Vol. 41(2):63–77
http://dx.doi.org/10.4217/OPR.2019.41.2.063

Ocean and Polar Research

June 2019

Article

남극 아문젠해에서 해수 중 Mn의 분포 특성

장동준[1] · 최만식[1*] · 박종규[2] · 박경규[1] · 홍진솔[1] · 이상훈[3] · 정진영[3]

[1]충남대학교 해양환경과학과
(34134) 대전광역시 유성구 대학로 99
[2]㈜지오시스템리서치
(15807) 경기도 군포시 엘에스로 172
[3]한국해양과학기술원 부설 극지연구소
(21990) 인천광역시 연수구 송도미래로 26

Manganese in Seawaters of the Amundsen Sea, Antarctic

Dongjun Jang[1], Mansik Choi[1*], Jongkyu Park[2], Kyungkyu Park[1], Jinsol Hong[1], Sanghoon Lee[3], and Jinyoung Jung[3]

[1]Department of Marine Environmental Science, Chungnam National University
Daejeon 34134, Korea
[2]Geosystem Research Corporation
Gunpo 15807, Korea
[3]Korea Polar Research Institute
Incheon 21990, Korea

Abstract : In order to investigate the behavior and seasonal variability of Mn as one of the bio-essential metals in the Amundsen sea, which is known as the most biologically productive coastal area around the Antartica, seawaters were collected using a clean sampling system for 10 stations (96 ea) in 2014 (ANA04B) and for 12 stations (139 ea) in 2016 (ANA06B) surveys of RV ARAON. Dissolved and particulate Mn concentration varied in the range of 0.15−4.43 nmol/kg and <0.01 to 2.42 nM in 2014 and in the range of 0.25−4.15 nmol/kg and 0.01−2.64 nM in 2016, respectively. From the sectional distribution of dissolved and particulate Mn, it might be suggested that dissolved/particulate Mn was provided from iceberg melting and diffusion/resuspension from sediments, respectively. Although this sea is highly productive, there was little evidence regarding the biological origin of dissolved Mn, but particulate Mn only in sea ice and offshore areas could be explained as originating from organic matters, e.g. phytoplanktons. And it could be suggested that the subsurface maximum of dissolved Mn was formed by isopycnal transport of melting materials from ice wall to offshore. Compared to early (2014) summer, temperature, salinity, biomass, dissolved and particulate Mn in late (2016) summer indicated that temporal variations might be resulted from the reduction of ice melting and mCDW flow, which induced a reduction in resuspension. In addition, in the late summer, particles including biomass were reduced, which brought about a reduction in the removal rate of dissolved Mn.

Key words : Amundsen Sea, Dissolved Mn, Particulate Mn, Polynya, Source

*Corresponding author. E-mail : mschoi@cnu.ac.kr

1. 서 론

Mn (Manganese)은 지각에서 12번째로 풍부한 원소이지만 해수 중에서는 나노(10^{-9}) 몰 수준의 매우 낮은 농도로 존재한다(Landing and Bruland 1980). 해수 중에 Mn은 Mn^{+2}, Mn^{+3}, Mn^{+4}로 존재한다. 불안정한 상태인 2가 형태는 용존의 형태로 존재하며, 3, 4가의 형태는 안정된 입자상의 형태로 존재한다. 산소가 풍부한 해수에서 Mn은 불안정한 용존 형태에서 안정한 입자상 형태로의 산화가 지속적으로 진행된다고 알려져 있다. 반면에 혐기성 환경의 퇴적물 내에서는 미생물에 의한 속성 작용으로 입자상 Mn이 환원되어 용존 Mn이 생성되기도 한다(Froelich et al. 1979). 또한 Mn은 식물 플랑크톤의 광합성 과정 중 명반응의 과산화를 막아주는 역할로 사용되는 필수 미량원소이다(Sunda et al. 1983). 이러한 식물플랑크톤에서의 역할 때문에 식물플랑크톤의 성장을 제한할 가능성이 있다(Peers and Price 2004).

일반적으로 해수 중 용존 Mn은 표층에서 가장 높은 농도를 보이며 수심이 깊어질수록 스케벤징(Scavenging)에 의해 농도가 낮아지는 스케벤징 유형의 수직분포를 보인다. 태평양의 경우, 수심 1000–2000 m에서 중층 최대 층이 나타나기도 한다. 이는 연안퇴적물에서 생성된 용존 금속이 지형류에 의해 수평적으로 이동하여 나타나는 현상이다(Landing and Bruland 1980). 그러나 남빙양의 경우 Fe와 Mn 같은 미량 금속이 생물의 성장을 제한하는 역할을 하여 Mn의 수직 분포가 영양염 유형같이 표층에서 최소이고 수심이 깊어질수록 증가하는 양상을 나타낸다(Middag et al. 2011). 즉, 표층에서 생물에게 흡수된 Mn이 100–200 m에서 재광물화하여 아표층 최대값을 형성한다고 알려져 있다(Middag et al. 2011).

남극 주변부 해역인 로스해(Ross Sea)의 경우, 유빙(Pack ice)이 녹기 전에는 표층의 용존 Mn 농도가 일정하지만 유빙이 녹으면서 공급이 되고 해류, 생물 활동, 그 밖에 다양한 요인들에 의해 변화하였다(Abollino et al. 2001; Grotti et al. 2001). 중층에서 농도가 일정하다가 저층에서 크게 증가하는 구조를 보였는데 이는 퇴적물의 재부유에 의한 것으로 외해의 저층과 비교해 남극 대륙붕단의 저층에서 농도가 크게 나타났다(Corami et al. 2005). 웨델해(Weddell Sea)에서는 아표층 최대값과 중층에서 최소값을 가지는 수직 구조를 보여주었으며, 아표층 최대값은 영양염과의 상관관계를 보여 주어 생물에 의한 것이라는 것을 보여주었다(Middag et al. 2013). 아문젠해(Amundsen Sea)에서 Mn은 빙하 쪽에서 밖으로 나오는 흐름과 연안퇴적물로부터 폴리냐(Polynya)로 공급되며(Sherrell et al. 2015), 폴리냐 저층에서 퇴적물의 재부유에 의한 용존 및 입자상 망간의 공급도 확인되었다(Planquette et al. 2013).

남빙양 중 남극 대륙 서쪽에 위치한 아문젠해는 아문젠해 폴리냐 와 파인섬(Pine Island) 폴리냐로 구성되어 있다(Arrigo et al. 2012). 아문젠해 폴리냐는 일차생산량이 모든 남극의 폴리냐 평균(100 g C m^{-2} yr^{-1})보다 1.6배 높고 엽록소 농도가 2–3배 높은 가장 생산성이 큰 지역이다(Arrigo and van Dijken 2003; Arrigo et al. 2012; Yager et al. 2012). 남극순환심층수(Circumpolar Deep Water, CDW)의 용승으로 인해 빙벽의 두께가 얇아지고, 해빙 전선이 후퇴하는데 최근 온난화로 인해 용융이 가속화 되고 있다(Jacobs and Comiso 1997; Rignot et al. 2013). 온난화의 영향을 뚜렷이 나타내고 있는 아문젠해에서 온난화에 따른 해양 생태계 변화들을 구체적으로 파악하기 위해 ASPIRE (Amundsen Sea Polynya International Research Expedition, 2010–2011)와 KOPRI (Korea Polar Research Institute) Amundsen Project (2010~)가 수행되었다. 이 프로그램들을 통하여 해빙과 CDW의 계절적인 변화를 파악하고 이와 수반되는 빙하 용융의 양을 추정하였고 이를 통해 폴리냐의 높은 생산량을 설명하려 하였다(Ha et al. 2014; Randall-Goodwin et al. 2015; Kim et al. 2017). 또한 아문젠해의 대기-해양-생태계에서 전반적으로 걸쳐 작동되고 군집 구조의 영향을 받는 탄소 순환이 기후 변화에 어떻게 영향을 주는지를 예측하려 하였다(Alderkamp et al. 2012; Kim et al. 2014, 2015; Mu et al. 2014; Ducklow et al. 2015; Yager et al. 2016).

아문젠해에서의 식물 플랑크톤의 대번식(Bloom)은 빙하의 용융으로 공급되는 Fe에 의해 설명되며(Gerringa et al. 2012), 입자상 Fe이 주된 Fe의 공급원이 된다(Planquette et al. 2013). 이러한 빙하의 용융에 의한 공급은 Fe 뿐만 아니라 Mn과 같은 다른 미량금속들의 공급원도 될 수 있다는 가능성을 보여주었다(Sherrell et al. 2015). 그렇지만 Fe 이외의 금속에 대해서 자세한 거동에 관한 연구는 보고되지 않았다.

아문젠해에서의 미량금속들은 생물 작용과 매우 밀접하게 관련되어 있기에 시기에 따른 생물변화뿐만 아니라 미량금속의 변화도 매우 크리라 예상된다. 지금까지의 미량금속의 연구는 대부분 주로 공급원들을 제시하는 연구들이었고(Alderkamp et al. 2012; Gerringa et al. 2012; Planquette et al. 2013; Sherrell et al. 2015), 생물량 변화에 따른 금속의 변화에 관련된 연구는 보고된 적이 없다.

본 연구는 남극에 위치한 폴리냐들 중 일차 생산력이 가장 크다고 알려진 아문젠해에서 용존 및 입자상 Mn의 공급 및 제거를 이해하고자 하였고, 여름의 두 시기(여름 초기, 후기)에서 생물량 변화에 따른 용존 및 입자상 Mn의 변화 양상을 이해하고자 하였다.

2. 연구 지역 및 연구 방법

연구 지역

아문젠해는 남극의 서쪽에 위치하며, 아문젠해 폴리냐(약 27,000 km^2)와 파인섬 폴리냐(18,000 km^2)로 구성되고, 주변에 파인섬 빙하와 Thwaites 빙하, Smith 빙하, Crosson 빙벽, Dotson 빙벽이 존재한다(Arrigo et al. 2012). CDW는 아문젠해 대륙붕의 깊은 골(trough)을 통해 들어오며, 깊은 골을 따라 외부와 내부가 연결되어 있다(Walker et al. 2007). 골은 파인섬 골과 Dotson 골이 있으며, 수심이 1400 m에 달하는 Dotson 골을 따라 CDW가 빙벽 지역 방향으로 흐르면서 기존의 CDW보다 수온이 낮고 염분도 낮게 mCDW(변형된 남극 순환 심층수)를 형성하고 빙벽 아래에서 용승한다(Jacobs et al. 1996; Jenkins et al. 1997; Walker et al. 2007). Dotson 골을 따라 흐르는 CDW는 시기에 따른 변화가 크다고 보고되었다(Ha et al. 2014; Kim et al. 2017). 이렇게 mCDW가 용승 하면서 빙벽의 하부를 용융시키고 빙벽 두께를 얇게 만들었으며, 빙하 분리를 촉진시킨다(Rignot et al. 2013).

아문젠 해역의 폴리냐가 남극의 여러 폴리냐 중 면적이 작지만 가장 높은 일차생산량을 보이고, 연중 변동 량이 가장 크다는 것이 알려지면서 보다 많은 관심을 가졌다(Arrigo and van Dijken 2003; Arrigo et al. 2012; Yager et al. 2012). 아문젠 폴리냐의 일차생산량은 주로 *Phaeocystis Antarctica*와 규조류에 의해 나타나며, 이 두 종은 폴리냐 지역의 생지화학적으로 그리고 지역의 생태에 영향을 주며, 기후 변화에 예민하게 반응할 것이라고 하였다(Fragoso and Smith 2012).

연구방법

시료 채취

쇄빙 연구선 아라온 호를 이용하여 2014년 1월 1일–1월 15일(ANA04B, 초여름)와 2016년 1월 16일–2월 7일(ANA06B, 늦여름) 두 시기에 아문젠 해역을 조사하였다. ANA04B의 경우 10개 정점, ANA06B에는 12개 정점에서 해수를 채취하였다(Fig. 1). ANA04B의 정점은 해빙의 비율과 위치를 기준으로 외해, 폴리냐, 해빙 지역, 빙벽 지역으로 구분되었다. 기준은 The National Snow and Ice Data (http://nsidc.org)의 자료를 이용하여 대륙붕 바깥 지역은 외해, 해빙이 존재하는 지역은 해빙 지역, 해빙의 비율이 0%인 지역을 폴리냐 지역, 해빙의 비율이 0% 이지만 빙붕(ice shelf)에 가장 근접하게 위치한 지역으로 빙붕의 영향이 매우 클 것이라고 예상되는 지역을 빙벽 지역으로 나누었다. 2016년의 경우, 2014년의 각 정점과 유사한 위치를 정점으로 정하였기 때문에 2014년 조사로 구분된 지역을 따랐다. 2014년의 정점 2, 35는 외해 지역, 정점 3, 4는 해빙 지역, 정점 10, 14, 19, 27은 폴리냐 지역, 정점 24와 30은 빙벽 지역이었으며, 2016년의 경우 해빙 지역은 정점 4, 폴리냐 지역은 정점 6, 8, 10, 14, 16이며 정점 19는 빙벽 지역으로 구분하였다.

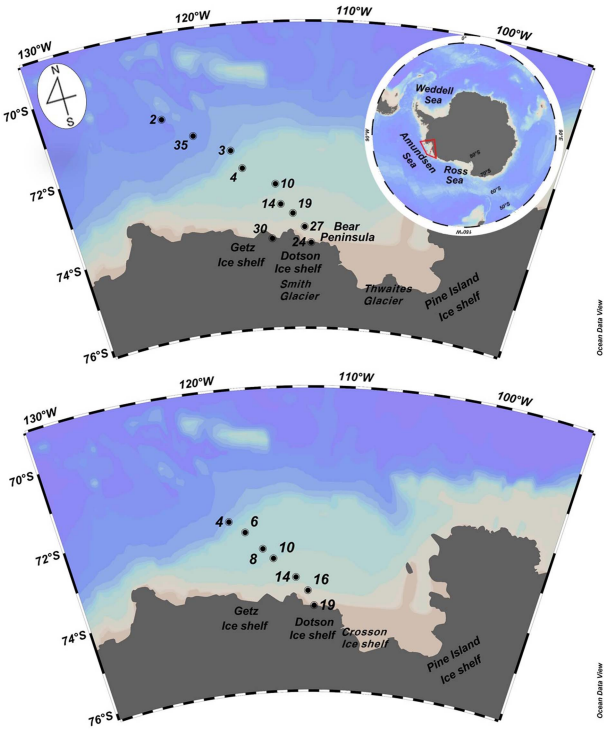

Fig. 1. Amundsen Sea with sampling stations in 2014 (ANA04B, upper) and 2016 (ANA06B, lower)

해수의 수온, 염분, 용존 산소, 형광도 자료는 아라온호에서 사용한 수심수온염분기록계(CTD) 센서(SeaBird Electronics 911+)에서 측정된 자료를 사용하였다(KOPRI 2014).

시료는 Go-Flo 채수기(General Oceanics, USA)와 청정 해수 시스템을 이용하여 수 층 별로 채수하였다. 청정 해수 시스템은 케블라 와이어(Kevlar wire), 플라스틱 시브(sheave)로 구성된 윈치 시스템(DT MARINE PRODUCTS, Inc., USA)과 12개의 5L Go-Flo 채수기(내부 테플론 코팅됨: 가압 여과를 할 수 있도록 공기 주입 구멍과 해수 채취 구를 변형한 채수기, General Oceanics, USA)를 장착한 에폭시 코팅된 프레임을 갖는 로젯(Rosette, General Oceanic, USA)으로 구성되어 있다. 몸체의 무게 추는 고무 코팅된 Pb(납, 20 kg 10개)을 사용하였다. Go-Flo 채수기는 내부에 알칼리 세제, 0.1 M 정제 염산, 초순수 순으로 24시간씩 채워서 세척하였으며 각 과정마다 초순수로 세척하였다. 시료 채취 직전과 같은 바깥에 노출된 상황일 때에는 채수기의 상 하부에 비닐 캡을 씌워 놓아 선박과 대기로부터 오염 가능성을 막았다. 샘플링 후 비닐 캡을

다시 씌우고 플라스틱 상자에 넣어 선내에 설치한 HEPA 필터(ARITECH JAPAN, Ltd., Japan)가 장착된 간이 청정 실험실(Clean cell)로 가져와 채수기의 겉면을 초순수로 세척한 후 실험실에 설치된 고정틀에 채수기를 부착하였다. 가압 여과는 에어 필터가 장착된 에어 컴프레셔와 테플론으로 만들어진 in-line 필터(Savilex^{TM}, USA)에 0.4 μm 멤브레인 여과지(ADVENTEC, Japan)를 사용하여 실시하였고, 여과한 해수 1 L에 비등점하 산정제 장치(Sub-boiled purification system)로 정제한 진한 질산(14 M) 1 mL을 첨가한 후 두 겹의 비닐 백으로 포장하여 보관하였다.

분석 방법

해수 중 용존 금속은 Nobias Chelate-PA1 (Hitachi Hightech. Ltd., Japan) 레진을 플라스틱 컬럼(MoBiTec GmbH, Germany)에 충진하여 시료를 통과시켜 염을 제거하고 용존 금속을 농축하여 분석하였다(Sohrin et al. 2008). 산성화된 해수 시료에 5 M 암모늄아세테이트(Sigma-Aldrich, USA) 완충 용액 1 mL와 암모니아 수(Sigma-Aldrich, USA)를 넣어 pH를 6으로 맞춘다. 이 시료를 연동 펌프(ISMATEC, Germany)를 사용하여 분당 3 mL의 속도로 컬럼을 통과시키고, 희석한 완충 용액을 컬럼에 통과시켜 잔류하는 염을 없애고 정제한 1 M 질산 3 mL를 분당 1 mL의 속도로 통과시켜 농축된 금속을 용출하였다. 이때 공 시료로 사용한 인공 해수는 미리 Chelax-100(Bio-Rad, USA) 레진 및 Nobias Chelate-PA1 레진을 충진한 컬럼에 연속하여 통과시켜 금속을 제거한 후 시료와 같은 방법으로 산성화, 분리 및 농축 과정을 진행 하였다.

입자상 금속은 일정 부피를 여과한 여과지를 직접 테플론 용기(Savillex^{TM})에 넣고 정제한 불산 및 질산을 1:1(부피 비율)로 혼합하여 2 mL를 넣어 산 분해한 시료를 사용하였다. 여과지가 여러 장일 경우 이 과정을 반복하였으며, 산을 증발시킨 후 과염소산 2방울을 첨가하여 잔류 유기물을 분해시켰다. 입자의 용해가 끝난 후 진한 산을 완전히 증발시키고 1 M 질산 용액을 넣어 5 mL로 만들었다.

기기 분석은 충남대학교 공동실험실습관에서 운영하는 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP-AES; Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, Perkin-Elmer, USA)를 사용하여 Al 및 P를 측정하였으며, 또한 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, Perkin-Elmer, USA)를 사용하여 Mn을 분석하였다. 시료에 ^{103}Rh 10 ppb 용액을 넣어 배경 매질 및 시간에 따른 감도 변화를 보정하였다. 용존 Mn의 검출 한계는 0.02−0.04 nmol/kg 정도였으며, 표준 해수는 캐나다 국립연구위원회(National Research Council of Canada)의 NASS-5 및 NASS-6를 분석하였으며, 분석 결과는 80−100%의 회수율을 보였다. 입자상 Al, Mn, P의 표준 물질은 캐나다 국립연구위원회의 MESS-3을 분석하였으며, 회수율은 78−93%으로 나타났다.

3. 결 과

해수의 물성, 용존 산소 및 엽록소 분포

아문젠 해역의 물성은 남극 표층수(Antarctic Surface Water, AASW), 지난해 AASW가 가라앉아 혼합된 동계수(Winter Water, WW), 외해지역에서 남극 대륙붕으로 저층을 통해 들어오는 CDW, 들어오는 CDW가 WW와 혼합되어 생성된 mCDW에 의해 결정된다(Randall-Goodwin et al. 2015).

2014년의 AASW ($\sigma_t < 27.4$)는 수온 -1.5ºC 이상, 염분 34.2‰ 이하로 WW보다 수온이 높고, 염분은 낮다. 이런 특성은 표면 빙하 용융과 일사량 그리고 바람에 의한 혼합이 반영된 것이다(Sherrell et al. 2015). 빙벽 앞(정점 24)에서 두께 203 m의 두꺼운 층을 형성한 AASW는 폴리냐를 지나 대륙붕단이 있는 지역(정점 4, 22 m)까지 그 두께가 점점 얇아지고 외해에서는 해빙의 용융에 의해 다시 두꺼워졌다(Fig. 2a).

표층과 저층 사이에 위치한 WW ($27.4 < \sigma_t < 27.6$)는 수온 -1.5ºC 이하, 염분 34.2‰인 특성을 보이며, 겨울철에 아표층(100−150 m)에서 나타나는 차가운 해수에 의해 형성되었다(Gerringa et al. 2012). 빙벽에서 대륙붕단이 있는 지역까지 일정한 두께를 유지하며 해저 지형에 평행하게 분포하였고, 대륙붕단을 넘어 외해 쪽은 표층에 가까운 상부에 분포하였다(Fig. 2a).

CDW ($\sigma_t > 27.7$)는 수온이 약 2ºC 이하이며, 염분은 34.2−34.7‰ 범위의 특성을 보인다(Giulivi and Jacobs 1997). CDW가 대륙붕을 지나 아문젠 해로 유입되면서 WW의 영향을 받아 CDW의 윗부분에 수온 -1.6−1.7ºC, 염분 34.3−34.7‰인 mCDW ($27.6 < \sigma_t < 27.7$)가 형성된다(Jacobs et al. 1996; Walker et al. 2007). CDW와 mCDW는 계절에 따라 두께가 변화하고 빙벽 지역에서 나타나는 용승과 침강의 세기를 변화시켜 아문젠해의 환경에 영향을 미친다(Kim et al. 2017). 2014년 아문젠 해에서 mCDW는 붕단에서 얇고, 빙벽부근에서 두껍게 발달하였다(Fig. 2a).

2016년 AASW는 폴리냐 지역에서(정점 14, 94 m) 두껍게 발달하였으며, 빙벽(정점 19, 78 m) 및 대륙붕단 바깥쪽(정점 6, 37 m)으로 점점 얇아지는 분포를 보였다. 또한 해빙의 용융에 대한 영향($\sigma_t < 27.00$)이 해빙 지역(정점 4)에서 보였다. mCDW는 대륙붕단에서 얇고, 빙벽부근에서 두껍게 발달하는 분포를 보였다(Fig. 2b).

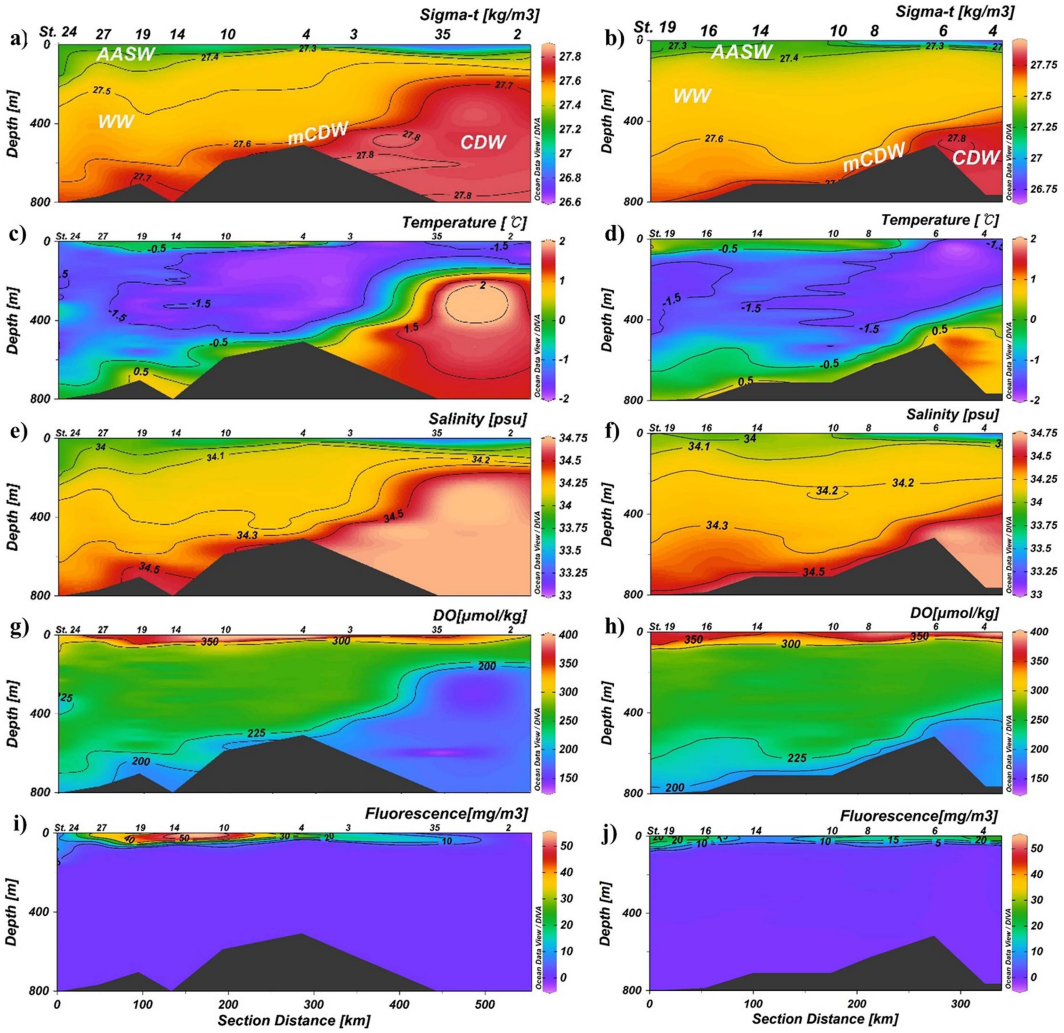

Fig. 2. Section views of sigma-t, temperature, salinity, dissolved oxygen and fluorescence in 2014 (ANA04B; a), c), e), g), i)) and 2016 (ANA06B; b), d), f), h), j))

연구 기간 동안의 엽록소 농도는 형광도(mg/m^3) 자료를 깊이에 대해 적분하여 엽록소 인벤토리(mg/m^2)로 비교하였고 Table 1에 정리하였다. 폴리냐 지역에서 생물량이 높았으며, 특히 정점 19에서 2,540 mg/m^{2}으로 최대 인벤토리 값을 보였고 해빙 및 빙벽 지역에서도 550 mg/m^2 이상의 높은 값을 보였다.

Table 1. Inventories of depth integrated chlorophyll-a at each station

ANA04B (2014)									
Region	**Open Sea**		**Sea Ice**		**Polynya**				**Ice Shelf**
Station	**2**	**35**	**3**	**4**	**10**	**14**	**19**	**27**	**24**
Thickness of AASW (m)	76	62	36	22	59	98	133	90	203
Inventory of fluorescence (mg/m^2)	35.1	521	577	550	2100	2340	2540	1400	1250
ANA06B (2016)									
Region	**Sea Ice**		**Polynya**						**Ice Shelf**
Station	**4**		**6**	**8**	**10**	**14**	**16**		**19**
Thickness of AASW (m)	50		37	53	68	94	59		78
Inventory of fluorescence (mg/m^2)	811		518	678	578	367	778		1290

2016년의 생물량(엽록소 인벤토리)은 빙벽 지역에서 최대값(1,290 mg/m^2)을 보였고 해빙 지역(811 mg/m^2)이 폴리냐 지역(367–778 mg/m^2)보다 높은 값을 보여주었다(Table 1). 조사 시기가 초여름(2014)과 늦여름(2016년)인 점으로 미루어보아 시기에 따른 생물량의 변화를 반영한다.

2014년의 용존 산소는 가장 높은 농도가 폴리냐 지역(정점 10, 397 μmol/kg)에서 나타났다(Fig. 2g). WW에서 용존 산소 농도는 225–300 μmol/kg이고 mCDW와 CDW는 낮은 용존 산소(225 μmol/kg 미만) 농도를 보였다. 2016년의 경우는 생물량과 마찬가지로 해빙 지역(정점 4, 377 μmol/kg)에서 폴리냐 지역보다 농도가 높게 나타났다(Fig. 2h).

용존 및 입자상 Mn 분포

2014년 용존 및 입자상 Mn 농도는 전체적으로 빙벽에서 외해로 갈수록 낮아지는 경향을 보여 빙벽에서 외해로 수평적으로 확산하는 형태를 보여주고 있다.

AASW의 용존 Mn은 빙벽 지역에서 높은 농도(2.39–4.43 nmol/kg)로 나타나며, 폴리냐(0.83–3.69 nmol/kg), 해빙 지역(0.29–0.79 nmol/kg)을 지나며 농도가 점점 낮아져 외해지역에서는 가장 낮은 농도(0.21–0.43 nmol/kg)를 보여주었다(Fig. 3a). 또한 아표층(수심 50–200 m)에서 최대값이 분포하였으며, 이 아 표층 최대값은 빙벽 지역에서 두껍게 발달하여 대륙붕단을 넘어가기 전의 폴리냐 지역까지 넓게 분포하고 있으며, 표층(0.83–1.76 nmol/kg) 보다 상대적으로 더 높은 농도(0.88–3.69 nmol/kg)를 보여주고 있다. 용존 Mn의 수직 분포에서 아표층 최대값이 나타날 수 있는 경우는 기존 연구에서 크게 2가지로 제시하고 있는데, 첫 번째는 연안퇴적물로부터 공극수 기원의 Mn이 지형류를 따라 공급되어 대륙붕이나 대륙붕과 가까운 대양에서 관측되는 것이며(Middag et al. 2012; Sherrell et al. 2015), 두 번째는 표층에서 Mn을 흡수하며 성장한 생물이 아표층에서 재광물화되어 용존 Mn이 재생산 되는 경우로 남빙양과 같이 Mn이 제한 영양염으로 작용하는 해역(Middag et al. 2011)에서 관측된다.

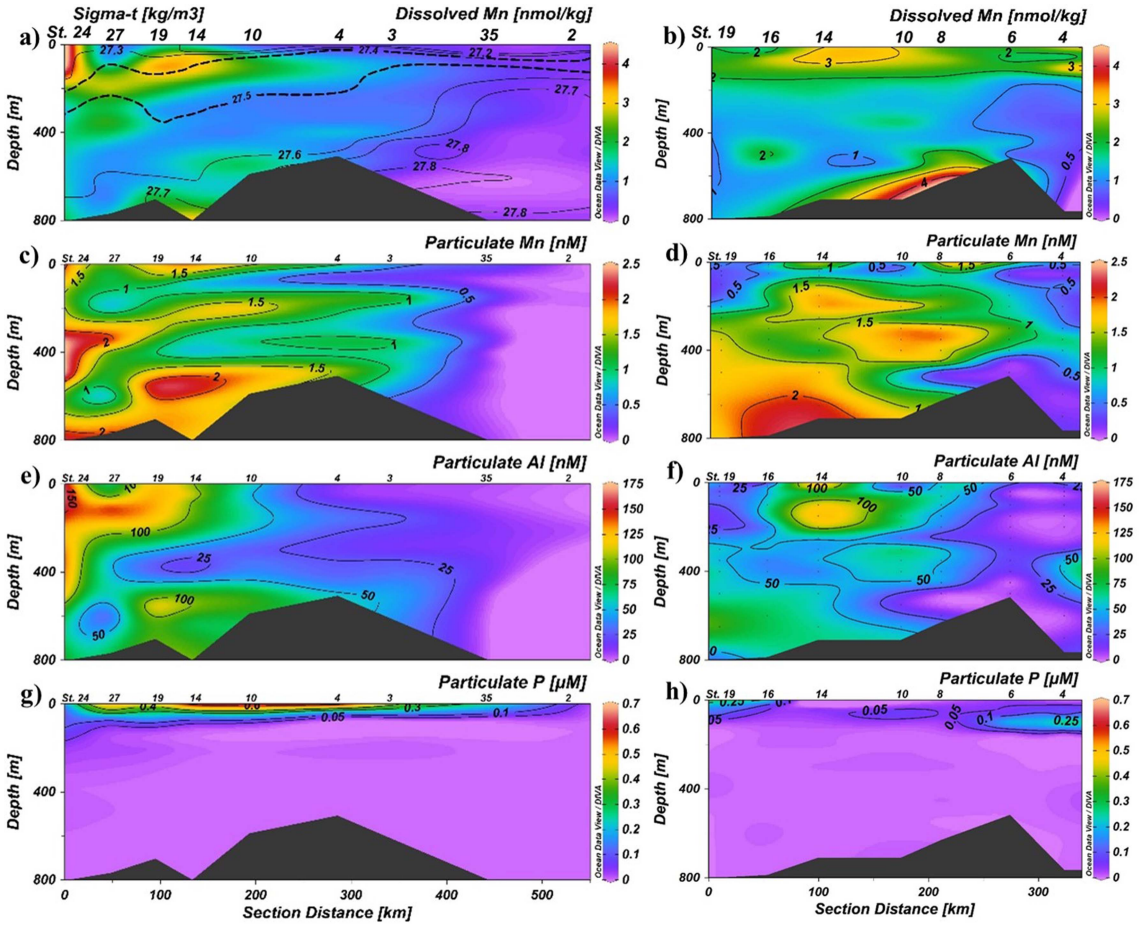

Fig. 3. Sectional views of dissolved Mn and particulate Mn, Al and P in 2014 (ANA04B; a), c), e), g)) and 2016 (ANA06B; b), d), f), h)). Sigma-t contour was depicted in the sectional view of dissolved Mn (a)

WW의 용존 Mn은 빙벽 지역에서 1.35−1.59 nmol/kg 범위, 외해 지역에서는 0.29−0.56 nmol/kg 범위로 AASW보다는 지역에 따른 농도 차이가 적었다. mCDW와 CDW에서는 표층과 중층과는 다르게 빙벽 지역(1.76 nmol/kg)보다는 폴리냐 지역(3.24 nmol/kg)에서 가장 높은 농도를 보여주었다.

입자상 Mn은 AASW 및 WW에서 용존 Mn과 유사한 형태로 빙벽 지역에서 높은 농도(1.47−2.37 nM, 1.38−2.42 nM)를 보였고 외해에서 낮은 농도(<0.01−0.30 nM, 0.02−0.09 nM)를 보였다(Fig. 3c). mCDW와 CDW에서는 해빙 지역(0.48−0.95 nM)부터 폴리냐(0.60−2.19 nM), 빙벽 지역(2.22 nM)까지 표층보다는 낮지만 중층보다는 매우 높은 농도로 존재하였다.

2016년에는 빙벽으로부터 거리에 따른 농도 차이보다는 수직 분포에서 농도 차이를 보인다. 표층에서 용존 Mn의 범위는 1.63−3.24 nmol/kg이고 가장 높은 지역은 폴리냐(1.69−3.24 nmol/kg)였다. WW의 용존 Mn은 표층보다 낮은 농도로 대륙붕단에 위치한 해빙 지역을 제외하고 모두 균일한 농도였으며, 2014년에 비해 모든 지역에서 농도가 조금 높게 나타났다. 저층의 용존 Mn은 대륙붕으로 들어오기 전인 해빙 지역에서는 매우 낮은 농도로 분포하며, 대륙붕단 지역으로 들어오면서 농도가 증가하였다(Fig. 3b). 입자상 Mn은 2014년의 자료와 비교해보면 폴리냐의 중층과 저층을 제외하고 모두 낮은 농도로 분포하며, 해빙 지역이 빙벽과 폴리냐보다 상대적으로 농도가 낮았다(Fig. 3d).

입자상 Al과 P의 농도 분포

입자상 물질의 특성을 파악하기 위해 Mn과 함께 Al 및 P를 분석하였다. 여기서 Al은 암석기원 물질을 지시자로 사용하였고, P은 유기물질의 지시자로 사용하였다. 2014년 표층에서 입자상 Al은 빙벽과 폴리냐 지역에서 농도가 높고 멀리 떨어진 해빙과 외해 지역으로 갈수록 농도가 낮아지는 분포를 보인다(Fig. 3e). 수직적으로는 빙벽 지역과 폴리냐 지역에선 표층에서 농도가 높고 중층에서 농도가 낮았다가 저층으로 내려오면서 농도가 다시 증가하는 분포를 가진다. 용존 Mn에서 확인된 아표층 최대값이 입자상 Al에서도 나타나며 용존 Mn과 마찬가지로 빙벽 지역부터 해빙 지역까지 넓게 나타난다. 입자상 P의 경우 표층에서만 높은 농도를 보여주었고 수평적으로는 빙벽 지역(0.03−0.16 μM)과 외해 지역(0.02−0.20 μM)에 비해 해빙 지역(0.28−0.67 μM)과 폴리냐 지역(0.05−0.58 μM)에서 높은 농도를 보였다(Fig. 3g).

2016년 입자상 Al의 경우에는 일부 폴리냐 지역에서만 상대적으로 높은 농도를 보여 주었으며(Fig. 3f), 입자상 P은 빙벽 지역과 해빙 지역에서 높은 농도(0.13−0.32 μM)를 보여주고 폴리냐 지역에서는 2014년 보다 상대적으로 낮은 농도(0.01−0.24 μM)를 보여주었다(Fig. 3h).

Table 2. Comparison of dissolved and particulate Mn concentrations in coastal seas around the Antarctic

	Zone/Region	Depth Range [m]	Mn [nM]	References
Dissolved	Amundsen sea	10−800	0.15−4.43 (1.45 ± 0.90)	This study
		2−1200	0.1−6.5	Sherrell et al. 2015
	Ross sea	2−380	0.01−6.6 (1.21 ± 1.39)	Grotti et al. 2001
		30	0.6−21.9 (2.76 ± 2.17)	Abollino et al. 2001
		0−800	0.33−1.7 (0.81 ± 0.33)	Corami et al. 2005
	Weddell sea	50−4100	0.11−2.07 (0.35 ± 0.22)	Westerlund et al. 1991
		10−4500	0.09−1.5	Middag et al. 2013
Particulate	Amundsen sea	10−800	<0.01−5.07 (1.31 ± 0.97)	This study
		8−795	0.003−2.78 (0.47 ± 0.66)	Planquette et al. 2013
	Ross sea	15−375	0.01−0.23 (0.06 ± 0.08)	Fitzwater et al. 2000
		2−380	0.01−3.1 (0.39 ± 0.55)	Grotti et al. 2001

4. 토 의

아문젠해에서의 용존 및 입자상 Mn의 거동

Table 2에 기존 연구에서 보고된 남극의 주요 연안 해역(아문젠해, 웨델해, 로스해)에서의 용존 및 입자상 Mn 농도를 요약하였고 본 연구의 결과와 비교하였다. 본 연구에서 얻은 용존 Mn 농도는 0.15−4.43 (1.45 ± 0.90) nmol/kg 범위로 기존의 아문젠 해역에서 얻어진 결과인 0.1−6.5 nmol/kg (Sherrell et al. 2015)과 유사한 범위를 보였으며 입자상 Mn도 <0.01−5.07 (1.31 ± 0.97) nM 범위로 기존의 연구 <0.01−2.78 nM (Planquette et al. 2013)과 유사하였다. 특히 고유 수인 CDW의 용존 Mn 농도는 0.25−0.30 nmol/kg (Sherrell et al. 2015; Middag et al. 2011)으로 보고되었으며, 본 연구에서는 0.22 ± 0.06 nmol/kg로 나타나 매우 유사한 수준의 값을 보였다. 다른 남빙양 해역인 로스해에서 용존 Mn은 0.01−21.9 nmol/kg (Grotti et al. 2001; Abollino et al. 2001; Corami et al. 2005) 범위로 아문젠해보다 훨씬 넓은 범위와 큰 최대값을 보였지만 입자상 Mn은 0.01−3.1 nM (Fitzwater et al. 2000; Grotti et al. 2001) 범위로 아문젠해와 유사하였다. 웨델해에서는 용존 Mn이 0.09−2.07 nmol/kg (Westerlund and Ohman 1991; Middag et al. 2013) 범위로 아문젠해와 유사하였다.

해수 중 용존 및 입자상 Mn은 크게 강, 퇴적물, 열수, 대기에 의해서 공급이 되며, 남극과 같이 특수한 환경에서는 해빙과 빙하에 의해서도 공급된다(Landing and Bruland 1980; Klinkhammer and Bender 1980). 제거는 용존 Mn이 생물에 흡수되고, 입자에 흡착되며 미생물에 의한 촉매 작용으로 산화되어 입자상으로 변화되고 공급된 입자들과 함께 퇴적되어 이루어진다(Sunda et al. 1983). 또한 수중에서 생물체의 재광물화, 퇴적층에서의 재부유, 퇴적물 내의 속성 작용에 의한 공급에 의해 내부 순환 과정도 존재한다(Landing and Bruland 1980). 2014년의 자료에서 아문젠해에서의 용존 Mn은 빙벽 부근 표층수(AASW)에서 가장 높은 값을 보여 주고 외해 쪽으로 갈수록 농도가 낮아졌다(Fig. 3a and 4). 입자상 Mn은 빙벽 지역부터 빙벽 지역에 인접한 폴리냐 지역까지 높은 농도로 분포하고 외해 지역으로 갈수록 농도가 낮아져 용존 Mn의 분포와 유사하였다(Fig. 3c and 4). 이렇게 빙벽과의 거리에 따라 변화하는 용존 및 입자상 Mn의 농도 분포를 통해 빙벽에서 공급되는 용존상 및 입자상 Mn이 폴리냐, 해빙 및 외해로 수평적으로 확산된다는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4; Sherrell et al. 2015).

또다른 공급원으로는 퇴적물로부터의 용출과 재부유에 의한 용존 및 입자상 Mn의 공급이 있다(Landing and Bruland 1980). 퇴적물로부터의 용출은 퇴적 후 속성 작용에 의해 MnO_2이 환원되어 생성되는 용존 Mn이 저층수로 용출되는 것을 의미한다. 재부유는 저층수(mCDW, CDW)의 흐름과 지형적인 영향으로 퇴적물의 재부유를 의미하며, 이는 입자상 Mn 및 입자상 Al 자료로부터 판단될 수 있을 것이다(Middag et al. 2011, 2012). Fig. 5은 입자상 Mn 농도가 저층수에서 입자상 Al 농도와 같이 증가하는 상관관계를 보여준다. 이 상관관계의 기울기는 상부 지각의 Mn과 Al의 비율(Mn/Al = 0.0034, Fitzwater et al. 2000) 보다 크고, 아문젠해 퇴적물의 Mn과 Al의 비율(Mn/Al = 0.011, Planquette et al. 2013)과 유사한것으로 보아 이것은 퇴적물의 재부유에 의해 나타난 것으로 해석되었다. 본 연구에서는 공극수에 대한 직접적인 자료는 획

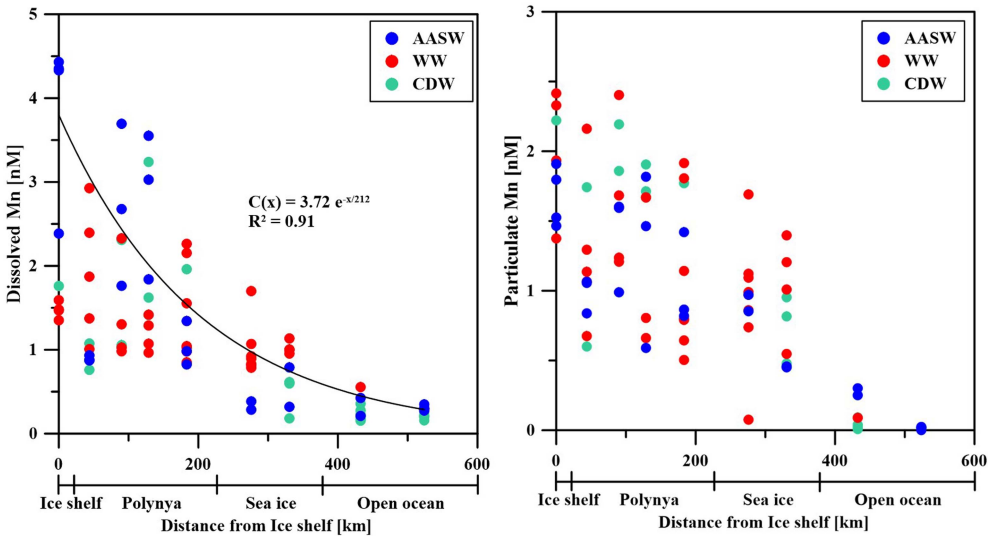

Fig. 4. Variation of dissolved (left) and particulate (right) Mn concentration from ice shelf to open ocean

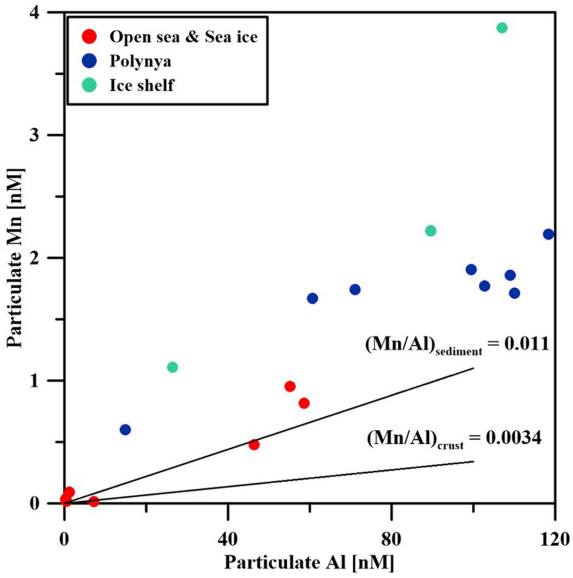

Fig. 5. Interrelationship between particulate Mn and Al concentrations in deep water. Crustal and sediment abundance ratios for Mn and Al were presented in the line

득하지 못하였으나, 퇴적물의 속성 작용에 의해 저층수에 영향을 줄 수 있는 다른 항목들(규산염, 인산염, 질산염)과 비교함으로써 퇴적물의 영향을 평가하고자 하였다(KOPRI 2014). 저층수의 용존 Mn과 규산염(SiO_2) 및 인산염(PO_4)은 양의 상관관계를 보여 주는 반면 질산염은 용존 Mn과 음의 상관관계 혹은 관련없는 것을 보여준다(Fig. 6). 저층수의 용존 Mn 농도가 유기물의 재 광물화에 의해 만들어지는 규산염 및 인산염과 양의 상관관계를 보이는 것은 퇴적물에서 함께 확산되기 때문이고 반면에 질산염은 속성 작용 중 Mn 환원 작용과 유사한 지역에서 발생하는 탈질화(Denitrification) 작용에 사용되어 저층수의 용존 Mn과 반대 혹은 상관성 없음으로 나타난다고 판단된다. 위의 영양염 종류들과 용존 Mn의 관계는 폴리냐 및 빙벽에서만 성립되고 외해나 해빙지역에서는 성립되지 않아 유기물 생산 및 퇴적이 많은 지역과 밀접하게 관련됨을 뒷받침한다.

즉, 생물생산성이 큰 빙벽 및 폴리냐 지역에서는 표층에서 생성되는 유기물이 매우 많아 퇴적물에도 많은 유기물이 퇴적될 수 있기에 용존 Mn이 유기물 분해와 관련하여 생성된 후 저층수로 용출되며, 입자상 Mn은 폴리냐 지역에서 저층수 흐름과 지형적인 결과에 의해 퇴적물로부터 재부유하게 된다.

생물에 의한 용존 Mn의 제거 및 생성은 표층 및 중층에서의 용존 Mn과 영양염(예를 들면 PO_4^{-3})의 비교로 플랑크톤에 의한 흡수 및 재생산 과정을 동시에 참여하는지를 판단할 수 있다(Middag et al. 2011). 특히, 일차 생산이 매우 큰 폴리냐 지역에서는 잘 나타나리라 예상된다. 그러나 아문젠해의 표층에서 용존 Mn과 인산염 사이에는 빙벽, 폴리냐 및 해빙 지역 어디에서도 관련성을 찾기 어려웠는데(Fig. 7), 이는 빙벽에서 공급되는 용존 Mn이 해빙 지역까지 공급되는 반면, 빙하로부터의 PO_4의 공급은 없기 때문이다. 또다른 방법으로 입자상 Mn의 특성을 통하여 살펴볼 수 있을 것이다(Fitzwater et al. 2000). 즉, 표층수에 있는 부유 입자는 암석기원 물질과 생물기원 물질만의 혼합물이며, 빙벽 및 폴리냐 지역에서는 빙하 용융에 의해 용존 및 입자상 Mn이 직접적으로 공급되므로 용존 Mn의 산화에 의해 형성된 Mn 산화물은 매우 작은 부분이라고 가정할 수 있다. 위에서 사용한 암석기원 물질에서의 Mn과 Al의 비율값을 아문젠해에 공급되는 암석기원

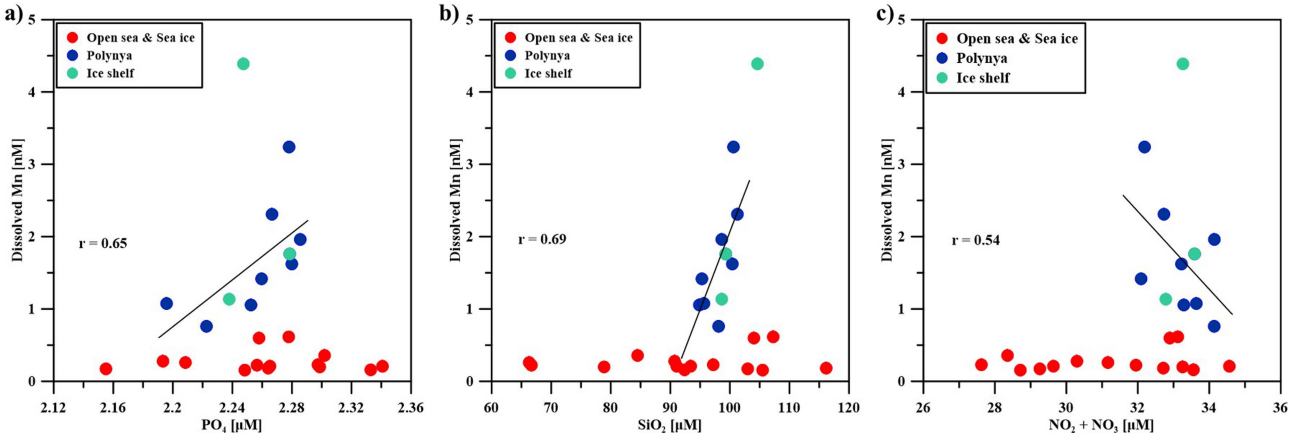

Fig. 6. Interrelationships between dissolved Mn and nutrients (phosphate (a), silicate (b), and nitrate (c)) in deep water samples which were divided into three regions. For the samples in the polynya area, linear regressed lines were depicted with correlation coefficients

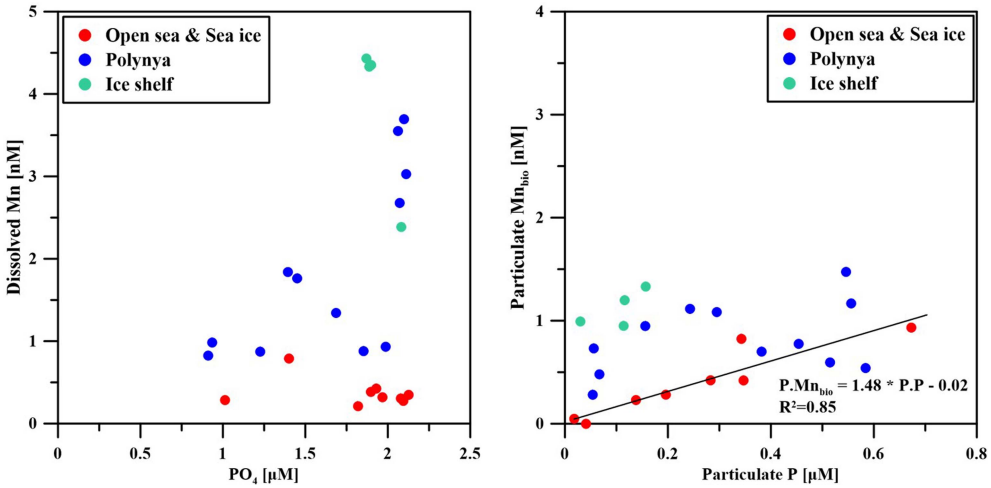

Fig. 7. Relationships between dissolved Mn and phosphate concentrations, and between biogenic particulate Mn and particulate phosphorus concentrations in AASW divided into three regions

물질의 값이라고 가정하면 생물 입자에 포함된 Mn은 다음 식에서 생물기원 Mn에 해당한다.

$$Mn_{bio} = Mn_t - (Mn/Al)_{crust} \times Al_s$$

생물기원 Mn_{bio}는 전체 Mn_t에 대해 48–97% 범위로 존재하였으며 외해 및 해빙 지역에서 높고, 빙벽 및 폴리냐에서 낮은 값을 보였다.

위에서 구한 생물기원 Mn_{bio}과 입자상 P를 비교해보기 위해서는 실제 입자상 P가 생물과 밀접한 관련이 있는지를 확인해야 한다. 본 연구에서 입자상 P(인)의 농도는 엽록소 농도와 양호한 양의 직선성($Y = 0.08X + 0.02$, $R^2 = 0.84$)을 나타내고 그 기울기가 0.08이기에 식물플랑크톤에서의 엽록소와 입자상 P(인)의 비율의 범위 0.09–0.27 (Schoemann et al. 2001)와 유사하므로 입자상 P의 농도는 식물플랑크톤의 농도를 나타낸다고 할 수 있다. Fig. 7은 위에서 추정한 Mn_{bio}와 P의 관계성을 지역에 따라 구분하여 나타낸 그림이다. 전체적으로 분산이 심하였지만 지역별로 다른 Mn/P 비율을 나타냈다. 그 중에서 해빙 지역의 시료들과 일부 폴리냐의 시료들은 두 항목 사이에 직선성을 보여 $Mn_{bio}[nM] = 1.48 * P.P[\mu M] - 0.02$ ($R^2 = 0.85$)로 표시될 수 있다. 이는 식물플랑크톤의 Mn과 P의 비율에 대해 기존에 보고된 값의 범위인 0.14–7.5 사이에 존재하고, 여러 연구들 중 남빙양에서의 규조류의 비율(1.68)과 유사하였다(Ho et al. 2003; Cullen et al. 2003). Sherrell et al. (2015)은 Mn과 P에서 직선성을 보여주지 않았으며, 비율은 최대 3.2를 보여주었다. 이 비율은 다른 폴리냐 및 근처 해역에서의 비율(Middag et al. 2012, 2013)보다 약 10배 높은 값으로, Mn_{bio}에 다른 형태의 (산화된 Mn 형태, 예를 들면 MnO_2) Mn이 포함되어 있음을 나타낸다. 또한, 아문젠해 폴리냐에 매우 풍부히 분포하는 *Poly Antarctica*의 경우 띠(chain) 형태로 존재하여 세포와 세포 사이의 몸체 표면에 Mn이 흡착되어 Mn/P 비율이 매우 커질 수 있다(Schoemann et al. 2001). 따라서 외해 및 해빙 지역에서의 입자상 Mn은 주로 생물기원 입자로 존재하며, 폴리냐 및 빙벽 지역에서는 생물 입자와 관련없이 빙하에서 공급된 입자상 Mn과 용존 Mn이 산화되어 만들어진 MnO_2나 군락을 이룬 플랑크톤의 겉 표면에 Mn이 많이 분포하는 것으로 판단된다(Fig. 7).

해빙 구역에서의 입자상 Mn은 생물기원 입자를 표시하지만 용존 Mn은 빙하에서의 공급으로 인해 인산염과의 관계성을 보이지 않는 점으로부터 본 연구에서 보이는 아표층 최대값에 대한 생성 기작에 대해 살펴볼 수 있다. 기존 연구에서 용존 Mn의 아표층 최대값을 나타내는 경우는 생물의 재광물화(Middag et al. 2011, Weddell Sea)와 퇴적물에서의 용출 및 이동(Middag et al. 2012)으로 제시되었다. 아문젠 해에서도 용존 Mn의 아표층 최대값이 보고되었으며 이를 퇴적물에서의 공급으로 해석하였다(Sherrell et al. 2015). 그렇지만 아문젠해의 Dotson 골의 경우 앞에서 생물에 의한 영향은 해빙 지역에서 입자성 Mn에만 표시가 되어 아표층 최대값을 형성하는 주된 요인이라 하기는 어렵다. 그리고 근처 연안퇴적물에서 생성된 용존 Mn이 지형류, 밀도류와 같은 해류에 의해 수평적으로 이동하여 아표층 최대값을 형성하는 것 또한 Dotson빙벽 주변의 수심이 너무 깊어(>800 m, Randall-Goodwin et al. 2015) 연안 퇴적물에서의 공급을 기대하기는 어렵다고 판단된다. 또한, 파인섬만(Pine Island Bay)과 Dotson 빙벽 사이에 위치한 Bear Peninsula는 수심이 상대적으로 얕은 250–400 m (Nitsche et al. 2007) 수

준이어서 mCDW의 용승에 의해 상부로 이동할 수 있지만, 아표층 최대값이 빙벽에서 폴리냐를 지나 대륙붕까지 약 200 km 이상 길게 위치하고 수심 100–200 m에서 형성되어 있기에 용승에 의한 용존 Mn의 공급으로 해석하기에는 무리가 있다. 따라서 앞부분에서 제시한 자료들을 통해 mCDW에 의한 빙하 하부의 용융 및 빙하 상부의 용융에 의해 용존 및 입자상 Mn의 공급된다고 할 수 있다(Fig. 5, Gerringa et al. 2012; Sherrell et al. 2015). 이렇게 공급된 용존 Mn이 폴리냐와 해빙 지역으로 수평적 와류 확산으로 이동되는데 빙벽 부근에서의 해안선에 평행하게 부는 바람에 의한 침강(downwelling) (Heywood et al. 1998; Kim et al. 2016)과 빙하 하부를 용해하는 mCDW의 용승에 의해 용존 Mn의 아표층 최대값이 형성될 수 있다. 즉, 빙벽에서 용존 Mn이 공급되며 폴리냐 및 해빙 지역으로 100–200 m 수심에서 수평적인 확산 이동에 의해 아표층 최대값이 형성된다. 이를 확인하기 위해 폴리냐 지역에서 생물 재 광물화에 의해 생성된 용존 Mn 생산량과 빙벽에서 폴리냐 지역으로의 수평 이동량을 추정하여 비교하였다.

먼저 생물 재 광물화에 의해 생성되는 용존 Mn의 양은 생물의 흡수량이 모두 재 광물화에 의해 다시 용존 Mn으로 공급된다는 가정하에 생물에 의해 흡수되는 Mn의 양으로부터 추정하였다. 생물 활동이 가장 활발한 폴리냐에서 생물에 의한 용존 Mn 제거는 일차생산량(primary production)과 Redfield 비율 그리고 Mn과 P의 비율을 곱하여 계산하였다. 2014년의 폴리냐 지역에서 일차 생산량은 0.84 g C m^{-2} d^{-1} (Lee et al. 2017)이었으며, P과 C의 Redfield 비율은 1/106(mol/mol), Mn과 P의 비율은 해수에서의 용존 Mn과 인산염 사이의 비율인 0.36(nM/μM) (Middag et al. 2011)과 본 연구에서 해빙 지역의 플랑크톤 입자에서의 입자상 Mn과 P의 비율인 1.48(nM/μM) (Fig. 9)을 사용하여 생물에 의해 흡수된 용존 Mn은 2.38×10^{-7} mol m^{-2} d^{-1}에서 9.77×10^{-7} mol m^{-2} d^{-1} 범위로 나타났다.

빙벽에서의 용융 및 수평적 확산은 빙하의 용융과 수평적 이동으로 외해 지역까지 영향을 주었다고 판단하여 빙벽에서 외해까지 거리에 따라 용존 Mn 농도를 나타내었으며 아래에 제시한 지수함수 형태로 자료의 추세선을 구하였다(Fig. 4, Gerringa et al. 2012).

$$C(x) = C_0 \, e^{-x/D} \quad (1)$$

여기서, C_0는 빙벽에서의 농도이고 x는 거리, D는 Mn에 대한 특성 상수에 해당한다. 구한 지수함수의 상수 값은 각각 C_0 3.72 nmol/kg, D는 212 km으로 나타났다. 앞에서 구한 D를 이용하고 Okubo (1971)가 추정한 수평적 난류확산계수인 $k_h = 7.3 \times 10^{-4} D^{1.15}$를 이용하여 얻은 수평적 확산 플럭스는 아래와 같다.

$$F(x) = -7.3 \times 10^{-4} D^{0.15} C(x)$$

위의 식은 빙벽에서 거리 X km만큼 떨어져 있는 지역의 표층에서 나타나는 수평적 확산 플럭스를 나타낸다. 표층의 클로로필의 농도가 가장 높았던 정점 19에서 나타나는 수평적 확산 플럭스는 $3{,}200 \times 10^{-7}$ mol m^{-2} d^{-1}으로 추정되었다.

즉, 폴리냐 표층에서의 일차 생산량에 필요한 용존 Mn의 양보다 많은 약 300배 이상의 용존 Mn이 빙하 용융 및 수평적 확산에 의해 폴리냐에 공급되고 있었다. 따라서 생물의 재광물화에 의해 나타나는 용존 Mn은 빙하 용융 및 수평적 확산에 의한 공급량에 비해 매우 적다고 판단된다. 빙하 용융과 수평적 확산에 의한 아표층 최대값은 이 해역의 물리적 해수 유동과 관련이 있다. Dotson 빙벽 지역은 동쪽에서 불어오는 바람에 의해 형성된 남쪽으로 향하는 해류가 발생한다. 이 해류는 빙벽 지역에서 침강을 발생시킨다(Heywood et al. 1998). 이렇게 발생하는 해류는 특히 표층 해수의 밀도가 낮아지는 시기 즉 빙하 용융수의 공급이 많아지는 여름에 나타나는 현상이며(Fig. 2c and e), 빙벽 지역 표층의 두께가 두꺼워지는 것도 이와 관련된다(Kim et al. 2016). 이렇게 빙벽 지역의 표층에서 형성된 침강 때문에 저층에서 용승하는 mCDW와 CDW가 표층까지 도달하지 못하고 아표층에서 혼합되어 폴리냐 및 해빙 구역으로 등밀도선을 따라 높은 농도의 용존 Mn이 확산 이동된다고 판단된다(Fig. 3a).

빙벽 지역을 제외하고 용존 Mn 농도의 수직분포에서 가장 낮은 값을 나타내는 수심이 중층이고 이 깊이에는 WW가 주로 존재한다. 빙벽 지점(정점 24)을 제외한 전체 정점에서 WW의 용존 Mn은 1.09 ± 0.28 nmol/kg이고 입자상 Mn은 1.18 ± 0.45 nM이다. 2016년에는 용존 Mn이 1.25 ± 0.30 nmol/kg, 입자상 Mn은 1.46 ± 0.45 nM으로 나타나 2014년 보다 2016년에 WW에서 용존 및 입자상 Mn이 모두 높게 나타났다. 이렇게 수직분포 중 중층에서 용존 Mn이 낮은 농도로 나타나는 이유는 앞에서 언급한 용존 Mn이 제거되는 과정과 같다. 기존에 보고된 아문젠해의 WW에서 용존 Mn 농도는 1.5 nmol/kg(Sherrell et al. 2015) 수준이었으며, 남극 주변부의 웨델해에서도 중층에서 용존 Mn이 최소 농도를 보였으며, 0.65~<1.5 nmol/kg의 범위였다(Middag et al. 2013). 로스해의 경우 따로 WW를 구분을 하여 용존 Mn의 농도를 제시하지 않아서 대륙붕 내부에서 획득한 수직 프로파일 중 표층의 높은 농도에서 감소를 시작하는 수심부터 저층의 수심이 깊어질수록 농도 증가가 시작하는 수심 전 까지를 WW로 구분하였고 그 값은 0.73 ± 0.25 nmol/kg이었다(Corami et al. 2005). 같은 로스해에서 선행된 Sedwick et al. (2000)

의 연구에서는 용존 Mn의 범위가 대략 0.2−0.8 nmol/kg 정도였다, 그리고 남빙양의 중층에서 용존 Mn은 0.15 nmol/kg으로 매우 낮은 값을 보이며 아문젠 해에 유입하는 외해역에서의 용존 Mn 농도 또한 0.1 nmol/kg 수준이었다(Middag et al. 2011). 이와 같이 수직분포에서 중층의 용존 Mn 농도가 수직적으로 최소값을 보이는 것은 여러 해역에서 공통적으로 나타나는 현상이며 스케벤징과 산화 작용에 기인한다. 그렇지만 용존 Mn 농도 수준은 앞에서 살펴보았듯이 지역별로 차이가 있다. 아문젠해의 WW에서 용존 Mn은 시기에 따라 다르지만 1−1.5 nmol/kg 범위를 보이지만 웨델해와 로스해는 절반 정도의 농도이며 외해역은 훨씬 낮은 농도 수준을 보인다. 따라서 생물 생산량이 가장 큰 아문젠해에서 WW에서의 용존 Mn이 가장 높은 것은 스케벤징에 의해 제거되는 것보다 빙하 용융과 퇴적물로부터 용존 Mn 공급이 훨씬 중요하기 때문이라고 판단된다.

시기에 따른 용존 및 입자상 Mn의 변화

여름 초기에 시료를 채취한 2014년, 그 이후인 늦은 여름에 시료를 채취한 2016년 자료는 앞의 결과에서 보았듯이 매우 다른 분포를 나타내었다. 이 두 시기의 차이를 연변화보다는 계절변화에 의한 차이로 판단하고 두 시기의 수온, 염분, 생물량, 용존 및 입자상 Mn의 차이를 수괴(AASW, WW, mCDW와 CDW)와 지역적으로 네 구역(외해, 해빙, 폴리냐, 빙벽)으로 구분하고, 각 항목들의 평균값과 표준편차를 계산하여 각 부분에서 2016년 값에서 2014년 값을 감하여 비교하였다.

수온의 경우, 빙벽 지역의 표층(1.55 ± 0.34ºC)에서 증가를 보였고 그 외 해빙(표층: -0.56 ± 0.90ºC, 중층: 0.14 ± 0.42ºC, 저층: 0.31 ± 0.68ºC), 폴리냐(표층: 0.72 ± 0.67ºC, 중층: 0.02 ± 0.35ºC, 저층: -0.24 ± 0.61ºC) 그리고 빙벽의 중층(-0.29 ± 0.38ºC)과 저층(0.41 ± 0.51ºC)에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 염분 또한 마찬가지로 빙벽 지역의 표층(0.11 ± 0.04 psu)에서만 증가를 보였고 나머지 해빙(표층: -0.14 ± 0.30 psu, 중층: 0 ± 0.34 psu, 저층: 0.05 ± 0.16 psu), 폴리냐(표층: 0.04 ± 0.12 psu, 중층: 0.01 ± 0.09 psu, 저층: -0.02 ± 0.11 psu) 그리고 빙벽의 중층(-0.01 ± 0.08 psu)과 저층(0.09 ± 0.09 psu)에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 아문젠해의 폴리냐는 크기가 작은 편에 속하지만 생물량은 남극 평균의 1.6배 정도되는 많은 양이 생산된다. 모든 폴리냐 지역은 계절에 따라 생물량, 폴리냐 면적이 변하며, 폴리냐 면적이 커지는 봄과 여름 시기에 생물량이 크게 증가하며 그 중 가장 큰 생물량은 봄에 나타난다(Arrigo and van Dijiken 2003). 앞의 결과에서 구한 엽록소 인벤토리를 통해 2014년과 2016년의 생물량 차이를 확인할 수 있다(Table 1). 빙벽 지역은 유사한 값을 보여주었고 폴리냐의 경우 2014년이 2016년보다 2−4배 높은 값을 보여 주었다. 이렇게 여름초기에서 늦은 여름으로 시기가 변함에 따라 생물량 감소가 나타나는 원인으로는 대번식에 필요한 미량금속(주로 Fe), 영양염 감소, 일사량 감소, 증가하는 포식자에 의한 포식압 증가를 제시할 수 있다(Arrigo et al. 2012).

입자상 Mn은 빙벽 지역의 전수층과 해빙 지역의 저층에서 감소하였으며 폴리냐의 전수층과 해빙 지역의 표층 및 중층에서는 차이가 없었다. 빙벽 지역의 표층(-1.26 ± 0.25 nM)이 가장 크게 감소하였으며 그 다음 중층(-0.79 ± 0.71 nM) 그리고 저층 순이었다. 해빙 지역의 저층(-0.29 ± 0.28 nM)과 빙벽 지역의 저층(-0.4 ± 0.08 nM)은 입자상 Mn이 유사한 양으로 감소하였다. 빙벽 표층 및 저층에서 입자상 Al도 -78.11 ± 40.40 nM 및 -26.74 ± 23.64 nM로 감소하였기에 표층에서의 감소는 빙하 용융의 감소에 의한 것이고, 저층에서의 감소는 재부유가 감소한 것으로 판단된다. 즉, 늦여름에 mCDW가 약화되어 퇴적물의 재부유도 감소하고 빙하 용융도 감소한 결과 입자상 Mn 농도의 감소가 빙벽 부근의 전수층과 해빙 지역의 저층에서 일어난다고 판단된다.

용존 Mn은 시기에 따라 해빙 및 폴리냐 지역의 표층(1.69 ± 0.51 nmol/kg 및 0.82 ± 1.23 nmol/kg)과 폴리냐의 저층(0.9 ± 1.53 nmol/kg) 에서 증가하였고 빙벽 지역의 표층(-1.78 ± 0.99 nmol/kg), 저층(-0.55 ± 0.22 nmol/kg)에서 감소하였다. 표층에서 용존 Mn의 변화 요인은 앞서 입자상 Mn의 감소 요인으로 판단된 빙하 용융의 감소로 빙벽 지역에서는 감소가 나타났고 공급되었던 입자(생물, 암석기원 등)의 감소로 인해 스케벤징이 줄어 폴리냐 지역에서는 증가되었다. 해빙 지역의 표층에서 농도 증가는 해빙의 용융에 의한 것으로 볼 수 있지만 해빙 지역의 표층에서 해빙의 용융을 보이는 수온, 염분의 감소를 보여 주지 않았다. 따라서 해빙 지역에서 높게 나타난 다른 가능성으로 2016년 정점을 지역으로 구분할 때 기준이 2014년에 구분한 지역을 따른 것으로 2014년에 해빙 지역이었던 정점 3, 4의 위치와 2016년의 정점 6의 위치가 거의 유사하여 정점 6은 해빙 지역으로 구분하였지만 실제 2016년의 정점 6은 폴리냐 지역에 해당한다. 이 때문에 초여름 해빙 지역이었을 때보다 농도가 높게 나타난 것이고 이것은 늦은 여름에는 대륙붕 근처까지 폴리냐가 확장된다는 것을 의미한다. 폴리냐 지역의 저층에서 나타난 용존 Mn의 증가는 표층에서 생성되어 저층에 퇴적된 많은 양의 유기물에 의해 나타난 것으로 앞서 저층의 영양염과 용존 Mn의 상관성을 통해 확인되었다. 빙벽 지역의 저층에서 용존 Mn의 감소는 앞서 입자상 Mn도 감소가 나타났던 곳으로 앞서 입자상 Mn의 감소 원인으로 제시한 퇴적물 재부유의 감소로 용존 Mn도 감소한 것으로 볼 수 있다.

빙벽 지역의 표층과 저층에서 나타난 용존 Mn의 감소는 빙하의 용융과 저층수의 흐름의 감소에 의한 것으로 이것은 약해진 mCDW와 CDW의 흐름에 의한 것이다.

5. 결 론

초여름(2014) 및 늦여름(2016)에 남극 아문젠해에서 용존 및 입자상 Mn의 분포 특성을 외해에서 Dotson 빙벽까지 수층 단면을 통하여 살펴보았다. 용존 Mn은 빙하 용융 및 퇴적물로부터의 용출에 의해 공급되고 산화 및 스케벤징에 의해 제거되었으며, 아표층 최대값도 관측되었다. 입자상 Mn도 빙하 용융 및 퇴적물 재부유에 의해 공급되고, 해빙 및 외해역 시료에서의 입자상 Mn은 유기물 기원의 입자상 P과 밀접한 상관성을 보이고 Mn_{bio}/P 비율(nM/μM)이 약 1.48로 비교적 Mn이 풍부한 식물 플랑크톤을 나타내었다. 빙벽 정점을 제외한 WW에서는 용존 Mn 농도가 1.09 ± 0.28 nmol/kg 범위의 상대적으로 낮고 일정한 값을 보였으며 이 값은 남극 주변부 타 해역(웨델해, 로스해)의 WW의 값에 비해서 두 배 정도 높은 값으로 빙하의 용융 및 퇴적물로부터의 공급이 상대적으로 컸음을 나타낸다. 용존 Mn의 아표층 최대값은 기존의 생물 재광물화나 연안 퇴적물에서의 용출 및 이동으로 설명되기 어려웠고, 대신에 본 연구에서는 빙하의 상, 하부 용융으로 빙벽으로부터 공급되는 용존 Mn이 빙벽 지역의 표층에서의 침강과 용승하는 mCDW가 아표층의 등밀도 선을 따라 빙벽 지역에서 해빙 지역 쪽으로 이동하는 것에 의해 아표층 최대값이 형성되는 과정을 제시하였다.

초여름에서 늦여름으로 오면서 생물량이 감소하여 스케벤징 되는 양이 감소하고 폴리냐의 크기가 확대되어 해빙 및 폴리냐 지역에서 용존 및 입자상 Mn의 증가가 나타났다. 폴리냐 지역의 저층에서는 표층으로부터 공급되었던 유기물의 퇴적에 의해 용존 Mn이 증가하였다. 빙벽 지역에서 빙하의 용융이 감소하고 저층에서 퇴적물의 재부유도 감소하여 빙벽 지역에서의 용존 및 입자상 Mn의 감소가 나타났다. 이러한 변화는 mCDW와 CDW의 흐름이 감소하였음을 나타낸다.

사 사

이 논문은 한국해양과학기술원 부설 극지연구소의 지원으로 수행되었습니다(PP14020). 아문젠해 조사를 함께한 극지연구소 연구원분들과 아라온호 승조원분들, 실험에 도움을 준 해양환경화학 실험실 구성원께 감사드립니다. 이 논문을 검토하고 조언해주신 두 분의 심사위원과 편집위원께도 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

Abollino O, Aceto M, Gioia CL, Sarzanini C, Mentasti E (2001) Spatial and seasonal variations of major, minor and trace elements in Antarctic seawater. Chemometric investigation of variable and site correlations. Adv Environ Res **6**(1):29–43

Alderkamp AC, Mills MM, van Dijken GL, Laan P, Thuróczy CE, Gerringa LJ, de Baar HJ, Payne CD, Visser RJ, Buma AG, Arrigo KR (2012) Iron from melting glaciers fuels phytoplankton blooms in the Amundsen Sea (Southern Ocean): phytoplankton characteristics and productivity. Deep-Sea Res Pt II **71**:32–48

Arrigo KR, Lowry KE, van Dijken GL (2012) Annual changes in sea ice and phytoplankton in polynyas of the Amundsen Sea, Antarctica. Deep-Sea Res Pt II **71**:5–15

Arrigo KR, Van Dijken GL (2003) Phytoplankton dynamics within 37 Antarctic coastal polynya systems. J Geophys Res-Oceans **108**(C8):3271. doi:10.1029/2002JC001739

Corami F, Capodaglio G, Turetta C, Soggia F, Magi E, Grotti M (2005) Summer distribution of trace metals in the western sector of the Ross Sea, Antarctica. J Environ Monitor **7**(12):1256–1264

Cullen JT, Chase Z, Coale KH, Fitzwater SE, Sherrell RM (2003) Effect of iron limitation on the cadmium to phosphorus ratio of natural phytoplankton assemblages from the Southern Ocean. Limnol Oceanogr **48**(3):1079–1087

Ducklow HW, Wilson SE, Post AF, Stammerjohn SE, Erickson M, Lee S, Lowry KE, Sherrell RM, Yager PL (2015) Particle flux on the continental shelf in the Amundsen Sea polynya and Western Antarctic Peninsula. Elem Sci Anth **3**:000046. doi:10.12952/journal.elementa.000046

Fitzwater SE, Johnson KS, Gordon RM, Coale KH, Smith WO (2000) Trace metal concentrations in the Ross Sea and their relationship with nutrients and phytoplankton growth. Deep-Sea Res Pt II **47**(15–16):3159–3179

Fragoso GM, Smith Jr WO (2012) Influence of hydrography on phytoplankton distribution in the Amundsen and Ross Seas, Antarctica. J Marine Syst **89**(1):19–29

Froelich PN, Klinkhammer GP, Bender ML, Luedtke NA, Heath GR, Cullen D, Dauphin P, Hammond D, Hartman B, Maynard V (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochim Cosmochim Ac **43**(7):1075–1090

Gerringa LJ, Alderkamp AC, Laan P, Thuroczy CE, De Baar HJ, Mills MM, van Dijken GL, van Haren H,

Arrigo KR (2012) Iron from melting glaciers fuels the phytoplankton blooms in Amundsen Sea (Southern Ocean): Iron biogeochemistry. Deep-Sea Res Pt II **71**:16–31

Giulivi CF, Jacobs SS (1997) Oceanographic data in the Amundsen and Bellingshausen Seas: *N.B. Palmer* cruise 9402, February-March 1994. Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University, Tech Rep LDEO-97-3, 330 p

Grotti M, Soggia F, Abelmoschi ML, Rivaro P, Magi E, Frache R (2001) Temporal distribution of trace metals in Antarctic coastal waters. Mar Chem **76**(3):189–209

Ha HK, Wåhlin AK, Kim TW, Lee SH, Lee JH, Lee HJ, Hong CS, Arneborg L, Björk G, Kalén O, (2014) Circulation and modification of warm deep water on the central Amundsen shelf. J Phys Oceanogr **44**(5):1493–1501

Heywood KJ, Locarnini RA, Frew RD, Dennis PF, King BA (1998) Transport and water masses of the Antarctic slope front system in the eastern Weddell Sea. Ocean, ice, and atmosphere: interactions at the Antarctic continental margin. Antarct Res Ser **75**:203–214

Ho TY, Quigg A, Finkel ZV, Milligan AJ, Wyman K, Falkowski PG, Morel FM (2003) The element composition of some marine phytoplankton 1. J Phycol **39**(6):1145–1159

Jacobs SS, Comiso JC (1997) Climate variability in the Amundsen and Bellingshausen Seas. J Climate **10**(4):697–709

Jacobs SS, Hellmer HH, Jenkins A (1996) Antarctic ice sheet melting in the southeast Pacific. Geophys Res Lett **23**(9):957–960

Jenkins A, Vaughan DG, Jacobs SS, Hellmer HH, Keys JR (1997) Glaciological and oceanographic evidence of high melt rates beneath Pine Island Glacier, West Antarctica. J Glaciol **43**(143):114–121

Kim CS, Kim TW, Cho KH, Ha HK, Lee S, Kim HC, Lee JH (2016) Variability of the Antarctic coastal current in the Amundsen Sea. Estuar Coast Shelf S **181**:123–133

Kim M, Hwang J, Kim HJ, Kim D, Yang EJ, Ducklow HW, La Hyoung S, Lee SH, Park J, Lee S (2015) Sinking particle flux in the sea ice zone of the Amundsen shelf, Antarctica. Deep-Sea Res Pt I **101**:110–117

Kim MS, Choi MS, Lee SH, Lee SH, Rhee TS, Hahm D (2014) Estimation of POC export fluxes using 234 Th/238 U disequilibria in the Amundsen Sea, Antarctica; preliminary result. The Sea **19**(2):109–124

Kim TW, Ha HK, Wåhlin AK, Lee S, Kim CS, Lee JH, Cho YK (2017) Is Ekman pumping responsible for the seasonal variation of warm circumpolar deep water in the Amundsen Sea? Cont Shelf Res **132**:38–48

Klinkhammer GP, Bender ML (1980) The distribution of manganese in the Pacific Ocean. Earth Planet Sc Lett **46**(3):361–384

KOPRI (2014) Physical & bio-geochemical processes in the Polar Sea ice regions: their roles & responses in global climate change. Korean Polar Research Institute, BSPE 13220-310-7, 64 p

Landing WM, Bruland KW (1980) Manganese in the North Pacific. Earth Planet Sc Lett **49**(1):45–56

Lee SH, Kim BK, Lim YJ, Joo H, Kang JJ, Lee D, Park J, Ha S, Lee SH (2017) Small phytoplankton contribution to the standing stocks and the total primary production in the Amundsen Sea. Biogeosciences **14**(15):3705–3713

Middag R, de Baar HJ, Klunder MB, Laan P (2013) Fluxes of dissolved aluminum and manganese to the Weddell Sea and indications for manganese co-limitation. Limnol Oceanogr **58**(1):287–300

Middag R, de Baar HJW, Laan P, Cai PV, Van Ooijen JC (2011) Dissolved manganese in the Atlantic section of the Southern Ocean. Deep-Sea Res Pt II **58**(25–26):2661–2677. doi:10.1016/j.dsr2.2010.10.043

Middag R, de Baar HJW, Laan P, Huhn O (2012) The effects of continental margins and water mass circulation on the distribution of dissolved aluminum and manganese in Drake Passage. J Geophys Res-Oceans **117**(C1):C01019. doi:10.1029/2011JC007434

Mu L, Stammerjohn SE, Lowry KE, Yager PL (2014) Spatial variability of surface pCO_2 and air-sea CO_2 flux in the Amundsen Sea polynya, Antarctica. Elem Sci Anth **3**:000036. doi:10.12952/journal.elementa.000036

Nitsche FO, Jacobs SS, Larter RD, Gohl K (2007) Bathymetry of the Amundsen Sea continental shelf: implications for geology, oceanography, and glaciology. Geochem Geophy Geosy **8**(10):Q10009. doi:10.1029/2007GC001694

Okubo A (1971) Oceanic diffusion diagrams. Deep-Sea Res Oceanog Abstr **18**(8):789–802

Peers G, Price NM (2004) A role for manganese in superoxide dismutases and growth of iron-deficient diatoms. Limnol Oceanogr **49**(5):1774–1783

Planquette H, Sherrell RM, Stammerjohn S, Field MP (2013) Particulate iron delivery to the water column of the Amundsen Sea, Antarctica. Mar Chem **153**:15–30

Randall-Goodwin E, Meredith MP, Jenkins A, Yager PL, Sherrell RM, Abrahamsen EP, Guerrero R, Yuan X, Mortlock RA, Gavahan K, Alderkamp, A-C, Ducklow H, Robertson R, Stammerjohn SE (2015) Freshwater distributions and water mass structure in the Amundsen

Sea polynya region. Antarctica. Elem Sci Anth **3**:000065. doi:10.12952/journal.elementa.000065

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

Schoemann V, Wollast R, Chou L, Lancelot C (2001) Effects of photosynthesis on the accumulation of Mn and Fe by Phaeocystis colonies. Limnol Oceanogr **46**(5):1065–1076

Sedwick PN, DiTullio GR, Mackey DJ (2000) Iron and manganese in the Ross Sea, Antarctica: seasonal iron limitation in Antarctic shelf waters. J Geophys Res-Oceans **105**(C5):11321–11336

Sherrell RM, Lagerström ME, Forsch KO, Stammerjohn SE, Yager PL (2015) Dynamics of dissolved iron and other bioactive trace metals (Mn, Ni, Cu, Zn) in the Amundsen Sea polynya, Antarctica. Elem Sci Anth **3**:000071. doi:10.12952/journal.elementa.000071

Sohrin Y, Urushihara S, Nakatsuka S, Kono T, Higo E, Minami T, Norisuye L, Umetani S (2008) Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. Anal Chem **80**(16):6267–6273

Sunda WG, Huntsman SA, Harvey GR (1983) Photo reduction of manganese oxides in seawater and its geochemical and biological implications. Nature **301**(5897):234–236

Walker DP, Brandon MA, Jenkins A, Allen JT, Dowdeswell JA, Evans J (2007) Oceanic heat transport onto the Amundsen Sea shelf through a submarine glacial trough. Geophys Res Lett **34**(2):L02602. doi:10.1029/2006GL028154

Westerlund S, Öhman P (1991) Iron in the water column of the Weddell Sea. Mar Chem **35**(1–4):199–217

Yager PL, Sherrell RM, Stammerjohn SE, Alderkamp AC, Schofield O, Abrahamsen EP, Arrigo KR, Bertilsson S, Garay DL, Guerrero R, Lowry KE (2012) ASPIRE: the Amundsen Sea polynya international research expedition. Oceanography **25**(3):40–53

Yager P, Sherrell RM, Stammerjohn S, Ducklow H, Schofield O, Ingall E, Wilson S, Lowry K, Williams C, Riemann L, Bertilsson S, Alderkamp A-C, Dinasquet J, Logares R, Richert I, Sipler R, Melara A, Mu L, Newstead R, Post A, Swalethorp R, van Dijken G (2016) A carbon budget for the Amundsen Sea polynya, Antarctica: Estimating net community production and export in a highly productive polar ecosystem. Elem Sci Anth **4**:000140. doi:10.12952/journal.elementa.000140

Received Apr. 17, 2019
Revised May 28, 2019
Accepted Jun. 7, 2019