

## 제주도 신양리층에서 산출하는 Motukoreaite와 Quintinite

### Motukoreaite and Quintinite-3T from Sinyangri Formation, Jeju Island, Korea

정 기 영(Gi Young Jeong)\*

안동대학교 지구환경과학과

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

요약 : 제주도의 화산쇄설성 퇴적암인 신양리층에서 산출되는 motukoreaite와 quintinite-3T를 보고한다. 두 광물은 Mg-Al 층상복수산화물로서 현무암 유리질 입자 사이를 충전하는 극미립 판상 입자들의 구상 또는 포도상 집합체로 산출된다. Quintinite-3T의 집합체 외각에 motukoreaite의 판상 입자들이 과성장하여 피복하였다. 두 광물의 X선회절자료와 화학조성은 대체로 문헌에 보고된 값들과 유사하지만, motukoreaite의 Mg/Al 비는 보고된 값보다 조금 크다. 전자현미화학 분석 값으로부터 구한 motukoreaite와 quintinite-3T의 구조식은 각각  $\text{Na}_{1.6}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{40.7}\text{Al}_{20.7}\text{Si}_{0.9}(\text{CO}_3)_{13.6}(\text{SO}_4)_{7.4}(\text{OH})_{108}56\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Mg}_{3.7}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_{0.2}(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_{0.8}(\text{SO}_4)_{0.2}3\text{H}_2\text{O}$ 이다. 두 광물은 얇은 바다에 퇴적된 현무암 유리질 입자들이 해수와 반응하여 생성되었으며, 해저 환경에서 화산쇄설성 퇴적물의 교결 및 고화작용에 기여하였다.

주요어 : 신양리층, 제주도, motukoreaite, quintinite-3T

**ABSTRACT** : Motukoreaite and quintinite-3T, Mg-Al layered double hydroxides, were found in the Sinyangri Formation of Jeju Island. They fill the pores of basaltic volcanoclastic sediments in globular and botryoidal aggregates of fine platy particles. Globular aggregates of quintinite-3T were crusted with the parallel overgrowth of motukoreaite plates. X-ray diffraction data and chemical composition are consistent with those reported in literature, while the Mg/Al ratio of motukoreaite is higher. Structural formula of motukoreaite and quintinite-3T derived from electron microprobe analysis are  $\text{Na}_{1.6}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{40.7}\text{Al}_{20.7}\text{Si}_{0.9}(\text{CO}_3)_{13.6}(\text{SO}_4)_{7.4}(\text{OH})_{108}56\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Mg}_{3.7}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_{0.2}(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_{0.8}(\text{SO}_4)_{0.2}3\text{H}_2\text{O}$ , respectively. Motukoreaite and quintinite-3T were formed by reaction between seawater and basaltic glass, and contributed to the cementation and lithification of the volcanoclastic sediments.

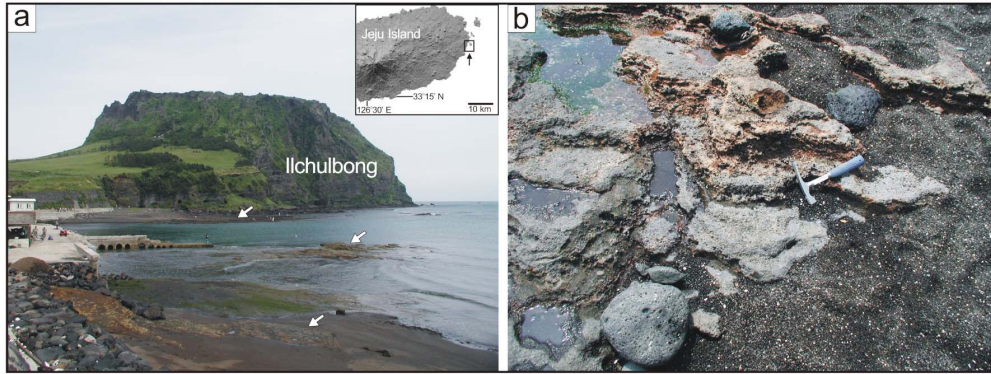
**Key words** : Jeju, motukoreaite, quintinite-3T, Sinyangri Formation

## 서 론

층상복수산화물(layered double hydroxide, LDH)은 brucite형 팔면체층 사이에 교환성 음이온이 삽입된 독특한 유형의 층상 광물로서, 팔면체 자리에

2가 및 3가 이온이 같이 있어서 팔면체 층이 양전하를 띠고, 층간의 음이온들이 전하를 보상한다(de Roy *et al.*, 2001; Drits and Bookin, 2001). 대부분의 점토광물이 양이온 교환특성을 가지는데 반하여, LDH는 음이온 교환특성을 가진다는 점에서 학술적 및 산업적 측면에서 관심을 받고 있다. 제주도의 현무암질 화산유리의 변질과정을 조사하는

\*교신저자: jearth@andong.ac.kr



**Fig. 1.** Field occurrence of layered double hydroxides (motukoreaite and quintinite-3T). (a) Sinyangri Formation around Ilchulbong tuff cone (arrows). (b) Basaltic volcanoclastic sediment cemented and lithified with layered double hydroxides in the Sinyangri Formation exposed in tidal flat.

과정에서, 일출봉 주변 신양리층에서 재동 화산 쇄설성 퇴적물의 교결물로서 Mg-Al LDH 계열에 속하는 motukoreaite 및 quintinite-3T가 기재되었다. 두 광물은 각각 1977년과 1997년에 처음으로 보고된 광물로서(Rodgers *et al.*, 1977; Chao and Gault, 1997), 그 이후 문헌에 널리 나타나지는 않지만, 본 연구에 의하면 해수와 화산재의 반응과정에서 흔히 생성되는 것으로 추측된다. 신양리층의 LDH 교결물들의 광물학적 분석 결과, 여러 종의 LDH 광물로 구성되어 있을 것으로 판단되지만, 여기서는 우선 비교적 명확히 동정된 motukoreaite 및 quintinite-3T를 중심으로 보고한다.

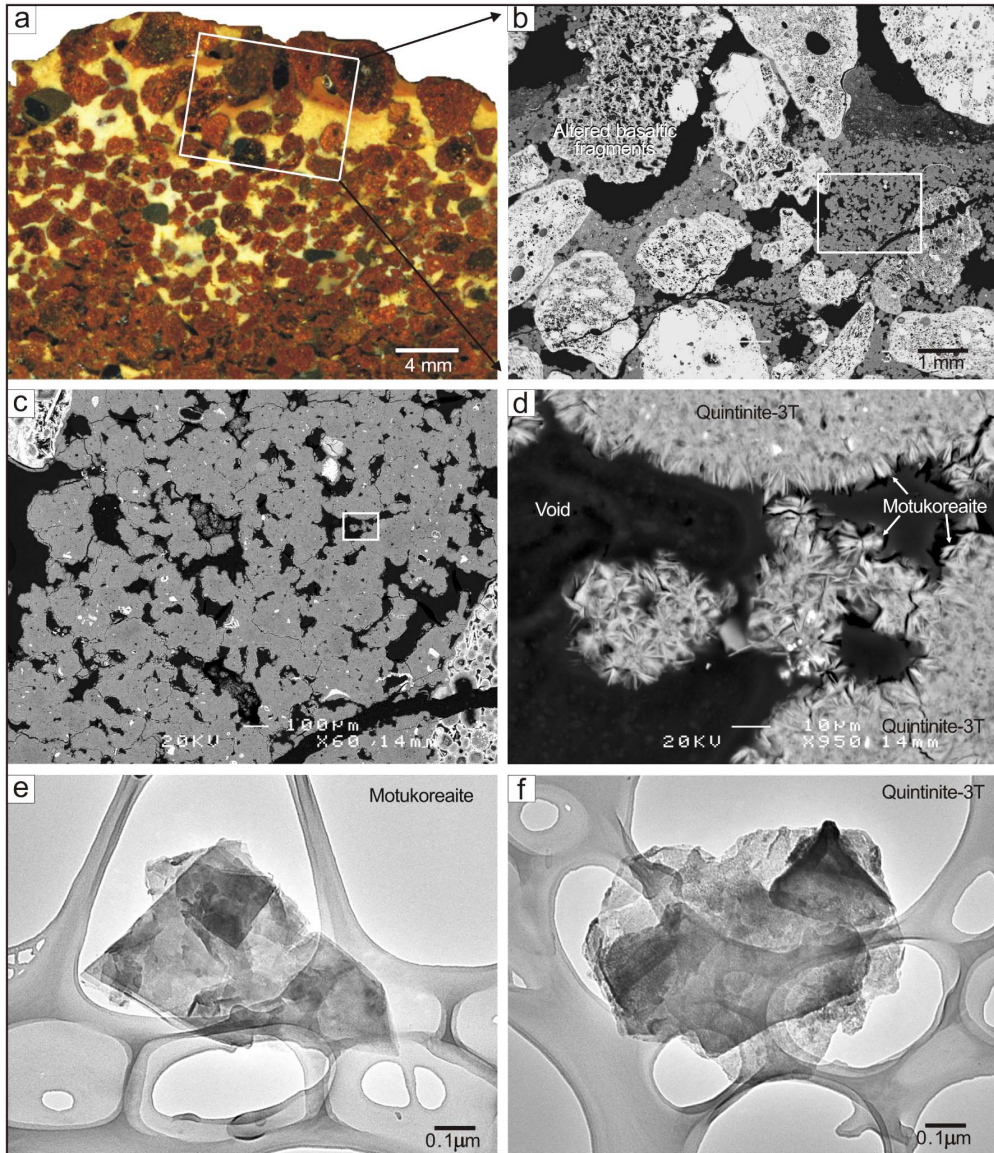
### 산출상태

신양리층은 일출봉 응회구의 분출 직후, 응회구의 침식으로 재동된 화산쇄설물이 고에너지의 연안환경에서 퇴적되어 형성된 지층으로서 주로 현무암질 자갈, 모래, 실트 등으로 이루어져 있다(손영관, 2004). 일출봉 주변의 신양리층은 대체로 조간대에 위치하고 있어서, 밀물시에는 바닷물에 잠기고, 썰물시에 젖은 상태로 노출된다(그림 1). 일출봉을 구성하는 대부분의 화산쇄설물이 아직도 미고결 상태로 잘 부스러지는 상태임에 반하여, 조간대의 신양리층은 입자 사이에 극미립의 Ma-Al LDH 광물들의 교결물이 침전되어 고화되어 있다. 교결물은 비교적 약한 집합체로서 쉽게 파쇄된다. 이들 고화된 신양리층의 암편들이 강한 파도에 의하여 뜯겨진 후, 운반되어 해안가 모래 위에 흩어

져 있음을 볼 수 있다. 조간대의 신양리층은 유기물 및 생물군집으로 덮여 있어 교결물의 산출상태를 관찰하기 쉽지 않지만, 뜯겨져 나와 모래 위에 노출된 암편에서는 연황색-회백색-백색 교결물과 황갈색 변질 화산유리가 대비되어 쉽게 인지된다. 시편 절단면에서 현무암질 화산유리 암편들이 황색으로 변질되어 있고, 변질된 암편들 사이에 회백색의 LDH 침전물들이 충전되어 있다(그림 2a).

### 분석방법

잔자갈 및 모래크기 화산재 입자로 구성된 시편을 잘게 부순 후, 입자 사이를 충전하는 회백색 교결물을 핀셋으로 분리하였다. 교결물은 마노유발에서 분말로 만들어, 안동대학교 공동실험실습관의 Rigaku D/MAX 2000 X선회절분석기로 XRD 분석을 실시하였다. 분석 조건은  $\text{CuK}\alpha$  X선, 가속전압 40 kV, 전류 30 mA, 슬릿  $0.5^\circ \sim 0.15 \text{ mm} \sim 0.5^\circ$ , 주사속도  $1^\circ/\text{min}$ 이었다. 주사전자현미경(SEM) 관찰과 전자현미분석(EPMA)을 위하여, 에폭시 수지를 주입하여 경화시킨 다공성 시편의 연마박편을 제작하였다. SEM 관찰은 안동대학교 공동실험실습관의 에너지분산X선분석장비가 부착된 JEOL JSM 6300 기종을 이용하였고, 가속전압 20 kV에서 후방산란전자(BSE) 상을 관찰하였다. EPMA 분석은 안동대학교 공동실험실습관의 Shimadzu 1600 기종으로 직경  $10 \mu\text{m}$  전자빔을 이용하여 Si, Al, Fe, Mg, Ti, Na, Ca, K, S의 함량을 정량하였다. 개별입자의 형태를 관찰하기 위하여, 입자를



**Fig. 2.** Microscopic occurrence of motukoreaite and quintinite-3T. (a) Photomicrograph of a slab of volcanoclastic sediment of the Sinyangri Formation showing white fine aggregates of layered double hydroxides and altered glassy basaltic fragments of yellow-brown color. (b) Back-scattered electron (BSE) image of a thin section showing the fine aggregates of layered double hydroxides cementing altered glassy basaltic fragments. (c) Globular and botryoidal aggregates of layered double hydroxides. BSE images of a thin section. (d) Quintinite-3T aggregates with outer overgrowth of motukoreaite plates in globules. BSE images of a thin section. (e) Transmission electron micrograph of a platy motukoreaite particle. (f) Transmission electron micrograph of a platy quintinite-3T particle.

메타놀에 분산시킨 후, 200 메쉬 Cu 그리드에 얹어 안동대학교의 JEOL 2010 투과전자현미경(TEM)으로 분석하였다.

## 결과 및 토의

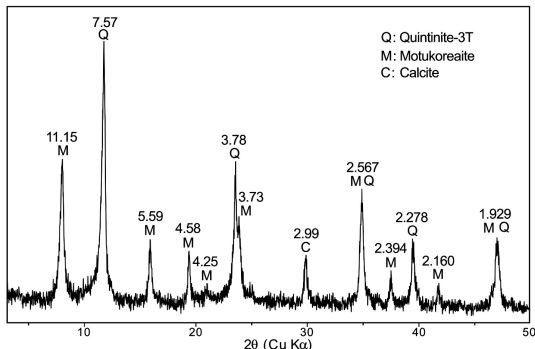
Motukoreaite는 뉴질랜드의 Motukorea에서 발견되어 1977년 명명되었고, 제안된 화학식은  $\text{Na}_2\text{Mg}_{38}$

**Table 1.** X-ray powder diffraction data of quintinite-3T and motukoreaite

Quintinite-3T				Motukoreaite			
Chao and Gault (1997)			This work	Rodgers <i>et al.</i> (1977)			This work
$d_{\text{obs}}$ (Å)	$I$	$hkl$	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$I$	$hkl$	$d_{\text{obs}}$ (Å)
7.57	100	003	7.57	11.32	vvs**	0004	11.15
3.778	90	006	3.78	5.58	s	0008	5.59
2.622	5	221	—	4.59	m	10 $\bar{1}$ 8	4.58
2.57	40	222	2.567*	4.24	w	10 $\bar{1}$ 9	4.25
2.531	5	305	—	3.72	vvs	000.12	3.73
2.281	40	225	2.278	2.578	s	30 $\bar{3}$ 5	2.567*
1.932	40	228	1.929*	2.386	mw	10 $\bar{1}$ .18	2.394
				2.158	mw	10 $\bar{1}$ .20	2.16
				1.921	ms	-	1.929*

\* Overlapped peaks.

\*\* vvs = very very strong, s = strong, ms = medium strong, w = weak, mw = medium weak.

**Fig. 3.** X-ray diffraction pattern of layered double hydroxides in the Sinyangri Formation.

$\text{Al}_{24}(\text{CO}_3)_{13}(\text{SO}_4)_8(\text{OH})_{108} \cdot 56\text{H}_2\text{O}$ , 공간군은  $R\bar{3}m$ 이다(Gaines *et al.*, 1997). 양전하를 띠는 Mg와 Al의 수산화물층 사이에 음이온인  $\text{CO}_3^{2-}$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 삽입되어 전하가 보상된다. Quintinite-3T는 캐나다 퀘벡의 네펠린 섬장암 페그마타이트의 공동에서 발견되어 1995년 명명되었고, 제안된 화학식은  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 공간군은  $P3_112$  또는  $P3_212$ 이다(Gaines *et al.*, 1997). Mg와 Al의 수산화물층 사이의 층간 음이온이  $\text{CO}_3^{2-}$ 이다. 제주도 신양리층 회백색 층전물의 X선회절 피크들은 문헌에 보고된 motukoreaite와 quintinite-3T의 주요 회절선의 피크와 잘 일치하고 있다(그림 3, 표 1).

박편의 BSE 상에서 유리질 화산암편들 사이의 공간이 극미립 LDH 입자들의 구상 또는 포도상 집합체들로 충전되어 있다(그림 2b, 2c, 2d). 화산

암편의 유리기질은 대부분 용해되었고, 암편의 기공벽은 LDH 입자들로 피복되어 있다. 구상 LDH 집합체의 대부분은 괴상에 가까운 집합체를 형성하고 있는 반면에, 구상 집합체의 외각부는 10  $\mu\text{m}$  정도 두께로 과성장한 판상 입자들로 둘러 싸여 있다(그림 2d). 외각부의 판상 집합체에는 황이 다량 함유되어 있어서 motukoreaite로, 그리고 내부의 괴상 집합체는 주로 quintinite-3T일 것으로 추정되었다. 개별 입자들의 TEM 관찰에 의하면 motukoreaite 및 quintinite-3T는 모두 판상 형태를 갖는다(그림 2e, 2f). Quintinite-3T의 괴상집합체도 BSE 상에서 구분되지 않을 정도로 미세한 판상 입자들로 구성되어 있는 것으로 보인다.

LDH의 EPMA 분석결과,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MgO}$ 가 주성분이며, Mg/Al의 원자비가 외각부에서 1.92~2.02, 내부 괴상집합체에서 1.83~1.97 정도로 큰 차이가 없다. 외각부에  $\text{SO}_3$ 가 11.6~13.0%,  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 1.0~1.4% 정도 함유되어 있는 반면에, 내부의 괴상 집합체에는  $\text{SO}_3$ 가 1.6~5.5%,  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 0.1~0.7% 정도 함유되어 있었다.  $\text{SO}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 함량으로 보아 외각부의 판상 입자들이 motukoreaite(표 2), 그리고 내부의 집합체들이 quintinite-3T(표 3)이다. 집합체 내부의 quintinite-3T에 소량 함유된 S가 quintinite-3T의 층간 음이온( $\text{SO}_4^{2-}$ )일 수도 있지만, motukoreaite가 소량 혼합되어 있을 가능성도 있다. 외각부 motukoreaite의 경우, Na와 S의 함량은 제안된 화학식과 잘 일치하지만, 팔면체층의 주구성 양이온인 Mg와 Al의 평균 비율이 1.97로서 크

**Table 2.** Electron microprobe analysis of motukoreaite from Jeju island

Oxide	1	2	3	4	5	6	Average
SiO <sub>2</sub>	0.55	2.18	2.53	0.36	1.44	0.33	1.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.55	25.21	23.23	22.05	26.67	17.07	22.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	1.08	1.11	0.11	1.06	0.27	0.66
MgO	32.79	38.32	35.62	34.47	40.81	27.21	34.87
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.03	0.05	0.01	0.07	0.00	0.03
K <sub>2</sub> O	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Na <sub>2</sub> O	1.08	0.95	0.83	1.40	1.02	0.98	1.04
CaO	0.11	0.15	0.11	0.08	0.13	0.07	0.11
SO <sub>3</sub>	13.67	12.98	10.14	12.84	13.23	11.57	12.40
Total	69.05	80.80	73.53	71.32	84.33	57.50	72.75

**Table 3.** Electron microprobe analysis of quintinite-3T from Jeju island

Oxide	1	2	3	4	5	6	7	8	Average
SiO <sub>2</sub>	1.55	2.63	4.45	2.00	1.61	2.00	1.59	2.18	2.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.98	23.83	20.75	21.80	22.18	22.87	24.15	21.73	22.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.37	1.08	1.78	0.95	0.77	0.62	0.45	1.16	0.90
MgO	35.33	34.58	29.95	33.90	33.06	35.44	37.18	32.86	34.04
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.06	0.22	0.13	0.07	0.07	0.01	0.15	0.09
K <sub>2</sub> O	0.02	0.04	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02
Na <sub>2</sub> O	0.40	0.28	0.48	0.21	0.11	0.17	0.65	0.40	0.34
CaO	0.08	0.09	0.17	0.14	0.08	0.08	0.11	0.13	0.11
SO <sub>3</sub>	3.50	3.13	3.97	1.94	1.63	1.84	5.49	3.27	3.10
Total	64.20	65.60	61.59	60.98	59.43	63.06	69.60	61.77	63.28

다. 기존에 제안된 구조식에 의거하여 EPMA 평균 값으로부터 구한 motukoreaite와 quintinite-3T의 구조식은 각각  $Na_{1.6}Ca_{0.1}Mg_{40.7}Al_{20.7}Si_{0.9}(CO_3)_{13.6}(SO_4)_{7.4}(OH)_{108}56H_2O$ 와  $[Mg_{3.7}Al_{1.9}Si_{0.2}(OH)_{12}][(CO_3)_{0.8}(SO_4)_{0.2}3H_2O]$ 이다. Motukoreaite와 quintinite-3T의 음전하를 각각 150과 14로 하고, S를 제외한 양이온들의 수를 구하였고, 층간 음이온인  $CO_3^{2-}$ 와  $SO_4^{2-}$ 는 S와 Mg의 원자비에 따라 배분하였다. EPMA 분석에서 motukoreaite 및 quintinite-3T 입자들의 팔면 체층의 주요 이온인 Mg와 Al의 Mg/Al 비가 거의 동일하므로, 두 광물은 층간 음이온의 종류와 배열에 의하여 구조의 변화가 일어나는 것으로 보인다. 이번 연구에서  $CO_3^{2-}$ ,  $H_2O$ ,  $OH$  등의 분석이 이루어지지 않았고, quintinite-3T의 EPMA 분석에서 약간의 motukoreaite도 같이 분석되었을 가능성이 있어서 두 광물의 화학조성과 구조의 논의에 한계가 있다. 따라서 향후 보다 순수한 시료를 확보하여 분석할 필요성이 있다.

지금까지 보고된 motukoreaite는 해변가의 현무암질 화산암(Rodgers *et al.*, 1977), 또는 심해저 현무암의 변질산물(Zamarreno *et al.*, 1989)로서 발견되었다. 제주도에서 motukoreaite의 산출상태와 함께 종합하여 검토해볼 때, motukoreaite는 일반적으로 해저에 퇴적된 현무암질 화산쇄설암에서 생성되는 것으로 생각된다. Quintinite-3T는 네펠린섬장암 페그마타이트에서 발견된 후(Chao and Gault, 1997), 다른 보고가 거의 없지만, 제주도 신양리층과 같이 motukoreaite와 같은 LDH 계열의 광물들과 함께 해수와 현무암질 화산유리의 반응 환경에서 흔히 생성될 것으로 추정된다.

퇴적층 내 조개의 연대측정에 의하면 신양리층은 약 3400~5000년 전 사이에 퇴적되었다(Cheong *et al.*, 2006). 수천 년 정도의 젊은 퇴적 연대에도 불구하고, 신양리층은 상당히 단단하게 고화되어 있으며, 이는 현무암질 유리가 해수와 반응하여 motukoreaite 및 quintinite-3T와 같은 LDH가 침전

되어 교결하였기 때문이다. 이는 하모리층이 스펙타이트로 교결되어 고화된 것과 대조를 이룬다. 이와 같은 차이점은 두 지층의 산출고도와 관계가 있는 것으로 보인다. 현재의 신양리층은 대부분 조간대 이하에 분포하는 반면에, 하모리층은 조간대보다 수 m 상위에 주로 노출되어 있다. 정기영과 손영관(2009)에 의하면 송악산 응회환의 화산쇄설물의 재동 산물인 하모리층의 현무암질 화산유리들은 토양층을 통과하는 지표수와 반응하여 변질되었고, 변질산물로서 스펙타이트가 공극에 침전되어 퇴적층이 교결되었음을 보고하였다. 즉 해수의 영향을 거의 받지 않는 고도에서 산출되는 하모리층에서는 교결물질이 화산유리와 지하수의 반응산물인 스펙타이트이나, 조간대 이하에 주로 분포하는 신양리층의 교결물은 해수와 화산유리가 반응하여 생성된 motukoreaite와 quintinite-3T를 비롯한 Mg-Al LDH 계열의 광물들이다.

## 사 사

본 논문은 한국과학재단의 지원(R01-2005-000-10181-0, 제주도와 울릉도의 용암과 화산쇄설암의 퇴적학, 광물학, 지구연대학)을 받아 수행되었다. 원고의 심사를 해주시고 개선점을 지적하여 주신 익명의 두 분 심사위원님들께 감사드립니다.

## 참고문헌

손영관 (2004) 제주도의 수성화산활동과 제4기 퇴적작용. 대한지질학회 춘계 학술답사 제주도의 화산암과 화산활동, 대한지질학회, 3-15.

- 정기영, 손영관 (2009) 제주도 홀로세 하모리층의 현무암질 유리 변질과 고화작용. 지질학회지 45, 331-344.
- Chao, G.Y. and Gault, R.A. (1997) Quintinite-2H, quintinite-3T, charmarite-2H, charmarite-3T and caresite-3T, a new group of carbonate minerals related to the hydrotalcite-manasseite group. *The Canadian Mineralogist*, 35, 1541-1549.
- Cheong, C.-S., Choi, M.S., Khim, B.K., Sohn, Y.K., and Kwon, S.-T. (2006) 230Th/234U dating of Holocene mollusk shells from Jeju Island, Korea, by multiple collectors inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geosciences Journal*, 10, 67-74.
- de Roy, A., Forano, C., and Besse, J.P. (2001) Layered double hydroxide: synthesis and post-synthesis modification. In: Vincente Rives, ed., *Layered Double Hydroxides Present and Future*. Nova Science Publishers, New York, 1-39.
- Gaines, R.V., Skinner, H.C.W., Foord, E.E., Mason, B., and Rosenzweig, A. (1997) *Dana's New Mineralogy*. Wiley, New York.
- Rodgers, K.A., Chisholm, J.E., Davies, R.J., and Nelson, C.S. (1977) Motukoreaite, a new hydrated carbonate sulphate, and hydroxide of Mg and Al from Auckland, New Zealand. *Mineralogical Magazine*, 41, 337-340.
- Zamarreno, I., Plana, F., and Vazquez, A. (1989) Motukoreaite: a common alteration product in submarine basalt. *American Mineralogist*, 74, 1054-1058.

접수일(2009년 11월 14일), 수정일(1차: 2009년 12월 14일), 게재확정일(2009년 12월 14일)