

カオリナイトへのヒドラジンのインターカレーション

森元千博¹⁾・富田克利¹⁾・河野元治²⁾

(1996年9月5日受理)

Intercalation of Hydrazine into Kaolinite

Chihiro MORIMOTO¹⁾, Katsutoshi TOMITA¹⁾ and Motoharu KAWANO²⁾

Abstract

The purpose of this study was to investigate the influences of crystallinity of kaolinites on intercalation of hydrazine. Using natural kaolinites from Irikimine, Kagoshima Prefecture, Kampaku-mine, Tochigi Prefecture, Ibusuki, Kagoshima Prefecture, and from Georgia of America, experiments of intercalation were carried out for unheated samples and heated samples at various temperatures up to 500°C to know the heating effects on intercalation.

The 7.2Å spacing of kaolinite layer expands to 10.4Å after intercalation. The degree of intercalation is given by the ratio $\alpha = I_{10}/(I_{10}+I_7)$, where I_{10} and I_7 represent the integrated intensities of the peaks 10.4 and 7.2Å, respectively.

Results of experiments for unheated samples show that the degrees of intercalation of high crystallinity kaolinites were higher than those of lower crystallinity kaolinites. Results of experiments for samples heated at higher than 400°C showed that the degree of intercalation decreased as compared to that of unheated samples. These results indicate that hydrazine could intercalate easily in interlayers of unheated kaolinites having higher crystallinity. It is considered that interlayers of kaolinite having lower crystallinity have some distortions and it is more difficult to penetrate hydrazine into interlayers of kaolinite having lower crystallinity than those of kaolinite having higher crystallinity. The crystallinity of kaolinite after heating at higher than 400°C decreased. The reason is considered as follows. Distortion occurred after heating and penetration of hydrazine became difficult.

Key words: Intercalation, Hydrazine, Kaolinite, Heating, Crystallinity.

¹⁾ 鹿児島大学理学部地学教室 〒890 鹿児島市郡元1丁目21-35
Institute of Earth Sciences, Faculty of Science, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto,
Kagoshima 890, Japan

²⁾ 鹿児島大学農学部生物環境学教室 〒890 鹿児島市郡元1丁目21-24
Department of Environmental Sciences and Technology, Faculty of Agriculture,
Kagoshima University, 1-21-24 Korimoto, Kagoshima 890, Japan

1. はじめに

カオリナイトなどの粘土鉱物は層間化合物を形成するためある有機分子を吸収することが知られている。カオリナイトに直接インターカレートするゲスト分子として、ホルムアミド、カリウム酢酸塩、ヒドラジン、ジメチルスルホキシド、N-メチルホルムアミド、ジメチルホルムアミドなどがある (Wada, 1961; Ledoux and White, 1966; Olejnik *et al.*, 1970; Olejnik *et al.*, 1971a, 1971b; Adams *et al.*, 1976; Adams, 1978a, 1978b; Churchman *et al.*, 1984; Theng *et al.*, 1984)。

これらの分子はカオリナイトからハロイサイトを区別する方法として用いられる。また、これらをインターカレートさせた層間化合物は、カオリナイトなどの粘土の層間に直接入らない有機分子をインターカレートさせて新たな層間化合物を形成するための中間ステップとして用いられている。このようにして形成された新たな層間化合物は、もともと鉱物が持っていた性質とはまったく異なる性質を持つようになることが報告されている。そのため種々の機能性を持った材料として使用できるのではないかということで、直接層間に入らない有機分子をインターカレートさせて新しい層間化合物をつくる研究はよくなされている。しかし、一方では元の結晶 (ホスト種) と直接インターカレートする有機分子 (ゲスト種) の関係についてはまだ詳しくわかっていないことが多い。そこで今回は、カオリナイトの結晶度の違いによるヒドラジンのインターカレーションへの影響およびカオリナイトをいくつか異なる温度で加熱した後ヒドラジンをインターカレートさせ、加熱によるインターカレーション反応率の変化について研究した。

2. 実験方法

2.1 試料

実験に用いた試料は、ジョージアカオリナイト (KGa-1, USA)、関白カオリナイト (栃木県)、入来カオリナイト (鹿児島県) および指宿カオリナイト (鹿児島県) である。これらの試料の化学分析値を Table 1 に示す。これらの原土をメノウ乳鉢で指頭に感じなくなる程度に軽く摩砕し、水に懸濁させ超音波分散した後、沈降法による粒径分別を行ない $< 5 \mu\text{m}$ の部分を回収した。回収した試料をガラス板に薄くはりつけ風乾させたものを X線粉末回折分析用の定方位試料とした。カオリナイトにインターカレートさせる試薬にはヒドラジン (hydrazine , $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$) を用いた。

2.2 実験

定方位試料にヒドラジンを滴下し、1~192時間反応させたものを X線粉末回折 (XRD) 分析した。XRD 分析時以外は試料の乾燥防止のため密閉容器にいれ保管した。得られた回折ピークからヒドラジンの時間変化に伴うインターカレーション反応率 (α) を求めた。インターカレーション反応率は井上・奥田 (1973) の方法に従い、カオリナイト 001 反射 ($d=7.2 \text{ \AA}$) の積分強度 ($I_{7.2}$) とヒドラジンのインターカレートにより生じた 001 反射 ($d=10.4 \text{ \AA}$) の積分強度 ($I_{10.4}$) を測定し、インターカレーション反応率 (α) $= I_{10.4} / (I_{10.4} + I_{7.2})$ の式から求めた。

ヒドラジンの濃度によるインターカレーションへの影響は、蒸留水で 10, 30, 50, 70% 濃度に希釈したヒドラジンを試料に滴下し、時間に対するインターカレーション反応率を調べた。加熱によるインターカレーションへの影響は、試料をそれぞれ 300°C, 400°C, 450°C, および 500°C で 1 時間加熱した後、最も反応率のよい濃度のヒドラジンを試料に滴下し 1~192 時間反

Table 1. Chemical composition of kaolinite.

	GEORGIA ¹	KAMPAKU ²	IRIKI ³	IBUSUKI ⁴
SiO ₂	44.20	44.59	44.95	44.30
Al ₂ O ₃	39.70	35.75	38.49	34.70
TiO ₂	1.39	0.33	0.55	0.17
Fe ₂ O ₃	0.13	}	}	2.38
FeO	0.08			tr.
MnO	tr.	n.d.		tr.
MgO	0.03	0.04	0.01	0.55
CaO	n.d.	2.75	n.d.	tr.
Na ₂ O	0.01	0.60	0.06	tr.
K ₂ O	0.05	0.40	0.04	0.01
P ₂ O ₅	0.03			tr.
H ₂ O(+)	12.60	14.56	14.06	15.30
H ₂ O(-)	1.18	0.35	0.01	2.10
F	0.01			
Total(%)	99.41	99.57	100.16	99.51

¹ van Olphen and Fripiat(1979).

² Tomita(1967).

³ Kawano and Tomita(1991).

⁴ Tomita *et al.*(1994).

n.d. : not determined.

応させてインターカレーション反応率を求めた。試料の結晶度は、Hinckley (1963) 法および Hughes and Brown (1979) による方法を用いて XRD パターンから、また赤外線吸収スペクトルの 3695cm^{-1} と 3620cm^{-1} の OH 基の伸縮振動バンドの割合 (Paker, 1969) から推定した。

XRD 分析は理学電機製ガイガーフレックスを用い、加速電圧 30kV、電流 15mA の出力条件で CuK α 線を使用した。示差熱分析 (DTA) は理学電機マイクロ熱分析装置を用い、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で室温から 1100°C まで加熱測定した。赤外分光 (IR) 分析は、JASCO A-302 Infrared Spectrophotometer を用い、KBr 錠剤法により $5040\sim 330\text{cm}^{-1}$ の範囲を測定した。

3. 結果及び考察

ヒドラジンをインターカレートさせる前のカオリナイトの XRD パターン、DTA 曲線、IR スペクトルを Fig. 1 に示す。結晶度のよいカオリナイトに特徴的な 3 組の三重非底面反射 ($4.46\text{-}4.36\text{-}4.18\text{\AA}$, $2.56\text{-}2.53\text{-}2.49\text{\AA}$, $2.38\text{-}2.34\text{-}2.29\text{\AA}$) が XRD ピークから認められる。DTA 曲線ではカオリナイトの構造中の OH 基の脱水による吸熱ピークが $510\sim 534^\circ\text{C}$ にみられ、IR スペクトルではその OH 基の伸縮振動による吸収バンドが 3 本 (3696 , 3654 , 3622cm^{-1}) 見られる。

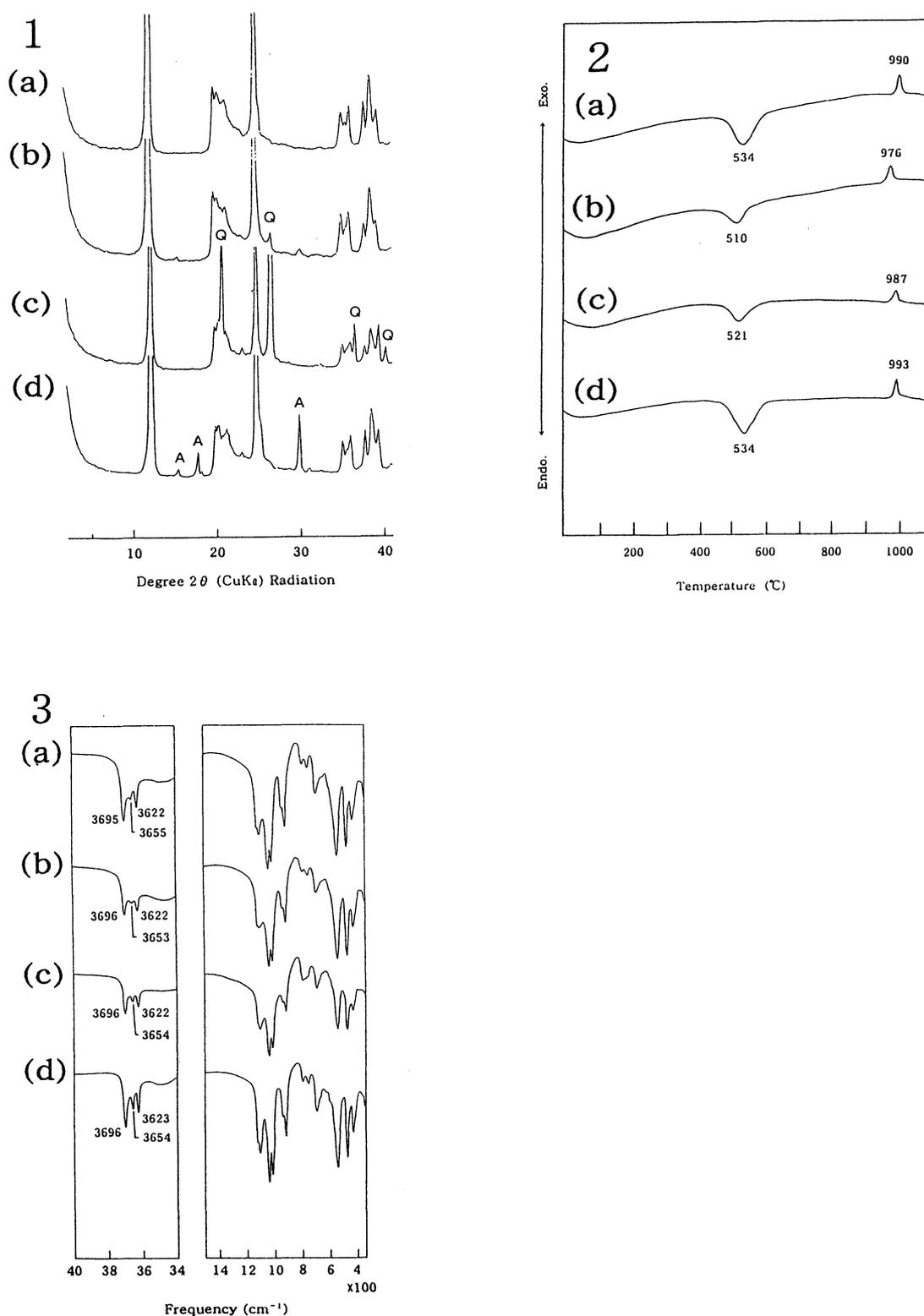


Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns (1), differential thermal analysis curves (2) and infrared absorption spectra (3) of kaolinites. Labels Q and A signify diffraction peaks of quartz and alunite, respectively. (a): Georgia; (b): Kampaku; (c): Iriki; (d): Ibusuki.

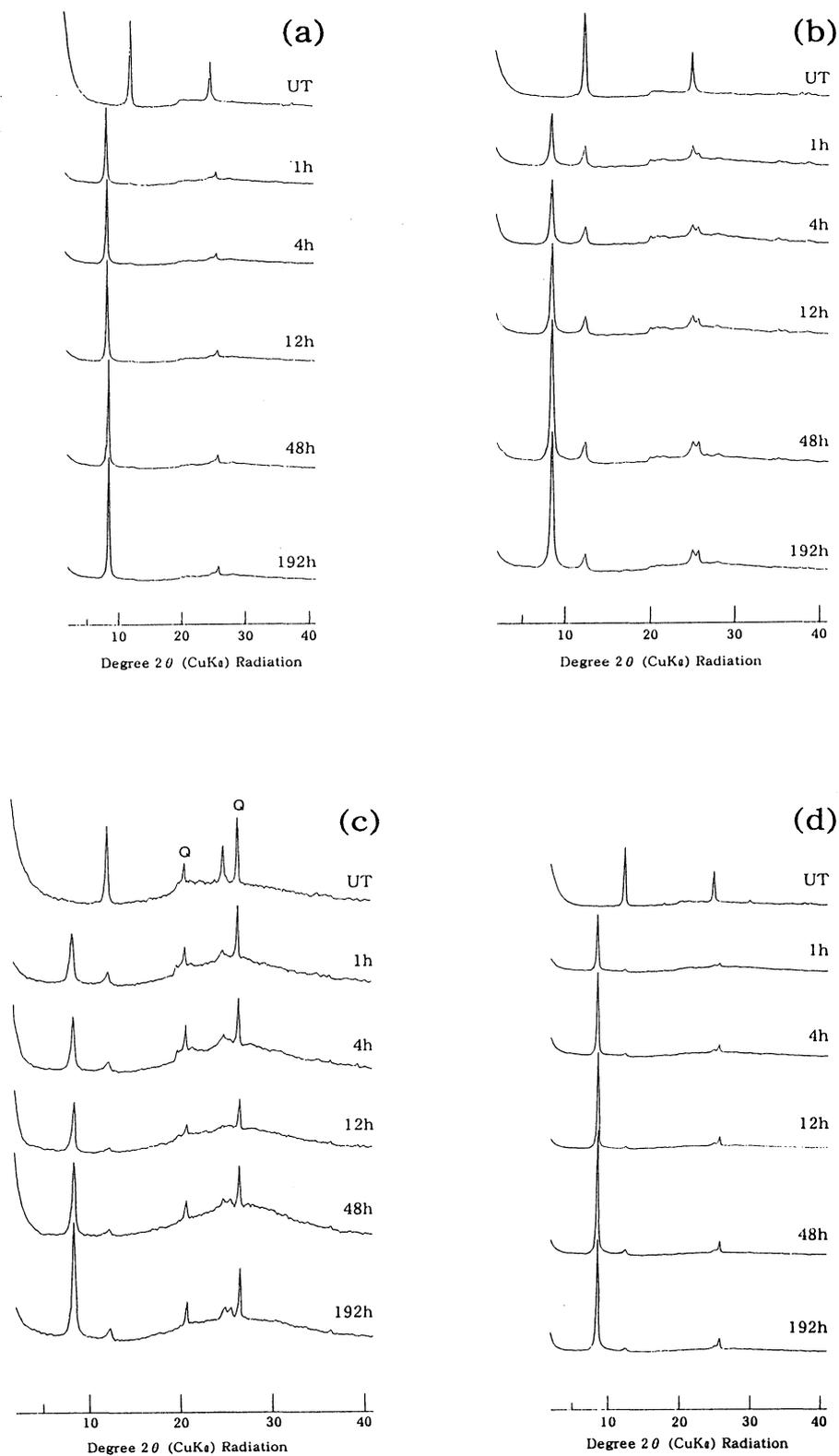


Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of kaolinites at various stages of intercalation with hydrazine. Numbers indicate the age of intercalates in hours. (a) Georgia; (b) Kampaku; (c) Iriki; (d) Ibusuki.

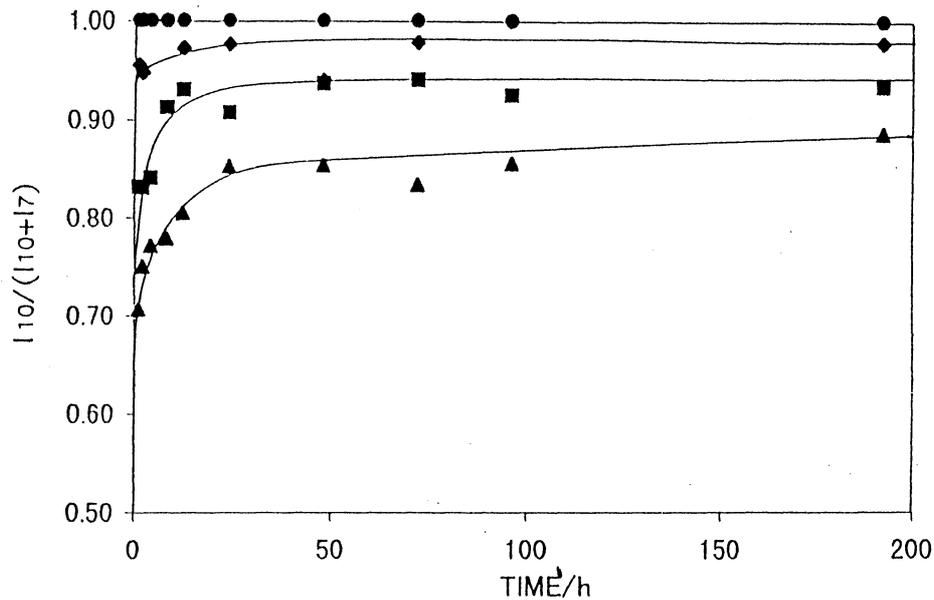


Fig. 3 The effect of contact time on hydrazine intercalation (complex formation) by kaolinite.

●: Georgia; ▲: Kampaku; ■: Iriki; ◆: Ibusuki.

3.1 反応時間によるインターカレーションへの影響

前述の4つのカオリナイトにヒドラジンをインターカレートさせた。XRD分析から、カオリナイトの001反射 (7.2 Å) に対して層間が3.2 Å広がった10.4 Åのカオリナイト-ヒドラジン複合体の回折ピークが得られた。

ヒドラジンの反応時間に対する XRD パターンを Fig. 2 に、インターカレーション反応率を Fig. 3 に示す。ジョージアカオリナイトは、ヒドラジンに1時間反応させた時にはすでに7.2 Åの回折ピークは完全に消失し、10.4 Åの強い回折ピークが現れている。これらの回折ピークの強度比から求めるインターカレーション反応率は1.0であり、ヒドラジンの完全なインターカレーションが起こっていることがわかる。関白、入来および指宿のカオリナイトでは、1時間の反応後は10.4 Å、7.2 Åの両方の回折ピークが認められる。時間の経過に対する回折ピークの強度をみると、7.2 Åの強度に変化はほとんどみられないが、10.4 Åは次第に強くなっている。インターカレーション反応率を見ると、ヒドラジンに反応させはじめてから24時間以内に急激な上昇が起こり、それ以後は緩やかな上昇をしている。192時間後のインターカレーション反応率は約0.9で、表示していないが400時間後の反応率も約0.9とほぼ一定していることから、関白、入来および指宿カオリナイトはヒドラジンに対して192時間後には平衡になっていると推定できる。またこのことから関白、入来および指宿カオリナイトはヒドラジンに対して完全なインターカレーションをしないと考えられる。

それぞれのカオリナイト試料でヒドラジンに対する反応率が異なることについては、以下に述べるカオリナイトの結晶度によるインターカレーション反応率への影響のところで触れる。

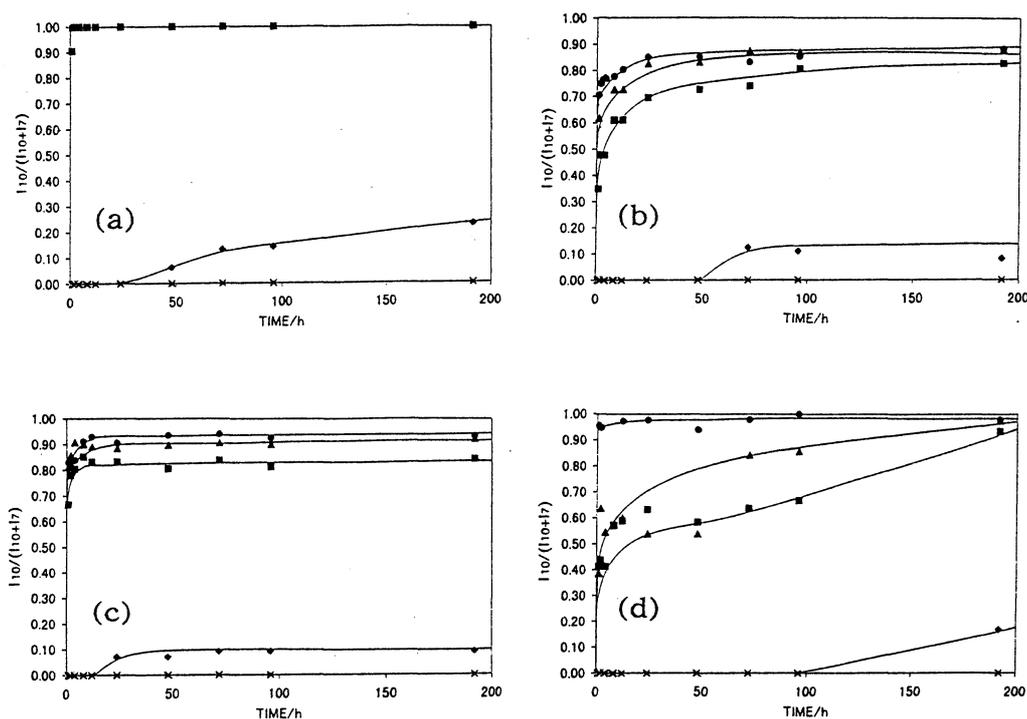


Fig. 4 The effect of contact time on hydrazine intercalation (complex formation) by kaolinite under various concentration of aqueous hydrazine solution.

(a) Georgia; (b) Kampaku; (c) Iriki; (d) Ibusuki.

●: 100%; ▲: 70%; ■: 50%; ◆: 30%; x: 10%.

3.2 濃度によるインターカレーションへの影響

インターカレートするヒドラジンの濃度による影響については、10、30、50、および70%に希釈したヒドラジンをカオリナイトにインターカレートさせる実験を行なった。カオリナイトへのヒドラジンの各濃度におけるインターカレーション反応率を Fig. 4 に示す。

ジョージアカオリナイトは、ヒドラジンの濃度が50、70%でも2時間後には完全なインターカレーションがおこっている。濃度が30%になると、カオリナイトへのヒドラジンの反応速度は極端に遅くなり、実験をはじめてから24時間以上経ってはじめてインターカレーションがおこっている。インターカレーション反応率も極端に低くなり、192時間後でも約0.2である。濃度10%では、ヒドラジンは192時間後でもまったくインターカレートしていない。

関白、入来および指宿カオリナイト試料は、ヒドラジンの濃度を50、70%にして反応させると、濃度が低い程インターカレーション反応率も低くなる傾向が見られる。それでも192時間反応させると、濃度が100%のときの反応率とほぼ同じ結果が得られている。30%濃度になると、ジョージアカオリナイトのときと同様ヒドラジンに対する反応速度が極端に遅くなり、また反応率が小さくなり192時間後で0.1~0.2程度である。30%濃度でのインターカレーション反応率の時間変化を見ると、関白カオリナイトと入来カオリナイトは、192時間後にはヒドラジンに対して平衡になっているように見えるが、ジョージアカオリナイトと指宿カオリナイトでは192時間後も反応率が上がり、ヒドラジンのインターカレーションが進行しているように見える。この反応率の変化から、反応時間を延ばしていくとヒドラジンのインターカレーションがさらに進み、50%以上の濃度で得られる結果と同程度の反応率が得られるかもしれない。

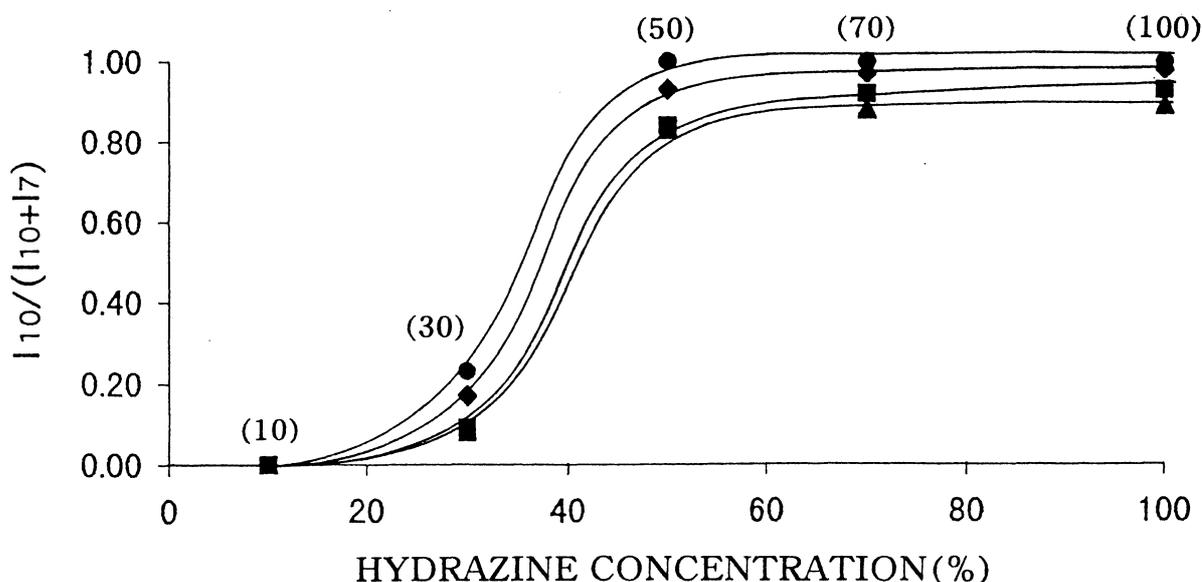


Fig. 5 The effect of concentration of hydrazine on intercalation of kaolinite samples.

●: Georgia; ▲: Kampaku; ■: Iriki; ◆: Ibusuki.

濃度が10%では関白，入来，指宿の3試料ともまったくヒドラジンをインターカレートしていないが，濃度が30%のときと同様ヒドラジンに長時間反応させることでインターカレーションがおこり，高い反応率を示すかもしれない。

ヒドラジンの濃度に対する192時間後のインターカレーション反応率 (Fig. 5) をみると，30%以下の濃度ではカオリナイトへヒドラジンのインターカレーションはほとんど起こらず，濃度が30~50%で反応率が著しく上昇し，50%以上の濃度になると反応率はかなり高い割合で一定になっている。これより，ヒドラジンの濃度を50%以上にして実験を行なうと，完全あるいはほぼ完全なインターカレーションをすることがわかる。ヒドラジンの濃度の違いでインターカレーション反応率に変化がおきるのは，ヒドラジンの物理的性質が関係していると考えられる。ヒドラジンは水との結合力が強く水化物 ($N_2H_4 \cdot H_2O$) をつくるとい物理的性質を持っている。このことから，ヒドラジンは濃度の低い水溶液中では水化物として存在するためカオリナイトにインターカレートしない，あるいはしにくくなるということが考えられる。

インターカレートしたヒドラジンがカオリナイトとどのように結合しているかについては，IR分析を行なって調べた。それぞれの試料について，未処理のカオリナイトとヒドラジン処理後の $3400 \sim 3800 \text{cm}^{-1}$ の領域のIRスペクトルをFig. 6に示す。未処理の試料 (Fig. 6a) ではOH基の伸縮振動による吸収バンドが $3696, 3654, 3622 \text{cm}^{-1}$ にあり，ヒドラジン処理をすると (Fig. 6b)，未処理のカオリナイトに見られる3つの吸収バンドのほか 3680cm^{-1} 付近あるいは 3670cm^{-1} 付近に新たな吸収バンドが認められる。

粘土に有機分子を反応させる実験についてはTheng (1974) が報告しており，それによるとゲスト分子の多くはカオリナイトの八面体の外側にあるOH基と水素結合をすることで層間に固定され，その結果カオリナイトのOH基の伸縮振動バンドのうち $3695, 3670, \text{および} 3655 \text{cm}^{-1}$ の3つが乱されるとしている。今回の実験結果はTheng (1974) の報告とは一致しなかった。しかし，ヒドラジンとの反応でカオリナイトのOH基の吸収バンドに変化が生じている

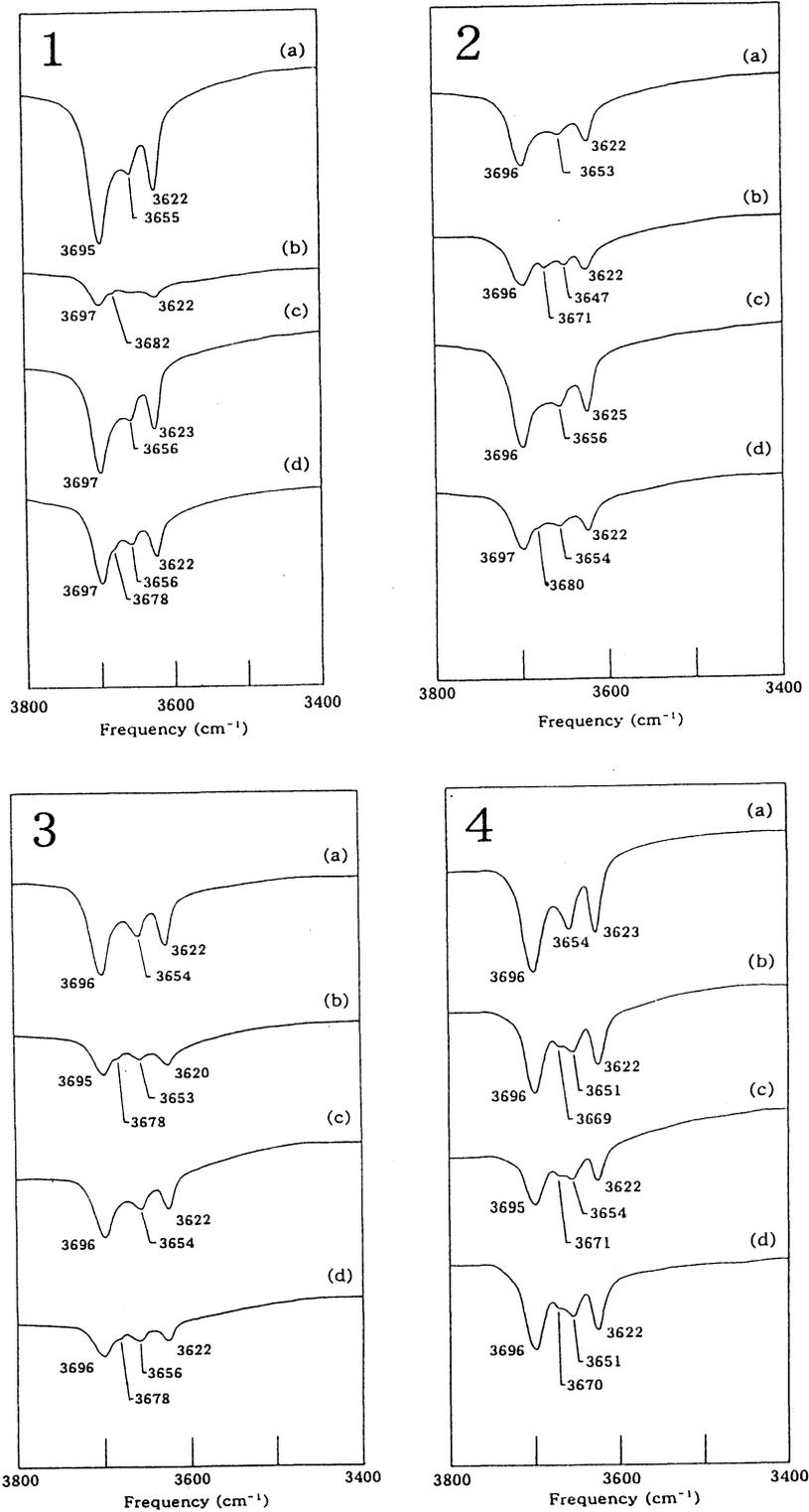


Fig. 6 Infrared absorption spectra in the OH-stretching region of some kaolinite samples (1: Georgia; 2: Kampaku; 3: Iriki; 4: Ibusiki) after various treatments. (a) raw kaolinite, (b) kaolinite-hydrazine intercalation compound, (c) kaolinite heated at 450°C for 1 hour, and (d) kaolinite-hydrazine intercalation compound heated at 450 °C for 1 hour.

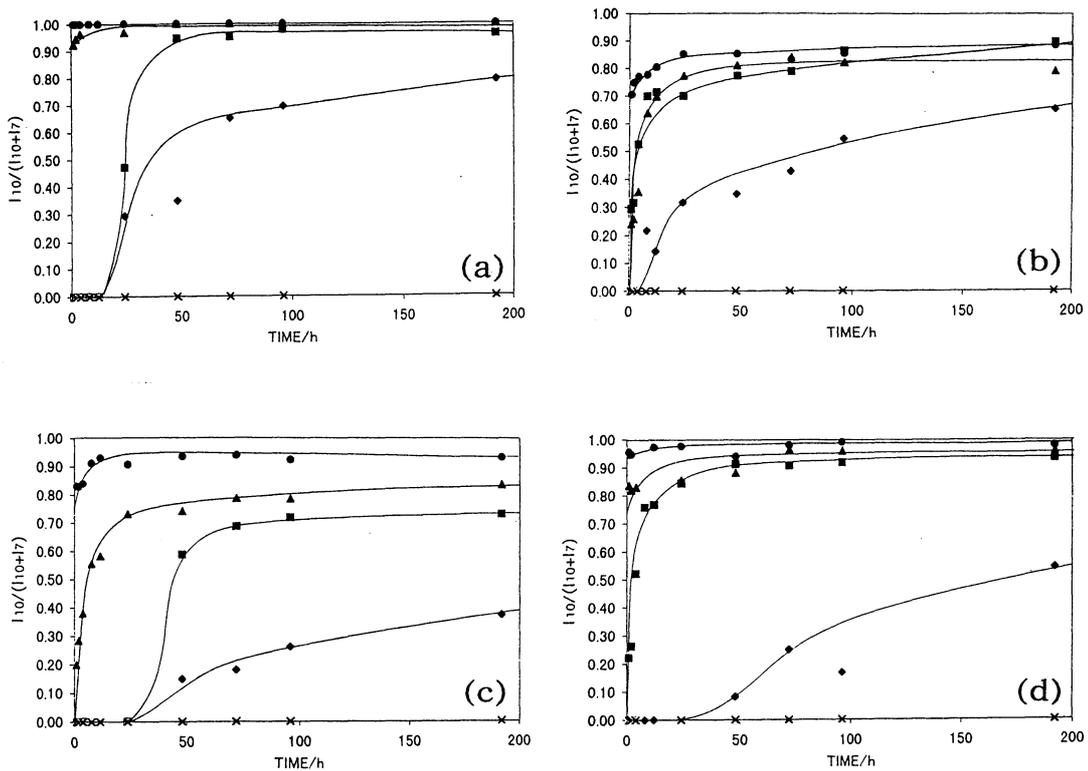


Fig. 7 The effect of contact time on hydrazine intercalation (complex formation) by kaolinite after various heating temperatures.

(a) Georgia; (b) Kampaku; (c) Iriki; (d) Ibusuki.

●: unheated; ▲: 300°C; ■: 400°C; ◆: 450°C; x: 500°C.

ことから、ヒドラジンはカオリナイト粒子の表面に吸着しているのではなく、カオリナイト層間に入り込み八面体の外側にあるOH基とヒドラジンが水素結合をしたために新しい吸収バンドが現れたと推定できる。

3.3 加熱によるインターカレーションへの影響

カオリナイトを300°C、400°C、450°C、および500°Cで1時間加熱した後ヒドラジンをインターカレートさせ、加熱処理によるインターカレーション反応率への影響を調べた。それぞれの温度で加熱した試料のヒドラジンの反応時間に対するインターカレーション反応率を Fig. 7 に示す。

すべてのカオリナイトで加熱温度が高くなるにつれヒドラジンの反応時間に対するインターカレーション反応率が低くなる傾向にある。しかし192時間後の反応率を見ると、400°C加熱までは加熱していないカオリナイトのインターカレーション反応率との差はさほど認められない。加熱温度が450°Cになるとヒドラジンのインターカレートしはじめる時間が遅くなり、192時間後の反応率も低くなっている。また加熱温度が500°Cになるとまったくインターカレートしていない。カオリナイトの加熱温度に対する192時間後のインターカレーション反応率 (Fig. 8) をみると、400°C以上の加熱をすることで急激な反応率の減少が起こることがわかる。これより400°C以上の加熱をすることでカオリナイトとヒドラジンとの間になんらかの変化が生じて

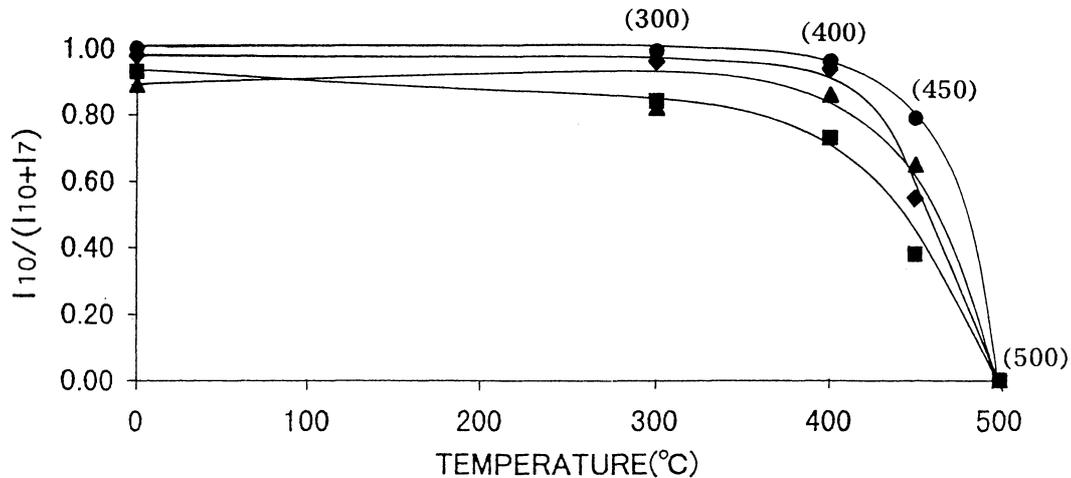


Fig. 8 The effect of temperature on hydrazine intercalation of kaolinite samples.

●: Georgia; ▲: Kampaku; ■: Iriki; ◆: Ibusuki.

いることが推定できる。そこでインターカレーション反応率が減少している途中の温度における IR 分析を行ない、加熱処理の前後でヒドラジンのカオリナイト層間での状態を調べてみた。それぞれの試料について、450°C加熱後、および450°C加熱-ヒドラジン処理後の3400~3800 cm^{-1} の領域の IR スペクトルを Fig. 6c-d に示す。450°C加熱後 (Fig. 6c) の OH 基の吸収バンドは、ジョージア、関白、入来のカオリナイトで3696, 3656, 3,622 cm^{-1} 付近に、指宿カオリナイトで3695, 3671, 3654, 3622 cm^{-1} にみられる。加熱前 (Fig. 6a) と比較すると加熱後のバンドの位置が若干ずれているように見える。これは加熱することでカオリナイトの結晶にわずかな歪みが生じたためであると考えられる。450°C加熱処理後の試料にヒドラジン処理をすると (Fig. 6d), 450°C加熱後の試料にみられる3つの吸収バンドのほか、ジョージア、関白、入来のカオリナイトで新たに3680 cm^{-1} 付近に新しい吸収バンドが現れている。これらのバンドの位置は未加熱試料をヒドラジン処理したとき (Fig. 6b) のバンドの位置とはずれており、このバンド位置のずれも加熱によってカオリナイトの構造に歪みが生じた結果であると考えられる。これより400°C以上の加熱でカオリナイトの結晶構造に歪みが生じ、その歪みがヒドラジンのインターカレーションに影響を与えるために反応率が悪くなっているということが考えられる。

3.4 結晶度によるインターカレーション反応率への影響

カオリナイトの結晶度を表わす指標として、XRD パターンから求めるヒンクレイ指数 (Hinckley, 1963) や Hughes and Brown (1979) による方法、IR スペクトルの OH 基の吸収バンドから求める方法 (Parker, 1969) などがある。今回の実験に用いた4つのカオリナイト試料についてそれぞれの方法より求めた結晶度指数を Table 2 に示す。3つの方法および DTA 曲線 (Fig. 1) より得られた結果を総合すると、結晶度はジョージアカオリナイト ≧ 指宿カオリナイト > 入来カオリナイト > 関白カオリナイトという関係になる。

未処理のカオリナイトへのヒドラジンのインターカレーション反応率についてみてみると (Fig. 3), 反応率の良さはジョージアカオリナイト > 指宿カオリナイト > 入来カオリナイト >

Table 2 Measures of kaolinite crystallinity derived from XRD and IR patterns

Kaolinite	Crystallinity index		
	XRD		IR
	Hinckley (1963)	Hughes & Brown (1979)	Parker (1969)
GEORGIA	0.41	13.4	1.32
KAMPAKU	0.32	12.6	1.09
IRIKI	0.41	8.4	1.26
IBUSUKI	0.50	10.9	1.30

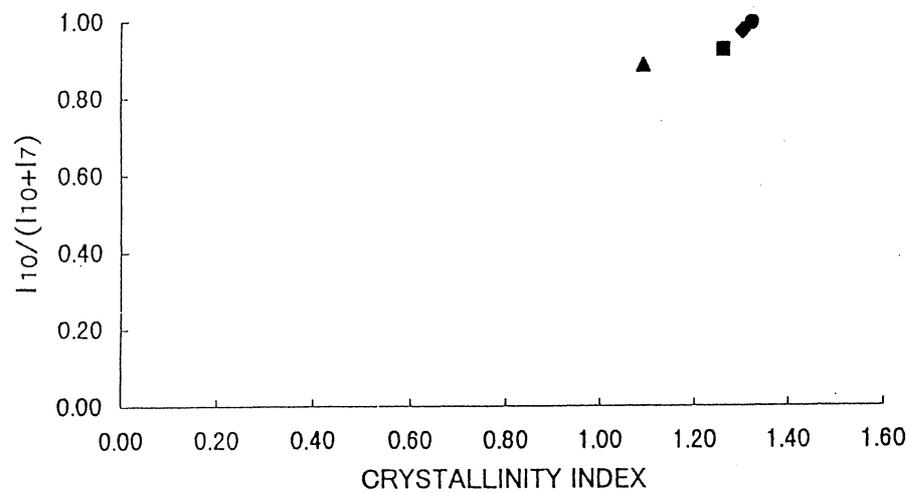


Fig. 9 Degree of intercalation of hydrazine vs. crystallinity index of raw kaolinites.

●: Georgia; ▲: kampaku; ■: Iriki; ◆: Ibusuki.

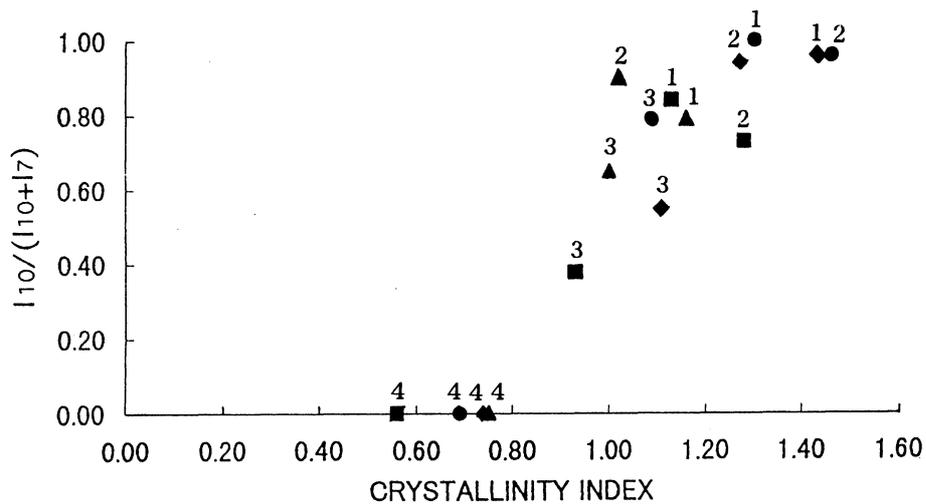


Fig. 10 Degree of intercalation of hydrazine vs. crystallinity index of kaolinites heated at various temperatures.

●: Georgia; ▲: kampaku; ■: Iriki; ◆: Ibusuki.

1: 300°C; 2: 400°C; 3: 450°C; 4: 500°C.

関白カオリナイトという順であった。この反応率のよさの結果とカオリナイトの結晶度のよさのならばはほぼ一致している。このことから結晶度のよいカオリナイトほどヒドラジンに対するインターカレーション反応率が高くなるということが考えられる。そこでカオリナイトの結晶度とヒドラジンへの反応率についてみると (Fig. 9), ある程度正の相関関係のあることが読み取れる。Parker (1969) の方法を用いて加熱処理後のカオリナイトについても結晶度を測定し、加熱後の結晶度指数とヒドラジンへのインターカレーション反応率についても比較検討してみた。その結果 (Fig. 10) は加熱前の試料で得られた結果と同様、相対的に結晶度が高くなるにつれてインターカレーション反応率も高くなるという傾向が得られた。このことはカオリナイトにヒドラジンをインターカレートさせることでカオリナイト試料の結晶度を知る上での指標になると思われるが、天然に産する多くのカオリナイト試料を分析し同様の結果を得る必要がある。

4. 謝 辞

本研究を進めるにあたり、鹿児島大学理学部地学教室の山本温彦助教授には有益なご指導、ご助言をいただいた。

末筆ながらここに謝意を表します。

文 献

- Adams, J. M., Reid, P. I., Thomas, J. M., and Walters, M. J. 1976. On the hydrogen atom positions in a kaolinite : formamide intercalate. *Clays and Clay Minerals* **24**, 267-269.
- Adams, J. M. 1978a. Differential scanning calorimetric study of the kaolinite; N-methylformamide intercalate. *Clays and Clay Minerals* **26**, 169-172.
- Adams, J. M. 1978b. Unifying features relating to the 3D structures of some intercalates of kaolinite. *Clays and Clay Minerals* **26**, 291-295.
- 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 and Clay Minerals* **32**, 241-248.
- Hinckley, D. N. 1963. Variability in "Crystallinity" Values among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. *Clays and Clay Minerals* **11**, 229-235.
- Hughes, J. C. and Brown, G. 1979. A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and maturity. *Journal of Soil Science* **30**, 557-563.
- 井上圭吉・奥田進, 1973. 窯業協会紙 **81**, 353-357.
- 河野元治・富田克利, 1991. 鹿児島県入来カオリン鉱床産カオリナイトの鉱物学的性質と生成過程. 粘土科学 **30**, 229-239.
- Ledoux, R. L. and White, J. L. 1966. Infrared studies of hydrogen bonding interaction between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide, and urea. *Journal of Colloid Interface Science* **21**, 127-152.
- Olejnuk, S., Posner, A. M., and Quirk, J. P. 1970. The intercalation of polar organic compounds into kaolinite. *Clay Minerals* **8**, 421-434.
- Olejnuk, S., Posner, A. M., and Quirk, J. P. 1971a. The IR spectra of interlamellar kaolinite-

- amide complexes - I. The complexes of formamide, N-methylformamide and dimethylformamide. *Clays and Clay Minerals* **19**, 83-94.
- Olejnik, S., Posner, A. M., and Quirk, J. P. 1971b. The infrared spectra of interlamellar kaolinite-amide complexes - II. Acetamide, N-methylacetamide and dimethylacetamide. *Journal of Colloid Interface Science* **37**, 536-547.
- Parker, T. W. 1969. A classification of kaolinites by infrared spectroscopy. *Clay Minerals* **8**, 135-141.
- Theng, B. K. G. 1974. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*. Adam Hilger, London, 243-260.
- Theng, B. K. G., Churchman, G. J., Whitton, J. S., and Claridge, G. G. C. 1984. Comparison of intercalation methods for differentiating halloysite from kaolinite. *Clays and Clay Minerals* **32**, 249-258.
- 富田克利, 1967. 水熱条件下での水酸化ナトリウムと粘土鉱物との反応生成物. 岩石鉱物鉱床学会誌 **58**, 55-66.
- 富田克利・河野元治・鬼塚浩次・加川博敏・田中純朋, 1994. 鹿児島県指宿地域の粘土鉱物. 粘土科学 **34**, 1-10.
- van Olphen, H. and Fripiat, J. J. 1979. *Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic Materials*, Pergamon Press, Oxford, 346 pp.
- Wada, K. 1961. Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *American Mineralogist* **46**, 78-91.