

일본 벤토나이트 광상의 부존특성 및 광석의 물리화학적 특성

Occurrences and Physicochemical Properties of Japanese Bentonite Deposits

송민섭 (Min-Sub Song)¹ · 고상모 (Sang-Mo Koh)^{1,*} · Tetsuichi Takagi²

¹한국지질자원연구원 지질기반정보연구부
(Geology and Geoinformation Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
Daejeon 305-350, Korea)

²일본산업총합기술연구소 심부지질환경연구센터
(Research Center for Deep Geological Environments, Geological Survey of Japan,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki 305-8567, Japan)

요약: 일본의 제3기 퇴적분지 내 분포하는 주요 벤토나이트 광상인 Myogi, Tsukinuno, Dobuyama 및 Kawasaki 광상의 산상과 성인을 비교하였으며, 각 광상에서 산출되는 대표적 벤토나이트를 대상으로 광물학적 특성 및 물리화학적 특성이 비교되었다. 일본에서 산출되는 벤토나이트 광상은 신생대 제3기 마이오세기~플라이오세기에 형성된 녹색응회암대 내에 주로 분포한다. Myogi, Tsukinuno 및 Kawasaki 광상은 속성변질작용에 의해, Dobuyama 광상은 열수변질작용에 의해 형성되었다. 속성변질광상인 Myogi, Tsukinuno 및 Kawasaki 광상은 층상형 또는 성층형 광체형을 보이나 열수변질광상인 Dobuyama 광상은 콘형의 광체형을 나타낸다. 이 광상들의 형성 시기는 1.8~21 Ma까지 넓은 연대 범위를 보이나 대체로 초기~중기 마이오세기에 형성되었다. 몬모릴로나이트 함량비가 가장 높은 Dobuyama 광석이 높은 표면적, CEC, MB 흡착량 및 강도 값을 보인다. 몬모릴로나이트 함량비도 다소 높고 Na-형인 Tsukinuno 광석은 강 알카리성, 높은 점도 및 팽윤도를 보인다. Na-Ca 혼합형인 Kawasaki 광석들은 Na-형에 비해서는 낮은 점도와 팽윤도를 보이나 Ca-형인 Dobuyama보다는 다소 높다. 제올라이트 함량비가 높은 Myogi 광석은 Na-형이나 몬모릴로나이트 함량비가 가장 낮기 때문에 낮은 점도, MB 흡착량, 강도값을 나타내나 CEC와 표면적 값은 다소 높다. 이는 제올라이트의 영향으로 생각된다. 대체적으로 수용액계에서 Na-형은 강한 분산이 초래되나 Ca-형은 응집이 보다 강하게 일어나며, 두 유형 모두 매우 서서히 응집이 초래되었다. 벤토나이트의 물성은 몬모릴로나이트의 함량, 중간 양이온종이나 불순광물(특히 제올라이트)에 의해 주로 규제되는 시료도 있지만, 몇 시료는 이와 일치되지 않는다. 이는 이 연구에서 확인치 못한 몬모릴로나이트의 충전하 값과 같은 결정-화학적 및 몬모릴로나이트의 형상비와 같은 결정 형태적 특성에 의한 영향일 것으로 해석된다.

주요어: 벤토나이트, Na-형, Ca-형, Na-Ca 혼합형, 속성변질작용, 열수변질작용, 몬모릴로나이트, 물리화학적 특성

*교신저자: kohsm@kigam.re.kr

ABSTRACT : This study was to compare the geological occurrences and geneses of the Myogi, Tsukinuno, Dobuyama and Kawasaki bentonite deposits distributed in the Tertiary sedimentary basins of NE Japan, and to compare the mineralogical and physicochemical properties of their bentonites. The Japanese bentonite deposits are mainly distributed in the Green-tuff region which was formed in Neogene. The shape of ore body of the Myogi, Tsukinuno and Kawasaki deposits formed by the diagenesis are layered and stratiform. In contrast to this, the Dobuyama deposit formed by hydrothermal alteration shows the cone shape. The mineralization age of four deposits are 1.8~21 Ma from Early Miocene to Pliocene. The Dobuyama bentonite with the highest montmorillonite content shows the highest surface area, CEC, MB adsorption, and strengths. The Tsukinuno bentonite with a little high montmorillonite content is characterized by strong alkalinity, high viscosity and swelling. The Kawasaki bentonite, the Na-Ca mixed type, shows higher viscosity and swelling than the Ca-type Dobuyama bentonite. The Myogi bentonite with the lowest montmorillonite content shows the properties of low viscosity, MB adsorption, strengths and a little high CEC and surface area. The high CEC and surface area of this deposit is due to the sufficient occurrence of zeolite. A strong dispersion in the Na-type bentonite and a strong flocculation in the Ca-type bentonite took place, and both the types show a slow flocculation with time. The physicochemical properties of the bentonite are mainly controlled by the montmorillonite content, interlayer cations, and impurity minerals such as zeolite. But bentonites inconsistent to this factors are sometimes occurred. This is maybe due to the crystal chemistry such as layer charge of montmorillonite and crystal morphology of montmorillonite such as aspect ratio.

Key words : bentonite, Na-type, Ca-type, Na-Ca mixed type, diagenesis, hydrothermal alteration, montmorillonite, physicochemical properties

서 론

일본은 제3기 마이오세에서 플라이오세에 걸쳐 동해 연안역을 중심으로 광범위한 화산활동과 동시에 다수의 퇴적분지가 형성된 녹색응회암대가 분포하며, 이 녹색응회암대 내에 일본의 주요 벤토나이트 광상들이 위치한다. 일본의 주요 벤토나이트 산지는 동북지방 남부(山形, 官城), 관동지방 북부(群馬) 및 산음(山陰)지방(鳥根)이다. 동북지방 남부에는 일본에서 가장 큰 Tsukinuno(月布)광산과 Kawasaki(川崎) 및 Dobuyama(土浮山)광산이 위치하고, 관동지방 북부에는 Myogi(妙義)광산 외 소규모 광산들이 분포한다(Fig. 1). 이들 광상들과 한국의 광상들은 제3기 마이오세기 전후에 모암의 형성기와 광상 생성기의 유사점을 가지고 있으나, 광석의 광물조성, 광상의 규모, 광체의 산상, 광상형이나 광석형의 다양성, 퇴적환경의 다양성, 모암의 다양성 측면에서 한국의 광상들과는 차이가 큰 것으로 알려져 있다(高木哲一 외, 2001; 고상모 외, 2004).

일본 벤토나이트의 생산량은 2002년 기준 400,000 톤으로서 세계 5~6위권에 속하며(Mineral Yearbook, 2003), 1998년부터 최근까지

이 생산량을 유지하고 있다. 동 기간 동안의 수요량은 약 600,000 톤으로서 200,000 톤은 미국이나 중국으로부터 수입하고 있다(고상모 외, 2004). 일본 벤토나이트 제조사의 내수량 및 시장점유율(2000년 기준)은 Kunimine사가 170,000 톤/년(27.9%), Hoyo사가 120,000 톤/년(19.6%), Hojun사가 120,000 톤/년(19.3%), NIC (Nissho Iwai Co. Ltd.)사가 65,000 톤/년(10.6%)이다. Kunimine사는 Tsukinuno 광산과 Kawasaki 광산의 벤토나이트를 주로 활용하고 있으며, Hojun사는 Myogi 광산과 Tomioka 광산의 광석을 주로 이용하여 제품을 제조한다.

일본의 주요 벤토나이트 광산인 Tsukinuno, Kawasaki, Dobuyama 및 Myogi 광산의 지질환경이나 산상에 대해 高木哲一 외(2001)가 간단히 소개한 바 있으며, 고상모 외(2004)에 의해 보다 자세하게 보고되었다. 따라서 이 연구에서 이들 광상들에 대한 지질환경이나 광산의 산상을 조사된 결과와 기보고된 자료를 종합하였으며, 벤토나이트의 광물조성이나 물리-화학적 특성은 채취된 대표시료를 측정함으로써 수행되었다. 이러한 연구는 일본과 한국의 벤토나이트 광상 및 광석을 대비할 수 있는 유익한 자료로서 활용될 수 있을 것이다.

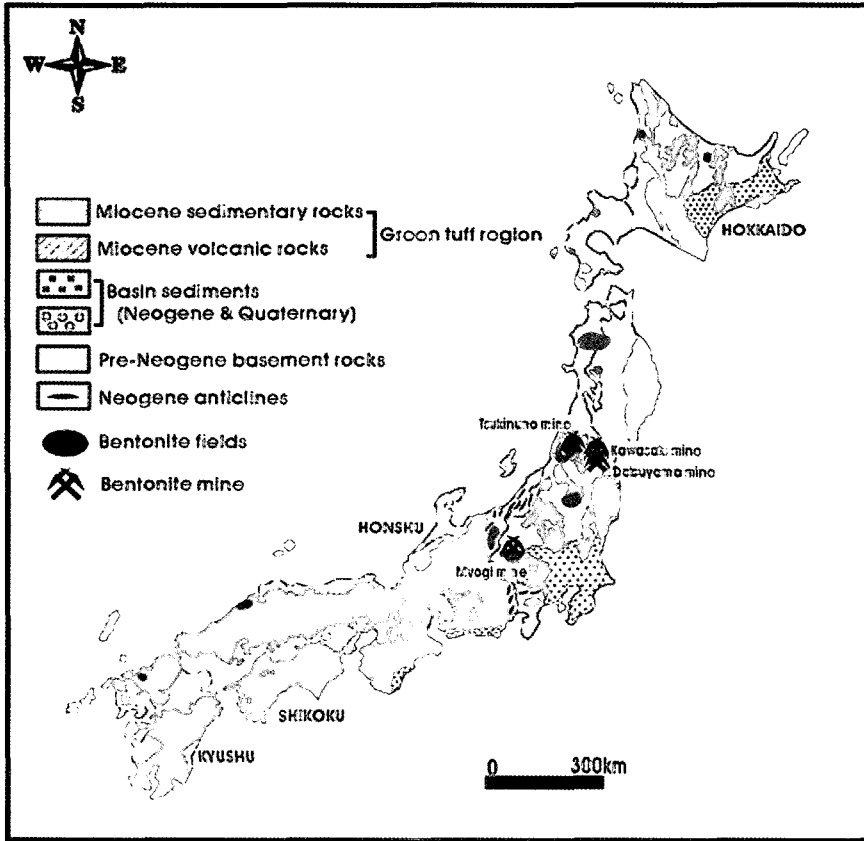


Fig. 1. Simplified geologic map and distribution of bentonite deposits in Japan arc.

일본 벤토나이트 광상의 부존특성

일본 열도에서는 신생대 제3기 마이오세기에 플라이오세기에 걸쳐 동해 연안역을 중심으로 광범위한 화산활동과 동시에 다수의 퇴적분지가 형성되어, 두꺼운 사암·이암·응회암류가 퇴적되었다. 일본의 이들 신 제3기 퇴적암류는 약한 열수변질작용을 받아 담녹색을 띠는 경향이 있다는 점에서 일본에서는 이 활동전체를 녹색응회변동(Green tuff movement)이라고 명명되었고, 일본의 벤토나이트 광상은 대체로 이 녹색응회암대 내에 분포되고 있다(Fig. 1). 녹색응회암을 형성시킨 화산활동은 초기 마이오세에 시작하여 호성 퇴적작용과 함께 육성에서의 화성활동이 광범위하게 초래되었다. 중기 마이오세기에 들어서 남서 일본열도의 시계방향의 회전운동과 북동 일본열도의 시계반대방향의 회전운동에 의해 연근해가 형성되었으며, 침강

(subsidence)과 해침(transgression)이 일어나 퇴적환경이 해성환경으로 변화되었다. 따라서 후기 마이오세에 들어서는 대부분의 일본 열도는 융기(uplifting)가 초래되어 녹색응회암대는 육성환경으로 변하게 되었다(Shikazono, 2003). 따라서 일본의 제3기 분지는 초기 마이오세기에는 호성퇴적층이 우세하게 형성되었으나 중기 마이오세기는 해성퇴적층이 우세하게 형성되었다. 이러한 퇴적환경의 변화는 속성작용 시 형성된 스멕타이트의 층간 양이온종을 달리 치환시킴으로써 벤토나이트의 유형을 달리하는 주요 원인으로 작용한 것 같다.

Myogi(妙義)광산

이 광산은 군마현(群馬縣) 안중시(安中市) 중야곡(中野谷)에 위치하며 항내채광에 의해 광석을 채광하며 채광법은 주방식(room and filler)채

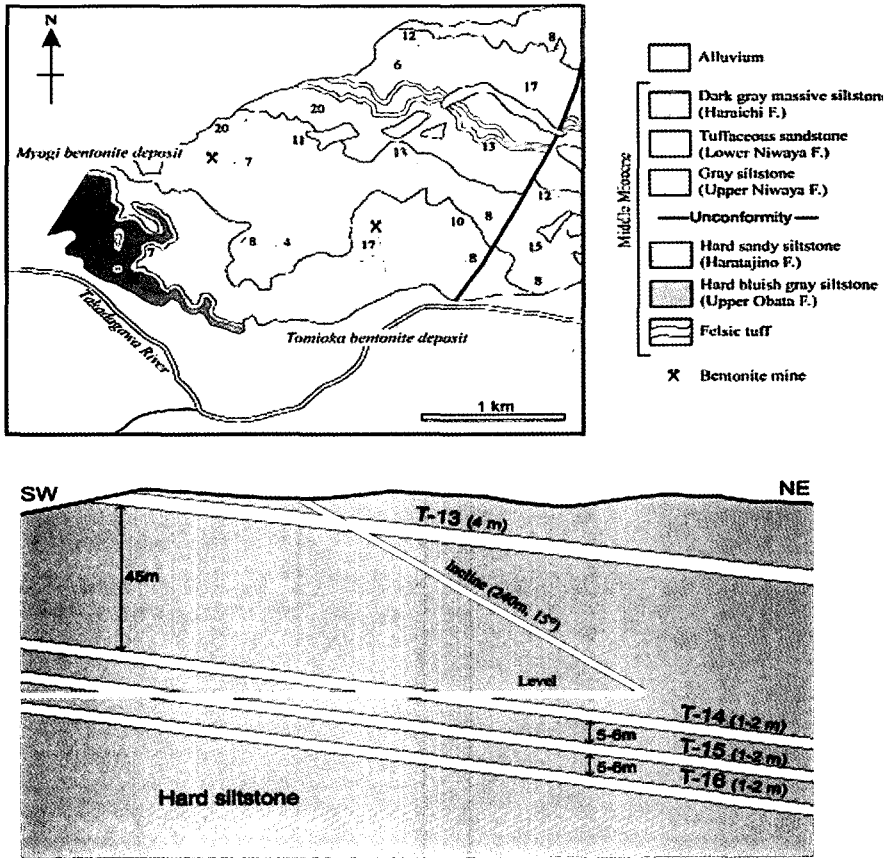


Fig. 2. Geologic map (upper) and cross section (lower) showing ore zone and adit situation of the Myogi deposit (Takahashi and Hayashi, 2004).

광법을 적용하고 있다. 현재 豊順(Hojun) 벤토나이트 주식회사에 의해 개발되고 있다.

이 광상지역의 지질은 제3기 및 제4기 화산암류와 퇴적암류로 주로 구성된다. 광상부근 지역은 중기 마이오세기의 지층으로 주로 구성되며, 하부에는 규장질 응회암층, 상부 Obata층(청회색 실트암 우세), Haratajino층(사질 실트암 우세)으로 구성되고, 이를 부정합으로 상부층준인 상부 Niwaya층(회색 실트암 우세), 하부 Niwaya층(응회질 사암 우세), Haraichi층(암회색 괴상 실트암 우세)이 피복하고 있다(Fig. 2). 광상은 상부 Obata층 내에 분포하며 이층은 해저 퇴적물인 암회색 사암, 실트암 및 니암층의 호층으로 구성된다.

벤토나이트 광체는 규화된 이암층과 교호 반복되어 있고, 거의 수평층에 가까우며 확인된 광체의 주향은 N30°E 또는 EW 방향을 보인다

(Fig. 3A, B). 광체는 배태층준에 따라 T-13, T-14, T-15, T-16으로 구분하고 있으며(Fig. 2), 각 광체의 두께는 1~2 m이고 광체 사이사이에는 규화된 이암이 교호분포하고 있다(Fig. 3B). 광석의 특징으로는 T-13 광체에서 산출되는 광석은 불석광물이 혼화되어 있으나 T-14, T-15, T-16 광체는 담회색 또는 회색의 고품위 Na-형 벤토나이트 광석으로 주로 구성된다.

벤토나이트 광체 내에는 탄산염암 노들이나 단열면에 탄산염광물이 2차적으로 피복되어 있는데(Fig. 3C), 이러한 산상은 해성퇴적층이 벤토나이트화 되었을 때 해수 중 함유량이 높은 Na는 스�멕타이트로 변질시 소모되어 Na-형 스�멕타이트를 형성하고, CO₂ 가스는 모암의 Ca과 반응하여 탄산염광물을 침전시킴으로서 노들이나 이차적 세맥을 형성한 것으로 보인다.

이 광상은 제3기 해양퇴적층 중 응회질 실트

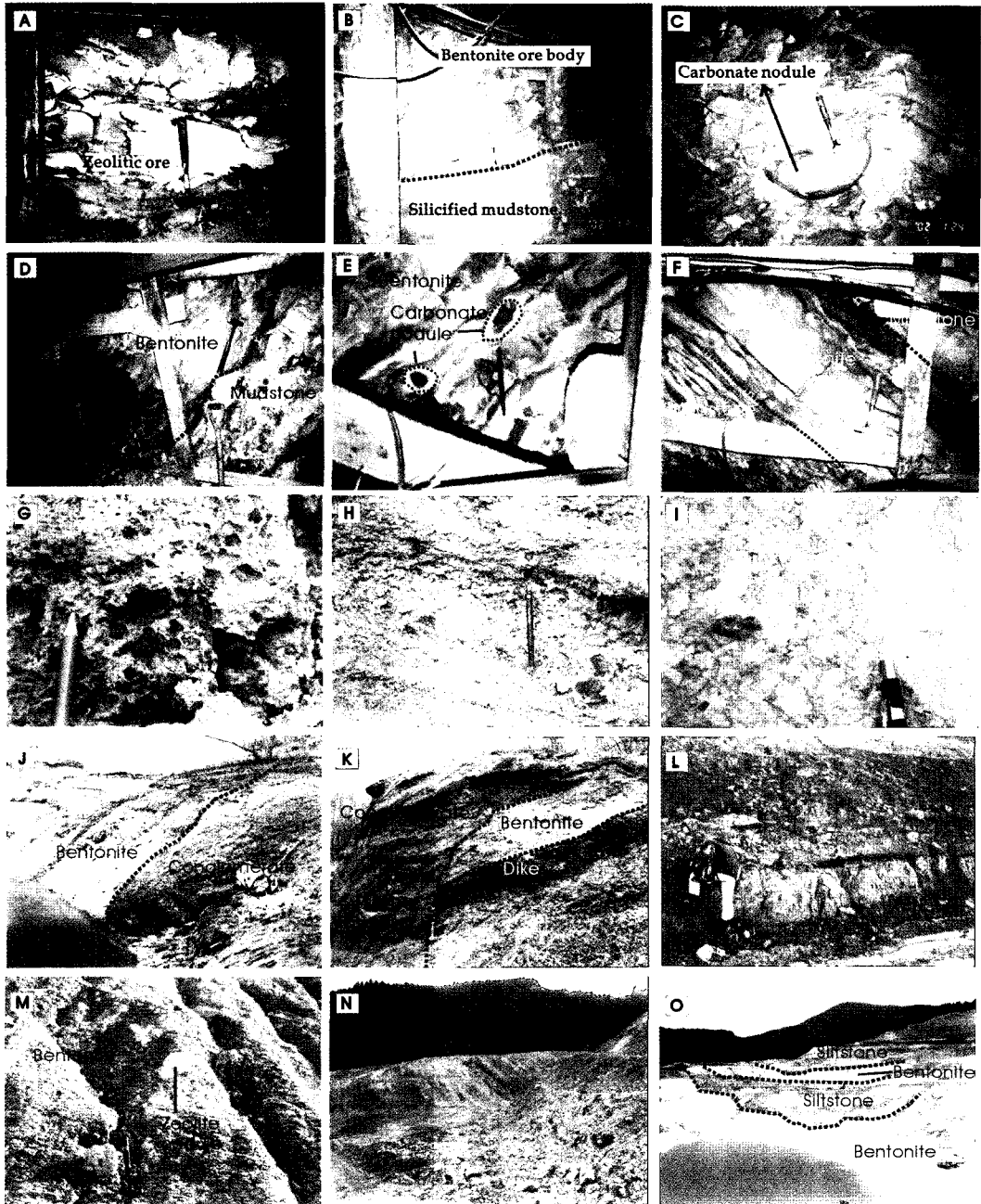


Fig. 3. Photographs of the Myogi, Tsukinuno, Dobuyama and Kawasaki deposits A: T-13 ore body composed of zeolitic bentonite; B: T-15 bentonite ore body alternated with silicified mudstone; C: Carbonate nodules occurring in bentonite layer; D: Bentonite of No. 1 ore body; E: Carbonate nodule occurring in No. 6 ore body; F: Bentonite of No. 21 ore body; G: Less altered pumice tuff; H: Less altered tuffaceous sedimentary rocks; I: Weakly altered volcanic breccia; J: Sharp contact between bentonite and tuffaceous conglomerate; K: Unconformable bentonite ore with tuffaceous conglomerate; L: Well bedded siltstone formation; M: Zeolite nodules occurring in bentonite; N: Unaltered gray and brown siltstone formation; O: View of open pit of west side.

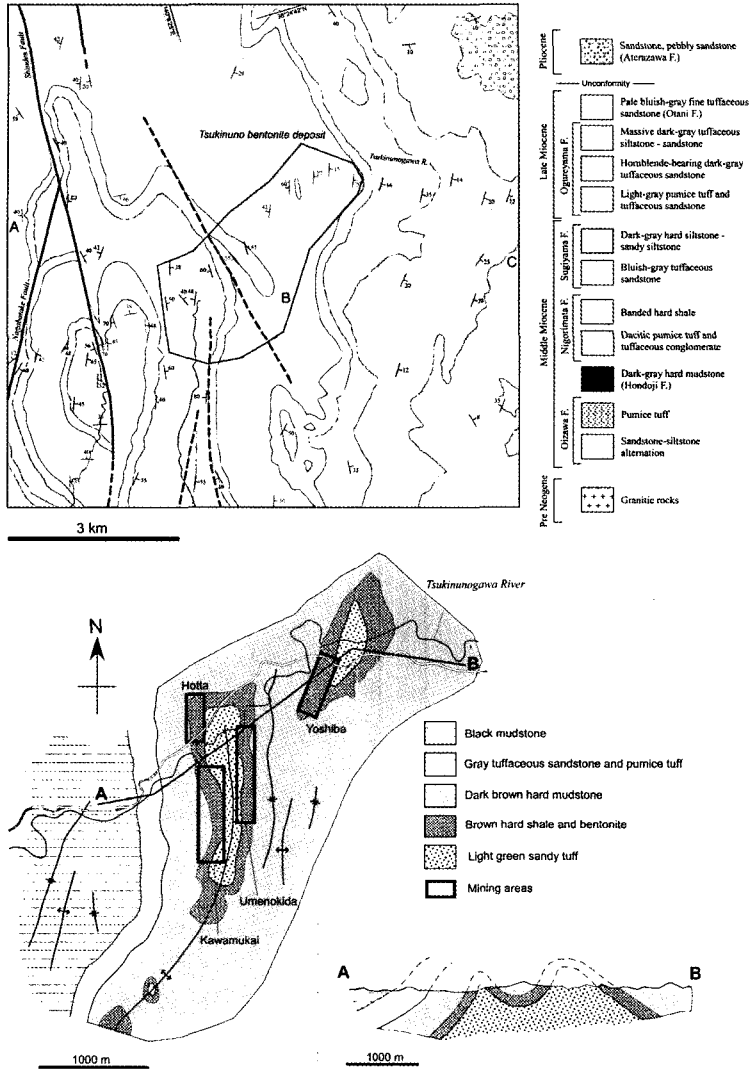


Fig. 4. Regional (upper) and detailed (lower) geologic maps of the Tsukinuno deposit area, Gunma prefecture (Yamaji *et al.*, 1986; Kobayashi and Ito, 1992).

암층이 속성작용에 의해 형성된 속성변질 Na-형 벤토나이트 광상으로서, 모암층인 상부 Obata 층의 암석을 대상으로 형성된 피션트랙(fission track) 연대가 16.5~15.2 Ma(Takahashi and Hayashi, 2004)인 것으로 보아 광상의 형성시기 도 마이오세 중기로 생각된다.

Tsukinuno(月布)광상

이 광산은 新潟縣 寒河江市에 소재하고 있으

며, 구니미네 벤토나이트 주식회사(クニミネ工業株式會社)에 의해 항내채광에 의해 개발되고 있으며, 일본에서 가장 큰 벤토나이트 광상이다.

이 광상 지역은 제3기 중기 마이오세기의 니암, 사암 및 응회암류로 구성된 Sugiyama 층과 Ogureyama 층으로 구성된다(Fig. 4). Sugiyama 층은 하부에 청회색 응회질 사암이 우세하게 산출하고, 상부에 암회색 실트스톤 및 사질 실트암으로 주로 구성되며 약 230~350 m의 층후를 보인다. 이 지층에서 산출되는 유공층 화석의

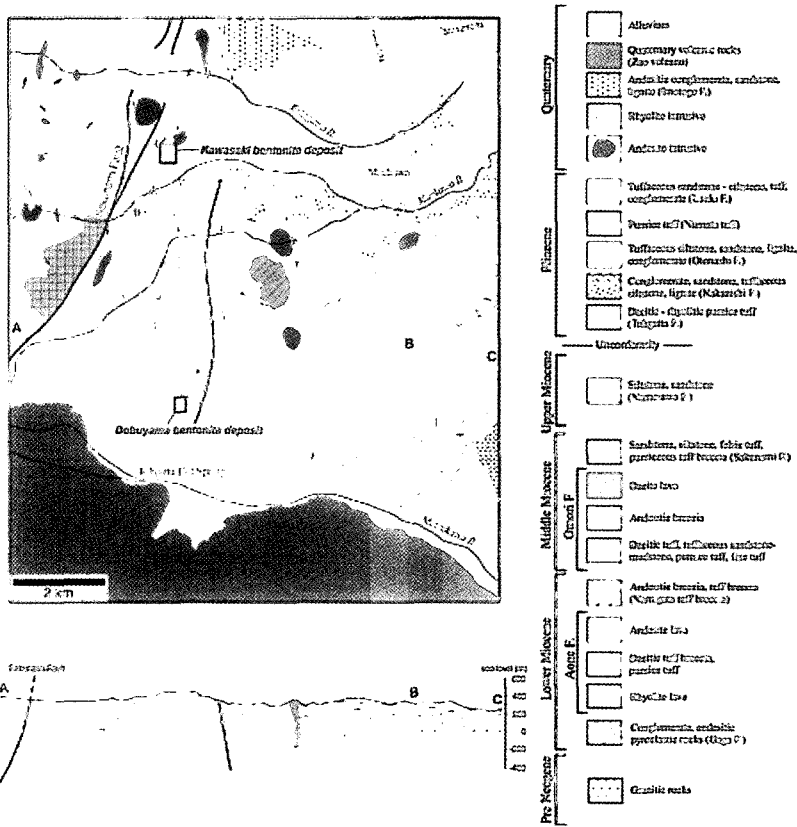


Fig. 5. Geologic map of the Dobuyama and Kawasaki bentonite deposit area, Miyagi prefecture (Otsuki *et al.*, 1986).

자료에 의하면 시기가 9~11 Ma로 알려져 있다 (Yamaji *et al.*, 1986).

벤토나이트 광상은 니암, 혈암 및 응회암이 부존하는 Sugiyama 퇴적층 내의 응회질암이 스멕타이트화 하여 광상을 형성한다(Fig. 4). 특히 이 광상은 경질해성혈암(硬質海城真岩) 중에 호층으로 협재되는 유리질 응회암이 변질되어 스멕타이트화 된 대규모 층상광상으로 35 층준의 벤토나이트가 확인되고 있다(Kobayashi and Ito, 1992). 현재 두께 1 m 이상의 벤토나이트층 9개 층준이 가행되고 있다. 그 중 No.29와 No.31 층준의 폭이 각각 7 m와 1.5~2.4 m로 타 광체에 비해 두껍고 고품위로서 본 광산의 주력광체로 개발되고 있다. 이 광장에서 산출되는 벤토나이트 층준은 No.29와 No.31를 제외하고는 1~2 m 폭으로 이암 사이에 협재되어, 층리와 평행하게 산출된다(Fig. 3D and F). No.6 벤토나이트 광체에서는 방해석이나 백운석과 같은 탄산염광

물의 세맥이 발달하거나 타원체의 노들이 산출하기도 하는데(Fig. 3E), 이는 Myogi 광장과 마찬가지로 Na-형 벤토나이트 광장에서 관찰되는 것이 특징이다. 노들로 산출되는 방해석이나 백운석의 탄소 및 수소 동위체 연구 결과 이들은 40~80°C 온도조건에서 간극수인 해수로부터 형성되었다(Matsubaya and Honda, 1991).

이 광장은 Tsukinuno 광장 지역에 발달되는 2개의 배사축 주변에 부존된 벤토나이트층을 향내채광에 의해 개발하고 있다(Fig. 4). 이 광장의 광석들은 대체적으로 Na-몬토릴로나이트와 약간의 석영, 장석류, 탄산염 광물(방해석 및 백운석), 운모류 및 불석광물로 주로 구성되며, 황철석이 경우에 따라 다량 수반되기도 한다.

이 광장은 속성변질광장으로 알려져 있으며, 산소 및 수소 동위원소 조성으로 계산된 형성온도는 58~69°C로 보고되었다(Ito *et al.*, 1999). 광장의 형성시기는 저어콘의 피션트랙 년대 측

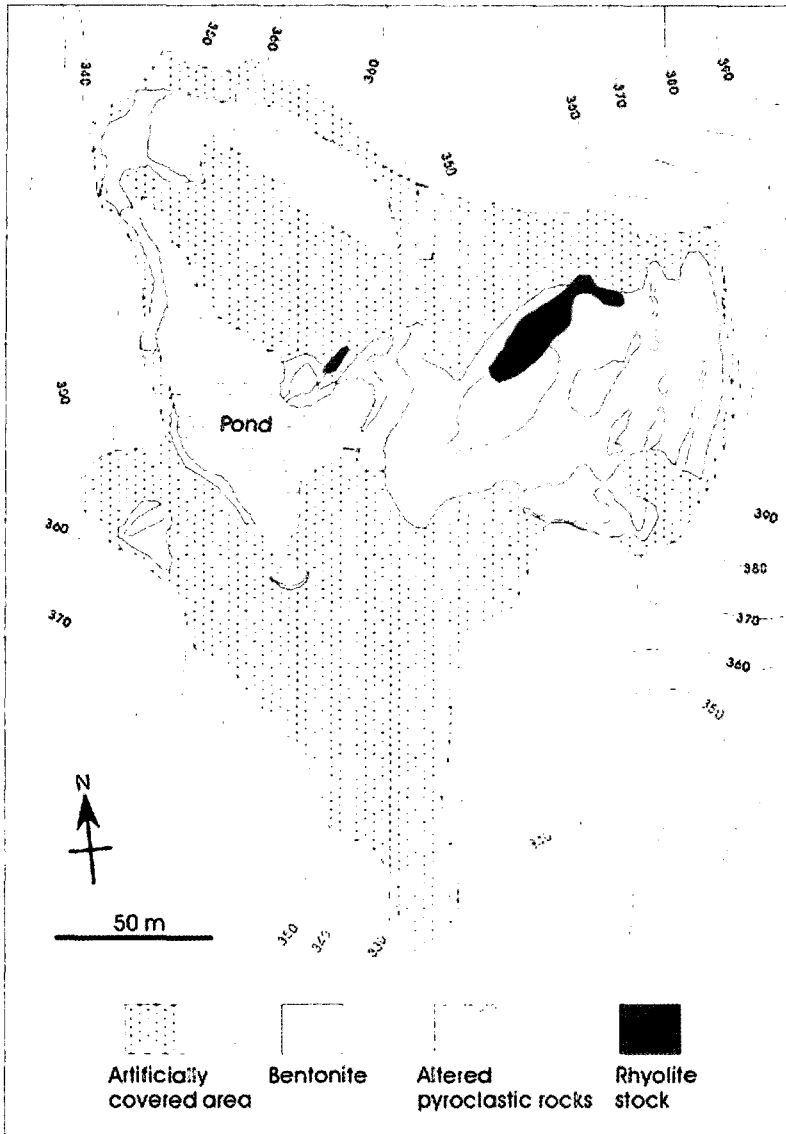


Fig. 6. Sketch map of open pit of the Dobuyama deposit.

정 결과가 13.9~14.9 Ma이며, K-Ar 전암년대가 14.4~21.6 Ma로서 초기 및 중기 마이오세기로 해석되었다(Ito *et al.*, 1999).

Dobuyama(土浮山)광상

이 광산은 官城縣 刹田郡 葦王町에 위치하며 구니미네 주식회사에 의해 노천채굴에 의해 개발되고 있다.

이 광상은 플라이오세기의 Tohgatta층 내 분포

하며, 이 지층은 석영-안산암 또는 유문암질 부석질 응회암이 주로 분포하고 유문암, 석영-반암, 응회질 퇴적암류로 구성된다(Fig. 5). 이 광상지역에서는 이들 응회암류가 스펙타이트화되어 벤토나이트 광상을 형성한 것으로 보이며 부분적으로 변질되지 않은 응회암류의 잔존구조가 흔히 확인된다. 이 화산암류 및 화산쇄설물은 육성의 화성활동 및 화산활동에 의해 형성된 것이다.

Dobuyama 광상은 직경이 150 m 크기의 콘형의 광체형을 보인다(Fig. 6). 광상의 노천채굴적

동편에서는 매우 약하게 변질된 부석질 응회암이 잔존하여 있으며(Fig. 3G) 광체와는 층리에 비조화적으로 경계된다. 규화된 유문암이 동편 노천채굴장에 노출되어 응회질 각력암과 벤토나이트 광체와 접한다(Fig. 6). 소규모 백상의 석영-반암이 벤토나이트 광체와 유문암을 관입하고 있다. 응회질 각력암은 변질이 다소 약하게 진행되고 실리카광물 및 불석의 함유량이 높아 채광되지 않고 잔존해 있다(Fig. 3I). 이 암석은 벤토나이트화한 응회질 퇴적암을 관입하며, 노천채굴장 동편사면으로 연장되는데 여러 개의 맥상으로 나누어진다. 현재 잔존된 모암 중 가장 흔히 분포하는 것이 응회질 역암 내지는 사암과의 호층대이다(Fig. 3H). 이 응회질암층 내에는 국부적으로 벤토나이트화가 진행되어 있으며, 벤토나이트 광체와는 매우 뚜렷한 경계를 보이며 층리와는 거의 무관하게 경계 지워진다(Fig. 3J and K).

이상 전술된 것과 같이 벤토나이트 광체가 모암 및 주변암과의 경계가 매우 뚜렷한 점과 층리에 비조화적인 경계를 보이는 점, 모암 내 국부적으로 불규칙하게 벤토나이트화가 진행된 점, 유문암 및 석영-반암의 관입현상, 석영-세맥이 흔히 산출하는 점 등은 광체형이 수직적으로 발달하여 형성된 큰형을 보인 산상 등과 함께 종합한다면, 이 광상은 유체가 상부로 상승하다 수평적으로 유동하면서 변질을 초래시키는 열수 변질광상으로 생각되며, 일본 학자들도 열수 변질 광상으로 보고하였다(Ito *et al.*, 1999).

이 광상에서 산출되는 벤토나이트는 담황색 내지는 담회색을 띠며 일반적이며, 고순도 Ca-형 벤토나이트가 산출되며 최근까지 채광되어 왔다. 현재 잔존된 광체는 저품위 벤토나이트가 우세하고, 벤토나이트 광체의 외곽부에는 불석의 함유량이 높으며 수 cm~수십 cm 크기의 실리카 노둑이 산출되고 있다.

이 광상은 열수변질광상으로서 산소 및 수소 동위원소 조성으로 계산된 형성온도는 37°~53°C로 보고되었다(Ito *et al.*, 1999). 광상의 형성 시기는 저어콘의 피션트랙 년대 측정 결과가 13.5~15.7 Ma, K-Ar 전암년대가 1.8~5.8 Ma 및 인회석의 피션트랙 년대가 14.4~19.0 Ma로 보고 되었다(Ito *et al.*, 1999). 종합하면 이 광상의 형성시기는 1.8~19.0 Ma의 넓은 년대 범위를 보인다.

Kawasaki(川崎)광상

이 광산은 官城縣 紫田郡 川崎町에 위치하며, 1970년부터 구니미네 주식회사에 의해 노천 채굴에 의해 개발되고 있다. 광체의 형태는 층상형으로서, 변질대 규모는 600 m(장경)×500 m(단경)×50 m(두께)이다.

이 광상은 제3기 상부 마이오세기의 Sakunami층 내에 부존되며 이 지층은 사암, 실트스톤, 규장질 응회암, 부석질 응회 각력암 등의 퇴적암류 및 화산쇄설성 퇴적암류로 구성되는 해성 퇴적층이다(Fig. 5). 광상 지역에서의 모암은 이암, 호상 실트암, 사암 및 역암의 호층대이다. 층후가 약 700 m로 알려져 있으며, 유공층 화석에 의해 측정된 시기는 13~15 Ma로 알려져 있다(Otsuki *et al.*, 1986).

벤토나이트 층의 층후는 15~50 m이며 광체 내부나 외곽부에는 이암이나 실트스톤과 호층을 이루기도 하며, 주 광체는 50 m 층후까지 매우 두껍게 발달하는데 이는 지질구조적인 특성에 지배된 것으로 해석된다(Fig. 7). 벤토나이트 광체는 두꺼운 노천장 동부지역의 주 광체와 서부 지역의 다소 얇은 부광체로 구성되고 있으며, 벤토나이트-실트스톤-벤토나이트-실트스톤의 순으로 교호하는 것 같으나 습곡에 의해 반복된다(Fig. 3O). 주 광체의 동편은 단층에 의해 경계되고, 광체 자체가 다소 복잡하게 습곡되어 있으며 향사 및 배사축은 NNE 방향을 보인다. 노천채굴장 남쪽의 축은 SSW 방향으로 20°~40° 선경사(plunge) 되어있다. 이 습곡구조는 활성의 Sakunami 단층에 의해 형성되어진 것 같으며, 이 단층은 Kawasaki 광상의 서편 1 km 떨어져 있는 NNE 방향을 보이는 제4기 단층이다. 배사 방향의 벤토나이트층은 15~20 m 층후를 보이나, 향사쪽에서는 50 m 이상 두꺼워진다.

동편 광체와 서편광체 사이에는 실트스톤으로 주 구성된 퇴적층이 발달하며, 층리가 잘 발달되어 있고 5°~10°의 경사각을 나타낸다(Fig. 3L) 이 퇴적층은 벤토나이트층과 정합적인 관계를 보인다. 서편에 발달하는 벤토나이트광체에는 부분적으로 제올라이트 노둑이 흔히 산출하거나 실리카 노둑의 산출이 확인된다(Fig. 3M). 서편에 분포하는 퇴적층은 갈색의 사암층과 암회색의 이암층이 교호되고 있다(Fig. 3N).

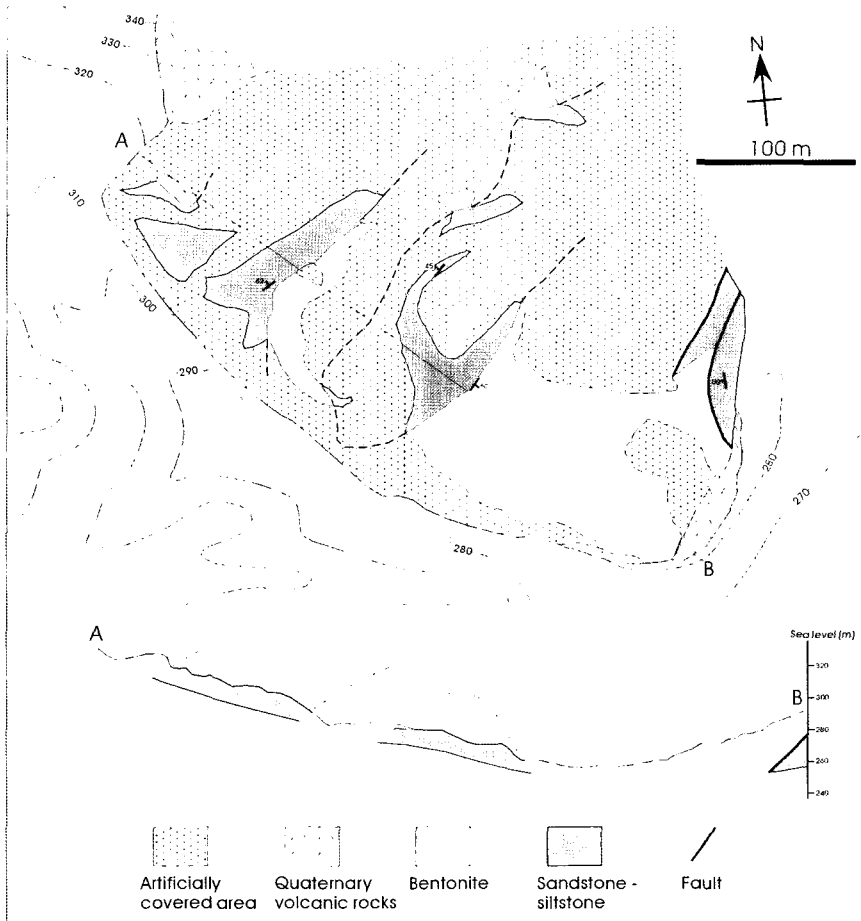


Fig. 7. Geologic map and distribution of bentonite ore body of the Kawasaki deposit, Miyagi prefecture (Otsuki *et al.*, 1986).

이 광상에서는 고품위 벤토나이트가 매우 우세하게 산출하며, 담회색을 띠고 품위가 균질함이 특징이다. 표면에서는 거의 표성변질작용에 의해 다소 표백되어 있다. 벤토나이트의 구성광물은 몬모릴로나이트, 단백질석, 크리스토파라이트, 석영, 제올라이트로 구성되며, 제올라이트는 모데나이트(mordenite) 및 클리네틸로라이트(clinoptilolite)이다.

이 광상에서 산출되는 벤토나이트는 Na-Ca 혼합형으로서 Na/Ca비가 하부로 갈수록 증가하는 경향을 보인다. $Na^{2+}/(Ca^{2+}+Na^{+})$ 비가 0.05에서부터 0.71까지 매우 다양한 함량비를 나타낸다(Koh and Takagi, 2004). 이는 지표부근에서는 천수의 도입에 의해 Na-형이 Ca-형으로의 변환됨을 의미하고 풍화작용에 의해 산성화가 초

래되어 산성백토로의 변화가 일어난다.

이 광상은 열수변질광상으로서 산소 및 수소 동위원소 조성으로 계산된 형성온도는 $46^{\circ}\sim 48^{\circ}C$ 로 보고되었다(Ito *et al.*, 1999). 광상의 형성시기는 저어콘의 피션트랙 연대 측정 결과가 15.2~17.8 Ma, K-Ar 전암연대가 9.9~14.3 Ma 및 인회석의 피션트랙 연대가 14.3~18.9 Ma로 보고되었다(Ito *et al.*, 1999). 종합하면 이 광상의 형성시기는 9.9~18.9 Ma의 연대 범위를 보인다.

광물조성 및 물리화학적 특성

대상물질 및 연구방법

이 연구에 사용된 벤토나이트 광석은 전술된

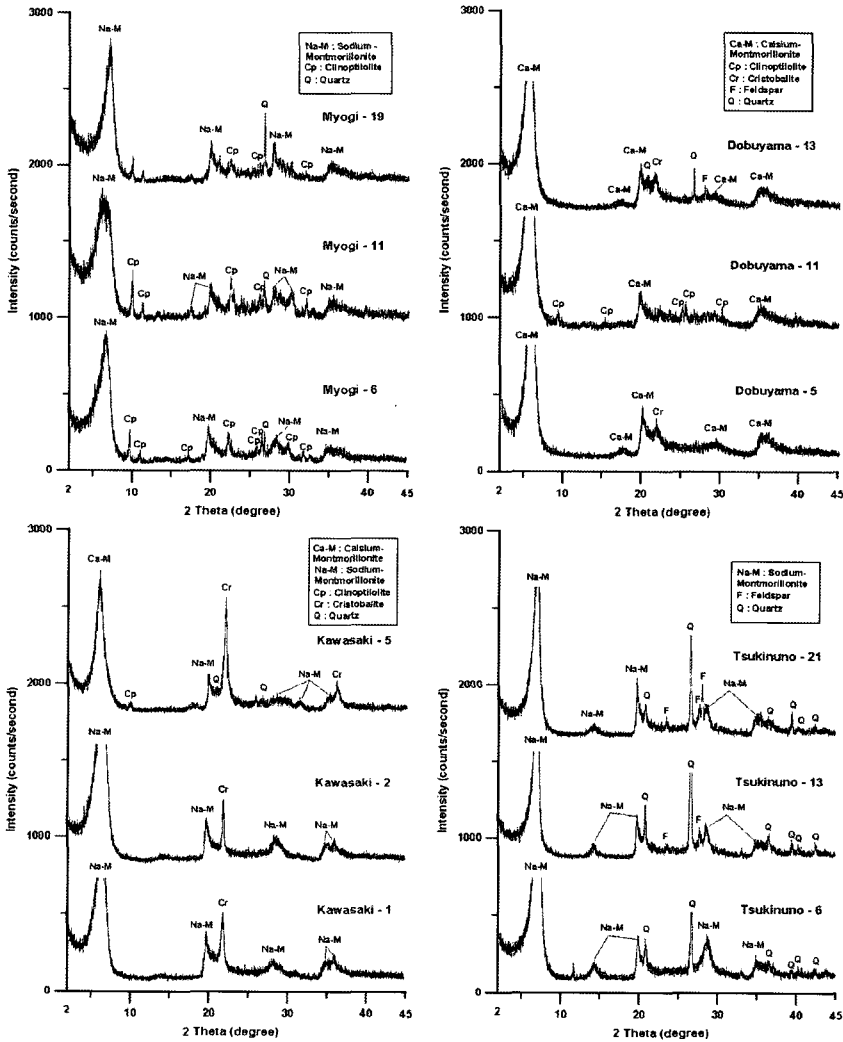


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Japanese bentonites.

Myogi, Tsukinuno, Dubuyama, Kawasaki 광상에서 채취된 대표시료 각 3개씩을 대상하였다. 각 시료들은 건조시켜 파쇄 후 120 메쉬(125 μm) 체로 분리하여 입도 크기를 동일시시켰다. 처리하지 않은 원 광석 시료(raw bentonite) 뿐만 아니라 원 광석을 Na_2CO_3 로 치환시켜 각각의 물성을 비교하였다.

벤토나이트의 원 광석 시료를 모래 입자, 실트 입자 및 점토 입자로 분리하여 각각의 함량비를 계산하였다. 우선 1차로 모래 입자와 실트 이하 입자의 분리는 63 μm 체(sieve)를 이용하여 습식 분리하였다. 다음으로 실트 입자와 점

토 입자의 분리는 63 μm 이하의 입자들을 증류수에 잘 분산시킨 후, 원심분리기(Model HANIL SUPRA 21 K)를 이용하여 침전 층으로 실트 입자(2~63 μm)를 분리하고 상등액 층으로 점토 입자(2 μm 이하)를 분리하였다.

벤토나이트 광석은 원 시료와 점토입자시료에 대해 D/MAX 1000 series X-선 회절분석기(Rigaku Co., Ltd., Japan)를 사용하여 $\text{CuK}\alpha$ -radiation, 가속전압 및 전류 40 kV/20 mA, 발산슬릿 1 mm, 산란슬릿 1 mm, 수광 슬릿 0.30 mm로 2~45° 2 θ 구간을 0.01° 간격, scan speed 2.00으로 분석을 수행하여 광물조성을 파악하

Table 1. Quantitative mineral constituents of each Japanese bentonite

Sample name	Mineral constituents								
	Mont	Q	Feld	Clinop	Cris	Kao	Cal	Dol	I
Myogi-6	59.2	4.4	14.1	22.4	-	-	-	-	-
Myogi-11	47.6	4.0	18.2	30.2	-	-	-	-	-
Myogi-19	57.0	8.3	21.0	13.6	-	-	-	-	-
Dobuyama-5	93.4	-	-	-	6.6	-	-	-	-
Dobuyama-11	92.1	-	-	7.9	-	-	-	-	-
Dobuyama-13	92.4	7.6	-	-	-	-	-	-	-
Kawasaki-1	81.4	-	-	-	18.6	-	-	-	-
Kawasaki-2	88.2	-	-	-	11.8	-	-	-	-
Kawasaki-5	54.0	-	-	21.5	24.5	-	-	-	-
Tsukinuno 6-1	78.8	13.2	6.0	-	-	2.0	-	-	-
Tsukinuno 13-1	56.8	27.9	5.9	-	-	-	-	-	9.4
Tsukinuno 21-1	68.9	14.5	16.7	-	-	-	-	-	-

Mont: Montmorillonite; Q: Quartz; Feld: Feldspar; Clinop: Clinoptilolite; Cris: Cristobalite; Kao: Kaolin; Cal: Calcite; Dol: Dolomite; I: illite

고, SIROQUANT™ 프로그램을 이용하여 몬모릴로나이트의 함량비를 포함한 광물조성비를 계산하였다. 주 산화물에 대한 화학분석은 X-선 형광분석기(XRF)를 이용하여 한국지질자원연구원에서 수행하였다. pH측정은 10% 혼탁액(1 g 시료+10 mL 증류수)을 제조하여 10분간 방치 후 아나로그 pH 미터/Model 301(Orion Research Incorporated, USA)를 이용하여 측정하였다. 점도는 20 g의 시료를 180 mL 증류수에 혼합된 10% 농도의 혼탁액을 충분히 교반 후 Brookfield DV II⁺ 점도계를 이용하여 초기점도 및 1시간 후 변화된 점도를 각각 측정하였다. 탁도는 HACH사의 2100 N 탁도계(Turbidimeter)를 이용하여 측정하였다. 팽윤도는 1차 분쇄된 시료를 물과 혼합하여 반죽한 뒤 건조시킨 후 조분쇄하여 80~100 메쉬 크기입자를 분리한 후, 이 분리된 2 g 시료를 100 mL 실린더에 여러 번에 걸쳐 소량씩 낙하시켜 안정화시킨 후 그 높이를 측정하였다. 비 표면적 측정은 EGME (Ethylene Glycol Monoethyl Ether)를 이용하여 Carter 외(1965)에 의해 고안된 방법을 사용하였다. 메틸렌블루(C₁₆H₁₉ClN₃S · xH₂O) 흡착량, 양이온교환능(CEC), 생형압축강도 및 습태인장강

도는 한국 수드케미(주)에서 측정하는 방법을 이용하였으며 이 실험실에서 보유한 장비를 이용하여 직접 측정하였다.

결 과

광물조성

각 벤토나이트 광석들의 X-선 회절분석결과 는 Fig. 8과 같으며 이로부터 계산된 광물조성 비는 Table 1에 나타내었다. 몬모릴로나이트의 함량비는 Dobuyama 광석이 평균 92.5%로서 가장 높고, Kawasaki 광석이 평균 74.5%, Tsukinuno 광석이 평균 68.2%, Myogi 광석이 평균 54.6% 순을 나타낸다(Table 1). 특히 Dobuyama 광석은 92.1~93.4%의 매우 균질하고 높은 몬모릴로나이트 함량비를 나타냄이 특징이다. Myogi 광석은 모든 시료에서 불석광물인 크리네틴로나이트의 함량이 13.6~30.2%(평균 22.1%)로서 가장 높으며, 장석의 함량 역시 평균 18%로서 조사된 시료들 중에서 가장 높은 함량비를 보인다. Tsukinuno 광석은 석영과 장석의 함량이 평균 18.5%와 9.5%로서 비교적 높게 나

Table 2. Chemical compositions of each Japanese bentonite

Sample name	Oxides (wt.%)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	*Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig. loss	Total
Myogi-6	60.40	17.65	6.30	0.89	2.70	0.60	3.53	0.41	0.01	0.06	7.20	99.75
Myogi-11	60.27	16.64	6.46	1.62	2.22	0.95	3.81	0.85	0.03	0.13	7.00	99.98
Myogi-19	59.38	17.29	7.18	1.55	2.70	0.75	3.74	0.91	0.01	0.32	6.31	100.14
Dobuyama-5	55.79	14.06	5.45	2.26	6.06	0.31	0.26	0.20	0.01	0.02	14.99	99.41
Dobuyama-11	61.52	11.48	1.80	1.97	3.27	0.55	0.42	0.16	0.02	0.02	17.71	98.92
Kawasaki-5	68.91	11.85	1.86	0.98	3.14	0.22	1.40	0.18	0.02	0.04	10.22	98.82
Tsukinuno 6-1	65.93	14.15	2.26	1.55	2.19	1.20	2.67	0.16	0.11	0.04	8.95	99.21
Tsukinuno 13-1	67.23	14.42	2.60	0.49	2.95	1.35	1.80	0.16	0.05	0.04	8.49	99.58
Tsukinuno 21-1	63.98	16.79	1.72	0.94	3.03	0.24	2.81	0.11	0.02	0.03	9.85	99.52

* Total Fe as Fe₂O₃

타나며, 고령토와 일라이트를 함유함이 특징이다. Kawasaki 광석은 크리스토파라이트 함량이 가장 높고 한 시료에서 크리네틸로라이트 함량이 21.5%로서 높은 함량비를 보인다. Myogi 광석을 제외하고는 대부분의 시료들이 차별적 광물조성과 조성비를 보이는 이질성을 나타낸다.

이 연구에서 대상한 광석들의 불순광물들은 석영, 장석, 크리네틸로라이트, 크리스토파라이트, 고령토 및 일라이트 등이다(Fig. 8). Dobuyama 광석의 저면간격(d_{001})이 14.1~14.7 Å 으로서 Ca-몬모릴로나이트의 저면간격을 보이며, Tsukinuno 및 Myogi 광석은 각각 12.3~12.5 Å, 12.5~13.5 Å의 Na-몬모릴로나이트의 저면간격을 나타낸다. 그러나 Kawasaki 광석은 13.0~14.7 Å 으로서 Na과 Ca이 혼합된 몬모릴로나이트의 저면간격을 나타낸다.

입도분포

각 광석들은 모래이상 입자(63 μm 이상) 함량이 0.6~8.0 wt%, 실트입자 함량(63~2 μm)이 69~92 wt%, 점토입자(2 μm 이하) 함량이 0.4~26.0 wt%로서 실트와 점토입자의 함량비가 매우 다양하게 나타난다(Fig. 9). 이는 실제 구성광물의 입자크기를 반영하겠지만, 몬모릴로나이트가 물과 혼화되었을 때 단일 결정보다 집합체로 산출하는 응집 성질이 강하다는 점에서 (Odom, 1984) 실제입도보다 훨씬 조립으로 측정

될 것이다. 따라서 측정치는 분산(dispersion)이나 응집(coagulation)의 성질에 따라 그 영향이 매우 클 것이다. Dobuyama 광석의 몬모릴로나이트 함량이 92~93%로서 가장 고품위 광석인데도 불구하고 점토입자 함량은 10.3%로서 가장 낮은 값을 보이는 불일치성에서 이러한 점은 추론된다. 따라서 입도분포의 측정은 완전한 분산을 시킨 후 측정하는 것이 가장 바람직하다. 측정된 입자분포에 근거하여 해석한다면 대부분의 벤토나이트는 물에 분산되었을 때 실트입자의 구성비로 거의 구성되고 있다. 이러한 입도분포적 특성은 후에 기술 될 벤토나이트가 물과 혼화된 현탁액의 유변학적 성질인 점도나 팽윤성 등에 큰 영향을 미칠 것이다.

화학적 성분

각 벤토나이트 광석의 화학조성은 SiO₂가 59~69%, Al₂O₃가 12~17%, Na₂O가 0.3~3.7%, CaO가 1.0~2.1%로서 다양한 성분범위를 가지며(Table 2), 광석별 각 산화물의 분포가 Fig. 9에서 보여진다. 주요 화학조성인 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O 등이 각 광상별 광석에 따라 큰 차이를 보인다(Fig. 9). 이는 각 광석들이 서로 이질적인 광물조성과 조성비를 가짐에 기인된 현상일 것이다. 특히 천연산 Na-형 벤토나이트인 Myogi 광석과 Tsukinuno 광석은 Na₂O 평균 함량은 각각 3.69%, 2.43%로 높게 나타났으

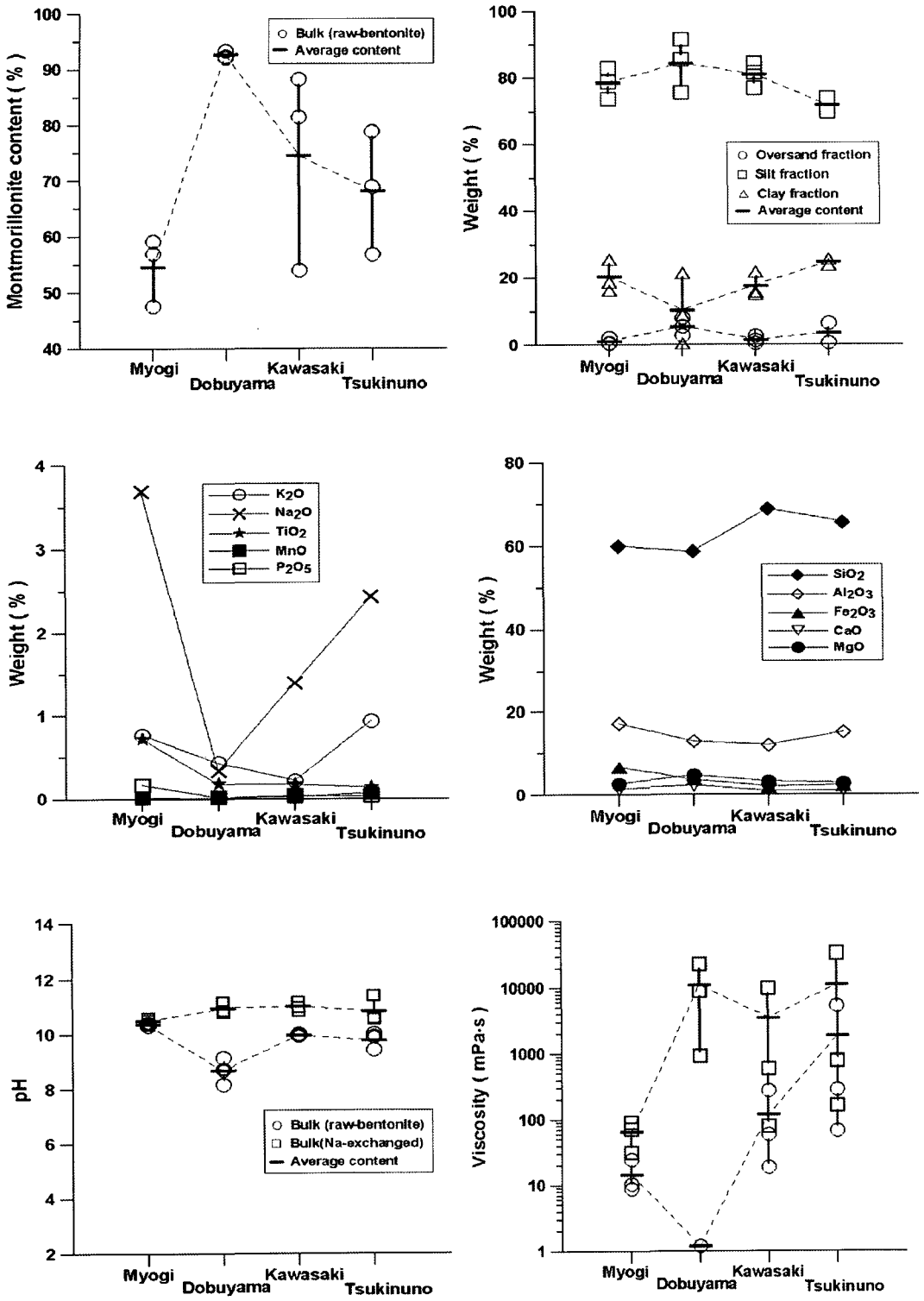


Fig. 9. (continued)

일본 벤토나이트 광상의 부존특성 및 광석의 물리화학적 특성

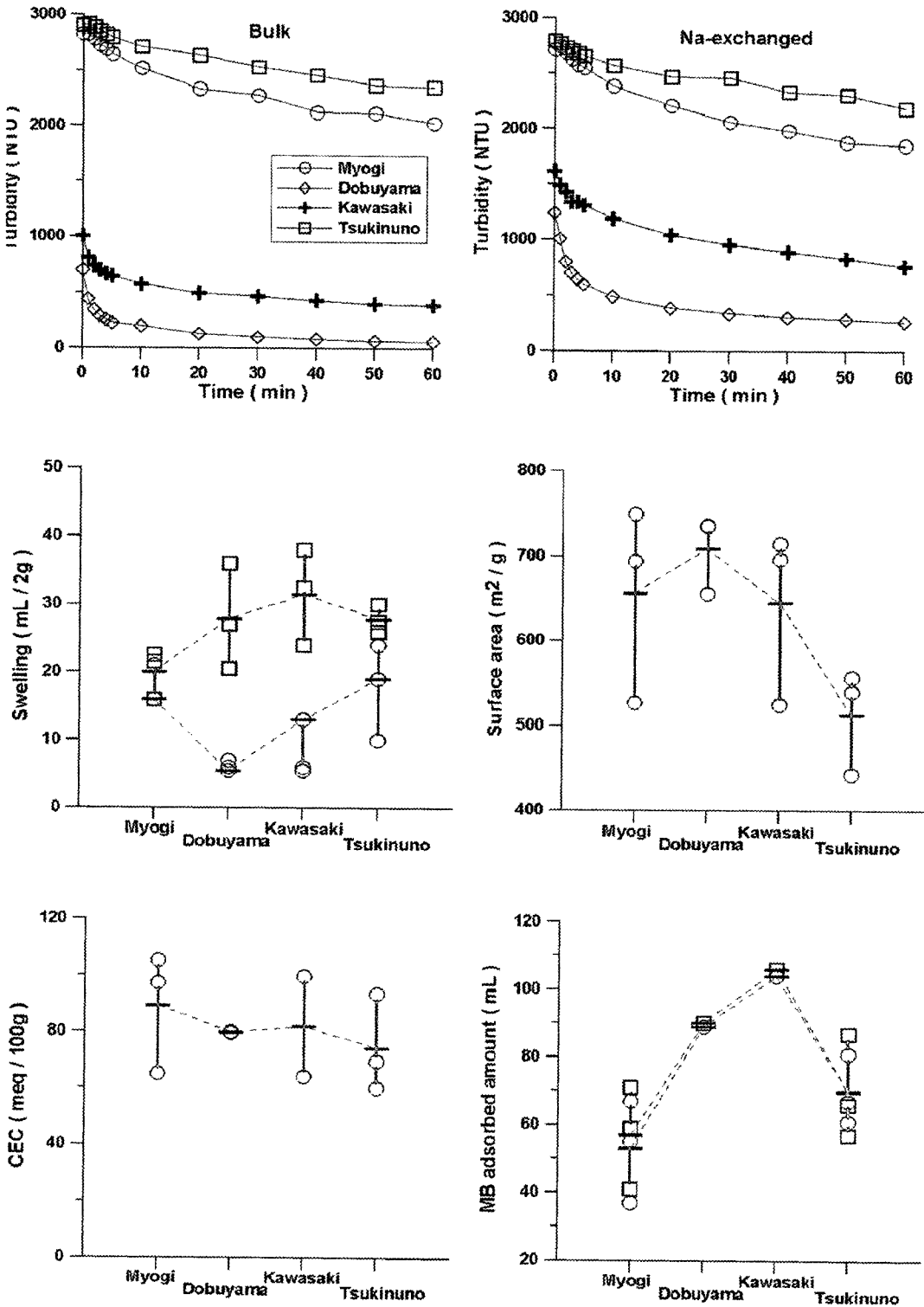


Fig. 9. (continued)

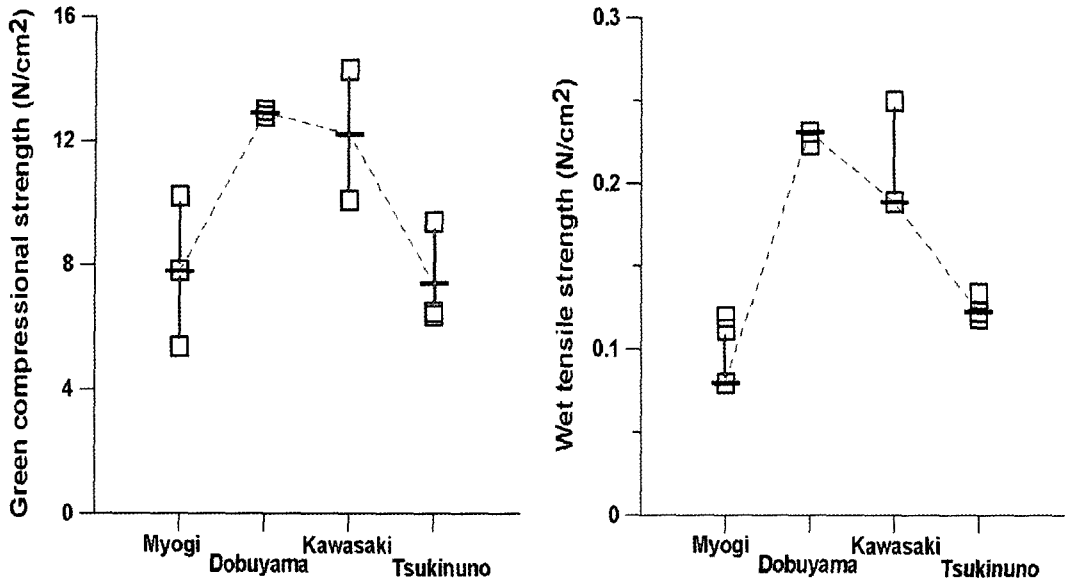


Fig. 9. Diagrams showing the montmorillonite content, size distribution, chemical compositions and physicochemical properties such as pH, viscosity, turbidity, swelling, surface area, CEC, MB adsorption and strengths of bentonites. Diagram symbols of the physicochemical properties are same as that of the pH diagram.

며, Na-Ca 혼합형 벤토나이트가 산출되는 Kawasaki 광석은 1.40%의 함량을 보인다. 반면 Ca-형 벤토나이트 광상인 Dobuyama 광석은 2.12%로 높은 CaO 함량을 나타낸다. Myogi 광석은 Fe₂O₃와 CaO 함량비가 다소 높은 차별적인 화학성분을 보인다. 이는 타 광석에 비해 석영의 함량비가 낮고 사장석의 함량비가 높으며, 산화철 및 수산화철의 함량비가 극히 높기 때문인 것으로 생각된다.

pH

각 광석들의 pH는 8.2~10.4까지 대체로 알칼리성을 나타낸다. 특히 Na-형 및 Na-Ca 혼합형 벤토나이트인 Myogi, Tsukinuno 및 Kawasaki 광석은 pH 10 이상의 강한 알칼리성을 보이며, Ca-형 벤토나이트인 Dobuyama 광석은 pH 8 정도로 약 알칼리성을 보인다(Fig. 9). 이러한 차이는 첫째, pH가 층간 양이온종에 따라 지배됨을 의미 할 것이며, 이는 고상모 외(2002)에 의해 보고된 바 있다. 또한 Na₂CO₃로 인위적으로 치환한 모든 시료에서 pH 10 이상의 강한 알칼리성을 보이는데서 이러한 해석은 더욱 더 신뢰

되어진다(Fig. 9). 둘째, 불순 광물인 제올라이트의 함량비 역시 영향을 미칠 수 있을 것으로 보고된 바 있으나(고상모 외, 2002), 이 연구에서 대상한 시료들은 제올라이트의 함량비에 의한 영향보다도 층간 양이온종에 의한 영향이 훨씬 크다.

점도

유체의 흐름에 대한 저항력을 나타내는 유변학적 성질인 점도는 기본적으로 입도분포 및 분산이나 응집의 성질이 그 값을 크게 지배할 것이다. Ca-형 벤토나이트인 Dobuyama 광석은 매우 낮은 1.2 mPa·s(Cp)의 점도값을 보이나, Na-형 벤토나이트인 Tsukinuno 2개 시료는 288, 53790 mPa·s로서 가장 높은 점도값을 보인다(Fig. 9). 또한 Na-형 벤토나이트인데도 불구하고 Myogi 시료는 8.9, 10.4, 24.3 mPa·s의 점도값을 보이고, Na-Ca 혼합형인 Kawasaki 시료는 18.8~278 mPa·s의 다양한 점도값을 나타낸다. Ca-형 벤토나이트인 Dobuyama 광석이 매우 낮은 점도값을 보이고 Na-형 및 Na-Ca 혼합형인 타 광석들이 상대적으로 매우 높은 점도값을

나타내는 것은 층간 양이온인 Na의 영향으로서 Na-형이 물과 혼화하였을 때 짧은 시간에 분산이 강하게 초래되고 겔화가 일어나기 때문이다. 이러한 해석은 기존의 연구결과(문희수 외, 1987; Suzuki, 1999; 고상모 외, 2002)와 일치한다. Ca-형 Dobuyama 광석을 인위적으로 Na으로 치환시킨 시료는 점도값이 크게 향상되었으며(Fig. 9), 이 결과는 위의 해석을 더욱 더 지지해준다. 그러나 동일한 Na-형인 Tsukinuno와 Myogi 광석들이 매우 큰 차이를 보이고 특히 Myogi 광석은 Na으로 치환시켜도 약간 점도값이 상승할 뿐 역시 매우 낮은 점도를 보인다. 결국 Myogi 광석은 Na-형인데도 불구하고 그 자체가 낮은 점도값을 나타내고 있다. 이는 몬모릴로나이트 함량비가 평균 54.6%로서 가장 낮기 때문일 것이다. 그러나 노진환 외(2003)는 몬모릴로나이트 함량비가 점도를 규제하는 주요 요인이 아니고, 장석의 함량이 높고 낮은 입도와 결정도를 갖는 벤토나이트가 보다 높은 점도를 보이며 pH가 높을수록 점도가 높은 경향을 보인다고 보고한 바 있다. 이 연구에서는 Myogi 광석의 시료에서 몬모릴로나이트 함량비에 따라서 점도의 차이가 명백히 인지되며, pH 역시 점도와는 그 상관성이 인지되지 않는다(Fig. 9). 또한 Suzuki (1999)는 몬모릴로나이트의 형상비(aspect ratio)가 클수록 점도가 상승한다고 해석한 바 있다. 이는 노진환(2003)에 의해서도 토론된 바 있지만 점도는 보다 복합적인 요인이 관여할 것으로 생각된다.

탁도

탁도는 혼탁액의 분산 및 응집 성질을 파악하는데 결정적으로 이용된다. Na-형인 Tsukinuno와 Myogi 광석은 초기 탁도값이 매우 높으며 이는 강한 분산을 의미한다. 그러나 Ca-형인 Dobuyama 광석은 초기 탁도값이 매우 낮아 분산 보다는 응집이 잘 일어남을 의미하고, Na-Ca 혼합형인 Kawasaki 광석은 Na-형과 Ca-형 사이의 탁도값을 나타낸다(Fig. 9). 또한 인위적으로 Na으로 치환시킨 시료들 중 천연산 Na형 시료들은 큰 차이가 인지되지 않으나, 혼합형이나 Ca형은 초기 탁도가 현저하게 향상되었다. 이는 분산이나 응집이 층간 양이온에 따라 크게 규제되고, 층간 양이온이 Na인 경우 응집보다는 강

한 분산이 일어나고 층간 양이온이 Ca인 경우 응집이 보다 강하게 초래됨을 의미한다. 이는 전기적 이중층의 확산이론과도 잘 부합된다. 즉 Na-형 벤토나이트가 Ca-형 벤토나이트보다 수용액과의 반응에 있어 짧은 시간에 안정화되어 균질한 상태를 유지함을 의미한다. 층간 양이온 중에 관계없이 시간에 따른 초기 탁도의 변화가 크지 않은 것은 모든 형에서 매우 느린 응집이 일어남을 의미할 것이다(Fig. 9).

팽윤도

Myogi, Tsukinuno, Kawasaki 및 Dobuyama 광석의 팽윤도는 각각 16~21 mL/2 g, 10~24 mL/2 g, 5~13 mL/2 g 및 5.5~7.0 mL/2 g이다(Fig. 9). Ca-형 벤토나이트인 Dobuyama 광석이 가장 낮은 팽윤도를 보이며 Na-형에서 다소 높은 팽윤도를 보인다. 또한 Na으로 인위적으로 치환한 Ca-형이나 Na-Ca 혼합형에서는 3~5배 정도의 향상된 팽윤도를 보이나, Na-형은 거의 같거나 약간 향상된 값을 나타내는데 불과하다(Fig. 9). 이는 층간 양이온 중에 따라 팽윤도가 주로 규제되고 있음을 말해주며, Na의 함량이 증가될수록 비례적으로 증가됨이 보고되었다(Suzuki, 1999; 고상모 외, 2002). 또한 층간 양이온이 Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 순으로 팽윤도가 작아지는 것으로 알려져 있다(Baver and Winterkorn, 1935). 팽윤도는 교환성 양이온종뿐만 아니라 입도분포, 결정의 내부구조, 공극의 크기나 분포양상에 따라 달라질 수 있다(Mielenz et al., 1955). 또한 팽윤도와 같은 유변학적 성질은 층간 양이온과 같은 몬모릴로나이트의 결정화학적 특성 뿐만 아니라 입도와 형상이 큰 영향을 미친다(Schooneydt, 1995).

비 표면적

EGME를 치환하여 계산된 Myogi, Tsukinuno, Kawasaki 및 Dobuyama 광석의 표면적 값은 각각 527~749 m^2/g , 443~537 m^2/g , 525~714 m^2/g 및 656~735 m^2/g 을 보인다(Fig. 9). 벤토나이트의 경우는 몬모릴로나이트 함량과 가장 정의 상관관계를 보여주는 것이 표면적과 양이온교환능이다(문희수 외, 1987). Tsukinuno, Kawasaki 및 Dobuyama 광석들은 몬모릴로나이트

함량비와 비례적으로 변화하나 Myogi 광석은 몬모릴로나이트 함량비가 평균 54.6%로서 가장 낮은데도 불구하고 타 시료들과 유사한 값을 보인다. 불순광물들인 석영, 장석, 크리스토파라이트는 매우 적은 표면적 값을 가지기 때문에 그 영향은 크지 않을 것이며, 고령토와 일라이트는 Tsukinuno 광석에서만 소량 산출하기 때문에 표면적에 결정적으로 기여하지는 못할 것이다. 제올라이트의 경우 역시 EGME로 처리시 제올라이트 기공 내 분자 크기가 큰 EGME가 흡착되지 못함으로써 그 영향은 무시하여도 된다(노진환 외, 2003). 그렇다면 Myogi 시료의 경우는 EGME가 다량 흡착할 수 있는 조건을 구비하여야 할 것이다. 그 가능성이 Myogi 광석의 몬모릴로나이트 충전하 값이 클 것으로 예측되나, 충전하값이 계산되지 않았음으로서 단정적으로 말하기는 어렵다.

양이온교환능(CEC)

벤토나이트가 갖는 가장 독특한 성질 중의 하나는 높은 양이온 흡착능력이다. 벤토나이트의 높은 흡착특성은 스멕타이트와 같은 2:1형 광물에서 일어나는 사면체 또는 팔면체에서의 동형 치환 시 발생하는 전하결손에 따라 고유한 영구 음전하값(permanent negative charge)을 가짐으로서, 고유한 양이온 교환능도 가지게 된다. 1:1형 광물에서는 주로 충전하가 결정구조의 깨어진 모서리나 구조적 결함이 일어나는 표면에서 pH 의존전하(pH dependant charge)가 발생하게 되어 역시 양이온교환능을 가진다. 2:1형 광물에서의 pH 의존전하는 영구 음전하값에 비해 무시해도 좋을 정도로 낮다.

Myogi, Tsukinuno, Kawasaki 및 Dobuyama 광석의 CEC는 각각 65~105.8 meq/100 g, 60~95 meq/100 g, 99.5 meq/100 g 및 80 meq/100 g 이다(Fig. 9). 각 시료들은 대체로 비슷한 CEC 범위와 평균값을 나타낸다. 벤토나이트 광석에서 암모늄아세테이트법으로 측정된 CEC는 일차적으로 몬모릴로나이트 함량에 정의 상관성을 보이는 것으로 알려져 있으며(문희수 외, 1987; 노진환, 2002), 이차적으로는 부성분광물인 제올라이트가 CEC의 증가에 크게 기여한다(고상모 외, 2002; 노진환 2002). 따라서 몬모릴로나이트 함량비가 가장 낮은 Myogi 광석이 타 시료와

유사한 CEC값을 보이는 것은 제올라이트가 13.6~30.2%(평균 22.1%) 함유되어 있기 때문인 것으로 보인다.

메틸렌블루 흡착량

유기양이온 염료인 메틸렌 블루(Methylene Blue: MB)의 흡착은 산업계에서 가장 중요하게 다루는 물성 중의 하나로서, 이를 이용하여 간접적으로 몬모릴로나이트 함량비와 양이온 교환능 값을 추정함으로써 벤토나이트의 품위 기준으로 삼고 있다. MB 흡착량은 Ca-형 벤토나이트가 Na-형 벤토나이트보다 약간 높은 흡착량을 보이는 것으로 보고 되었으며(고상모 외, 2002), 혼합형인 Kawasaki 광석과 Ca-형인 Dobuyama 광석이 다소 높은 흡착량을 보인다(Fig. 9). 또한 인위적으로 Na으로 치환시킨 시료 중 Dobuyama와 Kawasaki 시료는 거의 변화가 없으나, Myogi 시료는 약간 증가된 값을 나타낸다(Fig. 9). 이는 인위적으로 Na을 치환시킨 시료는 결합력이 천연산에 비해 약함으로서 MB와의 교환반응이 용이하게 일어난 것으로 추측되며, 동일한 결과가 고상모 외(2002)에 의해 보고된 바 있다. 그러나 천연산 Ca-형이 Na-형보다 다소 높은 MB 흡착량을 보이는 것은 설명하기가 어렵다.

생형압축강도 및 습태인장강도

생형 압축 강도(Green Compressional Strength: GCS)는 주물사 구조의 특성을 알 수 있는 가장 기본적인 방법으로 Sand Rammer에 의해 다져진 절편의 파괴정도로 측정하며, 습태 인장 강도(Wet Tensile Strength: WTS)는 생형몰드에 용탕을 주입할 때 수분의 온도차에 의해 불균일한 주형이 발생하게 되어 강도가 약화되는데 이런 현상을 실제와 유사한 조건으로 만들어 인장 강도를 측정한다.

Dobuyama, Kawasaki 시료들이 가장 높은 GCS와 WTS 값을 보이며, Myogi, Tsukinuno 시료가 낮은 강도값을 나타낸다(Fig. 9). Dobuyama, Kawasaki 시료들이 높은 강도 값을 보이는 것은 몬모릴로나이트 함량비가 80% 이상으로 높기 때문인 것으로 추측된다. 그러나 비교적 높은 몬모릴로나이트를 함유하고 있는 Ts-

tsukinuno 광석들이 낮은 강도값을 보이는 이유는 소량의 황철석이 함유되어 성형력을 방해하였기 때문인 것으로 생각된다. 이는 이전의 고상모외(2002)의 연구에서 확인된 바 있다. Myogi 시료는 몬모릴로나이트 함량이 적고 부성분광물이 다량 함유되어 있어 낮은 강도 값을 보이는 것으로 해석된다. GCS와 WTS 값은 혼합사인 모델의 함량, 입도지수 및 수분함량에 따라 영향을 받는다(Ito, 1994). 이와 같은 요인은 각각의 벤토나이트에 따라 결정되기 때문에 몬모릴로나이트 함량이나 수분흡수율이 중요한 요인으로 생각된다.

토의 및 결론

일본의 벤토나이트 광상은 신생대 제3기 마이오세기~플라이오세기에 다양한 퇴적환경에서 초래된 속성변질작용이나 열수변질작용에 의해 형성되었다. 벤토나이트의 유형, 광상형, 광체형이나 산상 등은 퇴적환경이나 성인에 의해 다양한 형태로 산출되고 있다.

벤토나이트의 유형은 Na-형, Ca-형 및 Na-Ca 혼합형이 산출되는데, 해성퇴적층을 모암으로 하는 Myogi와 Tsukinuno 광상에서는 Na-형이 산출되고, Kawasaki 광상은 Na-Ca 혼합형이 산출된다. 이는 해성퇴적층에서는 Na의 충분한 공급에 의해 Na-형 벤토나이트를 형성시킬 것이다. Na-형 광상에서만 산출되는 탄산염암 노들을 대상으로 하여 수행된 탄소 및 산소 동위원소 연구에서 간극수가 해수 기원으로 보고 된 결과가 이러한 해석을 지지해 준다(Matsubaya and Honda, 1991). 혼합형의 경우는 초기에 Na-형 벤토나이트가 형성되고 이후 풍화작용에 의해 Ca-형으로 변화되어 가며 이는 지표에서부터 하부로 갈수록 추출된 교환성 중간 양이온비인 $Na^+/(Ca^{2+}+Na^+)$ 가 점차적으로 증가하는 변화에서 해석된 바 있다(Koh and Takagi, 2004). 그러나 육성의 화산활동이나 퇴적작용에 의해 형성된 육성 응회질 퇴적암이나 응회암을 모암으로 하는 Dobuyama 광상은 Ca-형 벤토나이트가 산출된다. 이는 지하수나 간극수로부터 Ca이 보다 풍부하게 공급될 수 있는 환경이었을 것이다. 또한 이 연구에서는 다루지 않았지만 군마현에 소재하는 호성 퇴적층을 모암으로 하는 Tomioka 광상은 전형적 Ca-형 벤토나이트가 산출

된다. 우리나라의 경주 및 포항지역에서 산출되는 벤토나이트가 대부분 Ca-형인 이유가 모암인 범곡리층군과 장기층군(어일층군)의 화산암류들이 육성층이나 호성층의 응회질암을 포함하기 때문인 것으로 생각된다.

일본의 벤토나이트 광상형은 속성변질광상과 열수변질광상 모두가 산출된다. Myogi, Tsukinuno 및 Kawasaki 광상은 37~83°C에서 형성된 속성변질광상으로 알려져 있으며, Dobuyama 광상은 저온성 열수변질 광상으로 알려져 있다(Ito et al., 1999). 속성변질광상으로 알려진 광상 중 Myogi와 Tsukinuno 광상은 1 m 내외 박층의 성층상 광체를 형성시키며, Kawasaki 광상은 15~50 m 층후의 두꺼운 층상형 광체를 형성시킨다. 그러나 열수변질광상으로 알려진 Dobuyama 광상은 콘형의 광체형을 보이는데, 이는 수직적으로 상승하는 유체에 의한 변질에 기인된 현상이다. 납석, 견운모, 고령토와 같은 열수변질 점토 광상에서 그 광체형이 버섯형(Mushroom type), 풍선형(Balloon type), 깔때기형(Funnel type), 콘형(Cone-type) 또는 맥상형(Vein type)을 보이는 것과 동일한 이유이다. Myogi, Tsukinuno 및 Kawasaki 광상의 모암은 모두 세립질 응회질 퇴적암으로서 유사하나, Dobuyama 광상은 응회질 퇴적암 외 다양한 모암을 가진다.

광상의 형성시기는 Myogi 광상이 15.2~16.5 Ma, Tsukinuno 광상이 13.9~21.6 Ma, Kawasaki 광상은 9.9~18.9 Ma로서 초기~중기 마이오세기의 대체로 유사한 년대 범위를 나타내나, Dobuyama 광상은 1.8~19.0 Ma의 초기 마이오세기서부터 플라이오세기까지 넓은 년대 범위를 보인다(Ito et al., 1999; Takahashi and Hayashi, 2004). 이 년대는 관동 및 동북지방에 널리 분포된 녹색응회암대를 형성시킨 화산활동과 퇴적작용의 형성기와 일치하고 광상 형성의 성인적 관련성을 가짐으로서 대부분의 벤토나이트 광상이 녹색응회암대 내 분포하는 이유이다.

연구된 네 광상은 전술한 바대로 광석형, 광상형, 광체형이나 그 산상이 다소 다양하다. 따라서 광물조성이나 물리화학적 특성이 다소 이질적이며 통일된 변화 패턴을 파악하기가 어렵다.

몬모릴로나이트 함량에 있어서는 Dobuyama 광석이 가장 높고 균질된 함량비를 나타낸다. 따라서 몬모릴로나이트 함량비에 주로 규제되는 표면적, CEC, MB 흡착량, 성형압축강도, 습태

인장강도 값은 다소 높으나, 층간 양이온이 Ca이기 때문에 약 알카리성과 매우 낮은 점도와 팽윤도를 보이며, 분산보다는 응집이 보다 강하게 초래되었다(Fig. 9). 이 시료를 Na으로 치환시킨 시료는 강 알카리성과 매우 향상된 점도와 팽윤도를 나타내는 것은 몬모릴로나이트 함량비가 93% 내외로서 매우 높기 때문일 것이다(Fig. 9).

Myogi 광석은 몬모릴로나이트 함량비가 47~59%로서 가장 낮음으로서 MB 흡착량이 가장 낮다. 그러나 표면적이나 CEC는 타 시료에 비해 약간 높거나 유사하다. 이 광석은 제올라이트 함량비가 13~30%로서 모든 시료에서 높기 때문에 제올라이트가 CEC를 향상시켰을 것으로 생각된다. 그러나 EGME로 측정된 높은 표면적 값은 제올라이트가 영향을 미칠 수 없으며, 그 가능성이 몬모릴로나이트 층전하 값이 클 것으로 추측된다. 이 광석은 Na-형이지만 몬모릴로나이트 함량비가 매우 낮기 때문에 낮은 점도, 팽윤도 및 낮은 강도값을 나타낸다. 그러나 pH는 제올라이트의 영향으로 다소 강 알카리성을 나타내는 것으로 보인다. 초기 수용액 계에서 강한 분산이 일어나고 시간 변화에 따른 응집은 매우 서서히 초래되었으며, 이는 Na-형 벤토나이트에서 일어나는 유변학적 성질이다.

Kawasaki 광석은 몬모릴로나이트 함량비가 다소 다양한 54~88%를 나타내며, CEC, 표면적, MB 흡착량 및 강도는 다소 높은 값을 보인다. 그러나 점도 및 팽윤도는 매우 낮은데 이는 Na-Ca 혼합형이기 때문이다. Na으로 완전히 치환시켰을 때 점도와 팽윤도는 향상된 값을 나타낸다. 초기 수용액계에서는 분산보다는 응집이 강하게 일어났으며, Ca-형 벤토나이트인 Dobuyama 광석보다는 약간 높은 분산이 일어나는데, 이는 Na-Ca 혼합형이기 때문이다.

Tsukinuno 광석은 몬모릴로나이트 함량비가 56~79%로서 CEC 값은 타 시료와 거의 유사하나, 표면적은 가장 낮으며 MB 흡착량이나 강도 값은 Myogi 시료를 제외하고는 가장 낮은 값을 나타낸다. 점도나 팽윤도는 Na-형이기 때문에 다소 높은 값을 보인다. 초기 수용액 계에서는 타 Na-형 광석과 마찬가지로 강한 분산이 일어나고 응집은 매우 서서히 초래되었다.

이상에서 살펴 본 바대로 벤토나이트의 물성은 몬모릴로나이트의 함량, 층간 양이온종, 불순

광물(특히 제올라이트)에 의해 주로 규제되는 시료도 있지만 불일치를 보이는 물성값은 다른 요인에 의한 영향일 것이다. 즉 이러한 가능한 요인들은 몬모릴로나이트의 층 전하값, 결정 크기 및 형태, 형상비, 내부구조 등 다양한 요인이 영향을 미칠 수 있을 것이다(Suzuki, 1999; 고상모 외, 2002; 노진환, 2003).

사 사

이 연구는 과학기술부 국제공동연구과제(과제번호: M6-0105-00-0033)의 지원에 의해 수행되었다. 이 연구를 위해 벤토나이트의 일부 물성을 측정해 준 홍석정씨에게 감사드린다. 또한 몇 가지 물성 측정에 도움을 주신 한국 수드케미(주)의 관계자 및 이병한 실장님께도 감사를 전한다. 그리고 부족한 논문의 내용을 검토하여 유익한 지적을 해 주신 강원대학교 노진환 교수님과 부산대학교 황진연 교수님께 감사를 드린다.

참 고 문 헌

- 高木哲一, 内藤一樹, 고상모, 김문영 (2001) 일본 벤토나이트의 광상 및 공업현황. 광물과산업, 14, 9-17.
- 고상모, 손병국, 송민섭, 박성완, 이석훈 (2002) 벤토나이트의 물리-화학적 성질을 지배하는 요인분석. 한국광물학회지, 15, 259-272.
- 고상모, 손병국, 유장한, 이한영, 김수영, 이병대, 송민섭, 홍석정, 노진환, 高木哲一, 内藤一樹 (2004) 한국과 일본의 점토광물 성인연구 및 환경오염물 처리를 위한 활용연구. 한국지질자원연구원 연구보고서, M6-0105-00-0033, 222p.
- 노진환 (2002) 국내산 벤토나이트에 대한 응용광물학적 특성 평가 (I): 광물조성 및 특성과 양이온 교환특성과의 연계성. 한국광물학회지, 15, 329-344.
- 노진환, 유재영, 최우진 (2003) 국내산 벤토나이트에 대한 응용광물학적 특성 평가 (II): 광물학적 특징, 체표면적 및 유변학적 특성과 그 연계성. 한국광물학회지, 16, 33-47.
- 문희수, 유장한, 김종환, 최한익 (1987) 국내산 벤토나이트의 몇 가지 물리화학적 특성에 관하여. 광산지질, 20, 159-168.
- Baver, L.D. and Winterkorn, H.F. (1935) Sorption of liquids by soil colloids (II). Soil Sci., 40, 403-419.
- Carter, D.L., Heilman, M.D. and Gonzalez, S.L. (1965) Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. Soil Sci., 100, 356-360.
- Ito, M. (1994) New development of bentonite and

- application. *Clay Science*, 33, 193-201.
- Ito, M., Ishii, T., Nakashima, H. and Hirata, Y. (1999) The study of genesis and formation condition of bentonites. *Clay Science*, 38, 181-187.
- Kobayashi, K. and Ito, M. (1992) Recent bentonite production process at Kunimine Industries. *Clay Science*, 31, 222-230.
- Koh, S. M. and Takagi, T. (2004) Occurrences and genesis of two contrasting Kawasaki and Dobuyama bentonite deposits, northeastern Japan. *Proceedings of the Annual Joint Conference between Petrological Society of Korea and Mineralogical Society of Korea*, 77-79.
- Matsubaya, O. and Honda, S. (1991) Carbon and oxygen isotopic ratios of carbonate nodules from Onnagawa Formation in Oga peninsula and some bentonite deposits in Yamagata and Gunma prefectures. *Akita univ. Research Rep*, 56, 131-142.
- Mielenz, R.C., Schieltz, N.C. and King, M.E. (1955) Effect of exchangeable cation on X-ray diffraction patterns and thermal behaviour of montmorillonite clay. *Clays and Clay Minerals*, 3, 146-173.
- Odom, I.E. (1984) Smectite clay minerals: properties and uses, *Phil. Trans. R. Soc. Land. A* 311, 391-409.
- Otsuki, K., Saito, T. and Yoshida, T. (1986) Island arc transection route No. 24, In: Kitamura, S. (ed.), *Geological data files on Neogene of Northeast Japan Arc*, 3.
- Schoonheydt, R.A. (1995) Clay mineral surfaces. In: Vaughan, D.J. and Pattrick, R.A.D. (eds.), *Mineral Surfaces. The Mineralogical Society Series*, 5, The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 303-332.
- Shikazono, N. (2003) Geological and tectonic evolution of arc-backarc hydrothermal systems, Implication for the origin of Kuroko and epithermal vein-type mineralizations and the global geochemical cycle. *Developments in Geochemistry*, 8, 463p.
- Suzuki Keizo. (1999) Natural and synthetic smectites, *Filler*, 4, 144-157.
- Takahashi, M. and Hayashi, H. (2004) Geology and integrated chronostratigraphy of the Miocene marine sequence in the Tomioka area, Gunma prefecture, central Japan. *The Journal of the Geological Society of Japan*, 110, 175-194.
- USGS (2003) *Minerals Yearbook*.
- Yamaji, A., Amano, K., Otsuki, K. and Ishii, T. (1986) Island arc transection route No. 23, In: Kitamura, S. (ed.), *Geological data files on Neogene of Northeast Japan Arc*, 3.

2004년 8월 31일 원고접수, 2004년 9월 11일 게재승인.