抄 錄

堆積岩の黄鉄鉱の生成年代に関する問題と関連性のある S のアイソトープについて*

Vinogradov 外 2 名

小西善治訳

種々の成因の岩石および鉱物中における S^{32} , S^{34} , S^{35} のS のF のF クアイソトープ組成は著しいバラ つきを示すことが Tpophmob 特に Thode およびその協力者によつて確かめられている。しか し成因の類似している鉱物および 天然の産物にあつては, S のF の子 (アイソトープの含有量は常に一定の存在比(かなり恒常的な)を示す。例えば S^{34} の最大含有量は,硫酸塩鉱物に, S^{34} の最小含有量は,水成源の硫化物のS 中にみられる。

天然の過程におけるSアイソトープの分離の基礎をなすものは、アイソトープの 交換反応である。最も有効な分離は次の場合にみられる。

$$H_2S^{34} + S^{32}O_4^{2-} \rightleftharpoons H_2S^{32} + S^{34}O_4^{2-}$$
 (1)

この反応に対する平衡恒数は 1.074 (温度 25° C) で,アイソトープの 含有量,例えば最終生成物 H_2S と SO_2 P 中の S^{34} は 8%までの差がある。嫌気性バクテリヤで,硫酸塩を H_2S まで還元 (温度 25°) すると,(1)の反応による場合に比較して,S アイソトープ分離が極小である(定数1,012)。S アイソトープは,硫化物の酸化と硫化物の 還元輪廻が 反復繰返されると極大の分離に達する。このようなS アイソトープの分離の極大は,S の 生物輪廻が 繰返されている海中で発生している。

Thode とその協同者は、鉄硫化物・黄鉄鉱白鉄鉱(水成源)のアイソトープ組成を約20決定している。そのうえ試料としては、堆積岩・砂岩・石灰岩・頁岩・粘土中に産する 硫化物を利用し、その硫化物の生成年代も、現世から先カンブリアにわたつている。この試料によつて求められたデータによると、Sのアイソトープ組成、すなわち S^{32}/S^{34} は、水成源の硫化物試料の生成年代との間には 比例関係がみられる。 すなわち 天然の 硫化物の S^{32}/S^{34} の比は、鉱物の生成年代が古くなるとともに、 28,05 (S^{34} の極小含有量を伴なう)から 22,10 [S^{34} の極大含有量」に減少する。地質年代が70~80億年を超える硫化物試料の S^{32}/S^{34} は一定のようである。すなわちこの地質年代に達すると、古期硫化物試料のSのアイソトープの拡散分離が 曲線上に認められないからである。筆者は次のような結論に達している。 天然の 硫化物に S の同位元素の分離が認められない時代、すなわち70~80億年前は、 H_2S および S^{2-} を利用する生物の活動が地質的に顕著になった時代を示している。

この結論は、地球の進化の概念に特に意味があるので、種々の成因の 黄鉄鉱に 対する S アイソトープの挙動にみられるこのような法則性は、当初から 異常のように 思われたにもかゝわらず、この効果を検討することにした。

試料の準備方法

われわれの処理した標本は50個で、主として黄鉄鉱である。さらに古期粘土層・砂岩・石灰岩、さらに結核から黄鉄鉱の徴結晶・巨結晶をとり、また化石木・貝殻・動物の骨から求められた硫化物の仮像も試料として用いた。とのようにして多数の硫化物中の8アイソトープ組成の決定を行つた。試料の地質年代は、第三紀から先カンブリヤにわたり、試料は堆積岩からとられた。この試料は第5表に示されてある。

試料を準備するには,まず黄鉄鉱と混合物とを分離することが必要である。 そのため 採取された試料を粉砕し, 乳鉢ですつて $0.05\sim0.25$ mmにする。これに5%の熱塩酸を添加して, 試料粉に含まれている炭酸塩類を分解する。この種炭酸塩類は おもな 混合物をなしていることがある。次いで試料を乾燥させてから,比重4.27のクレリチイ液に溶かし,長型の漏斗を通して,黄鉄鉱と岩石成分とを分離する。分離された黄鉄鉱は,熱水でクレリチイ溶液を洗い落し,乾燥してから SO_2 試料として使用された。硬石膏および石膏は水に溶解し,その溶液を濾過して,

Economic Geology, Vol. 51, No. 2, 1956 参照

^{*} 地球化学, 1956-1

第1表 SO2 の抽出率

_			•				
-	試料	硫化	物	硫化物中の8量g	SO ₂ にお けるS量 g	S の抽出 率%	SO₂ の捕集 条件
	1	鉛の硫	化物	0.0110	0.0106	96.4	窒素気流中
	2			0.0209	0.0203	97. 2	"
	3	"		0.0145	0.0141	97.3	真 空
	4	賞 鉄	鉱	0.0148	0.0141	95. 3	窒素気流中
	5	"		0.0362	0.0355	98.1	. //
	6	"		0.0278	0.0273	98.3	真 空
	4 5	貴 鉄	鉱	0:0148 0:0362	0.0141 0.0355	95.3 98.1	窒素気流中 〃

濾液を BaSO4 の型で沈澱さした。

SO₂ は、酸化鉛と黄鉄鉱とを 窒素 気流中で加熱して求められた。

$3 \text{ FeS}_2 + 16 \text{PbO} = 6 \text{SO}_2$

 $+\text{Fe}_3\text{O}_4+16\text{Pb}$ (2)

1容の黄鉄鉱を完全酸化さすためには、50容の PbO を必要とした。 窒素気流中で分離された試料を沃素 滴定した結果によると、この過程で の SO2 の収量は95%を超える(第1

表参照)。

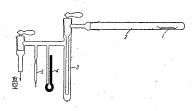
著者は、この窒素気流中での処理に伴なう SO_2 の contamination をさけるために、低真空中で反応を起こさした。しかし質量分析結果によると、真空中で求められた SO_2 のアイントープ組成は、窒素気流中で求められた SO_2 のアイソトープ組成と異ならない。試料中に含まれている水分は、鉄の硫化物と酸化鉛との混合物をあらかじめ加熱しておいて、ついで 排気側に補助(真空)ポンプを備え付けて真空状態で追い出した。しかし酸化鉛と黄鉄鉱との混合物の初期加熱度は 90° を超えてはならない。これは、 10^{-1} mm 水銀柱の真空で温度 $200 \sim 250^\circ$ Cで予熱すると、アイソトープの存在比に著しい変化が起きるからである。さらに $200 \sim 250^\circ$ C の温度では、黄鉄鉱の部分酸化で SO_2° Pが生成することが考えられる。そこで 黄鉄鉱が SO_2 まで酸化

する場合には、S アイソトープの分別 (fractionatin) が起こらないことを確認するために、次の実験が行われた。黄鉄鉱試料は、硝酸とブロームとの混合液で処理して、硫酸塩とし次いでこの硫酸塩を鉛の硫化物にかえ、 SO_2 が求められた。このような手続で求められた 試料のSの

第2表 SO₂ 試料におけるSのアイソトープ 組成の再現性

		A Company of the Comp
	試料と標準試料 るアイソトープ	との間にみられ 組成の偏差%
試料 番号	$FeS_2 \oslash SO_2$	PbS Ø SO ₂
1.	+4.55	+4.56
2	-4.14	-4.15
3	+1.79	+1.79

アイソトープ組成は、 黄鉄鉱から直接求められた 試料のアイソトープ試料とは、 **違**つていない。



第 1 図 SO2 捕集装置

1. loat 2. 石英管 3. trap 4 水銀マ ノメーター 5. アンプル

SO₂ 試料の精製方法

黄鉄鉱20mgと1gのPbO (痕跡のS も全く含んでいないもの) とを入念に混ぜ合わし、磁製のboatに入れて石英管中に挿入する。石英管は trap に接合されている。全系は、 90° C まで石英管を予熱してから補助真空の程度まで排気される(第1図参照)。次いで石英管は、管状爐中に挿入し、 800° C まで予熱する。遊離さた SO_2 は trap 中で捕集され、液体窒素で冷却される。加熱時間は、 30° 35分で中

止し、trap で捕集された SO_2 はアンプルに詰め、使用の際に開封して質量分析を行つた。とのように鉛の硫化物を酸化させて SO_2 が求められた。もちろん、質量分析結果によれば、 SO_2 試料中の唯一の混分物質は痕跡の水である。

硫酸塩から SO_2 を求めるのには,硫酸塩を鉛の硫化物にあらかじめ代えておくことが必要である。これは次のようにして行つた。過剰の鉄粉と硫酸塩との混合物を窒素気流中で加熱するか,または真空中で30分の間, $CaSO_4$ では 750°C1に, $BaSO_4$ では 950C1 に加熱する。このように加熱すると全硫酸塩は 硫化物に転移する。得られた 融成物(melt)は容器に入れて分解した。すなわち硫化物は,HC1 で処理し,遊離した H_2S 1 は,醋酸鉛の溶液で吸収させて捕集した。

鉛の硫化物は,上述のように,濾過 洗滌し, 90° C の温度で真空乾燥を 行つた。同一硫酸塩から繰り返し調 製された SO_2 試料は,S の同一ア イソトープ組成を示した(第3表参 照)。

S アイソトープの質量分析

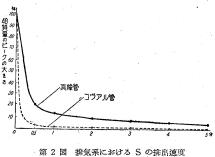
8アイソトープを定量する ため に, 複式コレクターの質量分析器 MC.2M 型を使用した(磁場には

第3表 硫化物から調製された試料の Sアイソトープ組成の再現性

試料番号	試 料	試料と標準試料とのア イソトープ組成の偏差 %
1	第 1 回	-2.25
	第 2 回	-2.24
2	第 1 回	-2.074
	第 2 回	-2.07
3	第 1 回	0.00
	第 2 回	0.00
	第 3 回	0.00

60℃型を用いた)。そのうえ一般に売出されている型では,アイソトープ組成の 僅少な 変動を 測定するのには適していない点を考慮に入れて改良した。改良した点は試料と 標準試料の 比較 測定が 相当高い 精度で求められるようにした点である。この目的のために 同時 SO₂の 試料と 標準試料のガスを質量分析器で同時測定できるような 集東法が研究された。 しかしこのガスが イオン源室で同時衝撃を 受けて 2 イオン化させないように 工夫するとともに, 2 つのイオン流の同時集束に valve の切替によって迅速に変えるようにした。その構造は初期の Makkunu 等の記載を思い出さす。

イオン源室のスリットは 0.25mm にまで大きくとり、イオン・コレクターには、対応質量のイオン流束を 制禦できるように 1.2mm と 1.5mm のスリットを 取付けた。そのほかに、低オーム



(200 Ω 以下)の自動記録器 3mm-09 に接続 さすことを考慮に入れて調整回路に変えた。

試料の質量としてはバックグラウンドを最小値に減らすために質量48と50(SO)が選ばれた。ガス試料と標準試料は、導入系のカナールに装入しついでガラス製の隔膜(直径0.05mm)を通し、バルブ調節によつて(排気系)質量分析器に交互に供給された。コックの調滑油は測定試料になんらの影響を与えなかつた。

アイソトープの存在比は質量数48と50 (SO) ならびに 質量数64と66 (SO₂) とについて 記録がとられた。この測定結果は同一の存在比が求められた。

排気系の分析管には始めには真鍮管が使用されたので、管の内壁面に SO_2 分子が収着し、測定のさいにバックグラウンド(残留)が大きくなつた。そとで 排気系の 分析管はコーヴァル合金に変えられた。そのために排気が迅速に行えるようになつた(第2図)。

次に SO₂ の隔膜透過によつて求められるSのアイソトープの分離効果を検討した。

この目的のために特殊の実験が行われた。すなわち 導入カナールの1つには,試料気体を9時間放置し,他のカナールには,同一組成のガスをトラップから1定の時間的間隔をおいて導入し,前者と比較した。質量数48(実験試料)のピークの値は,時間的間隔をおくために,最初の値よ917.1%の減少を示した。しかし存在比の値の変化は僅か0.02%にすぎないから,分別効果(fraction)は実際上,実験精度で対比できる。

次に導入系および導入カナールの隔膜径の差の影響を検討するために,2個のカナールに同一試料を挿入し,次いで比較した。その結果によると,試料ガスは同一直線の型をとり,Sのアイソトープ組成にはなんらの変化がみられなかつた。

質量数48—50の分析管の1次バックグラウンドは、それぞれ $2\,\mathrm{mV}$ と $4\,\mathrm{mV}$ と $6\,\mathrm{mV}$ とに対応している。

実験研究は次のようにして行われた。導入系の1個のカナールには, SO₂ の標準気体を, 他

第4表 種々の時間的間隔をおいて行われた SO₂ 試料の質量分析値の再現性

試料 番号	試料	SO ₂ の調製 期間	試料と標準試料とのフィントープの偏差
1	2	11. V. 55 年	+0.53
		18. V. 55 年	+0.54
		19. V. 55 年	+0.53
2	4	25. V. 55 年	+0.95
	İ	29. V. 55 年	+0.95
3	16	23. V. 55年	+1.99
		24. V. 55 年	+1.99
4	21	29.VI. 55 年	+4.79
		15.VII.55 年	+4.78
5	22	10.VI. 55 年	-1.56
		21.VI. 55 年	-1.56
6	26	28. V. 55年	—3 .49
		29. X. 55年	-3.48
7	39	20. V. 55 年	+0.535
		24. V. 55 年	+0.536
. 8	40	1. X. 55 年	+3.86
		10. X. 55年	+3.88
9	36	1.VII.55 年	+3.19
		15.VII.55 年	+3.185
10	43	24.IV. 55 年	0.00
		3. X. 55年	0.00

は, 21.703 に等しくとられた。この値は、大西洋 産硫酸塩のSのアイソトープ組成に対応している。 この標準試料とシホータアリン産の 隕鉄中の単硫鉄 鉱にみられるアイソトープ組成(S32/S34)と比較し た。この単硫鉄鉱は 22.20 に等しいことを示してい る。このアイソトープの組成比を零にとり、これと の比によって,全試料の S32/S38 の偏差を算定した。 この場合"軽い"黄鉄鉱を正で、それより"重い" 黄鉄鉱を負で表わして記載した。

シホータアリンの隕石および試料のSのアイソト ープ組成にみられる差を測定し,次いでとの差を一 般式によつて絶対比に換算された。

$$Ro\sigma p = R_{CT} \left(\frac{S}{100} + 1 \right) \tag{3}$$

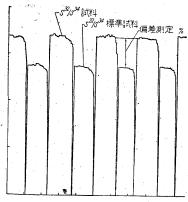
R: 試料および標準試料 S32/S34 の比

S: 差, テープからとられ, %で表わされる。

のカナールに 試料 SO, を導入し, それぞれの気体に対しては、5mV まで正確に同率に増幅し、質量48の ピークに釣合うようにする。釣合い は、 増幅検流器で 容易に 読み 取れ る。このように入力イオン流の強度 比を求めてから,標準試料あるいは 試料の分析値を自動記録器のテープ にそれぞれ記録するようにした(第 3図)。

各試料について、 $6 \sim 8$ 対の記 録がとられた。標準試料とそれと比 較する気体試料とのアイソトープの 存在比の偏差の検定には,10mの resistant box 〔10個〕 に抵抗を挿 入し、調整回路のバランスを破壊す る方法によった。質量分折の測定値 は、±0.01%の精度で再現された。 46試料中10試料を,種々の時間的間 隔をおいて 測定された 結果によれ ば,再現性の精度は0.01-0.02%で あつた (第4表参照)。

標準試料としては, グリーンラン ド海の流酸塩を用いた。S³²/S³⁴の比



第3図 試料と標準試料の記錄

実表結果とその検討

第5表に掲げたデータから次のことがいえる。 水成源の 黄鉄鉱の $\mathbf{S}^{32}/\mathbf{S}^{34}$ の比は,最も"重 い"もの, 23.261 から最も"軽い"ものの 21.280 にわたつている。最も"重い"硫酸塩[試 / 料番号47の重晶石)と最も"軽い"黄鉄鉱〔No. 21試料,白雲石中にみられる 異質晶族性黄鉄 鉱〕との差は7.84%(第3表参照)に達する。 興味があることは,互に 直接して存在する黄鉄 鉱の結核と植物遺骸を被覆する黄鉄鉱の仮像では、Sのアイソトープ組成が異なり、 S^{32} が結核

抄 録 第5表 水成源の黄鉄鉱と硫酸塩とのSアイソトープ組成

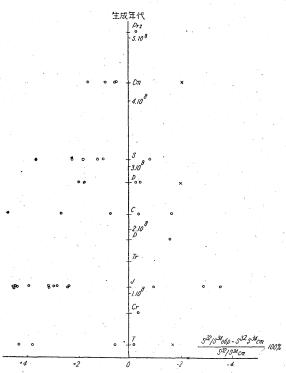
番号		分り代 小风がつ東欧		/		
1 石灰質員岩産、黄鉄鉱 サヤン -0.27 22.140 (5)10 2 白雲石産、黄鉄鉱 サヤン +0.53 22.218 (Cm) 3 粘土産、黄鉄鉱 クラスノーエ村 +0.56 22.324 430 +0.95 22.411	試料番号	鉱 物, 産 状	産地			生成年代 ×106年
2 自雲石産、黄鉄鉱 サヤン +0.53 22.218 (Cm) 3 粘土産、黄鉄鉱 クラスノーエ村 +0.56 22.324 430 4 緑色粘土産 ッ		石灰質頁岩産, 黄鉄鉱	サヤン	Ī	1	(prz)
## 25 名成	2	白雲石産, 黄鉄鉱	サヤン	+0.53	22.218	1
6 結晶体	3	粘土産,黄鉄鉱	クラスノーエ村	+0.56	22.324	430
#結集体	4	緑色粘土産 〃	<i>"</i>	+0.95	22.411	
	5	石灰岩から分離された黄鉄鉱 結晶体	エストーニヤ	+1.63	22,562	
		** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** **	11 1 7 - 14	0.76	99 091	(0)
日子座、黄鉄鉱 コーカス +1.16 22.457 9 灰色粘土産の黄鉄鉱の細粒 10 石灰岩産、黄鉄鉱の巨結晶 ストニヤ +2.27 22.703 11 石灰岩産、黄鉄鉱の与結晶 ストニヤ +2.27 22.703 11 石灰岩産、黄鉄鉱のが結晶 ストニヤ +2.27 22.703 12 12 14 14 15 15 16 16 16 16 16 16			' ' ' ' '			310
9 灰色粘土産の黄鉄鉱の細粒 ロシャ合地地帯 +1.83 22.606 +2.77 27.703 +3.66 23.012 10 石灰岩産,黄鉄鉱の巨結晶 石灰岩産,黄鉄鉱の 熱菜している游泥岩 液層 たりみ,黄鉄鉱の 社 元を被覆する黄鉄鉱脈がみられる砂岩 土土 産業鉄鉱 (2.75 2.75 2.75 2.75 2.75 2.75 2.75 2.75						
10 石灰岩産, 黄鉄鉱の巨結晶 コストニヤ +2.27 22.703 +3.66 23.012						
11 石灰岩産, 黄鉄鉱の小結晶	. 1			1		
12 粘土の薄層を挟み、黄鉄鉱の 銀菜している海形岩 13 炭層、および黄鉄鉱脈がみらわれる砂岩 14 粘土産、黄鉄鉱 15 結核 16 化石木を被覆する黄鉄鉱仮像 17 炭質質号中に鉱梁する黄鉄鉱 18 黒雲母質、游泥質、頂台中に 19 黄鉄鉱化作用を受けている砂 20 化石木を被覆する黄鉄鉱の仮像 21 白雲石中に晶洞鉱物として産 22 黄鉄鉱の巨結晶粘土産 か替料土層中の黄鉄鉱吸水性 22 大砂料土産、黄鉄鉱の 24 暗色粘土内の細粒黄鉄鉱 25 粘土産、黄鉄鉱の 26 粘土産、黄鉄鉱 27 結核 27 お枝 28 日歌中の黄鉄鉱結晶 29 お土産、黄鉄鉱の 20 松土産、黄鉄鉱 21 白雲石中に品洞鉱物として産 22 大砂製土土層中の黄鉄鉱 23 大砂製土土層中の黄鉄鉱 24 日を粘土内の細粒黄鉄鉱 25 粘土産、黄鉄鉱 26 粘土産、黄鉄鉱 27 結核 28 日歌中の黄鉄鉱結晶 29 結本産、黄鉄鉱の 29 結本産、黄鉄鉱の 29 結本産、大砂サーフ・コートの 21 10 10 10 10 10 10 10						
無案している海池岩	11	石灰岩産,黄鉄鉱の小結晶	エストニヤ	+3.66	23.012	
14 粘土産、黄鉄鉱	12	粘土の薄層を挟み, 黄鉄鉱の 鉱染している游泥岩	スイズラーニイ	-0.39	22.114	
14 粘土産、黄鉄鉱 15 結核 16 化石木を被覆する黄鉄鉱仮像 北部ウラル	13		ヴルガ河 (サマルス カヤ・ルウカ)	-0.25	22.144	
15 結核 核 北部ウラル	14	粘土産, 黄鉄鉱		-4.14	21.280	•
16 化石木を被覆する黄鉄鉱仮像 ロジェストウェンス +1.99 22.642	15		 北部ウラル	+1.81	i i	
カヤ 一の						10 miles
225 18 黒雲母質、游泥質、頁岩中に 鉱染する黄鉄鉱の細粒 (タータル) 19 黄鉄鉱化作用を受けている砂 カチヴィレエフ地域 +0.74 22.364 岩石 (タータル) 20 化石木を被覆する黄鉄鉱の仮 ヴーロヴィチ炭層 +2.68 22.795 像 21 白雲石中に晶洞鉱物として産 モスコー地域 +4.78 23.261 23 砂質粘土層中の黄鉄鉱吸水性 が岩と接触していない カヤイルギス河 -1.56 21.854 (P) 185 21.838 21.838 21.838 21.838 21.838 22.735 21.563 21.838 22.837 28 貝殻中の黄鉄鉱部晶 サラトーフ +3.12 22.837 28 貝殻中の黄鉄鉱結晶 サラトーフ +3.12 22.837 28 貝殻中の黄鉄鉱結晶 サラトーフ +3.12 22.837 29 結 核 ルヤザンスカヤ +2.87 22.337 29 結 核 ルヤザンスカヤ +2.38 22.728 29 結 核 ルヤザンスカヤ +2.38 22.728 29 結 核 ルヤザンスカヤ +4.48 23.195 カスピス凹地 ルヤザンスカヤ +4.48 23.195 カスピス凹地 ルヤザンスカヤ +4.49 23.197 25 21.563 21.2 44.55 23.212 44.55 23.212 364 化石木を被覆する仮像 パイスを被覆する仮像 パイスを被覆する仮像 パイスを表 1.318 22.906 と 1.55 23.212 42.40 22.733 5 6 名 化石木を被覆する仮像 パイス・1.56 21.854 (P) 21.854 (P) 185 21.854 (P)		11日小で収後ランダ級級以際		11.55	23.042	. `
 鉱 生きる黄鉄鉱の細粒	17			-0.33	22.127	
### 2.68	18	黒雲母質,游泥質,頁岩中に 鉱染する黄鉄鉱の細粒	アズナコーエヴオ (タータル)	-1.62	21.840	
(条) 白雲石中に晶洞鉱物として産する黄鉄鉱モスコー地域 カウイヴェシェフスカヤ カヤイルギス河+4.78 -1.56 21.854 -1.6323.26122 砂質粘土層中の黄鉄鉱吸水性砂岩と接触していない 24 お土産,黄鉄鉱 25 お土産,黄鉄鉱 26 お土産,黄鉄鉱の小結晶 27 28 29 30 31 19 29 32 32 33 34 34 34 34 34 36a 36a 36a 3 30 30 31 32 36a 36a 36a 32 36 37 38 38 39 30 30 30 31 32 33 36a 36a 36a 36a 36a 37 37 37 38 39 30 30 30 31 32 33 34 35 36a 36a 36a 36a 36a 36a 36a 37 37 38 39 30 	19	黄鉄鉱化作用を受けている砂 岩	クチヴイレエフ地域	+0.74	22.364	,
する黄鉄鉱 カウイヴェシェフス カヤ イルギス河 -1.56 21.854 (P) 185 23 砂質粘土層中の黄鉄鉱吸水性 砂岩と接触していない オイルギス河 -1.63 21.838 (P) 185 24 暗色粘土内の細粒黄鉄鉱 井イローフスカヤ カスピス海 -0.93 21.993 (J) 110 25 粘土産,黄鉄鉱 カスピス海 -2.87 21.563 110 26 粘土産,黄鉄鉱の小結晶 サラトーフ 結核 ボーロ・ゴトスカヤ +2.87 22.837 +3.12 22.893 129 +3.12 22.893 +3.12 22.893 12 29 結核 カヤザンスカヤ カヤ ナスカヤ ナスカセ ナスカヤ カカスピス凹地 カナビスカヤ カカスピス凹地 カナビスカヤ カナスピス凹地 カヤザンスカヤ カヤ サンスカヤ カヤ サンスカヤ キ4.48 23.195 12 19数上の黄鉄鉱微粒 カヤザンスカヤ カヤ カヤ カッチ・カット カナ カヤ カッチ・カット カナ	20	化石木を被覆する黄鉄鉱の仮 像	ヴーロヴイチ炭層	+2.68	22.795	
する黄鉄鉱 カウイヴェシェフスカヤ カヤ イルギス河 -1.56 21.854 (P) 185 23 砂質粘土層中の黄鉄鉱吸水性砂岩と接触していない オイローフスカヤ イルギス河 -1.63 21.838 (P) 185 24 暗色粘土内の細粒黄鉄鉱 粘土産,黄鉄鉱	21	白雲石中に晶洞鉱物として産	モスコー地域	+4.78	23.261	٠.
22 大型			7.			
23砂質粘土層中の黄鉄鉱吸水性 砂岩と接触していないイルギス河-1.6321.83818524暗色粘土内の細粒黄鉄鉱 粘土産,黄鉄鉱キイローフスカヤ ノヴオウゼンスカヤ カスピス海-0.93 21.993 21.563(J) 11026粘土産,黄鉄鉱の小結晶 フ 	22	黄鉾鉱の日結長粘土産		-1 56	21 854	(P)
砂岩と接触していない キイローフスカヤ フヴォウゼンスカヤ カスピス海 -0.93 21.993 (J) 110 25 粘土産,黄鉄鉱 カスピス海 フヴォウゼンスカヤ カスピス海 -2.87 21.563 110 26 粘土産,黄鉄鉱の小結晶 クラトーフ 結核 グラトーフ 特3.12 22.893 29 結核 クラトーフ ト3.12 22.893 29 結核 クラトーフ ト3.12 22.915 30 粘土産,黄鉄鉱 クヴオウゼンスカヤ カスピス凹地 ト2.38 22.728 治力スピス凹地 カンザンスカヤ ト2.38 22.728 治力スピス凹地 カンザンスカヤ ト4.48 23.195 32 月設上の黄鉄鉱微粒 ハヤザンスカヤ ト4.49 23.197 23 砂中の結核 キ3.96 23.080 34 粘土中の結核 クレマザンスカヤ ト4.49 23.197 23.080		•				
25 粘土産,黄鉄鉱 ノヴオウゼンスカヤカスピス海 -2.87 21.563 110 26 粘土産,黄鉄鉱の小結晶 ボーロ・ゴトスカヤ +2.87 22.837 27 結核 ボーロ・ゴトスカヤ +2.87 22.837 28 貝殻中の黄鉄鉱結晶 サラトーフ +3.12 22.893 29 結核 ルヤザンスカヤ +3.22 22.915 30 粘土産,黄鉄鉱 ノヴオウゼンスカヤ +2.38 22.728 治カスピス凹地 ルヤザンスカヤ +4.48 23.195 32 貝殻上の黄鉄鉱微粒 ルヤザンスカヤ +4.49 23.197 33 砂中の結核 モスコー地域 +3.96 23.080 34 粘土中の結核 " +4.55 23.212 35 化石木を被覆する仮像 +4.55 23.212 36a 化石木を被覆する仮像 +2.40 22.733 b 結核 +3.18 22.906	20	砂岩と接触していない	1 201 24	1.05	21.000	•
25 粘土産, 黄鉄鉱 ノヴオウゼンスカヤカスピス海 -2.87 21.563 110 26 粘土産, 黄鉄鉱の小結晶 ボーロ・ゴトスカヤ +2.87 22.837 27 結 核 ボーロ・ゴトスカヤ +2.87 22.837 28 貝殻中の黄鉄鉱結晶 サラトーフ +3.12 22.893 29 結 核 ルヤザンスカヤ +3.22 22.915 30 粘土産, 黄鉄鉱 ノヴオウゼンスカヤ +2.38 22.728 治カスピス凹地 ルヤザンスカヤ +4.48 23.195 32 貝殻上の黄鉄鉱微粒 ルヤザンスカヤ +4.49 23.197 33 砂中の結核 モスコー地域 +3.96 23.080 34 粘土中の結核 " +4.55 23.212 35 化石木を被覆する仮像 +4.55 23.212 36a 化石木を被覆する仮像 +2.40 22.733 b 結 核 +3.18 22.906	24	暗色粘土内の細粒黄鉄鉱	キイローフスカヤ	-0.93	21.993	(J)
26 粘土産, 黄鉄鉱の小結晶 カスピス海 -3.49 21.425 27 結核 ボーロ・ゴトスカヤ +2.87 22.837 28 貝殻中の黄鉄鉱結晶 サラトーフ +3.12 22.893 29 結核 ルヤザンスカヤ +3.22 22.915 30 粘土産, 黄鉄鉱 ハヤザンスカヤ +2.38 22.728 治力スピス凹地 ハヤザンスカヤ +4.48 23.195 32 貝殻上の黄鉄鉱微粒 ハヤザンスカヤ +4.49 23.197 33 砂中の結核 モスコー地域 +3.96 23.080 34 粘土中の結核 " +4.55 23.212 35 化石木を被覆する仮像 +4.55 23.212 +2.40 22.733 b 結核 +3.18 22.906	25	粘土産, 黄鉄鉱		-2.87	21.563	110
27 結核 ボーロ・ゴトスカヤ +2.87 22.837 28 貝殻中の黄鉄鉱結晶 サラトーフ +3.12 22.893 29 結核 ルヤザンスカヤ +3.22 22.915 30 粘土産,黄鉄鉱 ノヴオウゼンスカヤ +2.38 22.728 治力スピス凹地 ルヤザンスカヤ +4.48 23.195 32 貝殻上の黄鉄鉱微粒 ルヤザンスカヤ +4.49 23.197 33 砂中の結核 モスコー地域 +3.96 23.080 34 粘土中の結核 " +4.55 23.212 35 化石木を被覆する仮像 +4.55 23.212 36a 化石木を被覆する仮像 +2.40 22.733 b 結核 +3.18 22.906			カスピス海			
28 貝殻中の黄鉄鉱結晶 サラトーフ +3.12 22.893 29 結核 ルヤザンスカヤ +3.22 22.915 30 粘土産,黄鉄鉱 ノヴオウゼンスカヤ			,	-3.49	21.425	
29 結核 ルヤザンスカヤ ノヴオウゼンスカヤ 沿カスピス凹地 +3.22 +2.38 22.915 +2.38 31 貝殻を充塡する黄鉄鉱の微粒 月殻上の黄鉄鉱微粒 ルヤザンスカヤ ルヤザンスカヤ +4.49 +4.48 23.195 +4.49 23.197 23.080 +4.55 34 粘土中の結核 株土中の結核 化石木を被覆する仮像 b " +4.55 23.212 +2.40 22.733 +2.40 36a 化石木を被覆する仮像 h " +2.40 22.733 +3.18 22.906	27		ボーロ・ゴトスカヤ		-	
30 粘土産, 黄鉄鉱 ノヴオウゼンスカヤ 治力スピス凹地 +2.38 22.728 31 貝殻を充塡する黄鉄鉱の微粒 月殻との黄鉄鉱微粒 ルヤザンスカヤ +4.49 23.195 32 貝殻上の黄鉄鉱微粒 ルヤザンスカヤ +4.49 23.197 33 砂中の結核 キスコー地域 +3.96 23.080 34 粘土中の結核	28	貝殻中の黄鉄鉱結晶		+3.12	22.893	
31 具殻を充塡する黄鉄鉱の微粒 ルヤザンスカヤ +4.48 23.195 32 貝殻上の黄鉄鉱微粒 ルヤザンスカヤ +4.49 23.197 33 砂中の結核 モスコー地域 +3.96 23.080 34 粘土中の結核 //	29	結 核	ルヤザンスカヤ	+3.22	22.915	
32 貝殻上の黄鉄鉱微粒 ルヤザンスカヤ +4.49 23.197 33 砂中の結核 モスコー地域 +3.96 23.080 34 粘土中の結核 " +4.55 23.212 35 化石木を被覆する仮像 " +4.55 23.212 36a 化石木を被覆する仮像 +2.40 22.733 b 結核 +3.18 22.906	30	粘土産, 黄鉄鉱		+2.38	22.72 8	
32 貝殻上の黄鉄鉱微粒 ルヤザンスカヤ +4.49 23.197 33 砂中の結核 モスコー地域 +3.96 23.080 34 粘土中の結核 " +4.55 23.212 35 化石木を被覆する仮像 " +4.55 23.212 36a 化石木を被覆する仮像 +2.40 22.733 b 結核 +3.18 22.906	31	貝殻を充塡する黄鉄鉱の微粒	ルヤザンスカヤ	+4.48	23.195	
33 砂中の結核 モスコー地域 +3.96 23.080 34 粘土中の結核 " +4.55 23.212 35 化石木を被覆する仮像 " +4.55 23.212 36a 化石木を被覆する仮像 +2.40 22.733 b 結核 +3.18 22.906			ルヤザンスカヤ			
34 粘土中の結核 " +4.55 23.212 35 化石木を被覆する仮像 " +4.55 23.212 36a 化石木を被覆する仮像 +2.40 22.733 b 結核 +3.18 22.906						
35 化石木を被覆する仮像 " +4.55 23.212 36a 化石木を被覆する仮像 +2.40 22.733 b 結核 +3.18 22.906	· ·					
36a 化石木を被覆する仮像 +2.40 22.733 b 結核 +3.18 22.906			<i>"</i>			
b 結 核 +3.18 22.906						
		and the second s		1		
45(370)		/TH 12	45 (950)	10.10	22,300	l

鉱 物, 産 状	産地	偏差%	S³2/S³4 比	生成年代 ×10°年
粘土中の黄鉄鉱	ノヴオゼンスカヤ	-0.31	22.132	(Cr) 70_
砂中の黄鉄鉱	カラガチヤ	-0.15	22.167	(Tr)
粘土中の 〃	マイコープ	+0.54	22.320	1
化石骨に附着する黄鉄鉱結晶	中部カザスタン	+3.87	23.060	
化石木を被覆する黄鉄鉱結晶	中部カザスタン	+4.33	23.161	
単硫鉄鉱	シホータ・アリン隕	0.00	22.200	
海水中の硫酸塩	グレンランドスカヤ	-2.24	21.703	
石膏	タドヂエクスカヤ凹 地	-1.63	21.838	(Pg')
白雲石を挟む硬石膏	ナローヴリヤ	-1.93	21.772	(D ₃ ')
硬石膏	ルスキーレイチカ	-2.07	21.740	(cm')
重晶石	トウルウハンスカヤ	-3.06	21.520	(cm')
	粘土中の黄鉄鉱 砂 中の黄鉄鉱 粘土中の ッ 化石骨に附着する黄鉄鉱結晶 化石木を被覆する黄鉄鉱結晶 単硫鉄鉱 海水中の硫酸塩 石 膏 白雲石を挟む硬石膏 硬石膏	粘土中の黄鉄鉱 ノヴオゼンスカヤ 砂 中の黄鉄鉱 カラガチヤマイコープ中部カザスタン中部カザスタン中部カザスタン中部カザスタンカボスタンの硫酸塩 単硫鉄鉱海水中の硫酸塩 シュホータ・アリン隕石グレンランドスカヤ地地中雲石を挟む硬石膏 白雲石を挟む硬石膏 ナローヴリヤアスキーレイチカ	 知 物, 産 水 粘土中の黄鉄鉱 力ヴオゼンスカヤ 中の黄鉄鉱 おラガチヤマイコープサー・0.54 化石骨に附着する黄鉄鉱結晶中部カザスタンキ3.87 化石木を被覆する黄鉄鉱結晶や部カザスタンキ4.33 単硫鉄鉱海水中の硫酸塩 一クレンランドスカヤロクー・2.24 石 育 タドデエクスカヤロクー・1.63 白雲石を挟む硬石膏 ナローヴリヤ ー1.93 硬石膏 ルスキーレイチカ ー2.07 	鉱 物, 産 状 産 地 % 比 粘土中の黄鉄鉱 ノヴオゼンスカヤ -0.31 22.132 砂 中の黄鉄鉱 カラガチヤマイコープサイ +0.54 22.320 化石骨に附着する黄鉄鉱結晶中部カザスタン中部カザスタン中部カザスタン中部カザスタン中部カザスタン中部カザスタン中部カザスタン中部カザスタン中部カザスタン中の硫酸塩グレンランドスカヤウスカヤウスカヤウスカヤウスカヤウスカヤウスカヤウスカヤウスカヤウスカヤウ

側に enrich されていることである。

異なる生成年代の硫酸塩にあつては,Sのアイソトープ組成に僅かな偏差がみられる。しかし時には,同一生成年代の硫酸塩でも僅かな偏差が起つている(試料番号47と46)。しかし異なる化学的組成をもつ硫酸塩にあつては,例えば重晶石では S^{34} のアイソトープの 含有量が増加するのである程度区別できる。

試料番号 7, 10,11 の黄鉄鉱は深度 89~25m の箇所で採取されたものである。 この種試料では,Sのアイソトープ組成に変化がみられる。上位の層では S34 アイソトープの 含有量が逓減



第 4 図 水成源黄鉄鉱および硫酸塩 (地質年代) とのSアイソトー ブ組成(S³²/S³⁴)の偏差の割合 〇 黄 鉄 鉱 × 硫 酸 塩

第4図には天然に産する硫化 物の全データが図表で示されて いる。縦軸には試料の地質学的 生成年代, 横軸には, S32/S34の偏 差(22.20 に対する)の割合がと られている。この図表によれば 広範囲にわたつてデータの"バ ラツキ"が認められる。したが つて著者がすでに仮定したよう に, 水成源黄鉄鉱に対するSの アイソトープ組成(S32/S34)とそ れの地質学的生成年代との間に は相関関係がみられない。例え ば先カンブリア紀の岩石中から 採取した黄鉄鉱の試料(No.4, 5) は, S32 に enrich されて いる。しかし No.11 のシルル 紀の試料では、隕石の8アイソ トープ組成と比較して3.66%軽 い。すなわちこの値は, 生成年 代と相関関係があると考えるな らば, 海成黄鉄鉱のSの値に近 い。生成年代とSアイソトープ

組成の変化には法則性が存在しない例としては、特に No, 36 試料があげられる。この試料では、本来の黄鉄鉱とそれと関連性がある化石木の 黄鉄鉱仮像とは、異なるアイソトープ組成をもつている。Thode およびその協力者は類似の例(Sayerrilla N, 1の黄鉄鉱)をあげている。 興味があるのは、硫酸塩よりも低い S^{32}/S^{34} 比をもつ黄鉄鉱が発見されていることである。最も "重い" 硫酸塩 [試料 14.26] よりも低いアイソトープの存在比をもつ 黄鉄鉱が生成されることについては、現在のところ明らかにされていない。

天然の硫酸ベリウム中でアイソトープ S³⁴ の含有量の最も高いものが系統的に明らかにされているとも興味がある。

このようにして著者らは、水成源硫化物中のSのアイソトープ組成とその生成年代との間には、相関関係があると主張する Thode およびその協力者の仮説は誤まりであると考えられる。 Thode 等がとりあげた天然硫化物のアイソトープ組成の測定数では、その結果を裏付けるには足りないようである。

著者らのデータによれば、硫化物中のSのアイソトープ組成は、岩石および 鉱物の 生成過程で、種々の結合型で存在するSと水成源の硫化物中のSとの間に交換反応が起って変わるようである。結合連続変質作用過程は、きわめて複雑であるが、この過程は、水成源の 硫化物のアイソトープ組成の局部的変化と明らかに関連性をもっている。

還元条件の下の堆積岩では,硫酸塩の還元過程が発生する。したがつて所定の 地層の範囲内 にある全硫酸塩は,との還元過程の強度によつて異なるが,とにかく 還元されるであろう。 還元されると H_2S は FeS^2 の型で定着し,保存される。 この場合には, S アイントープの分別 分離は決して 起らない。 しかし 種々の条件の 下で行われる 硫酸塩の 還元の度合によっては,種々の S^{32}/S^{34} の存在比が水成起源黄鉄鉱に形成されることが可能である。

文 献

- Торофимов, А. В.: Изотопный состав серы в метеоритах и земных объектах, ЛАН СССР 86. 181 (1949)
- 2) Thode H. G., Macnamara J., Collins C. B.: Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance, Can. J. Research B 27, 361 (1949)
- 3) Thode H. G., Kleerekoper H., McElcheran D. E.: Isotope fractionatich in the Bacterial Reduction of Sulphate, Research, 4, 581 (1951)
- 4) Thode H. G., Macnamara J., Fleming W. H.: Sulphur isotope in nature and geological and biological time scales, Geoch. et Cosmoch. Acta 3, No. 5, 235 (1953)
- 5) McKinney C. R., McCrea I. M., Epstein S. A., Allen H. A., Urey H. C.: Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios, Rev. Sci 21, 724 (1950)
- 6) Tudge A. P., Thode H. G.: Thermodinamic properties of isotopic compounds of sulphur, Can. J. Research, **B28**, 567 (1950)