

## 國産粘土의 産地別 活用 方案 摸索을 위한 基礎特性研究

金 永 道\* · 申 建 澈\*\*

### Characterization for Using Domestic Clays

Young - Do Kim\* · Kun - Chul Shin\*\*

---

#### Abstract

A rapid and simple test to distinguish halloysite from kaolinite in mineral mixtures has been developed based on differences in the rate and extent of formamide intercalation.

The results of quantitative analysis by formamide intercalation reaction GEC contained 90% of kaolin minerals, GEC contained of 86% of halloysite and GYK contained of 59% kaolinite.

The extent of formamide intercalation by kaolinite was likely influenced by sample crystallinity.

---

#### I. 서 론

Kaolinite와 halloysite의 혼합 광물로 존재하고 있는 clay minerals의 characterization은 X-ray powder diffraction(XRD)으로 001면인  $\sim 10 \text{ \AA}$  peak로 쉽게 구별할 수 있다.<sup>1)</sup> 다른 clay minerals이 없는 경우 kaolinite와 halloysite 함량의 정량은 각각  $7 \text{ \AA}$  과  $10 \text{ \AA}$  의 intensity 혹은 area로부터 측정이 가능하다.

혼합 광물에 illite 혹은 mica가 함유되어 있다면  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 건조로 hydrated halloysite

의 존재를 나타내는 것이 필요하다. 왜냐하면 hydrated halloysite의 001면의 peak와 illite 혹은 mica의 001면 peak가 일치하기 때문에 정량에 어려움을 초래하기 때문이다. 이러한 건조 처리는 kaolinite와 hydrated halloysite가 나타내는  $10 \text{ \AA}$  peak를 약화시키는 반면  $7 \text{ \AA}$  peak는 증가시킨다.

그러나 halloysite는 온도와 습도의 주위 조건하에서 층간수를 쉽게 잃어버린다.<sup>2)</sup> 이러한 반응은 비가역적이며, halloysite 성분이 dehydrated 됐을 경우 kaolinite와 halloysite의 구별에 어려움을 초래한다.

---

\* 工科大學 材料工學科 助教

\*\* 工科大學 材料工學科 副教授

\* Assistant, Dept. of Materials Engineering., Kangweon National University

\*\* Associate Prof., Dept. of Materials Engineering., Kangweon National University

\* 이 논문은 1985년도 강원대학교 연구비에 의하여 수행되었음.

Churchman과 Carr에 의하면 halloysite를 IR과 XRD에 의해 peak의 수, 위치, 예민한 정도등의 특징에 따라 혼합 광물로 부터 halloysite를 구별할 수 있다<sup>3)</sup>고 보고하고 있으나 이러한 구별도 애매하여 halloysite와 kaolinite가 동시에 존재하는 경우 구별에 역시 어려움이 있다.

또한 전자현미경 (SEM과 TEM)에 의한 kaolinite와 halloysite의 구별이 널리 통용되고 있는데 halloysite는 tubular 형태이며, kaolinite는 platy, polygonal 입자로 보인다고 보고 되고 있다.<sup>4)</sup> 그러나 이러한 구별도 기기 분석의 발달로 TEM과 SEM으로 부터 얻은 지식이 종종 애매할 수 있다.<sup>5)</sup> 왜냐하면 halloysite가 다양한 입자 형태를 가지고 있기 때문에 구별에 어려움을 초래한다.<sup>6) 7) 8)</sup>

따라서 kaolinite의 입자 형태가 acicular 혹은 tubular 형태로 나타내더라도 무시할 수

없다.<sup>9) 13)</sup>

따라서 본 연구에서는 국산 점토의 응용 측면에서 기초 자료로 사용하기 위하여 천연 원료에 대해 시간을 소비하는 시료의 전처리 과정을 피할 수 있으며,<sup>10) 11)</sup> complex formation이 신속하고 간단하게 진행되는 formamide intercalation 반응을 통하여 halloysite와 kaolinite를 구별하고, 존재 함량을 정량하였으며, 국산 점토에 대한 crystallinity indexes를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2. 1. 시료 및 시약

Halloysite와 kaolinite를 함유하고 있는 국산 점토 27종과 외국 점토 3종을 200mesh (0.074 mm) sieve로 통과시킨 것을 사용하였다.

Table 1. Source, pretreatment, and composition of samples studied.

Sample	Composition *	Laboratory designation	Location / source
<b>Kaolin</b>			
Daemyung kaolin	K. H. Q. F. G.	DMK	Kimpo, Kyunggi
Hyepjin "	K. H. Q. G.	HPK	Unknown
Gaya "	K. H. Q. G. F. I.	G YK	Hapcheon, Kyung - Buk
Hadong "	K. H. Q. G. F. I.	HDK	Hadong, Kyung - Nam
Muan "	K. H. Q. G. F.	MUK	Muan, Chung - Nam
Sechang "	K. H. Q. G. F.	SCK	Unknown
Doim "	K. H. I. G. Q.	D I K	Unknown
Shinan "	K. H. Q. F. G. I.	SAK	Shinan, Chung - Nam
<b>Clay</b>			
Duksan clay	K. H. G. F. I.	D S C	Changweon, Kyung - Nam
Bugpyoung "	K. H. I. Q. F.	B P C	Bugpyoung, Kangweon
Yeoju "	H. Q. G. F. I.	Y J C	Yeoju, Kyunggi
Gochun "	K. H. Q.	G C C	Gochun, Kyunggi
Hampyeong "	H. K. Q. G.	H P C	Hampyeong, Chung - Nam
Pochun "	K. H. Q. F.	P C C	Pochun, Kyunggi
Oboo "	K. H. Q. G.	O B C	Sanchung, Kyung - Nam
Muan "	K. H. Q. F. G.	M A C	Muan, Kyung - Buk
Gigye "	H. Q. G.	G F C	Youngil, Kyung - Buk
Ogchung "	K. H. F. Q.	O C C	Unknown
Junju "	K. H. Q.	J J C	Junju, Chung - Buk
Yeasan "	K. H. Q. F. G.	Y S C	Yeasan, Chung - Nam
Neungju "	K. H. Q. F.	N J C	Neungji, Chung - Nam
Jangsan "	H. Q. I. F. G.	J S C	Jangsan, Kangweon
Jinhae "	K. H. I. Q. G. F.	J H C	Jinhae, Kyung - Nam
Gwangsan "	K. H. Q. F.	G S C	Gwangsan, Chung - Nam
Gaeun "	K. H. Q.	G E C	Gaeun, Kyung - Buk
Angam "	H. Q. K.	A G C	Unknown
Mokpo "	K. H. Q. G.	M P C	Mogpo, Chung - Nam
Mokjul "	K. H. Q. F.	M J C	Japan
Wamok "	K. H. Q.	W M C	"
Makao "	K. H. Q. F.	W K C	Hong - Kong

\* As in given Reference ; K = Kaolinite, H = Halloysite, Q = Quartz, F = Feldspar, G = Gibbsite, I = Illite

각 시료의 산출지, 전처리, 광물 조성은 Table 1.에 명시하였다.

실험에 사용한 시약은 formamide (kokusan, 1급시약)을 정제하지 않고 사용하였다.

## 2. 2. 시료 처리

각 시료내에 함유되어 있는 halloysite와 kaolinite를 구별하고 함량을 정량하기 위해 4 가지 처리를 하였으며, 자세한 것은 Table 2.에 명시하였다.

Table 2. Treatment of samples for estimation of halloysite and kaolin minerals.

Number	Treatment		Remarks
		Mode	
1	Unheated sample, moistend with water		Peak near 10Å ascribed to hydrated halloysite with contribution from illite-mica(cf. treatment 2); peak near 7 Å indicates kaolinite and / or dehydrated halloysite.
2	Oven-dried at 110 °C overnight		Both halloysite and kaolinite collapse to ~7Å; any residual line near 10Å indicates illite-mica.
3	Formamide spray, unheated sample (as in 1)		Dehydrated halloysite expands to ~10Å immediately (within hr) after spraying; kaolinite remains unexpanded at ~7Å within this time interval.
4	Formamide, 28 days immersion, unheated samples		Time scale sufficient for kaolinite component to attain maximum expand; both halloysite and kaolinite expand to ~10 Å; a residual line at ~7Å indicates some unexpanded kaolinite.

## 2. 3. X선 회절 분석 (X-ray Diffraction Analysis)

Table 2로 처리한 시료들을 characterization 하기 위해 X-ray power diffraction (XRD)를 사용하였다. 시료들은 aluminum holder에 넣고 X선을 회절시켰으며, 사용한 XRD는 Philips社 PW 1710 type 이었으며, operating condition은 Cu target, Ni filter, Slit 1°-0.1-1°, 가속전압 30kv, 전류 20mA, scanning speed 3°/min 였으며 counting range는 2θ각과 intensity 조절을 위해 임의로 바꾸어 가면서 사용하였다.

## 2. 4. Intercalation 정도 측정 (Degree or extent of complex formation)

Intercalation 정도는 intercalation 반응 결과 확장되는 층간거리의 intensity 비율로부터 측정하였으며,<sup>13)</sup> 방법은 Fig. 1에 도시하였다.

## Powder Diffraction Degree of Reaction

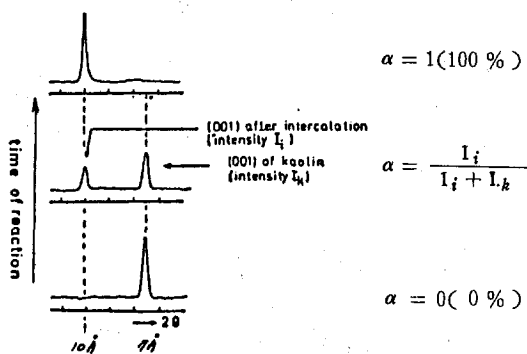


Fig. 1 Determination of the degree of intercalation from the intensity of the basal spacings

Formamide intercalation 반응 결과 확장되는 층간거리는 ~10 Å 가깝다.

따라서 intercalation 정도 α는

$$\alpha = I_{10} / (I_7 + I_{10}) \dots\dots\dots (1)$$

$I_7$  ; Kaolin 성분 (halloysite + Kaolinite)의 확장하지 않는 면간강도  
 $I_{10}$  ; 복합체의 면간강도

(1)의 식으로 부터 구하였다.

### 2. 5. 시차열 분석 (Differential Thermal Analysis)

DTA를 사용하여 kaolin minerals의 percentage를 구하였다. 이 percentage는 DTA 형태내 high-temperature (500 ~ 600°C) 흡열 peak의 intensity 혹은 peak area로 계산할 수 있다고 보고 되었다.<sup>14), 15)</sup>

본 실험에서는 standard kaolinite로 Fluka kaolinite를 사용하여 intensity를 비교 계산하였다.

시료 20 ~ 40mg을 취하고,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 reference sample로 heating rate 10°C/min (공기중), range 50으로 하였으며 사용한 DTA는 Japan Rigaku社 8306 type를 사용하였다.

### 2. 6. Crystallinity 측정

각 시료 자체에 대한 결정도를 조사하기 위해 측정하였다. 시료의 crystallinity는 XRD를 사용하여 측정하는 Hughes and brown method<sup>16)</sup>를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. Halloysite의 함량 측정

Halloysite 함량 측정은 Table 2의 처리 3으로 처리후 60min. 이내에 X-ray diffractometer로 부터 얻은  $2\theta$ , 8.7° (≒ 10Å 해당), 12.4° (≒ 7Å 해당)에서의 XRD intensity를 Table.3에 모았다. 또한 Degree of intercalation ( $\alpha$ )도 같이 적었다.

Table. 2의 처리 3은 시료내에 존재하고 있는 halloysite의 층간거리를 완전히 확장시키는 반면 시료내에 존재하고 있는 kaolinite는 complex를 형성하지 못한다고 보고되고 있다.<sup>17)</sup>

시료내 존재하는 halloysite의 함량 계산은 식 (1)로 부터 계산이 가능한 데 시료내에 illite (혹은 mica)의 001면 peak와 formamide intercalation 반응에 의해 증가된 층간거리가 일치하기 때문에 처리 2 (oven-drying)로 시료를 처리하여 illite (혹은 mica)의 존재 상태를 고려해야 한다.

그 결과 illite (혹은 mica)가 존재하지 않는다면 intercalation 정도가 halloysite의 함량이 되나 illite (혹은 mica)가 존재한다면 intercalation 정도에서 illite (혹은 mica)의 intensity 비율을 뺀값이 시료내 존재하는 halloysite의 함량이 된다.

측정 결과 GEC가 가장 많은 86%의 halloysite를 MJC, MKC가 23% halloysite의 함량을 나타내었으며, 각 시료의 halloysite의 함량은 Table. 4에 명시하였다.

**Table 3. Formamide intercalation reaction 에 의한 7Å과 10Å의 XRD intensity와 degree of intercalation**

Treatment	3		
Intensity	$I_7$	$I_{10}$	Degree of intercalation( $\alpha$ )
Sample			
DMK	48	30	$\alpha = 0.39$
HPK	48	98	$\alpha = 0.67$
GYK	64	74	$\alpha = 0.54$
HDK	54	92	$\alpha = 0.63$
MUK	46	48	$\alpha = 0.51$
SCK	40	92	$\alpha = 0.70$
DIK	44	88	$\alpha = 0.67$
SAK	48	86	$\alpha = 0.64$
DSC	36	44	$\alpha = 0.55$
BPC	44	68	$\alpha = 0.61$
YJC	24	48	$\alpha = 0.67$
GCC	50	40	$\alpha = 0.44$
HPC	54	50	$\alpha = 0.48$
PCC	48	32	$\alpha = 0.40$
OBC	56	52	$\alpha = 0.48$
MAC	46	44	$\alpha = 0.49$
GGC	36	50	$\alpha = 0.58$
OCC	38	100	$\alpha = 0.73$
JJC	36	48	$\alpha = 0.57$
YSC	42	44	$\alpha = 0.51$
JHC	54	44	$\alpha = 0.45$
GSC	46	54	$\alpha = 0.55$
GEC	18	100	$\alpha = 0.86$
AGC	20	50	$\alpha = 0.71$
MPC	30	42	$\alpha = 0.58$
MJC	86	25	$\alpha = 0.23$
WMC	57	24	$\alpha = 0.30$
MKC	61	18	$\alpha = 0.23$
NJC	30	40	$\alpha = 0.57$
JSC	22	36	$\alpha = 0.62$

### 3. 2. Kaolin minerals 의 함량 측정

Kaolin minerals 의 함량 측정 역시 Table 2 의 처리 4 로 장시간 ( $> 28$  days) 처리 후 formamide 반응 결과 증가한 층간거리의 peak intensity 를 halloysite 의 함량 계산에서와 마찬가지로 식(1)을 사용하여 kaolin minerals 의 함량을 구하였으며, 수치는 Table 4 에 명시하였다.

**Table 4. Percentages of kaolin minerals estimated from long-term intercalation and differential thermal analysis (DTA) and kaolinite by difference between the kaolin-mineral and halloysite values.**

Sample name designation	Kaolin minerals (%)		Halloysite (%)*	Kaolinite (%)**
	Formamide	DTA		
DMK	51	79	39	40
HPK	72	97	67	30
GYK	71	94	35	59
MDK	70	84	63	21
MUK	60	78	52	26
SCK	76	92	70	22
DIK	68	88	67	21
SAK	72	86	32	54
DSC	61	68	34	34
BPC	66	60	32	28
YJC	70	68	34	34
GCC	53	75	44	31
HPC	60	72	48	24
PCC	87	85	40	45
OBC	53	74	48	26
MAC	68	75	49	26
GGC	59	68	59	9
OCC	77	85	64	21
JJC	53	58	57	1
YSC	67	69	51	18
NJC	56	62	58	4
JSC	54	74	72	2
JHC	57	68	44	24
GSC	61	70	54	16
GEC	90	71	86	-15
AFC	62	50	71	-21
MPC	54	62	58	4
MJC	74	84	23	62
WMC	63	81	30	51
MKC	60	96	23	73

\* Estimated from rapid formamide treatment  
 \*\* Difference between kaolin percentage from DTA and Halloysite percentage

측정 결과 PCC, GEC의 경우 87%, 90%의 kaolin minerals 을 DMK, OBC, JJC는 51%, 53%, 53%의 kaolin minerals 을 함유하였다.

DTA로 측정된 kaolin minerals 의 함량은 HPK, MKC가 97%, 96%의 높은 함량을 NJC,

MPC가 62%, 61%의 낮은 함량을 함유하였다.

Formamide 반응과 DTA로 측정된 kaolin minerals 의 함량이 차이가 나는 것은 DTA로 측정된 함량이 과소 정량을 초래하기 때문이다.<sup>13)</sup>

### 3. 3. Kaolinite 의 함량

Kaolinite 의 함량은 DTA로 측정된 kaolin minerals 의 함량으로부터 Table 2 의 처리 3 의 반응으로 측정된 halloysite 의 함량을 빼서 얻었으며, 결과는 Table 4 에 명시하였다.

측정 결과 MKC가 73% 가장 많은 kaolinite 를 함유하고 있음을 알 수 있었다.

### 3. 4. Crystallinity index 측정

각 시료에 대해 Hughes & Brown 방법에 의해 측정된 crystallinity index 값을 Table 5 에 명시하였다.

**Table 5. Sample crystallinity VS percentage of kaolinite capable of being expanded by formamide**

Sample	Kaolinite (%)*	Crystallinity indexes
DMK	40	15.3
HPK	30	11.1
GYK	59	20.6
HDK	21	7.2
MUK	26	9.3
SCK	22	6.6
DIK	21	9.7
SAK	54	6.2
DSC	34	3.9
BPC	28	10.0
YJC	34	7.2
GCC	31	12.9
HPC	24	5.3
PCC	45	8.6
OBC	26	4.8
MAC	26	3.9
GGC	9	11.9
OCC	21	6.4
JJC	1	10.6
YSC	18	7.3
NJC	4	5.6
JSC	2	4.2
JHC	24	7.0
GSC	16	7.7
GEC	-15	7.0
AGC	-21	10.3
MPC	4	4.8
MJC	62	14.5
WMC	51	10.6
MKC	73	9.3

\* Difference between the percentage kaolin mineral (halloysite + kaolinite) from DTA and halloysite percentage.

측정한 결과 GYK가 20.6으로 가장 큰 crystallinity index 값을 나타내었고 MAC 경우 3.9로 가장 작은 crystallinity index 를 나타내었다. Kaolinite의 함량이 GYK, SAK 경우 59%의 kaolinite를 함유하고 있어도 SAK의 경우가 GYK보다 crystallinity index 값이 작은 것은 disordered kaolinite로 존재하고 있기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결 론

국산 점토의 산지별 활용 방안 모색을 조사하기 위해 formamide intercalation 반응을 통하여 기초조사를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Formamide에 의한 intercalation 반응 결과 국산 점토 27종은 kaolinite 보다 halloysite를 많이 함유하였다.

2. Formamide intercalation 반응에 의한 국산 점토의 정량 분석 결과 kaolin minerals은 GYK가 94%, halloysite는 GEC가 86%, kaolinite는 SAK가 59%를 함유하였다.

3. Kaolin minerals의 정량 결과 formamide intercalation 반응에 의한 수치가 DTA 수치보다 작았다.

4. XRD를 사용하여 측정한 crystallinity index는 GYK가 20.6, MAC가 3.9로 가장 작은 값을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Śródoń & D.D. Eberl, "The presentation of X-ray data for clay minerals", Clay Miner., 15, 317(1980).
2. G. J. Churchman, "Interlayer water in halloysite: Ph.D. Thesis", University of Otago, New Zealand, 258(1970).
3. G. J. Churchman and R.M. Carr, "The definition and nomenclature of halloysite", Clays & Clay Minerals, 20, 241(1975).
4. H. Beutelspacher and H.W. Van der Marel, "Atlas of Electron Microscopy of Clay Minerals and Their Admixtures", Elsevier, Amsterdam, 333(1968).
5. W.D. Keller W.D. Cheng, Hsia, Johns and Meng, Chi-Sheng, "Kaolin from the original kaoling (Gaoling) mine locality, kiangsi province, China", Clays & Clay Minerals, 28, 97(1980).
6. J.B. Dixon, "Kaolinite and serpentine group minerals: in Minerals in Soil Environments", J.B. Dixon and S.B. Weed. eds., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 357(1977).
7. J.H. Kirkman, "Morphology and structure of halloysite in New Zealand tephros", Clay & Clay Minerals, 29, 1(1981).
8. T. Sudo, S. Shimoda, H. Yotsumoto and S. Aita, "Electron Micrographs of Clay Minerals", Kodansha, Tokyo and Elsevier, Amsterdam, 203(1981)
9. G.W. Brindley and D. de Souza, "New varieties of kaolin-group minerals and the problem of finding a suitable nomenclature", Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem 1966, Vol. 1, L. Heller and A. Weiss, eds., Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 3
10. F. Al-Khalissi and W.E. Worrall, "The effect of crystallinity on the quantitative determination of kaolinite", Trans. Brit. Cera. Soc., 81(2), 43 (1982).
11. W.H. Fitzjohn and W.E. Worrall, "Mineralogical analysis of unfired brick clays", Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 79, 67(1980).

12. B.K.G. Theng, G. J. Churchman, J.S. Whitton and G.G.C. Claridge, "Comparison of intercalation methods for differentiating halloysite from kaolinite", *Clays and Clay Minerals*, 32 (4), 249(1984).
13. G. J. Churchman and B.K.G. Theng, "Intercalation of halloysites with amides; mineralogical factors affecting complex formation", *Clay Miner.*, 19, 161(1984).
14. K.H. Tan and B.F. Hajek, "Thermal analysis of soils: in *Minerals in Soil Environment*", J.B. Dixon and S.B. Weed, eds., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 865 (1977)
15. J.S. Whitton, "Differential thermal analysis: in *Methods for Mineral and Elemental Analysis*", N. Wells and R. E. Smidt, Compiler, New Zealand Soil Bur. Sci. Rept. 10D, D1.E1 - D1.E5 (1978)
16. J.C. Hughes and G. Brown, "A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock; climate and soil maturity", *J. Soil Sci.*, 30, 557(1979).
17. G. J. Churchman, J. S. Whitton, G.G.C. Claridge and B.K.G. Theng, "Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite", *Clays and Clay Minerals*, 32 (4). 241(1984)