

울산퇴적점토의 광물조성 특성

Mineralogical Properties of the Sedimental Clay in Ulsan

민덕기¹⁾, Tuk-Ki Min, 황광모²⁾, Kwang-Mo Hwang, 강문기³⁾, Mun-Ki Kang, 박종규⁴⁾, Jong-Kyu Park

- 1) 울산대학교 토목환경공학부 교수, Professor, Dept. of Civil & Environmental Engineering, Univ. of Ulsan.
- 2) 울산대학교 토목환경공학과 박사과정, Graduate Student, Dept. of Civil & Environmental Engineering, Univ. of Ulsan.
- 3) 한주엔지니어링 대표, President, Hanju Engineering Co.,Ltd.
- 4) 울산광역시 건설교통국 건설행정과, Construction Administration. Department, Ulsan Metropolitan City.

SYNOPSIS : The purpose of this study is to examine mineralogical properties of the soft clay that is distributed widely in Samsan area, Ulsan.

XRD analysis were examined to find the quantities of the clay minerals. And XRF, SEM and EDX analysis were also examined to investigate the chemical compositions and the structures of the clay. The properties of the samples from 2 sites in Samsan area were that the minerals of the clay were illite, kaolinite, chlorite, smectite and etc.. The plenty of illite has 38 to 53% of content in whole study area. And kaolinite had 18 to 30%, chlorite had 15 to 25%, and smectite had 4 to 12% of content, respectively. The results of SEM observation showed that appearances of Ulsan clay were sheet, plannar or needle form. Ulsan clay included the salt crystal of cubic and the foraminifera, which were related with the content of organ.

Key words : mineralogical properties, XRD, XRF, SEM, EDX, illite

1. 서 론

최근 연약한 점성토 지반에서 도로, 기초, 터널, 건축구조물 등을 축조해야 하는 토목기술자들에게는 퇴적층에 대한 공학적 특성뿐만 아니라, 광물학적 특성에 대한 지식이 필요하게 되었다.

점토는 입자크기가 작고 일반광물과 거동형태가 다르므로 20세기 초 Röntgen과 von Laue에 의해 발견된 X선과 X선 회절분석기법이 개발되어서야 점토광물에 대한 연구가 진행되었다. 각 점토광물구조에 대한 연구는 1932년 J. W. Gruner가 카올리나이트의 구조를 밝혀냈고[10], 1933년 Hofmann 등은 팽창구조를 나타내는 몬트모릴로나이트의 모델을 제안하였다[11]. 1939년 Grim 등은 운모형 점토광물의 일반형으로 일라이트를 소개하였다[9].

국내의 퇴적물 특성연구로는 박수철(1989)의 한국 연근해역 퇴적속도연구[5], 박용안 등(1989)의 황해 서남연근해역의 세립질 퇴적물의 동역학적 퇴적과정 및 지구화학적 특성[6], 박성재 등(1995)의 낙동강 하류지역과 대관만 해저지역의 토질특성 비교[4], 문지원 등(1997)의 영종도 비교화 퇴적물의 점토광물 조성 및 기원에 관한 연구[2] 및 김종대(1997)의 서부산 녹산공단 조성지 일대의 응용지질도 작성을 위

한 연구[1] 등이 수행되었다.

울산지역의 해성퇴적점토 특성에 관한 연구는 민덕기 등(1998)[3]에 의하여 수행된바 있으나, 해성퇴적점토의 광물학적 연구는 아직까지는 수행된 바 없다. 점토광물에 대한 자료분석을 통하여 점토광물에 관한 정보가 축적되면, 이를 건설프로젝트에 적용할 수 있는 기본적인 자료로 건설기술자에게 제공할 수 있을 것이다.

본 연구는 울산광역시 남구 삼산동에서 채취된 시료에 대하여 광물학적 특성을 규명하였다. 점토광물의 분석을 위해 2개 지역에서 채취한 시료에 대해 깊이별로 XRD(x-ray diffraction)분석을 실시하였으며, 대표적인 화학성분 분석을 위해 XRF(x-ray fluorescence spectrometer)를 수행하였다. 또한 입자구조와 화학적 특성을 검토하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)과 에너지분산분광법(energy dispersive x-ray spectrometer, EDX)을 이용하여 분석하였다.

2. 연구방법

퇴적점토의 광물학적 특성을 규명하기 위하여 남구 삼산동일대의 두 지점에서 점토시료를 각각 2m 깊이 간격으로 총 15개의 시료를 채취하였다. 대표시료에 대하여 물리적 성질에 관한 시험을 실시하고, 모든 시료에 대하여 X-선 회절분석을 통하여 주 광물조성과 점토광물조성을 조사하였다.

2.1 시료의 채취

시료의 채취는 울산역 앞과 삼산공구상가 인근에서 시료를 채취하였다. 시료의 구경은 BX($\phi 59\text{mm}$)로 하였으며, 시료채취 위치는 Fig 2.1에 나타내었다.



Fig. 2.1 시추조사 위치도

2.2 X-선 회절분석

X-선 회절(x-ray diffraction, XRD)은 점토광물연구와 동정파악에 가장 유효한 실험법이다. X선 회절에는 많은 방법이 있지만, 점토광물은 일반적으로 미정이므로 분말법이 적용된다. 본 연구에서는 X-선 회절분석은 Rigaku사제 Geigerflex 2301을 사용하였으며, $\text{CuK}\alpha$ 선으로 Ni-filter를 사용하였다. 측정조건은 전압 30kv, 15mA, scan speed는 $2^\circ \sim 1^\circ 2\theta/\text{min}$, 시정수 1sec, slit 1° (diverging slit) $\sim 0.3\text{mm}$ (receiving slit) $\sim 1^\circ$ (scatter slit)로 측정하였다. X-선 회절분석을 위한 전처리로 건조된 시료를 과산

화수소수 처리에 의해 유기물을 분해 후 수중침강법에 의해 2 μm 이하의 점토분을 분리하여 정방위시편을 만들어 분석하였다.

2.3 XRD에 의한 정량분석

X-선 회절법에 의한 광물의 정량방법에 대해서 많은 연구가 있었으나, 시료에 따른 광물의 특성이 다양하므로 실제적으로 정확한 정량은 매우 어려운 실정이다. 따라서 최대한 정확도를 높이기 위하여 내부표준물질을 이용한 방법으로 측정하였다. 내부표준물질로는 산화아연의 분말을 사용하였다. 또한 기질 효과와 무관하게 각 광물의 함량을 효과적으로 측정할 수 있는 Chung의 정량법(matrix flushing method)[9]으로 정량하였다. 모든 자료는 내부표준물질인 산화아연의 강도값을 나누어 그 비를 이용하였으며, 면적계산은 windows용 program인 photoshop을 이용하였다. 실험의 정밀성과 정확성을 위해 동일 시료를 2개 이상을 작성하였으며, 측정도 2회 이상하였다.

2.4 X-선 형광분석법

특정 X선은 전자선을 대음극 물질에 충돌시킴으로써 발생하지만, 전자선 대신에 X선(1차 X선)을 조사시킴으로써 조사된 물질에서 특성 X선을 발생시킬 수가 있다. 이 특정 X선을 2차 X선 또는 형광 X선(fluorescent x-rays)이라 한다. 형광 X선을 이용하여 행하는 분석법을 X-선 형광 분석법(x-ray fluorescence spectrometer, XRF)이라 하며, 형광 X선의 강도는 입사 X선의 강도에 비례하므로 X선원은 강력한 것일수록 좋다. 본 연구에서는 점토 퇴적물에 대한 화학분석을 위하여 기초과학연구원 부산분소의 XRF(x-ray fluorescence spectrometer)를 이용하였다. 측정조건은 최대허용전압 60kV, 최대허용전류 125mA, 최대부하가 3.0kW로 정해져 있다.

2.5 주사전자현미경(SEM) 관찰

주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)의 특징은 초점이 높은 심도를 이용해서 비교적 큰 표본을 입체적으로 관찰할 수 있다는 것이다. SEM은 시료 위를 주사된 상을 관찰함으로써 3차원적인 입체 상을 관찰할 수 있다. 또한 SEM은 각각의 camera system을 통하여 관찰 즉시 촬영을 할 수 있고, 이러한 주사전자현미경에 X-선 검출기를 부착하여 전자빔이 시료표면에 부딪칠 때 발생하는 X-선을 검출기에 기록함으로써 화학조성을 정량화할 수 있다. 본 연구에서는 대표 시료에 주사전자현미경을 행하여 점토시료 입자의 모양을 관찰하고, 에너지분산분광법(energy dispersive x-ray spectrometer, EDX,)을 통해 화학성분 분석도 병행하였다. 주사전자현미경 관찰은 기초과학연구원 부산분소의 Hitachi사제 Hitachi 4200을 사용하였으며, 배율은 $\times 3,000 \sim \times 10,000$ 로 하였다.

3. 토질특성 및 구성광물 성분

3.1 해성퇴적점토의 물리적 특성

삼산지역에서 채취된 대표적 시료에 대한 흙의 물리적 성질은 Table 3.1과 같다. 본 연구에 사용된 점토의 #200체 통과량은 95%으로 나타났으며, 자연상태의 함수비는 깊이에 따라 55%~75%, pH는 8.48~9.09, 유기물함유량은 10%이상, 염분함유량은 0.25%~0.34%로 나타났다.

3.2 주 구성광물

X-선 회절분석결과 본 시료의 대표적인 광물은 석영(quartz), 장석(feldspar), 각섬석(hornblende) 및 점토 광물인 일라이트(illite), 카올리나이트(kaolinite) 및 방해석(calcite) 등으로 구성되어진 것으로 나타났다.

Table 3.1 해성퇴적점토의 물리적 성질

구 분	#200체통과량 (%)	비 중 Gs	함수비 $\omega_n(\%)$	pH	유기물 함유량 (%)	염 분 함유량 (%)
S 2-9	95	2.67	55.25	8.48	10.01	0.25
S 5-15	97.5	2.61	57.78	8.41	10.00	0.34
St 2-9	98	2.66	64.30	8.59	11.42	0.26
St 5-15	99	2.62	74.92	9.09	10.99	0.29

3.3 점토광물의 구성

점토광물의 검토를 위하여 원 시료에서 $2\mu\text{m}$ 이하의 입자를 분리시키고, 점토분에 대해 X-선 회절분석을 행하였다. 그리고 광물의 식별과 그 특성을 조사하기 위해 가열처리 및 약품처리를 행한 후 X-선 회절분석을 하였다. 공구상가 인근 시료의 X-선 회절선을 Fig 3.1~3.3에 나타냈다. 공구상가 인근의 시료(S 2-9)의 무처리 결과에 10\AA , 5\AA , 3.3\AA 은 일라이트의 동정을 보이며, 14\AA 은 에틸렌 글리콜 처리시 17\AA 로 팽창하는 스멕타이트의 특성과 14.2\AA 의 동정의 녹니석으로 나타났다. 무처리 결과의 7\AA 과 3.5\AA 은 녹니석과 카올리나이트의 동정으로 3.5\AA 의 반사가 $\text{CuK}\alpha$ 24.9\AA 의 카올리나이트의 특성을 보였다. 550° 가열 시료에서는 7\AA 과 3.5\AA 이 사라지는 카올리나이트의 특성이며, 14\AA 의 반사는 녹니석 동정으로 나타났다. 무처리 시료에서 일라이트, 에틸렌 글리콜 처리시료의 스멕타이트와 녹니석, 550° 가열시료에서는 카올리나이트와 녹니석의 특성을 확인할 수 있었다.

울산역 앞 시료(St 7-19)에서는 무처리 결과에서 일라이트와 녹니석, 에틸렌 글리콜 처리시료의 스멕타이트와 녹니석, 550° 가열시료에서는 카올리나이트와 녹니석의 특성을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 볼 때 퇴적물의 점토광물은 일라이트, 스멕타이트, 카올리나이트, 녹니석으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

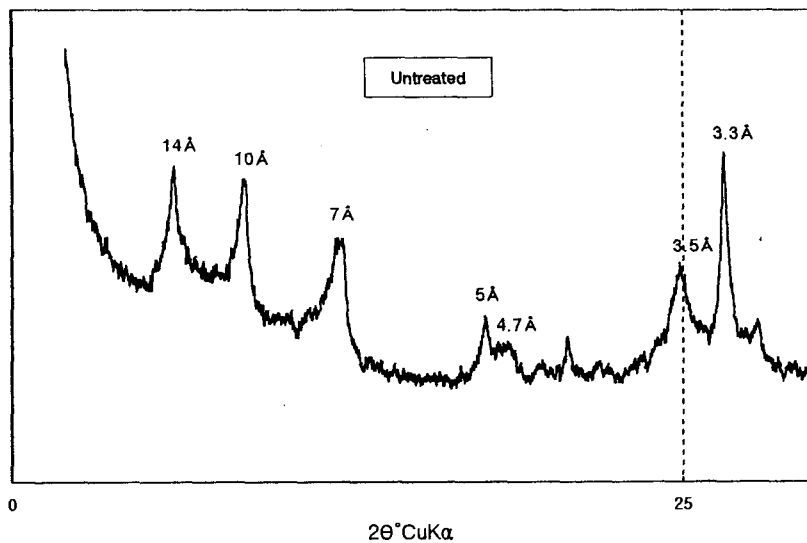


Fig. 3.1 S 2-9 시료 $<2\mu\text{m}$ 이하 점토분에 대한 XRD분석[untreated sample]

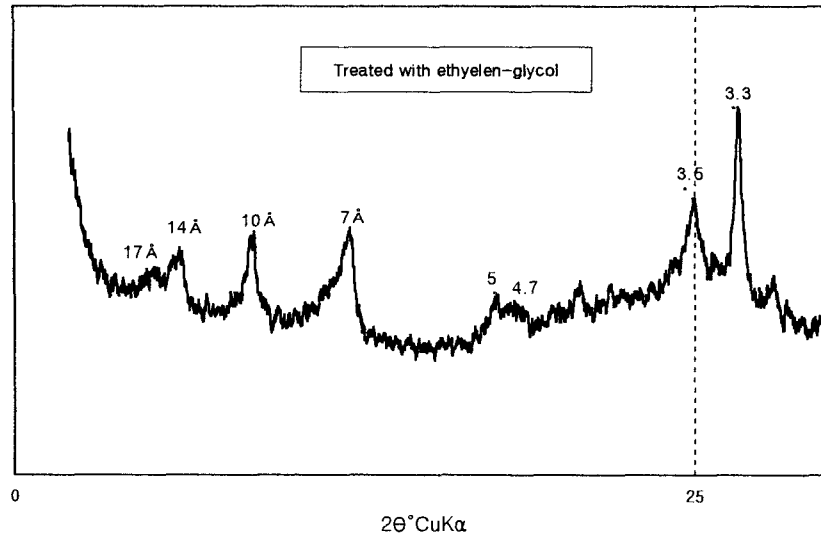


Fig. 3.2 S 2-9 시료 <math><2\mu\text{m}</math> 이하 점토분에 대한 XRD분석[treated with ethylene-glycol]

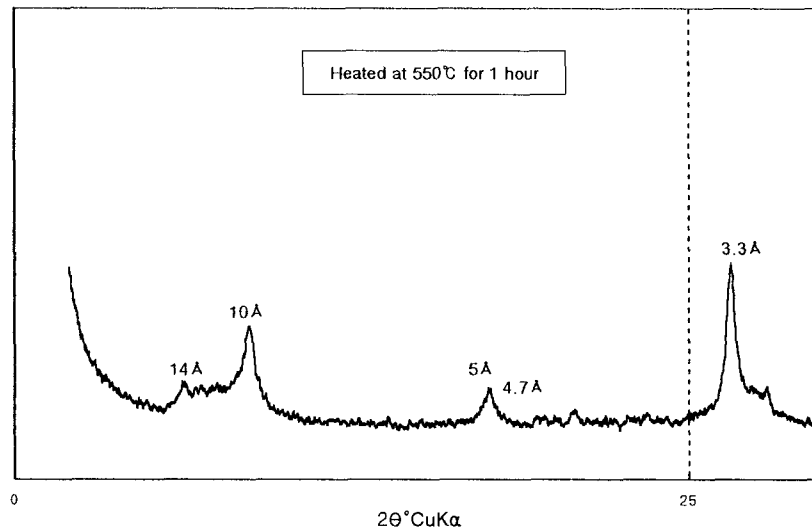


Fig. 3.3 S 2-9 시료 <math><2\mu\text{m}</math> 이하 점토분에 대한 XRD분석[heated at 550°C for 1 hour]

3.4 점토광물의 정량분석 결과

점토시료의 점토광물에 대한 정량분석 결과, 일라이트는 38.1%~53.9%, 카올리나이트는 18.3%~30.1%, 녹니석은 15.5%~25.7%, 스펙타이트는 4.0%~12.7%로 나타났다. 그림 3.4는 깊이에 따른 점토광물의 변화를 나타내며, 깊이가 깊어짐에 따라 각 점토광물 함량의 변화는 크지 않는 것으로 나타났다.

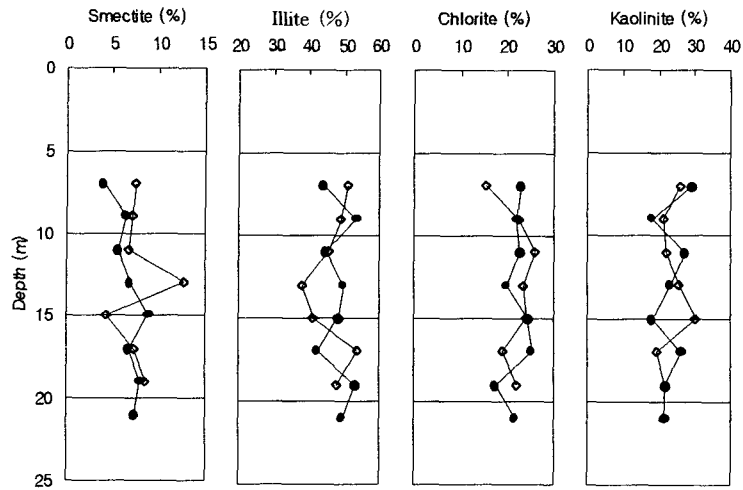


Fig. 3.4 깊이에 따른 점토광물의 변화(◇ : S ● : St)

4. 화학성분 및 입자구조

4.1 화학성분 분석결과

건조된 점토 시료에 대해 X-선 형광분석(x-ray fluorescence spectrometer, XRF)에 의해 화학성분을 분석하였으며, Fig 4.1은 깊이에 따른 화학성분의 변화를 나타낸 것이다. Fig 4.1에서 공구상가 인근의 시료(S1-7~S7-19)에서는 SiO_2 가 55.1%~62.3%로 가장 크게 나타났으며, Al_2O_3 는 13.8%~15.9%, Fe_2O_3 는 5.0%~5.9%로, SiO_2 와 Al_2O_3 , Fe_2O_3 가 전체의 80%정도를 차지하였다. 그 외 Na_2O_3 가 2.2%~2.5%, K_2O 2.2%~2.5%, MgO 1.8%~2.3%, CaO 1.1%~6.5%, MnO 0.06%, P_2O_5 0.01%~0.1%로 나타났다. 울산역 인근의 시료(St1-7~St8-21)에서는 Fig 4.1에서 보는 바와 같이 SiO_2 가 56.2%~59.9%로 나타났고, Al_2O_3 는 15.1%~17.3%, Fe_2O_3 는 5.7%~6.0%, 9.6%~11.3%의 작열감량 변화를 보여준다. 대체적으로 울산역 인근의 시료에서 Al_2O_3 와 Fe_2O_3 가 크게 나타났다.

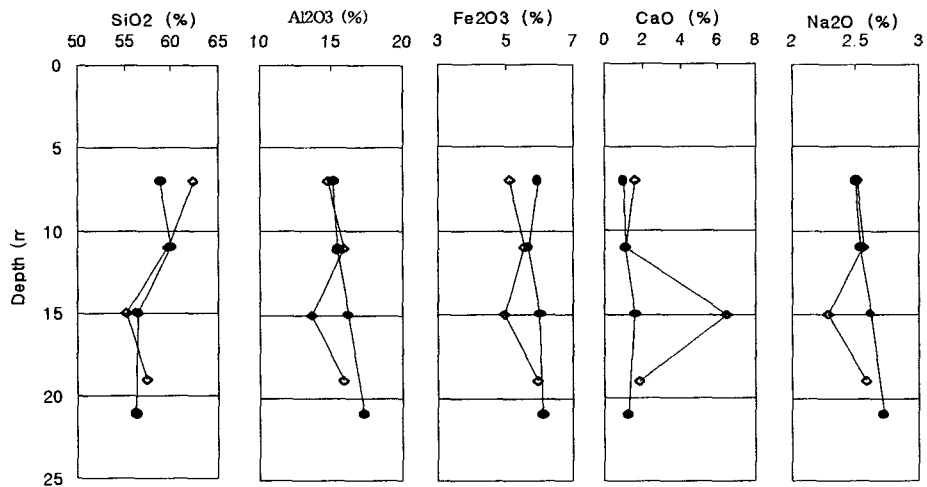


Fig. 4.1 깊이에 따른 화학성분 변화(◇ : S ● : St)

4.2 입자구조

Fig 4.2와 Fig 4.3은 주사전자현미경(SEM)으로 대표시료의 입자구조를 관찰한 것이며, 건조된 S, St 대표시료의 표면 모습이다. Fig 4.2는 S3-11 시료를 같은 장소에서 배율을 10,000배로 하여 촬영하였고, Fig 4.3은 St1-7 시료를 3,000배로 촬영한 것이다.

Fig. 4.2와 Fig. 4.3에서 나타난 것같이 점토는 판상 및 침상의 모양으로 이루어져 있는 것을 알 수 있으며, 석영과 장석의 결정들도 보이고 있다. 또한 정육면체의 소금결정과 유공충은 울산점토의 유기물 함유량과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.

Table 4.1은 S3-11의 3,000배에서 SEM과 EDX를 측정된 결과이다. SEM의 상이 뚜렷이 나타나지 않으나, 화학성분은 XRF에서 측정된 자료와 비교하여 거의 비슷한 양상이나, Al의 값이 상당히 높게 나타나며, 이것은 EDX측정시 점토라고 생각되는 부분을 주사하여 성분을 조사한 결과이다.

삼산공구상가 옆 S3-11 시료의 EDX결과 O원소가 58%, Al 10%, Si 21%로 전체의 89%를 구성하고 있다.



Fig. 4.2 S시료의 입자구조 (S 3-11)



Fig. 4.3 St시료의 입자구조 (St1-7, St3-11)

Table 4.1 S 3-11의 EDX 결과

Element	Line	Weight%	K-Ratio	Cnts/s	Atomic%
O	Ka	40.25	0.1520	71.46	57.89
Na	Ka	2.05	0.0101	9.61	2.05
Mg	Ka	3.28	0.0208	20.99	3.10
Al	Ka	12.07	0.0853	86.71	10.29
Si	Ka	25.02	0.1824	175.98	20.51
Cl	Ka	1.56	0.0117	8.55	1.02
K	Ka	4.00	0.0329	19.27	2.36
Mn	Ka	0.00	0.0000	0.00	0.00
Fe	Ka	4.74	0.0399	7.94	1.95
Pt	La	7.02	0.0405	0.42	0.83
Total		99.99			

5. 결 론

퇴적점토가 10m~30m 두께로 분포하고 있는 울산광역시 남구 삼산동 일원에서 지표부근~GL(-)20m까지의 퇴적층에 대한 구성광물과 점토광물의 정량분석을 수행하기 위하여 X-선 회절분석(XRD)을 수행하였으며, X-선 형광분석(XRF)으로 화학성분의 정량분석을, 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산 분광법(EDX)을 통하여 입자구조와 화학성분의 정량분석을 실시하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 삼산지역 점토의 주 구성광물은 석영, 장석, 방해석, 점토광물 등으로 나타났으며, 광물조성의 정량적 검토결과, 점토광물은 45%~71%의 범위로 나타났으며, 석영 16%~29%와 장석 9%~24%, 각섬석 0.0%~0.1%로 구성된 것으로 나타났다. 점토광물에 대한 정량분석 결과, 일라이트 38%~53%와 카올리나이트 18%~30%, 녹니석 15%~25%, 스멕타이트 4.0%~12%로 나타났다.
2. 화학성분 분석결과 SiO_2 는 55%~62%로 나타나며, Al_2O_3 는 13%~17%, Fe_2O_3 는 5%~6%의 범위를 보이며, 그 외 Na_2O_3 가 2.1%~2.7%, K_2O 2.5%~2.7%, MgO 2.0%~2.4%, CaO 0.9%~1.6%, MnO 0.06%, P_2O_5 0.1%로 나타났다. 전체적으로 SiO_2 는 깊이에 따라 감소하는 것으로 나타났다.
3. 점토의 입자구조에 대한 분석결과, 입자구조는 판상 및 침상의 모양으로 주로 점토로 이루어져 있는 것을 알 수 있으며, 또한 정육면체의 소금결정과 유공층은 울산점토의 유기물 함유량과 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 김종대, 오상훈, 박진근.(1997) 서부산 녹산공단조성지 일대의 응용지질도 작성을 위한 지화학 및 지질공학적 연구, 한국자원공학회지 제 34권, 2호, pp.180~205.
2. 문지원, 문희수, 송윤구, 이규호.(1997) 영종도 비고화 퇴적물의 점토광물조성 및 기원에 관한 연구, 자연환경지질, 제30권, 6호, pp.530~550.
3. 민덕기, 이종석.(1998) 달동 삼산지역의 연약지반기초 공법연구, pp.38~45.
4. 박성재, 정경완, Suwa fukuta,(1995) 낙동강 하류지역과 대판만 해저지형의 토질특성비교. 대한토목학회지 제 15권, 4호, pp.1055~1064.
5. 박수철.(1989) 한국연근해역 퇴적속도 연구, 한국과학재단 보고서, pp.50~52.
6. 박용안, 김경렬, 박수철, 김여상.(1989) 황해서남 연근해역의 세립질 퇴적물의 동역학적 퇴적과정 및 지화학적 특성, 한국과학재단 보고서, pp.30~35.
7. Borchardt, G. A.(1977) Clay mineralogy and slope stability: Special Report 133, Calif. Division of Mines and Geology, 15p.
8. Fisher, S. P., Fanaff, A. S., and Picking, L. W.(1968) Landslides of southeastern Ohio: The Ohio Jour. of Science 68, pp.71-80.
9. Grim, R. E., Bray, R. H., and Bradley, W. F.(1937) The mica in argillaceous sediments: Amer. Minerals. 22, pp.813-829.
10. Gruner, J. W.(1932) The crystal structure of kaollinte: Z. Kristallogr. 83, pp.75-88.
11. Hofmann, U., Endell, K. and Wilm, D.(1933) Kristalstruktur und Quellung von Montmorillonit: Z. Kristallogr. 86, pp.340-348.
12. Torrance, J. K.(1983) Towards a general model of quick clay development: Sedimentology 30, pp.547-555.