

國內產 벤토나이트의 몇 가지 物理化學的 特性에 關하여

文熙壽* · 柳長漢** · 金鍾煥** · 趙漢益**

Basic Physico-Chemical Properties of Representative Ca-Bentonites from Tertiary Sediments

Hi-Soo Moon, Jang Han You, Jong Hwan Kim and Han Ik Cho

Abstract: Some physico-chemical properties such as surface area, moisture content, cation exchange capacity, swelling rate, pH, viscosity and liquid limit have been determined for evaluation of Ca-bentonite deposit occurring in four localities; Yonil, Gampo, Haseo and Pohang, in Gyeongsang-do. Montmorillonite contents can be derived from surface area measurement. Enhancement of liquid limit values and swelling volume were observed in the samples which had higher exchangeable Na ion and finer particle-size distribution. Identical results were observed even in the Na-exchanged samples. This suggests that aggregation effects have a great influence on physico-chemical properties. Aggregation of montmorillonite were controlled not only burial depth but also composition of exchangeable cation. Consequently, sample occurred in Yonil area where has the greatest burial depth in the area show somewhat lower physico-chemical properties than those of samples occurred in the other localities. However, the basic test applied in this study provides very useful preliminary information relating to its commercial potential.

序 言

벤토나이트는 몬모릴로나이트가 主構成礦物로 이뤄지며 몬모릴로나이트의 層間에 存在하는 교환성 양이온 중 우세한 양이온의 종류에 따라 크게 Na- 혹은 Ca-벤토나이트로 區分된다. 國內에서 產出되는 벤토나이트는 Ca-벤토나이트로서 유럽과 日本에서는 이를 벤토나이트와 區分하여 자기 풀러스·어스(fuller's earth)와 산성백토라 정의하여 부르고 있다.

벤토나이트는 광범위한 용도를 갖고며 여러 産業에 利用되는 有用한 礦物資源으로서 이들이 갖는 독특한 物理化學的 性質이 用途를 規制하는 要因이 된다. 國內產 벤토나이트에 대한 基本的인 몇가지 物理·化學的 性質이 Moon 및 Morgan(1983)에 의하여 간단히 기재된 바 있으나 많은 產出地에 비해 기재된 시료가 극히 제한되어 이번엔 알려진 모든 產出地로부터 대표시료를 채취하여 이들의 物理·化學的 性質中 基本이 되는 表面積, 水分含量, 양이온교환능, 膨脹度, pH, 粘度, 液性限界를 測定하였고, 이들 特性이 產地에 따라 이

러한 변화를 보이는지를 검토해 보고, 用途에 따른 利用範圍를 밝혀보고자 했다. 또한 이들의 基本的인 特性이 벤토나이트 鑛床조사의 초기단계에서 鑛床의 평가에 利用될 수 있는 可能性을 검토하고자 했다.

試料 및 測定方法

벤토나이트試料는 鑛體로부터 복합시료로 채취 各個試料가 各個 鑛床을 代表한다. 대부분의 鑛床의 경우 벤토나이트層은 맥폭이 數m 內外이고 比較的 均質하므로 한 개의 복합시료로 하는 경우에도 큰 문제는 없었다. 그러나 맥폭이 크거나, 그 產出狀態가 野外에서 현저한 差異가 있는 경우 區分하여 채취하였다. 25개 광장에서 총 33개의 시료를 채취하였으며 鑛體가 胚胎된 地層名과 位置는 Table 1에 나타난 바와 같다. 벤토나이트 鑛體는 三紀層群의 기저층인 장기역암에서부터 연일층군의 천북역암에 걸쳐 產出되고 있으며 대부분 응회암질암석內에 배대되는 특징을 갖는다.

物理·化學的 特性 測定時 사용된 방법은 다음과 같다. 表面積은 極性有機分子를 利用한 방법으로서 에틸렌·글리콜 모노에틸 에테르(EGME)를 이용 점토광물의 層間에 침투시키는 방법이 粒子의 分布나 모양,

* 延世大學校 理科大學 地質學科

** 韓國動力資源研究所 非金屬鑛床研究室

Table 1 Sample details.

| Sample | Sheet & Claim No. | Stratigraphic Unit |
|----------------|-------------------|------------------------------|
| Jugjeong | Yonil No. 13 | Janggi Conglomerate |
| Batdugol | Yonil No. 3 | Nuldairi Trachytic Tuff |
| Unjangsan | Yonil No. 2 | Nuldairi Trachytic Tuff |
| Dogujeong | Guryongpo No. 132 | Nuldairi Trachytic Tuff |
| Baekilyong | Yonil No. 1 & 2 | Nuldairi Trachytic Tuff |
| Jangseungbaegi | Yonil No. 34 | Lower Coal-bearing Formation |
| Deungnum | Yonil No. 33 | Lower Coal-bearing Formation |
| Sinchangri | Guryongpo No. 148 | Upper Coal-bearing Formation |
| Jeongol | Yonil No. 6 | Upper Coal-bearing Formation |
| Imgogdong | Yonil No. 21 | Upper Coal-bearing Formation |
| Sinjeong | Yonil No. 34 | Upper Basaltic Tuff |
| Mopo | Guryongpo No. 135 | Upper Coal-bearing Formation |
| Sangjeong | Yonil No. 3 | Upper Basaltic Tuff |
| Bangsanri | Yonil No. 16 | Upper Basaltic Tuff |
| Seongdongri | Yonil No. 5 | Upper Basaltic Tuff |
| Yangpo | Guryongpo No. 138 | Changam Andesitic Tuff |
| Jangsa | Cheongha No. 84 | Chunbug Conglomerate |
| Haseori | Gampo No. 40 | Haseori Andesitic Tuff |
| Beomsilmit | Gampo No. 30 | Haseori Andesitic Tuff |
| Wolchon | Gampo No. 68 | Hyodongri Volcanics |
| Jabut | Gampo No. 46 | Hyodongri Volcanics |
| Jugjeon | Gampo No. 66 | Hyodongri Volcanics |
| Yongdongri | Gampo No. 41 | Yongdongri Tuff |
| Hwanseo | Gampo No. 29 | Haseori Andesitic Tuff |
| Hwaam | Ulsan No. 33 | Haseori Andesitic Tuff |

공극에 대한 영향을 덜 받기 때문에 Carter等 (1965)에 의하여 제안된 方法을 利用하였다. 水分含量은 20g의 시료를 취한 후 105°C 오븐에서 3~4時間 건조후 重量을 구해 重量 %로 환산하였다. 양이온교환능은 암모늄아세테이트를 이용 이온교환반응을 시키는 方法을 사용하였다. 膨脹度는 Foster(1953)에 의하여 제안된 方法을 약간 수정하여 사용하였다. 팽창도는 10g의 벤토나이트가 증류수내에서 차지하는 容積으로 정의하였다. 실험의 再現性을 위하여 벤토나이트를 파쇄한 후 증류수를 가해 반죽을 만든 후 105°C 오븐에서 건조 후 파쇄하여 30~40目 사이의 粒子를 分離 使用하였다. pH測定을 위해서는 100目 以下로 파쇄된 시료 8g을 100ml 증류수에 섞은 후 5분간 교반기로 섞어준 다음 하루저녁을 방치 후 다시 5분간 휘저은 후 애내리틱알 메쉬먼트社의 모델 707을 이용 측정하였다. 粘度는 100目으로 파쇄된 시료를 6% 현탁액으로 만들어 하루밤 방치 후 20分間 교반기로 저어준 후 Fann Viscometer Model 35A를 이용 American Petroleum

Institute(1980)의 泥水試驗方法에 의해 apparent 및 plastic viscosity로 區分 기재하였다. 液性限界는 영국 표준규격 1377(1967)에 의거 측정하였다. 액성한계 측정을 위하여 물의 점도내에 完全한 흡착을 위해 증류수와 반죽을 만든 후 하루저녁 방치한 후 測定하였다.

結 果

測定된 結果는 Table 2에 종합 기재하였다. Table 2에서 몬모릴로나이트의 含量은 測定된 表面積으로부터 計算된 것으로서 測定된 物理·化學的性質은 各試料의 몬모릴로나이트 含量과 밀접한 關係를 보이기 때문에 함께 표에 실었다. 편의상 測定된 結果는 區分 기재하고자 한다.

表面積

표면적은 최저 일곡동시료의 경우 279m²/g에서 最高 장성백이試料의 경우 780m²/g까지 몬모릴로나이트의 含量에 따라 多樣한 變化를 보여준다. 이 測定된 표면적을 理論적으로 계산된 표면적 810m²/g으로, 단순히

Table 2 Some physico-chemical properties of representative bentonites from Tertiary sediments.

| Sample | Surface area (m ² /g) | Montmorillonite content (%) | Moisture (%) | Cation exchange capacity (meq/100g) | pH | Swelling rate (ml/10g) | Liquid limit | Viscosity(cps) | |
|----------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------|-------------------------------------|-----|------------------------|--------------|----------------|---------|
| | | | | | | | | apparent | plastic |
| Jugjeong-1 | 661 | 82 | 14.35 | 67.5 | 5.2 | 22.8 | 89 | 1.6 | 2.0 |
| Jugjeong-2 | 696 | 86 | 15.97 | 78.6 | 5.4 | 24.2 | 127 | 1.7 | 1.5 |
| Batdugol | 299 | 37 | 6.04 | 89.2 | 5.4 | 14.5 | 66 | 1.7 | 1.5 |
| Unjangsan-1 | 456 | 56 | 8.13 | 92.7 | 9.7 | 35.5 | 92 | 2.0 | 2.0 |
| Unjangsan-2 | 380 | 46 | 8.81 | 52.9 | 5.1 | 18.5 | 78 | 1.7 | 1.7 |
| Dogujeong | 438 | 54 | 11.20 | 50.4 | 5.0 | 19.8 | 78 | 1.2 | 1.3 |
| Baekilryong | 435 | 54 | 10.82 | 58.4 | 6.4 | 26.0 | 85 | 1.5 | 1.8 |
| Jangseungbaegi | 780 | 96 | 16.46 | 76.6 | 5.0 | 26.4 | 147 | 1.7 | 1.5 |
| Deungnum-4 | 398 | 49 | 9.39 | 55.4 | 8.7 | 15.0 | 72 | 1.5 | 1.5 |
| Deungnum-5 | 485 | 60 | 11.56 | 72.6 | 8.9 | 18.5 | 129 | 1.5 | 1.2 |
| Deungnum-6 | 441 | 55 | 9.67 | 94.7 | 8.7 | 18.3 | 68 | 1.5 | 1.8 |
| Sinchangri | 699 | 86 | 15.05 | 72.1 | 5.7 | 18.2 | 114 | 1.7 | 1.7 |
| Jeongol | 809 | 99 | 9.12 | 94.7 | 6.2 | 26.9 | 76 | 1.7 | 1.5 |
| Sangjeong | 428 | 53 | 10.69 | 52.9 | 5.6 | 18.0 | 95 | 1.7 | 1.5 |
| Bangsanri | 493 | 61 | 9.95 | 45.3 | 8.1 | 20.8 | 69 | 2.0 | 1.8 |
| Seongdongri | 491 | 61 | 11.19 | 53.0 | 5.5 | 24.8 | 106 | 1.9 | 1.8 |
| Sinjeong-1 | 553 | 67 | 12.09 | 59.5 | 5.8 | 21.0 | 111 | 1.5 | 1.5 |
| Sinjeong-2 | 686 | 85 | 15.09 | 63.0 | 5.0 | 24.2 | 113 | 1.9 | 2.0 |
| Yangpo | 448 | 55 | 10.16 | 76.1 | 6.2 | 25.4 | 113 | 1.9 | 1.8 |
| Jangsa | 683 | 84 | 14.98 | 69.5 | 4.2 | 18.0 | 139 | 1.7 | 1.5 |
| Haseori | 413 | 51 | 9.89 | 56.4 | 8.8 | 71.0 | 109 | 2.4 | 2.3 |
| Beomsilmot | 722 | 89 | 15.72 | 86.7 | 6.4 | 26.0 | 105 | 2.0 | 2.0 |
| Wolchon-1 | 642 | 79 | 11.56 | 72.6 | 7.2 | 18.0 | 134 | 1.9 | 1.6 |
| Wolchon-2 | — | — | 11.37 | 70.5 | 9.3 | 40.4 | 210 | 3.6 | 3.4 |
| Jabut | 554 | 68 | 12.18 | 67.5 | 7.8 | 19.0 | 104 | 1.9 | 2.8 |
| Jugjeon-1 | 456 | 56 | 9.81 | 63.5 | 9.8 | 68.5 | 222 | 4.2 | 4.0 |
| Jugjeon-2 | 516 | 64 | 10.02 | 62.0 | 9.2 | 83.0 | 292 | 3.7 | 0.7 |
| Jugjeon-3 | 479 | 59 | 9.71 | 70.5 | 9.5 | 70.5 | 211 | 4.1 | 6.4 |
| Yongdongri | 568 | 70 | 11.89 | 54.9 | 8.7 | 24.5 | 92 | 1.7 | 1.7 |
| Hwanseo | 509 | 63 | 11.90 | 62.5 | 8.0 | 22.8 | 89 | 1.9 | 1.8 |
| Imgogdong | 297 | 35 | 6.38 | 32.2 | 6.0 | 20.6 | 76 | 1.9 | 2.0 |
| Mopo | 670 | 83 | 12.93 | 67.0 | 6.9 | 22.0 | 107 | 2.0 | 1.5 |
| Hwaam | 598 | 74 | 13.14 | 70.0 | 9.1 | 36.4 | 144 | 1.7 | 2.0 |

나누어 줌으로써 몬모릴로나이트의 함유량을 계산하였다. 벤토나이트에서 副成分鑛物로 흔히 産出되는 石英, 長石 및 카올리나이트 등의 表面積은 약 20m²/g 內外로 몬모릴로나이트의 것에 비해 매우 적을 뿐 아니라 함유비 또한 매우 낮아 이들 副成分鑛物에 의한 영향은 무시하고 계산한 값이다. 예를 들어 結晶度가 낮은 카올리나이트의 경우 석영이나 장석 혹은 결정도가 높은 카올리나이트에 비해 表面積이 큰 약 25±4m²/g을 갖는데 (Van Olphen and Fripiat, 1979), 만약 이 鑛物이

50%가 몬모릴로나이트와 混在된다고 가정할 경우 이들 부성분 鑛物이 표면적에 미치는 결과는 13m²/g으로서 몬모릴로나이트의 함유량으로 계산한 경우 불과 1.6%로서 EGME에 의한 誤差限界 ±5%에도 미치지 못한다. 위 方法에 의해測定된 表面積으로부터 계산된 몬모릴로나이트 함유량은 34~96%의 범위를 나타낸다.

이들중 몬모릴로나이트의 함유비가 높은 몇개의 試料에서 결정화학식으로부터 계산된 表面積과 EGME에 의한 測定된 表面積이 測定誤差를 고려해 볼때 잘 --

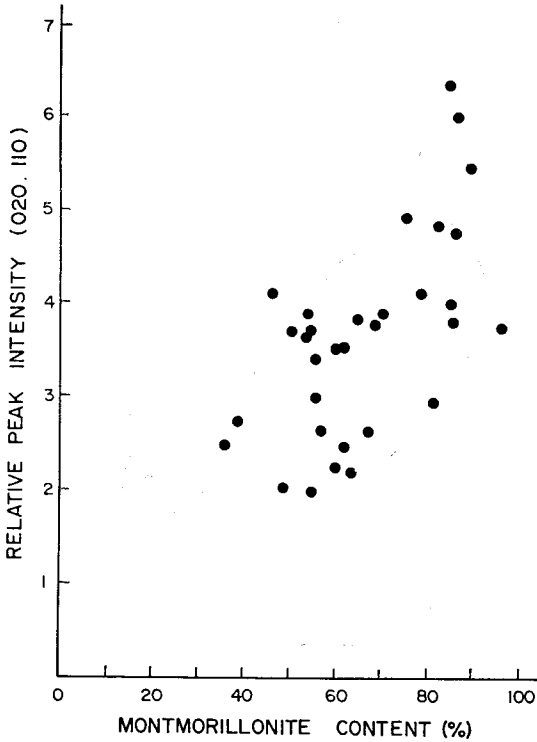


Fig. 1 Relationships between relative(020, 110) peak intensities and montmorillonite contents by ethylene glycol monoethyl ether surface area measurements.

致되는 결과를 보여주는데(Moon, 1984), 이는 表面積測定結果가 신뢰도가 높은 것을 의미한다. 이를 기초로 X-線粉末分析 피크의 強度에 의하여 몬모릴로나이트 含量을 定量할 수 있는지 그 가능성을 검토하기 위하여 表面積으로부터 계산된 몬모릴로나이트의 含有比와 (020, 110) 피크의 높이를 測定 도시하여 보았다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 상대적인 피크의 強度가 4인 경우 몬모릴로나이트의 含量은 최저 45%로부터 最高 약 90%의 범위를 나타내서 그 變化幅은 45%로서 매우 큰 것을 알 수 있다. 피크의 強度가 4보다 크거나 적은 경우에도 비록 變化폭은 45% 보다는 작아지는 경향은 있으나, 아직도 30~40%의 變化량을 보이고 있다. 이로 미루어보아 產出地가 다른 경우, 결정도의 差異等에 의해 몬모릴로나이트의 경우 X-선회절 方法에 의한 定量은 매우 어렵다는 것을 알 수 있다. 하여튼 이들 34개 시료에서 관찰된 두 結果 즉 표면적과 피크의 強度에서 통계적인 相關關係는 $r=0.610$ 으로서 意義가 없는 것은 아니지만 定量的으로 利用하기에는 變化의 幅이 너무 크다. 피크의 強度에 비해 몬모릴로나이

트의 含量이 작은 경우도 있는데, 이는 상대적으로 다른 試料에 비해 結晶度가 높거나 혹은 非晶質 物質이 粘土粒子 사이를 矽멘팅시켜 EGME에 의한 表面積測定時 유기분자의 침투가 完全히 이뤄지지 못했던 것으로 추측되어진다. 이러한 관계 規明을 위해서는 보다 체계적인 研究가 뒤따라야 하리라 본다. 하여튼 一般的으로 피크의 強度가 클수록 몬모릴로나이트 含量은 增加되는 경향을 보이나 절대적인 평가를 위해서는 X-선회절보다 表面積測定에 의하는 것이 더욱 有用함을 알 수 있다.

水分含量

수분함량은 시료에 따라 큰 차이를 보이는데 그 範圍는 6.38~16.46%에 이른다. 測定되기 전 모든 試料는 同一한 조건하에서 日光에 건조된 후 실험실에서 보존되었다. 벤토나이트에 含有되는 主要한 副成分鑛物은 石英 및 長石等으로 層間에 물분자를 흡착시킬 수 없는데 反하여 몬모릴로나이트는 層間에 물을 흡착한다. 흡착되는 물의 量은 層間에 存在하는 양이온의 종류에 따라 약간 차이가 나지만 國內產 몬모릴로나이트는 모두 Ca-系로서 우세한 양이온은 Ca와 Mg이다. 構成되는 교환성 양이온의 종류가 유사하므로, 이에 의한 흡착되는 물의 量은 영향을 받지 않는다고 생각할 수 있다. Fig. 2에 도시한 바와 같이 수분함량과 몬모릴로나이트 含量은 몬모릴로나이트 含量이 增加할수록 水分含量도 增加되는 正의 關係를 보여주고 있다. 이런 관찰결과를 기초로, 만약 벤토나이트의 主構成鑛物인

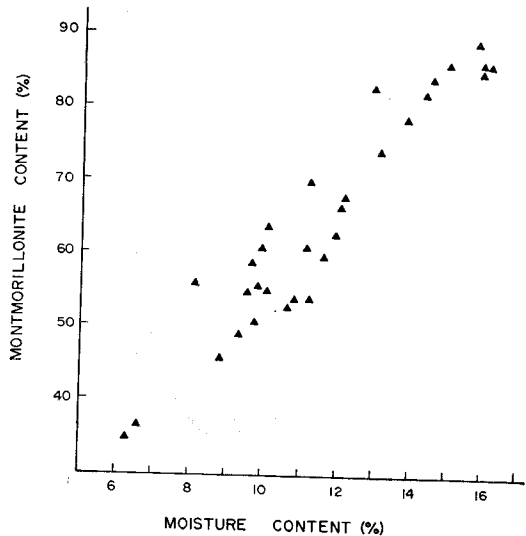


Fig. 2 Relationship between moisture content and montmorillonite content (by EGME surface area measurement).

몬모릴로나이트의 層間에 존재하는 교환성양이온의 種類와 構成비가 國內產 벤토나이트처럼 서로 유사한 경우 水分含量은 相對的인 몬모릴로나이트의 含有比를 아는데 매우 有用함을 알 수 있다.

양이온교환능

33개 시료의 양이온교환능(이하 CEC)은 임실시료의 최저 32meq/100g에서 전골시료의 最高 96meq/100g의 값을 나타낸다. 이 差異는 일반적으로 부성분광물 즉 불순물의 含有量의 많고 적음에 기인한다. 이같은 관계는 Fig. 3에서 잘 나타나고 있다. 불순물의 含量이 감소될수록 벤토나이트의 CEC는 증가된다. 表面積과 CEC와의 關係를 보면 약간 分散된 分布를 보이기는 하지만 一般的인 傾向에서 크게 벗어난 몇 개의 시료들 특히 밧두골, 운장산, 등넘 및 양포시료를 除外하면 比較的 一致되고 있다. 傾向에서 크게 벗어난 위의 시료들은 CEC가 높은 沸石鑛物을 含有하는데 기인한다. 거의 비슷한 표면적을 갖는 장사, 신창리, 입실 및 죽정-2 시료들의 CEC를 보면 거의 ±18meq/100g 정도의 차이를 나타내는데, 표면적 측정시의 오차한계 ±5%를 감안하더라도 몬모릴로나이트 含量 以外에 어떤 다른 要因이 이를 規制하는 것으로 볼 수 있다. 그 이유는 다음 두 가지로 생각되어진다. 그중 하나는 원래 몬모릴로나이트 格子內의 치환정도의 差에 의하여 그들 공유의 CEC가 차이가 있을 수 있고 또 다른 하나는 몬모릴로나이트 粒子의 型態나 배열상태 등이 이온 교환반응을 다른 정도로 規制하는 要因으로 작용하지 않았나 추측되어진다.

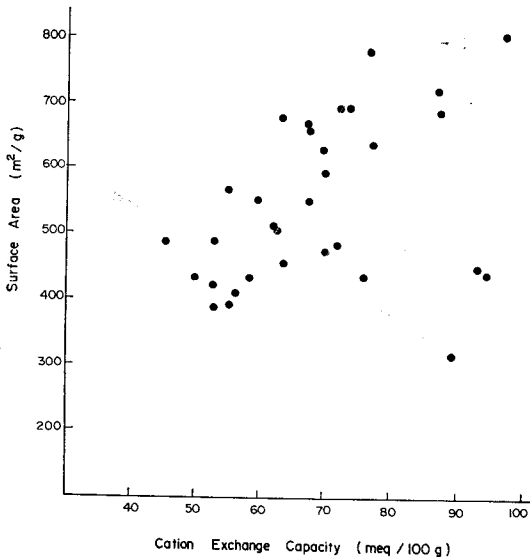


Fig. 3 Relationship between surface area and cation exchange capacity.

Table 3 Cation exchange capacities by ammonium acetate method and methylene blue exchange of some bentonites.

| Sample | Methylene* blue exchange capacity (meq/100g) | CEC by ammonium acetate method (meq/100g) |
|------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Haseo | 45.5 | 56.4 |
| Jugjeon-3 | 63.5 | 70.5 |
| Wolchon | 45.7 | 77.1 |
| Hwaam | 48.0 | 70.0 |
| Batdugol | 39.3 | 89.2 |
| Deungnum-5 | 36.4 | 72.6 |

*taken from Moon and Morgan(1983).

CEC를 측정하는 데는 여러가지 方法이 있으나 과거에 메틸렌블루 다이 흡착에 의한 CEC(이하 MBCEC)를 측정한 결과가 있어(Moon and Morgan, 1983) 이번 에 測定된 CEC를 비교하면 Table 3에 나타난 바와 같이 많은 差異가 있음을 알 수 있다. 그 변화의 범위를 보면 延日地域에서 產出되는 밧두골이나 등넘의 경우가 그 差가 各己 49.9 및 36.2meq/100g으로서 甘浦地域에서 產出되는 下西, 竹田, 月村 및 花岩試料에서 나타나는 7~31.4meq/100g의 差보다 큰 것을 알 수 있다. 비교할 수 있는 시료수가 적어서 전체를 代表한다고 보기는 어려우나 延日地域 즉 上部堆積層厚가 다른 地域보다 더 두터운 地域에서 產出되는 시료에서 그 差가 더 큰 것을 알 수 있다. 이는 두꺼운 上部堆積層厚에서 오는 壓力이 몬모릴로나이트의 粒子에 영향을 미치 다른 要因과 함께 集合體形成을 촉진시켰으며 粘土鑛物의 集合體는 不完全한 이온교환반응을 초래하여 더 큰 差를 보여 주는 것으로 여겨진다. 물론 이것만이 一한 理由는 아니리라 생각한다. 점토의 分散이 CEC에 미치는 영향은 여러 學者들에 의하여 보고된 바 있다. 당연한 결과로서 一般的으로 벤토나이트에서는 몬모릴로나이트의 含量이 높을수록 CEC가 증가되나 CEC가 높은 沸石鑛物을 함유하는 경우 몬모릴로나이트의 함유비와는 관계없이 CEC가 높아지기 때문에 原鑛의 鑛物組成을 모를때 CEC만으로 몬모릴로나이트의 含量 혹은 벤토나이트를 평가하는 것은 매우 위험한 일이다.

수소이온농도(pH)

pH는 산성인 4.5에서부터 알칼리성인 9.8에 이르기까지 다양한 변화를 보이고 있다. 延日地域에서 產出되는 試料들은 산성에서 알칼리성 범위의 값을 보이는데 反해 감포지역의 試料들은 거의 대부분 알칼리성을 나타내고 있다. 延日地域에서 產出되는 것中 pH가 산

성인 것은장기층군이 갈탄층을 함유하며 이들의 上 · 下位에 오는 광체의 경우 炭化되는 과정에 방출되어진 유기산의 영향을 받은 結果가 아닌지 의심이 되나 아직 미상이며, 이들을 비롯 산성인 鑛體의 경우 風化作用에 의한 것으로 여겨진다. Takesi 等(1978)에 의하면 풍화작용에 의해서 2價의 교환성양이온 즉 Ca^{2+} 나 Mg^{2+} 은 1價의 H^+ 이온으로 교환되고 있음이 기재되고 있다. 또한 風化作用이 進行되면 몬모릴로나이트는 熱的特性이 달라진다. 示差熱分析時 脫水作用에 의한 흡열반응이 600°C 근처에서 하나로 나타나는 “正常型”에서 풍화정도가 진행될수록 500~700°C 범위에서 흡열반응이 두개로 나타나는 “非正常型”으로 변화됨이 기재되고 있다(Greene-Kelly, 1957). 이러한 관찰결과가 맞다면 국내시료의 경우 연일지역에서 産出되는 시료에서 더 현저한 “非正常型”이 기재되는데(Moon, 1985) 이는 풍화정도가 심한 것을 나타낸다고 할 수 있고 그 결과로 2價의 양이온이 H^+ 이온으로 치환, pH를 산성으로 유도한 것으로 여겨진다. 벤토나이트의 色 또한 pH와 관계를 보이는데 淡黃綠色을 띠는 경우 대부분 산성의 pH를 나타낸다.

液性限界

結果는 Table 2에 나타낸 바와 같이 66에서 220의 범위를 보여준다. 액성한계란 Allen(1942)의 정의에 의하면 “粘土가 가소성을 갖는 상태에서 液狀으로 변할때 粘土가 갖는 물의 量을 105°C 오븐에서 건조된 점토의 백분율로 나타낸 것”이다. 이는 Atterberg 限界中の 하나이다. White(1959)나 Bain(1971)에 의하면 Ca-몬모릴로나이트는 50~199의 범위의 값을 가지며 Na-몬모릴로나이트의 경우 500~700 사이의 값을 갖는다. Morgan(1974)에 의하면 93~97%의 Ca-몬모릴로나이트를 함유하는 시료의 액성한계는 146~172의 값을 갖는 것으로 기재되고 있다. 이로 보아 國內産의 경우 Ca-몬모릴로나이트의 일반적인 값이며, 다소 낮은 시료들은 불순물의 混在에 기인하는 것임을 알 수 있다. White(1958, 1959)는 Ca-몬모릴로나이트는 단위 粒子당 15~17 물분자에 해당하는 양을 취할 수 있고 이에 비해 Na-몬모릴로나이트는 50분자에 해당하는 물분자를 취할 수 있다 한다. 이는 다시 말해 層間에 存在하는 교환성양이온중 소량의 Na이온이 존재한다 하더라도 액성한계에 미치는 영향이 매우 크다는 것을 나타낸다. 그래서 교환성양이온중 Na이온의 구성비가 시료마다 다른 경우 몬모릴로나이트의 含量이 一致하다해도 액성한계는 서로 크게 다를 수 있다. 産出地別로 연일지역에 비해 감포지역의 시료들이 액성한계가 높은 것을 알 수 있는데 이는 相對的으로 甘浦地域의 시료들이 교환성

양이온중 Na의 함유비가 높은 데 기인한다.

膨脹度

팽창도는 벤토콜시료의 14.5ml/10g에서부터 죽전시료의 83.0ml/10g에 이른다. 그러나 대부분의 시료들은 20ml/10g 内外의 典型的인 Ca-벤토나이트의 팽창도를 나타낸다. 一部 甘浦地域의 시료들은 60ml/10g 以上으로서 상대적으로 다른 시료들보다 월등히 높은 값을 보이거나 자연산 Na-벤토나이트의 팽창도에는 못 미치는 값을 보이고 있다. 粘土의 팽창도는 교환성양이온의 종류, 粒度分布, 結晶의 内部構造 및 공극의 크기 및 分布樣相에 따라 크게 영향을 받는다는 것이 일찌기 보고 되었다(Mielenz 等, 1955). 本 研究에서 後者의 두 경우는 그 관계를 규명할 수 없지만 교환성양이온의 종류와 粒度分布와의 관계를 관찰한 결과는 다음과 같다. 액성한계에서 지적한 대로 팽창도 또한 Na이온의 함유비가 클수록 팽창도는 크며, 입도분포가 적을수록 팽창도는 다소 증가하나 前者에 비해 그 영향이 적다. 팽창도와 액성한계는 모두 물의 흡착에 의한 성질이므로 두 결과는 매우 밀접한 관계를 보여준다. 팽창도가 증가하면 액성한계 또한 증가되는 正의 關係를 보여준다(Fig. 4).

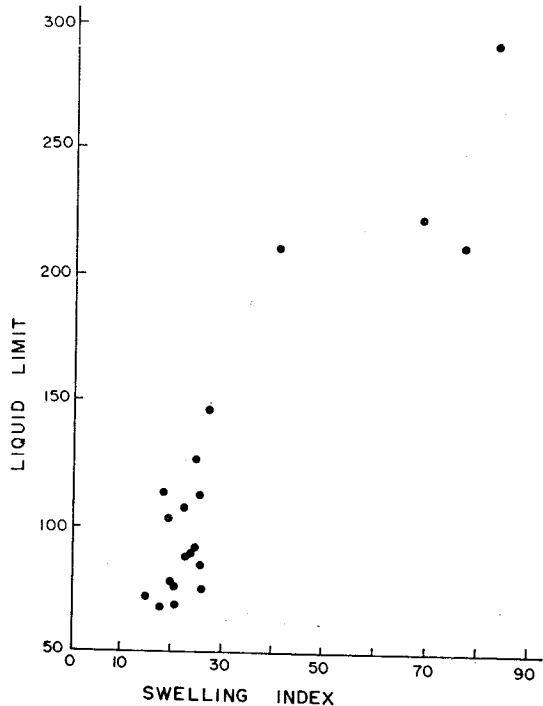


Fig. 4 Relationship between liquid limit and swelling index.

Table 4 Swelling index of some montmorillonites after addition of sodium carbonate.

| Sample | Original bulk sample | Na ₂ CO ₃ (wt.%) | | | | |
|------------|----------------------|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Jugjeon | 7.6 | 8.8 | 7.6 | 7.2 | 6.7 | 7.0 |
| Mopo | 2.2 | 4.8 | 6.1 | 6.2 | 6.5 | 7.3 |
| Sinchangri | 1.7 | 5.3 | 6.0 | 6.5 | 6.8 | 7.2 |
| Jangsa | 1.8 | 7.0 | 8.2 | 8.4 | 8.1 | 9.1 |
| Jabut | 1.9 | 4.9 | 5.5 | 6.6 | 5.4 | 5.6 |

測定된 結果를 보면 甘浦地域의 몇개시료(竹田, 月村 및 下西試料)를 制外하고 原鑛 그 自體로서 높은 팽창도가 요구되는 산업분야에서는 사용이 어려운 값을 갖는다. 그러나 Ca-몬토릴로나이트는 Na이온으로 이온교환반응을 시킬 수 있어 그 物性を 向上시킬 수 있는데, 반응 後의 양상을 검토코자 몇 개의 시료를 선택교환반응 後 팽창도를 測定하였다(Table 4). 이온교환반응은 중탄산나트륨을 사용 原鑛의 무게비로 각기 2, 3, 4, 5, 6%를 100目以下로 파쇄된 시료에 물과 섞어 반죽을 만들어 하루저녁 방치하여 반응이 일어나도록 하였다. 일반적으로 실험실에서는 이온교환반응을 보다 完全하게 해 줄 수 있지만 대량시료처리하는 경우를 가정 위 방법을 사용하였다. Fig. 5에서 보여주는 것처럼 測定된 5개의 시료중 장사, 모포, 신창리 및 자부의 4개 시료는 原鑛의 팽창도가 18~22ml/10g으로 매우 유사한 Ca-몬토릴로나이트의 특징적인 값을 갖고 있다. 이들중 자부시료를 제외하고 6% 중탄산나트륨 첨가시에 最大值를 가지며, 자부시료는 4%에서, 죽전시료는 2%에서 최대치를 나타냈다. 이로 미루어 죽전의 경우 교환성 양이온중 Na이온의 구성비가 상대적으로 제일 높고, 다음이 자부시료, 다음이 나머지 시료임을 알 수 있다. 竹田-1의 경우 CEC는 63meq/100인데 이 CEC로부터 이론적으로 계산해 보면 최소한 교환가능한 양이온중 Na의 비가 20%는 상회함을 알 수 있다. 최대치 이후에는 팽창도가 감소하는데 이는 Bain(1971)이 Na이온으로 교환한 Ca-벤토나이트에서 측정된 액성한계에서 관찰되어진 결과와 一致한다. 이러한 관찰결과는 Ca-벤토나이트의 物性向上을 위한 Na이온으로의 교환반응시 CEC뿐만 아니라 교환성양이온의 종류 및 構成比를 알아서 적정량의 化工藥品을 使用하는 것이 매우 重要함을 알 수 있다.

중탄산나트륨으로 처리하기 전 죽전시료를 제외한 4개의 시료는 매우 유사한 팽창도를 갖고 있었으나, 처리후 各個試料에서 나타난 결과는 서로 다른 것을 알 수 있다. 特別 장사시료의 경우 相對的으로 현저히 높

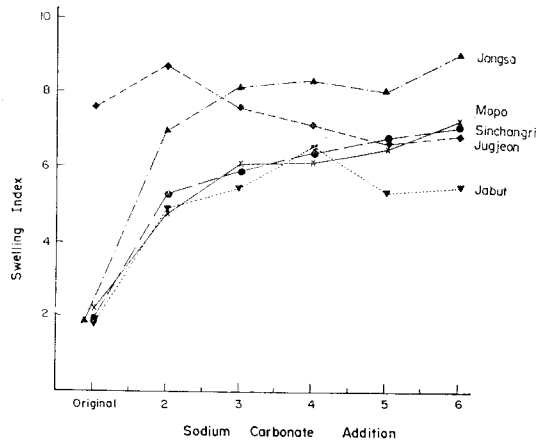


Fig. 5 Swelling index after addition of various amounts of sodium carbonate.

은 팽창도를 보여주고 있다. 장사시료는 물에 分散시킬 때 이들 시료들중 가장 용이하게 분산되었으며 몬토릴로나이트의 含量도 84%로 다른 시료들에 비해 높은 것을 알 수 있다. 이로 미루어 반응결과는 原鑛에서 몬토릴로나이트 含量이 높을수록, 分散이 용이할수록 微粒子の 크기가 적어질수록 반응결과는 향상됨을 알 수 있다.

粘 度

6%의 현탁액을 사용 측정된 점도는 2cps 内外로 정확히 測定하기도 어려운 상태였으나 액성한계나 팽창도가 높은 시료들을 相對的으로 약간 높은 3~4cps를 나타내고 있다.

현탁액을 만들 때 점토의 양을 증가시킬수록 점도는 당연히 증가되는데 양이온중 Na-이온이 미치는 영향을 알아보코자 Na-이온의 量이 적은 죽정-2시료와, 그 구성비가 높은 죽전-2시료를 선택 각기 5%씩 점토의 量을 증가시키면서 점도를 측정하여 보았다. 결과는 Table 5에 기재한 바와 같다. 죽정-2시료는 3% 현탁액의 점도가 죽정-2의 10% 현탁액의 점도와 비슷한 값을 보여주고 있다. 이는 原試料에 포함되어진 Na이온

Table 5 Viscosities after stepwise increase of montmorillonite contents.

| Sample | Dispersion Method | Viscosity (cps) | | | | | | |
|------------|-----------------------|-----------------|-----|------|------|------|------|------|
| | | 6% | 10% | 15% | 20% | 25% | 30% | |
| Jugjeong-2 | simple* dispersion | A.V | 1.7 | 2.4 | 3.3 | 4.8 | 5.8 | 9.5 |
| | | P.V | 1.5 | 2.3 | 2.5 | 4.5 | 5.5 | 10 |
| | forceful** dispersion | A.V | — | 2.6 | 4.6 | 7.5 | 11.0 | 14.5 |
| | | P.V | — | 2.2 | 4.2 | 5.5 | 8.0 | 11.0 |
| Jugjeon-2 | simple* dispersion | A.V | 3.7 | 7.5 | 26.3 | 55.3 | — | — |
| | | P.V | 0.7 | 7.0 | 21.5 | 42.0 | — | — |
| | forceful** dispersion | A.V | — | 12.5 | 58.2 | — | — | — |
| | | P.V | — | 10.0 | 34.5 | — | — | — |

* Clay was dispersed by simple stirring.
 ** Clay was dispersed by ultrasonic generator.
 A.V is apparent viscosity and P.V is plastic viscosity.

의 구성비가 점도에 미치는 영향을 보여주는 것이다. 또한 이들 시료를 분산시키는 과정에서 단순히 교반기로 저어준 경우와 초음파발진기에 의해 3분간 강력한 분산을 시킨 두 가지 현탁액에서 점도를 측정하였는데 後者の 경우가 훨씬 더 높은 점도를 얻을 수 있었다(Table 5). 강력한 분산을 시킨 경우 各個粘土粒子는 더 細粒으로 되므로 粒度의 分布가 적어질수록 점도가 증가하는 것을 알 수 있다. 죽전-2 시료의 경우 교반기로만 분산시킨 것은 25% 현탁액에서 측정한계를 넘는 값을 보였으며 초음파발진기로 보다 강력한 분산을 시킨 시료는 20%의 현탁액에서 측정한계를 넘어서었다.

Ca-이온을 Na이온으로 치환시킨 후 變化되는 粘度를 검토하고자 5% 중탄산나트륨을 첨가한 후 測定한 粘度를 보면 다음과 같은 사실이 관찰된다. 대부분의 경우 점도는 增加되고 있으며 增加되는 양상은 膨脹度에서 관찰된 結果와 一致되고 있다. 특히 甘浦地域의 月村이나 竹田의 試料들은 3~4배의 증가를 보이는데, 이때 이들이 갖는 粘度는 높은 점도를 要求하는 特定한 用途인 시추용 泥水用이나 土木工事用等에도 使用이 可能함을 指示한다. 그외의 시료들은 理論的으로 계산할 때 5% 중탄산나트륨을 첨가시키면 모든 Ca이온들은 Na이온으로 치환됨을 의미하는데 이온교환 반응 후에도 현저한 점도의 增加가 기재되고 있지 않다. 이는 不完全한 이온교환반응에도 그 이유가 있겠지만 자연산 Ca-몬모릴로나이트는 이온교환반응에 의해 Na-몬모릴로나이트로 만들었을지라도 自然産 즉 몬모릴로나이트 형성시에 교환성양이온으로 Na이온이 우세한 試料들과 一致될 수 없음을 指示한다.

物理化學的性質의 相互關係, 規制要因 및 地域의 特性

가장 一般的인 現象은 몬모릴로나이트의 含量이 增加하면 特定한 物性 즉 表面積, 水分含量 및 양이온교환능은 增加하는 正의 關係를 보인다. 그러나 膨脹度, 液性限界 및 粘度는 각기 몬모릴로나이트의 含量이 증가할수록 커지나 그것만이 유일한 要因은 아니며 교환성양이온의 種類가 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 따라서 前者의 세 特性은 直接比較가 가능하며 後者の 세가지 特性 또한 서로 直接 對比가 可能하다. 그러나 수소이온농도는 몬모릴로나이트 含量이나 교환성양이온의 종류와 無關하다. 그러므로 서로 對比될 수 있는 두그룹의 特性中 각기 한 가지씩을 알 수 있다면 몬모릴로나이트의 含量과 교환성양이온의 구성비를 알 수 있으므로 광상조사의 초기단계에서 鑛床을 評價하는데 대단히 유용함을 알 수 있다.

벤토나이트의 基本的인 物理化學的 特性을 規制하는 主要한 要因은 粒度分布, 몬모릴로나이트의 含量, 양이온교환능 및 교환성양이온의 種類라 하겠다. 이들만이 特性을 規制하는 直接的인 要因은 아니라 할지라도 상당히 큰 영향을 주는 것은 위 실험結果에서도 확인되고 있다. 膨脹度 測定時 나타난 結果는 1) 試料의 分散이 용이하고, 分散된 粘土粒子의 粒度分布가 細粒으로 갈수록 向上되는 정도는 커지고 2) 교환성양이온 중 Na이온의 구성비가 클수록 向上되는 정도가 높은 것을 관찰하였다. 또한 같은 條件下에서라면 몬모릴로나이트의 含量이 높을수록 向上되는 정도가 큰 것을 관찰하였고 分散이 용이할수록 또한 物理·化學的 特性

이 向上되는 정도가 커졌다. 이러한 사실은 이들이 特性을 規制하는 要因임을 말해준다.

이들 試料들이 보여주는 結果를 보면 產出地域에 따라 差異가 있음을 알 수 있다. 延日地域에서 產出되는 시료들은 모두 典型的인 Ca-벤토나이트의 特性을 갖는데 반해 甘浦地域에서 產出되는 몇몇 試料들은 相對的으로 높은 物理·化學的 特性을 갖는 다는 것이다. 이는 주로 교환성양이온중 Na이온의 構成비가 상대적으로 延日지역의 시료들 보다 높는데 基因한다. 그 理由는 다음과 같이 생각되어진다. 甘浦地域에서 產出되는 物理的 特性이 상대적으로 높은 시료들, 죽전이나 월촌 등은 考洞里火山岩類에 胚胎되어지는데 그 直上位에 海成層인 松田層(Yoon, 1976)이 덮고 있다. 따라서 海水에 노출되었거나 上部로부터 유입된 海水의 영향으로 상대적으로 Na이온이 富化되지 않았는가 생각된다. 物理적 特性이 상대적으로 延日지역의 시료보다 높은 또 다른 理由는 粒度分布라 할 수 있겠다. 產出地域別로 시료가 分散되는 과정을 살펴보면 대체로 延日지역에서 產出되는 시료들이 물에 쉽게 빨리 풀려지는 현상을 보이나 풀려진 후 粒子의 크기는 甘浦地域의 시료보다 훨씬 큰 集合體를 이루고 있다. 다른 말로 하면 甘浦地域의 시료들은 풀려지는 속도는 늦으나 分散된 粒子의 크기가 훨씬 延日地域의 시료보다 적다. 물론 例外인 경우도 있다. 分散程度의 差異는 다음과 같이 추측된다. 延日地域의 堆積層厚가 甘浦地域에 비해 훨씬 더 두꺼우다. 두꺼운 上部堆積層厚는 당연히 甘浦地域에 비해 상대적으로 큰 壓力을 수반하였고, 상대적으로 큰 壓力이 몬모릴로나이트의 集合體를 형성시키는데 기여했을 것이다. 이같이 형성된 集合體가 分散을 저해하는 한 要因이 되었을 것이며 상대적으로 큰 粒度分布는 物理·化學的 特性을 저하시킨 主要한 이유가 되었으리라 생각한다. 같은 分散方法을 적용시킨 후 TEM에서 直接 관찰한 結果도(Moon, 1984) 입도 分布는 위의 관찰결과와 一致되는데, 이러한 관찰결과는 粒度分布 또한 地域에 따라 特性의 差異를 주게 한 主要한 要因임을 分明함을 말해준다.

結 言

이번에 測定되었던 國內 三紀層에서 產出되는 벤토나이트의 物理·化學的 特性을 綜合하면 다음과 같다. 벤토나이트의 主構成礦物은 Ca-몬모릴로나이트로서 表面積 測定結果 279~780m²/g의 범위를 가지며, 이로부터 계산된 몬모릴로나이트의 含量은 34~96%에 이르는 변화를 보인다. 水分含量은 일정한 조건하에서 건조된 경우 몬모릴로나이트 含量과 밀접한 正의 關係를

보이는 값 6.38~16.46% 범위에 해당한다. 양이온교환능 또한 몬모릴로나이트의 含量에 따라 변화되어 50~90meq/100g 범위의 값을 보여준다. 膨脹度는 20ml/10g 정도, 液性限界는 100內外이고 가점도는 2cps 정도로서 典型的인 Ca-벤토나이트의 값에 해당되므로 이들의 우세한 교환성양이온은 物性으로부터도 2價의 양이온임을 알 수 있다. 그러나 甘浦地域에서 產出되는 몇 개의 시료들은 교환성양이온중 Na-이온의 構成비가 상대적으로 높을 뿐만 아니라 粒度의 分布 또한 延日地域의 試料들에 비해 더 細粒質이기 때문에 相對的으로 높은 物理·化學的 性質을 보여준다. pH는 5~9의 넓은 변화를 나타내는데 延日지역의 시료가 산성인 경우가 더 흔히 관찰된다. 그 理由는 장기간 풍화에 노출되었던 시료의 교환성양이온들이 H⁺이온으로 치환되었을 가능성을 시사한다.

벤토나이트鑛床을 조사 초기단계에서 평가하는데 무엇보다도 몬모릴로나이트의 含量을 정확히 아는 것은 매우 중요한데 표면적이나 수분함량 測定은 간단한 장비나 方法으로 손쉽게 할 수 있어 매우 有用함을 알 수 있다. 양이온교환능이나 교환성양이온의 測定은 물성을 規制하는 主要한 要因이 되므로 매우 중요하며 物性을 예측하는데 매우 有用한 수단이 된다. 이러한 基本的인 物性을 기초로 特定한 用途의 範圍를 밝히기는 제한이 따르지만 그 사용 가능성을 검토할 수 있는 유일한 方法이다. 대부분 國內試料의 경우 유지정제용 活性白土 제조용으로는 적절하나, 相對的으로 높은 特性이 要求되는 주형재료용, 泥水 혹은 土木工用 점토로는 甘浦地域의 試料들을 制外하면 부적절한 것으로 나타났다. 그러나 Na-이온으로 이온반응시 向上된 物性을 기대할 수 있는 시료도 있으므로 이러한 鑛體의 개발시에는 보다 鑛體를 構成하는 몬모릴로나이트 自體에 對한 체계적인 研究가 뒤따라야 하리라 본다.

參 考 文 獻

- Allen, H. (1942) Classification of soils and control procedures used in construction of embankments. Public Road, v. 22, p. 263-282.
- American Petroleum Institute (1980) API recommended practice: Standard procedure for testing drilling fluids. API Production Dept., p. 5-7.
- Bain, J.A. (1971) A plasticity chart as an aid to the identification and assessment of industrial clays. Clay Miner., v. 9, p. 1-17.
- Carter, D.L., Heilman, M.D. and Gonzalez, C.L. (1965) Ethylene glycol monoethyl ether for deter-

- mining surface area of silicate minerals. *Soil Sci.*, v. 100, p. 356-360.
- Foster, M.D. (1953) Geochemical studies of clay minerals: II-Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. *Am. Miner.*, v. 38, pp. 994-1006.
- Greene-Kelly, R. (1957) The montmorillonite minerals. pp. 140-164. In: Mackenzie, R.C. (ed.) *The Differential Thermal Investigation of Clays*. Mineralogical Society, London.
- Mielenz, R.C., Schieltz, N.C. and King, M.E. (1955) Effect of exchangeable cation on X-ray diffraction patterns and thermal behaviour of montmorillonite clay. *Clays Clayl Miner.*, v. 3, pp. 146-173.
- Moon, H.S. (1984) Mineralogy and geochemistry of fuller's earth from southern Korea. Ph.D. Thesis, University of London, U.K. (Unpublished)
- Moon, H.S. (1985) Thermal behaviour of some montmorillonites related to their chemical compositions. *J. Korean Inst. Mining Geol.*, v. 18, pp. 253-261.
- Moon, H.S. and Morgan, D.J. (1983) Some Mineralogical and physico-chemical properties of fuller's earths from Tertiary sediments in South Korea. *J. Korean Inst. Mining Geol.*, v. 17, pp. 149-161.
- Takesi, H., Fujii, N. and Fujinuki, T. (1969) Transformation of montmorillonites in acid clay deposits by weathering. *Proc. Intern. Clay Conf., Tokyo 1969*, v. 1, pp. 225-231.
- Van Olphen, H. and Fripiat, J.J. (1979) *Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals*. Pergamon Press, Oxford.
- White, W.A. (1958) Water sorption properties of homoionic clay minerals. *Illinois State Geol. Surv., Report Inves.* 208.
- White, W.A. (1959) Water sorption characteristics of clay minerals. *Illinois State Geol. Surv., Circular* 266.
- Yoon, S. (1976) The geological and paleontological study on the Tertiary deposits of the Janggi-Eoil district of Korea. No. 1 Stratigraphy and geologic age of the Songjeon Formation. *Busan Nat. Univ. J. Nat. Sci. Ser.*, v. 21, pp. 11-19.