

琉球大学学術リポジトリ

琉球諸島産リン鉱のストロンチウム,ヒ素,有機物含有量およびアミノ酸の検出

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2012-02-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 兼島, 清, Kaneshima, Kiyoshi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23067

琉球諸島産リン鉱のストロンチウム, ヒ素,
有機物含有量およびアミノ酸の検出

兼 島 清

**Strontium, Arsenic, Organic matter, and Amino acid of
the Phosphate Ores in the Ryukyu Islands.**

Kiyoshi KANESHIMA

ABSTRACT

Recently, the present author reported that the phosphate ores in the Ryukyu Islands were different from those which are found in other regions with respect to the amount of zinc, and other minor constituents as well as to the crystal size of apatite.

In this paper, the contents of strontium, arsenic, organic matter, and amino acid were determined from the standpoint of geochemical behavior. The alteration process of phosphate ores was also discussed.

Strontium was determined flamephotometrically. Arsenic was determined colorimetrically by the heteropoly molybdenum blue method after distillation. Organic matter was determined by oxidation reduction titration with potassium dichromate. Amino acid was analysed qualitatively by two-dimensional paper chromatography and thin layer chromatography with both phenol buthyl alcohol and acetic acid as developing reagents.

The average content of strontium was 0.56 % in the Ryukyu Islands, and 0.83 % in the South Pacific Ocean Islands. However, the average value of SrO/CaO was nearly 0.015 in these two groups of islands. The average contents of arsenic in the phosphate ores was 7 ppm in the Ryukyu Islands whereas in the South Pacific Ocean Islands it was as much as 16 ppm. A relationship between arsenic and iron+aluminum contents showed a clear positive correlation. Thus, both iron and aluminum seem to be a factor to concentrate the arsenic into phosphate ores. Also, in the case of Bat Guano with contrary to arsenic which behaves like as both iron and aluminum.

The contents of organic matter in phosphate ores closely related to the kinds of amino acid. As an example, in the case of the high content of organic matter, amino acid was composed mainly of leucine, valine, alanine, cystine, aspartic acid, glutamic acid, arginine, proline and phenyl-alanine. In the case of low organic matter content, they were comprised phenyl-alanine, proline, arginine, aspartic acid, alanine, valine and leucine. The kinds of amino acid decrease with decrease of the contents of organic matter, and become one of the later parts of amino acid arrangement described above.

1. 緒 言

ストロンチウムはカルシウムと同族元素で化学的性質もよく類似し、そのためカルシウムの炭酸塩や硫酸塩およびリン酸塩などの沈積物中に広く分布していることはよく知られている。(1),(2),(25) 各種の鉱物、貝類、動物の骨などのストロンチウムについては浅利の報告があり、(3)(4)(5)(6) 淡水産より海水産魚骨などにストロンチウムが多いが、海水からの濃縮は行はれていないと述べている。(3) リン鉱は放射性ストロンチウムの吸着をするとの報告もあり、(7) リン鉱が動物の骨や歯と関連の深いところから、放射能の生理作用と関連して、ストロンチウムがリン鉱にどの様に濃縮されているか、また各地の種類の異つたリン鉱によるストロンチウム含有の相異や濃縮の過程を知ることは興味深い。

ヒ素はリンと同族元素で As^{+5} のイオン半径は 0.47 \AA で P^{+5} は 0.34 \AA と近似し、そのためリン鉱の中に As^{+5} は P^{+5} の位置に交代して存在し、(8) リン鉱のある種のものには $30 \sim 150 \text{ ppm}$ の高いヒ素を含むものがあるとの記録もあり(9) ヒ素とリン鉱の関係も興味深い。

またヒ素とリン鉱中の鉄、アルミナとの関連について興味ある結果を得たのでこれについても述べる。

グアノの様な有機物に変質し石灰岩と交代して生成したリン鉱で、有機物の残存やその状態を知ることは、動物の骨や歯の構造や蛋白質などと関連して非常に興味のあることである。有機物については酸化滴定法によって有機炭素含有量をしらべ、また有機物の存在する状態を知る一つの手がかりとして、ペーパークロマトグラフィーと薄層クロマトグラフィーを用い、有機物を 12 N 塩酸で処理してアミノ酸の検出を行い興味ある結果を得たので報告する。

2. 実 験

2-1. 試 料

本実験に用いた試料は琉球諸島産リン鉱21個、南洋群島産リン鉱7個、大陸産リン鉱4個、能登半島産リン鉱2個、グアノ7個、である。これらの主成分については前報(10)に報告してある。

2-2. 定 量 方 法

2-2-1. ストロンチウムの定量

ストロンチウムの定量は蛍光分光分析法によった。リン酸はアルカリ土金属の蛍光輝度に著しい妨害を与えるので、(11) 先づリン酸を除去するため試料を王水処理して常法に従ってシリカを除去し、その口液をイオン交換樹脂 Amberlite IR-120 を通過せしめ、リン酸除去した後 3 N 塩酸で溶離し、蒸発して出来るだけ塩酸を除去し、これに蛍光輝度を増加せしめるためアルコールを 10% になるように添加し、(12) プロパノ-酸素の炎で添加標準法によって、(13) 波長 $681 \text{ m}\mu$ に於て蛍光輝度を測定した。

2-2-2. ヒ 素 の 定 量

ヒ素は金属亜鉛によって還元してアルシンとなし分離した後、モリブデン青比色法を用いて定量した。(14) すなわち試料 1 g を塩酸で処理し、これをヨ-化加里、塩化第一錫で還元した後、Kingsley & Schaffert の装置(15) で純金属亜鉛粒を加えアルシンとして蒸溜し、発生ガスを

0.001 N ヨー素溶液に吸収せしめアルシンを捕集し、ヨー素の色を消しモリブデン酸アンモニウム液と硫酸ヒドラジン液を加えて、水浴中で温めて発色後、840 m μ の波長で吸光度を測定した。

2-2-3. 有機炭素の定量

有機炭素の定量は酸化滴定法によって定量した。(16) すなわち試料 1 ~ 0.2 g を 100 ml の三角フラスコに取り、0.4 N 重クロム酸加里-硫酸混液を一定量加え、加熱用アルミニウム板上で

Table 1. Strontium and Arsenic Content of the Phosphate Ores

No.	SrO (%)	As (ppm)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ (%)	SrO/CaO	As/Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	Production
1-B	0.78	8	22.41	18.51	0.034	0.43 $\times 10^{-4}$	Miyako Jima
6-A	0.52	3	44.82	2.25	0.010	1.33	Miyako Jima
11	0.53	6	44.90	4.24	0.012	1.41	Yoron Jima
0-B	0.64	3	47.53	1.78	0.013	1.68	Miyako Jima
5	0.63	9	31.85	10.95	0.019	0.82	Miyako Jima
19-B	0.49	4	47.38	2.14	0.010	1.87	Miyako Jima
2	0.40	4	47.47	2.27	0.008	1.76	Miyako Jima
6-B	0.55	9	39.62	6.75	0.013	1.33	Miyako Jima
8	0.55	12	43.29	5.79	0.012	2.07	Miyako Jima
12	0.68	Tr	44.87	3.89	0.015	—	Okinoerabu Jima
0-A	0.59	5	50.02	3.31	0.011	1.51	Miyako Jima
15	0.75	9	43.36	4.38	0.017	2.05	Hateruma Jima
25	0.63	18	34.86	10.16	0.018	1.77	Miyako Jima
1-A	0.57	11	39.75	4.31	0.014	2.55	Miyako Jima
20	0.55	4	44.40	1.99	0.012	2.00	Miyako Jima
22-B	0.55	2	49.07	1.32	0.011	1.51	Miyako Jima
17-10	0.01	8	0.55	26.93	0.018	0.30	Kume Jima
36	0.67	n. d	49.22	0.20	0.013	—	Rasa Jima
6-C	n. d	15	47.54	4.95	—	3.03	Miyako Jima
18	n. d	100	1.05	33.08	—	3.02	Kitadaito Jima
3	n. d	11	0.91	23.03	—	0.48	Miyako Jima
30	0.75	13	47.06	2.09	0.015	6.2 $\times 10^{-4}$	Angaur
31	0.65	18	50.03	3.52	0.013	5.1	Angaur
32	0.48	12	54.18	1.00	0.009	12.0	Angaur
33	1.37	19	47.81	3.22	0.028	5.9	Fais
34	1.03	10	49.50	4.40	0.021	2.3	Peleliu
23	n. d	17	51.09	0.73	—	23.3	Christmas
37	0.69	23	50.91	1.00	0.013	23.0	Makatea
41	0.63	n. d	39.12	3.58	0.016	—	Safaja
40	0.68	27	51.20	0.80	0.013	33.8 $\times 10^{-4}$	Morroco
42	0.52	6	39.30	2.78	0.013	2.1	Florida
44	0.79	12	44.47	2.00	0.017	6.0	Gafsa
50-A	0.75	6	46.65	2.80	0.016	2.1	Noto
50-B	0.22	3	12.91	4.70	0.017	0.6	Noto

190°C に温度を調節して加熱し、正しく5分間煮沸し、後冷水で冷却し一定容となし、その中から一定量を取り出し、残存した重クロム酸加里を0.2N 硫酸第一鉄アンモニウム標準液で滴定し、標定値から試料によって還元された量を求め、係数を乗じて有機炭素の量を求めた。

3. 結 果 と 考 察

炎光分析法によるストロンチウムの定量結果とモリブデン青比色法によるヒ素の定量結果を表1に示す。ストロンチウムの含有量は琉球諸島産リン鉱でSrOとして0.01%~0.78%の範囲で平均0.56%を示し、南洋群島産リン鉱では0.48%~1.37%の範囲で平均0.83%を示す。特にNo. 33のファイス島産リン鉱ではSrO 1.37%の高い含有量を示している。

次にSrO/CaOの比は琉球産で平均0.014、南洋産で0.016であり、その他の地区産のものに於ても0.015では皆等しい値を示している。これらの値を浅利(3)の人間および動物の骨について分析した結果の平均値0.2%の値と比較すると幾分か高い値を示している。リン鉱の中に於てストロンチウムとカルシウムの間には格別の関係は見出されなかった。

宮古島の石灰洞に産するグアノ堆積層に於ける層によるストロンチウムの挙動をみると表2および図1に示す通りである。

ストロンチウムは表層で0.19%を示し、下層に移るに従って次第に増加し、リン酸の濃度が最高に達する層でストロンチウムの含量も0.83%の最高に達している。このことはリン鉱の生成の過程に於てストロンチウムがリン鉱の中に濃縮されることを示すもので、これはAmesの実験、(4)すなわちCalciteの粉末にアルカリ性に於てリン酸塩を通過せしめて、リン鉱を生成せしめる過程で Sr^{++} と Ca^{++} が交代を起すことを確めたことや、またある種のリン灰石に Ca^{++} と Sr^{++} とが置きかわり、ストロンチウムの含有量が10%にも達するものがあること、(8)などによく一致することで、これはストロンチウムの化学的性質やイオン半径がカルシウムと酷似していることから、ストロンチウムがカルシウムに置き代り易くそのため次第にリン鉱に濃縮される傾向にあるためと考える。

ヒ素の含有量は表1に示すように、琉球諸島産リン鉱にAsとして2ppm~100ppmの範囲で平均12ppmを示し、南洋群島産リン鉱で10ppm~23ppmの範囲で平均16ppmを示し、いく分か琉球産より高い値を示している。

その他の地区でも3ppm~27ppmを示している。これらの値はFlorida, Angaur, Idaho, Christmas産のリン鉱についてしらべた柘植の報告、(9)リン鉱中のヒ素0.0405%~0.0007%の値に近いものである。

Table 2. Distribution of Strontium and Arsenic in Bat Guano

No.	SrO (%)	As (ppm)	CaO (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	P_2O_5 (%)	depth
9B-1	0.19	2.4	1.05	4.65	1.68	surface
9B-2	0.23	2.2	1.37	6.67	1.79	10 cm
9B-3	0.15	2.8	1.02	18.88	19.45	20 cm
9B-4	0.31	5.4	5.07	19.83	23.25	30 cm
9B-5	0.83	3.5	25.70	13.65	28.25	40 cm
9B-6	0.76	3.4	49.21	1.58	15.32	50 cm
9B-7	0.60	2.0	55.39	0.38	0.06	bottom

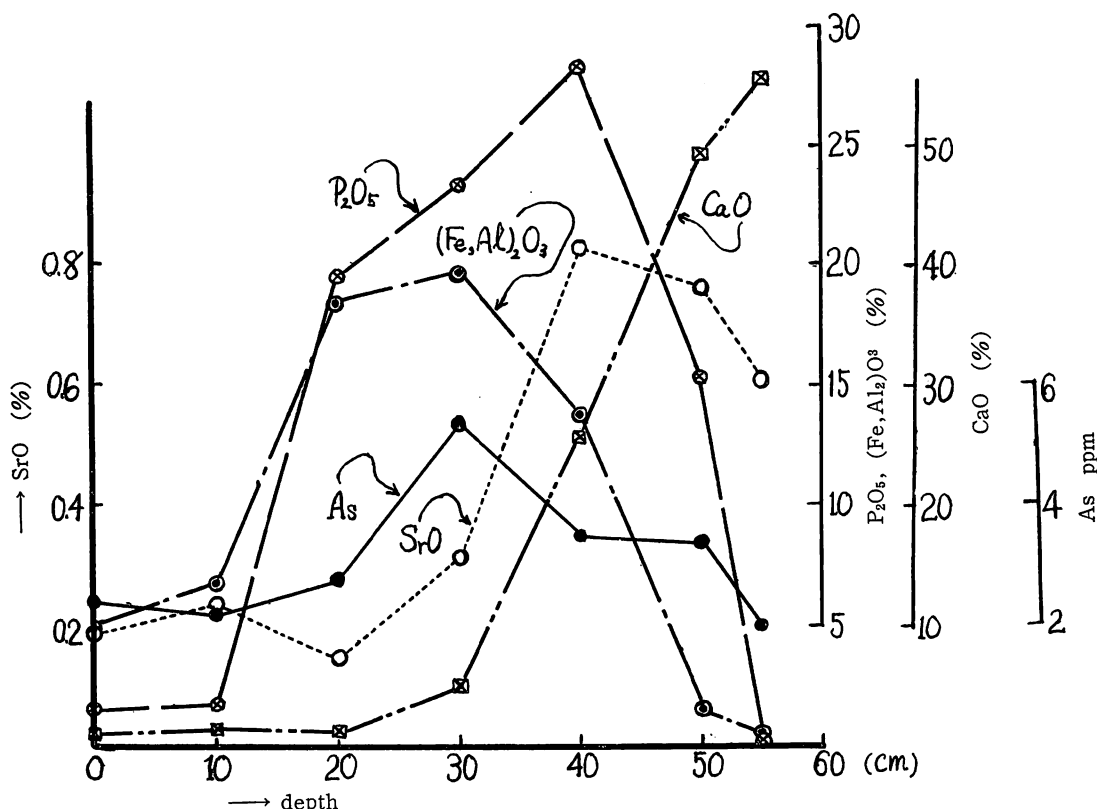


Fig. 1 Vertical distributions of SrO, As, P₂O₅, (Fe, Al)₂O₃ and CaO in the accumulated Bat Guano

As/Fe₂O₃+Al₂O₃ の比は琉球産で $0.30 \times 10^{-4} \sim 2.55 \times 10^{-4}$ の範囲で平均 1.55×10^{-4} の値を示しはる一定の値を示しており、南洋群島産で $2.3 \times 10^{-4} \sim 23.3 \times 10^{-4}$ の範囲で琉球産よりいく分か高い値を示している。

図2に示すようにヒ素と鉄、アルミニウム含量との間には明瞭な正の相関関係があり、相関係数 $r=+0.77$ で高度に有意である。

これはヒ素が水酸化鉄によく吸着されてその沈積物中に濃縮され易いことや、鉄を多く含むボーキサイドに鉄の含有量の少ないボーキサイドよりもヒ素がより多く含有され、ある種のボーキサイドに於ては As₂O₃ として 500 ppm に達するものもあるということ、(20) などとよく一致することでヒ素のリン鉱への濃縮に鉄が大きな役割をはたしていることを示すもので興味深い。特に北大東島のリン酸鉄アルミナ鉱に 100 ppm もの多量のヒ素が含まれていることは先のボーキサイドに高いヒ素含有のものがあるとのことともよく一致している。

この関係は表2および図1に示すように、宮古島の石灰洞に産するバットグアノ堆積層に於ても明らかに認められる。すなわちヒ素は表層に於て 2 ppm を示すが下層にうつるにつれて増加し、鉄アルミナの最も高い層に於て 5 ppm の最高に達している。この様にリン鉱のヒ素はグアノ中のものが鉄によって次第に濃縮されたことが明らかに認められる。

グアノの様な有機物が年月とともに変質し基岩の石灰岩と交代して生じたと考えられるリン鉱に有機物がどれほど、またどのように残されているかということはリン鉱の構造とも関連し

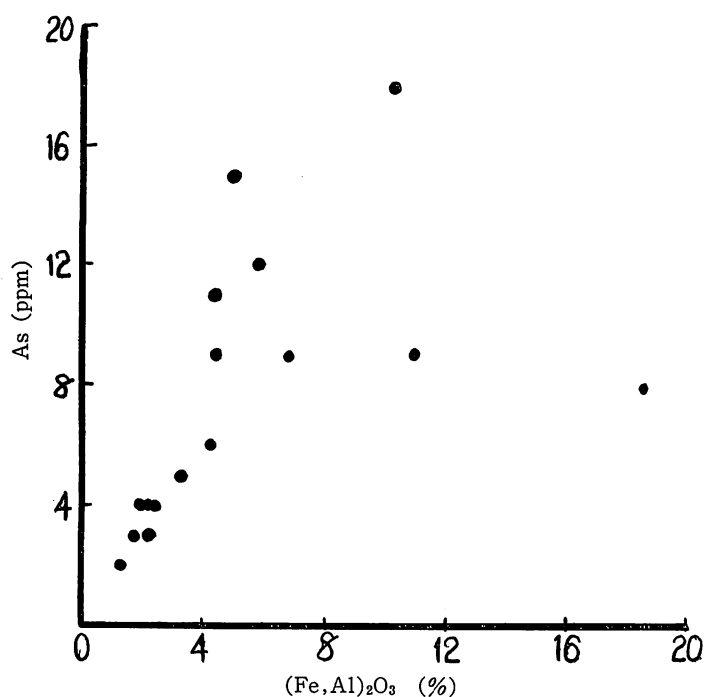


Fig. 2 Relation between Iron, Aluminum and Arsenic contents

Table 3. Organic carbon Content of the Phosphate Ores

No.	Org-C (%)	No.	Org-C (%)
6-C	0.18	30	1.77
19-B	0.38	31	0.43
2	0.26	32	0.24
25	0.41	33	0.78
20	0.14	34	0.19
15	0.28	23	0.22
6-B	0.20	37	0.71
11	0.27		
0-B	0.41	42	0.21
6-A	0.14	44	1.33
5	0.39	50-A	0.046
3	0.43		
1-B	0.17		
8	0.22		

Table 4. Variation of Organic-Carbon in Accumulated Bat Guano

No.	Org-C (%)	Moist + IgLoss (%)	CO ₂ (%)	(Moist + IgLoss) - CO ₂ (%)	depth
9B-1	33.02	83.25	—	83.25	surface
9B-2	24.55	65.15	—	65.15	10 cm
9B-3	9.04	44.14	0.02	44.12	20 cm
9B-4	3.98	33.45	0.36	33.09	30 cm
9B-5	1.55	26.03	2.33	23.70	40 cm
9B-6	1.17	31.01	24.42	6.59	50 cm
9B-7	—	43.58	43.29	0.29	bottom

て興味深い問題である。ここでは有機物の残存度を知るために酸化滴定法によって有機炭素をしらべた。その結果を表3に示す。

表に見るように14種の琉球諸島産リン鉱に於ては有機炭素はCとして0.14%~0.43%の範囲で平均0.27%を示し、7種の南洋群島産リン鉱に於ては0.19%~1.77%の範囲で平均0.62

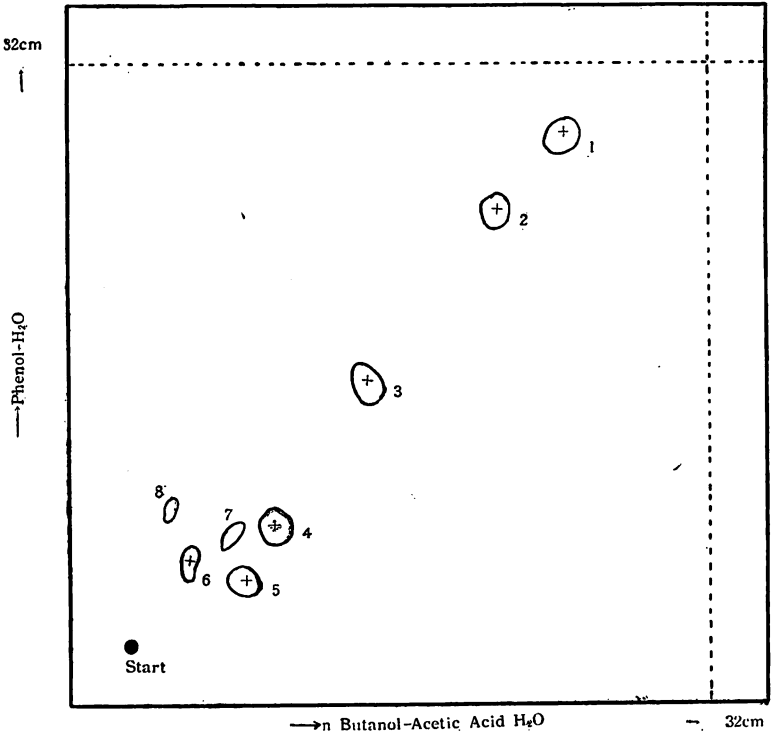
%を示し琉球産よりいく分か高い。

その他の地区に於ても0.04%～1.33%を示している。柘植ら(2)の調査によると Idaho に最も多く2.5%を示し，Angaur 0.14～0.46% Christmas, Ocean, Morocco 等は0.04～0.09%を示すと報告してあり，著者の値もほぼこれに近い。

表4に宮古島の石灰洞のグアノ堆積層の層による有機炭素の減少のようすを示す。堆積層の表層から下層に移るにつれて有機炭素の減少が認められる。

Table 5. Amino Acid of the Phosphorite Detected by Two-dimensional Paper Chromatography

No.	30	33	31	19-B	6-C	Rf	
						Phenol -H ₂ O	n-BuOH -HAc-H ₂ O
Org-C (%)	1.77	0.78	0.43	0.38	0.18		
Leucine	++	++	—	—	—	0.88	0.74
Valine	++	++	+	—	—	0.75	0.63
Alanine	++	++	+	+	—	0.46	0.41
Cystine	++	++	+	+	+?	0.15	0.10
Aspartic Acid	+++	+++	+++	++	+	0.12	0.20
Glutamic Acid	+++	+++	+++	+++	+?	0.21	0.25



1. Leucine, 2. Valine, 3. Alanine, 4. Glutamic acid,
5. Aspartic acid, 6. Cystine, 7. ?, 8. ?

Fig. 3 Two-dimensional Paper chromatogram of Amino acid

4. アミノ酸の検出

貝殻化石中に無機物の外に有機物としてコンキオリン（硬タンパク質）と有機色素が含まれていることは調べられている。(22)

リン鉱中にも先に述べたように多量の有機炭素が含まれていることから、コンキオリンの如きものの含有が考えられるので、次の方法によって蛋白質の成分であるアミノ酸の検出を試みた。

リン鉱を6N塩酸で分解し、可溶分を口別除去し、残留物を封管内で12N塩酸で24時間加熱加水分解し、残渣を口別し口液を減圧濃縮して、これを n-ブタノール、酢酸、水（4:2:1）と12%含水フェノールを展開剤としてペーパークロマトグラフィーで二次元展開を行って含有アミノ酸を検出した。

その結果を図3と表5に示す。検出アミノ酸は図3に示すようなスポットを与えるが、表5に見るように検出されたアミノ酸はロイシン、バリン、アラニン、シスチン、アスパラギン酸、グルタミン酸の6種で、他にも図に示すような不明なスポットを認めたが確認は出来なかった。アミノ酸の種類と有機炭素の含量との間には関連が見られ、有機炭素の含量の多いものほどアミノ酸の種類も多く、スポットの明瞭度も良い。これは有機炭素の少ないものは有機物が分解されてアミノ酸の種類が少なくなったとも考えられるが、またペーパークロマトグラフィーの検出感度にも一つの原因があるものとも考えられる、すなわち有機物含量の多いものはアミノ酸の濃度が高く、そのため感度が低くても検出され易いが、有機物の含量が低いものはアミノ酸の濃度も低くなるために、感度が低いと検出され難いためと考えられるからである。

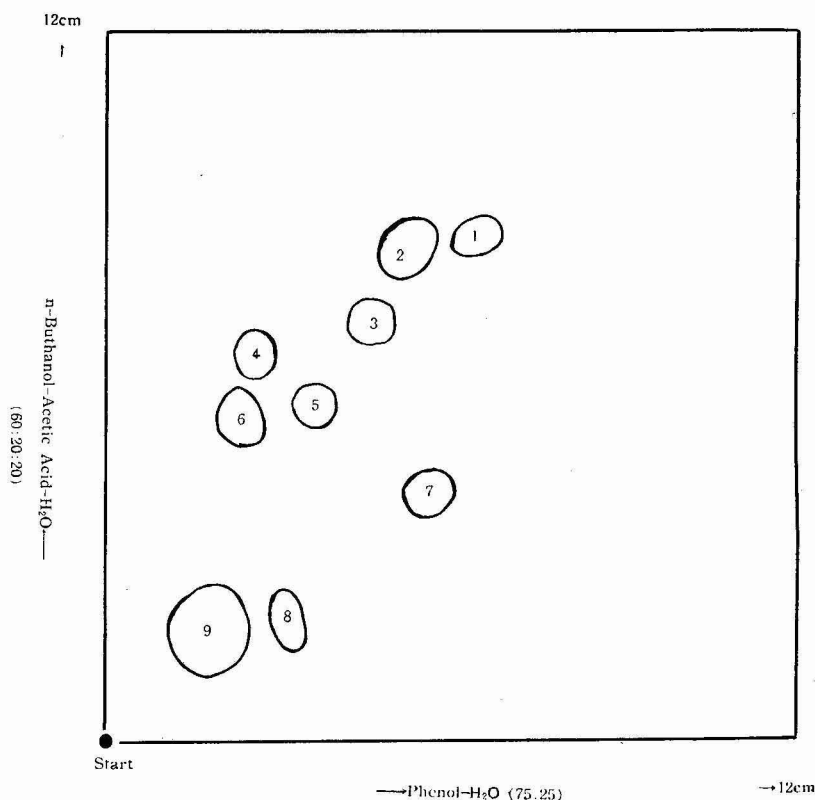
それでこれをさらに検討するためアミノ酸の検出方法を換えて、鋭敏性がペーパークロマトグラフィーより勝れ、迅速で簡便で分離能も良いとされる(23) 薄層クロマトグラフィーによって同一試料についてアミノ酸の検出を試みた。吸着剤は Merck 製 Kieselgel G を用い二次元展開に溶媒として、フェノール、水（75:25）を用い2次元展開に n-ブタノール、酢酸、水（60:20:20）の展開剤を用いて室温（20°~25°C）に於て2次元展開を行った。

結果を図4と表6に示す。

表に見るようにペーパークロマトグラフィーに比較して明らかに感度が良く、検出アミノ酸の種類は No. 30 に於ても更に増加し、ペーパークロマトグラフィーで検出した、ロイシン、

Table 6. Amino Acid of the Phosphorite Detected by Two-Dimensinal Thin Layer Chromatography

Amino Acid \ No.	30	31	33	19-B	0-B	6-C
Aspartic Acid	++++	+++	+++	+++	++	++
Glutamic Acid	++++	+++	++	++++	+++	-?
Alanine	++++	+++	+++	++++	++++	++
Valine	++++	+++	+++	++++	+++	++
Leucine	++++	+++	+++	+++	+++	+++
Arginine	++	++	++	++	++	+
Cystine	++	+	+	++	-	-
Proline	++	++	+	++	++	+
Phenyl-alanine	++	++	+	+	++	+



1. Phenyl-Alanine, 2. Leucine, 3. Valine, 4. Gultamic acid, 5. Alanine,
6. Aspartic acid, 7. Proline, 8. Arginine, 9. Cystine

Fig. 4 Two-dimensional Thin-layer Chromatogram of Amino acid.

バリン，アラニン，シスチン，アスパラギン酸，グルタミン酸の6種のほかにアルギニン，プロリン，フェニールアラニン，の三種類が検出された。No. 30 より有機炭素含量の少ない，No. 31, 19-B, 0-B, 6-C, 等についてもペーパークロマトグラフィーでは検出されなかったアミノ酸が検出され，No. 30, 31, 33, 19-Bに於てはスポットに強弱の差はあるが皆一様にアスパラギン酸，グルタミン酸，アラニン，バリン，ロイシン，アルギニン，シスチン，プロリン，フェニールアラニンの9種類のアミノ酸が検出される。しかし No. 0-Bや6-Cに於ては有機炭素も0.41%や0.18%と他と比較して少なくなるに比例してアミノ酸の検出数も少なくなり，0-Bに於ては9種類のアミノ酸のうちシスチンを6-Cに於てはシスチンとグルタミン酸とが検出されなくなっている。

これは貝殻化石に於て，コンキオリンは時日の経過とともに分解され易い状態になり，そのため古い化石ほど検出されるアミノ酸の種類が少ないという報告(24)と一致しており，このことから考えて有機物が一部分解してアミノ酸の種類の少ないものになったことなども考えられる。

南洋群島産や琉球諸島産と産地の相異によらずアミノ酸の種類が類似して居り，そのアミノ酸が人間の歯の中に含まれる次の15種のアミノ酸(24)すなわちアスパラギン酸，スレオニン，ゼリン，グルタミン酸，グリシン，アラニン，バリン，ロイシン，チロシン，フェニールアラ

ニン、ハイドロオキシプロリンヒスチジン、リジン、アルギニン、プロリンハイドロオキシリジン等のうち9種類のアミノ酸をリン鉱から検出し得たことはリン酸塩を含む歯とリン鉱の類似性から考えて、歯とリン鉱の構造とそれに含まれる蛋白質の間に或る関連のあることを示唆するもので興味深い問題である。

5. 総 括

リン鉱の微量成分であるストロンチウム、ヒ素および有機物の含有量をしらべ、それらの地球化学的挙動について考察し、次のような結果を得た。ストロンチウムは炎光法で、ヒ素は蒸溜後モリブデン青法で比色し、有機炭素は酸化法で滴定した。

ストロンチウムは琉球産リン鉱で平均0.56%で南洋群島産リン鉱で平均0.83%であり、SrO/CaOの比は各々0.014と0.016を示しはゞ等しい値を示す。

ヒ素は琉球産リン鉱で平均7ppmで南洋群島産リン鉱で平均16ppmを示し南洋群島産がやゝ多い。ヒ素は鉄、アルミニウムと正の相関がありその濃縮に深い関連のあることが見られる。

バットグアノ堆積層に於てはストロンチウムはリン酸と行動を共にし、ヒ素は鉄、アルミニウムと行動を共にしているのが見られる。有機炭素含有量は琉球産リン鉱で平均0.27%南洋群島産リン鉱で平均0.62%を示す。

リン鉱中の有機物の存在状態を知る手がかりとしてアミノ酸の検出をペーパークロマトグラフィーと薄層クロマトグラフィーの二つの方法で試み、前者の方法で6種類、後者の方法で9種類のアミノ酸を検出した。アミノ酸は有機物含有量の多いものに種類も多く、有機物含有量の少ないものには種類も少なくなる。検出された9種類のアミノ酸はアスパラギン酸、グルタミン酸、アラニン、バリン、ロイシン、アルギニン、シスチン、プロリン、フェニールアラニン等である。有機物の少ないものには検出されたアミノ酸は7種でグルタミン酸とシスチンの2種が検出されない。

終りに本研究に色々と御援助下さいました東京工業大学理工学部分析化学教室の皆様および薄層クロマトグラフィーで色々と協力してくれた新城光雄君に厚く御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- (1) V. M. Goldschmidt., Geochemistry p 248 (1958) Oxford
- (2) 菅原 健: 化学と工業 12 528 (1959)
- (3) 浅利民弥: 日化 71 12 (1950)
- (4) 浅利民弥: 日化 71 156 (1950)
- (5) 浅利民弥: 日化 71 205 (1950)
- (6) 浅利民弥: 日化 71 369 (1950)
- (7) V. I. Spitsyn, and V. V. Gromov., pochvovedenie No. 1245-50 (1959)
- (8) K. Rankama., Th. G. Shama., Geochemistry p 740 (1949)
- (9) V. M. Goldschmidt., Geochemistry p. 474 (1958) Oxford
- (10) 兼島 清: 本誌 6 11-26 (193)
- (11) 土橋正二, 関戸栄一: 日化 77 708-712 (1956), 池田重良: 日化 78 1225 (1957)

- (12) 太秦康光，那須義和，瀬尾淑子：日化 81 431 (1960)
- (13) 日本化学会編：実験化学講座 15 分析化学（上） p 246 (1958) 丸善
- (14) R. J. Evans., S. L. Bandemer., Anal. Chem 26 595 (1954)
- (15) 日本化学会編：実験化学講座 15 分析化学（下） p 82 (1958) 丸善
- (16) 農林省農技研：土壤分析法 p 66 (昭和28年)
- (17) L. L. Ames., Econo. Geol. 55 354-362 (1960)
- (18) O. B. Dudkin., Materialy po Mineralogii Kolsk Poluostrova Kirousk 107-111 (1959)
- (19) 柘植利久：土壤肥料 19 130-133 (1949)
- (20) V. M. Goldschmidt., Geochemistry. 471-472 (1958) Oxford
- (21) 柘植利久，吉田 環，寺田静生：土壤肥料 22 217 (1951)
- (22) 三橋達雄：日化 83 123 (1962)
- (23) 橋本庸平：薄層クロマトグラフィー p 17 (1963) 広川書店
- (24) W. G. Armstrong., Arch. Oral. Biol. 5 115-124 (1961)
- (25) Yasushi Kitano and Nobuko Kawasaki., J. Earth. Sci. Nagoya. Univ. 6 No. 2 63-74 (1958)

(1963年 4 月 日本化学会第16年会講演)