

수열반응에 의한 인공점토의 합성연구 (II) -경남 산청산 회장석으로부터 인공점토의 수열합성에 관한 연구-

이응상 · 이상훈

한양대학교 무기재료공학과

(1995년 3월 2일 접수)

A Study on the Hydrothermal Synthesis of Clay Mineral (II) -Hydrothermal Synthesis of Clay Mineral from Anorthite in San-Chung District of Korea-

Eung-Sang Lee and Sang-Hoon Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ.

(Received March 2, 1995)

요 약

경남 산청지역의 halloysite 질 고령토광의 모암으로서 미풍화 상태 그대로 고령토광과 다량 혼재되어 산출되는 회장석을 주원료로, 수열반응에 의한 인공점토 합성 연구를 수행하였다. 그 결과, 본 회장석 시료는 비교적 저온인 200°C(약 15기압)와, 염산농도 0.5 wt%의 약산성 용액하의 수열처리로 쉽게 점토광물로 변성되는 것을 알 수 있었다. 한편, 상기조건에 염화 알루미늄 시약을 첨가하면 반응이 상당히 촉진되었는 바, 이는 반응중에 예상되는 Al 이온의 부족분을 공급해주는 효과 뿐만 아니라, 반응 후의 부산물인 HCl 성분이 재차 반응에 기여하는 병용효과에 의한 것이라 사료된다. 전자 현미경 관찰을 통한 결정 구조학적인 관찰결과, 본 실험에서 얻어진 점토광물은, 5일간의 수열반응에 의하여, 평균 입경 1.1 μm 이하의 미세한 관상이나 침상의 Halloysite 질 고령토광물임이 확인되었다.

ABSTRACT

The synthesis of clay mineral through the hydrothermal reaction of the anorthite, which is distributed in San Chung-District of Korea and called as the ground rock for halloysite-kaolin, has been investigated. It was observed that this anorthite sample was easily converted into clay mineral with 0.5 wt% HCl solution at a temperature below 200°C under a pressure about 15 atm. The conversion reaction was promoted by adding aluminum chloride under the condition concerned. Aluminum chloride was considered to supply the insufficient aluminum ion during the conversion reaction and to reprepare the acid solution-condition by adding the HCl-component as a by-product. According to the electron micrographs, it was confirmed that fine tubular or needle-shaped halloysite-kaolin minerals with the crystal length shorter than about 1.1 μm could be obtained by the hydrothermal reaction for 5 days under those conditions.

Key words: Hydrothermal synthesis, Tubular and needle-shaped halloysite

1. 서 론

장석은 주요 조암광물로서 지구상에 광범위하게 분포되어 있고, 중요한 요업원료로서 도자기 및 유리공업에 주로 이용되고 있다. 게다가 장석이 열수작용이나 풍화작용에 의해 점토광물로 되는 것은 일반적으로 널리 알려져 있고, 현재 공업적으로 이용되고 있는 대표적인 점토광상, 즉 국내 경남지역의 halloysite 질 고령토 및

일본의 목질, 외목점토들 대부분이 feldspar를 포함한 암석을 모암으로 하였음 또한 중지의 사실이다.

이 feldspar의 변질에 의한 점토광물 형성에 관한 연구는 오래 전부터 줄곧 행하여져 왔는데, 1950년대 Schwarz와 Tragger 등의 HCl, H₂SO₄ 및 HCl+AlOH₃를 포함한 산성용액에서의 수열반응연구를 시발로, Norton/Morey의 순수 또는 CO₂를 포함한 약산성 용액에서의 수열처리¹⁴⁻¹⁸⁾와 Garrels/Hess 등에 의한 열역학적 고

찰²³⁾ 및 Devore 등의 표면화학적 고찰⁷⁾을 거쳐, Zenbee Nakagawa 등⁶⁾은 저온에서 Feldspar로부터의 kaolinite 생성과정을 autoclave 현미경에 의한 반응의 직접관찰 및 주사전자현미경을 통한 feldspar 표면 변화상태의 관찰⁶⁾ 등으로 그 생성기구에 대한 일련의 추론을 정립할 수 있게 되었다. 그후, 많은 관련연구 및 실험이 이어져 그 결과가 보고되었으나, 이러한 연구결과를 토대로, 인위적으로 점토광물을 합성하는 분야의 공업화가 성공한 예는 아직 없다.

한편, 나날이 발전되고 있는 high tech. ceramics 분야의 신소재개발에 있어서, 자기 테이프의 부원료·IC 기관 등의 기능성 재료나 의약품, 제지, 화장품, 고무 등의 주요 원료로서의 고순도 점토광물의 효용도는 높아지고 있는 반면, 세계적으로 그 매장량은 고갈되어 가고 있는 실정이다. 따라서 일본 등에서는 유수 국가연구기관들과 민간기업들이 관련연구 수행조합을 결성하고, 수년 전부터 실리카와 알루미늄을 주원료로 한 인공 kaolinite의 수열합성 기술개발에 주력하고 있는 바, 국내에서도 그에 관련된 기초 및 응용연구의 확대를 통해, 자원 유효이용 기술개발분야 및 기초 소재분야의 국제 경쟁력 제고를 위한 연구 투자의 필요성이 강하게 대두되고 있다.

이에 본 연구에서는, 앞서 보고한 제1보의 강화도산 백운모질 풍화 화강암의 수열처리 연구결과²³⁾를 기초로, 경남 산청지역의 halloysite 질 고령토광의 모양으로서 미풍화 상태 그대로 고령토광과 다량 혼재되어 산출되는 화강석을 주원료로, 수열처리에 의한 인공점토 합성연구를 행하였다.

그 결과, 공업화가 가능하리라 판단되는 200°C(약 15 기압), 염산농도 0.5 wt%의 약산성 용액하의 수열처리 조건으로, 특기할 만한 인공점토 합성 가능성이 확인되었으며, 특히, 아직 그 어떤 연구결과에서도 보고된 바 없는 halloysite의 인위적인 수열합성이 가능하였는 바, 그 결과를 다음과 같이 보고한다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 실험에 사용된 시료는, 경남 산청지역의 미풍화 화강석(시료명 : CF) 중 자연으로부터의 풍화작용을 받은 정도의 차이를 기준하여, 비교적 풍화도가 높은 연질의 백색 암석원료를 CF-A 시료, 광상의 심층부에서 산출되어 풍화도가 낮은 연녹색 암석원료를 CF-B 시료로 구분하고, 각각의 표준 sample을 채취 사용하였다.

실제 실험에 있어서는, 먼저 각 시료를 알루미늄 디

Table 1. Chemical Compositions of Experimental Samples (wt%)

Che. composition	CF-A	CF-B
SiO ₂	52.10	51.10
Al ₂ O ₃	30.20	29.80
Fe ₂ O ₃	0.18	0.28
FeO	0.51	0.72
TiO ₂	0.08	0.13
CaO	9.32	13.40
MgO	0.29	0.52
Na ₂ O	2.68	2.85
K ₂ O	0.44	0.18
Ig.loss	3.92	0.68
Total	99.72	99.66
S.K	15-	14+

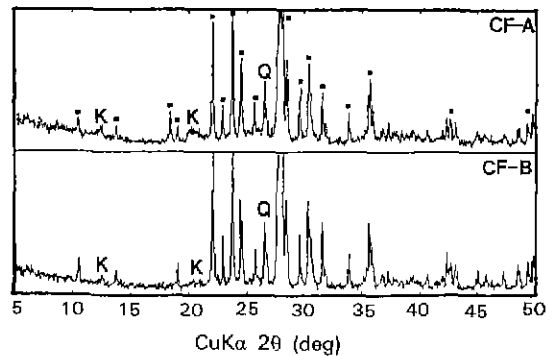


Fig. 1. XRD patterns of experimental samples.

K: Kaolin minerals, Q: Quartz, ■: Ca-Feldspar (Anorthite)

스크형 pulverizer로 충분히 분쇄한 뒤, 74 μm 이하로 전식 체분리한 시료를 사용하였다.

한편, 각 시료는, 미분쇄공정에 들어가기 전에, 편광 현미경에 의한 광물 박편감정을 통해 구성광물의 종류 및 입경을 분석·확인한 뒤, 미분쇄 조건을 결정하였고, 그후의 미분쇄물에 대한 XRD 분석결과와도 비교 검토 하였다.

이상과 같이 준비한 각 시료에 대한 화학분석, XRD 분석 및 편광현미경 분석결과를 다음 Table 1, Fig. 1 및 Table 2와 Fig. 2, 3에 나타낸다. 이 중 Table 2의 구성 광물별 정량분석 결과는 automatic point counter에 의해 2,000 points 이상 반복 측정하여 결정하였다.

Table 2. Grain Size Distribution and Volume% of each Minerals in CF-samples by Polarization Microscope

[CF-A sample]

	Pl	Qz	Bt	Mu	Hb	Ch	Ep	Sp	opq
min. ϕ size	0.1×0.1	0.1×0.1	0.05×0.1	0.03×0.1	0.1×0.1	0.05×0.1	0.1×0.1	0.1×0.1	0.02×0.02
max. ϕ size	2 ×3	0.5×0.5	0.1 ×0.3	0.05×0.2	0.2×0.4	0.15×0.25	0.2×0.2	0.3×0.4	0.4 ×0.5
Volume %	87	4	1	<0.5	1	1	<0.5	<0.5	<0.5

	Cl	Se	Li
min. ϕ size			
max. ϕ size			
Volume %	9	<0.5	2

[CF-B sample]

	Pl	Qz	Bt	Mu	Hb	Ch	Ep	Sp	opq
min. ϕ size	0.3×0.3	0.05×0.05	0.05×0.1	0.03×0.1		0.05×0.1	0.1×0.1	0.02×0.02	0.02×0.02
max. ϕ size	2.5×3	0.1 ×0.2	0.2 ×0.4	0.05×0.3		0.2 ×0.5	0.2×0.3	0.02×0.02	0.3 ×0.6
Volume %	79	<0.5	4	2		6	1	<0.5	1

	Cl	Se	Li	Rt	Cc
min. ϕ size				0.02×0.04	0.03×0.03
max. ϕ size				0.02×0.04	0.15×0.2
Volume %	2	<0.5	<0.5	<0.5	3

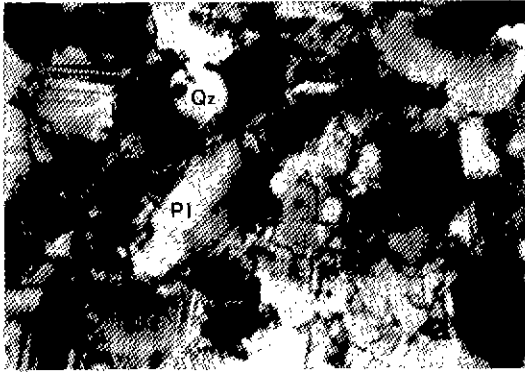
Notes. (Pl: Plagioclase, Qz: Quartz, Bt: Biotite, Mu: Muscovite, Hb: Hornblend, Ch: Chlorite, Ep: Epidote, Sp: Sphene, opq: other opaque minerals, Cl: Clay minerals, Se: Sericite, Li: Limonite, Rt: Rutile, Cc: Calcite)

현미경 관찰결과, 본 CF-A 시료는 증류내지 새립질(0.1×0.1~2×3 mm)의 anorthite계 사장석이 주구성광물이며, biotite, muscovite, hornblende, quartz, epidote 등이 부구성광물로 소량 또는 미량 수반되고 있음을 알 수 있는데, 이 사장석은 대체로 타형 내지 반자형으로 albite 쌍정이 부분적으로 만족되어 있으며, 부성분 광물들은 대체로 타형을 보여주고, 그 중 특히 biotite는 chlorite화 작용을 받았음을 보여주고 있다. 또한 ilmenite로 사료되는 일부 opaque minerals의 가장자리에서는 sphene이 정출되어 있다. 2차 변질광물로는 사장석에서 변질된 것으로 사료되는 clay minerals, sericite 등과 biotite에서 변질된 chlorite 및 biotite나 opaque minerals 등의 합철광물들로부터 유출된 Fe-oxides(limonite) 등이 산출되고 있다.

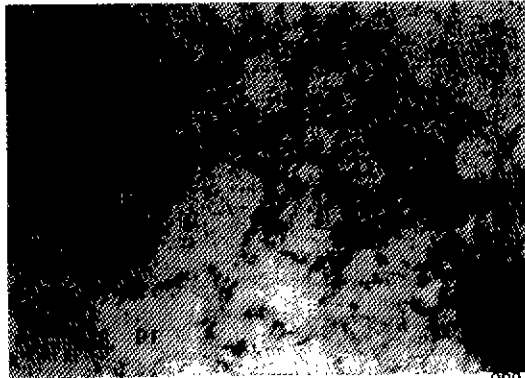
반면에 CF-B 시료의 경우는, 대체로 증류질(2.5×3 mm)의 anorthite계 사장석이 granular texture를 보여 주며 주구성 광물로 산출되고, biotite, muscovite, quartz, sphene, epidote, rutile 등이 부구성 광물로 소량 또는 미량 수반되고 있다. 여기서 이러한 사장석은 부분적으로

calcite 및 sericite, clay minerals 등으로 약간 변질작용을 받았으며, 국부적으로는 미립 quartz에 의해 myrmekitic 조직을 보여주고 있기도 한다. 또한, 사장석의 주변이나 twin 면을 따라 biotite 및 2차 변질된 Chlorite 등이 산출하기도 한다. Biotite는 부분적으로 심한 Chlorite화 작용을 받아 chlorite와 함께 산출되며, 이들 내에 미립의 sphene 등이 수반되기도 한다.

XRD 분석 및 화학분석결과에 의하면, 각 시료의 주구성 장석광은 상기한 현미경 관찰결과와 동일하게 anorthite 임을 알 수 있었으며, 2차 변질광물로 사료되는 clay minerals, sericite, chlorite 등은 미량인 관계로 확실하게 등정할 수 없었으나, 이러한 사실은, 화학성분상의 CaO 함량의 차이(CF-A : 9.32%, CF-B : 13.4%), Ig. loss 값의 차이(CF-A : 3.92%, CF-B : 0.68%) 및 열팽창 곡선 및 Seger cone 용치온도 측정에 의한 각 시료의 내화도 차이(CF-A : 15-, CF-B : 14+) 등에 의해, 동일 광상에서 채취한 본 두 시료는 천연상태에서 풍화작용을 받아 이미 광물변질단계에 진입한 상태이며, 그 풍화도는 B 시료보다는 A 시료가 약간 더 크다는 것을 확실히

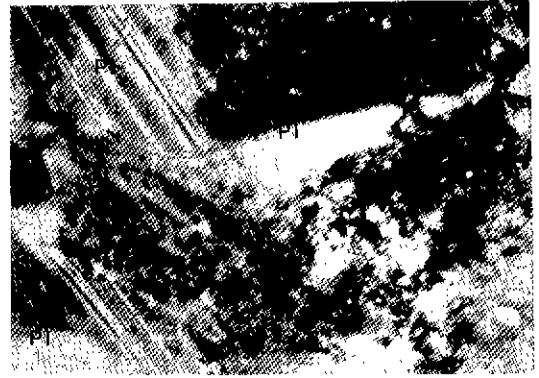


(a)

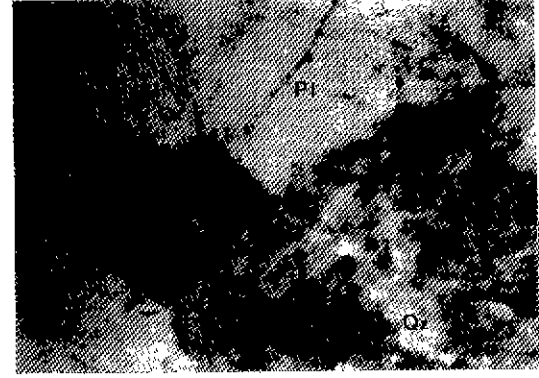


(b)

Fig. 2. Microphotographs of CF-A sample.
(a) 125X, Cross nicol, (b) 125X, Open nicol



(a)



(b)

Fig. 3. Microphotographs of CF-B sample.
(a) 125X, Cross nicol, (b) 125X, Open nicol

알 수 있었다.

2.2. 실험방법

본 연구의 수열처리에 의한 인공점토 합성조건은 제 1보에서 밝혀진 최적처리조건을 기초로 하여, 각 개별 요소별 파부족이 미치는 영향을 살펴보는 것을 주목적으로 수행하였다.

즉, 수열처리는 70 ml stainless steel 밀폐용기(내부 2중 용기는 teflon제)를 사용해 처리시간을 5일간으로 일정하게 하였는데, 이 유지시간은 처리온도로 미리 올려 준 항온조에 시료를 집어 넣었을 때로부터 꺼낼 때까지의 시간으로 하였다. 한편, 반응 중의 Al 이온 부족상태를 감안하여 $AlCl_3$ 를 적당량 첨가하였고, 염산용액 사용의 경우, 그 농도는 0.5 wt%로 조정하였다. 압력은 처리온도에 따라 밀폐용기 내부에 발생하는 수증기압(180°C에서 약 10기압, 200°C에서 약 15기압)으로 하였다. 처리 후 반응 용기내의 상등액 pH가 5 이상 중성용액에 가까워질

때까지 glass filter를 사용하여 반복여과 및 수세를 행하고, 50°C 항온건조기에서 1일간 건조시켜 X-선 분말 회절분석·열전평·열팽창·분말 백색도·입도분석·화학분석 등의 측정을 통해 Data 처리하는 한편, 전자 현미경 관찰을 통해 생성결정의 형태를 조사하였다.

여기서, 열전평 및 열팽창은 일제 신포리공사(眞空理工社)제 TGD-5000형 및 TM-1500형을 사용하였으며, X-선 회절장치는 Phillips사제 APD-15형을 사용하였고, 합성된 점토광물의 결정형태를 조사하기 위한 전자 현미경은 JEOL JEM-200CX를 사용하여 TEM, SAD(Selected Area Diffraction) electron microscopes를 촬영하는 한편, SEM 사진도 함께 비교·검토하였다.

이상의 실험방법을 다음 Fig.4에 나타내고, 그 때의 각 처리조건은 Table 3에 표시한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회장석으로부터 점토광물의 합성

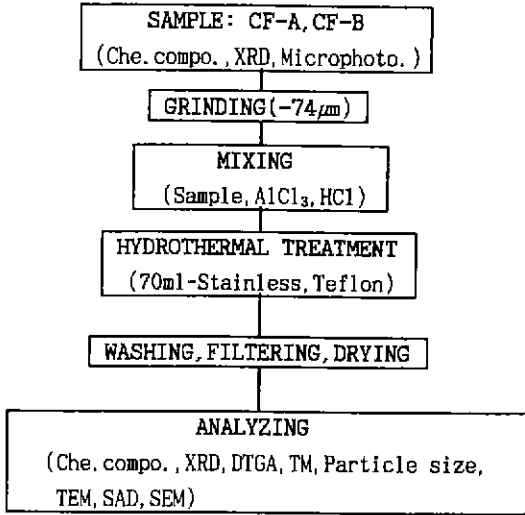


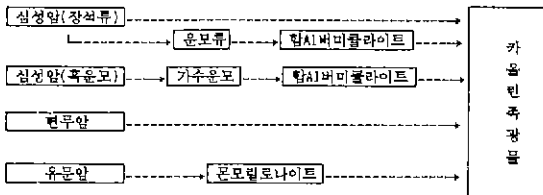
Fig. 4. Experimental procedure.

Table 3. Experimental Conditions

Factors	Ranges
HCl content of solution (wt%)	0, 0.5
Ratio of solution/sample (ml/g)	1, 2, 4, 10
Ratio of AlCl ₃ /sample (mg/g)	0, 20, 50, 100
Temperature (°C)	180, 200
Pressure of vapor (atm)	10, 15
Time (days)	5

3.1.1. 반응의 개요

천연에서 함Al-조암광물 등이 열수풍화작용에 의해 점토광물 즉, 카올린족 광물로 변질되는 경로에 대하여서는 많은 보고가 있으나, 그 중 주요 광물별 변질경로를 살펴보면, 다음과 같다.

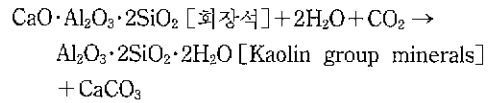
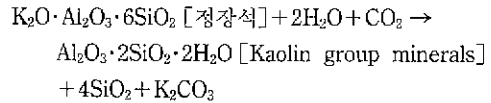
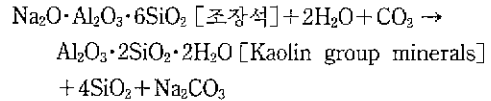


이 경우, 열수풍화작용을 받은 함Al-조암광물이 2차원 구조의 층상 규산염화 및 쇠상 또는 3차원 구조를 갖는 규산염화로 진행되어, 그 중간 변질과정이 서로 다르지만, 최종적으로는 2차원 구조의 함수 층상 규산염인 카올린족 광물로 변질한다. 이 변질과정에 있어서, 층상

규산염(운모 등)으로부터 SiO₂ 성분과 알칼리·알칼리 토류성분이 용출되는 것만으로 카올린광물로 변질되는 경우는, 변질 전후에 SiO₂의 4면체로 되는 층과 (AlO₆) 또는 (AlO₄(OH)₂)의 8면체로 되는 층의 배열에는 기본적으로 큰 변동없이 카올린으로 변질된다고 사료된다.

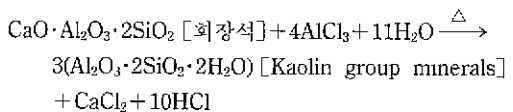
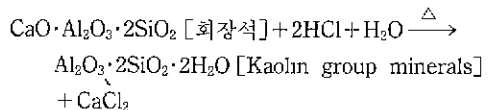
이렇게 원자배열이 반응 전후에 계승받아 일어나는 점이 함Al-조암광물이 열수풍화작용을 받아 카올린광물로 변질되기 쉬운 일반적인 이유로 지적되고 있다.

따라서, 자연에서 예상되는 장석류의 열수풍화작용에 의한 카올린화 반응은 다음과 같이 간단하게 표시할 수 있다.



그러나, 이러한 반응은 자연에서 시간이 무한대로 경과한 경우의 평형관계를 나타낸 것이고, 인위적으로 단 시간내에 합성하고자 할 경우는, 반응의 비평형성, 물질의 석출 및 반응속도 양론적인 효과 등을 충분히 고려할 필요가 있다.

한편, 본 연구에서 채택한 수열합성법은 출발원료의 용해도를 높여 원자 및 이온의 이동과 재배열을 용이하게 함으로써 단시간내에 목적하는 결정을 합성하는 방법의 한가지인 바, 앞서 밝힌 여러가지 반응 양론적인 요인들을 감안하여 수행한 연구보고 제 1보에서 밝혀진 최적 처리조건 즉, 적정 산성용액 조건하의 AlCl₃ 시약첨가에 의한 회장석으로부터 인공점토의 수열합성에 관한 반응식은 다음과 같이 예상할 수 있다.



이러한 반응식으로부터, 본 회장석 시료는 기본 화학

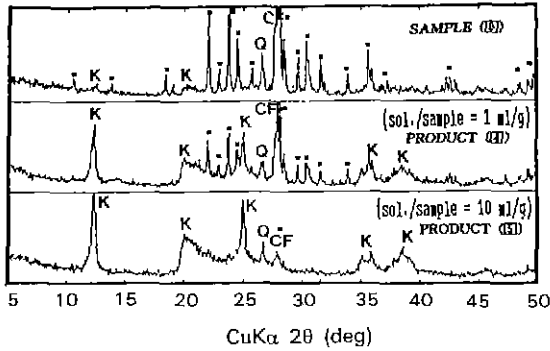


Fig. 5. Effect of slurry concentration on XRD patterns of CF-A sample and its products by hydrothermal treatment.

K: Kaolin minerals, Q: Quartz, ■, CF: Ca-Feldspar (Anorthite)

식에서 카올린광물의 재결정화가 일어난 뒤에도 잉여 성분에 의한 SiO_2 -4면체 결정의 석출 가능성이 적어, 다른 장석에 비해 그 반응성이 상대적으로 크리라 사료된다.

한편, 본 반응은 염산용액 첨가만으로도 쉽게 장석이 분해되어 카올린 광물이 생성되나 그 반응속도는 비교적 느리리라 보이며, 반응중에 예상되는 Al 이온 부족상태를 감안하여 $AlCl_3$ -시약을 적당량 첨가시킨 두번째 반응식에서는, 이러한 화학성분의 보충효과 뿐만 아니라 반응 후의 부산물인 HCl이 재차 반응에 기여하는 병용효과를 기대할 수 있음으로써, 처리온도 및 처리시간의 미흡으로 인한 반응 지연현상 등을 해결하고, 본 수열반응을 상당히 촉진시킬 수 있음을 쉽게 예상할 수 있다.

3.1.2. 슬러리 농도변화에 따른 영향

처리온도를 200°C(15기압)로 하고, 유지시간을 5일간으로 한 일정조건하에서, 염산용액농도 0.5 wt%의 슬러리 농도변화에 따른 영향을 알아 보기 위하여, 용액/시료 조정비를 10, 4, 2, 1 ml/g으로 변화시켜 주며, 각 농도에 대한 반응 결과를 비교·분석하였다. 이 경우, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 시약은 본인 등의 연구 보고 제 1보²⁸⁾에서 밝힌 바와 같이, 시료 1g 당 100 mg 씩 적당량 첨가함으로써 Al 이온 부족현상으로 인한 영향을 미리 제거하고자 하였다.

이때, CF-A 시료의 슬러리 농도변화에 따른 처리 전후의 X-선 분말 회절도 변화를 Fig. 5에 나타내고, 열중량 측정(승온속도: 20°C/min.)으로 얻은 400~1,000°C 간의 가열 감량치(wt%)변화 및 열팽창 폭선 측정에 의한 내화도(SK) 추정치 변화에 대한 분석결과를 다음 Fig. 6에 나타낸다. 여기서 처리 전 시료 및 처리 후 합성 광물의 구성에 대한 예측 결과에 기준했을 때, 본 400~1,000°C

slurry concent. (ml/g)	weight loss (+400°C) (wt%/°C)	refractoriness (S.K.)
sample (0)	2.74	18-
1 (4)	7.76	28
10 (5)	9.68	36+

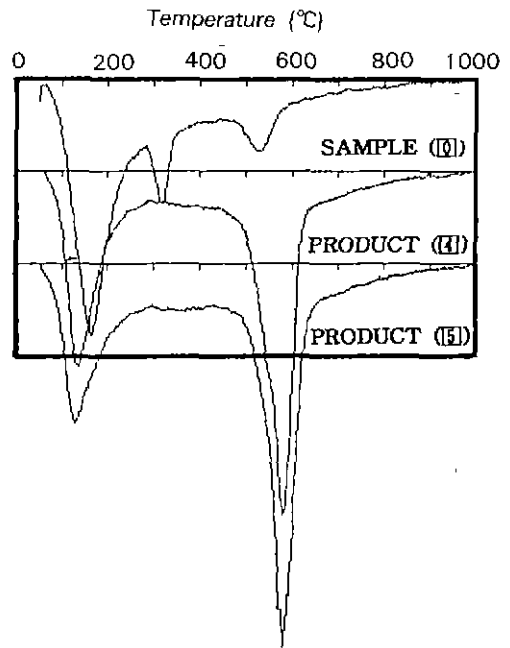


Fig. 6. Effect of slurry concentration on thermal properties of CF-A sample and its products by hydrothermal treatment.

간의 가열 감량치(wt%)값은 점토 광물에 의한 가열 감량치 특성에 거의 비례한다고 볼 수 있다^{1-5,28)}.

이 XRD-분석결과에 의하면, 동일 처리온도 및 처리 시간 조건에서, 슬러리 농도가 묽어질 수록 모암인 회 장석이 분해되고 카올린광물이 생성되는 반응이 한층 진행되고 있는 것을 쉽게 알 수 있는데, 특히 제 1보의 풍화 확장임중 Na-장석과 K-장석으로부터의 인공점토 합성결과와는 달리, (001)면 뿐만 아니라 (002)와 (110)면 혹은 (02-)면으로 사료되는 카올린광물 결정면으로부터의 회절 peak intensity 또한 보다 이상적인 특성치를 보여주고 있어, 본 연구의 대상 시료인 회장석의 경우가, 앞서 밝힌 예상 반응식중 화학성분 양론적인 stoichiometric condition 상의 이점이 작용되어 동일조건에서의 수열 처리시, 보다 쉽게 카올린광물로 변질될 수 있으리라 추정되며, 공업화시의 생산성 등을 감안한 최적조건으로

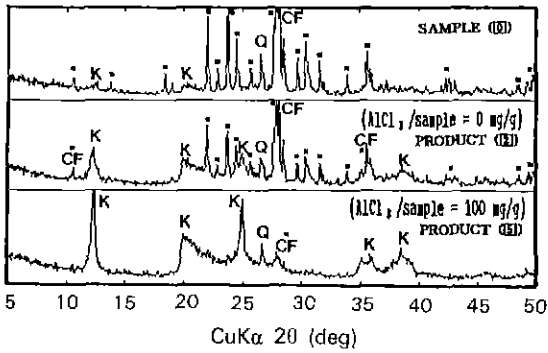


Fig. 7. Effect of AlCl₃/sample ratio on XRD patterns of CF-A sample and its products by hydrothermal treatment.
K: Kaolin minerals, Q: Quartz, ■, CF: Ca-Feldspar (Anorthite)

판단되는 10 ml/g의 용액/시료 조정비 조건에서는 거의 모든 장석광이 카올린광물로 변질되어 있는 것을 쉽게 알 수 있다.

이러한 결과는, 열중량 측정으로 얻은 400~1,000°C 간의 가열 감량치(wt%) 변화에서도 알 수 있듯이, 그 값이 처리전 2.74(wt%/°C)로부터 최적조건시 9.68(wt%/°C)로 증가되었고, 이는 다시 천연에서 산출되는 특급 고령토보다도 높은 SK 36+의 내화도값을 나타내고 있는 점에서도 충분히 설명된다 할 수 있겠다.

한편, CF-B 시료의 경우는 CF-A 시료와는 달리, 본 연구에서 채택한 최적 처리조건으로는 비교적 완벽한 점토광물로의 인위적인 변성이 어렵다는 점을 알 수 있었는데, 먼저 XRD 분석결과에 의하면, 원료광물인 많은 회장석이 아직 분해되지 않은 상태로 상당량 잔존하고 있으며, 반면에 변성 카올린 광물 회절 peak 또한 (001)면을 제외한 다른 회절면으로부터의 회절특성은 이제 형성되기 시작하고 있는 것이 확인되었고, 열분석 결과에서도, 400~1,000°C 간의 가열 감량치(wt%) 측정치가 처리 전 0.38(wt%/°C)로부터 최적조건시 6.16(wt%/°C)로 증가되어, 그 상대적인 변성율은 약 94%로 상당히 높으나 아직 이론적인 카올린 광물 100%와는 큰 차이를 보이고 있는 것을 알 수 있었다. 따라서, CF-B 시료는 본 실험에서 채택한 최적 수열처리 조건보다 한층 더 반응속도를 증진시켜 줄 수 있는 다른 요소의 보완이 절실하다고 사료된다.

3.1.3. 염화 알루미늄 시약 첨가에 따른 영향

처리온도 및 유지시간을 200°C(15기압), 5일간으로 한 일정 조건하에서, 염산 용액농도 0.5 wt%의 용액/시료

AlCl ₃ /sam ratio (mg/g)	weight loss (+400°C) (wt%/°C)	refractoriness (S.K.)
sample (10)	2.74	18-
0 (2)	6.37	26-
100 (5)	9.68	36+

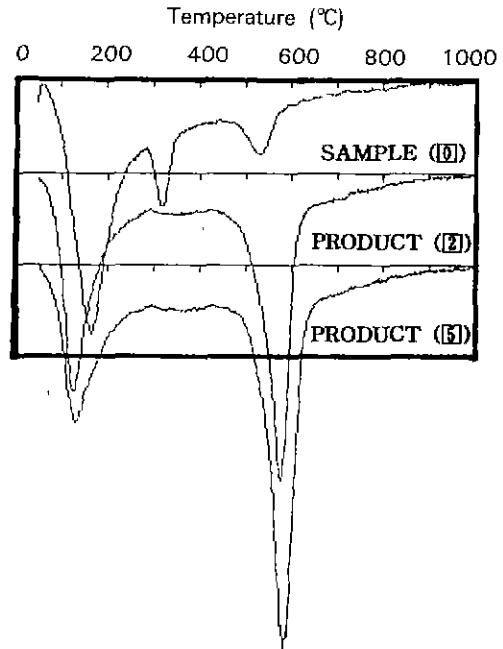
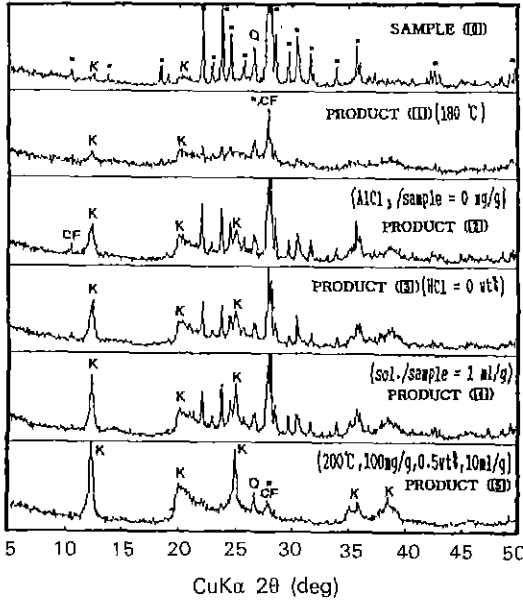


Fig. 8. Effect of AlCl₃/sample ratio on thermal properties of CF-A sample and its products by hydrothermal treatment.

조정비를 10 ml/g으로 고정시키고, 반응중에 예상되는 Al 이온 부족상태를 감안하여 AlCl₃·6H₂O 시약을 적당량서로 변화시켜 주며 첨가하였을 때, 각 첨가 비율변화에 따른 처리 전후의 반응 결과를 비교·분석하였다.

이때, CF-A 시료에 대한 처리 전후의 X-선 분말 회절도 변화를 Fig. 7에 나타내고, 열중량 측정(승온속도: 20°C/min.)으로 얻은 400~1,000°C 간의 가열 감량치(wt%)변화 및 열팽창 곡선 측정에 의한 내화도(SK) 추정치 변화에 대한 분석결과를 다음 Fig. 8에 나타낸다.

이 분석결과들에 의하면, 모암인 회장석이 분해되고 카올린광물이 생성되는 전체적인 반응의 진행경과는 앞서 살펴 본 슬러리 농도변화에 따른 영향과 거의 유사한 결과를 보여주고 있음을 쉽게 알 수 있으나, 용액/시료 조정비를 1 ml/g으로 선정하여 슬러리 농도를 가장 진하게 하였을 때의 400°C 이상 열중량 가열 감량치 값이



treatment conditions	sample ①	effect of temp ②	effect of AlCl ₃ ③	effect of HCl ④	effect of sln con. ⑤	most effective condition ⑥
weight loss (+400°C)	2.74 wt%/°C	5.43 wt%/°C	6.37 wt%/°C	7.57 wt%/°C	7.76 wt%/°C	9.68 wt%/°C

Fig. 9. Effect of each hydrothermal treatment conditions on XRD patterns and thermal properties of CF-A sample and its products.
K: Kaolin minerals, Q: Quartz, ■, CF: Ca-Feldspar (Anorthite)

7.76 wt%/°C 인 반면에, AlCl₃·6H₂O 시약을 전혀 첨가하지 않은 조건에서는 6.37 wt%/°C의 비교적 낮은 값을 갖게 되는 것을 알 수 있다.

이러한 사실은, 본 수열처리에 의한 점토광물의 인위적인 합성 반응속도에 미치는 각 처리조건별 영향을 쉽게 비교 분석할 수 있는 척도로서, 상기한 XRD 분석 결과 및 400~1,000°C 간의 가열 감량치(wt%) 변화의 차이에 의해, 슬러리 농도변화에 따르는 영향보다는 AlCl₃·6H₂O 시약첨가에 의한 반응속도 증진효과가 더 크게 작용된다는 점을 명백하게 증명하고 있다고 하겠다.

한편, 상기 수열처리조건 중에서 염화 알루미늄시약을 전혀 첨가하지 않은 반응은, 반응 결과물의 색이 앞서 보고한 제 1보의 “강화도산 백운모질 풍화 화강암에 대한 수열합성 연구” 결과와 동일하게, 재연성 강한 도색화 경향이 인지되었는 바, 이는 시료인 회장석이 용해되어 (Si,Al)O₄ tetrahedra가 완전히 끊어진 후, 그들로부터의

Ca²⁺ 이온 및 Al³⁺ 이온 등의 용출과 가수에 의해 점토광물로 재결정화 되는 과정에서, 부족한 Al³⁺ 이온의 octahedral 공극 격자내에 이온반경이 비슷한 Fe³⁺ 이온 등이 치환되어 들어가는 등의 기본 생성기구를 추찰할 수 있었고, 이 결과는 국내 하동, 산청, 함천지역의 백색 고령토와 도색 고령토의 전반적인 생성기구 규명연구에 주요 지침을 제공해 줄 수 있으리라 사료된다.

이상의 실험결과와 고찰결과를 종합해 보면, 본 회장석을 시료로 하여 수열처리에 의한 점토광물의 인위적인 합성반응을 비교적 단시간내에 효과적으로 진행시키고 합성결과물의 격자내 불순물 혼입 등을 방지하기 위하여서는, 염화 알루미늄시약을 적당량 첨가하는 것이 공업화 시의 경제성 등을 감안할 때, 매우 유리하리라 판단된다.

3.1.4. 각 수열처리 조건별 영향분석 종합

본 연구에서 채택한 수열합성법은 출발원료의 용해도를 높여 원자 및 이온의 이동과 재배열을 용이하게 함으로써 단시간내에 목적하는 결정을 합성하는 방법의 한가지인 바, 앞서 밝힌 최적 처리조건의 여러가지 반응 양론적인 요인들 중 한가지라도 비양론적인 요소로 존재한다면 그 영향은 상당히 크리라 사료된다.

따라서, 최적 처리조건을 기준으로 각 요인별 비양론적인 개별조건을 인위적으로 설정하였을 경우에, 최종 합성결과에 미치는 영향을 비교·분석하는 실험을 행하고, 그 XRD 및 열중량 가열 감량치 변화에 대한 고찰 결과를 다음 Fig.9에 나타낸다.

이러한 분석결과에 의하면, 각 처리조건들 중 처리온도 > AlCl₃ 시약첨가 > 염산용액 첨가 > 슬러리 농도의 순서대로 그 미치는 영향이 상대적으로 크게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 한편, 처리온도를 180°C로 고정하였을 때에는, 모암인 회장석은 상당량 분해되어 있는 것으로 판단되나, 이상적인 카올린 광물의 XRD-회절특성이 나타나지 않고, 100~200°C 사이에서의 급격한 이상 가열 감량치값 특성과 400°C 이상에서는 그 열중량 가열 감량치값이 비교적 낮은 점 등은, 아직 완벽하게 점토광물로 변성되지 못하고 그 중간 생성물인 비정질의 규산 알루미늄 광물인 알로페인(allophane)의 형태를 유지하고 있기 때문이라고 추찰되는 바, 기타 최적 반응조건을 그대로 적용할 때의 카올린광물 변성온도는 200°C가 적절하다고 사료된다. 그러나, 이 온도범위는 기존의 연구 보고 등^{6,7,14,15)}에서는 합성 가능온도를 260°C 이상인 것으로 보고하고 있는 점 등을 감안할 때, 사용 용기의 편리성 등에서 공업화 시 상당한 이점으로 작용될 수 있는, 온도범위의 개발이라 할 수 있다.

3.2. 합성점토의 결정학적 고찰

상기 실험결과 및 고찰에 의하면, 본 회장암시료는 비교적 저온·저압의 약산성 용액조건인 200°C·15기압 및 0.5 wt%-염산용액하의 수열처리에 의하여, 점토광물로 쉽게 변성될 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 DTA/TG를 위시한 열역학적 분석 및 XRD-회절특성 분석 등만으로는 그 변성결과의 확인은 가능하였으나, 이렇게 인위적으로 합성된 점토광물의 결정구조학적인 고찰은 불가능하였는 바, 본 고에서는 SEM, TEM 및 SAD 등의 전자현미경 관찰을 통한 전자 광학적 연구를 수행하여, 합성된 점토광물의 주구성 구조를 확인하고자 하였다.

일반적으로 전자 현미경 관찰에 의한 kaolinite와 halloysite의 구별은, 관상의 결정형태에 기초하여 이루어지고 있다. 그러나, X-선이나 전자선분석 또는 그 두 방법 모두에 의해, 어떤 관상의 kaolin 광물은 통상의 halloysite보다 높은 결정도를 갖고 있음을 알 수 있다. 따라서, 이러한 일련의 모순점을 해소하기 위하여서는 다음 몇 가지의 연구 결과를 충분히 숙지할 필요가 있다²⁹⁾.

(1) halloysite는 부분적인 탈수에 의해 그 결정도가 높아지는 경우가 있다(Zvyagin, 1954).

(2) 만일 시료가 kaolinite와 halloysite의 혼합물인 경우는, 그 관찰에 있어서 충분한 주의가 필요하다. 즉, 전자현미경 사진에서는 관상입자가 많은 경우에는 자칫하면 그것만이 관찰되기 쉽고, 또 관상입자는 시료조정과정에서 우선적으로 도태되는 일이 있을지도 모른다(Brindley, 1961).

(3) kaolinite와 탈수 halloysite의 1:1 인공 혼합물의 X-선 pattern은 순수한 kaolinite와 거의 구별이 불가능하고, 관상 kaolin 광물로 보여지는 시료 중에는 유심히 관찰해 보면 관상의 kaolinite와 관상의 halloysite 결정의 혼합물로 이루어져 있는 예가 있다(Brindly, Souza and Santos, 1964).

(4) kaolinite와 halloysite 둘다 관상-부분적 관상-관상 형태의 변화가 현저히 나타나는 경우도 있다(Brindly, Souza and Santos, 1966).

한편, 전자 광학적 연구의 궁극적인 목적은, 통상적으로, 미세한 개개의 입자크기, 형상, 집합상태(미세조직), 미량의 협잡물의 확인, 서로 다른 입자간의 공존관계 등 또는, 관찰하고자 하는 입자가 결정일 경우에는, 결정형태 및 구조특성의 해명까지도 가능한 바, 본 고에서는, 후자에 준하여, 먼저 SEM, TEM으로 결정형태를 확인한 뒤, SAD electron microscopes 관찰로 그 결정도를 조사하였다.

이상의 연구 목적대로 얻은 CF-A 시료에 대한 SEM

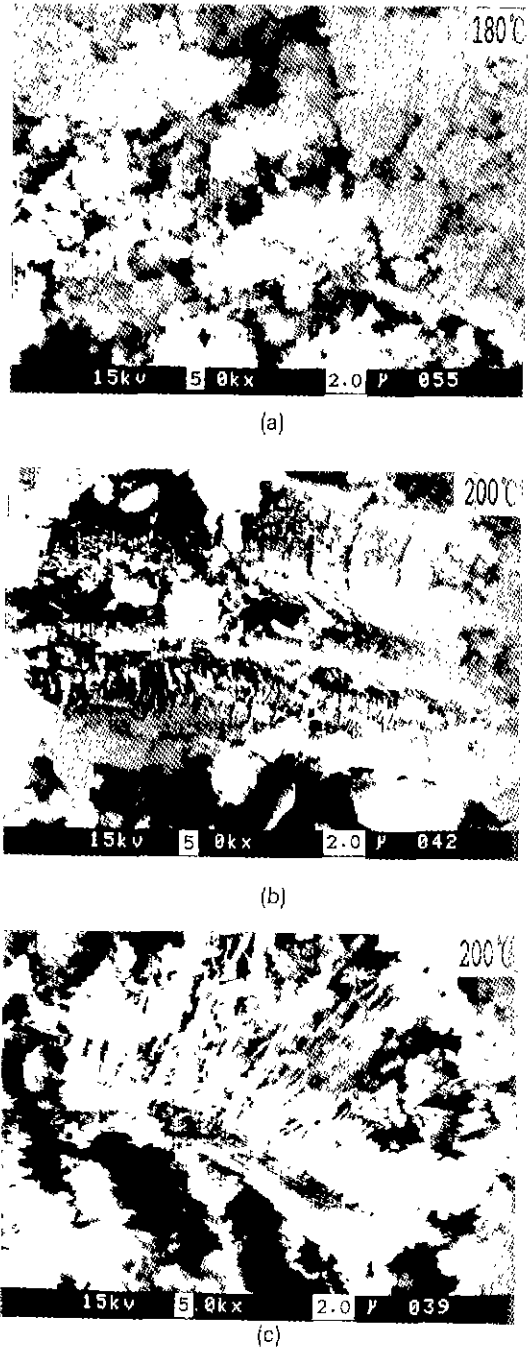


Fig. 10. SEM photographs of CF-A products by hydrothermal treatment.

Experimental conditions; 0.5 wt%-HCl solution/sample ratio: 10 ml/g, $AlCl_3$ /sample ratio: 100 mg/g, 5 days and A: at 180°C (10 atm), B, C: at 200°C (15 atm)

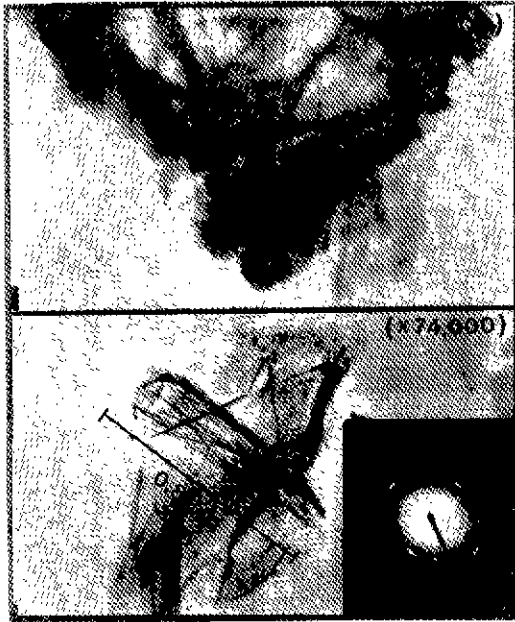


Fig. 11. TEM and SAD photographs of needle-shaped CF-A products by hydrothermal treatment. Experimental conditions; 0.5 wt%-HCl solution/sample ratio: 10 ml/g, $AlCl_3$ /sample ratio: 100 mg/g, 200°C (15 atm), 5 days

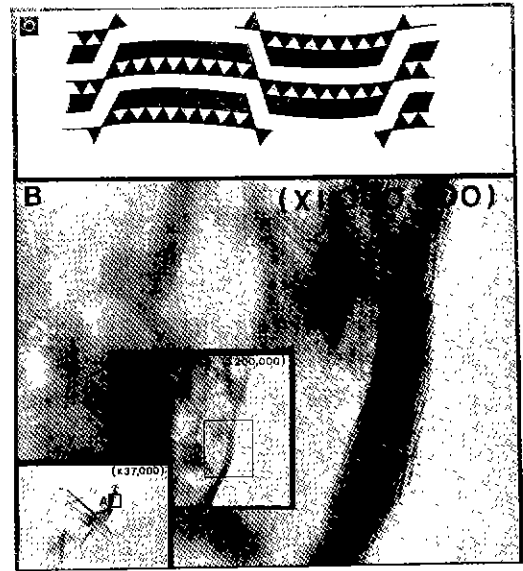


Fig. 12. Inter-layer structure and basal spacing of the synthesized needle-shaped CF-A products by hydrothermal treatment. Experimental conditions; 0.5 wt%-HCl solution/sample ratio: 10 ml/g, $AlCl_3$ /sample ratio: 100 mg/g, 200°C (15 atm), 5 days
: Proposed relation of morphology to turbostratic structure in halloysite

사진 관찰 결과를 다음 Fig. 10에, 그리고 TEM 및 SAD 관찰 결과는 다음 Fig. 11~14에 나타낸다.

먼저 SEM 사진 관찰 결과에 의하면, 기타 처리조건을 최적 반응조건으로 고정시키고 유지온도 및 내부 수증기압을 180°C(10 atm)로 하였을 때에는, Fig. 10의 A 사진에 나타난 바와 같이, 또 앞서 밝힌 XRD-회절 특성에 관한 고찰 결과와 동일하게, 모암인 회장석은 대부분이 분해되어 있는 것을 쉽게 알 수 있으나, 아직 완벽하게 점토광물로 변성되지 못하고 미세한 입자들이 서로 주변입자들과 협잡되어 비정질상태와 유사한 형태를 보이고 있는 바, 이는 결정 화학적인 반응식으로부터 추출할 수 있는 비정질의 규산 알루미늄염이 중간 생성물로서 형성되어 있는 것이라 사료된다. 한편 모든 조건을 본고에서 선정한 최적 수열반응 조건으로 유지시켰을 때, 그 생성물에 대한 관찰 결과인 B, C 사진에 의하면, 모암으로 보이는 회장암이 분해되고 용출되고 있는 표면을 중심으로 세로운 형태의 결정들이 성장하고 있는 것을 확실히 알 수 있었다. 이러한 결정형태는, 그 크기의 차이는 있으나, 일견 겨울철 처마밑의 고드름이 열리는 모습과 매우 유사하여, x-축(또는 y-축) 방향으로 새롭게

형성되어 성장하고 있는 관상이나 침상의 halloysite 결정이 주 구성광물일 수도 있다는 가능성을 예측할 수 있었다. 그러나, 결정학적인 불안정성 때문이라고 사료되는 원인 등에 의하여¹⁻⁷⁾, 아직까지 그 어느 누구도 수열처리에 의한 halloysite 결정 합성연구에 성공하였다는 보고가 전무하고, 본 SEM 사진 관찰의 저배율성, 그리고 사진상으로도 나타나고 있는 협잡물들의 존재 등으로 인하여 TEM 및 SAD를 통한 보다 상세한 결정 구조학적인 관찰이 필요하였다.

이렇게 해서 얻어진 고배율의 TEM 및 SAD 사진 관찰 결과를 종합해 볼 때, SEM 사진에 나타났던 주변 협잡물 내부에 형성되어 있는 미세한 결정들조차도 확실한 침상구조를 갖고 있음을 알 수 있었으며, 부분적으로는 매우 특징적인 관상구조를 갖는 결정도 다양 관찰되고 있는 바, 본 실험에서 합성된 점토광물은 앞서 SEM 사진의 관찰 및 고찰에서 예측한 결과와 마찬가지로, 관상이나 침상의 halloysite 결정이 주 구성광물임을 확실히 알 수 있었다. 즉, Fig. 11과 13의 TEM 및 SAD 사진 관찰결과에서도 쉽게 알 수 있듯이, 본 합성결과

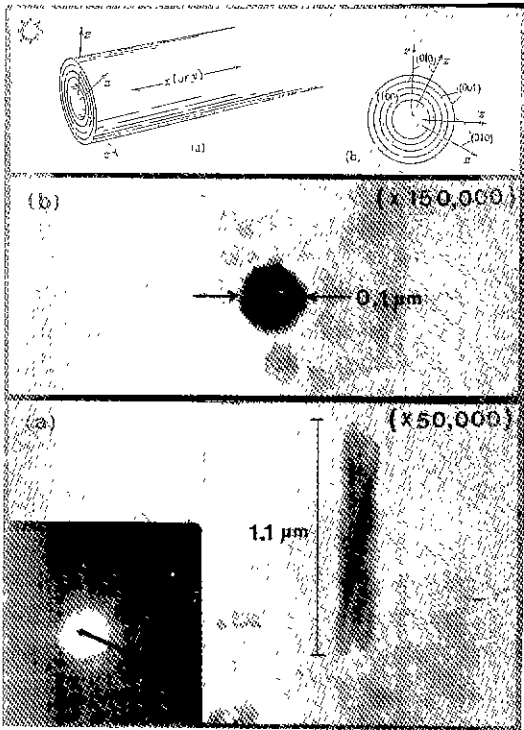


Fig. 13. TEM and SAD photographs of tubular CF-A products by hydrothermal treatment.
 Experimental conditions ; 0.5 wt%-HCl solution/sample ratio: 10 ml/g, $AlCl_3$ /sample ratio: 100 mg/g, 200°C (15 atm), 5 days
 : Proposed relation of morphology to structure in halloysite
 (a). Tube in perspective
 (b). Cross-section showing crystallographic axes and planes

불은 그 결정의 크기가 약 0.8 μm에서 1.1 μm 정도의 크기를 갖는 매우 미세한 침상 및 판상 kaolin 광물이 주 구성광물이었으며, 특히 Fig. 13의 상단부 사진(b)로 관찰된 결과는, 이론적인 halloysite 구조의 모식도(α-부분)에서와 같이, 직경이 약 0.1 μm 정도인 전형적인 halloysite의 구상체 형태를 극명하게 보여주고 있고, 각 침상 및 판상결정들에 대한 SAD 사진 관찰결과 또한, 이상적인 halloysite 결정에 대한 기존의 연구결과²⁹⁾와 거의 유사하게, 결정도가 약한 회절특성을 보여주고 있음으로서, 이를 명확하게 뒷받침하고 있다.

한편 본 고에서는, 상기 TEM 사진들 중에 나타난 합성 halloysite 결정의 기본구조 특성인 1:1 layer-type의 격자간 거리(층간폭)를 실질적으로 측정해 보기 위하여,

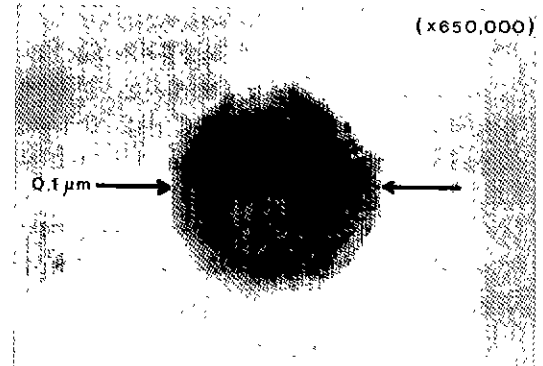


Fig. 14. Inter-layer structure and basal spacing of the synthesized tubular CF-A products by hydrothermal treatment.
 Experimental conditions; 0.5 wt%-HCl solution/sample ratio: 10 ml/g, $AlCl_3$ /sample ratio: 100 mg/g, 200°C (15 atm), 5 days

보다 고배율로 확대 관찰하였는 바, 그 결과를 Fig. 12와 14에 도시하였다.

먼저 Fig. 12의 침상 halloysite 광물이라고 사료되는 결정의 37,000배 관찰 사진의 A 부분을 20만배로 확대 관찰하고, 이를 다시 그 표면부위인 B 부분을 중심으로 100만배로 충분히 확대 관찰해 본 결과, 부분적으로는, 층상구조를 갖는 점토광물에서 어느 정도는 일반적으로 나타나고 있는, 이론적인 turbostratic 구조의 모식도(β-부분)와 유사한 적층 부정현상이 관찰되고는 있으나(○ 표시 부분), 결정의 표면을 중심으로 비교적 안정된 inter-layer structure가 넓게 형성되어 있음을 알 수 있었다. 한편, 이렇게 하여 실측된 격자간 거리의 평균치는 약 7.3 Å로서, 탈수된 meta-Halloysite의 이론적인 층간폭(7.2 Å)과 정확하게 대응하였고, 이를 통하여 또 한번 본 합성 점토광물은 halloysite계 kaolin 광물이 주를 이루고 있다고 추찰할 수 있었다.

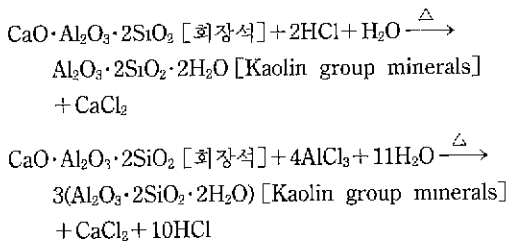
Fig. 14는 13의 (b)를 65만배로 확대 관찰해 본 결과로서, 이러한 구상체 halloysite의 (001)면간 층간폭을 측정할 수 있는 확실한 동심원의 동점을 기대하였으나, 유감스럽게도 동심원상(同心圓狀)의 명암대비만이 비교적 뚜렷하게 나타나고 있었다. 여기서, 천연산 halloysite 구상체 결정을 environmental-cell을 이용, 고배율의 TEM 사진으로 관찰한 Kohyama 등(1978)은, 그들의 연구결과를 통해, 일반적으로, 함수상태의 입자들은 매끄러운 상태로 명암대비가 일어나지 않고, 탈수상태일 때에만 이러한 동심원상의 contrast가 관찰될 수 있다고 보고하였다²⁹⁾. 따라서, 사진 촬영기법상의 문제로, 보다

확실한 contrast를 얻지는 못함으로써, 목적하였던 층간 폭 측정은 불가능하였지만, 상기 고찰결과와 Fig. 13의 실측결과들을 고려할 때, 본 구상체 입자는, 수열처리 후 건조과정 및 고배율의 전자현미경 사진 촬영시에 충분히 탈수되어 전이된 meta-halloysite 결정이라고 사료된다.

이상의 전자 현미경 관찰에 의한 결정 구조학적인 고찰결과를 종합해 보면, 본 실험에서 채택한 최적 수열처리조건에 의하여 합성된 인공 점토광물은, 평균 입경이 약 0.8 μm 에서 1.1 μm 정도의 크기를 갖는 매우 미세한 침상 및 관상 halloysite 광물이 주 구성결정이었으며, 특히 구상체 halloysite의 경우, 그 직경은 약 0.1 μm 이었다. 한편, 이러한 합성결정을 100만배로 확대하여 관찰한 결과, inter-layer structure 격자간 거리(층간 폭)의 평균치가 약 7.3 \AA 로서, 탈수된 meta-halloysite의 이론적인 층간폭(7.2 \AA)과 정확하게 대응하였고, 동심원상(同心圓狀)의 명암대비만이 비교적 뚜렷하게 나타나고 있는 구상체 halloysite의 65만배 확대사진 관찰 결과 등을 통하여, meta-halloysite계 결정의 존재를 확실하게 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1. anorthite계 사장석이 주구성광물인 회장석은, 비교적 약산성 용액의 저온 저압 조건하의 수열처리에 의해, 함유 장석이 쉽게 분해되고 점토 광물로 변질되는 것을 알 수 있었는데, 그때 예상되는 수열합성 기본 반응식은 다음과 같다.



이러한 반응식으로부터, 본 회장석 시료는 기본 화학식에서 카올린광물의 재결정화가 일어난 뒤에도 잉여 성분에서 SiO₂-4면체 결정의 석출 가능성이 적고, 반응중에 예상되는 Al 이온 부족상태를 감안하여 AlCl₃-시약을 적당량 첨가시킨 두번째 반응식에서는, 이러한 화학성분의 보충효과 뿐만 아니라 반응 후의 부산물인 HCl이 재차 반응에 기여하는 병용효과를 기대할 수 있으므로, 다른 장석에 비해 그 반응성이 상대적으로

크리라 사료된다.

2. 공업화시의 경제성 산출이 가능하리라 사료되는 범주내에서의 본 시료에 대한 최적 수열처리조건은, 처리온도 : 200°C(15기압), 처리시간 : 5일간, 염산용액 농도 : 0.5 wt%, 용액/시료 비 : 10 ml/g, AlCl₃/시료 비 : 100 mg/g 임을 알 수 있었다.

3. 상기 최적 수열처리 조건들 중, 각 요인별 비양론적 개별 처리조건에 따르는 영향 분석 결과, 처리온도>AlCl₃ 시약첨가>염산용액 첨가>슬러리 농도의 순서대로 그 미치는 영향이 상대적으로 크게 나타나고 있음을 알 수 있었으며, 특히 염화 알루미늄 시약을 첨가하지 않은 반응에서는, 반응 결과물의 색이 연구 보고 제 1보의 실험 결과와 동일하게, 재연성 강한 도색화 경향이 인지되었는 바, 이는 시료인 회장석이 용해되어(Si,Al)O₄ tetrahedra가 완전히 끊어진 후, 그들로부터의 Ca²⁺ 이온 및 Al³⁺ 이온 등의 용출과 가수에 의해 점토광물로 재결정화 되는 과정에서, Al³⁺ 이온의 octahedral 공극 격자내에 이온반경이 비슷한 Fe³⁺ 이온 등이 치환되어 들어가는 등의 기본 생성기구에 의한다는 것을 추찰할 수 있었다.

4. SEM, TEM 및 SAD 등의 전자 현미경을 통한 합성점토의 결정학적 고찰 결과, 본 실험에서 얻어진 kaolin 광물은, 평균 입경이 약 0.8 μm 에서 1.1 μm 정도의 크기를 갖는 매우 미세한 침상 및 관상 halloysite 광물이 주 구성결정임이 확인되었는 바, 처리 시료 및 조건에 따라, 수열처리에 의한 halloysite의 인위적인 합성도 가능함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. Kunio Kimura and Hiroshi Tateyama, "Refinement of the Low-Grade Amakusa Pottery Stone by Hydrothermal Treatment," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **97**, 429-437 (1989).
2. Kunio Kimura, Hiroshi Tateyama and Osamu Ishibashi, "Relation between Predicted Refractoriness by Thermal Expansion Curves of Amakusa Pottery Stone and its Mineral Compositions," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **95**, 1083-1085 (1987).
3. K. Kimura, H. Tateyama, O. Ishibashi and Kazuhiko Jinnai, "Determination of Refractoriness of Amakusa Pottery Stone by Thermal Expansion Curves," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **94**, 689-693 (1986).
4. H. Tateyama, Nobuyuki Sutoh and Norihiro Murakawa, "Quantitative Analysis of Stacking Faults in the Structure of SiC by X-ray Powder Profile Refinement

- Method," *J Ceram. Soc. Jpn Inter. Ed*, **96**, 985-994 (1988).
5. H. Tateyama, "Quantitative Analysis of Preferentially Oriented Crystals by X-ray Powder Profile Refinement Method," *J Ceram. Soc. Jpn Inter. Ed*, **95**, 823-829 (1987).
 6. Zenbee Nakagawa, Seiichi Hatahira, Kazuyori Urabe and Hisao Yamada, "Studies of the Crystallization Process in the System Feldspar-NaOH-H₂O at Low Temperatures," *J. Miner. Soc. Jpn Inter Ed.*, **68**, 58-69 (1973).
 7. DeVore, "The Surface Chemistry of Feldspars as an Influence on their Decomposition Products," *Proc. Nat. Conf. Clays and Clay Minerals*, **6**, 26-41 (1958).
 8. Edgar, A.D., "A Note on the Lattice Parameters of Nepheline Hydrate I," *Am. Mineral*, **49**, 1139-1141 (1964).
 9. Gogishvili, V.G. Khundadze, A.G. and Amirkanova, N.G., "Hydrothermal Synthesis of Minerals from Silicic Volcanic Glasses," *Geochim. International*, **5**, 393 (1968).
 10. Guth, J.L., "Properties of Foreign Anions in Sodium Aluminosilicates with a Three Dimensional Structure," *Rev. Chim Minerale*, **2**, 127-144 (1965).
 11. Taylor, A.M. and Roy, R., "Zeolite Studies IV: Na-P Zeolite and the Ion-exchanged Derivatives of Tetragonal Na-P," *Am. Mineral*, **49**, 656-682 (1964).
 12. J.J. Hemley and W.R. Jones, "Chemical Aspects of Hydrothermal Alteration with Emphasis on Hydrogen Metasomatism," *Economic Geology*, **59**, 538-569 (1964).
 13. Gruner, J.W., "Formation and Stability of Muscovite in Acid Solution at Elevated Temperatures," *Am. Mineral*, **24**, 624-628 (1939).
 14. F.H. Norton, "Hydrothermal Formation of Clay Minerals in the Laboratory, Part I," *Am Mineral*, **24**, 1-17 (1939).
 15. F.H. Norton, "Hydrothermal Formation of Clay Minerals in the Laboratory, Part II," *Am. Mineral*, **26**, 1-17 (1941).
 16. George W. Morey and Robert O. Fournier, "The Decomposition of Microcline, Albite and Nepheline in Hot Water," *Am. Mineral*, **46**, 688-699 (1961).
 17. George W. Morey and William T. Chen, "The Action of Hot Water on some Feldspars," *Am. Mineral*, **46**, 996-1000 (1961).
 18. George W. Morey and J.M. Hesselgesser, "The Solubility of Quartz and Some Other Substances in Superheated Steam at High Pressures," *Transactions of the ASME*, October, 865-875 (1951).
 19. J. Juhan Hemley, "Some Mineralogical Equilibria in the System K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O," *Am. J. of Science*, **257**, 241-270 (1959).
 20. Paul C. Hess, "Phase Equilibria of Some Minerals in the K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O System at 25°C and 1 atm," *Am. J. of Science*, **264**, 289-309 (1966).
 21. Harold C. Helgeson, "Evaluation of Irreversible Reactions in Geochemical Processes Involving Minerals and Aqueous Solution I. Thermodynamic Relations," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**, 853-877 (1968).
 22. Harold C. Helgeson, "Evaluation of Irreversible Reactions in Geochemical Processes Involving Minerals and Aqueous Solution II. Applications," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**, 455-481 (1969).
 23. R.M. Garrels, "Some Free Energy Values from Geologic Relations," *Am. Mineral*, **42**, 780-791 (1957).
 24. F.H. Norton, "Accelerated Weathering of Feldspars," *Am Mineral*, **22**, 1-14 (1937).
 25. W.D. Keller, "Kaolin-A Most Diverse Rock in Genesis, Texture, Physical Properties and Uses," *Geological Soc of Am. Bul.*, **93**, 27-36 (1982).
 26. F. Al-Khalissi and W.E. Worrall, "The Effect of Crystallinity on the Quantitative Determination of Kaoliniten," *Transactions of the British Ceramic Society*, **81**(2), 43-46 (1982).
 27. W.C. Ormsby, J.M. Shartsis and K.H. Woodside, "Exchange Behavior of Kaolins of Varying Degrees of Crystallinity," *J of the American Ceramic Society*, **45**(8), 361-366 (1962).
 28. E.S. Lee and S.H. Lee, "A Study on the Hydrothermal Synthesis of Clay Mineral (I)," *J. of the Korean Ceramic Socity*, **32**(1), 152, 71-82 (1995).
 29. Toshuo Sudo and Susumu Shimoda, "Electron Micrographs," (1980).