

GSJ 炭酸塩標準物質 (JCp-1, Jct-1) の炭素および酸素安定同位体比

中山裕朗^{1,2}・飯嶋寛子¹・中村修子¹・茅根 創^{1,*}

Hiroaki Nakayama, Hiroko Iijima, Nobuko Nakamura and Hajime Kayanne (2008) Carbon and Oxygen Stable Isotope Ratios of GSJ Carbonate Reference Materials (JCp-1 and Jct-1). Bull. Geol. Surv. Japan, vol. 59(9/10), p.461-466., 4 figs., 2 tables.

Abstract: Carbon and oxygen isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of calcium carbonate samples are ordinarily translated their raw measurement results into PDB scale by using a working standard, which isotope ratio is calibrated by an international carbonate standard. This study reports the isotope values of carbonate standard materials of JCp-1 and Jct-1 and evaluated them as the working standards of the isotope measurements. The isotope ratios of repeated measurement showed uniform values, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -1.63 \pm 0.03\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -4.71 \pm 0.03\%$ for JCp-1, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = +2.79 \pm 0.02\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -0.496 \pm 0.03\%$ for Jct-1, and they are appropriate for working standards. We can determine isotope value of sample, which isotope range is $-5.01\% < \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < 1.95\%$ and $-22.97\% < \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < -2.20\%$, by using a single-point anchoring of JCp-1 or Jct-1.

Keywords: JCp-1, Jct-1, isotope ratio mass spectrometry (IRMS), carbon and oxygen isotope ratios, working standard, carbonate

要 旨

同位体比質量分析計を用いて炭酸塩試料の炭素・酸素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$) を測定する際には、国際標準試料によって PDB スケールに値付けされた作業標準試料を用いる場合が多い。本研究では、成分情報が公表されている炭酸塩標準試料 JCp-1 および Jct-1 が作業標準試料として適切であるかを検討するために、同位体比を測定し、均一性を評価した。JCp-1 が $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -1.63 \pm 0.03\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -4.71 \pm 0.03\%$, Jct-1 が $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = +2.79 \pm 0.02\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -0.496 \pm 0.03\%$ と均一であり、作業標準試料として適切であることを確認した。JCp-1 および Jct-1 を作業標準試料に使用する場合、 $-5.01\% < \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < 1.95\%$, $-22.97\% < \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < -2.20\%$ の範囲において、1 点検量法により未知試料の PDB 値を求めることができる。

1. 緒 言

過去の地球の地質現象や気候変動を把握することは、今後の変動を予測する上で重要である。炭酸塩試料中の炭素および酸素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$) は、その形成時の環境を記録する間接指標 proxy であることが知られている (茅根, 2007; 鈴木・川幡, 2007)。これを利用して、炭酸塩堆積物や有孔虫などの堆積時系列、

造礁サンゴや貝殻などの成長線などに沿って、 $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ の変動を測定することにより、生物起源炭酸塩堆積物の続成変質の解明、古海水温や塩分の推定など古気候の環境変動の復元が可能となる (酒井・松久, 1996; Kayanne *et al.*, 2006)。

同位体比はその変動が非常に小さいため、標準物質に対する千分率偏差 (δ 値, 単位%) で表され、 δ 値は R を $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ などとして次式で定義される。

$$\delta = (R_{\text{Sample}} / R_{\text{Standard}} - 1) \times 1000 \quad (1)$$

国際的に比較するためには標準物質を統一する必要がある。炭酸塩の国際標準物質は Pee Dee 層産出の Belemnite (*Belemnite Americana*) 化石:PDB である。しかし、PDB は枯渇して入手できないため、現在は米国国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology: NIST) の標準物質 NBS-19 (RM8544 Limestone) が二次標準物質 (Secondary Standard: SSTD) として用いられ、これを經由して PDB スケールに換算されている (Coplen, 1996; Coplen *et al.*, 2006)。更に、SSTD についてもその消耗を避けるため、各研究機関では実際には PDB スケールで値付けされた作業標準物質 (Working Standard: WSTD) が用いられることが多い。WSTD は試料調製条件や質量分析計の測定条件の誤差を除去するため、未知試料と同様の操作で前処理および測定される。また、同位体比を高精度で測定するには、標準物質と未知試料のガスをすばやく切り

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 (Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan)。

² 現 埼玉県警察 (Saitama Prefectural Police, 3-15-1, Takasago, Urawa-ku, Saitama, 330-0063, Japan)。

*Corresponding author: H.KAYANNE, Email: kayanne@eps.s.u.-tokyo.ac.jp

換えて交互に測定する Dual Inlet 型同位体比質量分析計 (Isotope Ratio Mass Spectrometer: IRMS) が主に用いられている (和田ほか, 1982; Hoefs, 2007). この標準物質を測定標準物質 (Machine Standard: MSTD) と呼ぶ。

1点検量による同位体比換算の精度を向上させるためには、WSTD には測定する試料の $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ に近い同位体比をもつものが必要である。近年、造礁サンゴ年輪の同位体比の測定は活発に行われているため、造礁サンゴの同位体比に近い同位体比をもつ WSTD が必要である。そこで、既に成分情報が報告されている独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センター (GSJ/AIST) のハマサンゴおよびシャコガイの標準試料 JCp-1 および Jct-1 について、数 $10\mu\text{g}$ スケールの IRMS 分析の WSTD として使用可能か検討した。JCp-1 および Jct-1 の主・微量成分については報告されている (Okai *et al.*, 2002; 岡井ほか, 2004) が、 $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ については報告されていない。本稿では JCp-1 および Jct-1 の $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ を、SSTD に NBS-19 を用いて PDB スケールで報告する。

一般に WSTD となりうるための条件は、1. 比較的大量に入手できること、2. 取り扱いが容易であること、3. 同位体比が均一であること、4. 自然界での変動範囲の中間に近い同位体比であることが挙げられる (Hoefs, 2007)。GSJ/AIST から提供された試料はおよそ 40g であり、数 $10\mu\text{g}$ スケールの分析における WSTD としての量は十分である。また、炭酸塩試料は固体粉末で安定しているため、気体や液体と比べてコンタミネーションが少なく、温度を一定に保って吸湿剤を入れたデシケーターで密閉保存することで変質を防ぐことができる (同位体比の経時変化がないことを確認する必要はある)。以上から 1. および 2. の条件はクリアできる。よって本稿では 3. および 4. の条件の検討について報告する。

なお、本論文は地質調査研究報告編集委員会からの依頼により作成されたものである。

2. 実験方法

2. 1. 試料調製

炭酸塩中の $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ を測定する主な方法の 1 つとして、炭酸塩をリン酸と反応させ、生じる二酸化炭素について質量分析を行うものが挙げられる。試料が炭酸カルシウムの場合、反応式は (2) 式ようになる。



$\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ の報告の対象は、GSJ/AIST の標準物質 JCp-1 (Coral *Porites sp.*) および Jct-1 (Giant Clam *Tridacna gigas*) である。これらは粉碎後、ビン詰めされて配布されている (Okai *et al.*, 2002)。本研究では、コンタミネーションを防ぐために配布された標準物質 (およそ 40g) から約 0.5g を小分けし、測定に用

いた。測定試料は、1 試料ごとによく混合しながら採取した。SSTD には NIST の標準物質 NBS-19 (RM8544 TS Limestone, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = +1.95\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -2.20\%$) および NBS-18 (RM8543 Carbonatite, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -5.01 \pm 0.06\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -22.97 \pm 0.11\%$) を用いた (Verkouteren and Klinedinst, 2004)。これらはコンタミネーションに留意しながら、メノウ乳鉢で粉碎し均一にした。また、1 サンプルの試料量はそれぞれ $70\text{--}90\mu\text{g}$ とした。リン酸は Wachter and Hayes (1985) に準ずる方法で、 $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ (Merck) を濃縮し、ピロリン酸を得て用いた。

2. 2. 質量分析

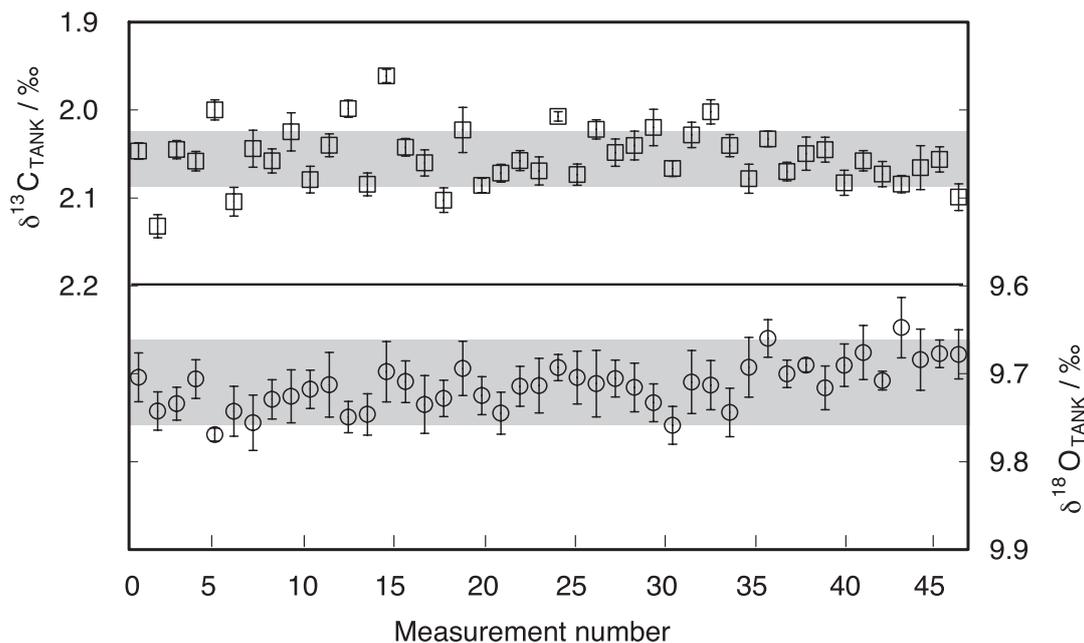
安定同位体比質量分析計には MAT252 (Finnigan MAT), 自動炭酸塩前処理装置 Kiel III (Finnigan MAT) を用いて、炭酸塩試料とリン酸を反応させて CO_2 を発生させ、 $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ を測定した。Kiel III を用いた同位体比測定の装置測定誤差 (1σ) は、 $\delta^{13}\text{C}$ で 0.03% 、 $\delta^{18}\text{O}$ で 0.05% である。試料とリン酸との反応温度は 70°C で、反応時間は 7min とした。生成ガスを液体窒素とヒーターで -196°C および -115°C に調節された 2 つのトラップで捕集および精製し、質量分析計に導入した。同じガスをを用いて同位体比を 6 回計測し、その平均値を測定値とした。また、MSTD には同位体比の決められた二酸化炭素標準ガス (OZTECH, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -3.6\%$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -16\%$) を用い、Craig (1957), 森下・松久 (1984) に準じて補正した。

測定は、同位体比の均一性を確認するための繰り返し測定 (JCp-1; $n = 46$, Jct-1; $n = 45$) と、NBS-19 および NBS-18 を SSTD として用いた JCp-1 および Jct-1 の同位体比測定 (JCp-1; $n = 13$, Jct-1; $n = 12$) を行った。

3. 結果および考察

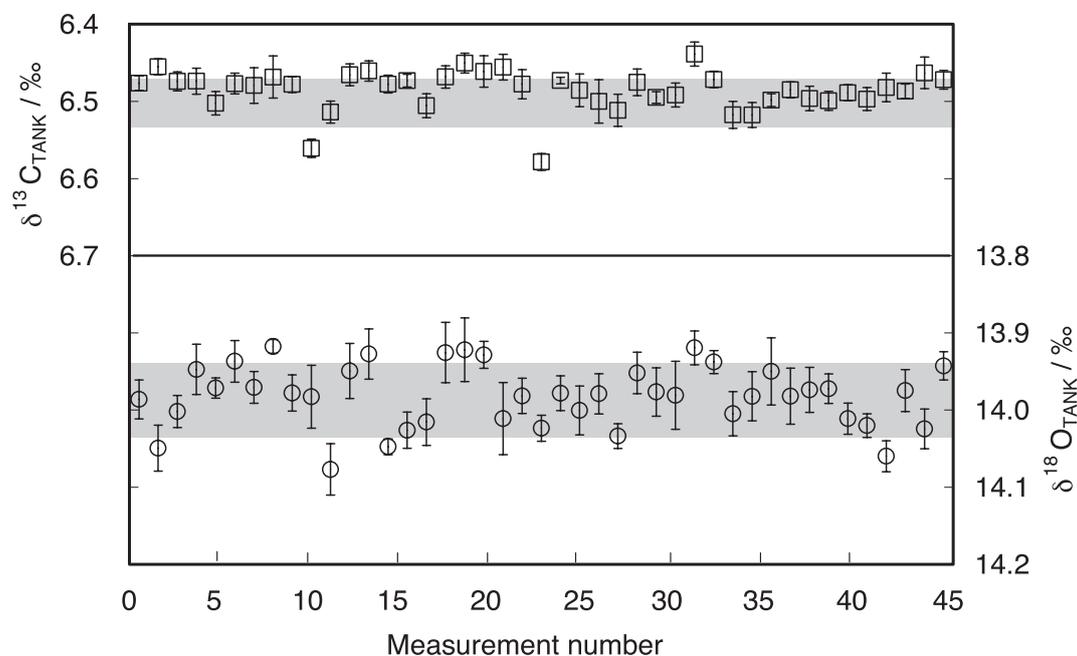
3. 1. 炭素および酸素同位体比の均一性

まず、JCp-1 および Jct-1 について同位体比の均一性を確認するために、それぞれ繰り返し測定を行った。結果を Figs.1, 2 に示す。同位体比は MSTD の参照ガス基準 (δR_{TANK}) で示す。 $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ の平均値 \pm 標準偏差 1σ は、JCp-1 で $\delta^{13}\text{C}_{\text{TANK}} = +2.05 \pm 0.04\%$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{TANK}} = +9.72 \pm 0.03\%$ 、Jct-1 で $\delta^{13}\text{C}_{\text{TANK}} = +6.49 \pm 0.03\%$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{TANK}} = +13.98 \pm 0.04\%$ となった。JCp-1 および Jct-1 とともに、装置の測定誤差 ($\delta^{13}\text{C}$ で 0.03% 、 $\delta^{18}\text{O}$ で 0.05% , $n = 12$)、および現在 WSTD として使用している炭酸塩試料の標準偏差 ($\delta^{13}\text{C}$ で 0.02% 、 $\delta^{18}\text{O}$ で 0.05% , $n = 30$) と同程度のばらつきである。よって、今回使用した JCp-1 および Jct-1 の試料瓶について、 $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ は数十 μg スケール



第1図 JCp-1の炭素・酸素同位体比の均一性. 横軸は測定数, 縦軸は参照ガスに対する相対値で, 第一軸は炭素同位体比, 第二軸が酸素同位体比である. 網掛けは装置測定誤差を示す.

Fig.1 Homogeneity of carbon and oxygen isotope ratios of JCp-1. Corresponding isotope ratios are given as $\delta^{13}\text{C}_{\text{TANK}}$ (squares, right axis), $\delta^{18}\text{O}_{\text{TANK}}$ (circles, left axis) as per mill. Screening represents machine external precision.



第2図 Jct-1の炭素・酸素同位体比の均一性. 横軸は測定数, 縦軸は参照ガスに対する相対値で, 第一軸は炭素同位体比, 第二軸が酸素同位体比である. 網掛けは装置測定誤差を示す.

Fig.2 Homogeneity of carbon and oxygen isotope ratios of Jct-1. Corresponding isotope ratios are given as $\delta^{13}\text{C}_{\text{TANK}}$ (squares, right axis), $\delta^{18}\text{O}_{\text{TANK}}$ (circles, left axis) as per mill. Screening represents machine external precision.

第1表 JCp-1, Jct-1の炭素・酸素同位体比. 二次標準物質としてNBS-19およびNBS-18を用いて算出した値を示す.

Table 1 Values of carbon and oxygen isotope ratios of JCp-1 and Jct-1. The values were calculated by using the NBS-19 and NBS-18 as the Secondary Standard.

		n	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} (\text{‰})$	$\sigma (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} (\text{‰})$	$\sigma (\text{‰})$
JCp-1	NBS-19	13	-1.63	0.03	-4.71	0.03
	NBS-18		-1.61	0.03	-4.72	0.03
Jct-1	NBS-19	12	2.79	0.02	-0.50	0.03
	NBS-18		2.80	0.02	-0.51	0.03

第2表 1点検量と2点検量によるPDBスケールへの変換値の比較. differentialとはその手法で得られた値とNBS-19による1点検量法で得られた値との差を示す.

Table 2 Examination of PDB scale conversion method. "differential" means the differential between the obtained value using the method and that using Single-point anchoring by NBS-19.

Method	JCp-1		Jct-1	
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} (\text{‰})$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} (\text{‰})$
Single-point anchoring by NBS-19	-1.63	-4.71	2.79	-0.50
Single-point anchoring by NBS-18	-1.61	-4.72	2.80	-0.51
Two-point linear normalization by NBS-19 and NBS-18	-1.60	-4.70	2.78	-0.50

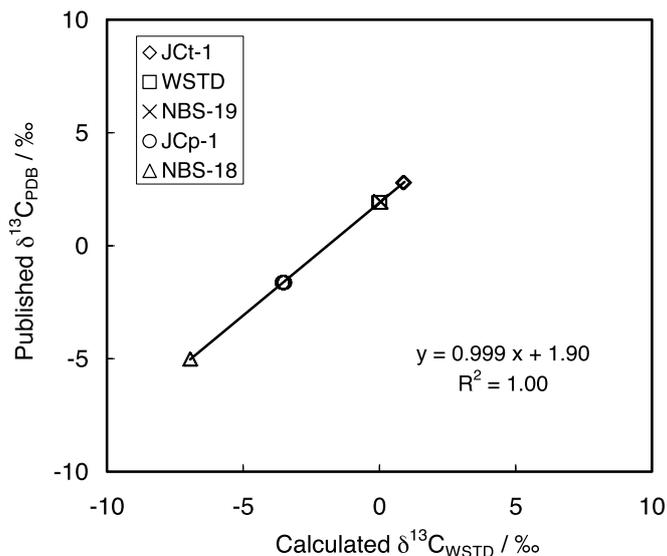
のIRMS分析の精度内において均一であることが確認できた.

3. 2. 炭素および酸素同位体比測定

NBS-19, NBS-18をSSTDとして, JCp-1およびJct-1のそれぞれについて, $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{18}\text{O}$ を測定し, PDB値を算出した. 結果をTable 1に示す. JCp-1およびJct-1の同位体比により近いNBS-19を用いてPDB値へ変換した結果, 標準偏差と併せて, JCp-1については $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -1.63 \pm 0.03\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -4.71 \pm 0.03\text{‰}$, Jct-1については $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = +2.79 \pm 0.02\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -0.50 \pm 0.03\text{‰}$ であった. JCp-1およびJct-1は, それぞれハマサンゴ, シャコガイであることから, 1章のWSTDの条件4. 自然界の変動範囲 ($-40\text{‰} < \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < 5\text{‰}$, $-35\text{‰} < \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < 10\text{‰}$, Hoefs, 2007)内を満たす.

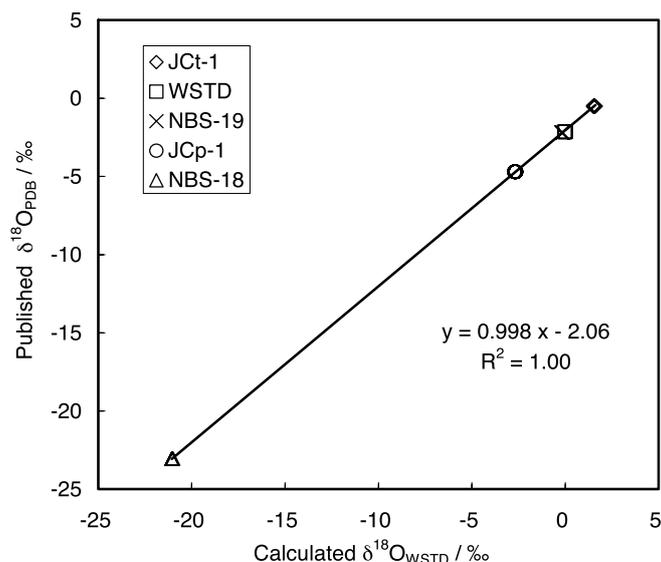
3. 3. PDB値変換方法およびJCp-1, Jct-1のWSTDとしての使用についての検討

PDB値に変換する際に使用する標準試料およびその変換方法について検討した. Table 2に, NBS-19またはNBS-18を用いてPDB値に変換する1点検量法 (Single-point anchoring by NBS-19 or by NBS-18), およびNBS-19とNBS-18の2つの標準試料を用いてPDB値に変換する2点検量法 (Two-point linear normalization) (Paul *et al.*, 2007)で算出したJCp-1およびJct-1の同位体比 (PDB値)を示す. 3手法で得られた同位体比は装置の測定誤差内で一致していることから, 1点検量法, 2点検量法ともに, JCp-1およびJct-1のPDB値の算出方法として妥当である. 実際の未知試料の測定では, より簡便に測定を行なうために, これらの同位体範囲内においては1点検量法による補正で十分である.



第3図 WSTD基準とPDB基準の $\delta^{13}\text{C}$ の関係. WSTD基準は、現在の測定WSTDに対する値を表す.

Fig.3 Relationship between $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSTD}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$. The values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSTD}}$ were calculated with respect to the current laboratory WSTD.



第4図 WSTD基準とPDB基準の $\delta^{18}\text{O}$ の関係. WSTD基準は、現在の測定WSTDに対する値を表す.

Fig.4 Relationship between $\delta^{18}\text{O}_{\text{WSTD}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$. The values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSTD}}$ were calculated with respect to the current laboratory WSTD.

次に、JCp-1およびJct-1をWSTDとして使用し、未知試料のPDB値を算出する場合について考察する。Figs.3, 4に $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ について現在WSTDとして使用している炭酸塩試料を基準として算出した測定値(横軸)とそれぞれの試料の文献値またはJCp-1、Jct-1についてはNBS-19を用いて決定した値(Table 1)(縦軸)の関係を示す。測定値と文献値の関係式の傾きは、 $\delta^{13}\text{C}$ については0.999、 $\delta^{18}\text{O}$ については0.998であった。相

関係数 r^2 は、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ ともに1.00であった。したがって、この同位体範囲($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$: 1.95 ~ -5.01‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$: -2.20 ~ -22.97‰)内については、JCp-1またはJct-1をWSTDに用いた1点検量法により未知試料のPDB値を求めることが出来る。より正確な同位体値の算出のためには未知試料の同位体値に近いWSTDの選択が望まれる。

4. まとめ

GSJ/AISTの炭酸塩標準物質JCp-1およびJCt-1について、 $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ の連続測定を行った。数十 μg スケールのIRMS分析($\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$)において、JCp-1およびJCt-1は均一であることを確認した。SSTDにNBS-19を用いて、JCp-1およびJCt-1の炭素および酸素同位体比を算出した結果、JCp-1について $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -1.63 \pm 0.03\%$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -4.71 \pm 0.03\%$ 、JCt-1について $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = +2.79 \pm 0.02\%$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -0.496 \pm 0.03\%$ を得た。JCp-1およびJCt-1をWSTDに使用する場合、 $-5.01\% < \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < 1.95\%$ 、 $-22.97\% < \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < -2.20\%$ の範囲において、1点検量法により未知試料のPDB値を求めることができる。

謝辞：GSJ/AISTの鈴木淳博士、岡井貴司博士より貴重な標準物質であるJCp-1、JCt-1をご提供、また論文に対してご助言をいただいた。皆様に謝意を表す。

文 献

Craig, H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 133-149.

Coplen, T. B., Brand, W. A., Gehre, M., Gröning, M., Meijer, H. A. J., Toman, B. and Verkouteren, R. M. (2006) New Guidelines for $\delta^{13}\text{C}$ Measurements. *Anal. Chem.*, **78**, 2439-2441.

Coplen, T. B. (1996) New Guidelines for reporting stable hydrogen, carbon, and oxygen isotope-ratio data. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3359-3360.

Hoefs, J. (2007) 同位体地球化学の基礎. シュプリンガー・ジャパン, 東京, 294p.

Ishimura, T., Tsunogai, U. and Gamo, T. (2004) Stable carbon and oxygen isotopic determination of sub-microgram quantities of CaCO_3 to analyze individual foraminiferal shells. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **18**, 2883-2888.

茅根 創 (2007) サンゴが語る過去の気候変動, 天気, **54**, 429-435.

Kayanne, H., Iijima, H., Nakamura, N., McClanahan, T. R., Behera, S. and Yamagata, T. (2006) Indian Ocean Dipole index recorded in Kenyan coral annual

density bands. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L19709, doi : 10.1029/2006GL027168.

松久幸敬 (1978) 酸素と水素の同位体地質学 (その1). 地質ニュース, **282**, 14-21.

Meijer, H. A. J., Neubert, R. E. M. and Visser, G. H. (2000) Cross contamination in dual inlet isotope ratio mass spectrometers. *Int. J. Mass Spectrom.*, **198**, 45-61.

森下祐一・松久幸敬 (1984) 炭酸塩標準試料の炭素及び酸素同位体比の測定. 地質調査所月報, **35**, 69-79.

Okai, T., Suzuki, A., Kawahata, H., Terashima, S. and Imai, N. (2002) Preparation of a New Geological Survey of Japan Geochemical Reference Material: Coral JCp-1. *Geostandards Newsletter*, **26**, 95-99.

岡井貴司・鈴木 淳・寺島 滋・井上麻夕里・野原昌人・川幡穂高・今井 登 (2004) 産総研地球化学標準物質JCp-1 (サンゴ), JCt-1 (シャコガイ) の共同分析結果. 地球化学, **38**, 281-286.

Paul, D., Skrzypek, G. and Fórizs, I. (2007) Normalization of measured stable isotopic compositions to isotope reference scales - a review. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **21**, 3006-3014.

酒井 均・松久幸敬 (1996) 安定同位体地球化学. 東京大学出版会, 東京, 403p.

鈴木 淳・川幡穂高 (2007) サンゴなどの生物起源炭酸塩および鍾乳石の酸素・炭素同位体比にみる反応速度論的効果. 地球化学, **41**, 17-33.

Verkouteren, R. M. (1999) Preparation, characterization, and value assignment of carbon dioxide isotopic reference materials: RMs 8562, 8563, and 8564. *Anal. Chem.*, **71**, 4740-4746.

Verkouteren, R. M. and Klinedinst, D. B. (2004) Value Assignment and Uncertainly Estimation of Selected Light Isotope Reference Materials: RMs 8543-8545, RMs 8562-8564, and RM 8566. NIST Special Publication 260-149 2004 Edition,

Wachter, E. A. and Hayes, J. M. (1985) Exchange of oxygen isotopes in carbon dioxide-phosphoric acid systems. *Chem. Geol. : Isotope Geoscience Section*, **52**, 365-374.

和田秀樹・新妻信明・斎藤常正 (1982) 超微量試料による炭素・酸素同位体比の測定について. 静岡大学地球科学研究報告, **7**, 35-50.

(受付：2008年4月11日；受理：2008年9月16日)