

얼음의 동결농축에 의한
광물의 차별적 풍화작용 연구

Differential weathering of minerals
by freeze-concentration in ice



서울대학교 산학협력단

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “얼음화학 특성연구를 통한 극지방 자연현상 규명 및 응용기술 개발” 과제의 위탁연구 “얼음의 동결농축에 의한 광물의 차별적 풍화작용 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



(본과제) 총괄연구책임자 : 김 기 태

위탁연구기관명 : 서울대학교 산학협력단

위탁연구책임자 : 허 영 숙

위탁참여연구원 : 이 승 수

“ : 김 미 래

“ : 방 선 화

“ : 이 현 우

“ : 임 준 석

보고서 초록

위탁연구과제명	얼음의 동결농축에 의한 광물의 차별적 풍화작용 연구				
위탁연구책임자	허 영 숙	해당단계 참여연구원수	6	해당단계 연구비	130,000,000원
연구기관명 및 소속부서명	서울대학교 지구환경과학부		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)				보고서 면수	28
<ul style="list-style-type: none"> - 빙하 마모와 같은 물리적 풍화를 배제한, 얼음 내의 화학적 풍화 모사 실험을 진행함. - 지표환경의 대표적인 암석 중 하나인 화강암과 주요 조암광물인 흑운모를 대상으로 함. - 실험군은 영하 20도, 대조군은 상온으로 설정함. - ICP-AES를 이용해 Na, Mg, K, Ca, Al, Si, Li 분석을 진행하고, MC-ICP-MS를 이용해 Li 동위원소 비 분석을 준비함. - 풍화 후 남은 화강암 잔여물을 XRD로 분석하여 구성 광물의 비를 추정함. - 초기 반응이 증가하다가 이후 속도가 느려지며 준평형에 도달하는 것으로 보임. 화강암이나 흑운모 모두 미시적으로 포함된 백운석이 먼저 녹으면서 칼슘의 농도가 높아지고, 흑운모의 경우 황화광물이 녹으면서 pH가 감소하는 것으로 보임. - 화강암 시료에서는 장석류, 운모류 특히 albite 와 muscovite가 풍화되었음. - 화강암의 경우 얼음 상의 반응이 물의 경우와 유의미한 풍화 정도의 차이를 보이지는 않았음. 흑운모의 경우 상온 실험의 경우 농도는 더 높았으나 풍화의 진척도는 얼음과 물의 경우 비슷했음. - 흑운모 실험의 경우 반응 시간당 duplicate 시료의 큰 차이는 없었음. 					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	풍화, 화강암, 흑운모, 리튬 동위원소, 얼음			
	영 어	weathering, granite, biotite, lithium isotopes, ice			

요 약 문

I. 제 목

얼음의 동결농축에 의한 광물의 차별적 풍화작용 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

빙하마식에 의한 물리적 풍화효과를 배제한 얼음 내의 화학적 풍화 모사 실험 진행하고 용존 원소 및 동위원소 분석을 통해 차별적 풍화효과를 규명한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 영하 20도를 실험군으로, 상온을 대조군으로 둔 암석/광물의 화학적 풍화 모사 실험 진행
- 지구화학적 자료(용존 원소, 리튬 동위원소 비)를 획득하여 얼음상에서 진행되는 차별적 풍화에 대한 단서를 찾는다.

IV. 연구개발결과

- 화강암에서는 본 실험의 조건과 시간 내에서 물 대비 얼음에서의 실험에 큰 화학조성의 차이가 보이지 않았다.
- 흑운모의 경우 초기 반응에서도 차이가 있었지만 특히 수백 시간 이상 진행시켰을 경우 미시적으로 포함된 황화광물의 풍화 및 얼음상에서는 2차광물 또는 비정질 상이 형성되는 것이 의심되어 추가 연구가 필요하다.
- 화강암 실험에서도 전체 원소 조성에는 큰 차이가 보이지 않았지만 리튬 동위원소의 분별은 관찰되었다. 그러나 재분석과 확인이 필요하다.

V. 연구개발결과의 활용계획

- 추가 보완 실험을 거쳐 국제학회에서의 발표와 논문발표를 할 계획이다.
- 기초연구결과를 교육자료로 활용한다.

S U M M A R Y

I. Title

Differential weathering of minerals by freeze-concentration in ice

II. Purpose and Necessity of R&D

- Simulate frost weathering in the lab without the physical action of glacial abrasion.
- Use dissolved element concentration and lithium isotopic ratio data to understand chemical weathering.

III. Contents and Extent of R&D

- Carried out parallel sets of rock/mineral dissolution experiments at -20°C and at room temperature.
- Obtained geochemical data (dissolved element concentrations, lithium isotope ratios) to understand incongruent weathering.

IV. R&D Results

- In granite dissolution experiments, ice and water phases did not differ significantly in their major element composition.
- In biotite dissolution experiments, after 18 days there were significant changes suggesting dissolution of sulfide minerals and precipitation of secondary phases or amorphous silica. Further work is needed.
- In granite dissolution experiment, lithium isotope fractionation was observed. Further work is needed

V. Application Plans of R&D Results

- Following additional analyses, the results will be presented at international conferences and published.
- The results will be used for education at undergraduate and graduate level.

목 차

제 1 장 서론

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 얼음상에서의 암석/광물의 풍화 모사 실험

1. 풍화 모사 실험 설계
2. 풍화 모사 실험 방법
 - 가. 암석과 광물 시료
 - 나. 암석과 광물 분쇄
 - 다. 용액 응결 시간 측정
 - 라. 풍화 모사 실험 진행과 시료 획득
 - 마. 용존 원소 분석
 - 바. 화강암 분쇄물에 대한 XRD 광물 분석
3. 풍화 모사 실험 결과
 - 가. 산성도의 변화
 - 나. 용존 원소의 농도
 - 다. 규산염광물의 풍화 정도
 - 라. 풍화 모사 실험 후 잔여물의 광물 조성

제 2 절 리튬 동위원소 비 분석 테스트

1. 매질로부터 리튬 분리
2. MC-ICP-MS 분석
3. 칼럼 분리의 수율(yield) 테스트
4. 화강암 풍화 모사 실험 중 리튬 동위원소 비 변화

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

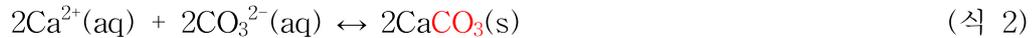
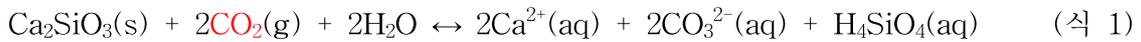
제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 7 장 참고문헌

제 1 장 서론

화학적 풍화작용은 원소의 전 지구적 사이클에 핵심적인 요소이다. 특히, 탄소(C)의 사이클을 살펴보면, 규산염광물이 풍화되면서 이산화탄소(CO₂)의 형태로 대기에 있던 탄소가 탄산염(CaCO₃)이라는 고체의 형태로 해저 퇴적물에 쌓인다(식 1, 2). 온실기체인 이산화탄소의 이러한 소모는 지질학적 시간스케일에서 기후변화를 초래한다. 따라서 규산염광물의 화학적 풍화에 영향을 주는 요인과 그 기작을 이해하는 것은 기후변화와 원소의 전 지구적 사이클을 이해하는데 매우 중요하다.



또, 과거 빙하기-간빙기의 기후변화 과정에서 화학적 풍화 반응이 어떤 피드백을 일으켰는지를 명확히 밝히는 것은 과거 기후변화뿐만 아니라 미래의 기후변화를 모델링 하는데도 중요하다. 온도가 낮으면 광물이 풍화되는 화학반응의 속도 역시 느려지지만, 물에서 얼음으로의 상변화 때문에 저위도에서 일어나는 풍화반응이 단순한 온도의 연속선상에서 극지방에서도 동일한 기작으로 일어나리라고 생각할 수는 없다. 실제로 유역에 빙하가 존재하는 하천에 대하여 주원소 이온 데이터를 집대성해보면, 빙하가 존재하지 않는 하천에 비해 칼슘(Ca²⁺)과 황산이온(SO₄²⁻)의 비율이 높다(Torres et al., 2017). 이에 대한 현재까지의 개념적 해석은 빙하에 의한 물리적인 풍화가 광물의 표면적을 늘리고, 탄산칼슘과 황화철 등 광물이 그 양은 적지만 용해도가 높아 상대적으로 더 잘 풍화된다는 것이다. 이 가설이 맞는지 밝히는 것이 매우 중요한 이유는 실제로 탄산칼슘과 황화철이 주로 풍화가 된다면 이들 작용들은 대기 이산화탄소를 소모하는 반응이 아니거나 오히려 이산화탄소를 생성하는 반응이어서(식 3, 4) 기후변화에 식1, 2와는 다른 피드백으로 작용하기 때문이다.



얼음이 화학적 풍화 속도를 증가시키는 요인이 단순히 물리적인 것, 즉 부피 팽창에 의한 암석 파괴와 빙하의 마식작용에 의한 것인지, 아니면 이와는 별개로 얼음 구조 내에 화학적 풍화반응 속도를 높일 화학적 조건이 조성되는지를 구별하는 것도 중요하다. 최근 일련의 연구에서는 얼음 내부와 표면에 얼지 않는 준액체층이

존재하고, 얼음이 얼면서 얼음 구조에서 배제된 물질들이 이 준액체층에 모여 동결 농축현상을 일으키며, 여기서 매우 특이한 화학반응들이 일어남을 밝힌 바 있다 (Kim et al., 2010, 2015).

리튬(Li)에는 ${}^6\text{Li}$ 과 ${}^7\text{Li}$ 의 두 안정 동위원소가 있고, 리튬 동위원소 비($\delta^7\text{Li}$)는 규산염 광물 풍화의 지시자로 이용되고 있다. 이는 탄산염 광물에 리튬의 함유량이 매우 적기 때문이다. 규산염 광물의 화학적 풍화 과정에는 광물이 완전히 녹아 용존 화학종만 남기는 congruent weathering과 완전히 녹지 않고 2차광물의 형태로 고체가 남게 되는 incongruent weathering이 있다. 리튬 동위원소의 경우 congruent weathering 과정에서는 광물의 $\delta^7\text{Li}$ 와 풍화가 일어난 후 용존 리튬의 $\delta^7\text{Li}$ 값이 같을 것이다. 즉, 동위원소 분별이 일어나지 않을 것이다. 반면, incongruent weathering이 일어날 때에는 2차광물 형성에 ${}^7\text{Li}$ 보다 ${}^6\text{Li}$ 이 우선적으로 이용되기 때문에 상대적으로 용존 리튬의 $\delta^7\text{Li}$ 이 원래 광물의 값보다 더 크게 된다. 즉 동위원소 분별 작용이 일어나는 것으로 알려져 있다(Pistiner and Henderson, 2003; Wimpenny et al., 2010). 이러한 성질을 이용하여 Misra and Froelich (2012)과 Pogge von Strandmann et al. (2013) 등의 연구에서는 유공층 또는 탄산염암에서 리튬을 추출하여 그 동위원소 비를 분석했고, 이 정보를 통해 100 Ma 이내의 시간 규모에서 과거의 기후 또는 해양 환경의 변화와 규산염 광물의 풍화 양상을 연관지어 해석하였다.

본 연구에서는 얼음의 동결농축 과정에서 촉진되는 풍화 반응을 살펴보고자 모사 실험 시스템을 구축하고, 가장 대표적인 지표 암석 중 하나인 화강암에서 광물의 차별적 풍화와 규산염 광물의 풍화 정도를 모니터링하려 하였다. 고체 대 용액의 비, 입자 크기, 반응시간 등 다양한 파라미터를 조절하며 풍화 모사 시스템을 구축하였다. 또, 화강암의 조암광물 중 흑운모가 특히 초기 용해가 빠른 것에 착안하여 흑운모에 대한 풍화 모사 실험도 진행하였다. 규산염광물의 풍화의 속도와 진행 정도를 검토하기 위해 용존된 주원소를 분석하고 반응 후 남은 화강암 시료에 대한 XRD 분석을 통해 거시적인 광물 조성의 변화도 살펴보았다. 리튬 동위원소($\delta^7\text{Li}$)를 이용하면 1차광물이 완전 용해되는 congruent weathering과 2차광물을 형성하는 incongruent weathering을 구별해볼 수 있으므로 리튬 동위원소 분석 전처리 과정에 대한 실험을 하였고 일부 초기 분석을 진행하였다. 추후 분석의 재확인과 나머지 시료의 리튬 동위원소 분석도 진행할 예정이다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

최근 극지에 대한 관심이 높아지면서 극지에 분포하는 빙하, 빙산과 같은 얼음이 전 지구적 물질 순환에 어떤 영향을 미치는지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 기존의 시각으로는, 얼음이 얼 정도로 낮은 온도에서는 화학반응 역시 거의 일어나지 않는다는 것이 일반적인 견해였으나(White and Blum, 1995) 최근 얼음이 존재하는 환경에서 상온과는 다른 독특한 화학반응이 일어날 수 있다는 연구가 다수 진행되었다(Jeong et al., 2015, 2012). 실험실에서의 자료뿐 아니라 실제 풍화가 일어나는 하천 스케일의 자료에서도 빙하가 존재하는 유역이 빙하가 존재하지 않는 유역에 못지않은 양의 규소를 대륙에서 해양으로 운반하고 있으며 상당량이 비정질 규소로 운반되고 있어 간과되어왔던 이 유입원을 연구해야할 필요성이 대두되고 있다(Hawkings et al., 2017; Hatton et al., 2019). 본 실험 결과와 획득한 시료는 보다 미시적, 기작적인 스케일에서 빙하환경이 풍화에 미치는 영향에 대한 정보를 제공하여, 야외조사 스케일의 거시적 연구 결과를 보완할 수 있을 것이다.



제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 얼음상에서의 암석/광물의 풍화 모사 실험

1. 풍화 모사 실험 설계

본 연구에서는 거시적 스케일의 빙하마식 등 물리적 풍화를 배제하고 미시적 스케일의 동결농축 과정에서 촉진되는 풍화 반응을 살펴보고자 풍화 모사 실험 시스템을 구축하였다. 자연계에 직접 해석을 적용할 수 있도록 지표환경의 대표적인 암석인 화강암에 대해 1차적인 모사 실험을 하였고, 화강암에 포함된 여러 광물들의 차별적 풍화를 확인하기 위해 2차적으로는 흑운모 광물을 대상으로 실험을 설계하고 진행하였다(표1). 얼음상(-20℃)과의 대비를 위해 나머지 조건은 동일하되 온도를 상온(25℃)으로 유지한 비교군을 두었다. 반응용액의 pH는 과제 수행 기간 제약에 의해 자연계의 지표수보다는 상당히 산성인 pH 3 이었다. 화강암 실험에는 염산을 사용했으나 흑운모의 실험에는 추후 시료의 ICP-AES, ICP-MS 원소분석의 용이성을 위해 질산으로 교체하였다. 화강암 실험에는 두 가지 입자 크기를 구분하여 실험을 진행하였는데, 빙하 가루(glacial flour) 관련 문헌(Rosenbaum and Reynolds, 2004; Haldorsen, 1981)과 규산염광물 용해 실험 관련 문헌(Stillings and Brantley, 1995)을 참고하였다. 입자크기 63-150 μm의 화강암 실험에서 용존 Li의 농도가 낮은 것은 입자의 크기가 커서 표면적이 작고 반응 속도가 느린 것 때문이라고 생각하여, 이것을 보완하기 위해 4-63 μm 입자크기의 암석분쇄물을 이용하고, 고체 대 용액 비를 증가시켜 반응 속도를 증가시켰다. 또한, 63-150 μm의 실험에서 반응 초기(1일 이내) 얼음 시스템에서 반응이 빠르고 후기로 갈수록 물 시스템에서 반응이 활발했는데, 얼음 시스템과 물 시스템의 반응추세 변화 시간대를 확인하기 위해서 4-63 μm 실험에서는 더 촘촘한 시간 간격을 두고 실험하였다. 흑운모의 경우 판상광물인 관계로 입자크기를 엄밀히 구별하는데 제약이 있어서 63-150 μm 크기에 대해서만 실험을 진행했다. 고체 대 액체의 비율은 용존 리튬의 동위원소를 분석할 수 있을 만큼을 주어진 반응시간 내에 획득할 수 있도록 문헌의 화강암, 흑운모 풍화 실험을 참고해서 정했다(Stillings and Brantley, 1995; Bray et al., 2015).

표 1. 화강암과 흑운모를 대상으로 얼음과 물에서 진행한 풍화 모사 실험 조건

암석/광물	반응 용액	반응 온도	Grain Size(μm)	고체(g):액체(ml) 비	반응 시간 (hr)
화강암	pH 3 HCl	실험군: -20℃	63 - 150	1 : 100	1, 24, 96, 480
			4 - 63	1 : 100	1, 3, 6, 12, 18, 24, 192
			4 - 63	4 : 100	1, 3, 6, 12, 18, 24, 192
흑운모	pH 3 HNO ₃	대조군: +25℃	63 - 150	0.5 : 200	0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 435

2. 풍화 모사 실험 방법

전체적인 실험의 진행은 Fig. 1에 도시된 순서를 따랐다.

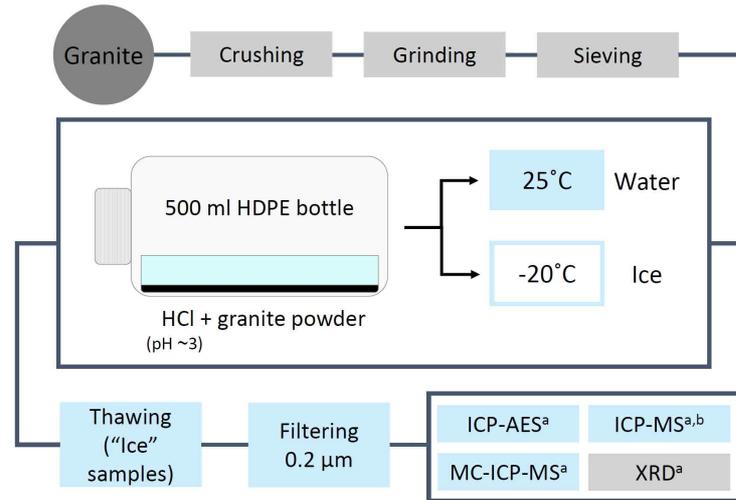


Figure 1 풍화 모사 실험의 진행 모식도. 흑운모도 같은 과정으로 진행했다. a: 서울대 공동기기원, b: KBSI 서울 분소

가. 암석과 광물 시료

실험에 사용한 화강암은 Ward's Science사의 Ward's Granite(Gray)로 미국 버몬트 주의 Barre granite이며 세립질에서 중립질이고 흑운모를 포함한다고 설명되어 있다. 흑운모 역시 Ward's Science사의 Ward's Biotite로 캐나다 온타리오 주의 Bancroft biotite이다.

나. 암석과 광물 분쇄

암석/광물은 먼저 Retsch사의 PM400 planetary ball mill을 이용하여 조립질로 분쇄하고, 아게이트(agate) 막자사발로 더 곱게 간 후 체질(sieving)을 하여 목표한 입자 크기 범위의 시료를 확보하였다.

Ball mill의 경우 18 MΩ H₂O(Millipore사 Milli-Q)와 99% 에탄올을 사용하여 세척하였다. 분쇄하려는 암석/광물 약 2g을 넣고 5분 이상 작동시키며 conditioning을 진행했다. 실제 암석/광물은 20g 이하를 넣고 약 20분 진행하였다. 아게이트 막자사발을 사용할 때는 18 MΩ H₂O와 99% 에탄올로 세척을 했고, conditioning을 위해서는 Sigma Aldrich사의 석영 약 5g 그리고 분쇄하려는 암석/광물을 약 1g 사용하였다.

매우 고운 분말 상태로 간 화강암과 흑운모 시료는 금속 체를 이용하여 입자 크기 범위(4-63 μm , 63-150 μm)를 분리했다. 이 과정에는 실내의 습도를 낮게 유지하는 것이 도움이 되었다. 위의 분쇄 과정을 거쳤을 때, 화강암의 경우 4-63 μm 입자 크기가 80%가량이었고, 흑운모의 경우 63-150 μm 입자 크기가 40%가량이었다.

다. 용액 응결 시간 측정

본 실험의 목적이 단순히 저온에서의 풍화 반응이 아니라 얼음상에서 일어나는 풍화를 확인하는 것이기 때문에, 저온반응기(세영과학사의 SH-75SP)에 넣은 시료가 얼기까지의 시간을 가늠할 필요가 있었다. Nalgene사의 HDPE(high-density polyethylene, 500 ml) 사각병에 반응용액 100 ml를 넣은 후 빛 차단과 온도 전달의 효율을 위해 겉면을 알루미늄 호일로 감싸고 넓은 면을 바닥에 놓혀 -20 $^{\circ}\text{C}$ 로 미리 설정된 저온반응기에 넣었다(Fig. 2a, c).



Figure 2 풍화 모사 실험 진행 사진. (a) 부피 500 ml HDPE 사각병에 암석 분쇄물과 pH 3의 반응용액을 넣는다. (b) 암석 분쇄물을 용기 바닥에 균질하게 펼친다. (c) 반응용기를 밀봉하고, 빛을 차단하기 위하여 은박지로 감싼 후 물-암석/광물 세트는 상온에, 얼음-암석/광물 세트는 영하 20도의 저온반응기에 보관한다.

용액의 온도가 충분히 낮아져 응결이 시작되기까지 약 30분, 용액이 완전히 얼기까지 약 한 시간이 소요되었다. 화강암 풍화 실험의 경우 첫 시료가 반응 시간 3시간 후였기 때문에 첫 시료도 반응시간의 2/3 이상이 얼음상에서 진행되었다고 볼 수 있다. 흑운모의 경우 화강암보다 반응속도가 빠를 것이 예상되어 첫 시료는 반응 시간 30분 후로 정했고 얼기까지의 시간 단축을 위해 반응용액의 온도를 미리 4 $^{\circ}\text{C}$ 까지 낮춘 후 광물 분쇄물을 첨가했다.

라. 풍화 모사 실험 진행과 시료 획득

풍화 모사 실험은 표1의 고체:액체 비에 맞추어 암석/광물과 pH 3의 반응용액을 혼합하여 각각의 정해진 시간 동안 반응을 진행했다. 화강암 4-63 μm 의 경우 0, 3, 6,

12, 18, 24, 192 시간에 해당하는 7가지 반응시간에 각각 얼음, 물 두 가지 반응 조건, 그리고 고체 대 액체의 비를 1 : 100과 4 : 100으로 하는 총 $7 \times 2 \times 2 = 28$ 개의 반응용기를 준비하였다. 흑운모의 경우 반응시간 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 435 시간에 해당하는 8가지 반응시간에 각각 얼음, 물 두 가지 반응 조건, 그리고 암석/광물의 비 균질성에 대한 정보를 얻기 위해 각각을 중복한 총 32개의 반응용기를 준비하였다. 암석/광물 분쇄물이 얼음/물과의 접촉을 최대화하기 위해 반응용기를 눕혀서 보관했고, 입자들이 최대한 균질하게 바닥에 펼쳐지도록 했다(Fig. 2b). 교반기는 사용하지 않았다. 반응시간 후에는 해당 반응용기를 저온반응기에서 꺼내 물중탕으로 해동시켰는데 보통 30분 이내에 가능했고 시간이 초과되는 경우 추가로 적외선 램프를 사용하였다. 반응 후 용액은 Millipore사의 0.2 μm polycarbonate 필터를 이용하여 여과하였다. 여과된 용액은 미리 세척된 Nalgene사의 LDPE 병에 보관하였다. 보관을 위해 ICP급 질산을 이용해 용액의 pH를 2로 맞추었다.

마. 용존 원소 분석

산을 이용한 실험을 진행했기 때문에 음이온 분석은 하지 않았고, 주요 양이온(Ca, Mg, K, Na)과 Al, Si, Li 농도를 분석하였다. 극지연구소의 이온 크로마토그래프, 서울대학교 공동기기원(NCIRF)의 ICP-MS(Perkin-Elmer사의 Optima 8300), 서울대학교 농생명과학공동기기원(NICEM) 먹는 물 분석 센터의 ICP-AES(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry)를 사용하였다.

바. 화강암 분쇄물에 대한 XRD 광물 분석

서울대 공동기기원 분말 X-선 회절분석기(Rigaku사의 SmartLab)를 이용해서 풍화 모사 실험 후 잔류 암석 분쇄물의 광물 조성이 반응 전에 비해 어떻게 달라졌는지 분석하였다.

3. 풍화 모사 실험 결과

가. 산성도의 변화

버퍼를 사용하지 않은 실험조건 하에서 산성 용액의 수소이온은 화강암/흑운모의 양이온과 이온교환을 하며 용액의 pH가 증가할 것을 예상할 수 있다. 화강암 63-150 μm 실험에서 pH는 암석 입자와 반응시키기 이전(pH 3)에 비해 큰 변화가 없었고, 얼음이 물보다 더 변화가 적었다(Fig. 3). 입자크기를 4-63 μm 로 줄인 화강암 실험의 경우 pH가 최대 4.0-4.2까지, 고체 대 액체 비를 높인 경우는 최대 6-6.5까지 증가해서 입자 크기와 암석 분말의 양에 따라 풍화가 더 진행된 것을 볼 수 있다(Fig 3). 얼음에서는 첫 3시간동안 pH가 급상승했지만 이후 비슷한 수준을 유지했다. 상온에서는 반응 시작부터 192시간까지 pH가 계속해서 상승했다.

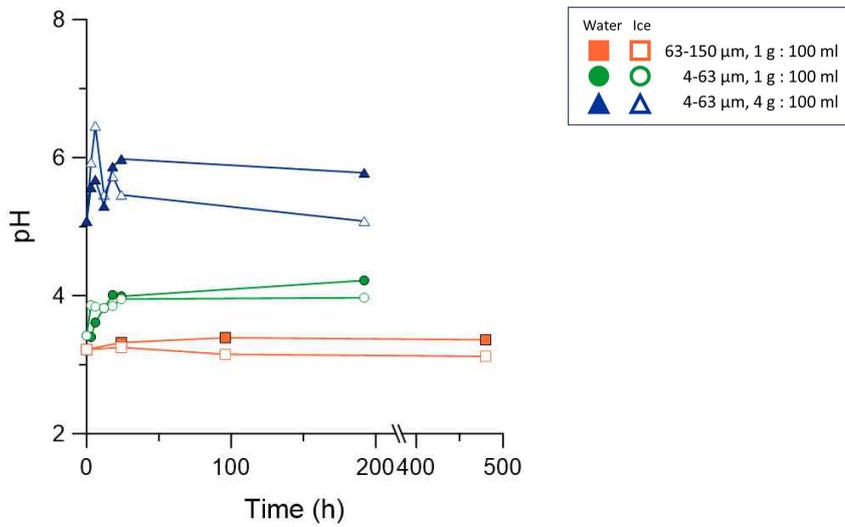


Figure 3 화강암 실험에서 pH 변화

흑운모의 경우는 최대 pH 3.7까지 증가하였다(Fig 4). 화강암과는 다르게 초기에는 pH가 상승하다가 4-5 시간 경과 후 상온과 얼음에서 모두 pH가 감소한 것이 특징적이다. 특히 얼음에서는 pH가 반응 초기와 비슷한 수준까지 감소하였다. 흑운모 실험에서 반응 후기에 pH가 오히려 감소한 것은 황화 광물의 용해(식 3)를 의심해 볼 수 있어 추후 철과 황산염 이온의 농도도 분석해 볼 필요가 있다.

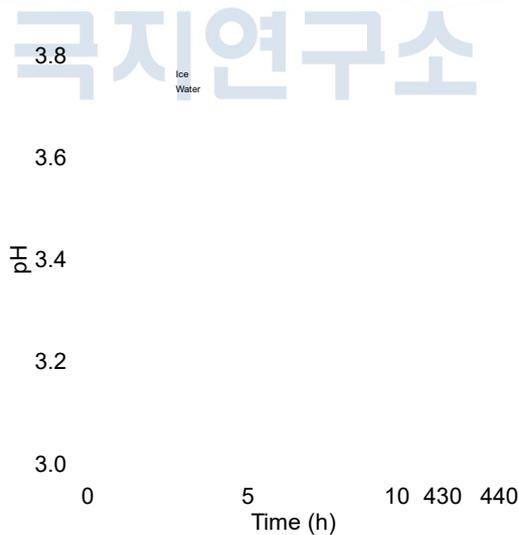


Figure 4 흑운모 풍화 실험에서 시간에 따른 pH의 변화.

나. 용존 원소의 농도

화강암 63-150 μm 실험에서 얼음에서는 반응 시작 후 100시간이 경과한 시점부터

는 원소들의 농도가 거의 그대로 유지되었다(Fig. 5). 물에서는 원소 농도가 시간에 따라 증가하는 경향을 보였으며 특히 Mg의 증가폭이 컸다.

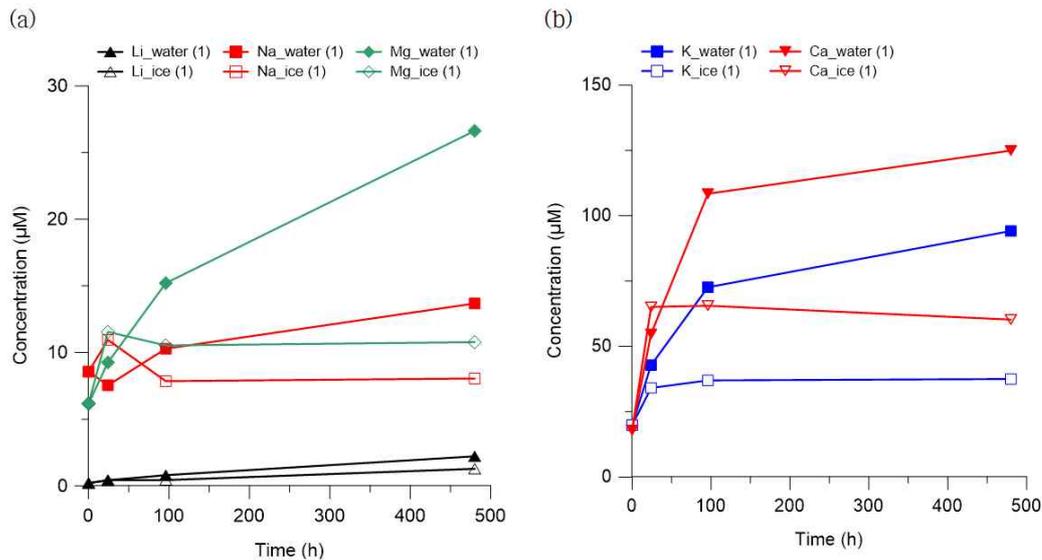


Figure 5 화강암 63-150 μm 실험의 (a) 리튬, 나트륨과 (b) 칼륨, 칼슘 농도 변화.

입자크기를 4-63 μm 로 줄인 화강암 실험의 경우 고체:용액 비가 높은 4g:100 ml 경우가 1g:100 ml 일 때보다 주요 양이온 농도가 높았고 이는 얼음, 물 공통이었다 (Fig. 6). 화강암 시료에서의 주요 양이온 농도는 얼음과 물에서 시간에 무관하게 모두 $Ca > K > Al > Mg > Na > Si$ 순이었다. 화강암 1g:100 ml 실험에서는 초기 6시간 동안 농도 증가(특히 칼슘)가 있었으나 이후 시간에 따른 농도 변화가 거의 없었다고 할 수 있다. 화강암 4g:100 ml 물 실험에서는 칼슘의 지속적인 증가가 관찰되기도 하였다. 주요 양이온들의 농도가 처음 6시간 이내에 급격히 증가하다가 그 이후로는 대체로 비슷한 농도를 유지하는 것은, 입자 크기가 작고 표면적이 큰 만큼 쉽게 녹아나올 수 있는 이온들은 산성인 반응용액과 암석 분쇄물을 섞은 직후에 대부분이 녹아나왔고, 그 이후에는 훨씬 느린 속도로 반응이 진행된 것으로 생각할 수 있다. 이것은 동결농축에 의해서 얼음-광물 시스템에서 화학적 풍화반응이 더 빠르게 일어날 것이라는 예상과는 다른데, 물-광물 시스템에서는 이온이 녹아나오는 반응이 지속되지만 얼음-광물 시스템에서는 용해와 침전이 평형을 이루고 있거나 준액체층의 이온 농도가 높아져 포화상태에 도달해서 이온 농도가 변하지 않는 것을 그 이유로 생각할 수 있을 것이다.

Granite 4-63 μm 1g:100 ml

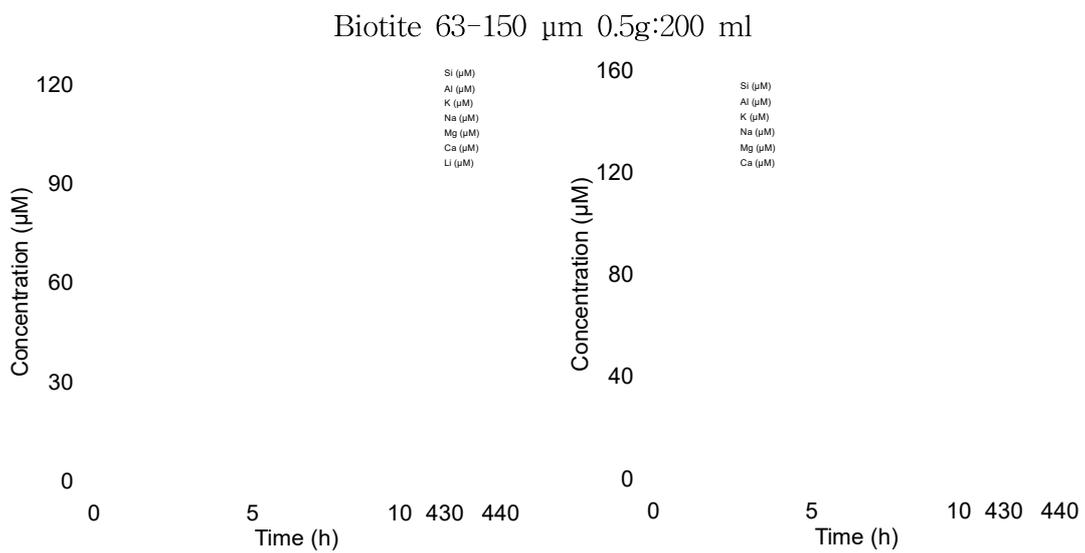
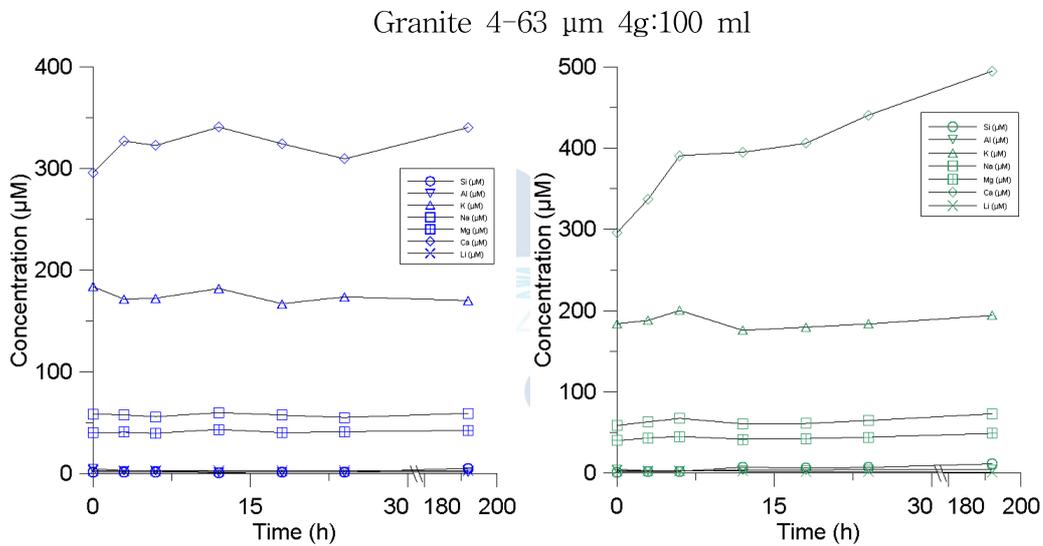


Figure 6 화강암 1g:100ml(상단), 화강암 4g:100ml(중간), 흑운모(하단) 실험결과 용존 원소 농도의 시간 변화. 왼쪽은 -20도 얼음 실험, 오른쪽은 상온 물 실험.

흑운모 실험에서 농도는 얼음과 물에서 모두 $Ca > K \approx Mg > Si > Al > Na$ 순이었다(Fig. 6). 얼음과 물에서 Ca, Na은 시간에 따라 큰 변화가 없었다. 얼음에서 K, Mg, Al의 농도가 시간에 따라 증가하였고 Si는 감소하여 특히 마지막 435시간 시료에서는 처음 농도의 2% 정도로 크게 감소했다. 물에서는 K, Mg, Al과 Si까지 모두 증가하여 마지막 435시간 시료에서는 초기 농도의 2배 이상이 되었다.

화강암과 흑운모 시료 모두에서 Ca의 농도가 가장 높은 것은 미시적으로 함유된 방해석이 다른 광물에 비해 쉽게 용해되기 때문인 것으로 추측된다. 화강암 4g:100 ml 실험에서 알루미늄의 농도가 화강암 1g:100 ml이나 흑운모 실험보다 10배 낮았던 것이 특징적인데 데이터의 추가 검토가 필요하다(Fig. 7).

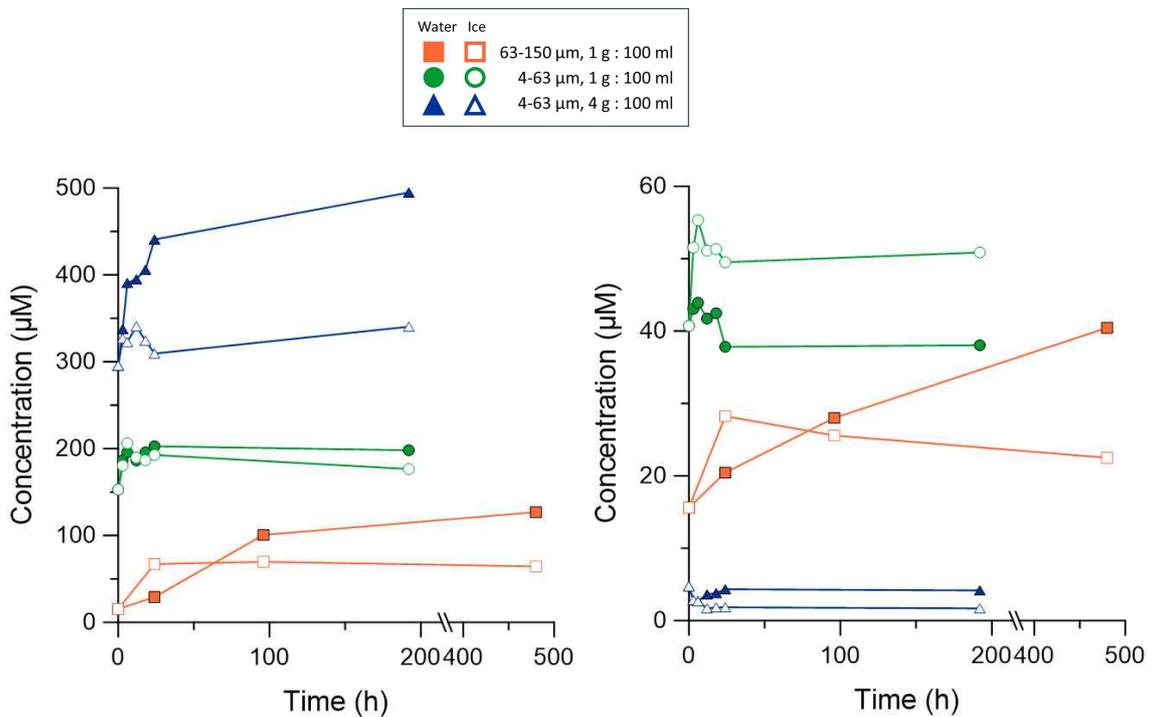


Figure 7 화강암 실험의 (왼쪽)칼슘 농도와 (오른쪽)알루미늄 농도.

각기 다른 반응시간을 갖게 되는 시료들 간에 암석분쇄물의 균질성이 확보되는지 확인이 필요해 흑운모 실험의 경우 모든 시료를 duplicate로 진행하였다. 얼음 3.7 시간 시료를 제외하면 실험군의 duplicate는 15%이내 일치하였고 대조군의 duplicate는 5% 이내 일치하여서 암석분쇄물의 균질성이 전체 반응의 추세 해석에 지장을 주지는 않는다고 파악하였다.

다. 규산염광물의 풍화 정도

칼슘(Ca)은 방해석과 사장석에 공통인 원소이므로 규산염광물에 특징적인 Na, K,

Si 원소들을 중심으로 규산염광물의 풍화 정도를 검토하였다. 일반적으로 Si/K의 비율이 낮을수록 1차 규산염광물이 양이온이 여전히 풍부한 풍화산물을 만드는 반응이 진행되는 것이고, Si/K의 비율이 높을수록 양이온이 결여된 kaolinite, gibbsite로까지 풍화가 진행된다고 생각할 수 있다. 화강암의 4-63 μm 의 경우 암석 대 용액 비율에 관계없이 모두 용존 규소의 농도가 매우 낮았고 따라서 매우 낮은 Si/K 비, 즉 피상적인 풍화를 지시하고 있다. 즉 규산염광물에서 양이온이 녹아 나오는 단계이다. 이는 용존 Al의 농도가 매우 높은 것과는 상반되는 것이어서 흥미롭다 (Fig. 8). 흑운모의 경우는 Si/K의 비가 비교적 높고(~ 0.8) 모든 시료가 비슷한 비율을 보였고, 상온에서 Si와 K의 농도가 더 높았다.

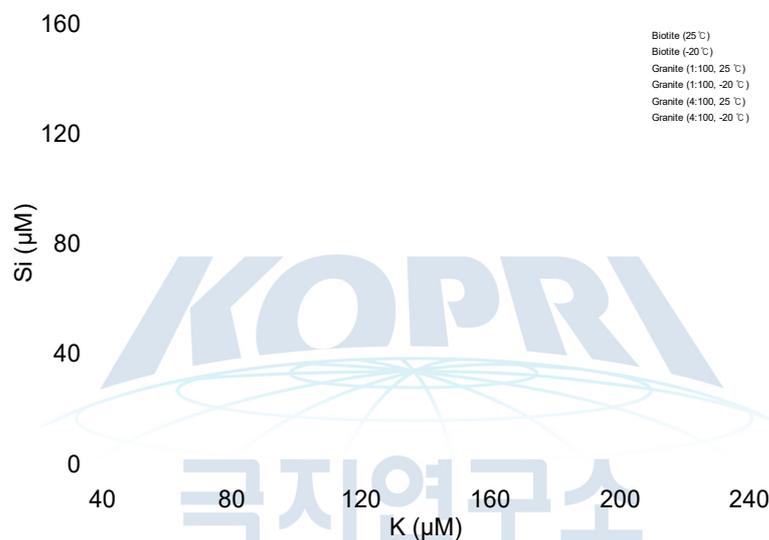


Figure 8 용존 규소 대 칼륨 농도의 비.

용존 원소 분석 자료를 이용하여 풍화 정도를 지시하는 화학적 풍화 지표(chemical weathering index: CIA = chemical index of alteration, CIW = chemical index of weathering)를 계산하였으나, 화강암 실험에서는 물과 얼음 상에 따른 유의미한 차이가 적어도 실험한 시간 스케일에서 주원소 이온들 자료에서는 보이지 않았다.

표2 주원소이온 분석 결과를 이용해 계산한 화강암의 화학적 풍화도.

Samples	63-150 μm		4-63 μm			
	1 g : 100 ml		1 g : 100 ml		4 g : 100 ml	
	Water	Ice	Water	Ice	Water	Ice
CIA	48.2	48.1	48.5	48.5	63.6	63.6
CIW	68.9	68.9	69.4	69.4	70.5	70.4

Na-K-Si ternary diagram(Jacobson et al. 2002)에서 사장석에서 kaolinite로, 사장석에서 2차광물이 beidellite로, 흑운모에서 2차광물인 vermiculite로, 흑운모에서 kaolinite로 풍화되는 반응을 고려하여 검토하였다. 화강암 실험의 경우 규소 농도가 낮고 큰 변화가 없어서 반응의 경향성 확인에 효과적이지 않았다. 흑운모 실험의 경우 시료들이 일직선상에 놓였는데 Na:K:Si = 1:7:5 지점을 중심으로 얼음 실험은 흑운모에서 vermiculite로 풍화되는 쪽에, 물 실험은 흑운모에서 kaolinite까지 풍화되는 쪽에 분포했다(Fig. 9). 여기에 소량 사장석이 kaolinite 또는 beidellite로 풍화하는 것으로 보인다. 이는 흑운모가 반응하는 환경(얼음, 물)에 따라 서로 다른 풍화 반응이 일어남을 지시한다.

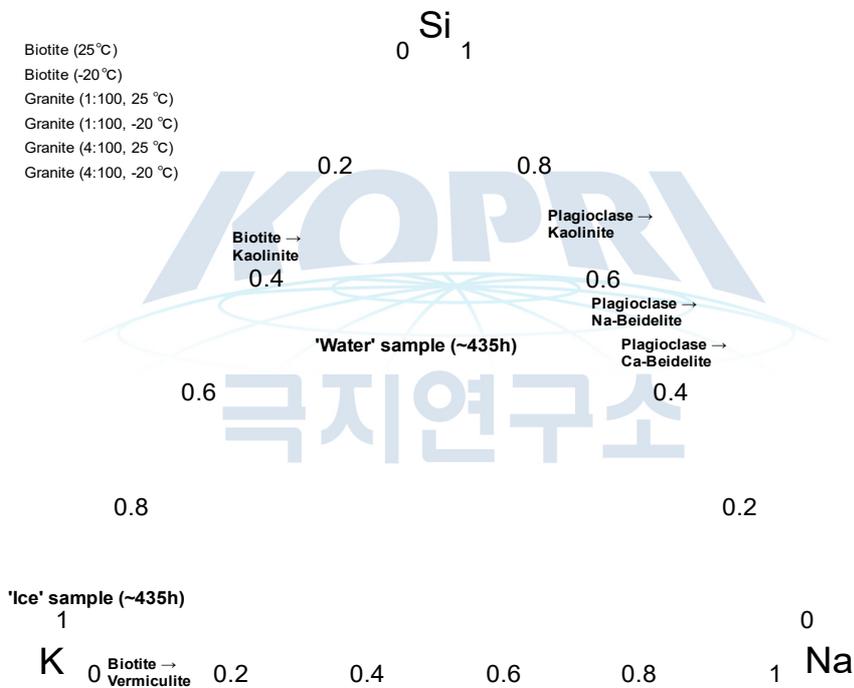


Figure 9 Na-K-Si ternary diagram. 각 end-member의 위치는 Jacobson et al. (2002)를 참조했다.

라. 풍화 모사 실험 후 잔여물의 광물 조성

XRD 분석 결과 화강암 풍화 모사 실험 후에는 초기 화강암 시료에 비해 장석류(anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; microcline, KAlSi_3O_8)와 운모류(muscovite, biotite)가 감소하였고, 특히 albite와 muscovite가 두드러지게 감소하여, 이들 광물이 풍화되었음을 지시하였다(Fig. 10, 11). 그러나 물과 얼음 상에 따른 유의미한 차이는 보이지 않았다.

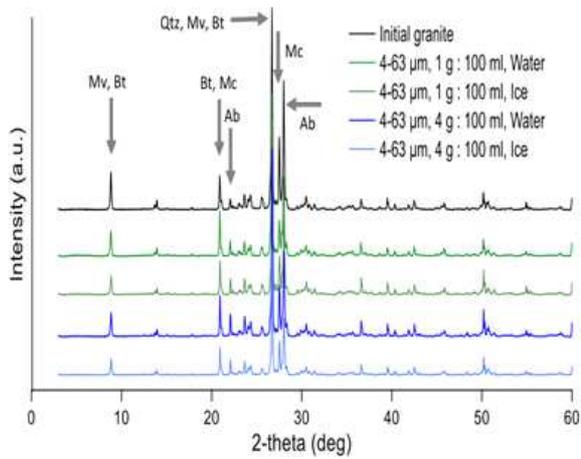


Figure 10 화강암 풍화 모사 실험 후 최종 고체 산물에 대한 XRD 분석 결과. Mv : muscovite, Bt : biotite, Mc : microcline, Ab : albite, Qtz : quartz

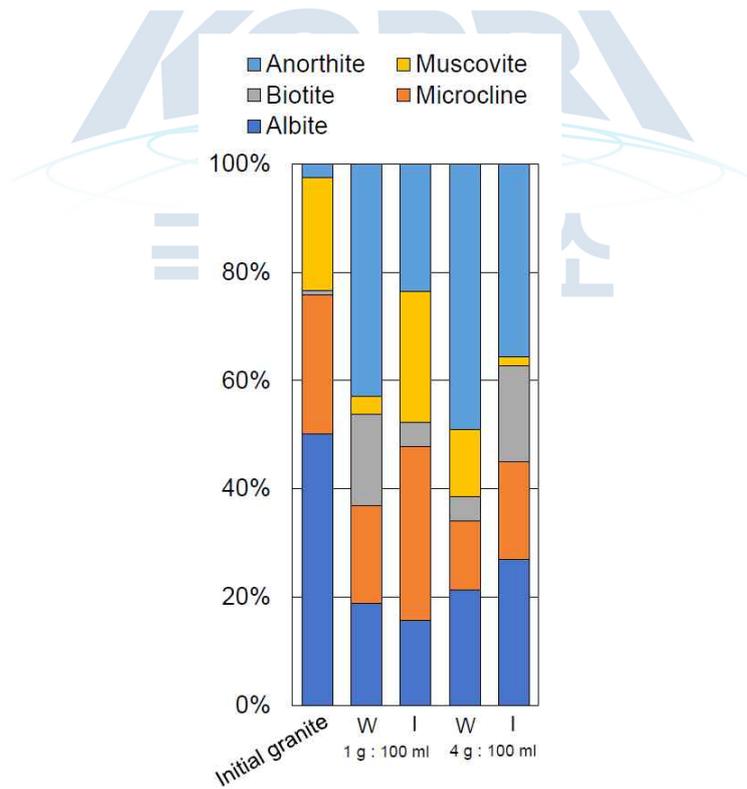


Figure 11 Whole Powder Pattern Fitting 결과 (quartz-normalized).

제 2 절 리튬 동위원소 비 분석 테스트

1. 매질로부터 리튬 분리

풍화 모사 실험에서 얻은 액체 시료에 포함된 리튬의 동위원소 비를 분석하기 위해 먼저 양이온 칼럼 크로마토그래피를 이용하였다. 구체적인 분리법 설계는 선행연구(Choi et al., 2013)를 참고하였다. Bio-Rad사의 0.8 cm 직경, 4 cm 길이의 폴리프로필렌 재질 Poly-Prep 크로마토그래피 칼럼에 Bio-Rad사의 AG[®]50W-X8 200 - 400 mesh 양이온교환수지를 1.8 ml 채웠다. 칼럼에 0.15 M 불산(ASP사의 PC-HF) 10 ml를 흘려 철과 알루미늄을 제거하였고, 6 M 염산(JKC사의 ICP-100) 30 ml를 통과시켜 칼슘과 나트륨을 세척해내었으며, 마지막으로 18.2 MΩ·cm H₂O 5 ml를 흘려 산을 희석했다.

리튬의 양이 100 ng가 될 정도 양의 시료를 준비하여 약 70°C에서 용매를 증발시켰다. 증발시키고 남은 잔여물에 0.5 ml의 용리액(eluent, 1:4 (v/v) 6 M 질산:메탄올)을 넣어 완전히 용해시켰다. 질산은 ASP사의 FC-HNO₃, 메탄올은 Sigma-Aldrich사의 HPLC급(≥99.9%)이었다. 먼저 용리액 5 ml로 칼럼 conditioning을 한 후, 용리액에 용해시킨 시료 0.5 ml를 컬럼에 흘리고 추가로 0.5 ml의 용리액을 더 흘려주었다. 이후 본격적인 용리과정을 시작하는데, 사전에 진행한 칼럼 calibration에 의하면 리튬은 6 - 16 ml에서 용리되므로 최초 6 ml는 취하지 않고 버린다. 용리과정에서 칼럼의 유속을 0.2 ml/min 이하로 맞추기 위해 용리액은 2 ml씩 나눠서 넣었다. 리튬이 용리된 10 ml의 용액은 70°C에서 증발시키고, 5 ml의 2% HNO₃에 녹여 MC-ICP-MS 분석에 이용했다.

2. MC-ICP-MS 분석

리튬 동위원소 비 분석에는 서울대학교 공동기기원 무기물성분석팀의 MC-ICP-MS (Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)를 사용했다. 장비는 Nu Plasma 3에 Cetac Aridus II 탈용매화 장치가 부착되어 있다. MC-ICP-MS의 구체적인 세팅은 표3과 같다.

서울대 공동기기원 MC-ICP-MS 장비는 다양한 원소에 대한 분석을 진행하고 있는데, 다른 원소 세팅에서 리튬 세팅으로 바꾼 당일에는 데이터가 불안정한 경우가 많아서 충분히 안정화시킨 후 분석을 진행했다. 리튬 동위원소 분석을 위한 기기 튜닝에는 20 ppb 농도로 희석한 리튬 표준용액(Sigma-Aldrich사의 Li standard for ICP, 1000 mg/L Li in 2% nitric acid, TraceCERT)을 이용했다. 이 농도는 시료의 리튬 농도와 유사하다. 튜닝은 리튬 신호의 세기가 200 mV/ppb 정도가 되도록 기기

조건을 최적화시켰다. 튜닝을 진행한 후 20 ppb L-SVEC(IAEA, Li₂CO₃) 용액과 Li 표준용액을 분석하여 정확도를 확인하였다. 사이사이에 2% HNO₃으로 리튬 바탕값이 표준용액의 0.1% 이하로 떨어질 때까지 세척하였다. 시료를 분석할 때는 표준용액을 시료 앞뒤로 분석하여 시간에 따른 기기의 감도 변화를 보정하였다 (Standard-Sample Bracketing).

표3 리튬 동위원소 분석에 사용한 서울대 공동기기원 MC-ICP-MS의 세팅

Parameter	Setting
Plasma type	Dry plasma
RF power	1300 W
Faraday cup	H8(⁷ Li), L5(⁶ Li)
Li concentration	20 ppb (dissolved in 2% HNO ₃)
Measurements	1 block 20 cycles
Zero integration/Sample integration	20 s / 5 s
Nebulizer pressure	36.0 psi
Auxiliary gas flow rate	1.5 L / min
Signal intensity	4-6 V
HNO ₃ Blank intensity	< 0.002 V
Uptake time	> 30 s
Wash time	> 120 s

Li 동위원소 비 스탠다드 용액(L-SVEC)을 약 20 ppb로 희석하여 분석했을 때 ⁷Li signal intensity는 약 4.4 V, 동위원소 비는 $-0.01 \pm 0.08\%$ (2σ , $n=9$)의 값을 얻었다 (dry plasma, 20 cycles, 1 block, integration time 5 sec). 해수에서 Li 동위원소 비는 L-SVEC에 대하여 $31.0 \pm 0.1\%$ (2σ , Millot et al., 2004) 정도의 값을 갖는 것으로 알려져 있는데, 해수 표준 용액인 NASS-7을 전처리 후 약 20 ppb로 희석하여 분석했을 때 신호세기는 약 5 V, 동위원소 비는 L-SVEC에 대하여 $31.4 \pm 0.7\%$ (2σ , $n=3$)의 값을 얻었다. 또한, NASS-7에 대해 문헌과 비슷한 값을 얻어 Li의 전처리가 잘 되었을 것이라 판단할 수 있다.

3. 칼럼분리의 수율(yield) 테스트

칼럼에 도입된 시료의 리튬을 100% 회수하지 않으면 리튬과 같은 질량이 낮은 원소의 경우 이 과정에서 분별이 크게 일어나므로 수율 테스트를 진행했다. 수율 테스트는 Li 표준용액을 이용하여 칼럼분리를 진행하고 MC-ICP-MS를 이용하여 농도와 동위원소 비를 확인했다(Fig. 12). 수율은 98-104%였고 $\delta^7\text{Li}$ 은 $0.3 \pm 0.2\%$ 로 정확성과 재현성이 테스트 초기에 비해 개선되었다.

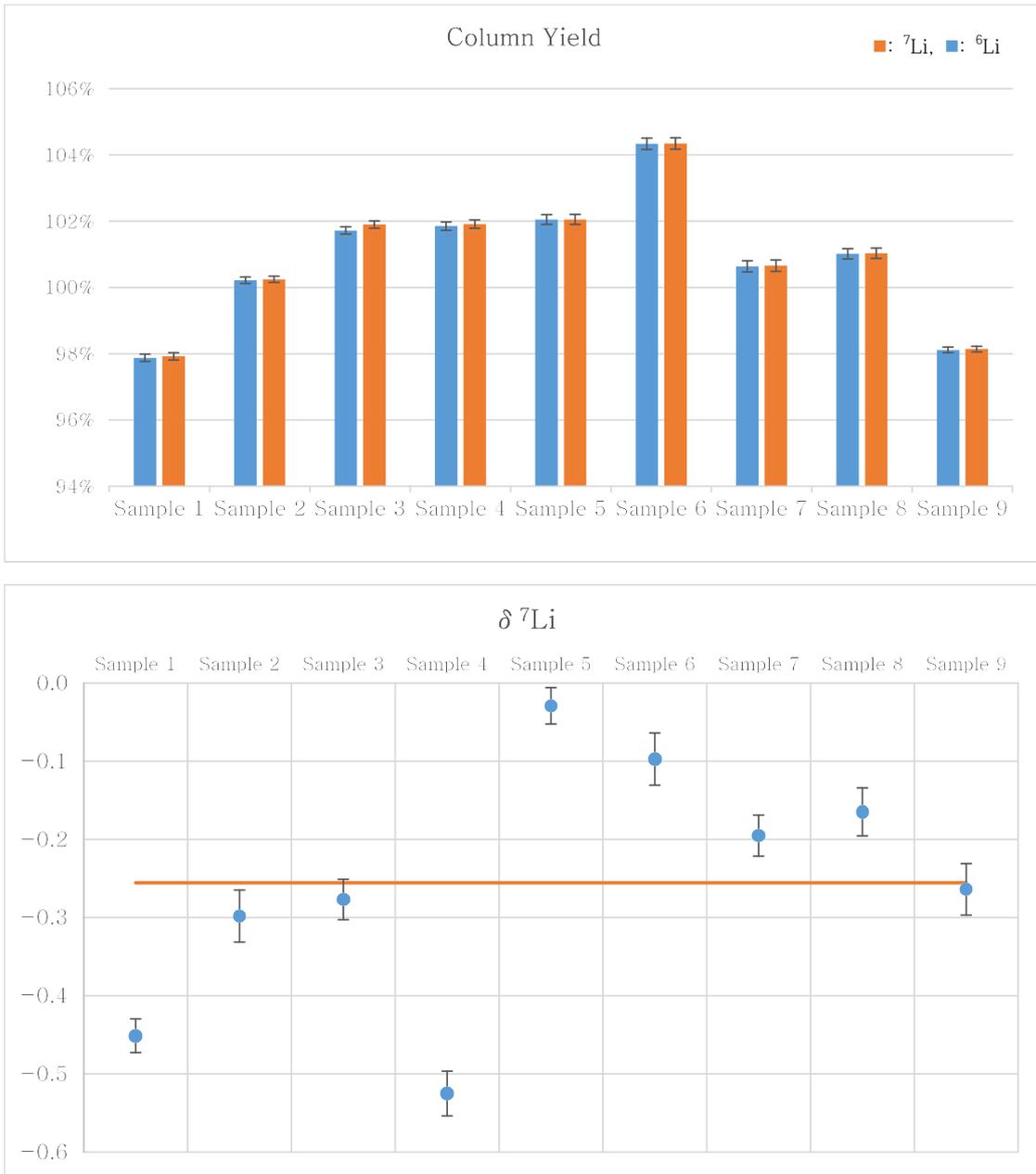


Figure 12 수율테스트 결과 (위)농도 분석을 통한 수율 추정치, (아래) 리튬 동위원소 비

4. 화강암 풍화 모사 실험 중 리튬 동위원소 비 변화

화강암 풍화 모사 실험(4-63 μm 1g:100 ml)에서 얻은 시료의 리튬 동위원소 비를 분석했을 때 얼음과 물 실험 모두 화강암의 평균값에 비해 낮은 값이 나왔다(Fig. 13). 하지만 이 역시 전 세계적 화강암의 리튬 동위원소 비 범위 안에는 드는 값이다. 일반적으로 용존 리튬에 ⁷Li이 그리고 잔여 2차광물에 ⁶Li이 선택적으로 분포한다고 알려져 있는데, 크기가 작기는 하지만 경향성은 어긋난다고 볼 수 있다. 리튬

동위원소 비와 리튬 농도 사이에 뚜렷한 상관관계가 없어서 mixing의 결과로 보기도 어렵다. 얼음 실험의 경우 최종 시료의 리튬 동위원소 비는 다른 시료들보다 $\delta^{7}\text{Li}$ 값이 낮고 화강암의 평균보다 낮아서 특정 광물의 선택적 풍화가 의심된다. 추후 재분석으로 확인이 필요하다.

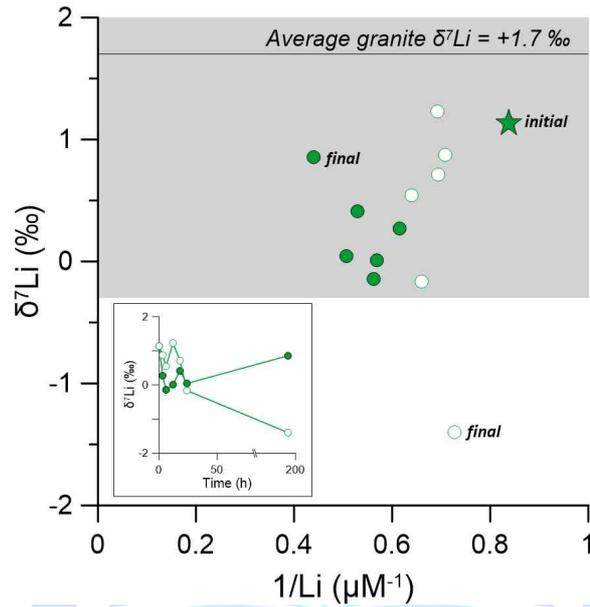


Figure 13 화강암 4-63 μm 1 g : 100 ml 풍화 모사 실험 시료에 대한 리튬 동위원소와 농도 분석 결과.

- ★ : 풍화 모사 실험 시작 전 초기치
- : 화강암의 평균값 $\delta^{7}\text{Li}$ (+1.7 ‰) (Teng et al., 2009)
- : 화강암의 범위 (Teng et al., 2009)

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

1차 년도의 목표는 얼음상에서의 화강암 풍화 모사 실험 시스템을 구축하는 것이었고, 세부 목표로는 모사실험의 다양한 파라미터를 정립하고 원소 분석과 특히 리튬 동위원소 분석을 위한 전처리 과정을 확립하는 것이었다. 모사 실험 결과 실제로 동위원소 분석이 가능한 농도의 리튬 시료를 얻었고, 리튬 동위원소 전처리도 해수 시료와 LSVEC 표준물을 교차 분석하여 문헌치를 재현할 수 있었다.

2차년도의 목표는 차별적 풍화에 기여하는 구체적인 광물을 대상으로 풍화 모사 실험을 진행하는 것이었는데, 역시 세부 목표로는 풍화 속도가 1차년도의 화강암과는 다른 흑운모 광물에 대한 모사실험의 다양한 파라미터를 정립하고 (연구진 교체로 인해 다시금 새로이) 리튬 동위원소 분석을 위한 전처리 테스트를 진행하는 것이었다. 모사 실험 결과 실제로 동위원소 분석이 가능한 농도의 리튬 시료를 얻었고, 원소 분석 결과 화강암 실험 때보다 얼음-물 간 더 큰 차이와 시간에 따른 변화를 관찰하였다.

얼음 상에서 진행하는 풍화 모사 시스템을 설계하는데 know-how를 축적하였고, 리튬 동위원소 분석과 MC-ICP-MS 이용에도 경험을 축적하였다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

추가 연구로는 다음 사항을 고려해 볼 수 있다.

- 기 수행한 실험의 시료를 대상으로 철 성분 추가 분석이 필요하고, 그 외 알루미늄과 규소 농도가 특이한 결과를 보였으므로 재확인 필요하다.
- 리튬 동위원소 비 분석법에 대한 수율 테스트가 완료되고 몇몇 시료는 분석이 되었으나 전체 시료에 대한 중복 분석이 필요하다.
- 흑운모 풍화 실험 잔여물에 대한 전자현미경과 XRD 분석을 통해 새로이 형성된 상에 대한 정보 획득이 필요하다.

추가 보완 연구가 완성되면

- 현재 극지방의 풍화작용이 전 지구적 지화학적 순환에 기여하는 구체적 기작을 규명하여 세계적으로도 선도적인 연구가 될 수 있을 것이다
- 과거 기후변화에 화학적 풍화작용이 어떤 피드백으로 작용할지에 대한 보다 구체적인 메커니즘을 제안함으로써 지구시스템에 대한 이해를 증진시킬 수 있을 것이다.

이 외에, 극지 연구 및 분석지구화학에 강점을 가진 학부생, 석사, 박사 과정 인력을 양성하는데 기여했다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

논문과 학회참여를 통하여

- 그린란드, 아이슬란드, 시베리아, 남극 등 고위도 하천의 야외조사와 화학분석
 - 화강암과 흑운모 용해 실험 방법과 결과
 - 리튬 동위원소 분석법의 최신 동향
- 등에 관한 정보를 수집하고 참고하였다.



제 7 장 참고문헌

- Bray, Andy & Oelkers, Eric & Bonneville, S.C. & Wolff-Boenisch, Domenik & Potts, Nicola & Fones, Gary & Benning, Liane. (2015). The effect of pH, grain size, and organic ligands on biotite weathering rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 56. 10.1016/j.gca.2015.04.048
- 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(4), 505-509.
- Haldorsen, S., 1981. Grain size distribution of subglacial till and its relation to glacial crushing and abrasion. *Boreas*, 10(1), 91-105.
- Hatton, J.E., Hendry, K.R., Hawkings, J.R., Wadham, J.L., Opfergelt, S., Kohler, T.J., Yde, J.C., Stibal, M. and Žárský, J.D., 2019. Silicon isotopes in Arctic and sub-Arctic glacial meltwaters: the role of subglacial weathering in the silicon cycle. *Proceedings of the Royal Society A*, 475(2228), p.20190098.
- Hawkings, J.R., Wadham, J.L., Benning, L.G., Hendry, K.R., Tranter, M., Tedstone, A., Nienow, P. and Raiswell, R., 2017. Ice sheets as a missing source of silica to the polar oceans. *Nature communications*, 8(1), pp.1-10.
- Jacobson, A.D., Blum, J.D., Chamberlain, C.P., Craw, D. and Koons, P.O., 2003. Climatic and tectonic controls on chemical weathering in the New Zealand Southern Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(1), pp.29-46.
- Jeong, D., Kim, K. and Choi, W., 2012. Accelerated dissolution of iron oxides in ice. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 12(22).
- Jeong, D., Kim, K., Min, D.W. and Choi, W., 2015. Freezing-enhanced dissolution of iron oxides: effects of inorganic acid anions. *Environmental science & technology*, 49(21), pp.12816-12822.
- Kim, K., Choi, W., Hoffmann, M.R., Yoon, H.I. and Park, B.K., 2010. Photoreductive dissolution of iron oxides trapped in ice and its environmental implications. *Environmental Science & Technology*, 44(11), 4142-4148.
- Kim, K., Kim, J., Bokare, A.D., Choi, W., Yoon, H.I. and Kim, J., 2015. Enhanced removal of hexavalent chromium in the presence of H₂O₂ in frozen aqueous solutions. *Environmental Science & Technology*, 49(18), 10937-10944.
- 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(1), 153-159.
- Misra, S. and Froelich, P. N., 2012. Lithium isotope history of Cenozoic seawater: changes in silicate weathering and reverse weathering. *Science*, 335(6070), 818-823.
- Pistiner, J. S., & Henderson, G. M., 2003. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1-2), 327-339.
- 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(8), pp.668-672.
- Rosenbaum, J. G. and Reynolds, R. L., 2004. Record of Late Pleistocene glaciation and deglaciation in the southern Cascade Range. II. Flux of glacial flour in a sediment core from Upper Klamath Lake, Oregon. *Journal of Paleolimnology*, 31(2), 235-252.
- Stillings, L. L. and Brantley, S. L., 1995. Feldspar dissolution at 25 C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(8), 1483-1496.
- Teng, F.Z., Rudnick, R.L., McDonough, W.F. and Wu, F.Y., 2009. Lithium isotopic systematics of A-type granites and their mafic enclaves: Further constraints on the Li isotopic composition of the continental crust. *Chemical Geology*, 262(3-4), pp.370-379.
- Torres, M.A., Moosdorf, N., Hartmann, J., Adkins, J.F. and West, A.J., 2017. Glacial weathering, sulfide oxidation, and global carbon cycle feedbacks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(33), pp.8716-8721.
- White, A.F. and Blum, A.E., 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), pp.1729-1747.
- Wimpenny, J., Gíslason, S. R., James, R. H., Gannoun, A., Von Strandmann, P. A. P. 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(18), 5259-5279.

주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 위탁과제 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 위탁연구과제로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.