

벤토나이트의 물리-화학적 성질을 지배하는 요인분석

Factors Controlling Some Physicochemical Properties of Bentonite

고 상 모 (Sang-Mo Koh)¹ · 손 병 국 (Byeong-Kook Son)¹ · 송 민 섭 (Min-Sub Song)¹
박 성 완 (Seong-Wan Park)² · 이 석 훈 (Seok-Hoon Lee)³

¹한국지질자원연구원 지질연구부
(Geology Division, Korea Institute of Geosciences and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea,
E-mail: kohsm@kigam.re.kr)

²한국수드케미 주식회사
(Sude-Chemie Korea Co., Ltd., Pohang 790-840, Korea)

³한국기초과학지원연구원 중앙분석기기부
(Division of Analysis & Measurement, Korea Basic Science Institute, Daejeon 305-600, Korea)

요약: 이 연구는 제 3기층 퇴적분지 내에 분포하고, 유사한 지질환경에서 형성된 일본의 2개 광상 (Tsukinuno 및 Tomioka)과 국내 5개 광상(두산, 나아, 옥산, 동양 및 연일16호)에서 산출하는 7개 벤토나이트를 대상으로 광물학적 특성 및 물리화학적 특성을 비교하여 벤토나이트의 물성을 주 지배하는 요인에 대한 분석을 시도하였다. 연구 대상 시료들 중 츠키누노(Tsukinuno) 광석은 천연산 Na-형 벤토나이트이며 나머지는 모두 Ca-형 벤토나이트이다. 벤토나이트의 물성을 지배하는 가장 중요한 요인은 몬모릴로나이트 함량비이지만 모든 물성이 몬모릴로나이트 함량비만으로는 설명되지 않는다. 이는 여러 가지 요인들이 복합적으로 벤토나이트의 물성을 지배하기 때문이다. 점토광물류의 경우는 입도 분포가 물성을 지배하는 주요한 요인으로 알려져 있다. 입도 분포와 같은 물리적 요인을 동일시한다면 광물학적 요인이 우세하게 영향을 미친다. 벤토나이트의 주성분광물인 몬모릴로나이트의 함량비와 층 전하에 따라 몇 가지 물성은 지배된다. 특히 층 전하값은 몬모릴로나이트의 양이온 교환능과 메틸렌블루 흡착량을 크게 지배한다. 부성분광물로 산출하는 불석과 황철석의 함량비가 물성을 크게 지배하며, 불석이 우세하게 산출하는 광석은 강한 알카리성을 띠며 양이온 교환능을 상승시키나 팽윤도, 점도, 강도 등의 다른 물성을 저하시킨다. 황철석이 함유된 시료는 생형 압축 강도와 습태 인장 강도 값을 극히 저하시킨다. 층간 교환성 양이온 중에 따라 물성이 크게 달라지며, Na-형 벤토나이트는 Ca-형 벤토나이트보다 극히 향상된 팽윤도 및 점도를 보이며 보다 강한 알카리성을 띤다. 또한 몬모릴로나이트 결정크기와 형태가 물성을 지배하는 요인이 되며, 결정도가 우수하여 결정크기가 크고 얇은 엽편으로 구성된 광석에서 비 표면적, 양이온 교환능, 점도, 팽윤도, 메틸렌블루 흡착량, 생형 압축 강도 및 습태 인장 강도를 향상시킨다. 국내산 두산 벤토나이트가 가장 우수한 물성을 보이는 주 요인은 높은 몬모릴로나이트 함량비와 우수한 결정도에 기인된 것으로 해석된다.

주요어: Na-형 벤토나이트, Ca-형 벤토나이트, 물리화학적 특성, 몬모릴로나이트 함량비, 양이온 교환능, 팽윤도, 메틸렌블루 흡착량, 결정도

ABSTRACT: This study was tried to interpret the important major factors controlling some physicochemical properties by comparing mineralogical and physicochemical characteristics such as pH, cation exchange capacity, Methylene Blue adsorption amount, swelling, viscosity, strength (compressional and tensile), and surface area etc. Investigated bentonite samples are five Korean samples from Dusan, Naa, Oksan, Dongyang, and Yeonil deposits and two Japanese bentonites from Tsukinuno and Tomioka deposits which were formed under a similar geological environment of the Tertiary basin. Tsukinuno bentonite is only natural Na-type bentonite and the others are all Ca-type bentonites. Most of the properties are not explained by the montmorillonite content only though the most important factor controlling the physicochemical properties is the montmorillonite content. The layer charge of montmorillonite will strongly control cation exchange capacity and Methylene Blue adsorption. Zeolite bearing bentonites show the strong alkaline character and causes the increase of cation exchange capacity, however decrease swelling, viscosity and strengths. Pyrite bearing bentonites decrease green compressional strength and wet tensile strength. The exchangeable interlayer cations control some physicochemical properties. Na-type bentonite than Ca-type shows more strong alkaline character and much more advanced swelling and viscosity. Also the size and thickness of montmorillonite flakes seem to control some physicochemical properties. Bentonite mainly composed of montmorillonite of very thin and large flakes is characterized by the very high surface area, cation exchange capacity, viscosity, swelling, Methylene Blue adsorption, green compressional strength and wet tensile strength. Domestic Dusan bentonite shows the most excellent physicochemical properties, which is due to the high content(84%) and very well crystallinity of montmorillonite.

Key words : Na-type bentonite, Ca-type bentonite, physicochemical properties, montmorillonite content, cation exchange capacity, swelling, Methylene Blue adsorption amount, crystallinity

서 론

벤토나이트는 “스멕타이트군 광물로 주로 구성되고, 스멕타이트가 가지는 물리-화학성으로 특징 되는 천연산 점토”로 정의되며(Hosterman and Patterson, 1992), 광산에서는 광석명으로, 산업체에서는 상품명으로 사용되고 있다. 벤토나이트는 몬모릴로나이트의 층간 양이온 종에 따라 Ca-형 벤토나이트와 Na-형 벤토나이트로 구분되며, 팽윤도(swelling)에 따라 팽윤성 벤토나이트와 비 팽윤성 벤토나이트로 구분하기도 한다. 벤토나이트는 타 광물에 비해 높은 팽창성 또는 팽윤성, 큰 비 표면적, 높은 양이온 교환능(Cation Exchange Capacity: CEC) 및 높은 점성과 가소성을 보이는 독특한 물리-화학적 성질을 가짐으로서 산업적인 활용도가 매우 높다. 국내에서는 Ca-형 벤토나이트만이 산출되기 때문에 Na_2CO_3 로 인위적으로 치환시켜 Na-형 벤토나이트로 변환하여 활성화시킴으로서 물성을 향상시켜 사용하고 있다. 벤토나이트가 국내에서 활용되는 분야는 주로 주물용, 토목용이었으나 최근 들어 제지용, 동물사료용, 농약용 등

으로 확대되고 있다(이상현 외, 2000). 산업체에서의 벤토나이트 원 광석의 품위 및 품질 평가는 몬모릴로나이트 함량, 양이온 교환능, 수분함량, pH 및 팽윤도 등으로 주로 이루어지고 있으며 용도별로 보다 세부적인 측정항목들이 있다(박성완과 이상현, 2000).

산업체에서는 벤토나이트의 물성이 활용에 있어 매우 중요한 품질평가 요인이지만 지금까지 물성과 관련된 연구보고는 매우 드물다. 벤토나이트의 광물학적 특성, 열적 특성 및 화학성분 특성 등에 대한 연구는 많이 보고되어 있지만(Noh *et al.*, 1983; Kim *et al.*, 1985; Moon, 1985; Moon *et al.*, 1988; 문희수, 1986; 문희수 외, 1986, 1989; 문희수와 최선경, 1988; 노진환과 오성진, 1994; 노진환, 2002), 국내산 벤토나이트의 물성특성에 관해 보고된 문희수 외(1987) 및 황진연 외(1997)의 연구 결과가 유일하다.

최근 들어 벤토나이트의 활용은 매우 다양화되고 고급화되어 정확한 품질 평가가 요구되고 있다. 이 연구에서는 기본적인 광석의 특성 및 광물학적인 연구와 아울러 산업체에서 수행하

는 물성을 측정하여 벤토나이트의 물성을 지배하는 요인을 분석하여 정리하고자 한다. 여러 관점에서 벤토나이트의 품질을 평가하고 물성을 지배하는 요인을 해석함으로써, 벤토나이트를 효율적이고 고부가가치의 활용을 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

대상물질 및 연구방법

대상물질

이 연구에 사용된 벤토나이트 광석은 현재 국내에서 개발하고 있는 연일-감포-하서 지역에 분포하는 두산광산, 나아광산, 옥산광산, 동양광산 및 연일16호 지역의 5개 산출지와 일본 산형현(Yamagata Prefecture) 서촌산군(Nishimurayama-gun) 대강정(Ooe-cho)에 위치한 츠키누노(Tsukinuno) 광산과 군마현(Gunma Prefecture) 안중시(Annaka city)에 위치한 토미오카(Tomioka) 광산 2개 산출지로부터 채취된 시료 등 모두 7개이다. 이들 광상들은 모두 제 3기층 퇴적분지 내에 분포하는 지질학적으로 유사한 환경하에서 형성된 광상으로 알려져 있다. Tsukinuno 광석은 천연산 Na-형 벤토나이트이며 나머지는 모두 Ca-형 벤토나이트이다. 각 시료들은 분리하지 않은 원 광석 시료와 이 시료를 Na_2CO_3 로 처리된 시료 및 점토입자를 분리한 시료로 구분하였다. 따라서 각 광산에서의 시료는 원 광석 시료와 Na-형으로 변환시킨 Na-형 시료 및 점토입자만 분리된 시료로 구분하여, 이들 각각에 대해 여러 가지 물성을 측정하여 비교하였다. 이는 입도 차이에 따른 물성의 차이나 층간양이온 종의 차이에 따른 물성의 차별성과 물성지배요인을 분석키 위함이다.

실험방법

벤토나이트의 원 광석 시료를 모래입자, 실트입자 및 점토 입자로 분리하여 각각의 함량비를 계산하였다. 모래 입자와 실트 입자의 분리는 $63 \mu\text{m}$ 체를 이용하여 습식 분리하였고, 실트 입자와 점토 입자의 분리는 원심분리기를 사용하여 분리하였다. 벤토나이트 광석은 원 시료와 점토입자시료에 대해 X-선 회절분석을 수행하여 SIROQUANT™ 프로그램을 이용하여 몬모

릴로나이트의 함량비를 포함한 광물조성비를 계산하였다. 주 산화물에 대한 화학분석은 XRF(X-선 형광분석)를 이용하여 한국지질자원연구원에서 수행하였다. pH측정은 10% 혼탁액(1 g 시료+10 mL 증류수)을 제조하여 10분간 방치 후 측정되었다. 점도는 20 g의 시료를 180 mL 증류수에 혼화된 5% 농도의 혼탁액을 충분히 교반 후 Brookfield DV II⁺ 점도계를 이용하여 측정하였다. 초기점도와 1시간 후 변화된 점도를 각각 측정하여 비교하였다. 팽윤도는 1차 분쇄된 시료를 물과 혼화하여 반죽한 뒤 건조시킨 후 조 분쇄하여 80~100메쉬 크기입자를 분리한다. 이 분리된 2 g 시료를 100 mL 실린더에 여러 번에 걸쳐 소량씩 낙하시켜 안정화 된 후 그 높이를 측정하였다. 비 표면적 측정은 EGME(Ethylene Glycol Monoethyl Ether)를 이용하여 Carter 외(1965)에 의해 고안된 방법을 사용하였다. 메틸렌블루($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ClN}_3\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 흡착량, 양이온 교환능, 생형 압축 강도 및 습태인장 강도는 한국 수드케미(주)에서 측정하는 방법을 이용하였으며 이 실험실에서 보유한 장비를 이용하여 직접 측정하였다.

연구방법

이 연구의 목적인 벤토나이트의 물성을 지배하는 요인을 분석하기 위해서 전술된 물성들을 측정하고 광물학적특성과 비교 분석을 시도하였다. 우선 물성측정 대상시료가 세 종류로서 처리하지 않은 전 시료(bulk sample), Na-형으로 변환시킨 전 시료(Na-type bulk sample) 및 입도 분리된 점토입자시료(clay fraction)로 구분된다. 한 광석시료를 위와 같이 세 종류의 시료로 구분한 이유는 이들 벤토나이트의 물성이 입도 차이 및 층간양이온종이 물성에 미치는 영향을 파악키 위함이다. 각 물성측정결과들을 몬모릴로나이트 함량비와의 관계도를 작성함으로써 몬모릴로나이트 함량비와 각 물성과의 상관도를 파악하였다. 또한 각 시료의 점토입자시료의 주사전자현미경(SEM) 관찰을 통하여 몬모릴로나이트의 입자 크기 또는 형태와 물성과의 관련성을 파악하려고 시도하였다.

결 과

광물조성비 특성

몬모릴로나이트의 함량비는 벤토나이트의 물성을 좌우하는 중요한 요인임에는 틀림이 없다.

그러나 벤토나이트를 주로 구성하는 몬모릴로나이트 뿐만 아니라 부성분광물들의 함량비 및 종류에 따라서도 물성은 큰 차이를 보일 수 있다. 각 벤토나이트 광석들의 X-선 회절분석결과는 Fig. 1과 같으며 광물조성비는 Table 1과 같다. 몬모릴로나이트의 함량비는 일본 츠키누노

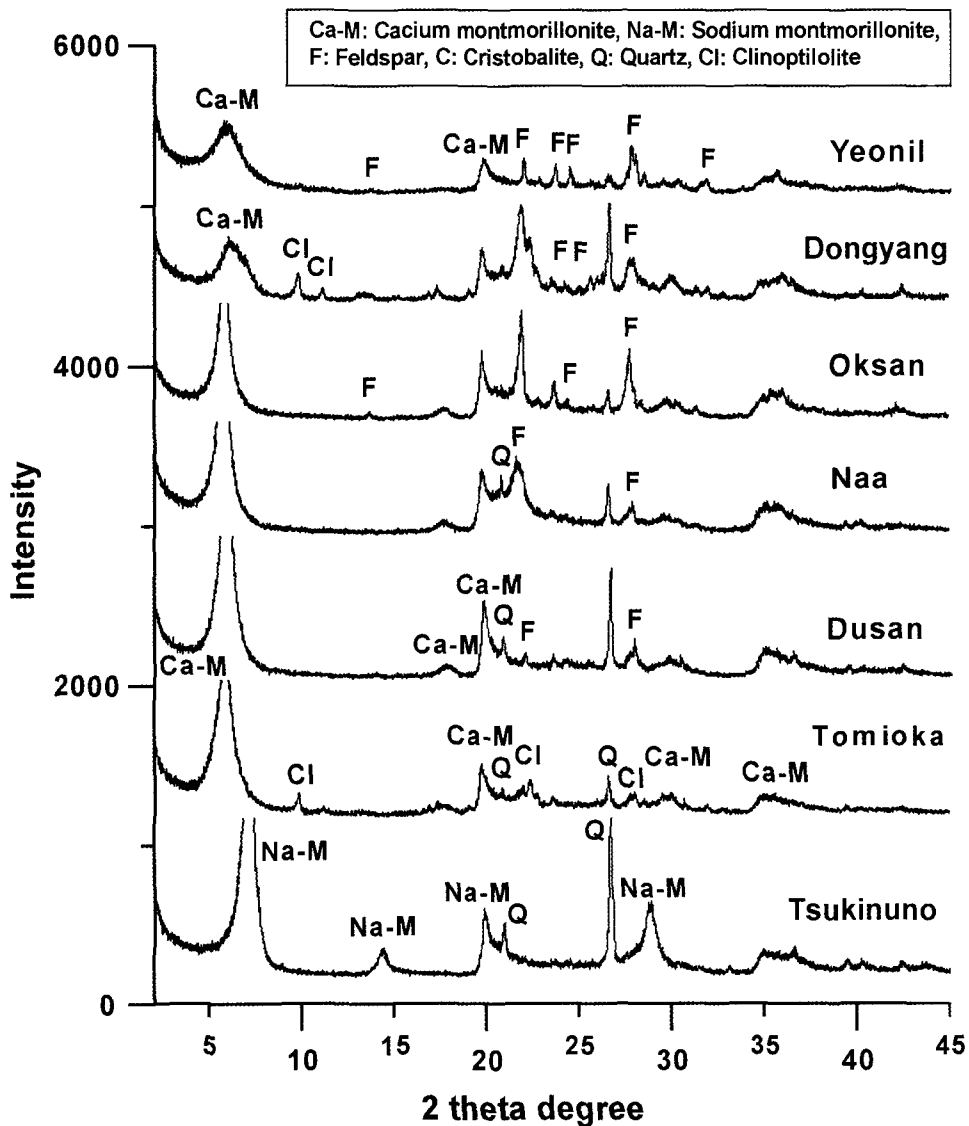


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of bentonites.

광석이 86.7%로서 가장 높고, 국내 두산광석이 83.8% 및 나아광석이 83.2%로서 고품질을 나타낸다(Table 1). 일본 토미오카 광석과 국내 동양광석은 불석광물인 크리네풀로라이트의 함량이 10%으로서 높은 함량비를 보이며, 기타 수반되는 광물들은 석영, 장석 및 크리스토파라이트등이다(Fig. 1). 점토입자만 분리된 시료의 경우는 대부분 95% 이상의 몬모릴로나이트로 구성되나 Tomioka 광석은 81.4%로서 17.3%의 미립 크리스토파라이트를 함유하고 있다(Table 1).

입도분포 특성

일본산 츠키누노 광석의 점토 입자 함량이 52.7%로서 매우 높으며, 타 시료들은 20% 미만이다. 국내산 두산, 나아, 옥산, 연일광상산 4개 시료는 점토 입자 함량비가 낮고 모래 이상 입자 함량이 10~20%이고, 동양광상의 경우는 39.1%까지 달하고 있다(Fig. 2). 대체적으로 국내산 벤토나이트 시료의 품질 저하는 모래 입자 이상의 석영과 장석 결정편과 암편과 같은 조립질 물질을 많이 함유하고 있기 때문이다.

화학적 성분 특성

벤토나이트 광석의 화학조성은 SiO₂가 56~72%, Al₂O₃가 14~20%, Na₂O가 0.4~2.7%, CaO가 1.0~5.6%로서 다양한 성분범위를 가진다(Table 2). 이는 각 광석의 구성광물비에 지배된 것으로 간주되며, 특히 천연산 Na-형 벤토나이트인 츠키누노 광석은 높은 Na₂O 함량(2.68%)을 보이며 나머지 Ca-형 벤토나이트는 높은 CaO 함량을 나타낸다. 동양, 옥산 및 연일 광석이 나타내는 높은 Na₂O 함량은 사장석의 높은 함량비에 기인된 것으로 추측된다(Fig. 2, Table 1). 연일광석은 타 광석에 비해 SiO₂ 함량비가 극히 낮고, Fe₂O₃와 CaO 함량비가 매우 높은 차별적인 화학성분을 보인다. 이는 타 광석에 비해 석영의 함량비가 0.9%로서 매우 낮고 사장석의 함량비가 26%로서 매우 높으며, 산화철 및 수산화철의 함량비가 극히 높기 때문인 것으로 보인다(Table 1).

Table 1. Quantitative mineral compositions of bentonites (%)

Deposit name	Bulk sample					Clay fraction				
	Mont	Q	Feld	Clinop	Cris	Mont	Q	Feld	Clinop	Cris
Tsukinuno	86.7	13.3	-	-	-	95.8	4.2	-	-	-
Tomioka	77.8	3.0	6.6	11.5	1.1	81.4	1.3	-	-	17.3
Dusan	83.8	9.0	7.2	-	-	100	-	-	-	-
Naa	83.2	4.0	12.8	-	-	95.6	-	-	-	4.4
Oksan	69.5	1.4	22.2	-	6.9	96.6	-	-	-	3.4
Dongyang	53.8	8.1	16.5	14.7	6.9	94.8	-	-	-	5.2
Yeonil	71.6	0.9	26.0	-	1.6	98.9	-	-	-	1.1

Mont: Montmorillonite, Q: Quartz, Feld: Feldspar, Clinop: Clinoptilolite, Cris: Cristobalite

Table 2. Chemical compositions of bentonites (wt.%)

Deposit name	SiO ₂	Al ₂ O ₃	*Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig. loss	Total
Tsukinuno	66.51	17.79	2.60	0.94	3.57	0.32	2.68	0.17	0.03	0.03	5.47	100.11
Tomioka	66.20	16.03	4.12	3.20	2.38	0.66	0.39	0.41	0.02	0.10	6.67	100.18
Dusan	61.09	20.43	2.46	2.75	4.18	0.48	0.57	0.24	0.10	0.03	7.79	100.12
Naa	70.52	14.51	1.56	2.11	3.43	0.69	0.72	0.20	0.05	0.05	6.22	100.06
Oksan	66.95	16.76	2.45	2.68	3.02	0.60	1.60	0.35	0.04	0.09	5.35	99.89
Dongyang	71.90	14.29	1.30	1.66	1.83	1.21	2.44	0.18	0.15	0.06	4.80	99.82
Yeonil	56.33	18.23	8.88	5.62	1.46	0.58	1.85	0.39	0.15	0.17	5.09	98.75

*Total Fe as Fe₂O₃

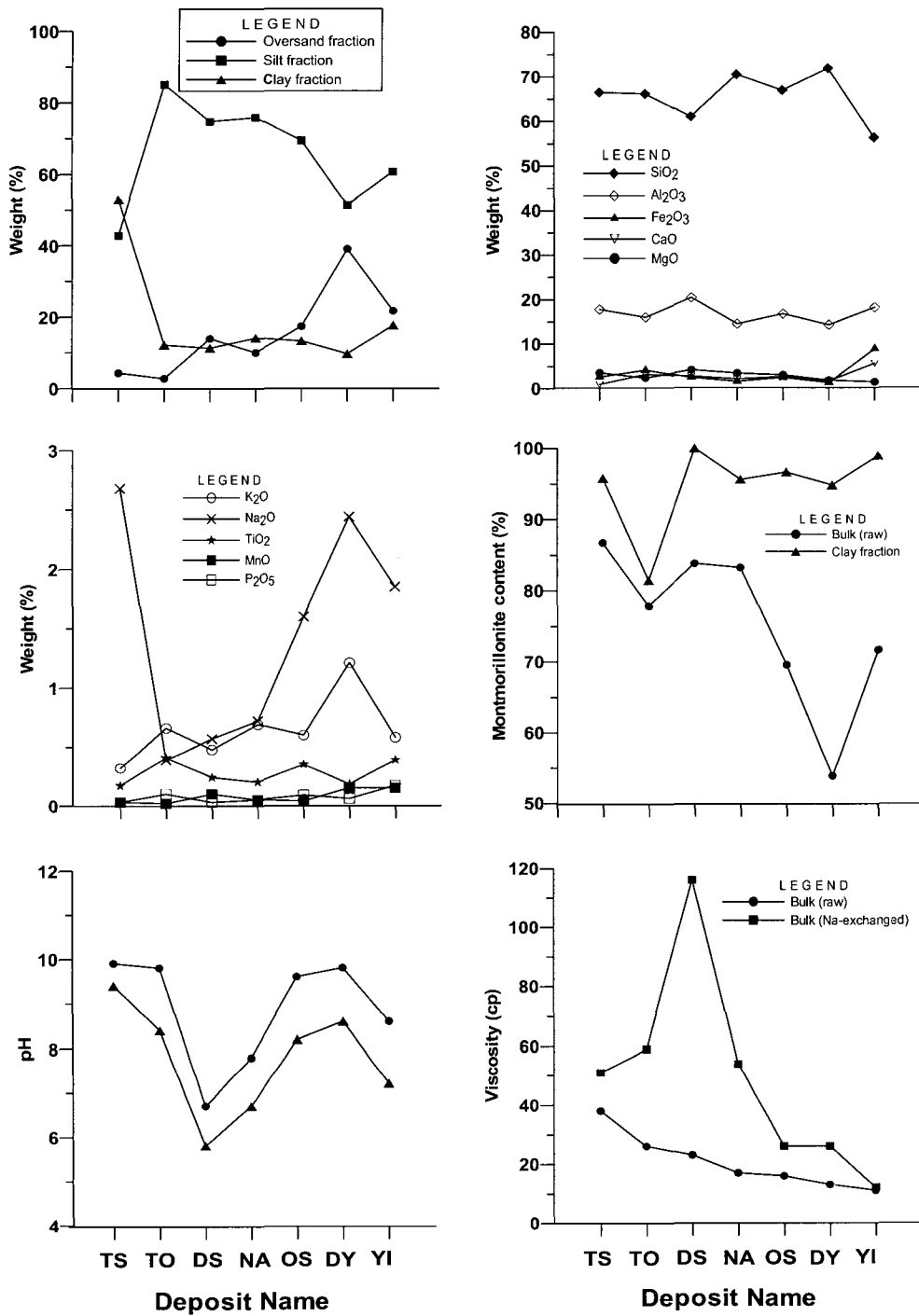


Fig. 2. Diagrams showing the size distribution, chemical compositions and physicochemical properties of bentonites. Symbols of physicochemical properties are same as the that of swelling diagram (1: Tsukinuno; 2: Tomioka; 3: Dusan; 4: Naa; 5: Oksan; 6: Dongyang; 7: Yeonil bentonites).

벤토나이트의 물리-화학적 성질을 지배하는 요인분석

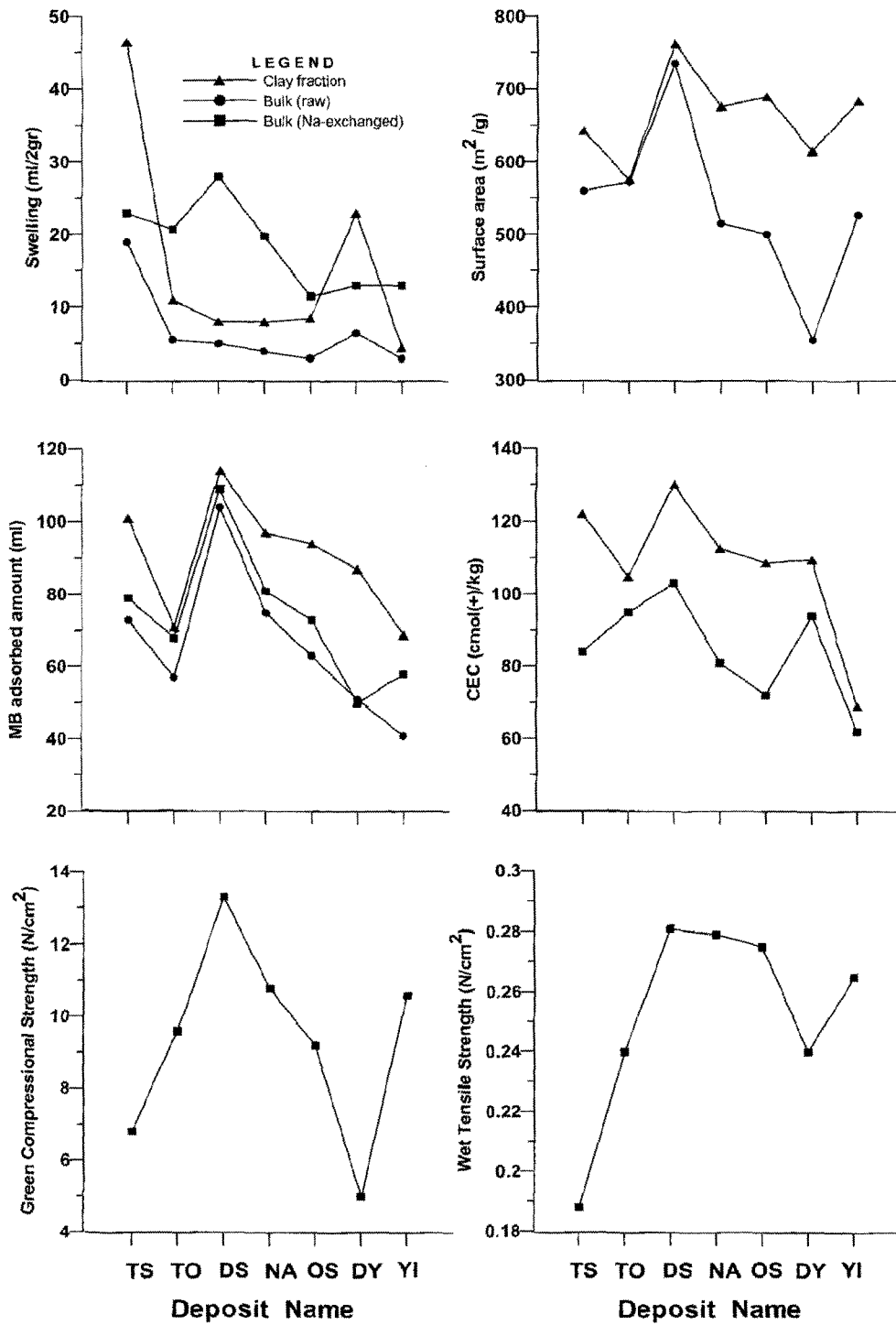


Fig. 2 (continued)

pH

각 광석의 pH는 차별화 된 값을 보이며 추키누노 광석과 토미오카 광석, 옥산 및 동양 광석은 두산, 나아 및 연일 광석에 비해 강한 알칼리성을 보인다(Fig. 2). 이는 천연산 Na-형 벤토나이트인 추키누노 광석이 Ca-형 벤토나이트보다 알칼리성을 보이며 불석을 함유한 토미오카 광석과 동양광석이 강한 알칼리성을 나타내기 때문이다. 분리치 않은 원 시료보다 점토입자만 분리된 시료가 보다 산성을 띤다(Fig. 2).

점 도

유체의 흐름에 대한 저항력을 나타내는 점도는 처리치 않은 원 시료에서는 큰 차이가 인지되지 않으나 천연산 Na-형 벤토나이트가 Ca-형 벤토나이트보다 높은 값을 보인다(Fig. 2). 인위적으로 Na으로 치환시킨 시료에서는 처리치 않은 시료보다 매우 높은 점도 값을 보이며, 이는 Na-형 벤토나이트가 분산이나 겔화가 강하고 용이하게 일어나기 때문인 것으로 보인다. 또한 점도 값의 변화도 매우 심한데 두산 광석의 경우는 타 시료에 비해 2~6배 이상 높은 점도 값을 보인다(Fig. 2).

팽윤도

물분자가 층간 양이온과 결합함으로써 일어나는 층간의 부피팽창을 팽윤도라 한다. 천연산 Na-형인 추키누노 광석이 매우 높은 팽윤성을 보이며 나머지 Ca-형 벤토나이트들은 매우 낮은 팽윤도를 나타낸다(Fig. 2). 이는 층간 양이온 중에 따라 차별적인 팽윤도를 보이며, 특히 Na이 층간 양이온인 경우에 강한 팽윤도를 보이는 결과이다. 이는 결정 엽편에서의 전기적 이중층(Electrical double layer) 사이의 제타 포텐셜(반발력)에 지배되는 것으로 Ca^{2+} 은 매우 낮은 표면 포텐셜을 보이고 Na^+ 은 높은 표면 포텐셜을 가지기 때문이며, Na^+ 이온이 Ca^{2+} 에 비해 수화력(hydration)이 훨씬 크기 때문이다(Mc Bride, 1989). 대체적으로 벤토나이트의 팽윤성은 층간 양이온이 Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 순으로 작아지는 것으로 알려져 있다(Baver and Winterkorn, 1935). 점토 입자만 분리된 시료는

분리치 않은 원 시료보다 높은 팽윤성을 보이는데 이는 몬모릴로나이트 함량비에 지배된 결과이다(Fig. 2). 그러나 추키누노 광석의 점토 입자만 분리된 시료는 타 시료에 비해 4~5배 높은 팽윤도를 보이며 이는 단순히 몬모릴로나이트의 함량비 증가만의 이유가 아닌 것 같다(Fig. 2). 인위적으로 Na으로 치환시킨 광석들도 원 시료에 비해 2~4배 정도의 높은 팽윤도를 보인다(Fig. 2).

비 표면적

몬모릴로나이트의 함량이 100%일 때 EGME로 포화된 비 표면적은 $810 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 알려져 있다(Carter *et al.*, 1965). 일본산 추키누노 광석과 토미오카 광석의 비 표면적은 $550 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 점토입자만 분리된 시료에서도 큰 차이가 인지되지 않는다(Fig. 2). 국내산 시료들은 원 시료들이 $350 \sim 750 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비 표면적을 나타내고 점토 입자만 분리된 시료가 $600 \sim 750 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로서, 점토 입자만 분리된 시료가 매우 높은 비 표면적을 보인다.

메틸렌블루 흡착량

메틸렌블루는 유기 양이온 염료의 일종으로서 몬모릴로나이트의 층간 양이온과의 교환반응에 의해 치환된다. 처리치 않은 원 광석에서 Na-형이나 Ca-형에 따른 메틸렌블루 흡착량의 차이는 인지되지 않는다(Fig. 2). 그러나 인위적으로 Na으로 치환시킨 시료는 원 시료에 비해 약간 높은 흡착량을 보인다. 이는 층간 양이온 종의 차이보다 인위적으로 치환시킨 Na-형 벤토나이트는 결합력이 약함으로서 메틸렌블루와의 교환반응이 용이하게 일어난 것으로 추측된다. 점토입자만 분리된 시료는 원 광석보다 거의 2배에 달하는 높은 메틸렌블루 흡착량을 나타낸다. 이는 몬모릴로나이트 함량비에 지배된 결과이다.

양이온교환능

몬모릴로나이트를 포함한 스�멕타이트군 광물은 사면체와 팔면체에서 고가의 양이온을 저가의 양이온이 치환함으로써 전하결손(charge defi-

ciency)이 초래되어 결손전하 만큼의 영구 음전하(permanent negative charge)를 띠게 된다. 또한 결정면의 깨어진 모서리나 테라스 및 홈 등에서는 알루미늄(aluminol) 또는 실라놀(silanol) 기능 단이 생겨 pH 의존전하(pH dependent charge)가 생기게 된다. 따라서 발생된 음전하를 중화시키기 위해 수용액 속의 다른 양이온을 교환할 수 총량을 양이온 교환능이라고 한다. 따라서 동일한 광물종인 몬모릴로나이트라고 하여도 각각 다른 양이온 교환능을 가지고 있으며 이는 층 전하 값에 주로 지배된다. 국내 시료와 일본산 광석들의 양이온 교환능은 60~100 cmol(+)/kg을 보인다(Fig. 2). 대체적으로 일본산 2개 시료와 국내산 두산 및 동양광석이 유사하게 높은 80 cmol(+)/kg 이상의 양이온 교환능을 보인다. 점토입자만 분리된 광석들은 인위적으로 Na으로 치환시킨 원 광석들보다는 매우 높은 양이온 교환능을 나타낸다(Fig. 2). 이는 몬모릴로나이트의 함량비가 다소 증가된 이유로 보인다.

생형 압축 강도 및 습태 인장 강도

주물사 점결제로서의 활용에서 가장 중요한 물성인 생형 압축 강도와 습태 인장 강도는 각 시료에 따라 매우 차별화 된 값을 나타낸다(Fig. 2). 국내산 두산광석이 가장 높은 강도 값을 보이며 일본산 츠키누노 광석과 국내산 동양광석이 가장 낮은 값을 나타낸다(Fig. 2). 두산 광석이 높은 강도 값을 보이는 것은 몬모릴로나이트 함량비가 83.8%로서 매우 높기 때문이며, 동양광석의 낮은 강도 값은 몬모릴로나이트 함량비가 53.8%로서 매우 낮은 함량비를 보이기 때문인 것으로 해석된다. 그러나 츠키누노 광석의 몬모릴로나이트 함량비가 86.7%로서 가장 높은 값을 보이는데도 불구하고 낮은 강도 값은 이 시료가 황철석을 함유하여 성형력을 방해하기 때문인 것으로 추측된다.

토 의

몬모릴로나이트의 함량비와 물성과의 상관성

산업체에서 벤토나이트 광석의 품질을 평가하기 위하여 가장 기본적으로 측정하는 물성이

수분함량, 팽윤도, 메틸렌블루 흡착량 및 양이온 교환능 등이다. 이들 물성은 몬모릴로나이트가 타 광물에 비해 이상적으로 높은 특성을 가지고 있기 때문이다. 그러나 몬모릴로나이트가 높은 광석 즉 품위가 높다고 해서 특정 용도의 품질이 우수한 것은 아니며 벤토나이트에 있어서는 엄격히 구분되어 사용되어야 한다(노진환, 2000). 이는 벤토나이트의 물성을 지배하는 요인이 단지 몬모릴로나이트의 함량비에 전적으로 지배되지 않기 때문이다 (Koh *et al.*, 2001).

몬모릴로나이트와 물성과의 상관도(Fig. 3)를 작성해 봄으로서 몬모릴로나이트의 함량비에 주로 지배되는 물성을 파악하고, 타 지배 요인을 파악하려고 한다.

몬모릴로나이트 함량비가 증가할수록 pH는 보다 산성을 나타내나(Figs. 2, 3), 몬모릴로나이트의 층간 양이온 종이나 부성분광물의 영향을 크게 받는 것 같다. 천연산 Na-형 광석은 Ca-형 광석들보다 강한 알칼리성을 나타내며, 불석을 함유한 광석들이 또한 강한 알칼리성을 나타낸다.

점도는 몬모릴로나이트 함량비가 증가될수록 다소 높은 값을 나타내나, 인위적으로 Na으로 치환시킨 시료는 매우 높은 점도 값을 보인다(Fig. 3). 이는 Na-형 벤토나이트가 분산이나 겔화가 강하고 용이하게 일어나기 때문이며, 점도는 층간 양이온 중에 주로 지배됨을 일 수 있다.

몬모릴로나이트 함량비가 증가될수록 팽윤도는 상승하는 경향을 보이나, 인위적으로 Na으로 치환시켰을 때 매우 증가된 팽윤도를 나타낸다. 이는 몬모릴로나이트의 함량 증가보다는 층간 양이온 종이 더욱더 큰 영향을 보이는 것이다.

EGME를 사용하여 측정된 비 표면적은 전반적으로는 몬모릴로나이트의 함량비와 정의 상관관계를 보여주나 몬모릴로나이트의 함량비가 90% 이상 높은 점토입자들 시료간에는 상관성이 인지되지 않는다. 이는 입도 분포가 비 표면적 값을 변화시킬 수 있기 때문인 것으로 추측된다.

메틸렌블루 흡착량은 몬모릴로나이트 함량비에 지배되어 나타나는 경향을 보이며 층간 양이온 종의 차이에 따른 차별성은 보이지 않으며, 몬모릴로나이트의 함량비가 90% 이상 높은 점토입자들 시료간에는 상관성이 거의 인지되

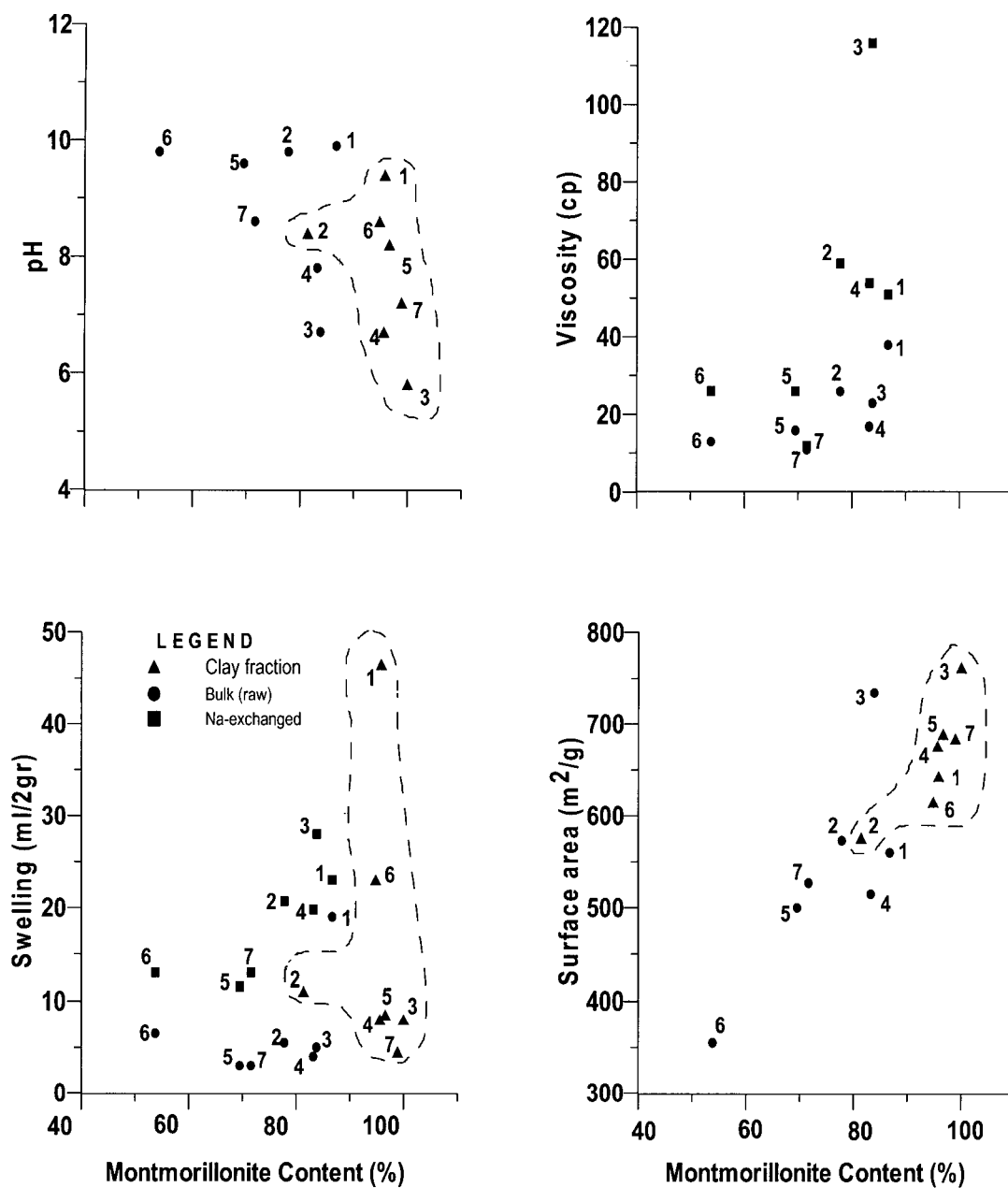


Fig. 3. Diagram showing the variations of some physicochemical properties according to the montmorillonite content of bentonites (1: Tsukinuno; 2: Tomioka; 3: Dusan; 4: Naa; 5: Oksan; 6: Dongyang; 7: Yeonil bentonites). All the symbols are same as the that of swelling-montmorillonite content diagram.

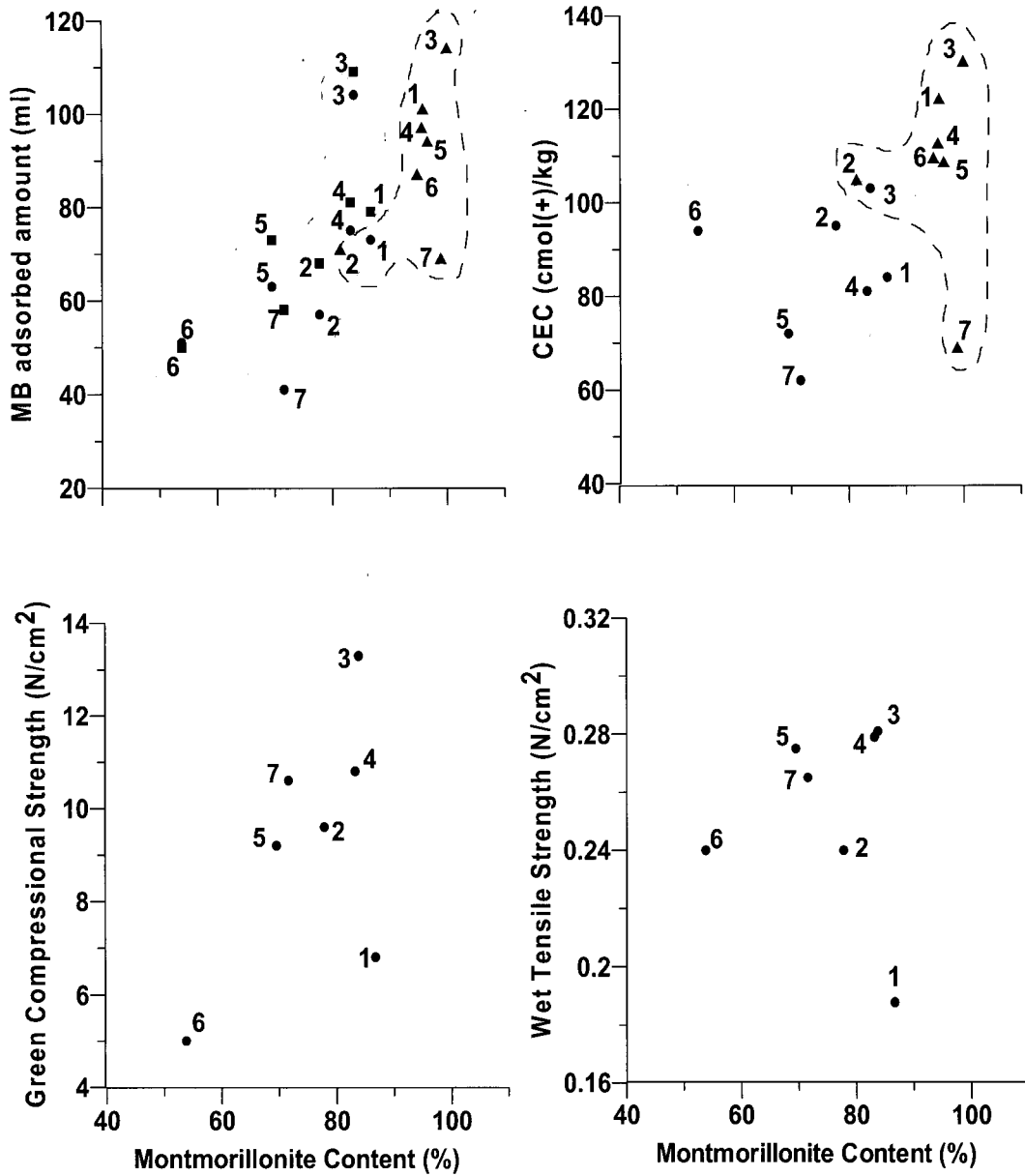


Fig. 3 (continued)

지 않는다. 이는 메틸렌블루가 유기 양이온임으로서 흡착량은 몬모릴로나이트의 층 전하에 지배될 수 있기 때문인 것으로 보인다.

양이온교환능은 몬모릴로나이트 함량비와 상관성을 보이지 않는데, 층 전하값 또는 불석 광물의 함량비에도 주로 지배될 수 있기 때문일

것으로 추측된다. 국내 벤토나이트를 대상한 스펙타이트의 층 전하는 0.25~0.38까지 다소 다양한 변화를 보임이 보고된 바 있다(Ko *et al.*, 1998).

생형 압축 강도는 몬모릴로나이트의 함량비와 정의 상관도를 잘 보이나 예외적으로 일본

츠키누노 광석의 경우는 몬모릴로나이트 함량이 86.7%로서 가장 높은 값을 보이는데도 불구하고 낮은 생형 압축 강도를 보인다(Fig. 3). 이는 부성분광물로 산출하는 황철석이 성형력을 방해하여 강도를 저하시키는 것으로 추측된다. 습태 인장 강도는 몬모릴로나이트의 함량비와 상관도를 보이지 않는다. 생형 압축 강도와 마찬가지로 습태 인장 강도는 일본 츠키누노 광석이 낮은 값을 보이는데, 이는 황철석의 영향으로 추측된다.

몬모릴로나이트의 형태적 특성과 물성과의 관계

주사전자현미경하에서 각 벤토나이트를 구성하는 몬모릴로나이트 결정들의 형태, 두께 또는 입자 크기 등을 상대적으로 비교하였다.

몬모릴로나이트들의 결정형태는 대부분 엽편상으로 산출되고 있으며 엽편의 크기나 두께는 시료에 따라 다른 양상을 보인다(Fig. 4). 몬모릴로나이트 엽편들은 츠키누노 광석(Fig. 4-A), 두산광석(Fig. 4-C) 및 옥산광석(Fig. 4-E)이 1 μm 이상의 크기를 보이고 매우 얇은 반면에, 타 광석들은 보다 작은 크기와 두꺼운 엽편상으로서 차별화 된다(Figs. 4-B, D, F, G). 엽편들의 크기가 크고 얇은 두께의 몬모릴로나이트로 구성된 벤토나이트 광석들인 츠키누노, 두산 및 옥산광석들이 X-선 회절분석에서도 몬모릴로나이트의 저면 (001) 피크가 내칭적이며 뾰족한 것으로 보아 이들은 결정도가 우수한 것으로 추측된다(Fig. 1). 연구된 벤토나이트 광석 중에서 두산광석과 같이 엽편이 크고 얇은 시트로 구성된 결정도가 양호한 광석이 비 표면적, 양이온 교환능, 메틸렌블루 흡착량, 생형 압축 강도 및 습태 인장 강도와 같은 물성에서 타 광석들보다는 차별적으로 우수하다(Fig. 5). 역시 몬모릴로나이트 엽편이 크고 두께가 얇은 츠키누노 광석은 비 표면적, 양이온 교환능, 메틸렌블루 흡착량, 점도 및 팽윤도에서 높은 값을 보인다. 이들 광석들은 기본적으로 84~87%의 높은 몬모릴로나이트 함량비를 보이고 있으나, 유사한 몬모릴로나이트 함량비를 가지는 나아광석은 우수한 물성을 보이지 않는다. 이는 결정도가 츠키누노 광석과 두산광석에 비해 우수하지 않기 때문으로 추측된다. 또한 유사한 크기와 두께의 몬모릴로나이트로 구성된 옥산광석의

경우는 타 시료에 비해 이상적으로 높은 물성 값을 보이지 않는다. 이 시료의 경우는 몬모릴로나이트 함량비가 69.5%로서 상대적으로 매우 낮기 때문이다. 따라서 몬모릴로나이트 함량비 뿐만 아니라 결정 크기와 형태가 물성을 지배하는 요인이 될 수 있을 것이다.

결 론

벤토나이트의 물성을 지배하는 가장 기본적인 요인이고 중요한 요인은 몬모릴로나이트 함량비로 알려져 있지만, 여러 요인들이 복합적으로 작용하여 물성을 지배한다. 이 중에서 입도 분포와 같은 물리적 요인을 동일시한다면 광물학적 요인이 우세하게 영향을 미치는 것으로 보이며 연구된 시료를 중심으로 다음과 같이 결론지어진다.

1) 주성분광물로 산출하는 몬모릴로나이트의 함량비와 층 전하에 따라 물성은 지배된다. 특히 층 전하 값은 몬모릴로나이트의 양이온 교환능과 메틸렌블루 흡착량을 크게 지배한다.

2) 불석과 황철석과 같은 부성분광물의 종류와 함량비가 물성을 크게 지배한다. 불석광물이 함유된 시료는 강한 알카리성을 띠며 양이온 교환능을 상승시킨다. 황철석이 함유된 시료는 생형 압축 강도와 습태 인장 강도 값을 극히 저하시킨다.

3) 중간 교환성양이온종이 물성을 지배한다. Na-형 벤토나이트는 Ca-형 벤토나이트보다 극히 향상된 팽윤도 및 점도를 보이며 보다 강한 알카리성을 띤다.

4) 몬모릴로나이트 결정 크기와 형태가 물성을 지배하는 요인이 된다. 결정도가 우수하여 결정크기가 크고 얇은 엽편으로 구성된 광석에서 비 표면적, 양이온 교환능, 점도, 팽윤도, MB 흡착량, 생형 압축 강도 및 습태 인장 강도가 매우 높은 값을 보인다.

5) 일본산 츠키누노 및 토미오카 광석에 비해 국내산 벤토나이트는 점도입자의 함량이 낮고 모래이상 입자함량이 상대적으로 높아 품위와 품질을 저하하는 주 요인이다.

6) 조사된 광석 중에서 국내산 두산 벤토나이트가 가장 우수한 물성을 보인다. 이는 높은 몬모릴로나이트 함량과 우수한 결정도에 기인된 결과로 보인다.

벤토나이트의 물리-화학적 성질을 지배하는 요인분석

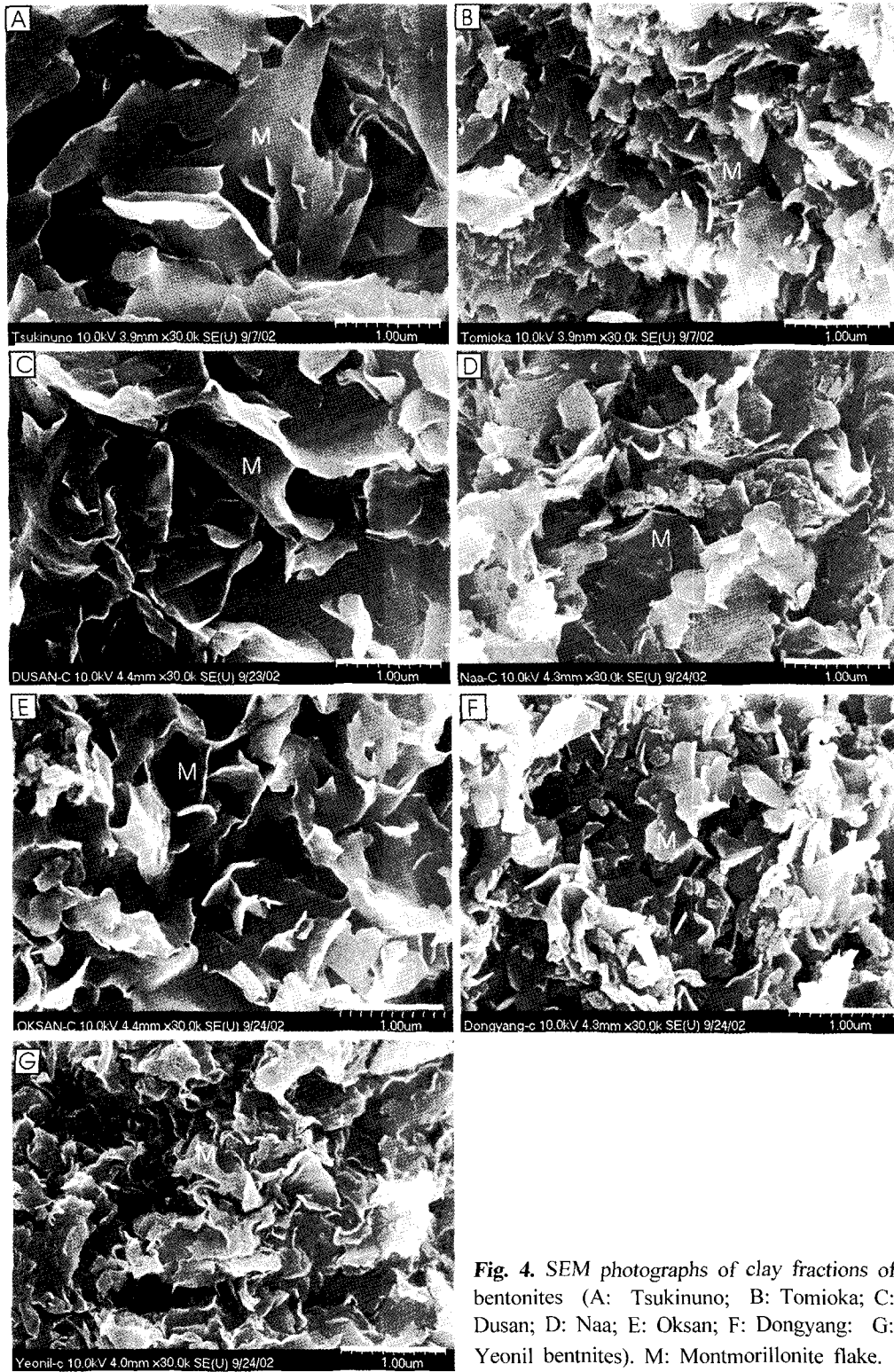


Fig. 4. SEM photographs of clay fractions of bentonites (A: Tsukinuno; B: Tomioka; C: Dusan; D: Naa; E: Oksan; F: Dongyang; G: Yeonil bentonites). M: Montmorillonite flake.

사 사

이 연구를 위해 벤토나이트의 일부 물성을 측정해 준 제은주씨에게 고마운 마음을 전합니다. 원고를 상세히 검토하고 지적해 주신 경상대학교 조현구 교수님과 부산대학교 황진연 교수님께 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 노진환 (2002) 국내산 벤토나이트의 광물학적 및 암석화학적 특성과 그 성인적 의미. *지질학회지*, 38, 441-455
- 노진환 (2000) 벤토나이트의 광물학적 특성과 품위 및 품질 평가. 제 1회 산업광물 심포지움 논문요약집, "벤토나이트와 그 응용" 중에서, 16-29.
- 노진환, 오성진 (1994) 양남지역 제 3기층에 부존하는 벤토나이트의 지구화학 및 광물 생성 관계. *한국광물학회지*, 7, 111-127.
- 문희수 (1986) 삼기층에 배태된 벤토나이트의 수소 및 산소동위원소 연구. *광산지질*, 19, 131-138.
- 문희수, 안재영, 최선경, 김문영, 디. 제이. 모건 (1989) 감포지역 몬모릴로나이트의 광물학적 및 열적특성 : 죽전 및 용동리지역 광상 비교연구. *광산지질*, 22, 207-219.
- 문희수, 유장한, 김종환 (1986) 삼기층 분포지역의 벤토나이트 및 불석광물에 대한광물·광상학적연구. *한국동력자원연구소 연구보고서*, KR-86-8, 73p.
- 문희수, 유장한, 김종환, 조한익 (1987) 국내산 벤토나이트의 몇가지 물리-화학적 특성에 관하여. *광산지질*, 20, 159-168.
- 문희수, 최선경 (1988) 감포지역 Ca-몬모릴로나이트의 광물학적 및 열적특성 : 전자현미경에 의한 형태적 연구. *한국광물학회지*, 1, 117-130.
- 박성완, 이상현 (2000) 국내 벤토나이트의 각 제품별 생산공정. 제 1회 산업광물 심포지움 논문요약집, "벤토나이트와 그 응용" 중에서, 30-39.
- 이상현, 박성완, 서전형 (2000) 국내 벤토나이트의 각 산업에서의 활용 및 그 현황. 제 1회 산업광물 심포지움 논문요약집, "벤토나이트 및 그 응용" 중에서, 40-50.
- 황진연, 박성완, 황한석 (1997) 국내 토목용 벤토나이트의 물리-화학적 특성. *지질공학회지*, 7, 127-137.
- Baver, L.D. and Winterkorn, H.F. (1935) Sorption of liquids by soil colloids (II). *Soil Sci.*, 40, 403-419.
- Carter, D.L., Heilman, M. D. and Gonzalez, S.L. (1965) Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Sci.*, 100, 356-360.
- Hosterman, J.W. and Patterson, S.A. (1992) Bentonite and Fuller's earth resources of the United States. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 1522, 45p.
- Kim, S.J., Noh, J.H., and Yu J.Y. (1985) Mineralogy and genesis of bentonites from the Tertiary Formations in Geumwangdong area, Korea. *Jour. Korean Inst. Mining Geology*, 18, 399-409.
- Ko, J., lee, G. H., Moon, H.S., and Song, Y. (1998) Alkylammonium characterization of smectite alteration in the Tertiary basins of southeast Korea. *Clay Minerals*, 33, 243-254.
- Koh, S.M., Je, E.J., Park, S.W., and Son, B.K. (2001) Factors controlling the physicochemical properties of Korean bentonite ores. The 45th Clay Science meeting proceeding's paper. 38-39.
- Mc Bride, M.B. (1989) Surface chemistry of soil minerals. In: Dixon, J.B. and Weed, S.B. (eds.), *Minerals in soil environments*, Soil Sci. Soc. Am., Book Series 1, Madison, Wisconsin, USA, 35-88.
- Moon, H.S. (1985) Thermal behaviour of some montmorillonites with related their chemical compositions. *Jour. Korean Inst. Mining Geology*, 18, 253-261.
- Moon, H.S., Choi, S.K., and Kim, M.Y. (1988) Thermal and mineralogical characterization of Ca-montmorillonite from Gampo area. *Jour. Korean Inst. Mining Geology*, 21, 175-184.
- Noh, J.H., Kim, S.J., and Choy J.H. (1983) Mineralogical and chemical characterization of bentonites from Tertiary tuffaceous sediments in the Donghae bentonite mine. *Journal of the Geological Society of Korea*, 19, 39-48.

2002년 11월 7일 원고접수, 2002년 12월 4일 게재승인.