네오디뮴 동위원소 비를 이용한 홀로세 해류순환 추적

Reconstruction of Holocene ocean circulation using neodymium isotopes



서울대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 "서북극권 해역 가스하이드레이트 특성 및 고해양환경변화 복원 연구"과제의 위탁연구 "네오디뮴 동위원소 비를 이용한 홀로세 해류순환 추적"과 제의 최종보고서로 제출합니다.



2017 . 1 . 25

- (본과제) 총괄연구책임자 : 남 승 일
 - 위탁연구기관명 : 서울대학교
 - 위탁연구책임자 : 허 영 숙
 - 위탁참여연구원 : 장 광 철
 - " : 김 승 희

보고서 초록

위탁연구과제명	네오디뮴 동위원소 비를 이용한 홀로세 해류순환 추적					
위탁연구책임자	허영숙	해당단계 참여연구원수	3	해당단계 연구비 40,000,000		0,000,000
연구기관명 및 소속부서명	서울대학교 기	지구환경과학부	참여기업명	-		
국제공동연구	상대국명 : - 상대국연구기관명 : -			관명 : -		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)					보고 서면 수	39

척치해는 북태평양 해류 유입의 초입에 위치하고 있으며, 염분이 낮고 수심이 얕 아 해수면 변동과 빙하환경 등의 변화에 영향이 큰 지역이다. 때문에, 척치해 해수 순환의 이해는 북태평양-북극해-북대서양으로 이어지는 해수 순환과 전지구적 기후 시스템 이해에 중요하다. 본 연구에서는 해저퇴적물에서 추출한 철-망간 산화물의 네 오디뮴 동위원소 비를 분석하여, 과거 척치해 해수 순환을 복원하는 연구를 진행하 였다. 스트론튬 동위원소 비와 희토류 원소 패턴 분석을 통해 해수 기원 네오디뮴 동위원소 데이터를 선별하였고, 이를 통해 전기 홀로세에서 후기 홀로세에 이르는 동안 전반적인 척치해 해수의 ε_{Nd} 값이 증가하였음을 관찰하였다. 이는 해수면 증가 에 따른 북태평양 해수 유입의 증가에 의한 결과로 여겨진다. 추후, mass balance 계산을 통해 각 수과의 유입량을 수치화할 수 있다면, 척치해 해수의 염분 변화에 따른 전 지구적 기후시스템의 반응 등 모델링 연구에 단초를 제공할 수 있다.

색 인 어	한 글	척치해, 네오디뮴 동위원소 비, 철-망간 산화물, 해수면 변동, 담수
(각 5개 이상)	영 어	Chukchi Sea, Neodymium isotopes, Fe-Mn oxide, Sea level variation, freshwater

요 약 문

I.제 목

네오디뮴 동위원소 비를 이용한 홀로세 해류순환 추적

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

적치해는 북태평양 해류 유입의 초입에 위치한 염분이 낮은 지역으로, 수심이
얕아 해수면 변동과 빙하환경 등의 변화에 의한 영향이 큼

적치해 해수 순환의 이해는 북태평양-북극해-북대서양으로 이어지는 해수 순
환과 전지구적 기후 시스템의 이해에 필수적임.

해저퇴적물에서 추출한 철-망간 산화물의 네오디뮴 동위원소 비 분석은, 타
지시자에 비해 생물학적 변동 등에 의한 분별작용이 적어 해수순환 복원 연구에
매우 적합함

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

○ 척치해 해저 퇴적물 코어 (ARA02B 01A GC)를 대상으로 함

- 대상 시료에 대해 순차적추출법을 활용한 철-망간 산화물 추출
- 컬럼 크로마토그래피를 통한 네오디뮴 분리 및 동위원소 비 분석
- 스트론튬 동위원소 비와 희토류 원소 패턴 분석을 통한 데이터 신뢰성 확보
- 네오디뮴 동위원소 비를 이용한 북태평양 및 북대서양 표층수, 북아메리카, 동

시베리아, 그리고 서시베리아 기원 담수를 포함한 서북극해 해류 변화 규명

○ ARA02B 01A GC 코어에서 복원된 철-망간 산화물 네오디뮴 동위원소 비는 평균적으로 -4.8 ± 0.9의 ε_{Nd} 값을 보임.

○ 전기 홀로세에서 후기 홀로세가 될수록, ε_{Nd} 값이 점점 증가하는 추세를 보이
며, 특정 시기에 ε_{Nd} 피크가 관찰됨.

 ○ 스트론튬 동위원소 비에 따르면 ε_{Nd} 피크들은 추출 과정에서 volcanic 물질이 선별적으로 용해되며 나타난 결과로 보이며, 추후 해석에는 이 데이터를 배제함.
○ 선별된 시료는 -5.0 ± 0.9의 평균 ε_{Nd} 값을 보이며, 시간에 따른 전반적인 증

○ 신발된 지묘는 -5.0 ± 0.9의 평균 E_{Nd} 값을 모이며, 시간에 따는 선반적인 등 가를 보임.

○ 희토류 원소 패턴 결과는 선별된 철-망간 산화물 ɛ_{Nd} 값이 해수 기원임을 지 지함.

○ 전반적인 ɛ_{Nd} 증가는 해수면 증가에 따른 북태평양 해수의 유입이 증가하며 나타난 결과로 여겨짐.

으 홀로세 초기(ca. 8.8 ka BP; -7.23 ε_{Nd})부터 중기(ca. 6.2 ka BP; -4.78 ε_{Nd})에 ε_{Nd} 증가가 두드러지는데, 이는 기존 북태평양 기원 해수 증가 시기로 알려진 홀 로세 중기와 다소 어긋남. 연대 모델의 불확실성 혹은 사용된 지시자의 딜레이에 의한 결과로 보임.

V. 연구개발결과의 활용계획 이무수

○ Mass balance 계산을 통한 각 수괴의 유입량 수치화 및 모델링 기초 데이터 제공

○ 철-망간 산화물 네오디뮴 동위원소 분석 기술을 이용한 수괴 유입량 정보를, 동시베리아 ice sheet 복원 연구에 적용

S U M M A R Y (영 문 요 약 문)

I. Title

Reconstruction of Holocene ocean circulation using neodymium isotopes

II. Purpose and Necessity of R&D

The Chukchi Sea is very sensitive to climate variation due to low water depth and proximity to the Bering Sea whose salinity is low.
Reconstructing of the water circulation in the Chukchi Sea is important to understand global ocean circulation and climate system
Neodymium isotopes of Fe-Mn oxide extracted from marine sediments provide insight on past changes in water circulation

III. Contents and Extent of R&D

○ Chukchi sediment core ARA02B 01A GC was used.

 \bigcirc Fe-Mn oxide extraction using sequential chemical separation

 \bigcirc Purification of neodymium using column chromatography and analysis of neodymium isotopes

 \bigcirc Ensuring the authigenic (seawater-derived) signature of neodymium isotopes using strontium isotope ratios and REE pattern

 \bigcirc Constraining water mass sources such as surface water from N. Pacific and N. Atlantic and freshwater from N. America, E. Siberia and W. Siberia

IV. R&D Results

 \bigcirc Average ϵ_{Nd} value of authigenic Fe-Mn oxide is -4.8 ± 0.9.

 \bigcirc Data shows increasing ϵ_{Nd} trend toward present and intermittent ϵ_{Nd} peaks.

 \bigcirc Sr isotope results indicate that ϵ_{Nd} peaks are contaminated by labile volcanic material. These results were discarded.

 \bigcirc Remaining data shows average ϵ_{Nd} of -5.0 ± 0.9, and REE patterns represent that they are seawater-derived.

 \bigcirc Generally increasing pattern of ϵ_{Nd} results from increase in radiogenic Pacific inflow associated with sea level rise.

 \bigcirc The increasing ϵ_{Nd} trend is mostly prominent from early-Holocene (ca. 8.8 ka BP; -7.23 ϵ_{Nd}) to mid-Holocene (ca. 6.2 ka BP; -4.78 ϵ_{Nd}) and is slightly offset from previous study. It may be interpreted by uncertainty on age model and proxies used.



V. Application Plans of R&D Results

- Estimating water mass contribution using mass balance calculation.
- \bigcirc Application of Nd isotope proxy on E. Siberia ice sheet.

목 차

제 1 장 서론 ······ 8 제 2 장 국내외 기술개발 현황 ·······10 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 ·······15 지 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도 ······31

제 5 장 연구개발결과의 활용계획32

본 문

제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성

북극해는 전 지구적 기후 시스템과 상호작용이 활발한 지역이다. 북극해에 넓게 분포하는 해빙은 알베도 값에 영향을 미치며 양의 피드백 작용을 일으키는데, 오늘 날 지구온난화로 인한 북극 해빙량 감소는 이러한 현상을 통해 지구온난화를 가속 화한다. 더불어 북극해로 유입되는 막대한 양의 담수-다양한 강물과 북태평양 해수 등-는 Fram Strait와 Canadian Archipelago를 거쳐 북대서양으로 흘러 들어가며 (Serreze et al., 2006), 전 지구적 해수 순환에 관여하여 기후 시스템에 영향을 끼친 다(Peterson et al., 2002; Shaffer and Bendtsen, 1994; Tarasov and Peltier, 2005). 이는 북대서양 표층수의 염도를 낮춰 북대서양 심층수를 저해할 수 있기 때문인데, 최근 1978년에서 1982년 사이에 있었던 북대서양 심층수의 형성 약화의 원인으로 북극해에서 북대서양으로 유출된 다량의 빙하를 유력한 원인으로 꼽는 것은 이러한 연유이다(Aagaard and Carmack, 1989; Schlosser et al., 1991). 이렇듯, 북극해는 오늘날 인류의 당면과제인 지구온난화에 민감하게 반응하는 지역으로, 북극해의 환 경 변화 연구는 전 지구적 기후 시스템을 이해하는데 반드시 필요하다.

북태평양과 북극해를 잇는 길목에 위치한 척치해는 기후변화에 대응하는 북극 해 환경 변화를 추적하기에 적합하다. 척치해는 수심이 얕고 대륙에 인접하여, 해빙 면적과 부피, 그리고 주변 담수 유입에 영향을 크게 받으며, 다양한 고해양 환경 변 화를 겪어왔다(Morison et al., 2012; Proshutinsky et al., 2002). 특히, 해수면 변동 에 따라 변화하는 북태평양 해수 유입은, 강물과 meltwater와 같은 담수 등과 함께, 척치해의 염도를 결정하고 이 후 북대서양으로 유입되며 전지구적 해수 순환과 열 분배를 결정하는 중요 요소로 여겨진다(Hu et al., 2012; Jang et al., 2013; Shaffer and Bendtsen, 1994). 실제, 마지막 해빙기 동안 발생한 ice-dammed lake 분출은, 북극해를 비롯한 다양한 경로를 통해 북대서양으로 흘러가, 북대서양 심층수 형성 을 약화시키며 Younger Dryas와 같은 급격한 추운 기후를 유발하였다 (Leverington et al., 2000). 따라서, 척치해로 유입되는 다양한 수괴들을 구분하고 서북극해의 해류 변화를 복원하는 것은, 북극해 담수량(freshwater budget) 변화에 따른 전지구적인 해양 시스템의 반응을 예측하는 데 중요한 역할을 한다.

제 2 절 연구개발의 내용 및 범위

본 과제에서는 과거 해수 순환의 추적자로서 주목을 받고 있는 자생성분 네오 디뮴 동위원소 비를 서북극해 해저 퇴적물(ARA02B 01A-GC)로부터 추출 및 분석 하여, 홀로세동안 서북극해 해수 순환을 복원하는 연구를 진행하였다. 순차적 추출 법을 사용하여 퇴적 시료로부터 carbonate fraction을 우선적으로 제거한 뒤, 해수 자생성분인 Fe-Mn oxide fraction을 추출하는 방법을 통해, 자생성분과 잔여의 쇄 설성분을 함께 확보하였다. 이후 컬럼 크로마토그래피 방법을 통해 네오디뮴을 타 원소들로부터 분리한 후 TIMS 장비를 이용하여 동위원소 비를 분석하여 과거 해 수 순환의 변화를 추적하였다. 유사한 방법으로 분리된 자생성분의 스트론튬 동위 원소 비도 함께 분석하여, 자생성분 네오디뮴 동위원소 비의 해수 기원 여부에 대 한 신뢰성을 확보하였다.

극지연구소

제 2 장 국내외 기술개발 현황

과거 해수 순환 복원에는 네오디뮴 동위원소 비(¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)를 비롯하여. 저서 성 유공충의 안정탄소 동위원소 비(δ¹³C)와 Cd/Ca 그리고 ²³¹Pa/²³⁰Th과 같은 지시 자들이 활용되어 왔다. 이 중 δ¹³C는 탄소 동위원소 비가 상대적으로 낮은 유기물이 산화되는 과정에서 가벼운 탄소를 해수에 공급하며, 표층수와의 접촉이 적은(연대가 오래된) 해수일수록 낮은 δ¹³C값을 갖는 것을 활용한다. 이러한 성질을 통해, Charles and Fairbanks (1992) 등은 마지막 최대 빙하기(Last Glacial Maximum)동 안 관찰된 남빙양 저서성 유공충의 δ¹³C 감소를 북대서양 심층수의 약화로 해석한 바 있다(Charles and Fairbanks, 1992; Oppo and Fairbanks, 1987). 이와 유사하게 ²³¹Pa/²³⁰Th 비는 오늘날 북대서양(~0.06)과 남빙양(~0.15)의 해수에서 확연한 차이를 보이는데, 이는 Pa과 Th의 입자에 대한 흡착도의 차이에 기인한다(Henderson, 2002). 수괴의 움직임이 활발한 북대서양에서 상대적으로 높은 흡착성을 가지는 Th 은 쉽게 침전되는 반면, Pa은 일부 남빙양으로 전달되기 때문이다. 실제 북대서양 심층수의 움직임이 약화되었던 Heinrich event 1 동안, 북대서양의 ²³¹Pa/²³⁰Th 비는 크게 증가하며 해수 순환의 지시자로서의 가치를 증명하였다. 하지만, 마지막 최대 빙하기 동안 ²³¹Pa/²³⁰Th 비의 변화폭은 상대적으로 작으며 탄소 동위원소의 해석결 과와는 다소 상반되는데(Keigwin and Boyle, 2008; McManus et al., 2004), 이는 이 러한 지시자들이 앞서의 1차적인 요인 이외에도, 생물생산성, 해수와 대기간의 가스 교환율, 유공충의 보존정도, 퇴적물 내 오팔 비율 등과 같은 다양한 2차 요인에 의 해 그 값이 변화되기 때문이다(Chase et al., 2002; Keigwin and Boyle, 2008; Lynch Stieglitz et al., 1995; Mackensen et al., 1993; McCorkle et al., 1995). 반 면, 본 연구에서 사용한 네오디뮴 동위원소 비는 수괴에 따른 고유한 값을 보유하 는 동시에, 생물 작용 등과 같은 2차적인 요인에 의한 영향에서 비교적 자유로워 북극 해수 순환을 추적하기에 적합하다.

네오디뮴 동위원소 비는 최근 십수년 간 고해양학 연구에 활발히 사용되어 왔 다(Goldstein and Hemming, 2003). 이 지시자는 ¹⁴⁷Sm의 알파 붕괴로 형성되는 ¹⁴³Nd와 안정 동위원소인 ¹⁴⁴Nd의 비로 나타내며, 암석에서의 비는 암석의 종류와 연대에 따라 변화한다. 일반적으로, 오래된 대륙 지각의 네오디뮴 동위원소 비는 젊 은 맨틀 기원 암석들에 비해 그 비가 낮다. 암석의 네오디뮴 동위원소 비는 풍화 과정을 거치며 특별한 분별작용 없이 해수로 전달되는데, 해수의 혼합시간에 비해 짧은 네오디뮴의 해수 체류 시간은 수괴에 따른 독자적인 네오디뮴 동위원소 비를 허락한다(Tachikawa et al., 1999). 결과적으로, 오래된 대륙 지각에 둘러싸인 대서 양 해수는 젊은 화산암질 암석의 영향을 받는 태평양에 비해 낮은 네오디뮴 비를 갖는다(Arsouze et al., 2007; Lacan et al., 2012)(그림 1).

네오디뮴 동위원소 비는 어미 핵종 ¹⁴⁷Sm의 긴 반감기로 인해 그 값의 변화가 크지 않아, 자연 시료의 네오디뮴 동위원소 비는 콘드라이트의 평균값인 0.512638에 대한 상대적인 차이를 입실론 단위로 아래와 같이 표기한다(Jacobsen and Wasserburg, 1980).

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

북극해의 경우 다양한 ϵ_{Nd} 값을 갖는 지괴에 의해 둘러싸여 있는데, 북아메리카 지 역의 경우 일반적으로 낮은 ϵ_{Nd} 값을 갖고 시베리아 지역의 경우 높은 ϵ_{Nd} 값을 가 져 그 구분이 용이한 편이다(Porcelli et al., 2009)(그림 2). 또한, 북극해로 유입되는 주요 해수인 북태평양($\epsilon_{Nd} \sim -5$)과 북대서양의 네오디뮴 동위원소 비($\epsilon_{Nd} \sim -13$)는 극히 대조적이어서(Porcelli et al., 2009), 해수면 상승에 따른 북태평양 해수 유입량 의 변화는 네오디뮴 동위원소 비에 의해 모니터링이 가능할 것으로 전망된다.

과거 해수기원 네오디뮴 동위원소 비는 철-망간 단괴, 유공충 등을 비롯한 다양 한 매질에 기록된다. 초창기 연구에 사용된 매질은 철-망간 단괴로서, 네오디뮴을 비롯한 희토류 원소가 풍부해 분석 기술이 떨어졌던 과거에도 분석이 용이하다는 장점이 있으나(O'Nions et al., 1978; Piepgras et al., 1979), 철-망간 단괴 형성에 긴 시간이 필요하다는 특성상 고해상도 연구에는 부적합하다는 단점이 있다. 최근 에 많이 사용되는 매질은 해저퇴적물 주위에 침전되며 형성되는 철-망간 산화물로, 이는 환원제를 포함한 화학물질을 사용한 순차적 추출법에 의해 분리가 가능하다 (Horikawa et al., 2010; Rutberg et al., 2000). 이 매질은 해저퇴적물의 퇴적률에 비 례하는 고해상도 자료를 제공하여 홀로세와 같이 비교적 짧은 시간 스케일을 타겟 으로 하는 연구에 매우 적합하며, 척치해와 같이 생물기원 매질의 보존이 적은 지 역에서 그 활용이 자유로운 장점을 갖는다. 이러한 장점을 통해, Rutberg et al. (2000)는 과거 남빙양 해수의 네오디뮴 동위원소 비를 복원하며, 추운 시기 북대서 양 심층수 형성 약화에 대한 가설을 검증하였다. 최근 북극해에서도 철-망간 산화 물의 네오디뮴 동위원소 비를 통해 과거 북극해 담수 유출 이벤트가 제안되었으며. Nature Geoscience나 EPSL과 같은 주요 저널에 소개된 바 있다(Halev et al., 2007; Haley and Polyak, 2013; Jang et al., 2013).



그림 1. (A) 지괴, (B) 표층수, 그리고 (C) 중층수-심층수의 ɛ_{Nd} 분포도 높은 ɛ_{Nd}값은 빨간색으로, 낮은 값은 보라색으로 표기되었다 ((A)와 (B), (C) 간의 스케일 다름 주 의). 해수의 ɛ_{Nd}값은 전반적으로 주변 지괴의 값과 높은 상관성을 가진다. (그림 출처: (A) Arsouze et al. (2007), (B) & (C) Lacan et al. (2012))



그림 2. 북극해에 유입되는 다양한 수괴들의 ϵ_{Nd} 값(타원)과 그 경로. 검은색 화살표는 북극해 중층수의 이동 경로를, 회 색 화살표는 북극해로 유입되는 표층 해수의 수괴를 나타낸 다. 서북극해의 보퍼트 자이어의 표층수의 흐름은 검은색 화살표의 반대 방향이다. 출처 : Porcelli et al. (2009)

순차적 추출법은 철-망간 산화물을 환원시키는데 퇴적물의 조성에 따라 구체적 인 시약의 쓰임에 차이를 둬야한다. 추출과정에서 의도치 않은 쇄설성 퇴적물의 영 향을 받을 수 있기 때문인데, 이러한 이유로 오늘날 철-망간 산화물 연구에는 해수 기원의 물고기 치아, 유공충, 산호 등 매질의 네오디뮴 동위원소 비를 분석하거나 희토류원소 패턴 혹은 스트론튬 동위원소 비 등을 동시에 분석하여 그 값의 신뢰성 을 확보한다(Horikawa et al., 2010; Kraft et al., 2013; Martin et al., 2010; Roberts et al., 2010). 본 연구지역인 척치해의 경우, 낮은 염도로 인해 분석에 충분한 유공 충의 확보가 쉽지 않아 스트론튬 동위원소 비와 희토류원소 패턴을 함께 분석하여 데이터 신뢰성을 확보하였으며, 이매패류 패각 시료 확보를 통해 추가적인 교차 검 증을 고려하고 있다.



제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 연구지역

2011년 아라온 북극 탐사 동안 척치해에서 시추한 코어(ARA02B 01A-GC)가 연 구에 사용되었다(그림 3). 사이트 ARA02B 01A는 척치해 대륙붕에 해당하는 수심 이 얕은 지역이다(약 111m). 북태평양으로부터 유입되는 해류의 초입에 위치하며, 북태평양 해류와 주변 강물의 영향으로 동북극해나 중앙 지역에 비해 염도가 낮다. 중력코어를 이용해 총 5.46m 길이의 퇴적물이 수복되었으며, 이매패류 패각을 이용 한 방사성탄소 연대측정 결과는 전반적인 홀로세 기간의 기록을 보관하고 있음을 지시한다.

위치적으로, ARA02B 01A는 북태평양 해류가 주요 수괴일 것으로 예상되며, 보 퍼트 자이어(BG, Beaufort Gyre)를 통해 북아메리카 기원의 수괴(예, 매켄지 강)에 의한 영향이 있을 것으로 보인다. 동시베리아 해류(ESC, East Siberia Current)의 영향은 오늘날 상대적으로 작지만, 과거 보퍼트 자이어의 규모 변화와 동시베리아 해류(더불어 transpolar drift도 함께)의 서진을 고려해볼 때, 동시베리아 해류를 기 원지로서 배제할 수는 없다(Darby and Bischof, 2004; Rella et al., 2012). 또한, 수 심 50m의 베링 해협을 통해 유입되는 북태평양 해류는 해수면 변동에 따라 그 영 향력이 크게 변동될 것으로 여겨진다. 50m 이상으로 해수면이 하강된다면, 북태평 양 해수의 유입은 제한될 것이며, 상대적으로 염분이 풍부한 북대서양 표층수가 척 치해 수괴를 주로 이룰 것으로 여겨진다. 따라서, 잠재적인 네오디뮴 기원지는 시간 에 따라 북태평양 해류($\epsilon_{Nd} ~ -5$), 북아메리카($\epsilon_{Nd} ~ -13$), 동시베리아($\epsilon_{Nd} ~ -6$), 그 리고 북대서양 표층수($\epsilon_{Nd} ~ -10$)을 꼽을 수 있다(그림 2).



그림 3. ARA02B 01A 샘플링 지역(붉은원). 짙은 파란색 화살표는 베링해협을 통해 유입되는 북태평양 해수(Bering Strait Inflow)를, 반투명 화살표는 각각 버포트 자이어와 Transpolar Drift와 같은 북극해 표층수의 순환을 가리킨다.

제 2 절 연구방법

(1) 해저 퇴적물 및 이매패류 패각 확보

중력코어를 통해 수복된 5.46m 길이의 해저퇴적물을 1cm 간격으로 sub-sampling한 후, 영하 80도에서 동결 건조하였다. 마노 절구를 이용하여 분쇄하 여 샘플을 균질화 시킨 후, 특정 연대 간격으로 동위원소 분석을 위한 해저퇴적물 샘플을 선택하였다. 분쇄단계 이전에 발견된 이매패류 패각은 hand-picking한 후, 3 차 증류수와 소니케이터, 그리고 과산화수소 용액을 이용하여 세척하였다. 최초로 이매패류 패각이 발견된 깊이는 91-92cm이며, 크기는 1밀리미터 이하이다 (표 1). 최대 깊이 509-510cm까지 이매패류 패각이 추가 발견되었고, 특정 시료의 경우 장 축이 최대 3cm인 이매패류도 확인되었다. 이매패류는 일차적으로 AMS ¹⁴C 연대측 정에 사용되었고, 추후 분석장비 기술 발달에 따라 네오디뮴 동위원소 비가 분석된 후 철-망간 산화물 네오디뮴 동위원소 값과의 교차 검증에 사용될 여지가 있다.

(2) 자생성분 철-망간 산화물 추출

선택된 해저퇴적물로부터 자생성분 철-망간 산화물이 순차적추출법을 통해 추출 되었다. 전반적인 실험과정은 Bayon et al. (2002)과 Jang et al. (2013)을 참고하였 다. 먼저, 분쇄된 해저퇴적물 1g에, pH를 5로 맞춘 1M 아세트산을 약 14ml 첨가한 후 200 rpm의 진동대에 두어 탄산염을 제거하였다. 대부분의 시료는 약 12시간의 과정으로 탄산염이 완전히 제거되었고, 일부 시료에 대해서는 위의 과정을 1회 반 복하였다. 이 후 초순수 증류수를 이용하여 퇴적물에 잔존하는 아세트산을 충분히 씻어내고, 0.02M hydroxylamine-hydrochloride in 25% acetic acid를 첨가한 후 진 동대에서 약 4시간 동안 반응시켜 철-망간 산화물을 추출하였다. 원심분리 후 확보 한 상청액은 일부 aliquoting하여 회수율 실험과 희토류원소 패턴 분석에 사용했다.

(3) 네오디뮴 원소 분리

철-망간 산화물로부터의 네오디뮴 원소 분리는 컬럼크로마토그래피법을 통해 이 루었다(Pin and Zalduegui, 1997). 먼저 양이온 교환수지(AG 50W-X8 resin)를 통해 철-망간 산화물의 스트론튬과 희토류 원소를 분리하였고, 이 후 분리된 희토류 원 소를 Ln resin에 통과시켜 네오디뮴 분리를 완료하였다(표 2).

깊이	장축 (mm)	깊이	장축 (mm)	깊이	장축 (mm)	깊이	장축 (mm)
91-92	<1	191-192	26	327-328	<1	467-468	<1
103-104	7	192	30	329-330	<1	468-469	10
107-108	6	192-193	9	331-332	<1	469-470	8
109-110	20	194-195	12	332-333	<1	470-471	<1
116-117	5	199-200	18	347-348	<1	471-472	9
118-119	26	203-204	<1	353-354	<1	472-473	<1
121-122	19	204-205	8	360-361	<1	473-474	<1
122-123	25	205-206	11	392-393	<1	477-478	<1
123-124	5	208-209	12	393-394	<1	482-483	9
125-126	7	209-210	19	394-395	<1	483-484	<1
151-152	<1	226-227	<1	403-404	<1	485-486	5
155-156	13	227-228	29	404-405	<1	488-489	<1
156-157	7	235	10	419-420	<1	490-491	<1
159-160	6	223-224	<1	444-445	<1	491-492	<1
160-161	<1	224-225	<1	445-446	<1	492-493	<1
161-162	<1	232-233	<1	445-446	<1	493-494	<1
169-170	<1	233-234	<1	446-447	<1	494-495	<1
170	<1	234-235	<1	447-448	<1	497-498	4
170-171	5	235-236	<1	451-452	<1	498-499	<1
173-174	7	237-238	<1	452-453	<1	499-500	4
174-175	27	239-240	<1	456-457	9	501-502	4
178-179	5	241-242	9	456-457	<1	504-505	<1
180-181	7	266	9	458-459	<1	505-506	<1
183-184	14	315-316	13	460-461	<1	506-507	3
190	21	322-323	9	461-462	<1	508-509	8
190-191	25	323-324	<1	465-466	7	509-510	7

표 1. ARA02B 01A-GC코어 이매패류 패각 정보

표	2.	네오디뮴	원소	분리를	위한	크로마토그래피	컬럼	과정
---	----	------	----	-----	----	---------	----	----

단계	산	부피 [mL]	
1. 희토류 원소 분리	컬럼		
: AG 50W-X8 1	00-200 mesh (4mL column volu	me)	
Condition	2.5 M HCl	8	
Load	2.5 M HCl	0.5	
Wash	2.5 M HCl	0.5	
Wash	2.5 M HCl	1	
Wash	2.5 M HCl	7	
Catch Rb	2.5 M HCl	4	
Wash	2.5 M HCl	6	
Catch Sr	2.5 M HCl	6	
Wash	2.5 M HCl	2	
Wash	6 M HCl	3	
Catch REE	6 M HCl	7	
Clean	6 M HCl	8	
Clean	(6 M HCl / H ₂ O) x 4회 반복	8 / 8	
2. 네오디뮴 원소 분리	비 컬럼 : Ln resin (2mL column v	olume)	
Load	0.25 M HCl	0.2	
Wash	0.25 M HCl	0.2	
Wash	0.25 M HCl	7	
Catch Nd	0.25 M HC1	5	
Wash	0.25 M HCl	2	
Wash	0.5 M HCl	3	
Catch Sm	0.5 M HCl	4	
Clean	(6 M HCl / 0.25 M HCl)	48 / 48	

(4) 희토류원소 패턴 분석 및 스트론튬과 네오디뮴 동위원소 비 분석

국지연구소의 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) ELAN 6100를 이용하여 회수율 테스트와 철-망간 산화물 의 희토류 원소 패턴 분석이 이루어졌다. 또한 극지연구소의 열이온화 질량분석기 (Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS) TRITON을 이용해 스트론튬과 네 오디뮴 동위원소 비를 측정하였다. 네오디뮴 동위원소 과정에서 ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd 비를 분석하여 질량 분별과정(mass fractionation)을 보정하였고, ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁶Nd 분석을 통해 Sm 간섭효과를 보정하였다.

제 3 절 연구결과 및 토의

(1) AMS ¹⁴C 결과 및 연대모델

ARA02B 01A-GC 코어의 연대 모델은 7개의 이매패류 패각 시료의 AMS ¹⁴C 분석을 토대로 Yamamoto 교수에 의해 기 정립된 바 있다(그림 4와 표 3). AMS ¹⁴C 연대는 U-Th 데이터와 나이테 등을 이용한 보정을 통해 calendar ages로 변환 되었다. 북극해의 reservoir age(△R)는 500년으로 설정하였다(Darby et al., 2013). ARA02B 01A-GC에서 확보한 총 545 cm 길이의 본 코어는 약 9.31 ka BP의 정보 를 기록하고 있으며, 퇴적속도는 58cm/kyr 이다.

(2) 크로마토그래피 컬럼 회수율 테스트

컬럼 크로마토그래피 분리 동안 발생 가능한 네오디뮴 손실을 확인하기 위해, 특 정 시료를 대상으로 컬럼 회수율을 테스트하였다. 선택된 퇴적 시료 1 g에서 추출 된 철-망간 산화물의 네오디뮴은 1 ~ 1.8 μg인 반면, 모든 분리과정을 거친 후에는 0.15 ~ 1.8 μg이었다 (표 4). 분리 과정에서 네오디뮴 손실이 확인되었으나, 표준시 료인 BHVO-1 분석 값이 문헌에서 제시된 값과 일치한다는 것을 고려해볼 때, 분 리과정에서의 손실이 네오디뮴 동위원소 비에 특별한 영향을 끼치지 않는 것으로 확인된다.



그림 4. ARA02B 01A-GC 코어 연대모델. 가로축은 코어깊이, 세로축 은 연대를 나타낸다.



			$\Delta R = 0$		$\Delta R =$	500
	Convention		Calendar		Calendar	
Depth	al age	±	age	±	age	±
[cm]	[yrs]	[yrs]	[yrs BP]	[yrs]	[yrs BP]	[yrs]
107.5	3740	30	3709	51	3057	58
159.5	4370	30	4497	54	3842	52
204.5	4860	30	5187	70	4482	50
241.5	5180	30	5544	39	4893	46
347.5	6110	30	6539	51	5991	56
456.5	7690	30	8149	50	7644	36
509.5	8670	30	9350	47	8642	56

표 3. 이매패각류의 AMS ¹⁴C 연대 및 보정된 calendar age.



Depth	leachate	after AG50W-8X	AG50W-8X recovery	after Ln	Ln resin recovery	total recovery
[cm]	Nd [ng]	Nd [ng]	[%]	Nd [ng]	[%]	[%]
21-22	993.8	928.8	93.5	_	_	-
81-82	1089.4	987.3	90.6	890.8	90.2	81.8
140-141	1021.5	1042.7	102.1	1211.5	116.2	118.6
260-261	1006.8	1101.9	109.4	1884.2	171.0	187.1
320-321	1161.4	1133.8	97.6	300.9	26.5	25.9
441-442	1017.7	885.5	87.0	157.4	17.8	15.5
521-522	1821.4	1658.6	91.1	1314.6	79.3	72.2

표 4. 크로마토그래피 컬럼 과정의 회수율



ARA02B 01A-GC 코어의 ɛ_{Nd} 값의 평균치는 -4.8 ± 0.9 (n=29, 10)로, 오늘날 베링해협에서 채수된 해수의 ε_{Nd} 값(-5 from Dahlqvist et al., 2007)과 유사하다(표5 와 그림 5). 전체적으로 전기 홀로세에서 후기 홀로세로 갈수록 ENd 값이 증가하는 경향을 보이는데, 이는 해수면 상승에 따른 북태평양 해수 유입의 강화로 해석된다. 전반적인 상승 추세에서 발견되는 몇 차례의 ENd 피크들은, 전 지구적 해수면 상승 의 불연속성 혹은 북극해 내에 episodic한 담수 유입 등으로 해석이 가능하다. 전자 의 가설은 ENd 상승이 급격한 해수면 상승으로 북태평양 해수가 급격히 유입되며 나타난 결과임을 가리키는데, ENd 값이 이후 다시 감소된다는 점에서 해수면 하강이 동반되어야 설명이 가능하다. 홀로세 기간 동안 관찰되었던 몇 차례의 meltwater 이벤트는 급격한 해수면 상승에 대한 메커니즘을 제공하지만(Fairbanks, 1989), 해 수면 하강에 대한 증거는 빈약한 편이다. 담수 유출 이벤트를 가리키는 후자의 가 설은, radiogenic한 담수 유출을 근거로 두는데, 피크들의 ENd 값을 기준으로 보았을 때 기원지의 ENd 값은 -4이상이어야 설명이 가능하다. 따라서, 앞서 언급한 후보지 인, 북대서양과 북태평양 해류, 그리고 북아메리카와 동시베리아 기원의 담수는 기 원지에서 배제된다. 서시베리아의 Putorana basalt가 가능한 후보가 될 수 있으나, 홀로세 기간 동안 서시베리아에서의 다량의 담수 유출 이벤트는 발견된 바 없다 (Svendsen et al., 2004). 더불어, 서시베리아 기원의 담수가 척치해에 위치한 본 사 이트에 도달하기 위해서는, 표층수 순환의 변화가 선행되어야 한다는 점에서 이의 가능성은 더욱 적다.

또 다른 가능성은, 철-망간 산화물을 추출하는 과정에서 쇄설성 퇴적물이 용해되 었을 경우이다. 최근 발표된 논문들에서는 철-망간 산화물 추출 과정에서 volcanic 물질들이 선별적으로 용해되며, ϵ_{Nd} 값이 radiogenic하게 치우칠 수 있음을 제안한 바 있다(Blaser et al., 2016; Roberts et al., 2010; Wilson et al., 2012). 철-망간 산 화물의 오염에 대한 가능성을 확인하고자 본 연구진은 분석된 네오디뮴 동위원소 비를 스트론튬 동위원소 비와 비교하였다(그림 5). 이 테스트는 쇄설성 물질이 상대 적으로 높은 스트론튬 동위원소 비를 가진다는 점을 활용하는데, ϵ_{Nd} 피크가 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 피크와 함께 동반하며 나타난다는 점을 볼 때(그림 5), 특정 시료의 ϵ_{Nd} 값 이 추출과정에서 쇄설성 화산물질의 용해로 편향되었음을 짐작할 수 있다. 이러한 추론을 토대로, 편향된 ϵ_{Nd} 값들은 추출과정에서 나타난 오염의 결과로 판단하여 해 석에서 배제하였다(그림 6).



그림 5. ARA02B 01A-GC 코어의 연대별 ϵ_{Nd} 값과 ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ 비. ϵ_{Nd} 과 ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ 피 크들이 함께 나타남을 확인할 수 있다(붉은색 바). 회색선은 오늘날 해수의 ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ 을 가리킨다.



그림 6. 오염된 데이터를 제외한 ARA02B 01A-GC 코어의 연대별 _{ɛNd} 값과 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비. 전반적인 _{ɛNd} 값의 상승이 관찰된다. 회색선은 오늘날 해수의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 을 가리킨다.

표	5.	철-망간	산화물	추출액의	연대별	Nd,	Sr	동위원소	비]
---	----	------	-----	------	-----	-----	----	------	----

Depth [cm]	Calendar age [ka BP], ΔR=500	ε _{Nd}	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
1-2	0.03	-3.44 ± 0.07	0.71060
21-22	0.60	-4.03 ± 0.08	-
41-42	1.17	-3.95 ± 0.09	0.70966
61-62	1.73	-4.23 ± 0.07	0.70965
81-82	2.30	-4.16 ± 0.07	-
100-101	2.84	-3.53 ± 0.05	0.71004
121-122	3.26	-4.34 ± 0.08	0.70990
140-141	3.55	-4.47 ± 0.07	-
160-161	3.85	-4.55 ± 0.06	0.70960
181-182	4.15	-4.85 ± 0.05	0.70976
200-201	4.42	-3.08 ± 0.12	0.71039
221-222	4.65	-4.73 ± 0.08	0.70982
241-242	4.89	-5.25 ± 0.05	0.70981
260-261	5.08	-4.84 ± 0.05	-
281-282	5.30	-4.91 ± 0.08	0.70985
300-301	5.50	-4.06 ± 0.05	0.70963
320-321	5.71	-4.92 ± 0.05	-
340-341	5.91	-5.07 ± 0.08	0.70961
361-362	6.20	-4.78 ± 0.05	0.70989
380-381	6.48	-5.29 ± 0.10	-
400-401	6.79	-3.96 ± 0.08	0.71075
421-422	7.11	-5.72 ± 0.08	0.70991
441-442	7.41	-5.67 ± 0.07	-
461-462	7.73	-5.79 ± 0.08	0.70951
481-482	8.11	-6.20 ± 0.07	0.70949
500-501	8.46	-5.14 ± 0.08	0.71116
521-522	8.86	-7.23 ± 0.06	-
541-542	9.23	-6.59 ± 0.05	0.70929
545-546	9.31	-5.47 ± 0.06	0.71001

선별된 ε_{Nd} 값과 동반하는 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 피크의 그것에 비해 낮은 값을 보이지 만, 해수의 비(~0.709)에 비해서는 여전히 높은 특징을 가지고 있다(그림 6). 해수에 비해 높은 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 값은 입자친화적인 네오디뮴의 특징을 고려해보았을 때, 반드시 오염을 지시하지는 않는다(Gutjahr et al., 2007). 다만, 오염가능성을 배제할 수는 없기에, 본 연구에서는 독자적인 테스트를 추가적으로 실행하였다. 철-망간 산화물 의 희토류 원소 패턴이 그것인데, Martin et al. (2010)은 희토류 원소 패턴을 통해 해수 기원의 철-망간 산화물을 구분한 바 있다. 선별된 시료들에서 분석한 PAAS normalized 희토류 원소 패턴은, 모두 Sm, Eu, Gd, Tb의 농도가 LREE와 HREE에 비해 높았으며, Lu을 비롯한 HREE는 La을 포함하는 LREE와 큰 차이를 보이지 않 았다(그림 7). 이러한 결과는 기존 해수 기원 철-망간 산화물에서 분석된 MREE bulge 패턴과 일치하며, 본 연구진이 선별한 철-망간 산화물 ε_{Nd} 값이 과거 해수의 값을 가르킴을 지지한다.





그림 7. 선별 시료에서 분석된 희토류 원소 패턴. 모든 데이터에서 MREE bulge 패턴 이 관찰되며, 이는 기존 해수 기원 철-망간 산화물의 결과와 일치한다. 희토류 원소 농 도값은 PAAS(Post Archean Australian Shale)에 대해 표준화되어 표기되었다.

제 4 절 결론

척치해 수심 약 111m 해저에서 획득한 중력코어 ARA02B 01A-GC에서 홀로세 기간 동안의 해수 기원 네오디뮴 동위원소 비가 복원되었다. 해저퇴적물의 철-망간 산화물을 순차적 추출법으로 획득한 후 과거 해수 성분의 매질로 활용하였는데, 데 이터의 신뢰성을 위해 스트론튬 동위원소 비와 희토류 원소 패턴이 동시에 분석되 었다. 이례적으로 높은 스트론튬 동위원소 비를 가지는 시료를 선별적으로 배제하 였고, 남아있는 시료에 대해 희토류 원소 패턴을 분석한 결과, 모두 MREE bulge 패턴을 보이며 해수 기원 철-망간 산화물을 복원하였음을 나타냈다.

선별된 시료에 대한 평균 ϵ_{Nd} 값은 -5.0 ± 0.9 를 보였고, 오늘날에 가까워질수록 ϵ_{Nd} 값이 전반적으로 상승하는 추세를 보였다. 이는 해수면 상승에 따른 베링해협을 통한 북태평양 해수 유입의 증가에 의한 결과로 여겨진다. 증가 추세는 초기 홀로 세(ca. 8.84 ka BP ; - 7.23 ϵ_{Nd})부터 중기(ca. 6.18 ka BP ; - 4.78 ϵ_{Nd})에서 특히 두드러지는데, 이는 여타의 연구에서 제시된 중기 홀로세(ca. 3.5 - 5.5 ka)의 북태 평양 영향력 강화와 다소 상충된다(Ortiz et al., 2009; 2012, Yamamoto et al., 2016). 북극해 연대모델의 불확실성과 지시자에 따른 시간 지연에 따른 결과로 짐작 된다.

해수면 상승에 따른 북태평양 해수 유입의 증가는, 척치해에 전반적인 염분 감소 를 일으켰을 것이다. 상대적인 염분의 감소는, 척치해 지역의 생태학적 변화를 유발 시킴은 물론 해빙 형성에도 영향을 끼쳤을 것으로 여겨진다 (Ekwurzel et al., 2001; McClelland et al., 2012; Schlosser et al., 1994). Mass balance 적인 접근을 통해 시간에 따른 북태평양 표층수 그리고 그 밖의 담수 유입을 수치화할 수 있다면, 이 후의 모델링을 통해 척치해의 염분 변화에 따른 북대서양 심층수, 그리고 전지구적 기후시스템에 어떠한 영향에 대한 실마리를 제공할 수 있을 것이다.

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

오 본 과제의 3차년도에는 1) 기존 발표 자료 통합, 2) 추가 분석, 3) 북극해 해수 순환 복원이라는 세부 목표를 설정하였다. 목표 달성을 위하여, 퇴적물코어의 철-망 간 산화물 네오디뮴 및 스트론튬 동위원소 비 등을 포함한 기존 자료를 통합한 후, 데이터를 선별하였으며, 추가적인 희토류 원소 패턴 분석을 통해 선별 자료에 대한 데이터 신뢰성을 확보하였다. 또한, 북태평양 해수 유입량 변화를 반영하는 북극해 해수 순환 변화를 복원할 수 있었다.

 ○ 척치해 퇴적물을 대상으로 철-망간 산화물을 성공적으로 추출하고 네오디뮴 동 위원소를 분석하여 북극해 해수 순환을 복원할 수 있었다. 동위원소 분석을 활용한 고해양 연구가 국내에서 상당히 제한된다는 점을 고려해볼 때, 이러한 연구결과는 매우 고무적이다.

 해수면 상승에 따른 북극해로의 북태평양 해수 유입량의 증가가, 네오디뮴 동위 원소를 통해 최초로 모니터링 되었다. 네오디뮴 동위원소 비를 통해 제시된 북태평 양 유입량 증가는 홀로세 전기에서 홀로세 중기에 집중되었다. 연대 모델의 불일치 에 따른 결과로 보이며, 경우에 따라 네오디뮴 동위원소 증가 시기를 연대 모델 형 성과정에서의 pin-point로 활용할 수도 있을 것으로 여겨진다.

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

추후의 mass balance 결과를 통해, 북태평양 표층수를 비롯한 여타 수괴의 contribution이 수치화될 수 있으며, 이러한 결과는 향후 북극해 염분 변화에 따른 북극해 생태변화, 해빙량 변화, 그리고 나아가 북태평양-북극해-북대서양의 해류 순 환 기작을 잉 심층수 형성 변화에 대한 이해의 단초를 제공할 수 있다. 국내 모델 링 연구 팀과의 연계를 통해, 보다 확장된 연구를 계획하고 있다.

○ 본 연구팀이 확보한 철-망간 산화물 네오디뮴 동위원소 분석 기술은 다양한 지역에서의 해수 순환 연구에 적용이 가능하다. 오늘날 북극 환경의 큰 이슈 중 하나 인 최근 빙하기 동안의 동시베리아 ice sheet 존재 여부의 경우, ice sheet collapse 에 따른 동시베리아 기원 네오디뮴 공급이 충분히 모니터링 될 수 있기 때문에, 본 기술을 적용할 수 있을 것으로 여겨진다. 현재, 극지연구소에서 보유하고있는 북극 해 해저퇴적물 코어의 위치를 고려하여, 적합한 사이트를 선정하여 공동연구를 진행할 수 있다면, 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이라 생각된다.



제 6 장 참고문헌

- Aagaard, K., Carmack, E.C., 1989. The role of sea ice and other fresh water in the Arctic circulation. J. Geophys. Res. 94, 14485–14498.
- Arsouze, T., Dutay, J.-C., Lacan, F., Jeandel, C., 2007. Modeling the neodymium isotopic composition with a global ocean circulation model. Chem. Geol. 239, 165–177.
- Bayon, G., German, C.R., Boella, R.M., Milton, J.A., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. Chem. Geol. 187, 179–199.
- Blaser, P., Lippold, J., Gutjahr, M., Frank, N., Link, J.M., Frank, M., 2016. Extracting foraminiferal seawater Nd isotope signatures from bulk deep sea sediment by chemical leaching. Chem. Geol. 439, 189–204.
- Charles, C.D., Fairbanks, R.G., 1992. Evidence from Southern Ocean sediments for the effect of North Atlantic deep-water flux on climate.
- Chase, Z., Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Kubik, P.W., 2002. The influence of particle composition and particle flux on scavenging of Th, Pa and Be in the ocean. Earth Planet. Sci. Lett. 204, 215–229.
- Dahlqvist, R., Andersson, P., Porcelli, D., 2007. Nd isotopes in Bering Strait and Chukchi Sea water. Geochim. Cosmochim. Acta 71, A196.
- Darby, D.A., Bischof, J.F., 2004. A Holocene record of changing Arctic Ocean ice drift analogous to the effects of the Arctic Oscillation. Paleoceanography 19, 1–9.
- Darby, D.A., Ortiz, J.D., Grosch, C.E., Lund, S.P., 2012. 1,500-year cycle in the Arctic Oscillation identified in Holocene Arctic sea-ice drift. Nat. Geosci. 5, 897–900.
- Ekwurzel, B., Schlosser, P., Mortlock, R.A., Fairbanks, R.G., Swift, J.H., 2001. River runoff, sea ice meltwater, and Pacific water distribution and mean residence times in the Arctic Ocean. J. Geophys. Res. Oceans 106, 9075–9092.
- Fairbanks, R.G., 1989. A 17, 000-year glacio-eustatic sea level record: influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation. Nature 342, 637-642.
- Goldstein, S.L., Hemming, S.R., 2003. 6.17 Long-lived isotopic tracers in

oceanography, paleoceanography, and ice-sheet dynamics A2 - Holland, Heinrich D, in: Turekian, K.K. (Ed.), Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford, pp. 453-489.

- Gutjahr, M., Frank, M., Stirling, C.H., Klemm, V., van de Flierdt, T., Halliday, A.N., 2007. Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe-Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments. Chem. Geol. 242, 351–370.
- Haley, B.A., Frank, M., Spielhagen, R.F., Eisenhauer, A., 2007. Influence of brine formation on Arctic Ocean circulation over the past 15 million years. Nat. Geosci. 1, 68–72.
- Haley, B.A., Polyak, L., 2013. Pre modern Arctic Ocean circulation from surface sediment neodymium isotopes. Geophys. Res. Lett. 40, 893–897.
- Henderson, G.M., 2002. New oceanic proxies for paleoclimate. Earth Planet. Sci. Lett. 203, 1–13.
- Horikawa, K., Asahara, Y., Yamamoto, K., Okazaki, Y., 2010. Intermediate water formation in the Bering Sea during glacial periods: Evidence from neodymium isotope ratios. Geology 38, 435–438.
- Hu, A., Meehl, G.A., Han, W., Timmermann, A., Otto-Bliesner, B., Liu, Z., Washington, W.M., Large, W., Abe-Ouchi, A., Kimoto, M., 2012. Role of the Bering Strait on the hysteresis of the ocean conveyor belt circulation and glacial climate stability. Proc. Natl. Acad. Sci. 109, 6417-6422.
- Jacobsen, S.B., Wasserburg, G.J., 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. Earth Planet. Sci. Lett. 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 Planet. Sci. Lett. 369 - 370, 148–157.
- Keigwin, L.D., Boyle, E.A., 2008. Did North Atlantic overturning halt 17,000 years ago? Paleoceanography 23. PA1101, doi:10.1029/2007PA001500
- Kraft, S., Frank, M., Hathorne, E.C., Weldeab, S., 2013. Assessment of seawater Nd isotope signatures extracted from foraminiferal shells and authigenic phases of Gulf of Guinea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 121, 414–435.

- Lacan, F., Tachikawa, K., Jeandel, C., 2012. Neodymium isotopic composition of the oceans: A compilation of seawater data. Chem. Geol. 300, 177–184.
- Leverington, D.W., Mann, J.D., Teller, J.T., 2000. Changes in the bathymetry and volume of glacial lake Agassiz between 11,000 and 9,300 ¹⁴C yr B.P. Quat. Res. 54, 174–181.
- Lynch Stieglitz, J., Stocker, T.F., Broecker, W.S., Fairbanks, R.G., 1995. The influence of air sea exchange on the isotopic composition of oceanic carbon: Observations and modeling. Global Biogeochem. Cy. 9, 653–665.
- Mackensen, A., Hubberten, H.W., Bickert, T., Fischer, G., Fütterer, D., 1993. The δ^{13} C in benthic foraminiferal tests of Fontbotia wuellerstorfi (Schwager) relative to the δ^{13} C of dissolved inorganic carbon in southern ocean deep water: implications for glacial ocean circulation models. Paleoceanography 8, 587–610.
- Martin, E.E., Blair, S.W., Kamenov, G.D., Scher, H.D., Bourbon, E., Basak, C., Newkirk, D.N., 2010. Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales. Chem. Geol. 269, 414–431.
- McClelland, J.W., Holmes, R., Dunton, K., Macdonald, R., 2012. The Arctic ocean estuary. Estuaries and Coasts 35, 353–368.
- McCorkle, D.C., Martin, P.A., Lea, D.W., Klinkhammer, G.P., 1995. Evidence of a dissolution effect on benthic foraminiferal shell chemistry: δ¹³C, Cd/Ca, Ba/Ca, and Sr/Ca results from the Ontong Java Plateau. Paleoceanography 10, 699–714.
- McManus, J., Francois, R., Gherardi, J.-M., Keigwin, L., Brown-Leger, S., 2004. Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes. Nature 428, 834–837.
- Morison, J., Kwok, R., Peralta-Ferriz, C., Alkire, M., Rigor, I., Andersen, R., Steele, M., 2012. Changing Arctic Ocean freshwater pathways. Nature 481, 66–70.
- O'Nions, R., Carter, S., Cohen, R., Evensen, N., Hamilton, P., 1978. Pb, Nd and Sr isotopes in oceanic ferromanganese deposits and ocean floor basalts. Nature 273, 435–438.
- Oppo, D.W., Fairbanks, R.G., 1987. Variability in the deep and intermediate water

circulation of the Atlantic Ocean during the past 25,000 years: Northern Hemisphere modulation of the Southern Ocean. Earth Planet. Sci. Lett. 86, 1–15.

- Ortiz, J.D., Nof, D., Polyak, L., St-Onge, G., Lisé-Pronovost, A., Naidu, S., Darby, D., Brachfeld, S., 2012. The Late Quaternary flow through the Bering Strait has been forced by the Southern Ocean winds. J. Phys. Oceanogr. 42, 2014–2029.
- Ortiz, J.D., Polyak, L., Grebmeier, J.M., Darby, D., Eberl, D.D., Naidu, S., Nof, D., 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.
- Peterson, B.J., Holmes, R.M., McClelland, J.W., Vörösmarty, C.J., Lammers, R.B., Shiklomanov, A.I., Shiklomanov, I.A., Rahmstorf, S., 2002. Increasing river discharge to the Arctic Ocean. Science 298, 2171–2173.
- Piepgras, D.J., Wasserburg, G., Dasch, E., 1979. The isotopic composition of Nd in different ocean masses. Earth Planet. Sci. Lett. 45, 223–236.
- Pin, C., Zalduegui, J.S., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. Anal. Chim. Acta 339, 79–89.
- Porcelli, D., Andersson, P.S., Baskaran, M., Frank, M., Björk, G., Semiletov, I., 2009. The distribution of neodymium isotopes in Arctic Ocean basins. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 2645–2659.
- Proshutinsky, A., Bourke, R., McLaughlin, F., 2002. The role of the Beaufort Gyre in Arctic climate variability: Seasonal to decadal climate scales. Geophys. Res. Lett. 29.
- Rella, S.F., Tada, R., Nagashima, K., Ikehara, M., Itaki, T., Ohkushi, K.i., Sakamoto, T., Harada, N., Uchida, M., 2012. Abrupt changes of intermediate water properties on the northeastern slope of the Bering Sea during the last glacial and deglacial period. Paleoceanography 27, PA3203, doi:3210.1029/2011PA002205.
- Roberts, N.L., Piotrowski, A.M., McManus, J.F., Keigwin, L.D., 2010a. Synchronous deglacial overturning and water mass source changes. Science 327, 75–78.

- Roberts, N.L., Piotrowski, A.M., McManus, J.F., Keigwin, L.D., 2010b. Synchronous deglacial overturning and water mass source changes. Science 327, 75–78.
- Rutberg, R.L., Hemming, S.R., Goldstein, S.L., 2000. Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios. Nature 405, 935–938.
- Schlosser, P., Bauch, D., Fairbanks, R., Bönisch, G., 1994. Arctic river-runoff: mean residence time on the shelves and in the halocline. Deep-Sea Res. I 41, 1053-1068.
- Schlosser, P., Bönisch, G., Rhein, M., Bayer, R., 1991. Reduction of deepwater formation in the Greenland Sea during the 1980s: Evidence from tracer data. Science 251, 1054–1056.
- Serreze, M.C., Barrett, A.P., Slater, A.G., Woodgate, R.A., Aagaard, K., Lammers, R.B., Steele, M., Moritz, R., Meredith, M., Lee, C.M., 2006. The large-scale freshwater cycle of the Arctic. J. Geophys. Res. 111, C11010, doi:11010.11029/12005JC003424.
- Shaffer, G., Bendtsen, J., 1994. Role of the Bering Strait in controlling North Atlantic ocean circulation and climate. Nature 367, 354.
- Svendsen, J.I., Alexanderson, H., Astakhov, V.I., Demidov, I., Dowdeswell, J.A., Funder, S., Gataullin, V., Henriksen, M., Hjort, C., Houmark-Nielsen, M., Hubberten, H.W., Ingólfsson, Ó., Jakobsson, M., Kjær, K.H., Larsen, E., Lokrantz, H., Lunkka, J.P., Lyså, A., Mangerud, J., Matiouchkov, A., Murray, A., Möller, P., Niessen, F., Nikolskaya, O., Polyak, L., Saarnisto, M., Siegert, C., Siegert, M.J., Spielhagen, R.F., Stein, R., 2004. Late Quaternary ice sheet history of northern Eurasia. Quat. Sci. Rev. 23, 1229–1271.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Roy-Barman, M., 1999. A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. Earth Planet. Sci. Lett. 170, 433-446.
- Tarasov, L., Peltier, W., 2005. Arctic freshwater forcing of the Younger Dryas cold reversal. Nature 435, 662–665.
- Wilson, D.J., Piotrowski, A.M., Galy, A., McCave, I.N., 2012. A boundary exchange influence on deglacial neodymium isotope records from the deep western Indian Ocean. Earth Planet. Sci. Lett. 341 - 344, 35–47.

Yamamoto, M., Nam, S.I., Polyak, L., Kobayashi, D., Suzuki, K., Irino, T., Shimada, K., 2016, Holocene dynamics in the Bering Strait inflow to the Arctic and the Beaufort Gyre circulation based on sedimentary records from the Chukchi Sea, Clim. Past Discuss., doi:10.5194/cp-2016-105.





