

天然のベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトの識別

橋口 沙織*, 松本 健志*, 樋野 千寿*

Discrimination between Natural Bentonites and Sodium Carbonate Activated Bentonites

Saori HASHIGUCHI*, Tsuyoshi MATSUMOTO*, Chitoshi HINO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

For the discrimination of sodium carbonate activated bentonites from natural bentonites, swelling test, pH measurement, XRF, IR, carbon quantitation, XRD and specific surface area measurement were carried out. Natural calcium bentonites differed from sodium carbonate activated bentonites in swelling index, elemental composition and carbon quantitation. The specific surface area of natural sodium bentonites was smaller than that of sodium carbonate activated bentonites. These results suggest that a combination analysis of swelling test, elemental analysis, carbon quantitation and specific surface area measurement could be a useful tool to discriminate between sodium carbonate activated bentonites and natural bentonites.

1. 緒 言

ベントナイトは、鉱物の一種であるモンモリロナイトを主成分とした粘土の総称であり、工業材料や土木など様々な分野で用いられている^{1),2)}。

ベントナイトには、天然のものと、天然のベントナイトが化学的に処理されたものがある。天然のベントナイトには、交換性陽イオンとしてナトリウムイオンに富み、高い膨潤性を示すベントナイト（以下、「天然ナトリウム型ベントナイト」という。）と、交換性陽イオンとしてカルシウムイオン及びマグネシウムイオンに富み、低い膨潤性を示すベントナイト（以下、「天然カルシウム型ベントナイト」という。）があり^{1),2)}、用途により使い分けられている。また、化学的に処理されたベントナイトには、天然カルシウム型ベントナイトが炭酸ナトリウムで処理されたもの（以下、「炭酸ナトリウム処理ベントナイト」という。）があり、これは天然ナトリウム型ベントナイトに極めて類似した性質を有するため、その代替品として用いられている¹⁾。

関税分類において、天然のベントナイトは関税率表第 2508.10 号に、炭酸ナトリウム処理ベントナイトは第 3824.90 号に分類され、関税率も異なるため、両者の識別は非常に重要である。

そのため、天然のベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトについて、X 線回折法や熱分析 - 質量分析等を用いた研究が行われ、熱分析 - 質量分析の有用性が報告されている³⁾。しかし、関税中央分析所では当該装置を有していないため、熱分析 - 質量分析によるベントナイトが天然か否かの識別を行うことができない。

本研究では、天然カルシウム型ベントナイト、天然ナトリウム

型ベントナイト及び炭酸ナトリウム処理ベントナイトについて、膨潤性試験、pH 測定、蛍光 X 線による元素組成の測定、赤外吸収スペクトル測定、炭素量の定量、X 線回折及び比表面積の測定を行い、これらの識別の可否について検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 市販試料

今回使用したベントナイト試料を Table 1 に示す。

Table 1 Samples used in this study

Abbreviation	Type of bentonite	Origin	Collection
Na1	Natural sodium bentonite	Japan	Contributed
Na2	Natural sodium bentonite	Unknown	Contributed
Ca1	Natural calcium bentonite	Japan	Contributed
Ca2	Natural calcium bentonite	Japan	Contributed
Ac1	Sodium carbonate activated bentonite	Japan	Contributed
Ac2	Sodium carbonate activated bentonite	Japan	Contributed
Ac3	Sodium carbonate activated bentonite	Japan	Contributed
Ac4	Sodium carbonate activated bentonite	Unknown	Contributed

2.1.2 試薬

塩化カリウム（関東化学）

2.2 装 置

pH 測定装置：セブンイーजीー S20（メトラー・トレド株式会社）

波長分散型蛍光 X 線分析装置：ZSX Primus II（株式会社リガク）

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

赤外分光装置：Nicolet 6700（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社）

全反射法ユニット：DuraScope（Smiths Detection Corporation）

X線回折装置：Ultima IV（株式会社リガク）

炭素分析装置：C-200（LECO ジャパン株式会社）

比表面積測定装置：FlowSorb III（株式会社島津製作所）

2.3 測定

2.3.1 膨潤性試験

ASTM D5890-11 に準じ、各試料を粉碎、ふるい分けし、乾燥したもののについて、少量ずつ水に振り入れ、16 時間後、膨潤した試料体積を測定した⁴⁾。

2.3.2 pH 測定

試料を遠沈管に 0.5 g 精秤し、ホールピペットを用いて水または 1 mol/L 塩化カリウム水溶液を 5 mL 加え、振り混ぜた後、1 時間静置した。測定直前に懸濁状態とし、pH を測定した。

2.3.3 元素組成の半定量分析

粉末ブリケット法による蛍光 X 線法にて、試料の元素組成の半定量分析を行った。

2.3.4 赤外吸収スペクトル測定

各試料について、全反射法にて 4,000–650 cm^{-1} の範囲で測定した。

2.3.5 X線回折測定

各試料について、回折角 (2θ) 3–90° の範囲で測定した。

2.3.6 全炭素量の定量

各試料を 0.2–0.5 g 精秤し、炭素分析装置にて炭素量を定量した。

2.3.7 比表面積測定

各試料を 0.2 g 精秤し、BET (Brunauer, Emmett and Teller) 1 点法にて比表面積を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 膨潤性試験

ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、層状ケイ酸塩から構成され、層間には交換性陽イオンを含む。モンモリロナイトが水と接触すると、交換性陽イオンに水分子が水和する。交換性陽イオンがナトリウムイオンに富む場合、ナトリウムイオンの層同士を引き付ける力が弱いため、多数の水分子が層間に入り込み、膨潤性が高くなる。一方、カルシウムイオン及びマグネシウムイオンに富む場合、層同士を引き付ける力が強く、層間への水分子の侵入が制限され、膨潤性が低い¹⁾。そこで、各種ベントナイトについて、膨潤性の確認を行った。

各試料について、膨潤性試験の結果を Fig.1 に示す。天然カルシウム型ベントナイトの膨潤性 (5–7 mL/2g) に比べ、天然ナトリウム型ベントナイトの膨潤性は 22–30 mL/2g、炭酸ナトリウム処理ベントナイトの膨潤性は 12–22 mL/2g と高い値を示した。炭酸ナトリウム処理ベントナイトは、天然カルシウム型ベントナイトが炭酸ナトリウムで処理されることで、交換性陽イオンがカル

シウムイオン及びマグネシウムイオンに富むものから、ナトリウムイオンに富むものへ変化する³⁾。そのため、炭酸ナトリウム処理ベントナイトも天然ナトリウム型ベントナイトと同様に高い膨潤性を示したものと考えられる。

Fig.1 に示すように、天然ナトリウム型ベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトの膨潤性には明確な差がないため、膨潤性の違いによって、両者を区別することは困難であると考えられるが、天然カルシウム型ベントナイトと他 2 種のベントナイトを区別することは可能であると考えられる。

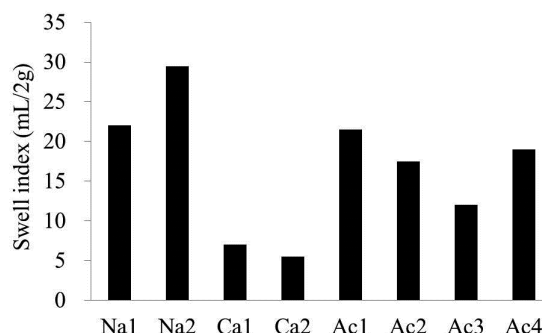


Fig.1 Swell index of bentonite samples used in this study.

3.2 pH 測定

土壌の pH の測定法には、水に懸濁させて測定する方法と、塩化カリウム水溶液に懸濁させて測定する方法がある。後者の方法は、交換性陽イオンとしてアルミニウムイオンや水素イオンが浸出されるため、塩化カリウム水溶液に懸濁した場合の pH は水に懸濁した場合の pH より低い値を示し、潜在的な酸性度を評価する指標の一つとなる⁵⁾。炭酸ナトリウム処理ベントナイトは、天然カルシウム型ベントナイトを処理し、製造されていることから、天然のベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトの間で、水に懸濁した場合の pH と潜在的な酸性度である塩化カリウム水溶液に懸濁した場合の pH とが異なるか否か確認した。

各試料について、それらの水の懸濁液及び 1 mol/L 塩化カリウム水溶液の懸濁液の pH を Fig.2 に示す。全ての試料において、水に懸濁した場合の pH に比べ、塩化カリウム水溶液に懸濁した場合の pH はいずれも小さい値を示した。これは、前述のように塩化カリウム水溶液に懸濁して測定する場合には、交換性陽イオンとしてアルミニウムイオンや水素イオンが浸出されたためであると考えられる。

天然カルシウム型ベントナイトは、水に懸濁した場合、塩化カリウム水溶液に懸濁した場合の両者でともに pH が小さい傾向が認められたが、天然ナトリウム型ベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトの比較では、いずれの懸濁液でも pH に特徴的な差が認められず、pH による天然ナトリウム型ベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトの区別は困難であった。

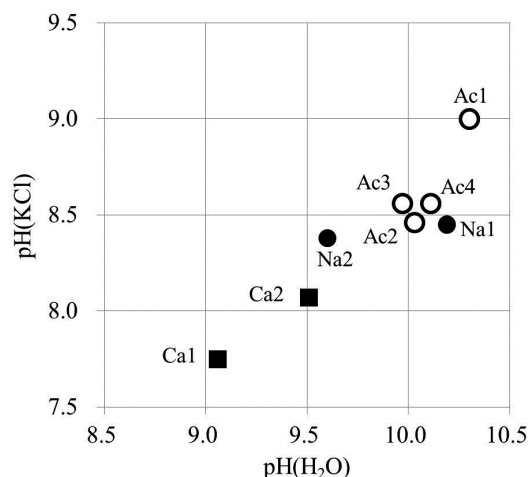


Fig.2 2D-plot of pH(KCl) and pH(H₂O) for bentonite samples.
Solid circle (●): natural sodium bentonite, solid square (■): natural calcium bentonite, hollow circle (○): sodium carbonate activated bentonite

3.3 元素組成の半定量分析

各試料について、蛍光 X 線法により得られた半定量分析結果のうち、ナトリウムの含有割合を横軸に、カルシウムの含有割合とマグネシウムの含有割合の和を縦軸にプロットしたものを Fig.3 に示す。

天然カルシウム型ベントナイトに比べ、天然ナトリウム型ベントナイト及び炭酸ナトリウム処理ベントナイトのナトリウム含有割合は大きい傾向を示した。天然ナトリウム型ベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトの比較では、ナトリウムの含有割合及びカルシウムとマグネシウムの含有割合の和のいずれにおいても明確な差は認められなかった。

したがって、ナトリウムの含有割合及びカルシウムとマグネシウムの含有割合の和に基づき天然ナトリウム型ベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトを区別することは困難であると考えられるが、ナトリウムの含有割合から天然カルシウム型ベントナイトと他 2 種のベントナイトを区別可能と考えられる。

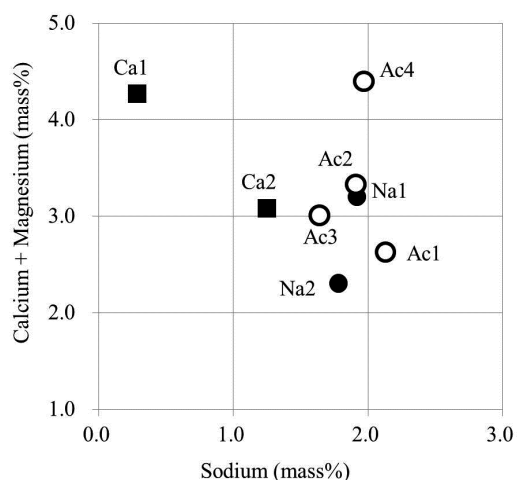


Fig.3 Result of elemental analysis for bentonite samples shown by plotting the sodium content against the sum of the calcium and magnesium contents.
Solid circle (●): natural sodium bentonite, solid square (■): natural calcium bentonite, hollow circle (○): sodium carbonate activated bentonite

3.4 赤外吸収スペクトル測定

ベントナイトの赤外吸収スペクトルは、Fig.4 に示すように 3,640–3,610 cm⁻¹ 付近にモンモリロナイトの O-H 伸縮振動に起因する吸収を、3,500–3,400 cm⁻¹ 付近と 1,600 cm⁻¹ 付近に層間水に由来する吸収を、1,100–950 cm⁻¹ 付近に Si-O 伸縮振動による強い吸収を示す。

Fig.5 に示すように天然カルシウム型ベントナイトを炭酸ナトリウムで処理すると、イオン交換反応によって炭酸カルシウムが生じ、炭酸ナトリウム処理ベントナイトと混在した状態となる。炭酸カルシウムには結晶構造の異なるカルサイト型とアラゴナイト型が存在し、カルサイト型では 1,430 cm⁻¹ 付近、アラゴナイト型では、カルサイト型より高波数側の 1,490 cm⁻¹ 付近に炭酸イオンによる吸収が現れる⁶⁾。また、炭酸ナトリウム処理ベントナイトでは、イオン交換反応によって生じた炭酸カルシウムの炭酸イオン由来の吸収がアラゴナイト型に近い 1,490–1,480 cm⁻¹ に現れることが知られている⁷⁾。一方、天然のベントナイトが随伴鉱物として炭酸カルシウムを含む場合は、カルサイト型であることが知られており⁸⁾、アラゴナイト型の炭酸カルシウムの存在を確認することができれば、炭酸ナトリウム処理ベントナイトであることを示す根拠となりうる。そこで、各試料について赤外吸収スペクトルの測定を行い、炭酸イオンの吸収位置から天然のベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトを識別可能であるか確認した。

各試料の 1,700–1,200 cm⁻¹ における赤外吸収スペクトルを Fig.6 に示す。天然ナトリウム型ベントナイトでは、1,480–1,430 cm⁻¹ 付近に炭酸イオンによる極大吸収を示した。一方で、炭酸ナトリウム処理ベントナイトの場合、1,500–1,450 cm⁻¹ 付近に炭酸イオンによる極大吸収を示した。炭酸ナトリウム処理ベントナイトでは、前述の理由により炭酸イオンの吸収が 1,490–1,480 cm⁻¹ に現れると予想していたが、本実験の結果では、炭酸ナトリウム処理ベントナイト (Ac1-4) の炭酸イオンの極大吸収は、1,500–1,450 cm⁻¹ 付近にばらついており、特に Ac4 では、1,450 cm⁻¹ 付近に極大吸収が確認された。また、天然ナトリウム型ベントナイトにおいても、Na2 のように 1,480 cm⁻¹ 付近に炭酸イオンに由来する吸収を有するものが存在した。全体としては、炭酸ナトリウム処理ベントナイトの炭酸イオンの極大吸収は、天然ナトリウム型ベントナイトの炭酸イオンの極大吸収よりも高波数側に現れる傾向が見受けられたが、両者の違いは明確ではなかった。したがって、炭酸イオンによる吸収ピークの位置から、天然ナトリウム型ベントナイトであるか、炭酸ナトリウム処理ベントナイトであるか判断することは困難であると考えられる。

今回使用した天然カルシウム型ベントナイト (Ca1 及び Ca2) については、炭酸イオンの吸収が確認されず、これらは随伴鉱物として炭酸塩を含まないものであると考えられる。

天然ナトリウム型ベントナイトは、アラゴナイト型の炭酸カルシウムを含まないため、Na2 のようにカルサイト型に比べ、高波数側に炭酸イオンの極大吸収が現れるのは不自然に思われた。この理由として、製造段階に起因するカルサイト-アラゴナイトの相変化が考えられた。天然のベントナイトは、採掘後、乾燥、粉

砕工程を経る⁸⁾。この過程においてベントナイトに含まれるカルサイト型の炭酸カルシウムは、粉碎時の機械的作用により結晶構造の異なるアラゴナイト型に変化することが指摘されている⁹⁾。そのため、本来アラゴナイト型の炭酸カルシウムを含まない天然ナトリウム型ベントナイトであっても、粉碎時の機械的作用で生じたアラゴナイト型の炭酸カルシウム由来の炭酸イオンの吸収が $1,480\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れたものと推測される。

以上の結果から、炭酸イオンの吸収が観察された場合、その極大吸収位置から天然のベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトを区別することは困難であると考えられる。ただし、少なくとも炭酸イオンの吸収が全く観察されない場合には、そもそも炭酸ナトリウムが添加されているはずがないので、炭酸ナトリウム処理されていないベントナイトであると考えられる。

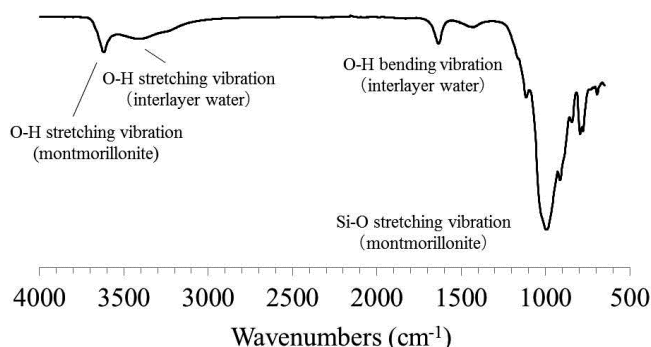


Fig.4 A typical IR spectrum of bentonite (Na1).

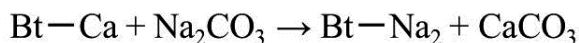


Fig.5 Conversion of calcium bentonite to sodium bentonite by chemical reaction with sodium carbonate.
Bt: bentonite

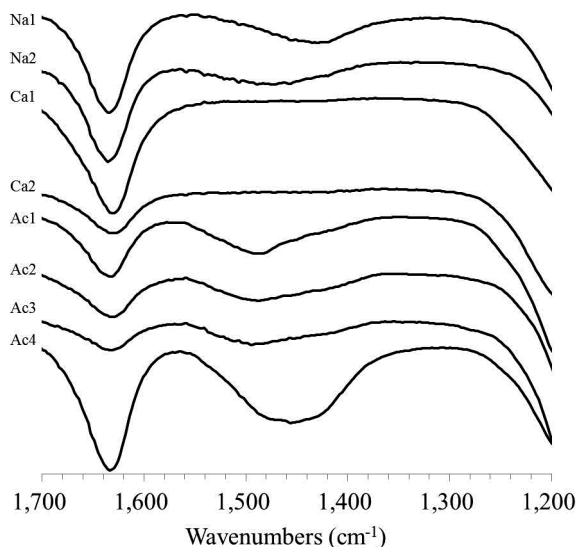


Fig.6 IR spectra of bentonite samples.

3.5 X線回折測定

ベントナイトは、モンモリロナイトを主体とし、石英、長石等を含有する^{8),10)}。Fig.7に示すように全てのベントナイトのX線回折図において、 $2\theta = 6-7^\circ$ のモンモリロナイトに特徴的な回折線とともに、石英やクリストバライト等の回折線が確認された。

$2\theta = 6-7^\circ$ のモンモリロナイトの回折線は、(001)の底面反射によるもので、この時の反射の面間隔はおよそその底面間隔を示す^{11),12)}。モンモリロナイトの層間に含まれる交換性イオンは水分子と水和するため、モンモリロナイトは層間に交換性陽イオンと水分子層を含む状態となる。通常の湿度では、モンモリロナイトは2分子層の水を伴い、底面間隔は $15\text{ \AA}$ 程度となるが、ナトリウムに富むモンモリロナイトではやや小さく $13\text{ \AA}$ となることが知られている¹³⁾。実験の結果、天然ナトリウム型ベントナイトでは $2\theta = 7^\circ$ ($13\text{ \AA}$) 付近に、天然カルシウム型ベントナイトでは $2\theta = 6^\circ$ ($15\text{ \AA}$) 付近に、炭酸ナトリウム処理ベントナイトでは $2\theta = 6-7^\circ$ ($13-15\text{ \AA}$) 付近に観察された。これは、前述の交換性イオンがナトリウムであるか否かによるモンモリロナイトの底面間隔の差によく一致する。しかし、層間水の量は周囲の相対湿度によって変化し、測定時の相対湿度が上昇するに従い、底面間隔が増大することが指摘されている¹⁴⁾。そのため、湿度条件によっては、交換性陽イオンとしてナトリウムイオンを多く含む、天然ナトリウム型ベントナイトあるいは炭酸ナトリウム処理ベントナイトであっても、 $2\theta = 6^\circ$ ($15\text{ \AA}$) 付近にモンモリロナイトに由来するピークが観察される可能性がある。

Fig.8で示すように、一部の試料については、炭酸ナトリウム及びカルサイト型炭酸カルシウムのピークが確認された。Kaufholdらは、天然カルシウム型ベントナイトを炭酸ナトリウム処理した場合、カルサイト型炭酸カルシウムの回折線が観察されると報告している³⁾。しかし、本実験の結果では、天然ナトリウム型ベントナイトにおいてもカルサイト型炭酸カルシウムの回折線が確認されたことから、カルサイト型炭酸カルシウムの回折線の有無をもって、天然のベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトを区別することは困難であると考えられる。また、アラゴナイト型炭酸カルシウムのピークは、 $2\theta = 26^\circ$ 付近であるため、今回測定した試料に含まれる石英の強いピークと重なり、確認できなかった。

以上の結果から、X線回折による天然のベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトの識別は困難であると考えられる。

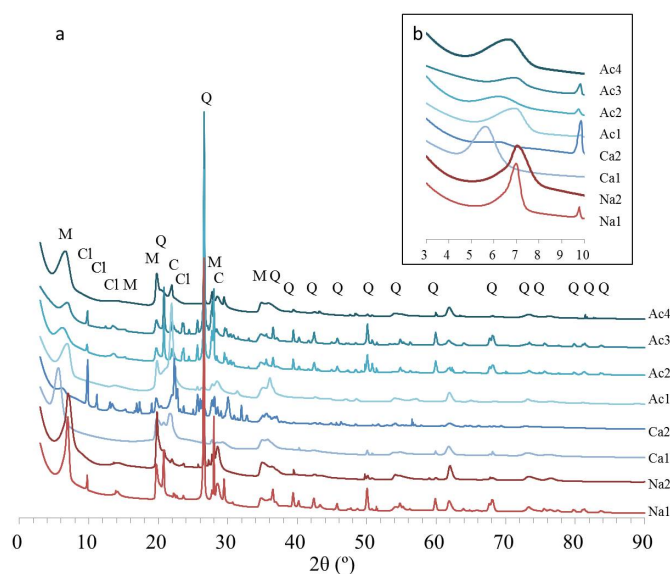


Fig.7 X-ray diffraction patterns of bentonite samples.

a: from $2\theta = 3$ to 90° , b: from $2\theta = 3$ to 10°

C: cristobalite, Cl: clinoptilolite, M: montmorillonite, Q: quartz^{8), 15), 16)}

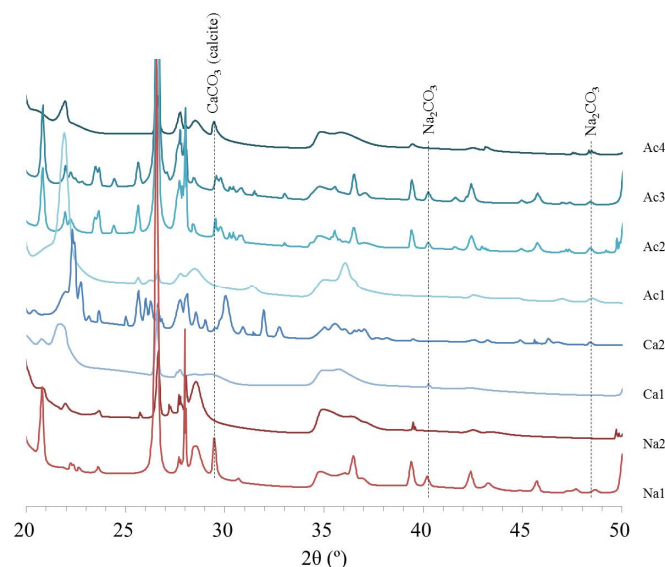


Fig.8 X-ray diffraction patterns of bentonite samples in a 2θ range of 20 to 50° .

3.6 全炭素量の定量

各試料の全炭素量を測定した結果を Fig.9 に示す。天然カルシウム型ベントナイトでは0.1%未満、天然ナトリウム型ベントナイト及び炭酸ナトリウム処理ベントナイトでは0.2–0.7%であった。炭酸ナトリウム処理ベントナイトでは、炭酸ナトリウムを添加しているため、天然のベントナイトに比べて全炭素量が多いと予想された。しかし、天然ナトリウム型ベントナイトがもともと随伴鉱物として含有する炭酸塩に由来する全炭素量との間に明確な差が見られず、全炭素量による天然ナトリウム型ベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトの区別は困難であった。一方、今回用いた天然カルシウム型ベントナイトについては、全炭素量が少なく、他2種のベントナイトと区別することが可能であったが、随伴鉱物として含まれる炭酸塩鉱物がたまたま少ないものであった可能性もある。

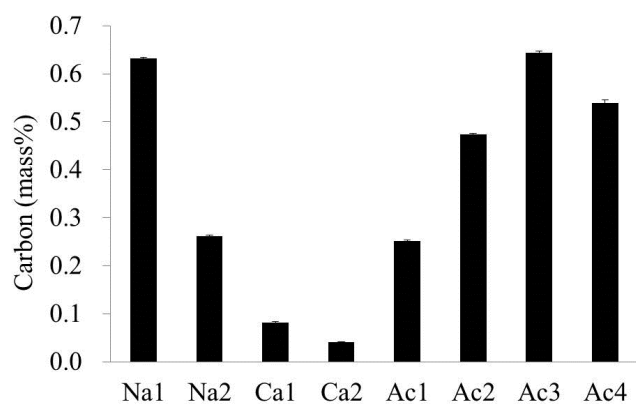


Fig.9 Carbon contents of bentonite samples ($n = 3$).

3.7 比表面積測定

天然カルシウム型ベントナイトに比べ、天然ナトリウム型ベントナイトの比表面積は小さいことが知られている¹⁷⁾。そこで、各試料について比表面積の測定を行い、天然のベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトを識別可能であるか確認した。

各試料について、BET1点法で測定した比表面積の結果を Fig.10 に示す。

天然ナトリウム型ベントナイトの比表面積は7–14 m^2/g であり、天然カルシウム型ベントナイトの比表面積 (38.0 m^2/g 前後) 及び炭酸ナトリウム処理ベントナイトの比表面積 (29.2–55.0 m^2/g) より小さかった。天然カルシウム型ベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトには明確な差が認められなかった。この理由として、炭酸ナトリウム処理ベントナイトは、天然カルシウム型ベントナイトを原料として生産されるため、表面構造が天然カルシウム型ベントナイトに近い状態に維持されている可能性がある。

以上より、比表面積は天然ナトリウム型ベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトを識別するうえで、有力な指標となる可能性がある。

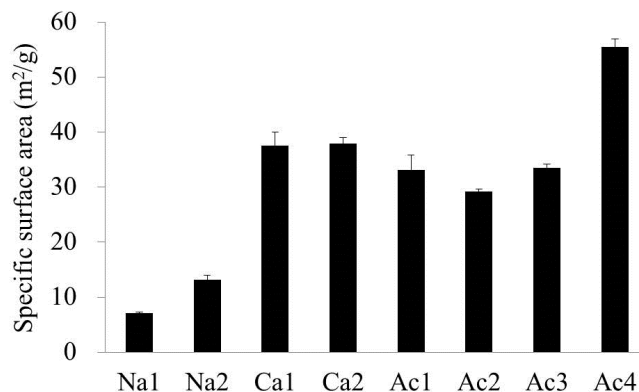


Fig.10 Specific surface area of bentonite samples ($n = 3$).

3.8 ベントナイトの種類の判別方法についての考察

上記の結果から、3種のベントナイト（天然カルシウム型ベントナイト、天然ナトリウム型ベントナイト及び炭酸ナトリウム処理ベントナイト）の判別方法について、天然カルシウム型ベントナイトと他2種のベントナイトは、膨潤性試験、蛍光X線法によるナトリウムの半定量分析及び全炭素量の定量により、区別可能であると考えられた。一方、天然ナトリウム型ベントナイトと他2種のベントナイトは、比表面積に違いが観察された。

したがって、3種のベントナイトを識別するうえで、有用であると考えられる分析法の組み合わせは、次のように考えられる。まず、膨潤性試験、蛍光X線法によるナトリウムの半定量分析及び全炭素量から、天然カルシウム型ベントナイトを他2種のベントナイトを区別する。次に、比表面積を測定することで、天然ナトリウム型ベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトを区別する。以上の流れをFig.11に示す。このように複数の分析手法を組み合わせることで、天然のベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトを識別できる可能性がある。しかし、今回の実験で用いた試料数は限られており、信頼できる精度で識別するには、さらなるデータの蓄積が必要と考えられる。

4. 要 約

市販のベントナイト試料（天然カルシウム型ベントナイト、天然ナトリウム型ベントナイト及び炭酸ナトリウム処理ベントナイト）について、膨潤性試験、pH測定、蛍光X線による元素組成の測定、赤外吸収スペクトル測定、全炭素量の定量、X線回折及び比表面積の測定を行った。その結果、膨潤性、ナトリウムの含有割合及び全炭素量により、天然カルシウム型ベントナイトと他のベントナイトの間には違いが認められた。また、天然ナトリウム型ベントナイトと炭酸ナトリウム処理ベントナイトの間には比表面積に差が観察された。したがって、膨潤性試験、元素組成分析、全炭素量の定量及び比表面積の測定を組合わせて実施することが、天然のベントナイト2種と炭酸ナトリウム処理ベントナイトの識別に有効であると考えられる。

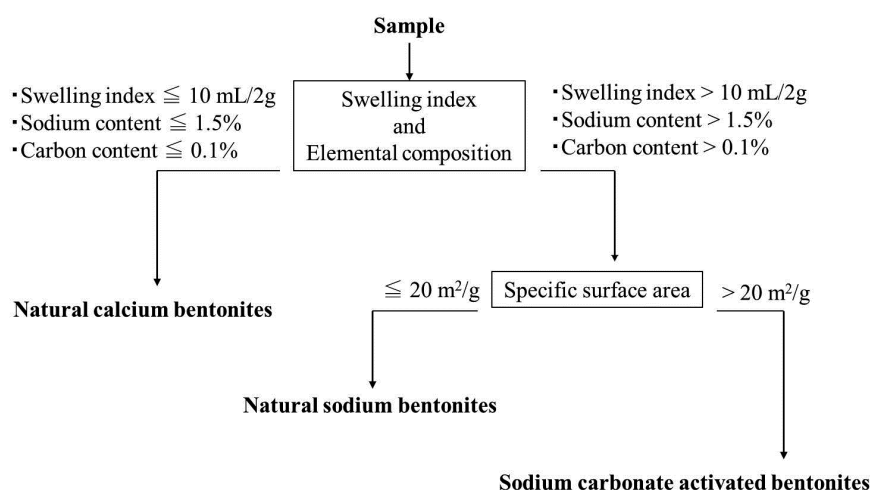


Fig.11 Schematic diagram of analysis for bentonites.

文 献

- 1) 鬼形正伸：粘土科学，**46**，131 (2007).
- 2) 岩生周一，長沢敬之助，宇田川重和，加藤忠蔵，喜田大三，青柳宏一，渡邊裕：“粘土の事典”，P.405 (1985)，（朝倉書店）。
- 3) S. Kaufhold, K. Emmerich, R. Dohrmann, A. Steudel, K. Ufer： *Applied Clay Science*, **86**, 23 (2013).
- 4) ASTM D 264-270, Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners.
- 5) 土壤標準分析・測定法委員会編：“土壤標準分析・測定法”，P.70 (1986)，（博友社）。
- 6) F. A. Andersen, L. Brečević： *Acta Chemica Scandinavica*, **45**, 1018 (1991).
- 7) 近藤三二：粘土科学，**21**，1 (1981).
- 8) 日本粘土学会編：“粘土ハンドブック（第三版）”，P.889 (2009)（技報堂）。
- 9) 諸橋昭一，笹倉寿介，大井信一，八嶋三郎：紛体工学会誌，**25**，11 (1988).
- 10) 古賀慎：“粘土とともに（粘土鉱物と材料開発）”，P.1 (1997)（三共出版）。
- 11) 岩生周一，長沢敬之助，宇田川重和，加藤忠蔵，喜田大三，青柳宏一，渡邊裕：“粘土の事典”，P.35 (1985)，（朝倉書店）。

- 12) 岩生周一, 長沢敬之助, 宇田川重和, 加藤忠蔵, 喜田大三, 青柳宏一, 渡邊裕: “粘土の事典”, P.271 (1985), (朝倉書店) .
- 13) 岩生周一, 長沢敬之助, 宇田川重和, 加藤忠蔵, 喜田大三, 青柳宏一, 渡邊裕: “粘土の事典”, P.432 (1985), (朝倉書店) .
- 14) 宮脇律郎, 佐野貴司, 大橋文彦, 鈴木正哉, 小暮敏博, 大村大河, 亀田淳, 梅染卓也, 佐野努, 千野大輔, 弘山郁織, 山田裕久, 田村堅志, 森本和也, 上原誠一郎, 八田珠郎: 粘土科学, **48**, 158 (2010).
- 15) 日本粘土学会編: “粘土ハンドブック (第三版)”, P.65 (2009) (技報堂) .
- 16) N. Yıldız, A. Çalımlı, Y. Sarıkaya : *Turkish Journal of Chemistry*, 23, 309 (1999).
- 17) S. Kaufhold, R. Dohrmann, M. Klinkenberg, S. Siegesmund, K. Ufer : *Journal of Colloid and Interface Science*, **349**, 275 (2010).