



Review

## 지표환경에서 리튬 동위원소 분별

류종식<sup>1,\*</sup>, Nathalie Vigier<sup>2</sup>

<sup>1</sup>국립부경대학교 지구환경시스템과학부

<sup>2</sup>LOV, CNRS, UPMC

### Lithium isotope fractionation in terrestrial systems

Jong-Sik Ryu<sup>1,\*</sup>, Nathalie Vigier<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Division of Earth Environmental System Sciences, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

<sup>2</sup>LOV, CNRS, UPMC, UMR 7093, 181 chemin du Lazaret, 06230 Villefranche-sur-Mer, France

Received: October 17, 2024 / Revised: November 4, 2024 / Accepted: November 8, 2024

\*Corresponding author: +82-51-629-6624 / E-mail: jongsikryu@pknu.ac.kr

**요약:** 지표환경에서 탄산염암 및 규산염암의 화학적 풍화 작용은 대기 중 이산화탄소를 소비함으로써 백년에서 백만 년 단위의 인간 및 지질학적 시간규모에서 지구 탄소순환에 결정적인 역할을 수행한다. 특히, 지구 시스템에서 기후와 규산염 풍화 작용 간의 상호작용을 정량적으로 이해하기 위해 리튬 동위원소가 강력한 프록시로 활용되고 있다. 따라서 이 논평에서는 지표 환경에서 리튬 동위원소 분별을 야기하는 주요 메커니즘인 주광물 용해, 이차 광물 생성, 광물 표면 수착, 그리고 탄산염 침전 과정을 심층적으로 살펴보고, 각 과정에서의 동위원소 분별 정도 및 방향에 대한 연구 동향을 종합적으로 소개하고자 한다. 나아가, 지표 환경에서 리튬 동위원소 분별에 대한 명확한 이해는 고환경 복원, 기후변화 연구, 그리고 광물학적 연구 등 다양한 분야에서 리튬 동위원소의 응용 가능성을 더욱 확대할 수 있을 것으로 기대된다.

**주요어:** 리튬 동위원소, 화학적 풍화, 동위원소 분별, 기후, 지표환경

**ABSTRACT:** Chemical weathering of carbonate and silicate rocks at the Earth's surface, through the consumption of atmospheric carbon dioxide, plays a significant role in the global carbon cycle over timescales spanning from centuries to millions of years. Lithium isotopes have emerged as a powerful proxy for quantitatively assessing the interplay between climate and silicate weathering within the Earth system. This study investigates the fundamental mechanisms causing lithium isotope fractionation in terrestrial systems, including primary mineral dissolution, secondary mineral formation, mineral surface sorption, and carbonate precipitation. A comprehensive review of the literature is conducted to analyze the degree and direction of isotopic fractionation associated with each process. A profound understanding of lithium isotope fractionation in the surface environments allows us to expand the applications of lithium isotopes in diverse fields such as paleoclimate reconstruction, climate change studies, and mineralogical research.

**Key words:** lithium isotope, chemical weathering, isotope fractionation, climate, terrestrial systems

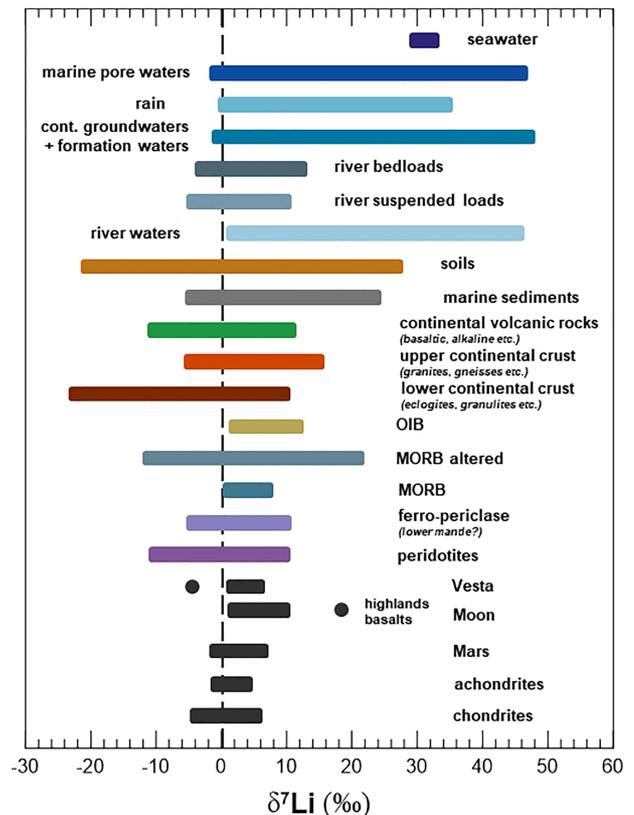
## 1. 서론

지표환경에서 탄산염암과 규산염암의 화학적 풍화에 의해 발생하는 다양한 유·무기 원소와 퇴적물은 강을 통해 해양으로 유입되며, 화학적 풍화 과정 중 대기 중 이산화탄소 소비를 통해 백년에서 백만 년 단위의 인간 및 지질학적 시간 규모에서 전 지구적 탄소순환에 중요한 역할을 한다(Berner, 1999). 전 지구적 규모에서 기후와 화학적 풍화의 관계에 대한 지난 수십 년간 현장 연구(Lupker *et al.*, 2011; Bouchez *et al.*, 2011, 2014; Eriksdottir *et al.*, 2013; Brantley *et al.*, 2017; Pierret *et al.*, 2018), 프록시 개발(Teng *et al.*, 2017), 모델링(Bouchez *et al.*, 2013; Godderis *et al.*, 2019) 분야에서 많은 발전에도 불구하고 아직까지 이에 대한 명확한 해석은 어려운 실정이다. 또한, 규산염의 화학적 풍화가 지질학적 시간규모에서 탄소순환 진화에 있어서의 중요성조차 여전히 논쟁의 대상이다(Willenbring and von Blanckenburg, 2010; Coogan and Gillis, 2013; Burke *et al.*, 2018; Rugenstein *et al.*, 2019; Bufe *et al.*, 2021; Tipper *et al.*, 2021). 일반적으로 대륙에서의 화학적 풍화 강도는 하천의 용존 부하와 부유퇴적물 부하에 근거한 다양한 지화학 프록시들을 활용하여 추정됐으며, 용존 부하는 현재의 풍화 상태를 직접적으로 반영하고 부유퇴적물 부하는 장기간의 풍화 과정을 종합적으로 나타낸다(Nesbitt and Young, 1982; McLennan, 1993; Gaillardet *et al.*, 1999; Vigier *et al.*, 2009; Bouchez *et al.*, 2014).

리튬(Li)은 원자번호가 3으로 알칼리 금속 원소 중 가장 가볍고(0.543 g/cm<sup>3</sup>), 가장 큰 비열(5.38 kJ/kg/K)을 가지며, 녹는점(180.5°C)과 끓는점(1342°C)이 가장 높고, 첫 번째 이온화 에너지(5.39 eV)가 가장 높다(Tomascak *et al.*, 2016). 이러한 이유로 세라믹, 전자, 전기, 의학, 재료 등 많은 분야에 사용되고 있다. Li의 농도는 맨틀 내 0.1~7.7 ppm, 상부 대륙 지각 내 1~80 ppm (평균 22 ppm)으로 지각 내 존재비가 25번째인 미량원소이다(Burton and Vigier, 2011). Li는 두 개의 안정동위원소(<sup>6</sup>Li, <sup>7</sup>Li)를 갖고 이들의 존재비는 각각 7.5%, 92.5%이며, 두 동위원소간 큰 질량차(~17%)로 인하여 지표환경에서의 다양한 지화학 반응에 의해 큰 동위원소 분별이 발생할 수 있다. 다른 안정동위원소 시스템과 마찬가지로 Li 동위원소도 표준물질에 대한 델타표기법을 사용한다( $\delta^7\text{Li} (\text{‰}) = ((^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{sample}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{RM8545}} - 1) * 1000$ , RM 8545는 Li 동위원소 표준물질). 현재까지 우주 및 지구상 물질에 대해 보고된 Li 동위원소 조성 차이는 약 70‰ 범위로 지표환경에 영향을 받은 물질에서  $\delta^7\text{Li}$  값의 변화가 더 크울 수 있다(그림 1). 온도 증가에 따른 분자간 영점 진동 에너지(zero-point vibrational energy; ZPE)의 감소로 인하여 일반적인 안정동위원소 시스

템처럼 Li 동위원소도 저온의 지표환경에서 큰 동위원소 분별이 발생하지만 고온환경에서 동위원소 분별이 거의 발생하지 않는다. 그러나 리튬 동위원소는 지표환경에서의 화학적 풍화 시 고체물질은 낮은  $\delta^7\text{Li}$ , 반응 수용액은 높은  $\delta^7\text{Li}$ 를 갖는 특징이 있다. 또한 Li의 높은 수용성, 일가 이온, 생물학적 낮은 활용성은 Li 동위원소가 대륙 풍화, 유체, 해양지각 및 마그마 냉각 역사를 이해하는 유용한 프록시로 활용되는 이유가 된다. 그러나 Li 동위원소의 거동을 이해하기 위해서는 광물 내 Li의 결정학적 위치와 거동에 대한 심층적인 이해, 평형 분배 계수 및 동위원소 분별상수 정량화, 비평형 조건 하에서의 Li 동위원소 거동에 대한 체계적인 연구가 선행되어야 한다.

이 논평에서는 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer; MC-ICP-MS)를 활용한 분석법을 간단히 설명하고, 지표환경에서 Li 동위원소 분별을 일으키는 주요 요인들에 의한 분별 정도 및 기작에 대하여 살펴보고, 이를 활용한 연구에 대하여 살펴보고자 한다.



**Fig. 1.** Lithium isotopic composition of various extra-terrestrial and terrestrial reservoirs. All data are from Tomascak *et al.* (2016) and references therein. The dotted line represents Li isotopic composition of upper continental crust (+0.6‰; Sauzeat *et al.*, 2015) (Modified from Tomascak *et al.*, 2016).

## 2. Li 동위원소 분석법

현재 국립부경대학교 지구환경 융합분석센터에서 수행되고 있는 Li 분리 및 MC-ICP-MS를 활용한 동위원소 분석방법을 요약하면 양이온 교환수지(Bio-rad, AG-50W-X12 resin, 200-400 mesh)를 이용하여 다음 과정을 통해 시료 내 Li를 분리한다:

- ① ~40 ng Li를 포함한 시료를 1N 염산 0.5mL로 준비한다.
- ② 1N 염산 6mL를 넣어 시료 내 간섭원소를 제거한다.
- ③ 1N 염산 4mL를 넣어 순수한 Li만 분리한다.
- ④ ③과정에서 분리한 용액에 대하여 다시 한번 분리과정을 반복한다.

분리된 용액에 대한 Li 동위원소비는 MC-ICP-MS를 이용하여 분석하며, 분석 중 발생할 수 있는 기기 질량편이(instrumental mass bias)는 Li 동위원소 표준물질인 NIST RM-8545를 이용한 표준물질-시료-표준물질의 외부 보정법을 사용하여 보정한다. 이때 시료와 동위원소 표준물질의 농도는 ±10%로 일치시킨다. Li 동위원소 분석시 시료와 동일하게 전처리된 다양한 분석참고물질(standard reference materials)을 분석하고, 분석된 δ<sup>7</sup>Li값이 기존 보고된 값과 ±0.1‰ (2σ)내에서 일치한지 확인하여야 한다.

## 3. Li 동위원소 분별

앞서 서론에서 언급한 것처럼 두 동위원소간 ~17%의 질량차는 지표환경에서 다양한 지화학 반응에 의해 상당한 동위원소 분별을 야기하며 현재까지 보고된 주요 지구상 물질의 δ<sup>7</sup>Li값 차이(~70‰; Tomascak *et al.*, 2016 and references therein)는 이를 뒷받침한다(그림 1). 이 장에서는 지표환경에서 동위원소 분별을 일으키는 주요 요인들: 1) 주광물 용해(primary mineral dissolution), 2) 이차광물 생성(secondary mineral formation), 3) 수착(sorption), 4) 탄산염 침전(carbonate precipitation)에 의한 동위원소 분별 기작 및 정도에 대하여 소개하고자 한다(그림 2). 이를 통하여 지구상 물질간 Li 동위원소 조성 차이를 이해하고, 향후 다양한 학문분야에 Li 동위원소를 적용할 수 있는 기틀을 제공하고자 한다.

### 3.1. 광물 및 유체 내 리튬의 배위환경

Li 이온(0.76 Å)은 마그네슘 이온(0.72 Å)과 유사한 이온 반경을 가지므로(Shannon, 1976), 많은 규산염 광물에서 마그네슘을 동형 치환하는 현상이 빈번하게 관찰된다. 특히, 마그네슘이 6배위수의 팔면체 자리를 선호하는 마그네슘 함량이 높은 규산염 광물에서 이러한 치환 현상이 두드러진다. 다만, Li이 2배위수나 4배위수를 갖는 석영(Larsen

*et al.*, 2004; Sartbaeva *et al.*, 2004)과 4배위수를 갖는 십자석(Dutrow, 1991)에서는 예외적인 행태를 보인다. 각 섬석 내 리튬은 강하게 왜곡된 팔면체 격자 내 존재하며, 특히 Li-O 결합 중 하나가 비정상적으로 길어 5배위수에 가까운 배위 환경을 갖는다(Wenger and Armbruster, 1991). 희귀한 수화 규산염 광물인 남부라이트(nambulite; (Li,Na)Mn<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>14</sub>OH)는 Li 이온이 8배위의 독특한 배위 환경을 형성한다(Narita *et al.*, 1975; Wenger and Armbruster, 1991). 반면, 표준 온도와 압력 조건하에서 수용액 상의 Li 이온은 주로 4개의 물 분자에 의해 둘러싸인 4배위수의 수화 구조를 형성한다(Lyubartsev *et al.*, 2001; Wunder *et al.*, 2011).

각 상간의 평형상태 동위원소 분별은 결합 환경의 에너지 상태에 의해 주로 영향을 받으며, 많은 동위원소 시스템에서 가벼운 동위원소가 고배위 환경으로 우선적으로 분배되는 경향이 있다(Schauble, 2004). 그러나 유체-암석 상호작용에서 결합 원자가(bond valence) 개념(Brown, 2009)을 적용하면 유체 내 Li의 배위수가 대부분의 고체에서보다 낮아 유체-암석 상호작용에서 Li의 동위원소 분별은 일반적으로 무거운 <sup>7</sup>Li이 유체로 우선적으로 분별되는 결과

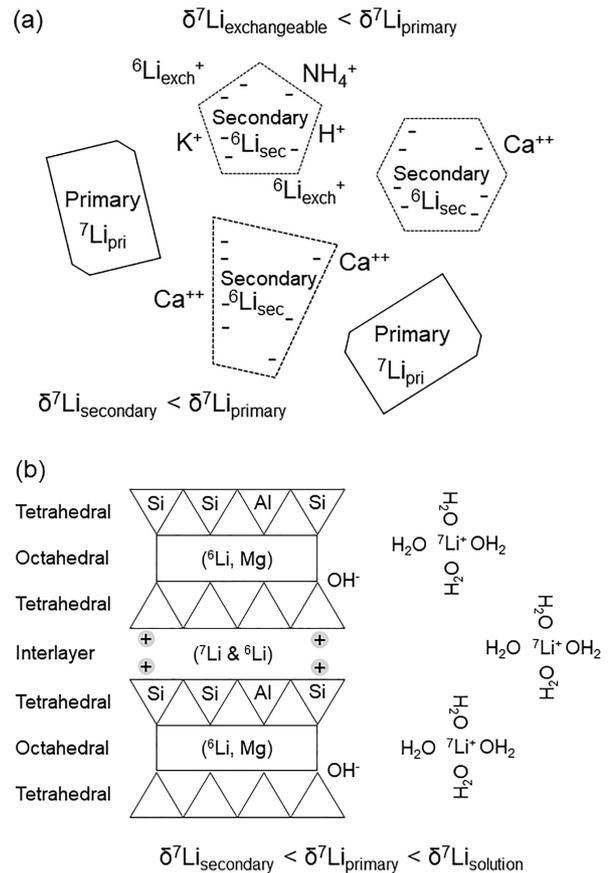


Fig. 2. Schematic diagrams of Li isotope fractionation during sorption (a) and secondary phase formation with TOT structure (b).

를 초래한다(Wunder *et al.*, 2011).

### 3.2. 주광물 용해(primary mineral dissolution)

광물의 화학적 풍화는 조화 용해(congruent dissolution)와 비조화 용해(incongruent dissolution)로 구분할 수 있으며, 전자는 광물이 유체 내 용존이온으로 완전히 분해되는 과정이고 후자는 유체 내 용존이온 생성과 고체의 잔류물을 남기는 과정이다. 자연상태에서 모든 규산염광물은 비조화 용해의 화학적 풍화를 겪으며 이 과정 중 층간구조와 팔면체 격자 내 원소들이 먼저 유체 내로 용출된다(e.g., Ryu *et al.*, 2011; White and Buss, 2014 and references therein).

Pistiner and Henderson (2003)은 신선한 두 종류의 현무암(basalt A & B)과 화강암을 0.8N 질산과 22°C와 45°C에서 1주일간 반응시킨 후 부분 용해된 용액의 Li 동위원소를 분석한 후 암석과 비교하였다. 실험 전 현무암 A와 B의  $\delta^7\text{Li}$ 값은 각각 4.6‰와 2.9‰이었고, 22°C에서 실험한 반응 용액의  $\delta^7\text{Li}$ 값은 각각 5.0‰와 3.8‰으로 분석오차 내에서 동일하였다. 또한, 현무암 B의 45°C에서 반응한 용액의  $\delta^7\text{Li}$ 값 역시 3.2‰로 분석오차 내에서 동일하였다. 그러나, 화강암의 경우, 암석의  $\delta^7\text{Li}$ 값은 9.0‰인 반면 22°C와 45°C에서 반응한 용액의  $\delta^7\text{Li}$ 값은 각각 1.4‰와 1.7‰로 암석보다 낮은 값을 보였다. 이는 퇴적암 기원의 화강암 내 서로 다른  $\delta^7\text{Li}$ 값을 갖는 구성 광물들의 영향으로 판단하였다. 이 연구를 통해 그들은 풍화 과정 중 현무암 내 일차 광물의 부분 용해로 인해 Li동위원소 분별이 발생하지 않음을 제시하였다.

이후 Wimpenny *et al.* (2010)은 주요광물 용해에 의한 Li동위원소 분별을 확인하여 위하여 pH = 2~4와 25°C의 비평형 조건에서 현무암질 유리과 감람석을 이용한 용해실험을 수행한 후 광물과 반응 용액의  $\delta^7\text{Li}$ 값을 비교하였다. 반응 전후 현무암질 유리과 감람석의  $\delta^7\text{Li}$ 값은 거의 일치하였고, 대체로 반응 용액의  $\delta^7\text{Li}$ 값 역시 분석오차 내에서 반응물과 일치하는  $\delta^7\text{Li}$ 값을 보였다. 그러나 반응물과 반응 용액간 최대 3‰의  $\delta^7\text{Li}$ 값 차이를 보였는데 이는 반응물의 불균질성, 광물표면 용출, 미량의 이차광물생성에 의한 것으로 판단하였다. 그들은 자연계에서의 나타나는  $\delta^7\text{Li}$ 값의 범위를 감안했을 때 비평형조건에서 광물과 용액간 발생하는 Li동위원소 분별은 매우 작음을 제시하였다.

그러나 Verney-Carron *et al.* (2011)은 고온(50 & 90°C), 다른 pH (pH=3 & 9) 조건에서 현무암질 유리를 이용한 용해실험을 통하여 기존 두 연구와 달리 반응 초기 확산에 의한 분별로 반응용액은 반응물보다 낮은  $^7\text{Li}$ 값을 보였고 점차 반응물과 유사한  $\delta^7\text{Li}$ 값을 보였다. 이는 두 동위원소간 확산계수의 차이에 의한 것으로 판단하였고, 50°C 이하의 저온환경에서는 두 동위원소간 확산계수의 차이가 거의 없

어 동위원소 분별이 발생하지 않음을 제시하였다.

### 3.3. 이차광물 생성(secondary mineral formation)

평형상태에서의 동위원소 분별 정도와 온도 의존성은 평형 열역학과 실험연구를 통해 정량적으로 규명될 수 있다. 예를 들어, 두 상 a와 b 사이의 분별 계수( $\alpha = (^7\text{Li}/^6\text{Li})_a / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_b$ )로 나타내는 동위원소 분별 정도는 고온에서 1에 가깝지만, 온도가 감소함에 따라 1에서 점차 벗어나는 경향을 보인다(Urey, 1947). 분별의 정도( $\alpha$ 값이 1보다 크거나 작는지 여부)는 평형상태에서 결합 에너지의 함수로 두 상 사이의  $^7\text{Li}$ 와  $^6\text{Li}$ 의 상대적 분포에 의해 결정되며, 일반적으로 무거운 동위원소는 더 높은 결합 에너지를 가진 결합 부위(즉, 강하고 짧은 결합)에 우선적으로 분배된다(Schauble, 2004). Li의 경우, 결합 에너지는 배위수의 함수로서 배위수가 낮을수록 결합 에너지는 높아진다. 대부분의 암석에서 Li의 주요 매체 역할을 하는 철-마그네슘 광물(예: 감람석, 휘석, 흑운모, 녹니석, 코디어라이트)에서는 Li이 일반적으로 팔면체 배위 자리에서 Mg-Fe를 치환한다(Li and Peacor, 1968; Lumpkin and Ribbe, 1983; Robert *et al.*, 1983; Brigatti *et al.*, 2003; Bertoldi *et al.*, 2004). 반면, Li는 수용액에서는 사면체 배위 상태로 존재하여(Yamaji *et al.*, 2001)  $^7\text{Li}$ 는 유색광물에 비해 수용액으로 우선적으로 분배되어 물의  $\delta^7\text{Li}$ 값이 고철질암보다 더 높다(Chan *et al.*, 1992). 일부 광물(예, 석영과 십자석)에서는 Li이 낮은 배위수 자리에 존재하며 공존하는 물보다 동위원소적으로 더 무거울 수 있다(Teng *et al.*, 2006; Wunder *et al.*, 2007). 그러나 일반적으로 유체는 공존하는 암석보다  $\delta^7\text{Li}$ 값 더 크며(Chan *et al.*, 1992), 이러한 분별 성질은 수소(Chacko *et al.*, 2001) 및 붕소 동위원소(Wunder *et al.*, 2005)에서도 관찰되지만 산소(Chacko *et al.*, 2001) 및 마그네슘 동위원소에서는 반대의 성질이 나타난다(Tipper *et al.*, 2006; Teng *et al.*, 2010).

Taylor and Urey (1938)은  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  존재비가  $11.71 \pm 0.14$ 임을 확인하였고, 전기 분해와 제올라이트와의 화학적 교환에 의한 리튬 동위원소 분별 실험을 통하여 염화리튬 용액의 배치 전기 분해에 의한 분별상수는 0.9625, 제올라이트와의 화학적 교환에 의한 분별상수는 0.9785임을 밝혔다. 이를 통해 평형상태에서 가벼운 Li 동위원소인  $^6\text{Li}$ 이 제올라이트에 먼저 흡수됨을 제시하였다.

Chan *et al.* (1992)은 해저 현무암의 Li 동위원소 분석을 통하여 해저 저온풍화작용에 의해  $\delta^7\text{Li}$ 값이 점차 작아짐을 확인하였고 이는  $\delta^7\text{Li}$ 와 Li 농도와의 상관관계를 통하여 해저 현무암은 현무암 기원과 해수 기원 Li의 혼합에 영향을 받고 있음을 제시하였다. 이는 해저에서 해수-현무암 상호작용 과정 중 풍화받은 현무암 내 점토광물인 스�멕타이트와 비석(phillipsite)이 해수로부터 가벼운  $^6\text{Li}$ 을 선택적

으로 포획한 결과로 동위원소 분별 상수가 0.9814임을 제시하였다. Chan *et al.* (1993)은 중앙해령 열수환경에서 채취한 열수, 현무암에 대한 Li 동위원소 분석을 통하여 고온 환경에서 변성받은 현무암의 Li 동위원소 조성은 신선한 현무암의 용해 및 침전과정에서 생성된 이차광물이 가벼운  $^6\text{Li}$ 를 선택적으로 포획한 결과임을 제시하였다. Chan *et al.* (1994)은 캘리포니아만 과이마스 분지에서 채취한 열수와 퇴적물의 Li 동위원소 분석을 통하여 열수환경에서 변질된 퇴적물의 작은  $\delta^7\text{Li}$ 값은 주요 광물 분해 후 재결정화된 상에 가벼운  $^6\text{Li}$ 이 선택적으로 포획한 결과임을 제시하였다. 또한, 열수환경조건에서 퇴적물과 해수와 동일한 염분을 갖는 합성된 NaCl-CaCl<sub>2</sub> 용액과의 반응실험을 통하여 온도, 압력, 물/암석 비율, 유체 조성, 반응시간이 반응용액의  $\delta^7\text{Li}$ 값에 영향을 주는 주요 요인임을 제시하였다.

Huh *et al.* (1998)은 세계 주요 강의 Li 동위원소 분석을 통하여 전 지구적 Li 순환에서 강의 Li 수지와 동위원소 조성을 제시하였고 해양 내 평형상태의 Li 동위원소 조성을 위해서는 저온 현무암 변질과정에서의 분별 상수( $\alpha = 0.9814$ )보다 더 작은 분별 상수( $\alpha = 0.9775$ )를 갖는 자생 점토광물의 필요성을 제시하였다. 또한 Li과 Sr 동위원소의 상관관계를 통해 풍화 세기와 이차광물생성이 강의 Li 동위원소 조성에 영향을 주는 주요 요인임을 제시하였다.

Vigier *et al.* (2008)은 광물합성 실험을 통하여 스멕타이트 형성에 따른 팔면체 격자 내 Mg와 반응 용액의 Li과의 치환에 의해 Li 동위원소 분별 상수가 90°C에서  $\alpha_{\text{smectite-fluid}} = 0.990$ 에서 200-250°C에서  $\alpha_{\text{smectite-fluid}} = 0.998$ 로 온도가 높아질수록 분별상수는 1에 접근한다는 것을 발견하였다. 반면 25-90°C에서는 실험에 사용된 점토광물의 낮은 결정도로 인해 분별 상수의 변화가 없음을 제시하였다. 실험을 통해 얻은 온도별 분별 상수에 대한 외삽법을 통해 자연 상태에서 점토광물의 분별 상수는 25°C에서  $\alpha = 0.983$  또는 0°C에서  $\alpha = 0.981$ 을 따를 것으로 예상하였다. 이는 Chan *et al.* (1992)에서 보고된 변질된 중앙해령현무암에서 관찰된  $\alpha_{\text{clay-seawater}} = 0.983$ 과 일치하였다.

Wimpenny *et al.* (2010)은 평형상태에서의 침전실험을 통하여 생성된 온석면(chrysotile)에 의해 반응 용액의  $\delta^7\text{Li}$ 값이 시간에 따라 증가함을 확인하였고 이는 온석면이 가벼운  $^6\text{Li}$ 를 선택적으로 포획한 결과임을 제시하였다. Wimpenny *et al.* (2015)은 깃사이트 합성실험을 통하여 광물 내 포획은 가벼운  $^6\text{Li}$ 를 우선적으로 선호하며, 고체-용액사이의 Li 동위원소 분별은 온도, 전해질 농도 및 반대 이온(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)의 종류에 따라 달라짐을 제시하였다. 그들은 깃사이트 내 포획될 수 있는 Li양과 그에 따른 동위원소 분별을 통하여 1) 가벼운  $^6\text{Li}$ 를 선호하는 결정구조 내 포획과 2) 빈 팔면체 격자가 모두 채워진 후 지속적인 양이온 포획의 단

계로 구분하였다. 다만, 2단계 과정에서는 Li 동위원소 분별이 발생하지 않음을 제시하였다.

Ryu *et al.* (2014)은 4백만년에 걸쳐 생성된 하와이 연대성 토양 연속계에 대한 Li 동위원소 분석과 질량보전식을 이용하여 토양 내 Li은 세 기원물질(강우, 황사, 현무암)의 혼합영향을 반영하고 있으며, 주로 현무암 풍화의 영향을 받지만 점차 황사 영향이 증가함을 보여주었다. 또한 생성 시기별 토양의 Li 동위원소 조성은 생성 초기 현무암 용해에 의해 주로 영향을 받지만, 점차 화학적 풍화에 의해 생성된 이차광물에 의해 영향을 받고 있음을 제시하였다. 그러나 생성시기별 토양의 비선형적  $\delta^7\text{Li}$ 값 변화는 생성된 이차광물의 성숙도뿐 아니라 토양생성 당시의 기후에 의한 영향 역시 주요 요인일 될 수 있음을 제안하였다.

### 3.4. 광물 표면 수착(mineral surface sorption)

흡착 실험을 통하여 Li 동위원소의 유의한 분별이 발생할 수 있으며, 이는 광물의 종류에 따라 크게 달라지는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 광물 표면의 전하가 Li의 흡착 및 분별에 중요한 역할을 한다는 것을 시사한다. 중성 pH 조건에서 스멕타이트와 같은 몬모릴로나이트의 표면은 음전하를 띠며, 이는 용액 중의 양전하를 띤 수화 Li 사면체 이온을 교환할 수 있는 외권 결합 부위에 흡착시킬 수 있다 (Olsher *et al.*, 1991; Stumm, 1992).

Zhang *et al.* (1998)은 ODP 프로그램에서 채취한 공극수에 대한 Li 동위원소 분석을 통하여 얇은 깊이(< 100 mbsf)에서의 공극수  $\delta^7\text{Li}$ 값은 가벼운  $^6\text{Li}$ 를 선호하는 풍화 받은 화산물의 포획에 의해 증가하였고, 이후 깊이에서는 미생물 분해로 생성된 암모늄과 점토광물 표면에 흡착된 Li과의 교환반응에 공극수  $\delta^7\text{Li}$ 값이 감소하는 특징을 보였고, 500-800 mbsf 깊이에서의 공극수  $\delta^7\text{Li}$ 값은 고온과 낮은 물/퇴적물 비 조건에서 원양 퇴적물 용해의 영향으로 제안하였다. 이러한 결과는 점토광물(질석과 고령토) 흡착실험 결과에서 얻은 가벼운  $^6\text{Li}$ 이 선별적으로 광물 표면에 흡착된 결과와 일치하였고, 각 광물에 의한 동위원소 분별 상수는 각각  $\alpha_{\text{vermiculite-solution}} = 0.9718$ 와  $\alpha_{\text{kaolinite-solution}} = 0.9794$ 이었다.

Pistiner and Henderson (2003)은 3종의 점토광물(smectite, gibbsite, ferrihydrite)을 이용한 표면 교환반응 실험을 통하여 Li의 광물표면 수착에 의해 광물 형태에 따라 상당한 Li 동위원소 분별이 발생함을 확인하였다. Li의 외권 물리 흡착은 스멕타이트 표면에서 동위원소 분별을 일으키지 않았으나, 페리하이드라이트 표면의 흡착 과정에서는 일정 수준의 동위원소 분별이 발생하였고 기브사이트 표면에서의 내권 화학흡착에서는 가장 큰 분별( $\alpha = 0.986$ )을 보였다. 또한 가벼운  $^6\text{Li}$ 를 선호하는 광물 표면수착에 의한 동

위원소 분별은 해양 내 Li 동위원소 평형에 영향을 주는 주요 기작이 될 수 있음을 제안하였다.

Chan and Hein (2007)은 전 대양에서 획득한 망간철 침전물에 대한 Li 동위원소 분석을 통하여 아세트산 용출성 Li은 철-망간 산화수산화물-산화물과의 물리흡착 또는 화학흡착에 의한 것이며(Sposito, 1989; Stumm, 1992), Li 동위원소 분석을 통해 해수 내 수화된 Li 이온이 쿨롱 인력에 의해  $MnO_2$  표면에 약하게 흡착되어 동위원소 분별없이 원래의 해수 동위원소 조성을 유지함을 밝혔다. 그러나 염산 용출성 Li 동위원소를 통해 철-망간 산화수산화물-산화물과의 화학결합 시 가벼운  $^6Li$ 이 선호되어 광물구조에 더 강하게 결합되었음을 제시하였다.

### 3.5. 탄산염 침전(carbonate precipitation)

탄산칼슘 내 미량원소 및 동위원소 지화학은 침전 환경에서 분별 작용을 보이며, 이러한 분별 작용의 정도는 침전 환경의 다양한 요인에 의해 조절된다. 이런 특성을 이용하여 미량원소 및 동위원소 분석을 통해 고환경 재구성을 위한 프록시로 활용할 수 있다(Marriott *et al.*, 2004a). Marriott *et al.* (2004a)은 무기 방해석 침전실험을 통하여 5-30°C의 온도 범위에서 방해석의  $\delta^7Li$ 값이 침전 용액에 비해 약 8.5‰ 낮음을 보였고, 이는 방해석과 반응 용액간의 Li 동위원소 분별 상수가 0.9915이고 방해석 침전은 가벼운  $^6Li$ 를 우선하여 방해석 결정격자에 포획한다고 제시하였다. 또한 상대적으로 좁은 온도 범위 내에서 동위원소 분별 작용이 온도에 의한 유의미한 영향을 받지 않는다는 사실을 밝혔고, Li이 방해석 결정격자에 직접 치환되어 포함되기보다는 주로 격자간 틈새 자리에 위치하며( $D_{Li/Ca} = 0.0092 \sim 0.0030$ ), 온도 상승에 따라 방해석 내 Li 함량이 감소하는 경향을 보인다고 제시하였다. 합성 및 자연기원 탄산염에서 온도에 따른 Li 동위원소 분별 작용이 미미한 것은 탄산염 내  $\delta^7Li$ 값이 탄산염 형성 당시 해수의  $\delta^7Li$ 값을 정량적으로 반영할 수 있고, 이는 과거 풍화 작용을 추론하는 데 중요한 지시자로 활용될 수 있음을 제안하였다.

Marriott *et al.* (2004b)의 탄산염-유체 분배 및 분별 작용에 대한 추가 연구를 통해 염도 증가에 따라 침전된 방해석의 Li/Ca비가 증가하는 반면, 아라고나이트에서는 염도의 영향이 미미함을 보였다. 이는 방해석과 아라고나이트 내 Li의 결정격자 내 위치가 다르기 때문으로 해석하였다. 즉, 아라고나이트에서 Li이 칼슘 자리를 치환하여 용액의 Li/Ca비가 아라고나이트의 Li/Ca비에 중요한 역할을 하며, 방해석에서는 Li이 격자간 자리에 포획되어 용액 내 Li의 절대 농도가 방해석의 Li/Ca비에 더 큰 영향을 미치는 것으로 추정하였다. 25°C에서 반응용액 대비 Li 동위원소 분별은 아라고나이트와 방해석 모두에서 관찰되었고 각각의 분

별 상수는  $\alpha_{\text{calcite-solution}} = 0.997$ 과  $\alpha_{\text{aragonite-solution}} = 0.989$ 로 나타났다.

Gabitov *et al.* (2011)은 침전 속도를 달리하여 25°C 해수에서 합성된 아라고나이트의 Li 동위원소를 분석을 통해 침전 속도가 Li 동위원소 분별에 미치는 영향을 규명하고자 하였으나 동일한 실험에서 얻은 아라고나이트 내 변동성이 실험간 변동성보다 더 크게 나타났다. 아라고나이트와 용액간 Li 동위원소 분별 상수는 0.9895에서 0.9923 범위를 보였으며, 이는 Marriott *et al.* (2004b) 결과와 유사하였다.

Rollion-Bard *et al.* (2009)은 산호 성장실험을 통해 온도, pH, 이산화탄소 분압, 산호 미세구조 등이 Li 동위원소 조성에 미치는 영향이 미미함을 확인하였다. 각 산호 내 성장대는 균일한  $\delta^7Li$ 값을 보였으나, 심해와 천해 산호 간에서는  $\delta^7Li$ 값의 유의미한 차이를 보였다. 이들 통해 산호가 과거 해수의  $\delta^7Li$ 를 추정하는 프록시로 활용될 수 있음을 제안하였다.

위 연구들에서 아라고나이트와 해수간 Li 동위원소 분별이 관찰되었음에도 불구하고 Misra and Froelich (2009)는 세 종류의 유공충(*O. universa*, *G. menardi*, *G. triloba*) 및 벌크 유공충 시료와 해수 사이에 동위원소 분별이 미미함을 보고하였고, 유공충의  $\delta^7Li$ 값과 Li순환에 대한 박스 모델을 이용하여 신생대 해수의 Li 동위원소 조성 변화에 영향을 준 풍화 세기와 기후와의 상관성을 제시하였다(Misra and Froelich, 2012).

## 4. 결론

화학적 풍화와 기후와의 상관성을 이해하기 위한 강력한 프록시 중 하나인 Li 동위원소는 각 상(phase)에서의 배위환경에 따라 동위원소 분별이 발생하며, 현재까지 많은 연구에서 보고된 지표환경에서 Li 동위원소 분별을 일으키는 주요 요인들은 1) 이차광물 생성(secondary mineral formation), 2) 수착(sorption), 3) 탄산염 침전(carbonate precipitation)이며, 주광물 용해(primary mineral dissolution)의 영향은 미미함이 보고되었다. 각 요인에 의한 Li 동위원소 분별 정도(degree)는 서로 다르지만 방향(direction)은 모두 가벼운  $^6Li$ 을 선호하여 기원 물질보다 작은  $\delta^7Li$ 값을 가짐이 보고되었다. 지표환경에서 발생하는 Li 동위원소 분별에 대한 보다 명확한 이해를 통해 향후 Li 동위원소가 고환경, 기후변화, 광물학 분야의 연구에서 널리 활용될 것으로 기대한다.

## 감사의 글

이 논문은 2021 & 2022년도 교육부의 재원으로 한국기

초과학지원연구원 국가연구시설장비진흥센터(2021R1A6C101A415 & 2022R1A6C103A690), 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. 2019R1A2C2085973 & RS-2024-00335020) 및 2023년도 국립부경대학교 글로벌 공동연구 지원사업으로 수행된 연구임.

## REFERENCES

- Berner, R.A., 1999, A new look at the long-term carbon cycle. *GSA Today*, 9, 1-6.
- Bertoldi, C., Proyer, A., Garbe-Schonberg, D., Behrens, H. and Dachs, E., 2004, Comprehensive chemical analyses of natural cordierites: implications for exchange mechanisms. *Lithos*, 78, 389-409.
- Bouchez, J., Galy, V., Hilton, R.G., Gaillardet, J., Moreira-Turcq, P., Andrea Pérez, M., France-Lanord, C. and Maurice, L., 2014, Source, transport and fluxes of Amazon River particulate organic carbon: Insights from river sediment depth-profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 133, 280-298.
- Bouchez, J., Lupker, M., Gaillardet, J., France-Lanord, C. and Maurice, L., 2011, How important is it to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth?. Clues from Amazon River depth-profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 6955-6970.
- Bouchez, J., von Blanckenburg, F. and Schuessler, J.A., 2013, Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. *American Journal of Science*, 313, 267-308.
- Brantley, S.L., McDowell, W.H., Dietrich, W.E., White, T.S., Kumar, P., Anderson, S., Chorover, J., Lohse, K.A., Bales, R.C., Richter, D.D., Grant, G. and Gaillardet, J., 2017, Designing a network of critical zone observatories to explore the living skin of the terrestrial. *Earth Surface Dynamics*, 5, 841-860.
- Brigatti, M.F., Kile, D.E. and Poppi, L., 2003, Crystal structure and chemistry of lithium-bearing trioctahedral micas-3T. *European Journal of Mineralogy*, 15, 349-355.
- Brown, I.D., 2009, Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chemical Reviews*, 109, 6858-6919.
- Bufe, A., Hovius, N., Emberson, R., Rugenstein, J.K.C., Galy, A., Hassenruck-Gudipati, H.J. and Chang, J.-M., 2021, Co-variation of silicate, carbonate and sulfide weathering drives CO<sub>2</sub> release with erosion. *Nature Geoscience*, 14, 211-216.
- Burke, A., Present, T.M., Paris, G., Rae, E.C.M., Sandilands, B.H., Gaillardet, J., Peucker-Ehrenbrink, B., Fischer, W.W., McClelland, J.W., Spencer, R.G.M., Voss, B.M. and Adkins, J.F., 2018, Sulfur isotopes in rivers: Insights into global weathering budgets, pyrite oxidation, and the modern sulfur cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 496, 168-177.
- Burton, K.W. and Vigier, N., 2011, Lithium isotopes as tracers in marine and terrestrial environments. In: Baskaran, M. (Ed.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Springer, Heidelberg, Germany, pp. 41-59.
- Chacko, T., Cole, D.R. and Horita, J., 2001, Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 43, 1-81.
- 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(B6), 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.
- Chan, L.H. and Hein, J.R., 2007, Lithium contents and isotopic compositions of ferromanganese deposits from the global ocean. *Deep-Sea Research Part II*, 54, 1147-1162.
- Coogan, L.A. and Gillis, K.M., 2013, Evidence that low-temperature oceanic hydrothermal systems play an important role in the silicate-carbonate weathering cycle and long-term climate regulation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14, 1771-1786.
- Dutrow, B., 1991, The effects of Al and vacancies on Li substitution in iron staurolite-A synthesis approach. *American Mineralogist*, 76, 42-48.
- Eiriksdottir, E.S., Gislason, S.R. and Oelkers, E.H., 2013, Does temperature or runoff control the feedback between chemical denudation and climate? Insights from NE Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107, 65-81.
- Gabitov, R.I., Schmitt, A.K., Rosner, M., McKeegan, K.D., Gaetani, G.A., Cohen, A.L., Watson, E.B. and Harrison, T.M., 2011, In situ  $\delta^7\text{Li}$ , Li/Ca, and Mg/Ca analyses of synthetic aragonites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12, Q03001.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P. and Allègre, C.J., 1999, Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159, 3-30.
- Goddéris, Y., Schott, J. and Brantley, S.L., 2019, Reactive transport models of weathering. *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology*, 15, 103-106.
- 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.
- Larsen, R.B., Henderson, I., Ihlen, P.M. and Jacamon, F., 2004, Distribution and petrogenetic behaviour of trace elements in granitic pegmatite quartz from South Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147, 615-628.
- Li, C.T. and Peacor, D.R., 1968, Crystal structure of LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-II (beta spodumene). *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 126, 46-65.
- Lumpkin, G.R. and Ribbe, P.H., 1983, Composition, order-disorder and lattice-parameters of olivines-relationships in silicate, germanate, beryllate, phosphate and borate olivines. *American Mineralogist*, 68, 164-176.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Lavé, J., Bouchez, J., Galy, V., Métivier, F., Gaillardet, J., Lartiges, B. and Mugnier, J.-L., 2011, A Rouse-based method to integrate the chemical composition

- of river sediments: Application to the Ganga basin. *Journal of Geophysical Research*, 116, F04012.
- Lyubartsev, A., Laasonen, K. and Laaksonen, A., 2001, Hydration of  $\text{Li}^+$  ion. An *ab initio* molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 114, 3120-3126.
- 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  $\text{Li}/\text{Ca}$  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  $\text{Li}/\text{Ca}$  and  $\text{Li}$  isotope composition of calcium carbonate. *Chemical Geology*, 212, 5-15.
- McLennan, S.M., 1993, Weathering and global denudation. *The Journal of Geology*, 101, 295-303.
- Misra, S. and Froelich, P.N., 2009, Measurement of lithium isotope ratios by quadrupole-ICP-MS: application to seawater and natural carbonates. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24, 1524-1533.
- Misra, S. and Froelich, P.N., 2012, Lithium isotope history of Cenozoic seawater: changes in silicate weathering and reverse weathering. *Science*, 335, 818-823.
- Narita, H., Koto, K., Morimoto, N. and Yoshii, M., 1975, The crystal structure of nambulite  $(\text{Li, Na})\text{Mn}_4\text{Si}_5\text{O}_{14}(\text{OH})$ . *Acta Crystallographica Section B*, 31, 2422-2426.
- Nesbitt, H.W. and Young, G.M., 1982, Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715-717.
- Olsher, U., Izatt, R.M., Bradshaw, J.S. and Dalley, N.K., 1991, Coordination chemistry of lithium ion: a crystal and molecular structure review. *Chemical Reviews*, 91, 137-164.
- Pierret, M., Cotel, S., Ackerer, P., Beaulieu, E., Benarioumlil, S., Boucher, M., Boutin, R., Chabaux, F., Delay, F., Fourtet, C., Friedmann, P., Fritz, B., Gangloff, S., Girard, J., Legtchenko, A., Viville, D., Weill, S. and Probst, A., 2018, The Strengbach Catchment: A Multidisciplinary Environmental Sentry for 30 Years. *Vadose Zone Journal*, 17, 180090.
- Pistiner, J.S. and Henderson, G.M., 2003, Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 214, 327-339.
- Robert, J.L., Volfinger, M., Barrandon, J.N. and Basutcu, M., 1983, Lithium in the interlayer space of synthetic trioctahedral micas. *Chemical Geology*, 40, 337-351.
- Rollion-Bard, C., Vigier, N., Meibom, A., Blamart, D., Reynaud, S., Rodolfo-Metalpa, R., Martin, S. and Gattuso, J.P., 2009, Effect of environmental conditions and skeletal ultrastructure on the  $\text{Li}$  isotopic composition of scleractinian corals. *Earth and Planetary Science Letters*, 286, 63-70.
- Rugenstein, K.C., Ibarra, D. and von Blanckenburg, F., 2019, Neogene cooling driven by land surface reactivity rather than increased weathering fluxes. *Nature*, 571, 99-102.
- Ryu, J.-S., Jacobson, A.D., Holmden, C., Lundstrom, C. and Zhang, Z., 2011, The major ion,  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{44/42}\text{Ca}$ , and  $\delta^{26/24}\text{Mg}$  geochemistry of granite weathering at  $\text{pH} = 1$  and  $T = 25^\circ\text{C}$ : power-law processes and the relative reactivity of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 6004-6026.
- Ryu, J.-S., Vigier, N., Lee, S.-W. and Chadwick, O.A., 2014, Variation of lithium isotope geochemistry during basalt weathering and secondary mineral transformations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 145, 103-115.
- Sartbaeva, A., Wells, S.A. and Redfern, S.A.T., 2004,  $\text{Li}^+$  ion motion in quartz and beta-eucryptite studied by dielectric spectroscopy and atomistic simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, 8173-8189.
- Sauzéat, L., Rudnick, R.L., Chauvel, C., Garcon, M. and Tang, M., 2015, New Perspectives on the  $\text{Li}$  Isotopic Composition of the Upper Continental Crust and its Weathering Signature. *Earth and Planetary Science Letters*, 428, 181-192.
- Schauble, E.A., 2004, Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55, 65-111.
- Shannon, R.D., 1976, Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and calcogenides. *Foundations of Crystallography*, 32, 751-767.
- Sposito, G., 1989, *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- Stumm, W., 1992, *Chemistry of the Solid-Water Interface*. Wiley, New York.
- Taylor, T.I. and Urey, H.C., 1938, Fractionation of the lithium and potassium isotopes by chemical exchange with zeolites. *The Journal of Chemical Physics*, 6, 429-438.
- Teng, F.-Z., Li, W.-Y., Rudnick, R.L. and Gardner, L.R., 2010, Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 300, 63-71.
- Teng, F.Z., McDonough, W.F., Rudnick, R.L., Walker, R.J. and Sirbescu, M.L.C., 2006, Lithium isotopic systematics of granites and pegmatites from the Black Hills, South Dakota. *American Mineralogist*, 91, 1488-1498.
- Teng, F.-Z., Watkins, J. and Dauphas, N., 2017, Non-traditional stable isotopes (ed. De Gruyter) *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82, pp. 885.
- Tipper, E.T., Galy, A. and Bickle, M.J., 2006, Riverine evidence for a fractionated reservoir of  $\text{Ca}$  and  $\text{Mg}$  on the continents: Implications for the oceanic  $\text{Ca}$  cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 247, 267-279.
- Tipper, E.T., Stevenson, E.I., Alcock, V., Knight, A.C.G., Baronas, J.J., Hilton, R.G., Bickle, M.J., Larkin, C.S., Feng, L., Relph, K.E. and Hughes, G., 2021, Global silicate weathering flux overestimated because of sediment-water cation exchange. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118, e2016430118.
- Tomascak, P., Magna, T. and Dohmen, R., 2016, *Advances in lithium isotope geochemistry*. Springer International Publishing Switzerland, p. 1-195.
- Urey, H.C., 1947, The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 562-581.
- Verney-Carron, A., Vigier, N. and Millot, R., 2011, Experimental determination of the role of diffusion on  $\text{Li}$  isotope fractionation during basaltic glass weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 3452-3468.
- Vigier, N., Decarreau, A., Millot, R., Carignan, J., Petit, S. and

- France-Lanord, C., 2008, Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 780-792.
- Vigier, N., Gislason, S.R., Burton, K.W., Millot, R. and Mokadem, F., 2009, The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, 287, 434-441.
- Wenger, M. and Armbruster, T., 1991, Crystal chemistry of lithium; oxygen coordination and bonding. *European Journal of Mineralogy*, 3, 387-399.
- White, A.F. and Buss, H.L., 2014, 7.4- natural weathering rates of silicate minerals. In *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, 7, 115-155, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00504-0>.
- Willenbring, J. and von Blanckenburg, F., 2010, Long-term stability of global erosion rates and weathering during late-Cenozoic cooling. *Nature*, 465, 211-214.
- Wimpenny, J., Colla, C.A., Yu, P., Yin, Q.Z., Rustad, J.R. and Casey, W.H., 2015, Lithium isotope fractionation during uptake by gibbsite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 168, 133-150.
- Wimpenny, J., Gislason, S.R., James, R.H., Gannoun, A., Pogge von Strandmann, P.A.E. and Burton, K.W., 2010, The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 5259-5279.
- Wunder, B., Meixner, A., Romer, R.L., Feenstra, A., Schettler, G. and Heinrich, W., 2007, Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, Li-mica and aqueous fluids: An experimental study. *Chemical Geology*, 238, 277-290.
- Wunder, B., Meixner, A., Romer, R.L. and Jahn, S., 2011, Li-isotope fractionation between silicates and fluids: Pressure dependence and influence of the bonding environment. *European Journal of Mineralogy*, 23, 333-342.
- Yamaji, K., Makita, Y., Watanabe, H., Sonoda, A., Kanoh, H., Hirotsu, T. and Ooi, K., 2001, Theoretical estimation of lithium isotopic reduced partition function ratio for lithium ions in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105, 602-613.
- Zhang, L., Chan, L.H. and Gieskes, J.M., 1998, Lithium isotope geochemistry of pore waters from Ocean Drilling Program sites 918 and 919, Irminger Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 2437-2450.