

## 하동-산청 고령토 중의 합철광물 연구

### Iron-bearing Minerals in the Kaolin from Hadong-Sancheong Area

金 洙 鎭 (Soo Jin Kim)

서울대학교 自然科學大學 地質科學科

(Department of Geological Sciences, College of Natural Sciences,  
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

**요약** : 최근 국내에서의 고령토의 다양한 공업적 이용추세는 다량의 고품위 고령토를 필요로 하게 되었다. 그러나 하동-산청지역의 고령토 광석은 저품위가 대부분인 반면 그 양은 막대하다. 고령토의 저품위 현상은 산화철광물과 합철 규산염광물등 고령토 이외의 광물들이 고령토 광석에 다량 함유된데 기인한다. 그릴제거, 자력분리 및 디티오나이트에 의한 침출등 종래의 정제 방법에 의하여 제작된 고령토 정광에는 아직도 상당량의 철분이 함유되어 있어서 정광의 품위가 높지 않다.

고령토 광석으로 부터 분리해낸 순수한 할로이사이트는 평균  $Fe_2O_3$  0.4%를 함유하고 있으며 이 철분은 할로이사이트내에 구조철로 함유되어 있다. 고령토에 함유되어 있는 합철광물로는 산화광물(적철석, 자철석, 침철석, 티탄철석)과 규산염광물(각섬석, 버미큘라이트, 일라이트, 녹니석)이 있다.

종래의 정제방법으로는 대부분의 산화철광물들은 제거 되었지만 버미큘라이트( $Fe_2O_3$  9.0%)와 일라이트( $Fe_2O_3$  1.2%)는 고령토 정광에 계속 남아 있어서 저품위 정광이 되고 있다. 버미큘라이트와 일라이트의 함유가 주로 고령토 정광의 저품위의 원인이 되고 있기 때문에 고품위 고령토 정광을 생산하기 위해서는 이들 두 광물을 제거해야 한다,

**ABSTRACT** : The recent trend of domestic diverse industrial utilization of kaolin requires an increasing amount of kaolin of high quality. The kaolin ores in the Hadong-Sancheong area, however, are mostly of low-grade but considerably large in the reserve.

The low-grade nature of the kaolin is attributed to the high content of other non-kaolin minerals including iron oxide and hydroxide and iron-bearing silicates, etc. The kaolin concentrate which was prepared by the conventional beneficiation method including degritting, magnetic separation and leaching with dithionite, still contains a significant amount of iron, resulting in the low-grade kaolin. The pure halloysite samples which were separated from the kaolin ores contain only small amount of iron, that is, average  $Fe_2O_3$  0.4%. Fe is included in halloysite as structural iron. The iron-bearing minerals which are included as impurities in the kaolin ores are iron oxides (hematite, magnetite, goethite, ilmenite), and silicates (hornblende, vermiculite, illite, chlorite).

By the conventional beneficiation method, most of iron oxide minerals are removed, but vermiculite ( $Fe_2O_3$  9.0%) and illite ( $Fe_2O_3$  1.2%) are remained in the kaolin concentrate, resulting in the low-grade concentrates. Presence of vermiculite and illite is the major quality-lowering factor for kaolin concentrate. Removal of vermiculite and illite is needed for the preparation of high-grade kaolin concentrate.

서 론

경남 하동—산청지역에서 산출되는 고령토는 그 매장량은 상당히 많으나 일부 고품위 고령토를 제외하면 대부분의 광석이 저품위여서 저품위 고령토를 고품위화하는 정제 기술개발이 오랫동안 연구되어 왔다.

고령토 광석은 주로 할로이사이트와 캐올리나이트로 구성되어 있지만 불순물로서 기타광물들이 상당량 함유되어 있어서 광석의 품위를 저하시키고 있다. 고령토에 불순물로 함유되어 있는 광물들을 물리적 및 화학적 정제방법에 의하여 제거하였음에도 불구하고 종래의 고령토 정광중에는 여전히 상당량의 철분이 남아 있어서 이를 원료로 사용한 각종 요업 및 화공제품의 품위를 저하시키고 있다. 그러나 고령토 정광중에 철분이 어떤 상태로 들어 있는가가 밝혀져 있지 않아서 이의 제거방안이 개발되지 못하고 있는 형편이다. 그래서 본 연구에서는 고령토의 품질저하의 주원인이 되고 있는 철분이 고령토에 어떤 상태로 내포되어 있는가를 규명하여 고품위 고령토 생산을 위한 정제기술개발에 기여하려는 것이 그 목적이다.

하동, 단성 및 산청지역의 고령토의 광물조성에 대하여 삼기남 등(1964, 1972, 1981), Sang (1982), 이상만 등(1977), 박금철 등(1974), 임응극 등 (1980), 김수진 등(1984)에 의하여 연구되었다.

이 연구들은 대부분 고령토정제 문제에 초점을 두지 않고, 주로 주성분광물들에 대한 연구였기 때문에 직접 고령토정제 기술개발에 활용할 수 있는 연구결과는 별로 찾아 볼 수 없는 실정이다.

고령토의 구성광물에 대한 과거의 연구방법을 검토하여 보면 주로 고령토 원광석에 대하여 X선회절분석을 하여 구성광물종을 감정하였는 바 약 5%이하로 함유된 미량 광물들은 결정도가 극히 양호한 경우를 제외하면 일반적으로 잘 감정되지 않을 뿐만 아니라 유사한 구조를 가진 광물들이 혼합되어 있어서 이들 부성분광물들의

감정이 제대로 이루어지지 못했다.

고령토정제에 있어서 주 대상물인 철분은 지금까지의 정제 연구결과(이동휘등, 1983)에 의하면 원광에 함유된 철분의 약 1/2이 제거될 뿐 나머지는 제거되지 않고 정광에 남아 있는 바 정광에 남아있는 철분뿐만 아니라 제거된 철분의 정체에 대한 철저한 연구가 지금까지 이루어지지 않고 있다.

고령토의 합철광물연구를 위하여 고령토 광석에 대하여 광상조사 및 체계적 시료채취, 현미경 관찰에 의한 광물분포 연구, 각종 실험을 위한 연구시료 제작, X선 회절분석에 의한 광물감정, 현미경하에서의 시료채취, 점토광물 분리실험, 산화철광물 제거실험, 산화철광물 분리실험, 단일점토광물시료 제작실험, 가열실험, 시차열분석, 인터칼레이션 실험, 화학분석, 전자현미경 분석, 적외선흡수 분광분석 및 피스바우어 분광분석 등의 방법으로 연구하였다.

고령토 원광석 개관

고령토 원광의 구성광물

고령토 원광석을 구성하고 있는 광물종이 각종 방법으로 감정 되었다. 고령토의 주 구성광물은 이 지역에서는 할로이사이트와 캐올리나이트 이지만 이외에도 고령토의 품위에 영향을 미치는 여러가지 광물들이 감정되었는 바 이 광물종들을 본 연구의 설명상 편리하게 분류 열거하면 Table 1과 같다.

고령토 원광의 화학조성

고령토 광석이라고 하면 보통 상품가치가 있는 것을 지칭하고 있다. 그러나 현재 철분을 다량 함유하고 있어서 상품가치는 없는 것이라 하더라도 이를 정제하여 고품위의 고령토로 만들 수 있게 되면 그것도 광석이라고 부를 수 있을 것이다. 그래서 여기서는 고령토 광상에서 산출되는 것으로서 주성분이 고령토광물로 구성되어 있는 것을 고령토 광석이라고 부르겠다.

고령토 원광의 화학조성은 대체로 그 색에 의하여 특정지워지기 때문에 고령토의 색에 따라

**Table 1.** Mineral species identified from the kaolin ores in Hadong-Sancheong area.

Mineral Species	Weight %	Occurrence
<b>White Silicates</b>		
Halloysite	75~100	regional
Kaolinite	0~ 50	regional
Nacrite		local
Illite	0~ 20	regional
Montmorillonite	0~ 90	local
Interstratified Illite/Smectite	0~ 90	local
Paragonite		local
<b>Other White Silicates</b>		
Plagioclase	0~30	regional
Gibbsite	0~30	local
Quartz	0~ 5	regional
Clinozoisite		local
Muscovite		local
Laumontite		local
<b>Colored Silicates</b>		
Hornblende	0~ 5	regional
Vermiculite	0~10	regional
Chlorite/Vermiculite Interstratified	0~10	regional
Chlorite	0~ 5	semi-regional
Dravite		local
<b>Oxides</b>		
Goethite	0~10	regional
Ferrihydrite	0~10	regional
Hematite	0~10	regional
Magnetite	0~ 1	regional
Ilmenite	0~ 3	regional
Anatase	0~ 3	regional
Lithiophorite	0~ 5	semi-regional
Birnessite	0~ 3	semi-regional

화학조성을 표시하면 Table 2와 같다.

**고령토 중의 불순물**

고령토중의 불순물이란 고령토의 주구성 광물인 소위 캐올리나이트군에 속하는 광물종 이외의 광물(Table 1 참조)로서 고령토의 품위에 악

영향을 주는 것들을 지칭한다. 고령토 원광석은 고령토광물(할로이사이트 및 캐올리나이트)이 약 70~95%를 차지하고 있고 나머지 5~30%는 불순물로 존재하는 광물들이다. 이들 불순물들이 고령토 정제시에 제거대상이 되는 물질들이다. 따라서 고령토를 정제하려면 우선 고령토광석에 함유되어 있는 불순물의 종류와 특성을 알아야 적절한 정제방법이 강구된다.

하동-산청 지역의 고령토에 불순물로 함유되어 있는 광물들을 그 기원에 따라 구분 표시하면 Table 3과 같다.

고령토중에 불순물로 함유되어 있는 광물중에서 모암의 풍화 잔류물로 존재하는 광물들은 대체로 그릴( grit)을 이루고 있기 때문에 쉽게 제거 된다. 그러나 고령토 생성시에 고령토와 같이 생성된 점토 광물들은 대체로 입자가 극히 작고 고령토 광물과 혼합되어 있어서 분리하기가 어렵다.

**Table 2.** Colors of kaolin and their chemical composition.

Colors of kaolin	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Reddish brown	35.2~50.1	31.0~43.2	3.0~19.8
Pink	32.3~50.2	34.1~41.7	0.9~ 3.0
Whitish	43.6~49.7	33.7~40.2	0.5~ 1.5

**Table 3.** Impurity minerals in kaolin and their origin.

Origin	Mineral Species
Residual from weathering	plagioclase, quartz, hornblende, (chlorite), paragonite, dravite, laumontite, muscovite magnetite, ilmenite
Neogenetic from weathering	vermiculite, illite, interstratified chlorite/vermiculite (C/V), interstratified illite/smectite (I/S), gibbsite, goethite, ferrihydrite, hematite, chlorite, lithiophorite, birnessite

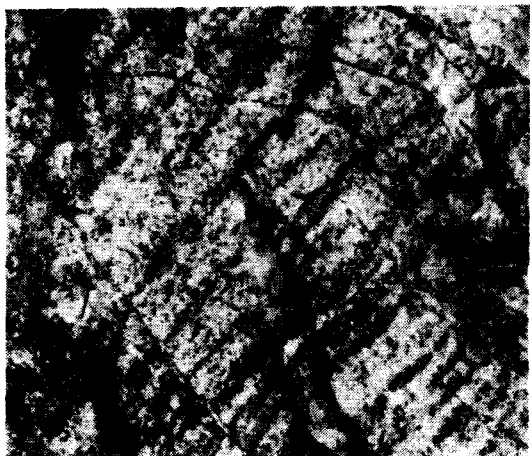


Fig. 1. Zonal distribution of red(R), pink(P) and white(W) kaolins in the profile of kaolin deposits.

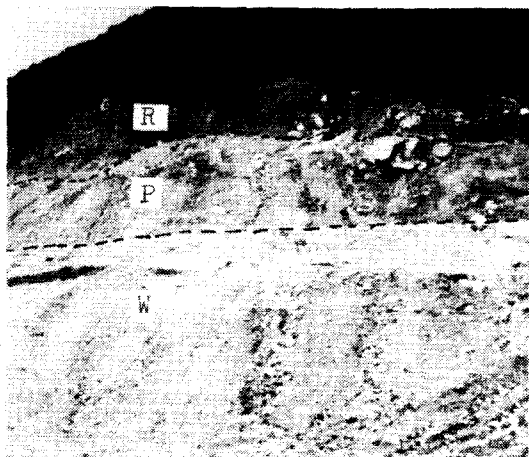


Fig. 2. Relic structure of gneissose anorthositic rock in kaolin ores. Dark parts consist of iron oxides and iron-bearing silicates.



Fig. 3. TEM photograph of goethite concentrate prepared by 5M-NaOH method. Note the acicular goethite crystals.

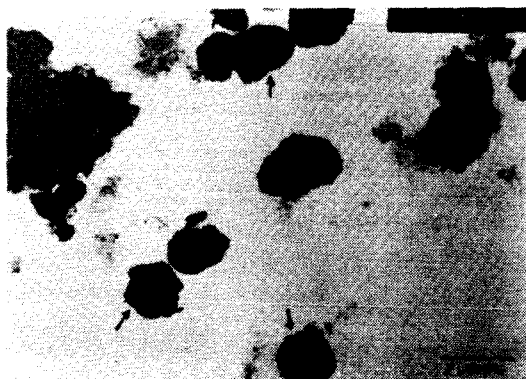


Fig. 4. TEM photograph of hematite concentrate prepared by 5M-NaOH method. Note the hexagonal shape.

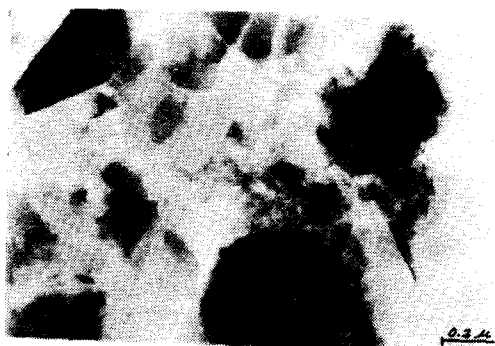


Fig. 5. TEM photograph of vermiculite concentrate. Prepared by 5M-NaOH and CBD methods.



Fig. 6. TEM photograph of illite concentrate. Prepared by 5M-NaOH and CBD methods.

**불순물의 산출상태**

불순물의 존재와 그에 따른 고령토의 품위는 거의 육안으로 알 수 있다. 고령토 중의 불순물의 함유양상은 그 성인상 (1) 모암의 풍화잔류물, (2) 고령토와 함께 생성된 표성 광물로 구분할 수 있다.

**모암의 풍화 잔류물의 산출상태** : 현재 대부분 고령토로 화하여 있지만 아직도 원래의 모암의 구성광물이었던 유색광물들이 원래의 모암의 구조였던 호상구조, 엽상구조, 포획구조 등을 보여 주면서 고령토 원광내에 그대로 남아 있는 경우가 많다.

(1) 호상구조

큰 규모의 호상구조를 보여주는 고령토를 살펴보면 고품위의 백색부분과 저품위의 갈색부분이 교호(Fig. 2)로 되어 있는 것으로 보아 고령토화작용을 받기 이전의 모암의 광물조성이 결국 고령토의 품위에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 즉 유색광물의 함유가 적었던 부분은 불순물의 함유가 없었기 때문에 그대로 고품위의 고령토로 화했으나 유색광물(주로 각섬석)을 다량 함유하고 있던 부분은 고령토화작용을 받아도 원래 불순성분(Fe, Mg 등)을 많이 함유하고 있었기 때문에 이들이 아직도 고령토에 남아 있어서 저품위 고령토를 만들고 있다.

고령토화작용이 미약한 부분에는 아직도 흑색의 각섬석의 단단한 입자들이 남아 있는 경우도 있으며, 고령토화작용이 상당히 진행된 부분에서는 각섬석이 비미클라이트, C/V혼합층광물 또는 녹니석화하면서 녹색을 띠고 있고 더욱 고령토화 작용이 진행된 부분에서는 황색 내지 갈색을 띠고 있다. 황색 내지 갈색은 침철석 및 비미클라이트의 생성에 기인한다.

(2) 엽상구조

고령토 광체내에 넓은 범위에 걸쳐 비교적 균일하게 엽상구조가 발달하여 있다(Fig. 2). 이 경우에도 불순물로 존재하는 유색부분이 현재 어떤 광물로 구성되어 있느냐에 따라 고령토화작용의 정도를 짐작할 수 있다. 고령토화작용이 고도로 진행된 경우에는 모암이 원래 이

와같은 구조와 불순물을 가졌다 하더라도 잔류구조만 보유하면서 철분 등 불순물의 함유가 적은 고품위 고령토가 생성되어 있는 경우도 있다.

(3) 포획구조

고령토 광체내에 곳에 따라 원래의 모암에 들어있던 각섬석편암이 포획암처럼 잔존해 있는 경우도 있다. 이러한 이질물이 다수 포획되어 있게 되면 채광할때 고령토에 섞이게 되기 때문에 고령토 품위를 저하시킨다.

(4) 녹색 암맥

고령토 광상 내에는 지역에 따라 차이는 있지만 상당량의 분암 암맥이 불규칙한 형태로 관입하여 있는바 이들 암석도 모암이 고령토화작용을 받을 때 동시에 풍화작용을 받아서 녹색 또는 황갈색 점토로 화해 있어서 고령토 채광시에 고령토에 섞여 들어가기 쉬워서 방해물이 되고 있다.

이 녹색점토는 주로 비미클라이트, 할로이사이트, 녹니석으로 구성되어 있다. 분암내에 존재하던 사장석은 할로이사이트로 화해 있으나 각섬석은 비미클라이트, C/V혼합층광물, 녹니석으로 화했거나 또는 아직 그대로 남아있는 경우가 많다.

(5) 석영맥

원래의 모암에 존재하던 석영맥이 잔류하여 고령토 광체내에 존재한다. 석영맥은 대체로 그 규모가 작아서 큰 것은 연장이 수 m이며 폭은 수십 cm인 것도 있으나 현미경적인 석영맥이 많이 관찰된다.

(6) 사장석 그릴

모암이 아직 완전히 고령토로 화하지 않아서 사장석의 일부가 단단한 입자들로 고령토에 함유되어 있는 경우가 많다. 이 경우에는 광석의 색은 백색이지만 손으로 만져보면 그릴이 손가락에 잡히고 거칠은 느낌을 준다.

**표성광물의 산출상태** : 고령토 광상은 대체로 지표면에서 하부로 갈수록 적색대, 홍색대 및 백색대로 3구분된다(Fig. 1).

(1) 적색 및 홍색 점토층

고령토 광상의 수직단면을 보면 대체로 표토

층은 적색이고 그 아랫쪽은 홍색(분홍색)이며 다시 그 밑에 백색 고령토가 산출된다.

적색층과 홍색층은 서로 접이하며 경계선도 일정하게 나타나지 않는다. 이와같은 층상구조는 오랫동안 걸친 풍화작용에 의하여 지표부에 산화철광물들이 집적되었기 때문이며 그 하부의 홍색부분은 비교적 색이 균일하게 착색되어 있는 것으로 보아 지표근처에서 침전되고 남은 극미량의 철분이 지하수와 함께 하부로 내려가다가 넓게 물들인 것같이 침전된 것으로 추정된다.

(2) 적갈색 세택

고령토 광체내에는 가끔 적갈색을 띤 세택들이 발달되어 있는 경우가 있다. 이들 세택은 고령토내의 틈을 따라 위로부터 특히 철분을 많이 함유하고 있는 지하수가 스며 내려와서 형성된 것으로 보인다. 세택의 규모는 여러가지이다.

(3) 황색, 갈색, 적갈색 반점

고령토가 생기기 이전에 존재하던 모암인 아노르도사이트와 각섬석편마암중의 사장석이 지하수와 반응하여 고령토가 만들어 질때 거기에 같이 함유되어 있던 합철광물(주로 각섬석)도 같이 지하수와 반응을 하여 버미콜라이트, C/V 혼합층광물 또는 녹니석으로 변질되었다. 이와같은 반응이 일어나는 동안  $Fe^{2+}$ 로 존재하던 철분이 주위의 높은 산화전위 때문에 쉽게  $Fe^{3+}$ 로 산화되면서 침철석( $FeOOH$ ) 또는 적철석( $Fe_2O_3$ )으로 침전되었다. 그래서 고령토 광체내에는 원래 각섬석이 있던 자리에 황색, 갈색 또는 적색을 띤 불규칙한 반점이 남아 있다.

(4) 산화망간 반점

고령토 원광석에 검은 색을 띤 산화망간광물로 구성된 작은 구상체들이 반점상으로 함유되어 있는 경우가 자주 관찰된다. 육안으로 산화망간광물들이 보이지 않는 경우에도 입체현미경으로 관찰하면 세립의 산화망간광물입자들을 관찰할 수 있다. 이 산화망간광물들은 고령토가 생성될 때 모암에 함유되어 있던 Mn이 분리되면서 지하수와 반응하여 모여서 구상체를 만든 것이다.

고령토 중의 합철광물의 특성

고령토 중에 불순물로 함유되어 있는 광물중에서 철분을 상당량 함유하고 있어서 고령토의 품위를 크게 좌우하는 광물로는 침철석, 적철석, 자철석, 티탄철석과 같은 산화광물과 그리고 버미콜라이트, 일라이트, 각섬석, 녹니석, C/V 혼합층광물과 같은 규산염광물이 있다.

이 합철광물들의 특성, 특히 정제와 관련된있는 광물학적 특성을 알기 위하여 여러가지 방법으로 각 광물들을 분리해 내어 각 광물들에 대한 연구를 하였다.

산화철 광물, 특히 침철석과 적철석은 5M-NaOH를 사용하여 1:1형 점토광물들을 선택적으로 용해(Kämpf and Schwertmann, 1982) 시킴으로써 연구에 충분한 양으로 농집시킬 수 있었으며 산화철광물의 제거는 CBD(Citrate-Bicarbonate-Dithionite)처리(Mehra and Jackson, 1960)에 의하여 가능했다. 각 단일광물시료들은 X선회절분석에 의하여 그 광물종을 확인하였다(Table 4).

중요 합철광물들의 산출상태와 화학조성에 관하여 설명하면 다음과 같다.

침철석

산출상태 : 침철석은 광상하부의 백색 광석내에서는 황색의 반점 또는 길게 물든 양상으로 산출하는데 이들은 모암에 있었던 각섬석의 배열상태를 나타낸다. 침철석을 침전시킨 Fe의 근원은 각섬석으로서 이것이 풍화환경에서 버미콜라이트로 변질되면서 다량의 Fe를 방출하였고 이때 방출된 Fe가 버미콜라이트 표면과 주위에 침철석으로 침전되었다. 광상 상층부에서는 침철석이 적철석과 함께 산출된다. 이때 광석의 색은 적갈색, 적색의 색을 띠게 된다. 또한 유기물이 많이 함유된 경우는 흑갈색을 띠는 경우도 있다. 일반적으로 광상 상부의 적갈색층에는 적철석이 침철석보다 우세하게 나타나는 경향이 있으며 광상하부로 갈수록 침철석이 우세하게 나타난다.

Table 4. X-ray diffraction data of goethite, hematite, vermiculite and illite in kaolin.

Goethite			Hematite			Illite(2M <sub>1</sub> )			Illite(1Md)		
I/I <sub>0</sub>	d(Å)	hkl	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	hkl	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	hkl	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	hkl
20	4.95	020	55	3.69	012	100	9.91	002	40	10.03	001
100	4.16	110	95	2.71	100	40	4.98	004	25	4.96	002
30	3.34	120	100	2.52	110	20	4.45	110, 020	100	4.47	020
40	2.68	130	60	2.21	113	10	3.86	$\bar{1}13$	15	4.35	11 $\bar{1}$
33	2.56	021	40	1.844	024	10	3.73	023	5	4.07	021
80	2.43	111	65	1.701	116	15	3.48	$\bar{1}14$	20	3.66	11 $\bar{2}$
40	2.24	121				80	3.33	006	15	3.34	003
35	2.17	140				20	3.19	114	10	3.06	112
16	1.789	211				15	2.99	025	10	2.91	11 $\bar{3}$
40	1.709	221				10	2.85	115	5	2.68	023
25	1.682	240				15	2.79	$\bar{1}16$	75	2.55	13 $\bar{1}$
25	1.553	151				25	2.56	200	10	2.46	131
			Vermiculite								
			I/I <sub>0</sub>	d(Å)	hkl						
			100	14.46	002	10	2.50	008	10	2.37	11 $\bar{4}$
			25	7.29	004	5	2.46	$\bar{1}33$	20	2.236	040
			10	4.87	006	5	2.24	221, 220	10	2.132	13 $\bar{3}$
			35	3.63	008	30	1.998	0010	10	1.990	—
			30	2.92	0010	10	1.498	0 $\bar{6}0$	15	1.817	—
									5	1.684	—
									15	1.664	11 $\bar{6}$
									10	1.631	204
									5	1.542	—
									40	1.495	060

전자 현미경 관찰에 의하면 대개 0.1 $\mu$ m 또는 그 이하의 극미립의 크기로 산출된다. 그 형태는 침상(Fig. 3) 또는 결정형이 불량한 타형을 이룬다.

**화합조성** : 자연산 침철석중의 Fe<sup>3+</sup>는 Al<sup>3+</sup>에 의하여 상당히 치환되어 있다. 이온반경 0.65 Å의 Fe<sup>3+</sup>를 0.53Å의 Al<sup>3+</sup>가 치환할때 단위포의 크기가 감소하기 때문에 X선회절선들이 작은 d 값을 갖는 저각도 쪽으로 이동되어 나타난다. 침철석의 경우(110)과 (111)회절선으로부터 계산된 단위포의 c<sub>0</sub>의 크기와 이를 Schulze(1984)의 실험에 의하여 구해진 곡선으로부터 얻어진 AlOOH mol%는 Table 5와 같다. (111)면의 d 값의 변화와 Al<sup>3+</sup> 치환량과의 관계를 표시하면 Fig. 7과 같다. 침철석의 Fe는 0~33%까지 치환 가능하다고 알려져 있으며 본 실험에서는 6~25

Table 5. Chemical composition of goethites in kaolin determined by atomic absorption spectrophotometer.

Sample	FeOOH mol %	AlOOH mol %	Color
B25-2	93.6	6.4	yellow
B28	78.8	21.2	yellow
B29	75.9	24.1	reddish yellow
D1-1	83.6	16.4	yellow
D2-2	79.5	20.5	reddish
E5	77.6	22.4	reddish
G2-2	81.5	16.5	reddish yellow
G6	78.8	21.2	reddish yellow

%까지의 변화를 보이는 것을 알 수 있다. 이 Al 치환정도는 광상의 깊이와 광석의 색깔에 관계가 있는데 시료를 광상하부의 황색~황갈색 광

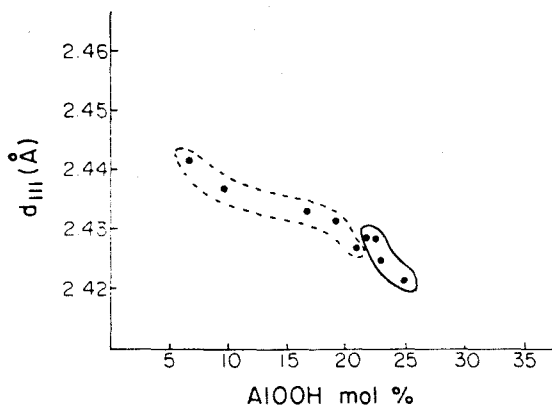


Fig. 7. Plot of  $d_{III}$  vs. Al content in goethite from kaolin ores. Full line : ores from the upper zone. Dashed line: ores from the lower zone.

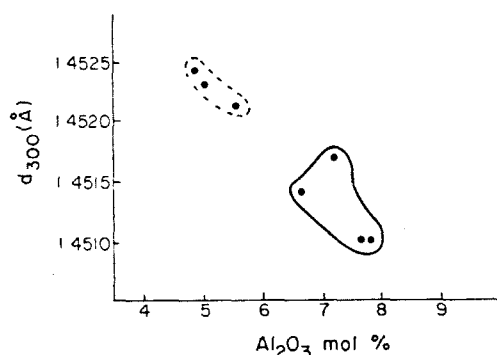


Fig. 8. Plot of  $d_{300}$  vs. Al content in hematite from kaolin ores. Full line : ores from the upper zone, Dashed line : ores from the lower zone.

석과 상부의 적갈색~적색 광석으로 크게 두가지로 구분하면 그림과 같이 되며 상부의 짙은 적갈색~적색 광석은  $Al^{3+}$ 에 의한 치환 정도가 크며 하부의 황색~황갈색의 광석은 그에 비해 상대적으로  $Al^{3+}$ 의 치환 정도가 작음을 알 수 있다. 이것은 광상 상부에서  $Al^{3+}$ 의 활성도가 높아 침철석이 성장할때  $Al^{3+}$ 이 침철석 구조 내로 보다 많이 쉽게 치환하여 들어갔기 때문이라고 생각된다.

#### 적철석

**산출상태 :** 적철석은 광상 상층부의 분홍색, 적색, 적갈색으로 착색된 곳, 또는 하부의 백색 고령토와의 접이부에 많은 틈을 따라 적색, 적

Table 6. Chemical composition of hematites in kaolins determined by atomic absorption spectrophotometer.

Sample	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol %	Color
B	92.4	7.6	적갈색
C13-3	95.0	5.0	적갈색
C17	92.4	7.6	적갈색
D2-2	94.5	5.5	적색
E5	93.6	6.7	적색
G2-2	95.2	4.8	적갈색
G6	92.8	7.2	적갈색

갈색으로 착색된 부분에 주로 나타나는 산화철 광물이다. 광상하부의 백색 고령토내에는 적철석이 존재하지 않는 것이 침철석과 다른점이다. 광상 상부로 갈수록, 또 짙은 적갈색, 진한 적색으로 갈수록 적철석의 함량이 침철석의 함량보다 크다.

침철석 보다는 입자의 크기가 커서 대개 지름이 0.2~1.0 $\mu m$ 의 크기이며 형태는 보통 다소 불규칙한 원형에 가까운 형태를 보여주나(Fig. 4) 육각판상체의 외형을 보이는 경우도 있다.

**화합조성 :** 침철석과 마찬가지로 적철석의  $Fe^{3+}$ 도  $Al^{3+}$ 에 의하여 16%까지 치환하는 것으로 알려져 있다. 적철석의  $d_{300}$ 으로 부터 계산된  $a_0$  값을 Schwertmann 등(1979)의 관계식에 대입하여 얻어진  $Al_2O_3$ 의 mol%는 Table 6와 같으며  $Al^{3+}$ 치환량과  $d_{300}$ 과의 관계는 Fig. 8과 같다. 광상 상부와 광상 하부의 시료로 크게 구분하면 Fig. 8에서 보는 바와 같이 침철석 보다는  $Al^{3+}$ 치환량이 작아  $Al_2O_3$ 가 5~8 mol% 정도 치환되어 있으며 하부에서 상부로 갈수록  $Al^{3+}$ 의 치환 정도가 큰 것을 알 수 있다. 이것 역시  $Al^{3+}$ 의 활성도가 상부에서 높기 때문인 것으로 생각된다.

#### 티탄광물

티탄철석은 고령토에 극소량 함유되어 있으며 아나타제도 소량 함유되어 있다.

#### 각섬석

**산출상태 :** 각섬석은 모암인 회장암, 각섬석



편마암의 주요 구성광물로서 고령토 광석에서도 모암에서의 배열상태를 그대로 보존하며 산출된다.

이 각섬석은 광석내에서 순수한 각섬석으로 산출되는 경우도 있으나 대부분의 경우, 황색, 연 녹색, 녹황색등의 광물로 변질되어 있다. 변질되지 않은 각섬석도 모암내의 각섬석에 비해 풍화로 인하여 부분적으로 미세한 입자들의 집합체로 존재하는 경우가 많다. 각섬석은 얇은 박편으로 조개집이 발달된 버미큘라이트로 변질되어 있다.

**화학적 조성 :** 고령토 광석에 포함되어 있는 각섬석을 분리해 내어 전자현미분석을 실시하였다. 고령토 중의 불순물 특히 산화철 광물들과 일부 불순 규산염 광물도 각섬석이 풍화를 받아 생성된 것이기 때문에 고령토 중의 불순물 연구를 위해서는 근원 물질인 각섬석의 화학분석도 필요하였다.

그 결과는 각섬석이 평균  $Fe_2O_3$  17.12%를 함유하고 있음이 밝혀졌다. 자세한 분석값은 Table 7과 같다.

Table 7. Electron probe analysis of hornblende.

Samples	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	46.24	44.92	44.92	47.20	45.06
TiO <sub>2</sub>	0.51	0.61	0.67	0.38	0.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.49	13.22	12.82	9.97	11.89
FeO	13.87	14.16	14.55	15.13	15.51
MnO	0.30	0.25	0.26	0.31	0.28
MgO	11.42	10.99	11.17	12.45	11.06
CaO	12.29	12.07	11.99	12.00	12.04
Na <sub>2</sub> O	1.02	1.20	1.22	0.98	1.15
K <sub>2</sub> O	0.49	0.71	0.80	0.45	0.63
Total	97.61	98.13	98.41	98.88	98.23

Values in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1(16.22), 2(16.56), 3(17.01), 4(17.69), 5(16.14)

**버미큘라이트**

**산출상태 :** 버미큘라이트는 고령토 광상내에 광범하게 분포하는 점토광물로서 광석중에 대개 황색 반점으로 나타나지만 녹색반점으로 나타나는 수도 있다. 각섬석의 변질산물로 나타나

며 각섬석이 있던 자리에 생성되어 각섬석의 배열조직을 그대로 보존하며 광석내에 분포하는 것이 특징이다. 버미큘라이트가 황색을 띠는 것은 표면에 흡착되어 있는 침철석의 미립자들 때문이며 이 침철석을 생성시킨 Fe의 근원은 역시 각섬석으로서 각섬석이 버미큘라이트로 변질될 때 방출된 Fe<sup>2+</sup>가 침철석으로 침전되었다. 그래서 버미큘라이트는 침철석과 밀접히 수반되고 있다(Fig. 5). 이 침철석을 CBD 방법에 의해 제거시키면 철이 부분적으로 환원되어 연 녹색이 나타난다. 버미큘라이트는 기타 다른 점토 광물과는 달리 육안으로도 관찰가능할 정도의 크기로 부터 점토 크기의 입자에 이르기까지 입자의 크기가 다양하며 때로는 4~5mm에 이르는 큰 입자들이 관찰된다.

**동 정 :** 버미큘라이트는 저면회절선의 d값이

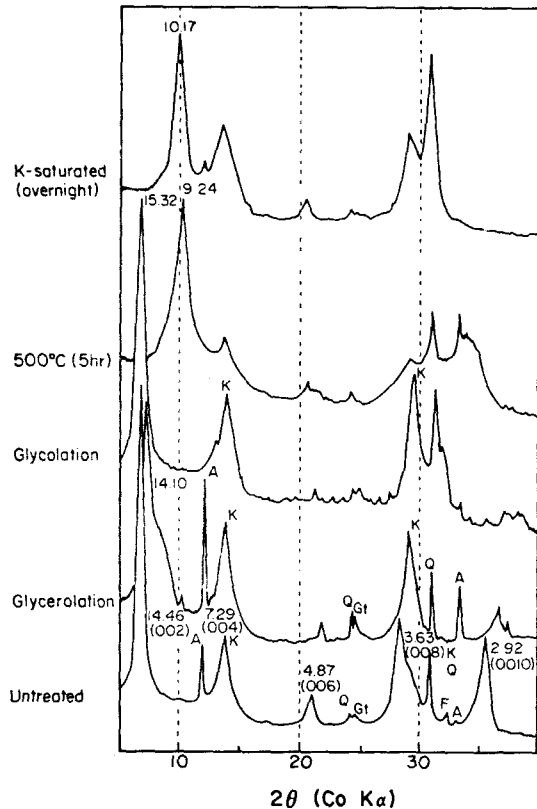


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of vermiculite treated with heat, organic materials and cations. A: amphibole, Q: quartz, K: kaolinite, Gt: goethite, F: feldspar.

녹니석과 같다. 그래서 불충분한 실험으로 인하여 녹니석으로 잘못 동정하기 쉽다. 그러나 본 실험에서 여러가지 실험에 의하여 버미쿨라이트 입이 밝혀졌다.

버미쿨라이트의 원시료와 처리된 시료에 대한 X-선회절 다이아그램은 Fig. 9와 같다. 여기서 알 수 있듯이 버미쿨라이트의 저면회절선의 d값은 녹니석의 d값과 같지만 (001) 회절선이 다른 회절선에 비해 강도가 높고 폭이 좁아 회절선의 모양이 매우 뾰족함을 알수있다. 이것이 녹니석과 구별되는 특징이다. 가열실험에 의하면 100°C에서는 탈수현상이 일어나지 않지만 200°C로 가열하면 탈수되어 층간격이 10Å으로 수축됨을 알 수 있다. 또한 에칠렌그리콜 및 그리세롤 흡착실험에서 층이 팽창하지 않음이 확인되었고 K<sup>+</sup>에 의한 층간 양이온의 교환반응후 10Å으로 층이 수축됨을 알 수 있다.

**화확조성 :** 버미쿨라이트 시료에 대하여 CBD 처리한 결과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.12%가 추출되었으며 CBD 처리후의 순수한 버미쿨라이트는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.98%를 함유하고 있음이 밝혀졌다.

**일라이트**

**산출상태 :** 일라이트는 지역에 따라 그 함량의 변화를 보이지만 고령토 광석내에 분산되거나 산포상으로 광범하게 산출된다. 특히 염기성 암맥 연변부가 적색계통의 색으로 착색된 곳이나 소규모 석영맥 주위에서 농집되어 나타남이 종종 관찰된다. 일라이트가 주성분인 광석은 촉감이 매우 매끄러우므로 보통의 할로이사이트 광석과는 쉽게 구별할 수가 있다.

5M-NaOH 처리를 하지 않은 원시료와 처리한 후 농집된 일라이트의 투과전자현미경 사진은 Fig. 6과 같다. 두 경우에 있어서 형태의 차이는 없으며 모두 판상으로써 입자의 윤곽은 특정한 기하학적 모양을 보이지는 않는다.

**동정 :** 일라이트는 결정도가 낮고 입자가 작아서 특히 고령토 중에서 할로이사이트와 혼합되어 있을 때는 대부분의 회절선이 할로이사이트와 중첩되며 구분의 기준이 되는 저면회절선도 강도가 낮고 회절폭이 커서 시료중에 5% 이

상 들어있어야 회절선이 나타나서 통상의 X선 회절분석으로는 그 존재를 과소 평가하기 쉬운 광물이다. 그러나 5M-NaOH 방법을 사용하여 1:1 층상 광물을 선택적으로 용해시키면 일라이트만을 농집시킬 수 있으므로 시료에 함유된 일라이트의 양을 어느 정도 알 수 있다. 이와같은 실험에 의하면 2μm 이하의 입도로 분리된 고령토 시료의 경우 약 5~20% 정도의 일라이트가 함유되어 있음이 밝혀졌다.

**화확조성 :** 일라이트내 Fe의 함량을 알기 위해 먼저 시료를 CBD 처리하여 산화철광물을 제거한 다음 5M-NaOH 처리를 하여 일라이트를 농집 시켰다. 농집된 일라이트는 불산과 반응시켜 용액상태로 만든 다음 원자흡수 분광분석기로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량을 구하였다. 분리된 일라이트의 철함량은 평균 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.2%이다(Table 8). 따라서 일라이트 중의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 절토광물 전체의 평균 함량보다 약간 높음을 알 수 있다.

**녹니석과 C/V 혼합층 광물**

녹니석과 C/V 혼합층 광물은 광석 중 청색, 녹색 반점부에 버미쿨라이트와 함께 산출되는 경우가 있으나 그다지 광범하게 산출되지는 않는다. 녹니석이 버미쿨라이트와 함께 산출되는 경우에는 그 동정이 어렵다. X선회절선의 강도만의 차이가 있을 뿐 버미쿨라이트와 거의 같기 때문이다. 그러나 녹니석의 경우에는 400°C 이상으로 가열하면 (001) 회절선의 강도가 높아지는 특징이 있다. C/V혼합층광물은 29.45Å의 회절선이 특징적이며 550°C에서 24.5Å으로 수축하고 에칠렌그리콜처리하면 30.1Å으로 팽창한다. 극소량으로 수반되기 때문에 분리하기 곤란하여

**Table 8.** Iron content (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%) of systematically treated kaolin samples.

Sample	Untreated	Extracted by CBD	Remnants (halloysite + Illite)	Illite
B31	1.25	0.20	1.05	1.58
C2	0.31	0.02	0.29	0.34
J6	1.25	0.29	0.96	1.25
E1-2	0.68	0.02	0.64	1.44
K1-2	1.14	0.19	0.95	1.39

철함량을 알 수 없다. 그러나 극소량이기 때문에 정광에 미치는 영향은 무시해도 좋을 정도이다.

“고령토 정광” 중의 철의 정제

종래의 정제방법으로 정제된 소위 “고령토정광”은 고령토광물(할로이사이트와 캐올리나이트)로만 구성되어 있는 진짜 정광이 아니라 고령토광물과 함께 다른 점토광물들(버미큘라이트와 일라이트)이 불순물로 함유되어 있다는 것이 밝혀졌다.

위에서 살펴본 바와 같이, 고령토의 주구성광물인 할로이사이트는 철을  $Fe_2O_3$  0.4%, 버미큘라이트는 9.0%, 일라이트는 1.2%를 함유하고 있다. 따라서 고령토 정광중에서 버미큘라이트와 일라이트가 함유될수록 정광의 품위가 떨어지는 결과를 가져온다. 버미큘라이트와 일라이트에 함유되어 있는 철과 또한 할로이사이트에 존재하는 소량의 철이 어떤 상태로 존재하는지를 고찰하여 보겠다.

이들 점토광물에 철이 함유될 수 있는 가능성은 두가지 밖에 없다. 즉 (1) 철이 이들 광물격자구조내에 존재하는 경우와 (2) 산화철이 이들 광물내에 불순물형태로 극미립으로 들어 있는 경우이다. 이 두가지 경우 중 어느 것에 해당하는가를 검토하여 보면 다음과 같다.

버미큘라이트 내의 철

버미큘라이트에는 거의 항상 상당량의 산화철광물들이 수반되고 있기 때문에 이를 CBD 처리하여 산화철광물들을 제거한 후의 잔류물 즉 순수한 버미큘라이트를 분석하였던 바 평균  $Fe_2O_3$  9%내외의 철분이 함유되어 있음이 밝혀졌다. 이것은 중요한 사실로서 고령토 정광에 버미큘라이트가 밀접히 수반되고 있는 점을 고려할때 고령토 정광의 저품위 현상의 주요인이 바로 버미큘라이트의 함유에 있다는 것을 알 수 있다.

그러면 버미큘라이트에 함유되어 있는 철분이 어떤 상태로 함유되어 있는가를 알아보기 위하여 전자현미경관찰, 적외선흡수분광분석 및 뫼스바우어분광분석을 실시하였다.

전자현미경 하에서의 관찰에 의하면 CBD 및 5M-NaOH 처리한 버미큘라이트 입자들이 산화철과 같은 불순물을 함유하고 있지 않았다 (Fig. 5). 또한 적외선 흡수스펙트럼 (Fig. 10)에서도 산화철광물의 존재가 나타나지 않았다. 이러한 사실은 버미큘라이트에 함유되어 있는 철분이 버미큘라이트의 격자구조내에 격자의 구성단위로 존재함을 지시해 준다고 볼 수 있다. 그러나 이러한 결론을 좀더 명확한 증거로 뒷받침하기 위하여 뫼스바우어 분광분석을 실시하였다.

CBD 처리하여 산화철을 제거한 버미큘라이트의 뫼스바우어스펙트럼 (Fig. 11)은 높은 철분함량 ( $Fe_2O_3$  9%내외)을 고려할 때 그 흡수도가 상당히 낮게 나타나고 있는 바 이는 CBD 처리시에 버미큘라이트의 구조가 일부 파괴된데 기인하는 것으로 생각된다. Fe는  $Fe^{3+}$ 와 소량의  $Fe^{2+}$ 로 존재하며  $Fe^{3+}$ 는 8면체 배위자리(octahedral site)내에 M1 자리와 M2 자리에 1:2의 비율로

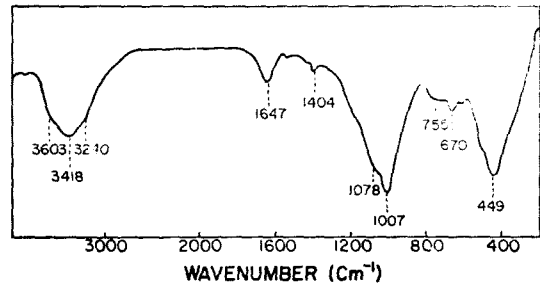


Fig. 10. Infrared absorption spectra of vermiculite treated with CBD.

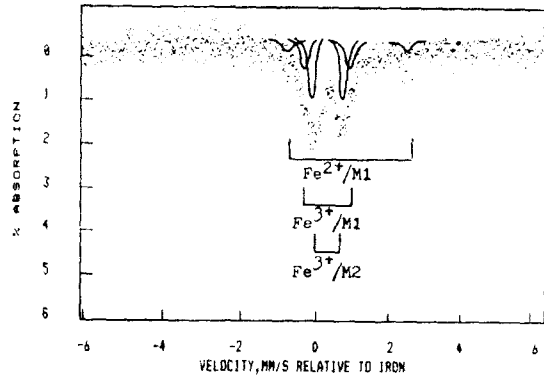


Fig. 11. Mössbauer spectra of vermiculite treated with CBD.

차지 하고 있으며 일부 M1자리의  $Fe^{3+}$ 를  $Fe^{2+}$ 가 치환하고 있는 것은 CBD처리시에  $Fe^{3+}$ 이온의 일부가  $Fe^{2+}$ 로 환원된 것을 의미한다. CBD처리 후의 버미큘라이트의 색이 옅은 녹색을 띠는 현상도 이를 뒷받침해 준다.

이상과 같은 실험결과를 요약하면 버미큘라이트 내에 존재하는 철분은 버미큘라이트의 구조 내에 구조철 (structural iron)로 존재한다.

**일라이트 내의 철**

고령토 광석으로부터 침전법, 원심분리, 5M-NaOH처리, CBD 등 과정을 거쳐 분리한 일라이트는 완전 백색을 띠고 있으나 화학분석 결과  $Fe_2O_3$  0.34~1.58%, 평균  $Fe_2O_3$  1.2%를 함유하고 있어서 동일 시료에 함유되어 있던 할로이사이트의 철함량(평균  $Fe_2O_3$  0.4)보다 약 3배의 철을 함유하고 있다.

그러던 일라이트내에 존재하는 철분은 어떤 상태로 존재하는 가를 알기 위하여 CBD 처리 후 5M-NaOH 처리전과 처리후의 산물에 대하여 전자현미경을 관찰하였다. Fig. 6은 CBD 처리후 이를 다시 5M-NaOH 처리한 것의 TEM사진이다. NaOH 처리후의 시료에서는 일라이트만이 존재하고 산화철광물과 할로이사이트는 보이지 않으며 일라이트 입자내에 산화철광물의 존재가 관찰되지 않는다.

또한 일라이트의 적외선흡수스펙트럼(Fig. 12)에서도 산화철 광물의 존재가 나타나지 않고 있다. 일라이트에 대한 피스바우어 분광분석에서도 불순물로서의 산화철광물의 함유에 대한 증거가 나타나지 않았다. 이러한 사실은 버미큘라이트에서와 마찬가지로 일라이트 내에 함유되어

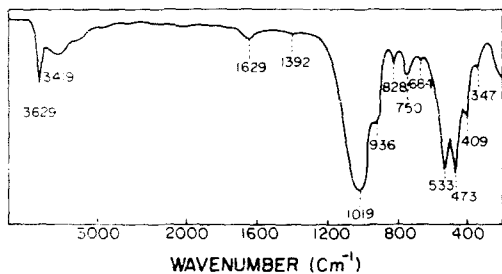


Fig. 12. Infrared absorption spectra of illite.

Table 9. Iron content of halloysites.

Samples	79-2	76-3	79-6	79-7	79-8
$Fe_2O_3$	0.18	0.35	0.53	0.71	0.21

Table 10. Chemical analysis of halloysite (79-2).

$SiO_2$	46.34	BaO	tr
$Al_2O_3$	38.76	SrO	0.06
$Fe_2O_3$	0.18	ZrO <sub>2</sub>	tr
CaO	0.75	F	0.02
MgO	0.22	H <sub>2</sub> O(+)	12.07
MnO	0.01	H <sub>2</sub> O(-)	2.96
K <sub>2</sub> O	tr		
Na <sub>2</sub> O	0.38		
TiO <sub>2</sub>	0.01	Total	101.76

있는 철분도 구조철 (structural iron)로 존재함을 지시해 준다.

**할로이사이트 내의 철**

할로이사이트도 다소의 산화철 광물들을 수반하고 있어서 이를 CBD 처리에 의하여 탈철시켰을 때 할로이사이트 광물자체가 가지고 있는 철분은 Table 9에서 보는 바와 같이  $Fe_2O_3$  0.18~0.71%, 평균  $Fe_2O_3$  0.40%로 나타났다. 그러나  $Fe_2O_3$  0.2%내외의 것도 있는 것으로 보아 할로이사이트는 실제 상당히 순수한 광물인 것으로 인정된다. Table 9에 있어서 시료 79-2를 제외한 다른 시료들은 다소 소량의 일라이트를 함유하고 있다.

한편 순수한 할로이사이트 시료(79-2)에 대한 완전화학분석치는 Table 10과 같다.

평균  $Fe_2O_3$  0.4%의 철분이 할로이사이트 내에 어떤 상태로 들어 있는가 알기 위하여 CBD 처리전과 CBD 처리후의 산물에 대하여 전자현미경관찰을 하였다. CBD 처리전의 시료에는 산화철 광물들이 혼합되어 있으나 CBD 처리후의 시료는 TEM 사진에서 산화철 광물들이 전혀 보이지 않았다. 또한 할로이사이트 내에도 산화철의 불순물의 존재가 관찰되지 않았다.

전자현미경하에서 할로이사이트 입자들이 산화철 입자들을 함유하고 있지 않는다면 할로이사이트내에 존재하는 소량의 철분이 구조내에

들어있을 가능성이 크다. 그래서 철이 할로이사이트의 구조내에서 존재 하는지, 만약에 그렇다면 Fe가 Al을 치환하여 존재해야 하기 때문에 이의 여부를 알아보기 위하여 적외선분광분석을 실시하였다.

할로이사이트에 대한 적외선분광분석은 CsCl 펠렛을 제작하여 실시하였다. 단일 할로이사이트내의 Al이 Fe에 의하여 치환되어 있으면  $865 \sim 875\text{cm}^{-1}$ 에서 Fe-OH-Al의 bending진동이 있게 된다(Farmer, 1974). 그러나 탈철처리한 모든 할로이사이트 시료에 대한 적외선분광분석 스펙트럼에서도  $865 \sim 875\text{cm}^{-1}$  위치에 뚜렷한 흡수대는 나타나지 않았으며 또한 산화철광물의 흡수스펙트럼도 나타나지 않았다. 이와같은 현상은 철분의 함량이 적은 것에 기인하는 것으로 생각된다.

프스바우어 분광분석에서도 할로이사이트가 너무 소량의 철을 함유하고 있어서 스펙트럼에 감지가 되지 않았다.

이상의 실험으로부터 할로이사이트내에 존재하는 철은 극소량이긴 하지만 할로이사이트의 격자구조내에 존재하는 구조철(Structural iron)로 존재한다고 볼 수 있다.

### 토의 및 결론

고령토 정광의 품위를 저하시키는 가장 큰 원인은 합철광물인 버미클라이트( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  9.0% 함유)와 일라이트( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.2% 함유)가 고령토의 주성분 광물인 고령토 광물(할로이사이트와 소량의 캐올리나이트) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.4% 이하 함유)에 섞여 있기 때문이다. 이들 합철광물에 대한 연구 결과, 버미클라이트와 일라이트에 함유되어 있는 철분은 이들 광물내의 격자의 구성단위가 되어 있는 소위 구조철(structural iron)로 존재한다는 것이 밝혀졌다. 즉, 고령토의 주구성 광물인 할로이사이트 자체는 철분을 극소량만 함유하고 있는 거의 순수한 광물이지만 합철광물인 버미클라이트와 일라이트가 고령토정광에 다량 함유되어 있어서 고령토 정광의 품위를 저하시키고 있다.

예를 들어서 고령토 정광이 할로이사이트 80%, 버미클라이트 10%, 일라이트 10%를 함유하고 있을 경우, 이 정광은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.36%를 함유하게 되고, 할로이사이트 90%, 버미클라이트 5%, 일라이트 5%를 함유하고 있으면 정광은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.88%를 함유하게 된다. 여기서 버미클라이트와 일라이트만 제거하면 고 품위의 고령토 정광을 생산할 수 있다.

**감사:** 본 연구는 1985년도 과학기술처 특정연구개발과제인 “고령토 종합활용기술개발(II) 중에서 “고령토 중의 합철광물연구”의 일부이다. 본 연구를 위하여 지원하여 준 과학기술처에 대하여 감사하며 본 연구의 모든 과정에서 적극적으로 도와 준 정기영 군에게 감사한다. 또한 본 논문을 사독하여 주신 연세대학교 문희수교수에 감사하는 바이다.

### 참 고 문 헌

- 김수진·장세원·윤혜은 (1984) 고령토활용을 위한 기초조사연구: 광물연구(II). 과학기술처 1-63.
- 박금철·최석진·박용갑 (1974) 국산 카오린광물에 수반된 철화합물의 종류 및 존재상태 구명에 관한 연구. 한국요업학회지, 22-30.
- 이상만·김수진·정지곤 (1977) 하동—산청지역 점토광상에 관한 광물학적 및 성인적 연구. 지질학회지, 13, 1-14.
- 이동휘·오종기·이화영 (1983) 국산 고령토의 정제기술에 관한연구. 과학기술처 27-2070-1, 1-190.
- 임응극·박순자·정수진·김환 (1980) 국내 점토광물의 특성연구. 대한요업학회지, 17, 13-19.
- 상기남·김철·김철주 (1964) 점토 및 점토광물(II) 하동 카오린에 대하여. 지질광상조사연구보고, 7, 135-146.
- 상기남·김동학·조한익 (1971) 하동—산청지역 고령토 및 점토 광상조사 보고서 국립지질조사소, 1-98.
- 상기남·신홍자 (1981) 하동—산청지역에 분포

金 洙 鎭

- 된 회장석의 광물학적 연구. 조사연구보고, 11, 185-214, 동력자원연구소.
- 조명승·조건준 (1973) 고령토에 대한 선광예비 실험. 지질광물조사 연구보고서 IV. No. 1, 1-8.
- 황기엽·이동희·오종기 (1978) 저품위 고령토의 정제에 관한 연구. 대한광산학회지, 15, 315.
- Brindley, G.W. and Brown, G. (1980) Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Min. Soc., London.
- Farmer, V.C. (1974) The Infrared Spectra of Minerals. Min. Soc., London.
- Iannicelli, J. (1976) High extraction magnetic filtration of kaolin clay. Clays Clay Miner., 24, 64-68.
- Kämpf, N. and Schwertmann, U. (1982) The 5 M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. Clays Clay Miner., 30, 401-408.
- Kolm, H., Oberteuffer, J.A. and Kelland, D. (1975) High gradient magnetic separation. Sci. Amer., 233, 46-54.
- Mehra, O.P. and Jackson, M.J. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner., 7, 317-327.
- Schulze, D.G. (1984) The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. Clays Clay Miner., 32, 36-44.
- Schwertmann, U., Fitzpatrick, R.W., Taylor, R.M. and Lewis, D.G. (1979) The influence of aluminium on iron oxides. Part II, Preparation and properties of Al-substituted hematites. Clays Clay Miner., 27, 105-112.
- Sang, K.N. (1982) Mineralogy and genesis of halloysite deposits at the Hadong-Sancheong area, Gyongsangnamdo, South Korea. Ph. D. thesis, University of Tokyo.