

## 微量石墨の炭素同位体分析用試料の調整と測定

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 和田, 秀樹, 伊藤, 良三, 秋山, 文孝 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00000238">https://doi.org/10.14945/00000238</a>

## 微量石墨の炭素同位体分析用試料の調整と測定

和田秀樹\*・伊藤良三\*・秋山文孝\*\*

### Preparation and Measurement of Carbon Dioxide for Stable Isotope Analysis of Small-amount of Graphite

Hideki WADA\*, Ryozo ITO\* and Fumitaka AKIYAMA\*

This report describes a modified combustion method for the preparation of CO<sub>2</sub> for the analysis of stable carbon isotope ratio of small amount of graphite. The method requires a quartz tube (6mm in diameter) as combustion vessel and vanadium pentoxide as an oxidation agent. A mixture of graphite and vanadium pentoxide placed in the quartz tube is purged from contamination by heating beforehand for 30 minutes at 500°C. The quartz tube was sealed in vacuo and fired for 2 hours at 1,100°C in the electronic furnace. The international standard of NBS 21 graphite was isotopically analyzed by this method. 23 isotopic results for CO<sub>2</sub> volumes from 7.4 μl to 1780 μl evolved from NBS 21 graphite showed an average δ<sup>13</sup>C value of -28.21 ± 0.04 (‰ PDB) which agrees well with the results reported by SCHOELL *et al.* (1983). SP-1 of pulverized graphite for spectrometry was also analyzed for CO<sub>2</sub> volumes from 2.7 μl to 1050 μl and its δ<sup>13</sup>C value was -11.12 ± 0.10 (‰ PDB).

Some splits of scaly graphite collected from crystalline limestones in the Hida metamorphic belt, central Japan were analyzed. An isotopic heterogeneity larger than 1‰ was recognized in an individual scaly graphite.

### 1. 緒 言

静岡大学理学部地球科学教室に設置された、安定同位体比測定用の Finnigan Mat 社製 MAT 250 型質量分析計は、試料導入部を改良し、最小ガス量 1 μl (標準状態) の炭酸ガス試料で測定可能である(和田・他, 1982; 和田・他, 1984)。この質量分析計を有効に活用するため、微量試料の取扱い方、調整方法等の改良をする必要がある。本報告は、石墨の炭素同位体比の研究に適用するため、微量石墨試

料の燃焼法について述べ、本法によって予察的に飛驒変成帯の石灰岩中の鱗片状石墨を測定したのでその結果についても述べる。

### 2. 石墨燃焼法の問題点とその改良法

石墨試料を質量分析用の炭酸ガスにする方法は、1) 酸素ガス雰囲気中で燃焼させる、2) 酸化剤を加え、加熱燃焼させる、の2つに大別できる。1) の酸素ガスを使用する方法では酸素ガスボンベから一定量の酸素ガスを燃焼ガラスラインに導入し、ガラスファ

1984年3月19日受理

\* 静岡大学理学部地球科学教室 Institute of Geosciences, School of Science, Shizuoka University, Shizuoka 422.

\*\* 香川県立普通寺西高等学校 Zentsuji-Nishi High School, Zentsuji, 765.

ン又は、テプラーポンプを使い、ガラスライン内のガスを循環させて燃焼させる方法が一般的に用いられてきた(CRAIG, 1953). この方法では、燃焼ガラスラインの容量が大きくなるため大量試料の燃焼が可能であるが、一方では、ポンペ酸素ガスに含まれる炭酸ガス、或いは、炭化水素ガスによるバックグラウンドが問題になる。通常のポンペ酸素ガス中には、少量の炭酸ガス、炭化水素が含まれる。これら酸素ガス中の炭素化合物を除去するために、酸素ガスを、750°Cに加熱したCuO炉(長さ20cm)に通し、炭化水素を炭酸ガスに変え、KOH飽和溶液(長さ50cmの試験管)にボールフィルターを使い細かな気泡にして通過させ、炭酸ガスを吸収させてから燃焼ガラスライン(体積で約400cc)に導入する。しかしこのようにして精製した酸素ガス100mlには約10 $\mu$ lの炭酸ガスが除去されずに残存しており、バックグラウンドとなる。高純度酸素ガスとして市販される酸素ガスの場合でも5 $\mu$ lの炭酸ガスが残存する。又、従来のガラスコックを使用した真空ラインでは、試料ガスが真空グリスに吸着するため、これも試料調整中の誤差となる。特に今回述べような微量試料を扱う場合は、以上のように燃焼にポンペ酸素ガスを用いることはできない。2)の酸化剤を使用する方法は、酸化剤の種類や、燃焼方法等によっていくつかに分けられる。酸化剤としては、酸化銅、酸化コバルト、五酸化バナジウムなどが用いられる。

酸化剤は、石墨を酸化させるのに十分な酸素が放出される事、試料容器と反応しない事、炭酸ガスを出すような不純物質を含まない事が必要である。

酸化剤は、温度を上げると、その解離圧に相当する酸素を放出する。Fig. 1は、酸化銅(CuO)、酸化コバルト(CoO)、五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の、酸素フガシティーを500~1400Kの温度範囲について示したものである。又、同図には鉄の酸化物の解離曲線および、石墨と酸素が反応して炭酸ガスとなる時の炭酸ガスの分圧が0.1気圧の場合の酸素フガシティーも示した。この図から、900~1100°C付近に於いて、これら酸化剤の解離によって石墨が、炭酸ガスに酸化されることが示される。

ところが、酸化銅、酸化コバルトは、900°C程度に加熱すると石英と反応して、珪酸塩を作り、穴があ

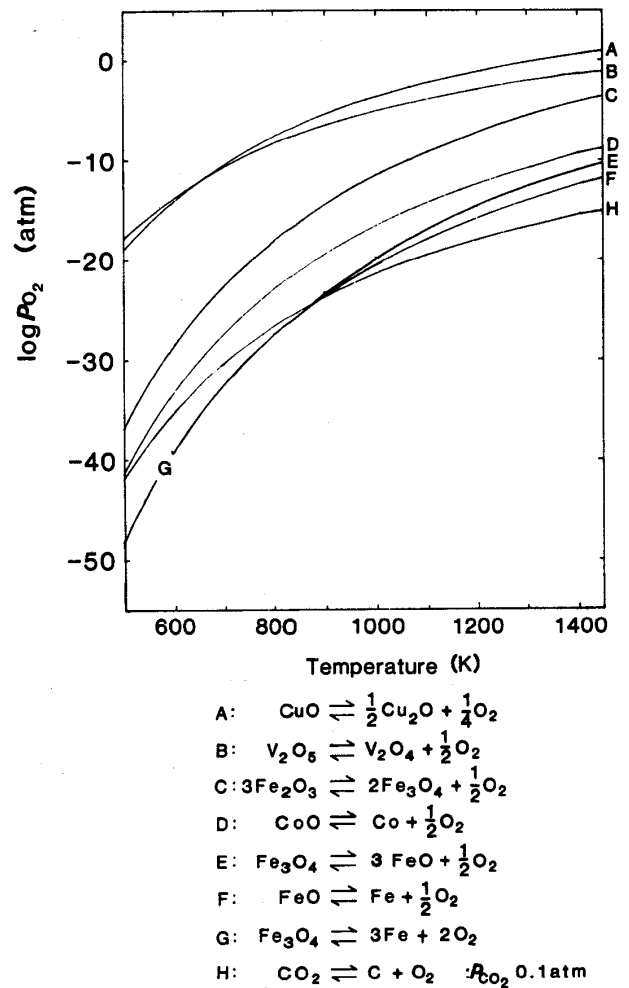


Fig. 1. Oxygen fugacity-temperature diagram. Thermodynamic data are cited from ROBIE *et al.* (1978).

いたり、割れたりするので石英管や石英ボートは使用できない。五酸化バナジウムは、1100°C以上加熱しても石英とは反応しないので石英管や石英ボートを使用することができる。これらのことから、石墨の燃焼には、五酸化バナジウムが適しているといえる。以上のように、試料を石英管に酸化剤と共に封入し燃焼させる方法は、バックグラウンドを低くすることができ、微量試料の測定には適する。本実験では、石英管に試料と酸化剤を封入し加熱して燃焼する方法をとった。本法はSTUERMER *et al.* (1978)、SOFER (1980)らの方法を改良したものである。

五酸化バナジウム試薬中の炭質物含有量は、試薬メーカーにより多少の違いがあるが、あらかじめ、酸化剤を空气中500°Cで加熱することにより、その

Table 1. Experimental results for graphite combustion method.

Sample No.	1st Combustion					2nd Combustion				
	Temperature (°C)	Time (min.)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg)	CO <sub>2</sub> (μl)	δ <sup>13</sup> C (‰:PDB)	Temperature (°C)	Time (min.)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg)	CO <sub>2</sub> (μl)	δ <sup>13</sup> C (‰:PDB)
83C07	1,000	25	19.6	510	-28.21	1,000	60	6.5	47.2	-28.34
83C08	1,000	25	8.8	120	-28.15	1,000	60	2.7	7.5	-27.97
83C05	1,000	25	8.0	150	-28.18	980	120	4.5	2.1	-26.96
83C09	1,000	25	44.8	930	-28.13	980	120	20.1	170	-28.17
83C10	980	120	4.6	180	-28.32	1,000	120	1.0	0.7	n.d.
83C12	980	120	9.6	180	-28.14	1,000	120	3.5	2.3	-32.70
83C13	1,000	120	21.1	1000	-28.21	1,000	120	12.4	0.4	n.d.
83C17	1,000	120	39.0	1100	-28.20	1,000	120	13.5	0.4	n.d.
83C18	1,000	120	60.7	1970	-28.19	1,000	120	20.9	5.9	-29.00
83C14	1,100	120	22.0	500	-28.18	1,000	120	5.1	1.0	-30.22
83C15	1,100	120	70.7	2540	-28.17	1,000	120	5.3	tr.	n.d.
83C16	1,100	120	47.2	1320	-28.17	1,000	120	4.7	tr.	n.d.

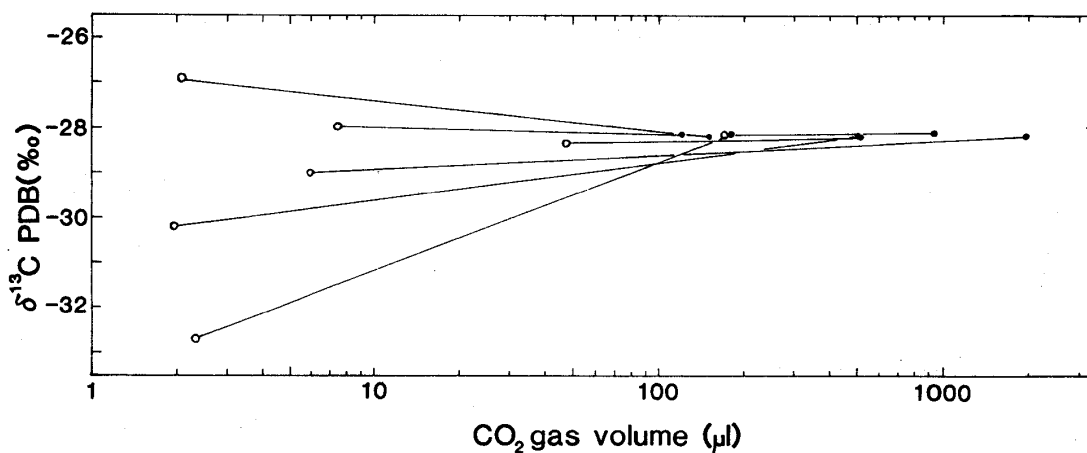


Fig. 2. Comparison of δ<sup>13</sup>C values of NBS 21 graphite obtained by repeated combustion with different conditions (Table 1). The first and the second combustions are indicated as closed and open circles, respectively. Variation of δ<sup>13</sup>C values for the volume lower than 10 μl is probably ascribed to contamination.

含有物を十分除去することができる。試薬特級，キシダ製薬社製の五酸化バナジウムの含有物による炭酸ガスバックグラウンドは，試薬 100 mg に対し，0.3 μl 以下であった。

石墨試料と五酸化バナジウムを封入する石英管は，外径 6 mm φ，内径 4 mm φ の透明石英管を使用した。石英管は，プロパンガス-酸素炎のハンドバーナーで，封入作業が可能である。

試料を燃焼させる場合，石墨が完全に燃焼しない場合に測定される同位体比に差が生じるかどうかを

検討した。試料には標準試料 NBS21 を用い，980 ~ 1100°C で 25 分から 2 時間加熱し，そこで発生した炭酸ガスの同位体比と，同じ石英管に酸化剤を追加し，再び加熱することによって発生した炭酸ガスの同位体比を測定した。その結果を Table 1 と Fig. 2 に示す。1000°C での加熱したものには残留石墨が存在する。特に，試料が多い場合（例えば，83C18）には著しい。1100°C 2h の加熱したものでは，2 回目の加熱によってほとんど炭酸ガスは発生しないことから，燃焼は完全に行われたことがわかる。Fig. 2 に

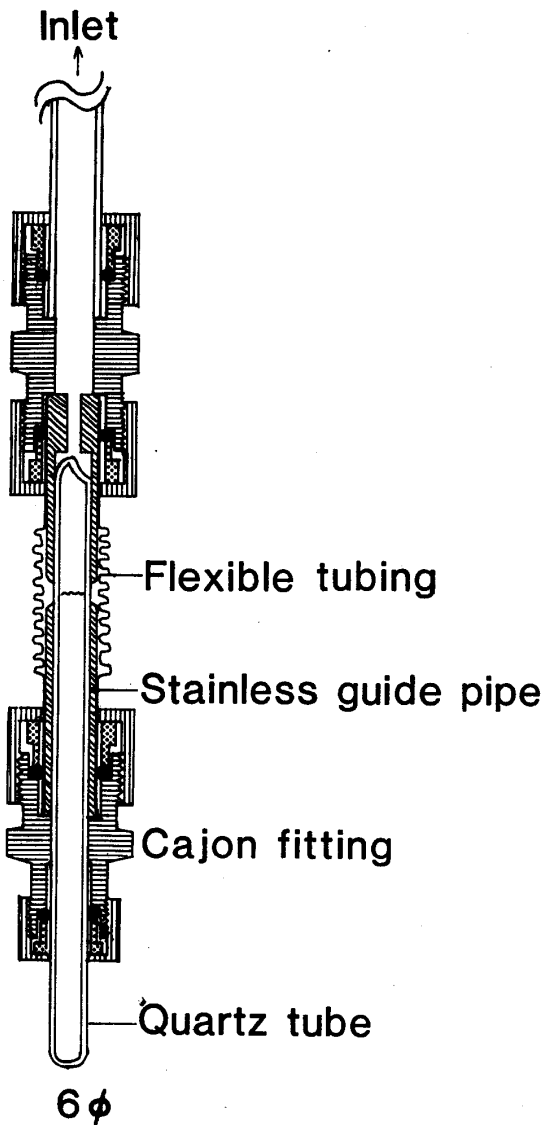


Fig. 3. Schematic sketch of sample tube cracker after DESMARAIS and HAYES (1976).

示されるように、2回目の加熱によって発生する炭酸ガス(白ぬき丸)は、その量が数 $10\mu\text{l}$ 以上ある場合は、1回目と同じ同位体比をもつが、数 $\mu\text{l}$ 以下の場合には、その同位体比は著しく変化し、一定の値をとらない。この原因は、恐らく第1回目の測定のために DESMARAIS and HAYES (1976)によって考案されたクラッカーと呼ばれる装置(Fig. 3)を使用して石英管を真空中で折るが、その際、破断された石英管片に付着した有機物あるいは、空気中の塵などが混入し、2回目の酸化の際に炭酸ガスとして放出されたためと考えられる。

以上の結果から、石墨燃焼は空気中の塵などの汚染を除くための試料の pre-heating 処理と、 $1100^{\circ}\text{C}$

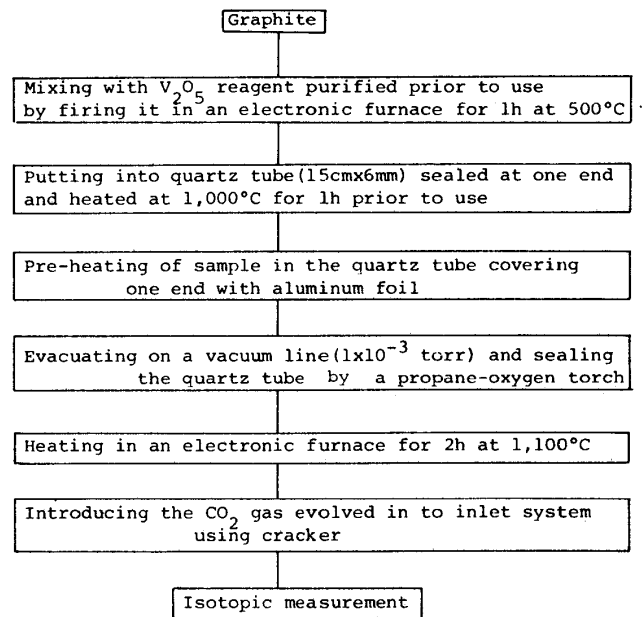


Fig. 4. Preparation procedure of graphite combustion method.

で2時間の加熱処理を並用することになっている。本石墨燃焼法のフローチャートを Fig. 4 に示した。

### 3. 標準試料 NBS 21 の測定値

アメリカ合衆国標準局(National Bureau of Standards)で頒布している NBS 21 は、粉末の石墨である。この標準物質の  $\delta^{13}\text{C}$  の値は、最初 CRAIG (1957) によって、 $-27.79\%$  (PDB)と報告されている。しかし、その後多くの研究者によって再測定され、CRAIG (1957)の値より  $0.3\%$  程  $^{13}\text{C}$  に富んだ  $-28.10\%$  に訂正された(FRIEDMAN and O'NEIL, 1977)。更に最近、SCHOELL *et al.* (1983)は、NBS 21 を 5 カ所の研究所で測定した結果、 $\delta^{13}\text{C}$  の値は、 $-28.0$  から  $-28.19\%$  の範囲になり、平均値として、 $-28.16 \pm 0.04\%$  (PDB)という値を得ている。これらの報告にある、各研究所では PDB 標準試料は、既に使用しつくされてしまって入手不可能であるため、測定時の標準試料として、NBS 20 (Solenhofen 産の calcite: CRAIG, 1957), TKL-1, K-2 carbonate standard (酸素同位体についてのみ: BLATTNER and HULSTON, 1978)などを使用している。NBS 20 については、既に、和田・他(1982)の報告にあるように、名古屋大学、山形大学が、独自にアメリカ標準局から送付を受けた4つの試料について測定し、その結果、相互に極めて同位体的に均

Table. 2. Isotopic results of NBS 21 graphite.

Sample No.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg)	Pre-heating Temp. (°C)	Time (min.)	Combustion Temp. (°C)	Time (min.)	CO <sub>2</sub> (μl)	δ <sup>13</sup> C (‰ :PDB)
83C19	6.7	500	60	1,100	120	210	-28.17
83C20	13.1	500	60	1,100	120	610	-28.18
83C21	18.8	400	60	1,100	120	460	-28.17
83C22	8.9	400	60	1,100	120	380	-28.18
83C23	20.6	300	60	1,100	120	390	-28.18
83C24	17.3	300	60	1,100	120	200	-28.17
84C04	5.6	300	60	1,100	120	42.7	-28.16
84C05	6.2	300	60	1,100	120	57.5	-28.26
84C06	7.2	400	60	1,100	120	70.8	-28.27
84C07	6.0	400	60	1,100	120	124.7	-28.25
84C08	6.6	500	60	1,100	120	51.5	-28.27
84C09	4.8	500	60	1,100	120	77.6	-28.27
NBS 21-1	74.0	---	--	1,000	120	1704	-28.20
NBS 21-2	22.1	---	--	1,000	120	295	-28.23
NBS 21-3	70.4	300	30	1,100	120	899	-28.18
NBS 21-4	72.1	400	30	1,100	120	1779	-28.18
NBS 21-5	72.9	500	30	1,100	120	1486	-28.16
NBS 21-6	6.9	500	30	1,100	120	31.3	-28.26
NBS 21-7	9.3	500	30	1,100	120	30.0	-28.23
NBS 21-8	8.1	500	30	1,100	120	15.8	-28.21
NBS 21-9	7.3	500	30	1,100	120	21.5	-28.22
NBS 21-10	6.3	500	30	1,100	120	11.4	-28.21
NBS 21-11	7.9	500	30	1,100	120	7.4	-28.19

average -28.21±0.04

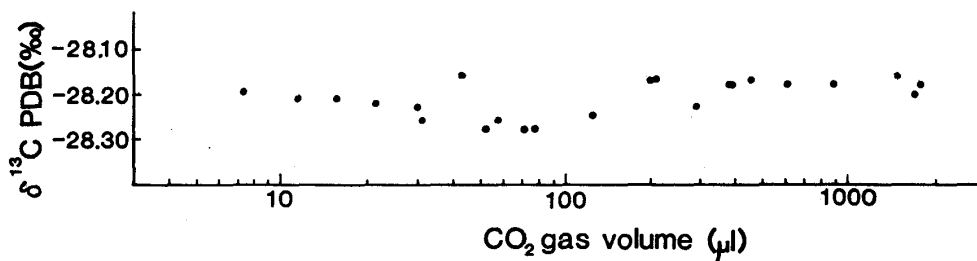


Fig. 5. Isotopic results of NBS 21 graphite.

質であり、標準物質として優れていることが示されている。静岡大学では新たに NBS から給付された NBS 20 1個を加え、5個の NBS 20 の平均値を標準値  $\delta^{13}\text{C} = -1.08\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O} = -4.18\text{‰}$  (PDB) (BLATTNER and HULSTON, 1978)としてすべての同位体比を PDB に対する値に換算している。このようにして、MAT 250 で測定した NBS 21 石墨試料の結果を Table 2 に示す。又、NBS 21 の  $\delta^{13}\text{C}$  値と、試料の量( $\text{CO}_2$ として  $\mu\text{l}$  で表わされている)との関係を Fig. 5 に示す。NBS 21 試料の量は、1780  $\mu\text{l}$  から 7.4  $\mu\text{l}$  までで、測定個数は 23 である。23 個の測定値は、 $-28.16 \sim -28.27\text{‰}$  までの範囲に入り、その平均は  $-28.21 \pm 0.04\text{‰}$  である。100  $\mu\text{l}$  より多量の試料 12 個の平均値は  $-28.19 \pm 0.03$  であり、又、100  $\mu\text{l}$  以下の試料 11 個の平均値は  $-28.23 \pm 0.04\text{‰}$  となり、誤差範囲内で一致している。また試料が微量になることによる系統的な変化は認められず、本法による微量石墨の測定にバックグラウンド等の影響はないことが確認された。この MAT 250 で得られた値を前述の他研究機関が測定した結果と比較すると、最新の SCHOELL *et al.* (1983)に示された値  $-28.16\text{‰}$  に良く一致しており、NBS 21 は非常に均質であり標準試料として適したものである。

#### 4. 標準試料 SP1 の測定値

SP1 は、日本カーボン社が市販している分光分析

用石墨である。原料は、Sri Lanka 産の石墨であり、それに化学処理を加え純度を高めたものである。富田(1981MS)によれば、SP1 は天然石墨としては、石墨構造が最も発達している。SP1 の炭素同位体比について公表された資料はないが、同じ Sri Lanka 産石墨について DOBNER *et al.* (1978)が報告しており、それによると、 $\delta^{13}\text{C}$  値として  $-7.1 \sim -9.0\text{‰}$  (PDB)であり、NBS 21 に比較してかなり  $^{13}\text{C}$  に富んでいる石墨である。

今回の試料ガス量は、2.7  $\mu\text{l}$  から 1050  $\mu\text{l}$  で 5 点の測定を行った。測定結果は、Table 3 に示す。Fig. 6 は、SP1 の  $\delta^{13}\text{C}$  の値と炭酸ガスの量との関係を示したものである。5 点の測定の平均値は、 $-11.12 \pm 0.10\text{‰}$  である。最も量の少ない 2.7  $\mu\text{l}$  での測定値は  $-11.28\text{‰}$  と、他の 4 点の測定値に比べ、いく分小さな  $\delta^{13}\text{C}$  値を示している。現段階では、測定数が十分でないので、この小さな  $\delta^{13}\text{C}$  の値が SPI の同位体比の不均質に因るものか否かは決められない。SP1 については今後微量試料での測定回数を増やす必要があるが、前述の NBS 21 の測定結果とを考えると、数  $\mu\text{l}$  以下の試料炭酸ガスの測定においても、 $\pm 0.1\text{‰}$  の精度で測定することができることが示された。

#### 5. 飛驒変成帯石灰岩中の鱗片状石墨の炭素同位体組成

Table 3. Isotopic results of SP-1 graphite.

Sample No.	$\text{V}_2\text{O}_5$ (mg)	Pre-heating		Combustion		$\text{CO}_2$ ( $\mu\text{l}$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰:PDB)
		Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Time (min.)	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Time (min.)		
SP-1-1	32.2	500	30	1,100	120	1050	-11.09
SP-1-2	22.7	500	30	1,100	120	800	-11.12
SP-1-3	12.4	500	30	1,100	120	42.9	-10.99
SP-1-4	14.0	500	30	1,100	120	2.7	-11.28
SP-1-5	14.4	500	30	1,100	120	5.2	-11.10
average							-11.12 $\pm$ 0.10

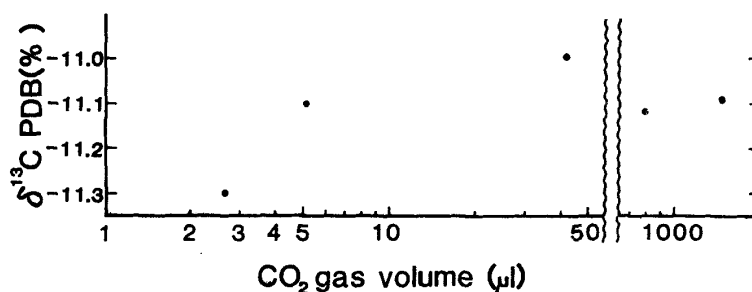


Fig. 6. Isotopic results of SP-1 graphite.

天然石墨の同位体研究は、その起源の問題に関して古くから行われている(WICKMAN and UBISCH, 1951; CRAIG, 1953; WICKMAN, 1956; HAHN-WEINHEIMER, 1981; WEIS, 1980 など)。一方、石墨と方解石との間の炭素同位体交換平衡を利用した地質温度計は、最近 VALLEY and O'NEIL (1981), WADA and SUZUKI (1983)によって実用化されている。しかし、WADA and SUZUKI (1983)や WEIS (1980)等に述べられているように、石墨の産状や結晶形態の違いに応じて、同一試料内での同位体比の変化が知られるようになってきた。このように天然石墨の同位体比の変化を細かく知り、その地質学的意味を考える上で、本報告にあるように微量試料で測定できることはこの種の研究上大きな手段となるものである。ここでは、予察的に飛驒変成帯の石灰岩中の石墨の同位体比の測定を試みた。

飛驒変成帯の晶質石灰岩は、特徴的に鱗片状石墨を含む。特に岐阜県北部から富山県南部に広がる飛驒高原の石灰岩は数mmから5mm程度の石墨を含む。WADA (1977), 和田(1982)は、高原川, 神岡鉦山地域, 利賀地域などの晶質石灰岩中の方解石と石墨の炭素同位体比を測定し、飛驒変成帯の変成温度について報告している。これらの研究では、同位体比の測定のために用いる試料の量は、方解石, 石墨共に、約0.5mmol(標準状態で11.2ml)程の大量の炭酸ガスについての同位体比を求めている。秋山(1984 MS)は、飛驒変成帯西部岩体の宮川, 小鳥川などの地域に分布する晶質石灰岩の方解石と石墨の炭素同位体比を測定した。同地域に産する石墨は、最大3mm前後の鱗片状石墨である。この鱗片状石墨個々につき炭素同位体比を測定するとともに石墨周辺(石墨結晶から1mm

以内)の方解石の同位体比の測定を行った。その結果、宮川流域の16個の試料の方解石-石墨間の炭素同位体分別の値は、 $3.17 \pm 0.22\text{‰}$ となり、地域的な差異は認められなかった。このことは宮川地域では、飛驒変成作用のある時期に石灰岩中の方解石-石墨間に同位体平衡が成り立っていたと解釈できる。WADA and SUZUKI (1983)によって提唱された方解石-石墨間の炭素同位体地質温度計を適用すると、変成温度は $730 \pm 20^{\circ}\text{C}$ が得られる。

これらの研究に用いられた飛驒変成岩中の石墨の結晶は、六角平板状構造をもち、結晶のC軸に垂直な面で容易に剥がれる。そこで我々は、3個の石墨試料を選び、その六角平板状の石墨をC軸に垂直な面で3分割し、その内の1つは、更に2分割し、同位体比を測定した。その結果をFig. 7に示す。試料の大きさは、直径約1.5~2.0mmであった。一片を2分割して測定した結果は、MK02では $+2.17\text{‰}$ と $+2.07\text{‰}$ 、OD04では $-2.16\text{‰}$ と $-2.22\text{‰}$ であり、良い一致を示した。ただし、KM01では、 $+1.16\text{‰}$ と $+0.67\text{‰}$ と、 $0.5\text{‰}$ も異なる場合もある。三分割した石墨片の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、中央部で $^{13}\text{C}$ に富み、両端では $^{13}\text{C}$ に乏しい。このように単結晶の石墨結晶内においても炭素同位体比は不均質であることが示された。このように同一試料の部分に分けて測定した場合、共存する方解石の $\delta^{13}\text{C}$ の値との差 $\Delta^{13}\text{C}_{cc-gr}$ の値は、方解石の $\delta^{13}\text{C}$ 値を一定とすれば当然 $1\text{‰}$ 以上変化する。その結果、前述の炭素同位体地質温度計による変成温度の推定は $100^{\circ}\text{C}$ も変化するようになる。Fig. 7には、マスバランスを計算して石墨の平均同位体比を示してある。このように結晶内部分によって同位体比が異なる原因は、変成



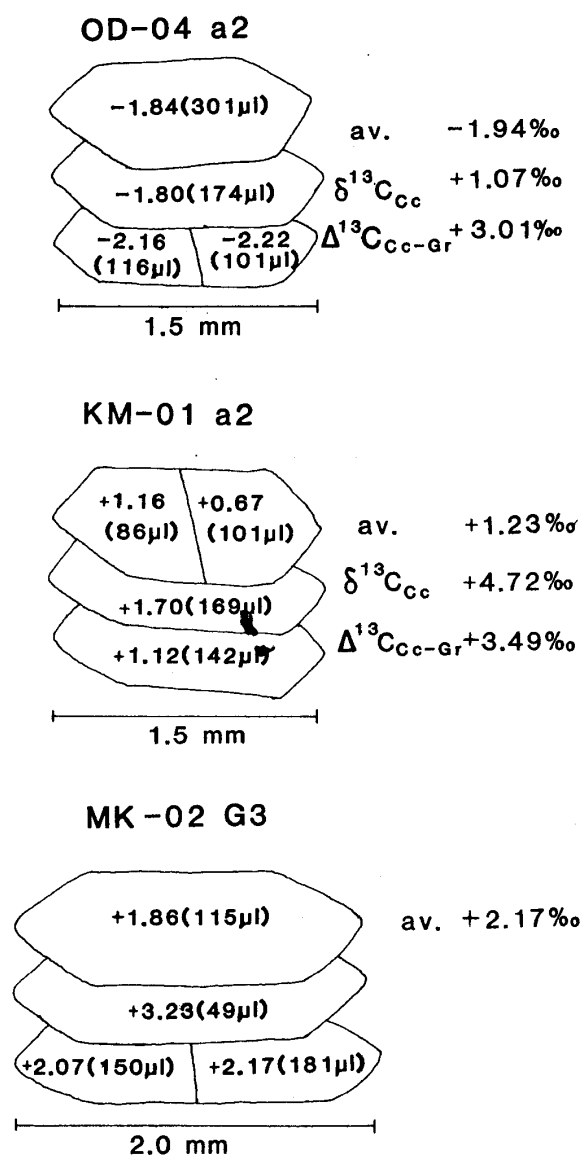


Fig. 7. Isotopic results of scaly graphites in crystalline limestones collected from the Hida metamorphic belt.

作用の後退期に石墨の周辺部分が周囲の方解石と再交換をしたのか、あるいは石墨結晶の成長する時に kinetic な同位体効果が働いたのか、現段階ではまだ限定できていない。今回石墨結晶の分割によって得られた試料の量は、Fig. 7 に示されるように、本学 MAT 250 の微量測定能力から見ればはるかに大量である。今後、石墨結晶を更に細分し、同位体比の分布を求めることにより、これらの問題は解決されるであろう。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、静岡大学新妻信明博士に

は、終始貴重な討論や助言をいただき、本稿の査読をしていただいた。石油公団・石油開発技術センターの重川 守氏、名古屋大学中井信之教授、ケンブリッジ大学 N. J. SHACKLETON 博士には有益な助言をいただいた。静岡大学北里 洋博士には本稿の査読をしていただいた。これらの方々に心から感謝いたします。尚、本研究には、文部省科学研究費補助金(奨励研究 A)(課題番号: 56740330) および(一般研究 A)(課題番号: 56420018)の一部が使われた。

#### 文 献

- 秋山文孝(1984MS), 炭素同位体地質温度計による飛騨変成帯西部地域の変成温度について。静大理卒論。
- BLATTNER, P. and HULSTON, J. R. (1978), Proportional variations of geochemical  $\delta^{18}O$  scales -- an interlaboratory comparison. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 59-62.
- CRAIG, H. (1953), The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **3**, 53-92.
- 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.
- DESMARAI, D. J. and HAYES, J. M. (1976), Tube cracker for opening glass-sealed ampoules under vacuum. *Anal. Chem.*, **48**, 1651-1652.
- DOBNER, A., GRAF, W., HAHN-WEINHEIMER, P. and HIRNER, A. (1978), Stable carbon isotopes of graphite from Bogala Mine, Sri Lanka. *Lithos*, **11**, 251-255.
- FRIEDMAN, I. and O'NEIL, J. R. (1977), Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper 440-KK*, U. S. Gov. Printing Office.
- HAHN-WEINHEIMER, P. and HIRNER, A. (1981), Isotopic evidence for the origin of graphite. *Geochem. J.* **15**, 9-15.
- ROBIE, R. A., HEMINGWAY, B. S. and FISHER, J. R. (1979), Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures. *Geol. Survey Bull.* 1452, U. S. Gov. Printing Office.
- SCHOELL, M. and FABER, E. (1983), Carbon and hydrogen isotopic compositions of the NBS 22 and NBS 21 stable isotope reference materials: An interlaboratory comparison. *Org. Geochem.*, **5**, 3-6.
- SOFER, Z. (1980), Preparation of carbon dioxide for stable carbon isotope analysis of petroleum frac-

- tions. *Anal. Chem.*, **52**, 1389-1391.
- STEURMER, D. H., PETERS, K. E. and KAPLAN, I. R. (1978), Source indicators of humic substances and proto-kerogen. Stable isotope ratios, elemental compositions and electron spin resonance spectra. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 989-997.
- 富田俊弘(1981MS), 岐阜県春日村の接触変成地域における堆積岩中の炭素質物質の石墨化について. 静大理卒論.
- VALLEY, J. W. and O'NEIL, J. R. (1981),  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  exchange between calcite and graphite: a possible thermometer in Grenville marbles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 411-420.
- WADA, H. (1977), Isotopic studies of graphite in metamorphosed carbonate rocks of central Japan. *Geochem. J.* **11**, 183-197.
- 和田秀樹(1982), 炭素同位体地質温度計による飛驒変成帯の変成温度について. 地質雑, **88**, 741-751.
- ・新妻信明・斎藤常正(1982), 超微量試料による炭素同位体比の測定について. 静大地球科学研報, **7**, 35-50.
- WADA, H. and SUZUKI, K. (1983), Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 697-706.
- 和田秀樹・藤井 昇・新妻信明(1984), MAT 250 による超微量炭酸ガス試料の安定同位体比測定法, 静大地球科学研報, **10**, 103-112.
- WEIS, P. L. (1980), Graphite skeleton crystals - A newly recognized morphology of crystalline carbon in sedimentary rocks. *Geology*, **8**, 296-297.
- WICKMAN, F. E. (1956), The cycle of carbon and the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **9**, 136-153.
- and VON UBISCH, H. (1951), Two notes on the isotopic constitution of carbon in minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1**, 119-122.