大気環境基準の確率論的一考察

関西大学工学部　　　　庄司 光
京都大学原子炉実験所　塚谷 恒雄 ○

現在、政府 厚生省を中心として大気汚染物質の環境基準の検討が進められ、いおう酸化物については既に閣議決定がなされている。本稿は、閣議決定の環境基準のパーセンタイル論について数学的解析を加えることを主たる目的としている。

1. 大気汚染物質の分布形

各種のデータの分布形のうち、ある種のものはその確率密度分布が対数正規型で近似されることが天文学，水文学，農学，医学，経済統計学，心理学，鉱山学などの分野において古くから知られている。[1] 大気中の汚染物質は空間的，時間的に分布しているが、近年の微量物質の自動測定機の発達と測定網の充実により一点における時間的濃度分布を見出すことが可能になりつつある。

筆者らは最近大阪府，尼崎市，東京都の大気汚染物質濃度実測値の統計の結果，いおう酸化物，浮遊粉塵の濃度分布が対数正規型で近似されることを認めた。 図1～3はその結果の例を対数正規確率紙上に示したものである。用いたデータは1時間平均値である。濃度変動の大きさは，図における直線の勾配に対応しており、勾配が大であれば濃度変動は小さい。最近の全国における大気汚染測定網の拡大は、膨大な量のデータを蓄積しているが、その統計処理は必ずしも充分ではない。図1～3のごとく対数正規型に整理することは 疫学などの研究に資するところがあろう。

対数正規分布の発生根拠はついての議論は多くあるが、充分なものがあるとは言えない現状であるが、その一つとして次のような解釈がある。すなわち変量 x（観測された汚染物質濃度）が種々の因子 $x_1, x_2, \cdots$（排出条件，気象条件，地形条件，測定条件など）によって次のように表わされると仮定すれば、
$$x = \prod_i x_i^{c_i} \qquad (c_i \text{ は定数})$$

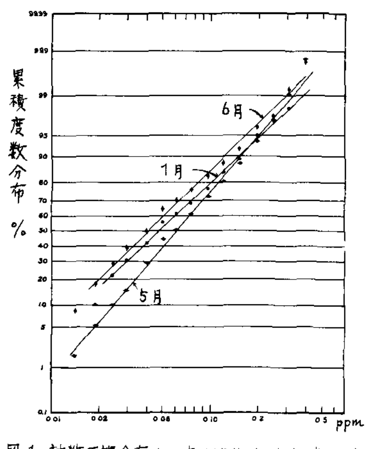

図1 対数正規分布へのあてはめ（いおう酸化物）
国設尼崎観測所 昭和41年

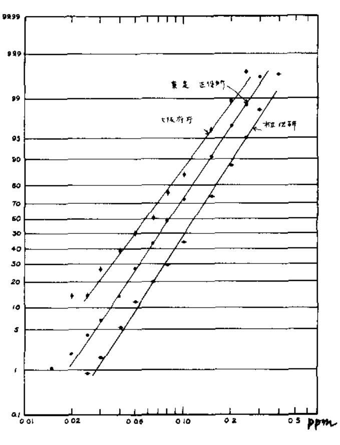

図2 対数正規分布へのあてはめ（いおう酸化物）
大阪市 昭和43年1月

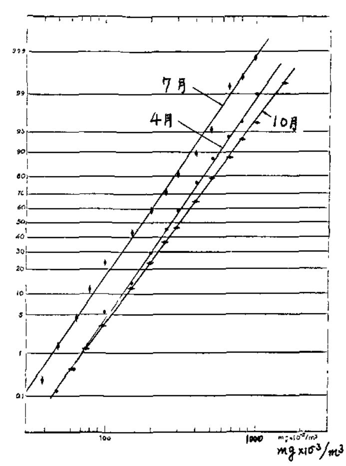

図3 対数正規分布へのあてはめ（浮遊粉塵）
大阪府立公衆衛生研究所 昭和41年

$\log \chi$ は各 $\log \chi_i$ の線型量となり、各 $\log \chi_i$ が独立に不規則変動をするとき、$\log \chi$ は中心極限定理によって正規分布をなすことが導かれる。

一方、濃度の時間的変動 $\chi(t)$ （tは時間）は一つの確率過程であり，その対数値 $X(t)=\log \chi(t)$ （$\chi(t)>0$） も同様に確率過程であり，定常性，エルゴード性を仮定して $\chi(t)$，$X(t)$ の平均値，分散，相関係数，スペクトルなどが実測値から求められる。尚以下に使用する $\log$ は自然対数を表わす。

2. 大気環境の制限式

現在諸外国における大気汚染対策の中に制度化されている種々の環境基準は、それぞれの国によってその性格，適用などの条件を異にしている。

近年，特に米国などにおいて大気の許容基準を表わすのに、汚染物質濃度とそのばくろ時間をもってすることが提唱されはじめている。[2] 国連の世界保健機構（WHO）の専門委員会においても、空気性状の良否をきめる指針として、動植物および環境一般におよぼす大気汚染の特有な作用の程度に対応した幾組かの濃度とばくろ時間の組合せを提唱している。[3] また同委員会は，遺伝的作用のある場合や現在の知識段階では定量的な評価ができない場合を指摘しており、人間の活動から生産される生物学的に有害な物質による大気汚染は可能な最大限まで避けるべきであることを強調している。

いまばくろ時間 S に対応する人体に対する許容濃度を $\chi_c(S)$ とする。実際の大気中の汚染物質濃度 $\chi(t)$ は時間的に変動しており，$\chi(t)$ を定常過程とみなすと $\chi(t)$ と $\chi_c(S)$ の関係は式(1) のよう

$$\exp\left(\frac{1}{S}\int_0^S \log \chi(t)\,dt\right) < \chi_c(S) \qquad (1)$$

に表わされる不等式を満たさなければならない。実際に測定される $\chi(t)$ は単位時間毎に変化する階段状の不規則変動であって、式(1) は次のように変形される。

$$\left(\prod_{i=1}^{S} \chi_i\right)^{1/S} < \chi_c(S) \qquad (2)$$

式(1)，式(2) にみられるように濃度変動の平均値として幾何平均を採用するのは、次の理由に依る。

1 対数正規分布で近似される変量の平均値は、幾何平均をとるのが適当である。

2. 一定濃度におけるばくろ時間と症状，一定ばくろ時間における濃度と症状の関係をみる既往の医学研究の成果が利用できる。

式(1)，式(2) の対数をとると、次のような大気環境の制限式が求まる。

$$\frac{1}{S}\int_0^S X(t)\,dt < \log \chi_c(S) \quad , X(t)=\log \chi(t) \qquad (3)$$

$$\frac{1}{S}\sum_{i=1}^{S} X_i < \log \chi_c(S) \quad , X_i=\log \chi_i \qquad (4)$$

3. 平均操作による分布形の変化

1 で述べた対数正規分布は、1時間平均値の確率密度分布である。ここでは任意の平均化時間 S による分布形の変化の様相を求める。

$X(t), -\infty<t<\infty$ を平均連続な定常過程で，スペクトル分布関数 $F(\lambda)$ をもち，$E\{X(t)\}=\overline{X}$ とする。このとき $X(t)$ は振動領域の直交成分 $Z(\lambda)$ で確率調和表現が可能である。

$$X(t) = \overline{X} + \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(it\lambda)\, dZ(\lambda) \tag{5}$$

濃度の時間的変動 $x(t)$ の対数値 $X(t)$ の二次モーメントを σ^2，$X(t)$ を平均化時間 S で移動平均したものの二次モーメントを $\sigma^2(S)$ とすると、これらはそれぞれ次のようになる。

$$\begin{aligned}
\sigma^2 &= E\left\{ | X(t) - \overline{X} |^2 \right\} \\
&= E\left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \exp(it\lambda)\, dZ(\lambda) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-it\lambda)\, \overline{dZ(\lambda)} \right\} \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dF(\lambda)
\end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
\sigma^2(S) &= E\left\{ \left| \frac{1}{S}\int_0^S (X(t) - \overline{X})\, dt \right|^2 \right\} \\
&= E\left\{ \left| \frac{1}{S}\int_0^S \int_{-\infty}^{\infty} \exp(it\lambda)\, dZ(\lambda)\, dt \right|^2 \right\} \\
&= E\left\{ \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(i\lambda S) - 1}{i\lambda S}\, dZ(\lambda) \right|^2 \right\} \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin(\lambda S/2)}{(\lambda S/2)} \right)^2 dF(\lambda) \\
&= \sigma^2 \int_0^{\infty} \left(\frac{\sin \pi n S}{\pi n S} \right)^2 \Phi(n)\, dn
\end{aligned} \tag{7}$$

ここに $\Phi(n)$ はスペクトル密度函数であり、 $n = \lambda/2\pi$ である。なおこれより以降スペクトル密度函数を単にスペクトルと称する。

変動 $X(t)$ の確率密度函数を $B(X)$ ，$X(t)$ を平均化時間 S で移動平均したときの確率密度函数を $B_S(X)$ とすると、これらはそれぞれ式 (8)，式 (9) で表わされる。

$$B(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} \exp\left\{ -\frac{(X-\overline{X})^2}{2\sigma^2} \right\} \tag{8}$$

$$B_S(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma(S)} \exp\left\{ -\frac{(X-\overline{X})^2}{2\sigma^2(S)} \right\} \tag{9}$$

式 (8)，式 (9) は、式 (7) により結びつけられているが、現在わが国で得られる大気汚染自動測定機による実測データは $S = 1$ 時間 に相当するものが多いから、任意の平均化時間 S に対応する分布形は次のようにして求められる。

$$B_S(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma(S)} \exp\left\{ -\frac{(X-\overline{X})^2}{2\sigma^2(S)} \right\} \tag{10}$$

$$\sigma(S) = \sigma(1)\sqrt{G(S)/G(1)} \tag{11}$$

$$G(s)=\int_0^{\infty}\Phi(n)\left(\frac{\sin \pi n s}{\pi n s}\right)^2 dn \tag{12}$$

スペクトル $\Phi(n)$ は変動 $X(t)$ の相関係数 $R(t)$ のフーリエ余弦変換であるから、これも実測値から求めることができる。

$$\Phi(n)=4\int_0^{\infty} R(t)\cos(2\pi n t)\,dt \tag{13}$$

$$R(\tau)=\lim_{T\to\infty}\left[\frac{\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}\{X(t)-\overline{X}\}\{X(t+\tau)-\overline{X}\}\,dt}{\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}\{X(t)-\overline{X}\}^2\,dt}\right] \tag{14}$$

実測値からのスペクトルの求め方については、多くの報告があるので省略する。従来から大気中の風速変動のスペクトルについては多くの研究成果が得られているが、濃度のようなスカラー量のスペクトルについては、その他に温度，気圧，屈折率などの測定がある。[4]

スペクトルの函数形は，高周波域（*inertial subrange*, *viscous subrange*）においては，Kolmogorov, Heisenberg らによって理論的に導かれている。[5] これはいわゆる −5/3 乗則といわれるものである。*inertial subrange* 以外の周波数域にも適用できる，大気汚染物質の濃度変動のスペクトルの函数形としては、通常マルコフのスペクトルと呼ばれる次式のものがある。

$$\Phi(n)=\frac{4\ell}{1+4\pi^2\ell^2 n^2} \tag{15}$$

上式中の変数 n は周波数であり、定数 ℓ は *integral scale* と呼ばれ次のような性質をもつ。

$$\ell=\int_0^{\infty}R(t)\,dt=\lim_{n\to 0}\frac{1}{4}\Phi(n) \tag{16}$$

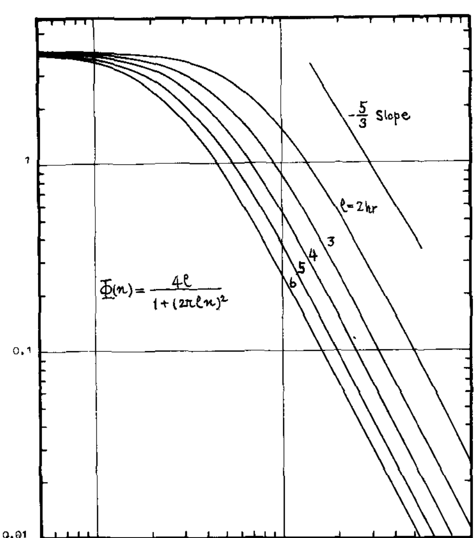

図 4　マルコフのスペクトル　$\ell=2\sim6$ hr

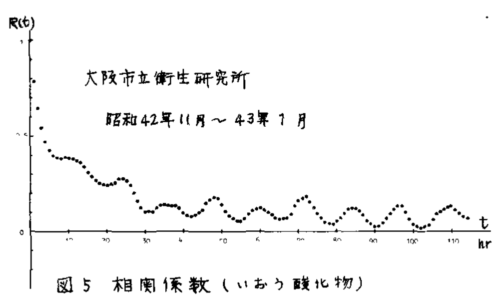

図 5　相関係数（いおう酸化物）

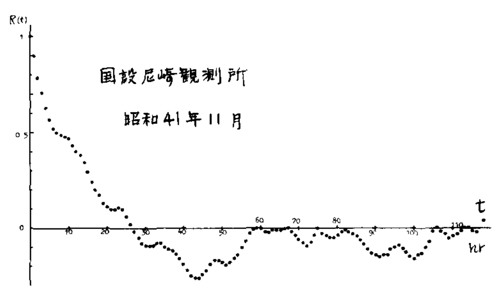

図 6　相関係数（浮遊粉塵）

マルコフのスペクトルを図示したものが図4である。図における周波数の単位は cycle/時である。

尼崎市，大阪府における大気汚染物質の濃度変動の実測値から計算した相関係数，スペクトルの一例を図5～8に示す。相関係数は1時間平均値を使用して計算した。スペクトルの計算は，赤池の方法に依った。

マルコフのスペクトルを使い，式(12)に基いてG(S)を求めた結果を図9に示す。

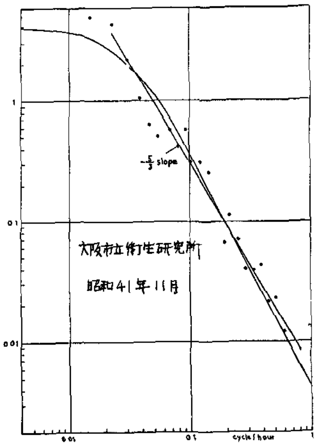

図7 スペクトルの例 曲線はマルコフのスペクトル ℓ=5.4hr

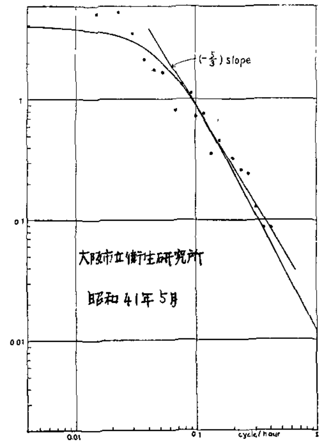

図8 スペクトルの例，曲線はマルコフのスペクトル ℓ=3hr

4. 環境基準

大気汚染物の濃度分布が対数正規型で近似されることは，どのように大きな値をもつ許容値に対してもその許容値を超過する確率が0ではないことを示している。それゆえ，大気環境の制限式(3)または(4)を完全に満足させるような濃度変動 $x(t)$ はモデル上では見出せない。しかしながら，許容値を超過する年間の平均的な超過確率をあるレベル内におさえ，これをもって大気環境の管理規制の基準とすることができる。

さて S 時間平均濃度が，ばく露時間 S に対応する許容値 $x_c(S)$ を超過する確率 $\eta(S)$ は次のように表わされる。

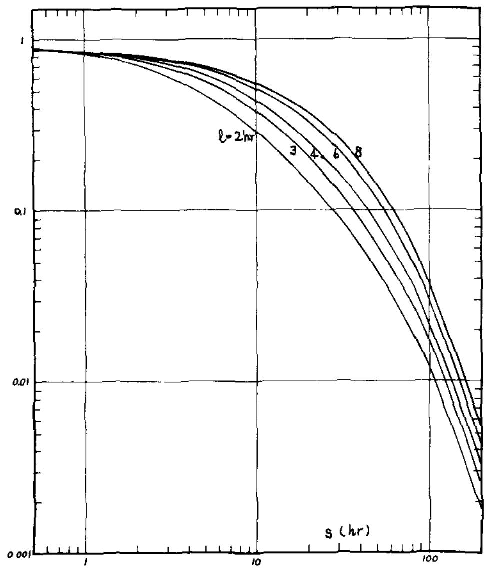

図9 重み関数 G(S) (スペクトルはマルコフのスペクトル)

$$\eta(S)=\int_{\log x_c(S)}^{\infty} B_S(X)\,dX=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma(S)}\int_{\log x_c(S)}^{\infty}\exp\left\{-\frac{(X-\overline{X})^2}{2\sigma^2(S)}\right\}dX \qquad (17)$$

上式は変数変換 $y=(X-\overline{X})/\sigma(S)$ によって次のような誤差函数となる。

$$\eta(S)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{y(\log x_c(S))}^{\infty}\exp\left(-\frac{X^2}{2}\right)dX \qquad (18)$$

$$y(\log x_c(S))=(\log x_c(S)-\overline{X})/\sigma(S) \qquad (19)$$

$\eta(S)$ の意味は次のとおりである。すなわち $T(>S)$ 時間のうちで，S 時間平均濃度が許容値を越える時間は $T\times\eta(S)$ である。これを時間 S で除したものは，T 時間のうちで S 時間平均濃度が許

容値を越える回数 N に等しい。

$$N = T \cdot \eta(S)/S \qquad (20)$$

このNを1より小さくすることによって大気環境の管理規制の基準が求まる。

$$\eta(S) < \frac{S}{T} \qquad (21)$$

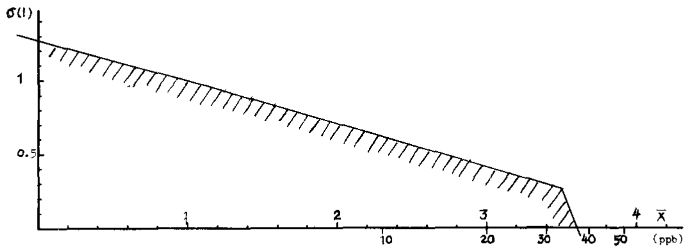

図10　環境濃度制限図

いま $\eta(S) = S/T$ を満足する $y(\log X_c(S))$ の値を式(18)から数表を使って求め、これを y_c とすると、式(21)は次式に相当するようになる。

$$y_c < \frac{1}{\sigma(S)}\left(\log X_c(S) - \overline{X}\right) \qquad (22)$$

以上の結果を使った一例を示せば以下の通りである。

いおう酸化物の人体に対する許容濃度は、1時間値 0.1 ppm, 24時間値 0.05 ppm を基礎にして外挿，内挿し，$X_c(S) = 100\,S^{-0.218}$ (ppb) なる指数型を仮定する。管理の基準となる期間 T を1ヵ年とし，スペクトルは $\ell = 4$ 時間のマルコフのスペクトルを使用する。計算結果を表1および図10にまとめる。すなわち許容濃度を上まわらないための大気の環境は，$\overline{X}$，$\sigma(1)$ の組み合せが図10の斜線部になければならない。

S	S/T	y_c	$X_c(S)$	$G(1)/G(S)$
1 hr.	0.000114	3.63	4.6052	1
2	0.000228	3.51	4.4542	1.026
4	0.000457	3.315	4.3032	1.203
8	0.000913	3.12	4.1522	1.616
12	0.00137	2.995	4.0632	2.105
1 day	0.00274	2.78	3.9122	3.885
2	0.00548	2.545	3.7612	9.31
4	0.01096	2.29	3.6122	33.3
7	0.01918	2.07	3.4892	
14	0.03836	1.77	3.3372	
1 m.	0.08333	1.38	3.1682	

$$\frac{1}{\sigma(S)} = \frac{1}{\sigma(1)}\sqrt{G(1)/G(S)}$$

$$G(S) = \int_0^{\infty} \Phi(n)\left(\frac{\sin \pi n S}{\pi n S}\right)^2 dn$$

$$T = 1\,\mathrm{year} = 8760\ \mathrm{hrs}$$

表1　環境基準の計算例

5. 政府の「いおう酸化物の環境基準」について

厚生大臣の諮問機関である生活環境審議会は，昭和43年7月に「いおう酸化物による大気汚染防止のための環境基準の設定について」と題した答申を提出した。これに基いて政府は昭和44年2月に「いおう酸化物にかかる環境基準」を閣議決定した。[6)]

生活環境審議会の答申の内容は次のとおりである。

1). 環境基準の設定に関する基本原則

環境基準は，人の健康の保護を第一とし、その確保の上にたって生活環境保全と経済発展との調和が図られるように考慮されている。また環境基準は行政の目標であり　大気中のいおう酸化物の濃度をそれ以下に維持することを目的にするものであるが，緊急時の事態が発生することも例外的に認められるものである。

2) 環境基準に係る具体的条件

環境基準は，閾濃度を基礎的な尺度として、濃度　時間　出現頻度に係る具体的数値によって示しこの尺度に合致する条件を年間を通じて実現可能な限り最大限確保することを原則とする。

閾濃度は次のとおりである。

１日平均値（１時間値の24時間平均）--- 0.05 ppm，１時間値 ··· 0.1 ppm

具体的条件は次のとおりである。

(ア) 年間を通じて，総時間数に対し，１時間値が 0.2 ppm 以下である時間数が少くとも 99％以上維持され，かつ１時間値の年平均値が 0.05 ppm をこえないこと。

(イ) 年間を通じて，総日数に対し，１時間値の１日平均値が 0.05 ppm 以下である日数が少くとも 70％ないし 80％以上維持されること。

(ウ) 年間を通じて，総時間数に対し，１時間値が 0.1 ppm 以下である時間数が少くとも 88％ないし 93％以上維持されること。

3) 測定方法

測定方法は，当面導電率法による。この測定結果に基いて環境基準に適合しているか否かを判断する場合には，地域の特性を総合的に勘案して，２ないし３地点の測定結果により行なうものとする。なお，地形その他の事情による局地汚染については，１地点の測定結果により当該地区を判断する。

4) 環境基準の適用

略．

生活環境審議会は最初に環境基準専門委員会の閾濃度に関する勧告をうけてこの環境基準の策定をしたが，この過程においてすでに疫学的には誤りを侵している。これについては庄司が別に論じているので省略する。[7] 以上の答申に基いて策定された閣議決定の環境基準は次のように変更せられている。

(ア) 年間を通じて，総時間数に対し，１時間値が 0.2 ppm 以下である時間数が少くとも 99％以上維持され，かつ１時間値の年平均値が 0.05 ppm をこえないこと．

(イ) 年間を通じて，総日数に対し，１時間値の１日平均値が 0.05 ppm 以下である日数が少くとも 70％以上維持されること。

(ウ) 年間を通じて，総時間数に対し，１時間値が 0.1 ppm 以下である時間数が少くとも 88％以上維持されること．

閣議決定の環境基準を式(17)～(20)を適用して数式表現をすれば次のとおりである。

すなわち条件(ア)は

$$\int_{\log(200)}^{\infty} B_1(X)\,dX \leq 0.01 \qquad (23)$$

$$\overline{X} \leq 50 \qquad (24)$$

条件(イ)に対応して，

$$\int_{\log(50)}^{\infty} B_{24}(X)\,dX \leq 0.3 \qquad (25)$$

条件(ウ)に対応して

$$\int_{\log(100)}^{\infty} B_1(X)\,dX \leq 0.12 \qquad (26)$$

ここで濃度の単位は ppb（10^{-3} ppm）を採用している。式(24)の $\overline{X}$ は算術平均である。計算の簡略化のため式(25)の24時間平均は幾何平均を表わすものとする。

式(23)～(26)を式(22)のごとく（$\sigma(1)$, $\overline{X}$）平面上に表わすと次のようになる。

a) 式(23)について。

$$\int_{\log(200)}^{\infty} B_1(x)\,dX = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{y}^{\infty} \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) dy \leqq 0.01 \quad , \quad y \equiv \frac{1}{\sigma(1)}\left(\log(200) - \overline{X}\right) \qquad (27)$$

式(27)は次式に相当する。 $\frac{1}{\sigma(1)}(5.3-\overline{X}) \geqq 2.325$

b). 式(24)について。Ahrens(1954)は花崗岩中の各種物質の濃度分布が対数正規型であることを認め、その際に算術平均 $\overline{x}$ と幾何平均 gm との間に次式が成り立つことを経験的に確めた。[8]

$$\log_{10}\frac{\overline{x}}{gm} = 1.1513\ \lambda^2 \qquad (28)$$

ここで λは対数値の標準偏差である。一方 Zimmer と Larsen(1965)は、大気中の各種物質の濃度分布が対数正規型であることを認め、各平均時間に対応する算術平均 $\overline{x}$, 幾何平均 gm, 幾何標準偏差 Sg とのあいだの関係を次式で表わした。[9]

$$\overline{x} = gm\ Sg^{0.5\log Sg} \qquad (29)$$

式(28), 式(29)の記号を本稿中の記号で表わすと $gm = \exp\overline{X}$, $\lambda = \sigma$, $Sg = \exp\sigma$ となり、両式は次のようにまとめられる。

$$\log\overline{x} - \overline{X} = k\sigma^2 \qquad (30)$$

式(29)より $k = 0.5$ を用いて式(24)を表わすと次のような放物型の不等式が得られる。

$$\overline{X} + 0.5\sigma^2 \leqq 3.91$$

c). 式(25)について。a). と同様にして次式を得る。

$$\frac{1.97}{\sigma(1)}(3.91-\overline{X}) \geqq 0.525 \qquad (31)$$

ここで式(19)による変数変換の際の $G(24)$ の計算は $l = 4$ 時間のマルコフのスペクトルを使っている。

d) 式(26)について。a). と同様にして次式を得る。

$$\frac{1}{\sigma(1)}(4.6-\overline{X}) \geqq 1.175 \qquad (32)$$

a). ~ d). の結果を図示したものが、図11である。

次に式(20)に示される超過回数 N を求めると次のようになる。

式(23)の条件

$$N = \frac{8760\times 0.01}{1} = 87.6$$

式(25)の条件

$$N = \frac{8760\times 0.3}{24} = 109.5$$

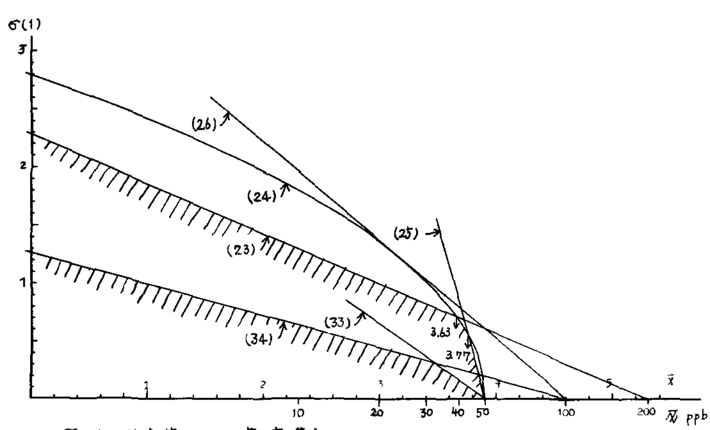

図11 政府案による環境濃度制限図

式(26)の条件　$N = \frac{8760 \times 0.12}{1} = 1051.2$

上に述べた生活環境審議会およびその答申に基いた政府の環境基準には、諸種の難点がみられる。その詳細を述べれば次のとおりである。

① 答申においては、基礎的な尺度である閾濃度に合致する条件を年間を通じて実現可能な限り最大限確保することを原則とするとある。これに対して示された具体的条件は、1日平均値で 109.5，1時間平均値では 1051.2 の超過回数をもち、この原則からはかけ離れたものになっている。

②. 環境基準は、濃度 時間・出現頻度の組み合せによる4個の条件で表わされているが、「1時間値 0.1 ppm が が年間の 88 %以上」という条件は 図11 によって示されるように他の3個によって暗に表現されているから、必要条件ではあっても充分条件ではない。

③. 環境基準は 4個の条件が並列的に述べられているが、平均濃度の別によっては不充分なものがある。図11 に示されるように $\overline{X} < 3.63$，すなわち幾何平均値が 0.037 ppm 以下の場合は 式(23) によって示される条件が必要充分条件である。 $\overline{X} < 3.77$，すなわち幾何平均値が 0.043 ppm 以下の場合は 式(25) によって示される条件は不充分なものである。

④ 平均値を求めるのに幾何平均を使用していないために、対数正規分布をなす大気汚染現象をより正確に把握していない。

以上に述べた難点は、環境基準専門委員会の勧告（1時間値 0.1 ppm，1日平均値 0.05 ppm 以下）に忠実でないことに依るものである。基礎的尺度である閾濃度に忠実であるための環境基準は次のようなものでなければならない。

1日平均値 0.05 ppm について $\int_{\log(50)}^{\infty} B_{24}(X)\,dX < \frac{24}{8760}$

これは変数変換を行なうと次のようになる。

$$\frac{1.97}{\sigma(1)}(391-\overline{X}) > 2.78 \qquad (33)$$

1時間値 0.1 ppm について $\int_{\log(100)}^{\infty} B_1(X)\,dX < \frac{1}{8760}$

これは変数変換を行なうと次のようになる。

$$\frac{1}{\sigma(1)}(4.6-\overline{X}) > 3.63 \qquad (34)$$

式(33), 式(34) を図11 に示す。すなわち年間の $\overline{X}$，$\sigma(1)$ の組み合せが図の斜線部になければならない。

本稿の作成にあたり、大阪府公害指導課より各種資料を提供していただいた。ここに謝意を表したい。

本稿中の各種計算は、京都大学電子計算機 OKITAC-5090H を使用した。

文献

1 Chaw, V. T. : Proc. ASCE, 80 (1955)

2 Guide posts on air quality. Air Eng. 9, 6 (1967)

3 WHO Tech. Rep. No. 271 (1964)

4. Lumley, J. L., Panofsky, H A. : The structure of atmospheric turbulence. Interscience Publishers (1964)

5 Batchelor, G. K. : The theory of Homogeneous Turbulence (1953)
巽 友正 訳 : 乱流理論, 吉岡書店 (1960)

6. 生活環境審議会答申「イオウ酸化物による大気汚染防止のための環境基準の設定について」
昭和43年7月15日

7. 庄司 光 ; 許容度と環境基準 戒能通孝編 公害法の研究 日本評論社 (1969)

8 Ahrens, L. H. : Geochim. et Cosmochim. Acta 5 (1954)

9 Zimmer, C. E., Larsen, R. I. : J. of APCA 15 (1965)