

딕카이트로부터 바이델라이트의 수열합성 및 반응기구에 대한 연구

류경원¹⁾ · 장영남^{2)*} · 최상훈¹⁾ · 채수천²⁾ · 배인국²⁾

Hydrothermal Synthesis of Beidellite from Dickite and the Reaction Mechanism

Gyoung-Won Ryu, Young-Nam Jang*, Sang-Hoon Choi, Soo-Chun Chae
and In-Kook Bae

Abstract : Dioctahedral smectite was synthesized from dickite by a hydrothermal method at 290°C under the pressure of 70 kgf/cm² for 72 hours. The crystallization of smectite was favoured by heating of starting material at 800°C. The synthesized smectite was characterized by XRD, IR, TG, DTA, SEM, TEM, EDS, XRF and ICP. IR spectrum of synthesized smectite exhibited Al-O-H bending vibration of 818 and 770cm⁻¹ which was typical for pure beidellite. The formation mechanism of beidellite from dickite appears to be the dissolution and recrystallization process. The addition of seed in the hydrothermal reaction increases the crystallinity of the product noticeably, suggesting the syntaxial growth process.

EF-TEM showed ring patterns at 4.43, 2.52, 2.22, 1.67, 1.47, 1.27, 1.23 Å and showed 10.0 Å parallel lattice images that coincided with the basal spacing of dehydrated beidellite. The CEC, Methylene Blue Dye and swelling capacity were determined to be 116-118 cmol/kg, 84-91% and 29-32 ml/2g, respectively. The chemical composition of the synthesized phase was identified as Na_{0.5}Al_{2.5}Si_{3.5}O₁₀(OH)₂ from EDS and XRF analysis.

Key words : Dickite, Beidellite, Hydrothermal synthesis, Crystal growth mechanism

요 약 : 딕카이트를 출발물질로 하여 반응온도 290°C, 70 kgf/cm²의 압력조건에서 스�멕타이트를 수열합성하였으며, 합성결과물은 XRD, IR, TG, DTA, SEM, TEM, EDS, XRF 및 ICP를 사용하여 특성분석을 하였다. IR 분석결과, 순수한 바이델라이트에서 관찰되는 특징적인 흡수띠인 818 및 770cm⁻¹ 피크가 관찰되었다. 구조식은 Na_{0.5}Al_{2.5}Si_{3.5}O₁₀(OH)₂이었다. 반응시간에 따른 SEM 분석결과, 딕카이트로부터 바이델라이트의 형성은 첨가된 seed를 중심으로 한 신택셜 그로스로서 판단되었다. EF-TEM 분석결과, 4.43 Å, 2.52 Å, 2.22 Å 등에서 뚜렷한 회절환이 관찰되었으며, 10 Å의 평행격자상이 나타났다. CEC, MB 시험 및 팽윤도를 측정 결과, 각각 116-118 cmol/kg, 84-91%, 29-32 ml/2g으로 양호한 결과를 나타내었다.

주요어 : 딕카이트, 바이델라이트, 수열합성, 결정성장기구

서 론

바이델라이트는 사면체판과 팔면체판이 2:1로 결합하고, 사면체의 Si를 Al이 동형치환하므로써 음의 충전하를 나타내는 이팔면체형 Al-스멕타이트로서 용도가 다양하지만 특히, 산성촉매 반응에 효과적인 광물로 알려져

있다. 바이델라이트의 일반구조식은 (0.5Ca,Na,K)_p(Al^{VI})₄Si_{8-p}(Al^{IV})_pO₂₀(OH)₄이며, p값은 이론적으로 자연산 바이델라이트는 0.4에서 1.2사이의 범위내에서 다양하지만, 평균 p값은 약 0.66을 나타낸다.

바이델라이트의 합성은 Ewell과 Insley(1935)에 의해 최초로 시도된 이래, Plee 등(1987), Schutz 등(1987)등에 의해 본격적인 수열합성이 수행되었으나 합성된 바이델라이트의 합성상에 대한 특성평가가 이루어지지 못하였다. 또한, Klopogge 등(1990, 1993)과 Klopogge와 Vogels(1995)은 바이델라이트 합성을 통하여 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 계에서 온도와 압력에 따른 Na과 Si의 활동 안정영역 및 특성을 연구한 바 있으나, 합성 메커니즘에 대한 연구는 수행되지 못하였다. 또한 대부분의 합성실험에서 출발물질로 고순도의 시약을 사용하였고, 자연산 광물을

2005년 6월 29일 접수, 2005년 9월 20일 채택

1) 충북대학교 지구환경과학과

2) 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

*Corresponding Author(장영남)

E-mail: crystal@kigam.re.kr

Address: Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM) Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

원료물질로 한 합성연구는 거의 이루어진 바가 없다.

바이델라이트는 높은 팽윤성과 양이온 교환능력 등의 물리화학적 특성을 나타내는데 특히 몬모릴로나이트보다 산성 촉매 반응에 상당히 효과적인 것으로 알려져 있다(Brandt and Kydd, 1998). 따라서 본 연구에서는 바이델라이트와 결정화학적 및 구조적 특성이 유사한 딕카이트를 출발물질로 하여 고품질의 Na-바이델라이트를 합성하고, XRD, IR, TEM 등의 분석기기를 사용하여 합성 바이델라이트의 특성을 분석하였다. 또한 반응시간에 따라 바이델라이트의 형상변화에 대하여 SEM 분석을 실시함으로써 딕카이트로부터 스�멕타이트가 형성되는 메커니즘을 규명하고자 하였다.

출발물질 및 실험조건

스멕타이트를 합성하기위한 출발물질로서 전남, 해남의 성산납석광산에서 채취한 딕카이트와 Na₂CO₃(Tedia Inc., GR), 비정질 SiO₂(Merck, Kieselgel 60), NaOH(동양제철화학, Extra Pure) 등의 시약이 사용되었다. 딕카이트는 XRF법과 XRD분석으로 정량분석과 상분석을 실시하였다. 화학분석결과, 주성분인 SiO₂와 Al₂O₃의 평균 함량은 각각 49.46% 및 37.53%이었고, 미량 성분으로 Fe₂O₃, MgO, K₂O, MnO, TiO₂, P₂O₅ 등이 함유된 것으로 분석되었다. 또한, X-선 회절분석결과, 납석은 대부분이 딕카이트로 구성되어있으며 미량의 석영이 관찰되었다(Fig. 1a).

딕카이트는 제트밀을 이용하여 325 mesh 이하의 입도로 분쇄한 후, 별도의 선광과정이 없이 그대로 사용하였다. 사용된 반응장치는 cold-seal 타입의 고온고압 반응기(용량 : 1000 cc)로서 희토류 자석을 이용한 교반기(magnetic stirrer)를 부착하여 반응물질이 연속적으로 혼합되도록 하였으며 교반속도는 180 rpm으로 고정하였다. 또한, Rex-P100 자동온도조절기를 사용하여 ±1℃ 오차 범위 내에서 온도를 조절하였다. 압력은 수용액의 온도와 충전율에 의해 자동으로 결정되었다.

합성된 결과물은 graphite monochromator가 장착된 Analytical X-ray B.V. X'pert(MPD, Phillips)의 기종을 사용하여 40kV와 25mA의 조건 하에서 X-선 회절분석을 실시하였다. 또한 반응 결과물의 세부 동정을 위해 시료는 정방위 및 부정방위 시료로 제작, 분석하였으며 에틸렌글리콜 처리와 'Greene-Kelly test'(Greene-Kelly, 1955)를 실시함으로써 저면간격의 변화 및 충전하의 위치를 확인하였다. 결정형태 및 구조는 FE-SEM(S-4700, Hitach)과 EF-TEM(EM 912 Omega, Carl Zeiss)를 사용하여 분석하였는데, FE-SEM의 최고 분해능은 1.5nm이었다. 반응 결과물의 화학적 결합 및 결합특성 등을 조사

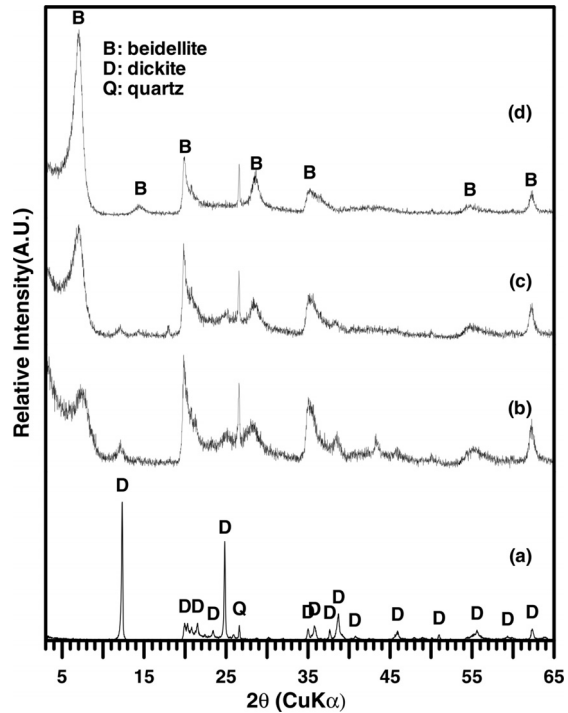


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of dickite and smectite prepared through different routes: (a) dickite (b) activation with Na₂CO₃, (c) pre-heating and hydrothermal reaction by Na₂CO₃ and SiO₂ (d) activation with Na₂CO₃ and hydrothermal reaction by SiO₂.

하기 위해 적외선 분광기(Travel-IR, SensIR Technologies Co.)를 사용하였으며, 이때 분해능은 6cm⁻¹이고, 주사수는 120회이었다. 합성상의 화학조성은 EDS(JSM-5410, OXFORD ISIS 300, JEOL) 및 XRF(PW 2400, Philips) 그리고 합성 후 반응용액은 ICP(Perkin-Elmer DRC II)를 사용하여 분석하였다. 또한 상기한 기기분석 이외에도 암모늄법과 메틸렌블루 흡착실험에 의한 양이온 교환능력 및 팽윤성 실험을 실시하였다.

실험결과 및 토의

딕카이트를 활성화시키기 위해 시료를 800℃에서 4시간동안 Na₂CO₃와 함께 전처리하였다. 이때, 시료와 Na₂CO₃의 양은 각각 20g 및 1.2g으로 고정하였는데, 열처리 후에 딕카이트는 메타캐올리나이트 상태를 나타내었다. 반응온도와 압력, 반응시간, 반응용액의 알칼리도는 각각 290℃, 70 kgf/cm², 72시간 및 pH 10으로 고정시키고 다음과 같이 Na₂O와 SiO₂ 성분을 첨가하는 시기

와 방법만 변화시켜 수열 합성하였다.

- (1) 디카이트와 Na_2CO_3 를 함께 열처리
- (2) 디카이트를 열처리 한 후 Na_2CO_3 와 SiO_2 성분을 추가.
- (3) 디카이트와 Na_2CO_3 를 함께 열처리한 후 SiO_2 겔을 추가함.

위의 처리방법 중 (1)과 (2)의 경우, 재결정화된 디카이트 혹은 미지의 상이 미량으로 공존함이 XRD 분석 결과 확인되었으며(JCPDS 43-0688, 10-0446), (2)의 경우 (1)의 경우 보다 스멕타이트의 결정도가 다소 높았다(Fig. 1b, 1c). SEM 관찰결과, (1)의 경우 결정도가 비교적 낮고 엽상체들이 불균질한 형태를 나타내고 있는데 이러한 결과는 Na_2O 성분이 불균질하게 분포한다는 것

과 열처리에 의해 활성화된 출발물질에는 SiO_2 성분이 부족하다는 것에 기인하는 것으로 판단된다(Fig. 2a). (2)의 경우, 결정도는 우수하지만 치밀하고 두꺼운 입자와 입자사이에 동공이 관찰되었다(Fig. 2b). 위의 처리방법 중 (3)의 방법으로 처리하였을 때 가장 우수한 결정도(Fig. 1d)와 스멕타이트의 전형적인 “scalloped” 형태가 관찰되었다(Fig. 2c).

또한 합성된 스멕타이트의 모든 (001) 피크는 12.2 \AA 그리고 (060) 피크는 1.49 \AA 에서 관찰되었으므로 합성 결과물이 이팔면체에 속하는 12 \AA 스멕타이트임을 확인할 수 있었다.

반응온도 250, 270 그리고 290°C 에서 수열 합성한 결과, 반응온도 및 압력이 각각 270°C , 50 kgf/cm^2 의 조건에서는 (001)면의 피크가 미약하게 형성되기 시작하였

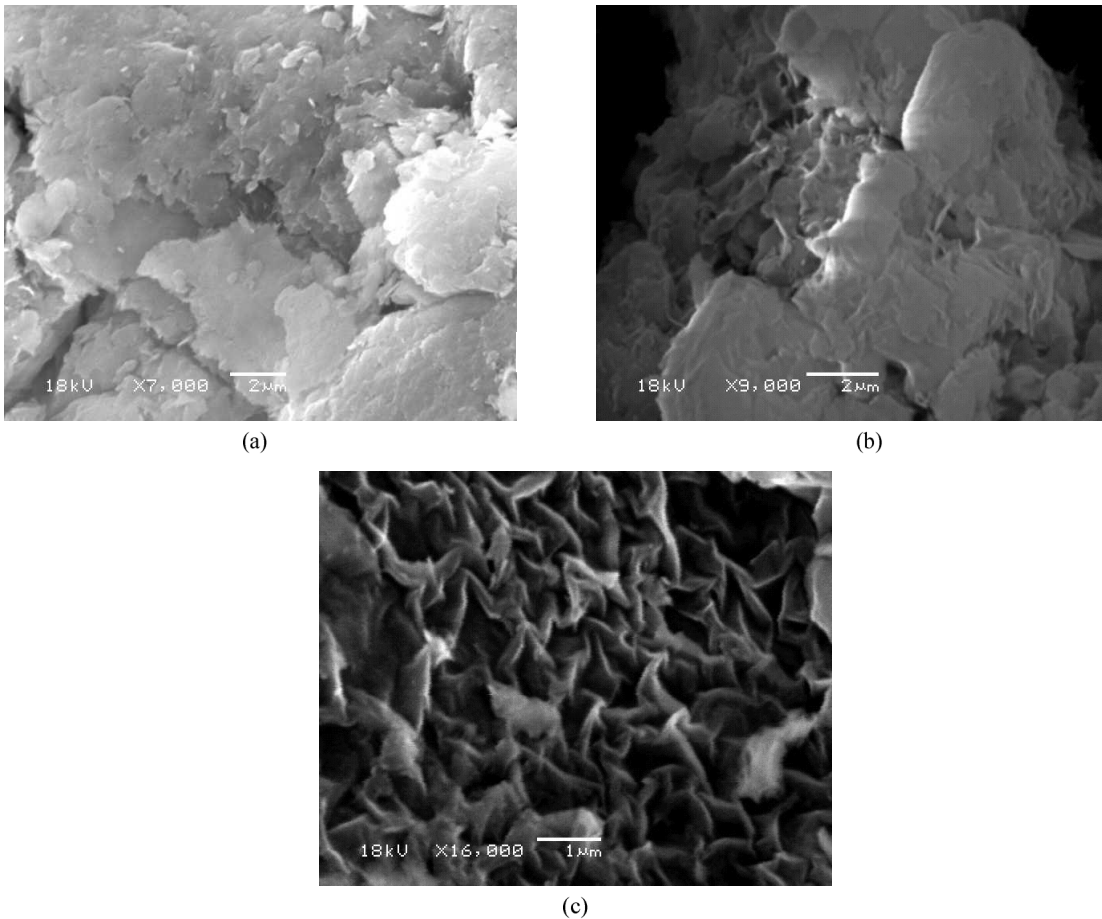


Fig. 2. Scanning electron micrographs of smectite prepared through different routes: (a) activation with Na_2CO_3 , (b) pre-heating and hydrothermal reaction by Na_2CO_3 and SiO_2 (c) activation with Na_2CO_3 and hydrothermal reaction by SiO_2 .

으며(Fig. 3b), 290°C, 70 kgf/cm²의 반응 조건에서 양호한 스펙타이트가 형성되었다(Fig. 3c). 250°C, 40 kgf/cm² 조건에서 스펙타이트가 형성되지 않았으며 반응압력을 75 kgf/cm²로 증가시켜 반응시켰으나 반응결과에 별다른 영향을 미치지 못하였으므로(Fig. 3a) 반응압력보다는 반응온도가 스펙타이트를 형성시키는 중요한 요인으로 작용한다는 것을 확인하였다.

한편, 반응온도를 290°C로 고정하고 반응시간을 24 ~ 96시간 범위에서 변화시키면 스펙타이트는 48시간 반응 후, 미약하게 형성되기 시작하였으며, 72시간 반응 후 우수한 결정도를 나타내었다. 반응시간을 96시간 까지 증가시켜 보았으나 72시간의 실험결과와 큰 차이를 나타내지 않았다. 반응시간에 따라 합성된 스펙타이트의 합성 메커니즘을 확인하기 위하여 반응물을 FE-SEM으로 분석하였다. 반응초기의 딕카이트는 (001)면을 따라 발달된 벽개면이 관찰되었으며(Fig. 4a-1), 반응 시간이 증가되면서 딕카이트는 용해되어 표면에 발달된 벽개면은 사라지고 크기와 모양이 다양한 판상형의 입자들이 불균질한 형태로 쌓여져 있는 모습이 관찰되었다(Fig. 4a-2).

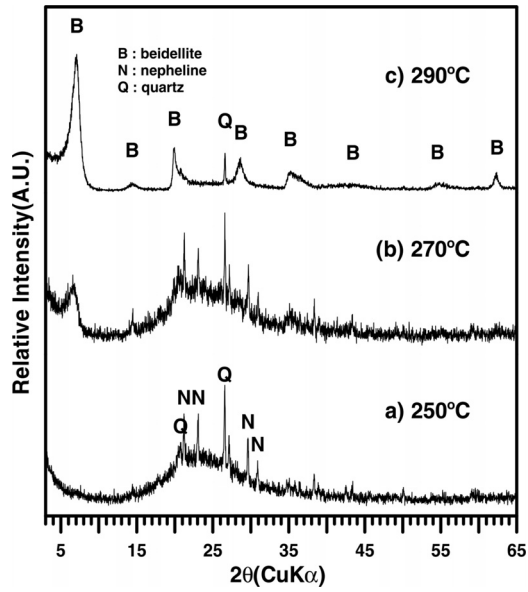


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of beidellites synthesized at various temperatures.

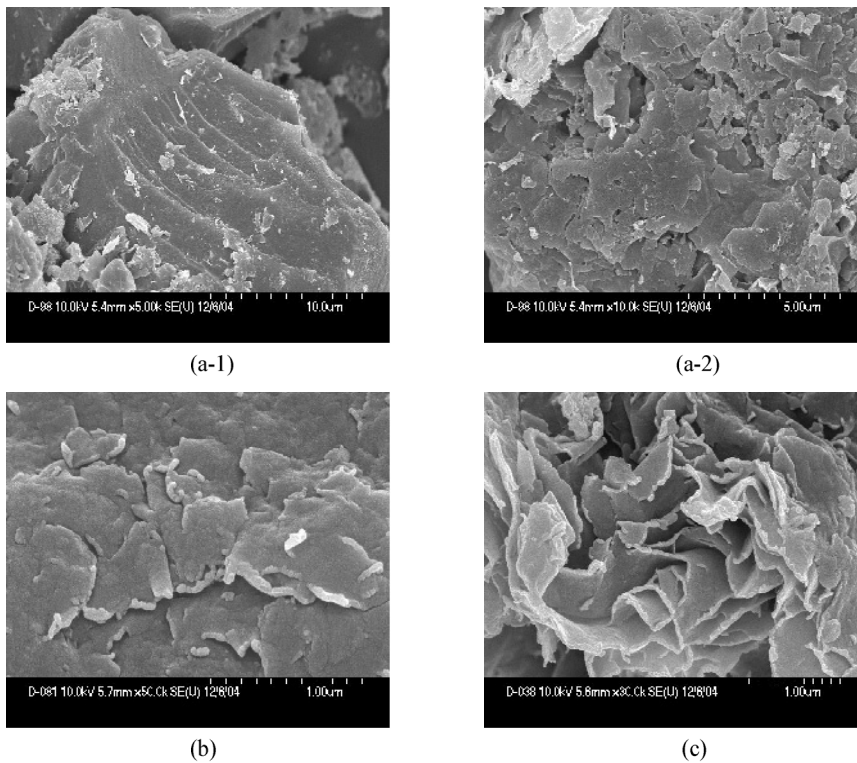


Fig. 4. Scanning electron micrographs showing the images of Na-beidellite after different reaction time: a) 24 hours, unreacted part (a-1) and reacted part (a-2); (b) 48 hours; (c) 72 hours.

이후에 입자와 입자의 경계가 사라지고 표면으로부터 스�멕타이트의 결정들이 성장하기 시작하였으며(Fig. 4b) 완전히 성장한 Na-바이텔라이트의 형태는 열개한 꽃잎 모양으로 관찰되었다(Fig. 4c).

Golden 등(1985)과 Tomita 등(1993)는 스�멕타이트의 반응기구(mechanism)로써 용해(dissolution)와 성장(growth) 과정의 역학적 모델을 제안하였으며, Komarneni (1989)는 용해와 재결정화과정에 의한 스�멕타이트 형성 과정에서 핵성장(nucleation)과 에피탁셀 성장(epitaxial growth)에 의한 것으로 해석하였다. 본 연구에서의 반응 결과물에 대한 SEM 분석결과, 디카이트로부터 스�멕타이트의 형성과정도 용해와 결정화에 의한 것으로 판단되며 시드(seed)의 첨가량에 따라 결정도가 현저하게 변하기 때문에(Fig. 5), 첨가된 시드를 중심으로 결정화 작용이 발생한 것으로 판단되므로, 본 연구에서의 결정화 작용은 Komarneni(1989)가 주장한 성장기구와는 다른 선택셀 성장(syntaxial growth)으로 판단된다. 전처리 과정에서 디카이트로부터 전이된 메타캐올리나이트는 격자의 규칙성을 유지하지만 Al은 6배위에서 4배위로 변화하고 알카리성 수용액에서 Si-O-Si 결합은 붕괴되어 용해된다(Golden 등, 1985). 이 결과, AlO_4 및 Si 이온은 시드를 중심으로 하여 선택셀 성장이 용이한 조건이 조성됨으로써 현재까지 보고된 어떠한 합성결과 보다 낮은 압 하에서 그리고 비교적 짧은 시간 내에 스�멕타이트가 형성된 것으로 판단된다.

TEM분석결과, 전자회절패턴은 4.43, 2.52, 2.22, 1.67, 1.47, 1.27, 1.23 Å에서 뚜렷한 회절환이 나타나므로 각 층이 적층부정(turbostatic stacking)을 이루고 있음을 지시하며, 10 Å의 평행 격자상(parallel lattice image)이 나타났는데, 이는 탈수된 바이텔라이트의 저면간격과 일치하는 거리이다(Fig. 6).

본 연구에서 합성된 스�멕타이트를 정방위시료로 제작하여 완전히 건조시킨 후 X-선 회절분석을 한 결과, (001)피크는 12.2 Å에서 관찰되었으며, 에틸렌글리콜 처리 후에는 16.4 Å으로 팽창되었다. 이는 Brindley와 Brown(1980)이 천연 바이텔라이트에 대하여 실험한 결과인 16.7 Å과 거의 일치하는 값이다.

또한 합성된 결과물에 대한 'Greene-Kelly Test' 시험법에 따라 분석하였다. 시료를 Li 이온을 포화시켜 300 °C에서 12시간 가열한 후, (001)저면 간격은 10.9 Å으로 감소하였고, 에틸렌글리콜 처리 후, 17.4 Å으로 다시 팽창되었으므로 합성상이 Na-바이텔라이트임을 확인할 수 있었다(Fig. 7).

적외선 흡광 분석결과 3672, 3650와 3630 cm^{-1} 부근에서 Al-O-H 신축진동에 의한 흡수띠가 관찰되었으며,

한국지구시스템공학회지

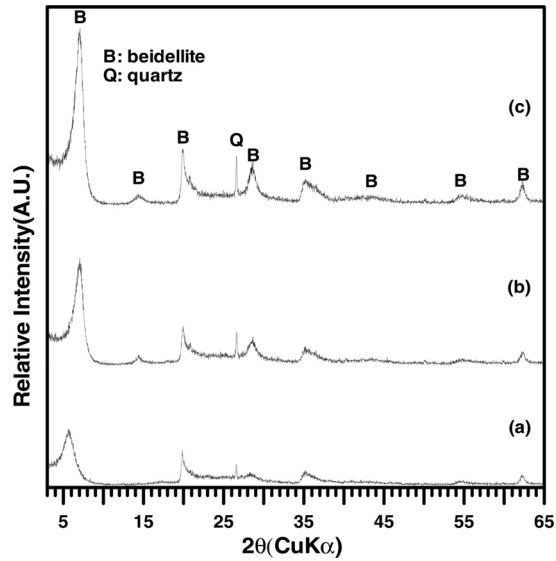


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of beidellites prepared with different amounts of seed solution volume: (a) none (b) 200ml, (c) 400ml.

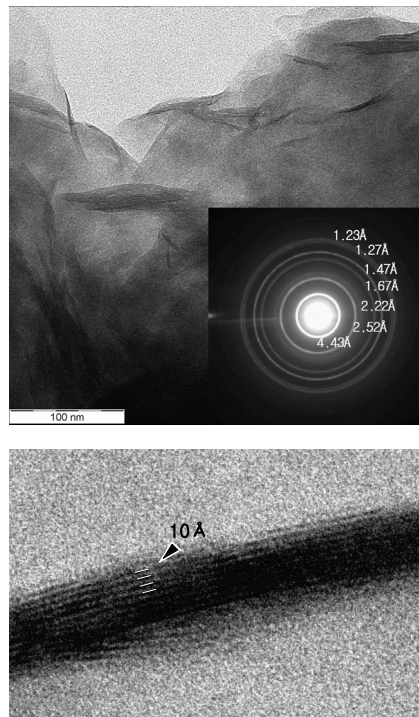


Fig. 6. Transmission electron micrograph with the electron diffraction pattern(upper) and high resolution transmission electron micrograph (lower) of beidellite formed by reaction at 290 °C for 3 days.

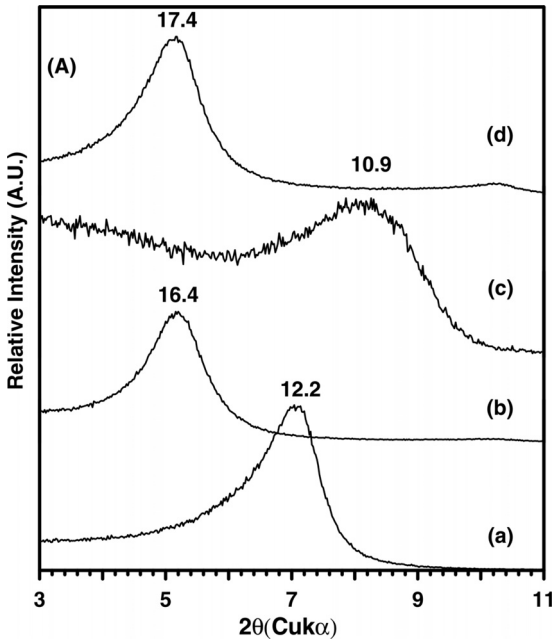


Fig. 7. Variation of d(001) spacing of synthetic Na-beidellite: (a) oriented, (b) glycoled, (c) heated at 300°C after Li-saturation, (d) treated by 'Greene-Kelly test' method.

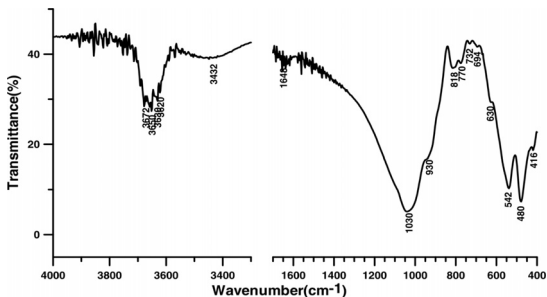


Fig. 8. IR spectrum of beidellite formed by reaction at 290 °C for 3 days.

3432 cm⁻¹에서 'water-water hydrogen bond'에 의한 진동과 1648 cm⁻¹에서의 단일 H₂O에 의한 층간수의 굽힘 진동이 관찰되었다. 또한, 1030 cm⁻¹ 부근에서 Si-O-Si에 의한 신축진동, 그리고 542과 480 cm⁻¹ 부근에서의 Si-O-Al^{VI}에 의한 굽힘 진동이 관찰되었다. 770과 818 cm⁻¹부근에서 관찰되는 OH 진동은 순수한 바이델라이트에서 관찰되는 특징적인 적외선 흡수띠(Nadeau, et al,

1985)로서, Russell(1987)의 실험 결과와 정확히 일치하였다. 또한 Al-OH에 의한 진동이 930 cm⁻¹에서 관찰되었는데 Post(2002)는 930과 942 cm⁻¹에서, Kloprogge 등(1990b)은 935 cm⁻¹에서 관찰됨으로써 본 연구결과와 거의 유사하였다(Fig. 8).

합성 반응물들에 대한 CEC(Cation Exchange Capacity)분석법으로 암모늄법과 유기양이온 염료인 메틸렌블루의 흡착성(%)을 사용하였는데, 결과는 각각 116-118 cmol/kg, 84~91%이었다. 특히 Kloprogge(1990b)가 합성한 바이델라이트에 대한 CEC 분석 결과는 70 cmol/kg이었으므로, 본 연구에서 합성한 Na-바이델라이트의 양이온 교환능력은 상당히 월등한 것으로 판단된다. 팽윤성 측정 결과는 29~32 ml/2g로 비교적 양호한 결과를 나타내었다.

EDS분석 결과, 합성 바이델라이트의 구조식은 Na_{0.5}Al_{2.5}Si_{3.5}O₁₀(OH)₂이었으며 또한, XRF 분석결과로부터 계산된 구조식은 Na_{0.5}Al_{2.4}Si_{3.5}O₁₀(OH)₂이었다. EDS 분석결과와 XRF 분석결과는 큰 차이를 나타내지 않았지만 이상적인 화학조성 [Na_{0.35}Al_{2.35}Si_{3.65}O₁₀(OH)₂]과 비교하였을 때 Na 함량이 다소 높게 나타났다. 그리고 반응후의 잔류용액은 177 ppm Na, 43 ppm Al, 148 ppm Si를 포함하고 있었다.

결론

원료물질인 딕카이트를 활성화시키고, 화학양론적 조성으로 반응온도 및 압력, 반응시간, 반응용액의 pH 등을 변화시켜 수열처리함으로써 이팔면체형 스멕타이트인 Na-바이델라이트를 합성하였다. 합성결과는 다음과 같다.

1. 최적 합성조건은 반응온도 290 °C, 반응시간 72시간, pH 10 및 압력 70 kgf/cm²인 것으로 확인되었으며 반응온도, 반응시간은 결정성장의 가장 중요한 요소이었다.
2. SEM 분석 결과 합성된 스멕타이트는 전형적인 scalloped된 형태를 나타내었고 딕카이트로부터 바이델라이트의 형성 메카니즘은 용해작용과 핵을 중심으로한 신택설그로스에 의한 것으로 판단된다.
3. TEM분석결과, 전자회절패턴은 4.43, 2.52, 2.22 Å 등에서 뚜렷한 회절환으로 나타났으며, 10 Å의 평행 격자상(parallel lattice image)이 나타났다.
4. 부정방위, 정방위, 에틸렌글리콜 처리 및 Greene-Kelly test를 수행한 결과, 합성된 스멕타이트는 양질의 12 Å-바이델라이트임을 확인하였으며 EDS 및 XRF 분석결과, 화학조성은 [Na_{0.5}Al_{2.5}Si_{3.5}O₁₀(OH)₂]이었다.

5. 순수한 바이델라이트에서 관찰되는 특징적인 OH 진동이 770과 818 cm^{-1} 부근에서 관찰되었다.
6. 합성 반응물들에 대한 암모늄법과 유기양이온 염료인 메칠렌 블루의 흡착성에 의한 CEC 및 팽윤성 측정 결과는 각각 116-118 cmol/kg , 84~91%, 29~32 ml/2g 로 비교적 양호한 결과를 나타내었다.

사 사

이 연구는 2004년도 과학기술부 국책연구사업 (M1-0405-00-0001-04-O08-00-001-00)의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사를 표한다. CEC, M.B. 시험 및 팽윤도 실험을 수트케미(주)에서 수행하였으므로 이에 감사한다.

참고문헌

- Brandt, K.B. and Kydd, R.A. 1998, Gallium and chromium substitution for aluminum in synthesized beidellite, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 46, pp. 139-144.
- Brindley G.W. and Brown G., eds., 1980, *Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray identification*, Mineralogical Society, London, p. 170 and p. 328.
- Ewell, R. H., and Insley, H., 1935, "Hydrothermal synthesis of kaolinite, dickite, beidellite and nontronite," *J. of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 15, pp. 173-186.
- Frank-Kamenskii, V.A., Kotov, N.V., and Tomashenko, A.N., 1973a, "The role of Al^{IV} and Al^{VI} in transformation and synthesis of layer silicates," *Kristall und Technik*, Vol. 8, pp. 425-435.
- Frank-Kamenskii, V.A., Kotov, N.V., and Tomashenko, A.N., 1973b, "The role of Al^{IV} (tetrahedral) and Al^{VI} (octahedral) in layer silicate synthesis and alteration," *Geokhimiya*, Vol. 8, pp. 1153-1162. (English translation, *Geochemistry International*, pp. 867-874).
- Golden, D.C., Dixon, J.B., Dixon, Shadfan, H., and Kippengerger, L.A., 1985, "Palygorskite and Sepiolite alteration smectite under alkakline conditions," *Clays and Clay Minerals*, Vol. 33, pp. 44-50.
- Greene-Kelly R., 1955, "Dehydration of montmorillonite minerals," *Mineral. Mag.* Vol. 30, pp. 604-615.
- Klopprogge, J.T., van der Eerden, A.M.J., Jansen, J.B.H., and Geus, J.W., 1990a, "Hydrothermal synthesis of Na-beidellite," *Geologie en Mijnbouw*, Vol. 69, pp. 351-357.
- Klopprogge, J.T., Jansen, J.B.H., and Geus, J.W., 1990b, "Characterization of synthetic Na-beidellite," *Clays and Clay Minerals* Vol. 38, pp. 409-414.
- Klopprogge, J.T., van der Eerden, A.M.J., Jansen, J.B.H., and Geus, J.W., and Schuiling, R.D., 1993, "Synthesis and paragenesis of Na-beidellite an function of temperature, water pressure and sodium activity," *Clays and Clay Minerals*, Vol. 41, pp. 423-430.
- Klopprogge, J.T. and Vogels, R.J.M.J., 1995, "Hydrothermal synthesis of ammonium-beidellite," *Clays and Clay Minerals*, Vol. 43, pp. 135-137.
- Komarneni, S., 1989, "Mechanisms of palygorskite and sepiolite alteration as deduced from solid-state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectroscopy," *Clays and Clay Minerals*, Vol. 37, pp. 469-473.
- Nadeau, P.H., Farmer, V.C., McHardey, W.J., and Bain, D.C., 1985, "Compositional variations of the Unterruproth beidellite," *Am. Mineral.*, Vol. 70, pp. 1004-1010.
- Plee, D., Gatinneau, L., and Fripiat, J.J., 1987, "Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution," *Clays and Clay Minerals*, Vol. 35, pp. 81-88.
- Post, J. L., Borer, L., 2002, "Physical properties of selected illites, beidellite and mixed-layer illite-beidellites from southwestern Idaho, and their infrared spectra," *Clay Science*, Vol. 22, pp. 77-91.
- Russell, J.D., 1987, "A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy," (M.J.Wilson, Ed.), Blackie, Glasgow pp. 133.
- Schutz, A., Stone, W.E.E., Poncelet, G., and Fripiat, J.J., 1987, "Preparation and characterization of bidimensional zeolitic structures obtained from synthetic beidellite and hydroxy-aluminum solution," *Clays and Clay Minerals*, Vol. 35, pp. 251-261.
- Tomita, K., Yamane, H., and Kawano, M., 1993, "Synthesis of smectite from volcanic glass at low temperature," *Clay and Clay Minerals*, Vol. 41, pp. 655-661.

류 경 원

현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
(本 學會誌 第41卷 第5号 參照)

장 영 남

현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
(本 學會誌 第41卷 第5号 參照)



최 상 훈

1986년 2월 고려대학교 지구환경과학과 석사
1989년 8월 고려대학교 지구환경과학과 박사

현재 충북대학교 자연과학대학 지구환경과학과 교수
(E-mail: 기재요망)

채 수 천

현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
(本 學會誌 第41卷 第5号 參照)

배 인 국

현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
(本 學會誌 第41卷 第5号 參照)
