

다구조형의 차이와 불순물이 카올린광물의 상전이에 미치는 영향 : II. 할로이사이트

이수정* · 문희수* · 김윤중**

The Influence of Polyttypism and Impurities on the Phase Transformation of Kaolins : II. Halloysite

Sujeong Lee*, Hi-Soo Moon* and Youn Joong Kim**

ABSTRACT: Mullitization of halloysite was examined with special attention to the influence of polytypism and impurities on the phase transformation. The phase transformation sequence in halloysite is identical with those in kaolinite and in dickite. Difference in the phase transformation above 1000°C in kaolin minerals is attributed to the different crystal structures of metakaolins or the effect of impurities. Growth of mullite crystals in the disordered kaolinite including halloysite or illite occurs at about 100°C lower temperature. Cristobalite is also hardly produced.

서 론

할로이사이트는 국내에서 산출되는 대표적인 카올린 광물의 하나로, 카올리나이트의 다구조형이다. 따라서 가열하면 카올리나이트와 마찬가지로 메타카올린과 침정석 구조상을 거쳐 물라이트로 상전이한다 (Glass, 1954; Campos *et al.*, 1976; Okada *et al.*, 1986). 카올리나이트와 디카이트의 상전이 특성에서 차이가 관찰되었듯이 (이수정 등, 1999), 할로이사이트의 독특한 결정구조 역시 상전이 반응에 영향을 줄 것이다. 일반적으로 할로이사이트에서 물라이트는 카올리나이트에서보다 약 100~200°C 높은 온도, 혹은 보다 고온에서 생성되고, 크리스토팔라이트는 생성되지 않고 비정질 실리카로 남아있거나 (Glass, 1954), 보다 고온에서 생성되는 것으로 알려져 있다 (Campos *et al.*, 1976; Okada *et al.*, 1986).

본 연구는 디카이트와 카올리나이트에 이어 (이수정 등, 1999) 할로이사이트질 카올린을 대상으로 다구조

형의 차이와 불순물이 물라이트로의 상전이에 미치는 영향을 규명하고자 한다. 할로이사이트질 카올린은 국내에서 풍부하게 산출되는 대표적인 세라믹 재료로서, 이러한 연구는 소결 물라이트의 주재료인 카올린광물 자원에 대한 관심을 진작시킬 것으로 기대된다.

연구방법

본 연구에서 사용한 시료는 대명 (경남 산청군 금서면), 북삼 (경북 칠곡군 북삼면), 양월리 카올린 (전남 무안군 해제면)으로 회장암의 풍화잔류광상 (대명, 북삼)과 2차퇴적광상 (양월리)에서 순도가 높은 부분으로 채취하였다. 시료는 모두 2 μm이하로 퇴적법에 의해 분리, 정제하였으며 일라이트와 석영, 카올리나이트, 장석, 아나타제 등의 불순물이 섞인 백색의 할로이사이트질 카올린이다.

화학분석, X-선회절분석, 적외선흡수 분광분석, 시차열분석, 비표면적 측정방법 및 가열실험 방법 등은 이수정 등 (1999)에서 자세히 설명하였다. X-선회절분석과 적외선흡수 분광분석에서 카올리나이트가 섞인 것으로 판단되는 시료는, 할로이사이트와 카올리나이트를 구분하고 정량적으로 분석하기 위해, Churchman *et al.* (1984)의 방법에 따라 포르마마이드 (Formamide)

* 연세대학교 지구시스템과학과 (Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea), E-mail: sujeong@yonsim.yonsei.ac.kr

** 기초과학지원연구소 중앙분석기본부 (Division of Analysis and Measurement, Korea Basic Science Institute, Taejeon 350-600, Korea)

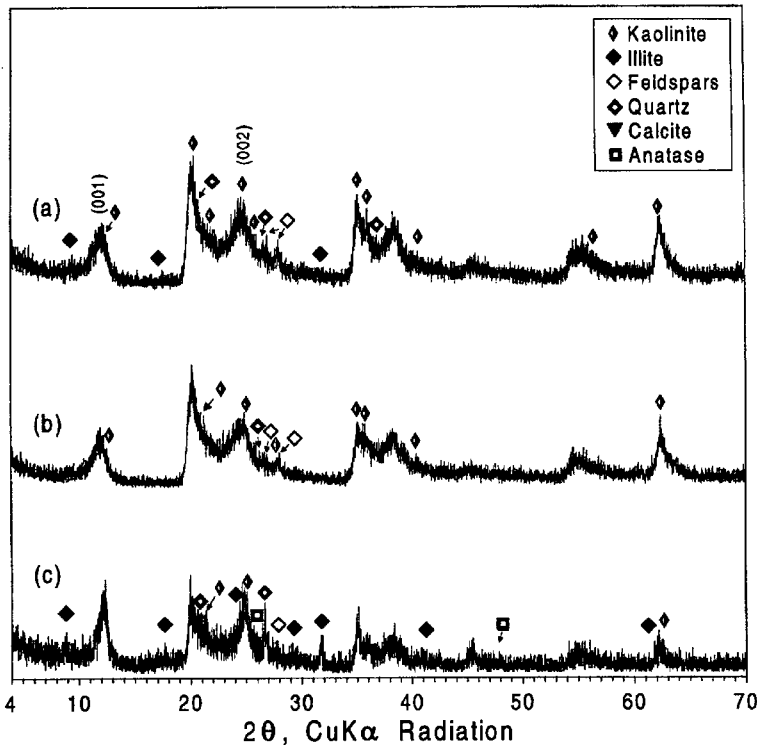


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of kaolins : (a) Daemyeong, (b) Buksam and (c) Yangwoli kaolins.

로 처리하였다. 이를 위하여 정방위시편은 Drever (1973)가 제안한 삼투막 필터법으로 만들었으며, 입도의 수직적 분별을 최소화하기 위해 필터링은 3분 이내로 하였다. 여분의 수분이 마른 후 곧바로 6~15° 2θ 구간을 X-선회절분석한 후 배경값을 제거하고 적분강도를 계산하였다. 분무기를 이용, 증류수 10% v/v로 희석시킨 포르마마이드를 정방위 시편의 표면에 분무한 후 20~30분 이내에, 늦어도 1시간 내에 다시 X-선회절분석하였다. 운모류의 10Å 회절선과 구분하기 위하여는 포르마마이드로 처리한 정방위 시편을 110°C에서 15분 동안 건조시킨 후 다시 X-선회절분석하였다.

연구결과

결정도와 비표면적

카올린시료의 X-선회절분석 결과는 Fig. 1, 적외선흡수 분광분석 결과는 Fig. 2와 같다. 주요 광물조성은 X-선회절분석과 적외선흡수 분광분석으로 동정하였다. X-선회절분석시 모든 시료는 넓은 (001)면 회절선 (7.2~7.4Å)이 저각도쪽으로 비대칭이고, 역시 넓은

002 회절선과 *hkl* 회절선이 거의 분리되지 않는, 전형적인 할로이사이트의 회절패턴을 나타내며, 카올리나이트와 석영, 장석, 일라이트, 방해석, 아나타제 등의 불순물을 함유하고 있다. 할로이사이트는 일반적으로 관상의 결정형을 갖는다고 알려져 있으나, 이외에도 구형, 판상형, 불규칙형 등도 존재한다 (Kirkman, 1981; Dixon, McKee, 1974). 모든 시료는 ~4.42 Å 회절선이 001 회절선 보다 강하고 뚜렷하게 나타나는데, 이러한 회절특성은 일반적으로 관상의 할로이사이트에서 관찰되는 것으로 알려져 있다 (Wilson, 1987).

할로이사이트는 적외선흡수 분광분석시 OH-신축띠가 3695 cm⁻¹와 3620 cm⁻¹에서 관찰되고, 상대적으로 3620 cm⁻¹의 강도가 크게 나타나는데 (Wilson, 1987), 대명 카올린에서 관찰되는 3653 cm⁻¹의 신축띠는 질서도가 낮은 카올리나이트가 섞여있음을 지시한다 (Fig. 2(a)). 양월리 카올린은 3697 cm⁻¹과 3621 cm⁻¹의 상대적 강도와, 3652 cm⁻¹가 나타나는 등 질서도가 낮은 카올리나이트에 매우 가까운 특성을 보였다 (Fig. 2(c)). 격자범위에서도 북삼 카올린은 전형적인 할로이사이트의 흡수띠를 보였으나 (Fig. 2 (b)), 대명 카올린과 양월리 카올린에서는 역시 질서도가 낮은 카올리나

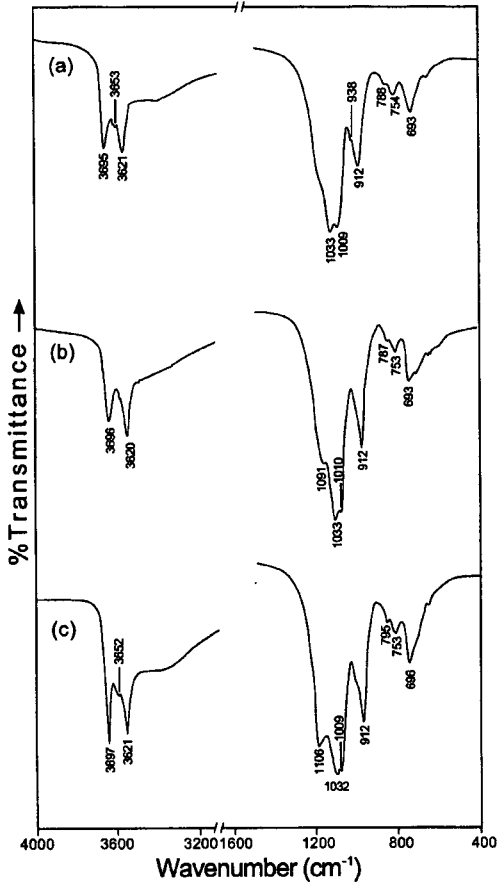


Fig. 2. Fourier-transform infrared spectra of kaolins over the hydroxyl stretching region, 3200 to 4000 cm^{-1} and lattice modes region, 400 to 1600 cm^{-1} : (a) Daemyeong, (b) Buksam and (c) Yangwoli kaolins.

이트에서의 흡수띠들 (1106 cm^{-1} , 938 cm^{-1})이 관찰되었다.

Carter *et al.* (1965)에 의하면 에틸렌글리콜 모노에틸에테르를 이용하여 측정한 할로이사이트의 비표면적은 $76 \sim 173 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위이다. 본 연구에서 사용한 카올린시료의 비표면적은 $63 \sim 116 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위를 보였으며,

Table 1. Specific surface area of the kaolin samples in this study.

Sample	P_2O_5 -dried sample weight (g)	Retained EGME weight (g)	Specific surface area (m^2/g)
Daemyeong	0.3960	0.0093	82.11
Buksam	0.4962	0.0090	63.42
Yangwoli	0.4991	0.0166	116.29

복삼 ($63.4 \text{ m}^2/\text{g}$), 대명 ($82.1 \text{ m}^2/\text{g}$), 양월리 ($116.3 \text{ m}^2/\text{g}$) 카올린 순으로 큰 값을 보이고 있다 (Table 1).

결정도는 카올리나이트의 가장 낮은 흡열피크 온도인 530°C 를 영점으로 잡아 시차열분석으로 얻어진 흡열피크의 온도 (Td)와 강도 (ΔT)로부터 얻었으며 (Smykatz-Kloss, 1974), 적외선흡수 분광분석에서 3620 cm^{-1} 에 대한 3695 cm^{-1} 의 강도의 비로도 계산하였다. 이상의 결과를 토대로, 각 시료의 광물조성, 결정도 및 비표면적을 Table 2에 나타내었다.

화학분석과 시차열분석

시료들은 장석 및 일라이트를 함유하는 정도에 따라 다양한 함량의 Na, Ca, K 등을 함유하고 있으며, 양월리 카올린에서만 높게 나타나는 TiO_2 ($0.47 \text{ wt}\%$)는 아나타제에서 기인된 것이다 (Table 3). 양월리 카올린에서는 K_2O 의 함량 ($1.59 \text{ wt}\%$)도 비교적 높게 나타나는데 실험에 사용한 카올린 시료 중에서는 가장 뚜렷한 일라이트, 장석의 회절선을 보이고 있다 (Fig. 1 (c)).

시차열분석 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 대명, 복삼과 양월리 카올린은 모두 전형적인 할로이사이트의 흡열피크 모양을 보이고 있으며, 흡열반응 온도는 각각 511°C , 522°C , 523°C 로, 대명 카올린에서만 10°C 정도 낮게 나타났다. 일반적으로 카올린광물은 $900^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 범위에서 첫 번째 발열반응을 겪는데, 양월리 카올린은 다소 낮은 약 970°C 에서, 대명과 복삼 카올

Table 2. Description of the kaolin specimens.

Sample	Size fraction (μm)	Specific surface area (m^2/g)	Mineral components	Crystallinity indexes	
				Parker (1969) ¹	Smykatz-kloss (1974) ²
Daemyeong	<2	82.1	Halloysite, Kaolinite, Illite, Quartz, Feldspars	0.93	-56
Buksam	<2	63.4	Halloysite, Kaolinite, Quartz, Feldspars	0.67	-125
Yangwoli	<2	116.3	Halloysite, Kaolinite, Illite, Quartz, Feldspars, Anatase	1.06	-182

¹Crystallinity index= $I_{3695 \text{ cm}^{-1}}/I_{3620 \text{ cm}^{-1}}$, ²Crystallinity index= $(t_r-530) \cdot \Delta T$

Table 3. Chemical composition of the kaolins.

	DM	BS	YW
SiO ₂	44.09	43.77	45.21
TiO ₂	0.04	0.07	0.47
Al ₂ O ₃	38.45	39.56	35.03
Fe ₂ O ₃	0.14	0.33	1.65
MgO	0.21	0.1	0.55
CaO	0.36	0.23	0.08
Na ₂ O	0.69	0.32	1.08
K ₂ O	0.77	0.4	1.59
MnO	0.00	0.01	0.01
Total (%)	84.75	84.79	85.67

DM, Daemyeong ; BS, Buksam ; YW, Yangwoli.

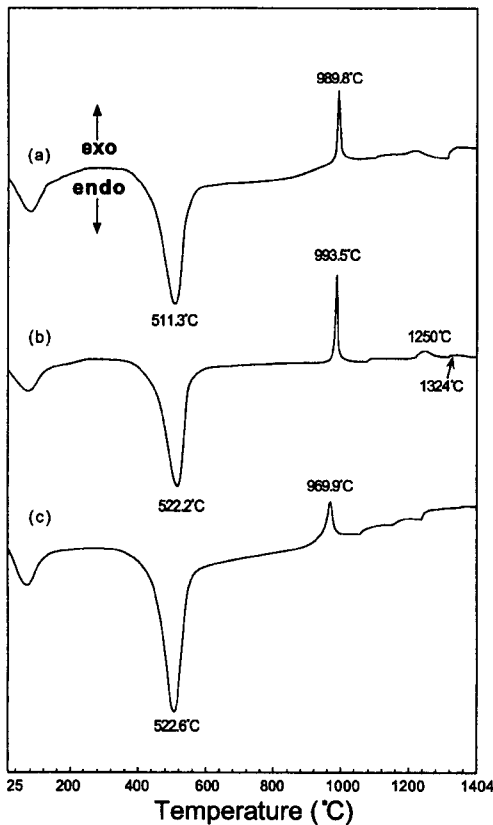


Fig. 3. Differential thermal analysis curves of kaolins up to 1400°C with a 10°C/min heating rate : (a) Daemyeong, (b) Buksam and (c) Yangwoli kaolins.

린은 약 990°C에서 발열피크가 관찰되었다. 카올리나이트, 디카이트에서 강한 발열피크가 995°C~1000°C에서 나타났던 것과 비교하면 (이수정 등, 1999), 할로이사이트질 카올린에서 발열반응 온도는 약 5°C~30°C 정도 낮고, 발열피크도 약한 것을 알 수 있다. 북삼

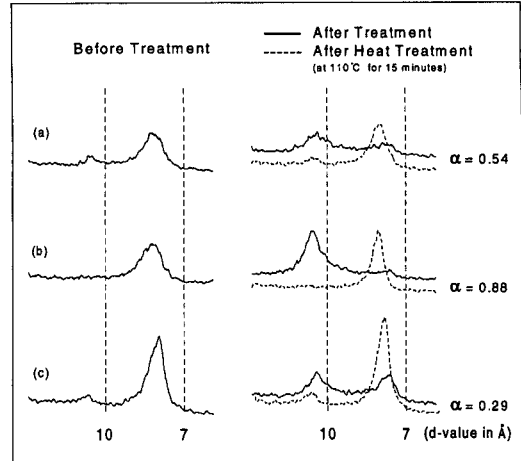


Fig. 4. X-ray diffraction patterns over the basal peak region of complexes (a) Daemyeong kaolin, (b) Buksam kaolin and (c) Yangwoli kaolin after 30 minutes contacting with formamide and oven-drying (110°C, 15 min). α denotes the degree of intercalation.

카올린에서는 대명, 양월리 카올린에서와는 달리 약 1250°C에서 뚜렷하게 두 번째 발열피크가 관찰되었다.

할로이사이트와 카올리나이트의 정량분석

정방위 시편의 X-선회절분석 결과는 저면회절이 강화되어, 대명과 양월리 카올린에서 일라이트에 의한 10 Å의 회절선이 보다 뚜렷하게 구분되었다 (Fig. 4 (a), (c)). Churchman *et al.* (1984)에 의하면 할로이사이트는 1시간 이내에 빠르게 포르마마이드와 복합체를 형성하여 (001) 면간거리가 약 10.4 Å으로 팽창한다는 점에서 카올리나이트와 쉽게 구분된다. 포르마마이드 처리 전과 후, 건조 후의 X-선회절분석 결과, 대명, 북삼 및 양월리 카올린은 모두 팽창된 약 10.4 Å의 회절선외에 약 7.2 Å의 회절선이 남아, 카올리나이트가 섞여 있음을 알 수 있었으며, 복합체 형성정도 α 는 각각 0.54, 0.88, 0.29로 계산되었다. 즉, 시료내 전체 카올린광물 중에서 약 54% (대명 카올린), 88% (북삼 카올린), 29% (양월리 카올린)가 할로이사이트이다. 이것으로 대명과 양월리 카올린의 적외선흡수 분광분석 결과 (Fig. 2 (c))가 질서도가 낮은 카올리나이트에 가까웠던 것이 설명된다.

상전이 특성

모든 시료는 메타카올린과 침정석 구조상의 단계를

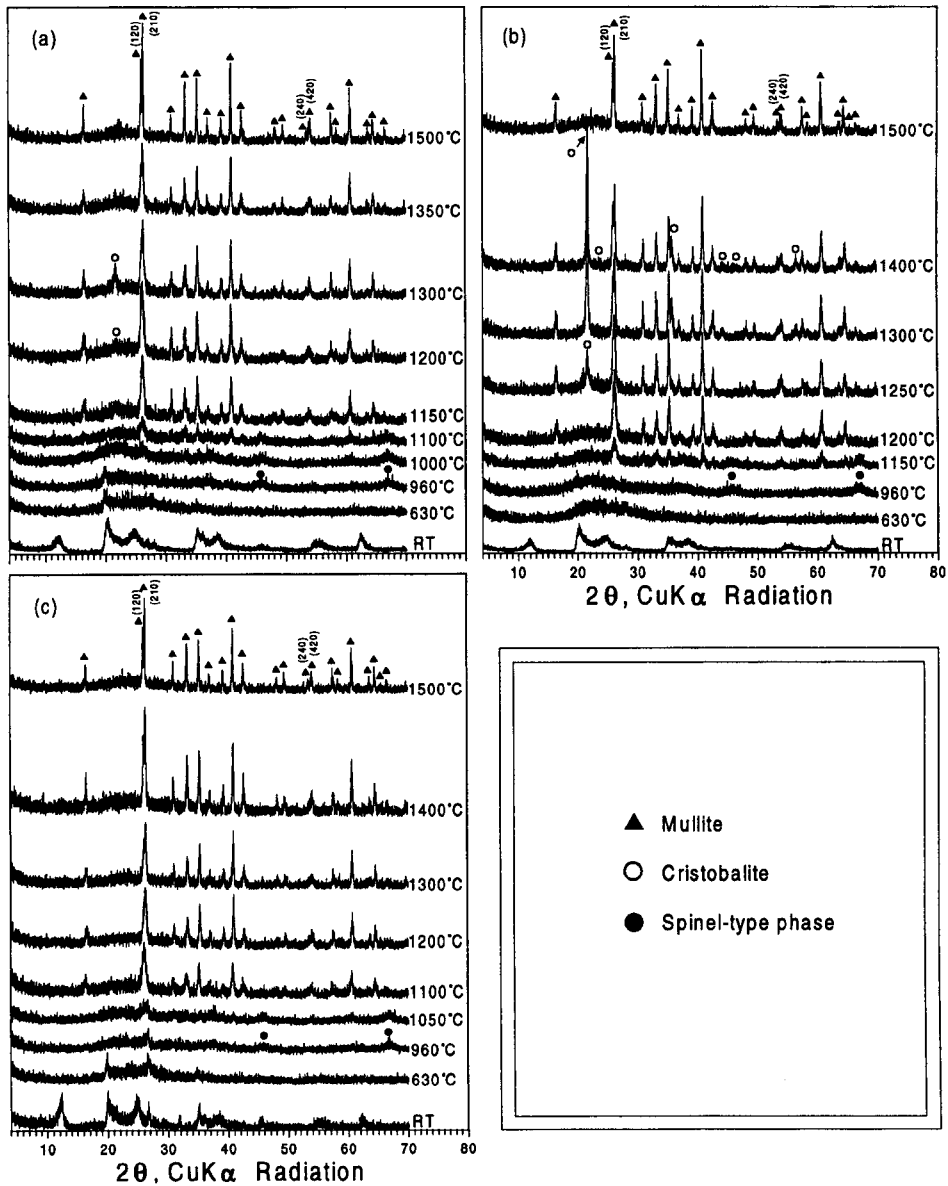


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of kaolins and heat-treated kaolins at various temperatures : (a) Daemyeong, (b) Buksam and (c) Yangwoli kaolins.

거쳐 물라이트로 상전이하였다. 대명 카올린의 경우 침정석 구조상이 960°C에서 나타나서 1100°C까지 관찰되었고, 1150°C에서 물라이트의 회절강도가 급격히 증가하고 크리스토팔라이트의 회절선은 1200°C에서 관찰되기 시작하였다 (Fig. 5 (a)). 그러나 크리스토팔라이트의 회절강도는 1300°C에서 더 이상 증가하지 않고 유리질화되었다. 비정질 실리카는 크리스토팔라이트의 회절선이 나타나는 온도범위에서도 배경강도

를 만들고 있어, 비정질 상태로 남아있음을 알 수 있다. (hk0)와 (kh0) 회절선의 분리로 알 수 있는 사방정계 물라이트로의 전이 (Schneider, Rymon-Lipinski, 1988; Low, McPherson, 1989)는 1400°C에서 관찰되었으나, 1500°C에서야 뚜렷하게 분리되었다 (Fig. 6 (a)).

북삼 카올린에서 침정석 구조상은 대명 카올린에서와 마찬가지로 960°C에서 1150°C까지 관찰되었다

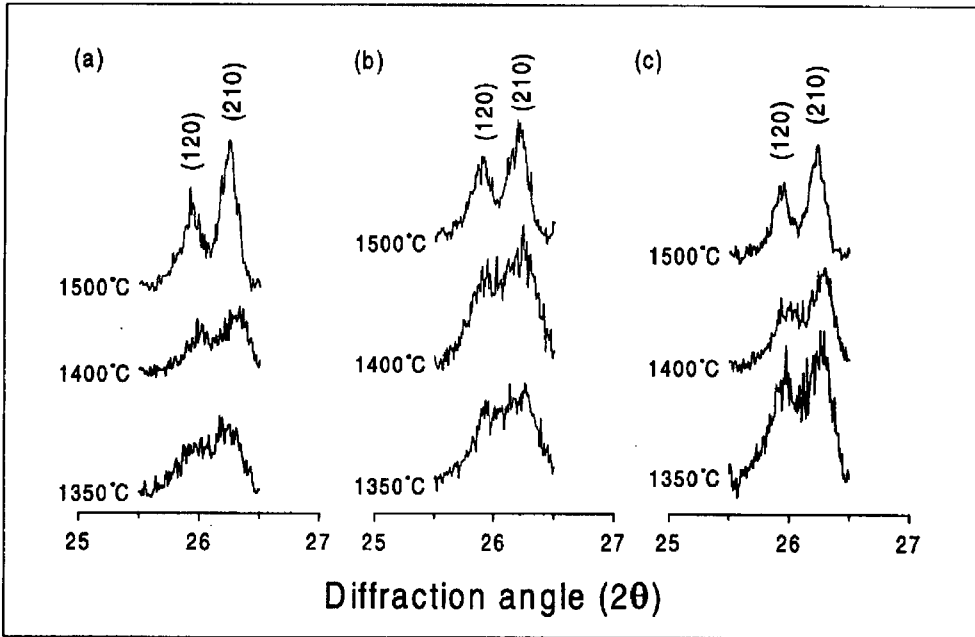


Fig. 6. (120) and (210) reflections of mullites which were formed from (a) Daemyeong, (b) Buksam and (c) Yangwoli kaolins by heating.

(Fig. 5 (b)). 1200°C에서는 물라이트의 결정성장이 두드러졌으며, 크리스토팔라이트의 회절선은 1250°C에서 뚜렷이 나타났다. 대명 카올린에서와는 달리 크리스토팔라이트의 회절강도는 카올리나이트와 디카이트에서처럼 강하게 나타났으나, 1500°C에서는 다시 유리질화되었다. 사방정계 물라이트로의 전이는 대명 카올린에서와 마찬가지로 1500°C에 이르러야 뚜렷하게 구분되었다 (Fig. 6 (b)).

일라이트가 섞여있는 양월리 카올린에서는 특징적으로 크리스토팔라이트의 회절선이 관찰되지 않았으며, 물라이트의 결정성장이 비교적 저온인 1100°C에서 두드러진 점이 특징적이었다 (Fig. 5 (c)). 침정석 구조상은 960°C에서 1050°C까지 관찰되었고, 사방정계 물라이트로의 전이는 1350°C부터 뚜렷하게 관찰되었다. 결정화되지 못한 비정질 상은 모든 온도에서 넓고 강한 배경강도를 이루고 있다.

이상의 결과를 토대로 가열온도에 따른 상의 변화를 도식적으로 나타낸 결과는 Fig. 7과 같다. 물라이트를 나타낸 막대의 역삼각형은 사방정계 물라이트로의 전이온도를 나타낸다. 양월리 카올린에서 점선으로 나타낸 크리스토팔라이트는, 물라이트의 결정성장이 두드러진 후부터 존재할 가능성을 표시한 것이다.

토 의

다구조형과 불순물의 영향

할로이사이트질 카올린 중에서 할로이사이트의 함량이 가장 높은 (약 90%) 북삼 카올린과, 감바꾸 카올린 (카올리나이트) 및 옥매산 카올린 (디카이트)의 상전이 특성을 비교하면, 메타카올린-침정석 구조상-물라이트로의 상전이 과정은 동일하다 (Fig. 7; 이수정 등, 1999).

그러나 차이점도 관찰되었는데, 첫째로 물라이트의 회절강도가 증가하는 온도는 1200°C로 북삼, 옥매산, 감바꾸 카올린에서 동일하지만, 960°C~1150°C 온도 범위에서 물라이트의 회절선은 할로이사이트가 대부분인 북삼 카올린에서 약하게 나타났다 (Fig. 5 (b)). 다시 말해서 초기 물라이트의 생성은 카올리나이트와 디카이트에서, 할로이사이트에서보다 쉬운 것으로 나타났다. 할로이사이트, 카올리나이트, 디카이트의 상전이에서 또 하나의 차이는 비정질 실리카로부터 크리스토팔라이트의 생성이다. 이러한 상전이 반응의 차이는 시차열분석 결과에서도 알 수 있다. 즉, 발열반응의 온도와 발열피크의 모양에서도, 북삼, 옥매산, 감바꾸 카올린의 1000°C 이후의 발열곡선 모양은 매우 다르다

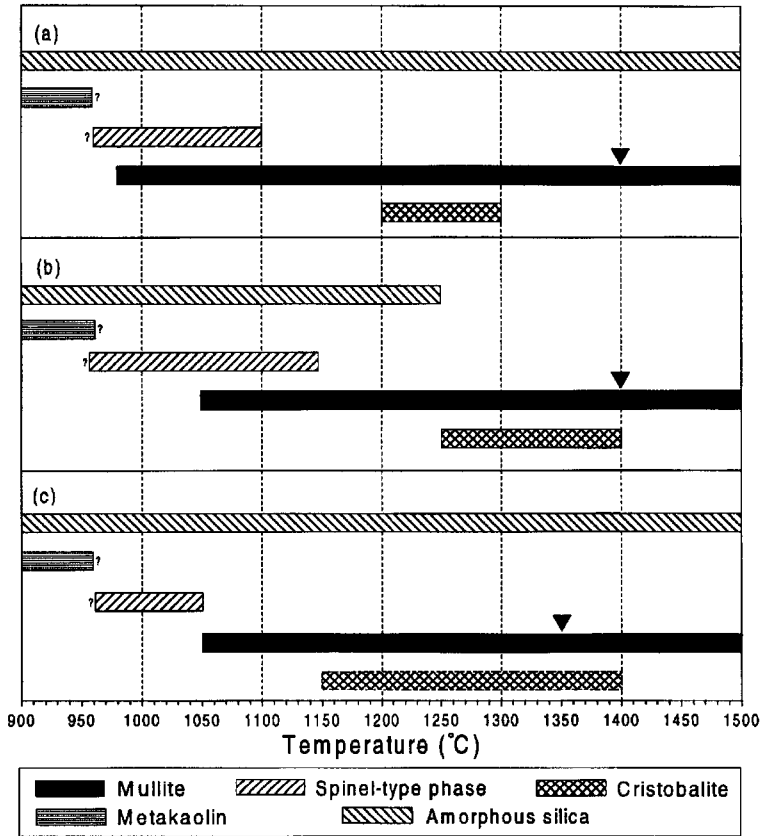


Fig. 7. A diagram showing the transformation sequence of reaction products in each kaolin specimens with temperature : (a) Daemyeong, (b) Buksam and (c) Yangwoli kaolins. Solid triangles show temperatures where $hk0/kh0$ reflection pairs split on the X-ray diffraction patterns.

(Fig. 3(b); 이수정 등, 1999). 즉 할로사이트가 대부분인 복삼 카올린에서는 약 1250°C 부근에 약하지만 발열피크가 구분되는 반면, 덩카이트와 카올리나이트에서는 각기 독특한 형태로 기준선에서 언덕모양을 이루고 있다. 이러한 1000°C 이후 발열곡선 모양의 차이는, 앞서 존재하는 상의 결정구조에 새로이 생성되는 결정질상의 구조가 깊히 관련되는 카올린광물의 상전이 특성에 비추어 볼 때, 출발물질인 메타카올린의 결정구조적 차이와 관련된다고 본다. 시차열분석 곡선에서 흡열반응의 온도와 흡열피크의 모양의 차이가 메타덩카이트, 메타카올리나이트, 메타할로사이트의 구조적 차이를 지시하고 있기 때문이다 (Fig. 3; 이수정 등, 1999).

한편, 일라이트가 섞인, 질서도가 낮은 카올리나이트가 주성분인 양월리 카올린과 신천리 카올린은, X선 회절분석 결과 (Fig. 5(c); 이수정 등, 1999) 두 시료 모두 몰라이트의 회절강도가 증가하는 온도가 다른 카

올린에 비해 상대적으로 낮고, 크리스토팔라이트의 회절선이 관찰되지 않았다. 이러한 결과로부터 질서도가 낮은 카올리나이트가 우세하고 할로사이트나 일라이트가 섞인 경우, 몰라이트의 결정성장은 약 100°C 정도 낮은 온도에서 시작되고, 비정질상으로부터 크리스토팔라이트의 성장이 어렵다는 것을 알 수 있다. Glass (1954)의 연구결과에서도 결정도가 낮은 카올리나이트에서는 몰라이트의 강한 회절선이 약 100°C 정도 낮은 온도에서 나타났다. 이 두 시료는 다른 카올린시료에 비해 첫 번째 발열피크가 약하게 나타났는데 (Fig. 3(c); 이수정 등, 1999), 이 발열피크는 몰라이트의 핵형성과 비정질 실리카의 분리를 일으키는 발열반응에 의한 것이다 (이수정 등, 1998). 따라서 발열피크의 강도와 크리스토팔라이트의 회절선이 관찰되지 않았던 결과를 연관시켜 고려하면, 양월리 카올린과 신천리 카올린에서는 메타카올린 구조로부터의 비정질 실리카의 분리가 어려웠음을 알 수 있다. 한편, 신천리 카올린과

마찬가지로 양월리 카올린에서도 Fe, Mg, Ca, Na, K 등 양이온의 함량이 높게 나타나서, 이러한 양이온에 의한 효과도 클 것으로 사료된다. 즉, 시료의 결정도와 불순물의 존재는 특히 1000°C 이상에서 나타나는 고온상에 영향을 준다고 추론할 수 있다.

비표면적과 상전이 특성

흡열반응의 온도는 디카이트와 카올리나이트 (12~40 m²/g)에서보다 비표면적이 큰 할로이사이트질 카올린 (63~116 m²/g)에서 낮은 것으로 나타났다 (Table 1, Fig. 3; 이수정 등, 1999). 큰 표면적은 반응이 일어날 수 있는 더 많은 장소를 제공하여 탈수반응의 속도를 증가시킬 것이다. 그러나 카올린의 비표면적이 플라이트나 크리스토파라이트의 생성과 직접적인 관련을 갖는다고 보기는 어려운데, 그것은 발열반응의 온도에서 큰 차이를 보이지 않기 때문이다. 따라서 카올린광물의 비표면적이 고온영역에서의 상전이에 직접적인 영향을 준다고 보다는, 침정석 구조상이나 플라이트의 모체가 되는 메타카올린의 생성에 영향을 미친다고 추론할 수 있다.

결 론

본 연구의 결론은 다음과 같다: (1) 할로이사이트질 카올린에서의 상전이 과정은 카올리나이트, 디카이트에서와 동일하나, 1000°C 이상의 발열반응의 특성은 결정구조의 차이와 관련되어 달라진다고 본다. (2) 질서도가 낮은 카올리나이트가 우세하고 할로이사이트나 일라이트가 섞인 경우, 플라이트의 결정성장은 약 100°C 정도 낮은 온도에서 시작되고, 크리스토파라이트의 성장이 어렵다. (3) 메타카올린의 결정구조적 차이와 불순물의 존재는 특히 1000°C 이상에서 나타나는 고온상에 영향을 준다.

사 사

본 연구는 한국과학재단이 후원하는 전략광물자원 연구센터의 연구비지원으로 “고알루미나 광물자원의

광물화학 및 열적 특성 연구”의 일환으로 이루어졌음을 밝히고 이에 감사드립니다. 가열실험에 도움을 주신 한국자원연구소의 장영남 박사님, 본 논문을 심사해주신 한국자원연구소의 김문영 박사님, 부산대학교의 황진연 교수님께도 감사드립니다.

참고문헌

- 이수정, 김윤중, 문희수 (1998) 카올리나이트의 상전이반응 과정 연구. 한국광물학회지, 제11권, p. 32-44.
- 이수정, 문희수, 김윤중 (1999) 다구조형의 차이와 불순물이 카올린광물의 상전이에 미치는 영향 : I. 카올리나이트와 디카이트. 자원환경지질, 32, p. 399-409.
- Campos, T.W., Santos, H.S. and Santos, P.S. (1976) Mullite development from fibrous kaolin mineral. J. Am. Ceram. Soc., v. 59, p. 357-360.
- Carter, D.L., Heilman, M.D. and Gonzalez, C.L. (1965) Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. Soil Sci., v. 100, p. 356-360.
- Churchman, G.J., Whitton, J.S., Claridge, G.G.C., and Theng, B.K.G. (1984) Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. Clays Clay Miner., v. 32, p. 241-248.
- Dixon, J.B. and McKee, T.R. (1974) Internal and external morphology of tubular and spheroidal halloysite particles. Clays Clay Miner., v. 22, p. 127-137.
- Drever, J.I. (1973) The preparation of oriented clay mineral specimens for X-ray diffraction analysis by a filter-membrane peel technique. Am. Mineral., v. 58, p. 553-554.
- Glass, H.D. (1954) High-temperature phases from kaolinite and halloysite. Am. Miner., v. 39, p. 193-207.
- Kirkman, J.H. (1981) Morphology and structure of halloysite in New Zealand tephros. Clays Clay Miner., v. 29, p. 1-9.
- Low, I.M. and McPherson, R. (1989) The origins of mullite formation. J. Mat. Sci., v. 24, p. 926-936.
- Okada, K., Otsuka, N. and Ossaka, J. (1986) Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. J. Am. Ceram. Soc., v. 69, p. C251-C253.
- Parker, T.W. (1969) Classification of kaolinites by infrared spectroscopy. Clay Miner., v. 8, p. 135-141.
- Schneider, H. and Rymon-Lipinski, T. (1988) Occurrence of pseudotetragonal mullite. J. of Am. Ceram. Soc., v. 71, p. C162-C164.
- Smykatz-Kloss, W. (1974) The determination of the degree of (dis-)order of kaolinites by means of differential thermal analysis, Chem. Erde, v. 33, p. 358-364.
- Wilson, M.J. (ed.) (1987) A handbook of determinative methods in clay mineralogy. Chapman and Hall, New York. pp. 308.