

## 규질 이암으로부터 유기 스멕타이트의 저온 수열합성

### Low-temperature Hydrothermal Synthesis of Organic Smectite from Siliceous Mudstone

노진환 (Jin Hwan Noh)\*

강원대학교 지질학과

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

**요약:** 단백석이 주성분을 이루는 포항 지역산 규질 이암을 합성원료로 하여 80°C의 온도 조건에서 10~15% 농도의 TMAOH 및 TMAOH+NaOH 용액으로 수열 반응시켜 유기 스멕타이트를 합성하였다. 이 실험에서 NaOH와 TMAOH의 혼합용액으로 처리했을 경우에는 스멕타이트 외에 NaP와 하이드록시소달라이트가 함께 합성되는데 비해서, TMAOH 용액만으로 처리했을 경우에는 이들이 수반됨이 없이 스멕타이트만 생성되었다. 합성된 스멕타이트는 X-선회절 분석, 시차열분석 및 적외선 흡광 분석을 통해서 결정구조상의 층간에 TMA<sup>+</sup> 이온이 개재된 몬모릴로나이트 계열의 유기 스멕타이트인 것으로 밝혀졌다. 스멕타이트 생성을 조장시킨 주요 반응 모질물은 단백석으로 밝혀졌고, 이 유기 스멕타이트의 골격 성분인 Al의 공급원으로서는 원료 물질 내에 상당량 함유되는 퇴적물 기원의 스멕타이트가 그 역할을 담당하는 것으로 해석된다. 반응성이 상대적으로 낮은 석영과 운모는 대부분 이 합성반응에 관여하지 못하고 반응산물 내에서 주요 불순물로서 잔존된다. 이 같은 실험 결과들은 앞으로 이 합성 반응계에 적합한 Al 공급원이 동원될 수 있다면 저온(100°C 이하)에서 이 이암을 원료로 하여 새롭고 효과적인 유기 스멕타이트의 수열합성 방안이 마련될 수 있음을 시사한다.

**주요어:** 규질 이암, 스멕타이트 합성, TMAOH, 유기 스멕타이트, 몬모릴로나이트, 단백석, Al 공급원, 저온 수열합성

**ABSTRACT:** Organic smectite was hydrothermally synthesized by treating the opal-rich siliceous mudstone from the Pohang area with TMAOH solutions and 1:1 solutions of TMAOH+NaOH at 80°C and concentrations ranging 10~15%. Smectite was solely formed without accompanying any mineral products in case of TMAOH, whereas NaP and hydroxysodalite was synthesized together with smectite under the blending solution of TMAOH+NaOH. The synthesized smectite is identified as an organic smectite intercalating TMA<sup>+</sup> within its interlayer site, specifically corresponding to monmorillonite species, through mineralogical characterization by XRD, DTA, and IR analyses. The experimental results indicate that main precursor of the synthesized smectite is undoubtedly opal-CT, and the original sedimentary smectite included as considerable amounts in the mudstone seems to play a major role as Al-sources necessary for the smectite formation. Original inert components such

\*교신저자: jhnoh@kangwon.ac.kr

as quartz and mica do not affect mostly to the synthesis reaction, and thus, are resultantly found as impurities in the synthetic products. These experimental results may imply that a new effective method for the low-temperature (less than 100°C) hydrothermal synthesis of organic smectite will be established if some Al-sources adequate for this synthetic system are available.

**Key words** : siliceous mudstone, smectite synthesis, TMAOH, organic smectite, montmorillonite, opal-CT, Al-sources, low-temperature hydrothermal synthesis

## 서 언

일반적으로 스멕타이트(smectite)와 같은 중요한 함수규산염 광물(hydrous silicates)들에 대한 합성은 (1) 자연계에서의 생성조건에 대한 해석과 (2) 산업응용의 목적에서 수열합성 방식으로 이루어진다. 그러나 스멕타이트의 경우에는 주로 '천연산 벤토나이트(bentonite)보다 높은 순도와 품질을 지닌 소재의 확보'라는 응용적 측면에서 합성연구가 최근에 활발히 수행되고 있다(Klopprogge *et al.*, 1999). 그 동안 스멕타이트를 효과적으로 합성하려는 많은 실험적 연구들이 시도되었지만, 아직까지는 천연의 벤토나이트를 대체할 수 있을 만한 경제적이고도 효과적인 합성방안이 정립되지 못하고 있는 실정이다. 이는 스멕타이트의 합성이 또 다른 함수규산염 산업 광물인 제올라이트(zeolite)처럼 용이하지 않을 뿐만 아니라, 보다 높은 온도조건과 원료물질 및 반응용액 등에서의 까다로운 화학적 조건들이 요구되기 때문이다. 따라서 일본 등지에서 최근에 매우 높은 가격의 스멕타이트 합성품이 개발되어 있기는 하지만, 이는 단지 고급 용도로만 제한적으로 사용될 뿐이지 벤토나이트를 대체할만한 범용성 스멕타이트 제품의 개발을 위한 경제적이고도 실용적인 합성법의 등장은 아직 요원한 것으로 보인다.

일반적으로 규산염계 광물의 합성에서 그 실용성을 제고시키기 위해서는 (1) 100°C 이하의 저온 수열합성, (2) 저렴한 원료물질의 사용 및 (3) 경제적인 단순공정의 적용과 같은 실험조건들이 요구된다. 이 같은 맥락에서 천연 광물질을 이용한 저온 조건에서의 스멕타이트 합성법의 개발은 실용성 및 경제성 측면에서 효과적인 합성방안이 될 수 있을 뿐만 아니라 천연상 스멕타이트의 생성과정을 이해하는 데에도 중요한 의미를 갖는다. 또한 최근에 그 용도와 부가가치 면에서 관심이 집중되고 있는 유기 스멕타이트

트(organo-smectite)의 합성도 이루어져 왔지만(Carrado, 1992; Gregar *et al.*, 1994; Carrado *et al.*, 1996), 시약 형태의 규산염 물질(즉, silica gel 등)을 원료로 수행된 실험 결과였던 관계로 그 실용성에 대해서는 다소 회의적인 상황이다.

포항 부근에 널리 분포하는 제 3기의 퇴적암인 규질 이암(siliceous mudstone)은 열역학적으로 불안정한 성분인 단백석(opal-CT)으로 주로 구성되고 세립질의 균질한 암상을 이루는 것이 특징이다(노진환, 1994). 이 암석은 단백석 이외에 Al의 공급원이 될 수 있는 이질 퇴적물도 약간 함유할 뿐만 아니라, 저렴한 소재로써 대규모로 공급될 수 있기 때문에 규산염 광물의 합성 원료로 사용하기에는 적합한 조건을 갖춘 것으로 여겨진다. 이에 따라 최근에 이 암석을 100°C 전후의 낮은 온도 조건에서 NaOH 용액으로 처리하여 제올라이트를 합성하는 연구가 수행된 바 있다(노진환, 2000).

이 논문에서는 이 규질 이암을 NaOH 대신에 유기염기(TMAOH) 용액으로 100°C 이하의 저온에서 처리하여 얻은 새롭고도 특이한 스멕타이트 합성의 결과를 다루고자 한다. 이 실험적 연구에서 도출된 유기 스멕타이트의 합성 과정 및 조건과 그 광물상의 특징을 보고하고자 한다. 또한 이 같이 합성된 스멕타이트의 응용광물학적 의의를 논하고 유기 스멕타이트를 효과적으로 합성하는 방안을 도출함으로써, 현재 부존자원으로서의 인식이 결여되어 있는 규질 이암의 활용성을 제고시키고자 한다.

## 연구 및 실험 방법

### 합성 원료의 준비

스멕타이트 합성 실험을 위해서 준비된 원료, 즉 출발물질(starting material)로서 경북 포항 및 흥해 지역에 넓게 분포되어 있는 제 3기의 연일

층군에 속하는 규질 이암(노진환, 1994)을 사용하였다. 이 암석은 단백석(opal-CT)으로 주로 구성된 세립질의 균질한 암상을 이루고 대규모로 부존되기 때문에, 이미 제올라이트의 합성원료로서의 적합성이 검토된 바 있다(노진환, 2000). 이 암석을 특별한 선별과정을 거치지 않고 단순히 300 mesh 이하로 분쇄하고 실온에서 건조시켜 실험에 사용하였다. 이 같이 준비된 시료들은 합성실험에 앞서 X-선회절 분석, 주사전자현미경(SEM) 관찰, 및 X-선형광(XRF) 분석법을 통해서 시료의 광물 조성 및 조직과 화학조성이 검증되었다(Table 1). 특히 X-선회절(XRD) 분석으로 시료의 광물조성을 정량하기 위해서, 편향효과를 최소화 할 수 있도록 시편을 준비하여(unoriented mounting) 단속적 주사방식(step-scanning)으로 회절실험을 수행하였다. 또한 이 같은 방식으로 구한 회절자료들을 리트벨트(Rietveld) 법을 응용한 광물정량용 컴퓨터 프로그램(SIEROQUANT<sup>TM</sup>, version 2.5)에 적용하여 각 원료 시료들의 광물함량을 구하였다(Taylor, 1991; Taylor and Matulis, 1994; Taylor and Hinczak, 2001).

### 합성 실험 과정

합성 실험은 80℃의 온도 조건에서 'Teflon FEP' 재질의 50 mL 병을 사용하여 수조(water bath)에서 증탕하는 방식으로 이루어졌다. 그렇지만 하루 이상 길게는 일주일 동안 장기간에 걸쳐 이루어졌던 합성 실험의 경우에는 증탕액의 증발을 방지하기 위해서 실리콘 오일(silicon oil)로 채워진 유조(oil bath) 내에서 시행되었다. 증탕액의 온도는 안치된 시료 용기 근처에 온도계를 장착하여 측정하고 조절되었다.

스펙타이트의 합성 실험은 분말상의 이암 시료를 5~25% 농도의 TMAOH (tetramethylammonium hydroxide:  $N(CH_3)_4OH$ ) 용액과 같은 농도의 TMAOH+NaOH 혼합용액으로 처리하는 방식으로 이루어졌다. 이 합성 실험에서 처리 용액과 출발 물질의 혼성 비율은 50 mL/g 기준으로 시행되었다. 이 실험 과정은 소위 "자체 반응(*in situ* alteration)" 형식으로 폐쇄계(closed system)의 조건에서 이루어졌다. 하루에 2~3회 시료가 용액과 잘 섞이도록 흔들어 주는 것 이외에 특별히 교반시켜 처리하지 않았다.

합성된 고형물은 원심분리기를 사용하여 반응 용액으로부터 분리하였다. 분리된 시료들은 에틸알콜(ethyl alcohol)과 증류수의 혼합액으로 10번 이상 세척하였다. 세척된 시료들을 60℃ 이하의 온도로 전기건조기에서 충분히 건조시킨 후에 유리 용기에 밀폐시켜 보관하였다.

### 합성물의 감정 및 분석

모든 합성물들은 우선 X-선회절(XRD) 분석을 시행하여 그 광물상과 개략적인 함량이 조사되었다. X-선회절 분석은 CuK $\alpha$  선을 사용하였고 흑연 단색분광기(graphite monochrometer)로 정제시킨 X-선을 이용하여 5~45°의 2 $\theta$  범위에서 시행하였다. 합성물에 대해서 주사전자현미경(SEM) 관찰을 시행하여, 합성된 제올라이트와 불순물의 결정상, 결정형, 입도 및 정벽(habit) 등을 감정하였다. 또한 합성물의 감정과 조성을 검증하기 위해서, 시차열분석(TG-DTA)과 X-선회절에 의한 격자 팽창 실험(Glycolation Test)도 이루어졌다. 합성된 유기 스펙타이트 내에서의 TMA 이온의 개재 여부를 확인하기 위하여 적외선흡수 분광분석(FT-IR)도 시행하였다.

### 실험 및 분석 결과

#### 합성 원료의 물질적 상태

전술한 바와 같이, 스펙타이트 합성의 원료로 사용된 물질은 연일층군의 상부 층군, 즉 포항층의 주된 암상을 이루는 규질 이암이다. 이 퇴적암은 외관상 미세한 조직과 입도를 보이고 엷은 다갈색(beige)을 나타낸다. 이는 규조암(diatomite)과 유사한 매우 가벼운 암석으로 규조화석편을 흔히 함유한다. 이 규질 퇴적암은 단백석(opal-CT)과 옥수질 석영(chalcedonic quartz)이 주된 광물성분(70~80 wt%)을 이루고, 그밖에 운모류(mica), 몬모릴로나이트(montmorillonite), 황철석(pyrite) 등을 약간씩 함유한다. 이들은 규질 연니(siliceous ooze) 위주의 해양성 퇴적물들로부터 변질된 속성기원(diagenetic) 광물들로 알려져 있다(노진환, 1994). 주성분인 단백석은 대부분 2~3  $\mu m$  크기의 구형 집합체(lepispheres)를 이루며 산출된다. 이 같은 광물 조성 및 조직상의 특징은 상대적으로 높은 화학적 반응성을

Table 1. Chemical analyses of siliceous mudstones determined by XRF method

Chemical Composition (wt%)											
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	L.O.I.	Total
70.67	10.04	1.95	0.41	0.01	0.03	0.39	1.25	0.12	0.04	13.64	98.86

\* total Fe, L.O.I. ; loss on ignition

시사하는 것으로 여겨진다(노진환, 2000).

화학조성에 있어서 이 규질 이암은 통상적인 이질원 퇴적암(mud rock)으로 간주될 수 없을 정도로 높은 SiO<sub>2</sub> 함량을 나타낸다(Table 1). 유기물의 함유 정도에 따라 다소 차이를 보이지만, 이 암석의 SiO<sub>2</sub> 함량은 대개 70 wt% 이상의 수준을 유지하는 것으로 분석된다. 합성된 제올라이트의 백색도에 영향을 줄 수 있는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량은 2 wt% 정도로서, 대부분 황철석에서 유래된 것으로 해석된다. 또한 이 암석에 소량 존재하는 몬모릴로나이트와 운모의 영향으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 상당량(대개 10 wt% 정도) 수반될 뿐만 아니라, MgO와 K<sub>2</sub>O도 미량 함유된다. 이에 비해서 Ca와 Na를 비롯한 기타 성분들은 극미량 함유되는 것으로 나타난다. 암석화적으로 이 암석은 규조암과 이암의 중간 형태의 물질적 상태를 가지는 것으로 판단된다.

NaOH-TMAOH 반응계에서의 합성

규질 이암을 NaOH 용액으로 처리하면 NaP 제올라이트가 합성된다는 사실은 이미 보고된 바 있다(노진환, 2000). 제올라이트 합성을 위한 부식용액으로서 NaP 위주의 제올라이트의 합성을 조장하는 NaOH 외에 TMAOH와 같은 유기 염기를 섞어서 처리하면 보다 규질(silica-rich)의 제올라이트가 합성되는 것으로 알려져 있다(Barrer, 1982). TMA<sup>+</sup> 이온은 Na<sup>+</sup> 보다 훨씬 큰 양이온이므로 이 유기이온이 제올라이트의 구조적 공동(open channel) 내에 위치하기 위해서는 공동구조상의 음이온 밀도가 매우 낮아야만 한다. 이는 결국 제올라이트 골격구조인(Si,Al)O<sub>4</sub> 사면체 구조상의 Si<sup>4+</sup>/Al<sup>3+</sup>의 함유비가 가능한 한 높은 제올라이트의 생성을 조장하는 것으로 알려져 있다(Barrer, 1982). 그러나 규질 이암을 원료로 사용한 이 실험에서는 이와는 다른 실험 결과가 도출되었다.

우선 NaOH와 TMAOH 용액을 각각 1:1로 혼

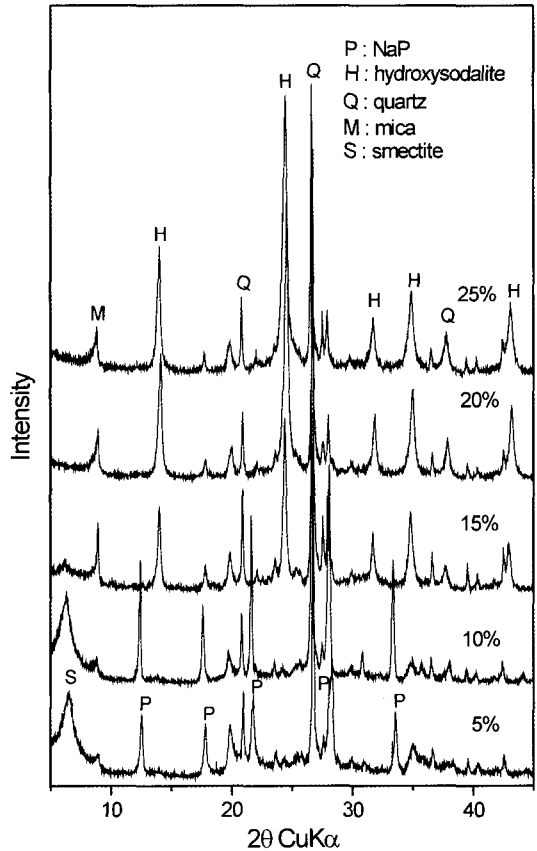
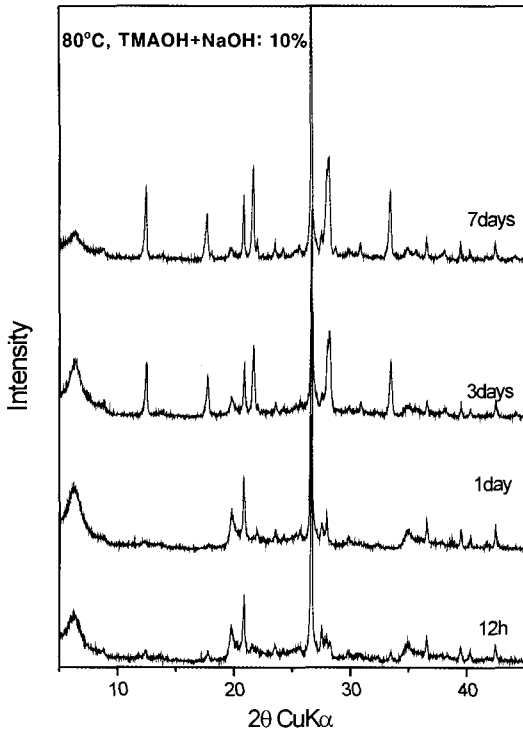


Fig. 1. X-ray diffraction patterns representing alterations of the siliceous mudstone vs. the treated NaOH+TMAOH concentrations at the conditions of 7 days and 80°C.

합하여 5~25% 범위(5% 간격)의 농도 조건과 80°C의 온도 조건에서 7일간 숙성시킨 결과, P-형 제올라이트 외에 스멕타이트도 생성되었다(Fig. 1). 즉, 이 실험에서 10% 이하의 농도에서는 스멕타이트와 함께 P형 제올라이트의 생성이 이루어지고 10% 이상의 농도 조건에서는 제올라이트 대신에 주로 하이드록시소달라이트(hydroxysodalite)가 합성되는 것으로 나타난다.



**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns representing alterations of the siliceous mudstone vs. the residence time at the conditions of 80°C and 10% concentration of NaOH+TMAOH solution.

또한 스�멕타이트의 합성은 용액의 농도가 상대적으로 낮은 조건(<10%)에서만 합성되고 반응 시간이 경과함에 따라 합성 정도가 감소되는 양상을 보인다(Fig. 2).

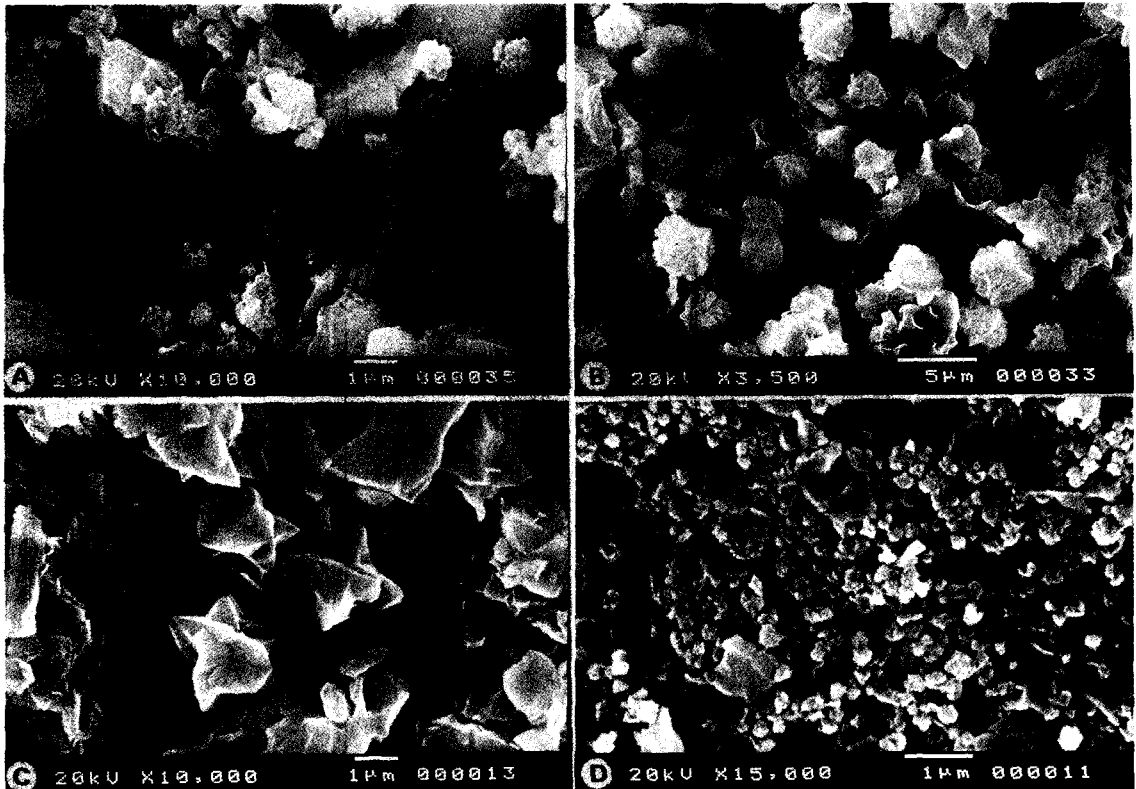
주사전자현미경 하에서 1 μm 내외의 P-형 제올라이트와 스�멕타이트가 혼재되는 양상이 잘 관찰된다(Fig. 3A, B). P-형 제올라이트는 흔히 단주상의 결정들이 서로 투입쌍정(penetration twinning)을 이루며 결정화된 것이 특징이다(Fig. 3C). 스�멕타이트는 원료 중에 있던 것이 아니고 새로 합성된 광종으로서, 비록 적은 양이지만 이 실험 과정에서 생성된다는 것은 매우 흥미로운 결과로 여겨진다. 또한 15% 농도 조건에서 0.2~0.3 μm 크기로 극미립질을 이루는 하이드록시소달라이트가 스�멕타이트를 모질물로 하여 생성되는 양상을 볼 수 있다(Fig. 3D). 이 무기-유기 염기 용액 하에서의 제올라이트 합성과정에서 운모와 석영은 거의 반응에 참여하지 않는 것으로 나타난다. 모질물과 합성물의 중량 차이

로 이 실험에서 생성되는 P-형 제올라이트는 NaOH 용액 환경에서 생성되는 것과는 X-선회절 양상이 약간 다르게 나타난다: 7.11 Å (101), 5.02 Å (200, 002), 4.10 Å (112, 211), 3.17 Å (301, 310), 2.68 Å (312, 321). 또한 NaOH의 경우와는 달리(112, 211)의 회절선 강도가(101)의 회절선보다 상대적으로 큰 것으로 검출된다. 하이드록시소달라이트의 경우에 있어서도 NaOH 용액 하에서 합성된 경우와 비교해서 X-선회절 값들이 약간 다르게 측정되었다: 6.31 Å (110, 101), 3.64 Å (211, 121, 112), 2.82 Å (310, 301, 130), 2.57 Å (222), 2.10 Å (411, 330). 이와 같은 회절 값들의 차이는 교환성 양이온 조성상의 차이에 따른 것으로 제올라이트 구조 내에 TMA<sup>+</sup> 이온이 자리 잡고 있기 때문인 것으로 해석된다.

#### TMAOH 반응계에서의 합성

스멕타이트 합성의 중요성과 실험상의 어려움을 고려하면, NaOH-TMAOH 용액 하에서 스�멕타이트가 생성된다는 것은 매우 고무적이다. 이 실험 결과를 보다 명확히 규명하기 위해서 이번에는 규질 이암을 다양한 농도(5~25%) 조건에서 TMAOH 용액으로 처리해 보았다. 80°C 온도 조건에서 7일간 숙성된 이 합성 실험에서 제올라이트와 하이드록시소달라이트는 전혀 생성되지 않았고 스�멕타이트만 합성되었다(Fig. 4). TMAOH의 농도 5~15% 사이에서 스�멕타이트의 생성이 잘 이루어지는 반면에, 그 이상의 농도에서는 오히려 결정도가 떨어지고 회수율이 낮아지는 경향을 보인다.

NaOH-TMAOH 반응계에 비해서 스�멕타이트의 합성 회수율이 높지만, 모질물과 생성물의 중량 비교를 통해서 추산하면 대개 30% 미만의 회수율을 보이는 것으로 판단된다. 즉, 이는 단백석의 용해과정에서 유리된 Si 성분이 이 반응계에서 과잉상태가 되어 상당량 유실된다는 사실을 시사한다. 또한 NaOH-TMAOH 반응계에서와는 달리 반응 시간에 따라 스�멕타이트의 합성 정도에 있어서 별다른 차이를 보이지 않아, 대개 12시간 이상만 반응시키면 충분히 숙성되는 것으로 나타난다(Fig. 5). 이 반응 과정에서 운모는 미약하나마 일부 용해되어 스�멕타이트의 합성에 기여하는 경향을 보이지만, XRD 상에서



**Fig. 3.** SEM microphotographs showing characteristic morphology and habit of synthesized zeolites and smectite in the blending solution of NaOH+TMAOH. (A) NaP and unaltered quartz residues at 5% NaOH+TMAOH solution, (B) Smectite perched on the stubby crystals of NaP at 10% NaOH+TMAOH solution, (C) Intertwined NaP crystal aggregates associated with partly altered quartz at 10% NaOH+TMAOH solution, (D) Hydroxysodalite perched on the smectite flakes at 15% NaOH+TMAOH solution.

석영은 전혀 반응하지 않고 대부분 잔류되는 것으로 나타난다. 그러나 주사전자현미경 하에서는 석영도 부분적으로는 용식된 흔적을 보인다 (Fig. 6A, B).

#### 합성된 스멕타이트의 결정상 및 광물특성

이 실험을 통해서 합성된 스멕타이트는 2~4  $\mu\text{m}$  크기의 엽편상(lamellar) 결정형을 이루고 결정편이 심하게 만곡된 양상을 나타낸다(Fig. 6C, D). 대개 1  $\mu\text{m}$  전후의 결정도를 보이는 원암 중의 스멕타이트에 비해서 새로 생성된 스멕타이트는 상대적으로 높은 결정도를 보이는 것이 특징이다. 또한 NaOH에 의한 강한 알칼리 용액 하에서 규질 이암 중의 스멕타이트는 분해되어

제올라이트의 Al 공급원 역할을 하는 것으로 알려져 있다(노진환, 2000). 따라서 이 실험에서 검출된 스멕타이트는 새롭게 합성된 것으로 간주된다. 이 스멕타이트는  $\text{TMA}^+$  이온이 층상구조의 층간에 개재된 몬모릴로나이트 결정상의 유기 점토광물(organo-clay mineral)로 여겨지며, 13.97  $\text{\AA}$  (001)와 4.50  $\text{\AA}$  (hk0)의 X-선회절선들에 의해서 그 결정상이 인지된다. 즉, 몬모릴로나이트 구조상의 층간에 단층(monolayer)의  $\text{TMA}^+$  이온과 물분자가 개재되어 있는 층간격자 회절상을 나타낸다.

시차열분석(DTA)에 의해서도 이 스멕타이트가 몬모릴로나이트 결정상임을 시사하는 탈수 반응대를 나타낸다(Fig. 7). 또한 시차열 분석 결과에 의하면 380  $^{\circ}\text{C}$  부근에서 예리한 발열 반

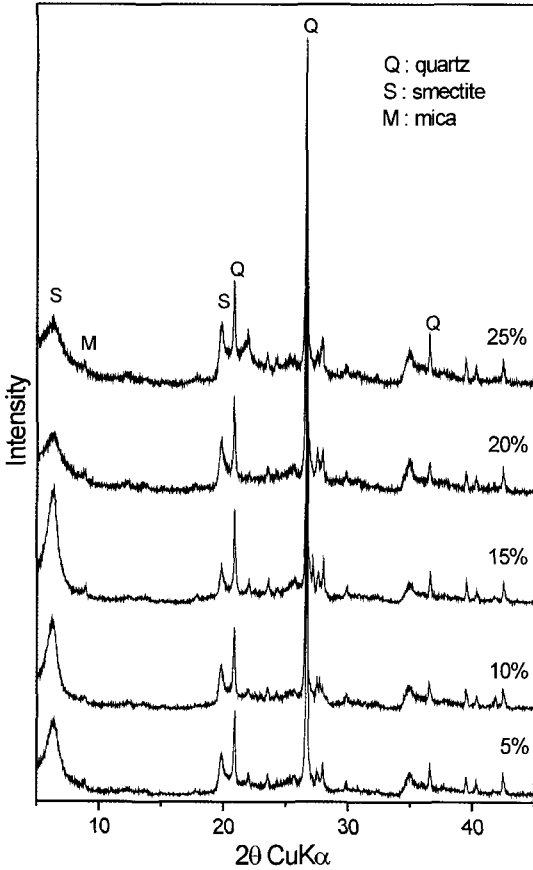


Fig. 4. X-ray diffraction patterns representing smectite formation from the siliceous mudstone vs. the treated TMAOH concentrations at the residence time and temperature of 7 days and 80°C, respectively.

응대가 인지되는데, 이는 스�멕타이트의 층간 내에 존재하는 TMA<sup>+</sup> 이온이 가열되어 분해되는 과정에서 파생된 것이다. 스�멕타이트 내에서의 이 같은 유기 이온(TMA<sup>+</sup>)의 존재는 아민류(amide group) 특유의 1630 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 흡수대를 나타내는 적외선(IR) 흡수분광 분석 결과에 의해서도 분명히 인지된다(Fig. 8). 또한 이 스�멕타이트를 에틸렌글리콜(ethylene glycol)로 65°C에서 처리하여 층간격자 팽창성을 측정해본 결과, (001)의 X-선회절 값이 13.97 Å에서 14.52 Å으로 증대되고 회절선도 보다 예리해지는 것으로 나타났다. 그렇지만 에틸렌글리콜 처리에 의한 저면격자(basal spacing) 팽창 정도가 통상의 스�멕타이트의 경우(16~17 Å)에 비해서 상당히 낮게 나타난다. 이 같이 에틸렌글리콜에

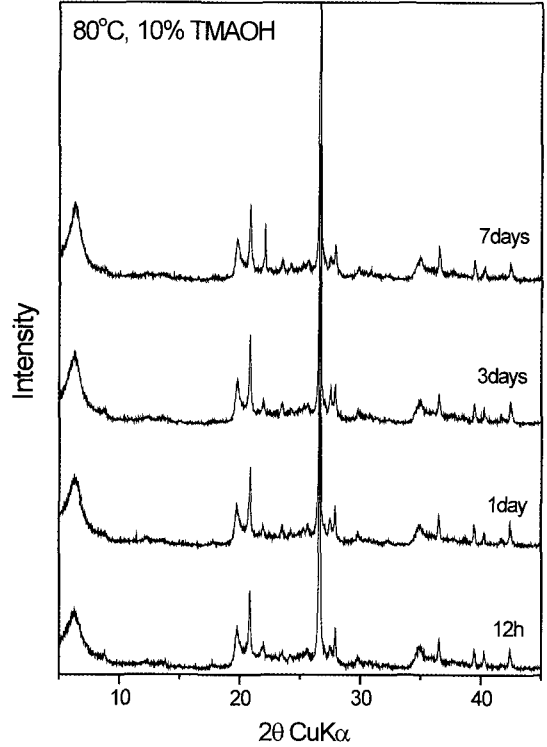


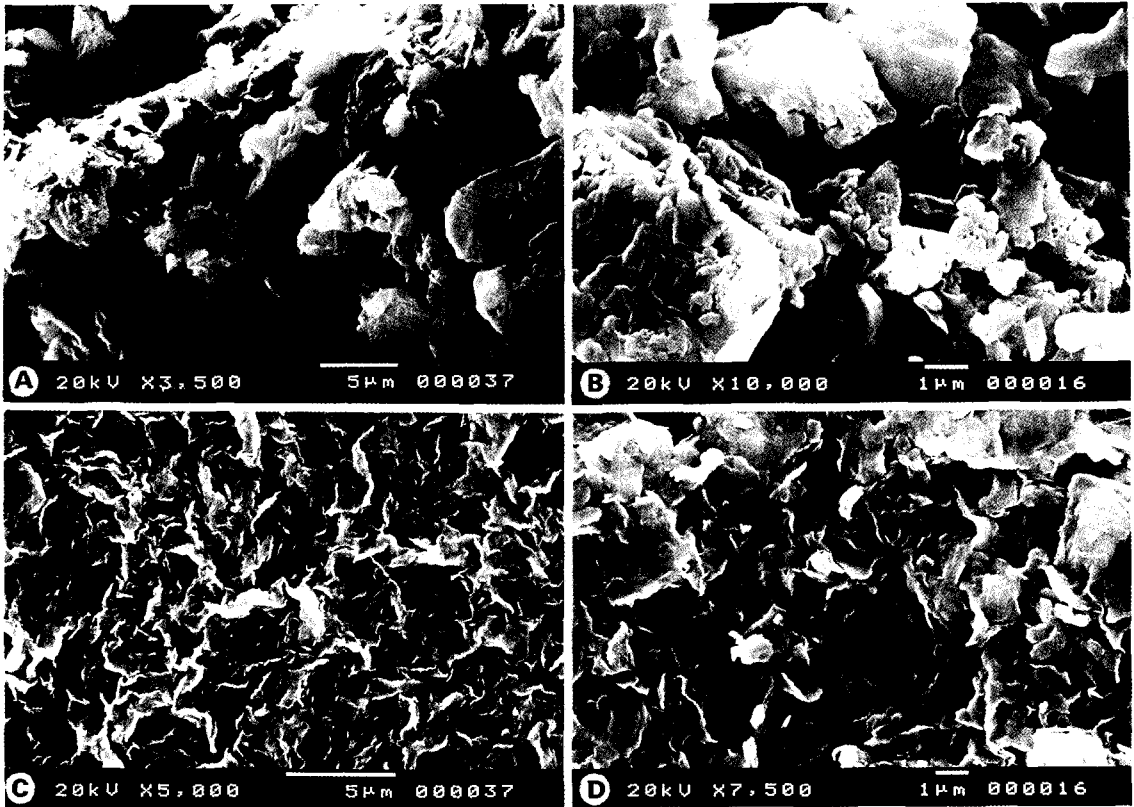
Fig. 5. X-ray diffraction patterns representing alterations of the siliceous mudstone vs. the residence time at the conditions of 80°C and 10% concentration of TMAOH solution.

의한 층간격자의 팽창 효과가 낮은 것은 이 스�멕타이트의 격자상 층간 내에 이미 다른 유기이온(즉, TMA<sup>+</sup> 이온)이 자리 잡고 있어 치환반응이 잘 이루어지지 않기 때문이다.

### 토의 및 해석

단백석의 용해·변질과 스�멕타이트의 합성반응

포항 지역산 규질 이암의 주성분 광물인 단백질석(opal-CT)은 NaOH 알칼리 용액 하에서 쉽게 용해되어 제올라이트 합성반응에서 주된 모질물 역할을 한다는 것은 이미 보고된 바 있다(노진환, 2000). 일반적으로 석영은 용해도가 매우 낮지만 단백질처럼 비정질에 가까운 규산 광물들은 pH=9.5 이상의 알칼리 조건에서는 이들이 수화(H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>)되면서 매우 높은 용해도를 나타낸다(Faure, 1991). 10~15%의 TMAOH 용액 하



**Fig. 6.** SEM microphotographs showing characteristic morphology and habit of synthesized smectite from siliceous mudstone at TMAOH solutions at the residence time and temperature of 7 days and 80°C, respectively. (A) Smectite associating with quartz residues at 5% TMAOH solution, (B) Partly altered quartz residues at 15% TMAOH solution: Note the solution cavities in quartz residues, (C) Curved and crenulated smectite flakes synthesized at 5% TMAOH solution, (D) Rather flattened habit of smectite flakes synthesized at 5% TMAOH solution.

에서 80°C로 2일 정도만 처리하면 이암 내의 단백석은 전부 용해되는 것으로 나타난다(Fig. 9).

TMAOH 용액 하에서 스멕타이트가 생성되는 과정은 Al의 공급원으로서 기존의 스멕타이트는 물론 운모류도 일부 용해되어 반응에 참여하는 것으로 해석된다. 여기서 출발물질 내에 수반되는 기존의 스멕타이트는 안정한 상태로 잔류되는 것이 아니고 용해된 후에 새로운 스멕타이트로 합성되는 과정을 겪는 것으로 해석된다. 주사전자현미경 관찰에 의하면 합성물 내에는 새롭게 생성된 특징적인 만곡된 엽편 형태의 스멕타이트만(기존의 스멕타이트는 상대적으로 입도도 낮고 결정형이 심하게 만곡되어 있지 않음) 존재함을 명확히 지시한다. 이와 같은 반응 관계를 모식적으로 표현하면 다음과 같다: opal-

$CT + \text{smectite} + \text{mica} + \text{TMA}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{TMA}^+ - \text{smectite} + \text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . 이 반응은 NaOH 용액 하에서의 반응에서 보다 훨씬 많은 양의 규산 성분이 용액 쪽으로 제거될 것으로 여겨진다. 이는 화학조성상 스멕타이트가 제올라이트에 비해서 상대적으로 Si/Al 함유비가 낮기 때문이다. 이와 같은 해석은 TMAOH 용액 하에서 석영이 전혀 용해되지 않는다는 점과 회수율이 제올라이트의 합성 반응의 경우보다 낮다는 사실에 의해서 뒷받침된다. 또한 이 같은 해석은 만일 적절한 Al 공급원을 인위적으로 첨가하면서 합성 실험을 수행한다면 스멕타이트가 보다 많이 합성될 수 있음을 시사한다.



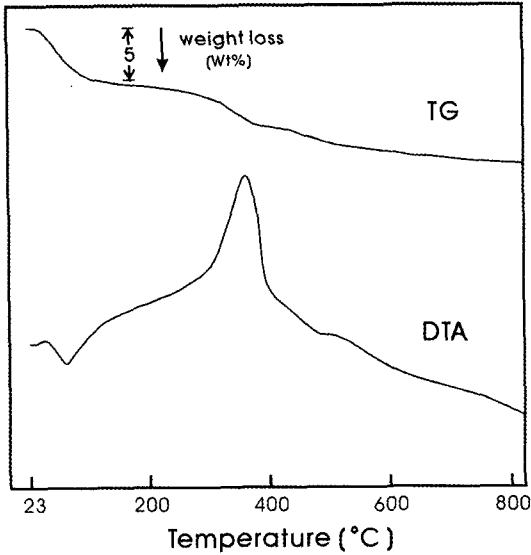


Fig. 7. Differential thermal analysis (DTA-TG) patterns of synthesized TMA-smectite: A strong exothermic peak at about 380°C indicates a thermal decomposition of TMA ions intercalated within the smectite.

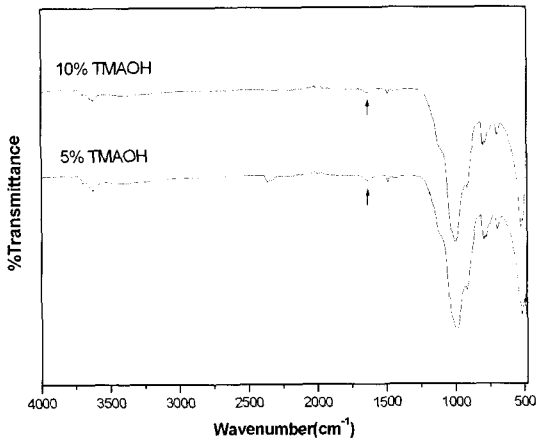


Fig. 8. Infrared absorption analysis (IR) patterns of synthesized TMA-smectites: Arrows indicate a vibration position of TMA ion.

#### 합성 광물상의 상안정 관계

TMAOH가 관여된 반응에서 제올라이트가 부수적으로 수반되지 않으면서 스멕타이트의 생성이 조장된다는 것은 매우 흥미로운 사실이다. 최근에 스멕타이트의 합성에 관한 수많은 연구

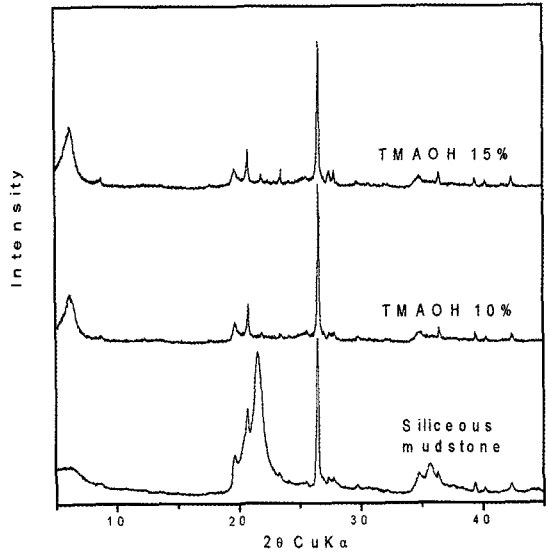
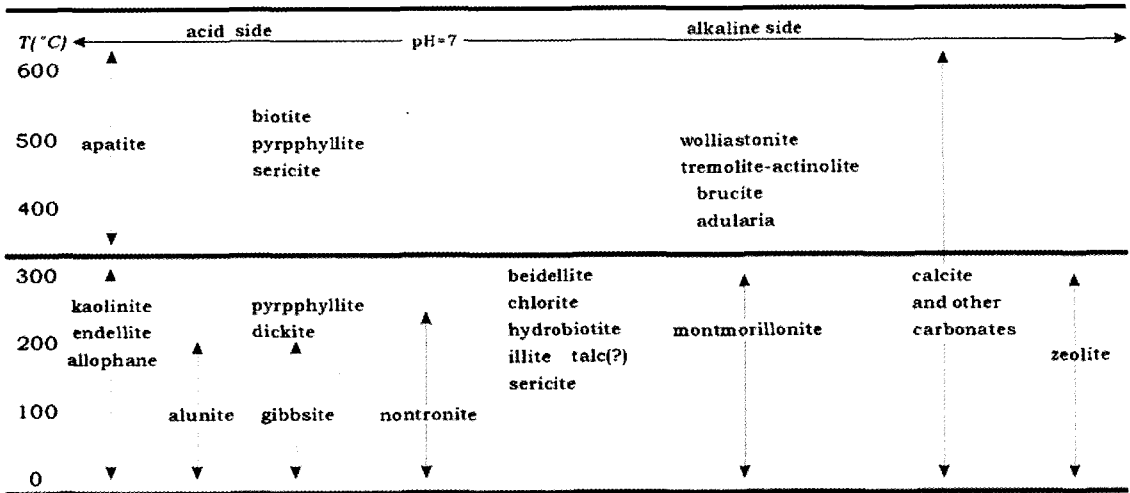


Fig. 9. XRD patterns representing a transformation of opal-CT to smectite when treated siliceous mudstone with TMOH solution.

들이 진행되고 있지만, 단종 광물로 순수하게 100°C 이하의 저온에서 효율적으로 합성하는데에는 별다른 성과를 거두고 있지 못한 실정이다(Klopprogge *et al.*, 1999). 그나마 시약 형태의 규산졸(silica sol)을 원료로 하여 여러 가지 유기 이온을 함유하는 스멕타이트(세부 광종명은 hectorite로 알려짐)를 100°C에서 최근에 합성한 사례가 특기할만한 것으로 여겨진다(Carrado, 1992; Carrado *et al.*, 1996). 일찍이 Noll (1936)에 의해서 천연 광물들의 낮은 반응성이 스멕타이트 생성을 저해한다는 해석이 제시된 이래, 천연 광물질을 이용한 스멕타이트의 합성에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

TMAOH 용액 하에서 P-형 제올라이트와 하이드록시소달라이트가 합성되지 않는다는 것은 이들의 상안정성이 처리용액 내의 양이온 환경, 즉 Na<sup>+</sup>의 농도에 크게 의존된다는 사실을 지지하는 것으로 해석된다. 시약 형태의 규산질 원료를 사용할 경우에 흔히 규질의 A-형 제올라이트를 TMAOH 용액 조건에서 합성할 수 있는 것으로 알려져 있다(Barrer, 1982). 따라서 TMAOH 용액 하에서 제올라이트가 생성되지 않고 스멕타이트가 생성되는 것은 다소 의외의 결과로 여겨진다. 이는 아마도 시약 형태의 원료에 비해 이 합성 실험의 출발물질인 규질 이암의 높은

**Table 2.** Possible stability relations of some hydrothermally formed minerals with respect to pH and temperature (modified after Stringham, 1952)



Si/Al 함유비와 상대적으로 낮은 반응성에 기인한 것으로 보인다. 천연의 퇴적암이 필연적으로 가질 수밖에 없는 물질적 복잡성에 기인하여 제올라이트 대신에 스멕타이트가 합성되었을 개연성도 배제할 수 없다. 즉, 규질 이암 중에 소량 수반되는 유기물이 유기산으로 용출되면서 당초의 강알칼리 성향의 처리 용액이 적합한 약알칼리 성향으로 전이됨으로써, 강알칼리 용액 하에서 안정한 제올라이트의 정출(Barrer, 1982)이 억제되고 스멕타이트 생성이 조장될 수도 있기 때문이다(Table 2). 또한 이 과정에서 출발물질 중에 상당량 함유되어 있는 기존의 스멕타이트가  $TMA^+$ -스멕타이트의 생성을 촉진했을 개연성도 있다. 즉, 기존의 단백질과 스멕타이트가 용해·변질되어 처리용액이 포화되는 과정에서 잔류된 스멕타이트가  $TMA^+$ -스멕타이트의 정출 과정에서, 소위 '결정 배아(crystal seed)'의 역할을 함으로써 새로운 스멕타이트의 생성이 이루어질 수 있었다는 해석도 가능하다. 그렇지만 현재의 실험 결과로는 속단할 수 없는 상황이고 이에 대한 보다 명확한 해석을 위해서는 앞으로 부가적인 실험이 보완적으로 수행되어야 할 것이다.

**효율적 합성방안 및 실용성**

NaOH 용액 대신에 TMAOH 용액으로 일부

또는 전부 대체하여 규질 이암을 처리하면 제올라이트 이외에 스멕타이트를 합성할 수 있다는 점도 실용적인 측면에서 시사하는 바가 큰 것으로 여겨진다. 왜냐하면 이 방법을 실용화하면 제올라이트 보다 값비싼 광물소재인 유기 벤토나이트(organic bentonite)를 보다 값싼 방법으로 생산하는 방안이 될 수 있기 때문이다. 그러나 이 합성 과정에서는 석영이 거의 용해되지 않고 잔류되어 원료 상태보다 훨씬 높은 함유도를 보이고 Al 공급원의 부족으로 합성물의 회수율이 너무 낮기 때문에 현재의 상태로는 이를 실용화하기 어려울 것으로 여겨진다. 그렇지만 합성 후에 잔류되는 석영을 효과적으로 제거할 수 있는 방안과 인위적으로 첨가될 수 있는 적절한 Al 공급원이 동원될 수 있다면 이를 실용화할 수 있을 것으로 여겨진다.

**결 언**

이 연구를 통해서 밝혀진 연구 내용들을 간추리면 다음과 같다.

- 1) 규질 이암을 합성원료로 사용하여 80°C 온도 조건에서 NaOH+TMAOH 및 TMAOH 용액 하에서 유기 스멕타이트를 합성하였다. NaOH와 TMAOH의 혼합용액으로 처리했을 경우에는 스멕타이트 외에 NaP와 하이드록시소달라이트가 함께 합성되었지만, TMAOH 용액만으로 처

리했을 경우에는 이들이 수반되지 않으면서 스멕타이트만 생성되었다. 스멕타이트의 생성은 TMAOH의 농도 5~15% 사이에서 잘 이루어지는 것으로 나타나고, 그 이상의 농도에서는 오히려 결정도가 떨어지고 회수율이 낮아지는 경향을 보인다.

2) 합성된 스멕타이트는 X-선회절 분석, 시차열분석 및 적외선흡광 분석을 통해서 결정구조상의 층간에 TMA<sup>+</sup> 이온이 개재된 몬모릴로나이트 계열의 유기 스멕타이트인 것으로 밝혀졌다. 합성된 스멕타이트는 원암 중에 원래 소량 존재했던 스멕타이트 퇴적물(대개 1 μm) 보다 상대적으로 높은 결정 크기(2~4 μm)와 엽편상(lamellar) 결정형을 이루고 결정편이 심하게 만곡된 양상을 나타내는 것이 특징이다.

3) 스멕타이트 생성을 조장시킨 주요 반응 물질은 단백석으로 밝혀졌고, 이 유기 스멕타이트의 골격 성분인 Al의 공급원으로서는 원료 물질 내에 상당량 함유되는 퇴적물 기원의 스멕타이트가 그 역할을 담당하는 것으로 해석된다. 스멕타이트 합성물의 회수율이 낮은 것은 Al 공급원의 결핍에 기인된 결과로 여겨진다. 반응성이 상대적으로 낮은 석영과 운모는 알칼리 용액 하에서 쉽게 용해·변질되지 않기 때문에 합성 반응에 거의 관여되지 못하고 반응산물 내에서 주요 불순물을 이룬다.

## 사 사

이 논문은 한국과학재단의 지원(과제번호: 981-0402-006-2)에 의해서 연구되었다. 이 연구에는 한국과학재단 지정 특수연구소제은행인 '산업광물은행'에 수장된 표품들과 분석 자료들이 이용되었음을 밝히고자 한다. 또한 이 논문의 발행에 재정적 지원을 해준 강원대학교 부설 자원개발연구소에 대해서도 감사한다.

## 참 고 문 헌

노진환 (1994) 제3기 연일층군의 층서, 암상 및 속성 광물상. 한국석유지질학회지, 2, 91-99.

- 노진환 (2000) 규질 이암으로부터 제올라이트의 수열 합성에 관한 연구. 한국광물학회지, 13, 171-185.
- Barrer, R.M. (1982) Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic press, London-New York, 360 p.
- Carrado, K.A. (1992) Preparation of hectorite clays utilizing organic and organometallic complexes during hydrothermal crystallization. Industrial and Engineering Chemistry research, 31, 1654-1659.
- Carrado, K.A., Thiyagarajan, P., and Elder, D.I. (1996) Polyvinyl alcohol-clay complexes formed by direct synthesis. Clays and Clay Minerals, 44, 506-514.
- Faure, G. (1991) Principles and Applications of Inorganic Geochemistry. Macmillan Publ. Co., New York, 626 p.
- Gregar, K.A., Winans, R.E., and Botto, R.E. (1994) Organic or organometallic template mediated clay synthesis. US Patent 5,308,808, Gate Issued: 3 May.
- Klopprogge, J.T., Komarneni, S., and Amonette, J.E. (1999) Synthesis of smectite clay minerals: A critical review. Clays and Clay Minerals, 47, 529-554.
- Noll, W. (1936) Über die Bildungsbedingungen von kaolin, Montmorillonit, Sericit, Pyrophyllit und Analcim. Tschermak Mineralogische und Petrologische Mitteilungen, 48, 210-247.
- Stringham, B. (1952) Economic Geology, 47, 661.
- 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, 201 p.
- 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.

2004년 2월 23일 원고접수, 2004년 3월 13일 게재승인.