

## 중국 퇴스의 나노 방해석

### Nanosized Calcite in the Chinese Loess

정 기 영 (Gi Young Jeong)\*

안동대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea)

**요약:** 중국 서부에 분포하는 황토대지의 퇴스(loess)는 아시아 내륙에서 발생하는 광물먼지의 퇴적물 일 뿐만 아니라, 우리나라 봄철 황사의 기원물질이기도 하다. 간빙기의 퇴스는 퇴적 후에 고토양으로 풍화되는 과정에서 풍성 일차 탄산염 광물 입자들이 용해되어 이차 탄산염광물로 재침전된다. 퇴스 및 고토양의 광물학적 분석에 의하면 풍성 탄산염 입자는 대부분 실트 크기이나, 재침전된 이차 탄산염광물은 너비가 30~50 nm 정도로 일정하고 다양한 길이를 갖는 나노 크기의 방해석들이었다. 나노 방해석은 황토대지에서 점토광물과 함께 실트질 퇴스와 고토양의 세립 기질을 구성하는 주요 자생 광물로서, 우리나라에서 채집된 황사 입자에서 확인된 나노 방해석들의 기원물질로 해석된다.

**주요어:** 퇴스, 고토양, 황사, 방해석

**ABSTRACT:** The loess on the Chinese loess plateau is not only the accumulation of Asian dust but also the source materials of Hwangsa. The eolian carbonates of the loess were dissolved and reprecipitated to form secondary pedogenic carbonates by the post-depositional weathering during the interglacial time. Mineralogical analysis shows that the secondary calcites are composed mostly of a nanosized fibrous calcite with rather constant width (30~50 nm) and highly variable length. The nano calcite is the major authigenic mineral, which occurs as the fine-grained matrix of the loess and paleosol. The nano calcite was recently reported in the Hwangsa, where it was originated from the source regions of Chinese loess plateau.

**Key words:** loess, paleosol, Asian dust, calcite

\*교신저자: jearth@andong.ac.kr

## 서 론

아시아 내륙의 건조지역에서 발생한 광물 먼지는 멀리 운반되어 지구 구성물질의 범지구적 순환에 기여하며, 바다 생태계에 필수영양원소를 보충하거나, 퇴적층을 형성하여 기후변화를 기록한다(Liu, 1988; Asahara *et al.* 1999; Bishop *et al.* 2002; Tegen, 2003). 아시아 지역의 광물 먼지는 Asian Dust로 불리며 우리나라에서는 황사로 알려져 있다. 중국의 서부 사막 주변부에서는 광물 먼지들이 두껍게 퇴적되어 퇴스(loess)로 알려진 풍성퇴적층을 형성하여 황토 대지를 형성한다(Liu, 1988; Kukla and An, 1989; An *et al.* 1991; Porter, 2001). 중국의 퇴스는 지난 수십년간 지구과학계의 주목을 받아왔는데, 이는 퇴스층이 제4기 빙기-간빙기의 기후 변화를 아주 잘 기록하고 있는 유일한 육상 퇴적물이기 때문이다(Bradley, 1999). 간빙기에 퇴적되는 퇴스는 빙기에 비하여 강화된 여름 계절풍으로 인하여 화학적 풍화작용을 받아 퇴스 사이에 고토양을 형성한다. 최근 제4기 기후 변화에 대한 관심이 고조되면서, 중국의 퇴스는 그 동안 각 분야에서 심도있게 연구되어 왔다. 그러나 대부분의 연구는 퇴스-고토양의 암상변화, 자기층서, 지구화학, 지층대비 등에 관한 연구들로서(Heller and Liu, 1982; Kukla and An, 1989; An *et al.* 1991; Jahn *et al.* 2001; Kemp *et al.* 2001), 광물학적 분석은 찾아보기 어렵다. 이는 퇴스가 광물 입자들의 집합체이고, 간빙기에 필연적으로 광물의 용해 및 생성, 이동 및 집적, 생물학적 교란 작용을 받았음을 고려하면 매우 놀라운 일이다. 중국 퇴스에 대한 광물학적 연구를 수행하는 과정에서 나노 크기의 방해석들이 퇴스-고토양의 주요 이차 광물입이 새롭게 확인되었으며, 이들은 최근의 황사에 관한 광물학적 연구에서도 보고된 바 있다(Jeong and Chun, 2006; Jeong, 2007). 본 논문에서는 퇴스-고토양 내 나노 방해석의 산출상태와 광물학적 특성을 보고하고, 퇴스와 황사의 관련성을 토의하고자 한다.

## 시료 및 방법

시료는 중국 Qinghai, Xining에 위치한 퇴스 단면으로서(그림 1), 이 단면의 자기층서학(ma-

gnetic stratigraphy) 및 토양 미형태학적 연구는 Kemp *et al.* (1996)와 Kemp *et al.* (1997)에 의하여 이미 자세하게 보고된 바 있다. 본 연구에서는 깊이 24 m에 위치한 최종 간빙기(약 13만 년전)의 고토양(S1)과 28.8 m에 위치한 직전 빙기의 퇴스(L2) 시료를 광물학적 분석에 이용하였다. 원래의 형태를 잘 보존한 시료는 에폭시를 이용하여 경화시킨 후에 연마박편을 제작하여, Hitachi S3000 주사전자현미경(SEM)을 이용한 미조직 관찰과 Oxford 에너지분산 X선분석기(EDS)를 이용한 광물의 정성화학분석을 실시하였다. 극미립 광물입자들의 관찰을 위하여, 퇴스 및 고토양의 극미립 광물입자들을 JEOL JEM2010 투과전자현미경으로 형태관찰, 전자회절, EDS 화학분석을 실시하였다. 전체 시료는 lithium metaborate/tetraborate로 분해한 후, ICP 전암화학분석을 실시하였다. 시료의 정량 광물분석은 Hillier *et al.* (2003) 방법에 따라 수행되었다.

## 결과 및 토의

퇴스 단면이 위치한 지역은 매우 건조한 지역(연강수량 371 mm)으로서 퇴스와 그 풍화물인 고토양 사이에 화학조성 차이는 매우 작다(표 1). 퇴스와 비교하여 고토양에서 Fe가 좀더 산화되었고, CaO의 함량이 작다. 반면에 Na<sub>2</sub>O와 K<sub>2</sub>O의 함량은 큰 변화를 보이지 않는다. 자기감응도는 퇴스의 풍화도와 비례하는 것으로 알려져 있는데, S1 고토양에서 최대값을 보인다. 퇴스의 주구성광물은 석영, 사장석, K-장석, 방해석, 운모(백운모, 흑운모, 일라이트), 녹니석이며, 소량의 각섬석, 캐올리나이트, 돌로마이트, 석고 등이 함유되어 있다(표 2). 퇴스와 고토양 사이에 광물조성상의 큰 차이는 없지만, 방해석의 함량이 고토양에서 상당히 감소하였다. 화학조성과 광물조성으로부터 퇴스가 고토양화 과정에서 가장 심하게 풍화되는 광물은 방해석이며 사장석이나 K-장석 등은 인지할 정도의 풍화작용을 받지 않은 것으로 해석된다. 표 1과 2에서 CaO와 방해석의 함량이 S1 고토양(깊이 24 m)에 감소한 후, 직하부의 L2 고토양(깊이 25 m)에서 크게 증가하였는데, 이는 S1 고토양에서 용해된 방해석의 상당한 양이 하부로 이동되어 L2 퇴스 최상부에 재침전 되었음

**Table 1.** The geochemistry of the loess and paleosols from Xining, China

Depth (m)	LF <sup>1)</sup>	Unit <sup>2)</sup>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Total
18.0	34.5	L1	57.41	11.58	1.35	2.79	2.48	0.61	0.08	9.34	1.83	2.35	0.13	11.00	100.95
22.5	26.3	L1	56.17	11.40	1.39	2.70	2.49	0.61	0.08	9.14	1.79	2.40	0.15	10.65	98.97
24.0	53.5	S1	59.75	12.24	1.17	3.31	2.44	0.66	0.09	6.61	1.86	2.47	0.14	9.65	100.39
25.0	26.1	L2	52.00	10.70	1.30	2.52	2.50	0.57	0.07	12.14	1.70	2.22	0.15	12.96	98.83
28.8	27.5	L2	61.36	11.14	1.43	2.24	2.30	0.57	0.08	8.26	1.85	2.23	0.15	9.33	100.94

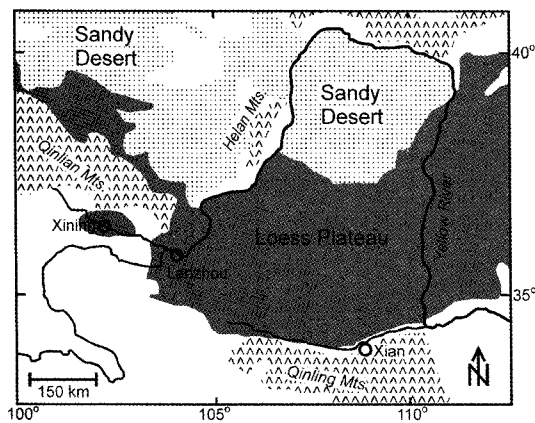
<sup>1)</sup> Low frequency magnetic susceptibility.

<sup>2)</sup> L1: last glacial loess, S1: last interglacial paleosol, L2: penultimate loess.

**Table 2.** Mineral compositions of loess and paleosol samples from Xining, Chinese Loess Plateau (wt%)

Depth (m)	Unit	Q <sup>1)</sup>	P	Kf	A	Mica	Ka	Ch	V	H	Go	Ca	D	Gy	Total
18.0	L1	32.2	14.8	4.9	2.8	17.8	1.9	4.3	2.6	0.4	0.9	13.9	2.4	1.2	100
22.5	L1	35.0	15.0	4.8	1.8	17.6	1.1	4.1	3.0	0.6	1.5	13.6	1.9	0.0	100
24.0	S1	33.6	14.3	5.8	2.0	19.4	2.4	3.8	5.4	0.5	1.8	9.3	1.2	0.5	100
25.0	L2	32.0	13.6	4.0	1.9	17.5	1.2	3.9	2.5	0.5	1.1	19.3	2.3	0.2	100
28.8	L2	35.9	16.0	6.3	2.2	15.3	0.7	4.0	3.4	0.5	1.1	11.3	3.1	0.3	100

<sup>1)</sup>Q = quartz, P = plagioclase, Kf = K-feldspar, A = amphibole, Ka = kaolinite, Ch = chlorite, V = vermiculite, H = hematite, Go = goethite, D = dolomite, Gy = gypsum.



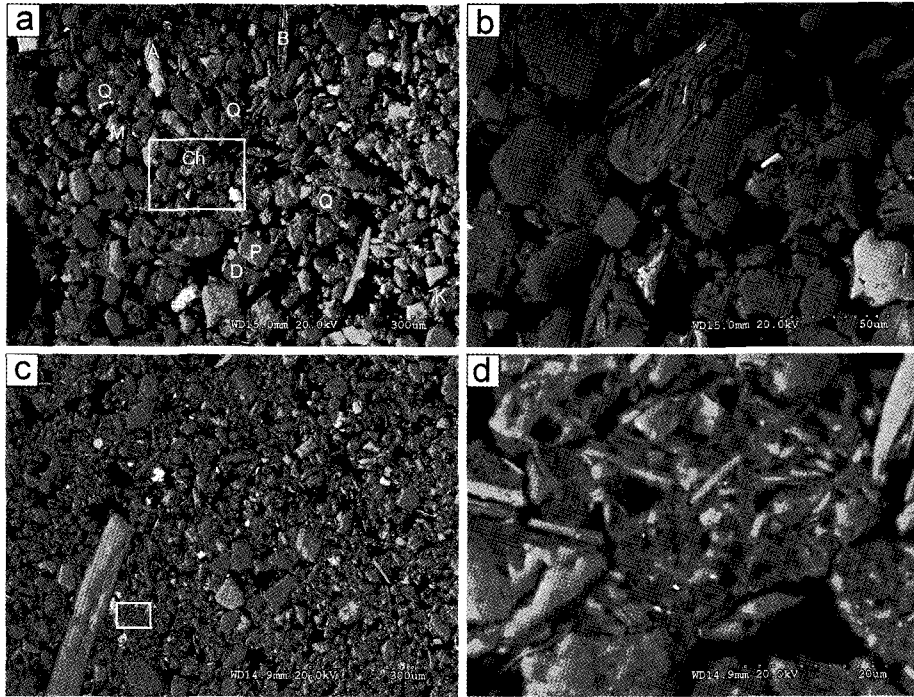
**Fig. 1.** Chinese Loess Plateau and the sampling location of loess and paleosol samples used in this study.

을 의미한다.

박편의 SEM 관찰에서 퇴스(L2)는 주로 실트 크기의 석영, 사장석, K-장석, 방해석, 백운모, 흑운모, 돌로마이트 등의 풍성 쇠설성 광물들로 구성되어 있고, 실트 입자 사이는 대부분 빈 공

간이다(그림 2a, b). 고토양(S1)에서도 석영, 사장석, K-장석 등이 주구성 광물이지만, 실트 크기의 방해석은 관찰되지 않는 반면에, 쇠설성 실트 입자 사이를 점토크기 입자들이 충전하여 기질을 형성하고 있다(그림 2c, d). EDS 분석에 의하면, 기질에는 다량의 Ca가 함유되어 있어서 SEM에서도 잘 관찰되지 않을 정도로 작은 극미립 탄산염 광물들로 구성된 것으로 추정되었다.

고토양에 함유된 극미립 입자들의 투과전자현미경 관찰에서 고토양(S1)에는 섬유상 입자들이 다량으로 관찰되었다(그림 3a). 길이는 작은 막대에서 매우 긴 섬유까지 다양하지만, 너비는 30~50 nm 정도로 매우 일정하다. 섬유들은 가끔 구상 집합체를 형성하기도 한다(그림 3b). EDS 분석에 의하면 이들은 모두 Ca가 주요 원소이며, 다른 금속 원소는 거의 함유되어 있지 않다(그림 4). 격자상 관찰에서 섬유는 c-축 방향으로 신장되어 있는 것으로 보인다(그림 3c). 한편 퇴스에서도 나노섬유 방해석들이 관찰되었지만, 그 빈도는 고토양에 비하여 매우 작다



**Fig. 2.** Back-scattered scanning electron micrographs of the loess and paleosol samples. Thin section. (a) L2 loess at a depth of 28.8 m. (b) Image magnified from the box in (a). (c) S1 paleosol at a depth of 24 m. (d) Image magnified from the box in (c). A = amphibole, B = biotite, Ca = calcite, Ch = chlorite, D = dolomite, K = K-feldspar, M = muscovite, P = plagioclase, Q = quartz.

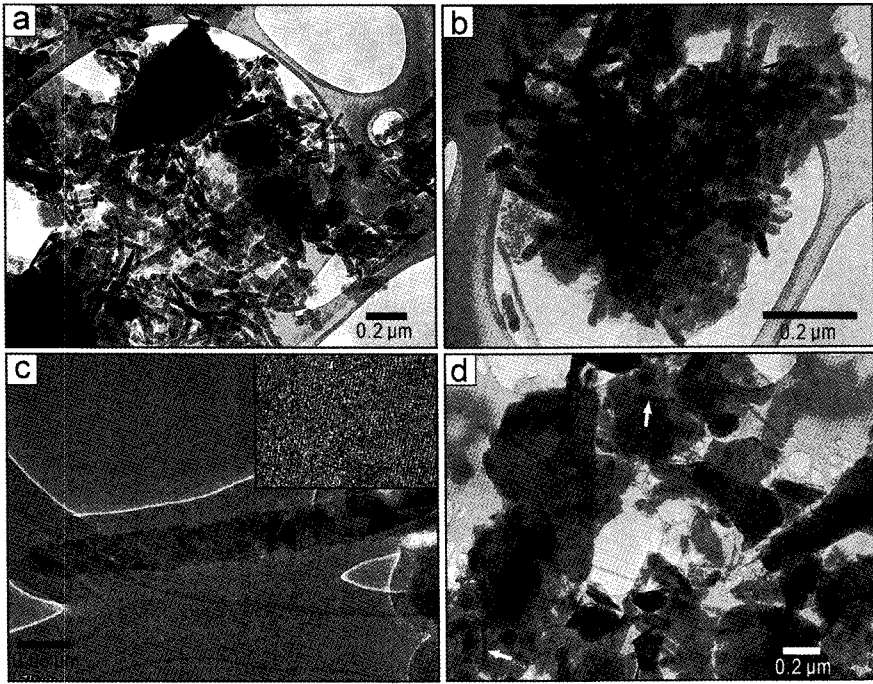
(그림 3d).

고토양(S1) 박편의 SEM 및 EDS 분석에서 실트 크기의 쇄설성 방해석은 대부분 용해되어 관찰되지 않았지만(그림 2), XRD 분석에 의하면 여전히 9%의 방해석이 함유되어 있다(표 2). 이 방해석은 투과전자현미경에서 관찰된 바와 같이 대부분 나노크기의 방해석으로 기질의 주성분인 것으로 판단된다. 반면 퇴스의 방해석 함량은 고토양보다 크지만, SEM 및 EDS 분석에서 관찰된 바와 같이 대부분 실트 크기의 쇄설성 입자로 존재하며, 자생 나노 방해석의 함량은 작다.

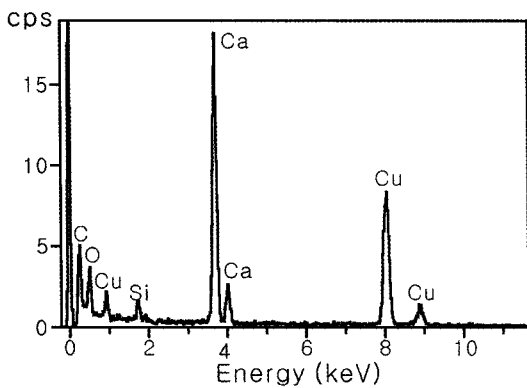
퇴스 및 고토양의 나노 방해석은 긴 섬유상으로 주로 산출된다. 토양에서 자생적으로 생성되는 방해석에서 침상 방해석이 흔히 보고되고 있지만(Jones and Kahle, 1993; Verrecchia and Verrecchia 1994; Fang *et al.* 1994), 이들은 대부분 두께가 수  $\mu\text{m}$  정도로 크고 광학현미경이나 저배율 주사전자현경으로 쉽게 확인된다. 그

러나 퇴스나 고토양의 방해석은 그 두께가 매우 균질하므로, 이들이 단순히 과거에 보고된 “조립질” 침상 방해석의 연속 계열로서 포함시키기보다 침상 방해석과 다른 미시적 환경에서 생성된 새로운 유형의 방해석으로 구분해야 할 것으로 보인다. 나노방해석이 퇴스-고토양 단면 내에서 쇄설성 방해석의 용해와 나노 방해석의 재침전 과정을 거쳐서 생성되었음은 분명하나 그 고유한 생성과정을 제시하기에는 아직 자료가 부족하다.

중국 건조 및 반건조 지역 주변에 광범하게 분포하는 퇴스는 그 자체가 풍성퇴적물이지만, 한반도를 지나는 황사의 기원물질이기도 하다(Chun *et al.* 2001). 최근 우리나라에서 채집된 황사의 광물학적 연구에서 나노방해석이 황사 입자에 수반됨이 보고된 바 있다(Jeong and Chun, 2006; Jeong, 2007). 건조한 토양에서 증발작용에 의한 이차 침전물인 나노 방해석은 습윤하고 산성인 우리나라의 토양 환경에서 생성되기



**Fig. 3.** Transmission electron micrographs of fine particles of the loess and paleosol samples. (a, b) S1 paleosol. (c) The  $d_{012}$  lattice fringe image of the fibrous calcite. (d) L2 loess.



**Fig. 4.** Energy dispersive spectrum of calcite fiber in TEM. Cu peaks from TEM grid.

어려운 광물이므로, 황사 중의 나노섬유 방해석은 중국의 퇴사와 고토양에서 기원한 것으로 보인다. 황사 입자들의 전자현미경 분석에 의하면 나노 방해석 입자들이 석영, 장석, 점토 입자들을 피복하고 있으며, 황사 입자의 나노 방해석과 대기오염물질이 반응하여 황사 입자 표면에 극미립 Ca-황산염 입자들의 피복을 형성한

다(Jeong and Chun, 2006; Jeong, 2007). 나노 크기 입자는 표면적이 매우 넓고 방해석은 반응성이 크기 때문에 황사가 대기 중에 머무르는 짧은 기간에도 불구하고 대기 오염물질과의 빠른 반응이 가능한 것으로 보인다. 향후 황사와 기원지 퇴사 내 나노 방해석의 형태학, 결정학, 생성과정, 반응성에 대한 연구가 필요한 것으로 보인다.

## 결론

퇴사 및 고토양의 광물학적 분석에서 실트 입자 사이에서 점토광물과 함께 세립질의 기질을 구성하는 나노 크기의 극미립 방해석 입자들이 새로 기재되었다. 이들은 실트 크기 풍성 일차 탄산염 입자들이 풍화되고, 이차 탄산염광물들이 침전되는 과정에서 생성되었으며, 너비가 30~50 nm 정도로 매우 일정하나 다양한 길이를 갖는다. 최근 우리나라 황사 입자에서 보고된 나노 방해석들도 동일한 환경의 기원지에서 생성된 것으로 해석되었다. 나노 방해석은

독특한 입자 형태와 황사로 운반되는 과정에서 대기 산성물질과 활발히 반응할 것으로 예상되므로 향후 그 생성조건과 반응과정이 상세하게 규명될 필요가 있다.

## 사 사

원고의 부족한 점을 상세히 지적하여 주신 손병국, 황진연 심사위원께 깊은 감사를 드립니다. 이 연구는 안동대학교 국제학술교류(장기과건)사업의 보조를 받아 수행된 “퇴스-고토양 퇴적층의 광물학적 및 미형태학적 연구”의 결과이다.

## 참고문헌

- An, Z.S., Kukla, G. and Porter, S.C. (1991) Magnetic susceptibility evidence of Monsoon variation on the loess plateau of central China during the last 130,000 years. *Quaternary Research*, 36, 29-36.
- Asahara, Y., Tanaka, T., Kamioka, H., Nishimura, A. and Yamazaki, A. (1999) Provenance of the north Pacific sediments and process of source material transport as derived from RbSr isotopic systematics. *Chemical Geology*, 158, 271-291.
- Bradley, R.S. (1999) *Paleoclimatology*. Academic Press, San Diego, USA, 613 p.
- Bishop, J.K.B., Davis, R.E. and Sherman, J.T. (2002) Robotic observations of dust storm enhancement of carbon biomass in the North Pacific. *Science*, 298, 817-820
- Chun, Y., Boo, K.-O., Kim, J., Park, S.-U. and Lee, M. (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea. *Journal of Geophysical Research*, 106, D16, 18461-18469.
- Fang, X., Li, J., Derbyshire, E., Fitzpatrick, E.A. and Kemp, R.A. (1994) Micromorphology of the Beiyuan loess-paleosol sequence in Gansu Province, China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 111, 289-303.
- Heller, F. and Liu, T.-S. (1982) Magnetostratigraphical dating of loess deposits in China. *Nature*, 300, 431-433.
- Hiller, S. (2003) Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by X-ray powder diffraction (XRPD). *International Association of Sedimentologists, Special Publication*, 34, 213-251.
- Jahn, B.-M., Gallet, S. and Han, J. (2001) Geochemistry of the Xining, Xifeng and Jixian sections, Loess Plateau of China: eolian dust provenance and paleosol evolution during the last 140 ka. *Chemical Geology*, 178, 71-94.
- Jeong, G.Y. (2007) The bulk and single-particle mineralogy of Asian dust and a comparison with its source soil. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*. (In Press)
- Jeong, G.Y. and Chun, Y.S. (2006) Nanofiber calcite in Asian dust and its atmospheric roles. *Geophysical Research Letters* 33,. doi: 10.1029/2006GL-028280.
- Jones, B. and C. F. Kahle (1993), Morphology, relationship, and origin of fiber and dendrite calcite crystals, *Journal of Sedimentary Petrology*, 63, 1018-1031.
- Kemp, R.A., Derbyshire, E., Chen, F.H. and Ma, H.Z. (1996) Pedosedimentary development and palaeoenvironmental significance of the S1 paleosol on the northeastern margin of the Qinghai-Xizang (Tibetan) Plateau. *Journal of Quaternary Science*, 11, 95-106.
- Kemp, R.A., Derbyshire, E. and Meng, X.M. (1997) Micromorphological variation of the S1 paleosol across northwest China. *Catena*, 31, 77-90.
- Kukla, G. and An, Z.S. (1989) Loess stratigraphy in central China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 72, 203-225.
- Liu, T.S. (1988) *Loess in China*. China Ocean Press, Springer-Verlag, Berlin. 224 p.
- Porter, S.C. (2001) Chinese loess record of monsoon climate during the last glacial/interglacial cycle. *Earth-Science Reviews*, 54, 115-128.
- Tegen, I. (2003) Modeling the mineral dust aerosol cycle in the climatic system, *Quaternary Science Review*, 22, 1821-1834
- Verrecchia, E.P. and Verrecchia K.E. (1994), Needle-fiber calcite: a critical review and a proposed classification. *Journal of Sedimentary Research*, A64, 650-664.

2007년 11월 13일 원고접수, 2007년 12월 3일 게재승인.