### Article

## 플라이스토세 전기(2.4-1.25 Ma) 동안 베링해 중부 대륙사면 지역의 규조 골격내 유기물 질소동위원소 값에 의한 질산염 이용률의 변화 복원

김성한<sup>1,2</sup> · 김부근<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 자연과학대학 해양학과 (46241) 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2 <sup>2</sup>한국해양과학기술원 부설 극지연구소 (21990) 인천광역시 연수구 송도 미래로 26

### Reconstruction of Nitrate Utilization Rate Change Based on Diatom-bound Nitrogen Isotope Values in the Central Slope Area of the Bering Sea during the Early Pleistocene (2.4–1.25 Ma)

Sunghan Kim<sup>1,2</sup> and Boo-Keun Khim<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Oceanography, College of Natural Sciences, Pusan National University Busan 46241, Korea <sup>2</sup>Korea Polar Research Institute, KIOST Incheon 21990, Korea

Abstract : Because the high latitude region in the North Pacific is characterized by high primary production in the surface water enriched with nutrients, it is important to understand the variation of surface water productivity and associated nutrient variability in terms of global carbon cycle. Surface water productivity change or its related nutrient utilization rate during the Northern Hemisphere Glaciation (NHG; ca. 2.73 Ma) has been reported, but little is known about such circumstances under gradual climate cooling since the NHG. Bulk nitrogen isotope (815Nbulk) of sedimentary organic matter has been used for the reconstruction of nutrient utilization rate in the surface water. However, sedimentary organic matter experiences diagenesis incessantly during sinking through the water column and after burial within the sediments. Thus, in this study we examine the degree of nitrate utilization rate during the early Pleistocene (2.4-1.25 Ma) since the NHG, using the diatom-bound nitrogen isotope ( $\delta^{15}N_{db}$ ), which is known to be little influenced by diagenesis, from Site U1343 in the Bering slope area.  $\delta^{15}N_{db}$  values range from ~0.5 to 5.5‰, which is lower than  $\delta^{15}N_{bulk}$  values, but they vary with larger amplitude. Variation patterns between  $\delta^{15}N_{db}$  values and biogenic opal concentration are generally consistent, which indicates that the nitrate utilization rate is closely related to opal productivity change in the surface water. A positive correlation between opal productivity and nitrate utilization rate was observed, which is different from the other high latitude regions in the North Pacific. The main reason for this contrasting relationship is that the primary production in the surface water at Site U1343 is influenced mostly by the degree of sea ice formation. Still, although concerns about diagenetic alteration have been avoided by using  $\delta^{15}N_{db}$ , the effects of the preservation state of biogenic opal and the speciesdependent isotopic fractionation on  $\delta^{15}N_{db}$  should be assessed in the future studies.

Key words : diatom-bound nitrogen isotope, nitrate utilization, northern hemisphere glaciation, Bering Sea, North Pacific

\*Corresponding author. E-mail: bkkhim@pusan.ac.kr

### 1.서 론

북태평양 고위도 해역의 표층수는 영양염의 농도가 높 고 주로 규조류에 의해 일차생산성이 높게 유지된다 (Garcia et al. 2010; Honjo et al. 2008). 북태평양 고위도 해역에서 오팔 생산성은 플라이오세 후기에 북반구에 빙 하가 형성되기 시작한 북반구 빙하기(Northern Hemisphere Glaciation; ~2.73 Ma) 동안 급격하게 감소하였지만, 이 기간 동안 표층수의 성층화가 강화되어 오히려 규조류의 질산염 이용률은 증가되었다(Haug et al. 1999, 2005; Sigman et al. 2004). 이는 전지구적인 기후변화, 표층수의 일차생산성과 영양염 이용률이 서로 밀접하게 연관되어 있다는 것을 보여주는 좋은 예이다. 북반구에 빙하가 형성 되기 시작하면서 급격한 기후변화가 일어나고 오늘날로의 점진적인 한랭화가 진행되는 동안(Fig. 1) 표층수의 일차 생산성뿐 아니라 이와 관련된 영양염 이용률의 변화에 관 한 연구는 아직 충분히 수행되지 않았다.

표층수의 질산염(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 중 <sup>14</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 <sup>15</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 비해 우 선적으로 규조류에 의해서 광합성 작용에 이용되어 형성 된 유기물에 동화된다(Altabet 1996). 결과적으로 규조류 가 유광층에서 성장하면서 해수의 질산염을 소비하면, 표 층수의 질산염 질소동위원소 값은 증가하고 이에 따라 규 조류에 의해 형성된 유기물의 질소동위원소 값( $\delta^{15}$ N<sub>bulk</sub>) 도 함께 증가한다(Robinson and Sigman 2008). 그러므로 해저 퇴적물에 보존된 유기물의 질소동위원소 값은 표층 수에서 질산염의 소모 정도의 변화를 반영하며(Altabet and Francois 1994, 2001; Francois et al. 1992; Galbraith et al. 2008), 식물플랑크톤 군집에 의한 질산염 이용률을 복원하는데 이용된다(Brunelle et al. 2007, 2010; Kienast et al. 2002).

표층수에서 형성된 유기물은 수층에서 침강하고 해저에 퇴적되는 동안 박테리아에 의해 분해되기 때문에, 유기물 의 질소동위원소 값은 속성작용의 영향을 받는다고 보고 되었다(Altabet and Francois 1994; Nakatsuka et al. 1997; Robinson et al. 2012; Sigman et al. 1999). 그러나 퇴적률 이 매우 높은 지역에서는 침강하는 유기물의 질소동위원 소 값에 대한 속성작용의 영향이 거의 없는 것으로 보고 되었다(Altabet et al. 1999; Ganeshram et al. 2000; Kienast et al. 2002). 이러한 이유로 최근에는 속성작용의 영향을 거의 받지 않는 규조 골격내 유기물의 질소동위원 소(δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub>)가 질산염 이용률의 복원에 이용되었다(Robinson et al. 2004, 2005; Sigman et al. 1999). 규조 골격내의 질 소동위원소 값도 표층수에서 질산염의 질소동위원소 값에 영향을 받으며 형성되기 때문에 규조 골격내의 질소동위 원소 값은 표층수에서 형성되어 침강한 유기물의 질소동 위원소 값을 반영한다(Brunelle et al. 2007, 2010). 그 결

과, 규조 골격내의 질소동위원소 값은 규조류의 질산염 이 용률 지시자로서 사용되어 왔다(예, Brunelle et al. 2007, 2010; Crosta and Shemesh 2002; Sigman et al. 1999, 2001; Studer et al. 2012, 2015). 북태평양 고위도 해역에 서 표층수의 일차생산성과 질산염 이용률의 관계 및 변화 에 대한 연구들은 지난 180 kyr 동안(예, Brunelle et al. 2007, 2010; Kim et al. 2011; Riethdorf et al. 2016; Schlung et al. 2013)과 플라이오세 후기-플라이스토세 전 기 동안(예, Haug et al. 1999: Kim et al. 2016: Studer et al. 2012)에 제한되어 있다. 북서태평양 고위도 지역의 오 팔 생산성은 북반구 빙하 형성 이후 뚜렷한 변화를 보이 지 않았다(Haug et al. 1999). 그러나 베링해의 오팔 생산 성은 1.9 Ma와 플라이스토세 중기 변화(Mid-Pleistocene Transition: 0.7-1.25 Ma, Clark et al. 2006) 동안 감소하 는 것이 보고되었다(März et al. 2013; Kim et al. 2014). Kim et al. (2016)은 2.4-1.25 Ma 동안 δ<sup>15</sup>N<sub>bulk</sub> 값에 기반 한 질산염 이용률의 변화를 오팔 생산성과 비교하여 1.9 Ma 이후 표층의 성층화가 상대적으로 강화되었다고 보고하였다. 하지만,  $\delta^{15}N_{bulk}$  값은 속성작용의 영향을 받 을 수 있기 때문에 연구결과의 확인을 위해서는  $\delta^{15}N_{db}$ 값 과의 비교가 필요하다.

배령해는 북태평양 고위도 지역에서 표층수의 일차생산 성이 가장 높게 나타나는 해역에 속하고(Honjo et al. 2008), 겨울철 동안 해빙의 영향을 받는다(Niebauer 1998). 이 연구에서는 국제공동해저시추프로그램(Integrated Ocean Drilling Program, IODP)에서 수행된 시추탐사 (Expedition 323) 동안 베링해 대륙사면에서 시추된 Site U1343 퇴적물에서 산출되는 규조류 골격의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값과 동일한 퇴적물에서 보고된 오팔 함량과 δ<sup>15</sup>N<sub>bulk</sub> 값을 이 용하여 북반구에 대륙빙하가 형성된 이후 플라이스토세 전기(2.4-1.25 Ma) 동안 오팔생산성의 변화에 따른 질산 염의 이용률 변화를 살펴보았다. 또한 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값에 기반한 질산염 이용률과 기존 연구의 δ<sup>15</sup>N<sub>bulk</sub> 값에 기반한 질산 염 이용률을 비교하고 플라이스토세 전기(2.4-1.25 Ma) 동안 표층해수의 해양환경 변화를 복원하였다.

### 2. 재료 및 방법

IODP Expedition 323 Site U1343은 베링해 대륙사면 중부 해역(57°33'N, 175°49'W, 수심 1986 m)에서 시추된 정점이다(Fig. 2). 겨울철 대부분의 기간 동안 베링해의 북 동쪽을 구성하는 대륙붕의 75% 정도가 해빙에 의해 덮이 는 반면, 여름에는 해빙이 없는 외해 환경이다(Khen 1999; Niebauer 1998). 베링해에는 지난 마지막 빙하기 동 안 현재보다 더 광범위하게 해빙이 분포했지만, 남쪽에 위 치한 보우어스 해령(Bowers Ridge) 지역과 그 남쪽 해역



Fig. 1. The LR04 δ<sup>18</sup>O stack (Lisiecki and Raymo 2005). Gray shading bars are global climate cooling events; the Northern Hemisphere Glaciation (NHG; 2.73 Ma, Haug et al. 1999) and the Mid-Pleistocene Transition (MPT; 1.25-0.7 Ma, Clark et al. 2006)



Fig. 2. Schematic bathymetry of the study area, showing the core locations (Sites U1341, U1343, 882, JPC17, and PC13). Sky blue dashed lines represent the minimum and maximum extent of sea ice edge in March (after Grebmeier et al. 2006). Arrows show the direction of major surface current. BSC: Bering Slope Current

은 상대적으로 따뜻한 알래스카 해류의 영향으로 대부분 외해 환경이 유지되었다(Katsuki and Takahashi 2005). 오 늘날 북태평양 고위도 해역의 표층수는 영양염은 풍부하 지만 엽록소 농도는 낮은 HNLC(High Nutrient Low Chlorophyll)의 특징을 보인다(Martin et al. 1990; Tsuda et al. 2003). 이러한 특징은 북서태평양 고위도 해역과 베 링해 남쪽에서 영양염 이용률이 낮게 나타나는 것이 확인 되었다(Garcia et al. 2010). 그러나 Site U1343이 위치한 베링해 대륙사면은 대륙으로부터 비교적 가깝고, 대륙붕 수괴의 영향으로 해수의 철의 농도가 상대적으로 높기 때 문에 영양염 이용률도 높게 관찰된다(Garcia et al. 2010; Springer et al. 1996).

Asahi et al. (2016)은 저서성 유공층의 산소동위원소 값 을 측정하여 설정한 층서를 바탕으로 Site U1343의 연대 를 결정하였다(Fig. 3). 저서성 유공층의 산소동위원소 값 은 연구 구간인 365-770 m CCSF(core composite below



Fig. 3. Age model for Site U1343 (adopted from Asahi et al. 2016). Open circles and black squares represent biostratigraphic ages summarized in Table 1 (Teraishi et al. 2016). CCSF: core composite below sea floor

Table 1. Biostratigraphic datums of Site U1343 (Teraishiet al. 2016)

Datum event	Taxon	Age (Ma)	Depth CCSF (m)
FCO Proboscia curvirostris	Diatom	1.7	507.22
LO Stephanopysix horridus	Diatom	1.9	560.01
LO Ammodochium rectangulare	Ebridian	1.8-2.0	588.17
LO Neodenticula koizumii	Diatom	2.0-2.2	665.63

Note: LO = last occurrence, FCO = first common occurrence

sea floor)에서 365-423 m CCSF 구간은 ~1.4 m 간격 (~3.5 kyr)으로 423-770 m CCSF 구간은 ~5.1 m 간격 (~13.5 kyr)으로 분석되었다. Site U1343의 산소동위원소 층서는 기존에 보고된 생층서(Table 1; Teraishi et al. 2016)와도 잘 일치한다(Fig. 3). 이 연대모델에 의하면 연 구 구간인 365-770 m CCSF는 플라이스토세 전기 (~1.25-2.4 Ma)에 해당한다.

규조 골격내의 질소동위원소(δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub>) 값은 365-770 m CCSF 구간에서 ~4.4 m 간격으로 총 90개가 분석되었다. δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값을 분석하기 위해서 ~4-5 g(오팔 함량이 낮은 경우는 최대 10 g)의 퇴적물 건조시료에서 Morley et al. (2004)의 방법을 따라 과산화수소와 염산을 이용하여 유 기물과 탄산염을 각각 제거하였다. 그리고 퇴적물 내에 남 아있는 규조는 Sigman et al. (1999)의 방법을 적용하여 점토입자를 제거한 후 비중액(Na-Polytungstate: 2.15 g/L) 을 이용하여 분리하여 추출하였다. Brunelle et al. (2007) 이 오팔 함량이 낮고(< 40%) 점토가 풍부한 퇴적물에서 생물기원 오팔과 알루미늄규산염 사이의 속성반응이 발생 된다고 보고되었기 때문에, 추출된 규조들을 100°C에서 30% 과산화수소에 반응이 끝날 때까지 처리한 후 증류수 로 세 번 세척하였다. 추출된 규조들은 Robinson et al. (2005)의 방법을 따라 금속성분, 규조 골격 표면의 유기물 과 탄산염을 제거 후, 과염소산(perchloric acid)에 100°C 에서 2시간 이상 반응시켰다. 강한 산화제인 과염소산 처 리는 오팔 함량이 낮고 점토가 풍부한 퇴적물의 규조 골 격내 질소동위원소의 결과 값을 향상시킨다고 보고되었다 (Robinson et al. 2004). 이러한 화학적 세척 과정을 마친 순수한 규조 골격(10-150 um)을 질소동위원소 분석에 사 용하였다. 규조 골격내 질소동위원소는 영국 Iso-Analytical Ltd.에서 EA-IRMS(Europa Scientific RoboPrep-CN elemental analyzer & Europa Scientific 20-20 mass spectrometer)을 이용하여 분석하였다. 질소동위원소 값은 표준물질인 대기 질소의 질소동위원소에 대한 천분율의 차이로 표시된다. 질소동위원소 값의 분석 오차는 ±0.2‰ 이다.

### 3.결 과

 $\delta^{15}N_{db}$  분석 결과를 동일 시료의 같은 구간(365-770 m CCSF)에서 측정한 유기물의 질소동위원소( $\delta^{15}N_{bulk}$ ) 값과 오팔함량(biogenic opal)과 함께 도시하였다(Figs. 4a and 4b, Kim et al. 2016). Site U1343의  $\delta^{15}N_{db}$  값은 ~0.5-5.5‰에서 변동하였다(Fig. 4a).  $\delta^{15}N_{db}$  값의 변동폭은  $\delta^{15}N_{bulk}$  값의 변동폭(~4.0-6.5‰) 보다 크지만,  $\delta^{15}N_{db}$  값 은 평균 3.0‰으로  $\delta^{15}N_{bulk}$  평균값 5.5‰보다 작았다(Fig. 4a).

1.25-1.9 Ma 동안  $\delta^{15}N_{db}$  값과  $\delta^{15}N_{bulk}$  값의 변동양상 은 잘 일치하였지만, 2.4-1.9 Ma 동안  $\delta^{15}N_{db}$  값은  $\delta^{15}N_{bulk}$  값과 다른 양상으로 변동하였다(Fig. 4a). 1.9 Ma 이후 오팔 함량은 감소하고  $\delta^{15}N_{bulk}$  값은 증가하지만 (Figs. 3a and 3b; Kim et al. 2016),  $\delta^{15}N_{db}$  값은 1.9 Ma 전후 뚜렷한 값의 차이를 보이지 않았다.

### 4. 토 의

# 분석 방법에 따른 $\delta^{15}N_{db}$ 의 질산염 이용률 지시자로서의 신뢰도 평가

이 연구에서는 퇴적물에서 규조류를 추출하여 화학적으 로 세척한 후, Sigman et al. (1999)와 Crosta and Shemesh (2002)의 방법을 따라 EA-IRMS를 이용한 연소 방법(combustion method)에 의하여 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값을 측정하였 다. 또 다른 분석 방법은 과황산염 산화 기법(persulfate oxidation technique)을 통해 유기질소를 질산염의 형태로 바꾸고, 변환된 질산염을 탈질소화 박테리아를 이용하여 질소 가스로 환원시켜 질소동위원소를 측정하는 탈질소화



Fig. 4. Downcore variations of (a)  $\delta^{15}N_{db}$  (red line; in this study) and  $\delta^{15}N_{bulk}$  (black line; Kim et al. 2016) values, (b) biogenic opal concentration (Kim et al. 2016), (c) NGR (Takahashi et al. 2011), and (d) ~120 kyr window of correlation coefficient between  $\delta^{15}N_{db}$  and  $\delta^{15}N_{bulk}$  (red line),  $\delta^{15}N_{bulk}$  and biogenic opal concentration (blue line), and  $\delta^{15}N_{db}$  and biogenic opal concentration (green line) with 60 kyr lags at Site U1343  $(\delta^{15}N_{bulk}$  and biogenic opal concentration are from Kim et al. 2016). Dashed lines indicate minimum level of statistically meaningful correlation coefficient values between  $\delta^{15}N_{db}$  and  $\delta^{15}N_{bulk}$ (red),  $\delta^{15}N_{bulk}$  and biogenic opal concentration (blue), and  $\delta^{15}N_{db}$  and biogenic opal concentration (green)

박테리아 방법이다(Knapp and Sigman 2003; Sigman et al. 2001). 코어 JPC17, PC13과 Site 882의  $\delta^{15}N_{db}$  값은 탈 질소화 박테리아 방법을 이용하여 측정되었다. 그러나 탈 질소화 박테리아 방법에 의한  $\delta^{15}N_{db}$  분석은 규조 골격내 유기질소를 질산염으로 변환시키는 반응이 완전하지 않을 수 있다고 제안된 바 있다(Leng et al. 2010). 규조 골격을 불산(HF)에 용해시킨 후 탈질소화 박테리아 방법으로 분 석한 결과와 규조 골격을 녹이지 않고 탈질소화 박테리아 방법으로 분석한 결과에 의하면 측정된 질소(N)의 질량과  $\delta^{15}N_{db}$  값들은 서로 비슷했다(Robinson et al. 2004). 그러 나 Robinson et al. (2004)에 의한 두 실험 방법의 비교 결

과, 연소방법에 의해서 분석된  $\delta^{15}N_{db}$  값은 탈질소화 박테 리아 방법에 의해서 분석된  $\delta^{15}N_{db}$  값보다 낮으며, 측정된 질소의 질량은 높게 나타났다. Robinson et al. (2004)은 연소방법으로  $\delta^{15}N_{db}$  값을 분석할 경우 규조 골격에 흡착 된 질소 가스( $\delta^{15}N: 0$ ‰)가 함께 측정되기 때문에 항상 측 정되는 질소의 질량이 높고  $\delta^{15}N_{db}$  값은 낮게 나타난다고 설명하였다.

오팔 함량이 높은 남빙양의 퇴적물에서 총(bulk) 퇴적 물로 분석한 가속질량분석기(AMS) <sup>14</sup>C 연대가 유공충을 이용한 연대보다 젊게 나타난다고 보고되었다(Zheng et al. 2002). 오팔 함량이 높은 남빙양의 퇴적물에서 Zheng et al. (2002)과 Shemesh et al. (1988)의 방법을 따라 추출 한 규조류를 연소시켜서 AMS <sup>14</sup>C 연대를 측정한 결과, ~5-25% 정도 최근 탄소에 의한 영향이 있다고 보고하였 다. 그리고 이러한 최근 탄소는 AMS <sup>14</sup>C 연대를 측정 과 정에서 나오는 것이 아니라, 규조 골격에 오늘날의 이산화 탄소가 흡착되기 때문이라고 제안하였다. 따라서, Robinson et al. (2004)와 Zheng et al. (2002)의 연구 결과를 통해, 연소방법을 이용하여 분석한  $\delta^{15}N_{db}$  값은 오늘날 대기 질 소 가스에 의한 오염이 포함될 수 있는 것을 확인하였다. 하지만, 어떤 과정으로 대기 질소 및 이산화탄소 가스가 규조 골격에 흡착되는지에 대한 부분은 아직 밝혀지지 않 았다. 대기 질소 가스에 의한 오염에도 불구하고, 퇴적물 에서 같은 방법으로 규조를 추출하고 화학적으로 세척하 는 경우, 연소방법과 탈질소화 박테리아 방법으로 측정된  $δ^{15}N_{db}$  값들은 일정한 차이(offset)를 보이며 함께 변동하 기 때문에, 두 방법들에 의해서 측정된  $\delta^{15}N_{db}$  값들의 상 대적인 변화는 모두 질산염 이용률의 변화를 지시할 수 있다(Robinson et al. 2004). 따라서, Site U1343에서 연소 방법으로 분석된 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값의 상대적인 변화는 대기 질소 가스에 의한 영향에도 불구하고 질산염 이용률 지시자로 서 사용하는데 문제가 없다고 판단된다.

### Site U1343의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값의 변화

배링해 남쪽 보우어스 해령에서 획득된 코어 JPC17 (53°56'N, 178°42'E, 수심 2209 m; Fig. 2)과 북서태평양 고위도 지역에서 획득된 코어 PC13(49°43'N, 168°18'E, 수심 2393 m; Fig. 2)에서 보고된 지난 150 kyr 동안 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값들은 ~4.5-9.0‰으로 ~4.5-7.0‰의 사이에서 변동하는 δ<sup>15</sup>N<sub>bulk</sub> 값보다 변동폭이 크고, 값은 비슷하거나 더 높았다(Brunell et al. 2007, 2010). 북서태평양 고위도 지역에서 획득된 Site 882(50°22'N, 167°36'W, 수심 3244 m; Fig. 2)의 플라이오세 후기(2.6-2.8 Ma) 동안에 서도 δ<sup>15</sup>N<sub>bulk</sub> 값 보다 더 높은 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값이 보고되었다 (Studer et al. 2012).

Site U1343의  $\delta^{15}N_{bulk}$  변동 값은 인근 고위도 지역에서

보고된 변동 값과 비슷하다(Brunelle et al. 2007, 2010; Kim et al. 2011; Riethorf et al. 2016; Schlung et al. 2013). 그러나 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값의 변동 범위는 ~0.5-5.5‰로 지 난 180 kyr 동안에 대해 보고된 ~4.5-9.0‰의 변동 범위 에 비해 낮게 나타났다(Brunelle et al. 2007, 2010). 따라 M, 왜  $\delta^{15}$ N<sub>th</sub> 값이 기존 인근 지역에서 보고된 값과 큰 차 이가 나는지에 대한 설명이 필요하다. 본 연구에서는 연소 법을 이용하였으므로 대기 중 질소의 영향을 받아 질소동 위원소비가 낮게 나타났을 가능성이 있다. 그러나 이 연구 의 같은 시료에 대해서 탈질소화 박테리아 방법으로 측정 된 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값이 없기 때문에, 이러한 가능성을 정량적으 로 평가하는 것은 불가능하다. 그러나 과거 Studer et al. (2012)가 북서태평양 고위도 지역(Site 882)에서 수행한 연구에서도 플라이오세 후기(2.6-2.8 Ma)의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub>(3.5-5.5‰) 값이 지난 150 kyr 동안의 값(4.0-8.3‰) 보다 낮 게 관찰된 것을 고려할 때, 이러한 시기에 따른 차이가 단 순히 분석 방법에 의해 발생하였다고 보기 어렵다. 따라서 두 연구 간의  $\delta^{15}N_{db}$  차이를 유발한 환경적 영향에 대해서 도 고찰해볼 필요가 있다.

우선, 연구 해역 간 속성작용의 작용이 다르게 나타났 을 가능성이 존재한다. 표층수에서 형성된 유기물이 수층 을 따라 침강하고 퇴적되는 동안 박테리아의 분해에 의해 서 표층에서 형성될 당시의 질소동위원소 값이 변한다 (Altabet and Francois 1994; Nakatsuka et al. 1997; Robinson et al. 2012; Sigman et al. 1999). 박테리아에 의 해 유기물이 분해될 때 일반적으로 <sup>14</sup>N이 우선적으로 사 용되기 때문에 속성작용에 의해서 초기의 질소동위원소 값보다 높아지는 경향이 있다(예, Alabet and Francois 1994; Ostrom et al. 1997; Sachs and Repeta 1999). 따라 서, Site U1343의 δ<sup>15</sup>N<sub>bulk</sub> 값이 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값보다 ~2.5‰ 높 은 것은 속성작용의 영향 때문으로 해석할 수 있다. 하지 만, 속성작용에 의해 질소동위원소 값이 변화가 없거나, 감소한다는 보고도 있다(예, Altabet et al. 1991, 1999; Brunelle et al. 2007, 2010). 최근, Robinson et al. (2012) 은 퇴적물 포집장치와 표층퇴적물에서 분석된 유기물의 질소동위원소 값을 비교하여, 속성작용이 수심에 따라 증 가하는 경향이 있다고 보고하였다. 하지만, 베링해 중부 대륙사면의 Site U1343과 북태평양 고위도 지역의 퇴적물 에서 나타나는 질소동위원소 값의 차이는 단순히 수심에 의한 속성작용의 차이로 설명하기 어렵다.

다른 고려할 가능성은 규조 군집 차이에 따른 종간 질 소동위원소 분별 정도의 차이이다. Site U1343은 대륙에 서 비교적 가까운 베링해 대륙사면에 위치한 반면, 기존의 연구 지역은 대륙으로부터 멀리 떨어진 곳에 위치한다 (Fig. 2). 이러한 위치 차이로 인해서 Site U1343은 베링해 남쪽에 위치한 Site U1341(54°02'N, 179°00'E, 수심 2140 m)보다 더 많은 육상기원 물질의 영향을 받는 동시 에(Kanematsu et al. 2013), 해빙에 의한 영향을 더 많이 받는다(Katsuki and Takahashi 2005; Teraishi et al. 2016). 이러한 환경적 차이로 인해 베링해 중부에 위치한 Site U1343의 규조 군집에서 해빙(sea ice) 종이 상대적으로 풍 부하게 산출된다(Katsuki and Takahashi 2005; Teraishi et al. 2016). 규조가 광합성 과정 중에 해수의 질산염을 이용 할 때, 해수의 질산염 질소동위원소 값과 규조가 형성한 유기물의 질소동위원소 값의 차이를 질소동위원소 분별이 라고 하는데, 이러한 분별은 종마다 다른 것으로 알려져 있다(Horn et al. 2011; Needoba et al. 2003). Horn et al. (2011)의 남빙양 규조류 실험 결과에 의하면, 해빙종 규조 류(Fragilariopsis cylindrus)의 질소동위원소 분별값은 3.9‰(±1.3‰)로 외해 종의 값보다 높게 나타났다. 따라 서, 해빙종의 상대풍부도가 높은 Site U1343의  $\delta^{15}N_{db}$  값 이 다른 지역에 비해서 낮게 측정될 수 있다. 베링해를 포 함한 북태평양 고위도 지역의 표층수 일차생산성은 규조 의 생산성에 큰 영향을 받는다(예, Honjo et al. 2008; Springer et al. 1996; Takahashi et al. 2002). 따라서, 규조 류 종조성의 차이 때문에 Site U1343의  $\delta^{15}N_{bulk}$ 와  $\delta^{15}N_{db}$ 값은 기존 연구지역들의  $\delta^{15}N_{bulk}$ 와  $\delta^{15}N_{db}$  값에 비해서 각 각 낮을 것으로 예상되지만, 실제로  $\delta^{15}N_{bulk}$  값의 변동 범 위(4.5-7‰)가 비슷하게 나타난다(Brunelle et al. 2007, 2010; Kim et al. 2011, 2015; Studer et al. 2012). 현재 베 링해를 포함한 북태평양 고위도 지역의 퇴적물에서 주로 발견되는 우점종들에 대한 질소동위원소 분별 값에 대한 정보가 없기 때문에, 종조성에 의한 질소동위원소 값의 차이는 추후 연구들을 통해서 좀더 자세히 밝힐 필요가 있다.

북서태평양 고위도 지역에서 플라이오세 후기(2.6-2.8 Ma)의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값(3.5-5.5‰)도 지난 150 kyr의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값 (4.0-8.3‰)에 비해 훨씬 낮게 나타났다(Studer et al. 2012). Studer et al. (2012)의 연구는 같은 방법론을 사용 한 그리고 비슷한 수심에서 측정된 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값의 비교이기 때문에, 방법론적 차이와 속성작용에 의한 차이를 배제할 수 있다. 북서태평양 고위도 지역의 플라이오세 후기 (Shimada et al. 2009)와 지난 150 kyr 동안(Katsuki et al. 2003)의 규조류 종조성은 뚜렷한 차이를 보인다. 지난 150 kyr 동안은 플라이오세 후기에 비해 더 춥고(Lisiecki and Raymo 2005), 성층화가 강화된(Studer et al. 2012) 환경이었다. 우점종들에 대한 질소동위원소 분별 값에 대 한 정보 부족으로, 두 시기의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값의 차이가 규조류 의 종조성 차이에 의한 것인지 환경적 차이에 의한 것인 지 확실하지 않다. 따라서 우점종들에 대한 질소동위원소 분별 값이 알려져 있지 않다면, 서로 다른 규조 종조성을 가지는 지역 및 시기에 대해서 질소동위원소 값을 비교하 는데 한계가 있다는 것을 의미한다.

### 베링해의 오팔생산성에 따른 질산염 이용률의 변화

Aiello and Ravelo (2012)는 베링해의 퇴적물에서 추운 시기에는 자연감마선(NGR: Natural Gamma Ray) 값이 높아지고 규조류의 생산성이 낮아지는 반면, 따뜻한 시기 에는 자연감마선 값이 낮아지고 규조 생산성이 높아진다 고 보고하였다. Site U1343의 플라이스토세 전기(2.4-1.25 Ma) 동안에도 규조생산성을 반영하는 생물기원 오팔 함량과 자연감마선의 값이 반대로 변동하는 것이 확인되 었다(Figs. 4b and 4c). 따라서 Site U1343의 오팔 함량이 높게 나타나는 기간은 따뜻한/간빙기이며, 낮게 나타나는 기간은 추운/빙하기라고 간주할 수 있다. 이것은 베링해 표층수의 일차생산성은 간빙기에 증가하고 빙하기에 감소 한다고 보고된 기존의 연구결과들과 잘 일치한다(Brunelle et al. 2007; Kanematsu et al. 2013; Kim et al. 2011, 2014, 2016; Okazaki et al. 2005).

질산염 이용률을 지시하는  $\delta^{15}N_{bulk}$  값과  $\delta^{15}N_{db}$  값의 변동 양상은 ~1.9 Ma 이후에는 함께 변동하는 것으로 보 이지만, 1.9 Ma 이전에는 다른 양상을 보인다(Fig. 4a). 두 질소동위원소 값들의 증감 양상이 오팔 함량의 증감 양상 과는 비슷하게 나타난다(Figs. 4a and 4b). 그러나 전체구 간에서 오팔 함량과  $\delta^{15}N_{bulk}$  그리고  $\delta^{15}N_{db}$  값들은 통계적 으로 상관관계가 없는 것으로 나타났다. Kim et al. (2016)은 퇴적물의 C/N 비를 이용하여 Site U1343 퇴적물 의 유기물에서 육성기원의 기여도가 평균 8%(<30%) 정 도라고 보고하였다. 육성기원 유기물은 표층수에서 규조 류에 의해 형성된 유기물과 다른 질소동위원소 값(~0‰; Kuramoto and Minogawa 2001; Yang et al. 2014)을 가지 고 있기 때문에, 육성기원 유기물 유입에 의해서 전체구간 에서 오팔 함량과  $\delta^{15}N_{bulk}$  값 사이의 상관관계가 낮아질 수 있다. 그러나 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값은 육성기원 유기물의 영향을 받지 않는데도 오팔 함량과 상관관계가 좋지 않기 때문 에, 오팔생산성과 질산염 이용률의 상관관계가 낮은 것은 육성기원 유기물 유입에 의한 것은 아니라고 생각된다. Kim et al. (2016)은 1.9 Ma 이전에는 강한 표층해류순환 에 의한 풍부한 영양염 공급으로 인해 오팔생산성이 높게 나타나고, 1.9 Ma 이후에는 표층해류순환의 약화와 함께 영양염의 감소로 낮게 나타나지만 오히려 영양염 이용률 은 증가하였다고 보고하였다. 이와 같은 기후환경, 퇴적환 경 등의 차이에 의해서 오팔생산성의 증감 정도가 질산염 이용률의 증감 정도와 일치하지 않기 때문에 전체구간의 통계적인 상관관계 값이 낮아지는 것으로 생각된다.

이 연구에서는 오팔생산성 변화에 따른 질산염 이용률 의 변화를 알아보기 위해, 오팔 함량과  $\delta^{15}N_{bulk}$  값 그리고  $\delta^{15}N_{db}$  값의 ~120 kyr 동안 상관관계를 계산하였다(Fig. 4d). 오팔 함량과  $\delta^{15}N_{db}$  값이 ~120 kyr 동안 상관관계를 통해 몇몇 구간들(~1.37-1.57 Ma, ~1.67-1.77 Ma, 2.14-2.2 Ma)을 제외하고 오팔 함량과  $\delta^{15}N_{db}$  값이 통계 적으로 의미있는 상관관계가 있는 것을 확인하였다(Fig. 4d). 오팔 함량과  $\delta^{15}N_{bulk}$  값의 ~120 kyr 동안 상관관계는 오팔 함량과  $\delta^{15}N_{db}$  값의 상관관계와 1.9 Ma 이후에는 비 슷한 변동 양상을 보이지만, ~1.9 Ma 이전 구간에서는 서 로 다른 양상을 보였다(Fig. 4d). Site U1343에서 ~1.9 Ma 이전에는 높은 오팔생산성과 낮은  $\delta^{15}N_{bulk}$  값이, ~1.9 Ma 이전에는 비교적 낮은 오팔 생산성과 높은  $\delta^{15}N_{bulk}$  값이 나타나는 것을 통해(Figs. 4a and 4b), Kim et al. (2016)은 두 시기의 해양환경이 다르다고 보고하였다. 질산염 이용 률의 변화도 1.9 Ma 이전과 이후의 시기로 구분하여 각각 살펴보았다.

먼저, 1.9-1.25 Ma 동안 오팔생산성과 질산염 이용률 의 상관관계가 낮은 구간은 상관관계가 높은 구간에 비해 서 오팔 함량이 증가하고 감소하는 정점이 더 많이 나타 나는 것이 특징적이다(Fig. 4b). 기후환경 변화에 의한 퇴 적환경 등의 차이에 의해서 오팔생산성의 증감 정도와 질 산염 이용률의 증감 정도가 다를 수 있는 부분을 없애고 전반적인 변동 경향을 보기 위해, δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub>와 δ<sup>15</sup>N<sub>bulk</sub> 값은 5구간 이동 평균값을, 오팔 함량은 이에 대응되는 19구간 이동 평균값을 비교해 보았다(Figs. 5a and 5b). 그 결과 상대적인 값의 차이는 있지만 오팔 함량의 19구간 이동



Fig. 5. Downcore variations of (a) 19-point-running average of biogenic opal concentration (Kim et al. 2016), (b) 5-point-running average of  $\delta^{15}N_{db}$  (red line; in this study) and  $\delta^{15}N_{bulk}$  (blue line; Kim et al. 2016) values, and (c) relative abundance of warm water species of diatom at Site U1343 (Teraishi et al. 2016)

평균값이 5구간  $\delta^{15}N_{db}$ 와  $\delta^{15}N_{bulk}$ 값의 이동 평균값과 함 께 변동하는 것을 확인하였다(Figs. 5a and 5b). 따라서 1.9-1.25 Ma 동안  $\delta^{15}N_{db}$ 와  $\delta^{15}N_{bulk}$ 에 기반한 질산염 이용률은 오팔 생산성과 모두 함께 변동하는 것을 확인 하였다.

2.4-1.9 Ma 동안 Site U1343의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값과 δ<sup>15</sup>N<sub>bulk</sub> 값 의 변동하는 양상이 1.9-1.25 Ma 동안과 다르게 나타나 며 잘 일치하지 않는다(Fig. 4a). 이는 이동 평균값의 비교 에서도 확인된다(Fig. 5b). 2.4-1.9 Ma 동안은 오괄 함량 이  $\delta^{15}N_{bulk}$  값 보다는  $\delta^{15}N_{db}$  값과 더 강한 상관관계를 보 인다(Fig. 4d). 이는 오팔 함량의 19구간 이동 평균값과 5 구간 각 질소동위원소 값의 이동 평균값의 변동에서도 확 인된다(Figs. 5a and 5b). 이것은 규조 골격내 유기물이 생 성 당시의 값을 잘 보존하고 있기 때문으로 해석된다. Site U1343의 1.9 Ma 이전 구간에서만 아열대 규조종 (Stephanopyxis horridus, S. turris)이 발견된다(Fig. 5d; Teraishi et al. 2016). März et al. (2013)은 베링해 남쪽에 서 2.7-1.9 Ma 동안 북태평양 해수의 유입이 증가했다고 보고하였다. Kim et al. (2016)도 2.4-1.9 Ma 동안 북태평 양 해수 유입에 의한 강한 해류순환이 나타났었다고 제안 하였다. 따라서, 아열대 규조종의 산출은 퇴적물의 재동에 의한 것이 아닌 당시 표층해양 환경 변화와 관련된다. Site U1343 퇴적물의 물리적 특성(대자율, 밀도, 자연감마 선, 색도)에서는 1.9 Ma 이전과 이후에 뚜렷한 차이가 나 타나는 것으로 보고되지 않았다(Takahashi et al. 2011). 규조 종에 따라 질소동위원소 분별 정도가 다르지만(Horn et al. 2011; Needoba et al. 2003), 다른 영향이 없다면 1.9 Ma 이후와 같이 각 질소동위원소(δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub>, δ<sup>15</sup>N<sub>bulk</sub>) 값 이 함께 변동할 것으로 예상된다(Fig. 5b). 하지만, Horn et al. (2011)은 규조의 배양 실험을 통해 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값은 규조 생체량의 질소동위원소 값과 차이가 나며, 이 차이는 규조 종마다 다르다고 보고하였다. Studer et al. (2015)은 남빙 양의 퇴적물에서 규조 군집 전체의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값과 깃털모양 (pennate) 종과 원반형(centric) 종의  $\delta^{15}N_{db}$  값을 측정하였 다. 그 결과 깃털모양 종의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값이 원반형 종의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값 보다 더 높게 측정되었지만, 규조 군집 전체의  $\delta^{15}N_{db}$  값과 깃털모양 종과 원반형 종의  $\delta^{15}N_{db}$  값의 변동 은 매우 유사한 것을 확인하였다. Studer et al. (2015)은 규조의 질소동위원소 값과 규조 군집 변화도 함께 비교하 였다. 남빙양 퇴적물의 규조 군집 변화는 베링해 Site U1343의 1.9 Ma 이전처럼 하나의 특정 종의 상대적 산출 량 증감 폭이 크지 않았다. 소수 종들의 상대풍부도 증감 폭이 크게 나타나는 남빙양의 퇴적물에서 규조 군집 변화 에 의하여 질소동위원소 값의 변화가 증가된다고 보고되 었다(Horn et al. 2011). 따라서 1.9 Ma 이전의 규조 골격 내 질소동위원소(δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub>) 값과 퇴적물의 질소동위원소 (δ<sup>15</sup>N<sub>bulk</sub>) 값의 변동이 다른 양상을 보이는 것은 이 구간 이 소수 종들의 산출되는 상대적인 증감 폭이 크기 때문 으로 생각된다. 한편 Studer et al. (2013)은 규조류의 크기 에 따라서 질소동위원소의 분별화가 다르기 때문에 크기 가 큰 규조류의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값이 작은 규조류의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값보다 높게 측정된다고 보고하였다. 그리고 이러한 분별은 질소 동위원소 값이 낮은 골편(spicule) 이나 질소동위원소 값 이 큰 방산충이 규조류와 함께 나타나기 때문으로 해석하 였다. 1.9 Ma 이전 Site U1343의 방산충의 풍부도는 매우 낮게 보고되었다(Takahashi et al. 2011). 그리고 Site U1343 퇴적물에서 추출된 규조류의 대부분은 중간 크기 (10-150 µm)에 해당한다. 따라서, 1.9 Ma 이전의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값과 δ<sup>15</sup>N<sub>bulk</sub> 값의 변동이 잘 일치하지 않는 것은, 아마도 소수 종들의 상대풍부도 증감 폭이 크게 나타나기 때문으 로 보인다.

Kim et al. (2016)은 Site U1343에서 1.9 Ma 이후에  $\delta^{15}N_{bulk}$  값의 증가를 동반한 오팔 생산성의 감소를 통해, 베링해에서 1.9 Ma 이후에 상대적으로 성층화가 강화되 었다고 보고하였다. 베링해 남쪽 보우어스 해령에서 획득 된 Site U1341에서도 약 1.9 Ma 이후 영양염의 공급이 감 소하였다고 보고된바 있다(März et al. 2013). 그러나 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값은 1.9 Ma 이전과 이후에 뚜렷한 차이가 나타나 지 않았다(Fig. 4a). δ<sup>15</sup>N<sub>th</sub> 값은 속성작용의 영향은 거의 없지만(Robinson et al. 2004, 2005; Sigman et al. 1999), 퇴적물에 보존된 규조류 골격내 유기물질의 질소동위원소 값만을 반영한다. 규산염은 해수 중에 불포화되어 있기 때 문에(Archer 1993; Ragueneau et al. 2000), 표층에서 생 성된 규조류 골격은 수층에서 침강하고 해저에 퇴적되는 동안 용해가 일어난다(Kienast et al. 2002). Ragueneau et al. (2002)은 남빙양에서 표층에서 생성된 오팔의 4-40% 만 퇴적물에 보존된다고 보고하였다. 따라서, 퇴적물에 보 존된 규조류 골격내 질소동위원소 값이 표층에서 생성된 규조류 골격내 질소동위원소 값을 반영하지 못한다면,  $\delta^{15}N_{bulk}$  값과 차이가 날 수도 있다. 1.9 Ma에 오팔 생산성 감소와 함께 증가된  $\delta^{15}N_{bulk}$  값과 달리,  $\delta^{15}N_{db}$  값이 증가 하지 않는 것이 오팔 보존 때문인지는 다른 증거가 없기 때문에 알 수 없지만,  $\delta^{15}N_{db}$  값을 사용할 때 고려되어야 할 부분임은 틀림없다.

#### 베링해 대륙사면과 인근 지역의 질산염 이용률 비교

배링해 대륙사면에 위치한 Site U1343은 1.9 Ma 이전 과 이후에  $\delta^{15}N_{db}$  값과  $\delta^{15}N_{bulk}$  값의 변동이 다른 양상을 보이지만, 오팔생산성과  $\delta^{15}N_{db}$ 에 기반한 질산염 이용률과  $\delta^{15}N_{bulk}$ 에 기반한 질산염 이용률이 전반적으로 함께 변동 하는 것을 확인하였다(Figs. 4d, 5a, and 5b). 즉, 따뜻한/ 간빙기 시기에는 높은 질산염 이용률과 함께 오팔생산성

이 증가하고, 추운/빙하기 시기에는 낮은 질산염 이용률로 오팔생산성이 감소하는 것으로 해석된다. 하지만, 이러한 결과는 베링해 남쪽에 위치한 코어 JPC17(Brunelle et al. 2007)과 북서태평양 고위도 지역의 코어 PC13(Brunelle et al. 2010)과 Site 882(Studer et al. 2012)의 기존 연구결 과들과는 다르다. 이들 연구지역의 코어 퇴적물에서는 따 뜻한/간빙기 시기에 강한 표층해류 순환과 함께 낮은 질산 염 이용률과 함께 오팔생산성이 증가하고, 추운/빙하기 시 기에 높은 질산염 이용률과 함께 오팔생산성이 감소하는 것으로 나타났다(Brunelle et al. 2007, 2010; Studer et al. 2012). Chase et al. (2015)은 남빙양의 표층퇴적물의 오팔 함량 분포를 통해 해빙의 영향을 받는 지역과 그렇지 않 은 외해 지역에서 오팔생산성을 조절하는 인자가 각각 다 르다고 보고하였다. 해빙의 영향을 받는 지역은 해빙의 형 성 기간에 의해, 그러나 외해 지역은 표층수 영양염의 농 도에 의해서 오팔생산성이 조절된다고 제안하였다. 베링 해 대륙사면에서 위치한 Site U1343은 해빙의 영향을 많 이 받는 지역인 반면에, 다른 지역(JPC17, PC13, Site 882)들의 경우는 빙하기에도 해빙의 영향을 크게 받지 않 는 외해 환경에 해당된다(Caissie et al. 2010; Katsuki and Takahashi 2005; Teraishi et al. 2016). 베링해 대륙사면 지 역의 표층수의 일차생산성은 이 지역에 발달하는 해빙의 영향 뿐만 아니라 영양염이 풍부하고 해빙의 발달을 억제 하는 베링사면해류의 강도에 의해서 조절되는 것으로 알 려져 있다(Kim et al. 2011, 2014). 다른 연구들에서도 해 빙의 영향이 증가하면 표층수의 일차생산성이 감소된다고 보고되었다(예, Liu et al. 2006; Müller et al. 2011). 따라 서, 해빙의 발달이 미약한 따뜻한/간빙기 동안에는 높은 질산염 이용률과 함께 오팔생산성이 증가하고, 해빙의 발 달이 광범위하고 형성기간이 증가한 추운/빙하기 동안에 는 상대적으로 낮은 질산염 이용률과 함께 오팔생산성의 감소가 나타난다. 하지만 인근 외해 지역들의 경우에는 질 산염 이용률이 증가하는 추운/빙하기 동안 표층해류 순환 의 약화로 표층수의 성층화가 강화되어 오팔생산성이 낮 아진다고 보고되었다(Brunelle et al. 2007, 2010). 표층수 의 성층화가 강화되어 저층수로부터 유입되는 영양염이 감소되기 때문에 오팔생산성은 낮아지는 결과가 나타나는 것이다. 반면, 추운/빙하기 동안 표층수에 대기 먼지와 함 께 대기로부터 유입되는 철(Fe)이 증가한다(Ruth et al. 2007). Franck et al. (2000)은 해수 중에 철의 농도가 높을 때, 규조류가 질산염을 규산염에 비해 우선적으로 광합성 에 사용한다고 보고하였다. 따라서, 표층수의 오팔생산성 이 낮음에도 철 농도의 증가로 인하여 질산염 이용률이 높게 나타나는 것이다(Brunelle et al. 2007, 2010). 따라 서, 간빙기 동안은 강한 표층해류 순환으로 대륙사면에서 는 해빙의 발달이 억제되어 질산염 이용률이 증가하는 반 면, 외해 지역은 저층으로부터 영양염 공급이 증가하여 낮 은 질산염 이용률이 나타난다. 그러나 빙하기 동안은 약한 표층해류 순환으로 대륙사면에서는 해빙이 확장하여 낮은 질산염 이용률이 나타나는 반면, 외해 지역은 성층화가 강 화되어 높은 질산염 이용률이 나타난다.

### 5. 결 론

이 연구에서는 베링해 대륙사면에서 시추된 IODP Expedition 323 Site U1343의 퇴적물에서 규조 골격을 추 출한 후 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값을 측정하여 플라이스토세 전기(2.4-1.25 Ma) 동안 오팔생산성 변화에 따른 질산염 이용률의 변화를 살펴보았다. EA-IRMS를 이용해 연소방법을 통해 분석된  $\delta^{15}N_{db}$  값은 대기 질소 가스에 의한 영향으로 다소 낮은 값을 나타냈으나 질산염 이용률 지시자로서 사용될 수 있다는 것을 확인하였다.  $\delta^{15}N_{bulk}$  값과  $\delta^{15}N_{db}$  값을 통 한 질산염 이용률 모두 플라이스토세 전기(2.4-1.25 Ma) 동안 전반적으로 오팔생산성과 함께 변동하는 비슷한 양 상을 보였다. 이는 베링해에서  $\delta^{15}N_{\text{bulk}}$  값과  $\delta^{15}N_{\text{db}}$  값 모 두 질산염 이용률 지시자로서 사용될 수 있음을 의미한 다. 하지만 북태평양 해수의 유입 영향이 크고, 소수의 아 열대 종의 산출 변동이 큰 2.4-1.9 Ma 동안에는  $\delta^{15}N_{db}$ 값이  $\delta^{15}$ N<sub>bulk</sub> 값의 변동과 잘 일치하지 않았고, 1.9 Ma 이 후의 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값과 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 이는 규조 종마다  $\delta^{15}N_{db}$  값이 규조 생체량의 질소동위원소 값 과의 차이가 다른데, 소수 종의 산출 변동이 크기 때문으 로 해석된다. δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값과 오팔생산성의 ~120 kyr 동안 상관관계가 다소 낮으나 전반적으로 δ<sup>15</sup>N<sub>bulk</sub> 값과 오팔생 산성의 상관관계 보다 강하게 나타났다. 이는 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값이 오팔생산성 변동과 더 밀접하게 연관되어 있다는 것을 의 미하며, δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값이 속성작용의 영향을 받지 않기 때문인 것으로 해석된다. 하지만, 서로 다른 종조성을 가지는 지 역 및 시기에 대해서는 δ<sup>15</sup>N<sub>db</sub> 값의 비교에 한계가 있다는 것을 확인하였다. 베링해를 포함한 북태평양 고위도 지역 은 따뜻한/간빙기 동안 오팔생산성이 증가하고, 추운/빙하 기 동안 오팔생산성이 감소한다. 하지만 질산염 이용률의 변동 양상은 해빙의 영향을 많이 받는 베링해 대륙사면과 표층해수의 순환에 큰 영향을 받는 공해 환경 지역에서 다르게 나타났다. 이러한 차이는 이들 지역에서 표층수의 오팔생산성을 조절하는 인자가 서로 다르기 때문으로 해 석된다.

### 사 사

이 연구를 위해 시추퇴적물을 제공하고 분석을 허락해 주신 IODP Exp 323 책임승선과학자 Kozo Takahashi 박 사님과 실험실 분석 및 자료획득에 함께 참여한 부산대학 교 연구실 연구원들(박광규, 송부한, 이종민)에게 감사를 드립니다. 논문을 섬세하게 심사하시고 좋은 지적사항을 아끼지 않으신 두 분의 심사위원들께 감사를 드립니다. 이 연구는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)으로 수행되었 습니다.

### 참고문헌

- Aiello IW, Ravelo AC (2012) Evolution of marine sedimentation in the Bering Sea since the Pliocene. Geosphere 8:1231–1253
- Altabet MA (1996) Nitrogen and carbon isotopic tracers of the source and transformation of particles in the deep sea. In: Ittekkot V, Schéfer P, Honjo S, Depetris P (eds) Particle Flux in the Ocean. John Wiley & Sons, Hoboken, pp 155–171
- Altabet MA, Deuser WG, Honjo S, Stienen C (1991) Seasonal and depth-related changes in the source of sinking particles in the North Atlantic. Nature **354**:136– 139
- Altabet MA, Francois R (1994) Sedimentary nitrogen isotopic ratio as a recorder for surface ocean nitrate utilization. Global Biogeochem Cy 8:103–116
- Altabet MA, Francois R (2001) Nitrogen isotope biogeochemistry of the Antarctic Polar Frontal Zone at 170°W. Deep-Sea Res Pt II 48:4247–4273
- Altabet MA, Pilskaln C, Thunell R, Pride C, Sigman DM, Chavez F, Francois R (1999) The nitrogen isotope biogeochemistry of sinking particles from the margin of the Eastern North Pacific. Deep-Sea Res Pt I **46**:655– 679
- Archer DE (1993) What controls opal preservation n tropical deep-sea sediments? Paleoceanography 8(1):7-21
- Asahi H, Kender S, Ikehara M, Sakamoto T, Takahashi K, Ravelo AC, Alvarez-Carikian CA, Khim BK, Leng MJ (2016) Orbital-scale benthic foraminiferal oxygen isotope stratigraphy at the northern Bering Sea Slope Site U1343 (IODP Expedition 323) and its Pleisocene paleoceanographic significance. Deep-Sea Res Pt II 125–126:66–83
- Brunelle BG, Sigman DM, Cook MS, Keigwin LD, Haug GH, Plessen B, Schettler G, Jaccard SL (2007) Evidence from diatom-bound nitrogen isotopes for subarctic Pacific stratification during the last ice age and a link to North Pacific denitrification changes. Paleoceanography 22:PA1215. doi:10.1029/2005PA001205
- Brunelle BG, Sigman DM, Jaccard SL, Keigwin LD, Plessen B, Schettler G, Cook MS, Haug GH (2010) Glacial/

interglacial changes in nutrient supply and stratification in the western subarctic North Pacific since the penultimate glacial maximum. Quaternary Sci Rev **29**:2579–2590

- Caissie BE, Grette JB, Lawrence KT, Herbert TD, Cook MS (2010) Last glacial maximum to Holocene sea surface conditions at Umnak Plateau, Bering Sea, as inferred from diatom, alkenone, and stable isotope records. Paleoceanography 25:PA1206. doi:10.1029/2008PA001671
- Chase Z, Kohfeld KE, Matsumoto K (2015) Controls on biogenic silica burial in the Southern Ocean. Global Biogeochem Cy 29:1599–1616
- Clark PU, Archer D, Pollard D, Blum JD, Rial JA, Brovkin V, Mix AC, Pisias NG, Roy M (2006) The middle Pleistocene transition: characteristics, mechanisms, and implications for long-term changes in atmospheric pCO<sub>2</sub>. Quaternary Sci Rev 25:3150–3184
- Crosta X, Shemesh A (2002) Reconciling down core anticorrelation of diatom carbon and nitrogen isotopic ratios from the Southern Ocean. Paleoceanography 17:1010. doi:10.1029/2000PA000565
- Franck VM, Brzezinski MA, Coale KH, Nelson DM (2000) Iron and silicic acid concentrations regulate Si uptake north and south of the Polar Frontal Zone in the Pacific Sector of the Southern Ocean. Deep-Sea Res Pt II 47:3315–3338
- Francois R, Altabet MA, Burckle LH (1992) Glacialinterglacial changes in surface nitrate utilization in the Indian sector of the Southern Ocean as recorded by sediment  $\delta^{15}$ N. Paleoceanography 7:589–606
- Galbraith ED, Kienast M, Jaccard SL, Pedersen TF, Brunelle BG, Sigman DM, Kieger T (2008) Consistent relationship between global climate and surface nitrate utilization in the western subarctic Pacific throughout the last 500 ka. Paleoceanography 23:PA2212. doi:10.1029/2007PA001518
- Ganeshram RS, Pedersen TF, Calvert SE, McNeill GW, Fontugne MR (2000) Glacial-interglacial variability in denitrification in the world's oceans: causes and consequences. Paleoceanography **15**:361–376
- Garcia HE, Locarnini RA, Boyer TP, Antonov JI, Zweng MM, Baranova OK, Johnson DR (2010) World ocean atlas 2009, volume 4: nutrients (phosphate, nitrate, silicate). In: Levitus S (ed) NOAA Atlas NESDIS 71. U.S. Government Printing Office, Washington DC, 44 p
- Grebmeier JM, Cooper LW, Feder HM, Sirenko BI (2006) Ecosystem dynamics of the Pacific-influenced Northern Bering and Chukchi Seas in the Amerasian Arctic. Prog Oceanogr **71**:331–336
- Haug GH, Sigman DM, Tiedemann R, Pedersen TF, Sarnthein M (1999) Onset of permanent stratification in

the subarctic Pacific Ocean. Nature 401:779-782

- Haug GH, Ganopolski A, Sigman DM, Rosell-Mele A, Swann GEA, Tiedemann R, Jaccard SL, Bollmann J, Maslin MA, Leng MJ, Eglinton G (2005) North Pacific seasonality and the glaciations of North Ameirca 2.7 million years ago. Nature 433:821–825
- Honjo S, Manganini SJ, Krishfield RA, Francois R (2008) Particulate organic carbon fluxes to the ocean interior and factors controlling the biological pump: a synthesis of global sediment trap programs since 1983. Prog Oceanogr **76**:217–285
- Horn MG, Robinson RS, Rynearson TA, Sigman DM (2011) Nitrogen isotopic relationship between diatom-bound and bulk organic matter of cultured polar diatoms. Paleoceanography 26:PA3208. doi:10.1029/2010PA002080
- Kanematsu Y, Takashahi K, Kim S, Asahi H, Khim BK (2013) Changes in biogenic opal productivity with Milankovitch cycles during the last 1.3 Ma at IODP expedition 323 Sites U1341, U1343, and U1345 in the Bering Sea. Quatern Int **310**:213–220
- Katsuki K, Takahashi K, Okada M (2003) Diatom assemblage and productivity changes during the last 340,000 years in the subarctic Pacific. J Oceanogr 59:695–707
- Katsuki K, Takahashi K (2005) Diatoms as paleoenvironmental proxies for seasonal productivity, sea-ice and surface circulation in the Bering Sea during the late quaternary. Deep-Sea Res Pt II **52**:2110–2130
- Khen GV (1999) Hydrography of western Bering Sea shelf water. In: Loughlin TR, Ohtani K (eds) Dynamics of the Bering Sea. University of Alaka Sea Grant, Fairbanks, pp 161–176
- Kienast SS, Calvert SE, Pedersen TF (2002) Nitrogen isotope and productivity variations along the northeast Pacific margin over the last 120 kyr: surface and subsurface paleoceanography. Paleoceanography 17:1055. doi:10.1029/2001PA000650
- Kim S, Khim BK, Uchida M, Itaki T, Tada R (2011) Millennial-scale paleoceanographic events and implication for the intermediate-water ventilation in the northern slope area of the Bering Sea during the last 71 kyrs. Global Planet Change 79:89–98
- Kim S, Takahashi K, Khim BK, Kanematsu Y, Asahi H, Christina AC (2014) Biogenic opal production changes during the Mid-Pleistocene Transition in the Bering Sea (IODP Expedition 323 Site U1343). Quaternary Res 81:151–157
- Kim S, Khim BK, Takahashi K (2016) Late pliocene to early pleistocene (2.4–1.25 Ma) paleoproductivity changes in the Bering Sea: IODP expedition 323 Hole U1343E.

Deep-Sea Res Pt II 125–126:155–162

- Knapp AN, Sigman DM (2003) Stable isotopic composition of dissolved organic nitrogen from the surface waters of the Sargasso Sea. In: ASLO annual meeting, Geological Society of America, Salt Lake City, Utah, 8–14 Feb 2003
- Kuramoto T, Minagawa M (2001) Stable carbon and nitrogen isotopic characterization of organic matter in a mangrove ecosystem on the southwestern coast of Thailand. J Oceanogr 57:421–431
- Leng MJ, Swann GEA (2010) Stable isotopes in diatom silica. In: Smol JP, Stoermer EF (eds) The diatoms: applications for the environmental and earth sciences. Cambridge University Press, Cambridge, pp 127–143
- Lisiecki LE, Raymo ME (2005) A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}$ O records. Paleoceanography **20**:PA1003. doi:1029/2004PA001071
- Liu YJ, Song SR, Lee TQ, Lee MY, Chen YL, Chen HF (2006) Mineralogical and geochemical changes in the sediments of the Okhotsk Sea during deglacial periods in the past 500 kyrs. Global Planet Change 53:47–57
- Martin JH, Fitzwater SE, Gordeon RM (1990) Iron deficiency limits growth in Antarctic waters. Global Biogeochem Cy 4:5–12
- März C, Schnetger B, Brumsack H-J (2013) Nutrient leakage from the North Pacific to the Bering Sea (IODP Site U1341) following the onset of northern hemispheric glaciation? Paleoceanography 28:68–78. doi:10.1002/ palo.20011
- Morley DW, Leng MJ, Mackay AW, Sloane HJ, Rioual P, Battarbee RW (2004) Cleaning of lake sediment samples for diatom oxygen isotope analysis. J Paleolimnol 31:391–401
- Müller J, Wagner A, Fahl K, Stein R, Prange M, Lohmann G (2011) Towards quantitative sea ice reconstructions in the northern North Atlantic: a combined biomarker and numerical modelling approach. Earth Planet Sc Lett **306**:137–148
- Nakatsuka T, Handa N, Harada N, Sugimoto T, Imaizumi S (1997) Origin and decomposition of sinking particulate organic matter in the deep water column inferred from the vertical distributions of its  $\delta^{15}$ N,  $\delta^{13}$ C and  $\delta^{14}$ C. Deep-Sea Res Pt I 44:1957–1979
- Needoba JA, Waser NA, Harrison PJ, Calvert SE (2003) Nitrogen isotope fraction in 12 species of marine phytoplankton during growth on nitrate. Mar Ecol-Prog Ser **255**:81–91
- Niebauer HJ (1998) Variability in Bering Sea ice cover as affected by a regime shift in the North Pacific in the

period 1947-1996. J Geophys Res 103:27717-27737

- Okazaki Y, Takahashi K, Asahi H, Katsuki K, Hori J, Yasuda H, Sagawa Y, Tokuyama H (2005) Productivity changes in the Bering Sea during the late quaternary. Deep-Sea Res Pt II **52**:2150–2162
- Ostrom NE, Macko SA, Deibel D, Thompson RJ (1997) Seasonal variation in the stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry of a coastal cold ocean environment. Geochim Cosmochim Ac **61**:2929–2942
- Ragueneau O, Treguer P, Leynaert A, Anderson RF, Brzezinski MA, DeMaster DJ, Dugdale RC, Dymond J, Fischer G, Francois R, Heinze C, Maier-Reimer E, Martin-Jézéquel V, Nelson DM, Quéguiner B (2000) A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. Earth Planet Sc Lett 26:317–365
- Ragueneau O, Dittert N, Pondaven P, Tréguer P (2002) Si/C decoupling in the world ocean: is the Southern Ocean different? Deep-Sea Res Pt II 49:3127–3154
- Riethdorf J-R, Thibodeau B, Ikehara M, Nürnberg D, Max L, Tiedemann R, Yokoyama Y (2016) Surface nitrate utilization in the Bering Sea since 180 ka BP: insight from sedimentary nitrogen isotopes. Deep-Sea Res Pt II 125–126:163–176
- Robinson RS, Sigman DM (2008) Nitrogen isotopic evidence for a poleward decrease in surface nitrate within the ice age Antarctic. Quaternary Sci Rev 27:1076–1090
- Robinson RS, Brunelle BG, Sigman DM (2004) Revisiting nutrient utilization in the glacial Antarctic: evidence from a new method for diatom-bound N isotopic analysis. Paleoceanography 19:PA3001. doi:10.1029/2003PA000996
- Robinson RS, Sigman DM, DiFiore PJ, Rohde MM, Mashiotta TA, Lea DW (2005) Diatom-bound <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N: new support for enhanced nutrient consumption in the ice age subantartic. Paleoceanography 20:PA3003. doi: 10.1029/2004PA001114
- Robinson RS, Kienast M, Albuquerque AL, Altabet M, Contreras S, De Pol Holz N, Dubois R, Francois R, Galbraith E, Hsu TC, Ivanochko T, Jaccard S, Kao SJ, Kiefer T, Kienast S, Lehmann MF, Martinez P, McCarthy M, Möbius J, Pedersen T, Quan TM, Ryabenko E, Schmittnet A, Schneider R, Schneider-Mor A, Shigemitsu M, Sinclair D, Somes C, Studer A, Thunell R, Yang JY (2012) A review of nitrogen isotopic alteration in marine sediments. Paleoceanography 27:PA4203. doi:10.1029/ 2012PA002321
- Ruth U, Bigler M, Röthlisberger R, Siggaard-Andersen M-L, Kipfstuhl S, Goto-Azuma K, Hansson ME, Johnsen SJ,

Lu H, Steffensen JP (2007) Ice core evidence for a very tight link between North Atlantic and east Asian glacial climate. Geophys Res Lett **34**:L03706. doi:10.1029/2006GL027876

- Sachs JP, Repeta DJ (1999) Oligotrophy and nitrogen fixation during eastern Mediterranean sapropel events. Science 286:2485–2488
- Schlung SA, Ravelo AC, Aiello IW, Andreasen DH, Cook MS, Drake M, Dyez KA, Guilderson TP, LaRivière JP, Stroynowski Z, Takahashi K (2013) Millennial-scale climate change and intermediate water circulation in the Bering Sea from 90 ka: a high-resolution record from IODP Site U1340. Paleoceanography 28:1–14
- Shemesh A, Mortlock RA, Smith RJ, Froelich PN (1988) Determination of Ge/Si in marine siliceous microfossils: separation, cleaning and dissolution of diatoms and radiolarian. Mar Chem **25**:305–323
- Shimada C, Sato T, Yamasaki M, Hasegawa S, Tanaka Y (2009) Drastic change in the late Pliocene subarctic Pacific diatom community associated with the onset of the Northern Hemisphere Glaciation. Palaeogeogr Palaeocl 279:207–215
- Sigman DM, Altabet MA, Francois R, McCorkle DC, Gailard JF (1999) The isotopic composition of diatom-bound nitrogen in Southern Ocean sediments. Paleoceanography 14:118–134
- Sigman DM, Casciotti KL, Andreani M, Barford C, Galanter M, Böhike JK (2001) A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. Anal Chem 73:4345–4153
- Sigman DM, Jaccard SL, Haug GH (2004) Polar ocean stratification in a cold climate. Nature **428**:59–63
- Springer AM, McRoy PC, Flint MV (1996) The Bering Sea Green Belt: shelf-edge processes and ecosystem production. Fish Oceanogr 5:205–223
- Studer AS, Martínez-Garcia A, Jaccard SL, Girault FE, Sigman DM, Haug GH (2012) Enhanced stratification and seasonality in the Subarctic Pacific upon Northern Hemisphere Glaciation-New evidence from diatom-bound nitrogen isotopes, alkenones and archaeal tetraethers. Earth Planet Sc Lett 351–352:84–94
- Studer AS, Ellis KK, Oleynik S, Sigman DM, Haug GH (2013) Size-specific opal-bound nitrogen isotope measurements in North Pacific sediments. Geochim Cosmochim Ac 120: 179–194
- Studer AS, Sigman DM, Martínez-García A, Benz V, Winckler G, Kuhn G, Esper O, Lamy F, Jaccard SL, Wacker L, Oleynik S, Gersonde R, Haug GH (2015) Antarctic Zone nutrient conditions during the last two

glacial cycles. Paleoceanography 30:845-862

- Takahashi K, Fujitani N, Yanada N (2002) Long term monitoring of particle fluxes in the Bering Sea and the central the central subarctic Pacific Ocean, 1990–2000. Prog Oceanogr 55:95–112
- Takahashi K, Ravelo AC, Alvarez Zarikian CA, the IODP Expedition 323 Scientists (2011) IODP Expedition 323-Pliocene and Pleistocene paleoceanographic changes in the Bering Sea. Scientific Drilling **11**:4–13
- Teraishi A, Suto I, Onodera J, Takahashi K (2016) Diatom, silicoflagellate and ebridian biostratigraphy and paleoceanography in IODP 323 Hole U1343E at the Bering slope site. Deep-Sea Res Pt II **125–126**:18–28
- Tsuda A, Takeda S, Saito H, Nishioka J, Nojiri Y, Kudo I, Kiyosawa H, Shiomoto A, Imai K, Ono T, Shimamoto A, Tsumune D, Yoshimura T, Aono T, Hinuma A, Kinugasa M, Suzuki K, Sohrin Y, Noiri Y, Tani H,

Deguchi Y, Tsurushima N, Ogawa H, Fukami K, Kuma K, Saino T (2003) A mesoscale iron enrichment in the western subarctic pacific induces a large centric diatom bloom. Science **300**:958–961

- Yang C, Wilkinson GM, Cole JJ, Macko SA, Pace ML (2014) Assigning hydrogen, carbon, and nitrogen isotope values for phytoplankton and terrestrial detritus in aquatic food web studies. Inland Waters 4:233–242
- Zheng Y, Anderson RF, Froelich PN, Beck W, McNichol AP (2002) Challenges in radiocarbon dating organic carbon in opal-rich marine sediments. Radiocarbon 44:123–136

Received May 4, 2016 Revised Aug. 29, 2016 Accepted Sep. 9, 2016