

X-선회절분석을 이용한 국내 벤토나이트의 팽창성 및 결정도에 관한 연구

강일모, 박석찬, 이우열, 문희수

연세대학교 지구시스템과학과(momo@yonsim.yonsei.ac.kr)

1. 서론

일반적으로 점토광물은 구조적 특성에 의해 c^* -축으로 적층된 층개수가 제한되어 있기 때문에 정방위 X-선회절 피크는 비점토광물들에 비해 폭이 넓게 관찰된다. 이러한 현상은 식 [1]과 같이 간섭함수($\phi(\theta)$)로 정의되는 주기함수에 의해서 이해될 수 있다(Moore와 Reynold, 1997).

$$\phi(\theta) = \frac{\sin^2(2\pi ND\sin\theta/\lambda)}{\sin^2(2\pi D\sin\theta/\lambda)} \quad [1]$$

윗식에서 N 은 부합성산란을 일으킬 수 있는 단위포의 적층개수로 부합성산란영역크기(coherent scattering domain size; 이하 CSDs로 표기)라 부른다. D 는 단위포의 저면간격이고, λ 는 X-선 파장을 의미한다. 간섭함수는 식 [1]과 같이 CSDs에 의해 크게 영향을 받게 되며, 이는 회절피크의 반치폭 및 형태를 결정하는 주요 원인으로 작용한다(Moore와 Reynold, 1997; Drits 등, 1998). 따라서, 001 피크에 대한 CSDs는 c^* -축에 대한 결정도로 해석할 수 있다(Srodoń 등, 1994; Kübler 등, 2000). 그러나, 혼합층광물을 형성할 경우 저면간격의 변화가 발생하게 되어 CSDs 측정에 있어서 오차를 발생하는 원인이 되기 때문에 결정도를 해석하는데 혼합층에 대한 판별이 필요하다(Moore와 Reynold, 1997; Jaboyedoff 등, 1999). 현재, X-선회절분석을 통하여 점토광물의 CSDs를 측정하는 방법은 크게 세 가지 방법이 일반적으로 사용되고 있다(Drits 등, 1997; Drits 등, 1998). 첫째, Scherrer 식을 이용하여 피크의 반치폭으로부터 측정하는 방법, 둘째, 적분면적을 최대강도로 나눈 적분폭을 이용하여 Scherrer 식으로부터 측정하는 방법, 셋째, 간섭함수를 퓨리에 급수로 계산하는 BWA(Bertaut-Warren-Averbach) 방법이다.

벤토나이트는 지질학적으로나 공학적으로 가치가 높기 때문에 벤토나이트의 CSDs 측정에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 벤토나이트의 CSDs는 팽창성 층간개수와 직접 관련이 있기 때문에 벤토나이트의 물리·화학적 성질과 매우 밀접한 연관성이 있다. 이에 본 연구는 연일과 감포에서 산출되는 국내 벤토나이트의 팽창성 및 CSDs를 측정하고 이를 통하여 국내 벤토나이트의 결정도를 세계표준 벤토나이트와 비교해 보고자 하였다.

2. 연구 및 실험방법

연구시료는 연일과 감포에서 산출되는 국내 벤토나이트 9개와 일반적으로 세계표준 벤토나이트로 사용되는 미국 Wyoming산, Arizona산(Cheto), Texas산(Gonjales) 벤토나이트 3개를 분석하였다. 모든 시료는 Jackson 방법(Jackson, 1969)에 의해 전처리를 실시하였으며, 퇴적법에 의해 $<2\mu\text{m}$ 로 분리하였다. 분리된 시료는 NaCl을 이용하여 응집시킨 후 투석막

을 이용하여 잔류염을 제거하였고, 동결건조기로 건조하였다. Na-포화시료 약 0.1g을 유리판위에 퇴적시킨 후 약 60°C에서 건조 시켰으며, 증기법으로 에틸렌글리콜을 포화시켰다. K-포화시료는 1M KCl 용액으로 시료를 3회 씻은 후에 중류수와 이소-프로필알코올을 이용하여 잔류염을 제거하여 준비하였으며, Na-포화 시료와 동일하게 정방위시료를 제작한 후 300°C에서 4시간 동안 반응을 시켰다.

X-선회절분석은 MXP 18A RINT-2500(MacScience사, 일본) 장비를 사용하였으며, Cu 타켓을 이용하여, 40 kV/30 mA, 발산슬릿 0.5 °, 수광슬릿 0.15 °으로 0.05 °2θ 당 5초로 측정하였다.

벤토나이트 내 일라이트 혼합층 함량은 Inoue 등(1989)이 제시한 saddle/001피크 강도비를 이용하여 NEWMOD© 프로그램으로부터 구한 정량선으로부터 정량분석을 실시하였다. saddle/001피크 강도비를 방법은 약 10% 정도 오차 범위 내에서 R0 질서도를 갖는 일라이트/스멕타이트 혼합층광물을 정량할 수 있는 방법이다. 회절분석 결과로부터 CSDs를 측정하기 위하여 USGS Open-File 96-171(Eberl 등, 1996)에 포함된 MudMaster 프로그램을 사용하였다.

3. 결과

국내 벤토나이트는 약 75-100% 정도의 팽창성을 보였으며, 특히, 연일 지역에서 산출되는 벤토나이트가 감포지역보다 낮은 팽창성을 보였다. 그림 1은 본 연구시료에 대한 팽창성과 반치폭 및 적분폭과의 관계를 보여준다. 팽창성이 감소할수록 반치폭이 증가하는 것은 벤토나이트 내 혼합층이 존재함을 의미하며, 적분폭이 증가하는 것은 혼합층형성에 따른 최대강도의 감소에 기인한 것이다. 이러한 결과는 일반적으로 스멕타이트가 일라이트와 R0 질서도를 가지고 혼합층을 형성하게 되면 에틸렌글리콜 처리 시 17Å 피크의 반치폭 증가와 최대강도의 현저한 감소를 보이는 결과와 잘 일치한다. 그러나, 일라이트/스멕타이트 혼합층 광물의 존재는 CSDs를 측정하는데 큰 오차원인으로 작용하게 된다. 그림 2(A)는 에틸렌글리콜 처리 시료의 17Å를 피크를 이용하여 적분폭으로부터 CSDs를 측정한 후, 저면간격을 17Å으로 가정하여, c*-축으로 적층된 스멕타이트층 개수를 측정한 결과이다. 팽창성이 증가할수록 CSDs가 증가하는 것을 보여는데 이러한 결과는 일라이트층과의 혼합층 형성에 따른 오차에 기인한 것이다. Drits 등(1997)은 일라이트/스멕타이트 혼합층광물에 있어서 시료를 K으로 포화시킨 후 300°C 열처리를 통하여 스멕타이트층을 일라이트층으로 붕괴시킴으로써 저면간격의 혼재에 따른 오차를 줄일 수 있다고 제안하였다. 그림 2(B)는 Drits 등(1997)이 제안한 방법을 이용하여 BWA방법으로 부합성산란영역크기를 측정한 결과이다. 일라이트 저면간격은 약 1nm(10Å)에 해당하기 때문에 본 방법으로 측정된 CSDs는 c*-축으로 적층된 스멕타이트층 개수와 동일하다고 볼 수 있다(Drits 등, 1997). Wyoming 산 벤토나이트(약 5.8개)를 제외하고 대부분의 벤토나이트는 약 3.8-5.2개 층으로 구성되어 있는 것으로 측정되었다.

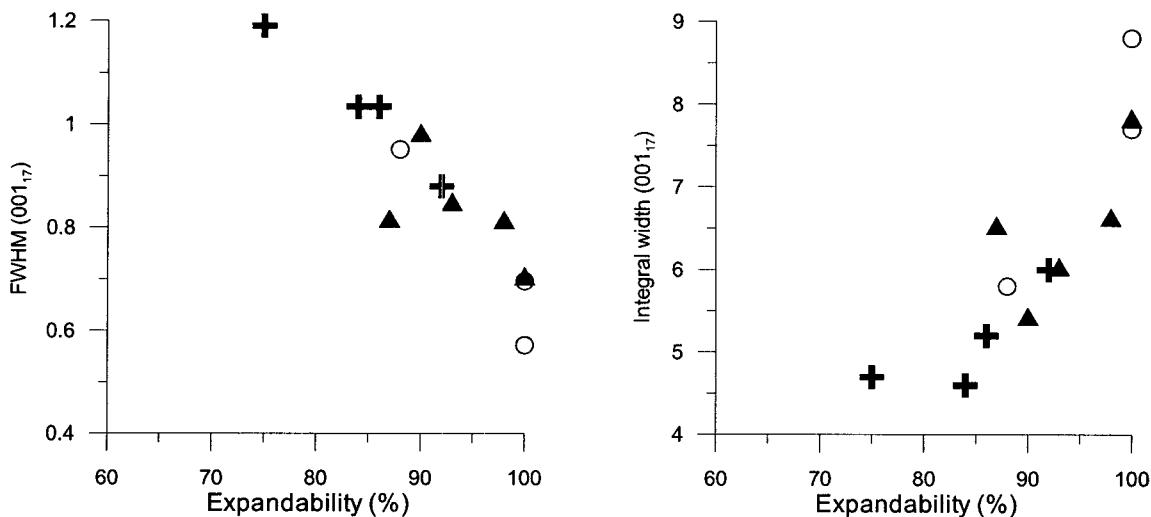


Fig. 1. diagram of expandability and two different peak width. Open circles are standard bentonites. Solid triangles and crosses represent the domestic bentonites from Gampo and Yeonil, respectively.

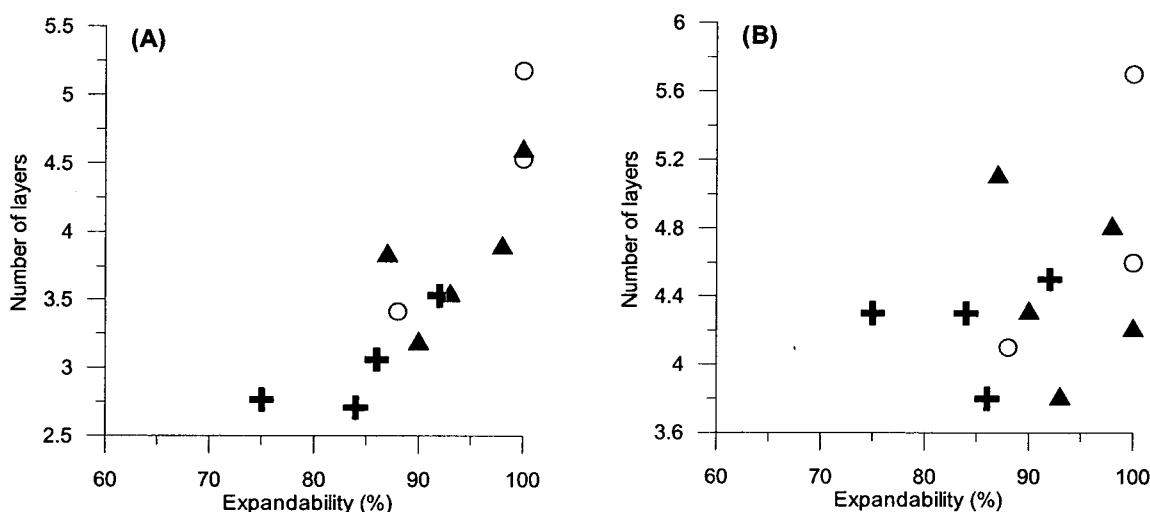


Fig. 2. diagram of expandability and the number of layer stacking along c^* -axis. (A) and (B) are for ethylene glycolated and 300°C-heated samples, respectively. See Fig. 1 for symbol definitions.

4. 결론 및 토의

국내 벤토나이트는 75-100% 정도로 일라이트와 R0 질서도로 혼합층을 형성하고 있으며, 연일지역에서 산출되는 벤토나이트가 감포지역보다 더 많은 일라이트층을 함유하고 있었다. 이러한 혼합층의 존재는 저면간격의 변화를 유발하여 CSDs를 측정에 있어서 오차를 발생시키는 요인으로 작용하기 때문에, 국내 벤토나이트에 대한 CSDs 측정시에는 K포화

후 300°C 열처리한 시료를 분석하는 것이 타당할 것으로 사료된다. 측정결과, 국내 벤토나이트는 약 3.8-5.2개 층이 c^* -축으로 적층되어 있는 것으로 사료되며, 팽창성 및 지역별 변화는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 스멕타이트 일라이트화 작용이 진행될 때, 팽창성이 대략 20%로 감소할 때까지 c^* -축으로 적층된 층의 개수가 크게 증가하지 않는다는 기준연구와 잘 일치한다(Ylagan 등, 2000). 또한, 세계표준 벤토나이트와 비교하여 국내 벤토나이트는 Arizona 및 Texas산과 유사한 결과를 보였다.

5. 참고문헌

- Eberl D.D., Drits V., Środoń J., Nüesch R. (1996) MudMaster: A program for calculating crystallite size distributions and strain from the shapes of X-ray diffraction peaks. USGS Open File Report 96-171.
- Drts V.A., Środoń J., and Eberl D.D. (1997) XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: Reappraisal of the Kubler index and the Scherrer equation. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 461-475.
- Drts V.A., Eberl D.D., and Środoń J. (1998) XRD measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite and illite-smectite crystallites by the Bertaut-Warren-Averbach technique. *Clays and Clay Minerals*, **46**, 38-50.
- Inoue A., Bouchet A., Velde B., and Meunier A. (1989) Convenient technique for estimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals. *Clays and Clay Minerals*, **37**, 227-234.
- Jaboyedoff M., Kübler B., and Thélin P.H. (1999) An empirical Scherrer equation for weakly swelling mixed-layer minerals, especially illite-smectite. *Clay Minerals*, **34**, 601-617.
- Jackson M.L. (1969) Soil chemical analysis-advanced course, second edition. Published by the author, Madison, Wisconsin, 53705.
- Kübler B. and Jaboyedoff M. (2000) Illite crystallinity. *Earth and Planetary Sciences*, **331**, 75-89.
- Moore D.M. and Reynolds R.C. (1997) X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, second edition. Oxford University Press, Oxford and New York.
- Reynolds R.C. (1985) NEWMOD[®], a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. R.C. Reynolds, 8 Brook Road, Hanover, New Hampshire, USA.
- Środoń J. and Elsass F. (1994) Effect of the shape of fundamental particles on XRD characteristics of illitic minerals. *European Journal of Mineralogy*, **6**, 113-122.
- Ylagan R.F., Altaner S.P., and Pozzuoli A. (2000) Reaction mechanisms of smectite illitization associated with hydrothermal alteration from Ponza Island, Italy. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 610-631.