

엽납석으로부터 캐올리나이트 합성연구

장영남 · 류경원* · 김유동 · 김문영 · 김원사*

Synthesis of Kaolinite from Pyrophyllite by the Hydrothermal Reaction

Jang, Y.N., Ryou, K.W., Kim, Y.D., Kim, M.Y. and Kim, W.S.

ABSTRACT: An investigation was conducted to find out the formation and its mechanism of kaolinite from pyrophyllite under hydrothermal conditions. First, a pyrophyllite sample from the Haenam district, Korea, was activated by heat-treating at 400°C for 3 hrs. The kaolinite powder was successfully obtained by subjecting the dried feedstock to autoclaving at 200°C, 15 atm, pH<1 for 5 days with addition of 17.4 mol/l AlCl₃. Evidently, the AlCl₃ addition as a mineralizer strongly promoted incorporation of Al³⁺ ion into pyrophyllite structure which was subsequently converted into kaolinite. It also indicated that the formation of octahedral sheets of the kaolinite structure depended mainly on the concentration of Al³⁺ rather than the acidity of the feed solution. The final pH of the solution was decreased to ~0.3. The transformation reaction was not noticeably accelerated when 10 wt% natural kaolinite was added as the seeds, suggesting that the transformation was not reconstructural, but substitutional type.

서 론

경남 하동, 산청지역에 대량으로 부존 되어 있는 고령토는 주로 칩상의 할로이사이트질이므로 내화재, 도자기의 원료 등으로 사용되며 일반적으로 고품질의 경우 자기 테이프의 부재료, 제지코팅, IC 기관용 소재 등 기능성 재료의 주요 원료로서 사용된다. 점토 광물의 효용도가 점차 높아지고 있는 반면에 세계적으로 매장량은 급격히 고갈되고 있으므로, 선진 외국에서는 인공점토의 합성 및 기능성 부여를 위한 연구투자를 계속하여 일본의 경우 고순도 캐올리나이트를 공장규모로 생산하고 있다.

캐올리나이트의 합성은 Ewell (1935)에 의해 최초로 시작되었다. De Kimpe와 Fripiat (1968)는 175°C에서, Poncelet와 Brindly (1967)는 몬모릴로라이트, 버미클

라이트, 핵토라이트 등을 출발원료로 하여 175~240°C 범위에서, 그리고 Denfield 등 (1970)은 gibbsite와 비정질 실리카를 반응시켜 캐올리나이트를 합성하였다. 이외에도 자연산 원료를 출발물질로 사용한 합성연구는 계속되어 천연의 비정질 원료인 화산회, allophane 등을 이용한 연구와 장식, 휘석, 운모 등을 사용한 연구가 진행되었다. 국내에서도 점토광물에 대한 관심도가 높아지면서 광물질을 이용한 캐올리나이트의 합성이 이루어졌다. 김남일 등 (1994)은 규조토를 이용하여 캐올리나이트를 합성하였으며, 이용상과 이상훈 (1995)은 백운모질 풍화 화강암과 회장암 및 운모를 수열 처리함으로써 점토광물을 합성하였다.

본 연구에서는 엽납석의 고부가가치화 가능성을 확인하기 위해 전남 해남지역의 저품위 엽납석을 출발물질로 하여 캐올리나이트를 합성하였으며 이것은 국내 외적으로 최초의 시도이다.

한국자원연구소 지질연구부 (Korean Institute of Geology, Mining & Materials, 30 Kajung Dong, Yusung Ku, Taejon, Korea), E-Mail: crystal@kis.kigam.re.kr

*충남대학교 지질학과 (Department of Geology, Chungnam National University, Taejon, Korea)

엽납석의 결정 구조적 특징

층상 규산염광물인 엽납석의 결정구조는 두 개의 Si-

O 사면체 판 (tetrahedral sheet) 사이에 한 개의 Al-O의 팔면체판 (octahedral sheet)과 결합된 2:1 층형이다. 이때 각 사면체의 2 개의 모서리에 있는 산소원자는 인접하고 있는 사면체와 공유되면서 망상결합으로 사면체판이 형성되고, 사면체판에서 다른 사면체와 공유되지 않는 하나의 음이온 면은 팔면체판과 상하로 결합한다. 또한, 층면의 저면 산소와 표면의 OH가 층면에 수직방향으로 대칭을 이루며 양 표면은 모두 사면체의 저면 산소로 이루어져 있다 (Grim, 1968).

한편, 팔면체판과 사면체판이 1:1로 결합되면 캐올리나이트의 층상구조가 형성된다. 엽납석의 결정구조와 비교하여 캐올리나이트는 층면에 수직인 방향으로 이온들의 결합이 비대칭을 이루므로 극성을 나타내며 사면체판 측의 표면은 저면 산소, 팔면체판 측의 표면은 OH로 되어있다.

따라서 엽납석으로 부터 캐올리나이트가 형성되기 위해서는 엽납석의 사면체판과 사면체판 사이에 하나의 팔면체판이 새로이 형성되거나 혹은 사면체판 하나가 분리되어야 한다. 엽납석의 경우 저면산소 방향의 사면체판과 사면체판 사이는 결합력이 약한 반텔랄스 힘으로 연결되어 있으므로 전환반응이 용이할 것으로 판단되었다. 또한, 엽납석에 Al^{3+} 의 팔면체판이 형성되기 위해서는 6 개의 OH와 2 개의 Al^{3+} 이 필요하게 되며 H_2O 에서 공급되는 OH-은 팔면체판 표면에 결합된다. 이때 동시에 H^+ 가 배출되므로 팔면체판이 형성되는 과정에서 용액의 pH는 감소하게 된다.

출발물질 및 실험조건

해남지역의 디카이트질 (dickite-rich), 도석질 (silicious) 납석과 엽납석 (pyrophyllite) 시료를 채취하여 각각의 시료에 대해 광물학적 실험을 실시하였다. Table 1에 나타난 화학분석 결과에 의하면, 납석의 주성분인 SiO_2 , Al_2O_3 평균 함량은 디카이트질이 각각 약 53%, 34%, 도석질이 각각 약 87%, 10%이었으며 엽납석 시료의 경우는 각각 약 66%, 28%로 이론적인 화학조성에서 크게 벗어나지 않았다. 미량 성분으로는

Fe_2O_3 , CaO, MgO, K_2O , Na_2O , TiO_2 , MnO 등이 분석되었다. X-선 회절 및 현미경 관찰결과는 디카이트질의 경우 디카이트와 석영, 엽납석 시료는 엽납석과 석영, 도석 시료는 석영과 엽납석이 주요 구성광물이었다. 본 연구에서는 엽납석을 수열법에 의해 캐올리나이트를 합성하기 위한 출발물질로 선택하였다. 엽납석은 알루미늄아 몰타르에서 1 mm 정도의 입도로 파쇄 후, 알루미늄아 불밀에서 72시간 동안 건식 분쇄시켜 170 mesh (0.088 mm) 체에 통과시켜 사용하였다. 사용된 시약은 SiO_2 (Shinyo Pure Chemicals, GR grade)과 비정질 $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich, 50~55% as Al_2O_3)이었다.

열수반응을 위해 수용액 양은 시료 (엽납석 시료는 매 실험당 20~30 g)를 포함하여 약 45~50% 정도가 되도록 고온고압 용기에 충전시켰으며, 압력은 수용액의 온도와 충전율에 의해 자동으로 결정되므로 이때 자체 압력은 12~15 atm이었다. 입자성장을 막아 미립의 캐올리나이트 입자를 성장시키고 동시에 원료물질의 원활한 혼합을 위해 출발물질과 알루미늄아 불을 함께 고온고압 반응용기 (autoclave)에 넣어 일정한 속도로 교반시켰다.

반응용기는 최대 120° 교반시킬 수 있는 장치로 반응용기장치 (autoclave & furnace), 온도 조절장치 그리고 교반장치의 세 부분으로 구성되어 있으며 용기 외벽과 가장 인접한 부분에 열전대를 설치하고, 위쪽 부분에는 압력계를 설치할 수 있도록 자체적으로 설계하여 제작하였다. Metal seal에 의해 용기와 덮개를 연결하였는데, 이때 metal seal에 카본 테이프를 붙여서 밀폐상태를 양호하게 유지하였다. 수열 합성반응은 강산 또는 강알카리의 조건에서 실시하기 위해 용기내부가 부식되는 것을 방지하도록 테프론 라이너를 장착하였다.

수열반응이 끝난 반응물은 원심 분리하여 세척 및 건조시킨 후 회수하여 XRD 및 SEM으로 합성상을 분석하였다. X-선 회절분석은 Analytical X-ray B.V X-pert MPD, Phillips 기종을 사용하여, 40 kv 25 mA의 조건에서 실시하였으며 입자형태 및 크기 등의

Table 1. Chemical composition of rock samples tested.

No.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	*LOI
1	52.65	33.90	0.23	0.14	0.04	0.06	0.19	0.33	0.01	0.10	12.21
2	87.04	9.39	0.05	0.09	0.02	0.09	0.26	0.55	<0.01	0.10	2.19
3	65.82	27.86	0.07	0.17	0.03	0.05	0.23	0.52	0.01	0.14	4.90

* LOI : Loss on ignition. No. 1: dickite-rich material
No. 2: silicious material
No. 3: prophyllite

분석은 JEOL, JSM-6400 기종의 전자현미경을 이용하였다.

합성실험결과

예비합성실험

캐올리나이트의 합성조건을 확립하기 위해 비정질 실리카와 Al(OH)₃를 사용하여 예비실험을 실시하였다. 산성 영역에서는 HCl을, 알칼리 영역에서 NaOH를 사용하여 용액의 pH 농도를 0.5에서 13까지 조절하였으며 180°C~200°C의 반응온도에서, 6~8일 동안 반응시켰다.

실험결과를 Table 2에 나타내었다. 본 실험에서 pH 0.5 이하로 산성이 너무 강해지거나 혹은 pH 1.5 이상으로 산성이 약한 경우 또는 알칼리 환경 하에서는 실제로 캐올리나이트가 생성되지 않았으며, pH 0.5~1.5 범위에서는 입자성장 등 반응성이 좋았다. 반응시간은

4일~6일 정도가 적당하였으며 이때 합성 캐올리나이트의 입자크기는 1~2 마이크로론 범위이었다. 입자가 매우 미세하고 용액에 잘 분산된 부유물 만이 나타났으며 특히 Georgia산 천연 캐올리나이트의 XRD 패턴과 비교해볼 때 비교적 결정도가 양호한 캐올리나이트가 합성되었다 (Fig. 1, No. 30). 주목할 것은 반응전의 pH가 0.75이었으나, 반응 후에는 pH 1.55로 증가하였다.

산성이 약한 경우와 알칼리 환경 하에서는 gibbsite가 안정하지만, pH 0.5~1.5 범위에서는 상당량의 gibbsite가 boehmite 혹은 경우에 따라서 α-Al₂O₃으로 전이되거나 실리카와 반응하여 캐올리나이트로 합성되었다.

엽납석으로부터 캐올리나이트의 합성

합성반응은 Fig. 2에서 제시한 방법과 순서로 엽납석으로부터 캐올리나이트를 합성하였다. 화학반응을 고려할 때 엽납석의 분해와 캐올리나이트가 생성되는

Table 2. Experimental data of the hydrothermal reaction, using Al(OH)₃ and amorphouse silica.

Run no	Initial pH	Final pH	Time (hrs)	Products
08	0.5	0.8	98	kaolinite
38	0.5	1.8	113	boehmite
30	0.7	1.5	18	kaolinite
21	1.0	1.4	50	kaolinite, αAl ₂ O ₃ , (boehmite)
29	1.0	1.4	136	kaolinite, (boehmite)
07	2.0	3.7	96	gibbsite, (kaolinite)
06	4.0	4.5	96	gibbsite
09	13	10.4	96	gibbsite

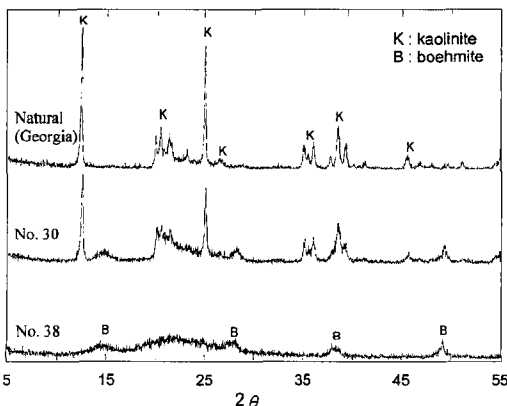


Fig. 1. XRD patterns of kaolinite hydrothermally treated at different pH conditions.

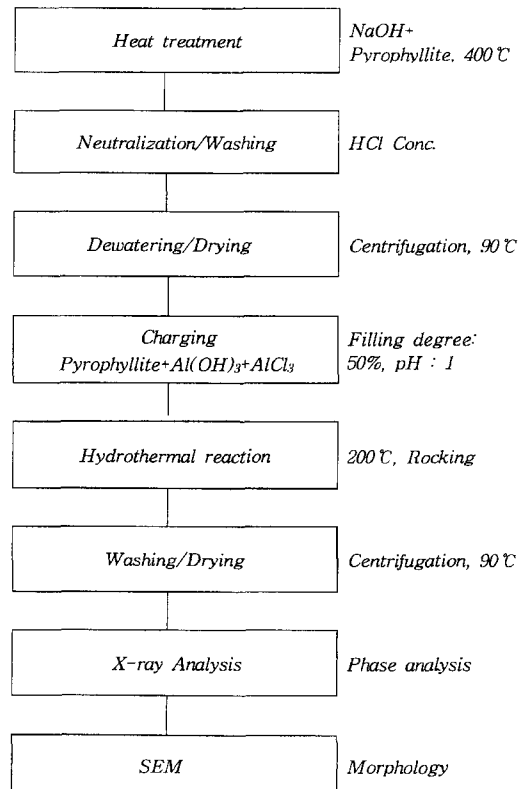


Fig. 2. The flow chart of hydrothermal synthesis of kaolinite from pyrophyllite.

전이반응은 화학 양론적 조성에 의해서 2몰의 Al^{+3} 의 추가가 필요하므로 두 개의 화합물, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 결정질 $Al(OH)_3$ 를 동시에, 혹은 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 만을 적당량 혹은 과량을 첨가하여 반응시켰다.

200°C, 12 atm 그리고 pH 1의 실험조건에서는 자연산 엽납석과 비정질 및 결정질 $Al(OH)_3$ 와의 반응이 거의 진행되지 않았다. 주요 원인으로 엽납석의 비활성 때문인 것으로 판단하였으므로 다음과 같은 3가지 방법으로 전 처리하여 반응성을 향상시켰다. NaOH와 엽납석의 무게 비를 1:1로 혼합하여 가열온도, 시간 등의 변수를 달리하여, 다음과 같은 여러 가지 조건에서 전처리하였다. 모든 시료는 가열처리 후 염산으로 중화시키고 증류수로 세척하고 90°C에서 건조하였다:

- (1) 400°C에서 각각 4, 8, 12, 24 시간 가열한 다음, 분쇄, 중화, 세척 및 건조의 단일 가열처리
- (2) 400°C에서 3시간 가열 및 분쇄 후, 다시 가열, 중화, 세척, 건조한 반복 가열처리
- (3) 400°C서 3시간 가열, 분쇄, 세척, 건조과정을 2회 반복
- (4) 300°C에서 4시간 가열, 분쇄, 세척, 건조과정을 2회 반복

위의 처리방법 중에서 (1)의 결과는 12시간 이하의 경우, 처리 전후의 x-선 회절양상에 차이가 없었으며 24시간 이상 가열시 엽납석의 결정도가 오히려 증가하였다. 한편, (2), (3) 및 (4)의 처리과정을 거친 시료는 결정도의 미세한 차이가 있으나 비정질화 (X-ray amorphous)되었으므로 엽납석은 실리카와 알루미늄 성분으로 분해되었을 가능성이 높은 것으로 사료된다. (2)의 처리결과는 엽납석의 결정도가 현저히 낮아졌으며 극미량의 석영이 남아 있었다. 또한, (3)의 처리결과, 완전히 비정질화 되었으며 (4)의 처리결과는 결정도가 다소 낮아졌으나 엽납석 외에 미지(未知)의 합성상이 형성되었다. 따라서 (2)의 방법, 400°C에서 3시

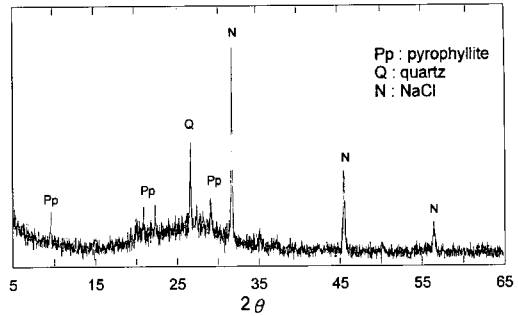
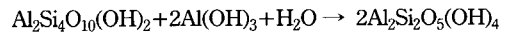


Fig. 3. XRD patterns of amorphous pyrophyllite formed according to method (2).

간 처리한 시료가 출발원료로써 충분할 것으로 판단되었다. Fig. 3은 400°C에서 (2)의 방법으로 3시간 반복 가열 처리한 시료의 XRD 스펙트럼이다.

우선 전 처리 과정을 거쳐 합성한 비정질 엽납석의 활성화 여부를 알아보기 위해 추가적 Al 원(源)으로써 gibbsite를 사용하여 수용액의 pH (혹은 HCl의 농도)를 조절하면서 캐올리나이트의 생성여부를 확인하였다. 산성 용액 하에서 엽납석으로부터 캐올리나이트로 전이하는 반응은 다음 식과 같다:



처리기간, 온도 및 압력은 앞서 밝힌 최적조건을 그대로 적용하였다. 엽납석과 결정질 $Al(OH)_3$ 를 약 5일간 반응시킨 결과, 캐올리나이트의 주요 피크가 12.5°, 20.2°, 25.0°, 35.2° 등에서 미약한 상태로 나타났다. 그러나 엽납석과 비정질 $Al(OH)_3$ 의 반응은 예비실험에서와는 달리 전혀 진행되지 않고 반응 후에 수용액의 산도는 pH~4 이상으로 증가하였다. $Al(OH)_3$ 은 pH를 증가시키거나 혹은 감소시키는 양성 (amphoteric) 특성을 갖고 있으며 약 125°C 이하일 때, pH 8 이상에서는 $Al(OH)_4^-$ 이온이, pH 4 이하에서는 Al^{+3} 이온

Table 3. Experimental conditions for the hydrothermal reaction used and phases identified from the reaction products.

Run no	Inicial pH	Final pH	$AlCl_3$ (mol/l)	$Al(OH)_3$ (mol/l)	seed (%)	Product
29	1.0	1.4	2.2	4.3	-	kaolinite, boehmite, pyrophyllite, quartz
31	1.0	1.9	4.3	8.7	-	(kaolinite), (boehmite), (pyrophyllite), (quartz)
32	0.8	1.3	8.7	2.2	-	(kaolinite), (boehmite), (pyrophyllite), (quartz)
33	0.8	1.3	8.7	-	-	kaolinite, (pyrophyllite), (quartz)
34	0.8	1.3	8.7	-	5	kaolinite, (pyrophyllite), (quartz)
35	2.8	1.1	17.4	-	5	kaolinite, quartz, (pyrophyllite),
36	2.8	1.1	17.4	-	-	kaolinite, quartz, (pyrophyllite),
37	1.0	1.0	17.4	-	-	kaolinite, quartz, (pyrophyllite),
39	2.8	0.3	17.4	-	10	kaolinite, quartz, (pyrophyllite),

이 미세한 용질이온으로 분해되므로 산성 수열합성 조건에서는 pH가 증가되어, 캐올리나이트 형성을 방해한다(Curties & Spears, 1971). 따라서 200°C, 10 atm, 그리고 pH ~1의 조건하에서 엽납석과 비정질 Al(OH)₃의 반응은 부적당하며 엽납석과 결정질 Al(OH)₃ (gibbsite)는 반응이 진행될 수 있지만 용해도가 너무 낮으므로 수용액내의 Al³⁺ 농도가 충분하지 못한 것으로 사료되었다. 또한 용해도를 다소 증가시키더라도 OH⁻의 생성에 의해 pH를 상승시켜 캐올리나이트 합성에 최적상태인 pH ~1 조건을 유지할 수 없을 것으로 판단되었다. 따라서 엽납석과 gibbsite의 반응을 가속화하기 위해서는 수용액내의 Al(OH)₃ 이외의 시약을 이용하여 Al³⁺ 농도를 증가시킬 필요가 있었으므로 이용상과 이상훈(1995)이 회장석으로부터 고품도 합성 때 제안한 AlCl₃ · 6H₂O를 사용하였다.

우선 Al(OH)₃와 AlCl₃ · 6H₂O를 혼합하여 합성을 시도하였다. 첨가물 Al³⁺와 시료의 비율의 이론적인 물비는 2:1이 되지만 용액 내에서 Al³⁺의 활성도를 충분히 높여서 반응속도를 촉진시키기 위하여 6.5~13 mol/l 까지 첨가하면서 반응 결과물을 비교하였다 (Table 3, No. 29, 31 & 32).

반응결과, Al(OH)₃ 만을 사용한 실험에 비해 캐올리나이트의 결정도가 다소 좋아졌으나, Al(OH)₃의 중간 생성물인 boehmite가 생성되었고 엽납석의 (001) 피크와 석영의 (100) 피크의 강도에는 변화가 거의 없었다.

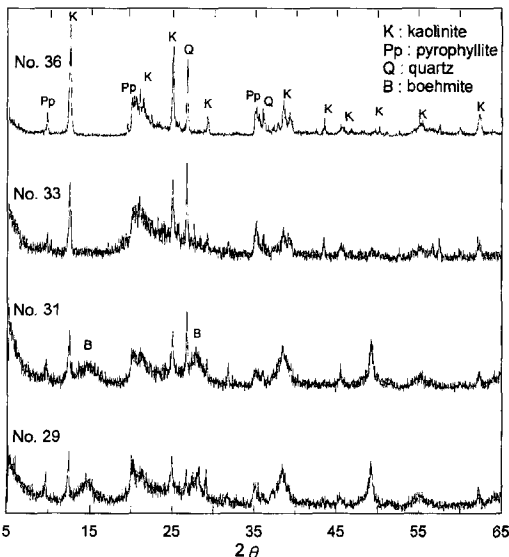


Fig. 4. XRD patterns of synthesized kaolinite after hydrothermal reaction at various conditions.

8.7 mol/l AlCl₃ · 6H₂O 만을 첨가하여 합성한 No. 33의 경우, gibbsite를 첨가하여 실시한 반응에 비해 캐올리나이트의 결정도가 다소 좋아졌으며 boehmite는 생성되지 않았다 (Fig. 4). 그러나 반응전후의 pH 변화는 시약을 사용한 예비실험결과와 Al(OH)₃ 만을 사용한 실험결과와 유사하게 증가하였다.

AlCl₃ · 6H₂O의 첨가량을 화학양론적 조성의 2배인 17.4 mol/l로 증가시켜 실시한 반응에서는 캐올리나이트의 생성량과 결정도가 현저히 증가하였으며, 동시에 석영피크의 강도도 증가하였다 (Fig. 4., Table 3. No. 36). 이때 미량의 엽납석이 반응하지 않고 잔류하였고 boehmite는 생성되지 않았으며, 또한 수용액의 산도 (acidity)는 반응전의 pH 2.8에서 반응 후 pH 1.1로 낮아졌다. AlCl₃ · 6H₂O의 첨가량을 증가시켜 수용액내의 Al³⁺의 활성도를 증가시킴으로써 사면체판과 사면체판 사이에 하나의 팔면체판이 형성되기 유리한 조건이 형성되었으며, 팔면체판 형성이 계속되면 H⁺의 생성도 가속화되어 그 결과 수용액의 pH가 감소되어 캐올리나이트의 형성이 촉진될 수 있던 것으로 판단된다. 그리고 캐올리나이트의 수율이 증가되면서 SiO₂의 생성증가가 동반되는데 이것은 용액 내에서 Al³⁺의 농도가 높아짐에 따라 사면체판의 Si⁴⁺를 Al³⁺가 치환하기 때문인 것으로 해석된다. 5일간 성장된 캐올리나이트의 형태는 육각형, 삼각형 등 매우 다양하였으나 판상이었다 (Fig. 5).

또한 먼저 AlCl₃ · 6H₂O 17.4 mol/l을 증류수에 용해시키고 이 용액이 pH 1 정도가 되도록 HCl을 추가로 첨가시켜 주었다 (Table 3. No. 37). 반응 결과물은 pH를 조정하지 않은 실험결과와 거의 동일하였다. 따라서 Al³⁺의 농도가 높은 경우는 수용액의 pH가 캐올



Fig. 5. SEM microphotographs of synthesized kaolinite.

리나이트의 형성에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 판단된다. 반응 전후의 pH는 변화 없이 동일하였으며 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 만을 사용한 용액의 반응후 수치와 동일하였다.

한편, 5 wt%의 seed를 사용하여 합성한 경우 (Table 3. No 34, 35)와 seed를 사용하지 않은 경우에 비해 캐올리나이트 x-선 회절양상에 전혀 변화가 없었으며, 10 wt%의 seed를 첨가한 경우에도 큰 변화를 확인할 수 없었으나, 수용액은 pH 2.8에서 pH 0.3으로 크게 감소하였다. 따라서 엽납석으로부터 캐올리나이트로의 전환반응은 결정구조의 분해와 재구성에 의한 것이 아니고 주로 치환에 의한 변환으로 해석이 가능하다.

결 론

본 연구에서는 산출되는 엽납석을 출발물질로 하여 캐올리나이트를 합성하였다. 실험결과는 다음과 같다.

1) 비정질 $Al(OH)_3$ 와 SiO_2 를 200°C, 10~20 atm의 조건하에서 수열반응시켜 캐올리나이트를 합성하였다. 광화제로서는 HCl 용액 (pH 0.5~1.5)을 사용하였으며 이때 반응후 수용액의 pH는 반응전에 비해 항상 증가하였다.

2) 전남 해남지역 산 출발물질로 엽납석을 사용한 실험에서 엽납석을 비정질화하여 활성화시킨 후에 200°C, 10~20 atm의 조건하에서 17.4 mol/l의 $AlCl_3$ 용액을 광화제로 첨가하였을 때 양호한 캐올리나이트가 합성되었다. 이때 반응후 수용액의 pH는 반응전에 비해 감소하였다.

3) 엽납석 구조 내에 팔면체판은 수용액의 pH보다는 열수용액에 Al^{3+} 의 농도가 높을 때 형성이 유리하며 이때 동시에 OH가 공급되어야 하므로 H^+ 가 부산물로 용액에 공급되어 용액의 pH가 0.2~0.3으로 감소되는 것으로 판단된다.

4) 자연산 캐올리나이트를 종결정으로 5~10 wt% 추가하였을 때 반응성 혹은 결정도가 현저히 증가되지 않았으므로 엽납석으로부터 캐올리나이트로의 전환반응은 주로 치환에 의한 것임을 시사하고 있다.

사 사

본 연구는 과학기술부에서 시행된 기관고유사업의 일환으로 수행되었는바, 연구비 지원에 심심한 감사사를 표한다.

참고문헌

- 김남일, 박계혁, 정창주 (1994) 국내산 구조토의 수열반응에 의한 kaolinite질 인공점토의 합성에 관한 연구. 요업학회지, 31권, p. 1401-1413.
- 이용상, 이상훈 (1995) 수열반응에 의한 인공점토의 합성 연구 (II). 요업학회지, 32권, p. 735-747.
- Ewell, R.H. and Insley, H.V. (1935) Hydrothermal Synthesis of kaolinite, dickite, beidellite and nacrite. J. Res. Nat. Bur. Stand., 15, 173-186.
- Curties, C.D. and Spears, D.A. (1971) Diagenetic development of kaolinite. Clays. Clay Miner., 19, 219-227.
- De Kimpe, C. and Fripiat, J.J. (1968) Kaolinite crystallization from H-exchanged zeolites. Am. Mineral., 53, 216-230.
- Dennfeld, F., Siffert, B. and Wey, R. (1970) Etude de l'influence des complexants de l'aluminium et du broyage sur la formation hydrothermale de la kaolinite. Bull. Groupe Fr. Argiles, 12, 179-190.
- Grim, R.E. (1968) Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New-York, p. 596.
- Gunner, J.W. (1934) The structure of vermiculites and their collapse by dehydration. Am. Miner., 19, 557-578.
- Hass, H. and Holdaway, M.T. (1973) Equilibria in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ involving the stability limit of pyrophyllite, and thermodynamic data of pyrophyllite. Am. J. Sci., 273, 449-464.
- Poncelet, G. and Brindley, G.M. (1967) Experimental formation of kaolinite from montmorillonites at low temperatures. Am. Mineral., 52, 1161-1173.

1999년 3월 23일 원고접수, 1999년 5월 27일 게재승인.