報 文

珪酸塩中の微量元素の分光分析法

第1報：斜長石中の微量元素の定量

飯 田 忠 三*

(昭和35年11月12日受理)

Spectrochemical Determination of Trace Elements in Plagioclase Feldspars.

Chûzô IIDA

(Chemical Institute, Faculty of Science, Nagoya University)

Procedures of spectrochemical determination of trace elements such as Ba, Cu, Fe, Ga, Li, Mn, Rb, Sr and Ti contained in plagioclase feldspars are described.

The cathode layer excitation with d.c. arc of 180 volts is used. The standard mixtures corresponding to the anorthite contents of 0-100% are prepared by mixing silica, alumina, calcium carbonate and sodium carbonate and the effects of thus prepared matrices on the line intensities of above mentioned trace elements are studied and corrections are made for these effects.

As the internal standard, palladium, indium and calcium are used.

The effects of matrix compositions were remarkable for Ba, Cu, Li, Mn, Rb, Sr and Ti, while they were negligible for Ga and Fe.

Relative deviations from sixfold replicate analyses were about 15% for Ba, Cu, Ga, Mn and Ti, 10% for Fe and Rb, 5% for Li and 3% for Sr.

A Mannkopf type glass spectrograph is used for the determination of Ba, Li, Rb and Sr and a medium quartz spectrograph for other elements.

The standard samples G-1 and W-1 are analyzed for Ba, Li, Rb and Sr.

1. 緒 言

分光分析法は土壌、植物、珪酸塩岩石鉱物等に存在する多数の微量元素を同時に定量する際にしばしば用いられている¹⁾⁻³⁾。しかしながら他の分析法におけるのと同

様に、妨害元素の存在のため、精度 (accuracy) が十分の場合がある。とくに珪酸塩中の微量元素を定量する場合には、基体組成の分析線強度におよぼす影響は大きく、そのため同一試料中の同一元素に対する分析値も方法によって大きな差異を生ずるものである⁴⁾。従来この点については多くの基礎的研究が行なわれ⁵⁾⁻⁷⁾、マトリックス効果を打消すために、天然の含有量既知の岩石試

* 名古屋大学理学部化学教室 名古屋市千種区不老町

- 1) W. Van Tongeren: Contribution to the Knowledge of the Chemical Composition of the Earth's Crust in the East Indian Archipelago, I.II. Amsterdam (1938).
- 2) L. W. Strock: Spectrum Analysis with the Carbon Arc Cathode Layer. Adam Hilger, 1936.
- 3) R.L. Mitchell: Commonwealth Bureau of Soil Science, Tech. Comm. No. 44, (1948),

- 4) L.H. Ahrens: Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates, p. 25 (1954),
- 5) R.O. Scott: *J. Soc. Chem. Ind.*, **64** 187(1945).
- 6) W.R. Brode and D.L. Timma: *J. Opt. Soc. Am.*, **39** 478 (1949).
- 7) R.J. Grabowski and R.C. Unice: *Anal. Chem.*, **30** 1374 (1958).

料を標準にしたり⁸⁾⁻¹¹⁾,あるいは試料に適当な稀釈剤が加えられている¹²⁾.

著者は伊豆箱根地方火山岩中の微量元素含有量の変動と、火成岩の成因との関係を研究中であるが、これら岩石より分離した斜長石斑晶中の微量元素を分析するため、分析線対の強度比におよぼす主成分組成の影響をしらべ一般に珪酸塩中の微量元素の分析法について若干の知見を得たのでここに報告する。

2. 実 験

2.1. 標準混合物の調製

a) 基体: 斜長石は灰長石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, 以下 An と略す) と曹長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, 以下 Ab と略す) との連続固溶体として天然に産し, An 100% (すなわち Ab 0%) から Ab 100% (すなわち An 0%) までの任意の組成を有する. したがって An 含有量の変動に伴う微量元素の線強度の変化をしらべるため, それぞれ An および Ab に相当する次のとき基体をつくった.

An: CaCO_3 719.00 Al_2O_3 733.40 SiO_2 863.10mg

Ab: Na_2CO_3 404.33 Al_2O_3 390.0 SiO_2 1374.00mg

用いた試薬は, 無水珪酸は福島珪石で, 他はいずれもメルク特級品であり, 本実験で分析を目的とする微量元素はこれらには検出されなかった. この An および Ab をそれぞれ 1:9, 3:7, 1:1, 7:3 および 9:1 の割合に混合し, An 0 (すなわち Ab 100), An 10, An 30, An 50, An 70, An 90 および An 100 (数字はそれぞれ重量百分率を示す) の各基体計 7 コを調製した.

b) 微量元素混合物: 斜長石試料についての定性分析の結果を参考にして, 元素としてそれぞれ約 10 mg を含むような次のとき組成の混合物をつくった (単位 mg).

Ga_2O_3 13.94 (10.36)	SrCO_3 16.90 (10.03)
Fe_2O_3 14.42 (10.08)	BaCO_3 14.37 (10.00)
TiO_2 17.48 (10.48)	
CuO 12.71 (10.15)	Li_2CO_3 53.23 (10.00)
MnO 16.13 (10.11)	RbCl 14.44 (10.00)

- 8) A. Kvalheim: *J. Opt. Soc. Am.*, **37** 585(1947).
- 9) S.R. Taylor and K.S. Heier: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **13** 293 (1958).
- 10) S.R. Taylor and K.S. Heier: *ibid*, **15** 284 (1959).
- 11) S.R. Taylor and K.S. Heier: *ibid*, **17** 286 (1959).
- 12) E.K. Jaycox: *Anal. Chem.*, **27** 347 (1955).

ここで括弧の中の数字は元素としての重量である.

この微量元素混合物を先に調製した 7 コの基体で稀釈し, 各基体につき, 2,000, 1,000, 500, 200, 100, 50, 20, 10 および 5 ppm の濃度段階の標準混合物 9 コをつくった. また後述のように, ストロニウム, バリウム, リチウムおよびルビジウムを分析する場合には内部標準としてカルシウムを用いたので, これらの元素に対しては An 5 および An 20 のものもつくった. したがって混合物は全部で $9 \times 9 = 81$ コである.

c) 内部標準: 分析目的元素を撮影方法によって, つぎの 3 群にわけた.

A: 銅, ガリウム, 鉄, マンガンおよびチタン

B: バリウムおよびストロニウム

C: リチウムおよびルビジウム

A 群の諸元素の分析には Ahrens⁴⁾ の方法に従って, 分光分析用炭素粉末に金属パラジウム粉末と酸化インジウムを加え, パラジウムおよびインジウムの含有量が 0.01% になるようにした. この炭素粉末と試料とを 1:1 に混じて実験に供する. 銅, 鉄, マンガンおよびチタンに対してはパラジウムを, ガリウムに対してはインジウムを内部標準元素として使用した. B 群の諸元素に対しては試料を等量の分光分析用炭素粉末で稀釈し, C 群のリチウムおよびルビジウムに対しては, 試料と分光分析用炭素粉末および食塩を 1:1:1 に混合した. B 群および C 群の諸元素に対する内部標準元素としては, 基体中のカルシウムを用いた.

2.2. 撮影条件

Table 1 に示す. 使用電極は Fig.1 に示す. 予備実験の結果, リチウムおよびルビジウムの分析の場合, Fig. 1 の (a) と同じ電極では炭素極の消耗速度と試料の蒸発速度とが著しく異なり, 弧光のフラッキがはげしいため, 試料充填孔の壁の厚さをうすくし, かつ対極の直径も小さくして (b) のようにした. このようにすれば, リチウムおよびルビジウムの発光は安定する¹³⁾. なお両電極とも 1 回の点弧に必要な試料の量は約 8 mg である.

2.3. 測 光

Table 1 に示したように, 島津直読式マイクロホトメータにオランダの Kipp 社製ポータブルガルバノメータ (AH 70 C) を連結し, 分析線と内部標準線のガルバのふれの逆比をもって相対強度比とした¹⁴⁾. なおストロ

- 13) L.H. Ahrens: *Spectrochemical Analysis*. Addison Wesley, p. 50 (1950).
- 14) 飯島, 永井, 宮下: 分光研究 **6** 28 (1957).

Table 1. Experimental conditions for the determination of minor and trace elements in plagioclase feldspar.

Spectrograph: Intermediate focussing was used for all elements.

a) Cu, Ga, Fe, Mn and Ti

Medium quartz spectrograph.

b) Ba, Sr Li and Rb

Large glass spectrograph of the Mannkopff type.

Excitation: D.C. 180 V. Cathode layer method with a step sector (ratio 1/2).

Exposure:

a) Cu and Ga

First arcing of 75 sec. with 3 amp. was exposed without pre-burning.

b) Fe, Mn and Ti

After exposing the first 75 sec. for Cu and Ga, the following 60 sec. with 5 amp. were not exposed. Then the plate was shifted and the next 60 sec. with 8 amp. were exposed for Fe, Mn and Ti.

c) Ba and Sr

First arcing of 60 sec. with 5 amp. was not exposed. The next duration of 30 sec. with 7 amp. was exposed.

d) Li and Rb

First 60 sec. with 3 amp. and the next 70 sec. with 7 amp. were exposed.

Electrode: See Fig. 1.

Photographic emulsion:

a) Cu, Ga, Mn, Fe and Ti

Fuji spectroscopic process plate.

b) Ba and Sr

Fuji Neopan F film.

c) Li and Rb

Sakura Infrared 750 film.

Densitometry: Shimadzu direct reading microphotometer combined with the Kipp's portable galvanometer (AH 70 C).

Fig. 1 The electrodes used for the determination of (a) Cu, Fe, Ga, Mn, Ti, Ba and Sr and (b) Li and Rb. (figures in mm)

The lower electrode is used as the cathode.

ンチウムおよびバリウムの分析線ならびにカルシウムの内部標準線はいずれも強度が大きすぎるため、それぞれセクターで減光した3段目 (1/4 に減光されたもの) および2段目 (1/2 に減光されたもの) のスペクトル線について測光した。

2.4. 分析線対

使用した分析線対を定量可能範囲とともに Table 2 に示す。従来, Cu I 3273.96 あるいは Cu I 3247.54 に対する内部標準線としては In I 3256.09 または In I 3258.56 がよいとされているが¹⁵⁾, 本実験条件では再現性および検量線の直線性の観点から Pd I 3242.70 を内部標準線とした, なお使用した中型分光器では, Cu I 3247.54 と Fe I 3248.21 は重なるので, Fig. 2 に示したように, Fe I 3248.21 の発光しない時間 (3 Amp., 0~75 秒) に露光して銅およびガリウムの分析線およびインジウム,

15) L.H. Ahrens: 前出 p. 77 (1954).

Table 2. Analytical line pairs and ranges of application.

Ele- ment	Analytical line pairs				Ranges of application (ppm)
	Analysis lines		Internal Standard lines		
Cu	Cu I	3247.54	Pd I	3242.70	5—1000
Fe	Fe I	2929.01	Pd I	3242.70	2000—8000
Ga	Ga I	2943.64	In I	3256.09	10—1000
Mn	Mn	2801.06	Pd I	3242.70	10— 500
Ti	Ti II	3241.99	Pd I	3242.70	20—2000
Ba	Ba I	4554.04	Ca I	4585.87	10— 200*
Sr	Sr I	4607.33	Ca I	4585.87	50—1000
Li	Li I	6707.84	Ca I	7148.15	5— 200
Rb	Rb I	7800.23	Ca I	7326.15	5— 200

* By making the densitometry of the reduced portions of these lines by a step sector, the range of application can be extended to 200–2000 ppm.

Fig. 2 Volatilization curves for Cu I 3247.54 and Fe I 3248.21.

パラジウムの内部標準線を撮影したのち、乾板をずらして鉄、マンガンおよびチタンについて露光した。リチウムおよびルビジウムの分析には Na I 5682.66 あるいは K I 6938.98 が内部標準線としてよく使用されているが¹⁶⁾⁹⁾¹⁰⁾、予備実験の結果、Na I 5682.66 は Li I 6707.84 および Rb I 7800.23 に比し強度が弱すぎ、またカリウムは斜長石試料中の含有量が未知のため、基体中の Ca I 7148.15 および Ca I 7326.15 をそれぞれリチウムおよびルビジウムに対する内部標準線として使用した。

3. 結 果

3.1. An 含有量に伴う強度比の変動

An 100 から Ab 100 までの 7 コ (バリウム, ストロ

16) L.H. Ahrens: 前出 p. 53 (1954).

ンチウム, リチウムおよびルビジウムの場合は An 100 から An 5 までの 8 コ) の基体中に各微量元素を一定量ずつ含有する試料についての結果を Fig. 3, 4 および 5 に示す。これらの図には横軸に An 含有量を、縦軸に相対強度比を目盛った。Fig. 3 はガリウム 200 ppm と銅、マンガンおよびチタンをそれぞれ 100 ppm ずつ含む試料についての結果を示したものである。この図からガリウムは An 含有量の変化によって強度がほとんど影響されないことがわかる、またチタンは Ab 100 で強度比が最大で、An 10 で急に減少し、以後、わずかに減少してゆき、An 100 でやや大きく減少している。銅は Ab 100 から An 30 まで減少をつづけ、An 30~50 において最小値を示し、以後 An の増大につれて増大し、An 100 においては、Ab 100 と同程度の値を示す。マンガンは An 10, An 30, An 50 において大きな値を示し、以後 An 含有量の増大につれて減少している。Fig. 4 はバリウム 200 ppm およびストロンチウムを 100 ppm ずつ含有する場合の An 5 から An 100 までの強度比の変化を示したものである。この図から次のことがわかる。バリ

Fig. 3 Variation of intensity ratios with the anorthite contents.

ウムは An 5 から An 50 までは An 含有量の増加につれて急激に減少し、以後 An 100 まで一定の強度比を示す。ストロンチウムは An 5 から An 50 まではバリウムと同様な変化の傾向を示すが、An 50 から An 100 においては An 含有量増加につれて徐々に減少しているようである。珪酸塩岩石中のストロンチウムを定量するために行なわれた Turekian¹⁷⁾ らの研究結果も同様な傾向を

17) K. K. Turekian, P. W. Gast and J. J. Kulp: *Spectrochim. Acta*, 9 40 (1957).

Fig. 4 Variation of intensity ratios with the anorthite contents.

示している。リチウムおよびルビジウムをそれぞれ 10 ppm ずつ含む場合を Fig. 5 に示す。リチウムは An 10 から An 60 近傍までゆるやかではあるが直線的に減少し、以後 An 100 まで一定の強度比を示す。ルビジウムは An 10 から An 30 までほぼ一定で、以後 An 100 まで直線的に減少している。

Fig. 5 Variation of intensity ratios with the anorthite contents.

以上、各元素について、斜長石中に存在すると思われる濃度についての変化図を示したが、他の濃度においてもこれらの図を平行移動した図が得られる。

3.2. An 含有量に対する補正曲線

An 70 を基体とする標準混合物を使用して検量線を作成し、実際の分析に使用する場合には、それぞれの微量元素の分析線対について得られた強度比に対し、前述の Fig. 3 から Fig. 5 に従って、分析試料中の An 含有量による補正をおこない、基体組成による影響を除かねばならない。

Fig. 6-a に種々の An 含有量の標準混合物について

得られたストロンチウムの検量線を例として示す。右端の縦軸は An 70 を基準とした場合の各検量線の平行移動距離を示すための目盛 (mm) である。この図において、横軸の 100 ppm の点を通り、縦軸に平行な直線が各検量線と交わる点を a, b, c, d, e, f, g および h とすると、これらの各点は Fig. 4 の各点に対応する。100 ppm 以外の濃度の場合にも Fig. 4 を上下に平行移動した図が得られることはすでに述べたが、このことは Fig. 6-a において各検量線が平行であることを意味する。したがって Fig. 6-a において、縦軸に平行で横軸の 50~1000 ppm までの間を通る任意の直線と各検量線との交点をそれぞれ A, B, C, D, E, F, G および H とすれば、FA, FB, FC, FE, FG および FH はそれぞれ An 70 の検量線を使用する場合の補正值である。すなわち An 70 の基体を有する標準混合物を使用した場合、試料の An 含有量に応じて加えるべき補正であって、これを Fig. 6-b に示す。

Fig. 6-a Series of the working curves for strontium.

Fig. 6-b Correction curve for the determination of strontium.

この補正曲線を使用して含有量を決定する手順について述べる。いま試料の An % が 36% であったとすると、6-b から補正值は -10 mm である。得られた強度比

が 1.65 であったとすると, An 70 の検量線から直接に求められるストロンチウムの濃度は 320 ppm である. 得られた強度比に, 検量線の図上で -10 mm の補正を加えると 1.13 になり, これに対応する濃度は An 70 の検量線から 175 ppm として求められる. すなわち $320 - 175 = 145$ ppm が An 70 の検量線を使用して An 36%

の試料中のストロンチウムを定量する際に加えられるべき補正である. 換言すれば, 基体組成を考慮せずに定量すると, いまの場合, +145 ppm の誤差を生ずることになる. 同様にして他の元素についてもそれぞれの補正曲線から含有量を決定することができる.

Tadle 3—a にはこのようにして求めた伊豆箱根地方

Table 3—a. Result of trace elements determination in several plagioclase specimens*.

Sample (An %)	Cu			Mn			Ti			Ba		
	U.V. (ppm)	C.I.R. (mm)	C.V. (ppm)	U.V. (ppm)	C.I.R. (mm)	C.V. (ppm)	U.V. (ppm)	C.I.R. (mm)	C.V. (ppm)	U.V. (ppm)	C.I.R. (mm)	C.V. (ppm)
1 (96)	38	-7	26	48	+5	62	73	+4	95	5	0	5
2 (90)	1520	-5	1130	19	+5	25	68	0	68	9	0	9
3 (88)	31	-4	24	47	+4	60	87	0	87	13	0	13
4 (85)	29	-3	25	66	+4	79	96	0	96	19	0	19
5 (36)	48	+1	50	25	-7	17	97	-2	87	137	-6	98

Sample (An %)	Sr			Ga**	Fe**
	U.V. (ppm)	C.I.R. (mm)	C.V. (ppm)	(ppm)	(%)
1 (96)	90	+10	165	56	.66
2 (90)	108	+ 7	170	59	.45
3 (88)	125	+ 5	170	53	.69
4 (85)	178	+ 4	225	54	.80
5 (36)	320	-10	175	27	.40

Fe and Rb: less than 10%

Li: about 5%

Sr: less than 3%

火山岩中の斜長石斑晶について得られた結果を示す, 表中, U.V. は強度比から An 70 の検量線上で直接求められた値で C.I.R. は試料中の An 含有量にしたがって, ストロンチウムに対する Fig. 6—b と同様な, 各元素に対する補正曲線から得られた補正值, C.V. は検量線の図上において, 強度比に対して C.I.R. を補正したのち, An 70 の検量線から得られた値 (最終値) である.

なおガリウムについては Fig. 3 に示したように, An 含有量が変化しても強度比は一定であるので, この補正は不要である.

Table 3—a の値はいずれも 6 回繰り返した値の平均値で, 相対偏差は脚註に示した.

3.3. 検 量 線

各元素の検量線は Table 2 に示した濃度において使用可能である. バリウムについては, 前述 (実験 2. 3. 測光) のように, 階段セクターで減光した 2 段目 (1/2

U.V.: Uncorrected values obtained from the intensity ratios.

C.I.R.: Correction for the intensity ratios measured.

C.V.: Corrected values (final).

* Li and Rb in these plagioclase specimens were all less than the detection limit (5 ppm).

** For Ga and Fe, no correction was needed.

Relative deviations for each element are as follows:

Ga, Cu, Mn, Ti and Ba: less than 15%

に減光されたもの) のスペクトル線を用いると, 定量可能領域は Table 2 に示したように 10~200 ppm となり, 実用上狭すぎるので 200 ppm 以上の試料に対しては 3 段目 (1/4 に減光されたもの) を使用した. なお鉄の検量線は実際の斜長石試料中の鉄含有量が大きく, 本実験で調製した標準混合物の濃度範囲外であったので, 鉄含有量既知 (化学分析値) の斜長石試料 3 コ (An 含有量 92, 81 および 68%) と, 鉄として 2000 ppm を含む標準混合物 (An 70%) を使用して作製した, 結果は鉄含有量 0.2% から 0.8% まで直線となるので, 少なくともこの濃度範囲においては, An 含有量による影響は考えなくともよいものと思われる.

4. 本法の精度

伊豆箱根地方の火山岩から分離した斜長石斑晶について求めた再現性は Table 3—a に示した. 標準岩石試料 W-1 (輝緑岩) および G-1 (花崗岩) を用いて, 4 回ずつ繰り返して分析をした結果を, 他の研究者による値とともに Table 3—b に示す.

斜長石斑晶と異なり、W-1 および G-1 は、カルシウムおよびナトリウム以外の他の主成分元素の影響も考えられるので、A群の諸元素については測定を行なわなかった。W-1 および G-1 に対する補正には、それぞれのカルシウム含有量から算出した An 含有量を用いた。

Table 3-b において、ストロンチウムの値は他の研究者の値とよく一致しているが、W-1 について Ahrens⁴⁾ のあげた値は大きすぎるようである。Ahrens のあげた値は異なった方法で決定された、かなり差の大きな数値の値 (G-1: 120, 250, 280 および 450; W-1: 420, 120, 250, 180 および 450) の平均であるため¹⁸⁾、このなかには本研究および Turekian¹⁷⁾⁷⁾ により指摘

されたストロンチウムの線強度におよぼすカルシウムとナトリウムの影響が相当程度入っているものと思われる。筆者のバリウムの値は Ahrens のあげた値と Grabowski ら⁷⁾ による値の間である。これは Grabowski らが指摘しているように、バリウムの線強度はカルシウムのほかに、マグネシウムによっても強められるため、この両元素の影響を補正した Grabowski らの値が最も小さく、つぎにカルシウムの影響のみを補正した本法の値が大きくなるものであろう。リチウムについては、Ahrens のあげた値とよく一致しているが、Shaw¹⁹⁾ らの値よりは若干小さい。これは、Shaw らが、標準混合物として花崗岩様の基体を用いたため、Fig. 5 でみら

Table 3-b. Comparison of the results of Ba, Sr, Li and Rb in G-1 and W-1 (ppm).

Sample	G-1				W-1			
Element	Ba	Sr	Li	Rb	Ba	Sr	Li	Rb
1)	1300	280	22	570	270	290	9	64
2)	1080	256			145	180		
3)		287(262)				172(173)		
4)		263				197		
5)		263		216		177		28.5
6)			26	283			12	24
Present Work	1200	290	22	187	200	190	8	26

- 1) L.H. Ahrens: Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates. (1954)
- 2) R.J. Grabowski and R.C. Unice: *Anal. Chem.*, **30**, 1347 (1958)
- 3) K.K. Turekian, P.W. Gast and J.L. Kulp: *Spectrochim. Acta*, **9**, 40 (1957)
- 4) J. Hower and Y.W. Fancher: *Science*, **125**, 498 (1957)
- 5) L.F. Herzog and W.H. Pinson Jr.: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **8**, 296 (1955)
- 6) D.M. Shaw, O.C. Wickremasinghe and J.N. Weber: *Anal. Chim. Acta*, **22**, 398 (1960)

れるように強度比の変化を生じたためと思われる。ルビジウムについては Herzog²⁰⁾ らによる同位元素稀釈法の結果とほぼ一致しているが、Ahrens のあげた値とは甚だしく異なっている。

5. 結 言

斜長石中の微量元素を定量するにあたり、主成分のカルシウムおよびナトリウムの微量元素の分析線強度におよぼす影響を定量的にしらべ、An 含有量 70% の場合の検量線に対する補正曲線を得た。この補正曲線を使用し

て、本法の精度を斜長石、W-1 および G-1 を試料としてしらべた。相対偏差は銅、ガリウム、マンガン、チタンおよびバリウムではそれぞれ 15% 以内、鉄 10% 以内、ルビジウム 10% 程度、リチウム約 5%、ストロンチウム 3% であった。また G-1 および W-1 中のバリウム、ストロンチウム、リチウムおよびルビジウムについて得られた値は、すでに報告されている他の研究者達の値とほぼ一致した。

本法を地球化学的研究に応用した結果については別に報告する。

終りに本研究にあたり、適切な御助言、御指導を戴いた山崎一雄教授に深謝の意を表する。

また本実験費用の一部は文部省科学研究費によるものであって、併せて謝意を表する。

- 18) L.H. Ahrens: 前出 p 29 (1954).
- 19) D.M. Shaw, O.C. Wickremasinghe and J.N. Weber: *Anal. Chim. Acta*, **22**, 398 (1960).
- 20) L.F. Herzog and W.H. pinson, Jr.: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **8**, 296 (1955).