

방사성폐기물 처분장 공학방벽 재료로서의 국산 벤토나이트 및 제올라이트에 대한 물리화학적 특성 평가

Assessment of Physicochemical Properties of Domestic Bentonite and Zeolite as Candidate Materials for a Engineered Barrier in a Radwaste Repository

정찬호(Chan Ho Jeong)

대전대학교 공과대학 지질공학과

요약 / ABSTRACT

핵폐기물 처분장 공학방벽재료로서의 우리나라 제 3 기층에서 산출되는 벤토나이트와 제올라이트의 활용 가능성을 물리화학적 특성을 중심으로 평가하였다. 연일 및 감포일대 제 3 기층의 9개 대표적인 벤토나이트 광산과 6개의 제올라이트 광산에서 채취한 자연산 시료와 관련회사의 추천상품시료에 대해 X-선 회절 분석, 팽윤도 측정, 양이온교환능 측정, 비표면적 측정, 몬모릴로나이트의 함량계산, 유기탄소함량 분석, 시차열분석(DTA), 편광현미경 관찰, 주사전자현미경(SEM)관찰 및 전자현미분석(EPMA)을 실시하여 각 분석항목을 비교 평가하였다. 연구결과를 종합하면 U-41 및 G-46의 광산에서 산출되는 벤토나이트와 대도 및 Y-1호 광산의 제올라이트가 인공방벽재료로 갖추어야할 물리화학적 특성이 최적인 것으로 평가된다.

주요어 : 팽윤성, 양이온교환능, 비표면적, 몬모릴로나이트, 유기탄소, 시차열분석

This study was carried out to assess the physicochemical properties of domestic bentonites and zeolites from Tertiary Formation as the candidate material for a engineered barrier of a radioactive waste repository. Natural bentonite and zeolite samples were collected from nine bentonite mines and six zeolite mines in Yeonil-Gampo area. The commercial products of bentonite and zeolite were obtained from local companies. The collected samples were investigated to study the following physicochemical properties: X-ray diffraction patterns, swelling, cation exchange capacity(CEC), specific surface area, montmorillonite content, pH, organic carbon content, thermal property, microstructure and chemical composition. Based on the physicochemical properties of bentonite and zeolite, the bentonites from U-41 and G-46 mines and the zeolites from Daedo and Y-1 mines are regarded as the most desirable

candidate materials.

Key Words : swelling, cation exchange capacity(CEC), specific surface area, montmorillonite, organic carbon, thermal property

서 론

방사성폐기물을 암반 동굴내에 처분하는 경우 처분장의 안전성은 다중 방벽(multi-barrier) 개념에 근거하고 있으며, 다중 방벽은 폐기물고화체, 폐기물 용기, 완충물질, 뒷채움 물질, 그리고 지질방벽으로 구분된다. 완충물질(buffer material)과 뒷채움물질(backfill material)을 처분장의 공학적 방벽으로 이용하기 위하여, 다음과 같은 요건과 기능을 가져야만 한다 :

- (1) 처분장내에 존재하는 물을 흡수할 수 있어야 한다.
- (2) 지하수와 폐기물 용기의 접촉을 지연시킬 수 있는 낮은 투수성을 가져야 한다.
- (3) 폐기물 용기로부터 핵종 유출시 암석권(자연 방벽)으로의 핵종 이동을 지연시킬 수 있는 뛰어난 이온흡착능력 및 낮은 확산특성을 가져야 한다.
- (4) 폐기물 용기의 부식을 최소화하기 위해서 지하수의 화학적 성분을 조절할 수 있어야 한다.
- (5) 구조적 운동(단층, 지진)에 기인한 암반 변형시 폐기물 용기에 대해 역학적 완충역할을 하여 폐기물 용기를 보호할 수 있어야 한다.
- (6) 방사성폐기물 (고준위 폐기물)로 부터 발생되는 열을 충분히 발산할 수 있는 높은 열전도도를 갖추어야 한다(Brookins, 1984).

일반적으로 완충물질 또는 뒷채움 재료로 단일 점토재료나 점토에 모래, 폐석, 제올라이트, 기타광물재료를 혼합한 혼합재료를 사용할 수 있다. 벤토나이트는 높은 흡착능력, 양호한 팽창성, 낮은 투수율, 높은 공극을 때문에 방사성폐기물 처분장 공학 방벽 물질중 최적의 후보재료로 고려되고 있다(정찬호, 1992). 제올라이트는 결정구조적으로 큰 공간을 갖는 특성을 가진 규산염광물의 일종이다. 제올라이트는 특정이온에 대해 높은 선택성을 보여주므로 핵종의 이동을 흡착 지연시킬 수 있는 가장 효과적인 광물로 인정되고 있다.

본 연구에서는 방사성폐기물 처분장 인공방벽물

질로 국산 벤토나이트와 제올라이트의 활용 가능성을 물리화학적 관점에서 평가하고자 한다.

벤토나이트 및 제올라이트의 산출특성

벤토나이트와 제올라이트는 제 3 기 퇴적암층중 응회암질 퇴적암이나 응회암자체에 배태되어 있다.

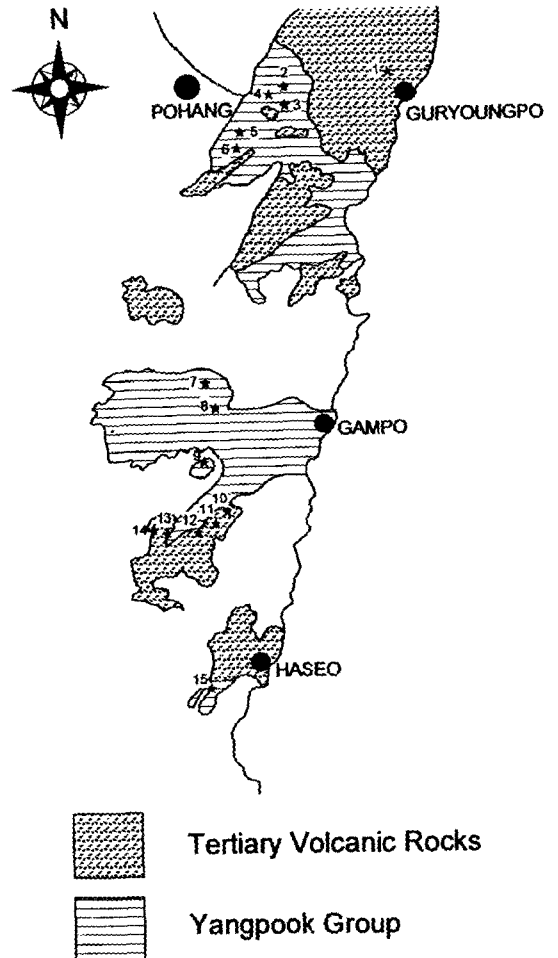


Fig. 1. Distribution map of bentonite and zeolite deposits in Tertiary Formation.

우리나라의 포항-울산사이에 분포하는 제 3 기층에 배태된 대표적인 벤토나이트 및 제올라이트 광상을 Fig. 1에 도시하였다. 가행되고 있는 제올라이트 광상은 늘대리웅회암, 용동리웅회암중에 대부분 배태되며, 백색의 세립질로 대부분 괴상으로 산출된다.

벤토나이트는 국내 산출지역별로 보면 연일지역과 감포지역으로 크게 대별되며 연일지역에서 가행되는 벤토나이트 광상은 하부함탄층에 주로 배태되고, 감포지역에서는 효동리화산암류와 용동리웅회암층에 주로 배태된다. 연일지역 벤토나이트 광상이 층리를 따라 탄층주변에 배태되는 것에 반해, 감포지역 벤토나이트는 괴상으로 산출되며 펄미스(Pumice), 암편 등을 함유하는 것이 특징이다.

시료채취 및 분석방법

벤토나이트 및 제올라이트 시료는 원광과 상품 시료로 구분하였다. 원광시료는 국내의 대표적인 광산현장에서 직접 채취하였고, 상품시료는 관련회사의 제품을 추천받아 구하였다. 벤토나이트 광산 10 개소, 제올라이트 광산 6 개소에서 원광시료를 채취하였고 산출양상, 지질조건, 광산규모 등을 파악하였다.

벤토나이트 및 제올라이트의 구성광물을 파악하기 위해 X-선 회절 분석을 실시하였고, 사용된 기종은 Philips 모델의 X-선 회절분석기로 $CuK\alpha$ 선을 사용하였다. 주사전자현미경 관찰을 통하여 스멕타이트(smectite), 제올라이트 광물의 형태와 산출양상 및 기원물질과의 관계 등을 알아보았다. 벤토나이트의 열적 특성을 알아보기 위해 시차열분석(Differential Thermal Analysis : DTA), 열중량분석(Thermal Gravimetric Analysis : TGA)를 실시하였다. 물을 함유하였을 때 벤토나이트의 팽윤성과 pH는 문희수 외(1986)에 의한 방법으로 측정하였다. 벤토나이트내 함유될 수 있는 유기탄소는 처분장의 열적환경하에서 Radiolysis에 영향을 미치므로 그의 함량을 분석하였다. 벤토나이트의 독특한 특성인 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity : CEC)은 암모니움 아세테이트 방법으로 구하였다. 벤토나이트의 비표면적 측정을 통한 몬모릴로나이트(montmorillonite) 함량을 계산하였다. 비표면적 측정방법은 Carter et. al.(1965)에 의하여 제안

된 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르(EGME)를 사용하는 방법이 이용되었다.

편광현미경 관찰 및 전자현미분석을 통하여 제올라이트의 광물조성과 조직특성 그리고 구성광물의 화학조성을 구하였다.

벤토나이트의 특성

벤토나이트는 스멕타이트를 주 구성광물로 하는 점토의 상업적 용어이다. 따라서 벤토나이트가 갖는 특이한 점토적 특성은 스멕타이트 광물의 결정 화학적 성질에 의해 좌우 된다. 벤토나이트는 스멕타이트의 층간교환가능양이온의 종류에 따라서 Na계 벤토나이트와 Ca계 벤토나이트로 구별되며, 국산 벤토나이트의 대부분은 Ca계 벤토나이트로 알려져 있다(Jeong, 1987 ; Noh, 1984 ; Noh et al., 1983). 여기서는 국산 벤토나이트가 갖는 물리화학적 특성을 분석한 결과에 대해서 토의하고자 하였다.

구성광물조성

산출지역별 및 상품별 벤토나이트의 광물조성을 파악하기 위하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 벤토나이트는 스멕타이트가 주 구성광물이며, 제올라이트, 석영, 장석, 저온형 크리스토파라이트(low-cristobalite), 흑운모등이 부수광물로 확인되었다(Fig. 2). 스멕타이트의 $d(001)$ 회절 피크는 미세한 입자의 집합체, 현저한 적층부정, hk 의 이차원 반사등에 의해 대단히 강한 반사를 보인다(김규한, 1992). 분석된 스멕타이트의 $d(001)$ 회절값은 15-16 Å 범위를 보인다. $d(060)$ 회절값으로부터 스멕타이트광물 그룹의 광물종(Mineral species)을 구별할 수 있다. 즉, 몬모릴로나이트 혹은 바이델라이트(beidellite)와 같은 이팔면체의 광물종은 1.49-1.50 Å의 $d(060)$ 회절값을 보이고 삼팔면체일 경우 1.52-1.54 Å의 $d(060)$ 회절값을 보인다(Brindley, 1980). 분석결과 스멕타이트의 $d(060)$ 회절값은 1.50 Å 내외의 값을 보이므로, 벤토나이트의 주 구성광물은 몬모릴로나이트로 볼 수 있다. 이상에서 설명된 X-선 회절피크의 $d(001)$, $d(060)$ 값은 Table 1에 요약하였다.

X-선 회절분석결과 연일지역 벤토나이트는 제올

라이트 광물을 소량으로 함유하는 반면 감포지역 벤토나이트는 제올라이트가 거의 발견되지 않는 대신 저온형 크리스토파라이트를 상당량 함유한다. 또한 감포지역의 스멕타이트는 매우 강한 (001)회절피크를 보이고 예리한 모양을 보여주는 반면, 연일지역시료(Y-32, Y-33)는 강도가 약하고 넓은 반사를 보여준다. 이는 스멕타이트 함량에 기인한 것 보다는 벤토나이트의 배태층준과 관계가 있는 것으로 보인다. 즉 연일지역의 벤토나이트를 배태한 지층인 하부함탄층의 지질특성상 벤토나이트가 다량의 유기물을 함유하여, 이들이 X-선 회절 강도를 감소시키는 원인이 되었을 것이며, 또한 주사전자현미경 관찰결과에 의하면 스멕타이트의 결정크기가 감포지역시료에 비해 약 1/10 정도로 매우 작음에 기인한 것으로 보인다. 이러한 결정크기의 차이가 벤토나이트의 물성에 어떠한 영향을 미치는 지

Table 1. The d(001) and d(060) values of smectite by X-ray diffraction analysis. (Unit : Å)

Sample No.	d(001)	d(060)
Y-32	16.1	1.5003
Y-33-1	16.3	1.5012
Y-33-2	16.3	1.4990
G-35	15.7	1.5021-1.4895
G-36-1	15.7	1.4990
G-36-2	15.7	1.5012
G-46	15.5	1.4994
G-56	15.6	1.5007 -1.49
G-66-1	15.6	1.5012
G-66-2	15.7	1.5016
U-41	15.8	1.4990
GEKO Std.	13.4	1.4994
GEKO Super	14.3	1.5012
Tixoton	13.4	1.5012
MAXCLAY 1	13.9	1.5012

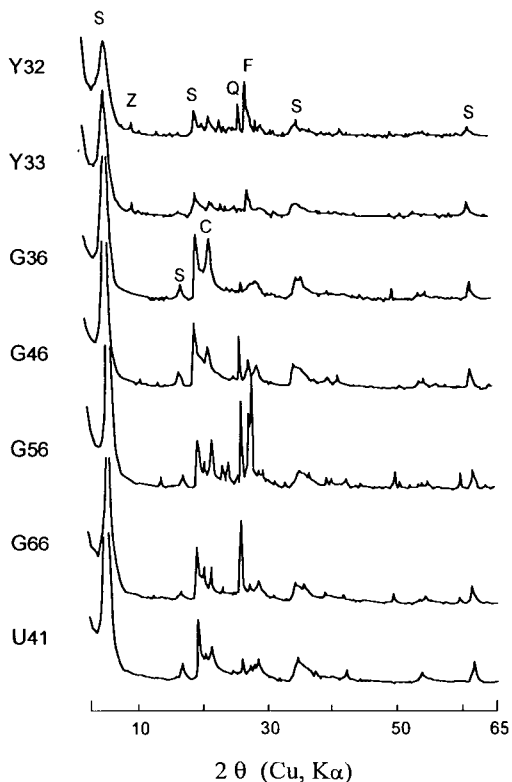


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of bentonite. (S : smectite, Z : zeolite, C : low- cristobalite, Q : quartz, F : feldspar)

는 현재로서는 확실하지 않다. 그러나 벤토나이트에 함유된 유기물은 벤토나이트의 물성에 부정적인 영향을 미칠 수 있으므로 스웨덴에서는 유기물의 함량을 제한하고 있다(Chapman and Savage, 1984).

연일지역 벤토나이트내에 수반광물로 산출되는 제올라이트는 9.01Å에서 작은 회절피크를 보여주어 X-선 회절자료만 가지고 정확한 제올라이트 광물을 감정하기 어려우나 주사전자현미경 관찰결과를 종합하면 대부분 클리네폴타이로라이트(clinoptilolite)인 것으로 보인다. 감포지역 벤토나이트의 수반광물로 시료에 따라 상당량 산출되는 저온형-크리스토파라이트는 X-선회절피크상 4.08-4.12Å 영역에서 비대칭적인 피크모양에 의해 확인되었다.

팽윤성(Swelling)

지금까지 알려진 인공방벽 재료로서의 벤토나이트의 물리화학적 특성으로는 먼저 팽윤성을 들 수 있다. 다져진 벤토나이트는 처분장의 주변 암석으

로 부터 물을 흡수하게 되면 팽윤하게 된다. 제한된 공간내에서 팽창한 벤토나이트는 주변 암반의 공극이나 열극으로 주입되어 지하수의 이동로를 봉쇄하는 효과를 가져온다. 실제 팽창 압력은 초기 밀도에 따라서 다르나 최대 30 MPa까지 알려져 있다(Chapman and Savage, 1984).

벤토나이트의 팽윤성은 주구성광물인 스멕타이트의 2:1 층상구조 단위사이인 소위 “층간(interlayer)”에 물 분자가 쉽게 출입할 수 있어 층간에 흡수된 물분자층이 증가하면 c축 방향으로 단위구조의 간격이 증가하여 부피의 팽윤을 보인다(Grim, 1968).

벤토나이트 원광의 팽윤도는 최소 1.7배에서 최대 4.8배의 범위를 보여 주었다. 상품벤토나이트의 팽윤성은 5.5배에서 7.5배의 체적증가를 보여 원광에 비해 상당한 차이를 보인다(Table 2). 상품 벤토나이트의 좋은 팽윤성은 원광시료에 대해 Na₂CO₃ 처리함으로써 스멕타이트내 Ca²⁺ 층간 양이온을 Na⁺으로 치환시킨 것에 기인한다. 즉, 벤토나이트의 팽윤성은 스멕타이트의 층간양이온의 종류에 따라

매우 큰 차이를 보인다. 층간양이온으로 Na⁺로 주로 구성된 스멕타이트는 Ca²⁺을 층간양이온으로 하는 스멕타이트에 비해 각 단위층을 결합하는 힘이 상대적으로 약하여 결정입자의 배열이 무질서하게 분산되어 있어 층간내 혹은 입자사이에 쉽게 물분자를 흡수하므로 높은 팽윤성을 보인다. 반면에 Ca²⁺을 층간양이온으로 하는 스멕타이트는 비교적 강한 결합력으로 판상체 입자들이 c축 방향으로 조밀하게 배열되는 구조를 보이므로(Fig. 3), 층간에서의 팽창이 제한되고 공극사이에 물분자를 결합하는 힘이 약하여 전체적으로 낮은 체적증가를 보인다(Pusch, 1985).

이러한 팽윤성은 앞에서 설명된 바와 같이 암반 공극이나 열극 등에 벤토나이트가 주입되어 지하수 이동로를 봉쇄(sealing)하거나, 지하수의 상당량을 흡수함으로써 지하수유동량을 감소시키는 효과를 가져온다. 그러나 순수한 Na계 스멕타이트일 경우 다짐정도에 따라서 지나친 팽창압력에 의해 점토질 완충물결과 접하는 주변암반에 균열이 이차적으로 발생되어 새로운 지하수 유동로가 생길 가능성도

Table 2. Physicochemical properties of bentonites from Tertiary Formation in Korea.

Mine No.	Sample No.	Surface area (m ² /g)	Smectite content (%)	pH	Swelling rate (V/V ₀)	CEC (meq/100g)
4	Y-11	632	78	-	-	64.7
5	Y-32	615	76	-	-	53.2
6	Y-33-1	753	93	5.4	2.0	77.8
	Y-33-2	761	94	4.4	2.0	69.7
10	G-35	664	82	5.5	2.0	56.2
11	G-36-1	761	94	-	-	88.8
	G-36-2	632	78	4.3	4.8	76.3
12	G-46	705	87	6.1	2.6	94.8
13	G-56	591	73	5.9	2.7	72.7
14	G-66-1	510	63	5.9	2.0	63.2
	G-66-2	753	93	7.2	1.7	86.3
15	U-41	761	94	5.3	2.0	101.8
	MAXCLAY-2	697	86	4.3	1.5	69.2
Commercial products	GEKO Super	713	88	4.8	6.3	75.8
	GEKO Std.	664	82	5.6	5.	79.3
	Tixoton	664	82	6.3	7.5	77.5

있다. 따라서 벤토나이트의 적절한 팽윤성에 대한 자세한 연구가 요구된다. 즉, 층간양이온으로 Na 또는 Ca의 구성비, 스멕타이트의 팽윤성과 그에 따른 다짐정도 등을 고려하여 팽윤압력이 주변암반에 미치는 영향에 대한 연구가 수행되어야 한다.

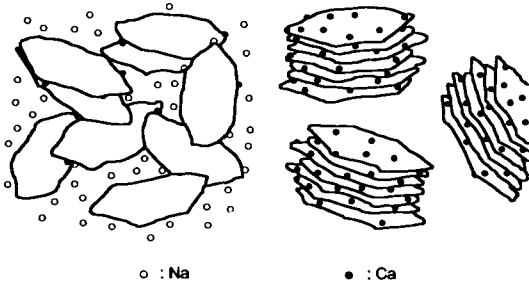


Fig. 3. Schematic arrangement of crystals of Na-smectite and Ca-smectite.

이온교환성(Cation exchange capacity)

벤토나이트가 갖는 가장 독특한 성질중의 하나는 높은 흡착 능력이다. 벤토나이트의 높은 흡착특성은 스멕타이트의 양이온교환능력(CEC)에 의한 것이다. 측정된 벤토나이트의 CEC는 최저 56.2 meq/100g를 보이는 감포지역 G-35호 시료에서부터 가장 높은 CEC는 U-41호 시료가 101.3 meq/100g을 보인다. 대체로 벤토나이트내 스멕타이트 함량이 높을수록 CEC가 높게 나타나지만 반드시 일정한 관계를 보여주지는 않는다. 측정된 CEC는 Table 2에서 요약하였다.

비표면적(Specific surface area)

측정된 벤토나이트의 비표면적은 Table 2에 기재하였다. 이론적으로 계산된 몬모릴로나이트의 비표면적 810m²/g을 기준으로 벤토나이트내 몬모릴로나이트의 함유량을 계산하였다. 즉, 부성분으로 산출되는 제올라이트, 석영, 장석 저온형 크리스토파라이트 등은 함유량이 몬모릴로나이트에 비해 매우 적고, 표면적 역시 몬모릴로나이트에 비해 매우 낮으므로 EGME 방법에 의한 표면적 측정방법의 오차 한계인 ±5%에 미치지 못하므로 무시하였다. 측정된 표면적은 최저 값인 감포 66-1 시료의 510m²/g에서부터 최고 값인 U-41 시료의 761m²/g

에 이른다.

벤토나이트를 평가하는데는 결국 몬모릴로나이트 함량이 매우 중요하다. 측정된 표 면적으로부터 계산된 몬모릴로나이트 함량은 63-94%의 범위를 가지며, 연일지역 Y-33-1, 하서지역 U-41 벤토나이트가 90% 이상의 높은 몬모릴로나이트 함량을 보인다. 규모가 최대인 G-46호 광산 벤토나이트는 87% 몬모릴로나이트 함량을 보인다. 상품용 벤토나이트는 대부분 80%이상의 몬모릴로나이트 함량을 보여 주었다.

수소이온 농도

벤토나이트는 산성에서 알칼리성에 이르기까지 넓은 범위의 수소이온농도(pH)를 나타낸다. 측정된 pH는 Table 2에 기재하였다. 측정된 벤토나이트의 pH는 최저 4.4에서 최고 7.2까지의 범위를 보여, 대부분이 약산성이거나 산성에 가까운 측정치를 보였다. 처분장 인공방벽재료로 사용될 경우에 벤토나이트의 pH는 접촉하는 지하수의 pH에 영향을 주어 지하수의 화학성분 뿐만 아니라, 궁극적으로 방사성핵종의 거동에 영향을 미칠 수 있기 때문에 이에 대한 자세한 연구가 요구된다.

열적특성

벤토나이트의 열적 거동을 알아보기 위해 시차열분석, 열중량분석을 실시하였다(Fig. 4). 시료는 벤토나이트내 스멕타이트 함량이 높은 G-46, U-41, Y-33을 선택하였다. 벤토나이트의 열적 특성은 결국 주 구성광물인 스멕타이트의 열적 특성으로 볼 수 있다. 분석된 벤토나이트의 DTA곡선은 3가지 특성을 보인다. 첫째, 120~130℃부근에서 정점을 갖는 흡열반응피크는 스멕타이트의 흡착수(adsorbed water) 및 층간수(interlayer water)가 탈수되는 정도를 나타낸다(Brindley, 1980). Y-33과 G-46 시료는 122℃에서 흡열반응피크를 보이고 U-41은 128℃에서 흡열반응피크를 보인다. U-41시료는 168℃, G-46시료는 175℃에서 작은 흡열반응피크를 보이는 반면 Y-33시료는 거의 보이지 않는다. 이와 같은 200℃이하에서의 흡열반응피크의 온도, 모양, 크기를 결정하는 주요 요인은 크게 두 가지로 해석된다. 즉, 스멕타이트 층간에 존재하는 교

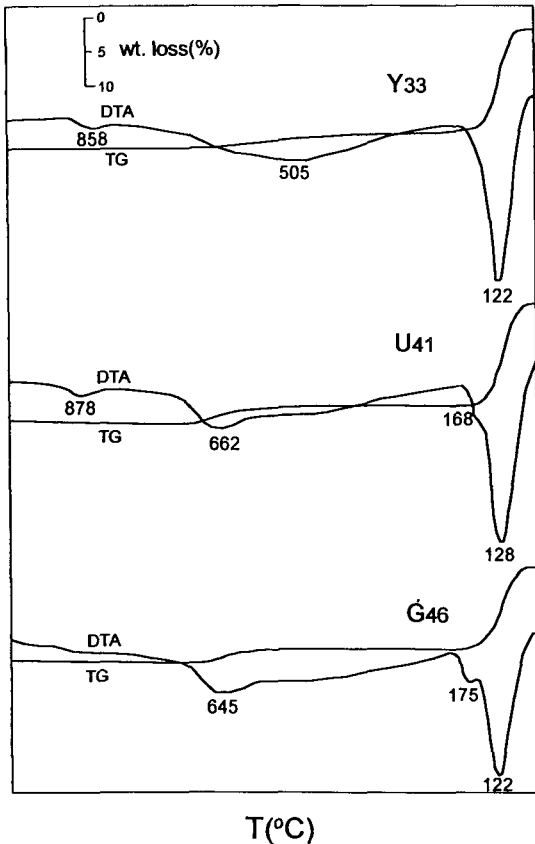


Fig. 4. Endothermal and exothermal peaks of bentonite by differential thermal analysis(DTA) and thermal gravimetric analysis(TG).

환가능양이온의 종류, 그리고 시료가 자연상태에서 갖는 상대적인 수분함유량이다(Paterson and Swaffield, 1987). 층간양이온이 Ca^{2+} 과 같은 2가 전하를 띠는 양이온이 우세할 경우 U-41 또는 G-46 시료와 같이 두개의 흡열반응피크를 보이는 반면, Na^+ 와 같은 1가 양이온이 우세한 경우는 Y-33 시료와 같이 하나의 흡열반응피크를 보인다.

둘째 스멕타이트 결정구조내 (OH)기의 제거에 의한 흡열반응으로 Y-33 시료는 505°C 에서, U-41 은 662°C에서, G-46 시료는 645°C에서 각각 흡열반응을 보인다. 감포지역의 벤토나이트 시료는 연일 지역에 비해 (OH)기의 제거온도가 약 150°C이상 차이를 보이는데 이는 벤토나이트가 생성된 환경과

관련이 있을 것으로 보인다. 즉, 감포지역 벤토나이트는 화산암류에 배태되어 있으며 단층선 주변으로 광상이 발달되어 단층을 따라 주입된 열수가 벤토나이트 생성에 관여될 가능성이 있다(황진연, 박성완, 1992). 반면 연일지역 벤토나이트는 주로 퇴적암층에서 숙성변질작용에 의해 생성된 것으로 알려져 있다(Jeong, 1987; Noh, 1984; Noh et al., 1983). 따라서 열수가 스멕타이트의 열적 안정성에 영향을 끼쳤을 가능성이 있다. 세 번째 반응으로 800-900°C에서 작은 흡열/발열반응피크를 보이는데 이는 스멕타이트 구조의 파괴와 상 전이 때문으로 알려져 있다(Brindley, 1980).

벤토나이트를 고준위 방사성폐기물 처분장 인공방벽재료로 사용할 경우 120°C 부근을 정점으로 층간수의 탈수과정이 벤토나이트의 물리화학적 및 역학적 특성에 어떠한 변화를 야기 시킬 것인가에 대해 검토되어야 한다. 벤토나이트를 가열할 경우 중량의 변화를 보면, 첫 번째 발열반응에서 12-15% 정도의 중량이 감소되는 것을 TG 곡선에서 볼 수 있으며, 약 1000°C까지 가열할 경우 최저 11%에서 최고 18.2%까지의 중량이 감소한다(Fig. 4)

유기탄소함량

유기물은 방사선에 매우 민감하여 방사선에 조사되면 인공방벽재료에 Radiolysis 가스를 발생시킬 수 있으므로(Brookins, 1984), 벤토나이트내 유기물의 양이 최소로 되어야 한다. 벤토나이트내 유기탄소의 함량측정은 600°C까지 연소시킨 후 발생한 이산화탄소의 양을 측정하였으며, 유기탄소의 총함량은 122°C까지 연소시킨 후 유기 및 무기탄소의 함량을 측정하였다. 원광 벤토나이트의 경우 유기탄소의 양은 전혀 검출되지 않았거나, 0.01% 미만으로 매우 낮은 함량을 보였고, 상품 벤토나이트의 경우 Tixton 시료가 0.07%이고 나머지는 0.01% 정도로 낮다. 스웨덴의 경우 인공방벽재료의 유기물 함량을 0.5%이하로 규정을 정하고 있으므로(Mumpton, 1977). 이 기준에 의하면 국산 벤토나이트의 유기물함량은 품질기준에 만족되는 것으로 보인다.

미세구조 및 조직특성

벤토나이트는 세립질의 점토입자이므로 육안상이나 광학현미경상에서는 결정의 형태나 구성광물 상호간의 관계 파악이 매우 어렵다. 따라서, 전자빔을 이용한 주사전자현미경(SEM)을 통하여 구성광물의 형태와 상호관계 등을 파악하였다. 주 구성광물인 스멕타이트는 honeycomb 형태를 보이며 화산유리질로부터 변질 생성된 관계를 보인다. 연일지역 스멕타이트의 결정은 매우 작은 크기를 보여주고 클리넨타이로나이트가 스멕타이트 결정상에 3~4 μm 정도의 크기로 성장하고 있음을 보여준다(Fig. 5A).



Fig. 5. SEM micrographs showing curling smectite altered from glassy materials (A), and spheroidal cristobalite filled in bubble spaces(B) in a bentonite ore.

반면, 감포지역 스멕타이트는 연일지역시료에 비해 큰 결정으로 발달된 특징을 보여주고, 수반광물인 저온형-크리스토티바라이트가 구과상으로 스멕타이트 결정사이에 엉켜 붙어있기도 한다(Fig. 5B). 또 G-35 시료에서는 응회암에서 흔히 관찰되는 bubble 내를 구과상의 저온형-크리스토티바라이트가 채워져 있고 주변 유리질로부터 스멕타이트가 형성되어 있는 특징을 보인다. 앞에서도 언급된 바와 같이 연일지역에 비해 감포지역 시료의 스멕타이트 결정이 훨씬 크게 발달되었고, 결정 크기의 차이가 벤토나이트의 물성 및 역학적 특성에 어떠한 영향을 미칠지는 현재로서는 잘 알려져 있지 않다.

제올라이트의 특성

제올라이트는 높은 흡착능력을 갖는 특성 때문에 방사성폐기물 처리뿐만 아니라 처분장 인공방벽 재료로도 활용될 수 있다. 천연산 제올라이트는 현재까지 약 40여종이 알려져 있다. 자연계에서는 현무암의 공동을 충전한 세립질광물로, 후기 열수기 원으로 또는 화산쇄설성 퇴적기원의 극미립 광물로 산출된다(Grim and Guven, 1978). 제올라이트의 결정구조 특징은 물분자와 교환가능한 양이온들이 위치할 수 있는 공동구조를 가진다는 점이다(Mumpton, 1977). 제올라이트는 자연계에서 가장 효과적인 이온교환능력을 가진 광물로서, 몬모릴로나이트의 80~150meq/100g에 비해 제올라이트는 300~400meq/100g의 이온교환능력을 가진다(Grim, 1964).

광물조성

국내산 천연 제올라이트의 대표적인 광산 5곳(Y-1호, 영일, 신양, 대도, 서영)에서 채취된 제올라이트의 광물조성을 알아보기 위하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 밝혀진 구성광물로는 모데나이트(mordenite), 클리넨타이로나이트(clinoptilolite) 등의 제올라이트가 주를 이루며, 스멕타이트, 흑운모, 저온형-크리스토티바라이트, 석영등이 수반된다. 분석된 X-선 회절도는 Fig. 6에서와 같이 제올라이트 광물은 모두가 모데나이트, 클리넨타이로나이트 두 가지 종류의 제올라이트 광물종이 공존하며, 함량의 차이는 다소 있으나, 스멕타이트를 모두 수반

한다. 서영광산의 제올라이트는 저온형-크리스토타바라이트를 함유하는 것이 특징적이다.

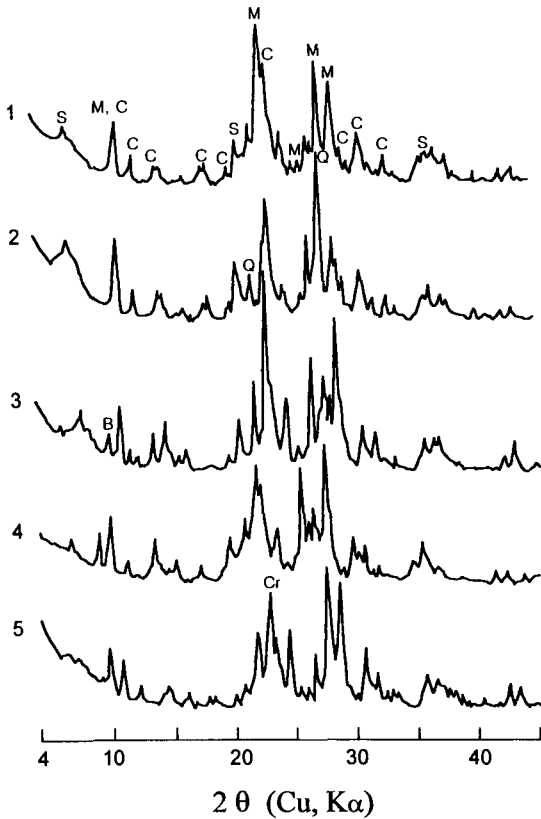


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of zeolite. (S: smectite, C: clinoptilolite, M: mordenite, B: biotite, Cr: low-cristobalite, Q: quartz, F: feldspar)

양이온교환능

제올라이트의 이온교환능력은 3차원의 망상구조의 Si-사면체내의 Si^{4+} 에 대해 Al^{3+} 가 치환함으로 발생하는 전하결손을 보충하기 위하여 양이온이 요구되므로 이온교환능력을 가지게 된다. 따라서 제올라이트의 이온교환능력은 사면체의 Si^{4+} 에 대한 Al^{3+} 의 치환정도에 따라 결정된다.

측정된 제올라이트의 양이온교환능력은 Table 3에서 정리하였다. 측정된 값을 보면 최고 82.3 meq/100g의 범위를 보인다. 영일, 서영, 신양광산의 제올라이트는 A급 원광과 B급 원광으로 시료를 구

별하여 측정한 결과 10meq/100g 이상, 최고 30meq/100g 양이온교환능력의 차이를 보여주었다. 광산별 제올라이트의 구성광물 조성에 따른 양이온교환능력의 차이를 나타는데, 즉 Y-1 및 대도광산의 제올라이트는 모오데나이트, 클리넨타이로나이트, 스멕타이트가 주 구성광물로 그 외의 불순물은 거의 관찰되지 않아, 석영, 저온형-크리스토타바라이트, 흑운모등의 불순물을 상당량 함유하는 서영, 신양, 영일광산의 제올라이트에 비해 비교적 높은 양이온교환능력을 갖는다. 서영A 시료는 저온형-크리스토타바라이트, 석영등의 불순물이 X-선 회절피크상에서 가장 크게 인지되는데, 양이온교환능력이 가장 낮은 41.1meq/100g을 보인다.

Table 3. Cation exchange capacity(CEC) of zeolites from Tertiary Formation in Pohang-Gampo area.

Sample No.	CEC(meq/100g)
Y-1	82.3
Youngil A	77.3
Youngil B	69.7
Shinyang A	65.7
Shinyang B	59.7
Daedo	78.8
Soeyoung A	41.1
Soeyoung B	71.7

현미경적 특성

제올라이트의 광물조성, 조직 및 상호관계등을 알아보기 위하여 편광현미경 및 전자현미경 관찰을 실시하였다. Fig. 7A, B는 제올라이트의 편광현미경 사진으로 삼각의 갈구리모양의 유리질 샤드(glassy shards)를 교대한 길쭉한 직사각형 모양의 클리넨타이로나이트와 공동내 방사성형태로 성장한 모데나이트의 산출양상을 보이며, 은미정질의 스멕타이트는 유리질 샤드의 가장자리를 따라서 얇은 두께로 분포한다. 제올라이트 및 스멕타이트등의

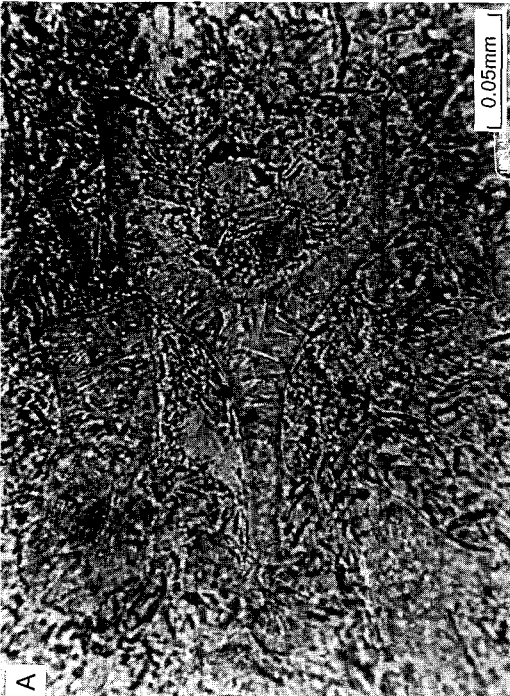


Fig. 7. Photomicrographs and SEM micrographs of zeolites. A : Micrograph showing platy euohedral clinoptilolite grown up in a open space, and smectite replaced from glassy matrix, B : Micrograph showing fibrous mordenite crystallized from amorphous glassy materials, C : SEM micrograph showing lath-shaped clinoptilolite pseudomorphically replaced tricuspid glass shard, D : SEM micrograph showing radial mordenite aggregates grown up in a open space.

방사성폐기물 처분장 공학방벽 재료로서의 국산 벤토나이트 및 제올라이트에 대한 물리화학적 특성 평가

광물은 매우 미립의 결정크기를 가지므로 전자현미경하에서 보다 명확한 광물형태와 상호관계를 파악할 수 있다. Fig. 7C, D는 주사전자현미경하에서 제올라이트의 산출특성 및 결정형태등을 보여준다. 클리네포타이로나이트는 판상의 결정형태로 공극을 충전하여 산출되고, 공극 주변은 스멕타이트가 분포한다. 모테나이트는 유리질의 정점 하나를 기준으로 방사성 형태로 성장한 모양을 보이기도 하고, 섬유상으로 가는 실 모양의 결정형태를 보이는 경우도 있다.

화학성분

제올라이트의 주요 구성광물인 클리네포타이로나이트와 모오테나이트에 대한 화학성분을 알아보기 위해 연마박편을 제작하여 전자현미분석(EPMA)을 실시하였다. Table 4에서와 같이 모오테나이트는 SiO₂의 함량이 67-70% 정도의 범위를 보이고 공동구조내 교환가능 양이온으로 Ca²⁺와 Na⁺가 우세하다. Si/Al비가 4.82-5.03 정도를 보인다. 클리네포타이로나이트는 SiO₂ 함량이 63-67%의 범위를 보이고 공동구조내 존재하는 교환가능 양이온은 K⁺와 Ca²⁺가 우세하고, Si/Al비가 4.1-4.5 정도를 보인다.

Table 4. Chemical composition of mordenite and clinoptilolite by microprobe analysis.

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	68.31	67.53	69.87	67.99	62.12	69.87	63.66	63.00
TiO ₂	-	-	-	-	0.09	-	-	-
Al ₂ O ₃	11.67	11.79	12.29	11.47	12.89	12.29	12.11	11.94
FeO	0.02	-	0.02	0.32	0.11	0.02	0.20	0.20
MnO	0.02	-	-	-	-	-	0.05	0.00
MgO	0.06	0.08	0.06	1.11	1.27	0.06	0.64	0.59
CaO	2.58	2.49	2.78	2.21	3.02	2.78	2.33	2.29
K ₂ O	1.42	1.47	1.29	2.43	1.88	1.29	2.14	2.54
Na ₂ O	1.95	2.03	1.94	0.45	0.56	1.94	0.71	1.10
Si	30.19	30.08	20.05	30.08	29.01	20.05	19.79	29.59
Ti	-	-	-	0.04	0.03	-	-	-
Al	6.08	6.19	4.16	5.98	7.10	4.16	4.44	6.61
Fe	0.01	-	0.01	0.12	0.04	0.01	0.05	0.08
Mn	0.01	-	-	-	-	-	0.01	-
Mg	0.04	0.05	0.03	0.73	0.88	0.03	0.30	0.41
Ca	1.22	1.19	0.86	1.05	1.51	0.86	0.78	1.15
K	0.80	0.84	0.47	1.37	1.12	0.47	0.85	1.52
Na	1.67	1.75	1.08	0.38	0.51	1.08	0.43	1.00
Si/Al	4.97	4.86	4.82	5.03	4.09	4.82	4.46	4.48

* : mordenite. ** : clinoptilolite

결 론

방사성폐기물 처분장 공학방벽 재료로 국산 벤토나이트와 제올라이트의 활용가능성을 물리화학적 특성 측면에서 조사한 결과 벤토나이트는 연일 및 감포지역으로 대별되는 산출지역별로 X-선회절 특성, 결정의 크기, 열적특성등에서 뚜렷한 차이를 보인다. U-41 및 G-46의 광산에서 산출되는 벤토나이트가 스멕타이트 함량, 비표면적, CEC, 유기물 함량 등 모든 측정된 물리화학적 특성에서 공학방벽 재료로 가장 양호한 것으로 평가된다. 제올라이트는 대도 및 Y-1호 광산의 원광이 방사성핵종의 이동을 흡착 지연능력이 큰 클리넨타이로라이트, 모데나이트 함량과 CEC 가 가장 높은 것으로 밝혀졌다. 이와 같은 연구결과는 핵폐기물 처분장 공학방벽 안정성 평가에 필수인 방사성 핵종별 흡착제거 특성과 지하수 유동지연특성에 대한 세밀한 연구를 위한 기본 자료로 활용될 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 과기부의 방사성폐기물 관리기금과 1998년도 대전대학교 교내 학술연구비의 일부 지원에 의해 수행되었다.

참 고 문 헌

- 김규한, 1992. 점토광물학-점토과학의 기초, 춘광, 160.
- 문희수, 유장한, 김종환, 1986, 비금속광상조사보고 (1), 한국동력자원연구소, KR-86-8, 34-43.
- 정찬호, 1992, 방사성폐기물처분장 인공방벽재료, 광물과 산업, 4, 31-34.
- 황진연, 박성완, 1992, 경북 양남지역 벤토나이트광상의 성인적 고찰, 지질학회지, 28, 392-402.
- Brookins, D. G., 1984, Geochemical aspects of radioactive waste disposal, Springer-Verlag, 267-278.
- Brindley, G. W., 1980, Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society, London, 162-173.
- Carter, D. L., Heilman, M. D. and Gonzales, C. L. 1965, Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals, Soil Sci., 100, 356-360.
- Chapman, N. A., and Savage, D., 1984. Mineralogical aspects of the safe disposal of high level radioactive waste, Fortschr Minr. 62, 17-32.
- Grim, R. E., 1968, Clay mineralogy, McGraw-Hill Book Company, 79-195.
- Grim, R. E., and Guven, N., 1978, Bentonites : geology, minealogy, properties and uses, developements in sedimentology 24, Elsevier Scientific Publishing Co. 256p.
- Jeong, C. H., 1987, Mineralogy and Genesis of Zeolites and Bentonites from Tertiary sedimentary rocks in Janggi area, Seoul Nat. Uni., M.S. Thesis, 63p.
- Mumpton, F. A., 1977, Mineralogy and geology of natural zeolites, Mineralogical Society of America - Short Course Notes, 4, 1-7.
- Noh, J. H., Kim, S. J. and Choy, J. H. 1983, Mineralogical and chemical characterization of bentonites from Teriary tuffaceous sediments in Donghae bentonite mine, J. of Geol. Soc. Korea, 19, 1-10.
- Noh, J. H., 1984, Genesis of zeolites and smectites from the Teriary tuffaceous rocks in Janggi area, J. of Geol. Soc. Korea, 20, 97-114.
- Paterson, E., and Swaffield, R., 1987. Thermal analysis - In a handbook of determinative method in clay mineralogy, 99-132.
- Pusch, R., 1985, Sealing of rock fractures - A survey of potentially useful methods and substances, SKB-TR 85-17, 64.

정찬호

대전대학교 공과대학 지질공학과

300-716, 대전시 동구 용운동 96-3

Tel : 042-280-2573 Fax : 042-280-2570

E-mail : chjeong@dragon.taejon.ac.kr