

## 이산화탄소 탄산염광물화용 사문석의 열처리 및 특성평가

최원경, 문승현, 조태환<sup>†</sup>, 이재근<sup>\*\*</sup>

\*단국대학교 공업화학과, \*\*한전 전력연구원, 구조연구실

### Heat Treatment and Characterization of Serpentine for CO<sub>2</sub> Sequestration by Mineral Carbonation

Weon-Kyung Choi, Seung-Hyun Moon, Tae-Hwan Cho<sup>†</sup>, Jae-Keun Lee

Department of Industrial Chemistry, Dankook University, 29 Anseo-dong,  
Cheonan 330-714, Korea

Laboratory of Environmental and Structural Engineering, Korea Electric Power Research  
Institute, 103-16 Munji-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-380, Korea

#### ABSTRACT

The heat treatment of serpentines for mineral carbonation was studied systematically. Crystallographic, spectroscopic and thermochemical properties were investigated for serpentines before and after heat treatment. Drastic weight loss due to the removal of hydroxy group(-OH) occupied in serpentine crystalline was revealed after heat treatment. In XPS results, MgO was founded at heat treated serpentine powders while Mg(OH) was observed at untreated serpentine powders. Metallic oxides originated from serpentine ingredients were regenerated by heat treatment.

**주요기술용어** : Caobon dioxide(이산화탄소), Mineral Carbonation(탄산염광물화), Serpentine(사문석), CO<sub>2</sub> Sequestration(CO<sub>2</sub> 포획), Heat Treatment(열처리)

#### 1. 서 론

이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 메탄(CH<sub>4</sub>)은 대기 중의 온실가스로서 산업의 발달과 더불어 그 농도가 급격히 증가하여 지구온난화와 기후의 변화를 가져

왔다<sup>1,2)</sup>. 특히 이산화탄소는 60% 이상의 'greenhouse effect'를 유발하는 물질로서 온실가스 경감을 위한 주요 대상이 되고 있으며 이들의 발생원천은 에너지를 생산하기위한 화석연료의 연소로부터 원인이 되고 있다<sup>1,2)</sup>.

화석연료는 가장 저렴한 에너지원으로 세계에너지 공급량의 85%이상을 차지하고 있다. 화석연료를 대체 할 수 있는 원자력은 화력보다 비싼 에

<sup>†</sup> Corresponding author : thcho@dankook.ac.kr

너지원이요, 태양에너지는 원자력보다도 비싼 에너지이며, 수력이나 풍력 에너지량은 세계적인 에너지수요를 충족시키기에 부족하다. 매장량이 10,000 Gton으로 추정되는 석탄의 연간 소비량은 6 Gton에 불과하기 때문에 앞으로 사용가능한 충분한 매장량을 갖고 있다. 수소에너지를 비롯한 대체 에너지 매체도 아직은 연구단계에 머물러 있다<sup>34)</sup>. 이러한 점을 고려할 때, 화석연료는 세계의 에너지시장을 계속적으로 주도해갈 것으로 전망 된다<sup>56)</sup>. 한편 화석연료는 대량의 CO<sub>2</sub>를 배출하여 지구온난화, 해양산성화, 생태계변화 등의 문제를 일으킨다. 특히 화력발전소에서의 이산화탄소 배출량은 총배출량의 1/3 정도를 차지하고, 가스복합발전의 경우 3-6%에 이지만, 발전소의 CO<sub>2</sub>는 고정원에서 발생하므로 제어가 용이하고, 전력 및 열생산 부문이 CO<sub>2</sub> 배출감소에 크게 기여할 부분이다.

이산화탄소 배출저감을 위한 에너지 절약기술, 배출된 이산화탄소 분리기술, 이산화탄소 저장기술 등의 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 현재까지 알려진 저장법은 수심 3km 깊이의 해수에 이산화탄소를 투입하는 해저저장, 폐가스전이나 폐유전에 이산화탄소를 주입하는 지중저장, 지하암반 및 대수층에 이산화탄소를 주입하는 대수층저장이 가능성 있는 저장법으로 거론되고 있다<sup>7-10)</sup>. 가장 많은 양의 이산화탄소 저장용량을 가진 해저저장은 해수의 pH에 영향을 주어 해양생물의 생태계를 위협할 수 있으며, 저장 후 많은 양의 이산화탄소가 해수의 용승작용으로 인해 대기 중에 다시 방출될 것으로 예상된다. 폐가스전 및 폐유전 사용방식은 이산화탄소를 지하에 저장하는 동시에 이로 인한 압력증가로 천연가스 및 원유 생산을 유도하는 채가스공정(EGR) 및 채유촉진공정(EOR)이다. 이 방법은 이미 시행되어 어느 정도 온실가스 저장기능을 하고 있으나 국내지질 여건엔 부적절한 방식이다<sup>11,12)</sup>. 지하 대수층저장은 지하저장소에서의 누출로 인해 과도한 이산화탄소가 지하수를 오염시킬 수 있다. 이들 저장방식은 이산화탄소 저장장소와 저장방식에

제한을 받는 한시적인 저장법에 불과하다.

화석연료 연소로 발생하는 CO<sub>2</sub> 저장법이, 주요 대체에너지원과 경쟁력 있는 비용으로 모든 국가에서 적용가능하고, 충분한 저장용량으로 후대에 부담이 되지 않도록 영구적으로 저장가능하다. 1998년 미국 DOE에서 최소량의 에너지를 소모하여 환경문제 없는 CO<sub>2</sub> 처리가 가능하도록, 5개 연구기관을 지원하며, 이산화탄소의 탄산염광물화 처리기술 개발에 착수하여 연구 중에 있다. 탄산염광물화는 CO<sub>2</sub>와 알칼리토금속의 규산염을 발열 반응시켜 열역학적으로 안정한 탄산염으로 전환시키는 반응이다<sup>13,14)</sup>. 탄산염반응은 자연계에서 실제로 발생하고 있는 탄소순환과정의 일부로써, 마그네슘탄산염이나 칼슘탄산염의 형태로 풍부한 매장량을 갖고 있다. 그러나 자연계에서의 탄산염반응은 매우 느리게 진행되므로 인류활동으로 발생하는 CO<sub>2</sub>를 처리하기엔 역부족이다. 반응원료인 알칼리토금속은 지구 지표면에 풍부하게 존재하며, 특히 탄산염 형성에 필요한 기본성분인 산화마그네슘 함량이 많은 감람석과 사문석에 관심이 집중되고 있다.

따라서 국내여건상 적용이 불가능한 해저저장 및 지하저장법의 단점을 완전히 보완한 이산화탄소 탄산염광물화 반응을 연구하여야 한다. 대기 중 재방출을 영구적으로 안전하게 차단할 수 있는 저장기술을 국내기술로 개발하는 것은 향후 기후협약의 국제적인 제재에 적극적으로 대처하는 방법이다.

본 연구에서는 탄산염광물화 반응을 이용한 이산화탄소의 안전하고 영구적인 저장기술의 선행기술로 열처리 사문석의 이산화탄소 저장재료로서의 특성을 평가하였다. 열처리 전후의 사문석의 결정학적, 분광학적<sup>15)</sup> 및 열적특성의 변화 등에 대해서 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

사문석(蛇紋石, Serpentine,  $(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$ )은 이산화탄소의 탄산염광물화를 위한 반응원료가

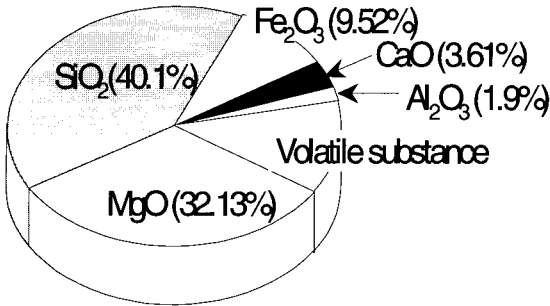


Fig.1 Ingredients of serpentine powders.

다. 본 연구에서는 탄산염광물화 원료의 전처리에 대한 평가를 위해서 사용하였으며 안동 예천광산에서 생산된 천연 광물을 사용하였다. 이 광물들은 Attrition mill(대화테크)과 Labo, Planetry Potmill(ITHO, LA-PO.4)을 이용한 기계적 분쇄 방법으로 건식분쇄를 하였다. 분쇄한 시료는 자동 Sieve shaker(CISA)를 이용하여 -53 μm와 53~125 μm의 두 가지 사이즈로 분류하고, 각 실험과 분석 등에 적절한 사이즈를 선택하여 사용하였다. 원광사문석의 성분 및 함량은 유도결합 플라즈마 질량분석(ICPMS)을 이용하여 조사하였다.

원료광물의 전처리공정의 일부 과정인 원료광물의 열처리 과정을 각각 10°C/min의 승온단계, 설정온도에서의 90 min 열처리단계, 자연냉각단계의 세 단계를 구분하여 실시하였다.

강열감량은 열처리 후 시료의 질량변화를 비교하여 평가하였으며 100°C 온도 간격으로 200~

1100°C 하소온도 범위에서 실시하였다. 대기 중의 수분의 흡착을 방지하기 위해서 열처리 전의 시료의 질량은 120°C에서 90분간 진공 건조한 후 칭량하였다. 열처리 후 시료의 중량변화 역시 대기 중 수분의 영향을 막기 위해 전기로로부터 채취한 시료를 황산 데시케이터에서 2시간 방랭 후 칭량하였다.

탄산염광물화 원료광물의 전처리 공정의 개발 연구에 사용된 시료들의 결정학적 구조를 조사하기 위해 X-ray Diffractometer(Rikaku Co.)를 사용하였다. 측정조건은 40 kV tube voltage와 30 mA tube current에서 Cu-Kα선(λ = 1.542 Å)을 사용하였다. 전처리 전후의 시료들의 열적특성을 조사하기 위해서 TGA(TA Instrument, SDT-2960 V3.0F)을 이용하였다. 측정조건은 승온속도 10°C / min으로 1100°C까지 측정하였다. 열처리 질량변화와 비교하기 위하여 산화방지 가스를 주입하지 않았다.

전처리 전후 사문석의 hydroxy기(OH)의 변화는 FT-IR 분광기(Bio-Rad, FTS 135)를 이용하여 분광학적 조사하였다. 시료들의 산화안정성 및 산화상태를 조사하기 위해서 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 실시했다.

### 3. 결과 및 고찰

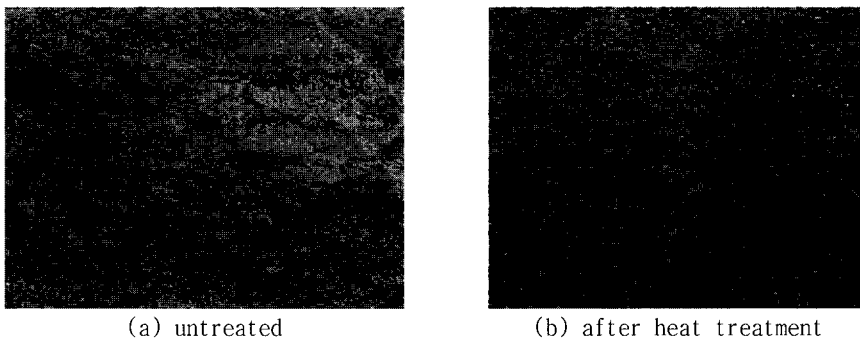


Fig.2 Morphological change of serpentine powders after 1100°C heat treatment.

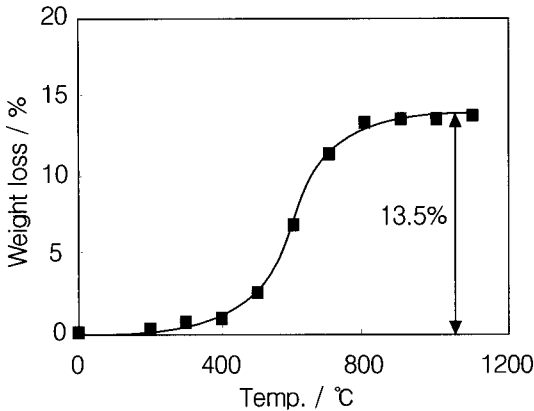


Fig.3 Weight losses of serpentine powders at various temperature.

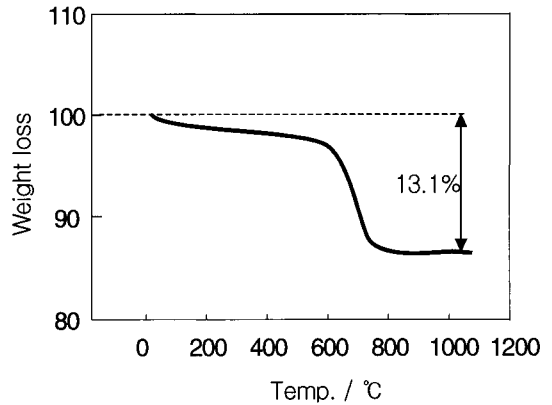
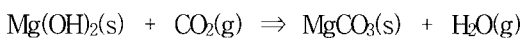


Fig.4 TGA curve for serpentine powders.

사문석의 구성 성분은 기계적인 분쇄법으로 분쇄한 분말들을 화학적 전처리 후 유도결합 플라즈마 질량분석(ICPMA)법으로 성분원소를 조사하였다. 이들의 결과를 바탕으로 사문석을 구성하는 산화물을 결정하여 Fig. 1에 그 결과를 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있듯이 사문석을 구성하는 산화물로는 SiO<sub>2</sub>와 MgO가 각각 40.10%와 32.13%로서 사문석의 70%이상을 차지하는 주된 성분임을 알 수 있다. 주성분 이외의 산화물은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(9.52%), CaO(3.61%) 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.90%)로 확인되었다. 마그네슘산화물(MgO)의 높은 함량으로 미루어볼 때 사문석의 탄산염광물화에 원료광물로서의 가능성이 충분할 것으로 평가된다. 특히 이들은 천연광물로서 존재하는 원료로써 탄산염광물화를 위해 새로운 정제 공정이나 복잡한 선광공정 등을 거치지 않기 때문에 경제적인 측면에서의 가능성도 높게 평가할 수 있을 것으로 생각된다. 아래의 반응식은 Mg(OH)<sub>2</sub>의 이산화탄소와 화학적 반응을 설명하는 것이다. 하기의 식은 탄산염광물화 반응 메카니즘이며 이와 같은 반응 메카니즘을 토대로 본 연구에서 선택한 사문석의 탄산염광물화는 설득력 있는 원료가 될 것으로 생각된다<sup>16)</sup>.



열처리온도를 상승시키면서 관찰된 사문석 분말의 외형적인 변화가 크게 나타났고 이러한 형태학적인 변화는 시료광물의 화학적 물리화학적 특성의 변화를 수반할 것이다. 이러한 외관상의 형태학적인 변화를 촬영한 사진을 Fig. 2에 나타낸다. Fig. 2의 (a)는 미처리 사문석 분말의 사진이고 (b)는 1100°C에서 열처리한 사문석분말들 사진이다. 열처리 후 사문석분말의 분말색상이 처음의 색상을 잃고 거의 붉은색의 색상을 나타낸다. 사문석 분말 시료의 이런 색상변화에 대한 원인은 성분금속들의 화학적인 상태 변화 등에 기인한 현상으로써 생각된다.

Fig. 3는 200°C에서 1100°C까지 100°C 간격으로 열처리를 실시한 후 측정된 사문석시료의 질량변화를 나타내는 것으로 시료중의 흡착수분 및 화합물중 수분, 유기물질의 분해, 연소 등에 따른 질량변화가 원인으로 나타나는 현상이다. 본 연구에서 사용한 사문석은 400°C 이상의 온도에서 서서히 질량 감소가 증가하기 시작하고 700°C를 지나면서 질량감소 폭이 일정하게 유지되는 것이 확인되었다. 이러한 결과는 사문석 내부에 포함된 수분이나 유기물 등의 분해가 400°C에서 800°C사이의 온도에서 이루어지고, 전체적으로 약 13.5%의 질량감소를 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 본 연구에서 사용한 사문석에 포함된 휘발성분,

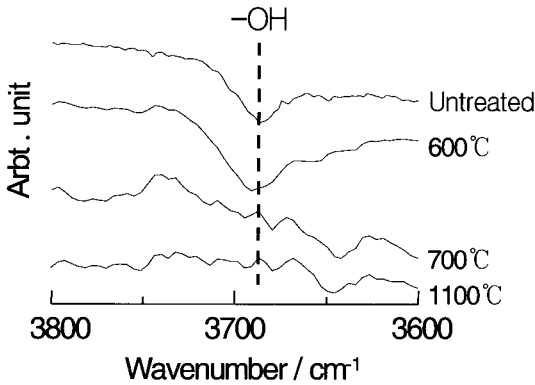


Fig.5 FT-IR spectra of serpentine powders at various temperature.

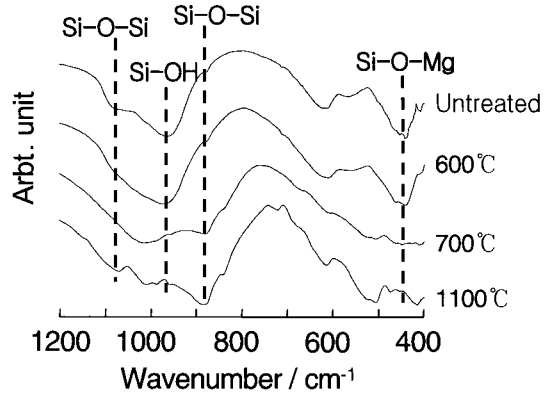


Fig.6 FT-IR spectra of serpentine powders at various temperature.

흡착수분, 화합물중의 수분 등이 제거되는 적정 온도를 알게 되었다. 일반적으로 흡착수분의 탈착 온도가 120°C 부근인 것을 고려하면 500~700°C 사이의 급격한 질량감소는 사문석( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ )에 화합물로 포함된 (OH)기가 제거되는 현상에 의해 나타난 것으로 사료된다. 한편 이 결과는 ICP분석에서 얻어진 수분의 함량에도 거의 일치하는 값을 보이고 있으므로 본 실험에서 실시된 사문석의 열처리 과정이 휘발성분 제거에 적당한 것으로 판단된다.

상온에서 고온까지 사문석의 연속적 열적특성을 알아보기 위하여 TGA 분석을 실시하였고 다음 Fig. 4에 분석결과를 나타냈다. 처음 상온에서 시작된 질량감소는 100°C 부근에서 일차적인 질량감소를 나타낸다. 이것은 이것을 시료에 흡착된 수분이 제거되면서 나타난 것이며 이후 600°C 부근에 이르기까지 완만한 질량 감소가 나타난다. 한편 열처리 질량변화(Fig.3)는 400°C부터 급격한 질량감소를 나타내고 있다. TGA 분석은 연속적인 가열 과정이고 열처리질량변화는 비연속적인 결과들을 도식화한 것이기 때문에 급격한 질량감소가 시작되는 온도 차이가 나타난 것이다. 800°C 부근에서 안정화된 질량감소는 1100°C까지 지속되었으며 최종적으로 약 13.1%정도 질량감소가 확인되었다. 이들 결과에 대한 원인 역시 원광사

문석을 구성하는 (OH)기가 고온에서 제거된 것으로 설명된다. 이러한 열질량분석(TGA) 결과물 앞의 열처리질량변화(Fig.3)와 비교해 볼 때 전체적으로 유사한 경향을 나타낸다. 한편 약 0.4% 정도의 질량 감소 폭의 차이가 나타난 원인은 열처리과정이 90분이라는 장시간 동안 이루어졌기 때문에 휘발성분들이 충분한 시간 동안 제거됐고, TGA측정은 승온속도 10°C/min으로 Retention time이 없이 냉각과정이 곧바로 이어졌기 때문인 것으로 생각된다.

원료광물 사문석의 열처리전후 화학적 구조 변화를 조사하기 위하여 미처리 원광의 200~1100°C에서 열처리한 사문석 분말을 FT-IR을 측정하고 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 미처리 사문석의 FT-IR 스펙트럼에 나타나는 OH기의 범위(3700 to 3400  $cm^{-1}$ )내 3688  $cm^{-1}$ 에서 나타나는 peak는 octahedral layer의 세 마그네슘의 hydroxyl groups에 해당하는 stretching vibrations을 나타낸다. 3688  $cm^{-1}$  밴드에서 강하게 나타나는 hydroxyl groups의 peak 역시 열처리 온도 증가에 따라 점차적으로 감소하여 700°C 열처리 후에 나타나지 않고 있다. 이러한 결과들로 열처리질량 변화 실험에서 나타난 질량감소 원인과 TG-DTA분석에서 나타난 질량감소의 원인을 설명할 수 있다. 즉 600°C 열처리한 시료에서도 나타나는

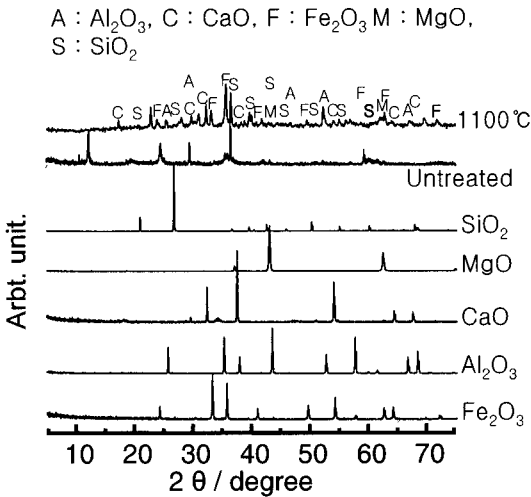


Fig.7 XRD patterns of serpentine powders and heat treated serpentine powders.

hydroxyl groups의 peak가 700°C의 열처리 이후 사라진 것은 600~800°C 열처리 과정 중 사문석에 포함된 hydroxyl groups이 외부로부터 에너지를 받고, hydroxyl groups과 금속성분 사이의 결합이 점차 약해져 결국 금속성분과의 결합이 끊어진 후 분리된 hydroxyl groups들이 기화되어 급격한 질량감소를 나타내면서 제거되는 것이다. 가장 1200-400 cm<sup>-1</sup> 영역의 스펙트럼에서 1080과 965 cm<sup>-1</sup>의 peak는 Si-O 결합의 stretching modes 이고 450 cm<sup>-1</sup>의 peak는 Si-O-Mg 결합을 나타내는 것으로 Fig.6에 제시하였다.

원료광물 사문석의 열처리전후 결정구조 변화를 조사하기 위하여 미처리 원석과 1100°C에서 열처리한 사문석 분말을 XRD 측정결과를 Fig.7에 나타냈다. 미처리 사문석의 X선 회절패턴에서 관찰되지 않는 많은 피크들이 1100°C에서 열처리한 사문석의 X선 회절패턴에서 나타나고 있다. 이러한 결과로부터 열처리 과정 중에 일어나는 hydroxyl groups이 제거되는 화학적 변성과 더불어 원광 사문석의 결정구조와 큰 차이를 갖는 사문석이 형성된 것으로 사료된다. 열처리한 사문석의 결정구조 변화에 대한 고찰을 위해서 사문석을 구성하는 산화물(SiO<sub>2</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

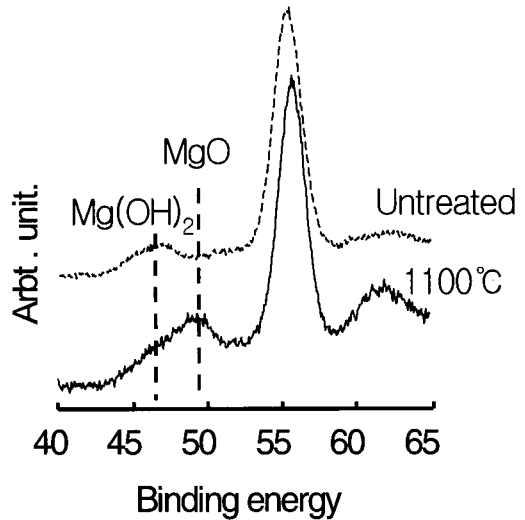


Fig.8 XPS core spectra of serpentine powders and heat treated serpentine powders.

CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 X선회절 결과와 직접 비교한 결과 (Fig.7)를 보면, 열처리 후에 성장한 X선회절 peak와 각 산화물들의 상당수의 X선회절 peak가 일치하는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 원광 사문석이 열처리과정에서 표면에 흡착된 수분이나 휘발성 물질의 기화 및 화합물을 구성하는 hydroxyl groups의 제거 후, 원광사문석 구성 성분들이나 성분원자 간의 화학결합이 이완되고, 사문석 구성성분들 간의 확산, 용해 등의 과정을 통해 처음 사문석의 성분들이 재배열이 일어난 것이다. 최종적으로 냉각과정 중에 재배열한 성분 물질들은 각 상간의 분리가 일어나면서 다상 (multi phase)의 복합 산화물과 유사한 변성사문석으로 변화된 것이다.

원료광물 사문석의 열처리전후 성분금속 원소의 화학적 결합상태를 XPS를 이용하여 조사하였고, 그 결과를 Fig.8에 나타냈다. 미처리 사문석원광을 구성하는 마그네슘의 화학적인 결합은 hydroxyl groups과 결합한 Mg(OH)<sub>2</sub>의 형태로 존재하는 것을 알 수 있으며 열처리 후의 사문석을 구성하는 마그네슘은 열처리 과정 중 hydroxyl groups이 제거되고 산소와 결합한 MgO의 형태로 변화된 것이 확인되었다<sup>13,15)</sup>.

#### 4. 결 론

이산화탄소 탄산염광물화를 위한 원료로서 사문석의 열처리 공정에 대한 연구를 실시하고 광물학적 특성을 평가함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 사문석을 구성하는 산화물로는  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{MgO}$ 가 각각 40.10%와 32.13%로서 주된 성분이고 이들 이외의 산화물은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (9.52%),  $\text{CaO}$ (3.61%) 그리고  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.90%)로 확인되었다.

2) 열처리 후 사문석분말은 거의 붉은색으로 변했으며 약 13.5%의 질량감소가 나타났고, TGA 분석에서도 약 13.1%정도 질량감소가 나타나 사문석 내부에 포함된 수분이나 유기물 등이 제거된 것으로 판단되었다.

3) 원료광물 사문석 FT-IR 스펙트럼에 나타나는  $-\text{OH}$ 기( $3688 \text{ cm}^{-1}$ ) peak는  $700^\circ\text{C}$ 의 열처리 후에 나타나지 않고 있으므로 hydroxyl groups들이 기화되면서 급격한 질량감소와 함께 제거된 것으로 판단된다.

4) 미처리 사문석의 X선 회절패턴에서 관찰되지 않는 많은 피크들이  $1100^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 사문석의 X선 회절패턴에서 나타나고 있으며 이들은 사문석을 구성하는 산화물( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )들에 해당하는 것으로 구성 성분들이 재배열되어 다상의 복합 산화물이 형성된 것으로 판단된다.

5) XPS를 이용하여 조사한 원료광물 사문석에는 마그네슘이  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 형태로 존재하였으며 열처리 후의 사문석에는  $\text{MgO}$ 가 확인되었다.

#### 후 기

이 연구 논문은 2003년도 산업자원부 지원으로 수행하는 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행된 연구개발의 일부입니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) C. Schmidt, S. Klara and R. Srivastava, "DOE Carbon Sequestration Program", US Department of Energy. Proceeding of the Electric Utilities Environmental Conference 2002, Tucson, Arizona.
- 2) E. Bryant, "Climate process and change", Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1997. p. 209.
- 3) C. Jepma and M. Munasinghe. "Climate Change Policy", New York, NY: Cambridge University Press, 1998. p. 331.
- 4) R. Bajura, "The role of carbon dioxide sequestration in the long term energy future", In: Fifth International Greenhouse Gas Technologies Conference, Cairns, Australia, Collingwood. VIC, AU: CSIRO Publishing, 2001. p. 52.
- 5) R. Pierce, "Greenhouse gas mitigation technologies, an overview of the  $\text{CO}_2$  capture, storage and future activities of the IEA Greenhouse Gas R&D programme", Energy Conversion and Management, Vol. 37, 1996, p. 665.
- 6) P. Freund and W. Ormerod, "Progress toward storage of carbon dioxide Energy Conversion and Management", Vol. 38, 1997, p. S199.4
- 7) M. Peter, "Impacts on the marine environment from direct and indirect ocean storage of  $\text{CO}_2$  Waste Management", Vol. 17, 1998, p. 323.
- 8) K. Cole, P. Freund and W. G. Ormerod, "Predicting future variability of dissolved inorganic carbon in the ocean Fuel and Energy", Vol. 37, 1996, p. 145.
- 9) M. Holtz, P. Nance and R. Finley, "Reduction of greenhouse gas emissions through  $\text{CO}_2$  EOR in Texas", Environ Geosci 2001, p. 99.
- 10) H. Koide and K. Yamazaki. "Subsurface

- CO<sub>2</sub> disposal with enhanced gas recovery and biochemical carbon recycling", *Environ Geosci*, 2001, p. 24.
- 11) K. Lackner, D. Butt and C. Wendt, "Progress on binding CO<sub>2</sub> in mineral substrates," *Energy Convers Manage*, Vol. 38, 1997, p. 259.
- 12) K. Lackner, C. Wendt, D. Butt, E. Joyce and D. Sharp, "Carbon dioxide disposal in carbonate minerals", *Energy*, Vol. 20, 1995, p. 1153.
- 13) R. Schulze, M. Hill, R. Field, P. Papin, R.Hanrahan and D. Byler, "Characterization of carbonated serpentine using XPS and TEM", *Energy Conversion and Management*, Vol. 45, 2004, p. 3169.
- 14) J. Post and L. Borer, "High-resolution infrared spectra, physical properties, and micromorphology of serpentines", *Applied Clay Science*, Vol. 16, 2000, p. 73.
- 15) J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol and K. Bomben. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie Minnesota: Perkin.Elmer; 1992.