X線マイクロアナライザ

中 村 忠 晴*

On Electron Probe Microanalyser

Tadaharu NAKAMURA

1. 緒 言

この数年間における分析機器の発展にはおどろくべきものが多い。同時に感度および精度の向上も著しいものがある。したがって、各研究分野において微量成分の分析が容易となつたため、従来難点であつた微量成分の検討が推測の域を脱つしうようになった。しかし、研究の進展とともに微量成分の所在が問題点となつて来た。すなわち、現在まで微量成分として示されて来た数値は、ほとんどの場合試料中に含有されている元素の平均値的なものであり、実際には均一に分布されているものか、局部的に主成分として所在しているのか判断しがたいうらみがあつた。また、元素の分布状態を知ることがまったく困難なことともいえる。そこで、発光分光分析あるいはX線分析などにより局部分析が行なわれるようになったが、その分析範囲は $n \times 10$ ミクロン程度以上であり、しかも測定試料は破損し原形を保つ事は難しいことである。さらに極微量な試料あるいは10ミクロン程度以下の局部分析は殆ど不可能な状態であつた。それらの難点と煩雑さをさけ、比較的容易に測定をなすものとしてX線マイクロアナライザーの有効性が認められるようになって来た。この分析装置の本質的な利点を示すと、電子プローブを用いてミクロン程度の極微細部の定性分析および定量分析が可能である。また、非破壊的に測定が行なえ、さらに電子プローブを走査することにより、試料表面の元素の分布を容易に観察することができ、なお迅速性もある。在来軽元素につ

いては難点があつたが現今では実用化されつつある。この様に多くの利点を持つているが高価のため充分に普及がなされていないので、その応用の報告は少ない。特に鉱物に関しては現在のところ僅少である。本稿においては、鉱物への応用に主眼をおき、実用面について記す。なお、X線マイクロアナライザーを理解されるとともに、その特長を利用し研究と同時に生産面においても発展の一助とならんことを願つて以下にのべる。

2. 装置の概略

X線マイクロアナライザー (Electron Probe Microanalyser 略して EPMA あるいは XMA) は1949年フランスの Castaing および Guinier¹⁾ により提案されてから、各国において装置の研究が盛んに行なわれ、特にフランス・イギリス・アメリカ・日本においては、1960年頃より実用化される様になった。その後、装置の改良が

第1図 X線マイクロアナライザーの系統図

受理 昭和40年12月25日

* 早稲田大学教育学部理学科地学教室 講師

なされ、現今では局部的な改良を除いては充分な実用性をもつ装置となつた。また、分析元素もナトリウム程度までであつたが現在では、さらに原子番号の小さい軽元素についても分光結晶などの研究も進み炭素・窒素そしてベリリウムにいたるまでの測定が可能となりつつある。本装置の測定機構の要約を示すと、まづ電子銃より発射させた電子を1~0.3ミクロン程度に絞り試料面上に照射し、1立方ミクロン程度(約 10^{-14} g)より発生する固有X線を利用し、蛍光X線分析と同様に分光結晶を用いて波長分離を行ない、その波長と強度を測定して、定性分析あるいは定量分析を行なうものである。すなわち試料中に存在する各元素から発生した固有X線をもちいて元素分析する物理的分析法である。分析方法としては、電子プローブを任意の一点に静止²⁾する点分析、試料移動によるか電子プローブを一直線上に走査する線分析、また、イギリスのCosslett³⁻⁹⁾らにより開発されたもので、電子プローブを二次元的に走査し、試料より

発生した固有X線の強度をブラウン管上に輝度変調して像を画かせ試料面上の元素分布を影像として観察する面分析などがある。本装置の原理については、国内にて、市の川竹男氏¹⁰⁾、紀本静雄氏¹¹⁾氏らが詳細に述べているので簡単に記しておく。〔図1〕は走査型X線マイクロアナライザーの系統図の一例で、いずれの装置も原理的には全く同様である。装置を大別すると次のようにわけられる。

1. 電子光学系 2. 試料室 3. X線分光器
4. 電子管回路

この分類にしたがつて実際の分析に必要なと思われる程度の説明は筆者が「化学の領域増刊60号・X線工業分析」に記しているのでここでは詳略する。測定に用いている装置の全体は参考として〔図2〕、〔図3〕に示しておく。

3. X線の発生

電子プローブを試料に照射した場合に、電子と物質との間に生じる物理的現象を〔図4〕のごとくCosslettは示している。実際については多成分系物質であるためまことに複雑であり、特にこれらの諸現象が定量分析において問題点となってくる。故に簡単ではあるが説明しておく。電子エネルギーがX線エネルギーに変換する割合は僅かで殆どが熱エネルギーに変換される。すなわちX線の輻射効率を

第2図 JXA-3A型日本電子製

第3図 TRA-25A型明石製

第4図 電子と物質との諸物理的現象
(V. E. Cosslett)

η^{12})とすれば次の関係がある。

$$\eta = C Z V$$

Z は原子番号、 V は電子線の加速電圧(KV単位) C は定数で約 1×10^{-6} である。これを普通の測定条件で考慮すると、X線への変換エネルギーは入射電子線エネルギーの1%以下となる。また物質中を通過してゆく電子が固有X線励起によるエネルギーの損失を Webster は次のとき関係をあたえている。これは物質 1cm あたりのエネルギー損失を示す。

$$dE/dx = k\beta^{-1.4}\rho_A Z_A/A$$

k は常数、 ρ_A は電子照射点の密度、 A はA元素の原子量、 β は光速との速度比、 Z_A はA元素の原子番号、ただしA元素が100%の場合である。さらに入射した電子の到達深度は前式より次の関係式をうる。

$$R_m = k(E^{1.7} - E_{KA}^{1.7})A/\rho_A Z_A$$

R_m は電子の到達深度(ミクロン)、 E は加速電圧、 E_{KA} はA元素のX線励起電圧、 ρ_A はA元素の電子照射点の密度、 Z_A はA元素の原子番号、 A はA元素の原子量である。普通の測定条件においての電子到達深度は約1ミクロン程度といわれている。また発生する固有X線強度と濃度との関係はもつとも単純に考えるならば、それぞれの固有X線強度を測定し、純元素のX線強度との比を求めれば知ることができる。すなわち同測定条件において、未知試料中に含まれる元素AのX線強度を I_A 、純粋なA元素から発生したX線強度を I_{100A} とすれば、試料中の元素Aの濃度 C_A は次のごとくである。

$$C_A = I_A/I_{100A}$$

しかし、実際においては試料の殆どは多成分系物質のため、吸収効果および二次蛍光X線励起効果などによる共存元素の影響¹³⁾があり、現在多くの検討がなされ、濃度との関係を詳細に示そうとしている。しかし、その現象は複雑であり、煩雑さをさけることができず充分とはいえない現況である。

第5図 研磨による鉱物種相互の汚染の可能性

第6図 蒸着の種類とX線強度の損失率

4. 試料の前処理

金属と異り、鉱物試料は一般に熱伝導性、電導性が悪く、特に硫化鉱物、炭酸塩鉱物では、電子線照射により熱分解を生じる場合がある。また入射した電子が過飽和となり、放電して測定が不可能となることがある。さらに装置の機構上のため、試料表面の凹凸の程度も考慮する必要がある。このため試料の前処理¹⁴⁾が充分でないと分析の精度はもとより測定にも困難を生ずる。

4.1 試料研磨

最近の装置はX線の取り出し角度が大となり凹凸への考慮は初期に比較して割合に安易となってきた。実用化されてはいないがX線の取り出し角度が90°の場合、凹凸が平面より $n \times 10$ ミクロン程度においてもその影響が殆どないとの報告¹⁵⁾がある。実測にあたり常法にて研磨し反射顕微鏡で100倍程度で観察し、おおむね平滑となつていれば充分測定することができる。測定位置が判っている場合はその部分が充分平滑であれば測定ができる。場合によっては、傷、凹凸が測定位置の目標となり、容易に位置の選定が行なえる利点もある。試料研磨に際し特に留意すべきことは研磨剤の汚染である。すなわち、軟弱な鉱物種、亀裂などのある場合、使用した研磨剤が埋め込まれ、誤測をする危険がある。したがって本装置による測定試料はダイヤモンドペーストによるのが最も良いことであり、同時に研磨も容易に完了する。一般に鉱石のような試料は軟鉱物種と硬鉱物種が共存しているため研磨のときに、これら鉱物自身が微細粉末となり汚染となることが考えられる。この汚染は研磨する以上さけるのは不可能なことである。特にミクロン以下である場合は測定時において判別することは全くできないことである。したがって、測定以前に試料面の鉱物種あるいは隣接鉱物の主成分を知っておく必要があり、測定において共存する元素については充分注意をしなければならない。その一例を〔図5〕に示す。これは閃亜鉛鉱と方鉛鉱とが隣接しているもので、方鉛鉱中に亜鉛が認められ

ているが、実存するものか、汚染によるものか確認し難いことである。ただし微量成分の場合の問題点であり主成分の測定については、このような考慮は無視できる。

4.2 試料面の保護

前述のごとく、試料の破損あるいは測定の困難を防ぐため、鉱物試料には必要なことである。これらは照射電子流を小にすれば防止が可能となるが発生X線の強度が小となり、検出器の感度外となる。したがって現在では一般に種々の影響を考慮される軽元素の蒸着により保護している。普通炭素の蒸着が行なわれているが、測定元素の種類によつてはアルミニウムを蒸着してもよい。しかし、炭素の蒸着の場合でも測定元素が軽元素であると〔図6〕に示すごとく蒸着膜の厚さが影響¹⁶⁾するので充分考慮する必要がある。ふつう500Å程度が適当と思う。また蒸着による影響は軽元素以外の場合は殆ど無視できる。

4.3 試料の加工

粉体試料・数十ミクロンの少数試料についても分析が可能であるが、測定するために加工せねばならない。粉末試料が比較的多量ある場合は市販の樹脂にて混合加工し研磨するのも一方法である。この場合、電導性塗料でアースをとり、さらに蒸着をほどこす。また樹脂中に測定に影響しない電導性物質（例えば金属粉）を混入させ

第7図 試料調整のいろいろ

るのも良い。それらの例を〔図7〕に示す。

5. 分析手段

電子プローブを操作することにより次のような分析手段がある。

1. 二次元的分析：主として試料面上の元素分布を定性的に観測するものである。
2. 一次元的分析：電子プローブを直線上に走査するか、電子プローブを静止し試料を直線上に移動する分析法で定性分析あるいは半定量的な測定ができる。
3. 点分析：主として定量分析の場合の手段であるが定性分析にも重要な手段である。

実測においては上記の各手法を目的に応じて適当に組合わせて分析をおこなう。各分析手段の特徴を以下に示す。

5.1 二次元的分析（面分析）

電子プローブをX軸およびY軸方向に走査し、試料表面の、ある面積の分析をなすもので、分析しうる最大値は装置により異なるが0.8×0.8mm程度である。この場合の試料面の情報はブラウン管上に像として観察する。反射電子像（back scatterd electron image）といわれるのは、試料表面に照射した電子が一部はねかえされる。これをブラウン管上に像としたもので、試料表面の凹凸および原子番号の大小などを観察できる。試料吸収電子像（absorbed electron image）とは、試料が吸収した電子の流れをブラウン管上に像としたもので、原子番号の大小を比較的容易に観測することができる。またX線像（X-ray image）は一元素の分布あるいは濃度の大小を概略ではあるが観察することができる。これらの像は総じて走査像（scanning image）といい、普通元素の分布、他の測定で認め難かつた特異部分の発見、さらに分析位置の確認または指定などに利用される。この走査像のみで鉱物種の同定ができることもある。

5.2 一次元的分析（線分析）

5.1の方法では走査面内の大要を知ることができるが隣接する鉱物種の境界、あるいは微細に点在する物質について明確さがかける。またブラウン管上の輝度変調では元素の変動を認めにくい場合がある。このような場合電子プローブを目的の位置に操作し、一線上をゆつくり走査し、ブラウン管上に一元素のX線強度をシグナルとして迅速に観察することが出来る。これは主成分のみでなく、微量の含有元素についての分析線上の分布および変動がわかり、シグナルの高さから大体の濃度を知りうる。分光系のチャンネルが複数の場合は、定性的であるが他元素との関連性を同時に測定でき、迅速かつ容易の利点を有するが精度は得られない。他方、電子プローブを静止し、試料微動による方法は時間を要するが精度

X線強度比：鉛-ビスマス成形試料からの測定元素のX線強度／純硫化物成形試料からのX線強度測定条件：表1と同じ
A：鉛-ビスマスの硫化物について硫化鉛の検量線
B：鉛-ビスマスの硫化物について硫化ビスマスの検量線

第8図 硫化鉛-硫化ビスマスの検量線

表1 粉末法による各種成形試料の例

測定条件 V_A : 25kV, D_p : 約1 μ , S : 600 μ , L_M : Co, Zn, Mn, Ti, Cu (は $K\alpha$ ($n=1$)), Pb, Bi (は $L\alpha$ ($n=1$)), I_{abs} : 0.1 μ A, Cy : LiF (Pb, Bi) : Mi-ca (Ti) : Quartz (Zn, Co, Mn, Cu), C : プロポーションナル (Ar ガス使用)

X線強度値：試料上3点の平均値 ばらつき1%以下
 I_{100} : 純金属からのX線強度、 I : 試料からの I_{100} と同元素のX線強度

組成	測定元素	理論値	I/I_{100}	誤差(%)
Co ₂ O ₃	Co	0.711	0.698	-1.8
ZnO	Zn	0.803	0.803	0.0
MnO ₂	Mn	0.632	0.629	-0.5
TiO ₂	Ti	0.601	0.601	0.0
CuO	Cu	0.799	0.791	-1.0
PbS	Pb	0.866	0.849	-1.1
Bi ₂ S ₃	Bi	0.813	0.793	-2.3

注 I/I_{100} は第一近似値で吸収補正などを含まない。

はよくなる。この場合も複数チャンネルであれば同時に数元素の分布を記録でき、他元素との関連性を明確に測定できる利点がある。

5.3 点分析

組成不明の鉱物、ミクロン程度の極微細鉱物、または局所の分析が行なえる。定性分析の場合は目的とする分析点に電子プローブを静止させ、分光結晶を作動させて、

Electron

AgK α
n=2

第9図 硫化鉱物

清越鉱山産の銀鉱石で銀鉱物は、Argentite といわれている。X線像でもわかるが、Argentite の部分を点分析すると、新たに銅、亜鉛が認められた。顕微鏡的には、銀の分布はみとめ難いが、測定の結果、その大きさは10ミクロン程度で分布していることが判明した。

ZnK α

CuK α

そのスペクトルを記録装置により画かせる。定量分析を行なう場合は、分析元素の固有X線の波長に分光結晶を合わせ計数装置を用いてX線強度を測定する。

第10図 隕石（線分析の例）

田上鉄隕石でKamaciteとTaeniteの境界にニッケルが著量分布しているを認めた。エッチングによりKamaciteとTaeniteの分布は判明するが、ニッケルの分布は不明であり、興味ある結果を得た。

Electron

↑
 $F_e K_{\alpha}$

$S_i K_{\alpha}$

6. 定性および定量分析

定性分析については元素の濃度確認限界が問題であるが、装置の型、電子照射条件、元素の種類、分光結晶の種類、計数管の種類、共存する元素などの関係により多くの問題があり、確認限界は $n \sim 0.0n$ % の範囲におよぶ。最近では検出器の改良により確認限界は一般に向上してきた。定量分析¹⁷⁾²²⁾については、蛍光X線の問題点と同様であり、Castaing¹⁸⁾、Birks¹⁹⁾らの提案した

第11図 粉塵

東京上野附近で採集した試料である。粒度は約80、50、20ミクロンの3粒が測定面上にある。これは宇宙塵であるか否かの組成分析を行なった例である。測定結果は組成からみて、煙灰と思われる。

100 μ

Line Anal

0 1.0 3×10^5 cpm
 $I/I_{100 F_e}$

0 0.1 0.2 0.3
 $I/I_{100 S_i} \times 10^4$ cpm

半理論的方法がもとになり現在多くの研究者が補正法について研究されている。この利点は多くの標準試料を必要としないことであるが、補正のために多くの手数をとまなう。その問題点の二・三をならべると、1)質量吸収係数の信頼すべき値を得ること 2)二次蛍光X線励起の関係をはかること 3)多成分系の補正法の簡易化 4)軽元素を

含む場合の補正法 5)補正式を得るための標準試料の調整 6)酸化物についての補正法(現在用いられている補正法が一般にあてはまらない) 7)試料の形状による種々の関係などがあげられる。それに対し標準試料による実験的方法²⁰⁾は未知試料と類似の組成の標準試料を多く作製するめんどろはあるが、吸収効果、二次蛍光励起効果などの補正をせず容易に検量線をはかることができる。しかし電子プローブ径が1ミクロン以下であり、そのX線発生源が1ミクロン立方程度以下のため、ミクロン以下で均一な標準試料を調整することに難点がある。筆者らの検討²¹⁾した一例を〔図8〕に示しておく。また粉末法による各種標準試料の例を〔表1〕に示しておく。

7. 応 用

鉍物への応用は現在までの報告では定性的なものおよび断片的なものが多い。また報告も他に比較して少ない。応用例を略記すると、試料中の微細鉍物の分析、あるいは特異元素の分布などの局部分析的なことがらである。たとえば、黄鉄鉍、黄銅鉍、ペントランド鉍、閃亜鉛鉍などの硫化鉍物²³⁻³²⁾中のニッケル、コバルトなどの分布あるいは狭雑物の分析、スズ石や磁鉄鉍などの酸化鉍物³³⁻³⁶⁾の検討、その外にニオブ、タンタル、白金などの鉍物³⁷⁻³⁹⁾についての報告がある。また宇宙じん、隕石などの研究⁴⁰⁻⁵¹⁾にも応用されている。興味がある点は微細な物質の組成分析が可能となつてきたこと

であり、本装置の特徴を十分に活用しているものと思う。参考までに筆者のデータ中より二・三の例を図9～図13に示し簡単に説明しておく。

8. 結 び

X線マイクロアナライザーの概略と実際について述べてきたが、現在充分なる分布もなく、その利用範囲は狭いが、今後において利用者の増加とともに、諸問題点も解明され、一層有意義に利用されるものと思う。またX線マイクロアナライザーに関する総合的な著書として L. S. Birks, "Electron Probe Microanalysis" Chemical Analysis, Vol XVII (John Wiley & Sons)(1963)を記しておく。最後に本分析器の測定に有効と思われる試料を列挙しておく。

第 11 図

第 11 図'

点分析

豊羽鉱山産硫化鉄鉱石で精磨機 250 ML で採出した。閃亜鉛鉱中に黄銅鉱が点在している。これは顕微鏡観察によつてもわかる部分もあるが、本測定による黄銅鉱であることを元素の組成からも確認できた。

第12図 硫化鉄

1. 顕微鏡で確認し難い極微細鉱物
2. 隣接鉱物との境界の元素分布および二次的生成鉱物
3. 亀裂中などの狭雑鉱物
4. 希土類のような他の分析法で困難な試料
5. 単鉱物種中に含有する主成分外の元素の分布
6. 鉱物、岩石等で、ある元素の移行
7. ごく少量産出の鉱物
8. 粘土鉱物のごとき微細鉱物の集合したもの

文 献

- 1) R. Castaing, A. Guineir, Proceeding of Conference Electron Microscopy at Delft (1949) ; Delft (1950)
- 2) R. Castaing, Thesis, University of Paris (1951) ; Publication O. N. E. R. A. No 55 (Translated by P. Duwez, D.B. Wittry, California Inst. Tech).
- 3) P. Duncumb, V. E. Cosslett, "Proceeding of Conference on X-ray Microscopy and Microdiagraphy" **374**, 617 (1957)
- 4) P. Duncumb, Brit. J. Appl phys **10**, 420 (1959)
- 5) P. Duncumb, V. E. Cosslett, "Proceeding of Symposium on X-ray Microscopy and X-ray Microanalysis, Stockholm" (1959)
- 6) V. E. Cosslett, P. Duncumb, Nature **117**, 1172 (1956)
- 7) L. S. Birks, E. J. Brooks, Rev, Sci, Instr **29**, 709 (1957)
- 8) D.B. Wittry, Thesis, California Inst. Tech (1957)
- 9) T. Mulvey, J. Sci. Instr **36**, 350 (1959)
- 10) 市ノ川竹男, X線マイクロアナライザー、分析化学 **10**, 6, 669 (1961)
- 11) 紀本静雄, X線マイクロアナライザー、金属物理 **8**, 86, 127 (1962)
- 12) A. H. Compton, S. K. Allison, X-rays in Theory and Experiment. (D. Van Noststrand Co. New York), (1957)
- 13) R. Castaing, J. Descamps, J. Phys. Radium **16**, 682 (1955)
- 14) 藤原鎮男、中村忠晴、分析化学討論会 May (1962)
- 15) S. Shirai, A. Onoguchi, J. Phys. Soc. Japan **17**, 1515 (1962)
- 16) 藤原鎮男、中村忠晴、村上正弘、日本化学会16年会講演 (1963)
- 17) T. O. Ziebold, R. E. Ogilvie, Anal Chem **35**, 6, 621 (1963)
- 18) R. Castaing, "Advance in Electronics and Electron Physics **13**, 317 (1960)
- 19) L.S. Birks, J. Appl. Phys. **32**, 387 (1961)
- 20) 井上勇、中村忠晴、山田幸男、日本分析化

岡野鉄隕石で代表的な Kamacite である。点する鉱物が不明であつたが、本測定により Schreibersite と同定した。共存する微細鉱物種の同定一例として示す。

第13図 隕 石

試料 岡野鉄隕石

分析点	Fe			Ni		
	計数	計数比	重量比	計数	計数比	重量比
A	1.0×10^4 1.15×10^4	87.2	92.3	2.5×10^4 9.8×10^4	2.5	6.9
B	7.1×10^4 1.24×10^5	37.3	67.6	1.1×10^5 1.15×10^5	9.6	18.4
C	9.2×10^4 1.15×10^5	87.7	92.7	2.06×10^4 9.8×10^4	2.1	5.8

- 学会11年会講演(1962)
- 21) 藤原鎮雄、中村忠晴、村上正弘、日本化学雑誌 **85**, 11 772 (1964)
 - 22) 白井省吾、分析機器 Vol 2, 4, 30 (1964)
 - 23) B. Andronopoulos. Bull. Soc. franc. Miner. Crist., **84**, 345 (1961)
 - 24) L. S. Birks, E. J. Brooks, I. Adler, C. Milton : Am. Mineral., **44**, 974 (1959)
 - 25) H. Bizouard, C. Roering : Geologiska Foreningens, **80**, 309 (1958)
 - 26) F. Permingeat, E. Weinryb : Bull. Soc. franc. Miner. Crist., **83**, 65 (1960)
 - 27) M. J. Pronvost : ibid., **84**, 314 (1961)
 - 28) G. Springe, J. V. P. Long : "Proceeding of Symposium on X-ray Optics and X-ray Microanalysis" (1962)
 - 29) 藤原鎮男、中村忠晴、山田幸男 : 日本化学会 第10年会予稿集(1961)
 - 30) 藤原鎮男、中村忠晴、山田幸男 : 日本化学会秋季講演予稿集(1961)
 - 31) 藤本良規、今井秀喜 : 日本鉱山地質学会第12回予稿(1962)
 - 32) 加藤昭、日本鉱物学会講演(1964)
 - 33) C. Bahezre, M. Capitant, K.D. Phan : Bull. Soc. franc. Miner. Crist., **84**, 321 (1961)
 - 34) M. Capitant, K. D. Phan : ibid., **84**, 400 (1961)
 - 35) H. Vincienne, P. Salesse : ibid., **84**, 430 (1961)
 - 36) 渡辺武夫 : 日本地質学会第69年会講演(1962)
 - 37) D. Fauquier : C. R., **252**, 3283 (1961)
 - 38) C. Levy, P. Picot : Bull. Soc. franc. Miner. Crist., **84**, 312 (1961)
 - 39) F. E. Stumpel : Mineralogical Magazine, **32**, 833 (1961)
 - 40) R. Castaing, K. Fredriksson : Geochim. Cosmochim. Acta., **14**, 114 (1958)
 - 41) R. E. Maringer, N. A. Richard, A : E. Austin : AIME Trans. Met Soc. **215**, 56 (1959)
 - 42) K. D. Phan, M. Capitant : International Symp. on Mining Res., **1**, 399 (1962)
 - 43) 南英一、村山定男、中村忠晴 : 日本化学会秋季講演会(1962)
 - 44) 村山定男、中村忠晴 : 日本天文学会講演(1963)
 - 45) 中村忠晴、村山定男、村上正弘 : X線マイクロアナライザ研究会(1963)
 - 46) I. Adler, E.J. Dwornik : U.S. Geol. Survey prof. paper 424-B, 263 (1961)
 - 47) D. W. Brentnall, H. J. Axon : J. Iron Steel Inst., **200**, 947 (1962)
 - 48) M. Feller, H.H. Uhlig : Geochim. et Cosmochim. Acta, **21**, 257 (1961)
 - 49) J. I. Goldstein, R. E. Ogilvie : ibid., **27**, 623 (1963)
 - 50) K. keil, K. Fredriksson : Geochim. Cosmochim. Acta. in press ;
 - 51) P.Pietrokiwsky. J.R. Matichich : "X-ray optics and X-ray Microanalysis" 59 (1963)
 - 52) E. F. Stumpfl, A. M. Clark : Neues Jahrb Mineral Monatsh. **8**, 240 (1964)
 - 53) D. D. Klemm : Neues Jahrb Mineral Abhandl., **103**, 205 (1965)
 - 54) Н. В. Королёв : Геохимия, **9**, 917 (1964)
 - 55) K. Kell, K. Fredriksson : J Geophys Research **69**, 3487 (1964)
 - 56) B. Nagy, C.A. Andersen : Am Mineralogist **49**, 1730 (1964)
 - 57) J. F. Lovering : Geochimi et Cosmochimi Acta **28**, 1745 (1964)
 - 58) S.J.S. Reed : Geochimi et Cosmochimi Acta **29**, 513 (1965)
 - 59) K. Kell, C. A. Andersen : Geochimi et Cosmochimi Acta **29**, 621 (1965)
 - 60) P.W. Hodge, F.W. Wright : J Geophys Research **69**, 2919 (1964)
 - 61) S.J.B. Reed : Geochimi et Cosmochimi Acta **29**, 535 (1965)