

Review

백악기 중기 해양 무산소 사건 2 동안의 생지화학적 순환

주 영 지*

부경대학교 환경지질과학전공, 48513 부산광역시 남구 용소로 45

Biogeochemical Cycles during the mid-Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2

Young Ji Joo*

Major of Environmental Geosciences, Pukyong National University,
45 Yongso-ro, Busan 48513, Korea

Abstract: Oceanic Anoxic Event 2 (OAE2) represents a period of mid-Cretaceous when black shale was deposited worldwide. This short period of perturbations in the global biogeochemical cycles spans the Cenomanian-Turonian boundary, marking the peak of the Cretaceous greenhouse, which is characterized by elevated atmospheric pCO₂, sea-level highstand, and expansion of oxygen minimum zone. Since the pioneering work in the 1970s, numerous studies have investigated the cause and consequences of the event based on geochemical and isotope proxies, and it is now widely accepted that the enhanced primary production and volcanism during the Cenomanian-Turonian boundary interval were the key environmental factors that triggered OAE2. This study briefly reviews previous OAE2 studies of the carbon, sulfur, and trace metal cycles for mechanistic understanding of the biogeochemical processes during the event.

Keywords: Cretaceous, Oceanic Anoxic Event, carbon cycle, euxinic environment, primary production

요약: 백악기 중기, 세노마늄절-투로니아절에 발생한 해양 무산소 사건인 Oceanic Anoxic Event 2 (OAE2)는 다량의 유기물을 포함한 흑색셰일이 전세계적으로 퇴적된 단기간의 탄소 순환 교란 사건이다. 백악기 후기의 온실 지구의 환경(높은 CO₂ 농도, 고해수면, 해양의 무산소 환경 확장)은 탄소, 황 및 여타 주요 원소의 생지화학 순환의 교란과 밀접하게 상호 작용하였다. 1970년대 최초 명명 이후 동위원소를 포함한 화학적 지시자 연구가 활발하게 진행되었으며, 그 결과 화산 활동과 해양 표층의 유기물 생산 증가가 무산소 환경 발달의 주된 원인으로 여겨진다. 본 논평에서는 OAE2의 기작을 탄소 및 황, 미량 금속원소의 순환을 중심으로 살펴보고자 한다.

주요어: 백악기, 해양무산소사건, 탄소 순환, 혐기성 환경, 일차생산

서론

인류세 이후, 특히 산업혁명과 함께 급증한 인간

*Corresponding author: yjoo@pknu.ac.kr
Tel: +82-51-629-6628

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

활동에 의하여 상승하는 대기 중의 CO₂ 농도는 최근 400 ppm을 돌파하였으며(Keeling et al., 2001), 그 결과 전례 없는 속도의 기후 온난화가 진행 중이다. 인류가 경험하지 못한 온난한 기후의 지구 환경에 대한 이해를 위하여 과거 지구 역사 동안의 온실 기후 시기를 고찰할 필요가 있다. 지구 역사상 발달한 수차례의 온실 기후 시기 중 백악기 중기는 높은 대기 중 CO₂ 농도(Barclay et al., 2010; Hong and Lee, 2012), 온난한 대기 및 해양(Jenkyns et al., 1994; Huber et al., 2002; Forster et al., 2007), 고해수면

(Haq, 2014), 그리고 부재하거나 다른 시기에 비하여 크게 감소한 규모의 극지방 빙상(MacLeod et al., 2013)과 같은 특징을 갖는 시기로서 인류가 예측한 가까운 미래의 지구 환경과 매우 유사하다. 또한 이 시기 동안 전 세계적으로 유기물 함량이 높은 셰일이 가장 빈번하게 퇴적되었으며(Kolonis, 2004 and references therein) 이는 인류가 의존해온 화석 연료 근원암의 많은 부분을 차지한다. 백악기의 육성 및 해양의 연속적 퇴적 기록을 토대로 궤도 규모(20-400 kyr)의 해상도를 갖는 연대 모델이 수립되었으며(e.g., Meyers et al., 2012; Sageman et al., 2014), 이는 상세한 생층서(e.g., 암모나이트, 유공충, 이매패류) 및 순차층서 해석과 결합하여 전 지구 규모의 환경 변화와 탄소 및 여타 주요 원소의 생지화학적 순환의 변화를 규명하기 위한 토대를 제공한다.

Oceanic Anoxic Event (OAE; Schlanger and Jenkyns, 1976), 이른바 해양 무산소 사건은 지구 역사 동안 널리 알려진 백악기 동안의 생지화학 순환의 교란 사건의 대표적인 예시이다. 해수 내 용존 산소 농도의 급격한 감소와 그 결과 초래된 유기물 매몰량 증가에 의한 어두운 색을 띠는, 이른바 “흑색 셰일(black shales)”의 퇴적은 중생대를 걸쳐 여러 차례 관찰되는데(e.g., Takashima et al., 2006; Jenkyns, 2010), 그 중 OAE2는 백악기 중기에 일어난 가장 대표적인 사건이다(Schlanger and Jenkyns, 1976). 1970년대 대양 시추 사업을 통하여 최초 발견되고 명명된 후 지난 수십년 동안 OAE2 이전에서 이후에 걸쳐 일어난 기후 및 환경 변화, 그리고 다량의 유기물 퇴적의 원인과 결과에 대한 연구가 활발히 이루어져왔다(e.g., Schlanger and Jenkyns, 1976; Arthur et al., 1985; Pratt, 1985; Brumsack, 2006; Forster et al., 2007; Kuroda et al., 2007; Mort et al., 2007; Turgeon and Creaser, 2008; Ando et al., 2009; Adams et al., 2010; MacLeod et al., 2013; Owens et al., 2013, 2016; Zheng et al., 2013, 2016; Gomes et al., 2016; Scaife et al., 2017). 현재까지 진행된 연구 결과는 1) 전지구적 탄소 순환의 거동, 2) 탄소 순환과 여타 주요 원소(e.g. 황 및 미량 금속 원소)의 생지화학 순환 사이의 관계, 3) 온실 상태의 지구 기후 변화에 대한 탐구에 주요한 기반을 제공하였다. 본 논문에서는 OAE2 해양 무산소 환경의 발생 원인과 그 기작 및 물질 순환의 변화에 대하여 현재까지 축적된 연구 결과를 간략히 살펴보고자 한다.

OAE2와 탄소 순환의 교란

1968년 시작된 대양 시추 프로그램인 Deep Sea Drilling Project (DSDP) 동안 대서양, 태평양, 인도양 등지에서 획득된 시추 코어 및 현재 육상에 노출된 노두(e.g. 이탈리아 Livello Bonarelli) 관찰 결과 백악기 중기 특정한 시기에 다수의 지역에서 흑색 셰일, 혹은 퇴적암 내 유기물 함량이 가파르게 상승한 구간이 발견되었다. 흑색 셰일의 상부와 하부에는 석회질 연니(ooze) 기원의 백악(chalk)과 같은 탄산염 퇴적층이 산출되며 이는 급격한 환경 변화를 지시하는데, 과학자들은 퇴적 분지 내에서 짧은 시간(<1 Myr) 동안 해수 내 산소 농도가 급감하여 발달한 무산소(anoxic) 혹은 혐기성(euxinic-anoxic and sulfidic) 환경의 증거로 해석하고 이 시기를 OAE라 명명하였다(Schlanger and Jenkyns 1976). 그중 가장 대표적인 OAE2는 중생대 백악기 세노마늄절(Cenomanian)-투로니아절(Turonian)의 경계(약 93.9 Ma; Ogg et al., 2012)에서 발생한 사건이며, 탄소 동위원소 화학층서 정립을 포함한 지속적인 후속 연구를 통하여 해당 사건이 전세계 해양 환경의 교란임이 밝혀졌다.

탄소동위원소 화학층서 기법은 과거 탄소 순환과 대기-해양 시스템의 거동 추적뿐만 아니라 층서 대비의 수단으로 활발하게 적용되어왔다(Arthur et al. 1985). 다양한 지리적 위치와 퇴적환경에서 고해상도의 백악기 중기 탄소 동위원소 화학층서가 정립되었으며(Fig. 1), OAE2 동안 일관된 규모(유기탄소에서 약 3-6%; 탄산염에서 약 2%)의 동위원소 비 증가가 전 세계에 분포하는 다수의 대양 및 연해(epeiric sea), 육성 퇴적층에서 보고되었다(Schlanger and Jenkyns, 1976; Pratt, 1985; Jenkyns et al., 1994; Stoll and Schrag, 2000; Tsikos et al., 2004; Sageman et al., 2006, Jarvis et al., 2006; Friedrich et al., 2008; Takashima et al., 2010; Joo and Sageman, 2014). 광합성에 의하여 생산되는 유기물은 동화과정에 수반되는 동위원소 분별 작용의 결과 주변의 CO₂에 비하여 상대적으로 ¹²C가 풍부하여 가벼운 동위원소 비를 갖는다. 무산소/혐기성 환경에서 유기 탄소 매몰이 증가하면 ¹²C가 해수 내에서 지속적으로 제거되어 결국 표층에서 생산되는 유기물의 탄소 동위원소 비는 다른 시기에 비하여 ¹²C가 결핍되어 무거워진다. 이는 궁극적으로 탄소 동위원소 화학층서가 탄소 순환 변동의 기록임을 시사한다. 탄소 동위원소

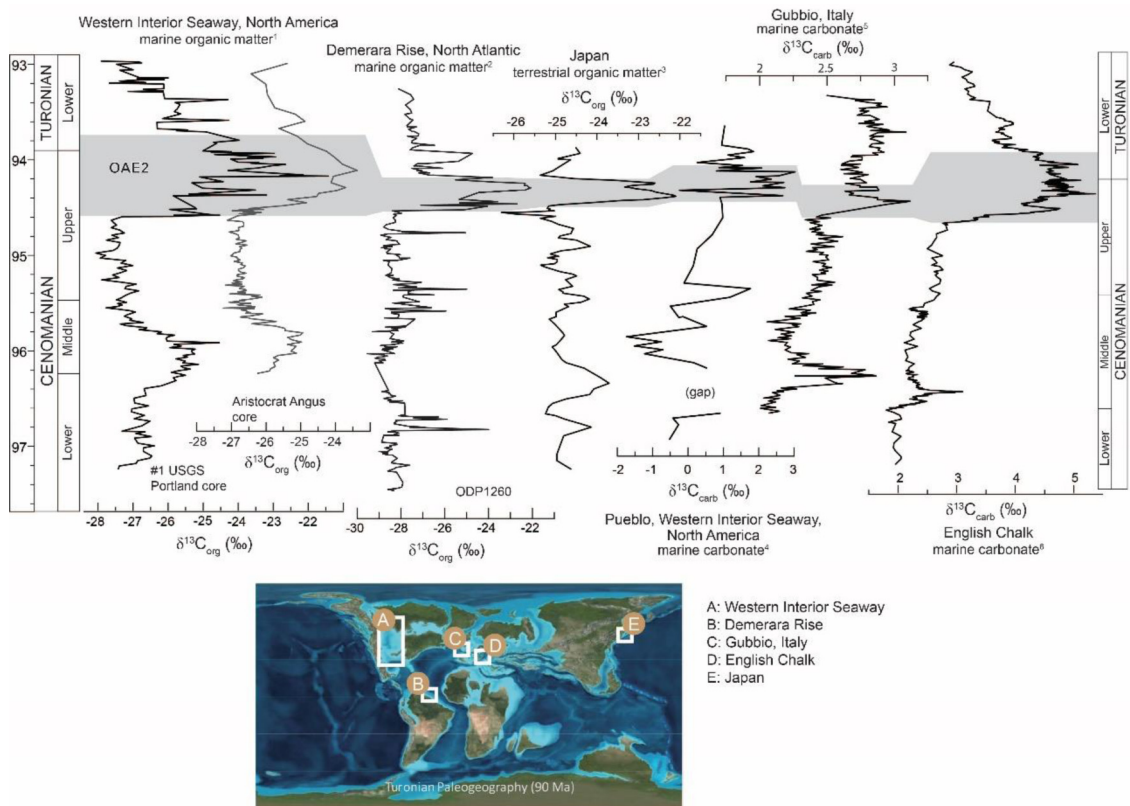


Fig. 1. A compilation of the Cenomanian-Turonian carbon isotope curves from selected localities (modified after Joo et al., 2020). Data sources: ¹Joo and Sageman (2014); ²Friedrich et al. (2008); ³Takashima et al. (2010); ⁴Pratt (1985); ⁵Stoll and Schrag (2000); ⁶Jarvis et al. (2006).

비의 증가는 OAE2를 인지하는 일차적인 증거로서 보다 작은 규모의 동위원소 비 변동과 함께 지층 대비의 도구로 이용되기도 한다(e.g. Jarvis et al., 2006; Joo and Sageman, 2014). 또한 이와 같은 일련의 기록은 백악기 중기 해양 대기 탄소 저장소가 원활히 연결되어 있었음을 반영한다. 따라서 탄소 동위원소 화학층서는 층서 대비뿐만 아니라 전지구적 탄소 순환의 변동 추적에 활용될 수 있다.

급격한 유기물 매몰량의 증가와 흑색 셰일 퇴적을 설명하기 위하여 과거 두 가지 대표적인 가설이 제시되었다. 첫 번째 가설은 온난한 기후 환경에서 해양 순환이 정체된 결과 심해의 용존산소량이 감소하고 무산소 환경이 발달하여 표층 투광대에서 생산된 유기물이 산화되지 않고 더 잘 보존되었을 가능성을 논의하였다(Demaison and Moore, 1980). 두 번째 가설은 표층 생산성의 증가를 주된 원인으로 제안한다. 표층에서 생산된 유기물은 수층을 따라 가라앉는 동

안 미생물의 호기성 호흡을 통하여 산화되는데, 모종의 원인에 의하여 일차생산에 의한 유기물의 생산량이 현저하게 증가하여 해수의 용존 산소를 소모한 결과 무산소 환경을 초래하고 결과적으로 다량의 유기물이 더 이상 산화되지 못하고 퇴적물로 보존되어 매몰될 수 있다(Pedersen and Calvert, 1990). 또한 심층의 무산소/혐기성 환경이 발달하면 퇴적물로부터 인(phosphorus)과 같은 주요 영양염의 재순환이 일어나 표층의 생산성 증가를 더욱 촉진하는 양의 되먹임(positive feedback)이 가능하다(e.g., Ingall et al., 1993). 후속 연구의 결과를 바탕으로 현재 표층 생산성 증가에 따른 수층 내 산소 소모가 OAE2의 가장 주된 원인으로 받아들여지고 있다. 그러나 상기한 영양염의 재순환(Nederbragt et al., 2004; Mort et al., 2007)과 해양 순환의 변화(Adams et al., 2010; Zheng et al., 2013, 2016) 역시 함께 기여하였을 것으로 여겨진다.

표층 생산성의 증가가 무산소/혐기성 환경 발달의 원인이라면 생산성 증가의 원인에 대한 논의가 필요하다. 현재까지의 연구 결과는 대규모 화성 지구 (Large Igneous Province, LIP)의 발달을 OAE2의 도화선이 된 사건으로 제시하고 있다. 특히 OAE2의 시작보다 약 500 kyr 앞서 최초 활동을 시작한 후 OAE2의 시작과 거의 맞물려 주된 분출이 일어난 것으로 알려진 Caribbean LIP의 활동과 연관된 육상 및 해저의 화산 분출이 OAE2를 발생시킨 주된 원인으로 여겨진다(Sinton and Duncan, 1997; Kerr, 1998; Snow et al., 2005; Kuroda et al., 2007; Turgeon and Creaser, 2008; Adams et al., 2010; Scaife et al., 2017; Percival et al., 2018). OAE2를 앞서는 Caribbean LIP의 최초 활동 시기 동안 대기 중 CO₂ 농도가 뚜렷하게 증가한 기록 또한 화산 활동에 의한 탄소 순환의 교란을 시사한다(Barclay et al., 2010). 최근 연구에서는 Caribbean LIP뿐만 아니라 High Arctic LIP의 활동 역시 OAE2의 원인으로 논의되었으나(Zheng et al., 2013; Scaife et al., 2017), 그 주된 분출 시기가 OAE2의 시작보다 더 후기로 알려져있어 해당 LIP의 분출 역사와 연대에 대한 보다 상세한 연구가 필요한 상황이다. LIP의 활동에 기인한 활발한 화산 활동의 결과로 풍화 작용이 가속화되고 화산과 육상에서 해양으로 유입되는 영양염의 양이 증가하여 표층수의 생산성이 상승한다(Pogge von Strandmann et al., 2013 and references therein). 이 과정에서 탄소뿐만 아니라 황 및 여타 미량원소의 순환 역시 밀접하게 연관하여 거동하였으며, 보다 상세한 내용은 아래에서 살펴보고자 한다.

황 및 미량 원소의 생지화학적 순환

황(sulfur)

황은 다양한 산화 상태로 존재하며 황의 생지화학적 순환은 생물학적, 혹은 비생물학적 산화-환원 반응을 통하여 일어난다. 지표에서 황의 순환은 일반적으로 탄소 순환과 연결되어(coupled) 있는데, 이는 유기탄소(i.e., 환원된 탄소)의 매물이 산화된 황(i.e., SO₄²⁻)의 혐기성(anaerobic) 미생물에 의한 황산염 환원 반응과 환원된 황(e.g., 황철석)의 매물을 수반하기 때문이다(Berner and Raiswell, 1983). OAE2가 발생한 백악기 중기의 황 순환에서 주목해야 할 특이점은 해당 시기가 지구 역사를 통틀어 해수 내 황

산염의 농도가 가장 낮은 시기 중 하나라는 점인데, 그 농도는 5 mM에서 1-2 mM에 달하는 것으로 추산된다(Lowenstein et al., 2003; Wortmann and Chernyavsky, 2007). 이는 현재 해수 내 황산염 농도인 28 mM과 비교할 때 현저하게 낮은 값이다. 낮은 황산염 농도의 원인은 백악기 초기 열린 남대서양 해양분지의 연변에서 퇴적된 대규모의 증발암으로 알려져 있다(Wortmann and Chernyavsky, 2007).

백악기 중기 퇴적 기록을 이용한 황 순환의 연구는 퇴적암 내 환원된 황(i.e., 황철석)과 황산염(i.e., 탄산염 광물 격자 내 불순물로 포함된 황산염)의 안정동위원소 비(³⁴S/³²S)를 이용한다. 황 동위원소 비의 변화와 황의 생지화학 순환에 대한 연구는 OAE2 발생 이전 매우 낮은 해수의 황산염 농도가 Caribbean LIP의 화산 활동에 의한 교란의 영향을 극대화하는 요인이었음을 제안하였다(Adams et al., 2010; Gomes et al., 2016). OAE2 이전, 황산염이 결핍된 해양에 화산 및 열수 활동을 통하여 황이 유입되어 해수 내 황산염 농도가 급격히 증가하였던 것이 동위원소 기록으로부터 밝혀졌다(Adams et al., 2010). 증가한 황산염은 혐기성 미생물의 호흡에 의하여 황화수소로 환원되며 최종적으로 황철석으로 침전하여 유기탄소와 함께 매물된다. 이 과정에서 철의 침전을 야기하는 주된 반응에 변화가 일어난다. 즉, 황산염 농도가 낮아 황화수소의 생성이 미약했던 시기 동안 주로 산화철(Fe-oxide) 혹은 수산화철(Fe-oxyhydroxide)로 침전되었으나 황산염 농도가 증가한 환경에서는 황철석 침전이 일어난다는 것이다. 주목해야 할 점은 산화철 혹은 수산화철이 침전 및 매물되는 과정에서 퇴적물에 포함된 필수 영양염인 인산염(PO₄²⁻)이 이들의 표면에 흡착하여 매물되어 해수로부터 제거된다는 사실이다(Ingall et al., 1993). 이와 같은 환경에서는 평소의 해양과 같이 필수 영양염인 인산염이 결핍된 환경이 조성된다. 반면에 철산화물과 달리, 황철석은 인산염을 흡착하지 않으므로 황철석 매물의 증가는 퇴적물 내 인산염이 수중으로 재방출 및 재순환되는 결과를 초래한다(Murray, 1995). 또한 황산염 농도가 낮은 호수 환경에서의 연구에 따르면 황산염 이온 농도가 증가할수록 인산염은 철산화물 및 수산화물 표면에 흡착되지 못하고 수중으로 다시 유입된다(Caraco et al., 1989, 1993). OAE2 동안의 무산소/혐기성 환경에서 수층 및 퇴적물에 포함된 다량의 유기물(유기탄소)이 혐기성 미생물의 호흡을 촉진하여

황산염 환원 반응과 황철석의 침전이 더욱 활성화되었을 것이다. 따라서 해수-퇴적물 경계면(sediment-water interface) 및 공극수 내 환원 환경이 발달하여 철은 대부분 산화철(ferric Fe)이 아닌 용존된 철(ferrous Fe)로 존재하거나 궁극적으로 황철석으로 침전된다. 퇴적물 내 인산염은 공극수 및 해수로 다시 유입된 후 표층으로 용승하여 일차생산을 유지하는 원동력을 제공하는데, 이는 결과적으로 무산소 환경이 유지되기 위한 양의 되먹임으로 작용한다(Van Cappellen and Ingall., 1996). 즉 초기 해양 황산염 농도가 매우 낮았기 때문에 대량의 황산염 유입에 의하여 해양 황 저장소에 급격한 변화가 일어날 수 있었으며, 해양 생지화학적 순환에 일종의 교란의 연쇄(cascades)가 가능하였다. 실제 상술한 Caribbean LIP의 활동이 시작된 시점, 즉 OAE2 시작 이전부터 퇴적 기록 내 황산염 농도의 증가와 OAE2에 수반된 황철석 매몰량의 증가가 확인되었다(Adams et al., 2010). 황철석 매몰량 증가를 나타내는 황철석 황 동위원소 비의 증가는 궤도 규모의 고해상도 연대 모델이 수립된 기록에서 탄소 동위원소 비의 증가와 동시기에 관찰되었다(Adams et al., 2010; Owens et al., 2013; Gomes et al., 2016). 이는 앞서 언급한 퍼드백이 OAE2 발달에 주요한 역할을 하였으며, 그 과정 동안 탄소-황 순환은 밀접하게 연결되어 있었음을 의미한다.

OAE2 사건의 시작 및 지속에 화산 활동이 방아쇠를 당기는 결정적 역할을 하였다는 가설의 정량적 검증을 위하여 황 순환 상자 모델(box model)이 이용되었으며, Caribbean LIP의 최초 활동 시기, 최대 활동 시기, 퇴적 기록의 상세한 연대 모델과 결합한 황 동위원소 기록이 이용되었다(Adams et al., 2010). 해당 연구에서는 과거에 제안된 OAE2 이전 해양 황산염 농도를 기반으로 모델 계산을 수행하였는데, 동위원소 기록에서 나타나는 화산 기원 황산염의 유입을 시뮬레이션하기 위하여 OAE2 약 500 kyr 이전 시작된 화산 활동에 의하여 황산염 유입량이 약 7배 증가하였으며, 그 결과 해수 내 황산염 농도는 최대 약 50% 상승한 것으로 추산되었다(Adams et al., 2010). 이후 Gomes et al. (2016)는 모델 계산을 근거로 LIP의 화산 활동과 함께 당시 고해수면 시기 증가한 대륙붕의 면적(Haq, 2014) 역시 OAE2에 기여한 환경 요소임을 논의하였다. 대륙붕은 유기물의

생산 및 매몰이 일어나는 주된 환경이며, 대륙붕 면적의 증가는 유기 탄소뿐만 아니라 황철석의 매몰을 촉진하여 상술한 생산성-OAE2 간의 양의 되먹임을 강화할 수 있다.

황 순환의 모델과 자료의 비교를 통하여 OAE2 동안 증가한 황철석 매몰량의 규모를 추정할 수 있으나(Adams et al., 2010; Owens et al., 2013; Gomes et al., 2016), 무산소 사건 기간(700-800 kyr; Meyers et al., 2012) 동안 황철석 매몰 규모 추정치에는 상당한 규모의 불확실성이 존재한다. 모델을 통하여 계산된 증가량은 50-200%의 넓은 범위를 나타내는데(e.g., Adams et al., 2010; Owens et al., 2013; Gomes et al., 2016), 이는 모델 계산에 이용된 교란 이전 초기 해양 황산염 농도가 높을수록 황철석 매몰량의 증가가 더 커져야만 실제 동위원소 기록에서 관찰된 규모의 생지화학적 순환의 변화를 도출할 수 있기 때문이다(Owens et al., 2013). 요약하면 황의 생지화학적 순환 모델 연구는 환경 요인 가설을 검증하고, 교란의 대략적인 중요도를 이해할 수 있는 틀을 제공하였으며, 특히 백악기 중기 해수의 낮은 황산염 농도가 OAE2를 포함한 생지화학적 순환의 교란 사건에 결정적 역할을 하였음을 지지한다. 향후 보다 종합적인 이해를 위하여 암석 기록에 영향을 미치는 지역 규모의 환경 다양성과 해양 황산염 농도와 같은 초기 환경 조건에 대한 충분한 자료의 확보를 통하여 불확실성이 개선되어야 할 것이다.

OAE2 시기는 혐기성 환경에서의 미생물에 의한 황순환과 황화수소의 생산을 연구하는 기반을 제공한다. 특히 최근 연구에서는 이전에는 불용성 잔류물로 여겨진 유기물 내 황의 동위원소 비를 측정하여, 전통적으로 공극수 및 퇴적물-해수 경계면에서 주로 일어난 것으로 여겨진 황철석의 침전이 황산염 환원 반응을 일으키는 미생물의 세포 내부에서도 활발하였음을 확인하였다(Raven et al., 2016). 세포 내부의 미소 환경은 공극수와 비교하여 황산염 환원 반응 이후의 속성작용에 의한 변질로부터 비교적 자유롭기 때문에 과거 무산소 환경의 황 순환을 보다 종합적으로 이해하기 위하여 유기물의 황 동위원소 연구가 필요하다. 이는 OAE2와 같은 과거 환경뿐만 아니라 현재 기후 변화와 함께 확장되는 해양 산소 극소대(oxygen minimum zone)에서의 물질 순환의 이해에도 기여할 것으로 기대된다(e.g., Raven et al., 2021).

미량 원소(trace elements)

OAE2 동안 미량 원소 함량의 변화는 크게 1) 의 부로부터의 공급원, 2) 무산소/혐기성 환경에서의 원소 거동 변화를 추적하기 위하여 연구되었다. Orth et al. (1993)의 초기 연구는 북미 Western Interior Seaway를 포함한 여러 지역에서 특정 미량 금속 원소(Ti, Mn, Sc, Co, Cr, V, Pt, Au)의 급격한 부화를 보고하였으며, 그 원인으로 빠른 해저 확장 속도에 기인한 활발한 해저 열수 활동에 의한 공급을 제한하였다. Sinton and Duncan (1997)은 미량 금속 원소의 급격한 부화 패턴은 중앙해령에서와 같은 지속적인 열수 활동이 아닌 단속적이며 거대한 일종의 플룸 사건(event plume)에 의한 것으로 해석하여, 동시에 활동한 것으로 알려진 Caribbean LIP을 그 원인으로 제안하였다. Snow et al (2005) 역시 북미 콜로라도에 분포하는 Western Interior Seaway의 탄소 동위원소 층서와 미량 금속의 부화를 이용하여 Caribbean LIP으로부터의 공급을 논의하였다. 반면에 Hetzel et al. (2009)은 남대서양의 퇴적 기록으로부터 OAE2 동안 미량 원소의 증가 패턴과 특정 원소 사이의 비(Fe/Al, Mn/Al)를 이용하여 해수 내 용존 황화수소가 존재하는 혐기성 환경의 규모 변화를 해석하였다. 무산소 환경의 발달과 동시기에 퇴적암 내 미량 금속 함량이 급격하게 증가한 후 서서히 감소하는 기록이 관찰되는데, 이는 지역적 혹은 전지구적 규모로 무산소/혐기성 환경이 발달하여 금속 원소들이 해수로부터 퇴적물로 매몰되어 결과적으로 해수 내 농도가 감소하기 때문이다(Hetzel et al., 2009). 흑해(Black Sea)와 같은 현생 혐기성 환경과 용승이 일어나 유기물의 생산 및 퇴적이 활발한 지역(e.g., 캘리포니아 만, 페루 만)은 OAE2 와 같은 무산소 환경에서 미량 원소의 거동을 파악하기에 적합한 지역이며, 실제 해당 지역의 자료를 바탕으로 Brumsack (2006)은 황화물로 침전하는 원소(Cd, Mo, Tl, V, Cu, Ni)와 열수 활동과 같은 공급원을 지시하는 원소(Zn, Ag)를 구별하여 OAE2의 원인으로서의 화산 활동과 무산소 환경에서 미량 원소 매몰 역사를 함께 추적하였다. 최근, 다소 단점이 존재하지만 지질 기록상의 LIP 활동의 지시자로 제안된 수은(Hg) 함량의 증가(Grasby et al., 2019) 역시 OAE2 기록에서 보고되었다(Scaife et al., 2017; Percival et al., 2018).

철(Fe), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 바나듐(V)과 같은 몇몇 미량원소는 일차생산생물의 대사 활동에 필수영

양소로 작용한다(e.g., Bellenger et al., 2011). OAE2 동안 해수 내 위 원소들의 농도가 증가, 혹은 감소하였다면 이는 일차생산의 증가, 혹은 감소를 일으키는 추가적인 원인으로 작용할 수 있다. 이들 전이 금속 원소들은 환원 환경에서 황화물 혹은 유기금속 화합물로 침전하지만, 그 세부적인 거동에 다소 차이를 보인다. V와 Zn의 경우 빈산소 환경에서부터 침전이 시작되나(Algeo, 2004), Mo의 경우 혐기성 수중 환경에서 가장 활발하게 침전한다(Scott and Lyons, 2012). Owens et al. (2016)은 화산활동 및 풍화, 재순환에 의한 영양염 공급이 OAE2의 시작과 유지에 기여하였다면, OAE2 동안 발달한 무산소/혐기성 환경에서 미량 금속이 매몰되어 해수로부터 제거되는 과정이 유기물의 일차생산을 저감하였으며, 이는 결과적으로 OAE2의 종결에 기여하는 음의 되먹임(negative feedback)으로 작용하였음을 제안하였다.

최근 동위원소 분석 기술의 발달과 함께 철(Fe), 몰리브덴(Mo)과 같이 그 거동이 산화-환원 환경에 민감하게 반응하는 금속 원소의 동위원소 지시자 연구가 진행되었다. OAE2 동안 이탈리아 Bonarelli 지층의 전체 철(total Fe, Fe_T) 동위원소 비(⁵⁶Fe/⁵⁴Fe) 기록에서 관찰된 양의 변화사건(excursion)은 미생물에 의한 황산염 환원 반응이 황철석 침전에 주된 원인이며, 이는 이전 시기 미생물에 의한 철 환원 반응으로부터의 변화를 의미한다(Jenkyns et al., 2007). Owens et al. (2012)는 북대서양 분지 형성 초기에 발달한 OAE2 퇴적층 내 철 동위원소 비와 Fe_T/Al 기록을 바탕으로 당시 둘 이상의 공급원 - 해령의 열수활동과 대륙붕 - 으로부터 철이 유입되었음을 규명하였다. 또한 분지 심부의 해령에 인접한 지역에서는 상대적으로 열수에 의한 공급이, 분지 내 얕은 환경에서는 대륙붕으로부터 유입된 철의 공급이 우세한 것으로 논의하였다. 몰리브덴 동위원소 비(⁹⁸Mo/⁹⁵Mo) 역시 철 동위원소와 유사하게 퇴적 당시 해수의 화학 조성과 퇴적물 내 Mo 침전을 일으킨 주된 화학 반응에 대한 정보를 제공한다(Neubert et al., 2008).

OAE2 발생 원인인 화산 활동에 대한 추가 증거로 해수 스트론튬 동위원소 비(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)를 살펴볼 수 있다. 일반적으로 화산 및 열수 활동의 영향이 큰 경우 ⁸⁶Sr이 더 풍부한 반면에, 육상 풍화작용의 영향이 큰 경우 ⁸⁷Sr이 더 풍부한 동위원소 조성을 보인다(Palmer and Edmond, 1989). 따라서 스트론튬 동위원소 화학 층서를 바탕으로 두 공급원의 상대적인 비율 변화를

추적할 수 있다. OAE2 이전부터 장기간 지속된 스트론튬 동위원소 비의 감소는 화산 및 열수 활동에 의한 공급이 증가하였음을 시사하며(Jones and Jenkyns, 2001), 태평양 원양성 퇴적층에 기록된 OAE2 사건의 약 600 kyr 이전에 급격하게 감소한 스트론튬 동위원소 비는 대규모의 화산 활동 사건을 의미한다(Ando et al., 2009). 또한 북미, 대서양, 유럽의 다수의 퇴적층에서 OAE2 직전 대규모 화산 활동을 지지하는 오스뮴(Os) 동위원소 기록 역시 스트론튬 동위원소 연구 결과를 뒷받침한다(Du Vivier et al., 2014).

네오디뮴 동위원소 비(ϵNd , $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)는 퇴적 당시 수괴 성분과 기원의 변화 연구에 활용된다. 대서양의 OAE2 퇴적층 내 어류의 골격에서 추출한 네오디뮴 동위원소 기록은 탄소 동위원소 화학층서와 유사한 지점에서 동위원소 비의 증가를 나타내며, 이는 수괴에 유입된 네오디뮴의 기원이 맨틀, 즉 Caribbean LIP의 화산 활동에서 유래하였을 가능성을 시사한다(MacLeod et al., 2008). Zheng et al. (2013)은 영국 Eastbourne의 백악 퇴적층(English Chalk)에 분포하는 어류의 생체살물 네오디뮴 동위원소 비를 측정하여 대서양의 기록과 유사한 OAE2 발생 직전 동위원소 비의 증가를 확인하였으며, 이를 Caribbean LIP 활동의 영향으로 해석하였다. 대서양과 유럽의 네오디뮴 동위원소 화학층서는 그 규모와 시점에서 일관적인 추세를 나타내어 1) Caribbean LIP으로부터의 네오디뮴 공급과 2) OAE2 당시 활발하였던 전 세계 해양 순환의 증거로 사료된다.

요 약

중생대 온난 기후에서 단기간의 탄소 순환 교란이 다수 발생하였으며 그 결과 유기물 함량이 높은 흑색 셰일이 퇴적되었다. 중생대 중기 세노마늄절-투로니아절 OAE2는 온난 기후가 정점에 달하였던 시기이며, 당시 Caribbean LIP에 의한 활발한 화산 활동의 결과 대기 중의 CO_2 농도가 상승하였으며, 고해수면 환경에서 탄소 및 황, 미량 원소의 생지화학 순환에 급격한 변동이 발생하였다. 직, 간접적인 영양염의 부회는 해양 투광대에서의 일차생산을 증가시켜 해수 내 산소를 소모하였으며, 그 결과 해양 무산소/혐기성 환경이 발달하였다. 다량의 유기물이 퇴적물로 보존되는 과정에서 탄소 및 황 순환에 변동이 일어나 해양 표층에 미량 원소를 포함한 필수 영양소

를 지속적으로 공급하여 무산소/혐기성 환경을 지속하는 양의 피드백으로 작용하였다. 본 논평에서 살펴 보았듯이 탄소, 황 및 주요 미량 원소의 함량과 동위원소 화학층서는 OAE2의 발생에 도화선이 되었던 Caribbean LIP의 화산 활동뿐만 아니라 해양 분지 내 다양한 규모의 산화-환원도의 변동, 미생물의 대사에 의한 생지화학적 순환, 해양 순환에 대한 다각도의 정보를 제공한다. OAE2 환경에서 물질 순환에 대한 이해는 이전에는 분석하기 어려웠던 금속 동위원소, 미생물 반응과 세포 내 대사 작용의 범위까지 확대되고 있다. 이를 바탕으로 지구 역사 동안 존재했던 무산소 환경(e.g., Great Oxidation Event 이전의 해양)뿐만 아니라 인류가 맞이할 미래 환경에 대한 새로운 시야를 제공할 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2020년)에 의하여 연구되었다. 또한 지구과학회지 편집위원 및 두 분의 심사위원의 세심한 조언에 감사드린다.

References

- Adams, D.D., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2010, Volcanic triggering of a biogeochemical cascade during Oceanic Anoxic Event 2. *Nature Geoscience*, 3, 201-204.
- Algeo, T.J., 2004, Can marine anoxic events draw down the trace element inventory of seawater? *Geology*, 32, 1057-1060.
- Ando, A., Nakano, T., Kaiho, K., Kobayashi, T., Kokado, E., Khim, B.-K., 2009, Onset of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ excursion prior to Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event 2? New Late Cretaceous strontium isotope curve from the central Pacific Ocean. *Journal of Foraminiferal Research*, 39, 322-334.
- Arthur, M.A., Dean, W.E., Schlanger, S.O., 1985, Variations in the Global Carbon Cycle During the Cretaceous Related to Climate, Volcanism, and Changes in Atmospheric CO_2 , In Sundquist, E., Broecker, W. (eds.), *The Carbon Cycle and Atmospheric CO_2 : Natural Variations Archean to Present*, 504-529.
- Barclay, R.S., McElwain, J.C., Sageman, B.B., 2010, Carbon sequestration activated by a volcanic CO_2 pulse during Ocean Anoxic Event 2. *Nature Geoscience*, 3, 205-208.
- Bellenger, J.-P., Wichard, T., Xu, Y., Kraepiel, A.M.L., 2011, Essential metals for nitrogen fixation in a free-

- living N₂-fixing bacterium: chelation, homeostasis and high use efficiency. *Environmental Microbiology*, 13, 1395-1411.
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1983, Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 855-862.
- Brumsack, H.-J., 2006, The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232, 344-361.
- Caraco, N., Cole, J., Likens, G., 1989, Evidence for sulphate-controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. *Nature*, 341, 316-318.
- Caraco, N.F., Cole, J.J., Likens, G.E., 1993, Sulfate control of phosphorus availability in lakes. *Hydrobiologia*, 253, 275-280.
- Demaison, G.J., Moore, G.T., 1980, Anoxic environments and oil source bed genesis. *AAPG Bulletin*, 64, 1179-1209.
- Du Vivier, A.D.C., Selby, D., Sageman, B.B., Jarvis, I., Gröcke, D.R., Voigt, S., 2014, Marine ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os isotope stratigraphy reveals the interaction of volcanism and ocean circulation during Oceanic Anoxic Event 2. *Earth and Planetary Science Letters*, 389, 23-33.
- Forster, A., Schouten, S., Moriya, K., Wilson, P.A., Sinninghe Damsté, J.S., 2007, Tropical warming and intermittent cooling during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event 2: Sea surface temperature records from the equatorial Atlantic. *Paleoceanography*, 22, PA1219.
- Friedrich, O., Erbacher, J., Moriya, K., Wilson, P.A., Kuhnert, H., 2008, Warm saline intermediate waters in the Cretaceous tropical Atlantic Ocean. *Nature Geoscience* 1, 453-457.
- Gomes, M.L., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2016, Biogeochemical sulfur cycling during Cretaceous oceanic anoxic events: A comparison of OAE1a and OAE2. *Paleoceanography*, 31, 233-251.
- Grasby, S.E., Them, T.R., Chen, Z., Yin, R., Ardakani, O.H., 2019, Mercury as a proxy for volcanic emissions in the geologic record. *Earth-Science Reviews*, 196, 102880.
- Haq, B.U., 2014, Cretaceous eustasy revisited. *Global and Planetary Change*, 113, 44-58.
- Hetzl, A., Böttcher, M.E., Wortmann, U.G., Brumsack, H.-J., 2009, Paleo-redox conditions during OAE 2 reflected in Demerara Rise sediment geochemistry (ODP Leg 207). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 273, 302-328.
- Hong, S.K., Lee, Y.I., 2012, Evaluation of atmospheric carbon dioxide concentrations during the Cretaceous. *Earth and Planetary Science Letters*, 327-328, 23-28.
- Huber, B.T., Norris, R.D., MacLeod, K.G., 2002, Deep-sea paleotemperature record of extreme warmth during the Cretaceous. *Geology*, 30, 123-126.
- Ingall, E.D., Bustin, R., Van Cappellen, P., 1993, Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 303-316.
- Jarvis, I.A.N., Gale, A.S., Jenkyns, H.C., Pearce, M.A., 2006, Secular variation in Late Cretaceous carbon isotopes: a new $\delta^{13}\text{C}$ carbonate reference curve for the Cenomanian-Campanian (99.6-70.6 Ma). *Geological Magazine*, 143, 561-608.
- Jenkyns, H.C., 2010, Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11, Q03004
- Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Corfield, R.M., 1994, Carbon and oxygen-isotope stratigraphy of the English Chalk and Italian Scaglia and its palaeoclimatic significance. *Geological Magazine*, 131, 1-34.
- Jenkyns, H.C., Matthews, A., Tsikos, H., Erel, Y., 2007, Nitrate reduction, sulfate reduction, and sedimentary iron isotope evolution during the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event. *Paleoceanography*, 22, PA3208.
- Jones, C.E., Jenkyns, H.C., 2001, Seawater Strontium Isotopes, Oceanic Anoxic Events, and Seafloor Hydrothermal Activity in the Jurassic and Cretaceous. *American Journal of Science*, 301, 112-149.
- Joo, Y.J., Sageman, B.B., 2014, Cenomanian To Campanian Carbon Isotope Chemostratigraphy from the Western Interior Basin, U.S. *Journal of Sedimentary Research*, 84, 529-542.
- Joo, Y. J., B. B. Sageman, and M. T. Hurtgen, 2020, Data-model comparison reveals key environmental changes leading to Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event 2. *Earth-Science Reviews*, 203, 103123.
- Keeling, C., Piper, S.C., Bacastow, R.B., Wahlen, M., Whorf, T.P., Heimann, M., and Meijer, H.A., 2001, Exchanges of atmospheric CO₂ and ¹³CO₂ with the terrestrial biosphere and oceans from 1978 to 2000. I. Global aspects, SIO Reference Series, No. 01-06, Scripps Institution of Oceanography, San Diego, 88 p.
- Kerr, A.C., 1998, Oceanic plateau formation: a cause of mass extinction and black shale deposition around the Cenomanian-Turonian boundary? *Journal of the Geological Society*, 155, 619-626.
- Kolonic, S., 2004, Mechanism and biochemical implication of Cenomanian-Turonian black shale formation in north Africa: an integrated geochemical millennial-scale study from the Tarfaya-Laayoune Basin in SW Morocco. *Berichte Fachbereich Geowissenschaften*, 174.
- Kuroda, J., Ogawa, N., Tanimizu, M., Coffin, M., Tokuyama, H., Kitazato, H., Ohkouchi, N., 2007, Contemporaneous massive subaerial volcanism and late

- cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Earth and Planetary Science Letters*, 256, 211-223.
- Lowenstein, T.K., Hardie, L.A., Timofeeff, M.N., Demicco, R.V., 2003, Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines. *Geology*, 31, 857-860.
- MacLeod, K.G., Huber, B.T., Berrocoso, Á.J., Wendler, I., 2013, A stable and hot Turonian without glacial $\delta^{18}\text{O}$ excursions is indicated by exquisitely preserved Tanzanian foraminifera. *Geology*, 41, 1083-1086.
- MacLeod, K.G., Martin, E.E., Blair, S.W., 2008, Nd isotopic excursion across Cretaceous ocean anoxic event 2 (Cenomanian-Turonian) in the tropical North Atlantic. *Geology*, 36, 811-814.
- Meyers, S.R., Siewert, S.E., Singer, B.S., Sageman, B.B., Condon, D.J., Obradovich, J.D., Jicha, B.R., Sawyer, D.A., 2012, Intercalibration of radioisotopic and astrochronologic time scales for the Cenomanian-Turonian boundary interval, Western Interior Basin, USA. *Geology*, 40, 7-10.
- Mort, H.P., Adatte, T., Föllmi, K.B., Keller, G., Steinmann, P., Matera, V., Berner, Z., Stüben, D., 2007, Phosphorus and the roles of productivity and nutrient recycling during oceanic anoxic event 2. *Geology*, 35, 483-486.
- Murray, T.E., 1995, The correlation between iron sulfide precipitation and hypolimnetic phosphorus accumulation during one summer in a softwater lake. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 52, 1190-1194.
- Nederbragt, A.J., Thurow, J., Vohhof, H., Brumsack, H.-J., 2004, Modelling oceanic carbon and phosphorus fluxes: implications for the cause of the late Cenomanian Oceanic Anoxic Event (OAE2). *Journal of the Geological Society*, 161, 721-728.
- Neubert, N., Nägler, T.F., Böttcher, M.E., 2008, Sulfidity controls molybdenum isotope fractionation into euxinic sediments: Evidence from the modern Black Sea. *Geology*, 36, 775-778.
- Ogg, J.G., Hinnov, L.A., Huang, C., 2012, Chapter 27: Cretaceous, In Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M. (eds.), *The Geologic Time Scale*, 793-853.
- Orth, C.J., Attrep, M., Quintana, L.R., Elder, W.P., Kauffman, E.G., Diner, R., Villamil, T., 1993, Elemental abundance anomalies in the late Cenomanian extinction interval: a search for the source(s). *Earth and Planetary Science Letters*, 117, 189-204.
- Owens, J.D., Reinhard, C.T., Rohrsen, M., Love, G.D., Lyons, T.W., 2016, Empirical links between trace metal cycling and marine microbial ecology during a large perturbation to Earth's carbon cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 449, 407-417.
- Owens, J.D., Gill, B.C., Jenkyns, H.C., Bates, S.M., Severmann, S., Kuypers, M.M.M., Woodfine, R.G., Lyons, T.W., 2013, Sulfur isotopes track the global extent and dynamics of euxinia during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110, 18407-18412.
- Owens, J.D., Lyons, T.W., Li, X., Macleod, K.G., Gordon, G., Kuypers, M.M.M., Anbar, A., Kuhnt, W., Severmann, S., 2012, Iron isotope and trace metal records of iron cycling in the proto-North Atlantic during the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE-2). *Paleoceanography*, 27, PA3223.
- Palmer, M.R., Edmond, J.M., 1989, The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 92, 11-26.
- Pedersen, T.F., Calvert, S.E., 1990, Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary Rocks? *AAPG Bulletin*, 74, 454-466.
- Percival, L.M.E., Jenkyns, H.C., Mather, T.A., Dickson, A.J., Batenburg, S.J., Ruhl, M., Hesselbo, S.P., Barclay, R., Jarvis, I., Robinson, S.A., Woelders, L., 2018, Does large igneous province volcanism always perturb the mercury cycle? Comparing the records of Oceanic Anoxic Event 2 and the end-Cretaceous to other Mesozoic events. *American Journal of Science*, 318, 799-860.
- Pogge von Strandmann, P.A.E., Jenkyns, H.C., Woodfine, R.G., 2013, Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2. *Nature Geoscience*, 6, 668-672.
- Pratt, L.M., 1985, Isotopic studies of organic matter and carbonate in rocks of the Greenhorn marine cycle, In Pratt, L.M., Kauffman, E.G., Zelt, F.B. (eds.), *Fine-Grained Deposits and Biofacies of the Cretaceous Western Interior Seaway: Evidence of Cyclic Sedimentary Processes*, 38-48.
- Raven, M.R., Keil, R.G., Webb, S.M., 2021, Microbial sulfate reduction and organic sulfur formation in sinking marine particles. *Science*, 371, 178.
- Raven, M.R., Sessions, A.L., Fischer, W.W., Adkins, J.F., 2016, Sedimentary pyrite $\delta^{34}\text{S}$ differs from porewater sulfide in Santa Barbara Basin: Proposed role of organic sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 186, 120-134.
- Sageman, B.B., Meyers, S.R., Arthur, M.A., 2006, Orbital time scale and new C-isotope record for Cenomanian-Turonian boundary stratotype. *Geology*, 34, 125-128.
- Sageman, B.B., Singer, B.S., Meyers, S.R., Siewert, S.E., Walaszczyk, I., Condon, D.J., Jicha, B.R., Obradovich, J.D., Sawyer, D.A., 2014, Integrating $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, U-Pb, and astronomical clocks in the Cretaceous Niobrara Formation, Western Interior Basin, USA. *Geological Society of America Bulletin*, 126, 956-973.

- Scaife, J.D., Ruhl, M., Dickson, A.J., Mather, T.A., Jenkyns, H.C., Percival, L.M.E., Hesselbo, S.P., Cartwright, J., Eldrett, J.S., Bergman, S.C., Minisini, D., 2017, Sedimentary Mercury Enrichments as a Marker for Submarine Large Igneous Province Volcanism? Evidence From the Mid-Cenomanian Event and Oceanic Anoxic Event 2 (Late Cretaceous). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18, 4253-4275.
- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976, Cretaceous Oceanic Anoxic Events: Causes and Consequences. *Geologie En Mijnbouw*, 55, 179-184.
- Scott, C., Lyons, T.W., 2012, Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. *Chemical Geology*, 324-325, 19-27.
- Sinton, C.W., Duncan, R.A., 1997, Potential links between ocean plateau volcanism and global ocean anoxia at the Cenomanian-Turonian boundary. *Economic Geology*, 92, 836-842.
- Snow, L.J., Duncan, R.A., Bralower, T.J., 2005, Trace element abundances in the Rock Canyon Anticline, Pueblo, Colorado, marine sedimentary section and their relationship to Caribbean plateau construction and oxygen anoxic event 2. *Paleoceanography*, 20, PA3005.
- Stoll, H.M., Schrag, D.P., 2000, High-resolution stable isotope records from the Upper Cretaceous rocks of Italy and Spain: Glacial episodes in a greenhouse planet? *GSA Bulletin* 112, 308-319.
- Takashima, R., Nishi, H., Huber, B.T., Leckie, R.M., 2006, Greenhouse world and the Mesozoic ocean. *Oceanography*, 19, 82-92.
- Takashima, R., Nishi, H., Yamanaka, T., Hayashi, K., Waseda, A., Obuse, A., Tomosugi, T., Deguchi, N., Mochizuki, S., 2010, High-resolution terrestrial carbon isotope and planktic foraminiferal records of the Upper Cenomanian to the Lower Campanian in the Northwest Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 289, 570-582.
- Tsikos, H., Karakitsios, V., Van Breugel, Y., Walsworth-Bell, B.E.N., Bombardiere, L., Petrizzo, M.R., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., Erba, E., Silva, I.P., Farrimond, P., Tyson, R.V., Jenkyns, H.C., 2004, Organic-carbon deposition in the Cretaceous of the Ionian Basin, NW Greece: the Paquier Event (OAE 1b) revisited. *Geological Magazine*, 141, 401-416.
- Turgeon, S.C., Creaser, R.A., 2008, Cretaceous oceanic anoxic event 2 triggered by a massive magmatic episode. *Nature*, 454, 323.
- Van Cappellen, P., Ingall, E.D., 1996, Redox Stabilization of the Atmosphere and Oceans by Phosphorus-Limited Marine Productivity. *Science*, 271, 493-496.
- Wortmann, U.G., Chernyavsky, B.M., 2007, Effect of evaporite deposition on Early Cretaceous carbon and sulphur cycling. *Nature*, 446, 654-656.
- Zheng, X.-Y., Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Ward, D.J., Henderson, G.M., 2013, Changing ocean circulation and hydrothermal inputs during Ocean Anoxic Event 2 (Cenomanian-Turonian): Evidence from Nd-isotopes in the European shelf sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 375, 338-348.
- Zheng, X.-Y., Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Ward, D.J., Henderson, G.M., 2016, A climatic control on reorganization of ocean circulation during the mid-Cenomanian event and Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE 2): Nd isotope evidence. *Geology*, 44, 151-154.

Manuscript received: August 15, 2022

Revised manuscript received: August 25, 2022

Manuscript accepted: August 25, 2022