

국내산 벤토나이트에 대한 응용광물학적 특성 평가 (II): 광물학적 특징, 체표면적 및 유변학적 특성과 그 연계성

Applied-Mineralogical Characterization and Assessment of Some Domestic Bentonites (II): Mineralogical Characteristics, Surface Area, Rheological Properties, and Their Relationships

노진환 (Jin Hwan Noh)¹ · 유재영 (Jae-Young Yu)¹ · 최우진 (Woozin Choi)²

¹강원대학교 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea,

E-mail: jhnoh@kangwon.ac.kr)

²수원대학교 환경공학과

(Department of Environmental Engineering, Suwon University, Hwaseong 445-743, Korea)

요약: 국내산 벤토나이트의 유변학적 특성과 그 규제 요인을 파악하기 위해서 각종 응용광물학적 분석과 체표면적, 입도분포, 팽윤도 및 점성도를 측정하였다. 비교적 저품위(몬모릴로나이트 함량: 30~75 wt%)를 이루는 국내산 Ca-형 벤토나이트들은 2~4 μm 의 입도를 갖고 대부분 반자형의 엽상 결정체를 이룬다. 현탁액 상에서 벤토나이트 광물성분들의 입도 분포는 대체로 10~100 μm 범위에서 높은 빈도를 보이고 전체적으로는 다소 복잡한 이중적인 분포양상을 나타낸다. 이 같은 양상은 제올라이트질 벤토나이트에서 보다 심하게 나타난다. 이 벤토나이트들의 EGME 체표면적은 269~735 m^2/g 의 값의 범위를 갖는 것으로 측정되었다. 이 체표면적 값은 몬모릴로나이트의 함량, 수분함량 및 CEC 수치와 대체로 정비례하는 관계를 나타낸다. 제올라이트질 벤토나이트가 제올라이트를 함유하지 않는 것보다 전반적으로 약간 높은 체표면적 값을 갖는다. 국내산 벤토나이트들은 전반적으로 낮은 팽윤도와 점성도를 나타낸다. 2~5 wt%의 Na_2CO_3 첨가에 의해서 유발된 국내산 벤토나이트들의 팽윤도 항상 최대치는 몬모릴로나이트의 함량과 불순물, 특히 제올라이트의 함유 정도에 따라 250~500% 수준인 것으로 측정되었다. Na 치환능력이 강한 제올라이트를 함유하는 벤토나이트의 팽윤도 향상에는 좀더 많은 양의 Na_2CO_3 가 소요된다. 점성도에 있어서는 장석의 함량이 높고 상대적으로 낮은 입도와 결정도를 갖는 벤토나이트들이 비교적 높은 수치를 보이는 경향이 있다. 또한 현탁액의 pH가 상대적으로 높은 수치를 보이는 시료들이 대체로 점성도가 높은 것으로 나타난다.

그렇지만 벤토나이트의 주요한 유변학적 특성들인 팽윤도와 점성도는 몬모릴로나이트의 함량이나 평균 분산입도와는 뚜렷한 일률적인 상관관계를 보이지 않는 것으로 나타난다. 이에 비해서 팽윤도는 벤토나이트의 광물조성, 표면전하 특성, 입도 및 형상 등의 물리화학적 성향을 포괄하는 체표면적 수치와 대략적으로 반비례적인 관계를 보인다. 따라서 벤토나이트 현탁액에서의 유변학적 특성은 몬모릴로나이트의 표면전하 특성, 형태, 입도 및 조직 등의 차이에 의해서 달라지는 점토 입자들의 응집특성 및 취합결정체의 형상에 주로 규제되고, 제올라이트와 같은 미세한 불순 광물성분들의 영향도 부수적으로 관여되는 복합적인 성향인 것으로 해석된다.

주요어: 벤토나이트, 유변학적 특성, 몬모릴로나이트, 제올라이트, 분산입도, 체표면적, 팽윤도, 점성도, 취합결정체

ABSTRACT : Various applied-mineralogical characterization including measurements of surface area, size distribution, swelling index, and viscosity were done for some domestic bentonites in order to decipher the rheological properties and their controlling factors. The bentonites, which are Ca-type and relatively low-grade (montmorillonite contents: 30~75 wt%), occur mostly as subhedral lamellas with the size range of 2~4 μm . The size distribution of mineral fractions in bentonite suspension is dominant in the range of 10~100 μm , and though rather complicated, exhibits roughly bimodal patterns. The feature is more conspicuous in the case of zeolitic bentonite. The bentonites have surface areas ranging 269~735 m^2/g , which are measured by EGME adsorption method. The EGME surface areas are nearly proportional to the montmorillonite contents, moisture contents, or total CEC. In the surface area measurements, zeolitic bentonites have slightly higher values than those zeolite-free types. The measured swelling index and viscosity of domestic bentonites are comparatively low in values. The swelling values of bentonites were measured to be 250~500% at maximum by progressively mixing amounts of 2~5 wt% Na_2CO_3 , which varies depending on the contents of montmorillonite and other impurities, especially zeolite. Much amount of sodium carbonate is required for optimum swelling property of zeolitic bentonite which has usually strong Na-exchanged capacity. The bentonites, which are comparatively feldspar-rich and low in size and crystallinity, tend to be higher in viscosity values. In addition, the viscosity is largely higher in case of the bentonites with higher pH in suspension.

However, the rheological properties of bentonites such as swelling index and viscosity do not show any obvious relationships with montmorillonite contents and mean particle size in suspension. In contrast, roughly speaking, the swelling index of bentonites is reversely proportional to the values of surface area which can be regarded as a collective physico-chemical parameter encompassing all the effects caused by mineral composition, surface charge, particle size, morphological form, and etc. in bentonites. Thus, the rheological properties in bentonite suspension appear to be rather complicated characteristics which mainly depend on the flocculation of clay particles and the mode of particle association, i.e. quasicrystals, controlled by surface charge, morphology, size, and texture of montmorillonite, and which partly affected by the finer impurities such as zeolite.

Key words : bentonite, rheological property, montmorillonite, zeolite, dispersed particle size, surface area, swelling index, viscosity, quasicrystals

서 언

벤토나이트(bentonite)의 수화 양상 및 거동과 관련된 유변학적 특성(rheological property)은 이 점토질 광석의 응용에서 가장 기본적이고도 중요한 사항이다. 벤토나이트의 유변학적 특성은 수화과정에서 수반되는 벤토나이트의 독특한 팽윤성(swelling property), 점성 및 요변성(thixotropy) 등과 같은 물리화학적 제반성질들을 포괄하는 개념이다(Güven, 1992). 이 같은 유변학적 특성은 벤토나이트를 구성하는 점토광물인 스멕타이트(smectite)의 분산 입도 및 형상, 체표면적(surface area), 층간전하(layer charge) 등에 기인하는 특성으로 알려져 있으며(Low, 1992; van Olphen, 1992; Schoonheydt, 1995), 국내에서도 관련 응용분야의 기술 발전과 더불어 이에 대한

연구·개발의 중요성과 관심이 고조되고 있는 상황이다.

현재까지 국내외에서 이루어진 벤토나이트의 유변학적 특성에 관한 연구들은 대부분 스멕타이트에 대한 연구로서, 벤토나이트로부터 특별히 정제된 스멕타이트 시료를 대상으로 이루어졌다. 스멕타이트의 유변학적 특성은 입자의 표면특성과 이온수화(ion hydration)의 양상에 주로 규제되는 것으로 밝혀졌고, 최근에는 컴퓨터 모의실험(computer simulation)을 통해서 검토될 정도로 이론적으로나 실험적으로 그 개념과 내용이 어느 정도 정립되어 있는 상황이다(Güven, 1992).

문희수 외(1987)는 국내산 벤토나이트의 제반 물리화학적 특성을 체표면적 측정치에 의거해서 간접적으로 산정된 스멕타이트의 함량과 대비시

켜 해석하였다. 그렇지만 스펙타이트 뿐만 아니라 벤토나이트 내의 불순물에 의한 관여정도를 고려하여 유변학적 특성이 다루어진 경우는 없는 것으로 여겨진다. 즉, 국내산 벤토나이트를 기준으로 대략 25 wt% 이상으로 혼재되는 불순물들의 존재(노진환, 2000, 2002a, 2002b)와 이들의 벤토나이트의 유변학적 특성에 대한 영향 정도는 간과되고 있는 실정이다. 엄밀히 말해서 벤토나이트는 실험실에서도 순수한 스펙타이트로만 이루어지도록 완벽하게 정제되기 어렵다. 따라서 실제의 산업응용 과정에서 벤토나이트는 원광상태의 조성 그대로 분체하여 사용되거나, 단지 좀더 품위(grade)와 품질(quality)을 개선하기 위해 농집 및 활성화 공정을 거치는 방식으로 이용되고 있는 실정이다. 따라서 벤토나이트의 광물조성과 광물학적 특징을 고려한 유변학적 특성의 연구가 요구된다.

이 같은 배경 하에서 필자들은 벤토나이트의 유변학적 특성을 스펙타이트와 불순물을 포함한 다성분 광물집합체로서의 총체적인 성질로서 다루고자 하였다. 따라서 이 논문에서는 국내산 벤토나이트의 팽윤성, 점성도 및 분산입도와 같은 주요 유변학적 특성을 검증하고, 이를 광물 조성 및 스펙타이트 결정도와 비교하여 그 연계성을 검토하고자 한다. 특히 제올라이트질 벤토나이트(zeolitic bentonite)에서 체표면적, 팽윤성 및 점성도에 미치는 제올라이트의 효과를 검증하는 것도 이 논문의 주요 연구목적이다.

분석 및 실험 방법

이 연구에 사용된 벤토나이트 시료들은 강원대학교 부설의 '산업광물은행'에 소장된 것으로서, 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 파악하기 위해서, 흑연 단색광 장치(graphite monochromator)가 부착된 X-선회절 분석기를 사용하여 CuK α 로 3~80°의 2 θ 범위에서 조사하였다. XRD 정량분석을 위해서는 0.04°/sec 간격의 단속적 주사방식(step-scanning)으로 실험하여 회절자료를 구했

고, 이를 리트벨트 구조검증법(Rietveld refinement method)(Rietveld, 1969)에 의거한 정량분석 프로그램(SIEROQUANTTM, version 2.5)을 사용하여 해석하였다(Taylor, 1991; Taylor and Matulis, 1994; Taylor and Hinczak, 2001). 국내산 벤토나이트의 XRD 정량분석 과정에 적용된 세부적인 실험조건과 그 분석결과는 이 논문에 앞서 이미 보고된 바 있다(노진환, 2002a; 노진환 · 이석훈, 2002).

벤토나이트의 광물조성과 스펙타이트의 결정도(crystallinity) 및 형상(morphology)을 파악하기 위해서 주사전자현미경 관찰을 하였다. 이 과정에서 벤토나이트를 구성하는 극미립 광물들의 감정은 결정형의 관찰과 파장분산형 분광기(WDS)에 의한 반정량적 화학분석을 통해서 이루어졌다. 증류수에 일정한 농도(100 g/l)로 분산된 점토입자의 입도분포를 알기 위해서 레이저 빔(LASER beam) 투사 방식의 입도분석기(Mastersizer 2000)를 사용하여 측정하였다.

벤토나이트의 유변학적 특성과 관련하여 시행된 팽윤도(swelling index)를 비롯한 제반성질들의 측정은 자료의 일률성과 연계성을 고려하여 모두 영국 지질조사소(British Geological Survey)에 의해서 표준방식으로 제안된 측정법(Inglethorpe *et al.*, 1993)으로 수행되었다. 따라서 벤토나이트의 팽윤도와 점성도는 일정량의 Na₂CO₃를 혼합한 상태에서 증류수에 충분히 분산된 벤토나이트의 현탁액(suspension)을 대상으로 측정되었다. 여기서 점성도의 측정은 API (American Petroleum Institute) 품질규격을 기준으로 해석하기 위해서, 'FannTM Viscometer'를 사용하여 여러 단계의 회전속도(rotor speed; 600, 300, 200, 100, 6 rpm)로 측정하는 방식으로 이루어졌다. 또한 벤토나이트의 체표면적(surface area)은 국내산 벤토나이트가 대부분 Ca-형이라는 점을 고려하여 Carter *et al.*(1965)에 의해서 고안된 EGME (ethylene glycol monoethyl ether) 흡착실험 방식으로 구해졌다.

벤토나이트의 광물조성 및 특징

이 논문의 배경이 되는 국내산 벤토나이트의 부존양상, 광물학적 특징 및 물리화학적 특성에 관해서는 최근에 이미 상세히 보고되었다(노진환, 2002a, 2002b; 노진환 · 이석훈, 2002). 이 연

구에 동원된 시료들은 최근에 이루어진 벤토나이트에 대한 일련의 논문들의 연구대상과 대부분 일치하기 때문에, 여기서는 벤토나이트의 전반적인 광물조성 상의 특징을 위주로 그 주요 내용들을 간추려 소개하고자 한다.

대부분 마이오세(Miocene) 기에 형성된 화산쇄설성(pyroclastic) 퇴적암류의 변질산물로 산출되는 국내산 벤토나이트는 원암의 암상과 광화정도에 따라 다양한 광물조성을 보인다. 벤토나이트를 구성하는 점토광물로는 스�멕타이트 계열의 몬모릴로나이트(montmorillonite)가 대부분을 이루지만, 풍화된 시료에서는 할로이사이트(halloysite)도 일부 수반된다(노진환 · 이석훈, 2002). 벤토나이트에 수반되는 주요 불순광물로는 주로 원암에서 유래된 성분들(화산암편, 석영 및 장석류) 외에, 변질광물로서 제올라이트(zeolite)와 단백석(opal-CT)이 흔히 수반된다. 특히 산지에 따라 소위 '제올라이트질 벤토나이트(zeolitic bentonite)'라고 지칭할 수 있을 만큼 클리놉틸로라이트-홀란다이트 계열(clinoptilolite-heulandite series)의 제올라이트를 흔히 함유하는 것이 특징이다(노진환, 2002a). 제올라이트를 포함하는 벤토나이트들은 대부분 저품위의 소규모 광체(대개 1 m 미만의 두께)를 이루며 영일지역에서 산출되는 반면에, 제올라이트를 수반하지 않거나 함유도가 낮아서 비교적 고품위를 이루는 벤토나이트들은 주로 하서지역에서 산출된다.

XRD 정량분석에 의하면 제올라이트, 단백석 및 장석류같은 불순물들이 대부분 25 wt% 이상 함유되기 때문에, 국내산 벤토나이트들은 몬모릴로나이트의 함량 면에서 외국산 벤토나이트에 비해 전반적으로 낮은 품위 수준(30~75 wt%)을 보인다(노진환, 2002b). 장석류에 속하는 불순물들은 대부분 알바이트(albite)의 광물상을 이루고, 그 함유도는 영일 지역의 일부 벤토나이트를 제외하고는 전반적으로 K-장석보다 높은 것으로 나타난다. 특히 감포 지역의 일부 벤토나이트에서는 알바이트가 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.

국내산 벤토나이트들은 대부분 Ca 유형이기 때문에, 알바이트 함량이 높은 일부 벤토나이트를 제외하고는 전반적으로 낮은 Na 함유량과

상대적으로 높은 Ca 함유도를 보인다. (노진환, 2002a, 2002b). 일반적으로 어두운 색깔을 보이는 벤토나이트 원광들이 Fe을 보다 많이 함유하는 것으로 나타나고, 단백석이나 제올라이트를 수반하는 벤토나이트들은 비교적 높은 SiO₂ 함량을 보인다. 이에 비해서 비교적 고품위를 이루는 벤토나이트들은 낮은 SiO₂/Al₂O₃ 함유비를 보이는 것이 특징이다.

몬모릴로나이트의 입도, 조직 및 형상

몬모릴로나이트를 비롯한 벤토나이트를 구성하는 기타 광물성분들의 천연상의 입도와 형상은 벤토나이트의 유변성에 영향을 미치는 주요 인자들 중의 하나인 체표면적을 규제한다는 점에서 중요하다(Schooneydt, 1995). 또한 물에 분산된 상태에서의 벤토나이트 입자의 크기는 팽윤성 및 점성도를 규제하는 중요한 요인인 광물 입자 간의 응집양상을 평가하기 위한 기준이 된다. 이 같은 점을 고려하여, 벤토나이트를 구성하는 광물들의 입도와 형상을 주사전자현미경으로 면밀히 관찰하였을 뿐만 아니라 일정한 농도(100 g/l)로 물에 분산된 벤토나이트 입자들의 입도분포도 조사하였다.

몬모릴로나이트의 이상적인 결정형은 육각엽상(hexagonal lamella)이지만, 이 같이 정출되는 경우는 찾아보기 어렵고 대부분 반자형의 엽상 결정형(subhedral lamella)으로 나타난다. 그 밖에 드물지만 능형관상(rhomb), 편상(lath) 및 침상(fibre)으로도 정출되는 것으로 알려져 있다(Grim and Güven, 1978). 국내산 벤토나이트를 구성하는 주된 광물성분인 몬모릴로나이트의 입도와 형상, 즉 결정도는 광석에 따라 다소 차이를 보이기는 하지만, 대부분 2 μm 전후의 크기를 갖는 반자형의 엽상 결정체를 이룬다(Fig. 1). 또한 몬모릴로나이트 입자들은 대부분 굴곡된 상태로 서로 취합되어 소위 '벌집상 조직(honeycomb texture)'을 이루며 흔히 산출된다(Fig. 1A). 몬모릴로나이트 입자들의 입도와 형상은 대부분 동일한 광석 내에서는 일정하지만, 경우에 따라 같은 시료 내에서도 다르게 나타나기도 한다(Fig. 1B). 조직적으로는 공동충진상(cavity-fillings)으로 정출된 몬모릴로나이트 결정들이 가정교대상(pseudomorphic replacements)으로 산출되는 것들보다 상대적으로 큰 입자를 이루는 경향이 있

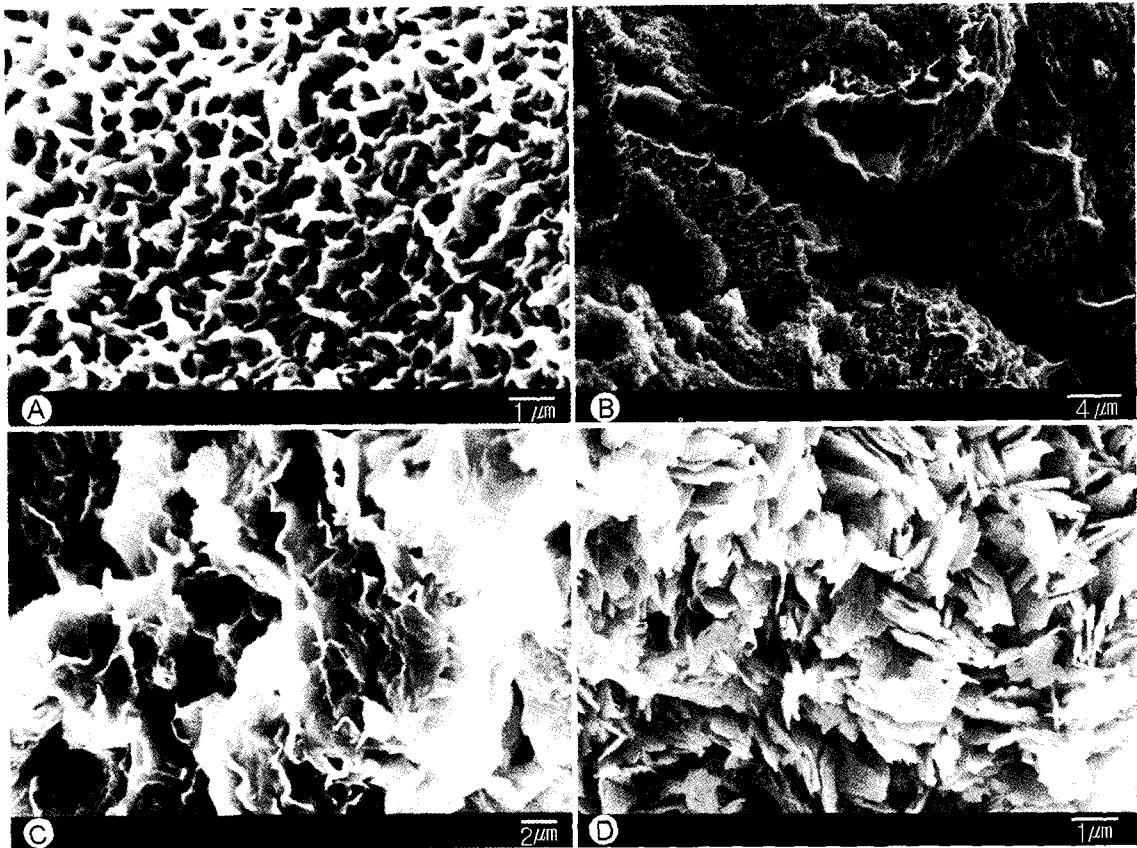


Fig. 1. SEM micrographs showing the microscopic occurrence and characteristic morphology of montmorillonite from some domestic bentonites. (A. Typical honey-comb aggregates of montmorillonite crystals, B. Domain-like aggregates of montmorillonite crystals: Note the differences in crystal size and crystallinity, C. Characteristic crenulated morphology of montmorillonite lamella, D. Subhedral lamellar form of montmorillonite crystals: Note the non-crenulated morphology (cf. Fig. C)).

다. 또한 몬모릴로나이트는 산지에 따라 드물지만 4~5 μm 크기의 큰 결정도를 보이기도 하고 (예를 들면, B001244), 감포 지역의 일부 벤토나이트(B001253-1)에서는 굴곡되지 않은 편상(lath)의 결정질 집합체로 산출되기도 한다(Fig. 1 C, D).

벤토나이트가 물에 분산되어 부유물(suspension) 상태를 이루면, 몬모릴로나이트의 표면 및 형상 특성에 의해서 박판상의 이 점토광물의 면(face)과 능(edge)이 상호 연결되는 방식으로 응집(flocculation)되어 점토광물들의 결합체를 이루는 것으로 알려져 있다(Güven, 1992; Low, 1992). 이 같이 형성된 점토입자들의 입도는 벤토나이트의 분산성은 물론, 팽윤성 및 점성도를 평가하고 해석하는데 중요한 사항이다. 따라서

국내산 벤토나이트의 현탁액에서 분산된 점토입자들의 입도분포를 측정해서 시료별로 비교·검토해 보았다(Fig. 2). 벤토나이트 현탁액 상에서의 분산입자들의 입도는 대부분 단순분포 양상을 이루지 않고 불순물의 내용과 함유정도에 의해서 다소 복합적인 분포성향을 보인다. 불순물의 영향으로 보이는 이 같은 양상은 제올라이트 질 벤토나이트에서 보다 심한 것으로 나타난다. 증류수에 분산된 벤토나이트 입자들의 크기는 대체로 10~100 μm 범위에서 높은 빈도를 보인다. 이는 대부분 몬모릴로나이트의 응집된 입자(coagulated particle)들의 존재와 그 분포를 시사하는 것으로서, 대개 2~4 μm 부근에서 정점을 이루는 몬모릴로나이트의 날개의 입자분포 상황

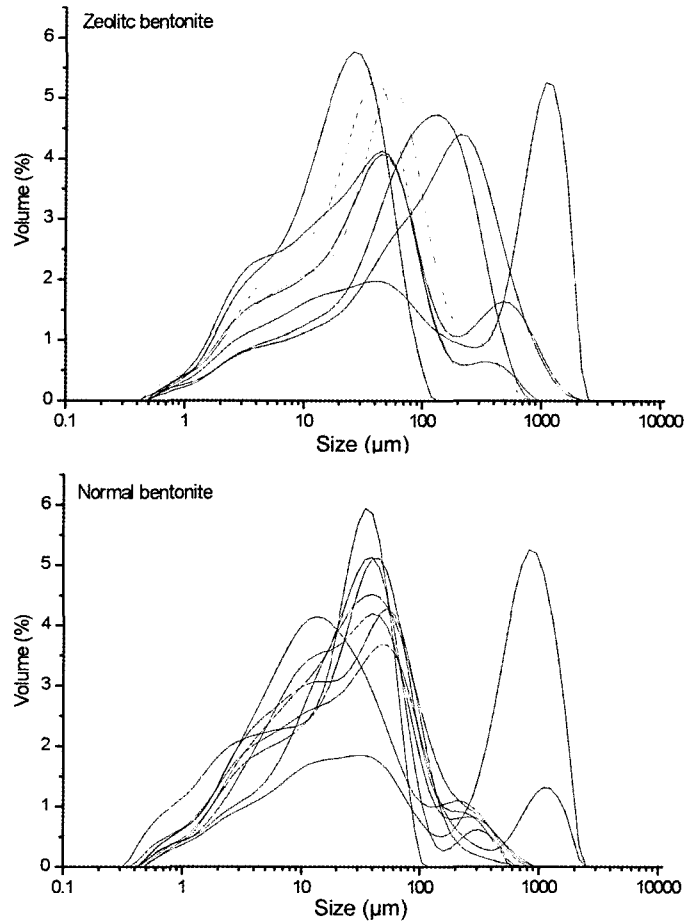


Fig. 2. Distribution curves of particle size in suspension for some domestic bentonites.

과 더불어 전체적으로는 이중적인(bimodal) 분포양상을 나타낸다(Fig. 2). 100 μm 이상의 크기를 갖는 입자들의 분포는 대부분 제올라이트, 장석류, 단백질과 같은 불순물들에 의한 양상으로 간주된다. 이는 불순물의 종류가 다양하고 함유도가 높을수록 이 영역에서의 분포 양상이 복잡해지고 그 빈도가 증가되는 것으로서 확인된다.

벤토나이트의 체표면적과 수분함량

EGME 흡착법에 의한 체표면적 측정방식은 실험과정이 다소 복잡하지만 가능한 모든 체표면적(total surface area)에 대한 측정이 가능하다는 점에서 벤토나이트에서는 기존의 BET 질소

흡착법보다 효과적이다. 이 측정법에 의한 순수한 스�멕타이트의 체표면적은 800 m^2/g 정도인데 비해서, 고령석(kaolinite)과 비점토성 광물들은 각각 <40 m^2/g 와 <5 m^2/g 의 수치를 보이는 것으로 알려져 있다(Inglethorpe *et al.*, 1993). 따라서 이 체표면적 수치를 기준으로 반정량적으로 벤토나이트의 품위평가가 이루어지기도 한다.

국내산 벤토나이트의 EGME 흡착법에 의해서 구해진 체표면적을 수분함량, 광물조성 및 CEC 값들과 대비시켜 보았다(Table 1). 국내산 벤토나이트의 체표면적은 시료에 따라 269~735 m^2/g 의 값의 범위를 갖는 것으로 측정되었고, 이는 이미 보고된 문희수 외(1987)의 측정결과와 큰 차이는 없는 것으로 판단된다. 벤토나이트의 체표면적 값은 몬모릴로나이트의 함량, 수분함량

Table 1. Surface area, mineral composition, and other characteristics for some domestic bentonites

Zeolitic bentonite						
Sample no	Surface area(m ² /g)	Moisture content(%)	Mean particle size(μm) ¹	Montmorillonite content(wt%) ²	Major impurities	Total CEC (meq/100 g)
B001241-1	734.7	19.8	8.2	62	Clinop, Pl	111.4
B001242-1	679.6	15.9	8.2	61	Pl, Ksp	115.8
B001243	496.3	13.8	8.4	54	Pl, Heul	85.4
B001244	667.6	15.0	8.9	55	Pl, Heul	86.6
B001251	632.1	18.0	6.9	62	Opt, Qtz	98.0
B001256	519.9	14.0	6.8	49	Clinop, Opt	80.9
Be0102131'	466.4	12.7	11.6	40	Clinop, Opt	105.1
Be0102235-1	401.1	14.3	7.6	31	Clinop, Opt	102.4

Normal bentonite (zeolite-free)						
Sample no	Surface area(m ² /g)	Moisture content(%)	Mean particle size(μm) ¹	Montmorillonite Content(wt%) ²	Major Impurities	Total CEC (meq/100 g)
B001241-3	610.2	14.1	5.7	42	Opt, Qtz	90.7
B001242-2	493.5	15.0	13.4	78	Opt	64.7
B001252	592.5	17.3	6.4	76	Qtz, Pl	103.5
B001253-1	539.6	13.2	6.6	56	Ksp, Opt	91.4
B001253-2	531.1	12.7	6.3	59	Pl	100.7
B001253-3	479.2	12.1	7.1	63	Ksp, Opt	73.3
B001255-1	303.0	9.1	5.5	31	Pl, Opt	54.6
B001255-2	269.3	9.1	7.2	40	Ksp, Pl, Opt	49.4
B001257	609.2	19.6	9.6	64	Pl	105.2

¹; determined as surface weighted mean diameter in suspension. ²; error range: ±0.5 wt%. Abbreviations; Clinop: clinoptilolite, Heul: heulandite, Qtz: quartz. Op: opal-CT, Pl: plagioclase, Ksp: K-feldspar.

및 CEC 수치와 대체로 정비례하는 관계를 나타낸다(Fig. 3, 4). 여기서 다소 산포되는 경향은 벤토나이트 내의 불순물, 특히 체표면적이 몬모릴로나이트 못지않게 큰(BET 질소흡착법 수치 기준으로 대개 100~1000 m²/g) 광물로 알려져 있는 제올라이트(Dyer, 1995)에 의한 영향으로 간주된다. 그러나 대략 1.8×7.7 Å의 크기를 갖는 EGME 분자는 소구경(small pore: <4.3 Å) 제올라이트 유형인 클리놉틸로라이트와 홀란다이트의 세공구조 내로 진입되어 반응하기 어렵다. 또한 이 제올라이트 세공구조의 내부는 양이온들과 물분자로 채워져 있기 때문에 실제의 유효구경(effective pore size)은 대개 2 Å 정도인 것으로 알려져 있다(Breck, 1974). 이에 따라 제올라이트의 경우에는 EGME 흡착반응이 전적으로 이 광물입자의 표면(external surface)에만 관여됨으로써, 몬모릴로나이트보다 자형의 큰 결정형(대개 2~10 μm)을 이루는 제올라이트는

상대적으로 체표면적 값에 미치는 영향정도가 낮았던 것으로 해석된다. 제올라이트질 벤토나이트가 제올라이트를 함유하지 않는 벤토나이트보다 전반적으로 약간 높은 체표면적 값을 보인다는 점도 위의 해석을 뒷받침하는 것으로 여겨진다. 이에 비해서 단백석은 벤토나이트의 체표면적 변화에 별다른 영향을 주지 않는 것으로 나타난다. 이는 이 규산광물(silica mineral: SiO₂·nH₂O)이 정벽(habit) 상으로 표면적이 작은 구상 집합체(lepisphere)를 이룰 뿐만 아니라 표면전하(surface charge)를 지니지 않기 때문에 EGME 분자가 흡착되기 어려운 것으로 해석된다. 또한 원암으로부터 유래된 장식류를 비롯한 기타 불순 광물들에 의한 영향도 무시해도 좋을 만큼 미미한 것으로 나타났다.

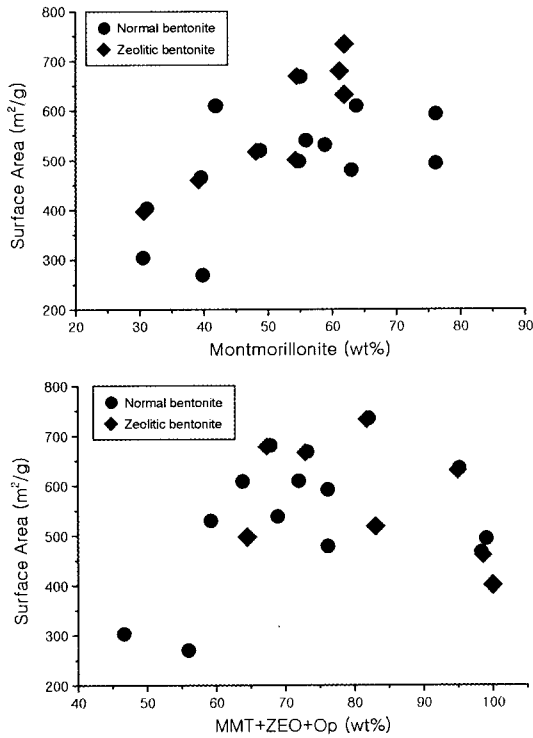


Fig. 3. Plots for correlations of EGME surface areas with montmorillonite (MMT) contents and the amounts of impurities (ZEO: zeolite, OP: opal-CT) in some domestic bentonites.

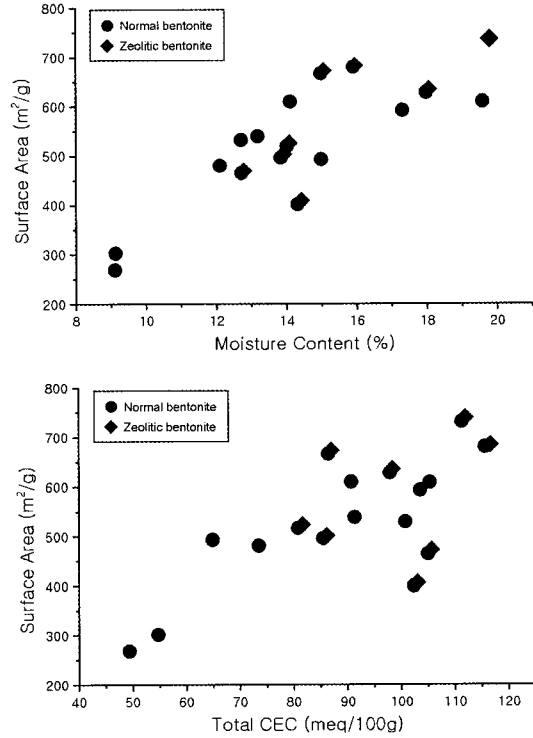


Fig. 4. Plots of correlations of EGME surface areas with moisture contents and CEC values in some domestic bentonites.

벤토나이트의 팽윤특성, Na-활성 효과 및 점성도

팽윤도는 벤토나이트의 유변학적 특성을 가늠하고, 토목 및 건설용 재료로서의 품질과 소위 ‘점토차수재(clay liner)’로서의 성능을 규제하는 가장 중요한 성질이다. 벤토나이트의 팽윤도 측정에는 소위 ‘Free-swelling Method’같은 토질시험 방법이 흔히 이용되지만, 이는 주로 현장에서 적용될 수 있도록 고안된 일종의 간이적인 시험법으로 알려져 있다(Grim, 1962). 이에 따라 벤토나이트의 팽윤도를 정밀하게 측정하고 Na의 치환에 의한 팽윤도 향상 정도를 검증하기 위해서, 영국지질조사소에 의해서 제안된 표준 측정법(API와 OCMA에서도 표준으로 채택한 방법임)으로 실험하였다(Inglethorpe *et al.*, 1993).

벤토나이트의 팽윤도 측정실험은 그 결과를 검증하고 비교·검토하기 위해서, 국내산 시료

외에 각각 전형적인 Na-형 및 Ca-형 벤토나이트의 표준물질(Source Clay)로서 잘 알려져 있는 미국의 ‘와이오밍 벤토나이트(Wyoming bentonite)’와 ‘텍사스 벤토나이트(Texas bentonite)’ 시료도 함께 실험하였다. 또한 Ca-형 벤토나이트들의 Na-활성(soda activation)에 의한 팽윤도 향상 효과를 파악하기 위해서, Na₂CO₃를 최고 6 wt%에 이르기까지 1% 간격으로 단계적으로 첨가시켜 실험하였다.

실험 결과에 의하면, 원광 상태에서의 팽윤도를 나타내는 팽윤지수(swelling index)에 있어서, 국내산 벤토나이트들은 대표적인 Na-형 벤토나이트인 ‘와이오밍 벤토나이트’의 측정치(13 ml/g)에 비해서 현격히 낮은 수치(1.5~2.8 ml/g)를 갖는 것으로 밝혀졌다(Fig. 5). 이는 국내의 벤토나이트들이 대부분 Ca-형 벤토나이트이기 때문에 이미 예견되었던 결과이긴 하지만, 대표적인 Ca-형 벤토나이트인 ‘텍사스 벤토나이트’의 팽윤지수(3.2 ml/g)와 비교하더라도 전반적으로

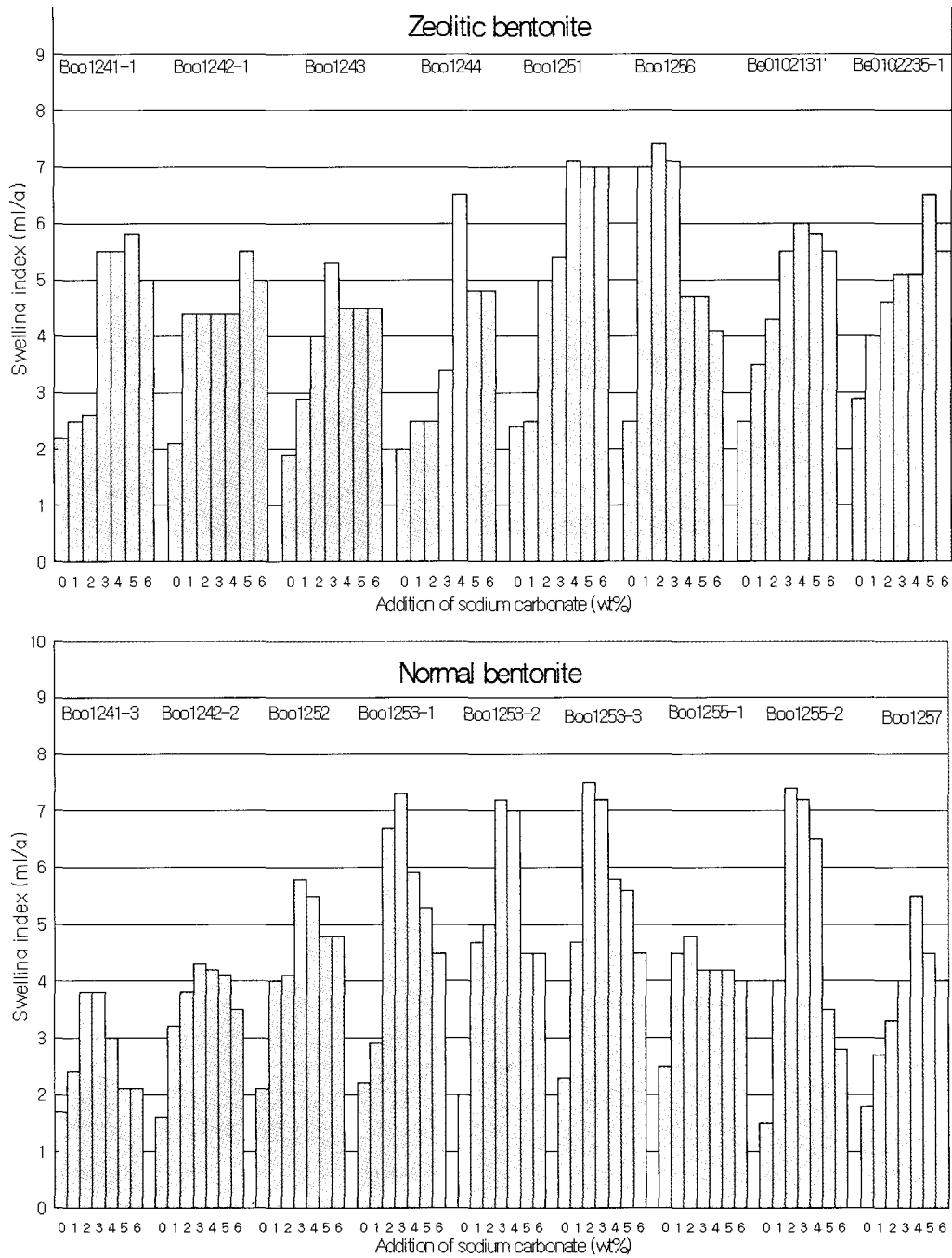


Fig. 5. Swelling values for some crude and sodium-exchanged bentonites.

낮은 팽윤도를 갖는 것으로 평가된다. 이 같은 낮은 팽윤도는 기본적으로 국내산 벤토나이트가 Ca 유형일 뿐만 아니라, 전반적으로 몬모릴로나

이트의 품위가 낮아 제올라이트, 단백질 등과 같은 불순물들을 많이 함유하기 때문인 것으로 간주될 수 있다. 그러나 몬모릴로나이트 함량과

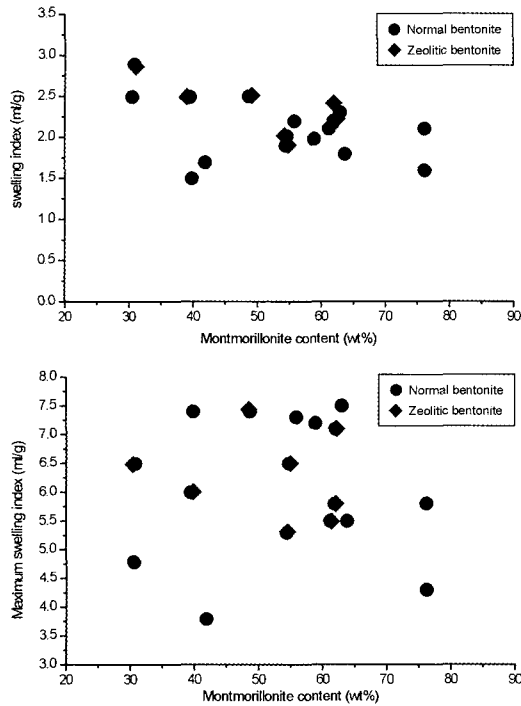


Fig. 6. Plots for correlations of swelling indexes with montmorillonite contents in crude and sodium-exchanged bentonites.

팽윤도 지수를 대비시켜 본 결과에 의하면, 이들 간에는 별다른 연계성을 찾아볼 수 없는 것으로 나타난다(Fig. 6). 다시 말해서, 국내산 벤토나이트의 팽윤도 수준이 몬모릴로나이트의 함량에 전적으로 규제되지 않는 경향을 보인다는 것이다. 더욱이 상대적으로 몬모릴로나이트의 품위가 낮은 제올라이트질 벤토나이트가 제올라이트를 수반하지 않는 벤토나이트에 못지않은 팽윤도를 보인다는 점은 특기할만한 현상으로 여겨진다. 또한 특이하게도 영일 지역의 일부 제올라이트질 벤토나이트(Be0102235-1)는 몬모릴로나이트의 함량이 매우 낮음(31 wt%)에도 불구하고 원광 기준으로는 가장 높은 팽윤지수를 나타낸다(Fig. 6). 이 같은 양상은 벤토나이트의 팽윤성은 몬모릴로나이트 외에 제올라이트 같은 미세한 불순 광물성분들의 영향도 어느 정도는 관여되는 복합적인 성향임을 시사하는 것으로 여겨진다.

팽윤도 증대를 위해 Na_2CO_3 를 1~6 wt% 범위에서 첨가하여 단계적으로 24시간 동안 반응

시킨 벤토나이트의 Na-활성 효과는 시료에 따라 다양하게 나타난다(Fig. 5). 통상적으로 2~4 wt% 정도 섞었을 때 최대의 팽윤도 향상효과를 기대할 수 있는 것으로 알려져 있지만(Inglethorpe *et al.*, 1993), 국내산 벤토나이트들은 몬모릴로나이트의 함량은 물론 불순물의 내용과 그 함량의 차이에 따라 2~5 wt% 범위에서 최대의 효과를 보였다. 대체로 3 wt%(Na_2CO_3 첨가율) 수준에서 팽윤율의 정점을 이루는 경우가 대부분이지만, 일부 제올라이트질 벤토나이트의 경우에는 5 wt%에 이를 정도로 상대적으로 많이 소요되는 것으로 나타났다. 이는 불순물로 존재하는 제올라이트에 의해서 첨가된 Na_2CO_3 의 일부가 팽윤도의 증대와는 무관하게 제올라이트 구조상의 공동 내에서 야기될 수 있는 양이온 교환반응에 소모되었기 때문인 것으로 여겨진다. 이 실험을 통해서 이루어진 팽윤도의 증대 효과(원광 대비)는 250~500% 수준으로 시료에 따라 다르게 나타난다. 제올라이트를 수반하지 않는 벤토나이트들의 팽윤도 증대효과가 상대적으로 높게 나타난다. 이는 Na-활성에 의해서 팽윤성이 뛰어난 ‘와이오밍 벤토나이트’의 원광상태의 팽윤도 기준으로 대략 70% 정도의 수준으로 국내산 벤토나이트들의 팽윤도 개선이 이루어질 수 있음 시사한다.

벤토나이트의 중요한 유변학적 특성인 점성도는 API(American Petroleum Institute)와 OCMA(Oil Companies Materials Association)가 표준으로 채택한 점도계(FannTM Viscometer)를 사용해서 측정하였다. 측정에 필요한 시료의 사전 처리 과정은 영국 지질조사소가 채택한 방식(Inglethorpe *et al.*, 1993)으로 이루어졌다. 국내산 벤토나이트들은 일부 시료들을 제외하고는 전반적으로 낮은 점성도를 보이는 것으로 측정되었다(Table 2). 비교적 점성도가 높은 시료들(B001241-1, B001242-1, B001255-1)은 팽윤지수나 Na-활성 효과에 의한 팽윤성에 있어서 오히려 낮은 경향을 보인다(Fig. 5, Table 2). 또한 몬모릴로나이트 함유도는 30 wt% 정도로 매우 낮지만 오히려 가장 높은 점성도를 보이는 벤토나이트의 경우(B001255-1)에서 보듯이, 몬모릴로나이트의 함량이 벤토나이트의 점성도를 규제하는 주된 요인은 아닌 것으로 나타난다. 여기서 특기할만한 사항은 장석(특히 2차적 기원의 사장석)의 함량이 높고 상대적으로 낮은 입도와

Table 2. Viscosity measurements(unit : cp) of some domestic bentonites

Zeolitic bentonite												
Sample no	θ600	θ300	θ200	θ100	θ6	θ3	θ3 _{10sec}	θ3 _{10min}	Apparent viscosity	Plastic viscosity	Yield value (lbs/100ft ²)	pH*
BOO1241-1	23	18	16	12	10	8	23	30	11.5	5	13	8.0
BOO1242-1	20.5	16	13	11	10	8	17	19	10.25	4.5	11.5	8.5
BOO1243	4	2	1.5	0	0	0	3	3	2	2	0	6.5
BOO1244	7	5	3	2	0	0	6	10	3.5	2	3	6.2
BOO1251	19	8	5	3	0	0	7	8	9.5	11	0	7.4
BOO1256	4	2	1	0.5	0	0	3	2	2	2	0	8.5
Be0102131'	4	2	1	0	0	0	3	2	2	2	0	6.4
Be0102235-1	4	1.5	1	0	0	0	2	2.5	2	2.5	1	5.8

Normal bentonite (zeolite-free)												
Sample no	θ600	θ300	θ200	θ100	θ6	θ3	θ3 _{10sec}	θ3 _{10min}	Apparent viscosity	Plastic viscosity	Yield value (lbs/100ft ²)	pH*
BOO1241-3	5	3	2.5	2	0	0	4	6	2.5	2	1	5.1
BOO1242-2	3	2	1	0	0	0	2	2	1.5	1	1	7.3
BOO1252	7	6	5	3	1	1	1	6	3.5	1	5	9.3
BOO1253-1	10	7	6	4	0	0	8	11	5	3	4	8.3
BOO1253-2	5	3	2	1	0	0	3	3	2.5	2	1	8.6
BOO1253-3	4	2.5	2	1	0	0	2	3	2	1.5	1	6.9
BOO1255-1	47	30	26	21	9	2	43	50	23.5	17	13	9.1
BOO1255-2	8	5	4	2	0	0	8	7	4	3	2	9.0
BOO1257	3	2	1	0.5	0	0	2	2	1.5	1	1	6.4

cp: centipose(mPa · s), θ: rotor speed(rpm), pH*: suspension pH

결정도를 갖는 벤토나이트들이 비교적 높은 점성도를 보이는 경향이 있다는 점이다(Table 1, Fig. 2). 또한 벤토나이트 현탁액(시료/증류수: 10 g/25 ml)의 pH가 상대적으로 높은 수치를 보이는 시료들이 대체로 점성도가 높은 것으로 나타난다(Table 2).

토 의

전술한 바와 같은 실험 및 분석 결과에서 알 수 있듯이, 팽윤도 및 점성도 등과 같은 벤토나이트의 유변학적 특성은 벤토나이트의 광석광물인 몬모릴로나이트의 함량에 전적으로 지배되는 것이 아니고 보다 복합적인 요인이 관여되는 사항이다. 즉, 몬모릴로나이트와 불순 광물성분들의 조성보다는 이들의 광물특성과 입도 및 형상 같은 조직적 특징에 의존되는 경향을 보인다는 것이다. 일반적으로 순수한 몬모릴로나이트의 현탁액 상에서의 응집성향, 팽윤성 및 점성은 본질적으로는 이 점토광물 입자들 사이에 작용

하는 다양한 영력들(van der Waals' force, double-layer force, hydration or structural force 등)에 의해서 규제되는 성향이지만, 실제적으로는 몬모릴로나이트의 광물특성, 입자 크기 및 형상, 용매의 pH 및 전해질 함유도 등의 물리화학적 요인들에 의존되는 성질인 것으로 알려져 있다(Low, 1992; Olphen, 1992). 그러나 국내산 벤토나이트의 유변성을 이 같은 광물특성과 조직적 특징에 직접 대비시켜 그 관여 정도를 해석하는 것은 정성적 영향 인자들(특히 몬모릴로나이트의 형상과 수화 및 결정화학적 특성)을 계량화하기 어렵기 때문에 현재로서는 불가능한 상황이다.

몬모릴로나이트의 층간 및 표면 전하, 입도, 형상 그리고 점토 입자들의 2차적인 중첩결합(stacking) 성향은 총체적으로 이 점토광물 집합체의 표면 특성에 영향을 미치는 요소들이다(Schoonheydt, 1995). 또한 광물의 종류 및 형상의 차이에 따른 체표면적과의 관계에서 Güven (1992)이 일반론으로 제시한 바와 같이, 점토광

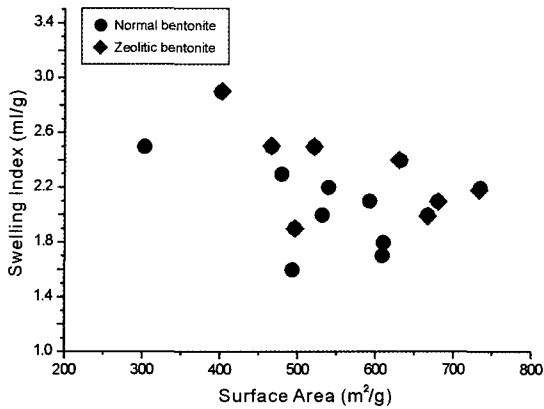


Fig. 7. A plot illustrating the reverse proportional relation of swelling index with surface area in some domestic bentonites.

물의 체표면적(755 m²/g)은 구상의 광물의 경우 (2.26 m²/g)보다 330배 이상으로 월등히 큰 값을 갖는다. 이는 기본적으로 서로 다른 형상과 표면전하 특성을 갖는 광물들의 집합체, 즉 광석 형태를 이루는 벤토나이트의 광물조성이 그 총체적인 체표면적에 영향을 미칠 수밖에 없다는 사실을 시사한다. 따라서 벤토나이트의 유연화적인 특성은 부분적이거나 그 광물조성, 조직, 표면전하 특성 및 입자특성 등과 같은 인자들의 영향을 포괄하는 벤토나이트의 EGME 체표면적의 수치를 기준으로 해석될 수 있을 것으로 여겨진다.

위와 같은 이론적 배경 하에서 국내산 벤토나이트의 천연상 팽윤도 수치와 EGME 체표면적 값을 대비시켜 보았다(Fig. 7). 도시된 자료가 다소 산포되는 경향을 보이지만, 팽윤지수와 체표면적 수치는 대체로 반비례 관계를 갖는 것으로 나타난다. 이는, 전술한 바와 같이 벤토나이트에서 EGME 체표면적 값이 몬모릴로나이트의 함량에 의존된다는 점을 고려하면, 다소 의외의 결과로 여겨진다. 이론적으로 몬모릴로나이트의 팽윤성은 그 점토 입자의 표면수화(surface hydration) 현상에 주로 의존되는 성향으로 이해되고 있지만, Low (1992)가 지적한 바와 같이, 실제로는 여기에 매우 복잡하고 다양한 규제요인들이 관여되는 것으로 알려져 있다. 또한 이 같은 팽윤성을 몬모릴로나이트 외에 불순물을 수반하는 벤토나이트를 대상으로 다룰 경우에는, 당연히 그 상황은 더욱 복잡해지고 해석상의 어

려움이 가중될 것으로 여겨진다. 이 같은 사항들을 고려하면 측정된 벤토나이트의 팽윤지수와 EGME 체표면적 간의 반비례적 상관관계는 몬모릴로나이트의 함량보다는 벤토나이트를 구성하는 광물입자들의 분산특성에 의해서 설명되어져야 할 것으로 여겨진다. 즉, 벤토나이트의 팽윤성은 몬모릴로나이트 입자들의 형상 및 표면전하 특성과 제올라이트나 단백질과 같은 불순광물들과의 응집 특성에 의존되는 성질이라는 것이다. 따라서 이 같은 반비례적 상관관계는 일단 벤토나이트의 체표면적이 클수록 물에 산포되면 광물 입자들의 응집 성향이 증대되는 경향이 있음을 시사하는 것으로 볼 수도 있다. 그러나 증류수에 분산된 벤토나이트 광물성분들의 입자 크기는 이 같은 해석과 부합되지 않는다. 즉, 체표면적에 의한 응집 성향의 증대 양상은 분산된 광물성분들의 입도 증대로서 인지될 수 있지만, 실측한 결과는 이와 합치되지 않는 것으로 나타난다(Table 1). 이는 아마도 벤토나이트 현탁액 상에서 몬모릴로나이트 입자들이 서로 뭉쳐진 상태인 소위 ‘취합결정체(quasicrystals)’의 형상을 파악할 수 있어야만 해석이 가능하다는 점을 시사하는 것으로 여겨진다. 왜냐하면 몬모릴로나이트 취합결정체의 형상에 따라 공극보유 상황(interlamellar, intraaggregate 또는 inter-aggregate)이 달라지고(Tessier and Pedro, 1987; Ben-Rhaim *et al.*, 1987; Güven, 1992), 이에 따라 벤토나이트의 현탁액 상에서의 분산입도의 의미가 달라질 수 있기 때문이다. 즉, 불순광물을 포함한 몬모릴로나이트 입자들의 응집체의 크기가 클지라도 공극율이 높은 상대적으로 영성한 취합결정체를 이룬다면 그 팽윤도는 오히려 높아질 수 있다. 그러나 이 연구에서 제시된 레이저 빔을 이용한 입도 측정 결과로는 뭉쳐진 입자들의 전체적인 크기만을 알 수 있을 뿐, 그 취합결정체의 형상과 공극보유 상태를 지시하지 않기 때문에, 안타깝게도 현재로서는 팽윤도와 체표면적 사이의 반비례적 상관관계에 대한 타당한 해석이 이루어질 수 없는 실정이다.

일반적으로 Na-형 몬모릴로나이트는 Ca-형에 비해서 동일한 함량과 현탁액 조건에서 약 3.8배 정도의 높은 점성도를 보이고, 이는 전자가 상대적으로 후자보다 점토 결정편의 소위 ‘EF (edge-to-face) association’ 형식의 취합결정체를 이루는 성향이 크기 때문인 것으로 알려져 있다

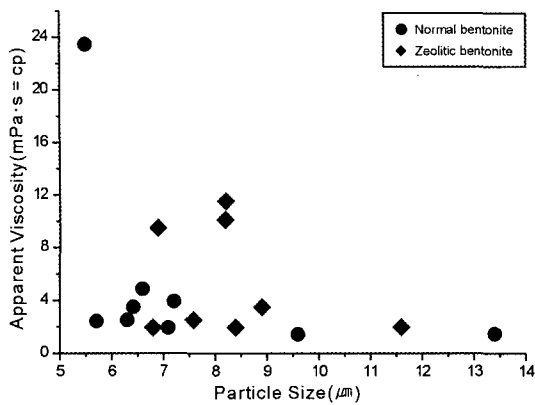


Fig. 8. A plot for the correlation of apparent viscosity with mean particle size in bentonite suspension.

(van Olphen, 1992). 따라서 대부분 저품위의 Ca-형 벤토나이트를 이루는 국내산 시료들이 올리브유(olive oil)의 경우(100 cp) 보다 훨씬 낮은 겔보기 점성도(apparent viscosity)를 나타내는 것은 당연한 사안으로 받아들여질 수 있을 것이다. 그러나 그 수치가 몬모릴로나이트의 함량과는 무관한 것으로 나타나고, 불순물로서 장석을 함유하는 시료들이 상대적으로 높은 점성도를 보인다는 점은 특기할만한 사항이다. 또한 분산된 광물 성분들의 입도가 미세할수록 그 점성도가 높아진다는 일반적 양상(Güven, 1992)이 국내산 벤토나이트의 경우에도 어느 정도 인지되기는 하지만, 실제로 자료를 대비시켜 보면 그 경향성이 뚜렷하게 나타나지 않고 다소 산포되는 것으로 나타난다(Fig. 8). 이 같은 양상들은 벤토나이트를 구성하는 몬모릴로나이트를 비롯한 광물성분들의 결정형과 조직이 외부 변형력에 대한 저항 값으로 인지되는 점성도에 영향을 미친다는 사실을 지시하는 것으로 여겨진다. 그렇지만 벤토나이트 현탁액에서 응집된 광물 입자들의 2차적인 형상(즉, EF와 FF의 결합유형 정도)에 따라 팽윤도는 물론 점성도도 달라질 것으로 생각된다. Fig. 8에서 볼 수 있는 자료의 산포 양상은 이 같은 응집 입자들의 2차적 결합 구조와 형상의 차이에 의해서 유발된 것으로 해석된다. 따라서 벤토나이트의 점성도 요인을 해석하는데 있어서, 팽윤도의 경우와 마찬가지로 응집된 취합결정체의 형상과 구조를 파악할 수 없는 한, 보다 세밀하고 타당한 해석이 이루어

지기 어려울 것으로 여겨진다.

결 론

1) 국내산 벤토나이트들은 불순물로서 제올라이트, 단백석 또는 장석류 등을 많이 수반하여 30~75 wt% 범위의 몬모릴로나이트 함유수준과 더불어 다소 복잡한 광물조성을 갖는 저품위 광체를 이룬다. 벤토나이트를 구성하는 몬모릴로나이트는 광석에 따라 다소 차이를 보이기는 하지만, 대부분 2 μm 전후의 크기를 갖는 반자형의 엽상 결정체를 이룬다. 그러나 드물지만 일부 지역에서는 4~5 μm 크기의 큰 결정도를 보이기도 하고, 굴곡되지 않은 편상의 결정질 집합체로 산출되기도 한다. 현탁액 상에서 벤토나이트 광물성분들의 입도 분포는 대체로 10~100 μm 범위에서 높은 빈도를 보이고, 2~4 μm 부근에서 정점을 이루는 날개의 몬모릴로나이트 입자분포 상황과 더불어 전체적으로는 이중적인 다소 복잡한 분포양상을 나타낸다. 이 같은 양상은 제올라이트질 벤토나이트에서 보다 심한 것으로 나타난다.

2) 국내산 벤토나이트의 EGME 체표면적은 시료에 따라 269~735 m²/g의 값의 범위를 갖는 것으로 측정되었다. 이 체표면적 값은 몬모릴로나이트의 함량, 수분함량 및 CEC 수치와 대체로 정비례하는 관계를 나타낸다. 제올라이트질 벤토나이트가 제올라이트를 함유하지 않는 벤토나이트보다 전반적으로 약간 높은 체표면적 값을 갖는다. 이는 다른 불순물들과는 달리 제올라이트 결정의 표면에서 EGME 유기분자의 흡착반응이 일부 이루어지기 때문인 것으로 해석된다.

3) 대부분 Ca-형인 국내산 벤토나이트들은 전반적으로 낮은 팽윤도와 점성도를 나타낸다. Na₂CO₃ 첨가에 의한 국내산 벤토나이트들의 팽윤도 향상은 몬모릴로나이트의 함량과 불순물, 특히 제올라이트의 함유 정도에 따라 2~5 wt% 범위에서 최대의 효과를 보였다. 원광의 경우와 대비하여 구한 팽윤도의 증대 효과는 250~500% 수준으로, 제올라이트를 수반하지 않는 벤토나이트들의 팽윤도 증대효과가 상대적으로 높게 나타난다. 점성도에 있어서는 장석의 함량이 높고 상대적으로 낮은 입도와 결정도를 갖는 벤토나이트들이 비교적 높은 수치를 보이는 경향이

있다. 또한 현탁액의 pH가 상대적으로 높은 수치를 보이는 시료들이 대체로 점성도가 높은 것으로 나타난다.

4) 이 같은 유변학적 특성들은 몬모릴로나이트의 함량이나 평균 분산입도와는 일률적인 상관관계를 보이지 않는다. 그러나 뚜렷치는 않지만 팽윤도는 벤토나이트의 광물 조성, 표면전하 특성, 입도 및 형상 등의 물리화학적 성향을 포괄하는 체표면적 수치와 반비례적인 관계를 보인다. 따라서 벤토나이트의 팽윤성은 몬모릴로나이트의 표면전하 특성, 형태, 입도 및 조직 그리고 제올라이트와 같은 미세한 불순 광물성분들의 영향도 부수적으로 관여되는 복합적인 성향으로 간주된다. 그렇지만 벤토나이트의 유변학적인 특성에 대한 규제요인을 해석하는데 있어서, 점토 입자들의 수화거동 및 취합결정체의 형상과 구조를 정량적으로 파악할 수 없는 상황이기 때문에 이에 대한 해석이 보다 상세하고 명확하게 이루어질 수 없었다.

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 논문 작성과정에서 자료정리를 도와준 박한나 양을 비롯한 강원대학교 광물연구실 학생들에게도 사의를 표하고자 한다. 이 논문을 심사해준 정기영 교수와 조현구 교수에게 감사한다.

참 고 문 헌

노진환 (2000) 벤토나이트의 광물학적 특성과 품위 및 품질 평가. 제 1회 산업광물심포지움 논문집: 벤토나이트와 그 응용. 산업광물은행, 16-29.
 노진환 (2002a) 국내산 벤토나이트의 광물학적 및 암석학적 특징과 그 성인적 의미. 지질학회지, 38, 441-455.
 노진환 (2002b) 국내산 벤토나이트에 대한 응용광물학적 특성 평가 (I): 광물 조성 및 특징과 양이온 교환특성과의 연계성, 광물학회지, 15, 329-344.
 노진환, 이석훈 (2002) 벤토나이트의 풍화에 따른 점토광물의 상전이 및 광물특성. 한국광물학회지, 15, 147-159.

문희수, 유장한, 김종환, 조한익 (1987) 한국산 벤토나이트의 몇 가지 물리화학적 특성에 관하여. 광산지질, 20, 159-168.
 Ben-Rhaim, H., Pons, C.H., and Tessier, D. (1987) Factors affecting the macrostructure of smectites: Role of cation and history of applied stresses. In: Schultz, L.G., van Olphen, H. and Mumpton, F.A. (eds.), Proceedings International Clay Conference 1985, Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 292-297.
 Breck, D.W. (1974) Zeolite Molecular Sieves: Wiley-Interscience, New York, 771p.
 Carter, D.L., Heilman, M.D., and Gonzalez, F.L. (1965) Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. Soil Science, 100, 356-360.
 Dyer, A. (1995) Zeolite surfaces and reactivity. In: Vaughan, D.J. and Patrick, R.A.D. (eds.), Mineral Surfaces, The Mineralogical Society Series, 5, The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 333-353.
 Grim, R.E. (1962) Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, 422p.
 Grim, R.E. and Güven, N. (1978) Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Developments in Sedimentology 24, Elsevier, Amsterdam, 256p.
 Güven, N. (1992) Rheological aspects of aqueous smectite suspension. In: Clay-Water Interface and its Rheological Implications, Güven, N. and Pollastro, R.M. (eds.), CMS Workshop Lectures, 4, The Clay Minerals Society, 81-126.
 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, 116p.
 Low, P.F. (1992) Interparticle forces in clay suspensions: flocculation, viscous flow, and swelling. In: Güven, N. and Pollastro, R.M. (eds.), Clay-Water Interface and its Rheological Implications, CMS Workshop Lectures, 4, The Clay Minerals Society, 157-190.
 Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal Applied Crystallography, 2, 65-71.
 Schoonheydt, R.A. (1995) Clay mineral surfaces. In: Vaughan, D.J. and Patrick, R.A.D. (eds.), Mineral Surfaces, The Mineralogical Society Series, 5, The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 303-332.
 Taylor, J.C. (1991) Computer programs for stan-

- ardless 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, J.C. and Hinczak, I. (2001) Rietveld Made Easy: A practical guide to the understanding of the method and successful phase quantification. J.C. Taylor and I. Hinczak, 201 p.
- Tessier, D. and Pedro, G. (1987) Mineralogical characterization of 2:1 clays in soils: Importance of the clay structure. In: Schultz, L.G., van Olphen, H. and Mumpton, F.A. (eds.), *Proceedings International Clay Conference 1985*, Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 78-84.
- van Olphen, H. (1992) Particle associations in clay suspensions and their rheological implications. In: Güven, N. and Pollastro, R.M. (eds.), *Clay-Water Interface and its Rheological Implications*, CMS Workshop Lectures, 4, The Clay Minerals Society, 191-210
-
- 2003년 2월 10일 원고접수, 2003년 3월 12일 게재승인.