

<Review>

리튬 동위원소를 활용한 고환경 해석

정제나 · 허영숙[‡]

서울대학교 지구환경과학부

Paleo-environmental interpretation using lithium isotopes

Jena Jeong · Youngsook Huh[‡]

School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

요 약

전 지구적 기후변화의 핵심 요소 중 하나인 탄소순환을 해석하기 위해 이를 조절하는 풍화 작용을 연구하는 것은 필수적이다. 리튬은 대기 중 이산화탄소를 소모하는 규산염 광물의 풍화와 밀접하게 연관되어 있으므로 해양 퇴적 탄산염 광물을 통해 과거 해수의 리튬 동위원소 비를 복원함으로써 과거 풍화 환경 해석이 가능하다. 방해석의 리튬 동위원소 비는 해수보다 3-6% 낮으며 온도와 염도에 무관하고 pH와 광물의 성장 속도에 큰 영향을 받지 않는다. 광물의 종류에 따라서는 아라고나이트에서 8-12%, 백운석에서 18-29% 해수보다 더 낮은 값이 관찰된다. 현재까지는 주로 유공충과 탄산염암이 고환경 연구에 활용되고 있으며 과거 해수 기록 복원을 위해서는 시료의 전처리 과정에서 규산염 광물의 오염을 방지하는 것이 중요하다. 고생대부터 신생대까지 리튬 동위원소를 활용한 다양한 고환경 연구가 진행되었으며 이를 통해 지구의 기온 뿐만 아니라 화산활동 또는 지각 변동과 같은 물리적 요인 또한 탄소 순환에 큰 영향을 미친다는 것이 알려져 있다. 이 논평에서는 리튬 동위원소를 활용한 고환경 연구에서 필수적으로 고려해야 할 요소(전지구적 리튬 순환, 동위원소 분별계수, 시료 전처리 과정)와 이를 접목시킨 기존 연구들을 소개하려 한다.

주요어: 풍화, 리튬 동위원소, 고환경

ABSTRACT: To understand the carbon cycle which is a key player in global climate change, it is important to study continental weathering. Since lithium isotopes are related to silicate weathering which consumes atmospheric CO₂, it is possible to interpret the past weathering environment by reconstructing the lithium isotopic ratio of past seawater through marine carbonate minerals. Lithium isotopic ratios of calcite are 3-6% lighter than seawater and have no correlations with temperature or salinity. The growth rate and pH do not have a significant impact on the isotopic ratio. The lithium isotopic ratios are 8-12% lower in aragonite and 18-29% lower in dolomite than seawater. Foraminifera and bulk carbonate rock have mainly been used in paleo-environmental research, and it is important to prevent contamination of silicate minerals during the sample preparation. Paleo-environmental studies have been conducted for the Paleozoic to the Cenozoic, and it is known that physical factors such as volcanic activities or mountain-building events are as important as Earth's temperature on the carbon cycle. This review introduces the factors that should be considered in the paleo-environmental study using lithium isotopes - global lithium cycle, isotopic fractionation factor, and sample preparation process - and the related literature.

Key words: weathering, lithium isotope, paleo-environment

[‡]Corresponding author: +82-2-880-9167, E-mail: yhuh@snu.ac.kr

1. 서론

규산염 광물의 화학적 풍화는 대기 중 이산화탄소를 소모하며 해양에 이온과 영양분을 공급해 탄산염 퇴적과 유기 탄소 형성을 야기함으로써 장기적인 기후 변화에 중요한 영향을 미친다(Walker *et al.*, 1981; Gaillardet *et al.*, 1999). 과거 지구의 주요 지질학적 사건들과 풍화 작용 간의 관계를 해석하기 위해 최근 리튬, 마그네슘, 규소, 포타슘 등의 비전통 안정동위원소를 활용한 고환경 연구가 활발히 이루어지고 있다(Teng *et al.*, 2017). 특히 리튬은 강력한 풍화 지시자 중 하나로 대기 중 이산화탄소 소모와 관련된 규산염 광물의 화학적 풍화를 파악하는데 장점이 있다. 그 이유로는 첫째, 리튬의 농도는 탄산염 광물(0-5 µg/g)에 비해 규산염 광물(5-100 µg/g)에 최대 약 20배 높다(Kisakürek *et al.*, 2005; Millot *et al.*, 2010; Dellinger *et al.*, 2020). 따라서 탄산염이 지배적인 수계에서도 규산염 광물의 풍화가 강물의 리튬 동위원소 비 변화의 주요 원인이 된다. 둘째, 리튬은 식물이나 플랑크톤 등에 의한 생물학적 동위원소 분별 작용을 받지 않는다(Clergue *et al.*, 2015; Pogge von Strandmann *et al.*, 2016). 최근 생물의 Na⁺/H⁺ Exchanger (NHE)에서 리튬이 소듐을 따라 세포로 이동하면서 동위원소 분별 작용이 있을 수 있다는 연

구 결과가 보고되고 있지만(Poet *et al.*, 2022; Thibon *et al.*, 2022) 아직까지 기후/환경 연구에 반영되지는 않고 있다. 셋째, 해수와 해양 퇴적물 간의 분별 계수가 일정하다고 알려져 있다(Chan *et al.*, 1992; Pogge von Strandmann *et al.*, 2013; 2절 참고). 이러한 리튬의 특성은 해양 탄산염 광물에서 과거 해수의 리튬 동위원소 비 값을 복원하여 고환경과 고기후를 이해하는데 큰 도움을 줄 수 있다.

리튬의 원자량은 6.94이고 세번째로 가벼운 화학 원소이자 가장 가벼운 알칼리 금속이다. 규산염 광물 내 미량원소 중 하나인 리튬은 맨틀에 1.39 ± 0.10 µg/g, 중앙해령 현무암(MORB)에 5.5 ± 3.8 µg/g, 상부와 하부 대륙 지각에 각각 ~8 µg/g과 30.5 ± 3.6 µg/g의 농도로 존재한다(Teng *et al.*, 2008; Sauzéat *et al.*, 2015; Marschall *et al.*, 2017). 지표에서 리튬은 일차광물로부터 풍화되어 용존 리튬으로 존재하거나 이차 광물에 포함된다. 강물의 리튬 농도(30-3000 nM; 0.2 × 10⁻³-0.2 × 10⁻¹ µg/g; Huh *et al.*, 1998)는 넓은 범위를 가지며 수십에서 수백 ppm의 농도를 보이는 이차 광물에 비해 상대적으로 낮다. 이는 강물로 용해된 대부분의 리튬이 이차광물에 포함됨을 의미한다(Pogge von Strandmann *et al.*, 2020). 해수 용존 리튬의 약 60%는 강물에서, 나머지 40%는 중앙해령에서 유래한다(그림 1; Chan and Edmond 1988;

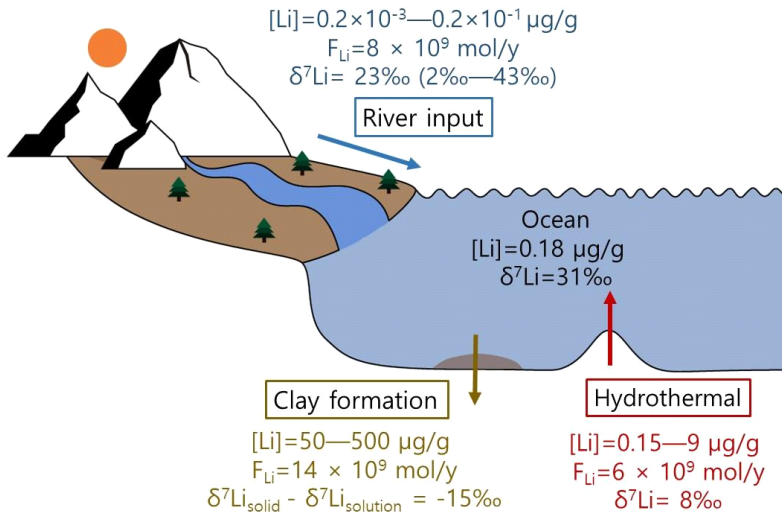


Fig. 1. The Li budget of the oceans with its sinks and sources. F_{Li} and [Li] indicate Li flux and concentration, respectively (modified after Pogge von Strandmann *et al.*, 2020). Data from Chan *et al.* (1994) and Foustoukos *et al.* (2004), Andrews *et al.* (2020).

Pogge von Strandmann *et al.*, 2013). 리튬은 해양에서 백만 년의 긴 체류시간을 가지며 해양에서 농도(0.18 ppm; Tomascak *et al.*, 2016)가 일정하고 대부분 이차 광물(authigenic clay) 형성 과정을 통해 제거된다(Penniston-Dorland *et al.*, 2017). 위치와 무관하게 해양의 리튬 농도와 동위원소비는 일정하기 때문에 해저에서 퇴적되는 탄산염 광물은 당시 해수의 값을 반영한다. 따라서 과거 해수의 화학적 기록을 통해 당시 지구의 환경을 이해하는데 탄산염 광물의 리튬 동위원소비가 활용될 수 있다.

리튬의 안정 동위원소는 ${}^6\text{Li}$ 과 ${}^7\text{Li}$ 이 각각 7.5%와 92.5%로 존재하며, 동위원소 비는 표준물질(NIST SRM 8545, L-SVEC)에 대해 델타표기법(δ -notation)으로 다음과 같이 표기한다.

$$\delta^7\text{Li} = \left(\frac{\left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{L-SVEC}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ (‰)}$$

대륙 지각의 $\delta^7\text{Li}$ 값이 평균 $0.6\text{‰} \pm 0.6\text{‰}$ (Sauzéat *et al.*, 2015) 임에 비해 강물의 $\delta^7\text{Li}$ 값은 2-43% 사이의 범위에서 평균 23%의 값(Huh *et al.*, 1998; Dellinger *et al.*, 2015)으로 존재한다. 이는 물과 암석 사이 반응 과정에서 리튬의 동위원소 분별작용 때문인데, 리튬은 일차 광물로부터 화학양론적으로 완전 용해될 때 뚜렷한 동위원소 분별 작용을 보이지 않는다(Pistiner and Henderson 2003). 하지만 이후 이차광물이 생성될 경우 더 가벼운 ${}^6\text{Li}$ 가 우선적으로 포함되면서 강물의 동위원소 비를 상대적으로 무겁게 만든다. 이는 강물의 리튬 동위원소 비가 일차 광물의 용해와 이차광물의 형성 비율에 의해 결정된다는 것을 의미한다. 따라서, 이러한 분별 작용은 풍화 세기(weathering intensity)에 따라 $\delta^7\text{Li}$ 값과 리튬 농도가 다른 양상을 보이게 만든다(Teng *et al.*, 2017). 풍화 세기가 적을 때, 즉 일차 광물의 화학양론적 용해가 활발한 경우(congruent weathering) 강물의 리튬 농도는 높고 $\delta^7\text{Li}$ 값은 낮다. 반대로 풍화 세기가 클 경우 이차 광물이 형성(incongruent weathering)되면서 강물의 리튬 농도는 낮아지고 $\delta^7\text{Li}$ 값은 증가한다. 여기서 더욱 강한 세기의 풍화가 발생한다면 기존에 형성되었던 이차 광물마저 용해되어 강물

의 $\delta^7\text{Li}$ 값을 다시 감소시키지만 이러한 경우 리튬의 농도가 매우 낮아 해양에 유의미한 영향을 주지 못한다(Dellinger *et al.*, 2015; Pogge von Strandmann *et al.*, 2020). 중앙해령 현무암의 $\delta^7\text{Li}$ 값은 맨틀의 값과 유사한 3-5% (Marschall *et al.*, 2017)이지만 열수에서 해양으로 유입되는 리튬의 $\delta^7\text{Li}$ 값은 이보다 조금 큰 ~8%이다. 이는 고온에서의 이차광물 형성 과정에서 더 가벼운 ${}^6\text{Li}$ 이 우선적으로 광물에 결합되며 열수가 상대적으로 무거워졌기 때문이다(Chan *et al.*, 1993). 해수에서 리튬이 제거될 때에는 저온에서의 해양 현무암과 이차 광물 형성 과정에서 대륙과 유사한 분별 계수(~15%)로 제거된다(Chan *et al.*, 1992). 이러한 분별작용은 리튬의 긴 체류시간과 함께 해양의 $\delta^7\text{Li}$ 값을 ~31%의 높은 값으로 유지시키는데 주된 역할을 한다.

2. 리튬의 동위원소 분별 특성

퇴적물에서 과거 해수의 리튬 동위원소 비를 복원하기 위해서는 해양에서 동위원소 분별작용에 영향을 줄 수 있는 요인들에 대한 파악이 선행되어야 한다. 현재까지 해양 퇴적물에서 리튬은 일정한 동위원소 분별 계수를 가진다고 알려져 있다. 리튬 동위원소 비는 점토 광물에서 ~15%, 탄산염 광물(방해석)에서 ~3-6% 정도 해수보다 낮으며 탄산염 광물의 경우 이 값은 온도, 염도와 무관하다(Marriott *et al.*, 2004a, 2004b; Pogge von Strandmann *et al.*, 2013, 2019, 2021). Marriott *et al.* (2004b)에서는 해수에 비해 상대적으로 낮은 pH=7에서 실험 결과 방해석에서 -8.5%의 $\delta^7\text{Li}$ 값 차이를 보고하였다. 기존 연구에 비해 매우 낮은 값이 도출되어 pH가 분별 작용에 영향을 줄 수 있다는 가설이 제시되었지만 이는 사용된 시료가 순수한 탄산염이 아니었을 가능성이 언급되었다(Lechler *et al.*, 2015). 이와 관련된 최근 연구에서는 pH가 6에서 8로 증가함에 따라 방해석과 배경 용액 간의 $\delta^7\text{Li}$ 값 차이($\Delta^7\text{Li}_{\text{calcite-fluid}} = \delta^7\text{Li}_{\text{calcite}} - \delta^7\text{Li}_{\text{fluid}}$)가 약 -5%에서 -3%로 증가함을 보고하였으며(Füger *et al.*, 2022), 따라서 pH가 기존에 알려진 방해석의 $\Delta^7\text{Li}_{\text{calcite-fluid}}$ 범위(-6~-3%)를 벗어나게 할 정도의 영향을 미치지 않는다고 생각된다.

분별 계수에 영향을 줄 수 있는 또 다른 요인에는 광물의 성장 속도와 결정의 종류가 있다. 방해석의 성

장 속도가 $10^{-7.7}$ ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)을 넘을 경우 -3‰ 수준으로 유지되던 $\Delta^7\text{Li}_{\text{calcite-fluid}}$ 이 -5‰까지 감소하였고 이러한 현상은 칼슘, 마그네슘, 바륨, 스트론튬 등의 원소에서도 동일하게 관찰된다(Seyedali *et al.*, 2021). 분별 계수에 가장 크게 영향을 주는 요소는 결정의 종류이다. 방해석과 다르게 아라고나이트의 경우 $\Delta^7\text{Li}_{\text{mineral-fluid}}$ 값이 상대적으로 낮은 -12‰에서 -8‰이며 백운석의 경우 많은 연구가 이루어지지는 않았지만 $-23.5 \pm 5.8\%$ 으로 매우 낮다(Marriott *et al.*, 2004b; Pogge von Strandmann *et al.*, 2019; Taylor *et al.*, 2019). 결정의 종류에 따라 동위원소 분별 정도가 달라지는 이유에 대해서 아직 명확하게 알려진 바는 없다. 초기에는 방해석에서 칼슘은 6개의 산소와 배위 결합을 하고 있지만 아라고나이트의 경우 9의 배위수를 이룬다는 점이 동위원소 분별에 영향을 준다고 생각되었지만 Okumura and Kitano (1986)은 결합수의 차이가 동위원소 거동에 차이를 주지 않는다고 보고하였다. 이에 대해 Marriott *et al.* (2004a, 2004b)는 아라고나이트에서 Li^+ 는 Ca^{2+} 의 자리를 대체하지만 방해석에서는 격자간 위치에 포함되기 때문에 이러한 차이가 발생한다고 설명하였다. 결론적으로, 해수와 탄산염 광물 사이의 동위원소 분별 계수는 온도, 염도, pH, 광물의 성장 속도에는 큰 영향을 받지 않고 방해석을 기준으로 ~3-6‰의 동위원소 값 차이를 가지지만 광물의 종류에 따라서 큰 편차를 보일 수 있다. 따라서 최근 연구에서는 퇴적 당시 광물의 결정 구조에 대한 면밀한 파악이 선행되고 있다(Lechler *et al.*, 2015; Dellinger *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021).

3. 벌크 탄산염암에서의 리튬 동위원소 분석

리튬 동위원소를 활용한 고환경 해석에는 다양한 형태의 탄산염이 사용된다. 많은 연구에서 유공충을 이용하고 있지만 유공충의 $\delta^7\text{Li}$ 값은 종(species), pH, 용존무기탄소(dissolved inorganic carbon, DIC), 해수의 온도에 영향을 받는다는 한계점을 가진다(Hall *et al.*, 2005; Misra and Froelich, 2012; Vigier *et al.*, 2015; Roberts *et al.*, 2018). 유공충에서 신생대 해수 기록을 복원한 연구에서는 데이터의 오차범위를 $\pm 6\%$ 까지 보고하기도 하였다(Misra and Froelich, 2012). 탄산염암을 사용할 경우 이러한 요인을 제외하고 환

경적 변인에 집중한 해석이 가능하기 때문에, 최근에는 암석을 활용한 연구가 증가하고 있다(Pogge von Strandmann *et al.*, 2013, 2017, 2021; Lechler *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2018). 현대 해양 퇴적물에서 탄산염암 시료를 분석한 결과 $\delta^7\text{Li}$ 과 위도, 퇴적물 깊이, 그리고 생성 환경과의 상관관계가 적은 것으로 나타났다(Pogge von Strandmann *et al.*, 2019). 또한, 시료 준비과정의 상대적으 간단하며 필요한 시료의 양이 유공충보다 적기 때문에 광물 종류에 유의한다면 탄산염 암에서 상대적으로 더 확실한 해수의 $\delta^7\text{Li}$ 값을 얻을 수 있다.

암석에서 리튬을 분석하고자 할 때 가장 주의해야 할 점은 시료의 전처리 과정에서 의도하지 않은 다른 광물에 의한 오염을 방지하는 것이다. 규산염 광물은 해수의 화학적 성질을 반영하는 탄산염 광물과는 달리 리튬 동위원소비가 매우 다르며 리튬의 농도 또한 높기 때문에 전처리 과정 중 용해되지 않도록 주의해야 한다(Pogge von Strandmann *et al.*, 2013, 2019). 따라서 대부분의 연구에서 규산염 광물의 용해 여부를 판단하기 위해 양이온의 농도를 확인하고 있다. 가장 많이 사용되는 Al/Ca 비의 경우 일반적으로 0.2-0.8 mmol/mol을 기준으로 설정하고 있다(Pogge von Strandmann *et al.*, 2013; Lechler *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2018). 하지만 시료의 Al/Ca 비가 기준보다 높더라도 $\delta^7\text{Li}$ 과의 상관 관계가 없는 경우 규산염 광물의 용해가 일어나지 않았다고 판단할 수 있다(Cao *et al.*, 2022). 또한 Sr/Ca, Mn/Ca, Mg/Ca, Mn/Sr, Fe/Ca, Rb/Sr 등이 기준으로 사용될 수 있으며 이러한 지표들은 시료, 지역간 비교 혹은 $\delta^7\text{Li}$ 과의 상관 관계를 통해 간접적으로 용해 여부를 판단한다(Pogge von Strandmann *et al.*, 2013, 2017, 2021; Lechler *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2021; Sproson *et al.*, 2022). 이 중 망간의 경우 퇴적 당시 해양에 산소가 부족하여 전체적인 망간의 농도가 높았을 경우 탄산염 광물에서도 특히 높은 값을 보일 수 있어 경향성 파악에 주의해야 한다(Kalderon-Asael *et al.*, 2021; Pogge von Strandmann *et al.*, 2021). 최근에는 Rb/Ca이 Al/Ca 보다 더욱 명확한 기준이 될 수 있다는 연구가 제시되어 또 다른 기준으로 활용되고 있다(Bellefroid *et al.*, 2018; Kalderon-Asael *et al.*, 2021). 암석의 용해 과정에서는 0.3 M 염산까지는 리튬 동위원소 비에 영향을

주지 않는다고 보고되었고(Pogge von Strandmann *et al.*, 2013) 기존 연구에서는 주로 약 0.1 M의 염산이 사용되었다(Lechler *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2018). 아세트산-아세트산 소듐 완충 용액 또한 효과적으로 규산염 광물의 용해를 방지할 수 있고 두 가지 방법 모두 기준보다는 낮은 Al/Ca을 보이며 리튬 동위원소 비 또한 유의미한 차이가 없다고 보고되었다(Pogge von Strandmann *et al.*, 2019).

양이온과 리튬의 농도비는 보통 10^4 배 이상이기 때문에 용해액에서 리튬을 분리할 때 특히 주의가 필요하다(Tomascak *et al.*, 2016). 리튬의 분리에는 양이온 교환 수지(AG50W-X8, X12)와 함께 용리액으로 주로 염산과 질산이 이용되며 유기 용매와 혼합하여 사용하기도 한다(Strelow *et al.*, 1974; James and Palmer, 2000; Choi *et al.*, 2013; Liu and Li, 2019). 분리 과정에서는 더 무거운 ^7Li 이 우선적으로 용출되기 때문에 회수율을 100%에 가깝게 유지하는 것이 필수적이다. 또한, 리튬과 동일한 1가 양이온인 소듐은 리튬과 용출 구간이 겹치기 쉬운데, 플라즈마를 사용한 동위원소 분석 방법의 경우 다른 이온이 결과값에 큰 영향을 미칠 수 있어 주의해야 한다(Huang

et al., 2010; Choi *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2022). 리튬 동위원소 분석에는 주로 유도결합 플라즈마 분석기, 열 이온화 질량 분석기 등이 활용되고 있으며 최근 정밀도가 향상되고 있는 다중 검출 유도결합 플라즈마 분석기의 경우 장기적으로 0.2-0.4‰ (2σ)의 외부 정밀도가 보고되었다(Jeffcoate *et al.*, 2004; Millot *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2022).

4. 리튬 동위원소를 활용한 고환경 연구

리튬 동위원소는 고생대에서 신생대까지 넓은 지질시대를 아우르며 다양한 고환경 연구에 활용되고 있다(그림 2). 우선, Misra and Froelich (2012)는 유공충을 활용해 신생대에서 처음으로 6천 8백만년의 해수 리튬 동위원소비를 보고하였다(그림 2a). 연구에 따르면, 팔레오세 초기에는 Deccan Traps에서 풍화되기 쉬운 현무암이 다량 공급되어 $\delta^7\text{Li}$ 이 약 8-9‰로 낮았다. 이후 현대 해양의 값인 31‰까지 꾸준히 상승하였는데, 이에 대해 안데스, 히말라야 산맥 등의 지각 운동으로 인해 incongruent weathering의 특징이 강해진 것을 원인으로 제시하였다. 하지만 이후 연

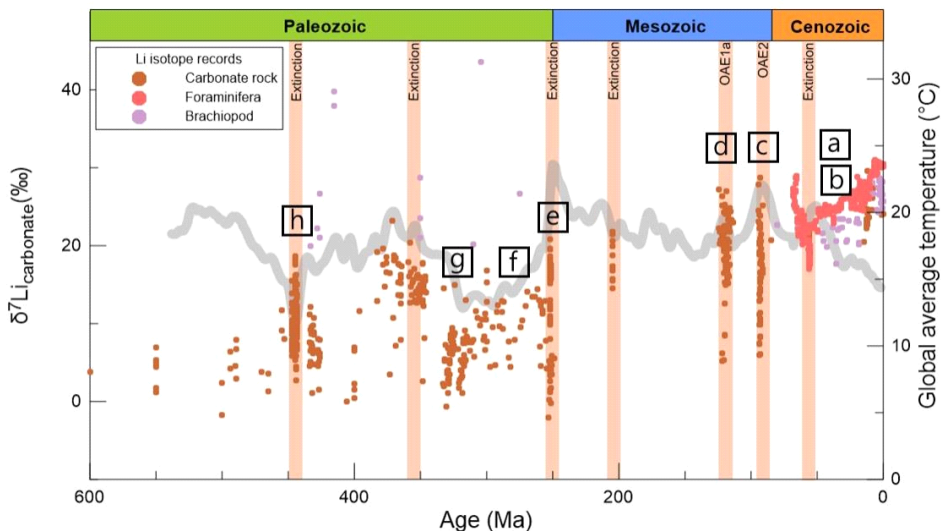


Fig. 2. Phanerozoic record of marine lithium isotope ratio and global average temperature. Lithium isotope data from (a) Misra and Froelich (2012)-Cenozoic; (b) Pogge von Strandmann *et al.* (2021)-Paleogene; (c) Pogge von Strandmann *et al.* (2013)-Cretaceous; (d) Lechler *et al.* (2015)-Cretaceous; (e) Sun *et al.* (2018)-Permian to Triassic; (f) Cao *et al.* (2022)-Permian to Early Triassic; (g) Wang *et al.* (2021)-Carboniferous; (h) Pogge von Strandmann *et al.* (2017)-Ordovician and Kalderson *et al.* (2021)-Phanerozoic. Global average temperature data were obtained using oxygen isotopes with lithologic indicators (coals, evaporites, etc.) of climate (Scotese *et al.*, 2021). Orange shades indicate the five major extinctions and ocean anoxic events.

구에 의해 활발한 지각운동은 congruent weathering의 특징을 보여 $\delta^7\text{Li}$ 값을 오히려 감소시킨다고 보고되었다(Pogge von Strandmann and Henderson, 2015). 이와 관련하여 팔레오세부터 시작된 리튬 동위원소 값의 상승은 기존에 점토 광물의 용해가 활발했던 환경에서 일차 광물의 용해가 지배적인 환경으로의 변화(Wanner *et al.*, 2014), 해양에서의 이차광물 형성(Li and West, 2014), 혹은 당시 대륙에서의 리튬 유입량 증가(Vigier and Godd ris, 2015)에 의한 결과일 가능성이 제시되었다. Pogge von Strandmann *et al.* (2021)은 탄산염 암과 유공충에서 신생대 중 팔레오세-에오세 최고 온기(Paleocene-Eocene Thermal Maximum, PETM)의 풍화 환경에 대한 자세한 해석을 보고하였다(그림 2b). PETM 시기에 해수의 $\delta^7\text{Li}$ 값은 3% 정도 감소하였는데, 온도에 의한 영향을 제외한 $\sim 1-1.5\%$ 의 감소폭은 당시 급격하게 증가한 강수로 인해 침식이 강해져 나타났음을 보고하였다. 결론적으로, 신생대 초기 다량의 현무암 풍화로 인해 낮았던 해수의 $\delta^7\text{Li}$ 값은 50만년 정도의 단시간 기후 변화 사건에서 작은 감소폭을 보였지만 이후 현대의 높은 $\delta^7\text{Li}$ 값으로 점차 증가하였다.

중생대에서는 해양 무산소 사건(Ocean Anoxic Event, OAE)과 연관된 해수의 리튬 동위원소 비가 보고되었다. 해양 무산소 사건은 활발한 화산 활동과 해양 유기물 생산성의 증가가 주된 원인으로 여겨진다(Weissert and Erba, 2004; Jenkyns, 2010). 화산 활동의 증가는 대기 중 이산화탄소를 증가시킴으로써 기온 상승의 원인이 될 수 있지만 동시에 지표와 해양에 풍화되기 쉬운 암석을 공급하여 화학적 풍화를 증가시킨다(Sun *et al.*, 2018). 이렇게 증가한 규산염 광물의 화학적 풍화는 congruent weathering으로 해수의 리튬 동위원소 비를 감소시키며 대기중 이산화탄소를 소모해 기후 안정화에 도움을 준다(Berner and Berner, 1997; Gaillardet *et al.*, 1999). Pogge von Strandmann *et al.* (2013)은 탄산염암에서 약 9천3백50만년 전 있었던 OAE 2 시기 10-15% 감소한 해수의 $\delta^7\text{Li}$ 값을 보고하였다(그림 2c). 이에 대해 Caribbean 혹은 Madagascar의 거대 화성암 지대(large igneous province)에서 공급된 많은 양의 현무암이 따뜻한해진 기온의 영향을 받아 congruent weathering의 형태로 풍화되면서 해수의 리튬 동위원소비를 크게 감소시킨 것이 원인으로 제시되었다. 이 과정에서 대기중 이산화탄소의 약 1/3

이 소모되었고, 이는 풍화작용이 전지구적 탄소 순환에 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다. 마찬가지로 Lechler *et al.* (2015) 또한 탄산염암을 분석해 1억 2천만년 전 OAE 1a 시기에서 4.5-11%의 $\delta^7\text{Li}$ 감소를 보고하였다(그림 2d). 이 또한 Ontong Java, Manihiki, Hikurangi에서의 해저 화산활동으로 인해 현무암의 풍화가 가속된 것이 원인으로 제시되었다. 이처럼 리튬 동위원소는 대기-해양 시스템에서 특정 사건으로 탄소 순환에 큰 변화가 생길 경우 기존의 상태로 되돌아가기까지 어떤 기작이 작용했는지에 대한 단서를 제공할 수 있다.

고생대에 들어서면서는 페름기 대멸종과 관련하여 Sun *et al.* (2018)은 탄산염암에서 약 12%의 $\delta^7\text{Li}$ 감소를 제시하였다(그림 2e). 당시 Siberian Traps을 만든 큰 규모의 화산 폭발 과정에서 많은 양의 현무암과 화산재가 공급되었고 이는 따뜻한 기후와 함께 해수의 리튬 동위원소 값을 크게 감소시켰다. 해당 연구는 이 과정에서 해양으로 다량의 유기물이 공급되어 생태계의 혼란을 야기해 대멸종에 영향을 주었을 것이라고 설명하고 있다. 이는 앞선 해양 무산소 사건과 같은 작용으로, 대륙 풍화가 생태계에 큰 영향을 줄 수 있다는 가능성을 내포하고 있다. 하지만 페름기와 트라이아스기 시기에 이처럼 활발한 풍화작용이 있었을 것이 예상됨에도 불구하고, 당시 대기중 이산화탄소 농도와 기후에는 변화가 없었을 것이라고 보고되고 있다(Sun *et al.*, 2012; Joachimski *et al.*, 2022). 이와 관련해 Cao *et al.* (2022)은 페름기인 2억6천5백만년 전부터 1천5백만년 동안 이어지는 $\delta^7\text{Li}$ 의 감소를 보고하였는데(그림 2f), 이를 역풍화(reverse weathering)에 의한 영향으로 설명하였다. 전지구적 해침, 따뜻한 수온, 그리고 깊은 바다에서의 무산소 환경은 기존에 규소를 소모하던 생물들의 활동을 감소시켜 해양에서의 이차광물 형성 속도를 급격히 증가시켰다. 형성 속도가 빨라 해수와 광물의 반응시간이 감소하면 리튬 동위원소의 분별작용 또한 적게 발생하므로 기존보다 더 낮은 해수의 $\delta^7\text{Li}$ 값이 나타나게 된다. 해양에서의 이차광물 형성은 이산화탄소를 배출하기 때문에 낮은 해수의 리튬 동위원소 값은 트라이아스기 초반 여전히 높은 대기중 이산화탄소 농도와 연관 지을 수 있다. Wang *et al.* (2021)과 Pogge von Strandmann *et al.* (2017)은 지구의 온도가 낮았던 시기의 $\delta^7\text{Li}$ 변동을 해석하였다. Pogge

von Strandmann *et al.* (2017)에서는 탄산염암과 완족류를 사용해 오르도비스기 후기 Hirnantian 빙하기에서 대기중 이산화탄소 농도 감소로 인한 incongruent weathering으로 $\delta^7\text{Li}$ 이 약 10‰ 증가한 것을 확인하였다(그림 2h). 하지만 Wang *et al.* (2021)은 탄산염암을 사용해 약 3억년 전의 후기 고생대 빙하기(Late Paleozoic Ice Age, LPIA)에 Hercynian orogeny로 높아진 지각에서 발생한 congruent weathering으로 인해 약 8‰ 정도 감소한 $\delta^7\text{Li}$ 값을 보고하였다(그림 2g). 이를 통해 기온이 낮은 동일한 기후적 환경에서도 큰 지각 변동 사건의 유무에 따라 풍화 양상과 그 경향성은 달라짐을 알 수 있다. 따라서, 이는 풍화 작용이 단순히 기후적 요소 뿐만 아니라 지각 운동 등의 물리적 요인에도 영향을 받는다는 것을 시사한다.

5. 결론

해양-대기 시스템을 포함하는 전지구적 탄소순환은 과거부터 이어져온 지구의 기후변화에 핵심 요소 중 하나로 여겨진다. 그 중에서 탄소의 공급과 소모에 많은 영향을 미치는 풍화 작용은 급변하는 기후를 조절하는 역할을 하기 때문에 그 기작을 파악하는 것이 필수적이다. 이러한 풍화 작용의 지시자 중 하나로 리튬 동위원소가 활용되며 그 특성과 분별계수 등이 활발히 연구되고 있다. 고생대부터 현대까지 인류에게 알려진 지구의 기후 변동 사건들과 관련하여 리튬 동위원소 연구가 진행되고 있으며 이를 통해 당시 지구의 풍화 환경을 유추할 수 있다. 현재까지는 주로 유공충 혹은 탄산염암을 사용한 연구가 대다수이나 최근 완족류에서 리튬 동위원소를 분석한 연구가 시도되고 있다(Pogge von Strandmann *et al.*, 2017; Washington *et al.*, 2020; Cao *et al.*, 2022). 실험실 환경 혹은 실제 환경에서 완족류와 탄산염암의 $\delta^7\text{Li}$ 이 유사하며 유공충에서 보이는 생물학적인 영향 또한 관찰되지 않기 때문에 앞으로의 고환경 연구에서 높은 활용 가능성을 보이고 있다(Gaspers *et al.*, 2021; Cao *et al.*, 2022). 신생대와는 달리 중생대와 고생대의 긴 시간대에서는 아직 지질시대 전반에 걸친 $\delta^7\text{Li}$ 기록이 보고되지 않았기 때문에 큰 규모의 풍화 양상 변화를 관찰하기에 부족한 실정이다. 여러 대륙에서 다양한 시간대의 리튬 동위원소 기록

을 복원함으로써 대멸종, 빙하기 등의 지질학적 사건들이 수 억년의 시간동안 지구의 해양, 대기 중 이산화탄소 변화와 그에 따른 기후 변화에 어떠한 연관성을 가지는지에 대해 파악할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이다(No. 2020 R1A2C1008387). 논문을 심사해 주신 부경대학교 류종식 교수님과 익명의 심사자께 감사드립니다.

REFERENCES

- Andrews, E., Pogge von Strandmann, P.A.E. and Fantle, M.S., 2020, Exploring the importance of authigenic clay formation in the global Li cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 289, 47-68.
- Bellefroid, E.J., Planavsky, N.J., Miller, N.R., Brand, U. and Wang, C., 2018, Case studies on the utility of sequential carbonate leaching for radiogenic strontium isotope analysis. *Chemical Geology*, 497, 88-99.
- Berner, R.A. and Berner, E.K., 1997, *Silicate weathering and climate: Tectonic Uplift and Climate Change*. Springer, Boston, p. 353-365.
- Cao, C., Bataille, C.P., Song, H., Saltzman, M.R., Cramer, K.T., Wu, H., Korte, C., Zhang, Z. and Liu, X.-M., 2022, Persistent late permian to early triassic warmth linked to enhanced reverse weathering. *Nature Geoscience*, 15, 832-838.
- Chan, L.-H. and Edmond, J.M., 1988, Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1711-1717.
- Chan, L.-H., Edmond, J.M. and Thompson, G., 1993, A lithium isotope study of hot springs and metabasalts from Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 98, 9653-9659.
- Chan, L.-H., Edmond, J.M., Thompson, G. and Gillis, K., 1992, Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 108, 151-160.
- Chan, L.-H., Gieskes, J.M., You, C.-F. and Edmond, J.M., 1994, Lithium isotope geochemistry of sediments and hydrothermal fluids of the Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 4443-4454.
- Choi, M.S., Ryu, J.-S., Park, H.Y., Lee, K.-S., Kil, Y. and Shin, H.S., 2013, Precise determination of the lithium isotope ratio in geological samples using MC-ICP-MS with

- cool plasma. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28, 505-509.
- Clergue, C., Dellinger, M., Buss, H.L., Gaillardet, J., Benedetti, M.F. and Dessert, C., 2015, Influence of atmospheric deposits and secondary minerals on Li isotopes budget in a highly weathered catchment, Guadeloupe (Lesser Antilles). *Chemical Geology*, 414, 28-41.
- Dellinger, M., Gaillardet, J., Bouchez, J., Calmels, D., Louvat, P., Dosseto, A., Gorge, C., Alanoca, L. and Maurice, L., 2015, Riverine Li isotope fractionation in the Amazon River basin controlled by the weathering regimes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164, 71-93.
- Dellinger, M., Hardisty, D.S., Planavsky, N.J., Gill, B.C., Kalderon-Asael, B., Asael, D., Croissant, T., Swart, P.K. and West, A.J., 2020, The effects of diagenesis on lithium isotope ratios of shallow marine carbonates. *American Journal of Science*, 320, 150-184.
- Foustoukos, D.I., James, R.H., Berndt, M.E. and Seyfried Jr., W.E., 2004, Lithium isotopic systematics of hydrothermal vent fluids at the Main Endeavour Field, Northern Juan de Fuca Ridge. *Chemical Geology*, 212, 17-26.
- Füger, A., Kuessner, M., Rollion-Bard, C., Leis, A., Magna, T., Dietzel, M. and Mavromatis, V., 2022, Effect of growth rate and pH on Li isotope fractionation during its incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 323, 276-290.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P. and Allègre, C.J., 1999, Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159, 3-30.
- Gaspers, N., Magna, T., Jurikova, H., Henkel, D., Eisenhauer, A., Azmy, K. and Tomašových, A., 2021, Lithium elemental and isotope systematics of modern and cultured brachiopods: Implications for seawater evolution. *Chemical Geology*, 586, 120566.
- Hall, J.M., Chan, L.-H., McDonough, W.F. and Turekian, K.K., 2005, Determination of the lithium isotopic composition of planktic foraminifera and its application as a paleo-seawater proxy. *Marine Geology*, 217, 255-265.
- Huang, K.-F., You, C.-F., Liu, Y.-H., Wang, R.-M., Lin, P.-Y. and Chung, C.-H., 2010, Low-memory, small sample size, accurate and high-precision determinations of lithium isotopic ratios in natural materials by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25, 1019-1024.
- Huh, Y., Chan, L.-H., Zhang, L. and Edmond, J.M., 1998, Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 2039-2051.
- James, R.H. and Palmer, M.R., 2000, The lithium isotope composition of international rock standards. *Chemical Geology*, 166, 319-326.
- Jeffcoate, A.B., Elliott, T., Thomas, A. and Bouman, C., 2004, Precise/small sample size determinations of lithium isotopic compositions of geological reference materials and modern seawater by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 161-172.
- Jenkyns, H.C., 2010, Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11, Q03004.
- Joachimski, M.M., Müller, J., Gallagher, T.M., Mathes, G., Chu, D.L., Mouraviev, F., Silantiev, V., Sun, Y.D. and Tong, J.N., 2022, Five million years of high atmospheric CO₂ in the aftermath of the Permian-Triassic mass extinction. *Geology*, 50, 650-654.
- Kalderon-Asael, B., Katchinoff, J.A.R., Planavsky, N.J., Hood, A.v.S., Dellinger, M., Bellefroid, E.J., Jones, D.S., Hofmann, A., Ossa, F.O., Macdonald, F.A., Wang, C., Isson, T.T., Murphy, J.G., Higgins, J.A., West, A.J., Wallace, M.W., Asael, D. and Pogge von Strandmann, P.A.E., 2021, A lithium-isotope perspective on the evolution of carbon and silicon cycles. *Nature*, 595, 394-398.
- Kisakürek, B., James, R.H. and Harris, N.B.W., 2005, Li and $\delta^7\text{Li}$ in Himalayan rivers: Proxies for silicate weathering?. *Earth and Planetary Science Letters*, 237, 387-401.
- Lechler, M., Pogge von Strandmann, P.A.E., Jenkyns, H.C., Prosser, G. and Parente, M., 2015, Lithium-isotope evidence for enhanced silicate weathering during OAE 1a (Early Aptian Selli event). *Earth and Planetary Science Letters*, 432, 210-222.
- Li, G. and West, A.J., 2014, Evolution of Cenozoic seawater lithium isotopes: Coupling of global denudation regime and shifting seawater sinks. *Earth and Planetary Science Letters*, 401, 284-293.
- Li, X., Han, G., Zhang, Q., Qu, R. and Miao, Z., 2022, Accurate lithium isotopic analysis of twenty geological reference materials by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 188, 106348.
- Liu, X.-M. and Li, W., 2019, Optimization of lithium isotope analysis in geological materials by quadrupole ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34, 1708-1717.
- Marriott, C.S., Henderson, G.M., Belshaw, N.S. and Tudhope, A.W., 2004a, Temperature dependence of $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca during growth of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*, 222, 615-624.
- Marriott, C.S., Henderson, G.M., Crompton, R., Staubwasser, M. and Shaw, S., 2004b, Effect of mineralogy, salinity, and temperature on Li/Ca and Li isotope composition of calcium carbonate. *Chemical Geology*, 212, 5-15.
- Marschall, H.R., Wanless, V.D., Shimizu, N., Pogge von Strandmann, P.A.E., Elliott, T. and Monteleone, B.D., 2017, The boron and lithium isotopic composition of

- mid-ocean ridge basalts and the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 207, 102-138.
- Millot, R., Guerrot, C. and Vigier, N., 2004, Accurate and high-precision measurement of lithium isotopes in two reference materials by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 153-159.
- Millot, R., Vigier, N. and Gaillardet, J., 2010, Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 3897-3912.
- Misra, S. and Froelich, P.N., 2012, Lithium isotope history of Cenozoic seawater: Changes in silicate weathering and reverse weathering. *Science*, 335, 818-823.
- Penniston-Dorland, S., Liu, X.-M. and Rudnick, R.L., 2017, Lithium isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82, 165-217.
- Pistiner, J.S. and Henderson, G.M., 2003, Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 214, 327-339.
- Okumura, M. and Kitano, Y., 1986, Coprecipitation of alkali metal ions with calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 49-58.
- Poet, M., Vigier, N., Bouret, Y., Jarretou, G., Bendahhou, S., Montanes, M., Thibon, F. and Counillon, L., 2022, Biological fractionation of lithium isotopes by cellular Na^+/H^+ exchangers unravels fundamental transport mechanisms. *bioRxiv*, 510772.
- Pogge von Strandmann, P.A.E., Burton, K.W., Opfergelt, S., Eiríksdóttir, E.S., Murphy, M.J., Einarsson, A. and Gislason, S.R., 2016, The effect of hydrothermal spring weathering processes and primary productivity on lithium isotopes: Lake Myvatn, Iceland. *Chemical Geology*, 445, 4-13.
- Pogge von Strandmann, P.A.E., Desrochers, A., Murphy, M.J., Finlay, A.J., Selby, D. and Lenton, T.M., 2017, Global climate stabilisation by chemical weathering during the Hirnantian glaciation. *Geochemical Perspectives Letters*, 3, 230-237.
- Pogge von Strandmann, P.A.E. and Henderson, G.M., 2015, The Li isotope response to mountain uplift. *Geology*, 43, 67-70.
- Pogge von Strandmann, P.A.E., Jenkyns, H.C. and Woodfine, R.G., 2013, Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2. *Nature Geoscience*, 6, 668-672.
- Pogge von Strandmann, P.A.E., Jones, M.T., West, A.J., Murphy, M.J., Stokke, E.W., Tarbuck, G., Wilson, D.J., Pearce, C.R. and Schmidt, D.N., 2021, Lithium isotope evidence for enhanced weathering and erosion during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science Advances*, 7, eab4224.
- Pogge von Strandmann, P.A.E., Kasemann, S.A. and Wimpenny, J.B., 2020, Lithium and lithium isotopes in Earth's surface cycles. *Elements*, 16, 253-258.
- Pogge von Strandmann, P.A.E., Schmidt, D.N., Planavsky, N.J., Wei, G., Todd, C.L. and Baumann, K.-H., 2019, Assessing bulk carbonates as archives for seawater Li isotope ratios. *Chemical Geology*, 530, 119338.
- Roberts, J., Kaczmarek, K., Langer, G., Skinner, L.C., Bijma, J., Bradbury, H., Turchyn, A.V., Lamy, F. and Misra, S., 2018, Lithium isotopic composition of benthic foraminifera: A new proxy for paleo-pH reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 236, 336-350.
- Sauzéat, L., Rudnick, R.L., Chauvel, C., Garçon, M. and Tang, M., 2015, New perspectives on the Li isotopic composition of the upper continental crust and its weathering signature. *Earth and Planetary Science Letters*, 428, 181-192.
- Scotese, C.R., Song, H., Mills, B.J.W. and van der Meer, D.G., 2021, Phanerozoic paleotemperatures: The earth's changing climate during the last 540 million years. *Earth-Science Reviews*, 215, 103503.
- Seyedali, M., Coogan, L.A. and Gillis, K.M., 2021, The effect of solution chemistry on elemental and isotopic fractionation of lithium during inorganic precipitation of calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 311, 102-118.
- Sproson, A.D., Pogge von Strandmann, P.A.E., Selby, D., Jarochowska, E., Frýda, J., Hladil, J., Loydell, D.K., Slavík, L., Calner, M., Maier, G., Munnecke, A. and Lenton, T.M., 2022, Osmium and lithium isotope evidence for weathering feedbacks linked to orbitally paced organic carbon burial and Silurian glaciations. *Earth and Planetary Science Letters*, 577, 117260.
- Strelow, F.W.E., Weinert, C.H.S.W. and Walt, T.N.V.D., 1974, Separation of lithium from sodium, beryllium and other elements by cation-exchange chromatography in nitric acid-methanol. *Analytica Chimica Acta*, 71, 123-132.
- Sun, H., Xiao, Y., Gao, Y., Zhang, G., Casey, J.F. and Shen, Y., 2018, Rapid enhancement of chemical weathering recorded by extremely light seawater lithium isotopes at the Permian-Triassic boundary. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 115, 3782-3787.
- Sun, Y., Joachimski, M.M., Wignall, P.B., Yan, C., Chen, Y., Jiang, H., Wang, L. and Lai, X., 2012, Lethally hot temperatures during the Early Triassic greenhouse. *Science*, 338, 366-370.
- Taylor, H.L., Duivesteyn, I.J.K., Farkas, J., Dietzel, M. and Dosseto, A., 2019, Technical note: Lithium isotopes in dolostone as a palaeo-environmental proxy - an experimental approach. *Climate of the Past*, 15, 635-646.
- Teng, F.-Z., Dauphas, N. and Watkins, J.M., 2017, Non-traditional stable isotopes: Retrospective and prospective. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82, 1-26.
- Teng, F.-Z., Rudnick, R.L., McDonough, W.F., Gao, S.,

- Tomascak, P.B. and Liu, Y., 2008, Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust. *Chemical Geology*, 255, 47-59.
- Thibon, F., *et al.*, 2022, The ecology of modern and fossil vertebrates revisited by lithium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 599, 117840.
- Tomascak, P.B., Magna, T. and Dohmen, R., 2016, *Advances in Lithium Isotope Geochemistry*. Springer International Publishing, Switzerland, 195 p.
- Vigier, N. and Godd ris, Y., 2015, A new approach for modeling Cenozoic oceanic lithium isotope paleo-variations: the key role of climate. *Climate of the Past*, 11, 635-645.
- Vigier, N., Rollion-Bard, C., Levenson, Y. and Erez, J., 2015, Lithium isotopes in foraminifera shells as a novel proxy for the ocean dissolved inorganic carbon (DIC). *Comptes Rendus Geoscience*, 347, 43-51.
- Walker, J.C.G., Hays, P.B. and Kasting, J.F., 1981, A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 86, 9776-9782.
- Wang, Y.-Y., Xiao, Y., Sun, H., Tong, F., Gu, H.-O. and Lu, Y., 2021, Lithium isotope composition of the Carboniferous seawater: Implications for initiating and maintaining the late Paleozoic ice age. *Journal of Asian Earth Science*, 222, 104977.
- Wanner, C., Sennethal, E.L. and Liu, X.-M., 2014, Seawater $\delta^7\text{Li}$: A direct proxy for global CO_2 consumption by continental silicate weathering?. *Chemical Geology*, 381, 154-167.
- Washington, K.E., West, A.J., Kalderon-Asael, B., Katchinoff, J.A.R., Stevenson, E.I. and Planavsky, N.J., 2020, Lithium isotope composition of modern and fossilized Cenozoic brachiopods. *Geology*, 48, 1058-1061.
- Weissert, H. and Erba, E., 2004, Volcanism, CO_2 and palaeoclimate: a Late Jurassic-Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. *Journal of the Geological Society*, 161, 695-702.
-

Received : December 28, 2022

Revised : January 17, 2023

Accepted : January 18, 2023