

## 新潟大学積雪地域災害研究センターにおける 炭酸塩試料の炭素・酸素同位体比測定

宮崎 隆\*<sup>1,3</sup>・井川寿之\*<sup>1,4</sup>・渡部直喜\*<sup>2</sup>

### Carbon and Oxygen isotopes determination for carbonate samples at Research Institute for Hazards in Snowy Area, Niigata University

by

Takashi MIYAZAKI, Toshiyuki IKAWA and Naoki WATANABE

#### Abstract

Measurements of carbon and oxygen isotope ratios for carbonate samples were started in earnest on a Micromass PRISM mass spectrometer in the Research Institute for Hazards in Snowy Areas, Niigata University. Carbonate samples were treated with 100% phosphoric acid at 90°C. The automatic front treatment device (MultiPrep) reduced the size of samples and eased the extraction and refining of CO<sub>2</sub> from carbonate samples.

The  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of new laboratory standards are  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}=4.76\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}=-6.13\text{‰}$  (FLD) and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}=-32.19\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}=-22.44\text{‰}$  (NCC), respectively. The new laboratory standards are effective in the correction of most unknown samples.

*Keywords* : Carbonate samples. Carbon and oxygen isotope ratios. Laboratory standards.  
Mass spectrometer

#### 1. はじめに

炭酸塩の炭素および酸素同位体比は地質学, 地球化学, 生物学などさまざまな研究分野で多くの重要な情報を与えている。堆積成石灰岩や貝殻・珊瑚などから地球環境変動を解明する試みや, 火成岩中に含まれる炭酸塩鉱物から地球規模での物質循環を解明する試みにおいては炭素および酸素同位体比の果たす役割は非常に大きい。

積雪地域災害研究センター(以下, 当センター)では, 平成8年度末に安定同位体比測定用質量分析計(英国Micromass社製PRISM, 以下PRISMと略称)を設置し, これまでに主に水試料の酸素同位体比測定が行なわれ(渡部他, 1998), 多くの研究成果が上がっている。一方, PRISMは酸素同位体比以外にも, 水素・炭素・窒素・硫黄の安定同位体比を測定することもでき, 大気・岩石・生物など様々な試料の測定が可能である。最近になって当センターにおいても炭酸塩の炭素および酸素同位体比の研究需要が高まってきたので, 平成13年5月頃より本格的に測定を開始した。

炭素および酸素同位体比は, 通常, 標準試料に対する相対値として測定される。異なる実験室間の測定値を比較するには, 国際的に共通の標準試料を持つ必要がある。炭酸塩の炭素および酸素同位体比の標準試料としてはPDB(米国South Carolina州のPeedee層から産出した白亜紀の矢石化石)に対して値のわかっているNBS-18やNBS-19などの標準試料が国際的に受け入れられている。しかしながら,

\*1 新潟大学大学院自然科学研究科      \*2 新潟大学積雪地域災害研究センター

\*3 現所属: 京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設      \*4 現所属: 八千代エンジニヤリング院

NBS-18やNBS-19を毎回の未知試料測定のために準備することは困難である。そこで、当センターでは新たに実験室標準試料を準備し、その炭素および酸素同位体比について検定を行なった。

本報告では当センターにおける、自動前処理装置 (MultiPrep) を用いた炭酸塩試料の炭素および酸素同位体比の全自動測定の概要と、当センターの実験室標準試料について報告する。

## 2. 炭素・酸素同位体比の測定方法

### 2.1 二酸化炭素の発生と酸素同位体分別係数

当センターでは、炭酸塩試料の炭素および酸素同位体比測定を100%リン酸分解法 (McCrea, 1950) により行なっている。この方法は、炭酸塩を100%リン酸と反応させ、生ずる二酸化炭素について質量分析を行なう方法である。試料が炭酸カルシウムの場合、反応式は次のようになる。



100%リン酸分解法については森下・松久 (1984) に詳しく述べられている。現在多くの研究室において、炭酸塩試料とリン酸の反応により生ずる二酸化炭素の捕集・精製は、ガラスあるいは金属製のチューブと真空ポンプを組み合わせた装置を用い、マニュアル操作により行なっている。このため試料前処理には時間と手間を要している。しかし、当センターに導入されたPRISMには、MultiPrepと称する自動前処理装置が装備されている。この前処理装置を用いることにより、炭酸塩試料とリン酸の反応、反応により発生する二酸化炭素の捕集・精製、検出器への導入、同位体比の測定、さらには $\delta$ 値の計算にいたるまで全自動で行なうことができる。

さて、反応式 (1) で例示されるように、炭酸塩中の酸素の3分の2が二酸化炭素として抽出され、この酸素の同位体比は元の炭酸塩中の酸素のそれとは異なっている。したがって、炭酸塩の真の酸素同位体比を求めるためには、酸素同位体分別係数による補正が必要である。当センターでは、反応時間を短縮するため、リン酸と炭酸塩試料の反応を90℃で行なっている。90℃における酸素同位体分別係数は、方解石 (カルサイト) — 二酸化炭素 1.00789、苦灰石 (ドロマイト) — 二酸化炭素 1.00895 (Bartley et al., 2001) であるので、この係数により補正が可能である。なお、PRISMは分別係数の温度依存性を利用し、一般に引用されている25℃での酸素同位体分別係数 方解石—二酸化炭素 1.01025 (Clayton and Steiner, 1975)、苦灰石—二酸化炭素 1.01109 (Sharma and Clayton, 1965) から、設定反応温度での分別係数を自動計算することができる。

### 2.2 100%リン酸の調整

特級85%リン酸に特級五酸化二リンをリン酸：五酸化二リン=7：3 (重量比) になるように加え、加熱して100%リン酸をつくる。リン酸は吸湿性なので、デシケーター中に保存する必要がある。実験に用いるリン酸の取出しも迅速に行なわねばならない。また、作成した100%リン酸は融点が42.35℃であるため、常温では過冷却状態にある。このため、低温にさらしたり、種結晶が混ざるとたちまち結晶するので、温度管理に気を付け、容器の中に異物が入らないようにする必要がある。

### 2.3 炭酸塩試料の封入

炭酸塩試料とリン酸を反応させ二酸化炭素を発生させる容器として、外径13mm、高さ42mm、容積約1 mlの内底が円錐状となったガラス製円筒容器 (以下、バイアル) を使用する (図-1 a)。幅1.2mmのマイナス形精密ドライバーの先端に薄っすらと付着する程度 (炭酸カルシウムの純物質であれば、およそ0.04mg程度) の炭酸塩試料をバイアルの円錐状の底に入れる。このとき静電気などにより炭酸塩試料がバイアルの壁面に付着しないように注意する必要がある。なお、炭酸塩試料の量は発生する二酸化炭素のガス量によって調整を行なう。直径9mmの穴がくり抜かれたバイアルのネジブタに直径11.5mm、厚さ3mmの円柱形シリコンゴム (シリコンセプタム) と直径12mmのプラスチック製円盤フィルム (KEL-Fセプタム) を取り付け (図-1 a)。ピンセットで軽く押しながら、ネジブタに入れた2つのセプタムを密着させる。バイアルのネジブタをシリコンセプタムがドーム状にわずかに盛り上がる程度に閉める。このときKEL-Fセプタムがバイアル

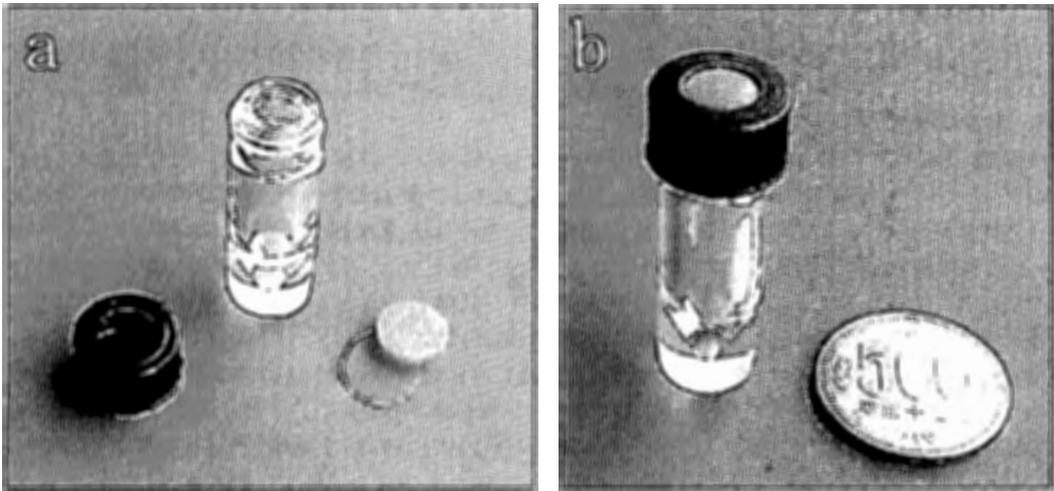


図-1 炭素塩試料反応容器(バイアル) a. 組立て前, b. 組立て後

ルと密着し密栓される(図-1 b)。

#### 2.4 自動前処理装置の準備

自動前処理装置(MultiPrep)は大きく分けて、恒温槽付オートサンプラー部分、リン酸導入部分、二酸化炭素捕集・精製部分に分けられる(図-2)。炭酸塩試料を封入後のバイアルは、90℃に保たれたアルミニウムブロック恒温槽に取り付ける。

バイアル内の排気、リン酸の滴下、試料ガスへの導入は、水試料測定時(渡部他, 1998)とは異なる専用のニードル付きステンレス製導管(ステンレスキャピラリー)を用いて行なうため、ニードル等をリン酸導入の行なえる炭酸塩試料測定用のものに付け替える。あらかじめ吸着した水分を追い出した100%リン酸をガラス試験管に入れ、ゴム栓で蓋をし、リン酸導入用ポンプにつながるステンレス製導管(ステンレスキャピラリー)を取り付ける。リン酸はポンプの力により、オートサンプラーの先に取り付けられたニードル先端まで送られる。ニードルの位置はオートサンプラー上の試料位置により大きく変わるので、リン酸導入管にはフレキシブルなガラス製の細管(シリカキャピラリー)が用いられている。しばらくリン酸ポンプを運転し、ステンレスおよびシリカキャピラリー内にリン酸を行き渡らせ空気を追い出す。温度低下によるリン酸の結晶化を防ぐため、リン酸を入れたガラス試験管は常に40℃前後で温浴させておく。これはシリカキャピ

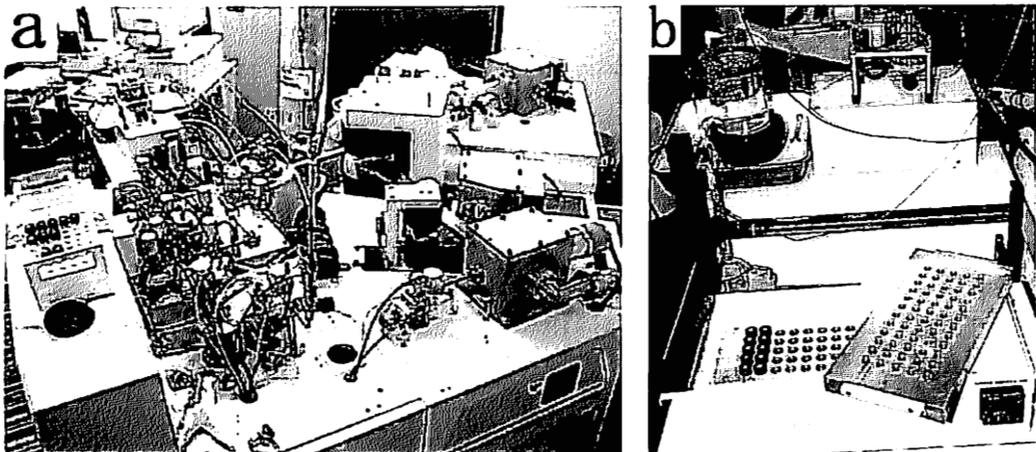


図-2 a. 安定同位体質量分析計(PRISM)の概観。左奥から手前は制御用コンピュータ, 自動前処理装置(MultiPrep), ガス導入部(Dual Inlet)であり, 右側は質量分析部である。  
b. 自動前処理装置(MultiPrep)の一部分(恒温槽付オートサンプラー部分とリン酸導入部分)

ラリーの目詰まり防止には非常に有効である。

二酸化炭素の捕集・精製は冷却トラップ（コールドフィンガー）を使用するため、液体窒素を専用容器に満たし、コールドフィンガーに接続されている導入チューブを取り付ける。

## 2.5 測定の実際

渡部他（1998）にも述べられているように、PRISMはパソコンで制御され、装置の操作のほとんどが専用のソフトウェアで管理されている。炭酸塩試料の炭素および酸素同位体比測定についても専用の測定モードがソフトウェアに用意されている。自動前処理装置や同位体比測定に関する各種パラメーターはあらかじめ選択あるいは入力され、保存されている。毎回の測定では、リファレンスガスの導入、ソフトウェア上での操作による最適ピーク位置の決定、測定試料数や試料名の入力・変更、測定炭酸塩種に適合する補正計算用ファイルの選択など限られた操作だけを行えばよい。

自動測定を開始すると、ニードルがセプタムを貫通し、バイアル内の空気の排気が行なわれる。およそ0.4mlのリン酸がポンプによりバイアル内に滴下され、炭酸塩試料と反応し、二酸化炭素が発生する。発生した二酸化炭素は真空ラインに導入され、一つ目のコールドフィンガーに捕集される。炭酸塩とリン酸の反応では（1）式で例示されるように、大量の水蒸気も同時に発生する。発生した水蒸気はコールドフィンガー前段に設置されている、約マイナス80℃に冷却されたウォータートラップにより捕集される仕組みであるが、完全に水蒸気を取り除くことはできない。そのため、二つのコールドフィンガーの温度を自動制御することにより、さらに水蒸気を取り除く。精製された二酸化炭素は二つ目のコールドフィンガーに捕集される。二酸化炭素が精製されると、リファレンスガスと試料ガスのイオンビーム強度がバランスされ、さらに最適ピーク位置が自動決定され、測定が開始される。この間、測定結果のプリントアウトまでに要する時間は、現在のところ、1試料あたり平均約45分である。

## 3. 実験室標準試料

未知試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値および $\delta^{18}\text{O}$ 値はリファレンスガスの炭素および酸素同位体比を対照させることで自動的に計算される。当センターで使用しているリファレンスガスの炭素および酸素同位体比は、NBS-18およびNBS-19を標準試料として測定されており、それぞれ $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -26.91\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = -20.48\text{‰}$ である（渡部他、1998）。しかしながら、リファレンスガスの炭素および酸素同位体比はガス導入毎に起こる同位体分別により僅かながらその同位体比が変化している可能性があるため、絶えずその変化に対する補正が必要である。

ところで、NBS-18およびNBS-19はIAEA（International Atomic Energy Agency）より有償で配布されている世界的に統一された標準試料であり、その値は世界各国の同位体比の測定を行っている研究室の測定結果に基づいている。NBS-18はノルウェーのカーボナタイトから調整された炭酸カルシウムである。NBS-19はTS石灰岩と呼ばれる、大理石から調整された炭酸カルシウムである。IAEAにより、NBS-18は $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -5.01 \pm 0.06\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -23.0 \pm 0.1\text{‰}$ 、NBS-19は $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1.95\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -2.20\text{‰}$ と公表されている。NBS-18およびNBS-19を用いた炭酸塩試料の炭素および酸素同位体比補正方法はCoplen（1996）に示された方法がIAEAやIUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry）により承認されている。

さて、NBS-18およびNBS-19を毎回の炭酸塩試料の炭素および酸素同位体比測定の標準試料として用いる程、多量に入手することは不可能である。一般にNBS-18あるいはNBS-19に対して検定された（ $\delta^{13}\text{C}$ 値および $\delta^{18}\text{O}$ 値のわかった）標準試料を各研究室で用意し（以下、実験室標準試料）、これを基準として未知試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値および $\delta^{18}\text{O}$ 値を求める方法が広く行われている。当センターでも実験室標準試料を用意し、その $\delta^{13}\text{C}$ 値および $\delta^{18}\text{O}$ 値を検定した。

今回、当センターで実験室標準試料として採用し、炭素および酸素同位体比の検定を行った試料は以下の2試料である。

FLD：当センターにおいて、フィンランドの苦灰岩から調整した実験室標準試料である。元岩はフィンランドに分布する原生代前期のJatuli（ヤトゥーリ）層群の最上部をなすRantamaa（ランタマ）層から採取さ

れた苦灰岩である。ストロマトライト構造が顕著であるので、以下の方法で調整を行った。①まずストロマトライト構造に直角に厚さ1cm足らずの板状に岩石カッターで切り出す。②そのあと、肉眼で確認できる範囲でできる限り風化部分や細脈を岩石カッターやアランダムを用いたグラインダーで取り除き、その後#600アランダムで岩石板の表面を軽く磨く。③110℃エアバス内で一晩乾燥させる。④タングステンカーバイド製乳鉢で米粒大まで粉碎する。⑤メノウ製遊星型ボールミルで120分間粉碎する。

NCC：市販の炭酸カルシウム試薬を実験室標準試料とした。キシダ化学株式会社の炭酸カルシウム (Calcium Carbonate, M57602M) である。

#### 4. 実験室標準試料の検定

NBS-18, NBS-19と実験室標準試料であるFLD, NCCを交互に繰り返し測定を行い、FLD, NCCの $\delta^{13}\text{C}$ 値および $\delta^{18}\text{O}$ 値をCoplen (1996)の方法に基づき補正を行った。補正された値を統計処理することにより、実験室標準試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値および $\delta^{18}\text{O}$ 値を求めた。なお、酸素同位体分別係数はすべての測定において方解石-二酸化炭素の分別係数 1.01025 (Clayton and Steiner, 1975)を使用した。炭素および酸素同位体比の補正方法は以下の通りである。

**炭素同位体比：**NBS-19の確定値 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}=1.95\text{‰}$ ) から測定値を減じて補正係数を求める。実験室標準試料 (FLD, NCC) の測定値に補正係数を加え、真の実験室標準試料の値を求める。

**酸素同位体比：**NBS-19の確定値 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}=-2.20\text{‰}$ ) から測定値を減じて補正係数Aを求める。NBS-18の推奨値 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}=-23.0\text{‰}$ ) をNBS-18の測定値に補正係数Aを加えた値で割り、補正係数Bを求める。実験室標準試料 (FLD, NCC) の測定値に補正係数Aを加え、さらに補正係数Bを乗じて真の実験室標準試料の値を求める。

実験室標準試料の検定結果を表-1に示す。FLD, NCCの検定結果は、平均値、精度ともに実験室標準試料として許容できる範囲内にある。実験室標準試料の検定においては、前述の如く、Coplen (1996)に示された補正方法に基づいて、炭素同位体比はNBS-19の炭素同位体比に対して、酸素同位体比ではNBS-18とNBS-19の酸素同位体比に対して補正を行なった。表-1から明らかのように、今後、FLDをNBS-19と見立て、NCCをNBS-18と見立て未知試料の炭素および酸素同位体比をCoplen (1996)に示された方法に基づいて補正することが可能となる。なお、FLDの酸素同位体比は方解石-二酸化炭素の酸素同位体分別係数を用いているため厳密には真の値ではないが、NBS-18及びNBS-19に対する値が定まっていることから実験室標準試料の役割を果たすことが出来る。参考ではあるが、苦灰石-二酸化炭素の酸素同位体分別係数 1.01109 (Sharma and Clayton, 1965)を用い再計算したFLDの $\delta^{18}\text{O}$ 値は $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}=-6.96\text{‰}$ である。

表-1 当センターにおける実験室標準試料の炭素および酸素同位体比検定結果

Laboratory Standard	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}(\text{‰})$
FLD	$4.76 \pm 0.07 (1\sigma, N = 29)$	$-6.13 \pm 0.18 (1\sigma, N = 29)$
NCC	$-32.19 \pm 0.08 (1\sigma, N = 21)$	$-22.44 \pm 0.16 (1\sigma, N = 21)$

#### 5. その他の標準試料の測定

今回、当センターで検定した実験室標準試料 (FLDおよびNCC) の信頼性を確かめるために、現在我々の手にある炭素および酸素同位体比が既知の標準試料を未知試料と見立てて測定を行なった。炭素および酸素同位体比の補正方法はFLDをNBS-19に、NCCをNBS-18にそれぞれ見立て前述の方法で補正を行なった。なおこの補正方法は当センターにおける通常の未知試料測定の場合にも適用される。

測定を行なった標準試料はIAEA標準試料 (NBS-18, IAEA-CO-1, IAEA-CO-9), および産業技術総合研究所地質調査総合センターと岡山大学固体地球研究センターの実験室標準試料 (CaCO<sub>3</sub>-1, Akiyoshi) である。結果を表-2 および表-3 に示す。ほとんどの標準試料の測定平均値, 精度は許容できる範囲内にある。しかしながら, 非常に低い  $\delta^{13}\text{C}$  値を持つ IAEA-CO-9 の測定値は推奨値からはやや外れた値を示す。これは IAEA-CO-9 の炭素同位体比が実験室標準試料 (FLD) の炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}=4.76\text{‰}$ ) から相当かけ離れた値を持つため, 補正条件が異なる可能性が考えられる。このため低い  $\delta^{13}\text{C}$  値の測定に使用する専用の実験室標準試料を用意する必要がある。また, IAEA-CO-1 の酸素同位体比の測定結果はやや分散している。この原因については現在明らかではないが, パイアルの密栓不良によるリークの可能性も否定できないため, 今後の再試が必要である。

表-2 炭素塩標準試料の炭素同位体比測定結果

Sample	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}(\text{‰})$		
	This report	Other report	
NBS-18	$-4.85 \pm 0.03$ ( $1\sigma$ , $N=3$ )	$-5.01 \pm 0.06$ -5.02 -5.00 -4.70	a b c e
IAEA-CO-1	$2.55 \pm 0.05$ ( $1\sigma$ , $N=3$ )	$2.48 \pm 0.03$	a
IAEA-CO-9	$-46.42 \pm 0.19$ ( $1\sigma$ , $N=3$ )	$-47.1 \pm 0.2$	a
CaCO <sub>3</sub> -1	$2.72 \pm 0.03$ ( $1\sigma$ , $N=3$ )	2.59	b
Akiyoshi	$-9.72 \pm 0.03$ ( $1\sigma$ , $N=3$ )	-9.76 -9.67	d e

a) IAEA AQCS CATALOGUE ; b) 森下・松久 (1984) ; c) Coplen et al. (1983)  
d) 渡辺・松葉谷 (1972) ; e) 松葉谷・越中 (1981)

表-3 炭素塩標準試料の酸素同位体比測定結果

Sample	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}(\text{‰})$		
	This report	Other report	
NBS-18	$-23.02 \pm 0.15$ ( $1\sigma$ , $N=3$ )	$-23.0 \pm 0.1$ -22.84 -22.88 -22.75	a b c e
IAEA-CO-1	$-2.37 \pm 0.42$ ( $1\sigma$ , $N=3$ )	$-2.44 \pm 0.08$	a
IAEA-CO-9	$-15.44 \pm 0.16$ ( $1\sigma$ , $N=3$ )	$-15.3 \pm 0.1$	a
CaCO <sub>3</sub> -1	$-15.20 \pm 0.07$ ( $1\sigma$ , $N=3$ )	-15.00	b
Akiyoshi	$-8.52 \pm 0.08$ ( $1\sigma$ , $N=3$ )	-8.32 -8.20	d e

a) IAEA AQCS CATALOGUE ; b) 森下・松久 (1984) ; c) Coplen et al. (1983)  
d) 渡辺・松葉谷 (1972) ; e) 松葉谷・越中 (1981)

## 6. ま と め

本報告では、自動前処理装置 (MultiPrep) を用いた炭酸塩試料の炭素および酸素同位体比の全自動測定の概要と、当センターで使用する実験室標準試料について述べた。現在、海成石灰岩やカーボナタイトなどの炭酸塩試料についてはほぼ問題なく、その炭素および酸素同位体比測定を行なうことができる。

自動前処理装置は必要サンプル量を減らし微量試料測定を可能にした。リファレンスガス量を調整することにより、さらに微量な炭酸塩試料の測定が可能となる。例えば、有孔虫一粒や、幅数mmの縞を持つ縞状石灰岩の一縞毎について同位体比を測定することが可能である。また、自動前処理装置により前処理に要する負担が軽減され、1日の作業で約30試料の同位体比を連続測定することが可能となった。したがって、例えば、多数の試料について測定を行なう必要のある、縞状炭酸塩岩の炭素および酸素同位体比プロファイルの作成などが相当容易となり、また応用範囲は幅広いものと考えられる。また、例えばアンケライトや菱鉄鋼 (シデライト) などの方解石や苦灰石以外の炭酸塩鉱物についても、リン酸との反応温度や反応時間、酸素同位体分別係数の設定を行えば測定が可能となる。さらに、新たな標準試料を用意することにより、極端に高いあるいは低い同位体比を測定することも可能である。

今後、当センターでも、様々な条件あるいは種類の試料を測定することが予想される。こうした試料の測定に関する精度や実験室標準試料についても、別に報告する予定である。

## 謝 辞

新潟大学積雪地域災害研究センター長の佐藤修教授には質量分析計および実験室等の使用に際して便宜を図っていただいた。また、産業技術総合研究所地質調査総合センターの松久幸敬首席研究員並びに信州大学理学部の森清寿郎助教授には、貴重な実験室標準試料をご提供いただいた。ジャスコインターナショナル㈱の伊東 茂氏には技術面でお世話になっている。新潟大学大学院自然科学研究科の今中里華子氏には、本報告をまとめる上でご協力いただいた。以上の方々に心より感謝申し上げます。

## 参考文献

- Bartley, J. K., Semikhatov, M. A., Kaufman, A. J., Knoll, A. H., Pope, M. C. and Jacobsen, S. B. (2001): Global events across the Mesoproterozoic-Neoproterozoic boundary: C and Sr isotopic evidence from Siberia. *Precambrian Research*, **111**, 165-202
- Clayton, R. N. and Steiner, A. (1975): Oxygen isotope studies of the geothermal system at Wairakei, New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **39**, 1179-1186.
- Coplen, T. B., Kendall, C. and Hopple, J. (1983): Comparison of stable isotope reference samples. *Nature*, **302**, 236-238.
- Coplen, T. B. (1996): New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon, and oxygen isotope-ratio data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 3359-3360.
- 松葉谷治・越中 浩 (1981): 同位体比測定用質量分析計MAT250による炭素および酸素同位体比の測定について。秋田大学鉱山学部地下資源研究施設報告, **46**, 27-36.
- McCrea, J. M. (1950): On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical and physics*, **18**, 849-857.
- 森下祐一・松久幸敬 (1984): 炭酸塩標準試料の炭素および酸素同位体比の測定。地質調査所月報, **35**, 69-79.
- Sharma, T. and Clayton, R. N. (1965): Measurement of  $O^{18}$ / $O^{16}$  ratios of total oxygen of carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **29**, 1347-1353.
- 渡辺 洵・松葉谷治 (1972): 炭酸塩の酸素および炭素同位体比の測定について。岡山大学温泉研究所報告, **41**, 9-12.
- 渡部直喜・柚原雅樹・佐藤 修・鈴木将之・中川 勉 (1998): 新潟大学積雪地域災害研究センターにおける水試料の酸素同位体比測定。新潟大災害研年報, **20**, 105-110.