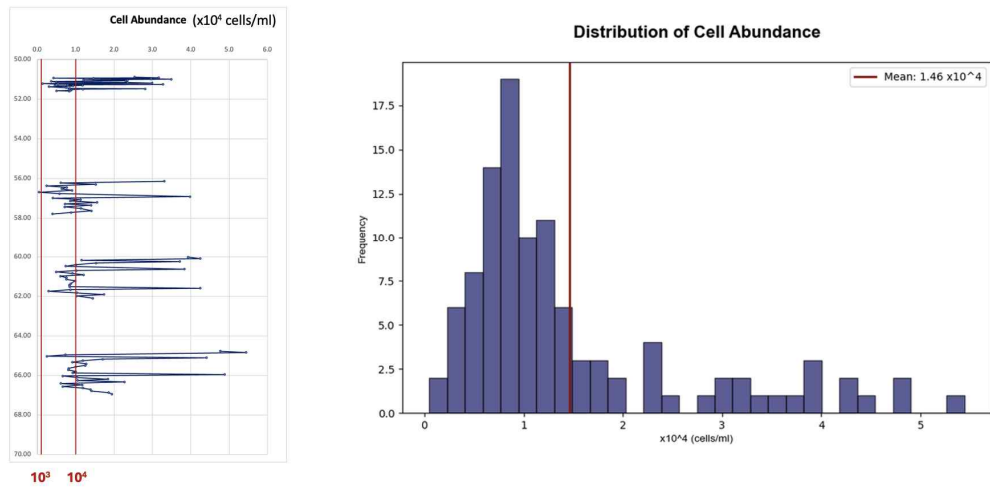
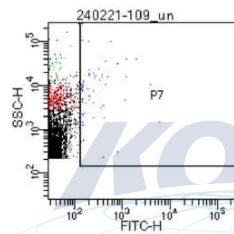
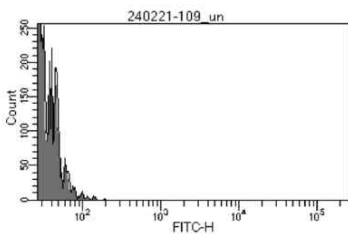


그림 3.2.41 Styx 빙하 깊이별 생물량

• Unstained Sample – Parker Peak Background



• Stained Sample – Parker Peak Background

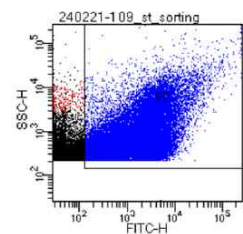
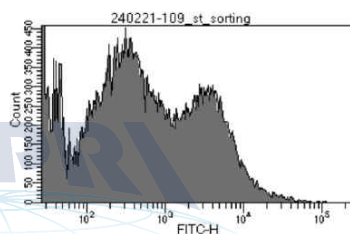


그림 3.2.42 Parker Peak 화산 구간의 SYTO-9 비염색 (좌) 및 염색 (우) 후 측정

(3) 장기간 극한 환경 견딘 빙하 미생물 특성상 세포벽이 두껍고 단단한 그람양성균이 많을 것으로 추정. FACS 기기로 농축한 샘플을 이용하여 이에 적합한 PCI (phenol:chloroform: isoamyl alcohol)-based DNA 추출 진행.

(4) 추출한 DNA를 이용해 16S rRNA gene 기반 증폭 과정에서 일반적인 미생물 군집 분석에 주로 사용하는 Taq polymerase의 낮은 효율로 인해 High-fidelity polymerase 사용하여 고효율의 증폭 진행.

The Optimized Method

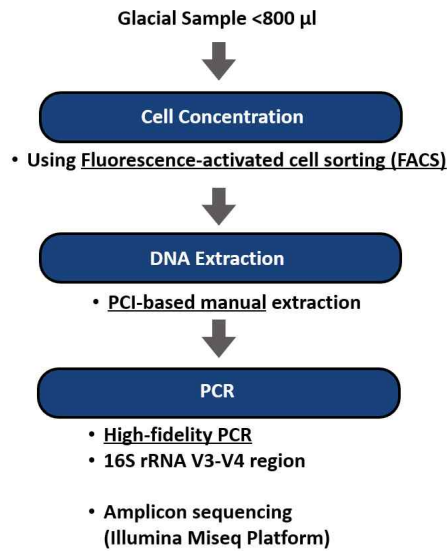


그림 3.2.43 최적화된 빙하 미생물 군집분석 방법

(5) 군집분석 결과, phylum 수준에서 Styx 빙하 코어 내 Bacillota가 대부분의 깊이에서 높은 비율을 차지함 (~69.98%). Genus 수준에서는 이전 HTC 활용 Styx 빙하 100 m 배양체의 우점종이었던 *Enterococcus*가 60.24 m 깊이를 제외하고 우점하였음. ASV 확인 결과, biofilm 형성하고 cold shock에 내성이 있는 것으로 알려진 *Enterococcus faecalis* 종으로 확인됨. 또한, unclassified Enterococcaceae, *Corynebacterium*, unclassified Gammaproteobacteria와 같은 속이 모든 깊이에서 높은 비율로 검출됨 (31%–79%).

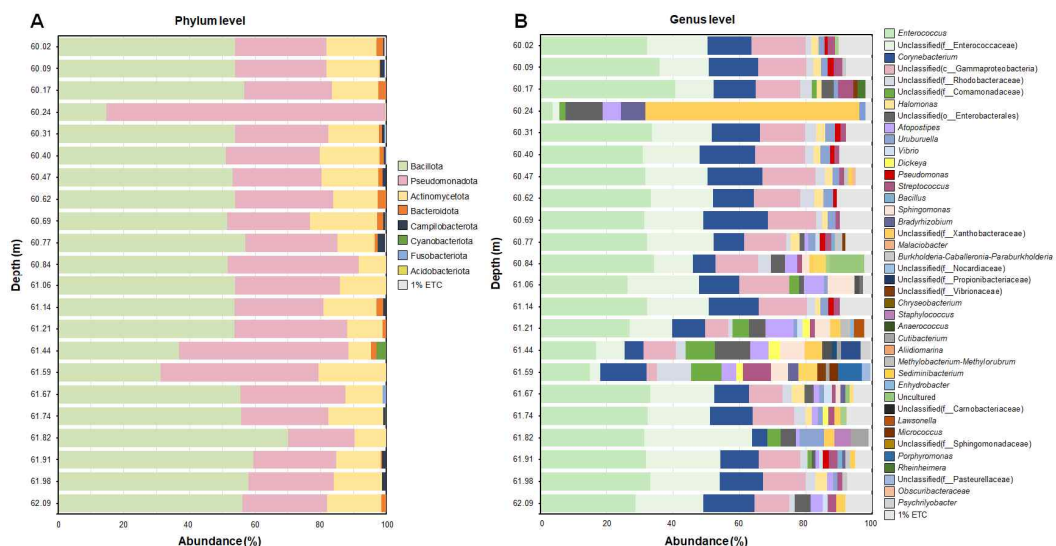


그림 3.2.44 Phylum, genus 수준의 Styx 빙하 코어 깊이별 군집 구조

(6) Pseudomonadota 문에 속하는 다양한 속이 빙하 코어 전반에서 검출되었으며, 4개 속 (Enterococcus, Streptococcus, Uruburuella, Corynebacterium)은 화산분출과 관계없이 대부분의 깊이에서 확인되었음. 화산분출 전후 깊이의 군집은 매우 유사하였으며 (>60%), 깊이에 따른 clustering pattern은 확인되지 않음. nMDS 분석 결과 60.24 m 깊이를 제외한 빙하 코어의 미생물 군집이 clustering 되었음. 60.24 m 깊이를 제외하면 일부 깊이들의 군집이 퍼져있었으며, PCoA plot도 같은 양상을 보임.

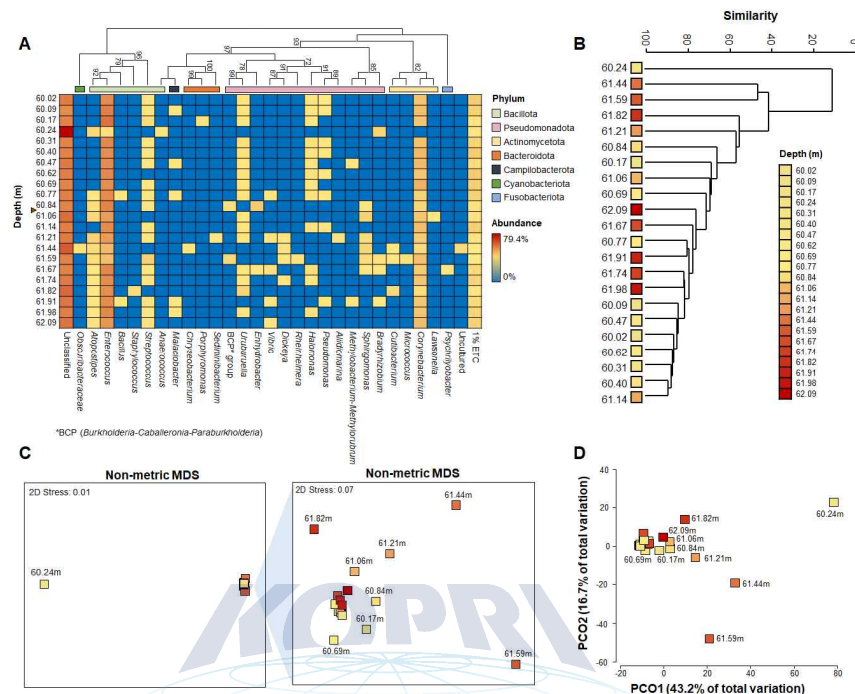


그림 3.2.45 빙하 깊이별 군집 조성 비교 분석

(7) nMDS 및 PCoA plot 분석에서 퍼져있던 군집 샘플들은 16S rRNA gene 증폭 시 희미한 PCR 밴드를 보였던 것을 확인함. PCR 밴드 강도가 강한 샘플들은 64.3%–89.0%로 비교적 높은 Bray-Curtis 유사도를 보임. Rarefaction curve는 희미한 밴드 샘플이 관찰된 ASV가 적고 시퀀싱 깊이가 높아짐에도 낮은 풍부도를 나타냄. 이는 Chao1 분석에서도 PCR 밴드가 강한 샘플이 희미한 샘플보다 더 높은 풍부도를 보이는 것을 강조함.

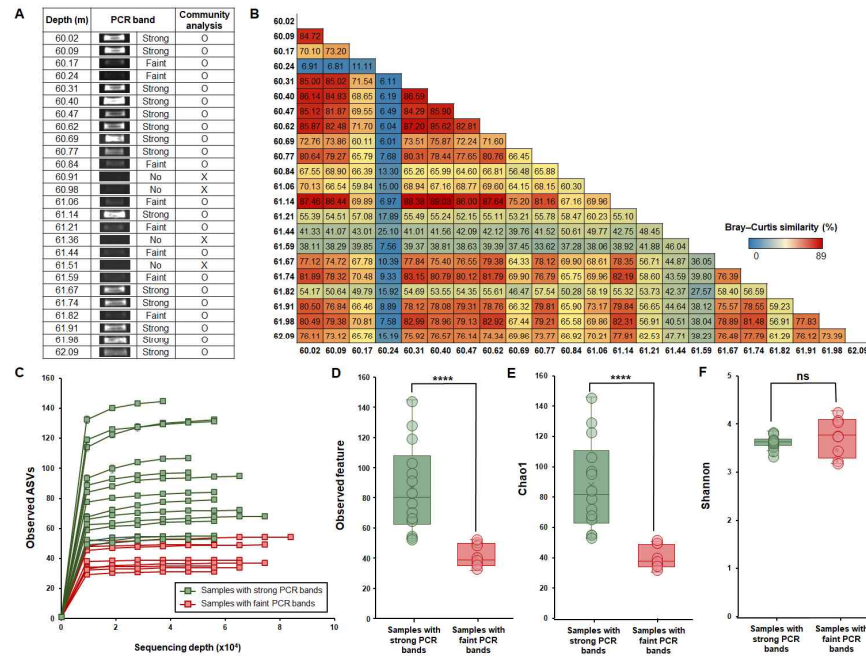


그림 3.2.46 16S rRNA 유전자 시퀀싱 결과 기반 군집 유사도 및 풍부도

(8) 화산분출 전후 깊이별 군집분석 패턴이 다른 깊이에서도 대표하는지 확인하기 위해 연 간 단위로 분류된 상부 코어의 군집을 동일한 방식으로 분석하였음. 상부 코어 중 51.48 m 깊이는 PCR 밴드 강도가 희미했지만, 분석된 깊이 모두 Bacillota 문이 우점함. 속 수준에서 *Enterococcus*가 가장 풍부한 분류군이었으며, unclassified *Enterococcaceae*와 *Cornebacterium*이 추가 주요 그룹으로 나타남. 이는 화산 분출 전후 깊이별 군집분석 결과와 동일하며, Styx 빙하코어는 반복적으로 관찰되는 core microbiome을 이루는 것으로 보임. 본 연구결과는 ISME J에 투고하여 심사 진행중임.

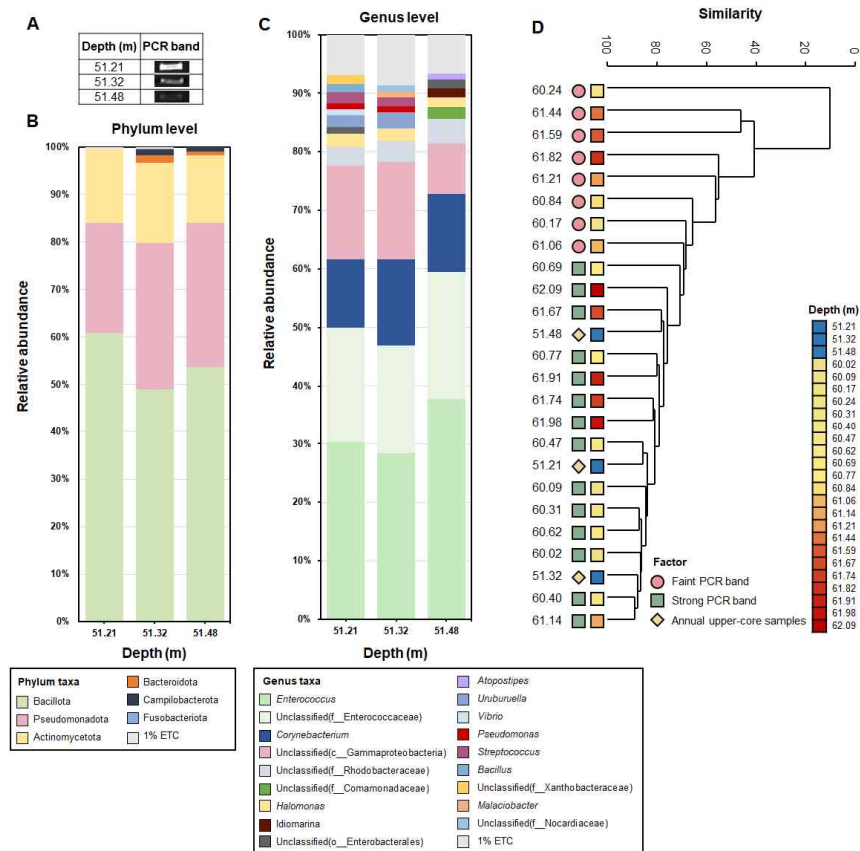


그림 3.2.47 연간 단위 상위 빙하 코어의 군집분석

(9) Styx 빙하 육상기원 미생물 배양 결과 Proteobacteria, Actinobacteria, Firmicutes에 속하는 종들이 분리된 바 있음. 각 phylum에 해당하는 균주 4종 *Roseomonas mucosa*, *Gordonia hongkongensis*, *Paenibacillus glucanolyticus*, *Dermacoccus nishinomiyaensis*을 선별하여 유전체 분석을 수행함.

(10) 균주를 지수성장기로 배양 후 genomic DNA를 Qiagen MagAttract HMW DNA kit 이용 추출하였음. *D. nishinomiyaensis* 종은 kit 사용 시 낮은 DNA 양으로 인해 PCI 방법을 사용하여 DNA를 추출하였음. PacBio와 illumina Miseq 시퀀싱을 이용 complete 유전체를 확보하였음.

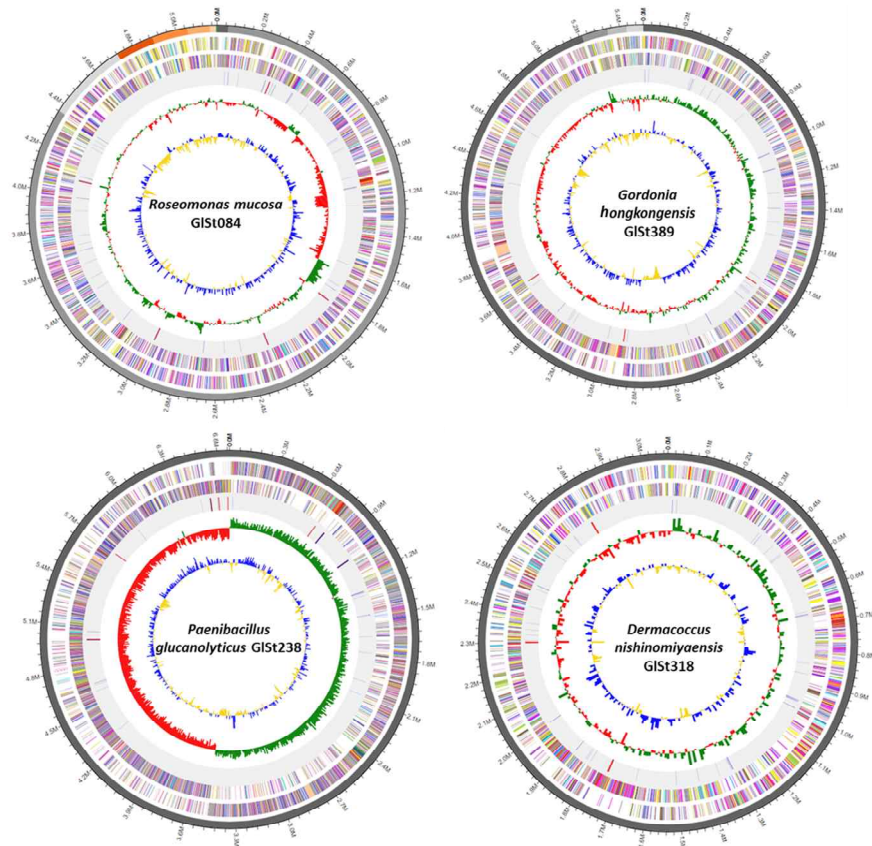


그림 3.2.48 병하미생물 4종의 유전체 지도

(11) 유전체 분석 결과 *R. mucosa* 종은 7개의 plasmid를 보유하고 있으며 높은 GC ratio를 보임. *G. hongkongensis* 종은 3개의 plasmid를 보유하고 있으며, *P. glucanolyticus* 종과 *D. nishinomiyaensis* 종은 plasmid가 존재하지 않음. 병하 미생물의 유전체는 type strain과 유사한 유전체 특성을 보임.

(12) 본 연구결과는 Environmental Research 저널에 게재하였음 (<https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.122421>).

Strains		Genome size (bp)		G + C ratio (%)	CDS	rRNA	tRNA	Accession No.	Assembly	
<i>R. mucosa</i> G1St084	Chromosome	4,311,411		70.8				CP147879	Complete	
	Plasmid1	358,052		68.0				CP147881	Complete	
	Plasmid2	172,443		67.9				CP147882	Complete	
	Plasmid3	158,291		68.5				CP147883	Complete	
	Plasmid4	5,183,322	99,052	70.3	67.5	4,782	15	61	CP147884	Complete
	Plasmid5		49,687		71.8				CP147878	Complete
	Plasmid6		27,858		65.7				CP147885	Complete
	Plasmid7		44,68		68.6				CP147886	Complete
	Contig8		2,060		76.5				CP147880	Incomplete
<i>G. hongkongensis</i> G1St389	Chromosome	5,214,602		67.9				CP148027	Complete	
	Plasmid1	5,516,413	125,308	67.8	65.7	4,979	9	47	CP148028	Complete
	Plasmid2		94,357		66.0				CP148029	Complete
	Plasmid3		82,146		66.1				CP148030	Complete
<i>P. glucanolyticus</i> G1St238	Chromosome	6,673,148		48.7	6,137	24	76	CP147845	Complete	
<i>D. nishinomiyaensis</i> G1St318	Chromosome	3,070,823		69.1	2,736	9	51	CP147844	Complete	

그림 3.2.49 병하 미생물 4종의 유전체 분석 결과

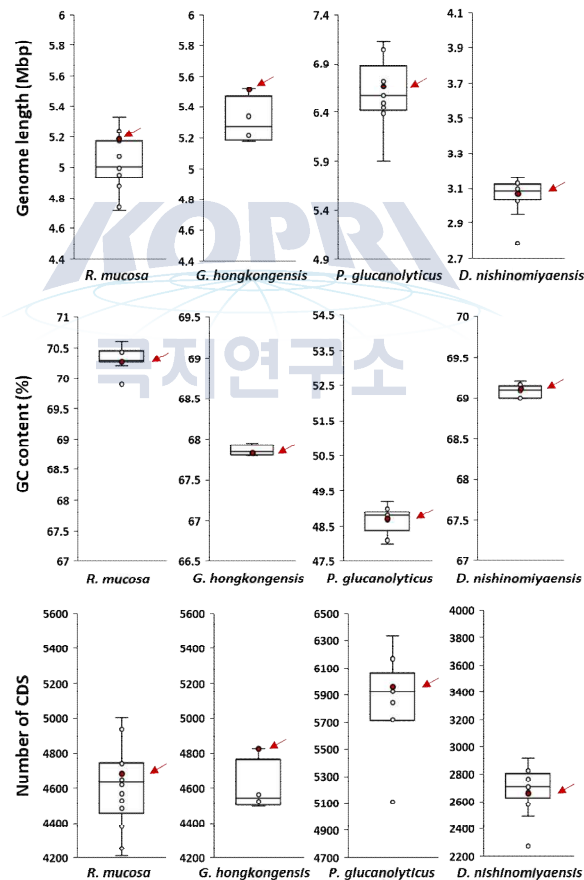


그림 3.2.50 병하 미생물과 type strain과의 유전체 특성 비교. 붉은 화살표는 병하 미생물을 의미함

라. Styx 병하 메타유전체분석

(1) Styx 병하 미생물 군집 구조 분석을 위해 일반적으로 사용되는 프라이머 (341F, 805R) 이용 세균의 16S rRNA gene 증폭 여부를 확인한 바 있음. 병하코어 내 선정 구간의 대부분에서는 16S rRNA gene 증폭으로 군집을 확인하였으나, 일부 깊이에서는 확인 불가하였

음.

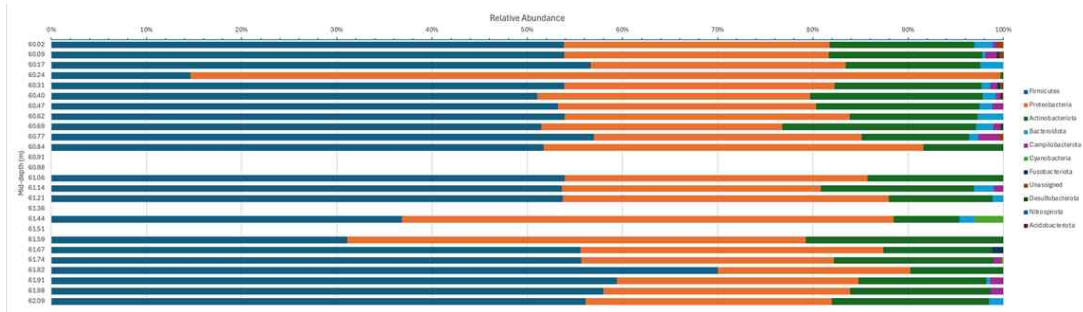


그림 3.2.51 16S rRNA gene 증폭으로 군집분석 가능한 깊이와 불가능한 구간 (공백)

(2) 상용화된 프라이머는 분리 배양이 쉬워 학계에서 다수 보고된 토양 미생물을 기반으로 설계되어 극한 미생물의 검출에 적절하지 않을 수 있다고 판단됨. 이에 따라 16S rRNA gene 증폭으로 군집 구성 확인 불가능한 샘플 구간을 선정하여 Whole Genome Amplification (WGA)를 진행하고자 하였음. WGA 실험을 통해 전장 유전체를 증폭 시도함으로써 16S rRNA gene 증폭 실험에서 생길 수 있는 프라이머 부적합 문제를 해결하고자 함.

(3) 16S rRNA gene 증폭으로 인한 군집 구성과 전장 유전체 분석으로 얻은 군집 구성의 차이점을 확인하고자 16S rRNA gene 증폭 효율이 높은 구간도 선정 구간에 포함하여 진행하였음. 선정된 구간의 샘플에 대해 FACS 기기를 사용하여 세포 농축 진행하였음. 800 μ l 샘플에 SYTO-9 염색약 처리 전후 양상을 비교하여 미생물 추정 구간 선정해, 35,000 cells로 농축하였음. 농축 후 다음 실험 진행 전까지 -80°C 에 보관하였음.

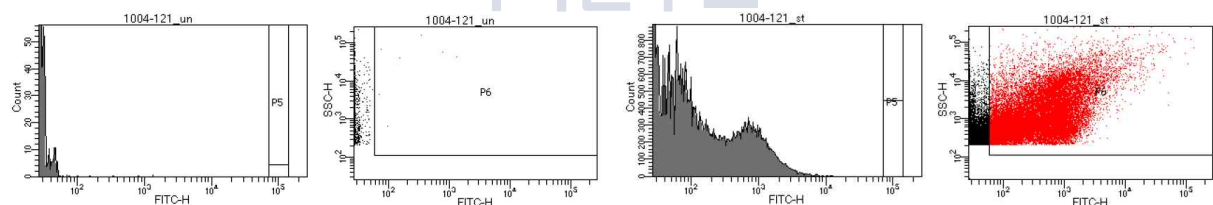


그림 3.2.52 선별된 샘플의 SYTO-9 염색약 처리 전(좌)과 후(우) 양상

(4) 농축한 샘플에 대해 그람 양성균이 우점하는 병하 미생물 특성을 고려한 이전 16S rRNA gene 증폭 실험 결과에 따라 PCI 이용 DNA 추출을 진행했음. 추출된 DNA는 REPLI-g kit 이용 WGA를 진행하고 전기영동 겔을 내려 결과를 확인하였음.

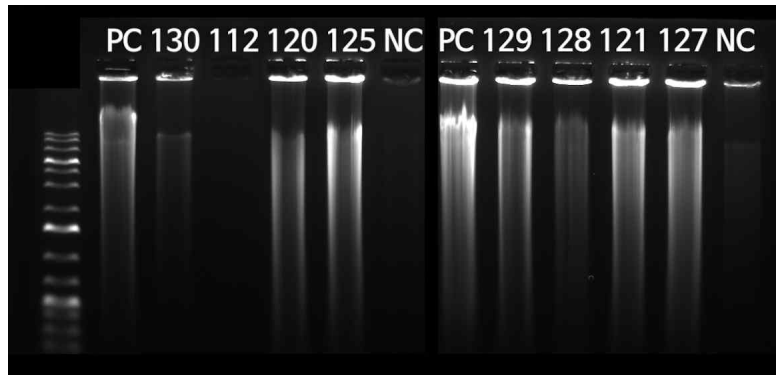


그림 3.2.53 증폭된 샘플의 PCR 전기영동 겔 사진

(5) 16S rRNA gene 증폭으로 군집을 확인하였던 샘플 127번 (mid-depth: 61.59 m), 129번 (Styx M-core mid-depth: 61.67 m)과 130번 (mid-depth: 61.74 m)에 대해 메타유전체 데이터를 얻어 16S rRNA gene 증폭 실험으로 확인한 군집분석 결과와 비교하였음.

(6) 기존 프라이머 이용 16S rRNA gene 증폭으로는 확인 불가능하였던 샘플 120번 (mid-depth: 60.91 m), 121번 (mid-depth: 60.98 m), 125번 (mid-depth: 61.36 m), 128번 (mid-depth: 61.59 m)에 대해 메타유전체 데이터를 얻는 데 성공함.

(7) 성공적인 16S rRNA gene 증폭을 보인 3개 깊이에서 Enterococcus과 Corneybacterium 속이 일관되게 메타유전체 분석에서 확인됨. 16S rRNA gene 기반 군집분석에서 확인된 Dickeya, Atopostipes, Bradyrhizobium 종을 포함한 여러 분류군은 메타유전체 분석에서는 검출되지 않음. 반면, 10개 속(Salinivibrio, Porphyromonas, Flavobacterium 등)은 16S rRNA gene 기반 군집분석에서 검출되지 않았지만 메타유전체 분석에서 확인됨.

(8) 16S rRNA gene 증폭에 실패한 4개 깊이의 메타유전체 분석은 Enterococcus 속이 모두 검출되었으며, Corynebacterium 속은 3개 샘플에서 발견되었음. 전반적으로 메타유전체와 16S rRNA gene 기반 군집분석은 동일한 core lineage를 일관되게 검출하지만, 메타유전체에서 일부 분류군을 추가적으로 검출함.

	Depth (m)						
	60.91	60.98	61.36	61.51	61.59	61.67	61.74
Actinomycetota							
<i>Arthrobacter</i> *							
<i>Catellatospora</i>							
<i>Corynebacterium</i>							
<i>Cutibacterium</i>							
<i>Microbacterium</i>							
<i>Mycobacterium</i>							
<i>Mycobacteroides</i>							
<i>Mycolicibacterium</i> *							
<i>Nesterenkonia</i>							
<i>Rhodococcus</i> *							
<i>Streptomyces</i> *							
<i>Trueperella</i>							
Bacteroidota							
<i>Antarcticibacterium</i>							
<i>Arachidicoccus</i>							

<i>Chryseobacterium</i>							
<i>Elizabethkingia</i>							
<i>Flavobacterium</i>							
<i>Hymenobacter</i>							
<i>Lacibacter</i>							
<i>Niabella</i>							
<i>Pedobacter</i>							
<i>Polaribacter</i> *							
<i>Porphyromonas</i>							
<i>Winogradskyella</i>							
<i>Xiashengella</i>							
Campylobacterota							
<i>Helicobacter</i>							
<i>Malaciobacter</i>							
Cyanobacteriota							
<i>Nostoc</i>							
<i>Prochlorococcus</i>							
Deinococcota							
<i>Allomeiothermus</i>							
Bacillota							
<i>Aneurinibacillus</i>							
<i>Bacillus</i>							
<i>Brevibacillus</i>							
<i>Caldalkalibacillus</i>							
<i>Clostridium</i>							
<i>Cohnella</i>							
<i>Cytobacillus</i>							
<i>Effusibacillus</i>							
<i>Enterococcus</i>							
<i>Finexgoldia</i>							
<i>Geobacillus</i>							
<i>Lactococcus</i>							
<i>Limosilactobacillus</i> *							
<i>Listeria</i> *							
<i>Lysinibacillus</i>							
<i>Mammaliicoccus</i>							
<i>Metabacillus</i>							
<i>Neobacillus</i>							
<i>Paenibacillus</i>							
<i>Peribacillus</i> *							
<i>Planococcus</i>							
<i>Priestia</i>							
<i>Schnuerera</i>							
<i>Spiroplasma</i>							
<i>Staphylococcus</i>							
<i>Streptococcus</i>							
<i>Sutcliffeiella</i>							
<i>Thermoactinomyces</i>							
<i>Thermobacillus</i>							
<i>Vagococcus</i>							
<i>Virgibacillus</i>							
Methanobacteriota							
<i>Ferroplasma</i>							
Pseudomonadota							

Alphaproteobacteria							
<i>Agrobacterium</i>							
<i>Bradyrhizobium</i>							
<i>Breoghania</i>							
<i>Paracoccus</i>							
<i>Pararhizobium</i>							
<i>Parvibaculum</i>							
<i>Rhodospirillum</i> *							
<i>Sinorhizobium</i>							
<i>Sphingomonas</i>							
Betaproteobacteria							
<i>Achromobacter</i>							
<i>Acidovorax</i>							
<i>Burkholderia</i>							
<i>Delftia</i> *							
<i>Diaphorobacter</i>							
<i>Duganella</i>							
<i>Massilia</i> *							
<i>Neisseria</i> *							
<i>Nitrosospira</i>							
<i>Paracidovorax</i>							
<i>Pusillimonas</i>							
Gammaproteobacteria							
<i>Acinetobacter</i>							
<i>Aeromonas</i> *							
<i>Alkalimarinus</i>							
<i>Avibacterium</i>							
<i>Candidatus Doolittlea</i>							
<i>Citrobacter</i> *							
<i>Enterobacter</i> *							
<i>Erwinia</i>							
<i>Escherichia</i> *							
<i>Halomonas</i>							
<i>Idiomarina</i>							
<i>Klebsiella</i> *							
<i>Luteibacter</i>							
<i>Nitrincola</i>							
<i>Pseudoalteromonas</i>							
<i>Pseudomonas</i>							
<i>Psychrobacter</i>							
<i>Raoultella</i>							
<i>Rheinheimera</i>							
<i>Rodentibacter</i>							
<i>Salinivibrio</i>							
<i>Salmonella</i> *							
<i>Shewanella</i>							
<i>Stutzerimonas</i>							
<i>Uruburuella</i>							
<i>Vibrio</i>							
<i>Vreelandella</i>							
<i>Yokenella</i>							
Oligoflexia							
<i>Bdellovibrio</i>							
Spirochaetota							

<i>Borrelia</i>							
Thermoproteota							
<i>Caldisphaera</i>							

표 3.2.6 메타유전체 군집분석 결과

(9) 메타유전체 어셈블리 과정에서 사용한 도구에 따라 기능적 프로파일링은 범주 전반에 걸쳐 대체로 일관된 패턴을 보이지만, 개별 경로는 유전자의 존재 여부나 완전성에서 차이를 보임. 기능적 범주는 탄수화물 대사, 에너지 대사, 아미노산 및 보조인자/비타민/테르페노이드/지질 대사, 막수송, 단백질 접힘, 운동성과 같은 세포 과정의 네 가지 주요 대사 점주로 그룹화됨.

(10) 해당 작용 및 TCA 주기와 같은 핵심 탄수화물 대사 경로와 호흡 및 발효 에너지 대사와 관련된 유전자는 대부분 깊이에서 일관되게 검출되었으며, 아질산염 및 아질산화물 환원을 포함한 탈질화 관련 유전자는 60.98 m 깊이에서 특히 두드러짐. 황화물 산화는 5개 깊이에서 거의 완전한 반면, 황 수소효소나 황 산화환원효소와 같은 다른 황 관련 유전자는 깊이마다 다양함. 메타유전체의 기능적 프로파일링은 빙하 미생물 군집이 다양한 탄수화물, 에너지 및 미량 원소 관련 대사 과정과 관련된 유전자를 보유하고 있음을 나타냄.

(11) Styx 빙하 시료에서 생물량과 유기물 함량이 높은 100m 깊이의 미생물 배양을 시도한 바 있음. 3가지 온도 조건 중 배지 증발 문제로 인해 37°C 배양체는 3개월 후 동정 완료하였고, 4°C, 25°C 조건에서 배양된 미생물 고체배양 시도함.

(12) HTC 배양 7개월 후, 48 well-plate에서 well 당 10 μ l R2A 배지에 점종(spotting)하여 동일 온도 조건에서 배양 진행함. 장기간 배양에도 배양체 확보 불가. Vostok 빙하 시료와 동일하게 저생물량 시료에서 HTC 방법 이용 시료를 희석하여 배양하는 것은 활성/휴면 세포의 배양을 하기에 어려울 수 있으므로 활성/비활성/사멸 미생물군을 구분하여 배양할 필요성을 제기함.



그림 3.2.54 메타유전체 기반 기능 프로파일링

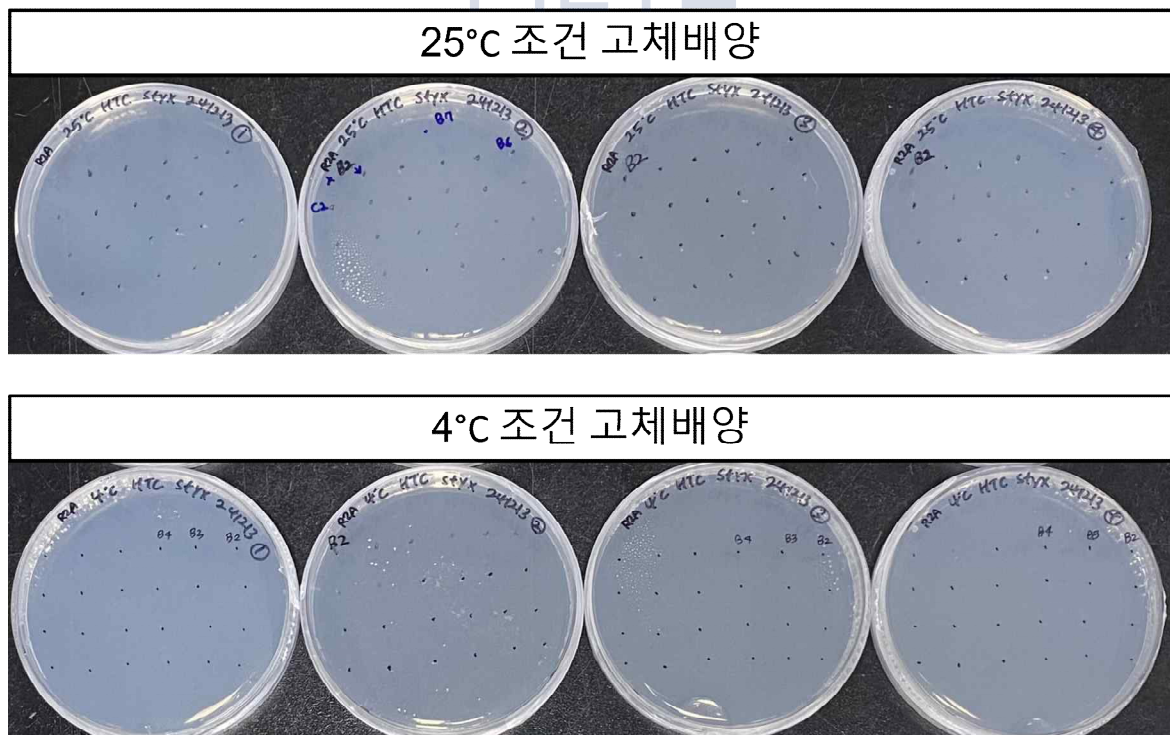


그림 3.2.55 HTC 활용 Styx 병하 배양 미생물 고체배양 시도



제 4장 연구개발 목표 달성도 및 대외기여도



제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

1절. 총괄 목표 달성 내용

본 연구는 3개년 동안 국제공동 심부빙하시추 프로그램 참여와 서남극 해안 빙하코어 확보를 병행하여, 장주기 - 단주기 기후 기록을 통합 분석할 수 있는 연구 기반을 구축하는 것을 목표로 수행되었다. 그 결과 EGRIP, Vostok, NEEM 등 국제 프로그램에 지속 참여하여 심부빙하 시추 운영 역량을 확보하였으며, 로스 - 아문젠 해안 지역에서 누적 100 m 이상의 해안빙하코어를 확보하고 고해상도 기후·환경 복원 체계를 확립하였다.

○ IPICS산하 국제공동 빙하시추 프로그램 참여 및 개발

IPICS 산하 국제공동 심부빙하시추 프로그램에 지속적으로 참여하여 심부빙하 시추 캠프 운영 경험과 국제 협력 네트워크를 강화하였다. 현장 참여를 통해 심부빙하 시추 운영 절차, 시료 관리 및 데이터 처리 체계를 습득하였으며, 천부 및 심부 빙하 시료에 대한 물안정동위원소, 주요 이온, 미량원소, 황안정동위원소 및 생물학적 프록시 분석을 수행하여 고기후·고환경 복원 자료를 생산하였다.

또한 HYSPLIT 역궤적 분석과 잠재적 기원지(PSA) 규명을 통해 빙하코어 내 해양·대기 기원 물질의 수송 경로를 정량적으로 해석함으로써 프록시 해석의 신뢰도를 향상시켰다. Ice Radar 극지 현장 테스트를 수행하여 장거리 측선 자료를 확보하고 빙하 층서 구조 해석 기반을 마련하였으며, 향후 심부빙하시추 후보지 탐사에 활용 가능한 지구물리 탐사 역량을 확보하였다.

분석기술 측면에서는 빙하코어 연속흐름분석법(Continuous Flow Analysis, CFA)을 고도화하고, 용해성 철 이온(Fe^{2+} , Fe^{3+}) 및 용해성 유기성분의 on-line 연속 분석 체계를 구축하였다. 이를 통해 미량 성분의 고정밀·고해상도 연속 측정이 가능해졌으며, 향후 100만 년 이상 초장기 빙하 기록 확보 시 대용량 자료를 신속하게 처리할 수 있는 분석 인프라를 선제적으로 확보하였다. 이러한 성과는 단순한 참여 수준을 넘어, 국제 심부빙하시추 연구에 실질적으로 기여할 수 있는 기술적 기반을 확보한 것으로 평가된다.

○ RAICA (Ross-Amundsen Ice Core Array) 프로젝트 수행

RAICA(Ross - Amundsen Ice Core Array) 프로젝트를 수행하여 로스 - 아문젠 해안 지역에서 누적 100 m 이상의 해안빙하코어를 확보하고, 체계적인 물성 측정 및 다성분 프록시 기반 분석 체계를 구축하였다. 물안정동위원소, 해염 기원 이온, 생물학적 황 성분, 미량원소 프록시를 활용하여 남극해 폴리냐 생산력, 해빙면적, 대기순환(PSA 등) 변동 특성을 고해상도로 복원하였다.

미량원소 및 황동위원소 분석을 통해 화산 기원 에어로졸의 영향과 지역 대기 순환 특성을 정량적으로 해석하였으며, 위성자료와의 통합 분석을 통해 서남극 해안지역 적설량 및 해양 환경 변화의 공간적 특성을 규명하였다. 아문젠해 저기압 변동과 극지 기후 dipole pattern을 제시하고, 남반구 저위도 - 고위도 태평양 원격상관(teleconnection)과 서남극 기후 변동

간의 연계성을 분석함으로써 대기 - 해양 - 빙상 상호작용의 동역학적 구조를 통합적으로 해석하였다.

아울러 Styx 빙하 미생물 배양 및 단일세포 유전체 분석을 수행하여 해양 기원 생물학적 신호의 환경학적 의미를 규명하고, 생물학적 프록시의 해석 범위를 확장하였다. 이는 빙화학·미생물·대기·해양 자료를 통합하는 다학제적 연구 체계를 확립한 성과로 평가된다.

종합적으로 본 연구는 국제공동 심부빙하시추 기반 확보와 서남극 해안 고해상도 복원 체계 확립을 병행함으로써, 남극 기후 시스템의 장기 - 단기 변동을 연결하는 통합 연구 역량을 강화하였다. 이는 초장기 빙하 기록 확보 및 서남극 빙상 변화 예측 연구를 선도할 수 있는 과학적·기술적 기반을 마련한 것으로, 향후 국제 공동 Oldest Ice 프로젝트 참여 및 대형 후속 과제 추진을 위한 전략적 토대를 구축한 성과로 평가된다.

2절. 연차별 목표 달성 내용

1. 1차년도(2023년) 연구개발 내용 상세기술

가. IPICS산하 국제공동 빙하시추 프로그램 참여 및 개발

- EGRIP(The East Greenland Ice-core Project) 국제공동 심부빙하 시추캠프 현장 참여
 - 14개국 이상이 참여하는 그린란드 EGRIP 캠프에 참여하여 심부빙하 캠프 운영과 시추 기술, 노하우 습득
 - 천부시료 확보, 길이, 직경, 밀도 측정, 육안 관찰자료 등을 포함한 로그북 작성
 - 길이 10m에 대한 기초자료(물안정동위원소비, 주요이온, 입자형상) 분석
- 심부빙하 탐사 및 분석법 개발
 - 남극해 생물학적 활동도에 중요한 역할을 수행하는 용해성 철이온 성분(Fe^{2+} , Fe^{3+}) 분석법 연구
 - 용해성유기성분(soluble organic carbon) 검출기를 빙하용융장치에 결합, 빙하코어 연속 흐름분석법(continuous flow analysis, CFA) 개발성능평가 수행
- Vostok 빙하코어 연구
 - 1단계 한-러 심부빙하연구 프로그램 개발로 획득한 천부빙하코어 분석 진행
 - 시료 중 확보한 연속구간(18~30 m)에 대한 기초자료(물안정동위원소비, 주요이온, 입자형상) 분석
 - 생물학적 활동도 변화 프락시(예: NH_4^+ , nssSO_4^{2-}) flux 기록 복원하고, 그 변동 특징을 바탕으로 남극해 생물학적 활동도 변화 특징 연구
 - 대기미세먼지 프락시(예: nssCa^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) flux 기록을 복원한 후, NH_4^+ (혹은 nssSO_4^{2-})와의 상관분석을 통해 먼지가 남극해 생물학적 활동도에 미친 영향 평

가

- 대기역궤적 계산 모델링 방법(예: NOAA Hysplit)을 이용하여 대기 수송 경로 규명
- Vostok 빙하로 유입되는 대기의 남극해 내 잠재적인 기원지(potential source area, PSA) 조사
- Vostok 빙하코어 깊이 10점에서 생물량, 황성도 측정

○ 그린란드 NEEM 천부 빙하코어의 지각면지 기원 파악

- 빙하코어 내 입자물질 분석을 통해 기후변화에 따른 입도분포 특징 변화 여부 확인
- 희토류 원소 및 중금속 동위원소를 이용한 빙하코어 내 지각기원물질의 기원 추적
- 소빙하기 전후 빙하 프록시 변화기록을 통한 대기순환과 기후변화 간 상관성 규명

나. RAICA (Ross-Amundsen Ice Core Array) 프로젝트 수행

○ Ross 해안 빙하

- 해안빙하코어 시추 확보(누적길이 100m 이상)
- 천부시료 확보, 길이, 직경, 밀도 측정. 육안 관찰자료 등을 포함한 로그북 작성
- 길이 10m에 대한 기초자료(물안정동위원소비, 주요이온, 입자형상) 분석
- 해안빙하 내 해양기원 유기산 신규프록시 개발 분석(뉴질랜드 빅토리아대학교 공동연구)
- Styx 빙하 미생물 배양체 생리특성 자료 확보
- (계속) 북빅토리아랜드 빙하코어 프록시를 활용한 고기후, 고환경 복원 연구
 - GV7, Styx, HN 빙하코어의 해염 기원 및 생물학적 활동 기원 이온 성분 프록시를 이용한 로스해와 서태평양 해역의 해양 및 대기환경변화 복원
 - 과거 기후변화 시기(예: 소빙하기) 로스해와 서태평양해의 해양환경(로스해 폴리나의 생산력과 해빙면적 등)과 대기순환(PSA등) 변화 기록 복원

2. 2차년도(2024년) 연구개발 내용 상세기술

가. IPICS산하 국제공동 빙하시추 프로그램 참여 및 개발

○ 심부빙하 탐사 및 분석법 개발

- 지상 Ice Radar 극지 현장 테스트 수행. 최소 5km 이상의 측선을 탐사하여 데이터 획득
- 물안정동위원소비 빙하코어 연속흐름분석법(continuous flow analysis, CFA) 개발 및 테스트
- Little Dome C Oldest Ice 공동연구 참여 추진(시추 현장 방문 등)

- Styx 빙하 난배양성 미생물 배양균주 확보

○ Vostok 빙하코어 연구

- Vostok 천부빙하 미량원소 분석 및 잠재적인 기원지(potential source area, PSA) 조사
- 화산활동에서 기원한 황산염의 황안정동위원소비 특성 연구
- Vostok, Ridge B 심부빙하 시추 및 탐사 공동연구 추진(우-러 전쟁에 따른 남극 공동연구 환경 변화 대응 필요)

나. RAICA (Ross-Amundsen Ice Core Array) 프로젝트 수행

○ Ross-Amundsen 해안 빙하 분석

- Amudsen 해안빙하코어 시추 확보(누적길이 100m 이상), 시추지 레이더 탐사 및 자료 해석 (미국 미네소타 대학과 공동 추진)
- 신규 천부빙하의 길이, 직경, 밀도 측정. 육안 관찰자료 등을 포함한 로그북 작성
- Amundsen 해안빙하코어 길이 20m에 대한 기초자료(물안정동위원소비, 주요이온, 입자형상) 분석
- Ross 해안빙하코어 길이 10m에 대한 기초자료(물안정동위원소비, 주요이온, 입자형상) 분석
- Ross 해안빙하 적설량 평가, 기존 연구결과와 분석 및 최근 변화 양상 및 원인 연구
- Ross 해안빙하코어 미량원소 분석 및 기원지 연구. 북빅토리아랜드 내 화산활동에서 기원한 에어로졸의 영향 파악
- Styx 빙하 미생물 유전체 분석
- 해안 빙하코어 연속용융법에 의한 시료 전처리, 이온성분, 용융액 전도도, 용해성유기성분 등 on-line 연속 측정

○ 해안지역 빙하코어 해염기원 및 생물학적 기원 성분의 고기후, 고환경 복원 연구

- 해염 기원 및 생물학적 활동 기원 이온 성분 프록시를 이용한 아문젠해, 로스해와 태평양 해역의 해양 및 대기환경변화 복원
- 과거 기후변화 시기(예: 소빙하기) 아문젠해, 로스해와 태평양의 해양환경(로스해 폴리냐의 생산력과 해빙면적 등)과 대기순환(PSA등) 변화 기록 복원

3. 3차년도(2025년) 연구개발 내용 상세기술

가. IPICS산하 국제공동 빙하시추 프로그램 참여 및 개발

○ EGRIP(The East Greenland Ice-core Project) 프로젝트 수행

- 길이 20m에 대한 기초자료(물안정동위원소비, 주요이온, 입자형상) 분석

- 그린란드 빙하코어 시료의 미량원소 분석을 통한 빙상 환경의 자연적·인위적 영향 변동 특성 연구

○ 심부빙하 탐사 및 분석법 개발

- Ice Radar 탐사극지 현장 테스트 결과 분석을 통한 빙하 층서도 작성
- 불안정동위원소비 빙하코어 연속흐름분석법(continuous flow analysis, CFA) 적용

○ Vostok 빙하코어 연구

- Vostok 천부빙하 미량원소 분석 및 잠재적인 기원지(potential source area, PSA) 조사
- 화산활동에서 기원한 황산염의 황안정동위원소비 특성 연구
- Vostok 빙하 해양기원 미생물 배양균주 확보

나. RAICA (Ross-Amundsen Ice Core Array) 프로젝트 수행

○ Ross-Amundsen 해안 빙하 분석

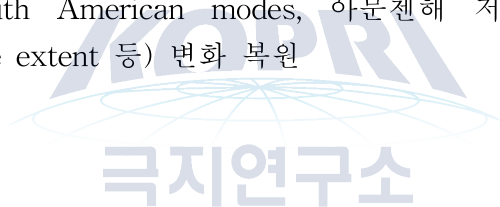
- Ross-Amundsen 해안빙하지역 적설량 평가 및 해역에 따른 공간적 특성 연구
- Amundsen 해안 빙하코어 길이 20m에 대한 기초자료(불안정동위원소비, 주요이온, 입자형상) 분석
- Ross 해안 빙하코어 길이 10m에 대한 기초자료(불안정동위원소비, 주요이온, 입자형상) 분석
- 해안빙하코어 미량원소 분석 및 기원지 연구. 북빅토리아랜드 내 화산활동에서 기원한 에어로졸의 영향 파악
- Styx 빙하 단일세포 유전체 분리 및 증폭
- 해안 빙하코어 연속용융법에 의한 시료 전처리, 이온성분, 용융액 전도도, 용해성유기성분 등 on-line 연속 측정

○ 해안지역 빙하코어 해염기원 및 생물학적 기원 성분의 고기후, 고환경 복원 연구

- 해염 기원 및 생물학적 활동 기원 이온 성분 프록시를 이용한 아문젠해, 로스해와 태평양 해역의 해양 및 대기환경변화 복원
- 과거 기후변화 시기(예: 소빙하기) 아문젠해, 로스해와 태평양의 해양환경(로스해 폴리냐의 생산력과 해빙면적 등)과 대기순환(PSA 등) 변화 기록 복원
- 시추지역으로 유입되는 대기수송 경로분석, 인공위성 자료를 이용하여 서남극해 (벨링스하우젠해, 아문젠해) 해양환경요인 (sea ice area, Chl-a)와 대기순환 자료와의 상관분석을 수행하여 해염기원 및 생물학적 기원 성분, 용해성유기성분의 농도변동성에 영향을 미치는 주요 요인을 파악, 과거 환경변화를 지시하는 프록시 가능성 조사 (인공위성 관측기간 복원 자료를 중심으로)

- 아문젠해 저기압의 영향에 의한 남극해 태평양 섹터의 극지방 기후 dipole pattern 규명
 - 서남극 해안지역 빙하코어 프록시 자료 활용
 - 아문젠해 저기압의 세기변동에 따른 양극화된 기후 및 환경(예, 강설, sea ice extent, polynya area 등) 변화의 영향이 나타나는 북빅토리아랜드 빙하코어와 서남극 해안지역의 빙하코어 기록(적설량, 해염 성분, 생물학적 황 성분 등)과의 비교를 통한 과거 아문젠해 저기압의 역할 규명

- 남반구 저위도-고위도 태평양 원격상관(teleconnection) 현상에 의한 저위도 기후 변화에 대응하는 서남극 해안지역 기후 변화 연구
 - 서남극 해안지역 빙하코어와 ITASE 선행연구 결과 프록시 자료 활용
 - 인공위성 자료를 이용하여 서남극 해안지역 빙하코어 해염 성분등의 농도 변동성과 남반구 저위도-고위도 기후요인 원격상관 조사
 - 원격상관 과정에 의한 서남극 내륙(ITASE 자료 활용)과 해안지역 빙하코어 프록시의 농도 변동성에 미치는 영향 비교
 - 서남극 해안지역 빙하코어 기록(물안정동위원소, 적설량, 해염 성분, 생물학적 황 성분 등) 복원을 통한 과거 원격상관 현상에 따른 서남극 해안지역 기온 변화 및 아문젠해 대기순환(Pacific-South American modes, 아문젠해 저기압 등)·해양환경(Amundsen Sea polynya, sea ice extent 등) 변화 복원



제 5 장 연구개발 결과의 활용계획



제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구는 남극 해안 및 내륙 빙하코어 연구 기반을 구축하고, 고해상도 분석 기술과 신규 프록시 개발을 통해 극지 기후·환경 복원 연구의 범위를 확장하였다. 연구 성과는 국제공동연구 참여 확대, 심부빙하 연구 기반 확보, 국가 극지 전략과의 연계, 정책적·학술적 확산 및 국민 공감대 형성 등 다층적 활용이 가능하다.

우선, 극지역 내륙 연구는 막대한 예산·인력·인프라가 요구되는 대형 과학사업으로 국제협력이 필수적이다. 본 과제를 통해 확보한 기술력과 연구 성과는 IPICS(International Partnerships in Ice Core Sciences) 산하 국제공동 프로그램과의 정합성을 강화하고, 우리나라가 「제4차 남극 연구활동 진흥 기본계획」에 따라 본격적인 남극 내륙 연구를 추진하는 데 실질적인 추진 동력을 제공한다. 국제공동 심부빙하 연구 참여를 통해 축적된 분석 경험과 데이터는 향후 한국 주도의 심부빙하시추 프로그램 추진을 위한 전략적 기반으로 활용될 수 있다.

특히 본 연구에서 고도화한 연속흐름분석(CFA) 시스템과 신규 프록시 분석 기술은 향후 100만 년 규모의 심부빙하(Oldest Ice) 연구 및 Mid-Pleistocene Transition(MPT) 규명 연구를 위한 핵심 기술 기반이다. 대용량 빙하 시료의 정밀·연속 분석이 가능해짐에 따라, 국제 동향에 맞춘 협력 전략 수립 또는 독자적 심부빙하 프로그램 추진의 기술적 준비성을 확보하였다. 또한 상대적으로 시추 접근성이 높은 천부빙하코어 연구를 확대함으로써 국내 빙하코어 연구 저변을 단계적으로 확장할 수 있다.

본 과제의 핵심 연구 플랫폼인 RAICA(Ross-Amundsen Ice Core Array)는 극지연구소 고유의 중장기 프로젝트로 발전시킬 계획이다. 이를 통해 한국-뉴질랜드-미국 등 기지 운영 국가 간 협력을 강화하고, 남극 해안 지역에서 추진 중인 국제공동연구(예: ASIS, SIWHA 등)와의 연계를 확대한다. 또한 NVL 2k 연구를 내륙 방향으로 확장하여 기존 동남극 IPICS-2k 연구와 정합성을 확보함으로써, 남극 해안-내륙을 연결하는 통합적 기후 복원 네트워크를 구축한다. 이러한 연구는 SCAR 장기비전에서 제시하는 남극 빙상 및 기후변화 원인 규명에 실질적으로 기여할 것이다.

RAICA에서 생산된 적설량·밀도·축적률 자료는 SCAR 산하 RINGS(환남극 모니터링 프로그램)와 연계하여 레이더 탐사 및 위성 관측 결과의 검증 자료로 활용 가능하다. 특히 위성 레이저 고도계(ICESat-2) 자료 해석에 직접적으로 기여할 수 있으며, ERA-5 재분석 자료 및 RACMO 모델 결과와의 비교를 통해 환남극 규모 기후·빙상 변동성 연구의 정밀도를 향상시킬 수 있다.

서남극 스웨이츠 빙하 인근에서 확보한 빙하코어 분석 성과는 산업화 이전 아문젠해 연안의 자연 변동성을 복원하고, 산업화 이후 기후·환경 변화 특성을 정량적으로 규명하는 데 활용된다. 이는 현재 진행 중인 ITGC(International Thwaites Glacier Collaboration) 관측 결과에 장기적 시간축을 제공함으로써, 최근 관측된 급격한 환경 변화의 역사적 맥락을 이해하는 데 기여한다. 또한 아라온호를 활용하여 축적된 아문젠해 해양환경 연구 성과와의 비교를 통해 해양-빙상 상호작용 연구를 통합적으로 확장할 수 있다.

이번 연구 기간동안 처음 시도한 빙하미생물 연구의 가능성을 새롭게 확인하였다. 개발한 고해상도 분석법을 적용하여 빙하 코어에서 미생물 군집과 메타유전체 분석으로 기후변화에 따른 지구 생태계 변화를 검출하기 위한 생물학적 지표로 활용가능하다. 이는 극지 환경 변화,

생지화학적 물질 순환은 물론 전지구적 과거 생태계 변화 연구가 가능하여 빙하미생물 생태진화 연구의 기초자료로 활용이 가능하다. 또한, 본 연구에서 확보된 미생물 및 유전체 정보는 극한 환경에서의 저온 적응 기작, 생존 전략 및 대사 잠재력에 대한 이해를 심화하여 극지 미생물학 분야의 후속 연구를 촉진할 것으로 기대된다.

정책적 측면에서 본 연구는 해수면 상승 예측과 탄소중립 정책 수립을 위한 과학적 근거를 제공하고, 심부빙하시추의 국가적 필요성에 대한 사회적 공감대 형성에 기여한다. 나아가 미답지 내륙 연구 거점 확보의 과학적 타당성을 제시함으로써, 향후 한국 주도의 대형 국제 공동 프로그램 추진 기반을 마련한다.

학술적 측면에서는 국제 학술지 게재 및 데이터 공개를 통해 연구 성과의 활용도와 인용도를 제고하고, 국제 데이터 플랫폼을 통한 표준화·공유를 확대함으로써 글로벌 연구 네트워크 내 위상을 강화한다. 기술적으로는 극미량 빙하 분석 기술의 경쟁력을 제고하고, 극한 환경 대응 기술의 확장 가능성을 모색함으로써 극지 원천기술의 발전에 기여한다.

궁극적으로 본 연구는 인류세에 가속화되고 있는 극지 지구시스템 변화를 남·북극 빙하코어 기록을 통해 비교·제시함으로써, 전 지구적 기후위기 대응과 지속 가능한 대기-해양환경 보전을 위한 과학적 기반을 제공한다. 또한 과학 커뮤니케이션과 교육 활동을 통해 국민적 관심과 공감대를 확산시키는 데 활용될 것이다.



제 6 장 연구개발 과정에서 수집한 해외과학 기술



제 6 장 연구개발 과정에서 수집한 해외과학 기술

○ Ross - Amundsen Ice Core Array(RAICA) 프로젝트를 통해 미국 미네소타대학교와 공동으로 로스 - 아문젠해 연안 빙하코어 확보를 추진하였다. 이 과정에서 해안 빙하 탐사 방법, 시추지점 선정 전략, 레이더 기반 빙하 두께 및 축적률 평가 기법 등에 대한 정보를 확보하였으며, 해안 지역의 현장 접근 및 물류 운영 체계에 대한 이해를 심화하였다. 이를 통해 해안 빙하코어 시료 접근성과 공동연구 참여 기반을 강화하였으며, 향후 남극 해안 빙하코어 연구 확대를 위한 국제 협력 네트워크를 구축하였다.

○ 그린란드 EGRIP(East Greenland Ice Core Project) 심부빙하시추 캠프에 참여하여 심부빙하 시추 운영체계와 드릴 운용 기술, 코어 핸들링 절차 등에 대한 현장 기술 정보를 확보하였다. 특히 이동성 빙상(streaming ice) 지역에서 수행되는 시추의 특성을 고려한 시추공 안정화 기술, borehole logging 및 시추공 온도 측정 기법, 코어 품질관리(QC) 체계 등 심부빙하시추의 최신 기술 동향을 파악하였다. 또한 국제공동 데이터 관리 및 시료 분배 체계를 이해함으로써 향후 국내 심부빙하시추 프로그램 기획과 운영에 활용 가능한 기반을 마련하였다.

○ 뉴질랜드 빅토리아대학교(Victoria University of Wellington)와의 공동연구를 통해 남극 빙하코어 내 용해성 유기산 분석기술에 대한 정보를 확보하였다. 초미량 농도의 유기산을 정량하기 위한 오염 최소화 전처리 기술과 블랭크 관리 체계, 고감도 이온크로마토그래피 기반 분석 프로토콜 등을 공유받았으며, 이를 바탕으로 국내 빙하코어 유기성 프록시 분석 역량 고도화를 위한 기술적 기반을 마련하였다.

제 7 장 참고문헌



제 7 장 참고문헌

- Antony, R., Mahalinganathan, K., Thamban, M., and Nair, S. Organic carbon in antarctic snow: Spatial trends and possible sources, *Environ. Sci. Technol*, 45(2011), 9944–9950.
- Burgay, F., Erhardt, T., Lunga, D.D., Jensen, C.M., Spolaor, A., Valletlonga, P., Fischer, H., and Barbante, C. Fe^{2+} in ice cores as a new potential proxy to detect past volcanic eruptions, *Science of the Total Environment*, 654(2019), 1110–1117.
- Du, Z., Xiao, C., Zhang, Q., Li, C., Wang, F., Liu, K., and Ma, X. Climatic and environmental signals recorded in the EGRIP snowpit, Greenland, *Environ. Earth Sci*, 78(2019), 170.
- Federer, U., Kaufmann, P. R., Hutterli, M. A., Schupbach, S., and Stocker, T. F. Continuous flow analysis of total organic carbon in polar ice cores, *Environ. Sci. Technol*, 42(2008), 8039–8043.
- Genfa, Z. and Dasgupta, P. Fluorometric measurement of aqueous ammonium ion in a flow injection system, *Anal. Chem*, 61(1989), 408–412.
- Kang, J.-H., Hwang, H., Hong, S.B., Hur, S.D., Choi, S.-D., Lee, J., and Hong, S. Mineral dust and major ion concentrations in snowpit samples from the NEEM site, Greenland, *Atmos. Environ*, 120(2015), 137 - 143.
- King, A., Thomas, E., Pedro, J., Markle, B., Potocki, M., Jackson, S., Wolff, E., and Kalberer, M. Organic compounds in a sub Antarctic ice core: A potential suite of sea ice markers, *Geophysical Research Letters*, 46(16)(2019), 9930–9939.
- Kuramoto, T., Goto-Azuma, K., Hirabayashi, M., Miyake, T., Motoyama, H., Dahl-Jensen, D., and Steffensenm, J.P. Seasonal variation of snow chemistry at NEEM, Greenland, *Ann. Glaciol*, 52(2011), 193 - 200.
- Lee, K., Hong, S.-B., Lee, J., Chung, J., Hur, S.-D., and Hong, S. Seasonal variation in the input of atmospheric selenium to northwestern Greenland snow, *Sci. Total Environ*, 526(2015), 49 - 57.
- Legrand, M., Preunkert, S., Jourdain, B., Guilhermet, J., Fain, X., Alekhina, I., and Petit, J.R. Water-soluble organic carbon in snow and ice deposited at Alpine, Greenland, and Antarctic sites: a critical review of available data and their atmospheric relevance, *Climate of the Past*, 9(2013), 2195–2211.
- Nakazawa, F., Nagatsuka, N., Hirabayashi, M., Goto-Azuma, K., Steffensenm, J.P., and Dahl-Jensen, D. Variation in recent annual snow deposition and seasonality of snow

chemistry at the east Greenland ice core project (EGRIP) camp, Greenland, Pol. Sci, 27(2021), 100597.

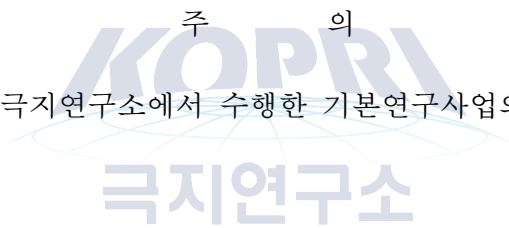
Rhodes, R. H., Bertler, N. A. N., Baker, J. A., Sneed, S. B., Oerter, H., and Arrigo, K. R. Sea ice variability and primary productivity in the Ross Sea, Antarctica, from methylsulphonate snow record, Geophysical Research Letters, 36(10)(2009), L10504.

Sigg, A., Fuhrer, K., Ankin, M., Staffelbach, T., and Zurmuhlet, D. A continuous analysis technique for trace species in ice cores, Environ. Sci. Technol, 28(2)(1994), 204-209.

Sigg, A. and Neftel, A. Seasonal Variations in Hydrogen Peroxide in Polar Ice Cores, Annals of Glaciology, 10(1988), 157-162.

Thomas, E. R., Allen, C. S., Etourneau, J., King, A. C., Severi, M., Winton, V. H. L., Mueller, J., Crosta, X., and Peck, V. L. Antarctic sea ice proxies from marine and ice core archives suitable for reconstructing sea Ice over the past 2000 Years, Geosciences, 9(12)(2019), 506.





주 의

1. 이 보고서는 극지연구소에서 수행한 기본연구사업의 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 수행한 기본연구사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.