

## 국내산 불석광물의 이온치환 특성 연구

### Cation Exchange in Zeolites from the Guryong Mine

김수진(Soo Jin Kim) · 이기무(Ki-Moo Lee)

서울대학교 지질학과

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

**요약** : 경북 구룡포에 소재한 구룡광산에서 산출하는 불석(클리놉틸로라이트와 모데나이트의 집합체)에 대한  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  및  $NH_4^+$  등 양이온의 치환성질을 알아보기 위하여 배치실험을 실시하였다. 60~80 메쉬 및 230 메쉬의 시료를 사용하여 각각 50ppm의 농도를 가진 용액과 반응시켰다. 반응후의 용액은 AA 및 전극( $NH_4^+$ )으로 분석하여 치환량을 측정하였다. 본 연구결과  $Pb^{2+}$ 와  $NH_4^+$ 가 다른 이온들보다 훨씬 높은 선택성을 보여 주었다. 불석에 대한 이온들의 선택성은  $NH_4^+$ ,  $Pb^{2+} \gg Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+} > Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ 와 같다. 실험결과 불석시료가 용액으로부터 흡착한 양이 시료로부터 용액으로 추출된 양보다 훨씬 높게 나타나고 있는 바 이는 이온치환보다는 불석의 시브(sieve) 효과에 의한 이온흡착현상이 우세하게 일어났다는 것을 지시해 준다. 본 실험은 이 불석이 중금속과 암모니아와 같은 오염물을 제거하는 데 사용될 수 있음을 보여준다.

**ABSTRACT** : Batch experiments were conducted to determine the amounts of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $NH_4^+$  exchanged on the untreated natural mixture of clinoptilolite and mordenite from the Guryong mine, Guryongpo, Kyungbug-do, Korea. For cation-exchange selectivity experiments, separate portions of 60~80 or >230 meshes were individually saturated with solutions of  $Pb(NO_3)_2$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $FeCl_2 \cdot nH_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , and  $NH_4OH$  having the concentration of each 50ppm. After equilibrium, samples were centrifuged and the supernatants were analyzed for cations using atomic absorption spectrophotometry (for metallic ions) and electrode (for  $NH_4^+$ ). Larger but less energetically solvated cations such as  $Pb^{2+}$  and  $NH_4^+$  are considerably more selective than smaller but more energetically solvated cations such as  $Co^{2+}$  and  $Fe^{2+}$ . Experiments show that the selectivity series is  $NH_4^+$ ,  $Pb^{2+} \gg Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+} > Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ . The amounts of the removed cations from solutions are generally much higher than those of the extracted ones from the samples. It suggests that the removal of cations from the solutions are mainly due to the sieving effects of zeolite structure with subordinate cation exchange. This study shows that the zeolite in this study can be used to remove the pollutants such as heavy metals and ammonia.

### 서 언

불석이 양이온치환의 성질을 가지고 있다는 것은 오래전부터 알려져 있다. 경북 영일군 구룡광산에서 산출하는 불석은 주로 클리놉틸로라이트와 모데나이트로 구성되어 있다. 이 두 광물은 서로

밀접하게 수반되고 있어 분리가 어려워서 두 광물의 혼합물에 대한 양이온치환 특성이 연구되었다.

클리놉틸로라이트는 c축 방향에 8개 및 10개의 사면체로 구성된  $7.05 \times 4.25 \text{ \AA}$ ,  $4.60 \times 3.95 \text{ \AA}$ 의 크기를 가진 환상 채널을 가지고 있고 a축 방향으로 8개의 사면체로 구성된  $5.4 \times 3.90 \text{ \AA}$  크기의

채널을 가지고 있다 (Merkle and Slaughter, 1968). 한편, 모데나이트는 5개의 사면체로 구성된 c축 방향의 5.81 Å 및 b축 방향의 3.87 Å의 채널을 가지고 있다. 그러나 모데나이트의 채널은 서로 1/2만큼 전이되어 있어서 자유롭게 통과할 수 있는 최소 직경은 2.8 Å밖에 되지 않는다 (Meier, 1961).

Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 크기를 클리놉틸로라이트와 모데나이트 중의 채널의 크기와 비교하면 이들 이온들은 불석중의 채널을 통하여 쉽게 치환할 수 있다. 그러나 이들의 수화물은 크기가 크기 때문에 채널을 통과할 수 없다.

불석을 이용한 중금속흡착실험은 이미 많이 이루어져 왔다 (Ames, 1994a, b; Vaughan, 1978; Hulbert, 1987). 그러나 경북 영일군 구룡포읍 구룡광산에서 산출하는 클리놉틸로라이트와 모데나이트가 혼합되어 있는 불석시료의 이온흡착능력과 그 기작을 알아보는 것이 본 연구의 목적이다.

### 연구재료

본 연구에 사용된 불석시료는 경북 영일군 구룡포읍 지역에 분포하는 제3기 눌대리 조면암질 응회암층 내에서 산출되는 것으로서 주로 클리놉틸로라이트로 구성되어 있고 소량의 모데나이트, 스펙타이트, 사장석, 석영을 함유한다 (Fig. 1 및 2). 클리놉틸로라이트와 모데나이트는 모두 미정질이며 서로 밀접하게 수반되고 있어서 분리가 곤란하며 상대적 함량도 시료에 따라 다소 변한다. 실험에 사용된 시료는 두 광물이 서로 비슷한 양으로 함유되어 있으며 광석의 색은 백색이다. 실험에 사용된 불석시료의 X선 형광분석값은 Table 1과 같다.

### 실험방법

실험에 사용된 불석시료는 원광석을 우선 몰탈에 갈아서 시브로 60-80 메쉬 및 230 메쉬로 분류하여 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 중금속 이온용액은 순도가 높은 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>(OH) 등으로써 이들 각각을 탈이온

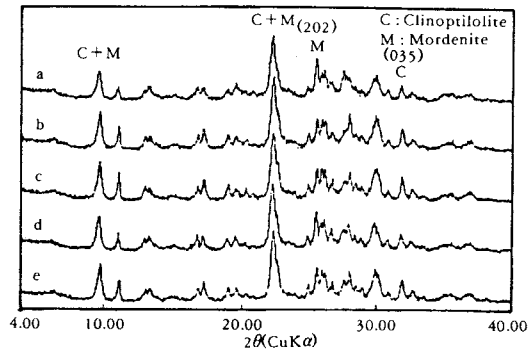


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the Nuldaeri zeolitic tuff from the Guryong mine. a) and b): whitish tuff, c): greyish tuff, d) and e): greenish tuff.

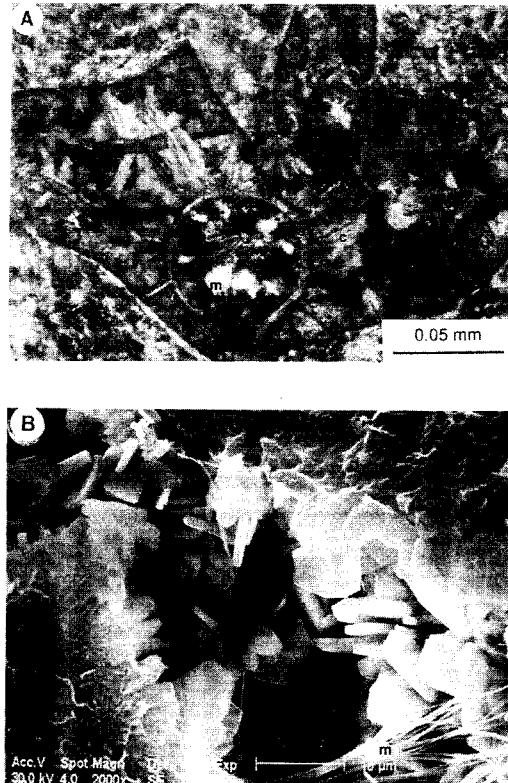


Fig. 2. A. Photomicrograph of zeolite tuff from the Guryong mine. Glass shards are pseudomorphously replaced by clinoptilolite (c). Note the mordenite (m) crystallized inside of smectite (s) globule. B. SEM photograph showing the crystallization of tabular clinoptilolite and fibrous mordenite.

**Table 1.** Chemical analysis of zeolite sample studied.

SiO <sub>2</sub>	60.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.05
TiO <sub>2</sub>	0.24
MnO	0.02
CaO	2.29
MgO	1.21
K <sub>2</sub> O	2.26
Na <sub>2</sub> O	0.66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02
LOI	18.87
Total	99.89

수에 용해시켜 제작하였다.

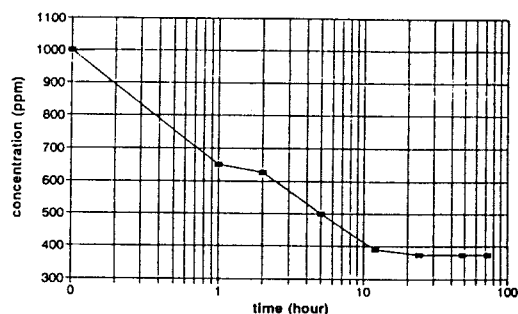
용액의 농도는 모두 50ppm으로 제작하였으며 100ml의 용액에 0.5g의 불석시료를 넣어 반응시켰다. Na 포화시료는 불석시료를 1M NaCl 용액으로 80°C에서 여러번 처리하여 제작하였다. 반응산물은 거름종이로 걸러서 0.1M AgNO<sub>3</sub> 용액을 사용하여 Cl<sup>-</sup>이 없을 때까지 증류수로 세척한 후 하룻동안 건조시켰다.

금속 이온농도측정은 10ml을 취하여 원자흡광분석기(AAS)를 사용하여 분석하였다. 암모늄 농도는 Philips사의 암모늄전극을 사용하여 측정하였다.

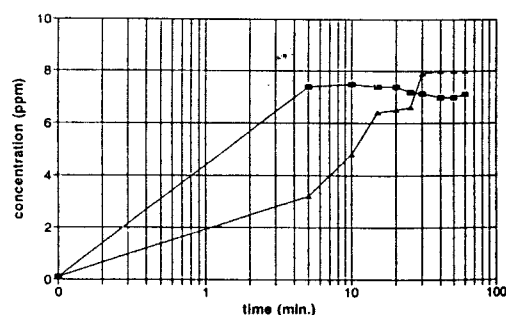
### 실험결과

#### Pb<sup>2+</sup> 용액과 불석의 반응

Pb<sup>2+</sup>의 농도가 1000ppm인 용액 100ml에 불석시료 0.5g을 가하여 Pb<sup>2+</sup>의 제거능력을 알아 보았다. 60~80mesh의 시료인 경우에는 Pb<sup>2+</sup> 농도 1000ppm의 용액이 1시간만에 Pb<sup>2+</sup> 농도 650ppm의 용액으로 되어 Pb<sup>2+</sup>가 약 35% 제거되었으며 약 12시간 후에 Pb<sup>2+</sup>가 약 60% 제거된 후 평형에 도달하였다(Fig. 3). 한편 230mesh의 시료인 경우에는 3시간만에 농도 620ppm의 용액이 410ppm의 용액으로 되어 Pb<sup>2+</sup>가 약 34% 제거되었으며 약 3~4일 후에는 48~57% 제거되었다. 따라서 불석시료가 230mesh의 경우보다는 60~80mesh의



**Fig. 3.** Pb<sup>2+</sup> elimination from solution by reaction with the zeolitic tuff from the Guryong mine.



**Fig. 4.** Change of Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> concentrations of solution by reaction of zeolitic tuff with Pb<sup>2+</sup> solution. Filled square: Na<sup>+</sup>. Filled triangle: K<sup>+</sup>.

경우에 Pb<sup>2+</sup>의 제거능력이 양호하였다.

용액내 Pb<sup>2+</sup>의 농도변화가 어떤 기작에 의하여 일어났는가를 알아 보기 위하여 용액중의 Na<sup>+</sup> 및 K<sup>+</sup>의 농도변화를 측정된 결과 Na<sup>+</sup>는 빠른 속도로 증가하다가 약 10분 후에는 변화가 보이지 않았으나 K<sup>+</sup>는 5분 동안은 느리게 증가하다가 그후 25분간에 빠른 속도로 증가하였다(Fig. 4). 이러한 결과는 용액중의 Pb<sup>2+</sup>가 불석중의 Na<sup>+</sup> 및 K<sup>+</sup>와 치환반응이 일어났음을 지시해 준다.

#### Cd<sup>2+</sup> 용액과 불석의 반응

Cd<sup>2+</sup>의 농도가 1000ppm인 용액 100ml에 230 메쉬 불석시료 0.5g을 가하여 반응시킨 결과(Fig. 5), 1시간 후에 약 8%의 Cd<sup>2+</sup>이 제거되었다. 입자의 크기에 따른 제거능력은 거의 비슷하였다.

용액내 Cd<sup>2+</sup>의 농도 감소가 어떤 기작에 의하여

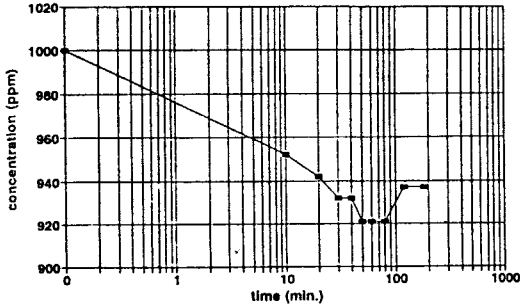


Fig. 5.  $Cd^{2+}$  elimination from solution by reaction with the zeolitic tuff from the Guryong mine.

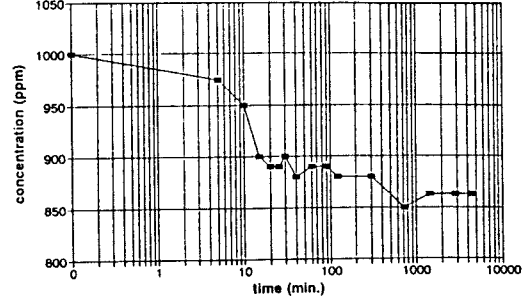


Fig. 7.  $Cu^{2+}$  elimination from solution by reaction with the zeolitic tuff from the Guryong mine.

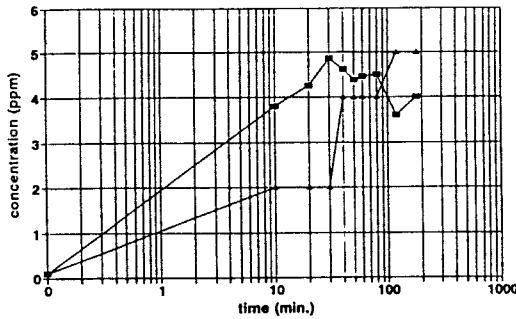


Fig. 6. Change of  $Na^+$  and  $K^+$  concentrations of solution by reaction of zeolitic tuff with  $Cd^{2+}$  solution. Filled square:  $Na^+$ . Filled triangle:  $K^+$ .

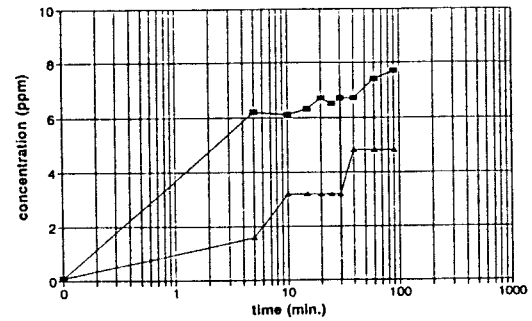


Fig. 8. Change of  $Na^+$  and  $K^+$  concentrations of solution by reaction of zeolitic tuff with  $Cu^{2+}$  solution. Filled square:  $Na^+$ . Filled triangle:  $K^+$ .

일어났는가를 알아보기 위하여 용액중의  $Na^+$  및  $K^+$ 의 농도변화를 측정하였다.  $Na^+$ 와  $K^+$ 는 다같이  $Pb^{2+}$ 의 경우와 비교할 때 소폭으로 증가하였다.  $Na^+$ 는 반응초기에 급격히 증가하다가 약 30분 후에 서서히 감소하였으나  $K^+$ 는 후기로 갈수록 점점 증가됨을 보여주었다 (Fig. 6). Fig. 5와 6을 비교하여 보면 용액중의  $Cd^{2+}$ 이 불석중의  $K^+$  및  $Na$ 와 교환반응이 일어났음을 지시해준다.

#### $Cu^{2+}$ 용액과 불석의 반응

$Cu^{2+}$ 의 농도가 1000ppm인 용액 100ml에 230메쉬 불석시료 0.5g을 가하여 반응시킨 결과 약 30분만에 약 11%의  $Cu^{2+}$ 가 감소하였으며 약 3일 후에는 14%의  $Cu$ 가 감소되었다 (Fig. 7). 230 mesh의 경우가 60~80mesh보다 약간 더 많은 양의  $Cu$ 를 제거하는 경향을 보여주지만 큰 차이는

없었다.

용액중의  $Cu^{2+}$ 가 제거됨에 따라 반대로 용액중에  $Na^+$ 와  $K^+$ 가 급격하게 증가하였는 바 이는 불석중의  $Na^+$ 와  $K^+$ 가 용액중의  $Cu^{2+}$ 와 치환반응이 일어났음을 지시해준다.  $Na^+$ 가  $K^+$ 에 비하여 훨씬 큰 비율로 증가하였다 (Fig. 8).

#### $Zn^{2+}$ 용액과 불석의 반응

$Zn^{2+}$ 의 농도가 1000ppm인 용액 100ml에 230메쉬 불석시료 0.5g을 가하여 반응시킨 결과, 약 20분만에 13%의  $Zn^{2+}$ 이 감소하였으며 약 1시간 후에 17%의  $Zn^{2+}$ 이 감소하였고 그후에는 변화가 없이 평형에 도달했다 (Fig. 9).

용액중의  $Zn^{2+}$ 이 제거됨에 따라 반대로 불석중의  $Na^+$ 와  $K^+$ 는 급속히 용액 속으로 침출되었다.  $Zn^{2+}$ 의 흡수는 약 1시간만에 일어났지만  $Na^+$ 와

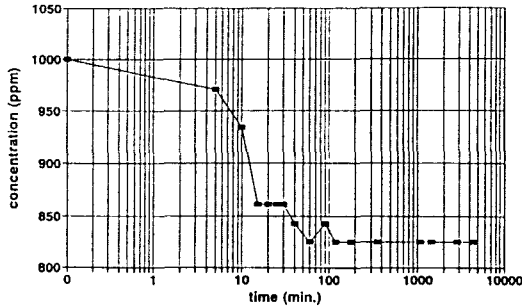


Fig. 9.  $Zn^{2+}$  elimination from solution by reaction with the zeolitic tuff from the Guryong mine.

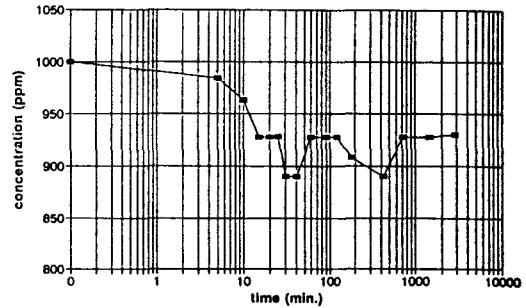


Fig. 11.  $Co^{2+}$  elimination from solution by reaction with the zeolitic tuff from the Guryong mine.

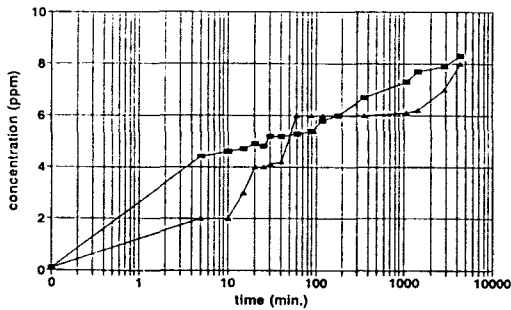


Fig. 10. Change of  $Na^+$  and  $K^+$  concentrations of solution by reaction of zeolitic tuff with  $Zn^{2+}$  solution. Filled square:  $Na^+$ . Filled triangle:  $K^+$ .

$K^+$ 의 침출은 3일 이상 동안에 걸쳐 서서히 계속하여 일어났다 (Fig. 10).

#### $Co^{2+}$ 용액과 불석의 반응

$Co^{2+}$ 의 농도가 1000ppm인 용액 100ml에 230 메쉬 불석시료 0.5g을 가하여 반응시킨 결과 약 30분만에 약 10%의  $Co^{2+}$ 가 감소하였으며 그 이후에는 시간이 경과함에 따라 약간의 변화를 보여주었다 (Fig. 11).

용액중의  $Co^{2+}$ 가 제거됨에 따라 불석중의  $Na^+$ 와  $K^+$ 는 5분만에 급격히 용액 속으로 침출되었으며 그 이후에는 대단히 완만한 속도로 침출되었다 (Fig. 12).

#### $Fe^{2+}$ 용액과 불석의 반응

$Fe^{2+}$ 의 농도가 1000ppm인 용액 100ml에 230 메

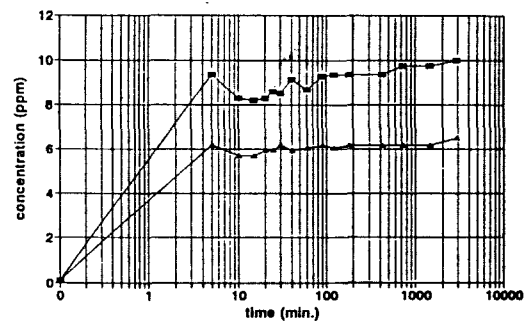


Fig. 12. Change of  $Na^+$  and  $K^+$  concentrations of solution by reaction of zeolitic tuff with  $Co^{2+}$  solution. Filled square:  $Na^+$ . Filled triangle:  $K^+$ .

쉬 불석시료 0.5g을 가하여 반응시킨 결과 20분만에 약 5%의  $Fe^{2+}$ 가 감소하였으나 그 이후에는 시간이 지남에 따라 증감을 반복하고 있다 (Fig. 13).

용액중의  $Fe^{2+}$ 가 제거됨에 따라 반대로 불석중의  $Na^+$ 와  $K^+$ 는 반응초기 5분만에 거의 같은 비율로 급속히 용액 속으로 침출되었으며 그 이후에는 2일이 지나도록 계속하여 서서히 침출되었다. 그러나  $Na^+$ 가  $K^+$ 보다 더 큰 비율로 침출되었다 (Fig. 14).

#### 암모늄 이온과 불석의 반응

암모늄의 농도가 1000ppm인 용액 100ml에 230 메쉬 불석시료 0.5g을 가하여 반응시킨 결과 30분만에 약 20%의 암모늄이 감소되었으며 하루동안에는 약 45%가 감소했다 (Fig. 15). 반응 10분 동

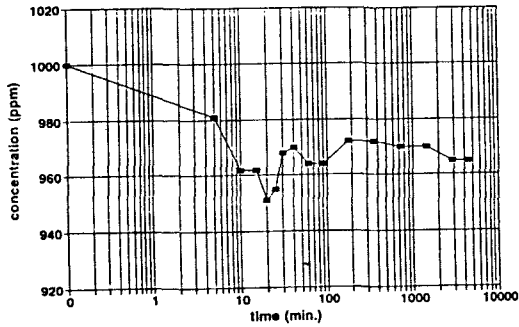


Fig. 13.  $Fe^{2+}$  elimination from solution by reaction with the zeolitic tuff from the Guryong mine.

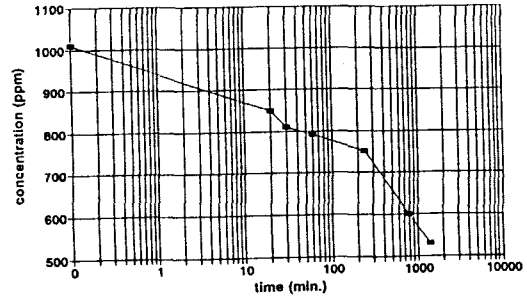


Fig. 15.  $NH_4^+$  elimination from solution by reaction with the zeolitic tuff from the Guryong mine.

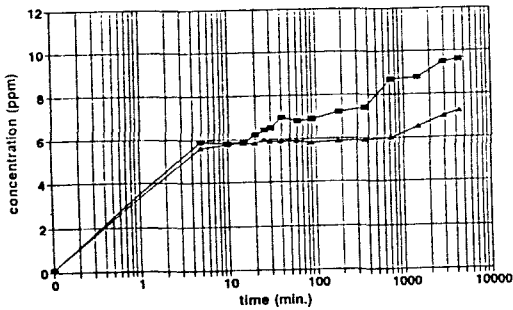


Fig. 14. Change of  $Na^+$  and  $K^+$  concentrations of solution by reaction of zeolitic tuff with  $Fe^{2+}$  solution. Filled square:  $Na^+$ . Filled triangle:  $K^+$ .

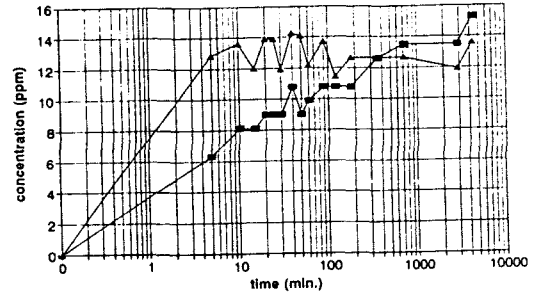


Fig. 16. Change of  $Na^+$  and  $K^+$  concentrations of solution by reaction of zeolitic tuff with  $NH_4^+$  solution. Filled square:  $Na^+$ . Filled triangle:  $K^+$ .

안에 시료중의  $Na^+$ 와  $K^+$ 가 용액중의 암모늄과 빠르게 교환되었다. 그러나  $K^+$ 가  $Na^+$ 보다 초기에 우선하게 교환되었다 (Fig. 16).

#### Na-K 치환 아이소텀

구룡광산에서 산출하는 불석시료에 있어서  $Na^+$ 와  $K^+$  이온간의 경쟁력을 알아보기 위하여 불석시료를 우선 230 메쉬로 분쇄한 후 이를 1M NaCl 용액으로 여러번 처리하여 Na 포화 불석을 제작하였으며 이것을 0.1N의 KCl 용액과 반응시킨 후 용액을 분석하여 아이소텀을 작성하였다 (Fig. 17). 그 결과 불석시료는  $Na^+$ 보다  $K^+$ 를 우선적으로 흡착함이 밝혀졌다.

K-Na 교환 아이소텀 (Fig. 17)에서 보는 바와 같이 불석시료는  $Na^+$ 보다  $K^+$ 를 선호한다. 따라서  $Na^+$ 가  $K^+$ 보다 우선적으로 용액중의 중금속들과

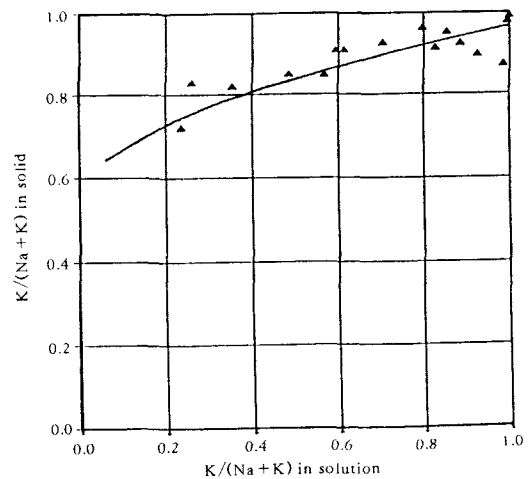


Fig. 17. Na-K exchange isotherm in the whitish zeolitic tuff from the Guryong mine, Korea. Exchange begins with the sodium form at room temperature and 0.1 total normality.

교환반응을 하게 된다.

용액중의 양이온들의 반지름을 불석광물들의 채널의 지름과 비교하면 모든 중금속 양이온들이 쉽게 채널내로 들어갈 수 있다. 그러나 수화이온들의 크기는 크리놉틸로라이트와 모데나이트의 채널크기보다 대체로 크기 때문에 중금속 이온들이 빈 채널내로 들어가기 쉽지가 않다. 이온교환 실험에서 보는 바와 같이 실제 양이온교환은 전체 양이온 흡수의 1/10 이하이다.

이온별 흡착반응 비교

양이온별 흡착속도 및 평형에 도달한 시간을 요약하면 Table 2와 같다. 1시간 동안의 반응에서 가장 쉽게 흡착된 이온은 Pb<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>의 순서이지만 평형에 도달했을 때 가장 많이 흡착된 이온은 Pb<sup>2+</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이었다.

Table 2. Cation adsorption by zeolite sample.

Cation	Adsorption for one hour	Time required for equilibrium (rate of adsorption)
Pb <sup>2+</sup>	35 (%)	20 (hours) (60%)
Cd <sup>2+</sup>	8	1 (8%)
Cu <sup>2+</sup>	11	16 (14%)
Zn <sup>2+</sup>	17	1.5 (17%)
Co <sup>2+</sup>	10	1 (10%)
Fe <sup>2+</sup>	3.5	3 (3%)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	20	30 (50%)

토론 및 결론

양이온 교환실험 결과 용액중의 금속이온들은 불석시료중의 Na와 우선적으로 교환반응을 일으키고 나중에 K<sup>+</sup>와 교환반응을 일으킨다. 이것은 Na<sup>+</sup>가 이온반경이 작고 이온전위가 낮기 때문에 K<sup>+</sup>보다 덜 강하게 구조내에 결합하여 있으며 또한 Na<sup>+</sup>가 K<sup>+</sup>보다 상대적으로 크기가 작기 때문이다.

본 불석시료의 양이온선택 우선순위는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> >> Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>와 같으며 (Fig. 18) Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 및 Cu<sup>2+</sup>의 혼합용액과에서도 Pb<sup>2+</sup>

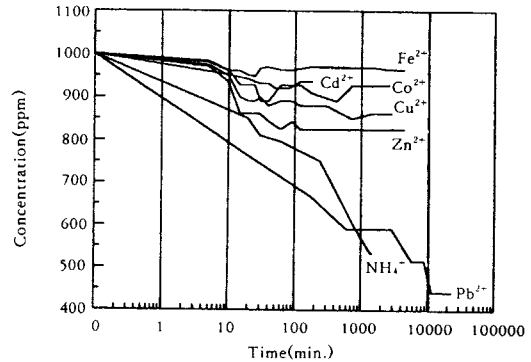


Fig. 18. Comparison of sorption behaviors of Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> from solution on the untreated natural mixture of clinoptilolite and mordenite from the Guryong mine, Korea.

가 Cd<sup>2+</sup>과 Cu<sup>2+</sup>에 비하여 선택성이 대단히 강하게 나타났다. 이 순서는 대체로 양이온들의 자유수화에너지의 증가순서와 같다. Pb<sup>2+</sup>는 가장 낮은 자유수화에너지를 가지고 있기 때문에 불석구조를 우선적으로 선택하며 Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> 및 Co<sup>2+</sup>는 순서가 뒤진다. 특히 Fe의 경우에는 Fe<sup>2+</sup>가 용액 중에서 쉽게 Fe<sup>3+</sup>로 산화하기 때문에 자유수화에너지가 가장 크게 되며 따라서 불석구조에 대한 친화력이 낮다.

이온교환실험에 있어서 불석시료가 흡수한 이온의 양과 불석으로부터 추출된 양을 비교하면 전자가 후자보다 훨씬 많다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 용액 중의 양이온 제거현상은 일부는 이온치환에 의하여 일어나지만 대부분은 양이온 흡착에 의하여 일어난다는 것을 지시해준다. 양이온들의 반경을 불석광물의 채널과 비교하여 보면 모든 실험한 양이온들이 불석의 채널내로 쉽게 들어갈 수 있어서 불석에 의한 양이온 흡착현상은 분자체적인 반응에 의하여 일어났음을 지시해준다.

사 사

본 연구는 1994년도 서울대학교 발전기금 일반 학술연구비에 의하여 이루어졌다. 연구비 지원에 대하여 감사하는 바이다.

참고문헌

- Ames, L. L. (1964a) Some zeolite equilibria with alkaline earth metal cations (A). *Am. Mineral.*, 49, 127-145.
- Ames, L. L. (1964b) Some zeolite equilibria with alkaline earth metal cations (B). *Am. Mineral.*, 49, 1099-1110.
- Hulbert, M. H. (1987) Sodium, calcium and ammonium exchange on clinoptilolite from Fort Laclede deposit, Sweetwater County, Wyoming. *Clays and Clay Miner.*, 35, 458-462.
- Meier, W. M. (1961) The crystal structure of mordenite. *Z. Krist.*, 115, 439-450.
- Merkle, A. B., and Slaughter, M. (1968) Determination and refinement of the structure of heulandite. *Am. Mineral.*, 53, 1120-1138.