

## 합성 Na-베이델라이트의 광물특성

### Characterization of Synthetic Na-beidellite

류 경 원 (Gyoung-Won Ryu)<sup>1</sup> · 장 영 남 (Young-Nam Jang)<sup>2,\*</sup> ·  
채 수 천 (Soo-Chun Chae)<sup>2</sup> · 배 인 국 (In-Kook Bae)<sup>2</sup> · 최 상 훈 (Sang-Hoon Choi)

<sup>1</sup>충북대학교 지구환경과학과

(Chungbuk University, Department of Earth and Environmental Sciences, Cheongju 361-763, Korea)

<sup>2</sup>한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division,  
Deajeon 305-350, Korea)

**요약:** 디카이트로부터 스멕타이트를 수열법으로 합성하고 XRD, IR, TG, DTA, EDS 및 XRF를 사용하여 물리·화학적 특성을 분석하였다. 합성 스멕타이트에 대해 Greene-Kelly 시험을 한 결과, 베이델라이트임을 확인하였다. IR 분석결과, 합성 베이델라이트의 Al-OH 진동에 의한 특징적인 흡수띠인 818, 770  $\text{cm}^{-1}$  피크가 관찰되었으므로 순수한 베이델라이트임을 확인되었다. DTA-TG 실험결과, 합성된 베이델라이트는 약 16%의 수분을 함유하고 있었으며, 117°C에서 탈수 작용이 발생하고, 482°C와 685°C 두 곳에서 탈수산화 작용에 의한 흡열 반응이 나타났다. 또한, 1028°C에서 합성 반응물은 몰라이트와 크리스토팔라이트로 재결정되었다. CEC, M.B. 시험 및 팽윤도를 분석한 결과, 각각 116~118  $\text{cmol/kg}$ , 84~91%, 29~32  $\text{mL/2 g}$ 으로 양호한 결과를 나타내었다. EDS 및 XRF 분석 결과, 구조식은  $\text{Na}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 이었다.

**주요어:** 디카이트, 수열법, 특성분석, 베이델라이트, IR, TG-DTA

**ABSTRACT:** Beidellite, a member of the smectite group, was synthesized hydrothermally from dickite. Physical and chemical properties of the synthetic Na-beidellite were characterized by the analytical methods of XRD, IR, TG, DTA, EDS, XRF and ICP. The result of Greene-Kelly test indicates that the synthesized smectite is Na-beidellite. IR spectrum of synthesized beidellite exhibited Al-O-H bending vibration at 818  $\text{cm}^{-1}$  and 770  $\text{cm}^{-1}$  which was observed particularly in pure beidellite. TGA analysis revealed that the synthesized Na-beidellite comprises 16 wt% of water. DTA curve showed an endothermic peak at 117°C due to dehydration reaction and peaks at 482°C and 685°C due to dehydroxylation reaction. The clay mineral was transformed to mullite and cristobalite at the temperature of 1028°C. The CEC value, Methylene Blue test and swelling capacity was determined to be 116~118  $\text{cmol/kg}$ , 84~91%, 29~32  $\text{mL/2 g}$ , respectively. The chemical composition of the synthesized phase was identified as  $\text{Na}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  from EDS and XRF analyses.

**Key words:** dickite, Na-beidellite, hydrothermal, characterization, IR, TG-DTA

## 서 언

스멕타이트 합성연구는 그 생성메카니즘을 연구하기 위해 시작되었으나, 스멕타이트의 독특한 물리 화학적 특성이 밝혀지고 스멕타이트의 화학조성에 따른 용도의 다양성 및 구조의 미세조정 가능성 등의 장점으로 인해 고순도 스멕타이트의 합성 필요성이 더욱 강조되어 왔다 (Plee *et al.*, 1987; Kawano and Tomita, 1995; 노진환, 2004; 류경원 외, 2004). 베이델라이트는 사면체의 Si를 Al이 동형치환 함으로서 음의 충전하를 나타내는 Al-스멕타이트로, 몬모릴로나이트보다 산성 촉매 반응에 상당히 효과적인 것으로 알려져 있다 (Brandt and Kydd, 1998).

베이델라이트의 일반적인 감정법으로 화학분석법과 Greene-Kelly 시험법이 있는데, 특히, Greene-Kelly 시험법은 주로 몬모릴로나이트와 베이델라이트를 구별하기 위해 사용하고 있지만 경우에 따라 두 광물의 구별이 모호할 수 있다 (Bystrom-Brusewitz, 1975; Wilson, 1987; Brindley and Lemaitre, 1987; Malla and Douglas, 1987). 이때는 추가적으로 DTA와 TGA 및 IR 분석을 통해 스멕타이트를 효과적인 방법으로 평가할 수 있다 (Farmer and Rusell, 1972; Farmer, 1974). TG 및 DTA에 의해 열분석을 하면 스멕타이트의 층간수의 손실에 따른 열적특성의 차이, 탈수산화 흡열피크가 나타나는 온도 영역, 구조수의 함량 등의 정보를 얻을 수 있다 (SCIFAX DTA Data Index, 1962; Paterson and Swaffield, 1987; Cuadros *et al.*, 1994). 한편, 스멕타이트의 OH 신축 진동의 위치와 형태는 수산기와 결합하고 있는 팔면체 양이온의 특성과 이온 교환 가능한 양이온의 수화에너지, 전하, 직경 등과 직접적인 관련이 있으며 Si-O 신축 진동의 경우는 이팔면체형 및 삼팔면체형 스멕타이트 층 내부의 배열 차이로부터 영향을 받으므로 IR 분석에 의해 스멕타이트의 화학적 특성, 결합 및 결정구조 등에 대해 평가할 수 있다 (Madejova, 2002).

본 연구에서는 디카이트[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]를 출발물질로 사용하여 합성한 Na-베이델라이트에 대해 XRD, TG, DTA, IR, ICP 및 EDS 등의 분석기기를 사용하여 여러 가지 특성을 조사, 평가하고 자연산 베이델라이트와 비교 분석하였다.

## 실험 방법

전남 해남의 성산 납석광산에서 채취한 디카이트[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]를 출발물질로 사용하여(cold-seal) 타입의 고온 고압 반응기에서 반응온도 290℃, 반응시간 60시간, 및 압력 70 kgf/cm<sup>2</sup> 조건에서 Na-베이델라이트를 합성하였다. 건조된 반응물질은 여러 가지 분석기기를 사용하여 합성상의 화학조성과 물리화학적 특성을 분석하였다.

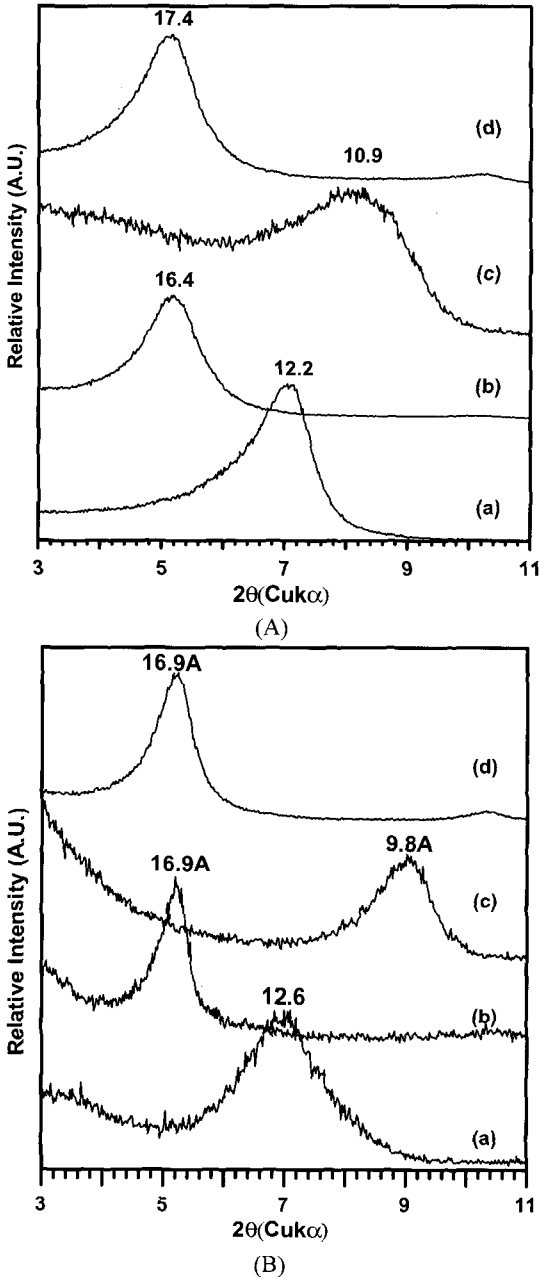
합성된 물질은 흑연 모노크로메이터가 장착된 X-선 회절 분석기(X'pert MPD, Phillips)를 사용하여 40 kV와 25 mA인 조건에서 감정하였으며, 정방위 시료를 제작하여 에틸렌 글리콜 처리와 'Greene-Kelly test'를 실시하였다.

합성상의 층간수 및 결정수 그리고 상전이 등에 대한 정보를 알기 위해 TG-DTA (TA 50 series, Shimadzu)를 사용하여 10°/min와 20°/min의 승온조건에서 열적 특성을 분석하였다. 합성 스멕타이트의 화학적 결합특성 등을 조사하기 위해 적외선 분광분석(Travel-IR, SensIR Technologies Co.)을 분해능 6 cm<sup>-1</sup>, 주사수 120회의 조건에서 시행하였다. 합성상의 화학조성은 EDS (JSM-5410 OXFORD ISIS 300, JEOL) 및 XRF (PW 2400, Philips)를 사용하여 분석하였다.

또한 위의 기기분석 외에도 암모늄 아세테이트법에 의한 양이온 교환능력(C.E.C, cmol/kg), 메틸렌블루 흡착실험(Methylen Blue Test, %) 및 팽윤성(Swelling capacity, mL/2 g) 실험을 실시하였다.

## 실험 결과

합성 및 자연산 베이델라이트에 대해 Greene-Kelly 시험을 수행하였다. 합성 베이델라이트의 (001)피크는 12.2 Å에서, (060)피크는 1.49 Å에서 관찰되었으며 합성된 베이델라이트를 Li이온으로 포화시켜 300℃에서 열처리한 결과, (001)면의 저면간격이 9.6 Å으로 감소하였으나, 에틸렌글리콜로 처리한 후에는 16.4 Å으로 팽창됨으로서 합성상이 베이델라이트임을 확인하였다. 그리고 자연산 베이델라이트의 (001)피크는 12.6 Å에서 관찰되었으며, Li이온으로 포화시켜 열처리한 결과, (001)면의 저면간격이 9.6 Å으로 감소하였고, 에틸렌글리콜처리 후에는



**Fig. 1.** Variation of d-spacing (001) of synthetic Na-beidellite (A) and natural beidellite (B): (a) oriented, (b) ethylen-glycoled, (c) heated at 300 °C after Li-saturation, (d) treated by “Greene-Kelly test” method.

16.9 Å로 팽창됨으로서 합성 베이델라이트와 매우 유사한 양상을 나타내었다(그림 1).

**Table 1.** Infrared absorption maxima (cm<sup>-1</sup>) of hydrothermally synthesized beidellite and natural beidellite (Idaho, USA)

This study	Natural beidellite (Idaho, USA)	Assignments	
3672	3671	Al-O-H	stretching
3650	3652	Al-O-H	stretching
3630	3630	Al-O-H	stretching
3432	3422	H-O-H	stretching
1648	1620	H-O-H	bending
1030	1041	Si-O-Si	stretching
930	926	Al-O-H	bending
818	800	Al-O-H	bending
770	758	Al-O-H	bending
694	698	Si-O-Al	bending
630	649	Al-O-H	bending
542	538	Si-O-Al	bending,
480	482	Si-O	bending,
416	422	Si-O	bending

합성 베이델라이트와 자연산 베이델라이트의 적외선 흡광분석결과를 비교하여 표 1에 제시하였다. 합성 베이델라이트에서는 3672, 3650와 3630 cm<sup>-1</sup> 부근에서 Al-O-H 신축진동에 의한 흡수띠가 관찰되었으며, 3432 cm<sup>-1</sup>에서 water-water hydrogen bond에 의한 진동과 1648 cm<sup>-1</sup>에서의 단일 H<sub>2</sub>O에 의한 증간수의 굽힘진동이 관찰되었다. 또한, 1030 cm<sup>-1</sup> 부근에서 Si-O-Si에 의한 신축진동, 그리고 542과 480 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 Si-O-Al<sup>VI</sup>에 의한 굽힘진동이 관찰되었다. 한편, 자연산 베이델라이트는 1620 cm<sup>-1</sup>에서 H<sub>2</sub>O에 의한 진동이 관찰되고 Si-O 신축진동은 1041 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다.

770과 818 cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰된 OH 진동은 순수한 베이델라이트에서 관찰되는 특징적인 적외선 흡수띠로써(Nadeau, *et al.*, 1985), Russell (1987)의 실험 결과와 정확히 일치했다. 반면에 Klopogge 등(1990)의 합성 베이델라이트에 대한 분석결과에서는 800 cm<sup>-1</sup> 부근에서 하나의 넓은 흡수띠가 관찰되었고 자연산 베이델라이트는 800 cm<sup>-1</sup>과 758 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다.

Post and Borer (2002)는 베이델라이트에서 Al-OH에 의한 진동을 930과 942 cm<sup>-1</sup>에서, Russell

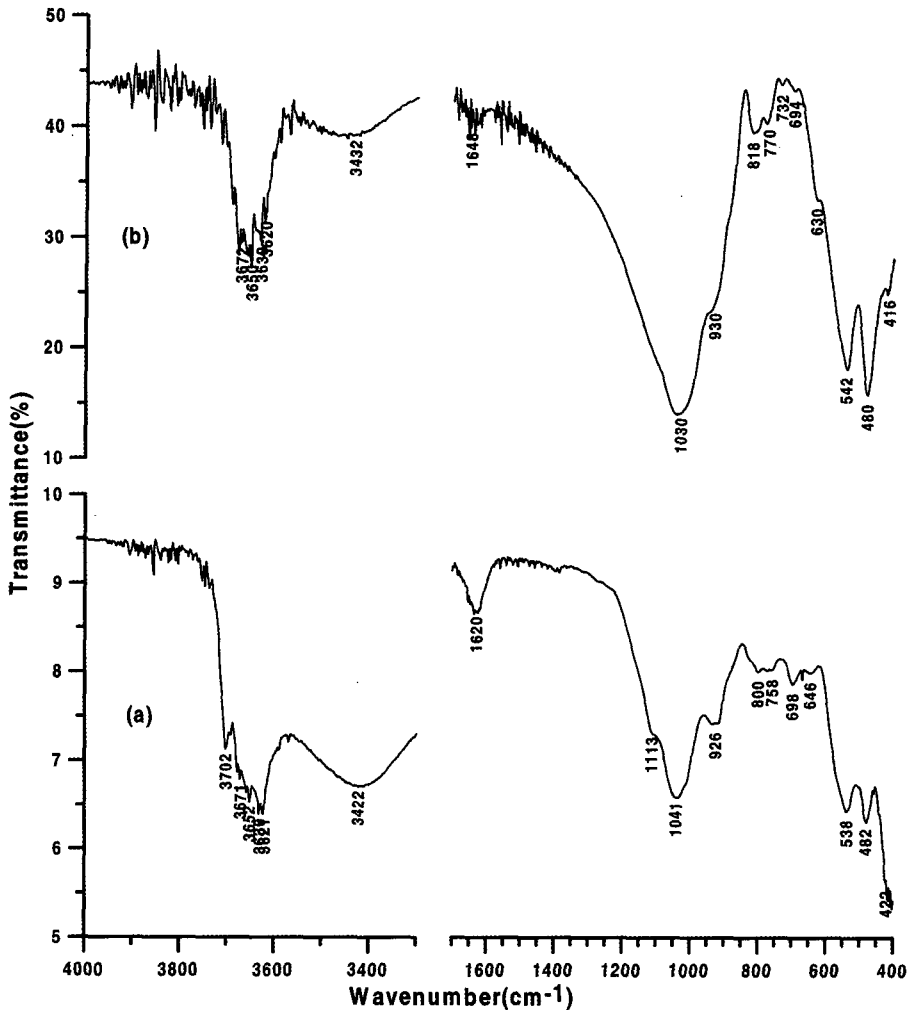


Fig. 2. IR spectra of synthesized beidellite (a) and natural beidellite (b).

(1987)은  $915\text{ cm}^{-1}$ 에서, Klopogge 등은  $935\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰하였다. 본 연구에서 합성된 베이델라이트는  $930\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었으며 자연산 베이델라이트는  $926\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰됨으로서 Klopogge 등 및 Post and Borer (2002)의 결과와 거의 일치하였다.

Klopogge 등(1990)은 합성 베이델라이트가 자연산 베이델라이트와 비교하여 전체적으로  $5\sim 10\text{ cm}^{-1}$  정도 높은 파수로 이동하였다고 보고한 바 있다. 그러나 본 연구에서는 합성과 자연산 베이델라이트를 비교할 때, Si-O-Si 신축진동( $1030\text{ cm}^{-1}$ )과, Al-OH의 굽힘진동( $818\text{ cm}^{-1}$ ,  $770\text{ cm}^{-1}$ )에서 오히려 각각 약  $10\text{ cm}^{-1}$ 와  $12\sim$

$18\text{ cm}^{-1}$  정도 낮은 파수에서 관찰되는 것을 제외하면 일반적으로 유사한 양상이 관찰되었다 (그림 2).

합성 베이델라이트의 표면 및 결정내에 함유되어 있는 물의 종류 및 상전이에 대한 정보를 비교 분석하기 위해 DTA 및 TGA 열분석을 실시하였으며, 결과를 그림 3에 제시하였다. DTA 분석 결과,  $116.5^\circ\text{C}$ 에서 흡열반응을 나타내었으며,  $482^\circ\text{C}$ 와  $685^\circ\text{C}$  부근에서 두개의 탈수산화 피크에 의한 흡열반응이 나타났다. Mackenzie (1970)와 Borchardt (1977)는 탈수산화 작용에 의한 흡열반응이 베이델라이트는  $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$  범위에서 나타나고, 몬모릴로나이트는  $600^\circ\text{C}\sim$

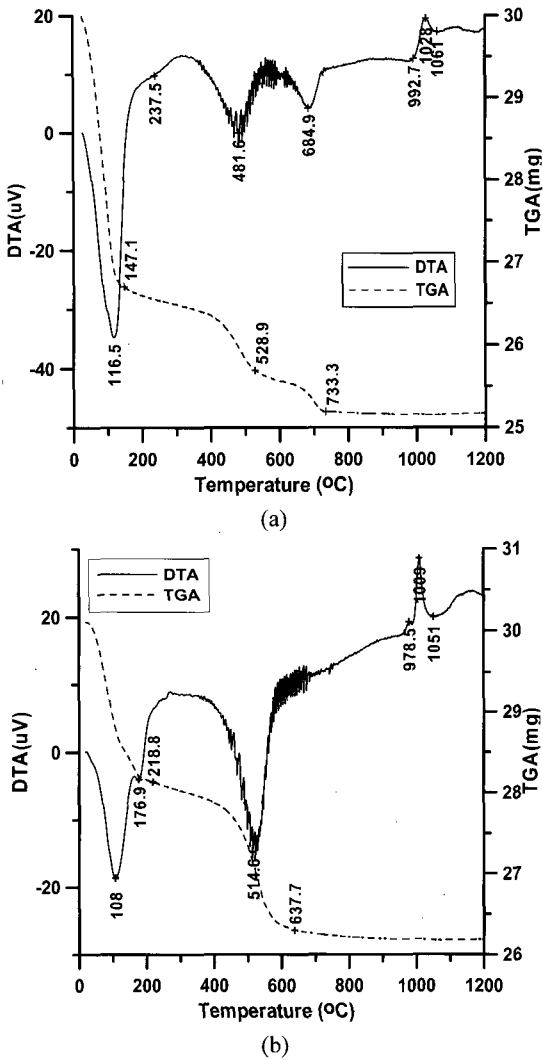


Fig. 3. TGA graphs of synthesized beidellite (a) and natural beidellite (b).

700°C에서 나타난다고 제시하였으나 본 연구에서는 500°C와 700°C 부근에서 두 개의 흡열반응이 나타남으로서, 상이한 열적 거동을 나타내고 있다. 합성 베이델라이트에서 두 개의 탈수산화 피크가 나타나는 원인은 수산기를 이상적인 양보다 많이 함유하므로써, 또는 Al-팔면체층에서의 수산기의 양과 Al에 의해 치환된 Si-사면체층에서의 수산기의 양이 균등하지 않음으로써 나타날 수 있다(Kloprogge *et al.*, 1990). 한편, 자연산 베이델라이트는 108°C에서 흡열피크가 관찰되었으며, 515°C 부근에서 탈수산화 작

용에 의한 흡열피크 한 개가 관찰됨으로써 합성 베이델라이트와 매우 다른 열적 특성을 보였다.

합성 베이델라이트에 대한 TGA 분석결과, 147°C에서 탈수작용에 의한 11 wt%의 중량 감소가 있었으며, 147°C와 733°C의 범위에서 탈수산화 반응에 의한 5.03 wt%의 중량 감소가 있었으므로 대략적으로 총 16 wt%의 중량 감소를 나타내었다. 한편, 자연산 베이델라이트는 219°C에서 탈수작용에 의하여 6.58%, 515°C에서 탈수산화 작용에 의한 6.07% 등, 약 13%의 중량손실이 관찰되었다. 일반적으로 베이델라이트는 수분함유량이 10~14 wt%이므로 본 연구에서 합성된 Na-베이델라이트는 수분함유량이 다소 많은 것으로 판단되며, 이러한 결과는 위의 DTA 분석결과에서 언급한 바와 같이 두 개의 흡열피크의 원인이 수산기를 과량 함유한 것에 기인한 것임을 입증하는 것이다. 합성 베이델라이트는 993~1061°C 범위에서 무수 베이델라이트가 붕괴되면서 물라이트와 크리스토팔라이트로 결정화되는 발열반응을 보였으며 자연산 베이델라이트는 978~1051°C의 온도범위에서 발열반응을 나타내었다.

합성 반응물들에 대하여 암모늄법에 의한 CEC (Cation Exchange Capacity, cmol/kg), 유기양이온 염료인 메틸렌 블루의 흡착성(Methylen Blue Test, %) 및 팽윤성(Swelling Capacity, mL/2 g)을 측정한 결과, 결정도가 양호한 베이델라이트의 경우는 각각 116~118 cmol/kg, 84~91% 그리고 29~32 mL/2 g으로 상당히 양호한 결과를 나타내었다.

EDS분석 결과, 합성 베이델라이트는 3.95% Na<sub>2</sub>O, 33.79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 56.06% SiO<sub>2</sub>의 화학조성을 가지고 있으며, 구조식은 Na<sub>0.5</sub>Al<sub>2.5</sub>Si<sub>3.5</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>이었다. 또한, XRF 분석결과 4.47% Na<sub>2</sub>O, 34.93% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 59.57% SiO<sub>2</sub>이었고, CaO, K<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 미량 존재하였으며 주요 성분으로부터 계산된 구조식은 Na<sub>0.5</sub>Al<sub>2.4</sub>Si<sub>3.5</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>이었다. EDS 분석결과와 XRF 분석결과는 큰 차이를 나타내지 않았지만 이상적인 화학조성 [Na<sub>0.35</sub>Al<sub>2.35</sub>Si<sub>3.65</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>]과 비교하였을 때 Na 함량이 다소 높게 나타났다(표 2).

**Table 2.** Analytical results of synthesized beidellite by EDS and XRF (wt%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	wt%
EDS	59.8	36.0	4.21					100
XRF	59.8	35.3	4.49	0.07	0.17	0.08	0.14	100

결 론

수열합성한 Na-베이델라이트에 대한 IR 분석에서 베이델라이트의 특징적인 흡수띠인 818, 770 cm<sup>-1</sup>가 관찰됨으로서 순수한 베이델라이트가 합성된 것으로 판단된다. DTA 분석결과, 합성 베이델라이트는 탈수작용에 의한 흡열반응이 116.5℃에서, 자연산 베이델라이트의 경우 108℃에서 관찰되었다. 특히 층간수의 손실에 의한 탈수산화 반응이 자연산 베이델라이트에서는 515℃에서 하나의 흡열반응이 관찰된 반면, 합성 베이델라이트에서는 482℃와 685℃에서 이중으로 관찰되었다. 이는 과량의 수산기를 함유한 것에 기인한 것으로 판단된다. 합성 베이델라이트의 흡착수의 증량손실은 약 11 wt%이고, 층간수의 탈수산화 작용에 의해 5.3 wt%로서, 전체적으로 약 16%의 증량손실이 있었으나 자연산 베이델라이트의 탈수작용에 의한 증량손실은 6.58%이며 탈수산화 작용에 의한 증량손실은 6.07%로 전체 증량손실이 합성 베이델라이트 보다 다소 낮은 13%였다. 두개의 흡열반응이 나타난 이유는 사면체와 팔면체의 수산기의 함량의 차이에 의한 것으로 해석되었다.

암모늄 아세테이트법과 메틸렌블루 염색법에 의한 CEC 및 팽윤도를 분석한 결과, 각각 116~118 cmol/kg, 84~91%, 29~32 mL/2 g으로 양호한 결과를 나타내었다. EDS 및 XRF 분석결과, 구조식은 Na<sub>0.5</sub>Al<sub>2.5</sub>Si<sub>3.5</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>이었다.

사 사

이 연구는 2004년도 과학기술부 국책연구사업(M1-0405-00-0001-04-O08-00- 001-00)의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사를 표한다. 자연산 베이델라이트는 강원대학교 산업광물은행으로부터 제공받았으며 CEC, M.B. 시험 및 팽윤도 실험을 슈트케미(주)에서 수행하였으므로 이에 감사한다.

참 고 문 헌

류경원, 장영남, 배인국, 채수천, 최상훈 (2004) 디카이트로부터 스�멕타이트의 수열합성. 한국광물학회지, 14, 267-275.  
 노진환 (2004) 규질 이암으로부터 유기 스�멕타이트의 저온 수열합성. 한국광물학회지, 17, 49-59.  
 Borchardt, G.A. (1977) Montmorillonite and other smectite minerals: in Minerals in Soil Environments. J.B. Dixon and S.B. Weed, eds., Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wisconsin, 293-330.  
 Brandt, K.B. and Kydd, R.A. (1998) Gallium and chromium substitution for aluminum in synthesized beidellite. Clays and Clay Minerals, 46, 139-144.  
 Brindley, G.W. and Lemaitre, J. (1987) Thermal oxidation and reduction reactions of clay minerals: in Chemistry of Clay and Clay Minerals: A.C.D. Newman, ed., Longman Scientific and Technical (Essex), Mineralogical Society, London, 319-370.  
 Bystrom-Brusewitz, A.M. (1975) Studies of the Li-test to distinguish beidellite and montmorillonite: in Proceedings of the International Clay Conference, Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, 419-428.  
 Cuadros, J., Delgado, A., Cardenete, A., Reyes, E., and Linares, J. (1994) Kaolinite/Montmorillonite resembles beidellite. Clays and Clay Minerals, 42, 5, 643-651.  
 Farmer, V.C. and Russell, J.D. (1972) Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions. Trans, Faraday Soc., 67, 2737-2749.  
 Farmer, V.C. (1974) The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society, London.  
 Kawano, M. and Tomita, K. (1995) Experimental study on the formation of clay minerals from obsidian by interaction with acid solution at 150 and 200°C. Clays and Clay Minerals, 43, 212-222.  
 Kloprogge, J.T., Jansen, J.B.H., and Geus, J.W. (1990) Characterization of synthetic Na-beidellite. Clays and Clay Minerals, 38, 409-414.  
 Mackenzie, R.C. (1970) Simple phyllosilicates based on gibbsite- and brucite-like sheets: in Differential Thermal Analysis. Vol. 1, R.C. Mackenzie, ed., Academic Press, New York, 504-511.  
 Madejova, J. (2002) Review FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrational spectroscopy, 944, 1-10.  
 Malla, P.B. and Douglas, L.A. (1987) Layer charge properties of smectites and vermiculites: Tetrahedral vs. octahedral. Soil Sci. Soc. Amer. J., 51, 1362-1366.  
 Nadeau, P.H., Farmer, V.C., McHardey, W.J., and

- Bain, D.C. (1985) Compositional variations of the Unterrupsthal beidellite. *Am. Mineral.*, 70, 1004-1010.
- Paterson, E. and Swaffield, R. (1987) Thermal analysis: in *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. M.J. Wilson, ed., Chapman and Hall, New York, 99-132.
- Plee, D., Gatinéau, L., and Fripiat, J.J. (1987) Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution. *Clay and Clay Minerals*, 35, 81-88.
- Post, J.L. and Borer, L. (2002) Physical properties of selected illites, beidellite and mixed-layer illite-beidellites from southwestern Idaho, and their infrared spectra. *Clay Science*, 22, 77-91.
- Russell, J.D. (1987) in "A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy," (M.J. Wilson, Ed.), 133, Blackie, Glasgow.
- SCIFAX DTA Data Index (1962) Compiled by R.C. Mackenzie, Cleaver-Hume Press, London.
- Wilson, M.J. (1987) X-ray powder diffraction methods. in *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*, M. J. Wilson, ed., Blackie, London, 26-98.

---

2005년 5월 20일 원고접수, 2005년 6월 15일 게재승인.