

TSPE15062-051-4

네오디뮴 동위원소 비를 이용한
홀로세 해류순환 추적

Seawater-derived neodymium isotope records during
Holocene: implications for oceanographic circulation



서울대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “(세부과제2) 서북극권 해역 가스하이드레이트 특성 및 고해양환경변화 복원 연구” 과제의 위탁연구 “네오디뮴 동위원소 비를 이용한 홀로세 해류순환 추적” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



2016. 01. 31.

(본과제) 총괄연구책임자	:	남 승 일
위탁연구기관명	:	서울대학교
위탁연구책임자	:	허 영 속
위탁참여연구원	:	장 광 철
“	:	김 승 희

보고서 초록

위탁연구과제명	네오디뮴 동위원소 비를 이용한 홀로세 해류순환 추적				
위탁연구책임자	허 영 숙	해당단계 참여연구원수	2	해당단계 연구비	37,500,000
연구기관명 및 소속부서명	서울대학교 자연과학대학 지구환경과학부		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	
<p>서북극해의 척치 대륙붕에서 획득한 중력코어를 대상으로 초기 홀로세부터의 과거 해수순환 변화를 복원하였다. 퇴적물 시료로부터 해수기원 자생성분인 Fe-Mn oxyhydroxide coating 부분을 순차적 추출 방법으로 획득하여 네오디뮴 동위원소 비를 분석하였다. 순차적 추출법에 의한 추출액의 스트론튬 동위원소 비와 PAAS-normalised REE pattern을 분석한 결과 추출액이 해수기원 자생성분을 반영하고 있는 것으로 드러났다.</p> <p>표층퇴적물의 ϵ_{Nd} 값은 -4.6으로 베링해협을 통해 유입되는 해수의 ϵ_{Nd} 값과 상응한다. 또한 선행연구의 척치 대륙붕 표층퇴적물의 ϵ_{Nd} 값과도 상응한다. 홀로세 기간동안 해당코어의 ϵ_{Nd} 변화는 꾸준한 상승 추세를 보였다. 이는 10 ka B.P. 베링해협이 열린 이후 유입되기 시작한 태평양 표층수의 영향과, 홀로세 기간 동안 여름 일사량이 약해짐에 따른 보퍼트 자이어의 세력 약화로 인한 맥켄지 강과 대서양 기원 수괴의 영향력 감소에 의한 것으로 보인다.</p>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	네오디뮴 동위원소, 척치해, 서북극해, 해양순환, 고기후			
	영 어	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, the Chukchi sea, the western Arctic, ocean circulation, paleoclimate			

요 약 문

I. 제 목

네오디뮴 동위원소 비를 이용한 홀로세 해류순환 추적

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 북태평양으로부터의 해수유입과 보퍼트 환류의 영향력, 빙하환경 등의 변화로 인한 서북극해의 해류 변화는 전지구적 기후변화와 밀접한 관계를 지님
- 해저 퇴적물의 쇄설성분과 자생성분의 네오디뮴 동위원소 비를 분석하여 북극해의 홀로세와 최근 빙하기 해류 복원

극지연구소

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 서북극해 척치해 대륙붕 중력코어를 대상으로 홀로세 해수 순환 변화 복원
- 퇴적물의 자생성분과 쇄설성분 순차적 추출 및 해수기원 성분 감정
- 네오디뮴 칼럼 분리 및 동위원소 비 분석
- Bering Strait Inflow, Beaufort Gyre 등 서북극해 해수 순환의 변화 기작 규명

IV. 연구개발결과

- ARA02B 01A-GC 코어의 연대모델 정립 결과 9.31 ka B.P, 즉 초기 홀로세부터의 기록을 가지고 있다.
- 해수기원 자생성분 추출액의 스트론튬 동위원소비가 현대 해수의 값보다 웃도는 결과를 보였으나 희토류 원소 분석 결과 추출액은 해수기원 자생성분을 반영하고 있는 것으로 나타났다.

○ 초기 홀로세부터 꾸준히 증가하는 네오디뮴 동위원소 비는 10 ka B.P. 무렵 베링해협이 열린 이후 태평양 유입의 시작과 홀로세 기간 동안의 보퍼트 자이어의 세력 약화를 반영하고 있다.

V. 연구개발결과의 활용계획

- 홀로세 서북극해 해류의 변화 및 강수, 북태평양 유입수, 빙하 환경 등의 고해양환경 복원
- 쇄설성 성분 및 이매패류의 패각과 같은 생물 기원 매질 등 다양한 매질의 ϵ_{Nd} 값 등 추가적인 증거자료 획득



S U M M A R Y

I. Title

Seawater-derived neodymium isotope records during Holocene : implications for oceanographic circulation

II. Purpose and Necessity of R&D

- The Chukchi sea is an important region to understand the oceanographic and climatic changes in the western Arctic observed on the late Quaternary glacial-interglacial cycles
- In order to unravel Chukchi Sea water mass composition during the Holocene, seawater-derived neodymium isotope of authigenic fraction in marine sediments has been used.

III. Contents and Extent of R&D

- Reconstruction of oceanographic circulation history in the Chukchi Sea during the Holocene.
- Assessment for reliable seawater-derived records using $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and REE
- Sr, Nd isotope ratio analysis
- Investigation of the mechanisms which caused the variation of the oceanographic circulation

IV. R&D Results

- Based on 7 AMS ^{14}C ages of molluscan shells, the age of bottom core has been

extrapolated to ca. 9.31 ka BP.

- We attributed the MREE-enriched patterns of the leachate to the release of REE from seawater-derived Fe-Mn oxyhydroxide coating fraction.
- The general pattern of increasing ϵ_{Nd} values can be explained by the radiogenic Bering Strait inflow after flooding of the strait and by the decreasing Beaufort Gyre circulation during the Holocene.

V. Application Plans of R&D Results

- The additional analysis of ϵ_{Nd} values from detrital fraction and bivalve shells.
- The reconstruction of paleoceanographical history in the western Arctic Ocean.



목 차

제출문	1
보고서 초록	2
요약문	3
Summary	5
목차	7
List of Figures	8
List of Tables	9
제 1장 서론	10
제 1절 연구개발의 목적 및 필요성	10
제 2절 연구개발의 내용 및 범위	10
제 2장 국내외 기술개발 현황	11
제 3장 연구개발수행 내용 및 결과	13
제 1절 연구지역	13
제 2절 연구방법	15
제 3절 연구결과	22
제 4절 토의	34
제 5절 결론	40
제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	41
제 5장 연구개발결과의 활용계획	42
제 6장 참고문헌	43

List of Figures

Figure 1. Location map of sampling site and the western Arctic Ocean	14
Figure 2. Analytical procedure for the extraction of the Fe-Mn oxyhydroxide coatings and isotopic ratio analysis	15
Figure 3. Removing the carbonate fraction from the bulk sediment samples	19
Figure 4. Chromatographic column processes for collecting Nd and Sr from leachate fraction	21
Figure 5. Post-Archean Australian Average Shale (PAAS) normalised extracted REE patterns	32-33
Figure 6. Age-depth relation of sediment core ARA02B 01A-GC	34
Figure 7. Sr isotopic composition of bulk sediment leachate samples	35
Figure 8. ϵ_{Nd} of surface sediment samples in the modern Arctic sea (modified from Haley et al. (2013))	37
Figure 9. ϵ_{Nd} records from leachate fraction of ARA02B 01A-GC during Holocene	38
Figure 10. Sea-level data from Chukchi Sea (from Keigwin et al. (2007))	38
Figure 11. Nd isotopic ratio from leachate fraction and Quartz/Feldspar ratio from clay of ARA02B 01A-GC	39



List of Tables

Table 1. Sample amount list of bulk dried sediment, leachate for the extraction of Fe-Mn oxyhydroxide coatings and aliquot for trace element analysis	15-17
Table 2. Sequential extraction methods from several previous and this studies	18
Table 3. Chromatographic column processes for separating Nd and Sr from leachate fraction	20
Table 4. Calibration of AMS ^{14}C dating data of 7 molluscan shells	22
Table 5. Nd isotope ratios of leachate fraction analysed in this study	23-24
Table 6. Nd and Sr isotopic data of bulk sediment leachate	25-26
Table 7. Rare earth element concentrations of all analysed leachate samples in ng per gram	29-31



제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성

지구온난화에 따라 북극해의 해수 순환, 빙하, 대기 환경의 급격한 변화는 전지구적으로 영향을 미친다. 여름 해빙의 감소는 알베도 값에 영향을 미쳐 가을의 해빙 감소에 양의 피드백 작용을 함으로써 기후에 다시 영향을 끼치고(Stroeve et al., 2012) 생태계와(Wassmann et al., 2011) 사회경제적으로(Blunden et al., 2012) 영향을 주는 등 북극해의 환경 변화 연구는 현재의 우리에게 중요한 문제이다.

특히 서북극해의 척치해는 태평양과 북극해를 연결하는 중요한 길목으로서 홀로세 기간 동안 중요한 대기와 해양의 변화가 있어왔다. 수심이 얕은 척치해는 특히 해빙 면적과 부피 감소, 담수의 증가(Proshutinsky et al., 2002; Morison et al., 2012)의 영향을 크게 받는다. 또한 베링해협이 열린 이후로 북태평양의 염도가 낮은 해수는 베링해를 거쳐 서북극해로 유입되고 있다. 이러한 북태평양 기원 수괴는 북극해를 지나 대서양의 Atlantic meridional overturning circulation (AMOC)에 영향을 미쳐 전지구적 해수 순환에도 관여한다(Shaffer and Bendtsen, 1994). 따라서 서북극해의 해류 변화 및 용빙수 유입 등의 복원 연구는 전지구적 기후 변화를 이해하기 위하여 필수적이다.

제 2 절 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 과거 해수 순환의 지시자로서 주목을 받고 있는 해수기원 네오디뮴 동위원소 비를 홀로세 서북극해 해수의 기원을 추적하는 연구에 이용하였다. 2011년 아라온 북극 탐사시 척치해 대륙붕에서 시추한 중력코어를 연구대상으로 하였다. 동결건조 및 분쇄된 퇴적물 부시료를 순차적 추출법을 이용하여 자생성분과 쇄설성분을 분리하였다. 자생성분 추출액의 일부를 부분표본으로 획득하여 ICP-MS를 이용하여 희토류 원소를 분석하였다. 이후 이온크로마토그래피법을 통하여 네오디뮴과 스트론튬을 분리한 후 TIMS 장비를 이용하여 각각의 동위원소 비를 분석하였다. 희토류 원소와 스트론튬 동위원소 비는 자생성분의 해수기원 검증에 사용하였으며 연대별 네오디뮴 동위원소 비 변화를 통해 홀로세 서북극해의 해류 변화를 추적해보고자 하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

고기후 연구자들은 전지구적 해수 순환을 연구하기 위하여 과거 해수의 흐름을 지시하는 지시자를 개발해왔다. 염도와 온도, 영양염의 농도 등 주요 수괴의 특징을 이용한 지시자들이 사용되어 왔는데 주로 저서성 유공충에 기록된 영양염과 안정탄소동위원소 비, Cd/Ca 등이 있다 (Boyle, 1995; Curry and Oppo, 2005). 그러나 저서성 유공충의 안정탄소동위원소 값은 수괴의 영향 외에 생물생산성의 변화(Mackensen et al., 1993), 지역적 대기-해양 이산화탄소 교환에 따른 분별작용(Lynch-Stieglitz et al., 1995), 유공충의 용해(McCorkle et al., 1995) 등에 의하여 영향을 받기 때문에 해석에 어려움이 따른다.

Sm-Nd 등을 비롯한 반감기가 긴 방사성 동위원소가 맨틀과 대륙의 진화 연구에서 벗어나 고해양학 연구에 사용되기 시작한 것은 최근 약 10여년 사이의 변화이다(Goldstein and Hemming, 2003). 2010년에는 Quaternary Science Reviews 저널에 “고해양학에서의 네오디뮴 동위원소”라는 제목의 특별호(van de Flierdt and Frank, 2010)가 발간될 정도로 활발한 연구가 진행 중이다.

^{147}Sm 이 106 byr의 반감기로 알파 붕괴하여 생성되는 ^{143}Nd 의 특성상 연대가 오래된 암석의 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 의 비가 높으며 해수의 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 비는 주변 지괴의 분포에 따라 특징적인 값을 갖는다. 한편 네오디뮴의 해수 체류시간이 200-1000년(Tachikawa et al., 1999) 정도로 지구의 해양 혼합시간인 1500년(Broecker and Peng, 1982)에 비해 짧아 해수의 수괴가 이동하면서 동위원소 비가 다른 외부의 유입원이 없다면 본래의 값을 일정하게 보존한다. 긴 반감기로 인하여 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 비의 변화가 크지 않기 때문에 보통 자연시료의 네오디뮴 동위원소 비는 콘드라이트의 평균값 0.512638 (Jacobsen and Wasserburg, 1980)에 대한 차이를 이용하여 다음과 같이 입실론 단위 ϵ_{Nd} 로 표시한다.

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}} - (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}} \right] \times 10^4$$

해수기원 네오디뮴 동위원소 비를 간직하는 매질로는 희토류 원소가 풍부한 철-망간 단괴(O’Nions et al., 1978; Piepgras et al., 1979)가 초기에 사용되었다. 최근에는 해저퇴적물의 철-망간 코팅 또는 산재성 철-망간 산화물을 순차적 추출법을 사용하여 분리하여 사용하는 연구들이 활발하며(Bayon et al., 2002; Piotrowski et al., 2004; Gutjahr et al., 2007) 국내 연구진에 의한 연구도 수행되었다(Jang et al., 2013). 서북극해에서도 표층 퇴적물에서 순차적 추출법을 사용한 해수기원 네오디뮴 연구가 수행되었다(Haley and Polyak, 2013). 순차적 추출법은

철-망간 산화물을 환원시키는데 퇴적물의 조성에 따라 구체적인 시약의 쓰임에 차이가 있다. 또한 물고기 치아, 유공충, 산호 등 생물 기원 매질들은 해수에서 직접 형성되기 때문에 안정된 해수기원 네오디뮴 매질로 사용된다(Martin and Haley, 2000; Roberts et al., 2012; Tachikawa et al., 2014; Kraft et al., 2013; van de Flierdt et al., 2010; Robinson et al., 2014).



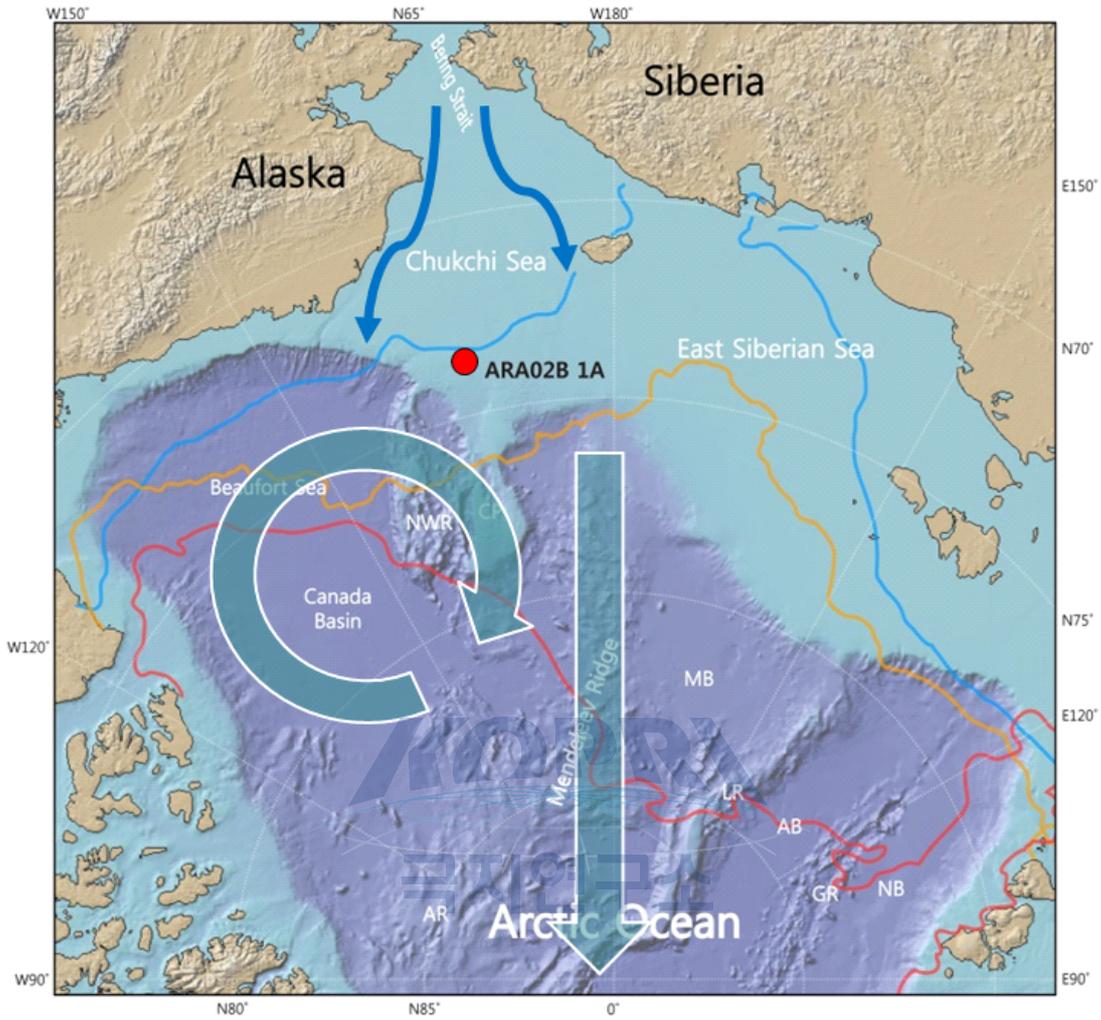
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 연구지역

북극해는 프람 해협과 바렌츠 해를 통해 북대서양으로부터 염도가 높은 해수가 북극해로 유입되어 중층수를 형성하며 shelf margin을 따라 반시계방향으로 서북극해를 돌아 북극해의 심해수로 이어진다. 북태평양의 표층수는 수심 약 40-50 m의 얇은 베링해협을 통과하여 북극해로 들어와 수심 ~ 200 m까지 확장하여 염분 약층의 상위를 형성한다. 또한 북극해의 해빙은 강수와 용빙수, 북극해보다 염도가 낮은 태평양으로부터 들어오는 표층수와 같은 담수의 공급으로 유지된다(Schlosser et al., 1995; Bauch et al., 1995; Ekwurzel et al., 2001; McClelland et al., 2012). 따라서 북태평양에서 베링해협을 통과하여 북극해로 들어오는 해류, 이른바 Bering Strait Inflow(BSI)가 북극해의 빙하 환경 및 해수 순환에 미치는 영향이 크다.

서북극해에 위치한 척치해는 동시베리아 해류 (ESC, the East Siberian Curret)가 Canadian Basin의 표층수에 나타나는 보퍼트 자이어 (BG, the Beaufort Gyre)와 만나 북극을 가로지르는 해류(TPD, the Transpolar Drift)를 형성하는 지역에 위치해있다. 보퍼트 자이어는 기압 변화 등의 요인으로 TPD와 세력다툼을 하여 그 변화가 북대서양까지 영향을 미치게 된다. 서북극해의 북태평양 담수 유입과 Beaufort Gyre 등의 영향력 변화는 TPD를 통해 Atlantic Meridional Overturning Circulation에까지 영향을 미친다. 이와 같이 척치해는 북극해 해수순환 연구에 중요한 지역이라 할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 서북극해 표층수의 해류 변화를 잘 반영하고 있을 것으로 보이는 척치해 대륙붕에서 채취한 중력 코어를 대상으로 연구를 진행하였다. 연구 대상 코어인 ARA02B 01A-GC는 2011년 8월 2일 아라온 호의 북극 탐사 항해 도중 척치해에서 시추하였다(Fig. 1.). 해당 코어의 이때패류 패각을 이용하여 방사성탄소 연대측정을 수행한 결과 약 9.31 ka B.P.의 연대로 홀로세 시기 동안의 서북극해 해수 순환 및 담수유입의 변화를 반영하고 있을 것으로 기대된다.



- Sep 1979-1983 SMMR Bootstrap 50% ice conc.
- Sep 2002-2006 AMSR-E ASI 50% ice conc.
- 2007-09-17 AMSR-E ASI ice conc.

Fig. 1. Location map of sampling site and the western Arctic Ocean.

제 2 절 연구방법

해저 퇴적물 코어 시료로부터 과거 퇴적환경의 해수기원 자생성분을 추출하여 원소 분석을 수행한 과정을 Fig. 2에 요약하였다. 분쇄된 건조시료 일정량에 대하여 탄산염을 제거한 후 해수기원 자생성분인 Fe-Mn oxyhydroxide coating 부분을 추출한다. 미량원소 분석을 위하여 추출액의 일부를 부분표본으로 적출한 후 이온크로마토그래피법을 이용하여 다른 매질 원소들로부터 스트론튬과 네오디뮴 원소를 각각 분리한다.

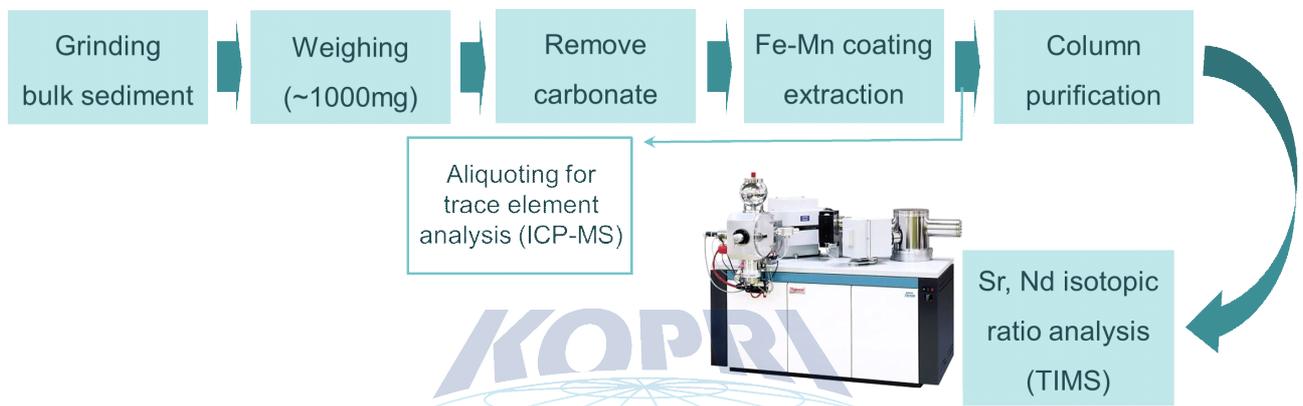


Fig. 2. Analytical procedure for the extraction of the Fe-Mn oxyhydroxide coatings and isotopic ratio analysis.

(1) 해수기원 자생성분 추출

해저퇴적물 코어에서 1cm 간격으로 부시료를 채취한 후 영하 80℃ 이하에서 동결 건조하였다. 건조된 퇴적물 시료는 마노 절구를 이용하여 분쇄하였다. 분쇄시료 중 ~ 1 g의 양을 획득하여 무게를 측정 후 해수기원 자생성분 추출에 이용하였다(Table 1.).

Set-No.	Depth [cm]	Bulk sediment [g]	Leachate [g]	Aliquot [g]
A-1.	0	0.474	4.172	0.160
A-2.	1	0.961	4.154	0.160

3-1.	21	0.949	11.893	0.143
B-1.	31	0.948	4.155	0.152
4-1.	41	0.963	12.226	0.147
A-3.	51	1.000	4.180	0.161
2-1.	61	1.116	11.773	0.146
C-1.	71	0.952	4.180	0.154
3-2.	81	1.015	12.019	0.144
A-4.	101	0.915	4.170	0.162
2-2.	121	0.634	12.187	0.147
B-2.	131	0.924	4.186	0.156
3-3.	140	1.029	11.791	0.144
C-2.	156	0.937	4.188	0.154
4-2.	160	0.926	12.404	0.147
B-3.	171	0.985	4.197	0.158
2-3.	181	1.110	11.851	0.147
A-5.	191	0.904	4.169	0.162
C-3.	211	0.996	4.184	0.153
4-3.	221	0.913	11.916	0.147
2-4.	241	0.927	12.052	0.147
C-4.	251	0.931	4.176	0.154
3-4.	260	1.032	11.820	0.143
B-4.	266	0.963	4.189	0.159
4-4.	281	0.989	12.369	0.147
C-5.	291	1.025	4.181	0.154
A-6.	301	0.932	4.172	0.159
3-5.	320	1.007	12.086	0.144
B-5.	331	0.925	4.185	0.160
4-5.	340	0.876	12.564	0.148

C-6.	351	0.983	4.185	0.155
2-5.	361	0.987	12.027	0.146
B-6.	371	0.970	4.181	0.158
4-6.	380	1.043	11.939	0.147
C-7.	391	1.027	4.179	0.154
A-7.	401	1.024	4.049	0.160
2-6.	421	1.087	11.963	0.146
B-7.	431	1.050	4.183	0.159
3-6.	441	0.934	12.133	0.143
A-8.	456	0.992	4.175	0.159
4-7.	461	1.058	12.322	0.147
B-8.	471	1.056	4.184	0.160
2-7.	481	1.189	11.754	0.147
A-9.	501	1.074	4.138	0.160
3-7.	521	1.134	12.070	0.144
B-9.	531	1.000	4.182	0.159
2-8.	541	0.998	11.904	0.148
A-10.	545	0.996	4.163	0.160

Table 1. Sample amount list of bulk dried sediment, leachate for the extraction of Fe-Mn oxyhydroxide coatings and aliquot for trace element analysis.

건조된 해저퇴적물 시료에는 육상기원 쇄설성 퇴적물과 해수기원 자생성분, 탄산염, 유기물 등 다양한 성분이 존재한다. 이 중 해수기원 자생성분의 하나인 Fe-Mn oxyhydroxide coating 성분을 얻기 위하여 순차적 추출법을 사용한다. 기본적으로 Acetic Acid와 Hydroxylamine Hydrochloride 혼합용액(HH 용액)을 이용하여 퇴적시료 중 Fe-Mn oxyhydroxide coating 성분을 추출한다. 또한 그에 앞서 HH 용액에 용해될 수 있는 다른 성분인 탄산염을 Acetic Acid를 사용하여 제거한다. 구체적인 시약의 농도와 용해 시간 등의 조건은 저자마다 차이가 존재한다. Table 2에 2000년대 이후 주요 연구진들과 본 연구에서의 순차적 추출법을 정리하였다.

	Fraction	Reagent	Temp [°C]	Time [h]
Bayon et al. (2002)	Carbonate	10 % AA ¹⁾	25	3
	Fe-Mn Oxide	1 M HH ²⁾ in 25 % AA	80	3
Gutjahr et al. (2007)	Carbonate	1 M Buffered AA	25	³⁾
	Fe-Mn Oxide	0.05 M HH (pH 4) in 15 % AA	25	3
Haley & Polyak (2013)	Carbonate	7 M Buffered AA	25	0.5
	Fe-Mn Oxide	3.5 M Buffered AA ⇒ "a" leachate	25	> 12
		0.025 M HH (pH 4) in 1.25 M AA ⇒ "b" leachate	25	1
this study	Carbonate	1 M Buffered AA	25	³⁾
	Fe-Mn Oxide	0.02 M HH (pH 4.5) in 25 % AA	25	3

Table 2. Sequential extraction methods from several previous and this studies

(¹⁾AA : Acetic Acid / (²⁾HH : Hydroxylamine Hydrochloride/ (³⁾Until reaction is complete)

본 연구에서는 먼저 pH 5로 완충된 1 M의 Acetic Acid를 이용하여 탄산염을 제거하였다. 각 시료에 충분한 양의 아세트산을 첨가하고 파라필름으로 느슨히 덮어 탄산염과 아세트산의 반응이 끝날 때까지 두었다(Fig. 3. (A)). 이 과정 중 외부로부터의 오염 없이 반응 중 발생한 탄산가스가 배출된다. 공기방울이 사라지면 용기의 뚜껑을 닫아 상온에서 12시간 동안 200 rpm의 진동대에 두어 추가로 반응시켰다. 후에 시료를 원심분리하여 퇴적물의 색과 탄산 기체 생성 여부 등을 확인한 후 탄산염이 남아있을 것으로 판단되는 시료에 대하여 같은 과정을 1회 반복하였다(Fig. 3. (B)).

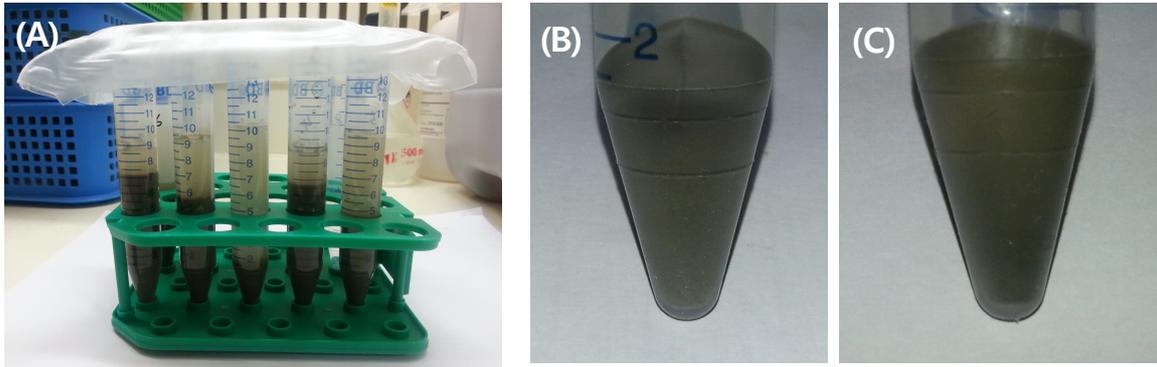


Fig. 3. Removing the carbonate fraction from the bulk sediment samples.

탄산염-아세트산 반응 후 원심분리 상등액을 제거하고 18.2 MΩ deionized water와 vortex mixer, 원심분리기를 이용하여 남아있는 용액이 없도록 3회 세척한다. 이어 Fe-Mn oxyhydroxide coating 추출을 수행하였다. 본 연구에서는 25% 뒤 자생성분인 철-망간 수산화물 추출을 수행하였다. 25% Acetic Acid으로 제조한 0.02 M Hydroxylamine Hydroxide 용액(HH 시약)을 pH 4.5로 완충하여 추출에 사용하였다. 탄산염 제거가 완료된 시료에 HH 시약을 약 12ml 을 넣어 상온에서 4시간 동안 200 rpm의 진동대에 반응시켰다. 반응이 끝난 뒤 원심분리 후 자생성분이 녹아있는 상등액을 세척된 테플론 비커에 담아 채취하였다.

이온크로마토그래피 과정을 거치기 전에 Class 1000 청정실험실에서 미량원소 분석을 위한 부분표본을 획득하였다. 시료 중 Set 2., 3., 4.는 HH 용액과 반응한 상등액 약 12ml 중 0.150 ul 가량을 부분표본으로 획득하였다. Set A., B., C.는 유기물 분해를 위하여 테플론 비커에 담긴 상등액을 증발시킨 후 2.5 N HCl 4 ml에 용해한 뒤에 0.150 ul 가량을 부분표본으로 획득하였다.

(2) 이온크로마토그래피 컬럼 원소 분리

자생성분 추출액은 이온크로마토그래피법을 이용하여 매질의 원소들 중 Sr과 Nd을 분리한다(Table 3). HH 용액과 반응한 상등액은 테플론 비커에 담아 Class 1000 청정 실험실의 후드에서 증발시켰다. 증발된 시료는 첫 번째 컬럼의 loading solution인 2.5 N HCl 0.5 ml에 용해하여 10분간 sonicator에 반응 후 크로마토그래피 컬럼 과정을 시작하였다. 이 때 총 6 set의 실험군 중 Set 3.을 제외한 Set 1., 2., 4., A., B., C.의 경우 컬럼 과정 전에 13,500 rpm으로 10분 동안 원심분리한 후 상등액만을 컬럼 과정에 사용하였다. 이는 Set 3.의 크로마토그래피 컬

단계	산	부피 [mL]
1. 희토류 원소 분리 컬럼		
: AG 50W-X8 100-200 mesh (4mL column volume)		
Condition	2.5 N HCl	8
Load	2.5 N HCl	0.5
Wash	2.5 N HCl	0.5
Wash	2.5 N HCl	1
Wash	2.5 N HCl	7
Catch Rb	2.5 N HCl	4
Wash	2.5 N HCl	6
Catch Sr	2.5 N HCl	6
Wash	2.5 N HCl	2
Wash	6 N HCl	3
Catch REE	6 N HCl	7
Clean	6 N HCl	8
Clean	(6 N HCl / H ₂ O) x 4회 반복	8 / 8
2. 네오디뮴 원소 분리 컬럼 : Ln resin (2mL column volume)		
Load	0.25 N HCl	0.2
Wash	0.25 N HCl	0.2
Wash	0.25 N HCl	7
Catch Nd	0.25 N HCl	5
Wash	0.25 N HCl	2
Wash	0.5 N HCl	3
Catch Sm	0.5 N HCl	4
Clean	(6 N HCl / 0.25 N HCl)	48 / 48

Table 3. Chromatographic column processes for separating Nd and Sr from leachate fraction.

림 과정 중 발생한 속도 저하를 방지하기 위함이다. 첫 번째 크로마토그래피 과정으로 먼저 AG 50W-X8 resin을 이용하여 스트론튬 원소와 희토류 원소를 분리한 후(Fig. 4., (좌)) 획득한 희토류 원소 부분을 다시 Ln resin 컬럼에 통과시켜 네오디뮴 원소를 분리하였다(Fig. 4., (좌)).

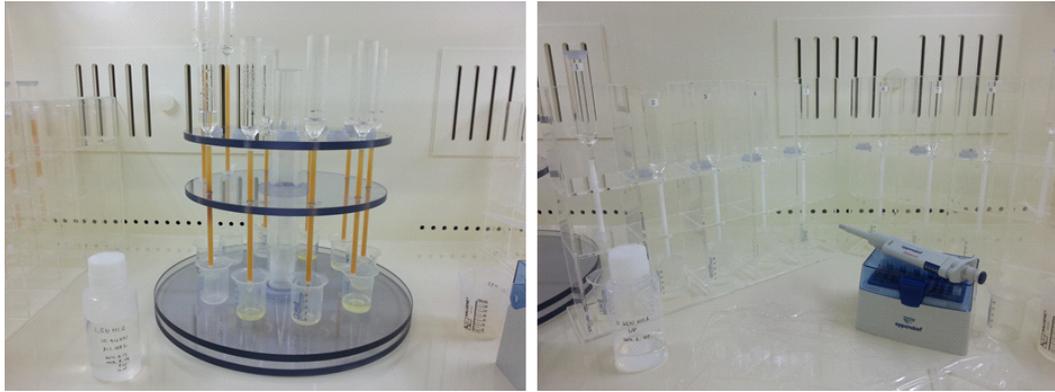


Fig. 4. Chromatographic column processes for collecting Nd and Sr from leachate fraction.

(3) 희토류 원소와 스트론튬, 네오디뮴 동위원소 비 분석

부분표본의 희토류 원소 함량은 극지연구소의 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) ELAN 6100를 이용하여 분석하였다. 스트론튬과 네오디뮴 동위원소 비는 각각 극지연구소의 열이온화 질량분석기(Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS) TRITON을 이용하여 측정하였다. 네오디뮴 동위원소 비 분석을 위하여 1 M HNO₃의 시료를 0.1 M H₃PO₄의 첨가제와 함께 Re 이중 필라멘트에 올려 전류를 가하여 분석 준비를 하였다. 스트론튬 동위원소 비 분석은 concentrated HNO₃에 준비된 시료를 TaO 첨가제와 함께 Re 싱글 필라멘트에 올려 준비하였다.

(4) Age model

ARA02B 01A-GC 코어는 총 길이 545cm의 코어 중 깊이 107 - 510 cm 에 걸쳐 나타난 7개의 이매패류 패각 시료의 AMS ¹⁴C 연령을 토대로 연대 모델이 정립되었다(Table 4. ; Yamamoto et al., submittted a)). CALIB 7.0 프로그램과 marine13 dataset (Reimer et al.,

2013)을 이용하여 7개의 AMS ^{14}C 연령을 calendar ages로 변환하였다. 이 때 McNeely et al.(2006)과 Darby et al.(2013)에 따라 북극해 reservoir correction은 $\Delta R = 500$ years로 설정하였다. 7개 연령 데이터 사이에는 퇴적 속도가 선형 비율을 유지하고 있다고 가정하였으며 표층 시료의 절대 연령은 0 yr BP로 가정하였다. 연대 모델에 따르면 총 545 cm 길이의 본 코어는 약 9.31 ka BP 즉, 초기 홀로세부터 현재까지의 역사를 기록하고 있는 것으로 나타났다.

Depth [cm]	Convention al age [yrs]	\pm [yrs]	$\Delta R = 0$		$\Delta R = 506$		UGAMS number
			Calendar age [yrs BP]	\pm [yrs]	Calendar age [yrs BP]	\pm [yrs]	
107.5	3740	30	3709	51	3057	58	11825
159.5	4370	30	4497	54	3842	52	11826
204.5	4860	30	5187	70	4482	50	11827
241.5	5180	30	5544	39	4893	46	11828
347.5	6110	30	6539	51	5991	56	11829
456.5	7690	30	8149	50	7644	36	11830
509.5	8670	30	9350	47	8642	56	11831

Table 4. Calibration of AMS ^{14}C dating data of 7 molluscan shells

제 3 절 연구결과

(1) Nd 동위원소 비

ARA02B 01A-GC 코어의 자생성분 추출부분의 Nd 동위원소 비 측정 결과를 코어 깊이에 따라 나타내었다(Table 5). 시료의 ϵ_{Nd} 값은 최소값 -7.23에서 최대값 -3.95의 범위 안에서 변화하였으며 평균값은 -5.12이다. 코어 깊이에 따른 변화는 545 cm 깊이에서 -6.63 ϵ_{Nd} 에서 21 cm 깊이의 -4.03 ϵ_{Nd} 까지 대체적으로 상승하는 추세를 보인다. 표층시료에서는 -4.55 ϵ_{Nd} 의 값이 나타났으며 이는 베링해협 해수 -4.02 ~ -5.94 ϵ_{Nd} 에 상응한다(Dahlgqvist et al., 2007). 상승하는 추세 가운데 깊이 520 ~ 530, 456, 241 cm에서 추세보다 감소하는 편이가 나타나며 361, 41 cm에서 증가하는 편이가 보인다. 또한 깊이 1 cm와 표층에서 감소하였다.

Set-No.	Depth [cm]	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (normalized)	2 S.E.	ϵ_{Nd}
A-1.	0	0.512405	0.000003	-4.55 ± 0.07
A-2.	1	0.512386	0.000004	-4.92 ± 0.09
3-1.	21	0.512431	0.000004	-4.03 ± 0.08
B-1.	31	0.512428	0.000005	-4.09 ± 0.10
4-1.	41	0.512431	0.000005	-3.95 ± 0.09
A-3.	51	0.512417	0.000005	-4.32 ± 0.09
2-1.	61	0.512421	0.000004	-4.23 ± 0.07
C-1.	71	0.512417	0.000006	-4.32 ± 0.12
3-2.	81	0.512425	0.000004	-4.16 ± 0.07
A-4.	101	0.512411	0.000005	-4.43 ± 0.10
2-2.	121	0.512416	0.000004	-4.34 ± 0.08
B-2.	131	0.512404	0.000005	-4.57 ± 0.10
3-3.	140	0.512409	0.000004	-4.47 ± 0.07
C-2.	156	0.512408	0.000006	-4.49 ± 0.12
4-2.	160	0.512402	0.000003	-4.55 ± 0.06
B-3.	171	0.512395	0.000005	-4.74 ± 0.09
2-3.	181	0.512389	0.000003	-4.85 ± 0.05
A-5.	191	0.512392	0.000005	-4.80 ± 0.10
C-3.	211	0.512387	0.000005	-4.90 ± 0.10
4-3.	221	0.512391	0.000004	-4.73 ± 0.08
2-4.	241	0.512369	0.000003	-5.25 ± 0.05
C-4.	251	0.512389	0.000006	-4.86 ± 0.11
3-4.	260	0.512390	0.000002	-4.84 ± 0.05
B-4.	266	0.512383	0.000006	-4.98 ± 0.11
4-4.	281	0.512382	0.000004	-4.91 ± 0.08
C-5.	291	0.512384	0.000006	-4.96 ± 0.11
A-6.	301	0.512383	0.000005	-4.98 ± 0.09

3-5.	320	0.512386	0.000002	-4.92 ± 0.05
B-5.	331	0.512382	0.000006	-5.00 ± 0.12
4-5.	340	0.512374	0.000004	-5.07 ± 0.08
C-6.	351	0.512370	0.000006	-5.23 ± 0.12
2-5.	361	0.512393	0.000003	-4.78 ± 0.05
B-6.	371	0.512364	0.000004	-5.35 ± 0.08
4-6.	380	0.512362	0.000005	-5.29 ± 0.10
C-7.	391	0.512356	0.000005	-5.50 ± 0.10
A-7.	401	0.512354	0.000004	-5.53 ± 0.08
2-6.	421	0.512345	0.000002	-5.72 ± 0.08
B-7.	431	0.512346	0.000004	-5.69 ± 0.09
3-6.	441	0.512347	0.000004	-5.67 ± 0.07
A-8.	456	0.512327	0.000004	-6.07 ± 0.08
4-7.	461	0.512337	0.000004	-5.79 ± 0.08
B-8.	471	0.512331	0.000003	-6.00 ± 0.07
2-7.	481	0.512320	0.000004	-6.20 ± 0.07
A-9.	501	0.512304	0.000004	-6.51 ± 0.07
3-7.	521	0.512267	0.000003	-7.23 ± 0.06
B-9.	531	0.512288	0.000004	-6.83 ± 0.08
2-8.	541	0.512300	0.000003	-6.59 ± 0.05
A-10.	545	0.512298	0.000004	-6.63 ± 0.09

Table 5. Nd isotope ratios of leachate fraction analysed in this study.

(2) Sr 동위원소 비

자생성분 추출부분의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 동위원소 비를 연대 모델 결과값, ϵ_{Nd} 값과 함께 Table 6에 정리하였다. 시료의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 0.70929에서 0.71070의 범위를 보였으며 평균 값은 0.70981으로, 모든 데이터가 현대 해수의 값인 0.70917보다 높은 값을 보이고 있다. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비와 퇴적물 코어의 깊이와는 상관성이 낮은 것으로 보인다($R^2 = 0.24$). 표층과 깊이 1 cm 시료의 값은

각각 0.71062, 0.71070으로 다른 시료들의 값보다 0.00040 이상 높은 값을 보인다. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비와 ϵ_{Nd} 과의 상관성도 $R^2 = 0.14$ 로 낮게 나타났다.

Set-No.	Depth [cm]	Calendar age [ka BP], $\Delta R=500$	ϵ_{Nd}	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
A-1.	0	0.00	-4.55	0.71062
A-2.	1	0.03	-4.92	0.71070
3-1.	21	0.60	-4.03	
B-1.	31	0.88	-4.09	0.71000
4-1.	41	1.17	-3.95	0.70966
A-3.	51	1.45	-4.32	0.70976
2-1.	61	1.73	-4.23	0.70965
C-1.	71	2.02	-4.32	0.70972
3-2.	81	2.30	-4.16	
A-4.	101	2.87	-4.43	0.70973
2-2.	121	3.26	-4.34	0.70990
B-2.	131	3.41	-4.57	0.71013
3-3.	140	3.55	-4.47	
C-2.	156	3.79	-4.49	0.70970
4-2.	160	3.85	-4.55	0.70960
B-3.	171	4.01	-4.74	0.70972
2-3.	181	4.15	-4.85	0.70976
A-5.	191	4.29	-4.80	0.70976
C-3.	211	4.55	-4.90	0.71003
4-3.	221	4.65	-4.73	0.70982
2-4.	241	4.89	-5.25	0.70981
C-4.	251	4.99	-4.86	0.70988
3-4.	260	5.08	-4.84	

B-4.	266	5.15	-4.98	0.71020
4-4.	281	5.30	-4.91	0.70985
C-5.	291	5.41	-4.96	0.70993
A-6.	301	5.51	-4.98	0.70999
3-5.	320	5.71	-4.92	
B-5.	331	5.82	-5.00	0.70976
4-5.	340	5.91	-5.07	0.70961
C-6.	351	6.04	-5.23	0.70978
2-5.	361	6.20	-4.78	0.70989
B-6.	371	6.35	-5.35	0.70980
4-6.	380	6.48	-5.29	
C-7.	391	6.65	-5.50	0.70976
A-7.	401	6.80	-5.53	0.70984
2-6.	421	7.11	-5.72	0.70991
B-7.	431	7.26	-5.69	0.70969
3-6.	441	7.41	-5.67	
A-8.	456	7.64	-6.07	0.71018
4-7.	461	7.73	-5.79	0.70951
B-8.	471	7.92	-6.00	0.70946
2-7.	481	8.11	-6.20	0.70949
A-9.	501	8.48	-6.51	0.70950
3-7.	521	8.86	-7.23	
B-9.	531	9.05	-6.83	0.70935
2-8.	541	9.23	-6.59	0.70929
A-10.	545	9.31	-6.63	0.70983

Table 6. Nd and Sr isotopic data of bulk sediment leachate

(3) 자생성분 추출액의 희토류 원소

Nd 동위원소 비를 분석한 모든 시료에 대하여 HH용액 추출액에서 부분시료를 채취하여 희토류 원소(Rare earth elements, REE)의 농도를 분석하였다(Table 7.). 희토류 원소들은 각기 ppb 단위, 즉 ng per gram으로 표시하였다. 모든 시료의 데이터에서 희토류 원소들 사이의 농도 비가 유사한 형태를 보였다. La, Ce, Nd는 Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb의 농도의 약 10배 단위, Tm, Lu의 농도의 약 100배 단위의 양을 가진 것으로 나타났다.

Fig. 5.에는 희토류 원소들의 농도를 Post-Archean Australian Average Shale (PAAS)의 희토류 원소 농도에 대한 비로 나타낸 PAAS-normalised REE pattern을 원자번호에 따라 나타내었다. PAAS의 희토류 원소 농도 값은 Nance and Taylor(1976)의 값을 이용하였다(La : 38.0 / Ce : 80.0 / Pr : 8.9 / Nd : 32.0 / Sm : 5.6 / Eu : 1.1 / Gd : 4.7 / Tb : 0.77 / Dy : 4.4 / Ho : 1.0 / Er : 2.9 / Tm : 0.5 / Yb : 2.8 / Lu : 0.5). Fig. 5.에는 동시에 실험을 진행한 Set 별로 각기 하나의 그래프 안에 pattern을 표시하였다. 각 그래프 마다, 즉 각 실험 Set 내 시료 사이에 유사한 형태의 pattern을 확인할 수 있으며 이 형태는 서로 다른 실험 Set 사이에서도 동일하게 나타났다. 원자번호 순으로 보았을 때 La부터 Eu까지 PAAS-normalised 값이 증가하고 Eu부터 Dy까지 비슷하거나 약간 감소하는 값을 보인다. Dy부터 Lu까지는 급격히 감소하는데 이 때 Yb는 이전 원자번호 Tm의 값보다 약간 높거나 비슷한 수준으로 나타난다.

희토류 원소는 크게 세 가지 그룹으로 분류될 수 있다. 무게가 가벼운 LREE 그룹에는 원자번호가 작은 La과 Ce, Pr, Nd의 원소가, MREE 그룹에는 Eu, Gd, Tb, Dy의 원소, 무게가 무거운 HREE 그룹에는 원자번호가 큰 Er, Tm, Yb, Lu이 속한다. 만약 시료의 각 희토류 원소의 비가 PAAS와 비슷한 정도를 유지한다면 PAAS-normalised pattern은 평평한 선으로 나타날 것이다. Fig. 5.의 PAAS-normalised REE pattern에서는 확연히 MREE가 LREE와 HREE에 비해 더 많은 비를 가지고 있음을 볼 수 있으며 이를 MREE-enrichment라고 부른다. 즉, ARA02B 01A-GC 코어의 HH용액 추출액의 PAAS-normalised pattern은 MREE-enrichment의 양상을 보이고 있다.

Set-No.	Depth [cm]	La 139	Ce 140	Pr 141	Nd 146	Sm 147	Eu 151	Gd 160	Tb 159	Dy 163	Ho 165	Er 166	Tm 169	Yb 173	Lu 175
2-1.	61	2.18	4.93	0.60	2.61	0.66	0.17	0.69	0.10	0.54	0.09	0.23	0.03	0.16	0.02
2-2.	121	1.31	2.96	0.37	1.55	0.38	0.10	0.39	0.06	0.31	0.05	0.13	0.02	0.10	0.01
2-3.	181	2.37	5.37	0.66	2.84	0.71	0.18	0.72	0.10	0.57	0.10	0.25	0.03	0.18	0.02
2-4.	241	2.15	4.81	0.61	2.67	0.67	0.18	0.73	0.11	0.59	0.11	0.26	0.03	0.19	0.03
2-5.	361	1.92	4.33	0.54	2.31	0.58	0.15	0.59	0.08	0.46	0.08	0.21	0.02	0.15	0.02
2-6.	421	2.27	5.05	0.64	2.81	0.73	0.18	0.80	0.12	0.65	0.12	0.30	0.04	0.22	0.03
2-7.	481	2.83	5.90	0.81	3.61	0.97	0.25	1.11	0.17	0.96	0.18	0.49	0.06	0.37	0.05
2-8.	541	2.38	5.25	0.75	3.40	0.94	0.25	1.11	0.17	0.99	0.19	0.51	0.07	0.41	0.06
3-1.	21	1.89	4.16	0.51	2.24	0.56	0.16	0.62	0.09	0.47	0.08	0.20	0.02	0.13	0.02
3-2.	81	2.02	4.42	0.55	2.44	0.61	0.17	0.69	0.10	0.52	0.09	0.23	0.03	0.16	0.02
3-3.	140	1.90	4.18	0.52	2.34	0.59	0.17	0.68	0.09	0.52	0.09	0.22	0.03	0.16	0.02
3-4.	260	1.84	4.16	0.51	2.29	0.58	0.16	0.65	0.09	0.49	0.09	0.22	0.03	0.15	0.02
3-5.	320	2.11	4.60	0.58	2.60	0.66	0.18	0.74	0.11	0.58	0.10	0.26	0.03	0.18	0.03

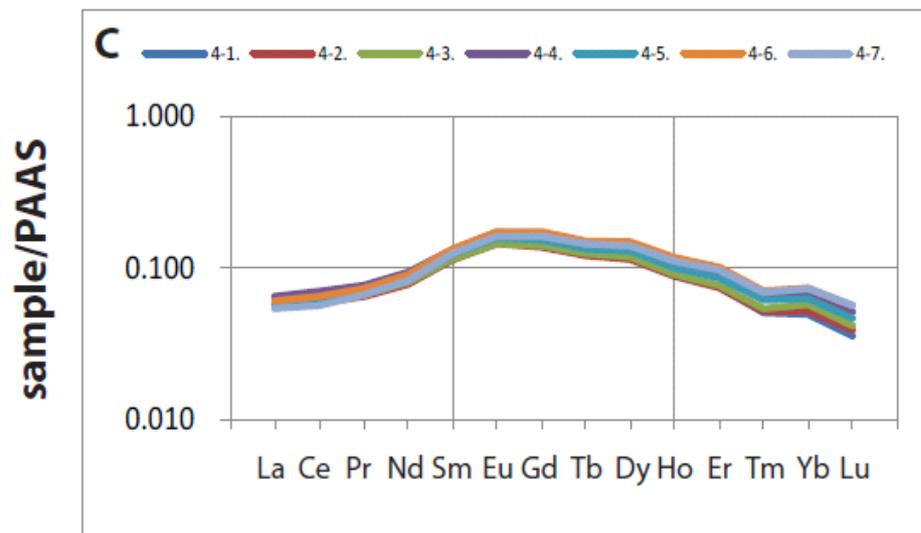
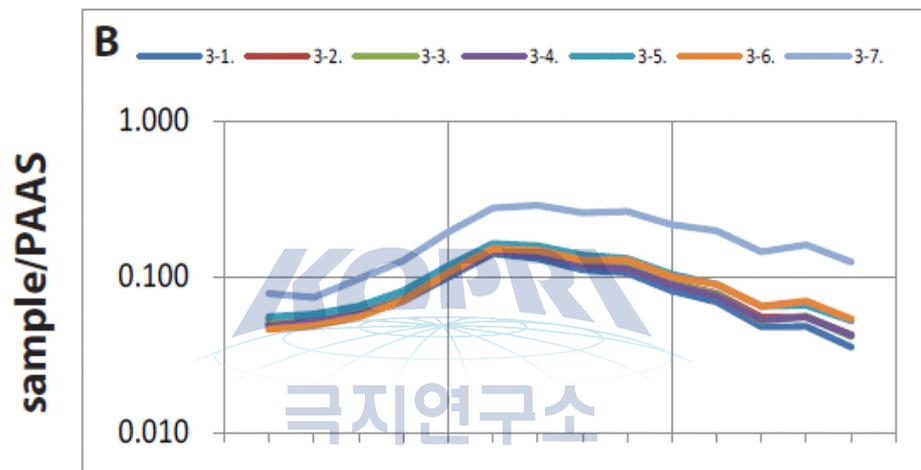
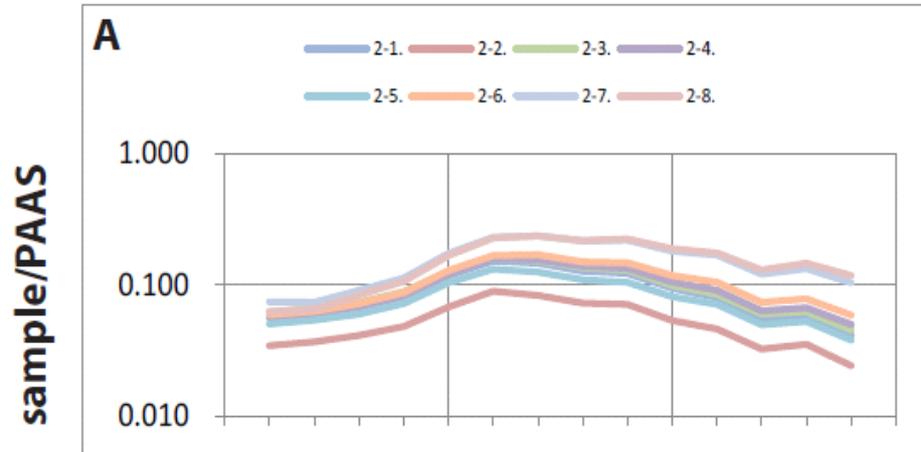
3-6.	441	1.75	3.88	0.49	2.25	0.59	0.17	0.70	0.10	0.56	0.10	0.26	0.03	0.20	0.03
3-7.	521	2.98	5.89	0.86	4.07	1.09	0.30	1.36	0.20	1.16	0.22	0.57	0.07	0.45	0.06
4-1.	41	2.21	4.97	0.61	2.62	0.64	0.17	0.67	0.09	0.51	0.09	0.22	0.03	0.14	0.02
4-2.	160	2.07	4.70	0.57	2.49	0.63	0.16	0.64	0.09	0.50	0.09	0.21	0.03	0.15	0.02
4-3.	221	2.13	4.89	0.59	2.57	0.64	0.16	0.66	0.10	0.52	0.09	0.22	0.03	0.16	0.02
4-4.	281	2.46	5.60	0.68	2.99	0.74	0.19	0.77	0.11	0.60	0.11	0.26	0.03	0.19	0.03
4-5.	340	2.17	4.87	0.62	2.68	0.68	0.17	0.72	0.10	0.57	0.10	0.25	0.03	0.17	0.02
4-6.	380	2.29	5.19	0.65	2.88	0.75	0.19	0.81	0.12	0.65	0.12	0.29	0.04	0.21	0.03
4-7.	461	2.04	4.49	0.59	2.62	0.69	0.18	0.76	0.11	0.61	0.11	0.28	0.03	0.20	0.03
A-1.	0	2.61	6.04	0.71	2.93	0.70	0.17	0.71	0.10	0.57	0.10	0.26	0.03	0.22	0.03
A-2.	1	6.25	14.40	1.70	7.14	1.72	0.43	1.80	0.26	1.43	0.26	0.65	0.08	0.54	0.06
A-3.	51	7.76	17.42	2.13	9.17	2.26	0.58	2.38	0.34	1.85	0.33	0.80	0.10	0.59	0.07
A-4.	101	8.31	18.54	2.32	9.91	2.45	0.63	2.56	0.37	1.98	0.35	0.87	0.11	0.66	0.08
A-5.	191	6.62	15.30	1.89	8.17	2.09	0.53	2.21	0.31	1.69	0.30	0.74	0.09	0.58	0.07
A-6.	301	7.78	17.64	2.19	9.45	2.37	0.59	2.46	0.35	1.91	0.34	0.84	0.10	0.66	0.08

A-7.	401	9.39	21.50	2.70	11.76	3.04	0.76	3.33	0.48	2.67	0.48	1.20	0.15	0.91	0.12	
A-8.	456	13.25	29.03	3.82	16.64	4.32	1.11	4.77	0.71	4.01	0.73	1.89	0.24	1.53	0.20	
A-9.	501	17.17	31.33	5.10	22.76	6.04	1.56	6.87	1.02	5.88	1.09	2.87	0.37	2.27	0.30	
A-10.	545	10.15	21.95	3.13	14.25	3.94	1.02	4.68	0.70	4.10	0.79	2.13	0.28	1.76	0.24	
																
B-1.	31	8.65	18.30	2.41	10.45	2.59	0.66	2.70	0.39	2.12	0.37	0.92	0.11	0.64	0.08	
B-2.	131	8.18	18.44	2.28	9.78	2.41	0.60	2.50	0.36	1.98	0.35	0.86	0.11	0.63	0.08	
B-3.	171	7.27	16.83	2.08	8.99	2.28	0.57	2.42	0.35	1.93	0.34	0.84	0.10	0.62	0.08	
B-4.	266	7.70	17.51	2.17	9.34	2.30	0.58	2.39	0.35	1.90	0.34	0.84	0.10	0.63	0.08	
B-5.	331	6.35	14.02	1.82	7.92	2.01	0.51	2.17	0.32	1.76	0.31	0.79	0.10	0.58	0.08	
B-6.	371	7.55	16.92	2.15	9.48	2.43	0.62	2.65	0.39	2.15	0.39	0.97	0.12	0.72	0.10	
B-7.	431	7.99	18.21	2.31	10.15	2.65	0.68	2.91	0.43	2.40	0.44	1.12	0.14	0.84	0.11	
B-8.	471	7.37	15.82	2.17	9.62	2.58	0.67	2.96	0.44	2.52	0.46	1.21	0.15	0.94	0.13	
B-9.	531	5.89	12.76	1.83	8.25	2.34	0.61	2.81	0.44	2.58	0.50	1.35	0.18	1.11	0.16	
																
C-1.	71	9.27	20.92	2.58	11.17	2.80	0.71	2.95	0.43	2.34	0.41	1.02	0.13	0.74	0.10	

C-2.	156	9.69	22.30	2.83	12.33	3.12	0.80	3.32	0.48	2.58	0.45	1.12	0.14	0.79	0.11
C-3.	211	8.12	18.64	2.33	9.93	2.47	0.61	2.55	0.37	1.98	0.35	0.85	0.10	0.62	0.08
C-5.	291	3.32	7.56	0.93	4.04	1.03	0.26	1.09	0.16	0.87	0.15	0.39	0.05	0.28	0.04
C-6.	351	7.95	17.63	2.27	9.90	2.57	0.65	2.78	0.40	2.22	0.40	0.99	0.12	0.73	0.10
C-7.	391	6.54	14.94	1.88	8.23	2.14	0.54	2.27	0.34	1.87	0.33	0.85	0.10	0.63	0.08

Table 7. Rare earth element concentrations of all analysed leachate samples in ng per gram.





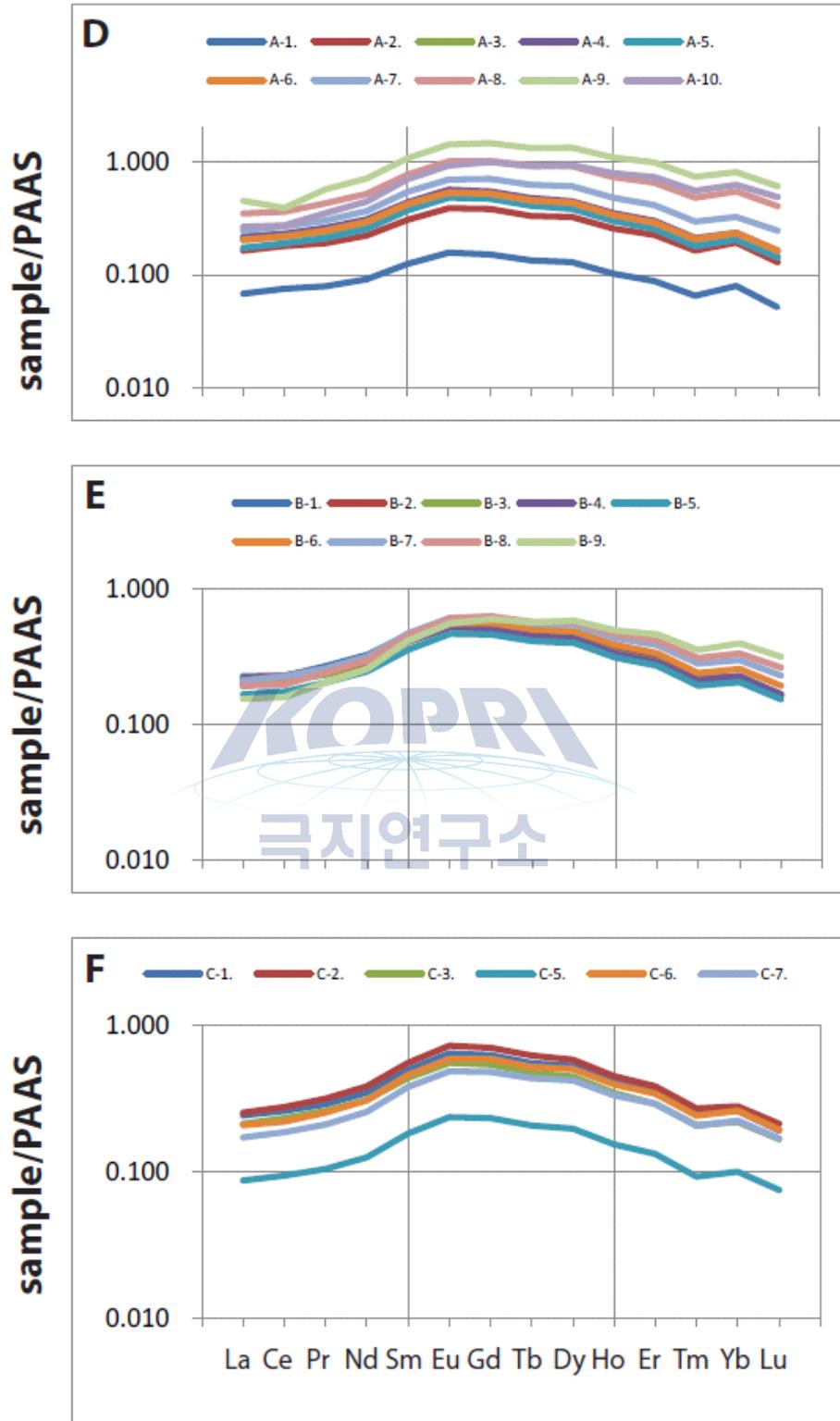


Fig. 5. Post-Archean Australian Average Shale (PAAS) normalised extracted REE patterns

제 4 절 토의

(1) Age Model

퇴적물 코어를 활용한 고환경 복원 연구를 위하여 코어의 정확하고 신뢰도 높은 연대 모델이 매우 중요하다. ARA02B 01A-GC의 연대는 ^{14}C AMS dating을 기반으로 정립되었다. 북극해에서 ^{14}C 연령을 사용하기 위해서는 해수의 탄소 reservoir의 불확실성을 신중하게 고려해야 한다. 화석의 탄소와 인접한 육지의 영향, 복잡한 북극 해수 순환 양상 등이 불확실성을 야기한다. 또한 해빙에 의해 덮여있던 해수 속에 갇혀있던 이산화탄소 가스가 표층수의 reservoir를 증가시키기도 한다(Wang et al., 2013).

ARA02B 01A-GC의 연대 모델은 9.31 cal. ky B.P. 즉 초기 홀로세까지 이른다. Fig. 6에 연대와 코어의 깊이의 관계를 그려놓았다. 7개의 점이 ^{14}C AMS 연령에 해당된다.

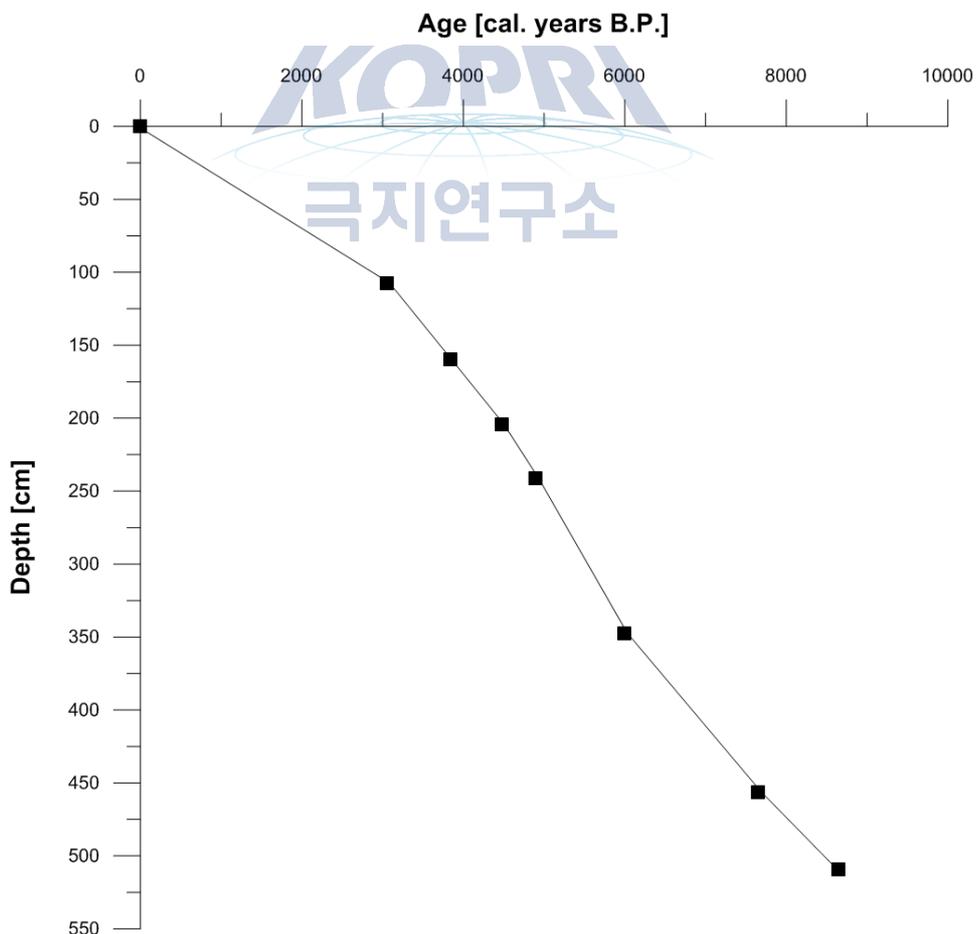


Fig. 6. Age-depth relation of sediment core ARA02B 01A-GC

(2) HH용액 추출부분의 해수기원 감정

해저 퇴적물 가운데 해수기원 자생성분인 Fe-Mn oxyhydroxide coating에 해당하는 성분을 추출해내기 위하여 순차적 추출법을 사용하였다. 그러나 이 HH용액 추출액에 해수기원 자생성분이 아닌 성분이 섞여 편향된 값을 얻을 수 있다는 불안요소가 존재한다(Kraft et al., 2013). 쇄설성 퇴적물 중 화산기원물질과 같이 쉽게 용해되기 쉬운 불안정한 성분과 해수로 유입되기 전 대륙의 수계에서 미리 생성된 Fe-Mn oxyhydroxide coating과 같은 성분들이 주요한 후보이다.

따라서 본 연구에서는 HH용액 추출액이 해수기원 성분을 담고 있다는 신뢰성을 확인할 필요가 있다. 이를 위해 먼저 HH용액 추출액의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 확인해보았다(Fig. 7.). 모든 데이터가 현대 해수의 값보다 높은 값을 보이고 있으며 표층의 데이터 2개를 제외한다면 그 편향된 정도도 비슷한 수준이다. 이러한 양상은 HH용액 추출액에 쇄설성 퇴적물의 Sr 동위원소 비가 영향을 끼치고 있을 가능성을 보여준다. 그러나 Sr에 비해 Nd 원소는 쇄설성퇴적물보다 Fe-Mn oxyhydroxide 부분에 상당히 높은 비율로 존재한다. 다시 말해 Sr 동위원소 비가 Nd 동위원소 비보다 쇄설성 퇴적물의 영향을 더 크게 받기 쉽다는 것이다. 따라서 쇄설성 퇴적물의 영향 분석에 Sr 동위원소 비를 사용하기 위해서는 HH용액 추출액과 더불어 쇄설성 퇴적물의 Sr의 함량과 동위원소 비 값을 이용한 mass balance 계산 등이 추가적으로 요구된다(Gutjahr et al., 2007).

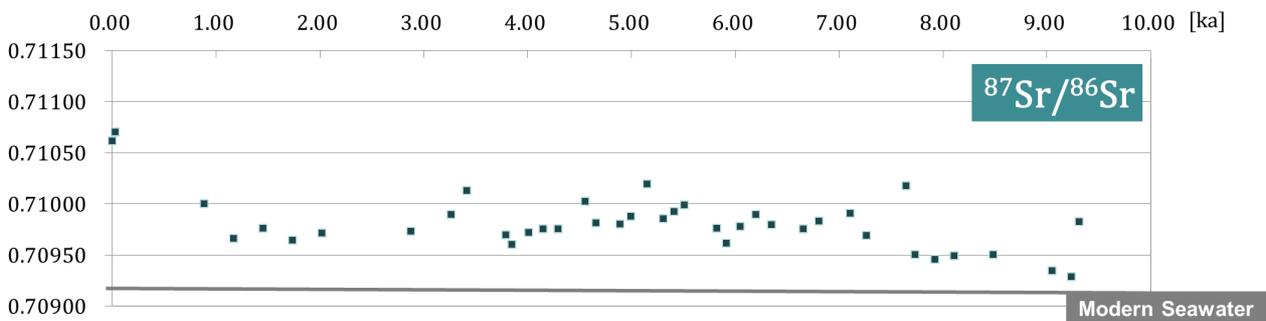


Fig. 7. Sr isotopic composition of bulk sediment leachate samples.

본 연구에서는 해수기원 여부를 확인하기 위하여 추가적으로 HH용액 추출부분의 부분표본에서 희토류 원소 농도를 분석하였다. Fig. 5의 PAAS-normalised REE pattern에서 확인한 MREE-enrichment 양상을 볼 수 있다. 이는 해저퇴적물의 공극수의 REE pattern과 동일한 것

으로, 퇴적물 입자의 Fe^{3+} oxides가 환원되고 용해되면서 배출되기 쉬운 MREE가 공극수로 더 많이 방출되면서 생기는 현상이다(Haley et al., 2004). 따라서 본 연구에서 수행된 순차적 추출 법에 의한 HH용액 추출부분은 해수기원 자생성분인 Fe-Mn oxyhydroxide coating이 환원되어 용해된 것을 반영하고 있음을 알 수 있다.

(3) 북극해의 ϵ_{Nd} 분포

북극해의 Nd 동위원소 비의 분포를 Fig. 8.에 요약하였다. Fig. 8.에 색이 입혀진 숫자들은 해당 지역의 해저 표층퇴적물의 해수기원 자생성분 ϵ_{Nd} 값을 나타낸 것이다(Haley et al., 2013). 대서양의 영향을 받는 프람 해협 입구의 값은 $-10.2 \epsilon_{Nd}$ 로, 대서양 해수의 값 $-11 \epsilon_{Nd}$ 의 영향이 보인다. 동북극해에서 중앙북극해까지의 심해 표층퇴적물들은 모두 이와 비슷한 값을 보인다. 반면 천해의 표층퇴적물들은 이보다 높은 값을 보이는데 이는 대륙으로부터 해수로 유입되는 담수의 영향이다.

연구지역인 척치 대륙붕에 영향을 주는 Nd 동위원소 비 기원요소로 먼저 베링해협을 통해 들어오는 태평양의 영향을 들 수 있을 것이다. Dahlqvist et al.(2007)에 따르면 베링해협의 해수는 $-4.02 \sim -5.94 \epsilon_{Nd}$ 값을 가진다. 러시아의 강들인 레나 강과 콜리마 강으로부터 유입되는 수괴 또한 척치해의 기원요소인데 각기 $-14 \epsilon_{Nd}$, $-6 \epsilon_{Nd}$ 의 값을 갖는다(Porcelli et al., 2009). 또한 프람해협을 통해 북극해에 유입되는 대서양 기원 해수($-11 \epsilon_{Nd}$)가 북극해의 중간수와 심해를 이루어 서북극해의 심해까지 이른다. 이는 보퍼트 해에서 보퍼트 Gyre에 의해 연구지역인 척치 대륙붕까지 영향을 줄 수 있다. 또한 보퍼트 해로 유입되는 맥켄지 강의 담수($-13 \epsilon_{Nd}$)도 보퍼트 Gyre에 의해 영향을 주는 기원요소가 될 수 있다.

척치 대륙붕의 표층 퇴적물들의 Nd 동위원소 비는 기존의 Haley et al.(2013)의 연구에서 $-4.4 \sim -3.8 \epsilon_{Nd}$ 값으로 나타났다. 본 연구에서의 표층퇴적물은 $-4.6 \epsilon_{Nd}$ 으로, 기존 연구 결과와 상응하였다.

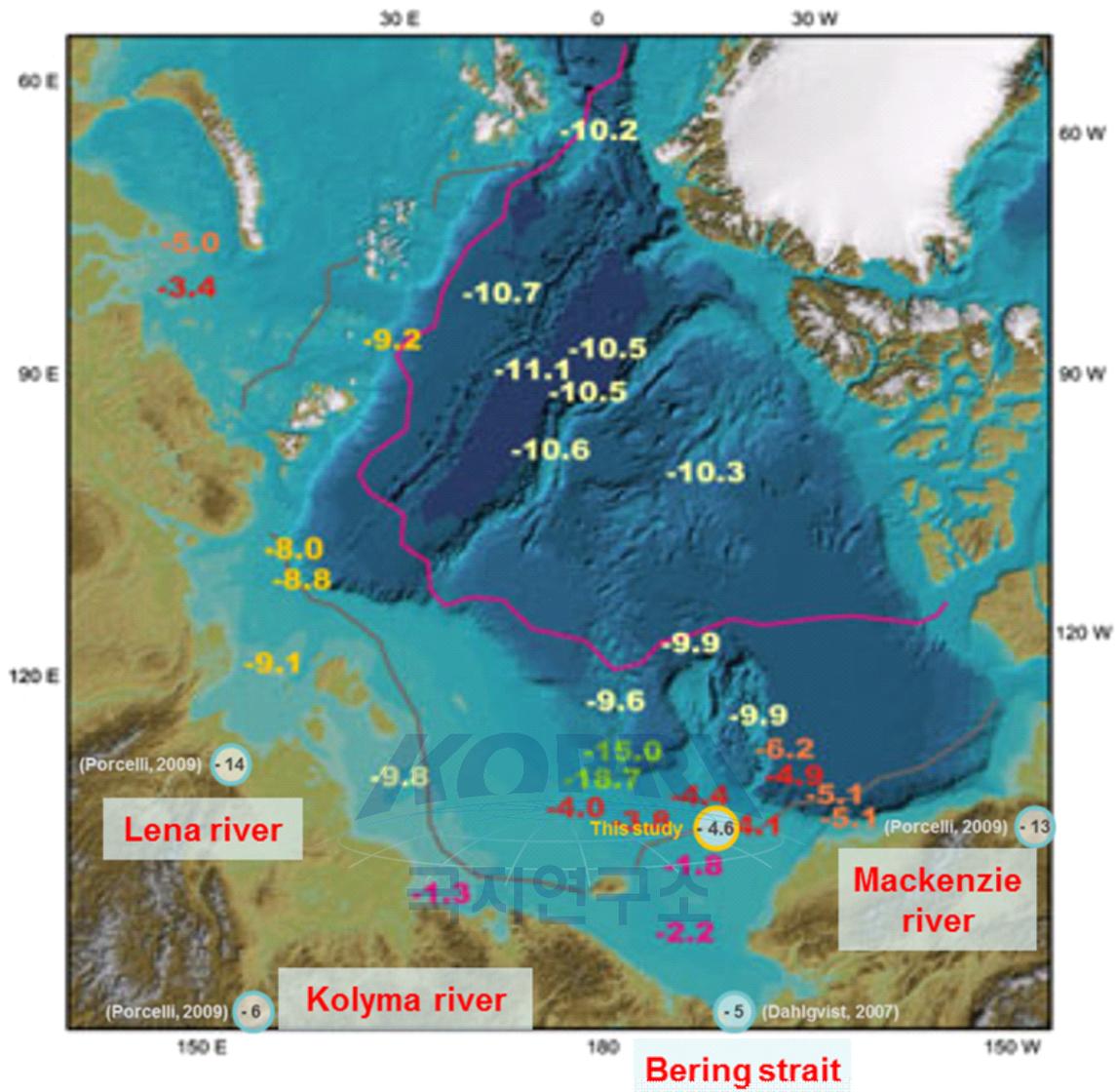


Fig. 8. ϵ_{Nd} of surface sediment samples in the modern Arctic sea (modified from Haley et al. (2013)).

(4) 홀로세 척치해의 ϵ_{Nd} 기록

ARA02B 01A-GC 코어 초기 홀로세부터의 ϵ_{Nd} 변화를 Fig. 9.에 나타내었다. 초기 홀로세 기간 $-7 \epsilon_{Nd}$ 정도이던 값이 꾸준히 상승하여 0.60 ka B.P.에 $-4.03 \epsilon_{Nd}$ 까지 이르렀다. Keigwin et al. (2007)에 따르면 약 10 ka 시기에 이르러 척치해의 해수면이 베링해협을 넘어 북극해와 태평양을 잇는 베링해협의 수로가 열렸다(Fig. 10.). 그 이전에는 북극해에 태평양의 유입 대신 대서양으로부터 들어온 심층수와 대륙으로부터 유입된 담수의 영향만이 존재했

을 것이다. 따라서 Nd 동위원소 비의 꾸준한 증가는 베링해협이 열리기 전 대서양과 맥켄지 강의 영향으로부터 점차 태평양의 radiogenic ϵ_{Nd} 의 영향력이 높아지고 있음이 반영된 것으로 보인다.

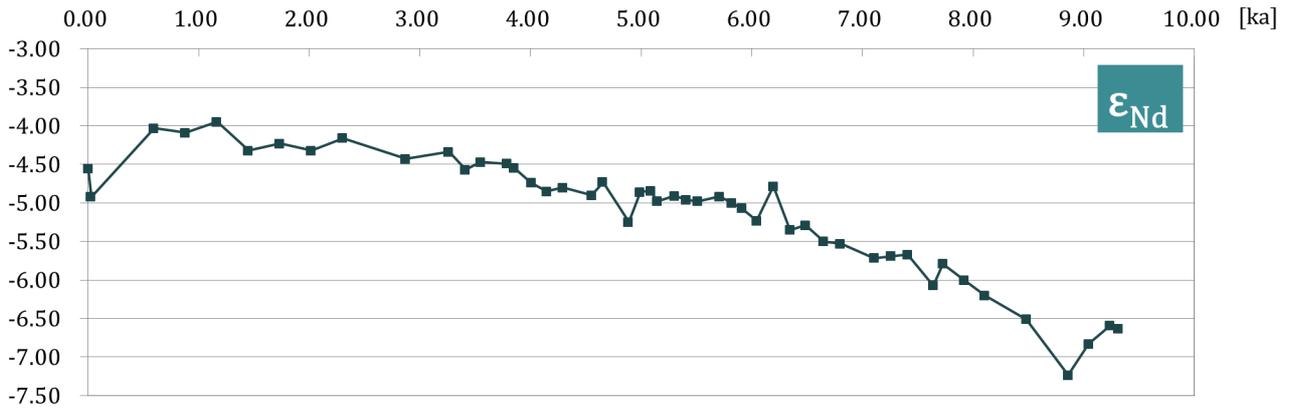


Fig. 9. ϵ_{Nd} records from leachate fraction of ARA02B 01A-GC during Holocene.

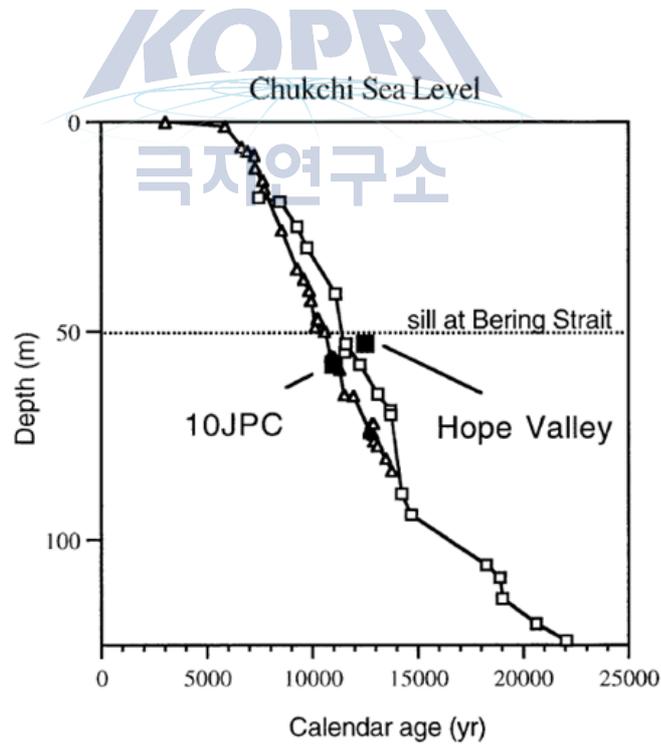


Fig. 10. Sea-level data from Chukchi Sea (from Keigwin et al. (2007)).

Yamamoto et al. (submitted, b))은 해당 코어의 퇴적물로부터 광물 비 즉, Quartz/Feldspar 함량비를 분석하여 홀로세 척치해의 고환경 복원 연구를 수행하였다(Fig. 11.). 서북극해의 북아메리카 지역 퇴적물의 Quartz/Feldspar 비는 시베리아해의 값보다 높기 때문에 척치 대륙붕의 Quartz/Feldspar 비를 통하여 동-서 방향의 해류흐름 혹은 퇴적물의 유입 방향을 알 수 있다. 이 지역의 동-서 방향 흐름에 영향을 끼치는 기작이 보퍼트 Gyre로서, 보퍼트 Gyre의 강도가 셀수록 북아메리카로부터의 유입이 커져 Quartz/Feldspar 비가 높아진다. 분석 결과 Quartz/Feldspar 비율의 변화는 변동을 갖으며 꾸준히 감소하는 추세를 보인다. 이러한 감소 추세는 홀로세 기간 북위 75도의 여름 일사량의 감소 경향과 일치한다. 초기 홀로세의 강한 여름 일사량이 강한 보퍼트 Gyre를 야기하고 후기 홀로세로 진행될수록 약해진 일사량에 의해 보퍼트 Gyre의 세기가 약해진다. 이러한 경향이 해수기원 Nd 동위원소 비에서도 나타나고 있으며 좀 더 고분해능의 분석을 통해 두 데이터 간의 정밀한 변동성을 비교할 수 있을 것으로 보인다.

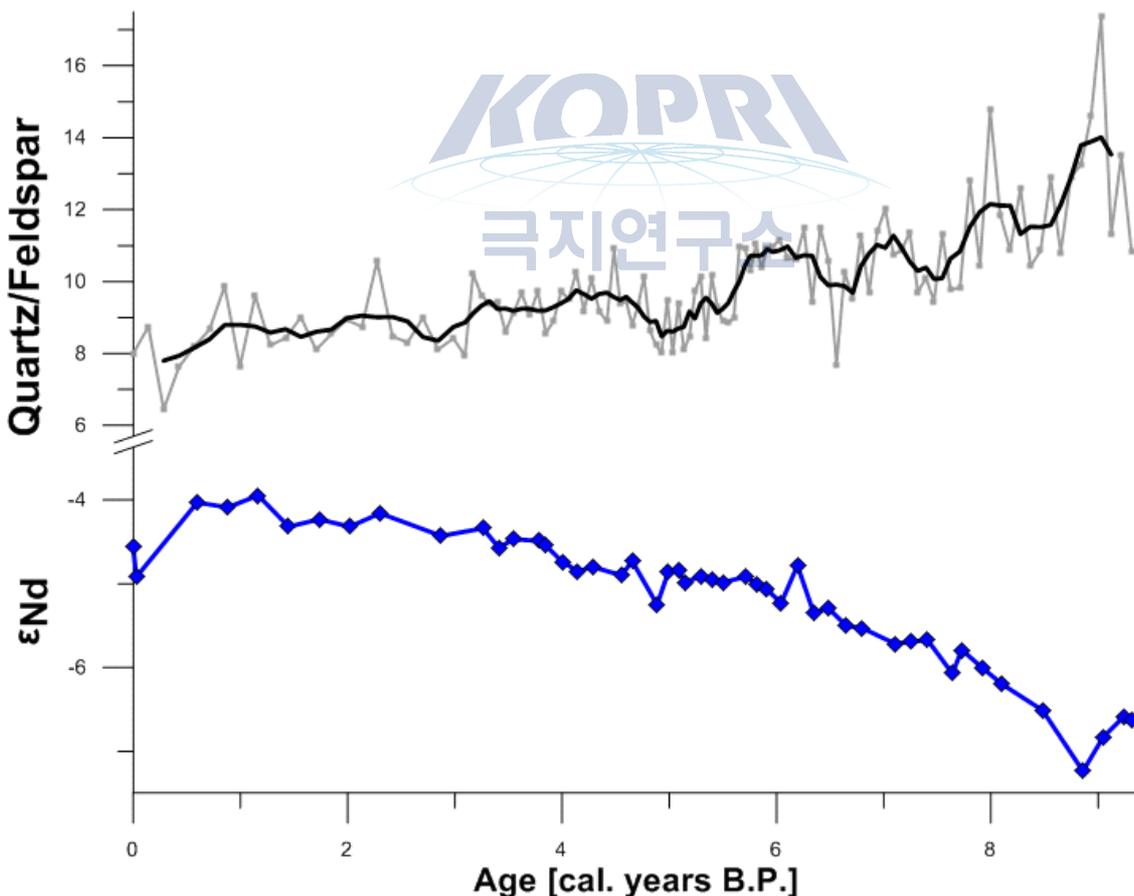


Fig. 11. Nd isotopic ratio from leachate fraction and Quartz/Feldspar ratio from clay (data from Yamamoto (personal communication)) of ARA02B 01A-GC.

제 5 절 결론

서북극해의 척치 대륙붕에서 획득한 중력코어 ARA02B 01A-GC는 초기 홀로세부터의 과거 해양 환경 변화를 기록하고 있다. 퇴적물 시료로부터 해수기원 자생성분 Fe-Mn oxyhydroxide coating 부분을 순차적 추출법으로 획득한 후 네오디뮴 동위원소 분석에 이용하였다. 이로부터 퇴적환경 해수 수괴의 네오디뮴 동위원소 비를 복원하여 과거 해수 순환의 변화를 알 수 있다.

순차적 추출법으로 획득한 추출액의 해수기원 자생성분 감정을 위하여 추출액의 일부에서 스트론튬 동위원소비와 희토류 원소를 분석하였다. 스트론튬 동위원소비는 현대 해수의 값보다 높은 값이 유지되어 대륙기원 쇄설성 퇴적물의 영향을 보였으나 네오디뮴은 스트론튬보다 쇄설성 퇴적물의 영향을 적게 받기에 추가 분석과 mass balance 계산 없이 정확한 지시자로 생각할 수 없다. 추출액 부분표본의 PAAS-normalised REE pattern을 분석한 결과 Fe-Mn oxyhydroxide 성분이 환원되고 용해되는 과정에서 생성되는 MREE-enrichment 양상을 보여 추출액이 해수기원 자생성분을 반영하고 있다고 판단할 수 있다.

표층퇴적물의 ϵ_{Nd} 값은 -4.6으로 베링해협을 통해 유입되는 해수의 ϵ_{Nd} 값과 상응한다. 또한 선행연구의 척치 대륙붕 표층퇴적물의 ϵ_{Nd} 값과도 상응한다. 홀로세 기간동안 해당코어의 ϵ_{Nd} 변화는 꾸준한 상승 추세를 보였다. 이는 10 ka B.P. 베링해협이 열린 이후 유입되기 시작한 태평양 표층수의 영향과, 홀로세 기간 동안 여름 일사량이 약해짐에 따른 보퍼트 자이어의 세력 약화로 인한 맥켄지 강과 대서양 기원 수괴의 영향력 감소에 의한 것으로 보인다.

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

○ 본 연구는 서북극해의 척치해에서 채취한 해저퇴적물 코어에 대하여 네오디뮴 동위원소 비를 분석하여 홀로세 서북극해 해류순환을 추적하고자 하였다. 이를 위하여 1) 서북극해 해저퇴적물 부시료 획득 및 전처리 2) 분쇄된 건조 시료에서 자생성분 순차적 추출 3) 네오디뮴, 스트론튬, 희토류 원소 분리 및 동위원소 분석의 세부목표를 달성하였다.

○ 동결건조 및 분쇄된 퇴적물 시료에서는 자생성분 순차적 추출법을 이용하여 퇴적 당시의 해수의 성분을 반영하는 자생성분 철-망간 수산화물을 추출하였다. 이 추출액이 해수기원 자생성분임을 증명하기 위하여 부분시료를 획득하여 스트론튬 동위원소 비 및 희토류 원소 분석을 실행하였다.

○ 서북극해 중력 코어 시료를 대상으로 해저퇴적물의 철-망간 코팅 자생성분 순차적 추출을 진행하고 분석함으로써 서북극해 퇴적 환경과 조성에 맞는 순차적 추출 노하우를 확보하였다.



제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

- 순차적 추출법에 의해 추출된 해수기원 자생성분에 더해 이매패류 패각 시료와 쇄설성 퇴적물에 대한 네오디뮴 및 스트론튬 등의 동위원소 분석을 추가로 실행하여 네오디뮴 동위원소를 활용한 홀로세 북극해의 해류순환 복원 연구의 정확성과 정밀성을 확보할 예정이다.
- 그러한 과정을 통해 북극해 환경에서 다양한 매질에 대한 네오디뮴 동위원소 분석에 관련된 기술과 적용 선례를 수립한다.
- 척치해는 북태평양/베링해와 북극해가 연결되는 지역으로서, 지난 홀로세의 기후변화에 따른 지역적 해류 및 담수의 변화를 복원하는 연구는 향후 지구온난화에 따른 서북극해 빙하 및 강수 변화와 북태평양-북극해-대서양의 해류 순환 기작을 이해하는데 중요한 역할을 할 것이다.



제 6 장 참고문헌

- 허영숙, 장광철, 2014. 과거 해수 순환을 지시하는 해수기원 네오디뮴 동위원소 비 기록. 암석학회지. 23, 249-259
- Bauch, D., P. Schlosser, and R.G. Fairbanks, 1995. Freshwater balance and the sources of deep and bottom waters in the Arctic Ocean inferred from the distribution of H₂18O, *Prog. Ocean.*, 35, 53-80.
- Bayon, G., German, C.R., Boella, R.M., Milton, J.A., Taylor, R.N. and Nesbitt, R.W., 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chemical Geology*, 187, 179-199.
- Boyle, E.A., 1995, Limits on benthic foraminiferal chemical analyses as precise measures of environmental properties. *Journal of Foraminiferal Research*, 25, 4-13.
- Broecker, W.S. and Peng, T.-H., 1982, *Tracers in the Sea*. LDGO Press, Palisades, N. Y., 689p.
- Charles, C.D. and Fairbanks, R.G., 1992, Evidence from Southern Ocean sediments for the effect of North Atlantic deep-water flux on climate. *Nature*, 355, 417-419.
- Curry, W. and Oppo, D., 2005, Glacial water mass geometry and the distribution of $\delta^{13}\text{C}$ of ΣCO_2 in the western Atlantic Ocean. *Paleoceanography*, 20,
- Dahlqvist, R., Andersson, P.S., Porcelli, D., 2007. Nd isotopes in Bering Strait and Chukchi Sea water. *Goldschmidt 2007*, abstracts.
- Darby, D.A., Ortiz, J.D., Grosch, C.E., Lund, S.P., 2013. 1,500-year cycle in the Arctic Oscillation identified in Holocene Arctic sea-ice drift. *Nature Geoscience* 5, 897-900.
- Ekwurzel, B., P. Schlosser, R. A. Mortlock, R. G. Fairbanks, 2001. River runoff, sea ice meltwater, and Pacific water distribution and mean residence times in the Arctic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 106, 9075-9092.
- Goldstein, S.L. and Hemming, S.R., 2003, Long-lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography, and icesheet dynamics. In: *Treatise on Geochemistry* (Elderfield, H. (ed.)), Elsevier, Oxford. 453-489.
- Gutjahr, M., Frank, M., Stirling, C. H., Klemm, V., van de Flierdt, T., Halliday, A. N., 2007. Reliable extraction of a deep water trace metal isotope signal from Fe-Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments. *Chem. Geol.* 242, 351-370.
- Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., McManus, J., 2004, Rare earth elements in pore waters of

- marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 1265–1279.
- Haley, B. A., Polyak, L., 2013. Pre-modern Arctic Ocean circulation from surface sediment neodymium isotopes. *Geophys. Res. Lett.* 40. 893–897.
- Jacobsen, S.B. and Wasserburg, G.J., 1980, Sm–Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 50, 139–155.
- Jang, K., Han, Y., Huh, Y., Nam, S.-I., Stein, R., Mackensen, A., Matthiessen, J., 2013. Glacial freshwater discharge events recorded by authigenic neodymium isotopes in sediments from the Mendeleev Ridge, western Arctic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 369–370, 148–157.
- Keigwin, L.D., Donnelly, J.P., Cook, M.S., Driscoll, N.W., Brigham-Grette, J., 2006, Rapid sea-level rise and Holocene climate in the Chukchi Sea, *Geology*, 34, 861–864.
- Kraft, S., Frank, M., Hathorne, E.C. and Weldeab, S., 2013, Assessment of seawater Nd isotope signatures extracted from foraminiferal shells and authigenic phases of Gulf of Guinea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121, 414–435.
- Lynch-Stieglitz, J., Stocker, T.F., Broecker, W.S. and Fairbanks, R.G., 1995, The influence of air–sea exchange on the isotopic composition of oceanic carbon: Observations and modeling. *Global Biogeochemical Cycles*, 9, 653–665.
- Mackensen, A., Hubberten, H.W., Bickert, T., Fischer, G. and Futerer, D., 1993, The $\delta^{13}\text{C}$ in benthic foraminiferal tests of *Fontbotia wuellerstorfi* (Schwager) relative to the $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in southern ocean deepwater : implications for glacial ocean circulation models. *Paleoceanography*, 8, 587–610.
- McClelland, J., R. M. Holmes, K. H. Dunton, and R. W. Macdonald, 2012. The Arctic Ocean Estuary, *Estuar. Coast.*, 35, 353–368.
- McCorkle, D.C., Martin, P.A., Lea, D.W. and Klinkhammer, G.P., 1995, Evidence of a dissolution effect on benthic foraminiferal shell chemistry: $\delta^{13}\text{C}$, Cd/Ca, Ba/Ca, and Sr/Ca results from the Ontong Java Plateau. *Paleoceanography*, 10, 699–714.
- McNeely, R., Dyke, A.S., Southon, J.R., 2006. Canadian marine reservoir ages, preliminary data assessment. Open File Report–Geological Survey of Canada 5049, 3.
- Morison, H., R. Kwok, C. Peralta–Ferriz, M. Alkire, I. Rigot, R. Anderson, and M. Steele, 2012. Changing Arctic Ocean freshwater pathways, *Nature*, 481, 66–70.
- Nance, W.B., Taylor, S.R., 1976. Rare earth element patterns and crustal evolution – I. Australian post–Archean sedimentary rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40,

1539-1551.

- Ortiz, J. D., D. Nof, L. Polyak, G. St-Onge, A. Lise-Pronovost, S. Naidu, D. Darby, and S. Brachfeld, 2012. The Late Quaternary flow through the Bering Strait has been forced by the Southern Ocean winds, *J. Phys. Oceanogr.*
- Ortiz, J. D., L. Polyak, J. M. Grebmeier, D. Darby, D. D. Eberl, S. Naidu, and D. Nof, 2009. Provenance of Holocene sediment on the Chukchi-Alaskan margin based on combined diffuse spectral reflectance and quantitative X-ray diffraction analysis, *Global Planet. Change*, 68, 73-84.
- Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R. and Fairbanks, R.G., 2004, Intensification and variability of ocean thermohaline circulation through the last deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters*, 225, 205-220.
- Porcelli, D., Andersson, P.S., Baskaran, M., Frank, Martin., Bjork, G., Semiletov, I., 2009, The distribution of neodymium isotopes in Arctic Ocean basins, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 2645-2659.
- Proshutinsky, A., Bourke, R.H., McLaughlin, F.A., 2002, The role of the Beaufort Gyre in Arctic climate variability: Seasonal to decadal climate scales, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 2100.
- Reimer, P.J., et al., 2013. Intcal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0-50,000 years cal BP: *Radiocarbon* 55, 1869-1887.
- Roberts, N.L., Piotrowski, A.M., Elderfield, H., Eglinton, T.I. and Lomas, M.W., 2012, Rare earth element association with foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 94, 57-71.
- Robinson, L.F., Adkins, J.F., Frank, N., Gagnon, A.C., Prouty, N.G., Roark, E.B. and van de Flierdt, T., 2014, The geochemistry of deep-sea coral skeletons: A review of vital effects and applications for palaeoceanography. *Deep-Sea Research II*, 99, 184-198.
- Schlosser, P., D. Bauch, R. Fairbanks, and G. Bonisch, 1994. Arctic river runoff : mean residence time on the shelves and in the halocline, *Deep-Sea Res.*, 41, 1053-1068.
- Shaffer, G., and Bendtsen, J., 1994. Role of the Bering Strait in controlling North Atlantic ocean circulation and climate, *Nature*, 367, 354-357
- Tachikawa, K., Jeandel, C. and Roy-Barman, M., 1999, A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 433-446.

- Tachikawa, K., Piotrowski, A.M. and Bayon, G., 2014, Neodymium associated with foraminiferal carbonate as a recorder of seawater isotopic signatures. *Quaternary Science Reviews*, 88, 1-13.
- van de Flierdt, T. and Frank, M., 2010, Neodymium isotopes in paleoceanography. *Quaternary Science Reviews*, 29, 2439-2441.
- Wang, R., Xia, W., Marz, C., Li, Q., 2013, Late Quaternary paleoenvironmental changes revealed by multi-proxy records from the Chukchi Abyssal Plain, western Arctic Ocean, *Global and Planetary change*, 108, 100-118.
- Yamamoto, M., Nam, S.I., Kobayashi, D., Irino, T., Shimada, K., Holocene sedimentary record of the Bering Strait inflow to the Arctic and its implications for the North Atlantic ocean circulation, submitted. a)
- Yamamoto, M., Nam, S.I., Polyak, L., Kobayashi, D., Irino, T., Shimada, K., Insolation control on the Beaufort Gyre dynamics during the Holocene, submitted. b)





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