

제올라이트로부터 스멕타이트 수열 합성에 대한 연구

Hydrothermal Synthesis of Smectite from Zeolite

채 수 천(Soo-Chun Chae)^{1,*} · 김 유 동(You-Dong Kim)¹ · 장 영 남(Young-Nam Jang)¹ ·
배 인 국(In-Kook Bae)¹ · 류 경 원(Kyung-Won Ryu)² · 이 성 기(Sung-Ki Lee)³

¹한국지질자원연구원

(Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea)

²충북대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Cheongju 361-763, Korea)

³과학기술연합대학원

(University Science and Technology)

요약 : 수열합성법에 의하여 Na-P 형 및 Na-A형 제올라이트로부터 스멕타이트를 합성하였고 이들의 물리화학적 특성을 연구하였다. 제올라이트로부터 스멕타이트의 최적 합성조건은 반응온도 290°C, 반응시간 72 h, 자생압력 75~100 kgf/cm²였으며, 스멕타이트의 합성을 위한 초기 반응 용액의 pH는 Na-P형 제올라이트의 경우, pH 6, 그리고 Na-A형 제올라이트의 경우, pH 10이었다. Na-P형 및 Na-A형 제올라이트로부터 합성된 스멕타이트에 대한 부정방위, 정방위, 에티렌 그리콜 및 Greene-Kelly 시험법 등을 통하여 합성된 스멕타이트가 12 Å-바이델라이트임을 확인하였으며, 이들의 특성을 연구하였다.

주요어 : 스멕타이트, 바이델라이트, 수열합성, 제올라이트, Greene-Kelly 시험법

ABSTRACT : Smectites were synthesized from Na-P type and Na-A type zeolites by the hydrothermal synthetic method, and their physicochemical properties were studied. The optimal synthetic conditions for producing smectite were 290°C, 72 hr and 75~100 kgf/cm² in autogenous pressure. pHs of initial reaction solutions for the synthesis of smectites from Na-P type and Na-A type zeolites were pH 6 and pH 10, respectively. The synthetic smectite was confirmed as 12 Å-beidellite by a series of analysis such as X-ray diffraction analysis with random and oriented mounts, ethylene glycol treatment, and Greene-Kelly test, and their several physicochemical properties were studied.

Key words : smectite, beidellite, hydrothermal synthesis, zeolite, Greene-Kelly test

*교신저자: chae@kigam.re.kr

서 론

자연계에는 무수히 많은 광물들이 존재하며, 자체의 고유한 특성 때문에 인류의 역사와 더불어 다양한 용도로 사용되어 왔다. 이들 중 특히 점토광물은 원시시대로부터 식생활과 관련된 陶器로써, 그리고 현대의 첨단과학 시대에서 조차 나노소재 및 의료 분야에 이르는 넓은 영역에서 사용되고 있다. 실제로 이들 점토광물들이 첨단 소재로써 사용되기 위해서는 고품질 및 원활한 공급 등이 무엇보다도 중요하다. 그러나 자연계에서 산출되고 있는 이들 광물들의 불균질한 성분과 공급 상의 문제 때문에, 이를 해결하기 위하여 인위적으로 합성하여 왔다. 지금까지 다양한 점토광물이 합성되어 왔지만 대부분의 합성 연구는 다소 경험적인 요소가 내포되어 있다(Güven, 1988). 가장 일반적인 합성법은 열수조건 하에서 가열(100~1000°C, 자생 압력 하에서)하는 것으로, 이때 사용되는 출발 물질은 합성코자 하는 점토광물과 유사한 조성을 갖는 물질을 사용하는 방법이다. 물론 이러한 열수조건을 사용하지 않은 경우에도 점토광물이 합성되기는 하였으나 반응속도가 매우 늦거나 또는 순도 면에서 다소 낮은 것이 일반적이다(Klopprogge *et al.*, 1999).

본 연구 대상인 스멕타이트의 한 종류인 바이델라이트는 촉매 및 분자체(molecular sieve) 등으로 사용되며(Klopprogge and Vogels, 1995), Ewell and Ansley (1935)에 의해 최초로 합성되었다. 이들은 알루미늄산 규산염 유리와 겔(실리카와 보헤미아이트)을 350~390°C인 온도와 자생적 압력 하에서 열수조건에 의해 9~12일 간의 반응을 통하여 합성하였다. 이후 Harward and Brindley (1966)은 300~350°C 및 1 Kbar인 조건에서 겔로부터 바이델라이트의 합성실험을 수행하였으나 단일상을 얻는데 실패하였다. Frank-Kamenetzki *et al.* (1973a, b)은 바이델라이트의 결정화가 압력 및 온도는 물론 초기물질 내의 Al의 배위상태 및 용액의 pH 역시 중요한 요소를 지적하였다. Komarnet and Roy (1983) 그리고 Kormarnei and Breval (1985)은 제올라이트의 한 종류인 필립사이트(phillipsite)와 에리오나이트(erionite)를 사용하여 스멕타이트 합성 기구에 대한 연구를 수행하였다. 이들은 특히 열수용액으로 Mg 성분이 풍부한 바닷물을 이

용하여 300°C, 300 bar에서 4주 동안의 열수반응을 통하여 바이델라이트를 합성하였다. 출발 물질로 화산성 유리의 열수변질에 의해 바이델라이트를 합성하였던 Kawano and Tomita (1992) 그리고 Kawano *et al.* (1993)의 공정에 따라 Tomita *et al.* (1993)은 NaOH와 화산성유리와 반응에 의해 90~100°C와 대기압에서 Fe³⁺-스멕타이트를 합성하였다. Yanagisawa *et al.* (1995)은 실리카 졸, Al(NO₃)₃ 및 NaNO₃ 등으로 구성된 겔을 사용하여 열기성 조건에서 350°C로의 수열합성에 의해 바이델라이트를 합성하였는데, 이때 합성 후의 pH는 중성(pH 6.8)으로 떨어지는 특성을 보였다. 용액에 NaOH를 첨가할 때, 바이델라이트의 형성이 가속되었으며, 이는 열기성 용액에서 실리카의 높은 용해도에 기인된 것으로 판단하였다. 이와는 대조적으로 앞서 기술한 Komarnei and Breval (1985)는 출발물질로 제올라이트를 사용하여 바닷물로부터 Mg²⁺를 가수분해함으로서 형성되는 산성조건에서의 형성기구를 제안함으로써 기존의 연구와 현격한 차이를 보여준 바 있다.

이와 같이 다양한 출발물질로부터 스멕타이트를 합성하려는 시도가 지속적으로 연구되고 있다. 현재 많은 분야에서 저급 천연원료에 대한 고부가가치화 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이를 위하여 다양한 출발물질로부터 기능성 있는 광물로의 변환기술이 무엇보다 중요하다. 또한 스멕타이트 합성 시 적용되는 합성조건 특히 온도 및 압력은 경제적인 면을 좌우한다는 점에서 중요하다. 따라서 본 연구에서는 제올라이트로부터 스멕타이트 균의 한 종류인 바이델라이트를 기존의 합성조건 보다 우수한 낮은 온도 및 압력 하에서 합성할 수 있는 최적 합성조건을 제시코자 하였으며, 합성 스멕타이트에 대한 특성에 대한 연구를 수행하였다.

실험방법

합성방법

스멕타이트의 합성을 위해 사용된 초기물질은 전남 해남군 소재 성산광산에서 채취한 열수용액을 사용하여 열수합성된 Na-P형 제올라이트(그림 1a)* 및 Na-A형 제올라이트(그림 1b; 유장한 외, 2000)였다. 이들 제올라이트와 더불어

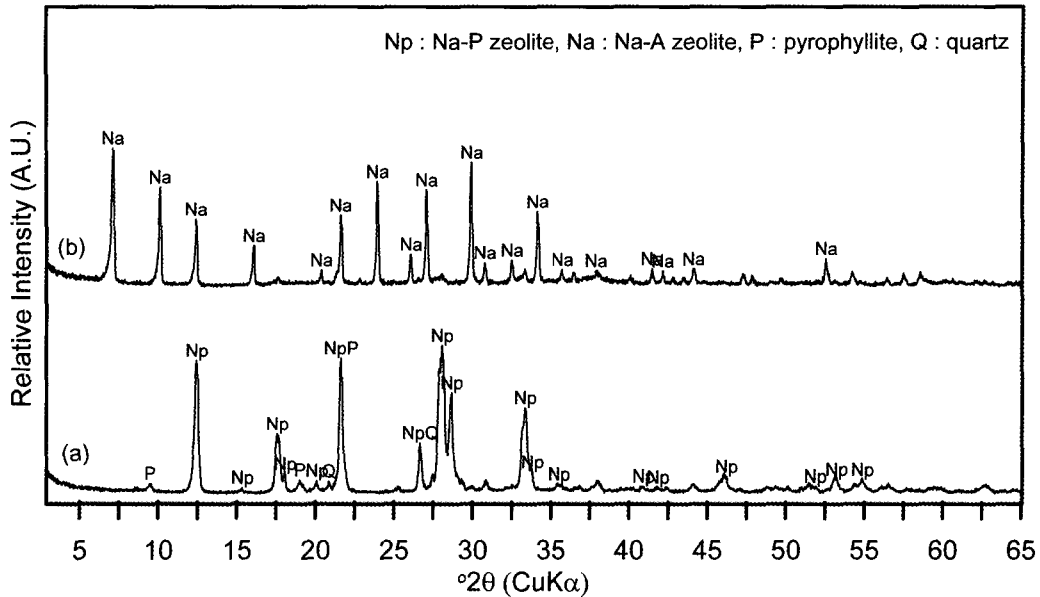


Fig. 1. XRD patterns of (a) Na-P type zeolite and (b) Na-A type zeolite, as starting material, synthesized from pyrophyllite.

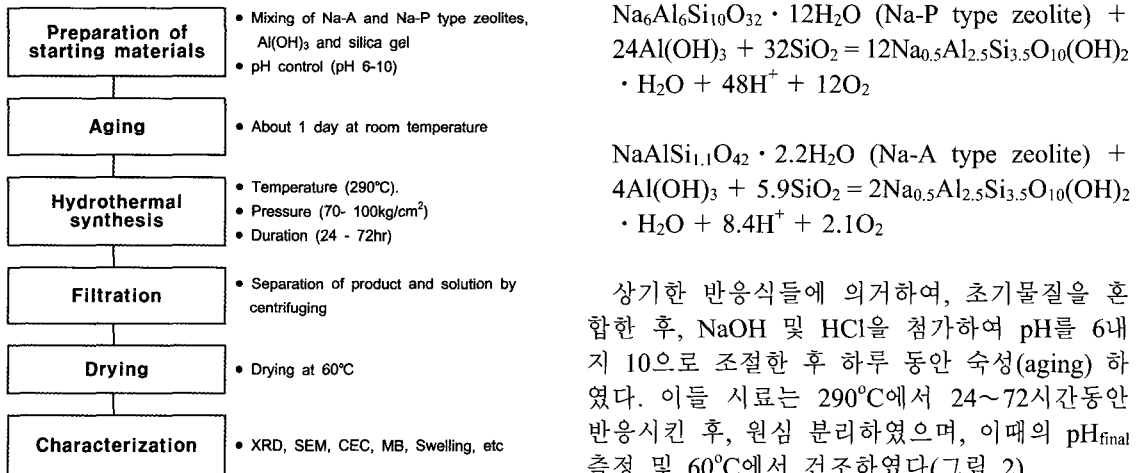


Fig. 2. Synthetic procedure of smectites from zeolites.

어 스멕타이트의 생성에 필요한 시약으로, Al(OH)₃ 및 실리카겔(SiO₂) 등을 사용하였다. 스멕타이트의 합성은 아래와 같은 두 가지 반응식에 의거하여 실험을 수행하였다.

상기한 반응식들에 의거하여, 초기물질을 혼합한 후, NaOH 및 HCl을 첨가하여 pH를 6내지 10으로 조절한 후 하루 동안 숙성(aging) 하였다. 이들 시료는 290°C에서 24~72시간동안 반응시킨 후, 원심 분리하였으며, 이때의 pH_{final} 측정 및 60°C에서 건조하였다(그림 2).

제올라이트 Na-P 및 Na-A로부터 스멕타이트를 합성하기 위하여, 사용된 반응장치는 온도조절부, 반응용기 및 회전조절부로 구성된다(그림 3).

특성평가

XRD 분석을 통해, 합성된 시료의 구성 광물을 동정하였고, 특성 평가 및 스멕타이트의 단종을 확인하기 위하여 에티렌 그리콜(Ethylene Glycol) 처리 및 Greene-Kelly 테스트를 수행한

* Sample from Jang, Y.N. (KIGAM)

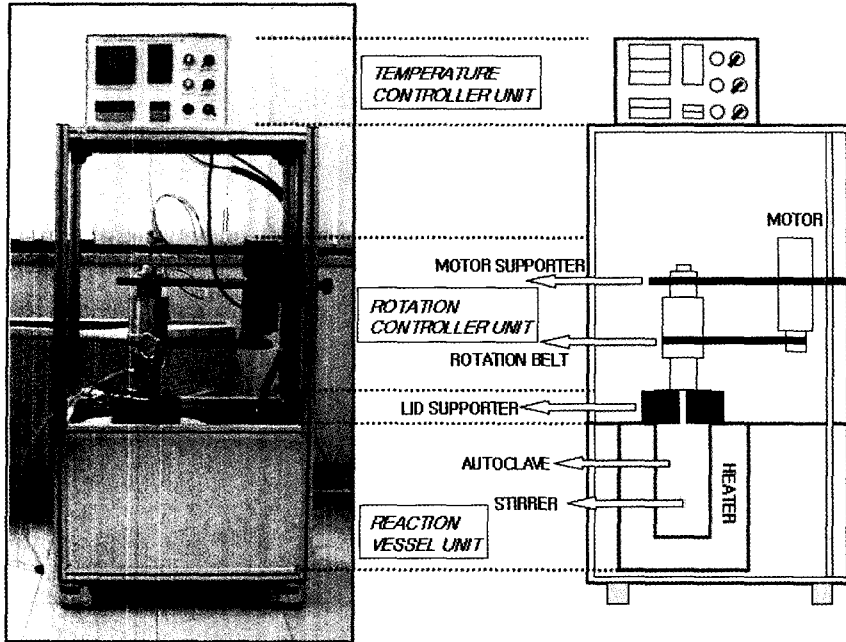


Fig. 3. Hydrothermal synthesis equipment.

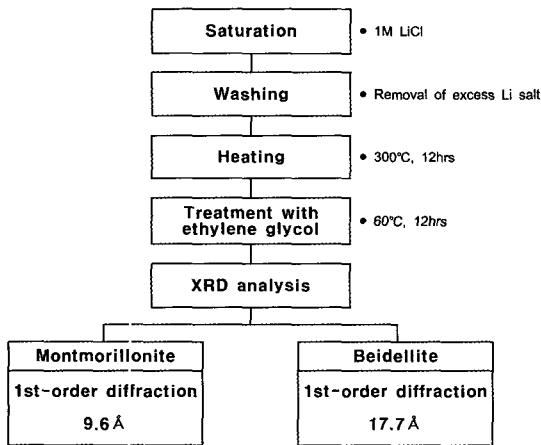


Fig. 4. Experimental procedure for Greene-Kelly test.

후 XRD 분석을 통하여 층간팽창의 정도를 파악함으로써 합성된 스멕타이트의 단종(end-member)을 확인하였다. 에티렌 그리콜 처리는 합성시료 약 0.1 g을 슬라이드 글라스에 퇴적시켜 상온에서 건조한 후, 증기법으로 포화시켰다. 몬모리로나이트와 바이델라이트를 구별하는 기초적 분석인, Greene-Kelly 테스트를 위하

여, 정방위 시료를 석영판 위에 퇴적시킨 후, 1 M-LiCl로 포화시킨 후, 잔류 Li 염을 제거하였다. 계속해서 본 시료를 300°C에서 12시간 동안 가열하였고, 이를 60°C에서 12시간 동안 에티렌 그리콜 처리 후 XRD분석을 실시하였다(그림 4). 또한 SEM/EDS를 통해 합성상의 형태와 조성을 분석하였다.

합성된 시료에 대한 특성평가를 위하여 팽윤도(swelling, mL/2 g), 메틸렌 블루 테스트(MB, %) 및 양이온교환능력(CEC, meq/100 g) 등을 측정하였다.

결 과

스멕타이트 합성

일반적으로 스멕타이트는 $pH_{initial}$ 7.5~10에서 합성되는 것으로 알려져 있다(Kloproge *et al.*, 1990). Na-P형 제올라이트로부터 스멕타이트를 합성 시, pH에 따른 합성상의 변화를 관찰하기 위하여, 초기 $pH_{initial}$ 를 6~10.4까지 변화시켰다(그림 5). 실험결과, 반응후의 pH_{final} 는 5.4~5.8로 상당히 감소되는 것이 관찰되었다.

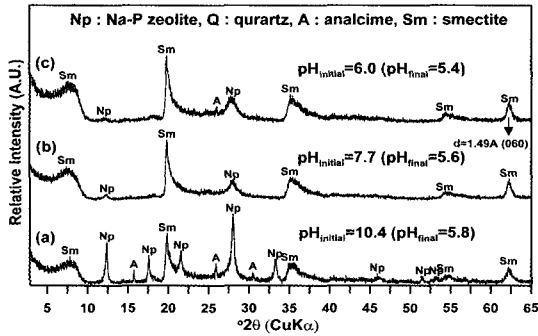


Fig. 5. XRD patterns of samples with pHs of reaction solutions for the synthesis of smectite from Na-P type zeolite. (a) PPB-7, (b) PPB-6 and (c) PPB-9.

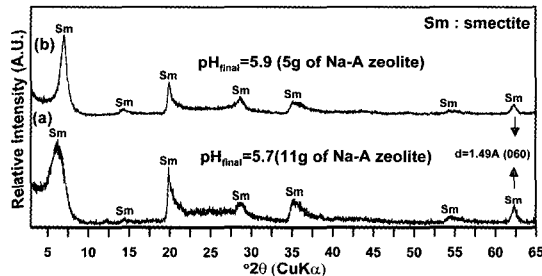


Fig. 6. XRD patterns of samples synthesized from Na-A type zeolite. (a) PPB-13 and (b) PPB-10.

이는 Na-P형 제올라이트로부터 스멕타이트의 합성시 H^+ 이온의 용출에 따라 pH가 감소하였기 때문이다. 특히 실험 중 가장 높은 초기 pH ($pH_{initial}$ 10.4)를 사용한 경우(그림 5a), 초기물질인 Na-P 형의 제올라이트의 회절강도가 강한 반면, 낮은 초기 pH ($pH_{initial}$ 7.7 and $pH_{initial}$ 6)로부터 합성된 시료의 경우, Na-P형의 제올라이트의 회절강도는 현격히 감소되는 경향이 관찰되었다(그림 5b, c). 이는 초기 $pH_{initial}$ 10.4에서 조차 Na-P 형 제올라이트가 여전히 이들 조건에서 안정한 상태임과 스멕타이트의 불완전한 형성에 따라 아날심 생성을 초래함으로써, 이러한 조건은 스멕타이트의 생성에 부적절한 조건임을 암시하고 있다(그림 5a). 또한 초기 pH가 낮은 경우($pH_{initial}$ 6 and $pH_{initial}$ 7.7), 이러한 제올라이트의 회절강도는 현격히 감소되기는 하였으나, 여전히 제올라이트가 잔존하였고, 스멕타이트의 강도가 큰 변화를 보이지 않았다. 따라서 Na-P형 제올라이트로부터

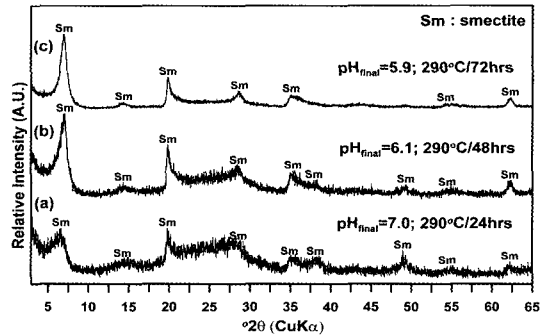


Fig. 7. XRD patterns of samples with time in the synthesis of smectite from Na-A type zeolite. (a) PPB-11, (b) PPB-12 and (c) PPB-10.

스멕타이트의 생성은 기존의 시약을 사용 시, 최적 합성 $pH_{initial}$ 가 7.5 내지 10 (Kloproge *et al.*, 1990)이라는 결과와는 다소 차이를 보였다.

Na-A형 제올라이트로부터 스멕타이트의 합성실험의 경우, 반응용액이 초기 $pH_{initial}$ 를 10으로 고정하여 실험을 수행하였다. 반응후 pH_{final} 는 Na-P형 제올라이트로부터 스멕타이트를 합성하였을 때와 마찬가지로 5.7~7.0로 감소되었다(그림 6a와 그림 7a). 가장 결정도가 높고 단일상의 스멕타이트로 합성된 시료는 반응후 pH_{final} 5.9, 290°C에서 72시간 열수합성시료에서 얻어졌다(그림 6b와 그림 7c). 동부피(1000 mL)의 반응용액에 초기물질의 양을 다른 실험보다 2배 증가시킨 경우, 회절패턴이 다소 비정질적 성질을 띠는 스멕타이트가 얻어졌다(그림 6a; 반응후 pH_{final} 5.7). 반응시간별 합성상의 양상을 관찰하기 위하여, 24, 48 및 72시간 동안 반응시킨 시료를 비교하였다(그림 7). 24시간 동안의 반응산물(그림 5a; 반응후 pH_{final} 7)의 XRD 패턴은 다소 비정질화된 것이 관찰되었고, 피크 자체가 명확하지 않음으로써 반응시간의 부족을 시사하고 있다. 48시간 동안의 반응산물(그림 7b; 반응후 pH_{final} 6.1)의 경우는 다소 결정도가 증가되기는 하였으나, 72시간의 반응산물(그림 7c; 반응후 pH_{final} 5.9)과 비교 시, 결정도에 있어 현격히 차이를 보였다.

상술한 스멕타이트의 합성 결과를 토대로 제올라이트로부터 스멕타이트의 최적 합성조건은 반응온도 290°C, 반응시간 72시간, 자생압력 75~100 kgf/cm²로 기존의 합성조건(합성온도: >300°C, 압력: >300 bar)에 비하여 경제적

Table 1. Properties of samples synthesized from Na-P type and Na-A type zeolites

	SW	MB (%)	CEC (meq/100 g)	pH _{initial}	pH _{final}	hrs	Phases	Crystallinity counts/sec
· Samples synthesized from zeolite Na-P								
PPB-7	25	66	170.51	10.4	5.8	72	Np, Sm, A	102
PPB-6	40	90	96.16	7.7	5.6	72	Sm, Np	131
PPB-9	52	90	92.31	6.0	5.4	72	Sm, Np, A	186
· Samples synthesized from zeolite A								
PPB-11	14	15	148.63	10.0	7.0	24	Sm	83
PPB-12	21	29	131.94	10.0	6.1	48	Sm	382
PPB-10	44	70	154.00	10.0	5.9	72	Sm	1345
PPB-13*	27	59	102.01	10.0	5.7	72	Sm (2 times)	352
· Wyoming (USA) bentonite (from Yoo <i>et al.</i> , 2000)								
	19	58	102					

* double amounts of zeolite Na-P as starting material.

임을 확인하였으며, 초기합성 용액의 pH는 Na-P형 제올라이트의 경우, pH 6, 그리고 Na-A형 제올라이트의 경우, pH 10이었다.

스멕타이트의 특성평가

제올라이트 Na-P 형으로부터 합성된 시료의 경우, 팽윤도, MB (%) 및 CEC는 각각 25~52 mL/2 g, 66~90%, 92~171 meq/100 g이었다. 초기 pH_{initial}에 대하여, CEC 및 반응 후 pH_{final}은 정비례적인 관계를 보였으나(그림 8a), 팽윤도, MB 및 결정도(XRD에서 기록된 counts/sec의 크기)는 반비례적 관계를 보였다(그림 8b). 특히 시료 PPB-7의 경우(표 1), 매우 높은 CEC값을 보이는데, 이는 본 시료에 대한 XRD 분석에서도 나타나듯이 제올라이트 Na-P가 최고 회절강도(그림 1a)를 보인다는 점에서 제올라이트에 의한 영향으로 추론된다.

제올라이트 Na-A 형으로부터 합성된 시료의 경우, 팽윤도, MB (%) 및 CEC는 각각 14~44 mL/2 g, 15~70% 및 102~154 meq/100 g이었다. 동일한 양의 제올라이트 Na-A를 첨가한 경우(PPB-10, PPB-11, and PPB-12), 반응시간에 대하여 팽윤도, MB 및 결정도가 정비례적 관계를 보였으며(그림 8c), 반응후 pH_{final}는 반비례적 관계(그림 8d)를 그리고 CEC는 무관한 양상을 나타냈다. 상술한 3개의 시료(PPB-10,

PPB-11, and PPB-12)와는 달리, 이들과 동일한 반응용액(1000 mL)에 화학양론적 양이긴 하지만, 제올라이트를 2배 첨가한 시료(PPB-13)의 경우에는 이들 관계가 성립하지 않았다. 제올라이트 Na-P와 비교하여, 합성산물의 단순성에도 불구하고, MB (%)값이 현저히 낮은 것은, 반응시간에 따른 결정도와 더불어 시료 내에 출발물질로서 반응에 참여하지 못한 비정질 Al(OH)₃가 남은 것이 원인으로 사료된다.

SEM/EDS 분석

합성된 시료에 대한 SEM/EDS 분석을 수행하였다. 합성된 스멕타이트의 형태는 만곡된 얇은 조각모양(curved scalloped form: 그림 9a, b, f)으로부터 벌크상태(그림 9c, d, e) 등 다양한 모양을 보여주고 있다. EDS분석을 통해 얻은 자료를 토대로 반정량적이기는 하지만 합성된 스멕타이트의 화학조성식은 Na-P형 제올라이트로부터 합성된 스멕타이트의 경우, Na_{0.2-0.4}Al_{2.3-2.6}Si_{3.5-3.7}O₁₀(OH)₂ · H₂O 그리고 Na-A형 제올라이트로부터 합성된 경우, Na_{0.5}Al_{2.6-2.7}Si_{3.4-3.5}O₁₀(OH)₂ · H₂O이었다.

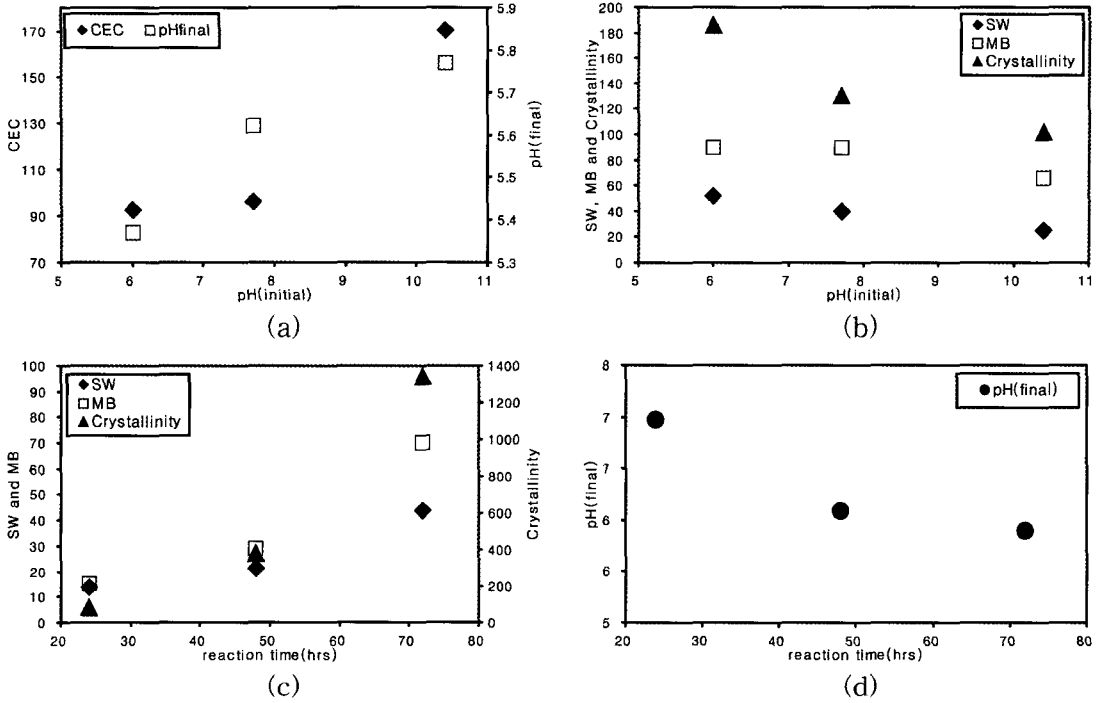


Fig. 8. Correlation between characteristics values of smectites synthesized from Na-P type zeolites (a and b) and those from Na-A type zeolites (c and d). SW, swelling; MB, methylene blue test.

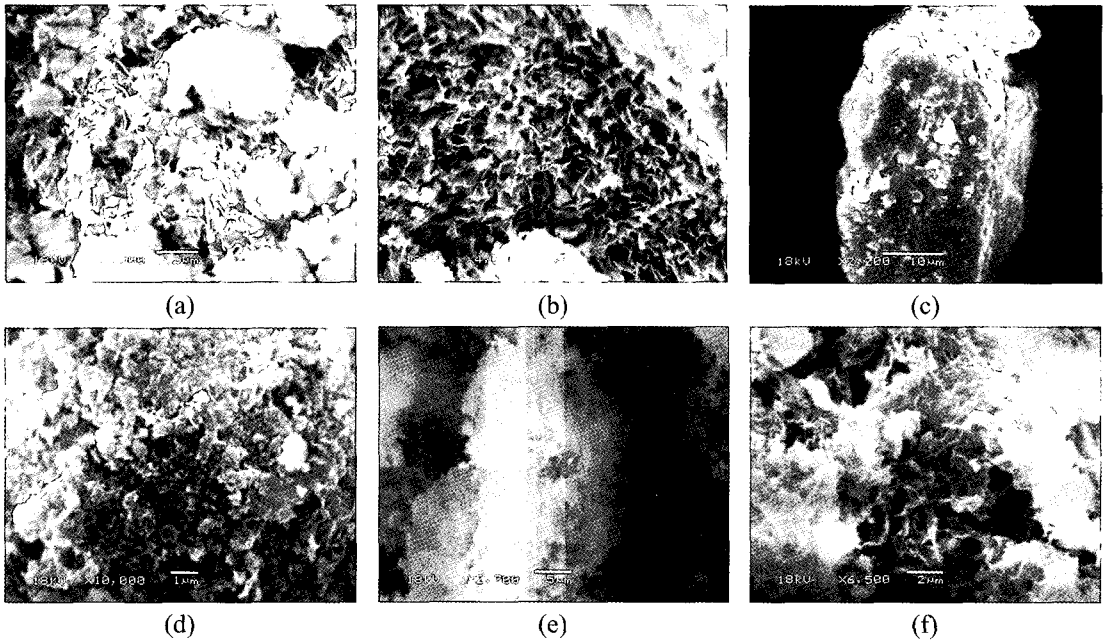


Fig. 9. SEM microphotographs of smectites synthesized from zeolites. Na-P type zeolites: (a) PPB-6, (b) PPB-7 and (c) PPB-9; Na-A type zeolites: (d) PPB-10, (e) PPB-11 and (f) PPB-13.

토 의

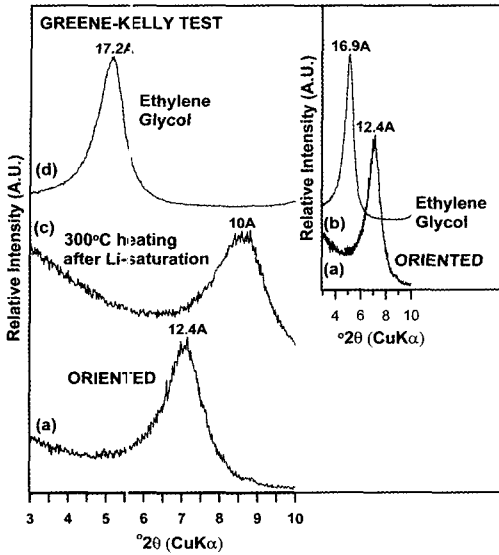


Fig. 10. XRD patterns of smectite synthesized from Na-P type zeolite. (a) oriented sample, (b) sample treated with ethylene glycol alone, and (c) sample heated at 300°C after Li-saturation and (d) sample treated with ethylene glycol in Greene-Kelly test.

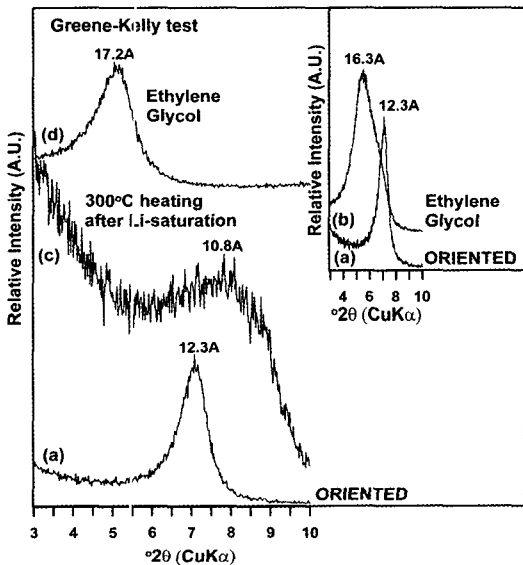


Fig. 11. XRD patterns of smectite synthesized from Na-A type zeolite. (a) oriented sample, (b) sample treated with ethylene glycol alone, and (c) sample heated at 300°C after Li-saturation and (d) sample treated with ethylene glycol in Greene-Kelly test.

(060)반사는 단위포의 b축 방향이 양이온의 크기나 팔면체판에서의 위치에 대해 c축 방향보다 더 민감하므로 이팔면체와 삼팔면체형의 구별을 가능하게 해준다. 스펙타이트에 있어 몬모릴로나이트와 바이델라이트는 1.49~1.50 Å, 논트로나이트는 1.51~1.52 Å 그리고 헥토라이트 및 사포나이트 등과 같은 삼팔면체 아족에 속하는 스펙타이트는 1.52~1.54 Å에서 (060)반사가 일어난다(문희수, 1996). Na-P 및 Na-A형 제올라이트로부터 합성된 스펙타이트의 (060) 피크의 d값은 양자 모두 1.49 Å으로, 이 팔면체아족 중 몬모릴로나이트 또는 바이델라이트에 속함을 확인하였다(그림 5와 그림 6).

정방위 시료와 에티렌 그리콜 처리된 시료의 저면간격 변화를 관찰한 결과, Na-P 형 제올라이트 및 Na-A형 제올라이트로부터 합성된 시료의 정방위 시료 및 에티렌 그리콜 처리 후 (001) 피크의 저면간격은 각각 12.4 Å (그림 10a)과 16.9 Å (그림 10b) 그리고 12.3 Å (그림 11a)과 16.3 Å (그림 11b)으로 팽창되었음이 관찰됨으로써 스펙타이트 족(12 Å-스펙타이트)에 속함을 확인하였다.

또한 전술한 (060) 반사에서 기술한 바와 같이 합성된 스펙타이트가 몬모릴로나이트와 바이델라이트 중 어떤 것 인지를 판정하기 위하여 Greene-Kelly 테스트를 실시하였다. 몬모릴로나이트는 Li를 층간에 포화시킨 후 300°C로 열처리한 다음, 에티렌 그리콜 처리하였을 때 층간팽창이 일어나지 않기 때문에 논트로나이트, 사포나이트, 바이델라이트와 구별될 수 있다(문희수, 1996).

Na-P형 제올라이트 및 Na-A형 제올라이트로부터 합성된 시료에 대한 Greene-Kelly 테스트 결과, 정방위 시료에 대한 Li 포화 후 300°C로 가열한 (001) 피크와 에티렌 그리콜 처리된 후의 저면간격은 각각 10 Å (그림 10c)와 17.2 Å (그림 10d), 그리고 10.8 Å (그림 11c)와 17.2 Å (그림 11d)이었다. 따라서 Greene-Kelly 테스트 후, 층간팽창이 일어났다는 점에서 합성된 스펙타이트가 바이델라이트임을 최종적으로 확인하였다.

결 론

스멕타이트의 합성을 위한 출발물질로써 Na-P형 및 Na-A형 제올라이트를 사용하였다. 제올라이트로부터 스멕타이트의 최적 합성조건은 반응온도 290°C, 반응시간 72시간, 자생압력 75~100 kgf/cm²로 기존의 합성조건에 비하여 경제적이었으며, 초기합성 용액의 pH는 Na-P형 제올라이트의 경우, pH 6, 그리고 Na-A형 제올라이트의 경우, pH 10이었다.

Na-P형 및 Na-A형 제올라이트로부터 합성된 스멕타이트에 대한 부정방위, 정방위, 에티렌 그리콜 및 Greene-Kelly test 등을 통하여 합성된 스멕타이트가 12 Å-바이델라이트임을 확인하였다.

SEM/EDS 분석결과, Na-P형 및 Na-A형 제올라이트로부터 합성된 스멕타이트는 만족된 얇은 조가비모양과 일부 벌크상으로 관찰되었다. EDS에 의한 분석결과를 토대로 반정량적이거나 이들의 화학조성을 측정한 결과 Na-P형 및 Na-A형 제올라이트로부터 합성된 스멕타이트의 화학조성은 각각 $Na_{0.2-0.4}Al_{2.3-2.6}Si_{3.5-3.7}O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ 과 $Na_{0.5}Al_{2.6-2.7}Si_{3.4-3.5}O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ 로, 양자 모두 화학양론적 조성과 유사하였다.

스멕타이트의 특성평가에서 팽윤도 및 MB 값은 실제 XRD에서 관찰되는 결정도와 비교시, 정비례하였으며, 양이온교환능력은 Na-A형 제올라이트로부터 합성된 스멕타이트는 102~154 meq/100 g이며, Na-P형 제올라이트 중 높은 회절강도를 보였던 시료(PPB-7)를 제외하고는 Na-P형 제올라이트로부터 합성된 스멕타이트보다는 높은 값을 보였다. 반응시간을 고정(72시간)시켜 합성실험을 실시한 Na-P형 제올라이트로부터 합성된 스멕타이트의 경우, 초기 pH (pH_{initial})와 결정도가 반비례한 반면, 반응시간을 변화시킨(24~72시간) Na-A형 제올라이트로부터 합성된 스멕타이트의 경우 결정도가 증가함이 관찰되었다.

사 사

본 연구는 과기부 특장과제 사업인 '동북아 첨단 소재 광물자원 정보화 및 자원기술 개발연구' 과제의 일환으로 수행된 연구이다. 본 논문에 대한 면밀

한 심사 및 유익한 조언을 아끼지 않으신 연세대학교 송윤구 교수님 그리고 한국지질자원연구원 유장한 박사님께 진심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 문희수 (1996) 점토광물학, 민음사, 서울, 649p.
- 유장한, 이동진, 김유동, 박석환, 장영남, 민충기, 장영남, 김대업, 박용순, 윤현수, 고상모, 김용욱, 배인국, 이한영, 채수천, 김수영, 홍세선, 박중권, 김인준, 황덕환, 지세정, 윤욱 (2000) 미고결 점토유의 특성이용과 금속광화유체 연구. 한국지질자원연구원, KR-00-(연차)-03, 1-184.
- Ewell, R.H. and Insley, H. (1935) Hydrothermal synthesis of kaolinite, dickite, beidellite and nontronite, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 15, 173-186.
- Frank-Kamenetzki, 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, 8, 425-435.
- Frank-Kamenetzki, 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, 8, 1153-1162. (English translation, Geochemistry International, 1973, 867-874).
- Güven, N. (1988) Smectite. In Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas), Reviews in Mineralogy, Volume 19, S.W. Bailey ed., Mineralogical Society of America, Washington, D.C. 497-559.
- Harward, M.E. and Brindley, G.W. (1966) Swelling properties of synthetic smectites in relation to lattice substitution. Clay and Clay minerals. 13, 209-222.
- Kawano, M. and Tomita, K. (1992) Formation of allophane and beidellite during hydrothermal alteration of volcanic glass below 200°C. Clays and Clay Minerals, 40, 666-674.
- Kawano, M., Tomita, K. and Kamino, Y. (1993) Formation of clay minerals during low temperature experimental alteration of obsidian, Clays and Clay Minerals, 41, 431-441.
- Klopprogge, J.T., Komarneni, S. and Amonette, J.E. (1999) Synthesis of Smectite Clay Minerals: A Critical Review. Clays and Clay Minerals 47(5) 529-554.
- Klopprogge, J.T. and Vogels, R. (1995) Hydrothermal synthesis of ammonium-beidellite. Clays and Clay Minerals, 43, 135-137.
- Klopprogge, J.T., Jansen, J.B.H. and Geus, J.W.

- (1990) Characterization of synthetic Na-beidellite. *Clay & Clay Minerals* 16, 405-414.
- Komarneni, S. and Breval, E. (1985) Characterization of smectites synthesised from zeolite and mechanism of smectite synthesis, *Clay Minerals*, 20, 181-188.
- Komarneni, S. and Roy, D.M. (1983) Alteration of clay minerals and zeolites in hydrothermal rines, *Clays and Clay Minerals*, 31, 383-391.
- Tomita, S., Yamane, H. and Kawano, M. (1993) Synthesis of smectite from volcanic glass at low temperature, *Clays and Clay Minerals*, 41(6), 655-661.
- Yanagisawa, K.T., Kusunose, I.K., Ioku, K., Yamasaki, N., Malla, P.B. and Komarneni, S. (1995) Hydrothermal crystallization mechanism of Na beidellite from amorphous gel, *Journal of Materials Science Letters*, 14, 1770-1772.
-
- 2006년 12월 6일 원고접수, 2006년 12월 18일 게재승인.