Fig. 12 Gypsum from calcium sulphite

き性質をもっているものと考えられる。

結 論

亜硫酸カルシウムの基礎的性質とその空気酸化に関する実験を行って次の事がわかった。すなわち (1) 亜硫酸カルシウムには結晶質と非結晶質の 2 種類があり、前者の真比重は 2.73、後者すなわち非結晶質のものは 2.43 である。(2) 亜硫酸カルシウムの分子式を $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ とした。(3) 酸化熱は結晶質は 60.51 kcal/mol で非結晶質は 62.95 kcal/mol である。(4) 脱水温度は結晶質は 400°C で非結晶質は 375°C である。(5) いずれも高温で酸化して無水石膏になることを確かめた。(6) さらに鉱物学的観察として

屈折率、X線粉末写真をとって格子面間距離を測定した。(7) 亜硫酸カルシウムマグネシウムである $\text{Ca} \cdot \text{Mg}(\text{SO}_3)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ の新化合物を見出した。(8) また、亜硫酸カルシウムの空気酸化によって石膏を合成したところ、極めて高純度のものが得られた。そしてこの時の諸条件を比較し、亜硫酸酸性、温度 70~80°C、0.1% クエン酸ソーダおよび 10% 食塩水中で空気の利用率 50% 以上を期待出来ることを確かめた。(9) また、この合成石膏から煅焼した焼石膏の一例によると抗張力は混練後 3 時間で 13.1 kg/cm² のものが得られた。

文 献

- 1) A.H. Röhrig, *Jour. Prakt. chem.*, II 37, 217-253 (1888)
- 2) J.S. Muspratt, *Chemist*, 4, 433 (1843)
- 3) M. Trantz, *Jour. Prakt. Chem.*, II 122, 147 (1929)
- 4) F.R. Bichowsky, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 45, 2225 (1923)
- 5) M. Trantz and S. Pakchwer, *Jour. Prakt. Chem.*, II 122, 47 (1929)
- 6) K. Kubel, *Zeit. anorg. Chem.*, 139, 201 (1924)
- 7) 堀省一郎, 東工試, 46 [8] 297—326 (1952)
- 8) 右田伸彦著, 「パルプ製紙工業実験法」共立社 (6/24/55 受付)

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 3

珪石中の化合酸素の同位元素組成の測定

珪石の工業的利用に関する研究 (第 3 報)

徳 田 種 樹・青 武 雄

(大阪大学産業科学研究所)

Isotopic Abundance Ratio of Oxygen in Refractory Siliceous Stone

By Taneki TOKUDA and Takeo AO

Isotopic abundance ratio of oxygen in refractory siliceous stone in Japan was investigated. Several methods for separation of oxygen in silicates were criticized, and two of them were investigated experimentally. The first reaction was

The yield of this reaction was about 40%. The second reaction was

The yield of this reaction was about 95%. The second reaction was used for our research.

Two thirds of the distilled water was electrolytically decomposed, and the obtained oxygen was recombined with the hydrogen stored in a bomb. The same proportion of the standard water (tap water of Osaka city) was also electrolytically decomposed

and recombined with the hydrogen of the same bomb. Density difference between the both water was determined with a float. Deviation of the abundance ratio (δ) of oxygen was calculated, and the results were compared with that of P. Baertschi and Sol R. Silverman.

Deviation of silica stone and diatomite was $+1.2 \sim +13.5$, and that of igneous minerals was $-3.5 \sim -5.7$ (gneissic granite, South Dakota $= \pm 0.0$). According to P. Baertschi, deviation of sedimentary rocks was $+2 \sim +22$, and that of igneous rocks was $0 \sim -4.5$. Therefore, Mikawa quartz schist, Tamba recrystallized chert, Kuroda chert, Tamba vein quartz, and Wakasa vein quartz is of sedimentary origin. It is noteworthy that the vein quartz in the Tamba siliceous stone (compound rock) has the value as high as the recrystallized chert in the same rock. Accordingly, this vein quartz is presumed not being of igneous origin but being a segregation product.

ま え が き

先に筆者の一人、青は炉材珪石の研究¹⁾を行い、チャート、脈石英、珪岩、ペグマタイト質石英の4種に分類し、その転移の難易については、その地質学的成因によって大差があることを報告した。その結果をさらに発展させるために徳田は、転移速度を定量的に測定する研究²⁾を行い、単味焼成の場合は、それが一次反応であることを実験的に証明した。そして、その速度定数は、化学分析値や結晶の発達程度等から予想される値と、非常に異なる値を示す場合があることなどを述べておいた。特に丹波赤白珪石の脈質部分とチャート部分との速度定数を比較してみると、前者が後者の約3倍の値を示しており、脈石英を岩漿の逆入作用によって生じたものと考えては説明出来ないことを述べておいた。この問題をさらに異なった見地から追求するために、珪石中の化合酸素の同位元素組成を測定したのである。その結果は後に述べるように、先に報告した遅鈍型転移の速度の研究および、O.F. Tuttle³⁾, M.L. Keith⁴⁾らの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移温度と石英の成因との関係に関する研究などと比較して、互に矛盾のない関連性が見出され、特に赤白珪石の成因に関して、一つの新しい事実が見出されたので以下に報告する。

I. 珪石の分解法

珪石中の化合酸素の同位元素組成を測定するためには、まず珪石の主体である二酸化珪素を分解して酸素を取出さなければならない。この際、同位元素組成の偏りを生じないことが重要であり、したがって収量のあまり低い反応は危険である。この分解法の主なるものについて以下考察する。

a) 四塩化炭素による方法

この反応は E. Demarçay⁵⁾, Quantin⁶⁾, P. Cam-boulivès⁷⁾ が見出し、1934 年に H.C. Urey⁸⁾ らが隕石中の酸素の同位元素組成を定めるのに用いたものである。この反応は、金属イオンを多量に含む珪酸塩の場合は良く進むのであるが、純粋の二酸化珪素では全く起らないことは、彼らが反応容器に熔融石英の管

やボートを用いていることでも明白である。そのため鉄やニッケルを多量に含む隕石の場合は収量が良く、14~50%の酸素を得ているが、それらの少い岩石の場合は5.5~43%にすぎない。したがって、純度のずっと高い珪石の場合は、収量が非常に悪く、同位元素の偏りが起るおそれが多い。

b) 塩素ガスによる方法⁹⁾

この反応も収量が悪く、食塩、塩化カリ等の触媒を加えても、50% 以上は得られない。また、反応容器に普通の耐火物や熔融石英のような酸化物が使えず、白金も侵されるので、適当な容器材料がない等の欠点がある。

c) 炭素で還元する方法 珪酸塩と炭素との混合物を真空炉中で 2000°C に熱して、珪酸塩中の化合酸素を一酸化炭素として取出す方法で、ソ連の A. P. Vinogradov and E.I. Dontsova¹⁰⁾ が Leningrad の V. Vernadskii 地球化学研究所で初めて用いた方法である。彼らはこの一酸化炭素に水素を混合して、Ni-Co 触媒上を通して水とメタンにし、得られた水を精製して浮沈子法で原子量を測定している。その結果、花崗岩、玄武岩、粗粒玄武岩等の重酸素含量と水のそれとの間に差が見出せなかった。したがって初期の地質時代に珪酸塩からなる硬い地殻と、気圏、水圏等に分離した時、酸素同位元素の分離は起きなかったと推論され、酸素同位元素組成の変動は、大気や循環水と接触している生物圏でのみ見出されたと述べている。最近、M.L. Keith¹¹⁾ からもこの方法を用いているようである。

d) 三弗化塩素で分解する方法 P. Baertschi¹²⁾

¹³⁾ が、初めて珪酸塩の分解に用いた方法で、彼の示す反応式は

ここで M は 2 価の金属イオンを表わす。弗化水素は必ず存在させる必要がある。これがないと反応速度が非常におそい。得られた酸素に微量のハロゲンが混っても誤差の原因となるので、精製は非常に注意して

Fig. 1 The apparatus for electrolytic separation and recombination of oxygen.

Fig. 2 The diagram of the evaporator for the purification of water.

装置は、フラスコ中に入れた水を沸騰させていたため、水の微細なシブキを生じ、種々のトラップをつけても、これがなかなかとれなかった欠点があったが、今回の連続式では、水を沸騰させずに蒸発させるため、シブキを全然生じないのが特徴である。蒸発管の内径は 7 mm、長さ 70 cm、空気流は 150~250 cc/min、毛細管部は内径 0.5 mm 位が種々試みた結果良好であった。これは、Dole らが用いた寸法と少し異なっている。なお、試料水の精製に、イオン交換樹脂を用いる試み²⁸⁾もあるが、筆者は用いなかった。

IV. 比重差測定装置

Fig. 3 The float and the vessel to determine the density difference of water.

第 3 図に示すような浮沈子をテレックスで作り、その尾部の長さを精密に調整すると、水とほとんど同じ比重のものが得られる。さて、水の比重は 3.98°C 附近*で最大であって、それ以上温度が上り、または下るにしたがって次第に減少する。

したがって、3.98°C と 100°C との間のある温度 $\theta^\circ\text{C}$ で浮沈平衡に達する浮沈子は、 $\theta + \Delta\theta$ では沈下し、 $\theta - \Delta\theta$ では浮上する。この θ の値は、水の同位元素組成によって異なり、標準水 (θ_0) と試料水 (θ_n) との平衡温度差 $\theta_n - \theta_0$ を測定することが出来る。一方 $\frac{\Delta d}{\Delta \theta}$ の値は、P. Chappius, M. Thiessen, K. Scheel, H. Diesselhorst³³⁾らの研究により正確に求められているので、標準水 (d_0) と試料水 (d_n) との比重差 $d_n - d_0$ を求めることが出来る。この際、ガラスの線膨張係数を 3.4×10^{-6} として補正を行った。この浮沈平衡温度を測定するためには、蒸溜精製した試料水をテレックス製試験管に入れて定温槽に浸す。定温槽の水温はベックマン寒暖計を用いて 0.001°C まで測定する。Dole³⁴⁾ は平衡温度 25°C 附近の浮沈子を用いて 0.0001°C まで測定して、0.2 r の

Table 1 Density difference of water correspond to small temperature change

Temperature of water (°C)	Density difference of water ($r/0.01^\circ\text{C}$)
25	2.5
20	2.1
15	1.5
10	0.8
9	0.75
8	0.61
7	0.48
6	0.32
5	0.17

精度を得ているが、浮沈子の感度は、第 1 表に示すように 3.98°C に近づく程上昇するので、筆者は、6°C

* 最大比重を示す温度は、重水含量によって異なる³⁰⁾³¹⁾³²⁾が筆者らの試料のように、重水含量の少ないものは常水と同一と考えて差支えない。

附近の浮沈子を用いて 0.001°C まで測定したので、精度はほとんど同じである。

V. 測定結果と考察

結果は第2表に示す通りである。この表は、岩石試料中の酸素と大阪市水道水中の酸素とを同位元素組成の等しい水素と化合させて、水にして比較した場合の比重差を γ 単位 (百万分の一) で表わしてある。つまり、これらの岩石中の酸素の方が標準酸素よりも水の形で比較した場合 0.000003~0.000006 比重が大きいのである。したがって、標準酸素の原子量を 16.000000 とおくと、岩石中の酸素の原子量は 16.000048~16.000096 となるのである。つまり、岩石中の酸素の方が重酸素を多く含んでいることがわかる。さて、天然に存在する非放射性酸素原子には O^{16} , O^{17} , O^{18} の3種類があり、常にこれらは混合物として存在する。その混合して存在する比率を存在比 (Abundance ratio) と称し、地球上の諸種の天然物はもちろん、太陽系外から落下して来たと推定される隕石⁸⁾²⁷⁾ などについてまでも測定が行われた結果、その値は常に一定であって、 $O^{16} : O^{17} : O^{18} = 500 : 0.2 : 1$ であること³⁵⁾、そして、この比率の変動は現在までに行われた測定では 4% を越えないこと³⁶⁾ が知られている。珪酸塩については、前記の Urey⁸⁾ らや Baertschi¹²⁾ ¹³⁾²⁴⁾, Silverman²⁷⁾ 等がこの存在比を質量分析計を用いて測定しているので、筆者の得た実験値と比較するため、第2表の比重差から存在比を計算した。この場合、 O^{17} の存在量は O^{16} の 1/2500 であり、 O^{18}/O^{16} と $O^{18}/O^{16} + O^{17}$ の差は 0.0012% で、実験誤差以下であるので、無視して差支えない¹³⁾ ことがわかっている。そこで O^{18}/O^{16} の値を計算した。その結果を、Baertschi の質量分析計による測定値と比較したのが第3表である。Urey らの実験は初期に行われたものであって、実験誤差が大きいのでは比較することを省略した。この表では、South Dakota の片麻花崗岩を標準として、他の試料の O^{18}/O^{16} の値との差の比率を示してある。単位は % (千分の一) を用いた。Baertschi の測定値では火成岩は 0~4.5、水成岩は +2~+22 の値を示し、筆者の実測値では、火成鉱物であるところの微斜長石、電気石、輝石等が -3.5~-5.7 の値を示しており、珪石類は +1.2~+13.5 の値を示している。したがって、これらの珪石は皆水成岩か、あるいは水成岩が変成されたものであることが推測される。これらの内で、珪藻土やチャートが水成岩であることは従来の岩石学、地質学の知識から当然であり問題はない。三河珪石が2種類とも水成岩の値を示していることから、領家変成岩は水成岩が変成されたものであると推測される。山田は岩石学の立場から三河珪石が

Table 2 Excessive Density of Sample Waters

Siliceous stones	Locality	Excessive Density
Radiolarian chert	Kuroda, Shiga	3.0
Recrystallized chert	Tamba	4.7
"	"	3.8
Quartz schist	Yagen, Mikawa	4.4
"	Okuyama, Mikawa	5.8
Vein quartz	Tamba	3.8
"	Wakasa	4.1

Table 3 Isotopic Composition of Oxygen in Silicate Minerals and Rocks (deviation of the ratio from the standard in parts per mil)

Minerals and rocks	Locality	Deviation (%)
<u>Igneous minerals</u>		
Microcline	Yamanashi, Japan	-3.5
Augite	Fukushima, "	-5.7
Tourmaline	Hyogo, "	-3.5
<u>Sedimentary rocks</u>		
Diatomite	(Commercial) "	10.2
"	"	2.5
Radiolarian chert	Kuroda, Shiga, "	1.2
Recrystallized chert	Tamba, "	8.5
"	"	4.5
Quartz schist	Yagen, Mikawa, "	8.0
"	Okuyama, "	13.5
Vein quartz	Tamba, "	4.5
"	Wakasa, "	5.5
<u>Igneous rocks</u>		
Gneissic granite	South Dakota	0.0
Greenland basalt		-4.5
Obsidian glass	Iceland	-4.5
Basalt	Columbia River, Oregon	-1.5
Lavas	Etna	-1.5
	Paricutin	-0.5
	Hawaii	-1.5
<u>Sedimentary rocks</u>		
Wishart orthoquartzite	Labrador	7.0
Cheshire orthoquartzite	Vermont	2.5
Potsdam orthoquartzite	Wisconsin	4.0
Arkose	Connecticut	2.0
Moquoketa-shale	Iowa	6.5
Dover flint	England	15
Diatomite	California	22

チャートの変成されたものであると述べているが³⁷⁾筆者の得た結果とよく一致する。ここで問題になるのは、丹波赤白珪石の脈質部分の値であって、これが、そのチャート部分とほとんど同じ値を示しており、水成起原のものであることがわかる。したがって、この脈石英は岩漿がチャートの割目に侵入して充填した火成因のものと考えては理解出来ず、むしろチャート部分から、変成分化作用によって生じた分結脈³⁹⁾であると考えなければならない。O.F. Tuttle³⁾, M.L. Keith⁴⁾が地質学的成因を異にする諸種の天然石英について、その $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転位温度を測定しているが、その結果は第4図に示すように、ペグマタイト、花崗岩、流紋岩等の中の石英は高温で析出したものであり、脈石英は、石灰岩中のチャート等と同じ程度の低い温度で析出したものであることを示している。ただ、この $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移温度は、固溶体として含まれている微量の不純

Fig. 4 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ inversion temperature of quartz specimens vs reference quartz.

物、特にゲルマニウム、リチウム、アルミニウム等の含量によって、大きく変動する⁽⁴⁾⁽⁵⁾欠点があるので、この結果のみでは断定が出来ない⁽⁴⁾のであるが、酸素の同位元素組成と比較対照すると、両者の結論がよく一致していることがわかり、O.F. Tuttle, M.L. Keithらの結果は上記の分結脈の考えを支持していることになる。丹波赤白珪石を詳細に調査した岩生、安斎、岡野ら⁽³⁹⁾も、若干の疑点を残しながらも分結脈説を支持しており、さらに脈のほとんどすべてが分結脈であるとする小出の説⁽⁴¹⁾すらもある。この説に異論を出している渡辺⁽⁴²⁾も、丹波赤白珪石についてはそれが分結脈であることを否定していない。このように、筆者らが行った酸素の同位元素組成の研究は、従来の岩石学の方法のみでは解決のつかなかった問題に一つの新しい方法を提供したことになる。なお、M.L. Keith⁽¹⁾⁽⁴³⁾らによれば、低温で生長した石英は、高温で成長した石英に比べて O^{18} の含量が高いとのことである。筆者の試験から、そこまで推定出来ないが、将来さらに測定精度を高めることによって酸素原子量の測定は地質学的温度計⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾として利用出来、種々の窯業原料の成因調査等に役立つだろうと考える。

終りに、本実験装置の製作は栗田年修士の助力によって行い、氏の修士論文の一部をなすものであり、また京都大学理学部地質学教室 松下 進教授、中沢講師、大阪大学理学部 広田鋼三教授、岡島安二郎助手、東京都立大学千谷利三教授の諸氏から種々助言を受け、試料珪石は京都大学 中沢講師、名古屋工業技術試験所 伊藤幸人氏、中重治氏、大阪窯業KK 長谷

文造氏、播磨耐火煉瓦KK 河内通、須賀音吉、滑石直幸の諸氏より頂いた。また、本研究に要した費用の一部は、文部省科学研究費より支払った。以上の諸氏に深く感謝する。

参考文献

- 1) 青武雄, 窯協, **47** [561] 457 (1939); [562] 521 (1939)
- 2) 徳田種樹, 窯協, **63** [715] 582 (1955)
- 3) O.F. Tuttle, *Am. Min.*, **34** (9-10) 723 (1949)
- 4) M.L. Keith and O.F. Tuttle, *Am. J. Sci., Bowen Volume*, 203 (1952)
- 5) E. Demarçay, *Compt. rend.*, **104**, 111 (1887)
- 6) Quantin, *ibid.*, **104**, 223 (1887); **106**, 1074 (1888)
- 7) P. Camboulivès, *ibid.*, **150**, 175 (1910)
- 8) S.H. Manian, H.C. Urey and W. Bleakney, *J.A.C.S.* **56** [12] 2601 (1934)
- 9) Ullman, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 2Aufl., **9**, 504 (1932), Urban & Schwarzenberg, Berlin
- 10) A.P. Vinogradov and E.I. Dontsova, *Doklad. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **58**, 83 (1947); *C.A.*, **46**, 4442 a (1952)
- 11) M.L. Keith, M.A. Tuve, G.L. Davis, and J.B. Doak, *Am. Min.*, **38** [3-4] 346 (1953)
- 12) P. Baertschi, *Helvetica Physica Acta*, **23**, 536 (1950)
- 13) P. Baertschi and Sol R. Silverman, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1**, 317 (1951)
- 14) T. Tokuda and K. Kashida, *Sci. Pap. Osaka Univ.*, No. **6**, 1 (1949).
- 15) L. Gatterman und K. Weinlig, *Ber. deut. Ges.*, **27**, 1943 (1894); L. Gatterman, *ibid.*, **22**, 186 (1889)
- 16) T. Titani, *Ann. Rept. Sci. Works Fac. Sci. Osaka Univ.*, **1**, 39 (1952)
- 17) 千谷利三, 化学と工業, **5** [9] 435 (1952)
- 18) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8Aufl. Nr. **22**, 344, Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin (1937)
- 19) I. Kirschenbaum, *Physical Properties and Analysis of Heavy Waters*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N.Y. (1951), p. 404
- 20) I. Kirschenbaum, *ibid.*, 378, 417, 422; T. Titani and N. Morita, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **13** [6] 409 (1938), N. Morita and T. Titani, *ibid.*, **11** [6] 403 (1936); K. Goto and K. Okabe, *ibid.*, **15** [3] 76 (1940)
- 21) M. Dole, *Chem. Rev.*, **51** [2] 263 (1952)
- 22) N. Morita and T. Titani, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **11** [6] 414 (1936)
- 23) I. Kirschenbaum, *Physical Properties and Analysis of Heavy Waters*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N.Y. (1951), p. 415
- 24) P. Baertschi, *Nature*, **166** [No. 4211] 112 (1950)

- 25) M. Dole, *Anal. Chem.*, **21** [3] 419 (1949)
- 26) 小穴進也, 化学実験学 (第1部), **12**, p685, 河出書房 (1941)
- 27) Sol R. Siverman, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2**, 26 (1952)
- 28) I.A.W. Morrison, B. Smith, and R. Walsh, *C.R.E. report*, No. 449 (1949).
- 29) 千谷利三, 重水素と重水 (本編), p58, (1935), 403 pp. 裳華房; 同 (続編), p 18, (1936), 324 pp.
- 30) K.S. Stokland, E. Ronaess, and L. Tronstad, *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 312 (1939)
- 31) T.L. Chang and J. Y. Chien, *J. Chinese Chem. Soc.*, **8**, 74 (1941); *J.A.C.S.*, **63**, 1709 (1941)
- 32) E.H. Riesenfeld and T.L. Chang, *Z. phys. Chem.*, **B 28**, 408 (1935); **B 30**, 61 (1935)
- 33) *Int. Crit. Tables*, **3**, 24, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, (1928)
- 34) M. Dole and R. Slobod, *J.A.C.S.*, **62** [3] 471 (1940)
- 35) I. Kirschenbaum, *Physical Properties and Analysis of Heavy Waters*, p. 415
- 36) M.D. Kamen, *Bull. Am. Mus. Nat. Hist.*, **87**, 103 (1946)
- 37) 山田久夫, 耐火物の研究, 技報堂, 208 pp (1951), p 4
- 38) ————
- 39) 岩生周一, 安斎俊男, 岡部武雄, 地調月, **2**[3] 10—29 (1951)
- 40) M.L. Keith and O.F. Tuttle, *Ann. Rept. Geophys. Lab.*, **1950**, 31
- 41) 小出博, 地質学雑誌, **56** [658] 351 (1950)
- 42) 渡辺万次郎, 同上, **57** [664] 6 (1951)
- 43) M.L. Keith, M.A. Tuve, G. L. Davis, and J.B. Doak, *Ann. Rept. Geophys. Lab. Washington*, **1950**, 37
- 44) J.M. McCrea, *J. Chem. Phys.*, **18**[6] 849 (1950)
- 45) S. Epstein, R. Buchsbaum, H. Lowenstam, and H.C. Urey, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **62**, 417 (1951)
- 46) H.C. Urey, H.A. Lowenstam, S. Epstein, and C.R. McKinney, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **62**, 399 (1951)

(7/4/55 受付)

抄 録

II. 原 料

粘土中に含まれている有機物 (第2報): 粘土中の有機物の地球化学的意義 E. Gruner, *Ber. deut. keram. Ges.*, **32** [7] 199-203 (1955)

地表の鉱物質の変化に対して有機物の作用は重要なものの一つで, その作用は粘土鉱物の生成と共に始まっている. このような有機物による分解作用には, 微生物有機物と共にその変化物質や, さらにリグニンやセルロースのフミン化生成物までも関係する. カリや磷酸が利用出来るような形で土壤中に存在するようになると有機物が寄生するようになり, 同時にその遺物からフミン物質が生成し始める. このようにして長石質岩石からカリが遊離されると, アルミニウム水加珪酸塩土壤が生成するようになる. このようにして生成した粘土の移動にも, フミン酸物質はコロイド溶液を形成し, 土壤分解物との電荷に関係して, 保護コロイドの役目をする. このようにして粘土中に存在するフミン物質と粘土鉱物との間には, 単なる吸着から化学的な結合の状態までのいろいろの形がある. 二次粘土層中に存在するフミン成分には, 上記の風化生成物の移動に伴う媒体として入って来た一次のフミン物質と, 堆積したり途中から混入したり, 寄生微生物によって生ずるものや, 粘土層中への侵透による二次的なフミ

ン物質とが考えられる. しかし, これらの一次, 二次のフミン物質を實際上区別することは出来ない. 侵透によるフミン物質の移動はそれがコロイド溶液を形成することによるが, この外にも塩を形成しているものは非常に小さいためその移動も無視出来ない. このような本来のフミン物質の侵透の外に, また, バクテリアによる侵透も考えられる. 実際土壤中のバクテリアは, 地表よりも深所により多く分布していることが報告されており, また非常に強い生命力を持ち, 一般に酸性土壤中よりもアルカリ性土壤中の方が発生に適している. このような土壤バクテリアもまた物質変化生成物を生ずる. 粘土中のバクテリアの存在は, その遺物からの原形質によるタンパク, すなわち窒素化合物の含有によって左右される. また, このようなバクテリアの作用が粘土の“ねり”や“ねかし”等の過程とも関係している. (浜野健也)

不透明, 不伝導性物質の異方性の識別と測定 A. Dietzel. u. E. Deeg, *Ber. deut. keram. Ges.*, **32** [7] 211-13 (1955)

著者らの上記題名の報文 (*Ber. DKG.*, **31** [12] 396-401 (1954)) に対して, O. Stehl 博士の指摘した不明瞭, または説明不足の箇所4点に対する補足的な説明報告である. (浜野健也)

III. 窯 炉

窯炉設計の補助としての模型 R. Toye, T. Shingler and P. Moulding, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*,