

천연 제올라이트의 수환경 개선용 기능성 소재로의 활용에 관한 연구 (I): 국내산 제올라이트의 양이온 교환 특성

Study of Utilization of Natural Zeolites as Functional Materials for Water Purification (I): Cation Exchange Property of Domestic Zeolites

노진환 (Jin Hwan Noh)*

강원대학교 지질학과
(Department of Geology, Kangwon National University)

요약: 국내산 제올라이트는 대부분 모오데나이트를 부수적으로 약간씩 수반하는 Ca-형 클리놉틸로라이트 위주의 광물상을 이루는 것이 대부분이지만, 드물게 페리어라이트, 홀란다이트나 모오데나이트 계열의 광석도 산출된다. X-선회절 정량분석 결과에 의하면, 이들은 대개 50~90 wt% 정도의 제올라이트 함유 수준을 나타낸다. 제올라이트 광석에 상당량 (대개 10 wt% 이상) 수반되는 불순 광물성분으로는 석영, 장석류, 스멕타이트 및 단백질이 대부분을 이룬다. 국내산 제올라이트 광석 (125 μm 이하의 입도)의 CEC 값은 암모늄아세테이트 법 기준으로 대부분 100 meq/100 g 이상의 CEC 값 (CEC_{AA})을 갖는 것으로 밝혀졌다. 특히 구룡포 지역에서 산출되는 일부 클리놉틸로라이트 계열의 광석들은 170~190 meq/100 g 정도의 높은 CEC 값을 보였다. 제올라이트의 양이온 교환특성은 광종에 따라 현격한 차이를 보이는 것으로 나타난다. 페리어라이트 계열의 광석은 낮은 품위에도 불구하고 비교적 높은 CEC_{AA} 수준을 보이는데 비해서, 홀란다이트는 90 wt% 가까울 정도로 높은 품위에도 불구하고 상대적으로 매우 낮은 CEC_{AA} 을 나타내는 것이 특징이다. 또한 고용체 상을 이루는 클리놉틸로라이트-홀란다이트 계열의 광석들의 골격조성으로부터 계산된 이론적 CEC 값과 실험적으로 구해진 실측치, 즉 CEC_{AA} 는 상호 부합되지 않는 것으로 나타났다.

클리놉틸로라이트 계열의 광석은 일반적으로 홀란다이트의 경우보다 상대적으로 높은 CEC_{AA} 를 보인다. 이는 홀란다이트의 교환성 양이온의 조성, 즉 Ca 이온의 함유도와 중합단층과 같은 공동 구조상의 특이성에 기인한 것으로 사료된다. 클리놉틸로라이트 계열의 광석들의 CEC_{AA} 은 제올라이트의 함량 변화와 대체적으로는 부합되는 경향을 보이지만, 전적으로 엄밀히 규제되지 않는 경향을 보인다. 이는 이 제올라이트의 결정화학적 다양성, 즉 골격조성(Si/Al)과 교환성 양이온 조성(특히 Ca과 K의 함량)에 의해서 단위 광물 당의 CEC_{AA} 가 변하기 때문인 것으로 해석된다. 또한 메칠렌블루 법으로 측정된 CEC 값(CEC_{MB})이 예상보다 높은 수준을 보이는 것은 광석 내에 함유된 스멕타이트에 의한 효과뿐만 아니라, 공동의 입경이 클리놉틸로라이트-홀란다이트 보다 상대적으로 큰 제올라이트들, 즉 페리어라이트와 모오데나이트도 메칠렌블루 이온 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$)과 부분적으로 반응했을 개연성을 시사하는 것으로 사료된다. 특히 스멕타이트의 함유도가 상대적으로 낮은 페리어라이트 광석이 가장 높은 수준의 CEC_{AA} 를 보인다는 사실이 이를 뒷받침한다.

주요어: 제올라이트, 양이온 교환특성, CEC, X-선회절 정량분석, 골격조성, 클리놉틸로라이트, 홀란다이트, 모오데나이트, 페리어라이트

*교신저자: jhnoh@kangwon.ac.kr

ABSTRACT : Domestic zeolite ores are mostly composed of Ca-type clinoptilolite, accompanying a little amounts of mordenite. However, other types of zeolite ores rich in ferrierite, heulandite, or mordenite are less commonly found. Based on the quantitative XRD analysis, zeolite contents are determined to be nearly 50~90 wt%. Impurities (mostly > 10 wt%) in the zeolite ores chiefly consist of quartz, feldspar, smectite, and opal-CT. The determined CEC values (CEC_{AA}) of powdery samples (grain size: < 125 μm) of zeolite ores by the Ammonium Acetate method are mostly higher than 100 meq/100 g. Some zeolites from the Guryongpo area, corresponding to the clinoptilolite ore, are measured to be dominantly high in CEC values ranging 170~190 meq/100 g. Cation exchange property of the zeolite ores varies greatly depending on the types of zeolite species present in the ores. Despite of the lower grade in zeolite content, the CEC_{AA} of ferrierite ore is comparatively high. Compared to this, the CEC_{AA} of heulandite ore is very low, though the zeolite ore exhibits the highest grade ranging up to about 90 wt%. In addition, the CEC values calculated theoretically from the framework composition of clinoptilolite-heulandite series are not consistent with those determined by the cation exchange experiment.

The measured CEC_{AA} of clinoptilolite ores are generally higher than those of heulandite ores. This may be due to the higher Ca abundance in exchangeable cation composition and the presence of probable stacking faults in heulandite. The variation of CEC_{AA} is roughly proportional, though not strictly compatible, to the zeolite contents in clinoptilolite ores. It seems to be caused by the fact that the CEC_{AA} of clinoptilolite locally varies depending on crystal-chemical diversity, *i.e.*, the variation in framework composition (Si/Al) and exchangeable cation composition (especially, the contents of Ca and K). In addition, the determined CEC values (CEC_{MB}) of zeolite ores by the Methylene Blue method are much higher than those calculated from smectite contents. It suggests a probable reaction of Methylene Blue ion ($C_{16}H_{18}N_3S^+$) with larger-pore zeolites than clinoptilolite-heulandite series, *i.e.*, ferrierite and mordenite as well as with smectite. This can be supported by the fact that the ferrierite ore accompanying little amount of smectite has the highest value in CEC_{MB} .

Key words : zeolite, cation exchange property, CEC, quantitative XRD analysis, framework composition, clinoptilolite, heulandite, mordenite, ferrierite

서 언

제올라이트의 결정구조 상의 기본 단위인(Si, Al)O₄ 사면체 구조 내에서, Si⁴⁺에 대한 Al³⁺의 치환 정도에 따라 이에 상응하는 음전하(negative charge)가 파생된다. 이 치환과정에서 발생하는 전하 결손을 보상하기 위해서 Ca, Na 등의 양이온들이 흔히 제올라이트의 공동(open channel) 구조 내에 개입된다. 제올라이트에서 이 같은 음전하의 발생과 그 보상 관계는 거의 이상적으로 이루어지는 것으로 알려져 있다(Gottardi and Galli, 1985). 제올라이트 공동 구조 내에 존재하는 양이온들은 음이온 자리에 정전기적 결합 방식으로 약하게 붙들려 있어서, 수용액 하에서는 주위의 다른 양이온들과 쉽게 교환되는 성향을 갖는다. 이 같은 제올라이트의 양이온 교환 특성(cation exchange property)은 이 광물질의 독특한 물리화

학적 제반 성질들을 규제할 뿐만 아니라, 수질 오염원인 암모늄 및 중금속 이온들의 흡착·제거에 관여되는 제올라이트의 기본적인고도 가장 중요한 성질이다.

제올라이트의 양이온 교환능력은 그 구조적 골격조성(framework composition)에 해당되는 Si/Al 함유 비에 의해서 이론적으로 계산되지만, 실제적 의미의 양이온 교환 능력, 즉 실험적 CEC(cation exchange capacity)는 일반적으로 이 광물에 대해 높은 치환 성향을 갖는 암모늄 이온(NH₄⁺)에 의한 치환 정도를 기준으로 정해진다. 그렇지만 이 실험적 CEC 값은 동일한 제올라이트 광종으로 순수한 조성을 이룰지라도 (1) 공동 구조와 형상, (2) 양이온의 크기와 형상, (3) 전하 밀도와 분포 상황, (4) 반응 용액의 이온 농도 등의 차이에 따라 달라진다(Pebalan and Bertetti, 2001). 또한 제올라이트는 특정 양이온에 대해

선택적 교환성향을 보이기 때문에, 어떤 양이온으로 치환반응을 시켰는지에 따라 그 실험적 CEC 값은 다소 다르게 나타날 수 있다.

천연 제올라이트는 대개 2~5종의 불순광물들이 약 10~40 wt% 정도 수반되어 복잡한 광물성분계를 이루는 일종의 광석 형태로 산출된다. 또한 응용 단계에서도 이를 특별한 정제과정 없이 그대로 분쇄 및 가공·처리하여 사용된다. 그럼에도 불구하고 제올라이트의 물리화학적 특성에 관한 많은 연구들이 실제로는 광석을 다루면서 그 실험 및 분석 결과는 광물 단위로 이루어져 왔기 때문에 실제의 응용과정에서 상당한 오해와 오류가 야기되었다. 그동안 천연 제올라이트의 물리화학적 특성에 관한 연구는 대부분 양이온 교환 특성과 연관된 것으로, 그 동안 국내 외에서 수많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 이 같은 연구들의 대부분은 제올라이트에 수반되는 불순광물들의 영향을 배제한 채 이루어진 것으로서, 이 연구 결과들이 제올라이트의 응용과 관련된 특성을 평가하는데 효과적으로 적용되기 어려운 상황이다. 특히 제올라이트 광석에 흔히 수반되는 스멕타이트(smectite)의 양이온 교환성 및 흡착성이 간과되어 왔다는 것은 주지의 사실이다.

따라서 천연 제올라이트를 광석 단위로 그 물리화학적 특성을 평가할 경우에는 그 광물상 및 조성에 대한 정량적인 분석 결과를 근거로 이루어져야 할 것이다(노진환, 2001). 여기에는 최근 까지도 광석의 광물조성을 정량적으로 파악하는 것이 분석기술상 현실적으로 어렵다는 점이 장애로 여겨져 왔다. 그러나 최근에 이루어진 X-선회절(XRD) 정량분석법의 발전(Jones, 1989; Taylor, 1991; Taylor and Matulis, 1994)에 힘입어 제올라이트 광석에 대한 이 같은 연구가 가능하게 되었다.

따라서 이 연구에서는 국내산 제올라이트를 대상으로 이 같은 XRD 정량분석법을 적용하여 구한 광물조성을 토대로 제올라이트의 양이온 교환 특성을 검토하고자 한다. 궁극적으로 제올라이트의 CEC 값이 그 광물상과 불순물 내용에 따라 어떤 연계성을 갖는 지를 검토하고, 이를 규제하는 요인과 그 정도를 평가하고자 한다.

실험 및 분석 방법

제올라이트 광석 내에는 제올라이트 광물 이외

에 항상 상당량(대개 15~60 wt%)의 불순광물 성분들이 혼재된다. 이 같은 광석에서 제올라이트 광물만으로 분리 및 정제한다는 것은 현실적으로 불가능할 뿐만 아니라 산업적 측면에서 경제성도 없기 때문에, 산업응용 단계에서는 광석의 분체상으로 취급된다. 따라서 응용광물학적 측면에서의 양이온 치환 특성 및 능력(CEC)은 당연히 광석 단위로 분석되어 평가될 수밖에 없는 상황이다. 그러나 제올라이트 외에 양이온 교환성을 갖는 스멕타이트와 같은 수반광물들의 영향을 무시할 수 없기 때문에, 제올라이트의 양이온 치환능력을 평가할 경우에는 광물조성에 대한 정량적 자료가 필수적으로 요구된다.

국내산 제올라이트 광석의 광물조성을 정량분석하기 위해 리트벨트(Rietveld) 법에 의거한 X-선회절 정량분석법을 시행하였다. 이 분석법은 실험과정이 다소 까다롭기는 하지만, 시료의 편향성(preferred orientation) 효과, 결정도 및 회절선 배경치 등을 보정하여 적용하면 좋은 분석결과를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다(Taylor and Matulis, 1994; Taylor and Hinczak, 2001). 이에 따라 흑연-단색필터(graphite-monochromator) 장치가 부착된 기기를 사용하여 CuK α 로 3~80°의 2 θ 범위에서 0.04°/sec 간격의 단속속 주사방식(step-scanning)으로 XRD 분석을 시행하였다. XRD 정량분석을 위한 시편은 Al 재질의 시편 장치에 분쇄된 분말 시료를 다져 넣는 비편향성(unoriented) 시편제작 방식으로 준비되었다. 이 같이 구해진 회절자료들을 수차례 검증한 후에, 리트벨트 구조검증법(Rietveld, 1969)에 의거한 정량분석 프로그램(SIEROQUANT™, version 2.5)을 이용하여 해석하였다(Taylor, 1991; Taylor and Matulis, 1994). Fig. 1과 같이 분석된 자료를 프로그램이 계산한 오차 범위 (± 0.5 wt%)를 고려하여 산정하였다.

국내산 제올라이트 광석들의 양이온 교환 특성과 능력을 평가하기 위해서, 분쇄와 체질을 병행하여 120 mesh (125 μ m) 이하의 미분체상의 시료를 준비하였다. 분석용으로 선택된 10 g 정도의 표품은 분쇄되어 단계적으로 준비된 표준체의 마지막 체망을 모두 통과하도록 함으로써, 시료의 대표성이 유지되도록 하였다. 이 같이 준비된 시료들을 우선 1 M의 암모늄아세테이트(ammonium acetate: NH₄OOCCH₃) 용액으로 실온에서 분산 및 치환 반응시켜 용출된 양이온의 조성은

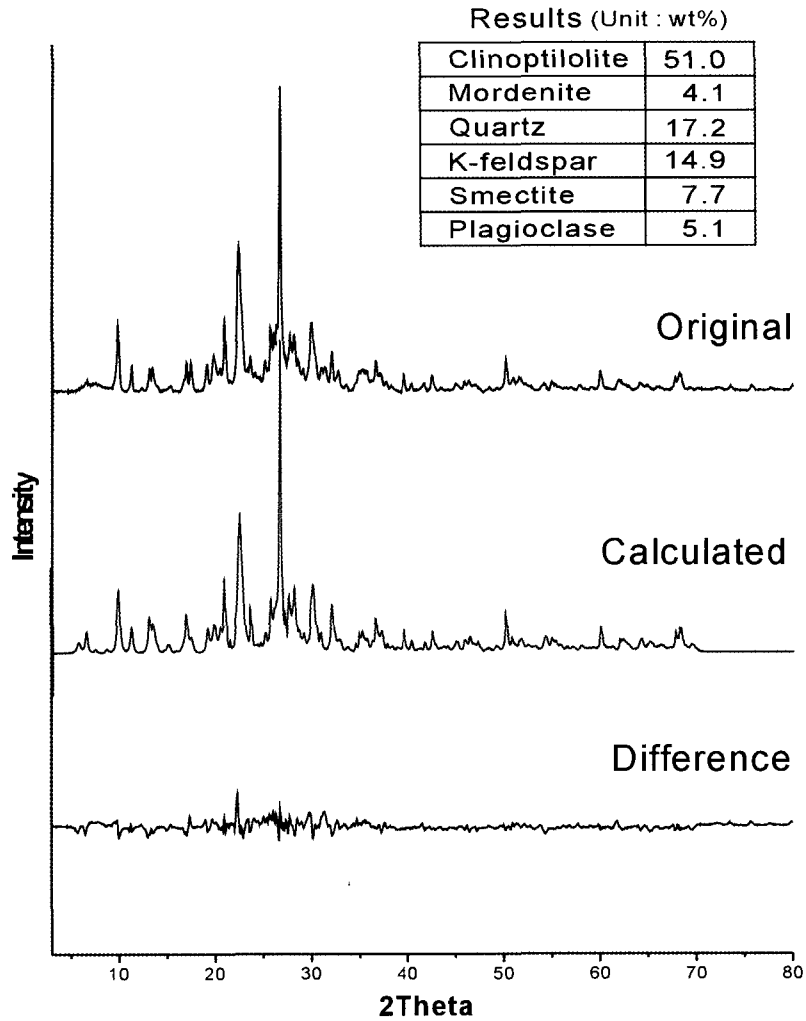


Fig. 1. Quantitative XRD analysis for the zeolite ore determined by Rietveld method.

ICPS 법으로 분석하였다. 제올라이트의 양이온 치환능력은 우선 영국 지질조사소에서 CEC 측정 표준법으로 제시한 '암모늄아세테이트 법 (Ammonium Acetate Method)'을 기준으로 측정되었다. 즉, 폐쇄계의 반응조건(batch experiment) 하에서 제올라이트 광석 시료를 1 M의 암모늄아세테이트 용액으로 반응시킨 후에, 교환된 암모늄 이온을 역치환하여 용출시키고 이를 킬달증류 측정법(Kjedahl distillation measurement)으로 분석하여 측정하는 방식으로 이루어졌다. 또한 제올라이트에 수반되는 스멕타이트에 의한 CEC 효과를 검증하기 위한 보완적 실험으로써, 벤토

나이트에 주로 적용되는 '메틸렌블루 법(Methylene Blue Test)' (Inglethorpe *et al.*, 1993) 으로도 분석해 보았다.

제올라이트 광석의 화학조성을 구하기 위해서 기초과학지원연구원에 의뢰하여 X-선형광(XRF) 분석을 시행하였다. 또한 광물 단위로 제올라이트의 화학조성을 파악하기 위해서 전자현미분석(EPMA)을 실시하였다. 전자현미분석은 15 kV, 10 nA의 가속전압 및 전류, 5 μm (beam size)의 조건으로 주사 시간을 10초로 설정하여 시행되었다. 또한 제올라이트의 광물상과 기타 수반광물들과의 공생관계를 해석하기 위하여 주사전자

현미경 (SEM) 관찰을 하였다.

국내산 제올라이트의 부존현황과 산출상태

전 세계적으로 채광되고 있는 제올라이트들은 세립질의 유리질 응회암(vitric tuff)이 속성변질된 불석질 응회암(zeolitic tuff)의 형태를 이루고 있는 경우가 대부분이다. 드물게 90 wt% 가까운 고품위 제올라이트 광석들이 개발되는 경우도 있지만, 대개 제올라이트의 함량이 대략 60 wt% 이상의 광석들이 현재 채굴되어 관련 산업에 응용되고 있는 것으로 알려져 있다(노진환, 2001). 이 연구에 사용된 제올라이트 광석들(총 20개 시료)은 과거에 채굴 실적이 있는 주요 산출지의 광석들 중에서 제올라이트 광종과 품위를 고려하여 선택되었다.

일반적으로 제올라이트 광화작용은 화산유리질 물질의 화학조성에 의해서 규제되고 그 변질의 과정과 정도는 원암의 조직에도 지배되는 경향을 보이는 것으로 알려져 있다(Noh and Kim, 1986). 즉, 제올라이트 광화작용은 퇴적 당시의 공극수의 조성이 크게 다르지 않는 한 제올라이트 생성의 모체인 응회암의 Si/Al 함유비, 화산쇄설물의 함유도 및 입도의 차이에 따라 다르게 나타난다. 또한 화산유리질 물질의 최초의 속성변질물로서 흔히 수반되는 스멕타이트(smectite)는 제올라이트의 생성과 성인적으로 밀접한 연관이 있다는 사실도 최근에 국내의 광산에서 밝혀진 바 있다(Noh and Boles, 1989). 일반적으로 제올라이트 광화작용은 (1) 원암의 지질시대 및 퇴적환경, (2) 퇴적 후의 매몰조건, (3) 원암의 구성 성분상의 조성, 특히 화산유리질 물질의 혼입정도, (4) 원암의 화학조성 및 공극수의 화학조건, (5) 원암의 암상 및 조직 등의 영향요인들에 의해서 규제되는 것으로 요약될 수 있다.

국내에서 현재 10여개의 광산에서 개발 중이거나 앞으로 개발할만한 잠재성이 있는 제올라이트 광산들은 제 3기 화산쇄설성 퇴적암이 집중적으로 분포하는 경상북도의 영일, 감포 및 경주 지역에 국한된다(Fig. 2). 제올라이트는 제 3기 장기층군의 거의 모든 응회암층에서 항상 수반되지만, 광상을 이를 정도로 고품위로 산출되는 경우는 대개 놀대리응회암층 (영일 지역)과 용동리응회암층 (감포 지역) 내의 세립질 응회암 층군에 국한되는 것으로 알려져 있다. 국내의 제올라

이트 광산들은 대개 2 km 미만의 얇은 매몰 조건에서 다양한 암층들에 부존되기 때문에, 온도 보다는 원암의 암상과 조성에 크게 지배되어 다소 복잡한 부존 상황을 나타낸다. 특히 벤토나이트(bentonite) 광체와 밀접한 연관성을 보이며 산출되는 경향이 뚜렷하다. 구룡포와 장기 지역에서는 퇴적층 내의 진주암(perlite)과 같은 유리질 화산암류를 원암으로 하여 제올라이트가 고품위로 배태되기도 한다. 제올라이트 광상은 대개 층상으로 이루어지고 그 광화양상은 기본적으로 원암의 층서적 위치와 상황에 크게 의존되는 경향을 보인다. 부분적으로 열수변질의 산출양상을 보이기도 하지만, 대부분의 제올라이트 광산들은 속성변질의 산물임을 시사하는 산출양상을 나타낸다(Noh, 1985, Noh and Kim, 1986).

일반적으로 순수한 제올라이트는 백색을 띠나 위와 같은 불순물들의 존재로 흔히 야외에서 담황색 또는 담회색의 풍화색을 나타내는 경우가 많다. 그러나 채굴되어 신선한 면이 노출될 경우에는 청회색 내지 암회색 같은 보다 짙은 색조를 띠는 것이 특징이다. 풍화된 면에서 흔히 조잡지 모양의 깨어짐이 발달하고 석영 및 단백석 같은 규산광물(silica mineral) 계열의 광물들이 많이 함유될 경우에는 견고한 물성을 나타내는 데 비해, 스멕타이트를 많이 함유하는 경우에는 손으로 쉽게 부러트릴 수 있을 정도로 취약한 양상을 보인다. 국내의 업계에서 흔히 사용하는 소위 '도기질 제올라이트' 및 '연질 제올라이트'라는 용어는 위와 같은 불순광물들의 상대적인 함량 정도에 따른 제올라이트 광석의 물성의 차이를 일컫는 것으로 여겨진다. 국내의 소위 연질 제올라이트 광산 중에는 특히 스멕타이트가 많이 함유되어 전형적인 벤토나이트 광상과 제올라이트 광상의 중간 형태의 광물조성과 특성을 보이는 것들도 있다.

제올라이트의 광물상 및 광물조성

국내의 제 3기층에서 산출되는 제올라이트로는 현재까지 13종의 제올라이트 광물들이 발견된다(노진환, 2001). 이들 중에서 부존 규모와 품위 면에서 개발이 가능한 제올라이트로는 클리놉틸로라이트(clinoptilolite), 모오데나이트(mordenite), 홀란다이트(heulandite) 및 페리리아이트(ferrierite)를 들 수 있다. 영일 및 감포 지역에서 현재 개발

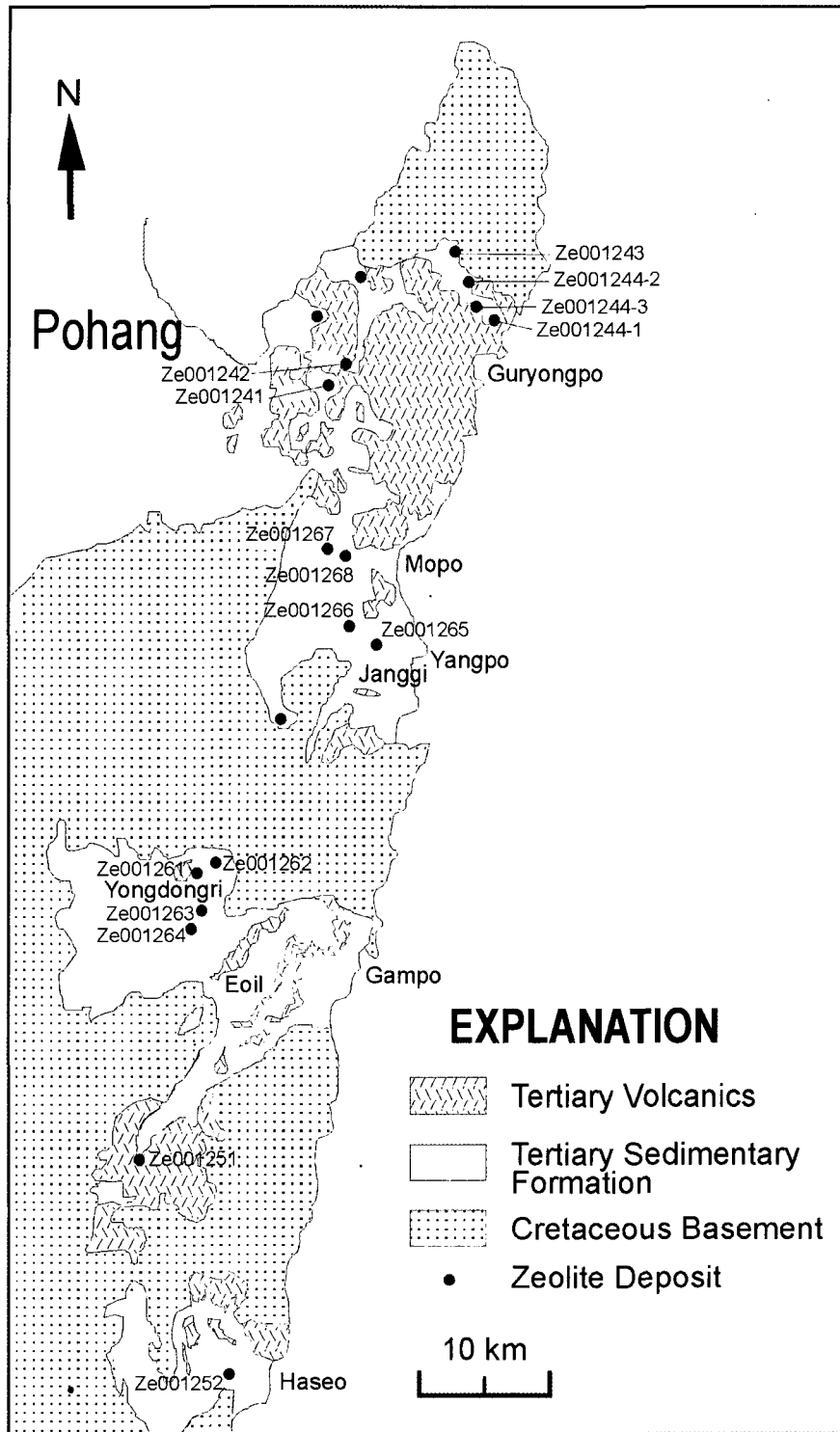


Fig. 2. Geologic and index maps illustrating some important localities of zeolites in Yeongil-Gampo area.

Table 1. Mineral composition (wt%) of some important zeolite ores, determined by the quantitative XRD analysis

	clinopti- lolite	heulan- dite	morde- nite	ferrie- rite	smec- tite	plagio- -clase	K-feld- -spar	opal-CT	quartz	hema- -tite
Ze01241-1	56.4	-	3.6	-	2.4	2.1	8.9	0.3	18.6	0.2
Ze01241-2	40.4	-	1.3	-	4.5	9.1	20.9	-	19.6	0.5
Ze01242	-	-	3.6	27.0	0.9	12.1	40.5	6.9	1.2	-
Ze01243-1	60.7	-	3.8	-	2.2	15.9	6.1	9.2	2.2	-
Ze01243-2	80.8	-	3.1	-	0.2	2.9	4.6	2.7	-	0.4
Ze01243-3	58.3	-	2.0	-	1.5	21.0	12.6	3.4	1.0	-
Ze01244-1	79.6	-	2.9	-	3.8	4.2	7.9	-	1.6	-
Ze01244-2	87.8	-	1.8	-	0.3	2.0	2.5	1.0	-	0.1
Ze01244-3	68.7	-	6.6	-	3.7	6.9	12.2	-	1.9	-
Ze01252	74.4	-	0.1	-	4.0	1.7	0.1	12.8	-	0.3
Ze01261	9.3	-	9.5	-	7.3	24.9	25.4	10.6	5.0	-
Ze01262	21.0	-	1.1	-	6.6	11.7	39.3	14.3	6.1	-
Ze01263	50.4	-	7.8	-	0.3	24.1	5.5	1.4	0.9	1.1
Ze01264-1	26.6	-	1.1	-	1.5	55.1	8.3	-	1.3	-
Ze01264-2	42.9	-	11.6	-	0.3	23.4	11.4	1.9	1.7	-
Ze01264-3	38.5	-	14.5	-	3.8	30.5	11.2	-	1.5	-
Ze01265	10.1	-	22.3	-	4.8	26.6	10.6	-	21.2	-
Ze01267	-	87.6	-	-	5.4	5.2	1.8	-	-	-
Ze01268	-	86.3	-	-	0.7	1.5	1.6	-	-	0.6

중인 광산들은 대부분 클리놉틸로라이트가 주성분을 이루면서 모오데나이트가 약간 수반되는 광체를 대상으로 가행 중에 있다. 또한 영일 지역에서는 특이하게 모오데나이트, 페리어라이트 및 홀란다이트가 주성분을 이루는 광상도 일부 분포하지만, 아직 적절한 용도가 마련되지 않아서 현재 개발이 이루어지지 않고 있는 실정이다. 국내산 제올라이트 광석들은 일부 시료들(페리어라이트와 모오데나이트 계열의 광석)을 제외하고는 대개 50~90 wt%에 달하는 제올라이트 함유도를 보인다(Table 1).

클리놉틸로라이트는 모오데나이트와 밀접한 공생관계를 이루는데 비해서, 홀란다이트 계열의 광석은 단일 제올라이트 상으로 90 wt%에 가까운 정도로 고품위를 이루며 산출되는 것이 특징이다. 이에 비해서 30 wt% 전후의 함량으로 상대적으로 저품위를 이루는 페리어라이트는 모오데나이트와 밀접한 공생관계를 보인다. 고규산형(high-silica) 제올라이트로서 모오데나이트는 클리놉틸로라이트 또는 페리어라이트와 공존하지만, 클리놉틸로라이트와 페리어라이트는 함께 산출되지 않는다(Fig. 3). 또한 이들은 저규산형

(low-silica) 제올라이트인 홀란다이트나 에리오나이트와는 함께 산출되지 않는 것이 특징이다.

클리놉틸로라이트는 국내산 제올라이트 중에서 가장 대표적인 광종으로서, 결정 화학적으로나 교환성 양이온의 조성에 있어서 아주 다양한 광물상을 이룬다. 영일 및 감포 지역에서 개발되고 있는 클리놉틸로라이트들은 교환성 양이온의 성격과 Si/Al의 함량 비에 따라 (1) Ca-형 클리놉틸로라이트, (2) Na-형 클리놉틸로라이트, 그리고 (3) K-형 클리놉틸로라이트로 구분된다. 일반적으로 Ca-형 클리놉틸로라이트가 우세하고 (2)와 (3)의 유형은 상대적으로 드물다(노진환, 1989). 클리놉틸로라이트는 교환성 양이온의 조성에 따라 열적 안정성에 있어서 큰 차이를 나타낸다. 일반적으로 Ca-형이 상대적으로 열적 안정성이 가장 낮고, K-형이 가장 높은 성향을 보인다.

제올라이트 광석은 (1) 스멕타이트와 같은 점토광물, (2) 원암 중에서 변질되지 않은 조암광물, (3) 산화 및 수산화철 형태의 변질광물(대개 침철석, goethite)과 황철석 같은 함철광물, 그리고 (4) 단백석 같은 규산광물(silica mineral) 계열의 속성변질 광물들이 불순물로서 제올라이트와 함께

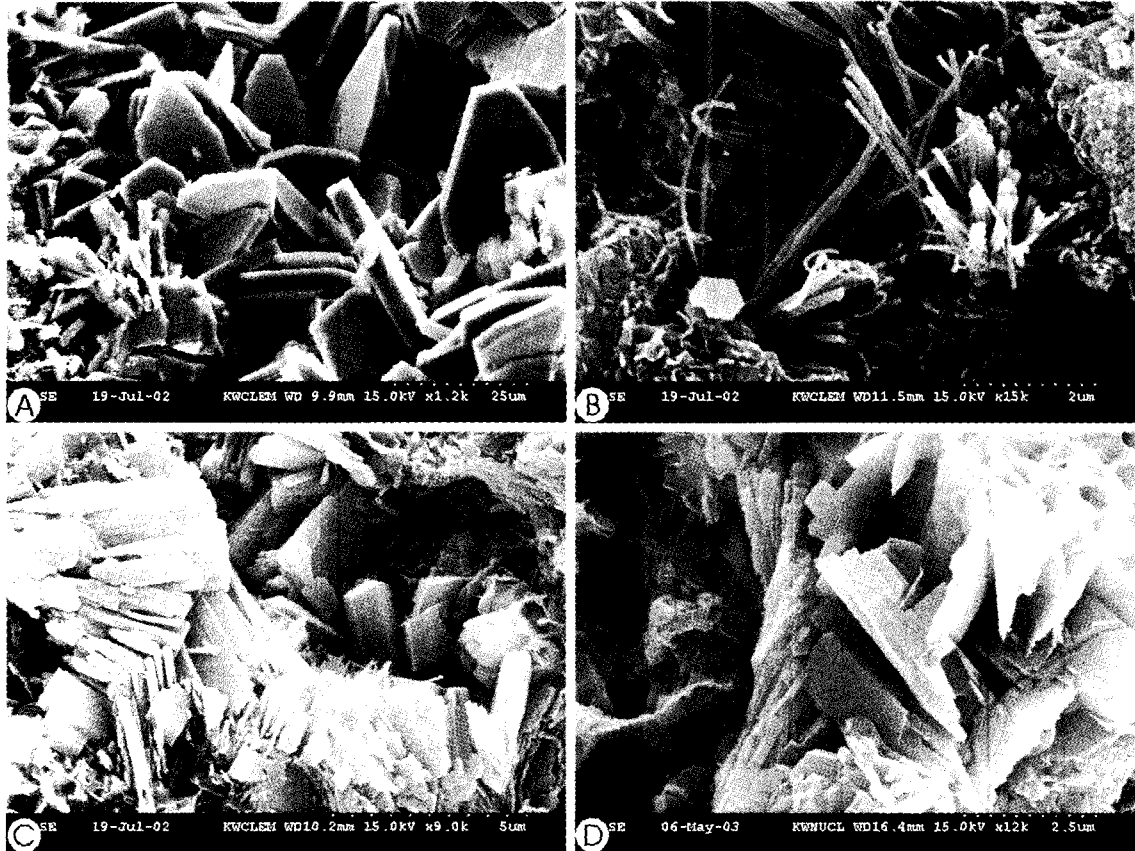


Fig. 3. SEM micrographs of some useful zeolites occurred in the altered tuffaceous rocks in Yeongil area: A. clinoptilolite, B. mordenite, C. ferrierite, D. heulandite.

수반된다. 제올라이트 광석에는 2종 이상의 제올라이트가 함유될 경우가 흔한데, 이 경우에는 주된 제올라이트 이외의 소량 함유되는 제올라이트들이 경우에 따라 불순물의 역할을 하기도 한다. 또한 유기물의 잔존물이나 콜로이드 상으로 흔히 존재하는 철과 망간의 수산화물들도 제올라이트 광석의 순도뿐만 아니라 백색도를 저하시키는 역할을 하는 중요한 비정질의 불순물들이다.

제올라이트 광물 및 광석의 화학조성

국내산 제올라이트 광물들 중에서 주된 광물상을 이루고 산업적으로 유용한 4개의 광종들 (clinoptilolite, heulandite, mordenite 및 ferrierite)에 대해서, 광물 단위의 화학조성을 전자현미 분석법(EPMA)으로 분석하였다(Table 2). 상호 고용체 상을 이루는 홀란다이트-클리놉틸로라이트

계열의 제올라이트들은 매우 넓은 범위(3.2~4.9)의 Si/Al 함유비를 나타낸다. 이에 비해서 모오대나이트와 페리어라이트는 골격조성/framework composition), 즉 Si/Al 함유비에 있어서 상대적으로 높은 수준을 유지한다. 또한 Si/Al 함유비가 증가함에 따라 알칼리 원소들의 함유도와 열적 안정성이 증가되는 경향을 나타낸다(노진환, 1989).

국내산 제올라이트 광석의 화학조성은 원암 조건과 광물조성에 의존되는 경향이 있다(Noh and Kim, 1986; 노진환, 2001). 대부분 SiO₂ 함량이 60 wt% 이상이고, Al₂O₃은 대개 13~14 wt% 정도를 갖는 규질의 화학조성을 나타낸다(Table 3). 일반적으로 SiO₂/Al₂O₃의 함량 비가 증가될수록, 알칼리 성분들(K₂O와 Na₂O)의 함량은 증가되는 반면에 알칼리 토금속 성분들(CaO와 MgO)의 함유정도는 낮아지는 경향을 보인다. 제올라이트

Table 2. Electron microprobe analyses of some important zeolites in Yeongil-Gampo area

	clinoptilolite					mordenite		ferrierite		heulandite	
	1	2-1	2-2*	3	4	5-1	5-2	6-1	6-2	7-1	7-2
SiO ₂	66.57	65.67	61.67	67.37	67.95	71.66	72.90	68.42	62.31	56.08	51.31
Al ₂ O ₃	13.06	12.04	11.11	13.00	12.10	10.66	12.20	11.52	10.52	13.64	13.67
Fe ₂ O ₃	0.71	0.98	0.06	0.32	0.91	0.22	0.19	1.03	1.24	0.52	0.41
MgO	0.42	1.09	1.03	1.27	0.78	0.25	0.16	1.21	1.25	1.88	1.76
CaO	1.73	1.35	3.69	1.52	2.52	2.20	2.94	0.85	1.12	4.18	4.12
SrO	n.d	0.11	n.d	0.06	n.d	0.18	n.d	0.06	n.d	0.04	n.d
BaO	n.d	0.03	n.d	0.05	n.d	0.05	n.d	0.02	n.d	0.02	n.d
Na ₂ O	1.44	2.53	0.42	2.25	0.99	3.09	3.16	1.28	0.92	0.34	0.51
K ₂ O	4.78	3.83	1.21	2.09	2.21	1.07	1.89	4.03	3.97	0.93	1.22
H ₂ O	11.30	12.94	19.81	11.85	12.52	10.66	6.56	10.11	18.67	18.68	27.00
Total	100.01	100.57	100.00	99.78	99.98	100.04	100.00	98.53	100.00	96.31	100.00
	72 oxyzen cell					96 oxyzen cell		72 oxyzen cell			
Si	29.23	29.23	29.49	29.32	29.91	40.72	39.93	29.87	29.69	27.83	27.29
Al	6.76	6.32	6.36	6.63	6.09	7.14	7.87	5.93	5.91	7.89	8.57
Fe	0.23	0.33	-	0.09	0.26	0.10	0.09	0.34	0.44	0.19	0.14
Mg	0.27	0.72	0.87	0.81	0.53	0.21	0.09	0.79	0.89	1.39	1.37
Ca	0.81	0.64	2.02	0.70	1.06	1.34	1.73	0.40	0.57	2.22	2.38
Sr	-	0.03	-	0.02	-	0.06	-	0.02	-	0.01	-0
Ba	-	0.01	-	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-
Na	1.22	2.18	0.58	1.587	0.79	3.40	3.36	1.08	0.85	0.33	0.50
K	2.68	2.17	0.58	1.15	1.06	0.78	1.44	2.24	2.41	0.59	0.79
E(%)	15.3	6.9	8.4	10.2	26.2	-2.4	-5.8	9.3	2.8	0.1	-0.9
Si/Al	4.32	4.63	4.46	4.42	4.91	5.70	5.08	5.04	5.02	3.49	3.18

$$E(\%): \text{balance}, E(\%) = \frac{(Al+Fe) - (Li+Na+K) - 2(Mg+Ca+Sr+Ba)}{(Li+Na+K) + 2(Mg+Ca+Sr+Ba)} \times 100$$

품질 저해 요인이 될 수 있는 Fe과 Mn의 함량은 현무암질 응회암이 원암인 광석을 제외하고는 대부분 1~2 wt% 범위를 유지하는 것으로 분석된다. 규질 응회암류가 속성변질되어 생성된 광석들은 클리놉틸로라이트, 모오테나이트 또는 페리어라이트의 제올라이트 광물상을 이루고 스펙타이트의 함유 정도가 낮은 것이 특징이다. 또한 불순물로서 석영 및 단백석(opal-CT)이 흔히 수반된다. 이에 비해서 현무암질 응회암류로부터 유래된 제올라이트 광석은 대개 홀란다이트가 주된 제올라이트 광물상을 이루지만, 간혹 에리오나이트가 주성분을 이루는 경우도 있다. 이 유형의 광석들은 석영 및 단백석 같은 규산광물(silica mineral)을 거의 함유하지 않는 반면에, 스펙타이트, 합철광물, 사장석 및 방해석 등과 같이 Al, Fe 및 Ca이 풍부한 광물들이 흔히 수반되는 특징을 보인다.

제올라이트의 양이온 교환특성

제올라이트의 공동 구조 내에 분포하는 전하 밀도(charge density)는 이론적인 의미의 양이온 교환능력, 즉 CEC 값에 해당되고, 이는 결국 Al의 치환정도를 시사하는 제올라이트의 골격조성, 즉 Si/Al에 규제되는 것으로 간주된다. 또한 이 치환과정에서 발생하는 음전하가 자연계에서는 지각 상에 풍부한 알칼리 및 알칼리토금속(alkaline earth) 계열의 양이온에 의해서 전부 중화되어 있는 것으로 간주될 수 있기 때문에, 이 양이온들의 함량을 기준으로 이론적인 CEC 값이 산정될 수도 있다. 따라서 천연 제올라이트 광종별로의 이론적 CEC 값(대개 200~400 meq/100 g의 범위)은 이미 잘 알려져 있다(Pebalan and Bertetti, 2001). 국내산 제올라이트로 산업적으로 중요한 광종인 클리놉틸로라이트(CEC: 2.2 meq/g), 모오테나이트(CEC: 2.2 meq/g), 홀란다이트

Table 3. XRF analyses of zeolite ores in Yeongil-Gampo area

	Ze001241-1	Ze001241-2	Ze001242	Ze001243-1	Ze001243-2	Ze001243-3	Ze001244-1
SiO ₂	66.98	68.87	71.39	68.94	66.57	69.34	66.35
Al ₂ O ₃	13.60	13.51	14.15	13.76	13.47	13.69	13.43
Fe ₂ O ₃	1.74	1.68	1.18	1.02	1.29	0.49	1.14
TiO ₂	0.25	0.24	0.26	0.23	0.24	0.20	0.25
P ₂ O ₅	0.08	0.08	0.03	0.02	0.03	0.02	0.04
MgO	1.57	1.15	1.08	0.99	1.09	0.87	1.42
CaO	2.54	1.99	0.64	1.94	2.45	2.61	2.86
MnO	0.55	0.06	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
Na ₂ O	1.20	1.94	0.30	2.28	1.80	1.36	0.60
K ₂ O	2.17	3.08	6.29	2.15	2.68	3.33	2.69
H ₂ O*	9.32	7.39	4.65	8.65	10.36	8.08	11.20
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	Ze001252	Ze001261	Ze001262	Ze001263	Ze001244-2	Ze001244-3	Ze001251
SiO ₂	64.09	66.86	64.41	59.00	66.21	66.82	73.21
Al ₂ O ₃	11.52	13.22	13.69	14.28	13.32	13.23	15.03
Fe ₂ O ₃	1.02	1.87	1.72	2.33	1.48	0.98	0.99
TiO ₂	0.19	0.27	0.35	0.28	0.25	0.24	0.25
P ₂ O ₅	0.05	0.14	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05
MgO	0.69	0.86	1.01	0.86	0.77	0.96	0.50
CaO	2.02	2.10	1.23	4.09	2.50	2.65	1.22
MnO	0.04	0.06	0.03	0.04	0.02	0.00	0.02
Na ₂ O	1.68	2.05	1.32	3.05	2.56	1.50	3.34
K ₂ O	1.95	3.32	4.53	1.21	2.05	2.95	3.12
H ₂ O*	8.83	4.79	4.65	8.44	10.79	10.61	2.27
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	Ze001264-1	Ze001264-2	Ze001264-3	Ze001265	Ze001266	Ze001267	Ze001268	Ze001269
SiO ₂	65.15	59.55	67.83	66.38	59.26	61.60	57.58	63.03
Al ₂ O ₃	12.90	14.55	12.36	13.15	15.09	14.03	14.09	12.59
Fe ₂ O ₃	1.25	2.73	0.98	1.27	2.97	3.24	2.34	1.04
TiO ₂	0.27	0.33	0.16	0.27	0.47	0.61	0.38	0.25
P ₂ O ₅	0.18	0.16	0.02	0.18	0.12	0.15	0.02	0.02
MgO	0.87	1.01	0.25	0.88	1.68	2.34	1.54	0.79
CaO	3.57	3.89	2.21	3.64	4.49	4.54	1.25	2.36
MnO	0.02	0.06	0.03	0.02	0.04	0.06	0.04	0.02
Na ₂ O	2.11	2.61	2.81	2.15	2.10	0.53	1.92	1.76
K ₂ O	1.73	1.84	2.19	1.76	0.88	0.93	1.71	2.80
H ₂ O*	7.46	8.93	6.23	6.57	8.11	9.86	13.65	8.51
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

H₂O*: calculated as differences

(CEC: 3.2 meq/g) 및 페리어라이트(CEC: 2.3 meq/g)의 CEC 값의 범위는 220~320 meq/100 g로서 다른 Ca-형 제올라이트들에 비해서 상대적으로

으로 낮은 수치를 나타낸다(Table 4). 그렇지만 실제의 천연 제올라이트들은 화학조성 상의 불균일성이 크기 때문에 이론적 CEC 값을 특정한 수

Table 4. Theoretical CEC values of natural zeolites based on the number of equivalents of exchangeable cations or the number of moles of Al in the chemical formula (Pabalan and Bertetti, 2001)

Zeolite	Typical unit-cell formula*	CEC(meq/g)
Analcime	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	4.5
Chabazite	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3.9
Clinoptilolite	$(\text{Na},\text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	2.2
Erionite	$\text{NaK}_2\text{MgCa}_{1.5}(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	2.8
Faujasite	$\text{Na}_{20}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_8(\text{Al}_{60}\text{Si}_{132}\text{O}_{72}) \cdot 235\text{H}_2\text{O}$	3.6
Ferrierite	$(\text{Na},\text{K})\text{Mg}_2\text{Ca}_{0.5}(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	2.3
Heulandite	$(\text{Na},\text{K})\text{Ca}_4(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3.2
Laumontite	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	4.3
Mordenite	$\text{Na}_3\text{KCa}_2(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	2.2
Natrolite	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	5.3
Phillipsite	$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5},\text{Na})_4(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	4.5
Wairakite	$\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	4.6

치로 한정하기 어렵다. 특히 유사 고용체 상으로 알려진(Armbruster, 1993; 노진환, 1996; Bish and Boak, 2001) 클리놉틸로라이트-홀란다이이트의 경우에는 Si/Al의 함유비가 광범위하게(대략 3~5) 변화하고, 이에 따라 이론적 CEC 값은 물론 양이온의 조성도 달라진다.

제올라이트의 암모늄 이온 (NH_4^+)에 대한 높은 선호도를 이용하여 천연상의 교환성 양이온들을 용출시켜 분석하였다. 클리놉틸로라이트와 모오데나이트의 제올라이트 조성을 이루는 대부분의 국내산 제올라이트 광석들은 주요 교환성 양이온(major exchangeable cation)으로서 Ca, Na 및 K을 흔히 함유하는 것으로 나타난다(Table 5). 국내산 클리놉틸로라이트 광석들은 특히 전반적으로 Ca의 함유도가 높은 것이 특징이다. 또한 Mg은 매우 낮은 수준으로 함유되는 것으로 나타난다. 이에 비해서 홀란다이이트로 구성된 제올라이트 광석들은 Ca과 Mg, 그리고 페리어라이트 광석은 K과 Mg을 상대적으로 많이 함유하는 것이 특징이다. 이 같은 교환성 양이온 조성은 XRF 방법으로 분석된 광석 단위의 화학조성이나 EPMA로 분석된 광물 단위의 화학조성, 특히 알칼리 및 알칼리토금속 양이온들의 조성과도 부합되는 경향을 보인다.

양이온 교환능력 분석 결과에 의하면, 국내산 제올라이트 광석들은 몇 곳의 저품위 광석들을 제외하고는 대부분 암모늄아세테이트 법 기준으로 100 meq/100 g 이상의 CEC 값을 갖는 것으로 밝혀졌다(Table 5). 특히 구룡포 읍 부근에서

산출되는 클리놉틸로라이트 계열의 광석들(sample No: Ze001244)은 170~190 meq/100 g 정도의 높은 CEC 수치를 기록함으로써, 이 성능 면에서 상대적으로 월등한 품질을 갖는 것으로 평가된다. 양남 지역의 일부 광석(대성광산) 중에서도 이에 못지않은 품질을 보이는 것도 있지만, 광석 채취지점에 따라 품질이 고르지 못하고 그 차이도 큰 것으로 나타난다. 페리어라이트 계열의 광석은 낮은 제올라이트 품위에도 불구하고 상대적으로 높은 CEC 값을 보이는 반면에, 홀란다이이트 계열의 광석들은 상대적으로 낮은 양이온 교환능력을 보이는 것이 특징이다.

일반적으로 메칠렌블루 CEC 측정법은 메칠렌블루 이온($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$)이 상대적으로 커서(8.2 Å) 제올라이트의 세공 내에 있는 양이온들과 반응할 수 없기 때문에, 제올라이트의 CEC 측정에는 적용될 수 없는 것으로 알려져 있다. 그렇지만 이론적으로는 이 유기 양이온은 불순물로 수반되는 스멕타이트의 구조적 층간에만 선택적으로 작용함으로써, 스멕타이트의 함유정도는 물론 이에 의한 CEC 기여 정도와 효과를 가늠할 수 있게 해주는 것으로 생각된다. 물론 이 유기 이온이 제올라이트의 표면에서도 작용할 수 있으나, 그 표면전하가 공동 내의 전하에 비해 무시할 수 있을 만큼 미미한 수준인 1% 정도(Dyer, 1995)로 알려져 있기 때문에 위와 같이 간주될 수 있다. 이에 비해서 암모늄아세테이트 법에 의한 측정치는 제올라이트는 물론 스멕타이트에 작용한 CEC 수치를 포함한 값이다. 따라서 광석 중에서 제올

Table 5. CEC (meq/100 g) and major exchangeable cations of zeolites in Yeongil-Gampo area

Sample No	Zeolite phases	Zeolite contents(wt%)	Major cations	Cation exchange capacity (CEC, meq/100 g)		
				AA ¹ Method	MB ² Method	△: CEC _{AA} -CEC _{MB}
Ze001241-1	Cl, Mor	60.0	Ca, Na	112.3	18.1	94.2
Ze001241-2	Cl, (Mor)	41.7	Ca, K	113.0	16.5	96.5
Ze001242	Fer, (Mor)	30.6	K, Mg	110.3	22.8	87.5
Ze001243-1	Cl, Mor	69.4	Ca, Na	110.6	18.7	91.9
Ze001243-2	Cl, Mor	83.9	Ca, Na	132.4	10.1	122.3
Ze001243-3	Cl, Mor	59.3	Ca, K	114.8	6.5	108.3
Ze001244-1	Cl, Mor	82.5	Ca, K	171.2	13.4	157.8
Ze001244-2	Cl, Mor	89.6	Ca, Na	185.2	13.2	172.0
Ze001244-3	Cl, Mor	75.3	Ca, K	174.5	8.7	165.8
Ze001252	Cl, (Mor)	74.5	Ca, K	138.8	19.0	119.8
Ze001263	Cl, Mor	58.2	Na, Ca	122.0	8.8	113.2
Ze001264-2	Cl, Mor	54.5	Ca, Na	140.2	7.7	132.5
Ze001264-3	Cl, Mor	53.0	Ca, Na	103.8	8.7	95.1
Ze001265	Mor, Cl	32.4	Ca, Na	133.0	8.9	124.1
Ze001267	Heul	87.6	Ca, Mg	82.1	6.6	75.5
Ze001268	Heul	86.3	Ca, Mg	102.8	13.8	89.0

Cl: clinoptilolite, Mor: mordenite, Fer: ferrierite, Heul: heulandite, (): less than 2 wt%, AA¹: Ammonium Acetate, MB²: Methylene Blue

라이트만에 의한 CEC 값은 전자에 의한 측정치에서 후자의 측정치를 감한 값으로 간주될 수 있다.

제올라이트 광석 중에서 불순물인 스멕타이트에 의한 소위 'Total CEC' 값의 증대 효과를 파악하기 위해서 메칠렌블루 법으로 CEC를 측정하였다. 그 실험 결과에 의하면 제올라이트 광석들의 CEC 값은 6~23 meq/100 g의 수준으로 측정되었다(Table 5). 전체적으로 이 같은 CEC_{MB} 값은 제올라이트 광석에 수반되는 스멕타이트의 함량에서 유추된 CEC 예상치를 훨씬 상회하는 결과로 간주될 수 있다. 클리놉틸로라이트-홀란다이트 계열의 광석에서는, 이 CEC 수치가 총체적인 양이온 교환능력(Total CEC) 수치에 해당되는 암모늄아세테이트 법에 의한 CEC 값의 대개 10% 정도의 수준이다. 그러나 스멕타이트를 비교적 적게(0.9 wt%) 함유하는 페리어라이트 광석의 경우에는 이론적으로 CEC_{MB}/CEC_{AA}의 백분율이 20% 정도에 달할 정도로 국내산 제올라이트들 중에서 가장 높은 CEC_{MB} 값(22.8 meq/100 g)을 갖는 것으로 분석된다.

제올라이트의 광물상 및 조성 CEC와의 관계

Table 5에서 알 수 있는 바와 같이, 제올라이트의 CEC 값은 제올라이트의 함량, 즉 품위뿐만 아니라 광종별로 현격한 차이를 보인다. 고규산형(high-silica) 제올라이트인 모오데나이트와 페리어라이트를 주된 제올라이트로 함유하는 광석들이 그 함량을 감안하면 클리놉틸로라이트 계열의 광석보다 상대적으로 높은 CEC 값을 보인다. 이에 반해서 저규산형(low-silica) 제올라이트인 홀란다이트 계열 광석들은 클리놉틸로라이트보다도 오히려 상대적으로 낮은 CEC 성향을 나타낸다. 이는 골격조성에 의해서 이론적으로 산정된 CEC 함유성향과는 완전히 배치되는 결과로 여겨진다. 이 같은 광종별로의 CEC 이론치와 실측치 사이의 불일치 양상은 (1) 특정 이온에 대한 광종별로의 선택적 성향(selectivity), (2) 제올라이트 공동의 형상과 구조/framework topology) 등에 기인될 수 있는 것으로 알려져 있다(Pebalan and Bertetti, 2001). 특히 홀란다이트가 높은 음전하 밀도(3.2 meq/g)에도 불구하고 CEC 실측치가 1.7 meq/g 이하로 매우 낮게 분석되기

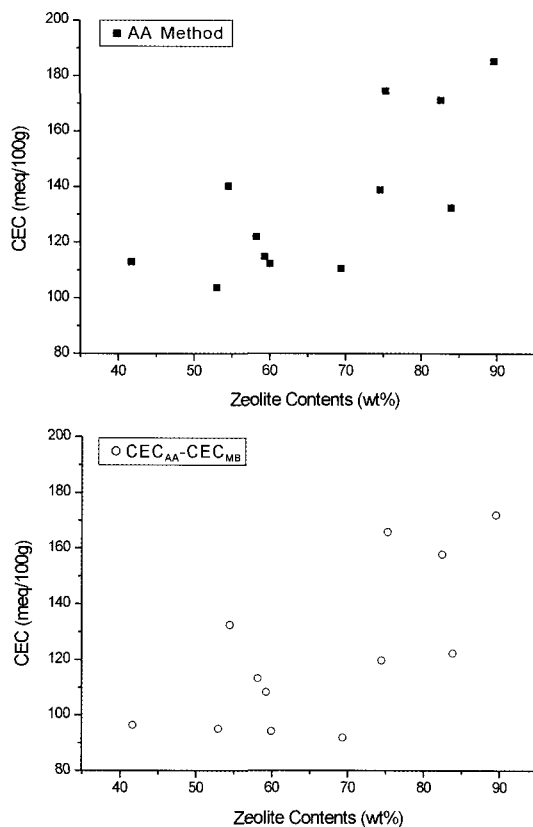


Fig. 4. Plots for illustrating the variation of CEC values vs. zeolite contents in the clinoptilolite ores in Yeongil-Gampo area. A: CEC data determined by Ammonium Acetate Method, B: CEC data calculated as differences between values by Ammonium Acetate Method and Methylene Blue Method.

도 하는데, 이는 결정구조상의 미세한 중첩단층 (stacking fault)이 내재되어 있기 때문인 것으로 해석되고 있다(Ames, 1964, 1968; Pebalan and Bertetti, 2001).

국내산 클리놉틸로라이트 계열 광석의 제올라이트 품위와 실측한 CEC 수치를 대비시킨 결과, 다소 산포되는 경향을 보였다(Fig. 4). 즉, 제올라이트 함량과 CEC 값 사이의 비례적 관계는 대체로 인지되지만, 분명하고도 일관된 상관관계를 유지하지 않는 것으로 나타난다. 흔히 수반되는 스멕타이트에 의한 CEC 효과를 배제한 수치 (Δ : $CEC_{AA} - CEC_{MB}$)와 견주어도 마찬가지로 나타난다. 이는 제올라이트의 양이온 교환능

력이 단순히 제올라이트 광물상과 그 함량에만 의존되는 것이 아니라는 사실을 시사한다.

영일 지역산 클리놉틸로라이트들의 골격조성, 즉 $Si/(Al+Fe^{3+})$ 함유비는 변화 범위가 4.0~5.2에 달할 정도로 그 산지에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 알려져 있다(노진환, 1989). 이 같은 화학조성 상의 차이를 이론적 CEC 값으로 환산하면 대략 210~260 meq/100 g에 해당된다. 이 값의 변화량을 제올라이트의 평균 품위를 60 wt% 정도로 잡으면 30 meq/100 g 정도의 무시할 수 없을 만큼의 CEC 값의 차이를 예상할 수 있다. 즉, 동일한 품위의 클리놉틸로라이트 광석일지라도 그 골격조성의 차이에 의해서 크기는 30 meq/100 g 정도의 CEC 값의 차이가 발생할 개연성이 있음을 알 수 있다.

전술한 바와 같이, 메칠렌블루 법에 의해서 측정된 제올라이트 광석의 CEC 값이 스멕타이트 (CEC: 대개 80~100 meq/100 g)의 함량(0.3~7.3 wt%)을 고려하여 예측된 수치보다 훨씬 높은 수준을 보인다는 사실은 제올라이트의 광물상과 CEC와의 관계에 있어서 시사하는 바가 큰 것으로 여겨진다. 특히 스멕타이트를 거의 함유하지 않는 페리어라이트 광석이 가장 높은 CEC_{MB} 값을 보인다는 것은 스멕타이트 외에 광종별로 일부 제올라이트와 메칠렌블루 이온(8.2 Å) 사이에 이온 교환 내지 흡착 반응이 부분적으로 이루어진다는 사실을 시사하는 것으로 여겨진다. 공동구조상의 직경이 작은(대개 <4.3 Å) 클리놉틸로라이트-홀란다이트 계열의 제올라이트에서는 이 같은 현상을 기대할 수 없다. 그렇지만 중구경(medium pore: <6.3 Å) 및 대구경(large pore: <7.5 Å) 제올라이트에 해당되는 페리어라이트와 모오데나이트는 공동 내에서 완전한 이온교환 방식은 아닐지라도 공동 입구 부근의 음이온 자리에서 메칠렌블루 이온과 이온 교환 내지 흡착 방식으로 부분적이거나 반응할 수 있는 것으로 해석된다.

결론

국내의 제 3기층에서 산출되는 주요 제올라이트 광석을 대상으로 이들의 광물상 및 광물조성과 양이온 교환특성과의 연계성을 해석해 본 결과, 결론적으로 다음과 같은 사항들을 도출할 수 있었다.

1) 국내에서 개발되는 제올라이트 광석은 클리놉틸로라이트 위주의 광물상을 이루는 것이 대부분이지만, 드물게 페리어라이트, 홀란다이트나 모오데나이트 계열의 광석도 부존된다. 클리놉틸로라이트의 주된 교환성 양이온은 대부분 Ca이다. 클리놉틸로라이트와 페리어라이트 계열의 광석은 흔히 모오데나이트를 약간씩 함유하는 것이 특징이다. 국내에서 개발되고 있는 제올라이트 광석들은 대개 50 wt% 이상의 제올라이트 품위를 이루고 곳에 따라 XRD 정량분석 결과로 90 wt%에 달하는 고품위 광석도 존재한다. 제올라이트 광석에 수반되는 불순 광물성분으로는 스�멕타이트, 단백석, 석영, 장석류가 대부분을 점유한다. 홀란다이트 광석은 모오데나이트와 석영을 비롯한 기타 규산광물류를 함유하지 않는 것이 특징이다. 제올라이트 광물들은 수 μm 단위의 극미립 결정질 집합체를 이루며 주로 화산유리질 성분을 교대하거나 용해된 공극에 침전된 형태로 배태된다.

2) 국내산 제올라이트 광석의 CEC 값은 암모늄아세테이트 법 기준으로 100 meq/100 g 이상의 CEC 값을 갖는 것으로 밝혀졌다. 특히 구룡포 읍 부근에서 산출되는 클리놉틸로라이트 계열의 광석들은 170~190 meq/100 g 정도의 높은 CEC 수치를 기록함으로써, 이 성능 면에서 상대적으로 월등한 품질을 갖는 것으로 평가된다. 제올라이트의 CEC 값은 광종에 따라 현격한 차이를 보인다. 페리어라이트 계열의 광석은 낮은 품위에도 불구하고 비교적 높은 CEC 수준을 보이는데 비해서, 홀란다이트는 높은 품위에도 불구하고 상대적으로 낮은 CEC 값을 나타낸다. 고용체를 이루는 클리놉틸로라이트-홀란다이트 계열의 제올라이트들에 있어서, 이들의 이론적 CEC 값과 실측치는 상호 부합되지 않는 것으로 나타난다.

3) 클리놉틸로라이트 계열의 광석은 대개 홀란다이트의 경우보다 상대적으로 높은 CEC 값을 보이는 것은 홀란다이트에서의 Ca 이온의 높은 함유도와 중합단층의 존재와 같은 공동 구조상의 특이성에 기인한 것으로 유추된다. 클리놉틸로라이트 계열의 광석들의 CEC 값은 제올라이트의 함량 변화의 추이와 대체적으로 부합되지만, 엄밀히 정비례하는 관계를 보이지는 않는 것으로 나타난다. 이는 이 제올라이트의 결정화학적 다양성, 즉 골격조성(Si/Al)과 교환성 양이온 조성

(특히 Ca과 K의 함량)에 의해서 단위 광물 당의 CEC 값이 변하기 때문인 것으로 해석된다.

4) 메칠렌블루 법에 의한 CEC_{MB} 는 광석 내에 함유된 스�멕타이트에 의한 효과로만 간주될 수 없을 정도로 예상치보다 높은 값을 갖는다. 특히 페리어라이트 광석에서 이 같은 양상이 두드러진다. 이 같은 양상은 메칠렌블루 이온이 스�멕타이트 외에 구조상 공동의 입경이 큰 제올라이트에 대해서도 부분적으로 반응할 개연성을 시사하는 것으로 사료된다.

사 사

이 연구는 에너지관리공단의 '학술기초연구' 사업(과제번호: 2001-R-NM03-P-01)에 의한 지원으로 수행되었다. 이 연구에는 강원대학교 부설 '산업광물은행'에 수장된 표품들과 분석 자료들이 이용되었음을 밝히고자 한다. 이 연구에 필요한 화학분석(EPMA 및 XRF)을 도와주거나 대행해준 기초과학지원연구원의 이석훈 박사와 부경대학교 공동실험실습관 관계자에게 감사한다. 또한 이 논문 수행과정에서 관련실험과 자료정리를 도와준 이미선 양을 비롯한 강원대학교 광물연구실 학생들에게도 사의를 표하고자 한다.

참 고 문 헌

- 노진환 (1989) 영일 지역산 홀란다이트군 불석에 대한 열화학적 연구. 지질학회지, 25, 123-136.
- 노진환 (1996) 사암에서 산출되는 속성기원 홀란다이트-클리놉틸로라이트의 복합결정상과 그 결정화학적 의미. 한국광물학회지, 9, 82-92.
- 노진환 (2001) 국내산 제올라이트의 부가가치 향상을 위한 광물특성 평가방안. 한국광물학회지 (광물과산업), 14-1, 1-17.
- Ames, L.L. (1964) Some zeolite equilibria with alkali metal cations. *American Mineralogist*, 49, 127-145.
- Ames, L.L. (1968) Cation exchange properties of heulandite-clinoptilolite series members. In: D.W. Pearce and M.R. Mumpton (eds.) *Pacific Northwest Laboratory Annual Report for 1996 to the U.S.A. E.C. Division of Biology and Medicine, Volume II, Physical sciences*, 54-59.
- Armbruster, T. (1993) Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100K. *American Mineralogist*, 78, 260-264.

- Bish, D.L. and Boak, J.M. (2001) Clinoptilolite-heulandite nomenclature. In: D.L. Bish and D.W. Ming (eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 207-232.
- Dyer, A. (1995) Zeolite surfaces and reactivity. In: *Mineral Surfaces*, D.J. Vaughan and R.A.D. Patrick (eds.), The Mineralogical Society Series, 5, The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 333-353.
- Gottardi, G. and Galli, E. (1985), *Natural Zeolites*. Springer- verlag, Berlin-Heidelberg, 409p.
- 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.
- 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.
- Noh, J.H. (1985) Mineralogy of zeolites from Tertiary tuffaceous rocks in Yeongil area. *Proceedings '85 Conference Korean Scientist and Engineer*, 294-300.
- Noh, J.H. and Boles, J.R. (1989) Diagenetic alteration of perlite in the Guryongpo area, Republic of Korea. *Clays and Clay Minerals*, 37, 47-58.
- Noh, J.H. and Kim, S.J. (1986) Zeolites from Tertiary tuffaceous rocks in Yeongil area. In: *New Developments in Zeolite Science Technology*, Y. Murakami, A. Iijima, and J.W. Ward (eds.), *Proceedings of the 7th International Zeolite Conference*, Kodansha, 59-66.
- Pebalan, R.T. and Bertetti, F.P. (2001) Cation-exchange properties of natural zeolites. In: D.L. Bish and D.W. Ming (eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 453-518.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- 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 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, 201p.
- 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.

2003년 4월 20일 원고접수, 2003년 6월 9일 게재승인.