

## 島根県石見地方に産する低品位粘土原料の性質と合成瓦坯土への利用

永島晴夫\* 堀江 成\*\* 山田陽子\*\*\*

大津賀 望\*\*\*\* 林 剛\*\*\*\*\*

(平成17年1月5日受理)

## Properties of Some Low-quality Clays Occurring in the Iwami District, Shimane Prefecture and the Use for Compound Roofing-Tile Bodies

Haruo NAGASHIMA\* Shigeru HORIE\*\* Yoko YAMADA\*\*\*

Nozomu OTSUKA\*\*\*\* Tsuyoshi HAYASHI\*\*\*\*\*

The traditional Sekishu roofing-tiles have been made from the raw clays occurring in the Tsunodu formation of the Neogene age. These clays consist mainly of disordered kaolinite, quartz and feldspar, accompanied by a small quantity of mica clay minerals and halloysite. The properties of three types of low quality clays, two are of sediment origin and the one is red color altered granite, were investigated in order to utilize them as potential raw materials for the preparation of compound roofing-tile bodies, since the raw clays of good quality tend to be steeply exhausted. As a result, it was found that these clays have functional uses for making compound bodies, although they are lack in shaping ability, individually. The one of sedimentary clays, characterized by dark brown color owing to the accumulation of humic substances, is advantage to improve the plasticity of compound bodies, because it is rich in the finer particle-size fractions and contains a small quantity of smectite. The other one, abundant in quartz and feldspar with coarser particle size, found the uses as non-plastic material and fluxing material. The red color clay, in which gibbsite and halloysite form dominantly, resembles the existent raw clays in chemical composition and is characterized by remarkably small size-changes in firing. The compound body blended by the red color clay with the black color clay at the rate of 1:3 showed the thermal property about equal to that of the raw clays in present use for the roofing tiles.

キーワード：粘土原料，瓦，都野津層，変質花崗岩，粒度分布，熱的性質

clay raw material, roofing tile, Tsunodu formation, altered granite, particle-size distribution, thermal property

\* 島根県産業技術センター(〒690-0816 島根県松江市北陵町1番地)

\*\* 堀江化工株式会社(〒695-0002 島根県江津市浅利町150)

\*\*\* 理工学部環境マテリアル学科卒業生

\*\*\*\* 名誉教授

\*\*\*\*\* 理工学部環境マテリアル学科

## 1. はじめに

島根県石見地方は愛知県三州，兵庫県淡路と並ぶ粘土瓦の3大生産地の一つである<sup>1,2)</sup>。同地域で生産される石州瓦は主として焼成温度の高い陶器瓦であり，瓦素地<sup>3)</sup>に同地域に分布する新第三紀～第四紀の都野津層<sup>4-8)</sup>のカオリン質粘土が使用されている。しかし瓦素地に利用できるのは一部の粘土層であり，長年にわたる採掘により細かい粘土粒子に富む良質な原土が次第に得がなくなっている。

このため，将来の瓦原料確保のために都野津層の低品位原土および石見地域に広く分布する粘土化した花崗岩<sup>9, 10)</sup>の一部を配合素地の原料として活用することが計画されている。これらの未利用資源の埋蔵量と性質については，島根県の「窯業原料調査・検討事業」として島根県産業技術センターが詳細に調査している。

本稿では，都野津層の現在使用されている瓦用原土と同層の低品位原土および同地域の花崗岩変質物について鉱物組成，化学組成，粒度分布，熱的性質などの特徴を比較し，これら低品位原土を瓦原料に利用するときに必要な配合適性について論じた。

## 2. 試料と実験方法

### 2.1 試料

実験に用いた原土の試料採取地点を図1に示し，露頭の状況を表1に記す。試料a～cは島根県石見地方の大田・邑智地区に分布する都野津層中の堆積物である。試料aは大田市水上町福原地区の砂礫層中に1～5mの厚さで存在する粘土層であり，従来から瓦製造に用いられている。試料bは同地区のやや石英に富む砂礫質層である。試料cは邑智郡美郷町に存在する粘土質層であり，含まれる腐植質により黒色を呈している。試料dは那賀郡金城地区に分布する赤色の花崗岩変質物である。

Table 1. Localities and remarks on the deposits of raw clay samples used in the experiment

Samples	Localities	Remarks on the deposits
a	Hukuhara, Minakami, Ooda-city	Argillaceous bed in the Tsunodu formation (Neogene). One of typical raw clays in use for making roofing tiles.
b	Hukuhara, Minakami, Ooda-city	Gravel bed with low quality in the Tsunodu formation. Lack in plasticity due to the abundance in coarse quartz.
c	Manohara, Misato, Ouchi-gun	Argillaceous bed with low quality in the Tsunozu formation. Rich in fine particle-size fractions and colored dark brown arising from the accumulation of organic substances.
d	Shimokububara, Kanagi, Naka-gun	Red color altered granite.

### 2.2 構成鉱物の同定

風乾試料について構成鉱物を粉末X線回折(XRD)，熱分析測定と透過型電子顕微鏡(日本電子JEM-2000EX)による粒子形状の観察により同定した。XRDはリガクMJ201PK3装置により，Cu対陰極-Niフィルター，40kV-30mA，スリット系1° -1° -0.30mm，走査速度1° min<sup>-1</sup>の各条件で測定した。熱分析は5 μm以下粒分について示差熱・熱重量同時測定装置(SEIKO電子工業TG/DTA320)により測定した。

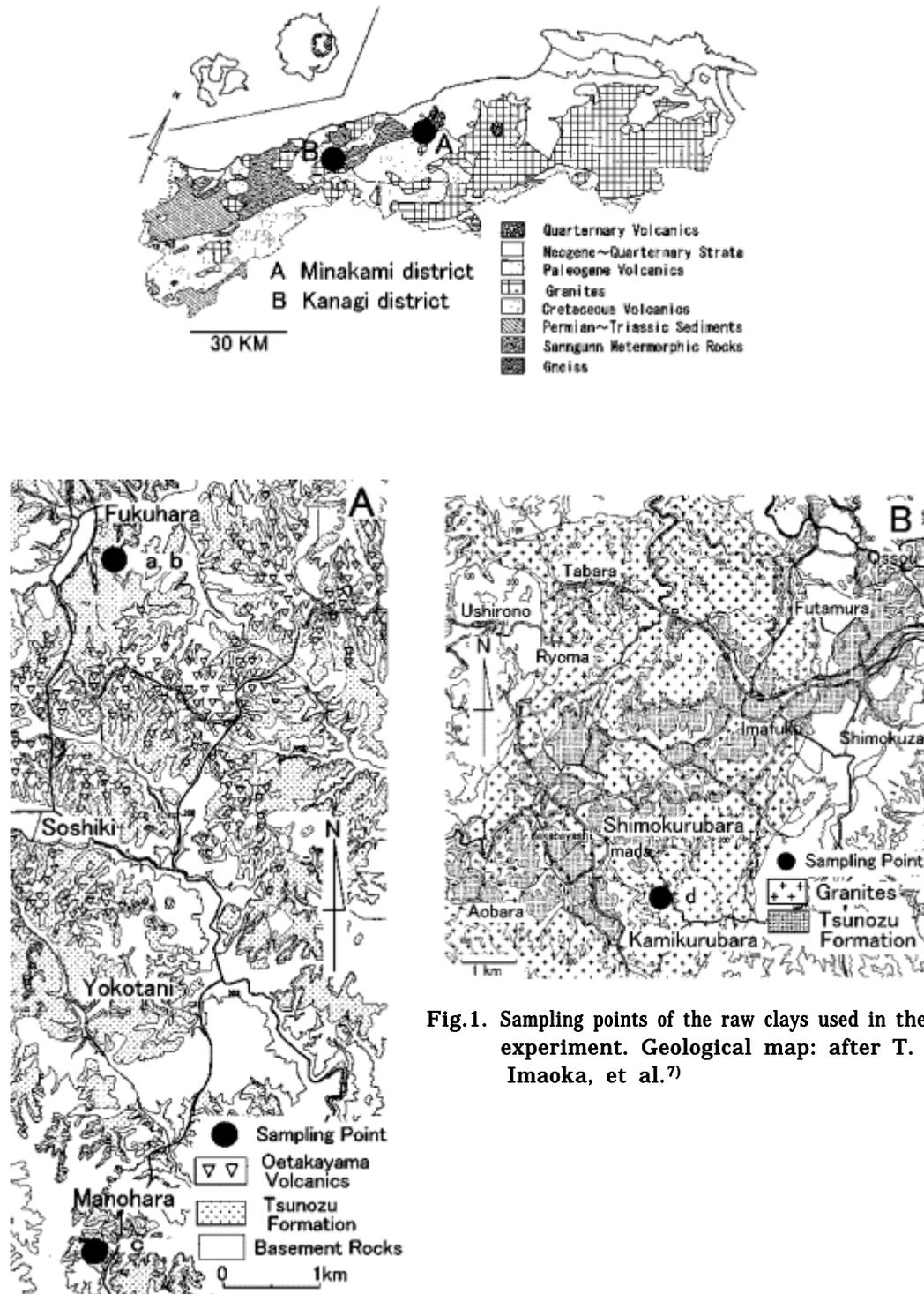


Fig.1. Sampling points of the raw clays used in the experiment. Geological map: after T. Imaoka, et al.<sup>7)</sup>

## 2.3 化学分析とpH測定

風乾試料について強熱減量を測定し，NaとKを原子吸光法により，その他の化学成分を蛍光X線分析法によりそれぞれ定量した。また同試料10gに蒸留水100cm<sup>3</sup>を加え5min間煮沸後放冷した懸濁液について，N<sub>2</sub>ガス通気状態でpHメーターによりpH値を測定した。

## 2.4 粒度分布および全比表面積の測定

原土の粒度分布をJIS標準篩およびJIS(A1204)の比重計法<sup>11)</sup>に準じて測定した。また100 乾燥試料についてエチレングリコールモノエチルエーテル (EGME)の飽和吸着量を測定し，分子占有断面積を40 Å<sup>2</sup>として全比表面積を算出した<sup>12)</sup>。

## 2.5 熱膨張測定

風乾原土について昇温過程の熱膨張収縮変化をSEIKO電子工業製(TMA320U)の熱機械測定装置<sup>13)</sup>により観察した。98M・Paの一軸加圧により成形した試料片(15×5×5mm)を用い，空気雰囲気下，加重50g，昇温速度10 °C・min<sup>-1</sup>，参照物質 アルミナの各条件で測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 構成鉱物の特徴

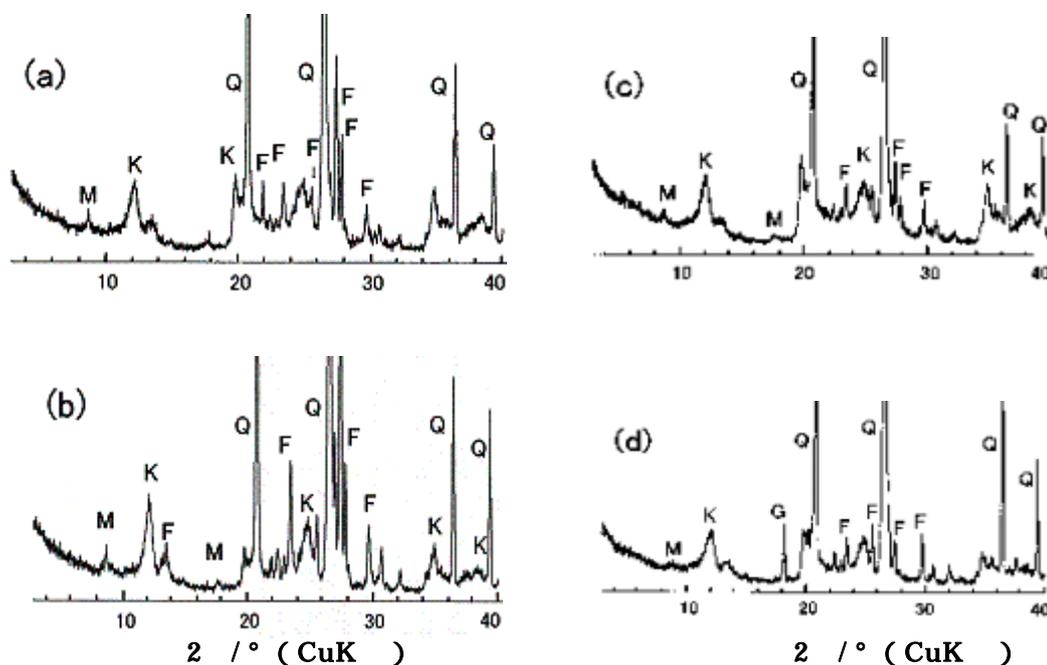


Fig. 2. XRD patterns of the raw clays. Q: quartz, F: feldspar, K: kaolin minerals, M: mica clay minerals, G: gibbsite.

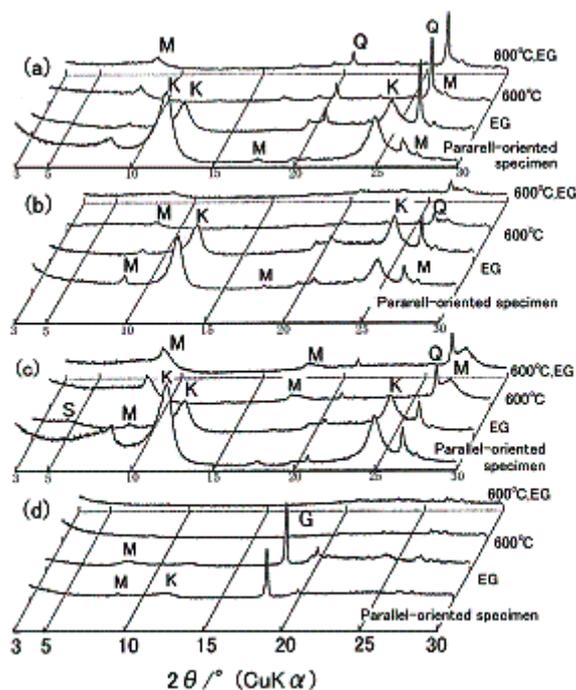
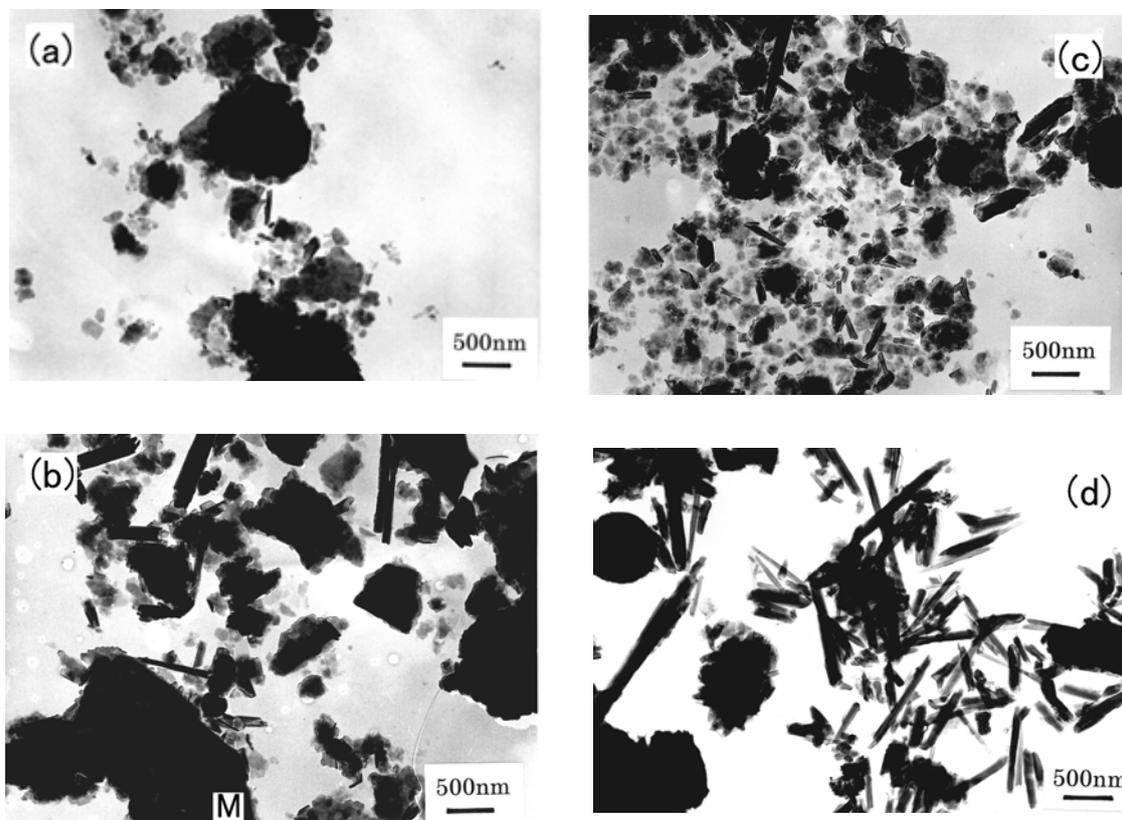


Fig.3. XRD patterns of the parallel oriented aggregates of clay fractions under  $5\ \mu\text{m}$  in the respective raw clays.

EG: treated with ethylene glycol, 600 : heated for 1h at 600 , 600 ,  
 EG: treated with ethylene glycol after heat-treated at 600 . Q: quartz,  
 M: mica clay minerals, K: kaolin minerals, S: smectite, G: gibbsite.

図2および図3のXRD像に示すように、都野津層の瓦用原土試料aおよび低品位な試料b, cはいずれも、石英(Q)、長石(F)、カオリン鉱物(K)、雲母粘土鉱物(M)から構成されている。カオリン鉱物は、 $2\ 19\sim 26^\circ$ および $34\sim 40^\circ$ 領域における回折ピークの分離が悪い、積層不整のカオリナイトとハロイサイトである<sup>14, 15</sup>。図4(a~c)には微細な板状粒子とともに長径約100nmのハロイサイトの管状粒子が観察される。雲母粘土鉱物は、600 加熱により $2\ 8.8^\circ$  ( $1.0\text{nm}$ )付近をピークとするブロードな底面反射の低角側に傾斜する裾部分が消滅している(図3(a))ように、Kの部分的離脱により一部の層間水が水和膨張している。

砂礫質な試料bは試料aおよび試料cに比べて石英と長石が多く、また雲母粘土鉱物の明瞭な板状粒子も観察される(図4(b))。これに対して、腐植質が多い試料cには、EG処理後に $2\ 5.1^\circ$  ( $1.7\text{nm}$ )付近をピークとする回折線が認められるように、スメクタイト(S)が存在している。このため、 $2\ 8.8^\circ$  ( $1.0\text{nm}$ )付近をピークとするブロードな回折線は600 加熱によりこれら層間水が脱離してかなり明瞭になっている(図3(c))。また図4(c)の構成粘土粒子は試料aおよび試料bに比べて概して細かい。



**Fig. 4. Electron microphotographs of clay particles in the respective raw clays.**  
**M: mica clay mineral.**

図5 (a)のTG-DTA曲線では、100 付近までに付着水とハロイサイトの層間水の離脱に基づく2.6mass%の減量が、また100~400 には雲母粘土鉱物の層間水や有機質などが関与する4.6mass%の減量が生じている。これに対して、試料cは共生するスメクタイトに起因して120 までの減量は3.4mass%と多く、また有機質が存在するにもかかわらず後者の減量は1.9mass %である。同図(a)において、500 付近にピークを示す大きな減量は主としてカオリン鉱物の構造水の離脱に起因し<sup>16)</sup>、また700 付近まで徐々に継続する減量は雲母粘土鉱物の構造水離脱によるものと考えられる。

一方、花崗岩変質物試料dには石英、長石の他に管状の粒子形状(図4(d))に特徴付けられるハロイサイトおよびギブサイト<sup>17, 18)</sup>が存在している。後者はXRD像における $2\theta = 18.1^\circ$  (0.49nm)の(002)面の最強回折ピーク(図2, 図3(d))と図5(d)のTG-DTA曲線における275 をピークとする減量を伴う吸熱反応とに特徴付けられる。

### 3.2 原土の化学組成と構成鉱物相との関係

原土の化学組成は焼成体の性質と、また鉱物組成は坯土の成形性とそれぞれ密接に関係する。表2より、試料aは主成分のSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がそれぞれ71 mass%と18 mass% ([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=6.7)を占め、焼成時の媒溶剤成分であるK<sub>2</sub>Oは2.6 mass%存在する。ノルム組成は石英42mass%、長石19 mass%、カオリナイト36 mass%と算出される。K<sub>2</sub>Oは雲母粘土鉱物の成分でもあるので、実際の長石はこの値より少ない。またCaO、Na<sub>2</sub>Oが少ないように、図2に観察される長石のXRD像は主に正長石<sup>19)</sup>に帰属される。

試料bはSiO<sub>2</sub>が79mass%を占め([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=11)、K<sub>2</sub>O(3.4mass%)とともに試料中で最も多い。ノルム組成は石英56 mass%、長石23 mass%、カオリナイト20 mass%と算出される。逆に試料cは試料中でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分が最も多く([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=5.8)、ノルム組成は石英39 mass%、長石15 mass%、カオリナイト44 mass%と算出される。

表3のpH値に示すように、これらの原土はいずれも塩基成分が減少しAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分が残留する傾向が大きい弱酸性の溶脱条件下にあり、カオリン鉱物が安定な生成物であることが推定される。

また試料cは腐植質に富み、1.5 mass%存在するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は都野津層の原土では最も多い。Fe分の多くは腐植質のカルボキシル基と水酸基および水分子を配位子とする錯体を形成している<sup>20, 21)</sup>と考えられる。

一方、試料dは[SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]比7.1が試料a(同6.7)にかなり近い。K<sub>2</sub>O(2 mass%)および雲母粘土鉱物が試料中で最も少ない(図2, 3)ので、長石はノルム組成に近似すると推定される。しかし石英はギブサイトのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分をカオリナイトに振り当てたので小さく算出されている。

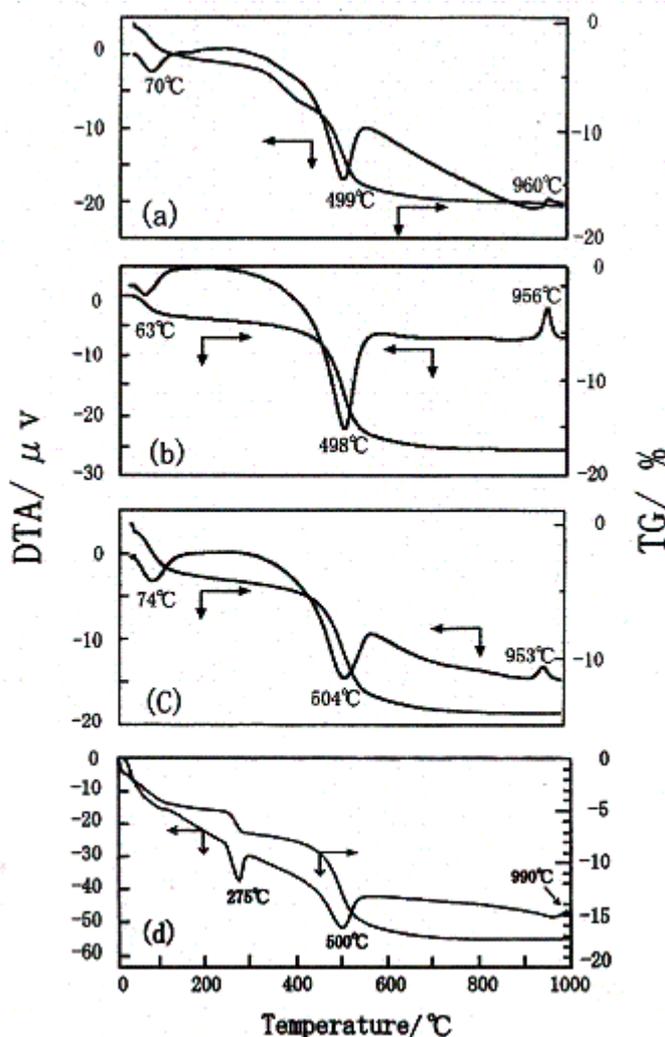


Fig.5. TG-DTA curves of clay fractions under 5 μm, separated by elutriation from the respective raw clays.

Table 2. Chemical analysis and normative minerals of the raw clay samples

	a	b	c	d
SiO <sub>2</sub>	70.66	79.17	67.25	70.26
TiO <sub>2</sub>	0.64	0.28	0.63	0.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.83	12.08	19.82	16.96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.08	0.69	1.48	2.38
MnO	0.01	0.01	0.01	0.17
MgO	0.24	0.09	0.28	0.26
CaO	0.08	0.03	0.03	0.07
Na <sub>2</sub> O	0.35	0.32	0.28	0.15
K <sub>2</sub> O	2.61	3.40	2.47	2.08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.01	0.02	0.02
Ig. Loss	5.18	3.17	5.99	6.11
Total	98.71	99.25	98.26	98.79
[SiO <sub>2</sub> ]/[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	6.73	11.2	5.78	7.05
Quartz	41.6	55.5	38.7	44.9
Orthoclase	15.6	20.1	14.8	12.2
Albite	3.1	2.6	-	-
Kaolinite	36.4	20.0	44.4	37.0
Hematite	2.6	1.5	1.5	5.6
Rutile	0.6	0.2	0.7	0.3

また堆積成原土に比べて多いFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.4 mass%) は変質物が赤色を呈するように遊離の酸化鉄化合物として存在すると考えられる。なお、北川ら<sup>9, 10, 22)</sup>は近接する花崗岩の粘土細脈に生成するハロイサイトについて粒子の形状(幅と長さ)と成因との間に明瞭な差異があることを指摘しており、本試料の微細なハロイサイト(図4(d))は花崗岩生成末期の熱水起源に区別されると考えられる。

Table 3. Total specific surface area (TSSA) and pH value of the respective raw clay samples

Samples	TSSA/ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	pH
a	79	5.5
b	23	5.1
c	100	5.3
d	22	5.1

### 3.3 粒度分布の特徴

瓦原土の粒度分布は成形体における粒子の充填状態を支配し、更に焼成体の組織に影響を与える<sup>3)</sup>因子である。図6(a)に示すように、瓦に使用されている試料aの粒度分布域はかなり広く、平均粒径D<sub>50</sub>が6.5 μm付近にあり、粒径45 μm以下粒分86%、5 μm以下粒分46%、2 μm以下粒分33%である。また表3より、その全比表面積は約80 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>である。従来、石州瓦坏土中の2 μm以下粒分が約40%、ま

た全比表面積が $100 \sim 110 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であるので、試料aは微細粒分がやや少ない切り羽の原土といえる。

これに対して、試料bは $D_{50}$ が $440 \mu\text{m}$ 、 $45 \mu\text{m}$ 以下粒分33%、 $2 \mu\text{m}$ 以下粒分18%であり、細粒分が少ないので全比表面積は $23 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ である。逆に試料cは $D_{50}$ が $3.3 \mu\text{m}$ で、 $45 \mu\text{m}$ 以下粒分が98%、 $2 \mu\text{m}$ 以下の腐植質を含む微細な粘土粒分が43%を占めている。このため試料中で最も大きい $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の全比表面積を有する。一方、試料dは $D_{50}$ が $55 \mu\text{m}$ 付近にあり、 $45 \mu\text{m}$ 以下粒分46%に対して $2 \mu\text{m}$ 以下粒分は14%である。全比表面積 $22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ は試料bと同程度に小さい。

### 3.4 昇温時の熱膨張収縮特性

石州陶器瓦は約 $1200 \pm 10$  で焼成されている。焼成後の鉱物相は原土によってはクリストパライトが生じるものもあるが、一般的には石英とムライトである。試料aおよび低品位試料b~dの $1200$  加熱後の鉱物相はいずれも石英とムライトであった。図7(a)からは、昇温過程の熱膨張は $500$  付近の0.40%でほとんど止まり、 $550$  まではカオリン鉱物の構造水の離脱に伴って収縮し、 $550$  以上では膨張に転じている。微分曲線のピークである $572$  は石英の高温型への転移と一致している。 $600$  付近から $920$  付近までのわずかな収縮は雲母粘土鉱物の構造水離脱に伴う影響かと考えられる。更にDTA曲線の発熱ピーク(図5(a))に対応する $965$  付近をピークとする収縮に転じ、引き続き焼結に伴う急激な収縮が $1000$  付近から進行している。 $965$  付近の収縮は中間相Al-Siスピネルが生成<sup>23)</sup>する主にムライト生成過程における影響と考えられる。なお $1170$  までの収縮は1.00%である。

Fig. 7. Thermal expansion curves of the raw clays.

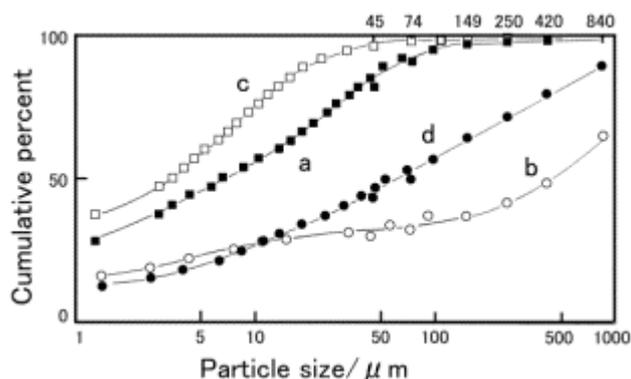
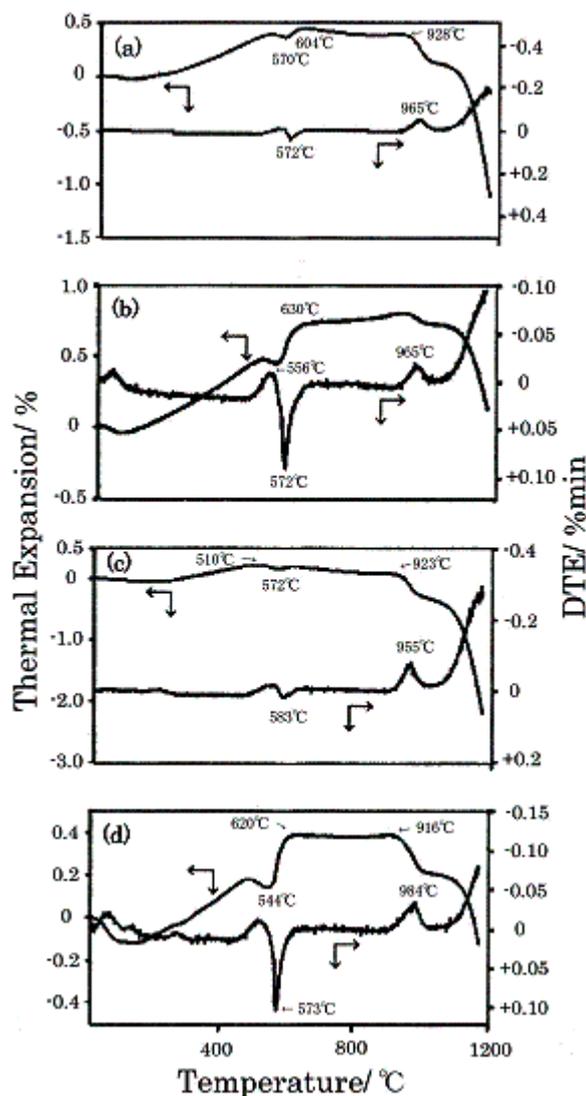


Fig. 6. Particle-size distribution curves of the raw clays, determined with a hydrometer for fine particles and with meshes for coarse particles, respectively.



試料bはカオリンの構造水離脱による収縮に引き続き572℃をピークとする石英の結晶転移による大きい膨張に転じ、600℃付近では0.74%膨張している。また雲母粘土鉱物が少ないので940℃付近までに更に0.06%膨張し、955℃付近をピークとする収縮の後は焼結による収縮が急速に進行している。しかし1170℃時点では0.13%膨張した状態である。また試料aに比べてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分が少ないので、1200℃加熱後のムライト生成量はこれより少ないことが認められた。

一方で、粘土粒分が多い試料cは、500℃付近まで0.28%膨張した後、カオリンの構造水離脱による収縮と石英の結晶転移に伴う膨張を経て、920℃付近で0.08%収縮している。また1170℃では2.0%収縮している。

これら堆積成原土に対して、試料dは150℃付近までにハロイサイトの脱水による収縮、280℃付近にギブサイトの脱水による収縮、および500℃付近のカオリンの構造水離脱による収縮の後に石英の結晶転移による膨張に転じ、600℃付近までに0.38%膨張している。しかしその後930℃付近までの膨張収縮変化が小さい。また1170℃における収縮は0.13%である。

### 3.5 低品位原土の瓦坏土への配合適性

複数の切り羽から搬入した瓦用原土はストックパイルと混合機により混合され、必要なら粗大粒子を除去し、坏土調製過程の粉碎・混練により鉱物的・化学的組成と粒度が調整されている。

試料aを瓦用原土の基準におくと、試料bは粘土粒分が少なく(図6)成形性に欠ける。しかし、試料bに富む石英と長石(表2)は坏土の成形過程では粘土粒子の配向を妨げ、乾燥収縮を抑える非可塑性成分として働く。また焼成過程では、長石は雲母粘土鉱物とともに媒溶剤として、石英は焼成収縮の抑制剤として働く<sup>24)</sup>。したがって、試料bにはこれら非可塑性成分および媒溶剤成分を供給する配合原料としての活用が有効である。

一方の試料cは、骨材粒分が少ない

ので焼成収縮は大きい(図6, 7)が、2μm以下粘土粒分に富み、かつAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分が多い(表2)。また粘土粒分に含まれる腐植質が解膠剤並びに水膜形成成分として坏土の成形性向上に寄与する<sup>25-28)</sup>とともに、共生するスメクタイトは少量なら素地の成形性向上と強度改善に寄与する<sup>29)</sup>。したがって、試料cは可塑性を付与する有用な配合原料と考えられる。

花崗岩変質物の試料dは微細粘土粒分が少なく(図6)、また媒溶剤成分を含む長石および雲母粘土鉱物が若干少ない(表2, 図2, 図5)。しかし瓦用原土に近い化学組成をもち焼成収縮が小さい(図7)特徴を有し、瓦素地ベースとしての利用に適している。例えば、乾式で試料cとこの試料dとを3:1の割合で配合し成形した素地は図8の膨張収縮曲線を示し、昇温過程の熱膨張収縮傾向に関する限り従来の瓦原土(図7(a))とかなり近似している。

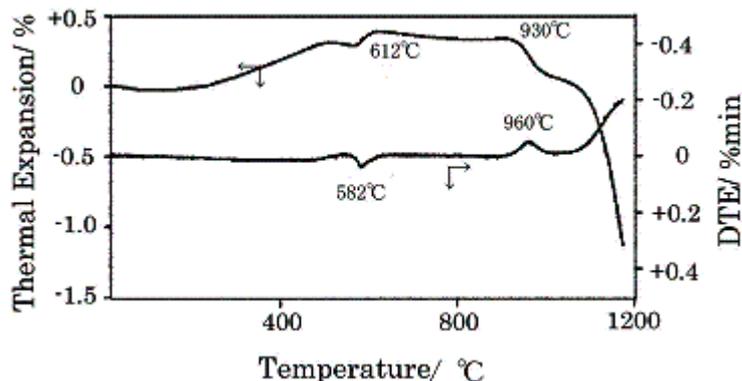


Fig. 8. Thermal expansion curve of a mixture of the sample c and the sample d at the rate of 3:1.

#### 4. まとめ

島根県石見特産の石州瓦は同地方の新第三紀都野津層の原土を用いて製造されている。この原土は積層不整のカオリナイトと石英，長石を主成分とし，少量のハロイサイトと雲母粘土鉱物が付随している。良質な瓦原土が急速に枯渇傾向にあることから，都野津層の2種類の低品位原土と同地方に分布するハロイサイトとギブサイトが生成する赤色花崗岩変質物の鉱物学的・化学的性質を調べ，合成瓦坯土の配合原料としての適性を検討した。その結果，これらの低品位原土は個々には成形性に欠けるが，配合坯土の製造にそれぞれ有効な役割をもつことが判明した。すなわち，微細粒分と腐植質に富む黒色の堆積成粘土は少量のス멕タイトを含み，合成坯土の成形性を向上させる機能に優れる。他方の粗粒の石英と長石に富む砂礫質な堆積成粘土は非可塑性成分と融剤成分とを供給する配合原料としての役割を有する。更に，ギブサイトとハロイサイトが存在する花崗岩変質物は従来の瓦原土に近い化学組成と焼成収縮が小さい特徴をもち，瓦素地ベースとしての適性を示した。

#### 参考文献

1. 経済産業省経済産業政策局調査統計部編：平成14年工業統計表，品目編，22 窯業・土石製品，経済産業省経済産業政策局，東京，2004，p.192.
2. 須藤定久：島根県の石州瓦と原料粘土．地質ニュース，No.550：45-52，2000.
3. 田中 稔：粘土瓦の素地・原料．粘土瓦ハンドブック，技報堂出版，東京，1980，pp.9-35.
4. 高橋英太郎，横山建治，野原 明：島根県中部の都野津層群について．*Sci. Reports Yamaguchi Univ.*, 12: 61-62, 1961.
5. S Imamura : A new Miocene *Sassafras* from Shimane prefecture, Japan. *J. Sci. Hiroshima Univ. C. 2*: 53-61, 1957.
6. 永島晴夫：非金属資源 - 瓦粘土鉱床．島根県の地質，島根県，松江，1985，pp.551-558.
7. T Imaoka, N Murakami, T Matsumoto and H Yamasaki : Paleogen Cauldrous in the western San-in district, southwest Japan. *山口大学教養部紀要 自然科学編*, 22: 41-75, 1988.
8. 山内靖喜，水野篤之，井上多津男，永島晴夫：都野津層と大江高山火山噴出物．*日本地質学会第107年学術大会見学旅行案内書*，松江，2000，pp71-79.
9. R Kitagawa, S Kakitani, S Takeno and Y Nishida : Topographical examination and genesis of clay veins found in the Kumogi granite mass in Shimane prefecture, southernwest Japan. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 76 : 262-272, 1981.
10. R Kitagawa and H Nishido : Orientation analysis and formation ages of fractures filled with clay minerals (clay veins) in Hiroshima and Shimane prefectures, southwest Japan. *J. Japan Soc. Engineer. Geol.*, 35(2) : 60-68, 1994.
11. 日本工業規格：JIS A1204，土の粒度試験法，日本規格協会，東京，2000，pp1-9.
12. 林 剛：表面積の測定．日本粘土学会編 粘土ハンドブック第二版，技報堂出版，東京，1987，pp496-510.
13. 沖野孝之：TMA. 日本熱測定学会編 熱分析の基礎と応用 第3版，リアライズ社，東京，1994，pp22-23.
14. K Nagasawa : Geology and mineralogy of kaolinitic clay deposits around Nagoya. In : K

- Nagasawa. (ed) *Clay minerals, their natural resources and uses*, Proceedings the 29th international geological congress workshop WB-1, Hamamatsu, Japan, 1992, pp.1-15.
15. G.W. Brindley : Order-disorder in 1:1 type layer silicates. In: G.W. Brindley. and G. Brown. (eds), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Mineralogical Society, London, 1980, pp.146-166.
  16. 溝田智俊：熱分析．日本粘土学会編 *粘土ハンドブック第二版*，技報堂出版，東京，1987，pp664-666.
  17. 日本セラミックス協会編：*セラミック工学ハンドブック*，X線回折値表 11. Gibbsite, 技報堂出版，東京，1989, p.2363.
  18. 林 剛，小坂丈予：口永良部島における堆積火山灰の風化と粘土鉱物の生成(1)．*粘土科学*, 14: 20-33, 1974.
  19. 日本セラミックス協会編：*セラミック工学ハンドブック*，X線回折値表 137. Orthoclase, 技報堂出版，東京，1989, p.2381.
  20. M. Schnitzer. and H. Kodama : Reactions of minerals with soil humic substances. In: J. B. Dixon. and S. B. Weed. (eds) *Minerals in Soil Environments*, Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wisconsin, 1977, pp.741-770.
  21. B.K.G. Theng : Humic substances. In: *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Elsevier Scientific, Amsterdam, 1979, pp.283-326.
  22. 北川隆司，広沢治人，永井康彦，延下哲郎：花崗岩及び流紋岩の変質作用により生成されたハロイサイトの形状と成因について．*粘土科学*, 24 : 20-33, 1984.
  23. 渡辺信彦：焼成プロセス．日本粘土学会編 *粘土ハンドブック第二版*，技報堂出版，東京，1987，pp844-852.
  24. 大津賀望：焼き物になる粘土．日本粘土学会編 *粘土の世界*，KDDクリエイティブ，東京，1997，pp36-38.
  25. W.E. Worrall : Ball clays. In: *Clays and Ceramic Raw Materials 2nd Ed.*, Elsevier Applied Science, London, 1986, pp.61-69.
  26. 寺牛唯夫，林 剛：ボールクレー中の腐食質が耐火物坏土の分散と成形性に及ぼす影響．*耐火物*, 56 : 404-410, 2004.
  27. 芝崎靖雄，前田雅喜，西岡明裕，刀根如人：DSCによる粘土粒子表面の不凍水の測定と可塑性．*粘土科学*, 32 : 78-85, 1992.
  28. 堀尾正和，渡辺栄次：木節粘土中の腐植酸の官能基の定量．*粘土科学*, 29 : 107-112, 1989.
  29. 素木洋一 著：粘土の可塑性と成形性．*セラミック製造プロセス*，技報堂出版，東京，1978，pp.2-17.