

文章编号: 1000-4734(2007)03-0255-07

苏州高岭石的热变过程研究

姚林波, 高振敏

(中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要:运用 X 射线衍射、红外光谱及固体高分辨核磁共振等手段,研究了苏州高岭石 560~1600 °C 热变产物,结果显示:①高岭石-偏高岭石-莫来石的转变系列存在结构上的连续性,其转变经历了脱羟阶段(约 400~600 °C),偏高岭石阶段(600~800 °C),相分离阶段(800~1100 °C),莫来石阶段(1100~1600 °C);②莫来石形成过程没有出现 Al_2O_3 的大量分凝,但存在 SiO_2 的分凝;③偏高岭石-莫来石转变过程的中间相为 Al-Si 尖晶石和准莫来石;④引起 1000 °C 放热反应的主要因素是 SiO_2 的大量分凝,其次是准莫来石等过渡相的形成。

关键词:高岭石;偏高岭石;莫来石;谱学研究

中图分类号:P573;P578.964 **文献标识码:**A

作者简介:姚林波,男,1967 年生,副研,博士,主要从事矿物学和元素地球化学研究。

高岭石的热转变是一个古老而又新鲜的课题。从 1887 年法国人卡特里厄(Châtlier)以“900 °C 附近的温度上升”为题发表论文以来,引发了长达一个多世纪的争论,但至今没有一个明确的定论。引用 Brindley 和 Nakahira^[1]的话“高岭石向莫来石转化的反应系列可能是整个陶瓷界最重要的课题,没有那一个反应能像这样,如此长时间的、如此众多的人来研究它,尽管如此,仍有许多未解决的问题。”比如,偏高岭石转化为莫来石过程是否存在 Al-Si 尖晶石中间相? 1000 °C 放热反应的成因是什么? 莫来石的形成是否经历 Al_2O_3 和 SiO_2 的大量分离? 等等问题。自 20 世纪 80 年代中期以来,随着 ^{27}Al , ^{29}Si 固体高分辨核磁共振技术的不断进步和推广应用,使人们对高岭石热变机理有了更深的认识,利用这一手段可以清楚地分辨 Si, Al 局域环境的变化情况,国内外学者做了较多论述^[2-12],在此不一一列举。

本研究采用 X 射线衍射、红外光谱及固体高分辨核磁共振(MAS-NMR)等手段,对苏州高岭石 400~1600 °C 范围的热变产物进行了详细研究,期望对高岭石-莫来石的热变过程提供新的数据

和认识。

1 样品来源及制备

高岭石样品采自苏州阳西矿区,该矿床属溶洞充填型矿床。矿体附存在沿断裂发育的二迭系栖霞灰岩顶部的喀斯特溶洞中。矿石的主要化学成分(质量百分数): SiO_2 32.57, Al_2O_3 39.42, K_2O 2.53, Na_2O 0.55, SO_3 9.82, Fe_2O_3 0.05, FeO 0.02, TiO_2 0.04, 烧失量 11.96。矿物成分以高岭石为主,杂质矿物为明矾石。将苏州高岭石分成 16 个样,每份 500 mg,分置于刚玉坩锅中,高温炉中加热。以 100 °C 为间隔,在 200~1600 °C 范围内,每个温度点恒温 2 h

2 热失重及差热分析

样品冷却后称重,求出失重百分数(图 1)。500 °C 以前失重很少,失去的仅仅是吸附水;显著的特征是 500~600 °C 和 700~800 °C 失水曲线的两次跳跃,在差热曲线上表现为 578 °C 的强吸热谷和 798 °C 位置较弱的吸热谷,前者为高岭石脱羟失去结构水所致,后者是明矾石的分解造成(图 2)。800 °C 以后失水曲线趋于平缓,失水百分数最后稳定在 22% 左右。

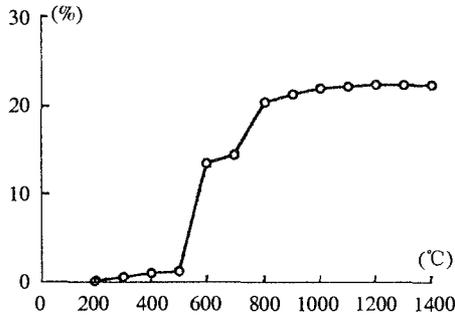


图 1 苏州高岭石的加热失重曲线

Fig.1. Thermal weight loss curve of the Suzhou kaolinite.

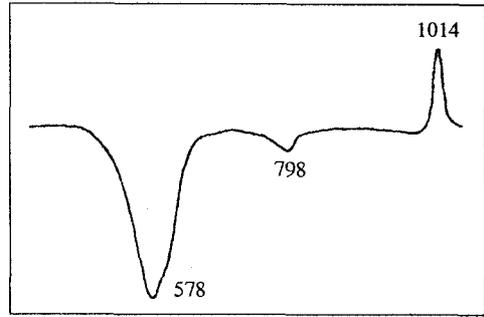


图 2 苏州高岭石的差热分析结果

Fig.2. Differential thermal analysis of the Suzhou kaolinite.

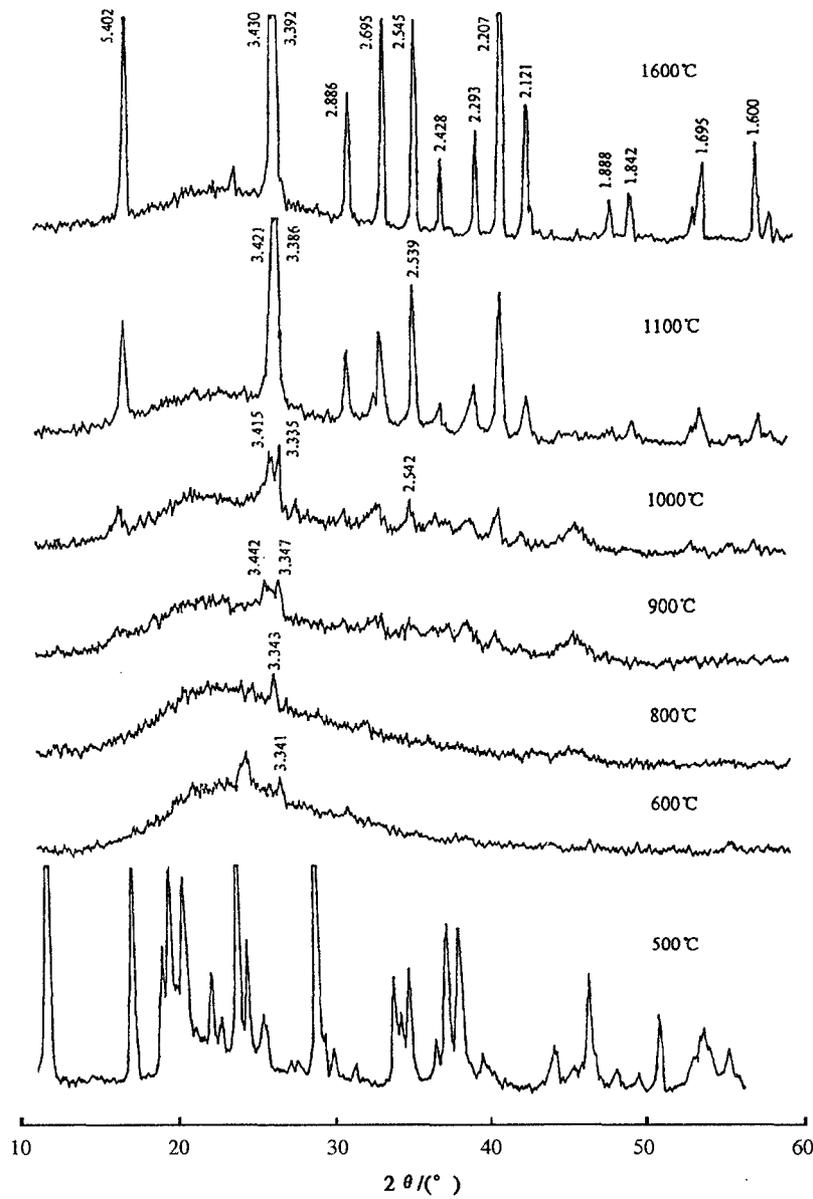


图 3 苏州高岭石热变产物的 X 射线衍射结果

Fig.3. X-ray diffraction data of the Suzhou kaolinite heated to various temperatures.

3 X 射线粉末衍射研究

苏州高岭石原样的衍射结果证实,除典型的高岭石相外,还有明矾石,其特征 d 值出现在 0.5711, 0.3494, 0.2987 nm 等位置。尽管有明矾的存在,但二者的特征峰不发生重叠,所以不影响对高岭石的观察。图 3 示出部分高岭石加热产物的衍射结果。

400 ~ 500 °C 的高岭石加热样品与原矿相比没有太大变化。600 °C 时,所有的衍射峰均无法辨别,表现为典型的无定形、非晶相物质的特点。600 ~ 800 °C 的谱图基本不变,900 °C 时出现了细小的变化,一些应为莫来石或矽线石的衍射峰有凸起增强趋势,并在 $d = 0.344$ nm 处出现了新的衍射峰,正个图谱仍具非晶态物质的特征。1000 °C 的衍射图在 $d = 0.523, 0.342, 0.334, 0.288, 0.269$ nm 等位置出现类似莫来石或夕线石的峰,1100 °C 时莫来石的所有峰基本上都可辨别,说明莫来石开始晶出。温度进一步上升,各衍射峰的强度逐渐增大。表 1 列举了几个莫来石特征峰随温度变化的情况。另外,莫来石形成过程中伴随着刚玉和石英相的出现,1000 ~ 1100 °C 有刚玉- δ 存在($d = 0.2733$ nm),1200 °C 时刚玉- δ 消失,转变为刚玉- α 相($d = 0.2082$ nm),其强度随温度上升而减弱。1500 °C 时出现了方石英(β -SiO₂), d 值为 0.3347 nm。1600 °C 时,无论是刚玉- α ,还是方石英在衍射图上都难以辨别。

4 红外光谱分析

图 4 是高岭石加热产物的红外光谱图。加热至 400 ~ 500 °C 的样品仍显示典型的高岭石谱带。只是 3669, 3651 cm⁻¹(内羟基伸缩)两带的分辨率降低。600 °C 以后高频羟基区的振动合并成一宽吸收,并且其特征不受温度变化影响;代表晶格振动的 1300 ~ 400 cm⁻¹ 区域,吸收带数目减少,仅见 1080, 810, 475 cm⁻¹ 的宽吸收。而 910, 940 cm⁻¹ 的 Al-O-H 弯曲模式完全缺失。1080 cm⁻¹ 为 Si-O 伸缩振动,脱羟导致的 810 cm⁻¹ 吸收带可归为 Si-O 和四配位 Al-O 伸缩振动,475 cm⁻¹ 可能与 Si-O 和四配位的 Al-O 键的弯曲模式相关。至 900 °C 时,在 740, 570 cm⁻¹ 处出现两个新带,分别代表了 AlO₆ 和 AlO₄ 中 Al-O 键的振动,可能有新品相生成。随着温度上升,570 cm⁻¹ 的强度加大,峰形变锐,1100 °C 时,570 和 470 cm⁻¹ 两带的强度大致

相同,且呈对称状态,为莫来石形成的典型特征,1600 °C 时两带移至 550, 445 cm⁻¹。1080 和 810 cm⁻¹ 的宽带随温度上升,强度减弱,逐渐趋向宽化。

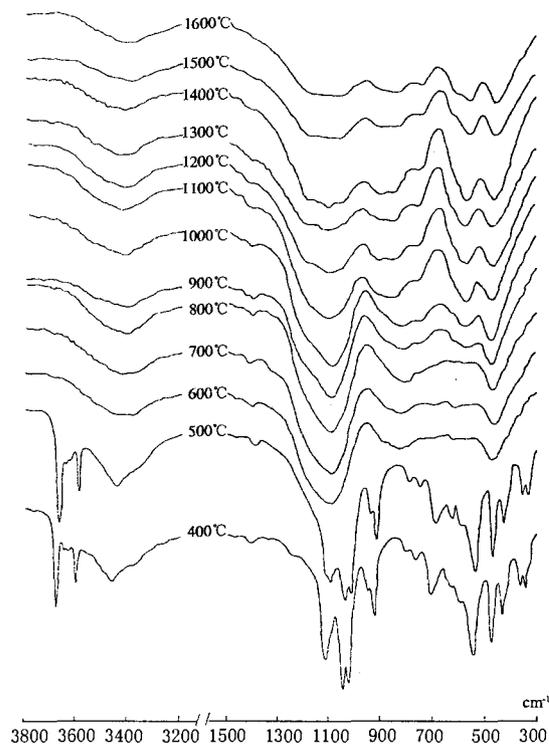


图 4 高岭石热产物的红外光谱

Fig. 4. IR data of the Suzhou kaolinite heated to various temperatures.

5 核磁共振(NMR)研究

²⁹Si, ²⁷Al MAS NMR 谱是在带魔角旋转装置的 Bruker MSL-300 型谱仪上完成,谐振频率分别是 59.6 MHz 和 78.2 MHz,磁场强度 7 T,化学位移参照物分别是四甲基硅烷(TMS)和三氯化铝溶液(AlCl₃)。

5.1 ²⁹Si 的核磁共振研究

图 5 示出了苏州高岭石热产物²⁹Si, ²⁷Al 的核磁共振谱。未经加热处理的苏州高岭石在 -91.3 处出现一锐的共振峰,其聚合环境表现出典型层状硅酸盐 SiQ3(OAl)的特点。随着温度上升,共振峰发生分裂,并向高场移动。

560 °C 的 Si 在 -96.7, -101.9 两个位置出现共振,仍为 Q3 的聚合特点,Klinowski 等^[7]报道了 500 °C 条件下 Si 谱峰的分裂现象,三个峰的中心

位置分别在 -91.5 , -96.7 , -100.5 。 -101.9 的峰随着温度上升而增强, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时该峰分裂成 -102.7 , -106.9 两个峰, 后者代表了 SiQ4(0Al) 的聚合环境, 说明有 SiO_2 相出现。 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 -96.7 处的峰消失。 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 放热反应后 Si 谱发生了巨大变化, 靠低场边出现 -78.2 , -82.9 , -87.9 , -94.9 四个新的峰, 前两峰为 Al-Si 尖晶石相, 后两峰虽与莫来石峰接近, 但并不典型, 可能是形成莫来石的一个中间相-准莫来石或夕线石, 此时, 与 SiO_2 相有关的峰达到最强。 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 产生了

-86.8 , -90.2 , -93.9 莫来石的特征共振峰, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 SiO_2 相的峰出现在 $-103 \sim -113$ 范围, 但强度大大减弱, 表明大量 SiO_2 与 Al_2O_3 结合生成了莫来石, 而此时的加热产物中存在不同结晶状态的 SiO_2 相。 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 SiO_2 相的峰位于 -105 , 应为方石英的贡献。 值得注意的是, 整个热变过程中 -101 ± 1 处表征 Q3 的共振峰一直维持到 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 表 1 总结了 ^{29}Si 和 ^{27}Al NMR 的化学位移值及其归属。

表 1 苏州高岭石 ^{27}Al 和 ^{29}Si NMR 谱的化学位移及其归属

Table 1. Chemical shift of the NMR spectra of ^{27}Al and ^{29}Si in the Suzhou kaolinite and its assignment

| 样号 | 温度($^{\circ}\text{C}$) | 化学位移 ($\times 10^{-6}$) | | | | 聚合度 | 矿相 |
|----------|--------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------|--------------------------------|
| | | Al^{IV} | Al^{V} | Al^{VI} | ^{29}Si | | |
| KSY-0 | 未加热 | | | -3.6 | -91.3 | Q3 | 高岭石 |
| KSY-0-5 | 560 | 53.8 | 33.9, 25.9 | -3.6 | $-96.7, -101.9$ | Q3 | 偏高岭石 |
| KSY-0-7 | 700 | 53.5 | 38.6 | -1.1 | $-97.4, -102.7$ | Q3 | 偏高岭石 |
| KSY-0-8 | 800 | 53.1 | 37.8 | -0.8 | $-96.8, -102.7,$ -107.0 | Q3 Q4(0Al) | 偏高岭石 SiO_2 相 |
| KSY-0-9 | 900 | 52.1 | 37.5 | -4.2 | -102.5 -107.5 | Q3 Q4(0Al) | 偏高岭石 SiO_2 相 |
| KSY-0-10 | 1000 | 49.6 | 36.8 | -2.7 | $-78.2, -82.9$ | Q2 | Al-Si 尖晶石 |
| | | | | | $-87.9, -94.9$ | Q3 | 准莫来石 |
| | | | | | -101.2 -108.0 | Q4(0Al) | 偏高岭石 SiO_2 相 |
| KSY-0-11 | 1100 | 53.6 | | -3.8 | $-86.8, -90.2, -93.9$ | Q2 | 莫来石 |
| | | | | | -107.4 | Q4(0Al) | SiO_2 相 |
| KSY-0-12 | 1200 | 53.6 | | -3.8 | $-88.1, -92, -95.7$ | Q2 | 莫来石 |
| | | | | | -100.1 | Q4(1Al) | Si-O-Al 骨架 |
| | | | | | $-103 \sim -113$ | Q4(0Al) | SiO_2 相 |
| KSY-0-16 | 1600 | 51.2 | | -16.0 | $-88.0, -91.7, -95.8$ | Q2 | 莫来石 |
| | | | | | -101.8 -105.3 | Q4(1Al) Q4(0Al) | Si-O-Al 骨架 SiO_2 相 |

5.2 ^{27}Al 的核磁共振研究

常温下, 未加热的苏州高岭石 ^{27}Al 的共振峰位于 -3.58 处, 为六配位的 Al^{VI} 产生。 表 1 列举了苏州高岭石 ^{27}Al NMR 谱整个热变过程的特征数据。 实验结果显示, $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时可以分辨 Al^{IV} , Al^{V} , Al^{VI} 三种配位 (图 5), $500 \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 随着高岭石脱羟, Al^{IV} , Al^{V} 的峰强加大, 而 Al^{VI} 的峰强则逐渐减小。 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 Al^{VI} 的峰强跳跃性增大, 暗示有新相生成。 脱羟后, Al^{V} 的强度明显高于 Al^{IV} 和 Al^{VI} , 说

明偏高岭石中铝配位以 Al^{V} 为主, Al^{V} 的峰在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后才消失。 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 ^{27}Al 谱其化学位移出现在 $11.4, -28.2, -42.2$, 与特征的 Al^{IV} 和 Al^{VI} 的化学位移值相差较大, 无法准确判断 ^{27}Al 所处的配位环境。 因为此时含 ^{27}Al 的矿物相有: 偏高岭石、夕线石、Al-Si 尖晶石、刚玉- δ , $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的实验结果应该是多相混合存在的结果。 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 以 Al^{IV} 和 Al^{VI} 为主, 仍然存在 Al^{V} 的峰, 表明过渡相依然存在。 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现了莫来石特征的 Al^{IV} 和 Al^{VI} 峰, 而五配位峰完全消失。 随着温度上升,

Al^{IV}峰的强度加大,而 Al^{VI}的强度趋于减小。我们以 Al^{IV}和 Al^{VI}峰的面积比来衡量两种配位形式铝的相对含量。计算结果证实,自莫来石形成后,仍伴随着 Al³⁺对四面体 Si⁴⁺的替代,使 Al^{IV}的数量不断增加,1600 °C时 Al^{IV}的数量差不多是 Al^{VI}的两倍。

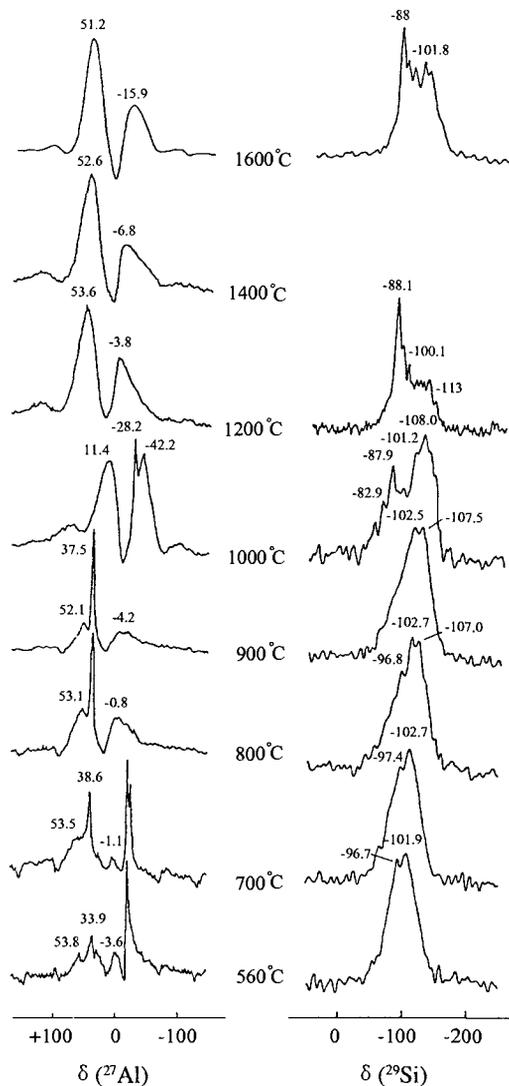


图 5 苏州高岭石热变产物²⁹Si、²⁷Al 的 MAS-NMR 谱

Fig.5. The ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR spectra of the Suzou kaolinite heated to various temperatures.

6 讨 论

6.1 高岭石脱羟后的产物

未经加热处理的高岭石其²⁹Si 谱只有一个位于-91.3 的峰,而²⁷Al 的谱峰位于-3.6,显示了八面

体 Al 的配位特征。

高岭石羟基的大量脱失以 578 °C DTA 曲线的吸热峰为标志,但在此之前脱羟已缓慢进行。加热到 400 °C 以后,Al^{VI} 的峰强开始下降,而 Al^{IV}, Al^V 的峰开始出现,并逐渐增强^[2]。苏州高岭石 560 °C 的²⁷Al 谱证实了 IV-, V-配位 Al 的存在。Al 配位数的减少,意味着与 Al 键合的阴离子数目减少。此时,²⁹Si 谱线明显展宽,峰位朝负值更大的高场方向移动,出现在-96.7 和-101.9 位置。此二峰被认为是 Q⁴(3Si-1Al) 结构^[3],Q⁴ 的出现暗示二维晶格向三维晶格的转变^[4],但我们认为此二峰仍具 Q³ 的聚合特征,把它们归属为 Q⁴ 并不合理。

NMR 证实高岭石脱羟后仍有 10% ~ 11% 的羟基残留^[5,6],600 °C 以后,Al^{IV}、Al^V 的峰明显增强,而 Al^{VI} 显著下降,但 Si 谱较脱羟前没有大的变化,证明八面体羟基脱失对硅氧骨架未造成大的影响,脱羟产物的 Al 谱由 Al^V 的主峰和 Al^{IV}、Al^{VI} 两个较弱的峰组成,Al^V 为主要配位形式。

600 ~ 800 °C 之间,Si、Al 的核磁共振谱都没有明显变化,此范围内红外光谱及衍射结果也证实脱羟物没有明显变化。值得注意的是 800 °C 时,Si 谱出现了-107 的共振峰,为典型的 Q⁴(0Al) 结构,说明产生了游离的 SiO₂,偏高岭石开始解体。

脱羟后,²⁷Al 的配位环境,通过 NMR 研究已取得一致的看法,但对于²⁹Si 所处环境仍有较大分歧,我们认为脱羟后偏高岭石的结构有如下特点:

(1) 偏高岭石依然保留了原来的二维硅氧骨架,仍具 Q³ 的聚合特征,但 Si-O-Si 键角增大,a, b 轴方向短程有序。

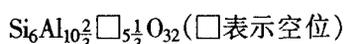
(2) Al-OH 键断裂后,八面体重新排列,残留羟基的存在,使 Al 以 IV, V, VI 三种配位形式存在,并以 V 配位为主,c 轴方向的排列无序化。

6.2 偏高岭石转变为莫来石的机理

苏州高岭石 800 °C²⁹Si 谱出现-107 的峰,为 Q⁴ 聚合态的 Si 引起,说明 SiO₂ 从偏高岭石中分离出来,同时有新相开始生成,SiO₂ 的分凝现象也意味着偏高岭石的解体并开始了向莫来石的转化历程。800 °C 时²⁷Al 谱中 Al^{VI} 的峰强与 700 °C 相比存在一个突变,表明某种具 VI 配位 Al 的新相开始出现,此时 Al^{IV} 峰也明显增强,但 Al^{IV}, Al^{VI} 峰的化学位移值与 Al₂O₃ 有明显区别,说明没有游离的

Al₂O₃形成, 900 °C 红外光谱出现的新带 570, 740 cm⁻¹代表了 VI 配位 AlO₆和 IV 配位 AlO₄的 Al-O 键的振动吸收, 570 cm⁻¹吸收带表明 Al-Si 尖晶石相的形成^[7]。Al^{IV}峰增强的原因是由于 SiO₂相的分凝, 偏高岭石的解体, 造成残留羟基迅速脱失, 使 IV 配位 Al 数目增加。1000 °C²⁹Si 谱的 -78.2, -82.9峰进一步说明了 Al-Si 尖晶石的存在, 而位于 -87.9, -94.9 的共振峰虽然已有莫来石的特征, 但并不典型, 因为 -91 的肩峰尚未出现^[8,9], 而且²⁷Al 谱也未呈现莫来石典型的 Al^{IV}和 Al^{VI}的共振峰, 1000 °C 的²⁹Si、²⁷Al 谱均表现为某种过渡相的特点。我们认为把该相定为形成莫来石的另一个中间相“转变中的莫来石”——准莫来石 (quasi-mullite) 比较合理。所以, 1000 °C 生成的过渡相在成分上应与夕线石接近, 但其四面体位置的 Si、Al 分布无序, 与莫来石相似。值得注意的是 1000 °C 时 SiO₂ 的峰 (-108) 较 900 °C 时明显增强, 说明放热反应、新相的生成使 SiO₂ 的量激增, 而此时 -101.2 的峰表明偏高岭石的硅氧骨架尚有部分存留。鉴于 Al-Si 尖晶石在约 900 °C 时就已存在, 我们认为 1000 °C 放热反应主要原因是准莫来石的形成。

具缺陷的 Al-Si 尖晶石的组成为 2Al₂O₃ · 3SiO₂, 在一个单胞内其组成可定为:



即, 硅占据了 8 个四面体位, 八面体位置为 10.6 个铝所占, 出现了 5.3 个空位, 其结构中没有四配位的铝^[1]。当 Al-Si 尖晶石转变为准莫来石时, 必然出现铝对四面体硅的替代, 这使得铝在 IV, VI 位置重新分配, 同时引起 SiO₂ 的分凝。1000 °C Al^V 的消失说明大量的 Al^V 已转移到 IV, VI 位置, 不稳定 V 配位铝的消失, 正是结构上转为有序的标志。转变的结果生成了准莫来石, 产生了放热效应。因此, 从微观的角度考虑, 1000 °C 左右铝在 IV, VI 位置的强烈的重新分配作用是产生放热反应的原因。

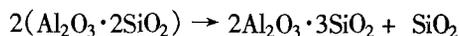
随着温度上升, 伴随着 O²⁻ + 2Si⁴⁺ → 2Al³⁺ 的替代, 使 Al/Si 值不断增高, 当 Al₂O₃/SiO₂ 分子比接近 3:2 时, 稳定的莫来石开始出现。莫来石的生成温度应在 1100 °C 左右, 该温度下的红外光谱 570, 470 cm⁻¹ 两带显示了强度相等峰形对称的特征, 这正是莫来石形成的标志, 衍射结果也说明有结晶良好莫来石大量生成, 随着温度上升, 类质同

象替代不断进行, 莫来石的非公度性增加, ²⁹Si 谱的显著特征是 -92 位置的肩峰的形成, Merwin 等^[8]指出 -88 的峰主要归为莫来石的可公度结构, 而 -92 的肩峰和 -95.7 的峰则是莫来石非公度特性的反映。1200 °C 的²⁹Si、²⁷Al 谱显示了加热产物主要由莫来石组成, 而偏高岭石的硅氧骨架完全瓦解, 转变为 Q⁴ 结构。

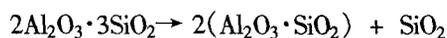
综上所述, 苏州高岭石向莫来石的转变过程可表示如下:



高岭石 偏高岭石



Al-Si 尖晶石



夕线石



莫来石

显然, 每一步骤都伴随 SiO₂ 的分凝, 从而使 Al₂O₃/SiO₂ 的分子比产生了一个渐变过程, 这个渐变过程是维持结构上连续性的保证。当然也要明确这种渐变在某些关键点上包含了突变的过程。比如, 1000 °C 附近发生的复杂、剧烈的相变。

需补充说明的是, 既然转变过程伴随着 SiO₂ 的分凝, 为何 1600 °C 的衍射结果看不到方石英的峰? 我们认为这是由于明矾石分解形成的 Al₂O₃ 在 1000 °C 以后, 不断与分凝的 SiO₂ 结合生成了莫来石, 这很好地解释了衍射观察到的现象。

7 结 论

(1) 高岭石-偏高岭石-莫来石的转变系列存在结构上的连续性。

(2) 莫来石形成过程没有出现 Al₂O₃ 和 SiO₂ 的大量分凝, 但存在 SiO₂ 的分凝。

(3) 偏高岭石-莫来石转变过程不仅有 Al-Si 尖晶石中间相, 还有夕线石相。

(4) 引起 1000 °C 放热反应的主要因素是 SiO₂ 的大量分凝, 其次是准莫来石 (或夕线石)、Al-Si 尖晶石的形成。

后语: 苏州高岭石热变研究是我大学毕业进入中国科学院地球化学研究所以后, 在高振敏老师指导下完成的第一项科研任务, 大概已是十多年前的事情了。后来通过参与“贵州省沉积型片状高岭土的应用与开发研究”(省基金项目), 全面考察了贵州丹寨、马场坪和修文等地的高

岭石矿床,对高岭石的有了较深入的认识和理解,有关它的研究结果最终被串成了我的硕士论文。重新回顾和审视这项工作,发现仍存在诸多不完善之处,但也正是这首次尝试之作,最能勾起对老师深深怀念之情。籍此纪念专辑的出版,把论文中有价值的数据和结论整理成文,原

始的核磁共振谱经数字化后,增补修正了一些数据。文字风格内容还尽量保留原貌,可以更好地作为纪念的文字。每每回想起过去工作的点滴,导师的音容笑貌历历在目,令人唏嘘感慨不已。

参 考 文 献:

- [1] Brindley G W, Nakahira M. The kaolinite- mullite reaction series[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1959, 42(7): 311-324
- [2] He H-P, Guo J-G, et al. Si-29 and Al-27 MAS NMR study of the thermal transformations of kaolinite from North China[J]. *Clay Minerals*, 2003, 38(4): 551-559.
- [3] Lambert J F, et al. Revisiting kaolinite dehydroxylation: A ^{29}Si & ^{27}Al MAS NMR study[J]. *J Am Chem Soc*, 1989, 111(10): 3522-3532.
- [4] Meinhold R H, et al. Thermal reactions of kaolinite studied by solid state ^{27}Al and ^{29}Si NMR[J]. *J Mater Sci Letter*, 1985, 4: 163-166.
- [5] Merwin L W, et al. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy of Mullite[J]. *Phys Chem Minerals*, 1991, 18: 47-52.
- [6] Percival H J, et al. Interpretation of the Kaolinite-Mullite Sequence from Infrared Absorption Spectra[J]. *J Am Ceram Soc*, 1974, 57(2): 57-61
- [7] Rocha J, Klinowski J. ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1990, 17(2): 179-186
- [8] Sanz J, et al. ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR study of kaolinite-mullite transformation[J]. *J Am Ceram Soc*, 1988, 71: 418-421.
- [9] Ban T, Okada K. Analysis of local cation arrangement on mullite using ^{29}Si magic-angle spinning magnetic resonance spectra[J]. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(10): 2491-2496.
- [10] Watanabe T, et al. ^{29}Si - and ^{27}Al MAS/ NMR study of the thermal transformations of kaolinite[J]. *Clay Minerals*, 1987, 22(1): 37-48.
- [11] 何宏平, 胡澄, 等. 高岭石及其热处理产物的 ^{29}Si , ^{27}Al 魔角旋转核磁共振研究[J]. 科学通报, 1993, (6): 570-572
- [12] 姚林波, 高振敏, 等. 高岭石热转变产物 ^{29}Si 、 ^{27}Al 魔角旋转核磁共振研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 448-452.

A STUDY ON THE THERMAL TRANSFORMATION OF SUZHOU KAOLINITE

YAO Lin-bo, GAO Zhen-min

(State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: A combined approach of XRD, IR, DTA and ^{29}Si and ^{27}Al magic angle spin nuclear magnetic resonance (MAS NMR) was used to analyze the thermal transformation products of the Suzhou kaolinite at the temperatures from 560 ~ 1600 °C. From the study we can draw the following conclusions: (1) the co-existence of three Al coordinations (IV, V, VI coordinated Al) were detected in metakaolinite after kaolinite dehydroxylation and Al^{V} became the major coordinated form; (2) the exothermic reaction near 1000 °C led to the formation of quasi-mullite; and (3) the mullite occurred at about 1100 °C.

Key words: kaolinite; thermal transformation; NMR; Suzhou