

국내산 벤토나이트에 대한 응용광물학적 특성 평가 (I): 광물 조성 및 특징과 양이온 교환특성과의 연계성

Applied-Mineralogical Characterization and Assessment of Some Domestic Bentonites (I): Mineral Composition and Characteristics, Cation Exchange Properties, and Their Relationships

노 진 환 (Jin Hwan Noh)

강원대학교 지구과학부

(School of Earth Science, Kangwon National University, E-mail: jhnoh@kangwon.ac.kr)

요약: 국내산 벤토나이트들의 광물조성 및 특징과 양이온 교환특성과의 연계성을 규명하기 위해서, 정제나 분리 과정 없이 원광 단위로 XRD 정량분석, 화학적 용출실험, pH 및 양이온 교환능력 (CEC) 측정 등을 시행하였다. 리트벤토법에 의한 XRD 정량분석 결과, 국내산 벤토나이트들은 몬모릴로나이트(30~75 wt%) 외에 주요 불순물로서 제올라이트, 단백질, 장석류가 대개 25 wt% 이상 함유하는 것으로 밝혀졌다. 클리넨틸로라이트-홀란다이트 계열의 조성을 이루는 것으로 감정된 이 제올라이트들은 제올라이트질 벤토나이트의 양이온 교환특성에 심대한 영향을 미친다. 클리넨틸로라이트는 상대적으로 규질이며 밝은 색을 띠는 벤토나이트에서 흔히 볼 수 있고 단백질과 밀접한 공생관계를 이루며 산출되는 것이 특징이다.

대부분 Ca이 주된 교환성 양이온을 이루지만, 일부 제올라이트질 벤토나이트에서는 알칼리 이온의 함유도가 매우 높게 나타나기도 한다. 메칠렌블루법에 의해 측정된 CEC 값은 다소 산포되기는 하지만 몬모릴로나이트의 함량과 대체로 정비례하는 관계를 보이고 상대적으로 낮은 수준을 보인다. 이에 비해서 암모늄아세테이트법에 의해서 측정된 'Total CEC' 값은 비교적 높은 수준(50~115 meq/100 g)을 보인다. 이 같은 CEC 값의 차이는 특히 제올라이트질 벤토나이트에서 보다 크게 나타나고, 이는 제올라이트에 의한 CEC 증대효과로 간주된다. 단백질이나 장석류들은 벤토나이트의 양이온 치환능력에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 나타난다. 벤토나이트 현탁액의 pH는 교환성 양이온들 중에서 알칼리 성분 함유도, 특히 Na의 함유수준이 증가됨에 따라 pH=9.3에 이를 정도로 증대되는 경향을 보인다. 그렇지만 경우에 따라서는 소위 '산성백토'로 취급될 수 있을 정도로 낮은 pH(5~6) 값을 갖는 벤토나이트들도 있다. 이는 일부 국내산 벤토나이트들이 몬모릴로나이트의 중간 양이온으로서 H⁺을 일부 함유하고 있기 때문인 것으로 여겨진다. 궁극적으로 이 연구결과는 벤토나이트의 품위 산정에는 XRD 정량분석법이 적용되는 것이 합리적이고 CEC와 관련된 품질 특성은 전적으로 'Total CEC' 개념에 의거하여 평가되어야 한다는 것을 시사한다.

주요어 : 벤토나이트, 양이온 교환특성, CEC, XRD 정량분석, 메칠렌블루법, 암모늄아세테이트법, 화학적 용출

ABSTRACT: Mineralogical and chemical characterization of some domestic bentonites, such as quantitative XRD analysis, chemical leaching experiments, pH and CEC determinations, were done without any separation procedures to understand their relationships among mineral composition,

characteristics, and cation exchange properties. XRD quantification results based on Rietveld method reveal that the bentonites contain totally more than 25 wt% of impurities, such as zeolites, opal-CT, and feldspars, in addition to montmorillonite ranging 30~75 wt%. Cation exchange properties of the zeolitic bentonites are deeply affected by the content of zeolites identified as clinoptilolite-heulandite series. Clinoptilolite is common in the silicic bentonites with lighter color, and occurs closely in association with opal-CT.

Ca is mostly the dominant exchangeable cation, but some zeolitic bentonites have K as a major exchangeable cation. The values of cation exchange capacity (CEC) determined by Methylene Blue method are comparatively low and have roughly a linear relationship with the montmorillonite content of the bentonite, though the correlated data tend to be rather dispersed. Compared to this, the CEC determined by Ammonium Acetate method, i.e. 'Total CEC', has much higher values (50~115 meq/100 g). The differences between those CEC values are much greater in zeolitic bentonites, which obviously indicates the CEC increase affected by zeolite. Other impurities such as opal-CT and feldspars seem to affect insignificantly on the CEC of bentonites. When dispersed in distilled water, the pH of bentonites roughly tends to increase up to 9.3 with increasing the alkali abundance, especially Na, in exchangeable cation composition. However, some bentonites exhibit lower pH (5~6) so as to regard as 'acid clay'. This may be due to the presence of H⁺ in part as an exchangeable cation in the layer site of montmorillonite. All the works of this study ultimately suggest that an assesment of domestic bentonites in grade and quality should be accomplished through the quantitative XRD analysis and the 'Total CEC' measurement.

Key words : bentonite, cation exchange property, CEC, quantitative XRD analysis, methylene blue method, ammonium acetate method, chemical leaching

서 언

벤토나이트(bentonite)는 원압의 상태와 변질 요인의 차이에 의해서 다양한 광물상 및 광물 조성을 이룬다(Grim and Güven, 1978). 이는 당연히 벤토나이트의 응용에 중요한 교환성 양이온(exchangeable cation)의 조성, 양이온 치환능력(CEC: cation exchange capacity) 등과 같은 화학적 특성을 규제하는 것으로 알려져 있다. 특히 양이온 치환능력은 벤토나이트의 가장 기본적인 화학적 특성으로서 그 측정법은 오래 전부터 알려져 왔지만(Nevins and Weintritt, 1967; Bunsenberg and Clemency, 1973; Taylor, R.K. 1985), 최근에도 그 측정 및 평가 방법에 대한 논의가 새롭게 취급될 정도로 꾸준히 연구되고 있다(Borden and Giese, 2001).

벤토나이트는 스멕타이트 계열(smectite group)의 점토광물을 주된 성분으로 함유하지만, 그 외에도 대개 2~5종의 불순광물들이 약 10~50 wt% 정도 수반되는 복잡한 광물성분계를 이루는 일종의 광석이다. 또한 산업에 응용 과정에서 경우에 따라 분리 및 정제 공정을 거치는 경우도 있지만, 대부분 광물조성 면에서 천연의

상태에서 크게 벗어나지 않는 분체 상으로서 이용된다. 그럼에도 불구하고 벤토나이트의 화학적 특성에 관한 연구가 대부분 벤토나이트의 유용광물 단위, 즉 스멕타이트의 일종인 몬모릴로나이트(montmorillonite)로만 한정되어 이루어져 왔기 때문에 실제의 응용과정에서 상당한 오해와 오류가 야기되었다.

국내산 벤토나이트의 화학적 및 물리화학적 특성에 관한 연구는 분리·정제된 몬모릴로나이트를 대상으로 주로 구조상의 층간화학적 특성이나 결정화학적 특징을 파악하고자 하는 목적에서 이루어져 왔다(Noh *et al.*, 1983; Kim *et al.*, 1985; Noh, 1985; 문희수 외, 1987, 1989; 노진환과 오성진, 1994). 그러나 이 같은 연구들은 대부분 몬모릴로나이트에 수반되는 불순광물들의 영향을 배제한 채 이루어진 것으로서, 연구 결과들이 벤토나이트의 응용과 관련된 특성을 평가하는데 효과적으로 적용되기 어려운 상황이다. 게다가 비교적 저품위를 이루는 국내산 벤토나이트의 경우에는 분리되기 어려운 단백석(opal-CT)이나 제올라이트(zeolite)같은 불순물들의 혼재로 인해서, 현실적으로 몬모릴로나이트의 분리·정제가 기술적으로 완벽하게 이

루어지기 어렵다는 점도 고려되어야 한다. 이에 따라 지금까지 국내에서 이루어져 왔던 점토광물 단위의 화학분석 결과나 물리화학적 특성에 관한 연구 결과의 타당성에 대해 일부에서는 다소 회의적인 시각으로 보고 있는 상황이다.

벤토나이트를 광석 단위로 그 품위(grade)와 품질(quality) 특성을 평가하는 데에는 구성광물들에 대한 정량적인 분석결과를 전제로 한다(노진환, 2000). 최근에 이루어진 X-선회절(XRD) 정량분석법의 발전(Jones, 1989; Taylor, 1991; Taylor and Matulis, 1994)에 의해서 벤토나이트에 대한 이 같은 연구의 시도가 가능하게 되었다. 따라서 이 연구에서는 이 같은 XRD 정량분석법을 비롯한 응용광물학적 분석법을 적용하여 국내산 벤토나이트의 광물조성 및 광물특성을 정량적으로 파악하고자 한다. 또한 이를 토대로 벤토나이트의 응용에서 중요한 양이온 교환특성이 그 광물상 및 광물조성과 어떤 연계성을 갖는 지를 검토하고, 이를 규제하는 성향과 그 정도를 평가하고자 한다.

분석 및 실험 방법

이 연구에 사용된 벤토나이트 시료들은 강원대학교 부설의 '산업광물은행'에 소장된 것으로써, 각 산지에서 평균적인 품위를 보이는 것을 대표시료로서 선택하였다. 경북 지방의 영일, 감포 및 양남 지역에서 산출되는 총 20개의 벤토나이트 시료들이 이 연구에서 다루어졌다. 현장에서 채취된 시료들은 3일 이상 실온에서 충분히 건조시킨 후에 사용되었다.

벤토나이트의 광물조성을 정량적으로 파악하기 위해서, 흑연-단색필터(graphite-monochromator) 장치가 부착된 기기를 사용하여 CuK α 로 3~80°의 2 θ 범위에서 0.04°/sec 간격의 단속적 주사방식(step-scanning)으로 XRD 분석을 시행하였다. XRD 정량분석을 위한 시편은 Al 재질의 시편 장치에 분쇄된 분말 시료를 다져 넣는 비편향성(unoriented) 시편제작 방식(Moore and Reynolds, 1989)으로 준비되었다. 이 같이 구해진 회절자료들을 수 차례 검증한 후에, 리트벨트(Rietveld, 1969) 구조검증법(Rietveld refinement method)에 의거한 정량분석 프로그램(SIEROQUANTTM, version 2.5)을 이용하여 해석하였다(Taylor, 1991; Taylor and Matulis, 1994).

분석의 결과를 검증하기 위해서 광물 조성이 잘 알려진 와이오밍(Wyoming) 벤토나이트를 표준물질로 삼아 비교·검토하였다(Chiper and Bish, 2001). 또한 이 정량분석 과정에서는 주요 성분인 몬모릴로나이트, 제올라이트, 단백석 및 장석류에 대한 분석오차 범위가 ± 0.5 wt% 이내에 놓이도록 편향효과와 결정도 변수를 세밀히 조정하는 방식으로 모의실험을 수행하였다.

벤토나이트의 광물조성과 미시적 산출상태 및 조직을 파악하기 위해서 주사전자현미경 관찰을 하였다. 이 과정에서 벤토나이트를 구성하는 극미립 광물들의 감정은 결정형의 관찰과 파장분산형 분광기(WDS)에 의한 반정량적 화학분석을 통해서 이루어졌다. 벤토나이트의 주 성분 원소의 화학조성을 구하기 위해서 기초과학연구원 연구원에 의뢰하여 X-선형광(XRF) 분석법으로 분석하였다. 또한 건조된 벤토나이트의 분말 시료들의 색깔과 백색도를 보다 정량적으로 측정하기 위해서 색도계(colorimeter)를 사용하였다.

벤토나이트의 양이온 교환능력은 영국 지질조사소의 표준분석법(Inglethorpe *et al.*, 1993)에 따라 (1) 메틸렌블루법(Methylene Blue method) 및 (2) 암모늄아세테이트법(Ammonium Acetate method)으로 분석되었다. 암모늄아세테이트법에 의한 실험과정에서는 벤토나이트에 치환되어 들어간 암모늄 이온과 걸러져 나온 양이온을 각각 별도로 정량하여 CEC를 산정하는 2가지 방식으로 달리 적용되었다. 여기서 암모늄 이온의 측정은 킬달증류측정법(Kjedahl distillation measurement)로, 용액으로 걸러져 나온 양이온들의 분석은 플라즈마방출분광(ICPS) 분석법으로 이루어졌다. 벤토나이트 현탁액의 pH는 뉴질랜드 토양국(New Zealand Soil Bureau)의 표준측정법(Blakmore *et al.*, 1981)에 따라 측정되었다.

산출양상, 광물조성 및 유형

국내에서 벤토나이트는 경북 포항-경주-울산으로 이어지는 삼각 지대 내에 분포하는 제 3기의 육성층인 양북층군(장기층군, 범곡리층군 및 하서리층군)의 응회질 암층에서 박층(대부분 10 m 이내)을 이루며 산출된다(노진환, 2002). 주로 허부합탄층, 효동리화산암층 및 하서리응회

암층 내에서 1 m 이상의 두께로 층상 내지 렌즈상으로 부존되는 벤토나이트 광체를 노천채굴 방식으로 개발하고 있다. 국내산 벤토나이트의 부존현황, 산출상태, 광화양상 및 성인에 관해서 최근에 종합적으로 논의되었다(노진환, 2002; 노진환과 이석훈, 2002). 따라서 이 연구에 동원된 벤토나이트 시료들의 산출상태와 지질배경에 대한 상세한 기술은 생략하고 그 산출지와 부존 층준 그리고 광물상 등의 특징을 간추려 소개하였다(Table 1).

국내산 벤토나이트는 원암의 암상과 광화 정도

에 따라 다양한 광물조성을 보인다(노진환, 2002). 벤토나이트를 구성하는 점토광물로는 몬모릴로나이트가 대부분을 이루지만, 풍화된 지표상의 시료에서는 이것 외에 고령토군 점토광물인 할로사이트(halloysite)도 미량 수반된다(노진환과 이석훈, 2002). 주요 불순광물로는 주로 원암에서 유래된 성분인 석영 및 장석류 외에, 변질광물로서 제올라이트와 단백석이 흔히 수반되는 것이 특징이다(Fig. 1). 대부분 저품위의 소규모 광체(대개 1 m 미만의 두께)를 이루는 영일 지역의 벤토나이트에서는 소위 '제올라이

Table 1. Summary of occurrences and characteristics of some domestic bentonites

Sample no	Locality	Host formation	Characteristic mineral constituents	Color
BOO1241-1	Geumkwang-dong, Yeongil	Lower Coal-bearing Formation	Montmorillonite, Plagioclase, Clinoptilolite	Dusky Yellow
BOO1241-3	Geumkwang-dong, Yeongil	Lower Coal-bearing Formation	Montmorillonite, Opal-CT, Quartz	Dark Yellowish Orange
BOO1242-1	Shinjeong-dong, Yeongil	Lower Coal-bearing Formation	Montmorillonite, Plagioclase, Clinoptilolite	Grayish Olive
BOO1242-2	Seock-dong, Yeongil	Lower Coal-bearing Formation	Montmorillonite, Opal-CT	Yellowish Gray
BOO1243	Gongdang-ri, Yeongil	Janggi Conglomerate Formation	Montmorillonite, Plagioclase, Heulandite	Pale Greenish Yellow
BOO1244	Mopo-ri, Yeongil	Upper Coal-bearing Formation	Montmorillonite, Plagioclase, Heulandite	Dusky Yellow
BOO1251	Naah-ri, Gampo	Hyodongri Volcanics & Tuffs	Montmorillonite, Opal-CT, Quartz	Yellowish Gray
BOO1252	Juckjeon-ri, Gampo	Hyodongri Volcanics & Tuffs	Montmorillonite, Quartz, Plagioclase	Pale Olive
BOO1253-1	Juckjeon-ri, Gampo	Hyodongri Volcanics & Tuffs	Montmorillonite, Opal-CT, K-feldspar	Pale Greenish Yellow
BOO1253-2	Juckjeon-ri, Gampo	Hyodongri Volcanics & Tuffs	Montmorillonite, Plagioclase	Moderate Reddish Brown
BOO1253-3	Juckjeon-ri, Gampo	Hyodongri Volcanics & Tuffs	Montmorillonite, K-feldspar, Opal-CT	Grayish Orange
BOO1255-1	Suckchon-ri, Gampo	Hyodongri Volcanics & Tuffs	Montmorillonite, Opal-CT, Plagioclase	Pale Yellowish Brown
BOO1255-2	Sukchon-ri, Gampo	Hyodongri Volcanics & Tuffs	Montmorillonite, Opal-CT, Plagioclase, K-feldspar,	Light Greenish Gray
BOO1256	Seodong-ri, Haseo	Haseori Andesitic Tuff	Montmorillonite, Opal-CT, Clinoptilolite, Plagioclase	Moderate Yellow
BOO1257-1	Songsung-ri, Haseo	Haseori Andesitic Tuff	Montmorillonite, Plagioclase	Moderate Yellow
Be0102131'	Sangjeong-dong, Yeongil	Lower Coal-bearing Formation	Montmorillonite, Opal-CT, Clinoptilolite	Yellowish Gray
Be0102235-1	Sangjeong-dong, Yeongil	Lower Coal-bearing Formation	Montmorillonite, Opal-CT, Clinoptilolite	Yellowish Gray

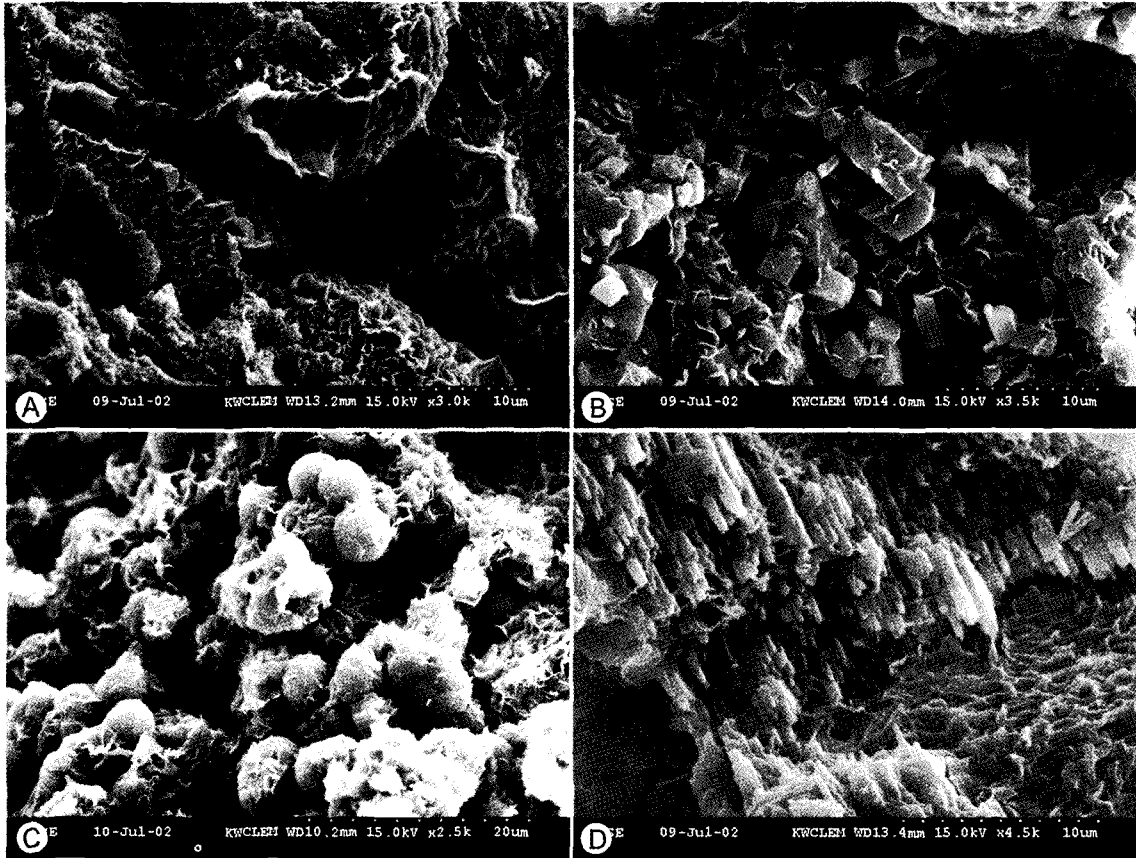


Fig. 1. SEM micrographs showing the microscopic occurrence and mineral composition of some bentonites. A. Honey-comb aggregates of montmorillonite in the zeolite-free bentonite from the Gampo area, B. Crenulated smectite lamella associated with coffin-shaped clinoptilolite in a typical zeolitic bentonite from the Yeongil area, C. Opal-CT aggregates forming lepispheres associated with montmorillonite in some silicic bentonite from the Yeongil area, D. A morphological transition of montmorillonite from the crenulated lamella to the lath-shaped in some weathered bentonite from the Haseo area.

트질 벤토나이트(zeolitic bentonite)'라고 일컬어질 정도로 제올라이트가 많이 함유되는 것이 특징이다(노진환, 2002). 벤토나이트에 수반되는 제올라이트는 클리놉틸로라이트-홀란다이트 계열(clinoptilolite-heulandite series)로서 클리놉틸로라이트는 흔히 단백석 및 석영과 함께 수반되어 규질(silicic)의 벤토나이트를 이룬다. 이에 비해서 홀란다이트는 상대적으로 드물게 수반되고 몬모릴로나이트의 함량이 보다 고품위를 이루는 벤토나이트에서 볼 수 있다. 벤토나이트에서 몬모릴로나이트, 제올라이트 및 규산광물 간의 생성관계는 주로 원암의 암상과 조성 그리고 공극수의 조성과 관여정도에 의존되는 성

인적 모델을 통해서 최근에 새롭게 해석되었다(노진환, 2002).

벤토나이트의 색상은 원암의 조건과 불순광물들의 함유정도와 내용에 따라 다양하게 나타난다. 미국 지질학회에서 제작된 표준암색 도감에 의거하여 해석된 신선한 벤토나이트의 색상을 Table 1에 제시하였다. 대체로 제올라이트와 단백석을 많이 함유할수록 옅은 색조를 보이는 것으로 해석된다. 분말상에서의 색상과 백색도를 측정된 결과에서는 전반적으로 담회색조의 색상을 보이는 것으로 측정되었다(Fig. 2). 또한 제올라이트와 규산광물(단백석 및 석영)이 많이 함유되는 벤토나이트들이 상대적으로 높은

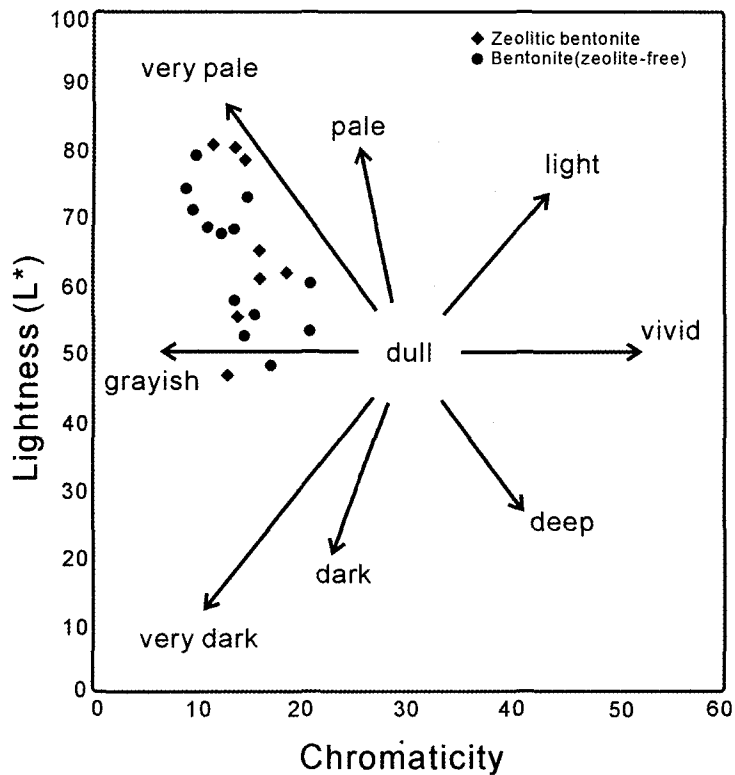


Fig. 2. Chromatography and lightness of domestic bentonites.

밝기(Lightness: L^*)를 보이는 것으로 나타났다.

XRD 정량분석 결과 및 화학조성

일반적으로 점토질 광석의 구성광물을 정량적으로 분석하는 것은 매우 어려운 사안으로, 지금까지는 분말XRD 법이나 시차열 분석법(DTA)에 의해서 극히 제한적으로 적용되어 왔다. XRD 분석법은 벤토나이트를 감정하는데 있어서 기본적으로도 효과적인 기기적 분석방법이지만, 정량적으로 적용하기에는 분석기술상 극복해야할 변수가 아직 많은 것으로 알려져 있었다(Reynolds, 1989). 그렇지만 최근에 이루어진 XRD 분석자료의 전산처리 기술의 발전과 기기적 성능의 발달에 따라, 이 분석을 통해서 벤토나이트의 광물조성을 정량적으로 분석할 수 있는 상황에 이르게 되었다. XRD 분석에 의한 암석 및 광석의 광물단위로의 정량적 분석 방법으로 가장 효과적인 방식은 리트벨트법(Rietveld, 1969)에 의거한 정량분석법(QPA:

quantitative phase analysis)인 것으로 알려져 있다(Taylor, 1991; Taylor and Matulis, 1994). 원래 분말 X-선회절 자료를 사용하여 광물의 구조를 검증하기 위해서 개발된 이 회절자료 해석법은 최근의 컴퓨터 관련 기술의 발달로 인해서 광물 단위의 정량분석에 효과적으로 적용되기에 이르렀다(Jones, 1989; Taylor and Matulis, 1994).

국내산 벤토나이트의 광물 함량을 구하기 위해서, 이 같은 리트벨트법에 의한 XRD 정량분석법을 적용해 보았다(Fig. 3). 우선 XRD 표준물질로서 Si 결정과 석영을 사용하여 X-선 기기의 측각 장치부(goniometer)와 흑연-단색필터 장치의 기하적 관계가 최적의 상태에 이르도록 조정 및 정렬시킨 다음에 X-선회절 실험을 수행하였다. 전술한 실험 조건 및 과정을 통해서 획득된 회절자료를 정량분석 프로그램(SIEROQUANT™, version 2.5)을 사용하여, 주요 광물의 오차 범위가 Fig. 3과 같이 ± 0.5 wt% 이내에 놓이도록 수차에 걸쳐 모의실험을 하여

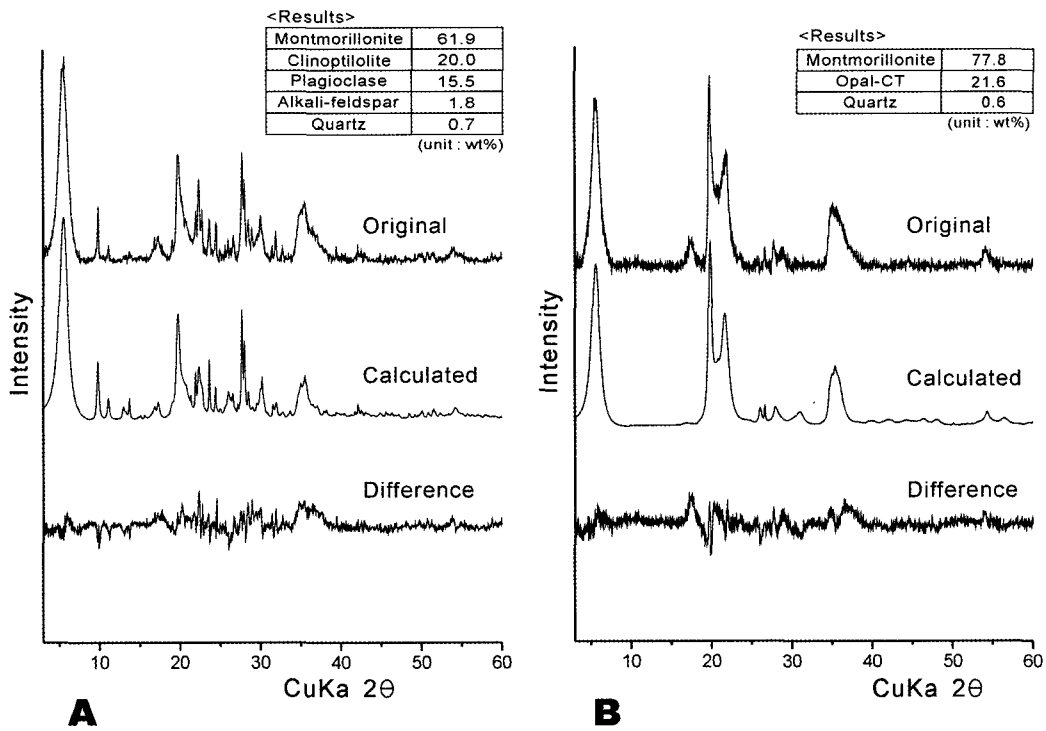


Fig. 3. Observed and calculated XRD patterns for some domestic bentonites by the quantitative analysis using the computer program, SIEROQUANT™ (version 2.5) based on Rietveld method; A. Normal bentonite (zeolite-free), B. Zeolitic bentonite.

구성광물들의 함량을 구했다(Table 2). 이 과정에서 분석의 신뢰도를 검증하기 위해서 잘 알려진 와이오밍 벤토나이트를 같은 조건과 방식으로 분석해서 비교·검토하였다. 분석 결과의 재현성에 다소 문제가 있었지만, 실험과정의 엄밀성과 일관성이 유지되고 도출된 분석치의 오차 범위를 감안하여 적용시킨다면 벤토나이트의 광물조성 및 품위 산정에 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 판단되었다.

이 같이 분석된 국내산 벤토나이트의 몬모릴로나이트의 함량은 외국산 벤토나이트에 비해서 전반적으로 낮은 수준(30~75 wt%)을 나타낸다(Table 2). 이는 불순물을 이루는 제올라이트, 단백석 및 장석류가 대부분 25 wt% 이상 함유되기 때문인 것으로 밝혀졌다. 특히 영일 지역의 제올라이트질 벤토나이트 시료들 중에는 주요 불순물인 제올라이트가 몬모릴로나이트 보다 더 많이 함유되는 경우도 있다. 제올라이트 중에서 클리놉틸로라이트가 많이 함유될

수록 단백석같은 규산광물(silica mineral)들의 함량도 증가되는 성향이 있다. 이에 반해서 Ca형 제올라이트인 홀란다이트가 불순물로 함유될 경우에는 규산광물들의 함유도가 매우 낮은 것으로 나타난다. 이 같은 불순 광물들의 함유 성향과 광물 공생관계는 원암의 조성 및 밀접한 연관성이 있음을 시사하는 것으로 여겨진다(노진환, 2002). 규산광물은 대부분 속성기원 특유의 'opal-CT' 상의 단백석으로서, 전반적으로 석영보다 훨씬 높은 함유수준을 보인다. 대부분 알바이트(albite) 상을 이루는 사장석의 함유도는 영일 지역의 일부 벤토나이트를 제외하고는 전반적으로 K-장석보다 높은 것으로 분석되었다. 특히 감포 지역산 벤토나이트에서는 알바이트 상의 사장석이 주된 불순물(30~50 wt%)을 이루는 특이한 광물조성을 보이기도 한다. 또한 제올라이트를 수반하지 않는 감포 지역의 일부 벤토나이트들은 방해석을 미량(2~3 wt%)으로 함유하는 것이 특징이다(Table 2).

Table 2. Quantitative XRD analyses (wt%) for mineral constituents of some domestic bentonites

	Zeolitic bentonite							
	MMT	Opt	Clinop	Heulan	Qtz	Pl	Ksp	Cal
B001241-1	61.9	—	20.0	—	0.7	15.5	1.8	—
B001242-1	61.2	—	6.6	—	2.2	24.2	5.9	—
B001243	54.4	—	—	10.2	1.8	27.6	6.0	—
B001244	54.7	—	—	18.4	1.5	25.1	0.3	—
B001256	48.7	14.3	23.5	—	1.2	11.9	3.7	—
Be0102131'	39.5	22.1	36.8	—	0.3	—	1.3	—
Be0102235-1	30.8	28.1	41.1	—	0.2	—	—	—
B001251	62.0	32.3	0.5	—	4.4	0.8	—	—

	Normal bentonite (zeolite-free)						
	MMT	Opt	Qtz	Pl	Ksp	Cal	
B001241-3	41.9	30.0	18.9	5.8	3.4	—	
B001242-2	77.8	21.6	0.6	—	—	—	
B001252	76.2	—	13.3	4.9	2.3	3.3	
B001253-1	55.9	13.0	2.2	6.1	20.5	2.5	
B001253-2	58.9	0.3	1.3	39.5	—	—	
B001253-3	63.0	13.1	—	5.8	18.1	—	
B001255-1	30.5	16.6	2.1	50.8	5.1	—	
B001255-2	39.8	16.2	1.4	18.7	21.4	2.5	
B001257	63.8	—	0.7	32.6	2.9	—	

Abbreviations: MMT, montmorillonite; Opt, opal-CT; Clinop, clinoptilolite; Heulan, heulandite; Qtz, quartz; Pl, plagioclase; Ksp, K-feldspar; Cal, calcite
 —: trace or absent

X-선형광 분석법으로 분석된 벤토나이트의 주요성분들의 화학조성은 원암의 암상, 광물 조성 및 산지별로 큰 차이를 보인다(Table 3). 작열감량(LOI: loss on ignition)으로 제시된 수치는 대부분 수분의 함량을 의미하는 것으로 벤토나이트 중의 함수규산염 광물들(몬모릴로나이트, 제올라이트 및 단백석)의 함유도를 간접적으로 시사한다. 국내산 벤토나이트들은 알바이트 함량이 높은 일부 벤토나이트를 제외하고는 전반적으로 낮은 Na 함유량과 상대적으로 높은 Ca 함유도를 보인다. 이는 이 벤토나이트들이 대부분 Ca-형이라는 사실을 지지하는 것으로 여겨진다. K의 함유도는 전반적으로 매우 낮은 것(대개 1 wt% 미만)으로 분석되지만, 영일 지역의 일부 제올라이트질 벤토나이트에서는 상대적으로 많이 함유되는 K-장석의 영향으로 비교적 높은 함량(2.3~2.8 wt%)을 보인다. 일반적으로 어두운 색깔을 보이는 벤토나이트 원광들이 Fe을 보다 많이 함유하는 것으로 나타난다. 단백석이나 제올라이트를 수반하는 벤토나이트들은 비교적 높은 SiO₂ 함량을 보인다. 이들을 함유하지 않고 상대적으로 고품위를 이루는 벤토나이트들은 이에 비해서 낮은 SiO₂/Al₂O₃ 함유비를 보이는 것이 특징이다.

양이온의 조성 및 교환능력

양이온의 조성 및 교환능력

국내산 벤토나이트가 Ca-형 벤토나이트라는 것은 이미 잘 알려져 있다(Noh *et al.*, 1983; 문희수 외, 1987, 노진환, 2000). 이는 원천적으로 Na이 결핍된 지화학적 조건, 즉 비알칼리(sub-alkaline) 계열의 화산쇄설성 원암조건과 속성변질 과정에서 Na의 용탈 양상에 의한 것으로 최근에 해석되었다(노진환, 2002). Ca-형 벤토나이트는 고품위 광석만을 대상으로 Na₂CO₃ 활성화공정(soda activation)을 통해서 물성의 품질개선을 도모하지 않고서는 팽윤성, 유변성(rheological property) 및 점성 위주의 용도로는 활용되기 어렵다. 따라서 Ca-형 벤토나이트는 양이온 교환성 및 흡착성 위주의 용도로의 활용

Table 3. Chemical analyses (wt%) for major elements of some domestic bentonites¹.

	Zeolitic bentonite							
	BOO1241-1	BOO1242-1	BOO1243	BOO1244	BOO1256	Be0102131'	Be0102235-1	BOO1251
SiO ₂	57.88	56.42	58.13	55.04	65.42	63.47	64.47	68.73
Fe ₂ O ₃ *	6.15	7.71	4.15	7.41	3.46	2.04	1.17	1.30
Al ₂ O ₃	17.20	19.14	19.20	16.94	15.52	13.53	13.12	14.42
TiO ₂	0.74	1.15	0.63	1.38	0.45	0.24	0.24	0.14
MnO	0.09	0.12	0.04	0.06	0.04	0.07	0.02	0.07
CaO	2.96	2.77	3.01	2.95	2.16	1.72	2.43	2.19
MgO	3.65	2.44	3.36	3.79	2.13	1.47	0.98	3.33
K ₂ O	0.68	0.89	0.54	0.58	0.78	2.27	2.82	0.29
Na ₂ O	1.10	1.56	2.24	0.93	1.77	0.57	1.91	0.50
P ₂ O ₅	0.20	0.07	0.15	0.53	0.02	0.05	0.03	0.05
L.O.I	9.35	7.71	8.59	10.38	8.19	15.96	14.77	8.97
Total	100.00	99.98	99.99	99.99	99.94	101.36	101.97	100.03

	Normal bentonite (zeolite-free)								
	BOO1241-3	BOO1242-2	BOO1252	BOO1253-1	BOO1253-2	BOO1253-3	BOO1255-1	BOO1255-2	BOO1257-1
SiO ₂	53.67	67.85	59.85	62.05	57.33	62.05	62.89	63.57	54.75
Fe ₂ O ₃ *	9.59	2.15	3.07	2.95	4.60	2.95	2.13	1.75	6.56
Al ₂ O ₃	21.05	14.51	18.52	18.23	21.53	18.49	16.64	16.15	18.39
TiO ₂	1.54	0.26	0.17	0.32	0.40	0.33	0.27	0.25	1.15
MnO	0.13	0.13	0.06	0.03	0.10	0.03	0.05	0.03	0.08
CaO	0.48	1.39	2.10	2.73	2.95	2.35	2.06	1.94	2.81
MgO	1.32	1.72	4.34	3.01	1.98	2.37	1.99	2.42	3.73
K ₂ O	0.66	1.69	0.67	0.65	0.54	0.92	0.93	0.42	0.66
Na ₂ O	0.15	1.36	1.06	1.75	2.18	2.31	4.10	3.80	0.81
P ₂ O ₅	0.08	0.04	0.01	0.09	0.07	0.07	0.08	0.06	0.14
L.O.I	11.43	8.90	10.18	8.31	8.27	7.60	4.78	5.61	10.93
Total	100.10	100.00	100.12	99.95	99.93	99.93	99.89	99.98	101.01

¹: determined by XRF method, Fe₂O₃*: total iron

이 모색되어야 한다. 국내산 Ca-형 벤토나이트의 위와 같은 응용관계를 고려하면, 이들의 양이온 교환능력과 같은 물리화학적 특성을 평가하는 것이 필수적이고도 중요한 사안이 될 것으로 여겨진다.

우선, 국내산 벤토나이트의 양이온 조성과 교환특성을 알아보기 위해서, 1 M의 암모늄아세테이트 용액으로 분산 및 치환 반응시켜 용출된 양이온의 조성을 ICPS 분석을 통해서 구했다(Table 4). 또한 이 과정에서 증류수에 분산된 벤토나이트 현탁액(sample/liquid: 10 g/25 mL)의 12시간 동안 반응시켜 pH를 측정하였다.

분석 결과에 의하면, 국내산 벤토나이트들은 대부분 Ca과 Mg이 주된 교환성 양이온(major exchangeable cation)을 이루는 것으로 나타난

다. 그렇지만 일부 제올라이트질 벤토나이트 시료들(Be0102235-1, Be0102131')에서는 이들 외에 K도 주요 교환성 양이온을 이룬다. 또한 알바이트 결정상의 사장석을 많이 함유하는 벤토나이트(B001255-1)는 특이하게 교환성 양이온으로서 Na를 가장 많이 함유하는 것으로 분석되었다. 표준방식으로 측정된 벤토나이트 현탁액의 pH 수치는 5.1~9.3 범위로써, 산-알칼리 영역에 걸쳐 비교적 폭 넓은 값의 차이를 보인다(Table 4). 대개 알칼리성(~9.3)을 보이지만, 일부 시료들(B001241-3, Be0102235-1)은 Kobayashi(1919)가 처음으로 명명한 소위 '산성백토(acid clay)'로 간주될 수 있을 만큼 낮은 pH 값(5.1~5.8)을 나타내기도 한다.

벤토나이트의 양이온 치환능력은 전술한 바

Table 4. Cation exchange capacity (CEC) and pH of some domestic bentonites

Zeolitic bentonite								
Sample No	pH	Exchangeable cations leached by ammonium acetate (meq/100 g)					Methylene blue method (meq/100 g)	Ammonium acetate method (meq/100 g)
		Mg	Ca	Na	K	Total		
BOO1241-1	8.0	21.8	47.2	1.9	1.5	72.4	54.4	111.4
BOO1242-1	8.5	25.6	33.0	5.8	3.8	68.2	56.8	115.8
BOO1243	6.5	22.0	36.8	1.9	0.5	61.2	16.8	85.4
BOO1244	6.2	24.0	48.6	3.1	1.4	77.1	33.5	86.6
BOO1256	8.5	12.0	49.4	0.9	1.8	64.1	35.0	80.9
Be0102131'	6.4	16.6	33.6	8.9	11.2	70.3	21.2	105.1
Be0102235-1	5.8	18.6	35.4	10.5	27.7	92.2	17.9	102.4
BOO1251	7.4	8.0	62.6	3.8	0.9	75.3	47.2	98.0

Normal bentonite (zeolite-free)								
Sample No	pH	Exchangeable cations leached by ammonium acetate (meq/100 g)					Methylene blue method (meq/100 g)	Ammonium acetate method (meq/100 g)
		Mg	Ca	Na	K	Total		
BOO1241-3	5.1	20.8	15.6	1.7	0.4	38.5	25.9	90.7
BOO1242-2	7.3	14.6	25.4	7.3	1.9	49.2	38.2	64.7
BOO1252	9.3	17.6	54.0	10.0	1.0	82.5	66.7	103.5
BOO1253-1	8.3	11.6	54.0	3.0	0.4	69.0	55.2	91.4
BOO1253-2	8.6	10.0	54.6	4.1	0.6	69.3	44.9	100.7
BOO1253-3	6.9	11.0	41.8	3.4	0.4	56.6	41.5	73.3
BOO1255-1	9.1	13.2	14.6	15.3	0.9	44.0	35.2	54.6
BOO1255-2	9.0	20.4	15.0	10.2	0.9	46.5	34.5	49.4
BOO1257-1	6.4	14.2	53.0	1.3	0.6	69.1	43.2	105.2

와 같이 3가지 방식(Methylene Blue Method, Chemical Leaching Method 및 Ammonium Acetate Method)으로 측정되었다(Table 4). 벤토나이트의 CEC 값은 측정방법에 따라 큰 차이를 나타낸다. 가장 낮은 값을 보이는 메틸렌블루법에 의한 측정치는 이 유기 이온이 선택적으로 시료 중의 몬모릴로나이트에만 국한되어 치환·반응된 결과이다(Ingletrope et al., 1993). 이에 비해서 암모늄아세테이트 용액을 사용하는 다른 분석법들은 몬모릴로나이트 외에 제올라이트같은 불순광물에도 양이온 교환반응이 관여되기 때문에 상대적으로 높은 값을 갖는다. 또한 암모늄아세테이트 용액의 처리에 의해서 걸러져 나온 양이온의 조성을 토대로 계산된 CEC 값은 광물로 치환해 들어간 암모늄 이온을 역치환 및 증류시켜 측정된(Ammonium Acetate Method) CEC 수치보다 상대적으로 낮은

수준을 보인다(Table 4).

일반적으로 순수한 몬모릴로나이트의 경우에는 80~150 meq/100 g, 벤토나이트는 42.5~110 meq/100 g 범위의 CEC 값을 각각 갖는 것으로 알려져 있다(Grim, 1962; Ingletrope et al., 1993). 이에 비하면 국내산 벤토나이트 시료들은, 소위 'Total CEC' 값으로 간주되는 암모늄아세테이트법에 의한 측정치 기준으로, 49.4~115.8 meq/100 g의 비교적 폭 넓은 값의 차이를 보인다. 이 CEC 값들을 메틸렌블루법에 의한 측정치와 비교하면, 제올라이트를 수반하지 않는 유형보다는 제올라이트질 벤토나이트에서 훨씬 큰 격차를 보인다는 사실을 알 수 있다. 특히 제올라이트를 많이 함유하는 영일 지역산의 일부 벤토나이트(Be0102235-1)는 극단적으로 큰 CEC 값의 차이를 보인다.

토 의

벤토나이트의 광물조성과 양이온 교환능력

벤토나이트의 양이온 교환특성은 이 광물질의 물리화학적 제반 성질을 제어하는 가장 기본적인 사항일 뿐만 아니라 용도 면에서도 중요한 평가기준이 된다는 것은 주지의 사실이다. 일반적으로 벤토나이트의 CEC 값은 이 광석 중의 몬모릴로나이트의 함량과 연계되는 것으로 알려져 있지만, Grim(1962)이 오래 전에 이미 지적한 바와 같이, 제올라이트같이 상대적으로 보다 높은 양이온 교환성(CEC: 100~300 meq/100 g)이 있는 광물들이 혼재될 경우에는 CEC에 대한 이 같은 불순광물들의 영향이 당연히 고려되어야 한다. 제올라이트 외에 단백질 및 장석류도 소위 '파쇄된 모서리(broken edge)'

에서 약간의 양이온 교환성을 띠는 것으로 알려져 있기 때문에(Grim, 1962), 많이 함유될 경우에는 이들에 의한 CEC 값의 변화를 무시할 수 없을 것으로 여겨진다.

국내산 벤토나이트의 양이온 교환성에 대한 구성광물들의 규제정도를 평가하기 위해서, 주요성분을 이루는 몬모릴로나이트, 제올라이트 및 단백질의 함량을 CEC 값과 대비시켜 보았다(Fig. 4). 벤토나이트의 광물조성과 관련하여 CEC 값의 의미는 그 측정방식에 따라 달리 해석되어야 한다는 사실이 밝혀졌다. 즉, 메틸렌 블루법에 의한 CEC 값(대개 17~67 meq/100 g)은 주로 몬모릴로나이트의 함량에 의존되는 반면에, 암모늄아세테이트(NH₄OOCCH₃) 용액에 의한 교환반응 방식으로 측정된 CEC 수치(대개 50~115 meq/100g)는 오히려 몬모릴로나이트와 제올라이트의 함량을 더한 값과 대개 정 (+)

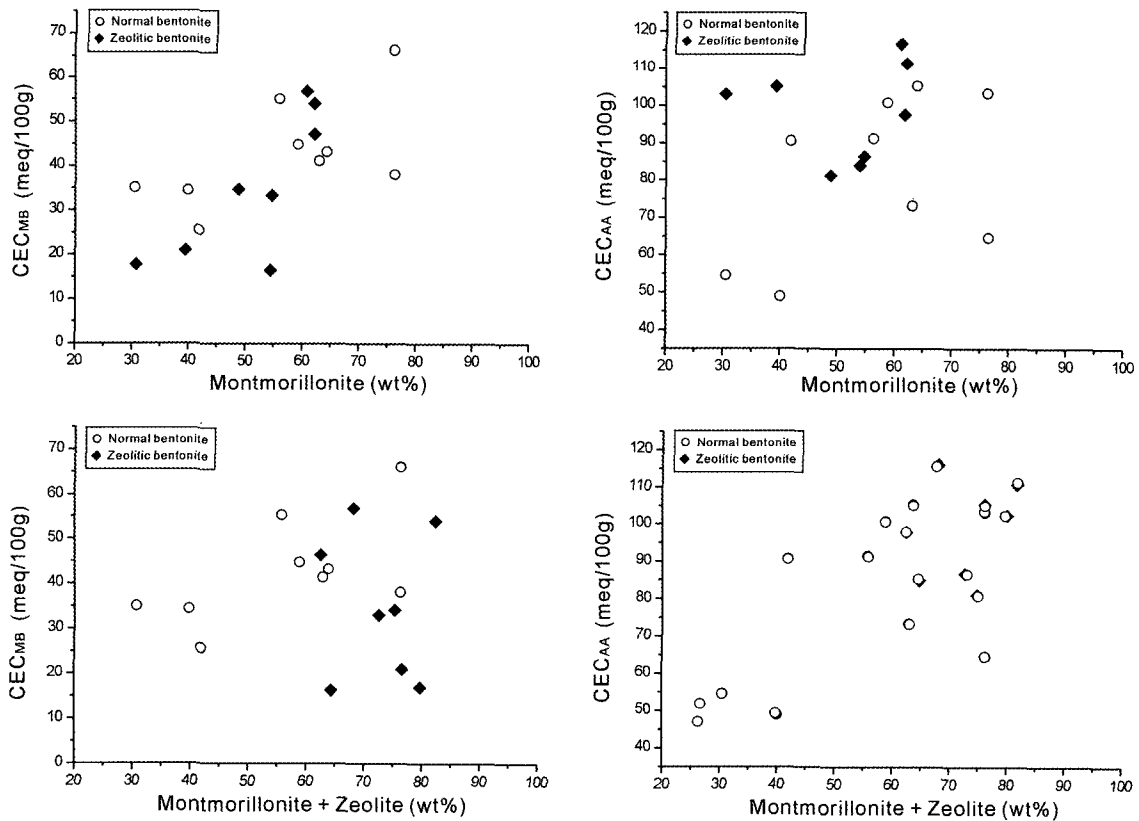


Fig. 4. Correlations of mineral composition with CEC values in the bentonites. CEC_{MB}: CEC measured by methylene blue method, CEC_{AA}: CEC measured by ammonium acetate method.

성향의 일률적인 상관관계를 갖는 것으로 해석되었다(Fig. 4). 이는 제올라이트의 함유도가 암모늄아세테이트법에 의한 소위 'Total CEC' 값에 큰 영향을 미친다는 사실을 의미하는 것으로 해석된다. 즉, 제올라이트질 벤토나이트에서 'Total CEC'와 메틸렌블루법에 의한 CEC 사이의 값의 차이는 제올라이트의 존재에 의해서보다 커진 것으로 나타난다.

광물성분과 CEC 값과의 자료 대비에서 다소 산포되는 경향을 보이는 것은 측정치의 오차는 물론 현재로서는 정확히 가늠할 수 없는 다른 요인들 즉, CEC가 미약한 불순물들의 영향이나 이 교환반응의 효율에 영향을 미치는 벤토나이트를 구성하는 광물들의 입도, 조직 및 형상 등과 같은 인자들이 복합적으로 작용하여 야기된 결과로 해석된다. 메틸렌블루($C_{16}H_{18}N_3S$)는 용해되면 직경 8.2 Å(Rubenstein, 2001)에 달하는 매우 큰 유기이온을 이루기 때문에, 몬모릴로나이트의 층간치환에는 작용하지만 구조상 소구경(small pore: <4.3 Å) 제올라이트 유형인 클

리넵틸로라이트나 홀란다이트의 세공구조 내로 개입되어 양이온 교환반응을 유발시킬 수는 없다(Fig. 5). 그렇지만 Johnston(1996)이 몬모릴로나이트에 대한 메틸렌블루 이온의 흡착 메커니즘 연구에서 지적한 바와 같이, 제올라이트 입자의 표면에 노출되어 있는 일부 음이온 자리에 위치하는 양이온들과는 이온교환 반응이 가능할 것으로 여겨진다. 이 같은 이유로 제올라이트질 벤토나이트들의 CEC 수치는 몬모릴로나이트의 함량과 일률적인 정비례 관계를 유지하지 못하고 심하게 산포되는 경향을 보이는 것으로 해석된다. 암모늄아세테이트법에 의해서 측정된 소위 'Total CEC' 값(대개 50~115 meq/100 g)은 메틸렌블루법에 의해서 측정된 수치보다 훨씬 큰 값을 나타낼 뿐만 아니라 벤토나이트로서도 양호한 CEC 수준을 보이는 것으로 평가된다. 여기서 결정화학적으로 음전하(negative charge)를 가질 수 없는 규산광물인 단백질은 당연히 CEC 변화에 별다른 영향을 주지 않는 것으로 나타난다. 또한 주요 불순물

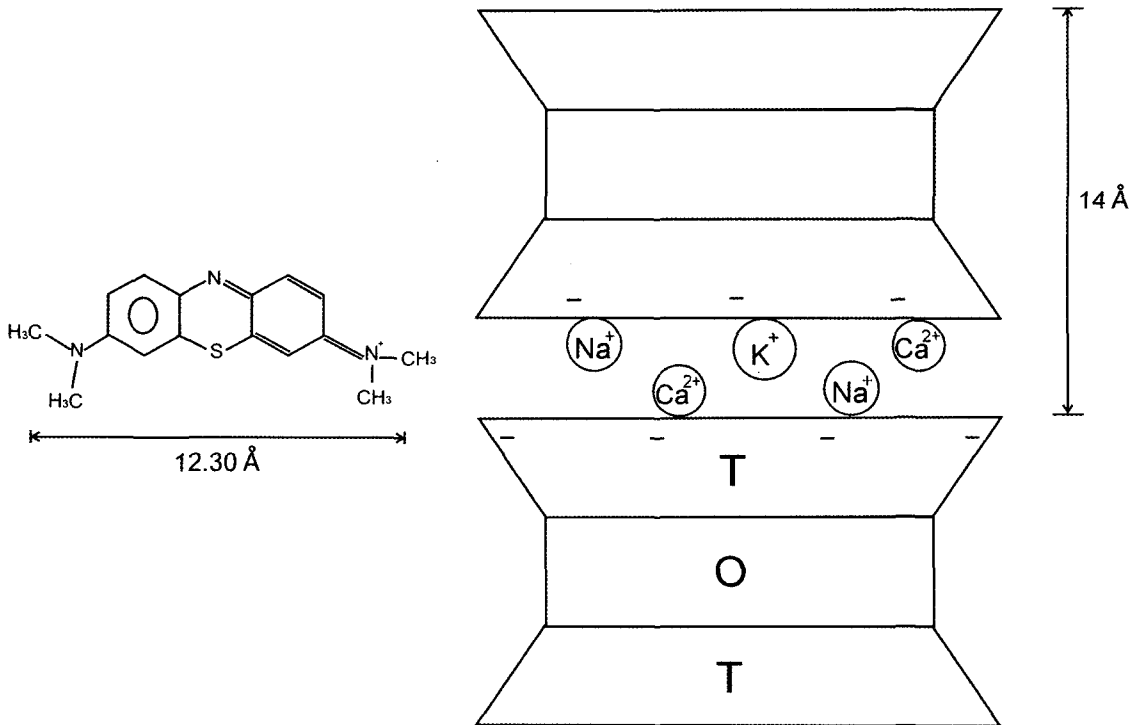


Fig. 5. A schematic illustration showing the layer charge and exchangeable cations of montmorillonite and the configuration of methylene blue ion: modified after Chemdraw™ (Rubenstein, 2001).

들 중의 하나인 장석류들은 원천적으로 이온교환성이 없고 파쇄된 형태를 이루지 않기 때문에 CEC의 변화에 무관한 것으로 해석되었다.

벤토나이트 현탁액의 pH 변화와 산성백토

점토광물들의 교환성 양이온들의 조성은 물에 분산되었을 경우에 pH의 변화를 유발시키는 것으로 알려져 있다(Grim, 1962). 즉, 벤토나이트에서는 주요 교환성 양이온인 Na와 Ca의 해리에 의해서 일반적으로 pH의 증가가 초래되고, 특히 Ca-형보다는 Na-형 벤토나이트가 이 같은 성향이 더 크다. 이 같은 관점에서 교환성 양이온 조성에서 Na 함유도가 높은 벤토나이트 시료들(B001252, B001255-1 및 B001255-2)이 pH=9.0 이상의 알칼리 성향을 보인다는 사실은 위의 논리에 합치되는 결과로서 받아들여질 수 있을 것이다. 또한 알칼리 조건에서 안정한 방해석을 미량 수반하는 시료들이 비교적 높은 pH(8.3~9.3) 수치를 보인다는 점도 같은 맥락에서 이해될 수 있을 것으로 여겨진다. 그렇지만 pH 수치가 7.0 이하로 산성을 띠는 벤토나이트들의 존재는 특기할만한 현상으로 여겨진다. 소위 '산성백토'로 간주될 수 있을 정도로 낮은 pH를 갖는 것은 위와 같은 알칼리 또는 알칼리토금속 이온들의 벤토나이트로부터의 해리에 의해서 설명될 수 없는 사안이다.

이와 관련하여 암모늄아세테이트 용액으로 이온교환 반응($MMT + NH_4^+ = NH_4^+ - MMT + Cations$)을 시켜 벤토나이트에 흡착된 NH_4^+ 을 직접 측정하여 구한 소위 'Total CEC' 값과 용액으로 용출된 교환성 양이온들의 농도로부터 계산된 CEC 수치 사이의 차이($\Delta = Total\ CEC - CEC_{el}$)는 시사하는 바가 큰 것으로 여겨진다. 이 CEC 값들 사이의 차이를 pH 수치와 대비시켜 보면, 제올라이트를 함유하는 유형과 이를 수반하지 않는 벤토나이트들이 서로 반대의 변화상을 보이는 것을 알 수 있다(Fig. 6). 즉, 제올라이트질 벤토나이트의 경우에는 이 CEC 값의 차이가 커질수록 pH가 증가하는 반면에, 제올라이트를 함유하지 않는 유형은 그 반대의 성향을 나타낸다.

이 같은 양상은 벤토나이트 중의 몬모릴로나이트 내에 측정된 Ca, Mg, K 및 Na 외에 H^+ 이 존재할 개연성을 시사한다. 벤토나이트 중의

H^+ 은 암모늄아세테이트 용액으로 처리되는 과정에서 알칼리 및 알칼리토금속 이온들과 함께 교환반응($H^+ = NH_4^+$) 되어 용액으로 해리되지만, ICPS에 의한 분석과정에서는 검출되지 않아 CEC 계산치의 산정에서 누락된 것으로 여겨진다. 이에 비해서 이 H^+ 를 치환하여 몬모릴로나이트에 흡착된 NH_4^+ 은 직접 측정되어 'Total CEC' 값에 포함된 것으로 해석된다. 이 같이 존재할 것으로 여겨지는 H^+ 이 벤토나이트 현탁액의 pH의 저하를 조장함으로써, 일부 국내산 벤토나이트가 소위 '산성백토'의 성향을 지니게 된 것으로 여겨진다. '산성백토'에서 나타나는 낮은 pH의 요인은 Al과 Fe의 함유도에 의존되는 것으로 알려진 바 있지만(Grim, 1962; Sudo and Shimoda, 1978), 여기에서는 이 같은 연관성을 인지할 수 없었다.

전술한 바와 같이, 제올라이트질 벤토나이트에서의 경우에는 암모늄아세테이트 용액의 처리에 의한 CEC 값의 차이(Δ)가 pH 값과 오히려 정비례하는 경향을 보인다. 이는 알칼리 환경의 생성조건을 갖는 제올라이트의 속성상 세공구조 내에 H^+ 이 교환성 양이온으로 존재하지 않기 때문인 것으로 여겨지지만, 현재로서는 명확히 설명하기 어려운 상황이다.

벤토나이트의 품위 및 품질 평가

위에서 논의된 바와 같이, 국내산 벤토나이트들의 CEC 수치는 그 측정방법과 광물조성에 따라 큰 차이를 보인다. 메칠렌블루법에 의해 측정된 CEC 값은 벤토나이트 중의 몬모릴로나이트 함유수준 즉, 품위에 대한 간접적인 지시자로서는 이용될 수 있지만, 벤토나이트 광석으로서의 양이온 교환능력에 대한 품질의 잣대로서는 적용되기 어렵다. 또한 메칠렌블루 이온의 흡착 메카니즘 측면에서 CEC 성향은 몬모릴로나이트의 층간구조 특성, 입도 및 형상에 따라 달라질 수 있기 때문에(Johnston, 1996), 몬모릴로나이트 품위 산정에도 엄밀히 적용되기 어려울 것으로 여겨진다. 따라서 벤토나이트의 품위 평가는 그 과정이 다소 까다로울지라도 XRD 정량분석법으로 이루어지는 것이 바람직하다.

제올라이트가 불순물로 혼히 수반되는 국내산 벤토나이트에서는 암모늄아세테이트법에 의한 CEC 품질평가가 합리적이고 타당한 것으로

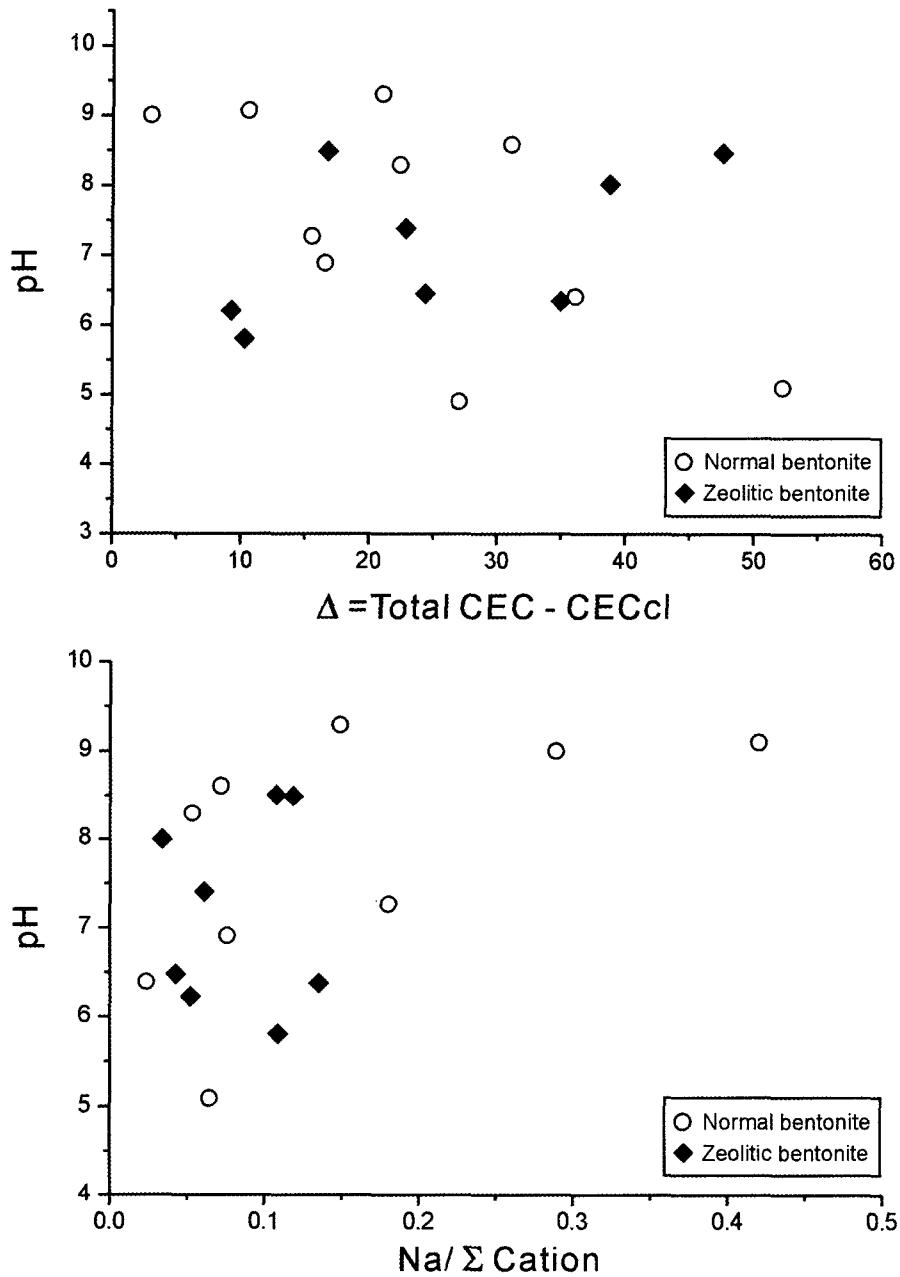


Fig. 6. Plots of pH vs. CEC differences ($\Delta = \text{Total CEC} - \text{CEC}_{cl}$) and exchangeable Na abundances in the bentonites. Total CEC: CEC measured by Ammonium Acetate method, CEC_{cl} : CEC determined by Chemical Leaching method.

여겨진다. 불순물을 제거하기 위한 특별한 정제 과정을 거치지 않고 분체상의 광석 형태로 이용되는 벤토나이트 산업구조상의 특징을 고려

하면, 몬모릴로나이트 외에 제올라이트와 같은 불순물들을 포함하는 모든 광물성분들에 의한 총체적인 CEC 값이 이 특성과 관련된 품질을

가름하는 기준이 되어야 할 것으로 여겨진다. 따라서 국내의 벤토나이트와 관련된 산업의 기술개발 측면에서의 발전을 도모하기 위해서는, CEC 값에 대한 이와 같은 인식을 바탕으로 벤토나이트의 품위 및 품질 평가가 이루어져야 할 것이다.

결 론

1) 국내산 벤토나이트들은 제올라이트, 단백질, 장석류가 주요 불순물을 이루며, XRD 정량 분석 결과에 따르면, 이들을 대개 25 wt% 이상 함유하는 것으로 밝혀졌다. 이 중에서 제올라이트는 클리넨틸로라이트-홀란다이트 계열의 조성을 이루며 벤토나이트의 양이온 교환특성에 심대한 영향을 미친다. 클리넨틸로라이트는 상대적으로 규질이며 밝은 색상을 띠는 벤토나이트에서 흔히 단백질과 밀접한 공생관계를 이루며 산출된다.

2) 메칠렌블루법에 의한 CEC 값은 몬모릴로나이트의 함량과 정비례하는 관계를 보이지만, 몬모릴로나이트 함량측정 기준치로 사용될 수 있을 만큼 일률적인 관계를 보이지 않고 다소 산포된다. 이는 메칠렌블루 이온의 흡착 성향이 몬모릴로나이트의 입도 및 형상의 차이에 의해서도 달라질 수 있을 뿐만 아니라 표면전하를 일부 가질 수 있는 불순광물들의 존재에 의해서도 영향을 받기 때문인 것으로 해석된다. 암모늄아세테이트법에 의해서 측정된 'Total CEC' 값은 전반적으로 낮은 몬모릴로나이트 품위에 비해서 벤토나이트로서는 비교적 높은 수준(50~115 meq/100 g)을 보인다. 암모늄아세테이트법과 메칠렌블루법에 의한 CEC 측정치들 사이의 격차는 특히 제올라이트질 벤토나이트에서 보다 큰 폭으로 나타난다. 이는 제올라이트에 의한 CEC 증대효과로 간주된다. 이에 비해서 단백질이나 장석류들은 벤토나이트의 양이온 치환능력에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 나타난다.

3) 국내산 벤토나이트들은 대부분 Ca를 주된 교환성 양이온으로서 함유하는 것으로 측정되었다. 그러나 일부 제올라이트질 벤토나이트에서는 K의 함유도가 매우 높게 나타나기도 한다. 벤토나이트 현탁액의 pH는 교환성 양이온들 중에서 알칼리 성분 함유도, 특히 Na의 함유

수준이 증가됨에 따라 pH=9.3에 이를 정도로 증대되는 경향을 보인다. 경우에 따라서 소위 '산성백토'로 취급될 수 있을 정도로 낮은 pH(5~6) 값을 갖는 벤토나이트들도 있다. 이는 일부 국내산 벤토나이트들이 몬모릴로나이트의 층간 양이온으로서 H⁺을 일부 함유하고 있기 때문인 것으로 여겨진다.

4) 메칠렌블루법에 의한 CEC 기준으로 벤토나이트 광석을 평가하는 방식은 단지 벤토나이트 내에 함유된 몬모릴로나이트 함유정도를 개략적으로 산정하는 목적에 한해서만 적용되어야 할 것이다. 광석의 분체상으로 응용되는 벤토나이트의 품위는 당연히 XRD 정량분석법에 의거해서 광물성분 단위로 산정되고, CEC와 관련된 품질 특성은 전적으로 'Total CEC' 개념에 의거하여 평가되어야 할 것이다.

사 사

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었다(KRF-2000-042-D00095). 이 연구 과정에서 강원대학교 부설 '산업광물은행'에 수장된 표품들과 분석 자료들이 이용되었음을 밝히고자 한다. 이 연구에 필요한 화학분석(XRF 및 ICPS)을 대행해준 기초과학지원연구소의 연구원들에게 감사한다. 또한 이 논문의 작성 과정에서 자료 정리를 도와 준 박한나 양을 비롯한 강원대학교 광물연구실 학생들에게도 사의를 표하고자 한다.

참 고 문 헌

노진환 (2000) 벤토나이트의 광물학적 특성과 품위 및 품질 평가. 제 1회 산업광물심포지움논문집: 벤토나이트와 그 응용. 산업광물은행, 16-29.
 노진환 (2002) 국내산 벤토나이트의 광물학적 및 암석학적 특징과 그 성인적 의미. 지질학회지, 38, 441-455.
 노진환, 오성진 (1994) 양남 지역 제 3기층에 부존하는 벤토나이트의 지구화학적 및 광물 생성관계. 한국광물학회지, 7, 111-127.
 노진환, 이석훈 (2002) 벤토나이트의 풍화에 따른 점토광물의 상전이 및 광물특성. 한국광물학회지, 15, 147-159.
 문희수, 유장환, 김종환, 조한익 (1987) 한국산 벤토나이트의 몇가지 물리화학적 특성에 관하여. 광산지질, 20, 159-168.
 문희수, 안재영, 최선경, 김문영, Morgan, D.J. (1989) 감포지역 Ca-몬모릴로나이트의 광물학적 및 열적

- 특성: 죽전 및 용동리 지역 광상 비교연구. 광산지질, 22, 207-219.
- Blakemore, L.C., Searle, P.L., and Daly, B.K. (1981) A. Methods for Chemical Analysis of Soils. In: Soil Bureau Laboratory Methods. New Zealand Soil Bureau Scientific Report 10A, 69 p.
- Borden, D. and Giese, R.F. (2001) Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: cation exchange capacity measurements by the ammonium-electrode method. *Clays and Clay Minerals*, 49, 444-445.
- Bunsenberg, E. and Clemency, C.V. (1973) Determination of the cation exchange capacity of clays and soils using an ammonium electrode. *Clays and Clay Minerals*, 21, 213-217.
- Chipera, S.J. and Bish, D.L. (2001) Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Powder X-ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals*, 49, 394-398.
- Grim, R.E. (1962) *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York-London-Toronto, 422 p.
- Grim, R.E. and Güven, N. (1978) *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. *Developments in Sedimentology* 24, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 256 p.
- Inglethorpe, S.D., Morgan, D.J., Highley, D.E., and Bloodworth, A.J. (1993) *Bentonite: Industrial Minerals Laboratory Manual*. Mineralogy and Petrology Series, Technical Report WG/93/20, British Geological Survey, 116 p.
- Johnston, C.T. (1996) Sorption of organic compounds on clay minerals: A surface functional group approach. In: *Organic Pollutants in the Environment*. Sawhney, B.L. (ed.), cms workshop lectures, 8, The Clay Minerals Society, 1-44.
- Jones, R.C. (1989) A computer program technique for X-ray diffraction curve fitting/peak decomposition. In: *Quantitative Mineral Analysis of Clays*. Pevear D.R., and Mumpton F.A. (eds.), cms workshop lectures, 1, The Clay Minerals Society, 39-52.
- Kim, S.J., Noh, J.H., and Yu, J.Y. (1985) Mineralogy and genesis of bentonites from the Tertiary formations in Geumgwangdong area, Korea. *Journal Korean Institute Mining Geologist*, 18, 399-409.
- Kobayashi, K. (1919) *Sansei-Hakudo (Acid Clay)*. 1st edition, Maruzen.
- Moore, D.M. and Reynolds. JR. R.C. (1989) *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford-New York, 332 p.
- Nevins, M.J. and Weintritt, D.J. (1967) Determination of cation exchange capacity by methylene blue adsorption. *American Ceramic Society Bulletin*, 46, 587-592.
- Noh, J.H. (1985) *Mineralogy and Genesis of Zeolites and Smectites from the Tertiary Tuffaceous rocks in Yeongil area*. Ph.D. Thesis, Seoul National University (Unpublished), 129 p.
- Noh, J.H., Kim, S.J., and Choi, J-H. (1983) Mineralogical and chemical characterization of bentonites from Tertiary tuffaceous sediments in the Donghae Bentonite Mine. *Journal Geological Society Korea*, 19, 39-48.
- Reynolds, R.C. (1989) Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by X-ray powder diffraction. In: *Quantitative Mineral Analysis of Clays*. Pevear D.R., and Mumpton F.A. (eds.), cms workshop lectures, 1, The Clay Minerals Society, 1-4.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- Rubenstein, S.D. (2001) Chemdraw™, Phill Science Co.
- Sudo, T. and Shimoda, S. (1978) *Clays and Clay Minerals of Japan*. *Developments in Sedimentology* 26, Kodansha & Elsevier, Tokyo-Amsterdam-New York, 326 p.
- Taylor, J.C. (1991) Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffraction*, 6, 2-9.
- Taylor, J.C. and Matulis, C.E. (1994) A new method for Rietveld clay analysis. Part 1. Use of a universal measured standard profile for Rietveld quantification of montmorillonite. *Powder Diffraction*, 9, 119-123.
- Taylor, R.K. (1985) Cation exchange in clays and mudrocks. *Journal Chemical Biotechnology*, 35A, 195-207.

2002년 11월 25일 원고접수, 2002년 12월 5일 게재승인.