

감포와 연일 지역 벤토나이트 내 일라이트-스멕타이트 혼합층광물의 팽창성 및 X-선 부합성산란영역크기에 관한 연구

강일모¹⁾ · 문희수¹⁾ · 유장한²⁾

1. 서 론

일반적으로 스멕타이트는 온도, 시간, 공극수 내 K 함량 등이 증가하면서 일라이트화 작용을 통하여 일라이트-스멕타이트 혼합층광물(I-S)로 전이된다. 따라서, 벤토나이트(주로 스멕타이트질 광물로 구성된 화산쇄설물의 변질산물)는 지질환경에 따라 스멕타이트 또는 다양한 혼합층비를 갖는 I-S를 함유하게 된다. 이러한 벤토나이트 내 스멕타이트와 일라이트의 혼합층비는 팽창성(expandability)으로 정량화할 수 있다. 팽창성이란 I-S 결정자의 층간이 물분자나 극성 유기분자에 의해 저면간격이 팽창함을 의미하는 것으로 주로 스멕타이트 층간에서 발생하며, 식 [1]과 같이 표현한다(Środoń et al., 1992).

$$\text{팽창성 (\%)} = \frac{\text{팽창가능 층개수}}{\text{전체 층개수}} \times 100\% \quad [1]$$

X-선분말회절(X-ray powder diffraction; 이하 XRD)을 이용하여 I-S의 팽창성을 측정하는 분석방법에 관한 많은 연구가 진행되어 왔으며, 이러한 팽창성을 %S_{XRD}라 표기한다. 그러나, 팽창성을 정량적으로 이해하기 위해서는 식 [1]과 같이 전체층간을 알아야 하며, 이를 X-ray 부합성산란영역크기(coherent scattering domain size; 이하 CSDs)로 간주할 수 있다(Altaner & Ylagan, 1997; 강일모 등, 2002). Mystkowski et al. (2000)은 벤토나이트에서 측정된 CSDs와 고분해능투과전자현미경에서 관찰한 벤토나이트의 결정자 두께가 유사함을 보고하였다.

벤토나이트의 팽창성과 CSDs는 식 [1]과 같이 팽창가능 층간과 직접 관련되어 있기 때문에 벤토나이트의 물리·화학적 성질과 매우 밀접한 연관성이 있다(Środoń et al., 1992). 그러나, 국내에서 산출되는 벤토나이트에 대한 팽창성과 CSDs에 관한 연구는 미미한 현실이다. 이에 본 연구는 감포와 연일에서 산출되는 벤토나이트의 팽창성과 CSDs를 측정하고, 이를 세계표준 벤토나이트와 비교해 보고자 하였다. 또한, CSDs 측정에 있어서 팽창성에 기인한 문제점을 고찰하고 그 해결방법을 제시하고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구는 감포와 연일에서 산출되는 벤토나이트 9개와 세계표준 벤토나이트로 사용되는 체토(SAz-1), 곤잘레스(STx-1), 와이오밍(SWy-2) 벤토나이트 3개를 분석하였다. 모든 시료는 Na-아세테이트 (pH=5.5 완충용액), H₂O₂, Na-구연산염-중탄산염-디티오나이트(CBD)로 전처리를 실시하였으며(Jackson, 1969), 퇴적법으로 1 μ m 이하 입도로 분리하였다. 분리된 시료는 NaCl을 이용하여 응집시킨 후, 투석막을 이용하여 잔류염을 제거하였으며 동결건조기로 건조하였다. 정방위시료는 퇴적법을 이용하여 박편용 유리판 위에 약 10mg/cm² 두께의

점토필름으로 제작하였으며, 증기법으로 에틸렌글리콜을 24시간 포화시켰다(이하 EG-포화 시료라 함). 또한, 스�멕타이트 층간을 K로 포화시키기 위해서 1M KCl 용액으로 시료를 3회 씻은 후에 위와 동일한 방법으로 잔류염 제거, 건조, 정방위시료 제작 후, 300°C에서 4시간 동안 가열하였다(이하 열-처리 시료라 함).

XRD분석은 MXP 18A RINT-2500(MacScience사, 일본) 장비를 사용하였으며, Cu-타겟을 이용하여, 40kV/30mA, 발산슬릿 0.5°, 수광슬릿 0.15°으로 0.02° 2 θ 당 5초로 측정하였다. CSDs 측정은 MudMaster 프로그램(Eberl et al., 1996)을 사용하여 Bertaut-Warren-Averbach(BWA) 방법으로 측정하였다.

3. 본 론

벤토나이트로부터 분리된 1 μ m 이하 입도는 XRD 분석결과, 대부분이 순수한 스�멕타이트 및 무질서형 I-S(이하 R0 I-S라 함)로 구성되어 있었다(단, YI-22에서 소량의 K-장석 회절선이 검출되었으며, 주사전자현미경으로 약 1 μ m 크기로 변질된 세립질 K-장석입자를 관찰할 수 있었음). 연구시료는 Inoue et al. (1989)의 EG-처리 시료에 대한 001 피크의 저각도 쪽 굴곡과 001 피크의 강도비(saddle/001 강도비)를 사용하여 팽창성을 측정하였다. 정량선은 NEWMOD© 프로그램(Reynolds & Reynolds, 1996)으로 계산하였으며, 이때 Inoue et al. (1989)이 제시한 조건(3<CSDs<12; 부정방위 분말형 Lorentz-편광 인자)을 사용하였다. 팽창성 측정결과, 세계표준 벤토나이트는 100%S_{XRD}, 감포 벤토나이트는 89-100%S_{XRD}, 연일 벤토나이트는 77-93%S_{XRD}로 측정 되었다. 이러한 결과는 감포와 연일에서 산출되는 벤토나이트 대부분이 주로 R0 I-S로 구성되어 있음을 시사하며, 본 연구에서는 대체적으로 연일 벤토나이트가 감포 벤토나이트보다 더 낮은 팽창성을 보였다.

BWA 방법은 회절피크로부터 Lorentz-편광 인자(L_p)와 구조인자(G²)를 제거함으로써 $\Phi(\theta)$ 를 추출하고, $\Phi(\theta)$ 에 대한 푸리에 분석을 통하여 CSDs 분포를 측정하는 방법이다. 따라서, 해당 점토광물에 적당한 L_pG²인자를 사용하여 $\Phi(\theta)$ 를 추출하는 과정이 BWA 방법에서 가장 중요하다. 본 연구에서는 기존 연구결과(Inoue et al., 1989; Moore & Reynolds, 1997)와 본 연구실의 사전연구 경험을 바탕으로 부정방위 분말형 L_p 인자를 사용하였으며, EG-처리 시료에 대해서는 층간에 2개의 EG층을 갖는 스�멕타이트(2-gly smectite)에 대한 G²를, 열-처리 시료에 대해서는 반단위포당 층간에 0.4 K를 갖는 일라이트(0.4 K illite)에 대한 G²를 사용하여 001 피크로부터 $\Phi(\theta)$ 를 추출하였다. 추출된 $\Phi(\theta)$ 는 이미 배경값이 제거된 상태이기 때문에 배경값 제거에 따른 오차를 줄이고 측정 상의 일관성을 위해서 추출된 $\Phi(\theta)$ 로부터 반치폭을 측정하였다. EG-처리 시료는 팽창성이 감소할수록 추출된 $\Phi(\theta)$ 의 피크 위치는 감소하고 반치폭은 증가하였다. 특히, 본 연구시료 중 팽창성이 가장 낮은 YI-22는 심하게 왜곡된 $\Phi(\theta)$ 가 추출되었다. 반면에, 모든 열-처리 시료에서는 일라이트 저면간격(약 0.98nm)을 갖는 양호한 $\Phi(\theta)$ 가 추출되었다. EG-처리 시료에 대한 BWA 분석 결과, 세계표준 벤토나이트의 평균 CSDs는 SAz-1: 6.1nm, STx-1: 7.7nm SWy-2: 8.4nm 순으로 측정되었으며, 이는 Mystkowski et al. (2000)이 EG-처리 시료에 대하여 측정한 결과와 잘 일치하였다. 감포 벤토나이트의 평균 CSDs는 6.1-8.0nm로 연일 벤토나이트의 3.5-6.5nm보다 다소 높게 측정되었다. 모든 시료는 Eberl et al. (1990)이 제시한 로그정규분포를 보였으나 팽창성이 감소할수록 약 3-4nm 구간이 이론적 로그정규분포보다 높은 빈도값을 보였다. 로그정규분포를 규정하는 평균값(α)과 분산계수(β^2)는 각각 1.33-2.00nm와 0.07-0.24nm 범위로 측정되었다. 반면에, 열-처리 시료에 대한 BWA분석 결과, 모든 시료는 로그정규분포를 보

였으며, 세계표준 벤토나이트의 평균 CSDs는 SAz-1: 3.4nm, STx-1: 4.0nm SWy-2: 5.1nm 순으로 측정되었고, 감포 벤토나이트는 3.8-5.4nm, 연일 벤토나이트는 4.0-4.8nm로 측정되었다. α 와 β^2 은 각각 1.13-1.49nm와 0.18-0.30nm 범위로 측정되었다.

4. 토의 및 결론

스멕타이트와 일라이트가 혼합층광물을 형성할 경우에는 부합성산란에 의해 개개의 G^2 와 저면간격이 결정학적으로 상호 영향을 주기 때문에 개개의 회절패턴과는 상이한 복잡한 회절패턴이 발생하게 된다. R0 I-S에서 발생하는 EG-처리 시료의 001 피크변형은 Méring의 제 1 원칙에 의해 이해될 수 있다(Drits et al., 1994; Moore & Reynolds, 1997). 회절패턴에 있어서, 스멕타이트 001 피크(1.68nm)와 일라이트 001 피크(0.98nm)는 상호 간섭을 일으키기에는 2θ 위치가 멀리 떨어져 있기 때문에 팽창성이 감소하여도 스멕타이트 001 피크의 위치는 변화하지 않게 되나, 회절강도는 급격하게 감소하게 되고 반치폭은 점차적으로 증가하게 된다. 그림 1a와 같이, EG-처리 시료의 경우에 팽창성과 반치폭 간에 역의 상관관계를 보이는 것은 이러한 Méring의 제 1 원칙을 설명해 주는 결과이다. 반면에, 그림 3a에서 보이는 팽창성과 CSDs 간의 정의 상관관계는 Scherrer 식으로 이해될 수 있다. Scherrer 식에서 반치폭과 CSDs는 $FWHM \approx 1/CSDs$ 의 관계가 있기 때문에(Moore & Reynolds, 1997; Drits et al., 1997), 반치폭에서 관찰된 역의 상관관계와는 반대로 CSDs는 팽창성과 정의 상관관계를 보이게 된다. 결론적으로, R0 I-S에 있어서 EG-처리 시료의 001 피크는 Méring의 제 1 원칙에 의해 강도가 낮아지고 폭이 넓어지는 형태로 변형되기 때문에 벤토나이트 고유의 CSDs에 비해 작은 CSDs가 측정되게 되며, 팽창성이 감소할수록 그 오차는 점점 커지는 결과가 초래된다. 그러므로, R0 I-S를 함유한 벤토나이트의 EG-처리에 대한 001 피크는 CSDs를 측정하는데 있어서 부적합하다.

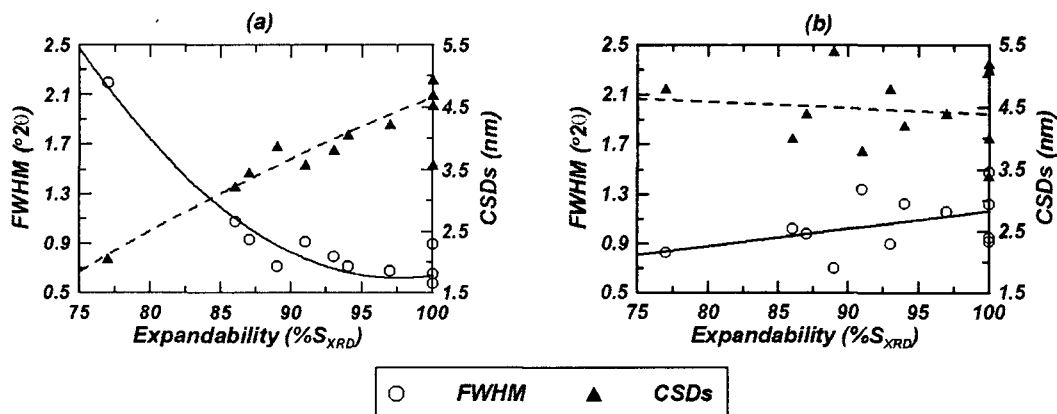


Figure 1. Variations of FWHM and mean CSDs measured for 001 reflections under (a) EG-solvation and (b) dehydration at 300 °C according to expandability. Mean CSDs values for EG-solvation were divided by 1.68 to compare with those for dehydration.

반면에, 열-처리 시료의 경우에는 스�멕타이트의 G^2 와 저면간격이 일라이트와 유사해지게 되기 때문에 Méring의 제 1 원칙이 크게 발생하지 않는다. Drits et al. (1997)은 I-S 시료의 경우에 K-포화 후 300°C 열처리를 통하여 스�멕타이트 층간을 일라이트 층간으로 붕괴시킴으로써 CSDs 측정 시 저면간격의 혼재에 따른 오차를 줄일 수 있다고 제안하였다. 그림 1b와 같이, 본 연구에서도 열-처리 시료로부터 측정된 CSDs 결과와 팽창성 간에 큰 상관관계가 관찰되지 않았다. 따라서, R0 I-S의 CSDs 측정 시 열처리를 통하여 혼합층에 의한 영향을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있다. 열-처리 시료에 대한 CSDs 측정결과, 감포와 연일 벤토나이트는 탈수 시 평균 3.8-5.4nm의 CSDs를 갖는 것으로 사료된다. 일라이트의 경우에 1개 층간 \approx 0.98nm라고 볼 수 있기 때문에 열-처리 시료에서 측정된 CSDs 결과는 I-S 결정자를 구성하는 층개수로 간주할 수 있다(Drits et al., 1997; 장일모 등, 2002). 또한, 장일모 등(2002)의 연구결과에 의하면 I-S 결정자의 CSDs는 팔면체 중양을 기준으로 층을 고려하기 때문에 I-S 결정자를 구성하는 2:1 규산염층개수는 CSDs에 비해 1개 층만큼 더 크게 된다. 따라서, 감포와 연일 벤토나이트 내 I-S 결정자는 평균 4.8-6.4개의 2:1 규산염층으로 구성되어 있는 것으로 사료된다. 그러나, 열-처리 시료에서 측정된 CSDs를 사용하기 위해서는 이러한 측정값이 벤토나이트 고유의 CSDs를 반영하는지를 검토해 보아야 한다. 세계표준 벤토나이트에 대한 EG-처리 시료와 열-처리 시료의 CSDs 분포를 비교해 본 결과, 거의 유사한 분포를 보였으며, 이는 CSDs가 층간의 변화와 같은 인위적 요인에 크게 영향을 받지 않는다는 기존연구와 일치한다(Środoń et al., 1992; Mystkowski et al., 2000). 그러므로, 열-처리 시료에서 측정된 CSDs가 해당 시료의 고유한 CSDs를 반영한다고 생각할 수 있다.

α 와 β^2 를 이용하여 CSDs 분포 형태를 비교해 보면, 감포와 연일 벤토나이트는 크게 곤잘레스와 와이오밍 벤토나이트형으로 분류될 수 있었으며, 체토 벤토나이트와는 큰 차이를 보인다. 그러나 분류상에서 지역별 차이는 관찰되지 않았다.

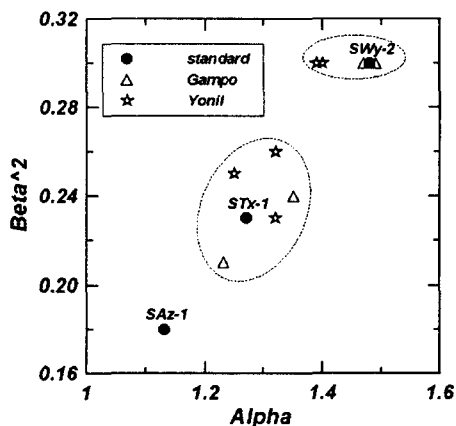


Figure 2. Plot of lognormal parameters for CSDs distributions measured using BWA method (SWy-2: Wyoming bentonite, STx-1: Gonzales bentonite, SAz-1: Cheto bentonite).

5. 참고문헌

장일모, 문희수, 김재곤, 송윤구 (2002) 일라이트-스멕타이트 혼합층광물의 팽창성과

- MacEwan 결정자 및 기본입자두께에 관한 연구, *한국광물학회지*, **15**, 95-103.
- Altaner S.P. and Ylagan R.F. (1997) Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 517-533.
- Eber D.D., Środoń J., Kralik M., Taylor B.E., and Peterman Z.E. (1990) Ostwald ripening of clays and metamorphic minerals. *Science*, **248**, 474-477.
- 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.
- Drits V.A., Varaxina T.V., Sakharov B.A., and Plançon A. (1994) A simple technique for identification of one-dimensional powder X-ray diffraction patterns for mixed-layer illite-smectite and other interstratified minerals. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 382-390.
- Drits 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.
- 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.
- Jackson M.L. (1969) *Soil chemical analysis-advanced course*, second edition. Published by the author, Madison, Wisconsin, 53705.
- Mystkowski, K., Środoń, J., and Elsass, F. (2000) Mean thickness and thickness distribution of smectite crystallites. *Clay Minerals*, **35**, 545-557.
- 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. and Reynolds R.C. (1996) *NEWMOD for Windows*: A program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. Published by the authors, 8 Brook Road, Hanover, New Hampshire, USA.
- Środoń J., Elsass F., McHardy W.J., and Morgan D.J. (1992) Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. *Clay Minerals*, **27**, 137-158.

주요어 : 일라이트-스멕타이트 혼합층광물, 벤토나이트, 팽창성, 부합성산란영역크기

- 1) 연세대학교 지구시스템과학과 (momo@yonsim.yonsei.ac.kr)
- 2) 한국지질자원연구원