OVERVIEW (3)

タンデム型加速器による超高感度質量分析法

三 浦 保 範・ジョン・ラックリッジ

山口大学理学部地質学鉱物科学科 〒 753 山口市大字吉田 1677-1

トロント大学理工学部地質学科 カナダ国オンタリオ州トロント市カレッジ街 170 M5S 1A1

(1980 年 11 月 4 日 受理)

Ultrasensitive Mass Spectrometry with the Tandem Accelerators

Yasunori Miura* and John C. Rucklidge

* Department of Mineralogical Sciences and Geology, Faculty of Science,
Yamaguchi University, 1677-1 Yoshida, Yamaguchi 753

Department of Geology, University of Toronto 170 College Street,
Toronto, M5S 1A1, CANADA

(Received November 4, 1980)

During the last four years the tandem accelerator at the University of Rochester has been used as an ultrasensitive mass spectrometer in a "TIR" collaboration by the University of Toronto, General Ionex, and the University of Rochester. This extremely powerful new technique is briefly introduced.

The TIR system has the advantage of extending the technique to the field of secondary ion mass spectrometry (SIMS) by incorporating a rather low voltage (2 MeV) tandem accelerator. The molecular ions whose interferences are difficult to eliminate with conventional ion microprobe mass analyzers can be fragmented and analyzed separately in surface and bulk solids.

Sensitivity of TIR-mass spectrometry has been increased to detect parts per quadrillion (10^{15}) in a sample; for the two isotopes ^{14}C and ^{36}Cl sensitivities are better than 1 ppq. The stable isotopes of platinum and iridium, which can already be detected to ppb (10^{-9}) in terrestrial samples, are also being studied (Litherland and Rucklidge, 1980).

An improved apparatus, called the "Tandetron", is being built for the University of Toronto exclusively for ultrasensitive mass spectrometric studies in the whole field of scientific research.

1. はじめに

ここ 4 年間、カナダ国トロント大学および米国ロチェスター大学原子核構造研究所 (Nuclear Structure Research Laboratory) で行われているタンデム型加速器を使った二次イオン質量分析法 (SIMS) による表面分析について紹介したい¹⁻⁵⁾。

加速器を使ったこの種の研究は、歴史的には Alvarez and Cornog (1939)⁶⁾ が 1938 年にサイクロトロンを使って ^3H の高感度質量分析をしたことに始まる。このアイデアは長い間取り上げられなかったが、約 38 年後

の 1976 年に全く独自に DC 加速器^{1-5,7,8)}とサイクロトロン⁹⁾を使って ^{14}C の高感度分析が成功したことから、画期的な時代を迎えることとなった。

市販されている従来の SIMS の装置は、二次イオン中に分子イオンが同位体ピークに重なるという大きな弱点を持っている。この分子イオンの重なりが、比較的低い加速電圧 (2 MeV) の D. C. 加速器をコネクした SIMS 装置である超高感度質量分析器 (ultra-sensitive mass spectrometer)¹⁻⁵⁾ により完全に除去できることが分った。

最初にタンデム型加速器を使うことを提唱したのは、

トロント大学の物理学教室の Litherland 教授であり⁷⁾, 1976 年 3 月に「物理学と考古学」という講演で負イオンを使用した ^{14}C の検出を指摘した。彼は G. I. C. 社の Purser 博士とロチェスター大学の Gove 教授と相談して、ロチェスター大学のタンデム型加速器を改良するプランをたてた。この両大学と G. I. C. 社の共同で TIR (Toronto-General Ionex-Rochester) プロジェクト・グループにより 1978 年 4 月から成果が報告されている¹⁻²⁾。この分析法の名称は, USAF (Ultra-Sensitive Analysis Facility) といわれているが, 学会では TRACE (Tandem Rare Atom Counting Equipment) とか, PANDOR (Particle Accelerator Afor the nuclear Detection of Rare Atoms) ともいわれている。

そこで, サイクロトロンとタンデム型加速器による分析法の比較と, TIR グループによって進められているタンデム型加速器やタンデトロンによる ^{14}C の直接測定法やその他の元素の超高感度質量分析法とその分析結果について述べてみる。

2. サイクロトロンとタンデム型加速器の比較

加速器のある世界中の研究所は, 当初, 超重元素, クォークや長寿命放射性同位体について研究していたが, 最近 Muller ら⁹⁾はパークレー研究所の 88 インチ・サイクロトロンで ^{14}C の検出を報告した。しかし, サイクロトロンによる超高感度質量分析は, タンデム型加速器に比べて, 下記の点で劣っている。

- 1) 低い加速電圧。サイクロトロンでは 10 倍 (40 MeV) の高エネルギーが必要。
- 2) イオン源が負イオン。サイクロトロンでは主に陽イオン。
- 3) 固体試料の分析。サイクロトロンではガス状のみ。
- 4) 検出効率が良いこと。サイクロトロンでは, ^{14}C の場合, 1/100 と非常に悪い。

したがって, 天然の ^{14}C の測定の成功は, 共存する ^{14}N や分子イオンの妨害なしに分解能の高い ($M/\Delta M > 1250$), 比較的低いエネルギー (2 MeV) のタンデム型加速器によるものであり, その他の元素にも十分応用されている¹⁻⁵⁾。

3. タンデム型加速器

ロチェスター大学原子核構造研究所にあるタンデム型ヴァン・ド・グラーク加速器に TIR システムの質量分析計を取り付けた超高感度質量分析器 (USAF) の概略図が Fig. 1 に, またその写真が Fig. 2 に示してあるこの図に従って, タンデム型加速器と超高感度質量分析

Fig. 1 Schematic diagram of the tandem accelerator based ultrasensitive mass spectrometer at the University of Rochester. Ion beam defining apertures and designated AP and Faraday cups for ion current measurement are designated FC.

Fig. 2 The photograph of the MP Tandem Van de Graaff accelerator and associated equipment used as an ultrasensitive mass spectrometer at the Nuclear Structure Research Laboratory, University of Rochester, taken on July 11, 1981.

法について説明してみる。

- 1) Cs^+ イオンビームを約 20 keV で試料表面に照射し, ペニング真空システムで正イオンをつくり, Na 蒸気室内で負イオンにする¹⁰⁾。負イオンは, 原子間のウェン・デ・ワールス力に類似した簡単な束縛状態なので, 結合エネルギーが低く, 解離を容易にする^{4,11)}。
- 2) 静電偏向板では, 特定のエネルギーの原子だけを選別する。更に, 高分解能 ($M/\Delta M = 50 \sim 150$) をもつ偏向マグネットで特定の質量数の原子だけを取り出す。 ^{14}C イオンの測定では, 13~15 の質量数にすることになる。
- 3) イオン電流を連動式ファラディ・カップ (FC 1) で測定してから, 特定の質量数をもつ粒子の 1 つを 2

Fig. 3 $(E/q, M/q)$ plot showing the way that tandem acceleration can be used to pass only a single charge state when used in conjunction with a single E/q filter. It is clear that any two analysis elements will define a point in the $(E/q, M/q)$ plane. Molecular analysis is shown by "molecular dissociation line"⁴⁾.

MeV の D.C. 加速器に入れる。負イオンは 2 MeV のエネルギーをもつと、外殻電子が剥離されて、正イオン電荷 (^{14}C の場合、+3 価) になる。この電荷交換のプロセスで、共存する分子イオンを完全に消滅することができる (**Fig. 3**)。残った特定の粒子をターミナル電圧 (V_T) で加速して、その運動エネルギー ($V_T e$) をもたせる。

タンデム型加速器の最も大きな特徴は、電荷交換による共存分子イオンの解離現象であり、Fig. 3 で次のように説明される⁴⁾。

加速電圧 V_T で負イオンが正イオンに変わり、運動エネルギー E をもつと、

$$E/q = eV_T + e(V_T + V_i)/q \quad (1)$$

(V_i : 初期のイオンエネルギー、

V_T : 最終のイオンエネルギー、

q : 電荷) となる。

E/q 値が一定である点が、電荷交換ができない通常の質量分析法と異っている。これは (1) 式で、電荷 q が静電偏向板で決められることを示している。分子イオンの解離が (1) 式に含まれていると、次式で示される。

$$E_d/q = eV_T + e(V_T + V_i) \left(\frac{M_2}{q} \right) \left(\frac{1}{M_1} \right) \quad (2)$$

ここで、 M_1 は第一磁場での粒子の質量、 M_2 は解離後の粒子の質量である。原子を検出すると、 $M_2 = M_1$ となり、分子イオンの解離は、 $M_2 < M_1$ となる。これは、Fig. 3 で、 $(E_d/q, M_d/q)$ の点が、原子の場合 $M_d = M_1$

$= M_1$ となり、分子イオンの解離の場合 $M_d = M_2 < M_1$ となる。後者の場合、点 $(E_d/q, M_d/q)$ は、(2) 式によって変化し、Fig. 3 中の "分子解離線 (molecular dissociation line)" で示される。原子と分子イオンの電荷を一定にすると、(2) 式によるこれらの軌跡曲線の交点でいろんな解離分子イオンが分離できる。 ^{14}C 測定の場合、共存する負イオンは、 $^{12}\text{CH}_2^-$ 、 $^{13}\text{CH}^-$ と $^{14}\text{NH}^-$ で、正イオンは、 7Li^{2+} 、 $^{12}\text{CH}_2^+$ 、 $^{13}\text{CH}^+$ 、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{2+}$ と $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_3^{2+}$ などである。

4) 加速器を出た粒子は、高分解能偏向マグネットと静電偏向システムで、 $(E/q, M/q)$ 面の軌跡曲線を使って、電磁場の組合せや、電荷交換を繰返して、粒子を選び分ける。タンデム加速器では、サイクロトロンと異なって、イオン電荷が整数で、いろんな不連続な E/q をとるので、イオン源のすべての粒子を識別することができる。すなわち、(2) 式で、 E_d/q 値が同じで、一定の M_1 の場合、任意の M_i/q_i 値に対して次式が成り立つ：

$$M_i/q_i = M_2/q \quad (3)$$

(3) 式で、 q_i が整数なので、初期の質量 M_1 をもつ分子から生じたいろんな分子イオンが予想され、それらは $(E/q, M/q)$ フィルターによって識別される (Fig. 3)。バックグラウンドは検出限界を決める重要なもので、Fig. 2 で eV_T の左側領域で示される。このバックグラウンド粒子は、静電偏向板システムで電荷を交換することにより消滅できる。例えば、 ^{36}Cl の実験では、 $^{18}\text{O}_2^-$ や $^{12}\text{C}_3^-$ が除去できる。従って、バックグラウンド粒子は、 eV_T 直線の左側にあり、その直線の右側は、下記のプロセスで生成したものである：

5) 加速器から出て最終システムに到達した MeV レンジの粒子が、目的の E/q と ME/q^2 値をもっていることを次のようにチェックする。

イ) 全運動エネルギー E が正しいかどうか。

ロ) エネルギー損失率 dE/dx が目的の粒子の値に一致するか。ここで dE/dx はベータ・ブロッホによれば、 $dE/dx = kz^2/V$ と表わされる (V : 粒子速度、 z : 粒子の原子番号、 k : 定数)。従って、速度 V が $(E/q, M/q)$ 面で決まると、原子番号 z が dE/dx の値により正確に求められる。粒子の速度は、飛行時間の測定から求まる。重イオンの飛行時間の測定には、約 250 cps の時間分解能が必要で、マイラー薄膜 (厚さ 3.5 μm) を通過するときに生ずる電子線のパルスを使う。

4. 超高感度質量分析法

主な特徴は、(a) バックグラウンドの信号に関与する共存分子イオンの解離、(b) 解離分子イオンの識別、(c)

W-3703 MT. SHASTA
4590 ± 250 yrs. (USGS)

Fig. 4 First natural ^{14}C measurement (W-3703 Mt. Shasta) at tandem accelerator, University of Rochester, showing the additional information that is available with a simple E detector⁴⁾.

負イオンを使う合理性である。以下詳しく述べてみる。

1) 分子イオンの解離: イオンマイクロプローブアナライザーの使用者は、検出感度に影響を及ぼすバックグラウンドには分子イオンが含まれていることをご存知である。この共存イオン種は、負イオンを取り出し、静電加速器にかけることにより消滅させることができる⁸⁾。すなわち、負イオン原子と分子を 2 MeV に加速し、定圧下のガスに通す。生成した正イオン原子や分子をある一定の電荷のエネルギーに加速すると分子イオンが解離する。 ^{14}C の場合、+3 電荷の原子を静電偏向アナライザーで選別すると、非常に短い半減期をもつ +3 の分子イオンが解離する。

2) 解離イオンの識別: 電荷 +3 の原子を 8 MeV に加速してエネルギーを増加させる。その状態で加速粒子は、エネルギー損失率法で識別する。現在では、軽い同重核 (isobar)、例えば ^{14}C と ^{14}N の識別が可能である (Fig. 4)。感度が増加したよい例は、 ^{14}C と ^{36}Cl で、 10^{-15} オーダーに達している。

3) 負イオンの合理性: 負イオンを使用することは超高感度質量分析法に好都合である。その理由は、原子の過剰電子が、クーロン力でなく、原子間のウェン・デ・ワールス力に類似した弱い束縛状態であるからであろう。例えば、 $^{14}\text{C}^-$ ビームから $^{14}\text{N}^-$ イオンを解離できるのは、 $^{14}\text{N}^-$ に束縛状態がないけれども、 $^{14}\text{C}^-$ に 3 つの束縛状態があるためである。その他には、 $^{26}\text{Al}^-$ から $^{26}\text{Mg}^-$ 、 $^{87}\text{Rb}^-$ から $^{87}\text{Sr}^-$ 、 $^{36}\text{Cl}^-$ から $^{36}\text{S}^-$ 、 $^{187}\text{Re}^-$ から $^{187}\text{Os}^-$ 、そして $^{205}\text{Pb}^-$ から $^{205}\text{Tl}^-$ などが解離できる。

負イオン合理性のその他の理由は、負イオンの低い結合エネルギーの多くが、電場やレーザー (可視、赤外領域) により解離しやすいことである。これは、 $^{36}\text{Cl}^-$ と $^{36}\text{S}^-$; $^{186}\text{Re}^-$ と $^{187}\text{Os}^-$; $^{205}\text{Pb}^-$ と $^{205}\text{Tl}^-$ などの同重核対間の解離に役立つ。

このように、この超高感度質量分析法はまだ非常に若い研究分野であるが、将来は、更に高感度と、すべての周期律表中の原子の同重核間の選別が容易にできるであろう。

5. 放射性炭素 (^{14}C) の測定とミリプローブ分析

放射性炭素 ^{14}C (半減期 5730 年) の年代決定法が、この加速器を使った USAF 法では、少くとも 6 万年以上前のミリグラムの微量炭素試料で測定が可能である¹⁾。測定精度もよくなり、 ^{14}C の 30 分間測定で 1% 以内が可能 ($\pm 0.1\%$ まで可能) である。これにより十分詳細な科学的議論の展開が期待される。

トロント大学における USAF 法では、放射性炭素¹⁾に限らず、すべての原子種についてのミリプローブ分析が行われている。重元素の測定には、強力な偏向磁場システムが必要である。この高エネルギー磁場は、急激な磁場変化 (1 Hz) が可能で、重元素の安定同位体化が同一ファラディ・カップや粒子検出器で測定できるようにラミネートされている。USAF 法によるその他の例として、重元素イオンを飛行時間 (T. O. F.) によって識別する方法で、Fig. 5 には ^{194}Pt の例が示してある。

タンデトロン (Tandetron) と呼ばれる G. I. C. の静電加速器は、トロント大学、アリゾナ大学、そしてオックスフォード大学に設置されており、共存分子イオンの

Fig. 5 An example of ^{194}Pt measurement obtained by tandem accelerator at University of Rochester. A heavy atom can be selected by T. O. F. method.

解離が 3 MeV までの連動式操作で実現できるコンパクトな装置である。これは、コッククロフト・ウォルトンの原理による、無線周波数装置 (cf. Fig. 6) なので高電圧 (例えば、ヴァン・デ・グラフのような) にみられるようなメカニカルな手入れがいらずに便利である。

6. タンデトロンによるイオンマイクロプローブ

タンデトロンは、Cs⁺ スポットを直径 200 μm 以下の大きさ ($\sim 8 \mu\text{m}$ まで可能) な顕微鏡で観察しながらコントロールできる“イオンプローブ”にも応用可能である。

また、造岩鉱物中の小さなピークはいろんな質量数の粒子からなり、地質学・鉱物学・地球化学の研究に最も重要である¹²⁻¹⁴⁾。シカゴ大学の AEI 装置は質量分解能約 5,000 で、分子と原子イオンの微量な質量差を利用して分離している¹⁴⁾。さらに高い分解能 ($\sim 8,000$) をもつモダンなフランスの CAMECA 製装置でも、同一質量数に 3 つ以上のピークが重なりと手に負えない。

最近、Shimizu ら¹⁵⁾により共存する分子イオン種の干渉強度をおさえる方法として、“エネルギー・フィルター法”が報告された。これではかなりの妨害が除けるが、原子種の強度はその分だけ減少する。その意味では、エネルギー・フィルター法は完全ではなく、タンデトロンによる加速器の分子イオン解離法が絶対的なものと思われる。すなわち、前者の方法では、ピーク強度に及ばずバックグラウンドの影響を少なくすることができるが、後者の USAF 法では、バックグラウンドに分子イオンの影響が“全く完全に”除いた純粋なピーク強度が得られる。

数年前までは、イオン・マイクロ・プローブ・アナリシスは革命的なマイクロ・アナリシスとされていたが、少し楽観的であった。その致命的な欠点は、質量分析計における干渉効果がバックグラウンドに及ぼす影響が除けないことである。また、非常に重要なことであるが、試料表面からスパッターした原子のプロセスを十分詳細に記述できる理論的・実験的モデルがないこと^{12,13)}である。後者の場合は、単一元素の同位体比だけを測定するときにはそれほど重要でない。しかし、絶対的な濃度を測定するときや、異った元素の同位体を比較するとき、十分詳細なエミッションプロセスを記述することが望まれる。

現在市販されているイオンマイクロプローブアナライザーで有用なデータを出す方法には次の 2 通りが用いられている。一つは、筆者ら^{12,13)}が行ったように十分に分った標準試料を測定する特定領域において用い、エレクトロン・プローブ・マイクロアナライザー (EPMA) によ

るバルク分析値と比較して検量線を求めて定量を用う方法である。標準試料がない領域の定量が、この方法では不可能で万能な方法ではない。その他に考えられる方法として、隣接元素間の“ブリッジ”を利用すること⁵⁾である。この方法では、重元素と軽元素が混在すると大変な労力を要するであろう。

USAF 法としても、結晶中の小さな組成変動や結晶方位の変化によるマトリックス効果は、複雑で、これらの問題には簡単な解決法はみあたらない。しかし、イオン・マイクロプローブにおける大問題の一つである共存分子イオン解離法が USAF 法で解決できたので、上記の問題も発展的に解決できると思われる。上記の難問には、筆者らも取り組んでいるが、さらにバリエーションの富んだアイディアと共同研究が必要であろう。

これからのタンデトロンによる研究について少し述べてみる。負イオンマイクロプローブが可能であるタンデトロン装置に、付属装置 (例えば、ミクロンレベルの一次イオン化ビーム、サンプルコントロール、ビームのラスタ装置、ビームの垂直照射装置¹⁶⁾など) をとりつけると“マイクログローブ”として十分有用である。この負イオンプローブを使うと、約 0.1 mm² の領域で、原子種すべての元素組成と同位体化の直接決定が可能となる。この場合、負イオンを形成しない原子 (周期律表中の 20% 近く) についての処理をどうするかである。グラファイト中の窒素原子の研究のように、窒素には分子イオンを逆利用する。

具体的には、窒素原子の研究では、N⁻ が不安定なので、CN⁻ 分子 (結合エネルギー 3.5 eV) がセレクトできるように、加速状態や検出方法を変えればよい。その他の似かよった例として、Sr 原子も同様である。

また、安定な負イオンをもたない元素の研究には (例えば、N, Mg, そして希ガス)、Van de Graaf によって提唱された中性ビームを使えばよい¹⁷⁾。この方法では、正イオンに電荷交換し、そのあと中性イオンにコンバートして用いる。

7. 分析結果

TIR グループによる年代決定法の結果は、Table 1 のように、¹⁴C で放射能崩壊法の 200 倍、他は 10 倍となり、かなり昔までのデータがとれる¹⁸⁾。また、到達感度は、¹⁴C と ³⁶Cl で 1 ppq (10⁻¹⁵) 以下、¹⁰Be と ²⁶Al で数 ppq オーダー、Pt で 10 ppt に及ぶ¹⁸⁾。

8. おわりに

USAF 法の発案者であり、実行者であられるトロント大学 Litherland 物理学教授にはいろいろとアドバイ

Fig. 6 Schematic diagram of the TANDETRON ultrasensitive mass spectrometer at the University of Toronto. Faraday cups are designated FC and the electrostatic analyzer at the exit of the 3 MeV tandetron or molecular disintegrator is labelled E.S. The generating voltmeter for the measurement of the high voltage is designated GVM¹⁸⁾.

Table 1 Some experimental results of possible dating range years and the sensitivities reached by the ultrasensitivities mass spectrometry of various rare isotopes is listed together with the half lives in years.

Isotope	Half live by decay method	Possible acceleration dating range	Sensitivity reached*
¹⁴ C	5730	0–10 ⁵	0.3 ppq
³ H	12	0–120	—
¹⁰ Be	1.6 × 10 ⁶	0–2.5 × 10 ⁷	7 ppq
²⁶ Al	7.4 × 10 ⁵	0–7.4 × 10 ⁶	10 ppq
³² Si	—650	0–6500	—
³⁶ Cl	3.1 × 10 ⁵	0–3 × 10 ⁶	0.2 ppq
¹²⁹ I	1.6 × 10 ⁷	—	300 ppq
Pt	stable	—	10 ppt

* ppt: Parts Per Trillion (10¹²),
ppq: Parts Per Quadrillion (10¹⁵)

文 献

- 1) G. L. Bennett, R. P. Beukens, M. R. Clover, H. E. Gove, R. B. Liebert, A. E. Litherland, K. H. Purser and W. E. Sondheim: *Science* 198 (1977) 508.
- 2) A. E. Litherland, Dating from the Rochester-Toronto-General Ionex Corporation, *Proceedings of the First Conference on Radiocarbon Dating with Accelerators* (ed. by H. E. Gove) Vol. 1 (1978), Univ. of Rochester, p. 70.
- 3) C. L. Bennett, R. P. Beukens, M. R. Clover, D. Elmore, H. E. Gove, L. R. Kilus, A. E. Litherland and K. H. Purser: *Science* 201 (1978) 345.
- 4) K. H. Purser, A. E. Litherland and H. E. Gove: *Nuclear Instruments and Method* 162 (1979) 637.
- 5) K. H. Purser, A. E. Litherland and J. C. Rucklidge: *Surface and Interface Analysis* 1 (1979) 12.
- 6) L. Alvarez and R. Cornog: *Phys. Rev.* 56(1939) 379.
- 7) A. E. Litherland: *Lecture in Physics and Archaeology*, Univ. of Toronto, Toronto (1976).
- 8) K. H. Purser: U.S. Patent 4, 037, 100 (1977).
- 9) R. Muller: *Science*, 196 (1977) 489.
- 10) R. Middleton: *Nuclear Instruments and Method*, 144 (1977) 373.
- 11) M. Anbor: Private Communication to Profs. Litherland and Gove (1978).
- 12) Y. Miura and T. Tomisaka: *American Mineralogist* 53 (1978) 584.

スを戴きました。また、タンデム型加速器の使用とご議論をして下さったロチェスター大学原子核構造研究所の Gove 教授にも、深く御礼申し上げます。この研究を大いに推進して戴きたいとご理解下さり筆者の一人（三浦）の2年半のトロント大学留学中にお世話になったトロント大学副学長 Strangway 物理学および地質学教授にも御礼申し上げます。

この USAF 法が結晶などの表面物理の研究に大いに役立つことを願って止みません。関係者のご協力を大いに期待致します。

- 13) Y. Miura and J. C. Rucklidge : American Mineralogist 64 (1979) 1272.
- 14) I. M. Steele, I. D. Hutcheon, T. N. Solberg, R. N. Clayton and J. V. Smith : Eight Int. Conf. X-ray Optics and Microanalysis and Twelfth Annual Conf. Microbeam Analysis Soc., Boston (1977) 180 A.
- 15) N. Shimizu, M. P. Semet and C. J. Allegre : Geochim. Cosmochim. Acta 42 (1978) 1321.
- 16) H. Liebl : Anal. Chem. 46 (1974) 22.
- 17) R. J. Van de Graaff : Nuclear Instruments and Methods 8 (1960) 195.
- 18) A. E. Litherland and J. C. Rucklidge : American Geophysical Union Meeting at Univ. of Toronto (1980) U 8.