



제지용 원료광물의 광물학적 및 물리화학적 특성

최 현 수

한국지질자원연구원 석유해저자원연구부

제지산업에 있어서 원료광물은 다공질의 펄프에 충전물(filler), 안료(pigments) 및 코팅제(coatings)로 사용되는 기능성 원료로 주원료인 펄프 다음으로 사용량이 많은 원료이다. 주로 사용되는 광물은 탄산칼슘, 고령토, 활석, 이산화티타늄, 벤토나이트 등이다. 이들 각각에 대한 광물학적 특성과 물리화학적 특성을 살펴보고자 한다.

은 방해석(calcite)과 아라고나이트(aragonite), 그리고 고온상인 베이트라이트(vaterite)가 있다. 이들은 각각 삼방정계(trigonal system), 사방정계(orthorhombic system) 및 육방정계(hexagonal system)에 속하는 동질이상들이다. 베이트라이트는 방해석이나 아라고나이트의 고온상으로 자연상태에서는 불안정하여 거의 산출되지 않고 쉽게 방해석이나 아라고나이트로 상전이를 한다.

탄산칼슘

(Calcium carbonate, CaCO₃)

탄산칼슘은 광물명이 아닌 CaCO₃의 조성을 가지는 광석에 대한 명칭이다. 이러한 조성을 갖는 광물

방해석 (Calcite, CaCO₃)

탄산이온([CO₃]²⁻)은 탄소원자 한 개가 세 개의 산소원자와 결합하여 삼각형(carbon triangle)을 이루며, 탄산염 광물의 결정구조를 형성하는 기본

Table 1. Unit cell parameters of calcite

		X-ray smallest cell	Cleavage rhomb pseudocell	Cleavage rhomb true cell
Rhombohedral axes	a _{rh} (Å)	6.37	6.42	12.85
	α _{rh}	46.08°	101.92°	101.92°
	Z _{rh}	2	4	32
	cleavage	{211}	{100}	{100}
Hexagonal axes	a _{hex} (Å)	4.99	~10	~20
	c _{hex} (Å)	17.06	~8.5	~17
	Z _{hex}	6	12	96
	cleavage	{10T4}	{10T1}	{10T1}

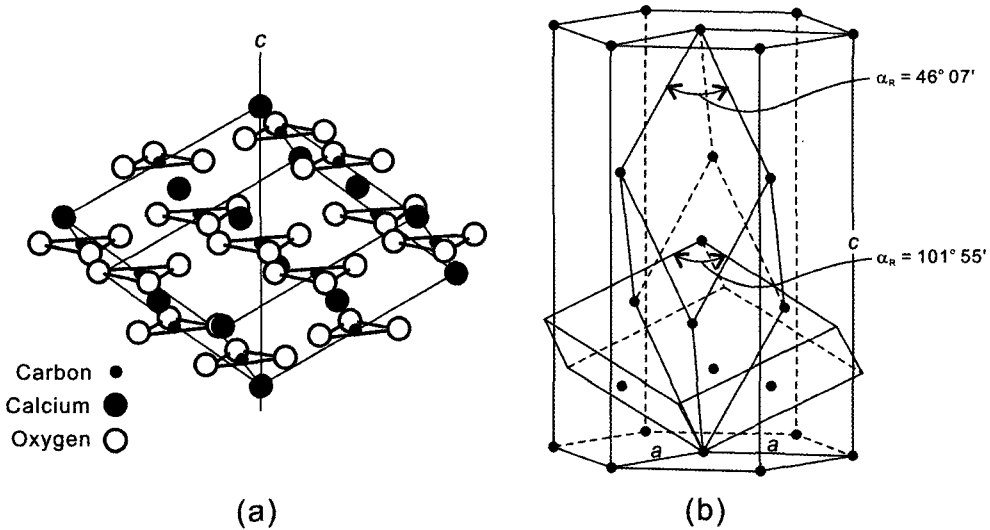


Fig. 1. (a) Structure of calcite, (b) the relation of true, steep unit cell to the cleavage rhombohedron.

이 된다. 방해석에서는 $[CO_3]$ 삼각형이 c축에 수직으로 층을 이루며 놓여있다. 그 층 사이에 Ca 양이온이 놓여 그 위, 아래의 $[CO_3]$ 삼각형의 여섯 개의 산소와 결합하여 6배위수를 갖는 팔면체를 형성한다(Fig. 1a)(Reeder, 1983). 이러한 결정 구조에 의해 방해석은 완전한 능면체의 벽개 ($\{10\bar{1}1\}$)를 보여준다. 그러나 이러한 능면체에 의한 단위포 크기는 X선 회절에 의한 단위포와 달

리 둔각의 능면체가 된다(Fig. 1b). X선 회절에 의한 단위포와 능면체의 벽개에 의한 단위포는 Table 1과 같다.

많은 종류의 이가 양이온이 방해석내의 Ca 원자를 치환할 수 있으나, 대부분의 방해석은 다 양이온에 거의 함유되지 않은 순수한 $CaCO_3$ 로 산출된다. Mg는 방해석 내에 최대 20mol% 까지 고용체 형성이 가능하나 저온에서는 불안

Table 2. Physical properties of calcite and aragonite

	Calcite	Aragonite
optical properties	uniaxial (-) $\epsilon = 1.486$ $\omega = 1.658$	biaxial (-) $\alpha = 1.530$ $\beta = 1.682$ $\gamma = 1.686$ $2V = 18.2^\circ$
specific gravity	2.72	2.95
hardness	3 brittle	3.5 brittle
cleavage	$\{10\bar{1}1\}$ perfect	$\{010\}$ indistinct
twinning	$\{01\bar{1}2\}$ very common $\{0001\}$ common	$\{110\}$ common repeated twin
color	colorless, white or grey vitreous luster	colorless or white vitreous luster

정하여 방해석과 백운석의 용리조직을 보이기도 한다. Mn은 50mol%까지 치환될 수 있어 쿠트나호라이트(kutnahorite, $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$)까지 연속적인 고용체를 형성한다(Deer et. al., 1992). Ca에 대한 Fe이온의 치환도 매우 일반적이지만 천연시료에서는 5~10mol%정도의 치환만이 보고되고 있다. 방해석 내에 소량의 Sr의 치환도 일반적 보고되고 있으나, 아라고나이트에 비하면 양도 적고 덜 일반적이다. 이러한 특성은 방해석과 아라고나이트의 Ca원자의 결정구조의 차이에 기인한 것으로 보인다.

방해석의 결정형은 매우 다양한 형태로 산출되지만 크게 주상(柱狀, prismatic), 능면체(菱面體, rhombohedral) 및 편삼각면체(偏三角面體, scalenohedral)가 주를 이룬다. 또한 이들이 다양한 조합을 이룬 결정형으로도 산출된다. 방해석의 산출은 결정의 형태로 뿐만 아니라 조립 내지는 세립질의 집합체나 세립 내지 미립질의 토상 또는 중유석상으로도 산출된다. 그 외 방해석의 광학적 및 물리적 특성은 Table 2에 아라고나이트와 비교하였다.

아라고나이트 (Aragonite, CaCO_3)

아라고나이트의 구조는 방해석의 구조와 두가지

면에서 기본적인 차이를 보인다. 그 첫째는 Ca의 배위수로서 Ca와 O의 이온반경비가 0.714로서 이는 6배위수와 8배위수의 경계값(0.732)와 비슷한 값을 갖는다. 그러므로 Ca는 6배위수나 8 또는 9의 배위수를 가지기도 한다. 방해석에서는 6배위를 이루었으나 아라고나이트에서는 9배위를 이룬다(Fig. 2a). 그러나 Ca 양이온의 크기는 6배위를 이루기에는 약간 크지만 9배위를 이루기에는 상대적으로 작은 편이다. 그러므로 방해석이 상온에서 안정된 구조임에 반하여 아라고나이트는 고압에서 보다 안정적인 구조이다. 두 번째 차이는 $[\text{CO}_3]$ 삼각형의 배열로서 방해석에서는 c축에 수직으로 동일한 평면을 이루는데 반하여 아라고나이트는 다른 평면을 이루며, 같은 평면의 삼각형도 다른 방향으로 놓이게 된다(Fig. 2b) (Speer, 1983). Ca이온이 육방최밀격자(hexagonal closest packing) 배열을 이루므로 육방가상(pseudohexagonal symmetry)의 대칭이 발생되나 $[\text{CO}_3]$ 삼각형이 사방정계의 대칭을 가져 사방정계로 분류되며, Pmcn의 공간군을 갖는다. 단위포는 $a=4.96\text{Å}$, $b=7.97\text{Å}$, $c=5.74\text{Å}$, $Z=4$ 이다.

아라고나이트는 대부분 순수한 CaCO_3 로 산출된다. 그러나 적지만 감지될만한 양의 Sr이 Ca를 치환하고 있는데 이는 Sr의 이온반경이

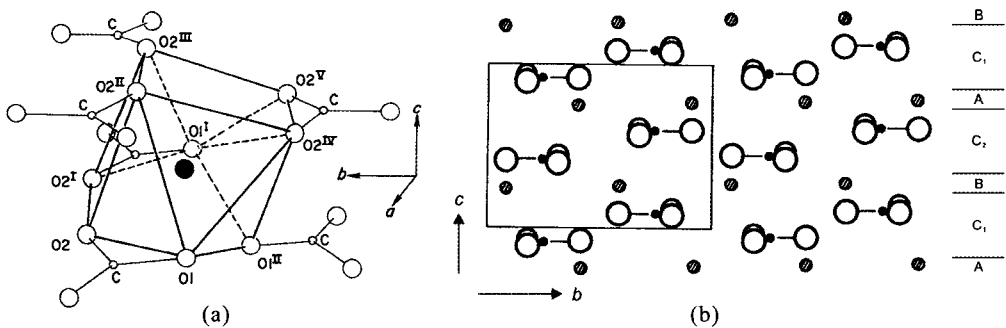


Fig. 2. (a) The CaO_9 coordination polyhedron in the aragonite and (b) a projection of the structure of aragonite onto (100).

Ca와 유사하기 때문에 생각된다. 아라고나이트에 치환되는 이온들은 대체로 방해석에 잘 치환되는 원소들 보다 이온반경이 큰 Pb 또는 Ba의 원소들이다(Deer et. al., 1992).

아라고나이트는 침상의 추(錐, pyramid), 판상(板狀, tabular), 단주(短柱, low prism), 유사육방주(類似六方柱, hexagonal-like prism)로의 정벽을 가지며, 이러한 작은 결정이 모여 방사상 집합체로 주로 산출된다. 또한 Ca이온의 육방가상의 대칭으로 {110} 쌍정면에 의한 반복 쌍정(repeated twin)으로 육방가상의 의정(擬晶, mimicry)으로 산출되기도 한다. 그 외의 광학적 및 물리적 특성은 Table 2와 같다.

고령토 (Kaolin)

고령토는 중국 카우링(Kauling, Kiangsi Province)지역에서 11세기부터 개발되어 도자기의 원료로 사용되는 광석에 대한 명칭으로 처음 사용되었다. 그 후 고령토에 대한 광물학적 연구에 의해 주 구성광물인 캐올리나이트와 이와

유사한 층상규산염광물에 대한 총칭으로도 사용되어지고 있다. 이에 속하는 광물은 캐올리나이트(kaolinite), 디카이트(dickite), 나크라이트(nacrite) 및 할로이사이트(halloysite)가 있다.

고령토 광물(kaolin mineral)은 대표적인 1:1 이팔면체형 층상규산염광물로서 $[\text{SiO}_4]$ 사면체가 서로 꼭지점을 공유하며 하나의 층을 형성하고 그 위에 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 팔면체층이 서로 능을 공유하며 층을 형성하고 아래의 $[\text{SiO}_4]$ 사면체 층과는 꼭지점을 공유한다. 이와 같이 사면체 한층과 팔면체 한층이 c축 방향으로 계속적으로 쌓이게 되며 그 사이 간격은 약 7Å의 간격을 유지하게 된다(Fig. 3). 여기서 $[\text{SiO}_4]$ 사면체층과 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 팔면체층이 쌓이는 모양의 차이에 따라 캐올리나이트, 디카이트 및 나크라이트로 구분된다(Fig. 4). 할로이사이트는 각 층사이에 물분자가 층간수로 존재하여 10 Å의 d-값을 갖는다. 그러나 이 층간 물분자는 건조나 가열에 의해 쉽게 탈수되어 7Å-할로이사이트로 변한다. 이들 고령토 광물의 단위포 크기는 Table 3과 같다(Giese, 1988).

고령토 광물은 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 의 조성식을 갖

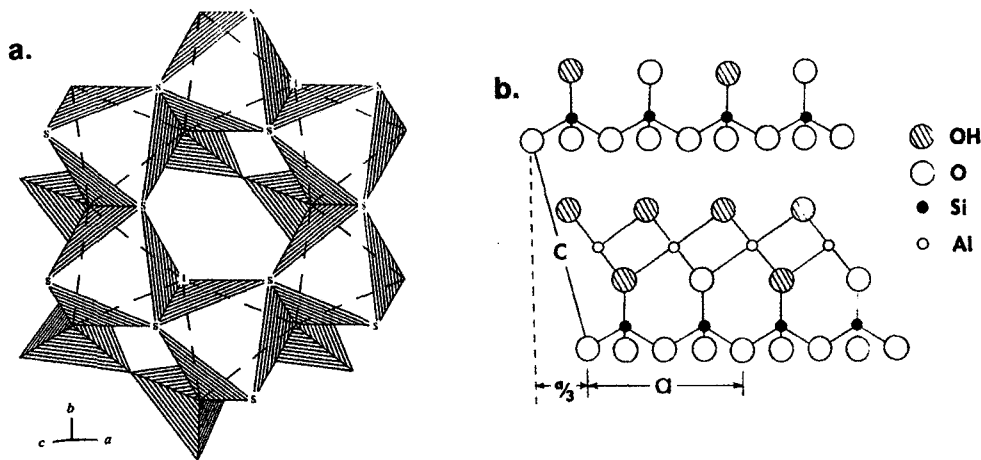


Fig. 3. A view (a) of the 1:1 layer in the kaolin-group minerals projected onto (001). (b) A diagrammatic projection down the b-axis.

Table 3. Unit cell parameters of kaolin minerals

kaolinite ¹⁾	dickite ²⁾	nacrite ³⁾	halloysite ⁴⁾
triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
a = 5.156 Å	a = 5.138 Å	a = 8.908 Å	a = 5.14 Å
b = 8.945 Å	b = 8.918 Å	b = 5.146 Å	b = 8.90 Å
c = 7.405 Å	c = 14.389 Å	c = 15.697 Å	c = 20.7 Å
α = 91.70°	β = 96.74°	β = 113.70°	β = 99.7°
β = 104.86°			
γ = 89.85°			

1) Bish and Von Dreele (1988)

2) Joswig and Drits (1986)

3) Blount et al. (1969)

4) Kohyama et al. (1978)

고, SiO₂ 46.54 wt.%, Al₂O₃ 39.50 wt.%, H₂O 13.96 wt.%의 균질한 화학조성을 갖는다. 캐올리나이트, 디카이트와 나크라이트는 Al₂Si₂O₅(OH)₄의 조성식을 갖는 동질이상이며, 할로이사이트는 캐올리나이트 구조내에 층간수가 있어 Al₂Si₂O₅(OH)₄ · 2H₂O의 조성식을 갖는다. 주성분 원소의 분석에 의하면 Fe, Ti, K 및 Mg이 소량 함유되기도 하지만 그 양이 매우 적다. Mg나 Fe가 Al을 치환하고 Al이 Si를 치환할 수는 있으나 그 양은 거의 무시할 수 있을 수준이며, 고령토 광물이 매우 미립임을 고려할 때 이러한 원소들이 사문석(serpentine)과 같은 삼

팔면체 층상규산염광물이나 아나타제와 같은 불순물에 의한 것일 수도 있다(Deer, et. al., 1992). 또한 일반적으로 캐올리나이트에 비해 할로이사이트가 보다 화학조성의 변화가 크다.

대부분의 층상구조형 광물과 같이 고령토 광물도 {001}면의 뚜렷한 벽개를 보여 위육방 판상 결정으로 산출된다. 이러한 결정체가 군집을 이루어 book structure를 보이기도 한다. 큰 결정에서는 요곡성과 탄성을 보인다. 반면 할로이사이트는 일반적으로 섬유상, 구상 또는 불규칙한 형태의 집합체로 산출된다. 섬유상 할로이사이트는 전자현미경하에서 관찰하면 얇은 판이 튜

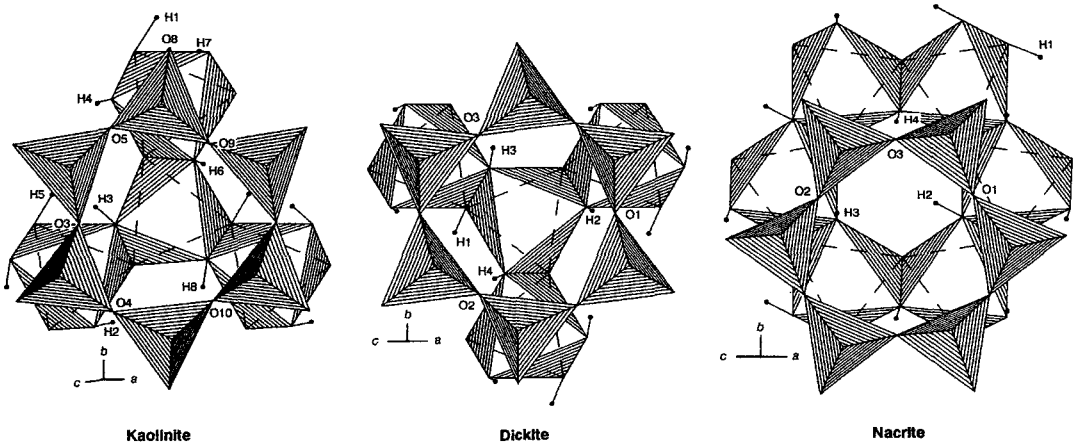


Fig. 4. Projection of the structure of kaolinite, dickite and nacrite onto (001).

브상으로 말려 섬유상으로 관찰됨을 알 수 있다.

점토광물들의 비중은 수화된 정도에 따라 변화가 심하기 때문에 정확한 값을 측정하기 어려우나 대체로 캐올리나이트는 약 2.63 정도의 값을 갖는다. 반면 할로이사이트는 탈수되었을 때 2.55에서부터 탈수정도에 따라 2.0까지의 다양한 값을 보인다. 또한 디카이트와 나크라이트는 약 2.60으로 캐올리나이트보다 약간 낮은 값을 보인다.

활석 (Talc, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)

활석은 초염기성암의 변성암에서 주로 산출되며, 일부 감람석이나 투각섬석의 변질광물로 산출된다. 1:2 삼팔면체 층상구조형 규산염광물의 대표적인 광물로서 $[MgO_4(OH)_2]$ 팔면체 층의 상하에 $[SiO_4]$ 사면체 층이 산소를 공유하며 쌓여있는 구조를 갖고 있다(Fig. 5). 사면체와 팔면체 층에서 전하를 띠지 않으므로 층간양이온이 없이 층간이 매우 약한 결합을 하고 있다. 이러한 이유로 활석은 가장 낮은 경도값을 갖게 된다. 또한 캐올리나이트와 같이 사면체와 팔면체가 쌓이

는 방법에 따라 여러 가지 다형(polytype)을 가지게 되며, one-layered triclinic(1Tc), two-layered monoclinic(2M) 및 two-layered orthorhombic(2O) 등의 다형이 보고되었다 (Eveans and Guggenheim, 1988).

활석에는 여러 가지 2가 양이온이 Mg를 치환할 수 있어 다양한 화학조성이 보고되고 있다. Al이나 Ti가 Si를 치환하기도 하며, Mn이나 Al이 Mg를 치환하기도 하지만 이들의 소량만을 치환할 뿐이다. Fe는 상당량의 Mg를 치환하며, 특히 열수광상에서는 단위포 내에 약 1/3에 달하기도 한다. 그러나 Mg보다 Fe가 많은 미네소타이트(minnesotaite)는 화학조성은 $(Fe,Mg)_6Si_8O_{19}(OH)_6$ 로 활석과 거의 같으나, 결정구조상으로 활석과 다른 광물이다. 윌렘사이트(willemsite)는 팔면체 층의 Mg 위치가 Ni로 채워진 활석의 Ni 단종이다 (Deer et. al., 1992).

활석은 주로 괴상의 엽상 또는 섬유상 집합체로 산출된다. {001}면에 평행한 뚜렷한 벽개를 보이거나 탁상결정의 산출은 거의 드물게 나타난다. 거의 모든 활석이 지방질 또는 진주광택을 보인다. 현미경하에서의 특성은 흡착수나 치환

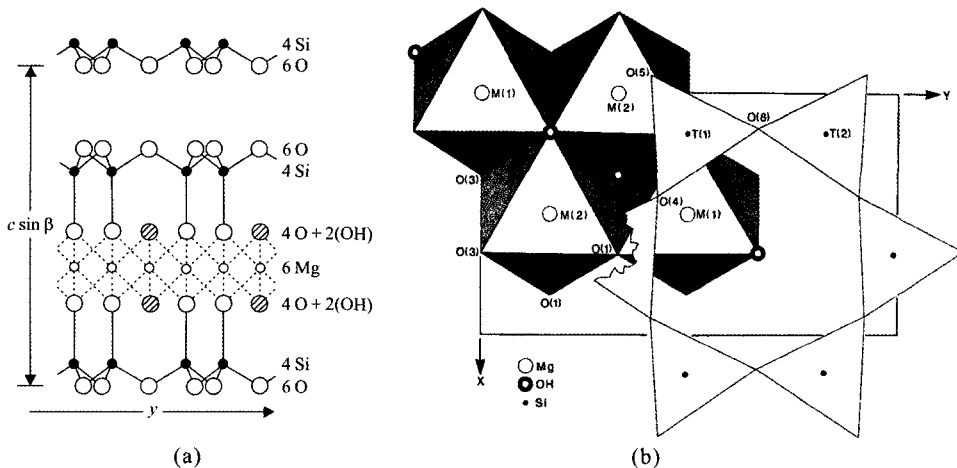


Fig. 5. Illustration of structure of talc as viewed along the x axis (a), and portions of the tetrahedral and octahedral sheets (b).

Table 4. Crystallographic and physical properties of talc

	1Tc type	2M type
unit cell	a = 5.29 Å b = 9.15 Å c = 9.45 Å $\alpha = 90.5^\circ$ $\beta = 99^\circ$ $\gamma = 99^\circ$	a = 5.29 Å b = 9.15 Å c = 18.9 Å $\beta = 100^\circ$
space group	C $\bar{1}$: Z=1	C2/c or Cc: Z=2
optical properties	$\alpha = 1.539\sim 1.550$ $\beta = 1.589\sim 1.594$ $\gamma = 1.589\sim 1.600$ $\delta = \sim 0.05$ $2V\alpha = 0\sim 30^\circ$	
specific gravity	2.58~2.83	
hardness	1	
cleavage	{001} perfect	
color	colorless, white, pale green; colorless in thin section	

된 금속이온의 종류나 양에 따라 약간의 차이를 보인다. 활석의 일반적인 광물학적 특징 및 광학적 특징은 Table 4와 같다.

이산화티타늄 (Titanium dioxides, TiO₂)

이산화티타늄은 티탄철석과 함께 주요한 티타

늄 광물로 금속 티타늄의 원료와 좋은 백색도와 뛰어난 산란능력을 갖는 안료로 사용된다. 이산화티타늄의 조성을 갖는 가장 대표적인 광물은 금홍석(rutile)이며, 자연계에서 동질이상으로 아나타제(anatase) 및 브루카이트(brookite)가 산출된다. 금홍석과 아나타제는 정방정계(tetragonal system)에 속하며, 브루카이트는 사방정계(orthorhombic system)에 속한다. 또한 금홍석은 c/a가 1보다 작은 반면 아나타제는

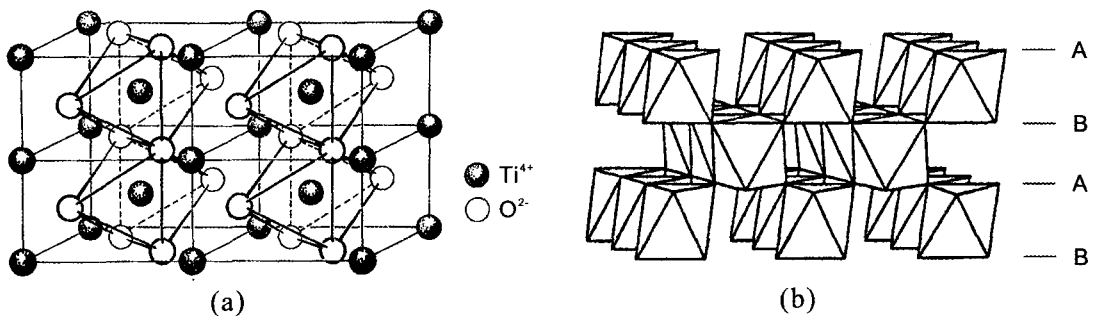


Fig. 6. Rutile structure of four unit cells (a) and array of chains of edge sharing (TiO₆) octahedra (b).

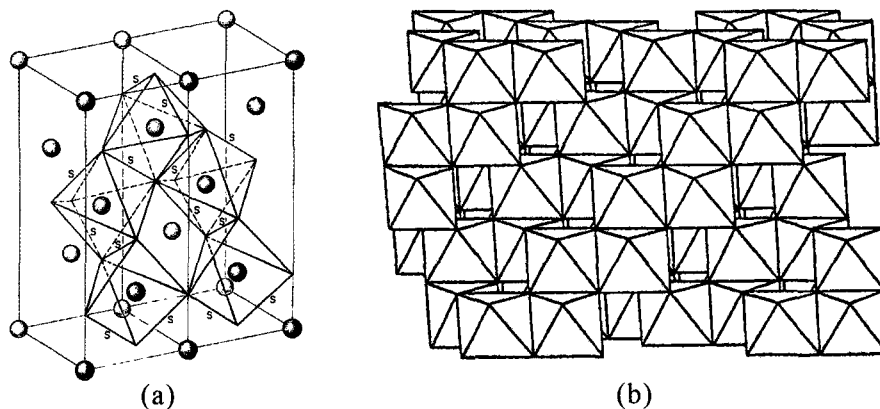


Fig. 7. Anatase structure of two unit cells (a) and array of chains of edge sharing [TiO₆] octahedra (b).

c/a 가 1보다 큰 값을 갖는다.

이들의 구조는 Ti는 6개의 산소와 결합하여 [TiO₆] 팔면체를 형성하며, 산소원자 하나는 주위의 세 개의 Ti 원자와 결합하고 있다. 금홍석과 아나타제의 결정구조의 차이점은 금홍석에서는 [TiO₆] 팔면체가 (001)면에 평행한 2개의 층을 서로 공유하며 c -축 방향으로 연장되어 있는데(Fig. 6) 반하여 아나타제는 4개의 층을 서로 공유하고 있다는 것이다(Fig. 7). 또한 금홍석의

산소 원자는 육방최밀격자(hexagonal closest packing)를 이루는 반면 아나타제는 등축면심격자(cubic closest packing)를 이루고 있다.

브루카이트의 구조는 금홍석과 아나타제와는 달리 보다 복잡한 구조를 가지고 있다. 브루카이트의 산소원자는 이중육방최밀격자(double-hexagonal closest packing)에 가까운 배열을 갖고 있다. 브루카이트의 [TiO₆] 팔면체는 모양이 약간 변형되어 있으며 Ti 원자도 팔면체의 중심에서 약간 벗어

Table 5. Crystallographic and physical properties of TiO₂ minerals

	rutile	anatase	brookite
space group	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
unit cell	a = 4.59 c = 2.96 Z = 2	a = 3.74 c = 9.39 Z = 4	a = 9.18 b = 5.45 c = 5.15 Z = 8
optical properties	ω = 2.616 ϵ = 2.930 (+)	ω = 2.5618 ϵ = 2.4986 (-)	α = 2.583 β = 2.586 γ = 2.741 2V = 20°
specific gravity	4.2~4.3	3.8~3.9	3.9~4.2
hardness	6~6.5	5.5~6	5.5~6
cleavage	{110} good	{001} perfect	{120} {001} indistinct
color	reddish brown	brown, yellow	reddish brown

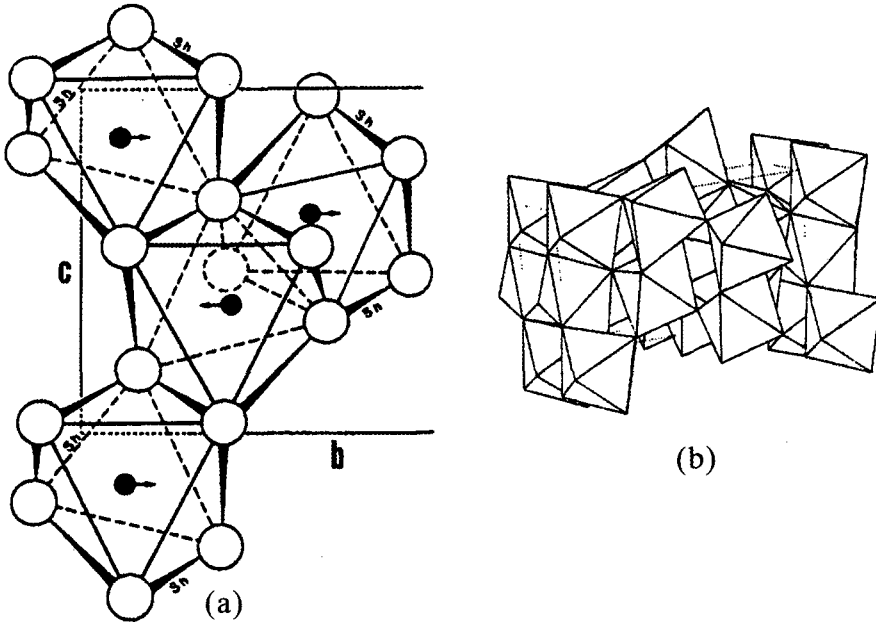


Fig. 8. Brookite structure. (a) Part of the structure projected on (100). Sh indicates shared edge. (b) Polyhedral representation.

난 위치에 존재하며, 서로 3개의 능을 공유하고 있다(Fig. 8)(Lindsley 1976).

Ti는 쌍쌍치환(雙雙置換, coupled substitution)에 의해 다른 원소로 치환될 수 있으나 매우 제한적으로 그 양이 적다. 쌍쌍치환은 $3\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow 2\text{M}^{5+} + \text{N}^{2+}$ 나 또는 $2\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{M}^{5+} + \text{K}^+$ 로 쌍을 이루어 치환되는 것으로 M 원소로는 V, Ta, Nb 및 Sb가 포함되며, N 원소로는 Fe^{2+} 와 Mn^{2+} 이 K원소로는 Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr 및 Al 등이 포함된다(Waychunas, 1991). 이들 광물의 결정학적 및 물리적 특성은 Table 5와 같다.

벤토나이트 (Bentonite)

벤토나이트는 스멕타이트(smectite) 그룹의 광물을 주 구성 광물로 하는 광석명 또는 상품명이다. 스멕타이트는 층간에 물이나 유기물을 흡

착하여 팽윤성을 보이며, 뚜렷한 양이온교환능력을 갖는 점토광물에 대한 통칭이다. 이들의 구조는 기본적으로는 1:2 층상구조형 규산염광물로서 엽납석(pyrophyllite)나 활석(talc)와 같으나, $[\text{SiO}_4]$ 사면체 내의 Si를 Al이 치환하여 생긴 전하의 불균형을 맞추기 위하여 Ca 또는 Na 양이온이 층간에 들어가게 된다(Fig. 9).

스멕타이트는 엽납석과 활석과 같이 팔면체내의 양이온의 종류에 따라 크게 이팔면체형 스멕타이트와 삼팔면체형 스멕타이트로 구분할 수 있다. 스멕타이트 그룹 광물을 각 원자위치의 원자종류에 따라 분류하면 Table 6과 같다.

스멕타이트의 층간양이온은 대부분의 경우 Ca와 Na이지만, 다른 양이온들로 쉽게 교환될 수 있다. 이 같은 이온교환능력(cation exchange capacity)은 스멕타이트가 다양한 용도로 사용될 수 있는 주요한 특성 중 하나로서 대체로 0.8~1.5 meq./g 정도의 값을 보인다. 이러한 이온교환능력은 입자

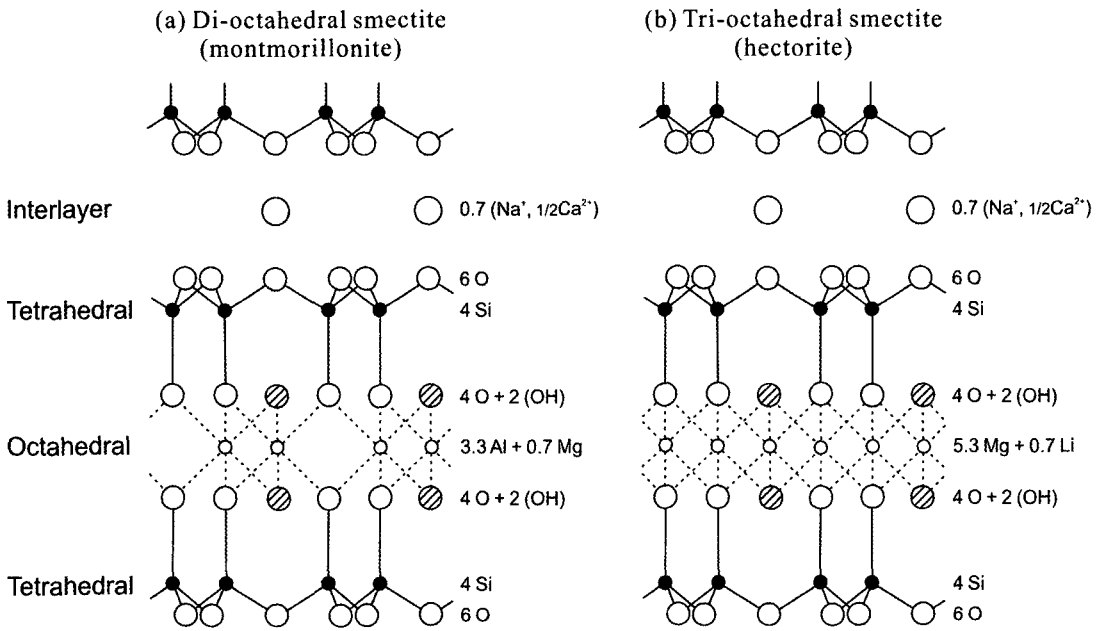


Fig. 9. Illustration of structure of smectites as viewed along the x axis.

크기나 양이온의 종류에 따라 변화를 보이는데, 1가 이온으로는 Li, Na, K, Rb, Cs로 가면서 증가하며, 2가 이온에서는 Mg, Ca, Sr, Ba 순으로 큰 값을 보인다.

스멕타이트는 층간에 양이온뿐만 아니라 물분자도 흡수하여 층간 간격이 넓어지는 특성을 보

인다. 이를 팽윤능력(swelling capacity)이라 하며, 층간 양이온의 종류에 따라 팽윤정도의 차이를 보인다. Ca-스멕타이트는 층간에 물분자를 2층 내지는 3층 까지 흡수하여 매우 큰 팽윤특성을 보인다. 또한 스멕타이트는 물분자 외에도 다양한 유기물도 흡착하여 팽윤되는 특성

Table 6. Cations of each site for smectites, pyrophyllite and talc

	di-octahedral		
	tetrahedral site	octahedral site	interlayer cation
pyrophyllite	Si ₈	Al ₄	-
montmorillonite	Si ₈	Al _{3.3} Mg _{0.7}	($\frac{1}{2}$ Ca, Na) _{0.7}
beidellite	Si _{7.3} Al _{0.7}	Al ₄	($\frac{1}{2}$ Ca, Na) _{0.7}
nontronite	Si _{7.3} Al _{0.7}	Fe ³⁺ ₄	($\frac{1}{2}$ Ca, Na) _{0.7}
	tri-octahedral		
	tetrahedral site	octahedral site	interlayer cation
talc	Si ₈	Mg ₆	-
saponite	Si _{7.2} Al _{0.8}	Mg ₆	($\frac{1}{2}$ Ca, Na) _{0.8}
hectorite	Si ₈	Mg _{5.3} Li _{0.7}	($\frac{1}{2}$ Ca, Na) _{0.7}
sauconite	Si _{6.7} Al _{1.3}	Zn ₄₋₆ (Mg, Al, Fe ³⁺) ₂₋₀	($\frac{1}{2}$ Ca, Na) _{0.7}

을 보인다. 이와 같이 유기물을 흡착한 스멕타이트를 유기점토(organic clay or pillared clay)라 한다(Deer et. al., 1992).

참고문헌

- Bish, D.L. and Von Dreele, R. (1988) Rietveld refinement of the crystal structure of kaolinite. Annual Meeting of the Clay Minerals Society, East Lansing, Michigan (Abstr.).
- Blount, A.M., Threedgold, I.M. and Bailey, S.W. (1969) Refinement of the crystal structure of nacrite. *Clays & Clay Minerals* 17, 185-194.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1992) *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Longman Scientific & Technical, 696pp.
- Evans, B.W. and Guggenheim, S. (1988) Talc, Pyrophyllite, and Related Minerals. In: *Hydrous Phyllosilicates*. S.W. Bailey Ed. *Miner. Soc. Amer.* 226-294.
- Giese, Jr., R.F. (1988) Kaoline Minerals: Structures and Stabilities. In: *Hydrous Phyllosilicates*. S.W. Bailey Ed. *Miner. Soc. Amer.* 29-66.
- Joswig, W. and Drits, V.A. (1986) The orientation of the hydroxyl group in dickite by X-ray diffraction. *N. Jb. Mineral. Mh*, H1, 19-22.
- Kohyama, N., Fukushima, K. and Fukami, A. (1978) Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscopy equipped with an environmental cell. *Clays & Clay Minerals* 26, 25-40.
- Lindsley, D.H. (1976) The Crystal chemistry and Structure of Oxide Minerals as Exemplified by the Fe-Ti oxides. In: *Oxide Minerals*. D. Rumble, III. Ed., L1-L52.
- Reeder, R.J. (1983) Crystal Chemistry of the Rhombohedral Carbonates. In: *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*. R.J. Reeder Ed. *Miner. Soc. Amer.* 1-47.
- Speer, J.A. (1983) Crystal Chemistry and Phase Relations of Orthorhombic Carbonates. In: *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*. R.J. Reeder Ed. *Miner. Soc. Amer.* 145-190.
- Waychunas, G.A. (1991) Crystal Chemistry of Oxides and Oxyhydroxides. In: *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. D.H. Lindsley Ed. *Miner. Soc. Amer.* 11-68.