

## 國內 粘土鑛物의 特性研究

林應極, 朴順子, 鄭秀鎭, 金 煥

서울대 工大 窯業工學科

(1980年 2月 27日 接受)

## Characteristics of Domestic Clay Minerals

Eung-Keuk Lim, Soon-Ja Park, Su-Jin Chung, Hwan Kim.

Dept. of Ceramic Engineering, College of Engineering, Seoul National University.

(Received Feb 27, 1980)

### ABSTRACT

Mineral identifications on halloysite in Hadong-Sancheong area and the halloysite bearing clay in Yeosu, Yesan and Hampyeong-Muan area are carried out by the method of X-ray diffraction, electron microscopy and DTA.

Chemical compositions of the above minerals are analysed by means of X-ray-fluorescence.

Refractoriness are also measured by refractoriness tester.

A standard diagram for quantitative analysis of halloysite is given.

### 1. 緒 論

國內 窯業原料로서의 粘土鑛物은 主로 高嶺土이며 花崗岩이 豊富한 韓國 全域에서 이의 風化로 生成된 鑛床이 散在하고 特히 河東, 山淸地域의 高嶺土는 品質이 優秀하여 世界的으로 알려져 있다. 商工部 窯業 現況報告<sup>1)</sup>에 依하면 調査確保된 이 地域의 埋藏量은 1,200萬톤이며 全國에 散在한 鑛床을 考處하여 潛在鑛量을 4,000萬톤 程度로 推算하고 있고 國立地質調査所 報告書<sup>2)</sup>에 依하면 河東, 山淸地域에만  $Al_2O_3$  28% 以上の 鑛量이 4,500萬톤으로 計算되고 있다. 高嶺土 資源研究는 比較的 오래 前부터 많이 施行되었고 지금까지 全國에 約 100個 産地가 알려져 있다.

本 論文은 國內 窯業産業의 急激한 發展에 따라 資源의 調査確保를 爲한 研究의 일환으로 高嶺土의 品質을 調査 研究함으로써 國內 非金屬鑛物 資料 및 이의 適切한 活用に 寄與함을 目的으로 한다.

### 2. 産地, 鑛床 및 試料

高嶺土鑛床은 長石의 風化 또는 이의 沖積層으로서 形成되며 同一 鑛床內에서도 品位가 多様 不規則하여 目選 및 手選이 採土過程에서 不可避하다. 本 研究에서는 現在 商品으로 産出되어 國內 各 窯業工場 또는 海外 輸出에 供給되는 河東, 山淸地域과 麗州地域, 淸山地域 및 咸平, 務安地域을 一次的으로 選定하여 現地踏査 및 品質調査를 하였고 試料採取는 手選採土를 거친 商品을 四分法에 依하여 擇하였다. 이 外에도 慶北 星州地域, 慶南 함천地域, 全南 海남, 진도, 강진 地域을 비롯하여 數個의 他地域이 알려져 있다.

#### 2-1. 河東, 山淸地域

世界的으로 알려진 우리나라 主 高嶺土産地이며 1/50,000地質圖幅上에서 진교, 단성, 산청에 걸쳐 南으로 河東郡 北川面 碓岾리, 화정리부터 北으로 山淸郡 생초면 一帶에 이르는 누에모양으로 南北으로 길게 펼쳐 있는 灰長岩 $[(Ca, Na, K)(Al, Si)_4O_8]$ 의 風化帶로서 工業研究所, 國立地質調査所(現 資源開發研究所) 등에

Table 1. Chemical Composition of the Samples

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Total
HADONG SW	45.02	39.63	0.22	0.09	0.08	0.15	0.47	0.21	85.87
HADONG SP	44.14	39.32	0.51	0.11	0.12	0.17	0.42	0.24	85.03
YESAN CLAY	54.55	28.25	3.35	0.75	0.24	0.70	2.61	0.17	90.62
YEOJU CLAY	77.41	13.96	0.87	0.10	0.14	0.30	3.15	0.47	96.40
HAMPYEONG CLAY	63.39	19.51	1.99	0.83	0.71	1.08	2.72	1.11	91.34

서 많은 연구가 된 地域이다.<sup>5)6)</sup>

鑛山에 따라 多少 다르나 現在 商品으로 SW(special white), WA(white A級), WB, WC, SP(special pink), PA(pink A級), PB, PC의 8種이 産出되어 日本에 많이 輸出된다.

2-2 驪州地域

驪州郡 北內面 오금리, 천남리 싸리산과 北內面, 대진면 一帶의 數個 露天地帶에서 産出되며 驪州花崗岩 및 이 一帶에 貫入된 珪長岩의 風化帶로서 大部分의 露天掘은 過去 日本人들에 依하여 稼行되었다하며, 現在 商品으로 A級, B級, C級으로 나누어 여주, 이천 지역에 散在한 小規模 陶磁器工場에서 使用된다.

2-3 禮山地域

忠南 禮山郡 新岩面 新宗里에서 産出되는 禮山粘土와 新禮院에서 産出되는 新禮院粘土가 있으며 粗粒質 花崗岩의 風化殘留 鑛床이다.

2-4 咸平, 務安地域

全南 咸平郡 孫佛面 三南里 교촌部落周圍 一帶에서 부터 무안군 철경면 두동 一帶사이에 널리 펼쳐져 있는 平野上的 水畝에 埋沒되어 있는 灰色 및 暗灰色의 壤土로서 地表로부터 2m 깊이에 位置하며, 두께 約 2~3m 程度의 粘土層으로서 品位에 따라 A級, B級, C級으로 나누어 産出된다.

鑛床은 潮水에 依하여 形成된 海水泥土의 沖積層으로 思料되며 含有 鑛物 및 化學組成은 이 周圍 一帶에서 産出되는 陶石과 類似하다.

3. 實驗 및 結果

3-1 化學成分

上記 4個 地域의 많은 試料에 對한 組成은 잘 알려져 있으나<sup>1)~3)</sup> 本 研究에서 採擇한 試料에 對한 正確한 分析值를 얻고져 日本 Rigaku製 X線 螢光分析器에 依하여 元素 含量分析을 하였고 그 結果를 Table 1에 記載하였다. 標準定量에 NBS 標準試料 97a Flint clay, 98a Plastic clay, 70a Feldspar, 99a Feldspar를 使用하여 그 結果를 가지고 計算된 檢量直線을 標準으로

使用하였다.

各各의 含量은 後記의 X線 回折分析值와 一致하며 100%에서 化學組成의 合計를 減한 나머지를 灼熱減量으로 보던, SiO<sub>2</sub>의 量이 增加함에 따라 이 나머지의 量이 減少하는 것이 잘 나타나 있다. 驪州粘土는 싸리 산白土 A級이고 咸平粘土는 C級으로서 分析值로 보아 이들 中에 石英과 長石이 많이 含有되었을 것으로 思料된다.

3-2 X線 回折分析

含有 鑛物의 定性分析은 日本 Rigaku製 powder diff-

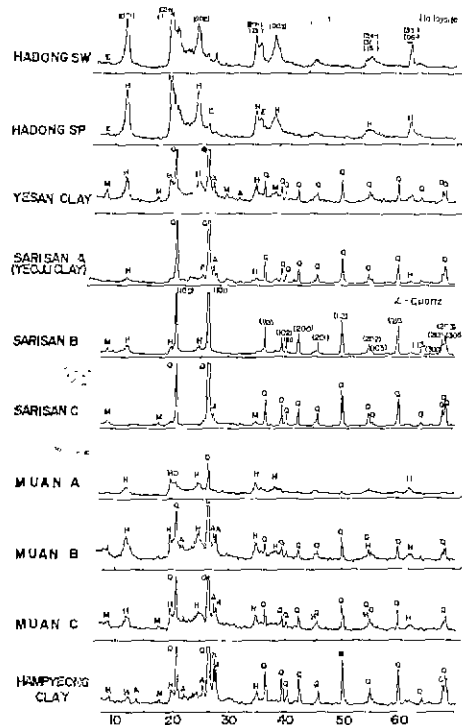


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of clay minerals.  
 H : Halloysite E : Endellite  
 Q : Quartz M : Illite(Hydro muscovite)  
 A : Anorthoclase

ractometer 에 依하여 Cu-Target, Ni-Filter 를 使用하여 30mA, 15kV 의 出力, 2θ 의 範圍 6°~70°, Count range 1,000 cps 및 2,000 cps 의 條件으로 計測된 回折圖를 解析하였고 이를 Fig. 1 에 圖示하였다.

試料는 平均적으로 均等히 取하여 80°C~110°C 의 乾燥器에서 長時間(2日程度) 乾燥한 後에 粉碎한 것이기 때문에 Fig. 1 의 河東 SW 및 河東 SP 에서 나타난 바와 같이 Endellite(Hydrated Halloysite)는 거의 없고 Meta-Halloysite(dehydrated Halloysite)만 存在한다.

한편, 河東 SW 와 SP 에서 極히 微弱하게 나타나는 α-石英의 peak 는 後記하는 定量分析 結果에 比하여 1% 以下로 思料된다.

예산, 찌리산, 무안, 함평粘土에서는 量의 差異는 있으나 石英이 多量 含有되어 있고 正長石에 가까운 卽, 칼륨이 豊富한 Anorthoclase 와 少量의 雲母가 含有되어 있으며 花崗岩의 風化로 이의 殘留礦物이 殘存함은 極히 當然하다.

이 외에 微量 含有礦物의 分析에는 試料의 選鑛分離가 不可避하며 特히 찌리산白土에서는 水飛에 依한 石英의 分離 後에 殘留粘土의 分析이 要望되며 이는 次後로 提論다.

### 3-3 DTA, TGA 分析

日本 Chyo Balance 社製 DTA Model TRDA<sub>3</sub>-H 에 依하여 DTA 및 TGA 分析을 하였고, 使用된 試料의 量 100mg, 對應標準試料 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6°C/min 의 加熱速

度로 常溫에서 1,200°C 까지 測定하였다. 測定된 曲線은 Fig. 2 에 圖示하였다.

Fig. 2 에서 나타난 바와 같이 感度는 銳敏하지 못하나 이는 느린 加熱速度에 起因하는 것이며 測定溫度가 實際溫度보다 多少 낮게 나타나 있고 이는 試料의 粒子의 크기에도 關係되나 여기서는 測定溫度의 誤差로 思料된다.

河東 SW, SP 및 禮山粘土에서 50°C~100°C 의 吸熱 peak 는 分明히 Endellite→Meta-Halloysite 의 變化이며 500°C 近方의 吸熱 peak 는 (OH)기의 喪失 卽, Meta Halloysite 의 탈수(dehydration)에 依한 것이고 1,000°C 附近의 發熱 peak 는 Kaolinite 에서는 Brindley<sup>10)</sup>가 "Al-Si Spinel" 및 mullite 의 生成에 依한 것으로 提案하였으며 Halloysite 에서는 아직까지 明確히 判明되지 않고 學者에 따라 여러가지로 報告된 것이다.

이로써 上記 세 試料에서는 Halloysite 가 主礦物로 되어 있음이 잘 表示되었고 麗州粘土에서는 石英의 α→β 變化 吸熱 peak 만이 微弱하게 나타나 있다.

以上の 結果는 上記의 化學分析 및 X線의 回折分析과 一致된다.

### 3-4 透過電子顯微鏡 觀察

各地域의 試料 約 20個를 取하여 日本 JEOL 社製 JEM 100C 透過電子顯微鏡으로 形象 및 回折圖를 觀察하였고 그중 代表的인 寫眞을 Fig. 3 에 提示하였다.

Fig. 3 에서 河東, 찌리산, 무안 A 에서 Halloysite 가 잘 나타나 있으며 크기는 大略 비슷하여 길이 0.5~1μ 지름 0.15μ 程度이고 이 곳에 실리지 않은 寫眞에서는 길이 2μ 以上 지름 0.3μ 程度의 큰것과 0.1μ 以下の 지름을 갖는 작은 것도 간혹 찾아 볼 수 있다.

禮山粘土와 務安 B 粘土에서는 같은 크기의 Halloysite 도 많이 含有되어 있으나 回折圖가 六方의 對稱을 갖는 比較的 晶質이 不良한 板狀의 粒子가 많이 나타나 있으며 이는 前記의 X線 回折分析에 比하여 Illite(Hydromuscovite), Kaolinite, 및 Montmorillonite 로 思料된다.

### 3-5 含有礦物의 定量分析

粘土礦物의 定量分析은 粒度크기의 영향 및 X線回折 peak 의 類似에 依한 重複때문에 어려움이 많다.

本 研究에서는 河東 SW 가 거의 Halloysite 만으로 되어 있는데 着眼하여 이와 Kaolinite(Carter Products, Inc. Item 1K 32300)를 比較하여 標準試料로 擇하고 Hallosie 및 石英의 定量을 試圖하였다.

Fig. 4 에서 보는 바와 같이 河東 Halloysite 는 產出 狀態에서는 Endellite(Hydrated Halloysite)와 Meta-Halloysite [Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>]의 混雜으로 되어 있고 Endellite 의 量이 더 많은 것으로 나타났다. 이들 乾燥器에

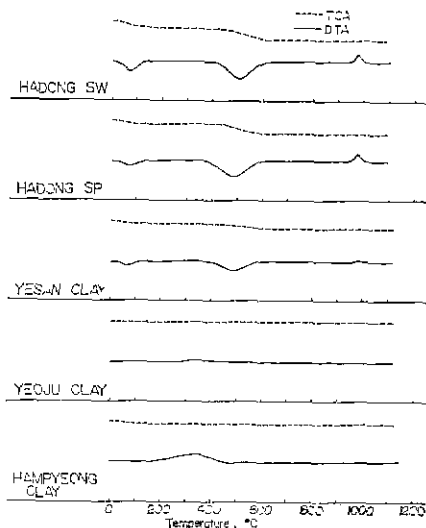
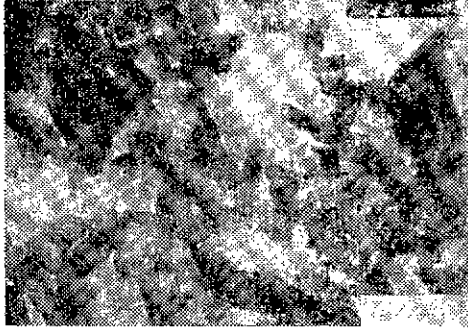
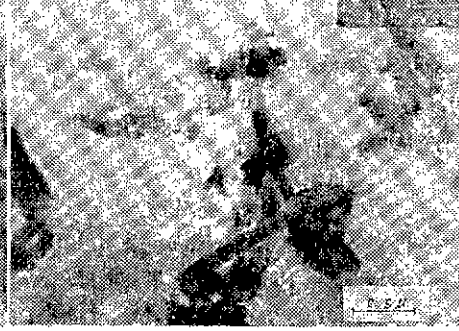


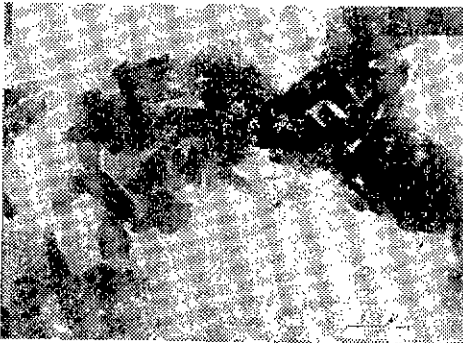
Fig. 2 DTA and TGA curves of clay minerals



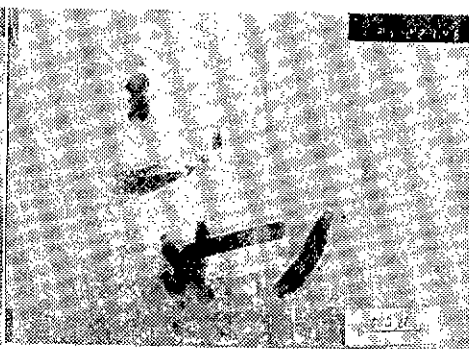
a) Hadong SW



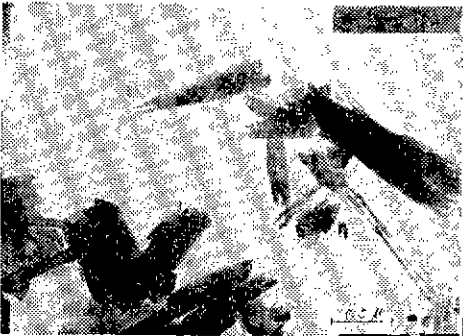
b) Hadong SW



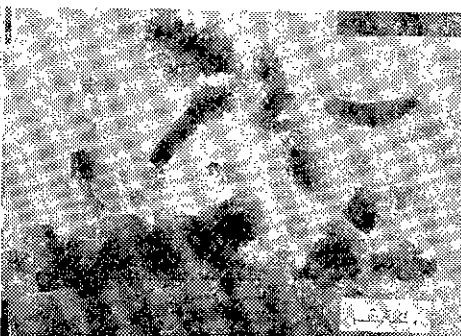
c) Hadong SP



d) Hadong SP



e) Sarisan



f) Yesan clay



g) Muan clay A



h) Muan clay A



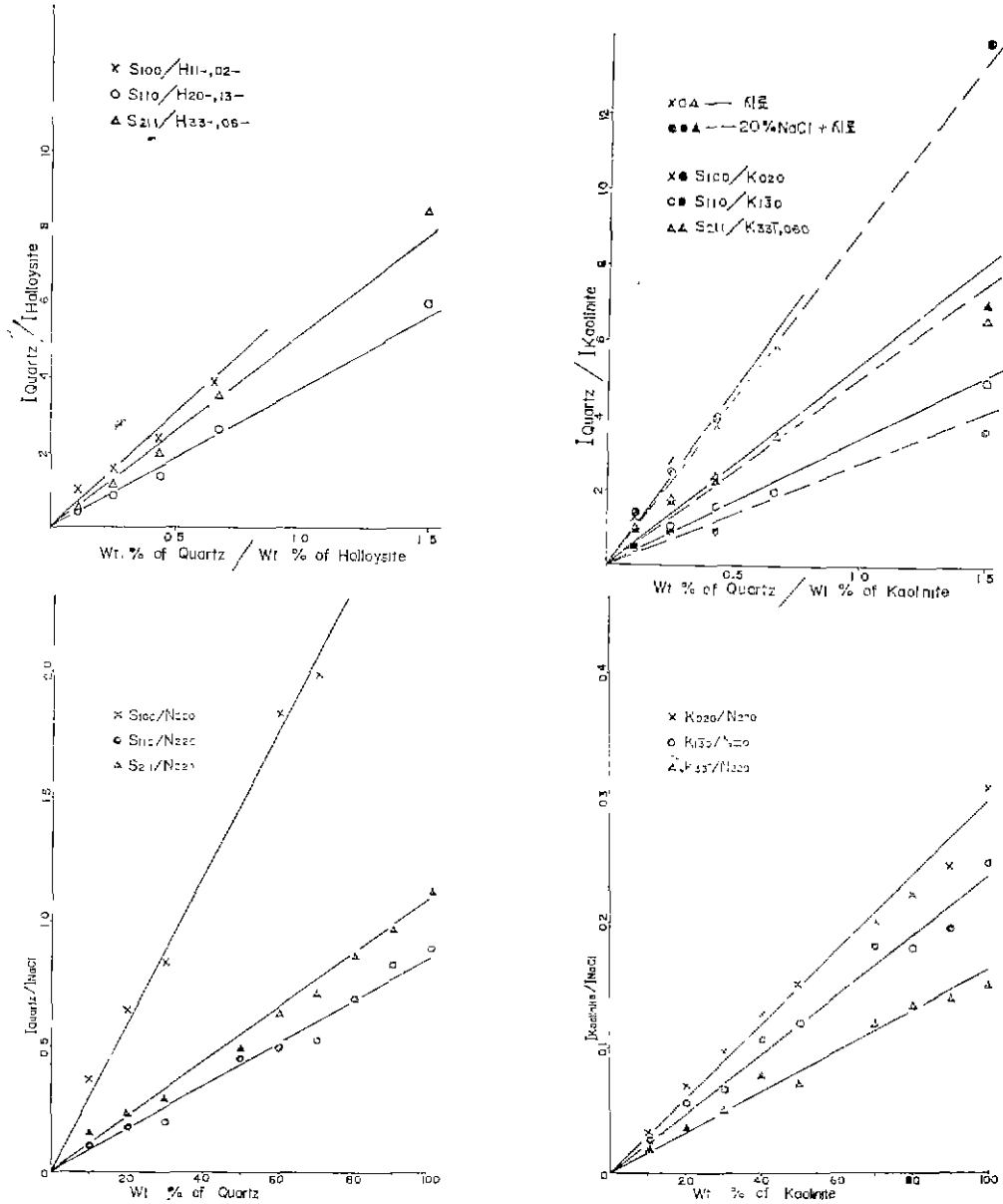


Fig. 5 Standard diagrams for quantitative analysis of Halloysite and Kaolinite.

거 때문인 것으로 思料된다.

禮山, 驪州, 咸平, 務安地域의 鑛床은 元來 母岩中の  $Al_2O_3$ 의 含量이 높지 못한 花崗岩의 風化에 依한 것이므로 그 中 比較的 넓은 地域에 펼쳐 있는 咸平, 務安地域도 그 品位가 좋은 A級은 極少 地域에 限定 되어 있으며 大部分 B, C級으로 思料된다. 禮山地域도 他 地域 小規模 鑛床에 比하여 品位가 比較的 좋은 便이나 Halloysite는 約 50%에도 미치지 못하며 驪州地域의 짜리산白土는 A, B, C級을 통틀어 石英의 含量이

過多하여 水飛를 하여서나 使用 可能할 것이다.

以上の 結果를 基로, 高嶺土 主生産地로서 河東, 山淸 地域만을 꼽을 수 있겠고 따라서 이 地域에서의 産出 및 이의 適定 利用에 對한 좀 더 細密한 計劃 및 規定 이 要望된다.

이 論文은 1979年度 文教部 學術研究造費에 依한 것이다. 本 研究를 爲하여 實驗을 도와 준 李 祥鎭,

Table 2. Mineral Contents of Clay (Wt. %)

	Wt % of $\alpha$ -Quartz: Halloysite (From Fig. 5a)	Chemical Composition ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )		SK
		Calculated from Mineral contents	Measured	
Hadong SW	— : 100	1.178	1.136	34
Hadong SP	— : 100	1.177	1.122	35
Yesan Clay	26 : 74	2.067	1.931	26
Sarisan A	60 : 40	4.975	5.688	28
Muan A	10 : 90	1.459	1.342	*33
Muan B	22 : 78	1.891	1.962	*31
Muan C	34 : 66	2.481	2.365	*28
Hampyong	42 : 58	3.011	3.249	28

\*This data is chosen from ref(9) to compare with others

金南廈, 吳世嶺, 沈秀萬, 黃圭煥等 窯業工學科  
大學院生들에게 謝意를 表한다.

References

- 1) 國立工業標準試驗所, “韓國의 窯業原料”, 工業振興廳(1975)
- 2) 國立工業試驗院, “韓國의 窯業原料(續編)”, 國立工業試驗院(1976)
- 3) 國立工業試驗院, “韓國의 窯業原料(續編)”, 工業振興廳(1977)
- 4) 商工部, “韓國의 鑛業現況”, 商工部(1973)
- 5) G. C. Heikes, Hyung Ki Kim, “The Kaolins of Korea Mining branch”, Industry Engineering Division, U. S. operations mission to Korea, Agency

for International Development (1965)

- 6) 삼기남, 김동학, 서해길, 조한익, 이동진, 김찬국, 서제갑, “河東. 山淸地域 高嶺土 및 粘土鑛床調査報告書”, 科學技術處, 國立地質調査所 (1971)
- 7) 尙基南, “窯業鑛物(1)”, 窯業會誌 3(1) 53 (1966)
- 8) 趙鍾應, “國產粘土에 關한 基礎的 研究”, 窯業會誌 4(1) 129 (1967)
- 9) 孫恩山, 金炳燾, 朴哲元, “咸平粘土의 特性에 關한 研究”, 窯業會誌 10(1) 35 (1973)
- 10) G. W. Brindley and M. Nakahira. “The Kaolinite-Mullite Reaction Series III. The High-Temperature phases” *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(7) 319-324 (1959)