

硫黄同位体から読み取る太古代地球の表層環境： 現状とその問題点

大 竹 翼^{*,†}・渡 辺 由美子^{**}

(2011年4月26日受付, 2011年8月26日受理)

Using multiple sulfur isotopes to understand the Earth's surface environments during the Archean era

Tsubasa Otake^{*} and Yumiko Watanabe^{**}

^{*} Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University
Aramaki 6-3 Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan

[†] Present address; Institute for Geo-Resources and Environment,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan

^{**} The NASA Astrobiology Institute and Department of Geosciences,
The Pennsylvania State University
University Park, PA 16802, USA

Since the discovery of Anomalous Isotope Fractionation (AIF) of sulfur, or more commonly termed Mass-Independent Fractionation (MIF) of sulfur, in many sedimentary rocks older than 2.45 Ga, and its virtual absence in younger rocks, the AIF record has been cited by many researchers as unequivocal evidence for a dramatic change from an anoxic to oxic atmosphere around 2.45 Ga. However, multiple sulfur isotope data from these natural samples have been interpreted based on the assumption that sulfur chemistry in gas phase is only responsible for AIF of sulfur in nature. The objective of this review is to evaluate this assumption. First, results of ab initio calculations for equilibrium isotope exchange between S-bearing species show that deviations from the mass-dependent relationships during equilibrium processes are much smaller than those found in Archean sedimentary rocks. Consequently, AIF requires a property that is a discontinuous function of mass (e.g., nuclear volume, magnetic moment, asymmetry of molecules, isotopic abundance). The number of bound states may be another discontinuous function of mass, which fractionates S isotopes anomalously during chemisorption at a high temperature (e.g., >100°C). A recent experimental study also showed that thermochemical sulfate reduction by simple amino acids produces AIF of sulfur. These results suggest that an alternative process, such as reactions between organic matter in sediments and sulfate-rich hydrothermal solutions, may have caused AIF signatures of sulfur in Archean sedimentary rocks.

Key words: Sulfur isotope, Mass-dependent fractionation, Anomalous isotope fractionation, Evolution of atmosphere, Thermochemical sulfate reduction

^{*} 東北大学大学院理学研究科地学専攻
〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-3
[†] 現住所：産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門
〒305-8567 茨城県つくば市東1丁目1-1 中央第7

^{**} The NASA Astrobiology Institute and Department of Geosciences, The Pennsylvania State University
University Park, PA 16802, USA

1. はじめに

アストロバイオロジーは、「生命がどのようにして誕生し、進化し、そしてどこへ向かっていくのか」という疑問に答えるための学問である (e.g., Des Marais *et al.*, 2008)。これらの疑問を考える上で重要な問題に、地球の表層環境と生物活動の相互作用がある。なぜなら、地球表層環境と生物進化は、互いに密接に関連していると考えられているからである。地球史の中で最も大きな地球表層環境の変化の一つは、酸素発生型光合成生物の誕生による地球表層の酸化である。酸素発生による大気組成の変化 (メタンに代表される還元的なガス濃度の減少やオゾン層の形成など) や海水中の溶存成分の変化 (硫酸イオン濃度の増加や鉄イオン濃度の減少など) は、その後の生物進化にも大きな影響を与えたと考えられている (e.g., Cloud, 1972; Runnegar, 1991; Knoll and Carroll, 1999; Anbar and Knoll, 2002)。

酸素発生型光合成生物で最も早く進化したと考えられているシアノバクテリアの出現時期と、それに伴う海洋・大気の酸化時期について、これまで多くの議論がなされてきた。約35億年前にはシアノバクテリアが出現していたということが、初生的な赤鉄鉱の沈殿

(Hoashi *et al.*, 2009) により示唆されている。また、30~27億年前には少なくとも地球表層の一部が酸化的な環境になったこと (Kato *et al.*, 2009; Kerrich and Said, 2011) も示唆されている。しかしながらその一方、現在、最も多くの研究者によって支持されているモデルは、28~27億年前にシアノバクテリアが進化し (Brocks *et al.*, 1999)、その後、徐々に海洋中の溶存酸素濃度が上昇した後、25~24億年前に大気中の酸素濃度が急激に上昇するイベント (Great Oxidation Event) が起こったというものである (e.g., Holland, 2002; Bekker *et al.*, 2004)。そして、このモデルの最も大きな根拠となっているのが、堆積岩に含まれる含硫黄鉱物 (硫化鉱物や硫酸塩鉱物) の全ての硫黄安定同位体 (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) 比の変化である。

Farquhar *et al.* (2000a) は、様々な地質年代の堆積岩に含まれる硫化鉱物および硫酸塩鉱物の全ての硫黄安定同位体比を測定し、24億5000万年よりも古い堆積岩中にのみ、「特異」な硫黄同位体比をもつ鉱物が含まれていることを発見した (Fig. 1)。この「特異性」については次章で詳しく述べるが、Bigeleisen and Mayer (1947) によって導かれた質量に依存する同位体分別から大きく外れることから、非質量依存性同位体分別 (Mass-Independent Fractionation:

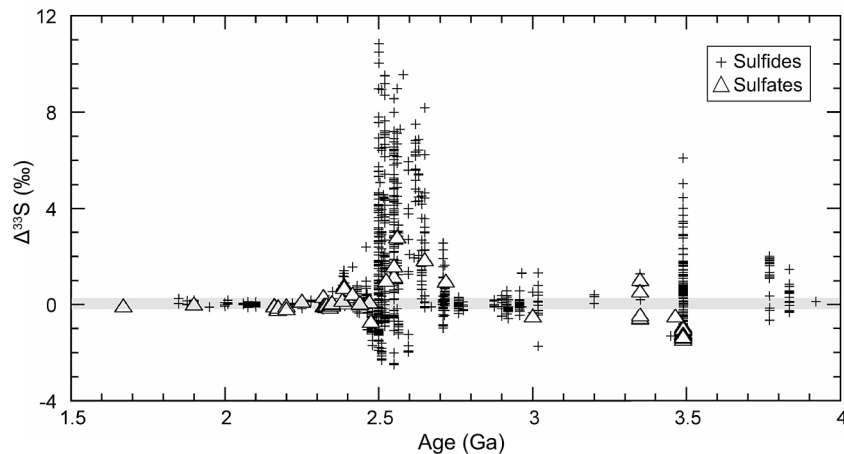


Fig. 1 Records of anomalous sulfur isotope signatures of sulfides and sulfates in sedimentary rocks older than 1500 Ma. The $\Delta^{33}\text{S}$ value is defined as $\Delta^{33}\text{S} \equiv \delta^{33}\text{S} - 0.515 \times \delta^{34}\text{S}$ (See main text and Fig. 3). The $\Delta^{33}\text{S}$ values outside of the grey zone ($|\Delta^{33}\text{S}| > 0.2\text{‰}$) are considered as anomalous isotope signatures. The isotope data are from Farquhar *et al.* (2000a; 2007b), Mojzsis *et al.* (2003), Ono *et al.* (2003; 2006; 2009a; 2009b), Bekker *et al.* (2004; 2009), Papineau *et al.* (2005; 2007), Ohmoto *et al.* (2006a), Kamber and Whitehouse (2007), Kaufman *et al.* (2007), Philippot *et al.* (2007), Partridge *et al.* (2008), Ueno *et al.* (2008), Shen *et al.* (2009), Guo *et al.* (2009), and Thomazo *et al.* (2009).

MIF) と呼ばれている。また彼らは、無酸素下で SO_2 ガスに特定波長 (e.g., 193 nm) の紫外線を照射し、その分解生成物が特異な硫黄同位体比を持つことを実験的に示した (Fig. 2; Farquhar *et al.*, 2001)。これらのことから、太古代に見られる硫黄同位体比異常は、遊離酸素に乏しくオゾン層の存在しない大気中で、火山活動によって放出された SO_2 ガスの光化学反応によって起こったと考えた。酸素に乏しい大気下では大陸地殻の酸化的な化学風化が起こらないため、現在とは異なる硫黄の地球化学サイクルが太古代には起きていたと考えたのである (Farquhar and Wing, 2003)。

Farquhar らの発表以後、このような硫黄同位体比異常を示す堆積岩が24億年前以前には多く存在する (一方でこの年代の堆積岩中の含硫黄鉱物が必ずしも同位体比異常を示すものではない) ことが、様々な研究者によって確認された (Fig. 1; Mojzsis *et al.*, 2003;

Ono *et al.*, 2003; Bekker *et al.*, 2004; Ohmoto *et al.*, 2006a; Ono *et al.*, 2006; Farquhar *et al.*, 2007b; Kamber and Whitehouse, 2007; Kaufman *et al.*, 2007; Papineau *et al.*, 2007; Philippot *et al.*, 2007; Partridge *et al.*, 2008; Ueno *et al.*, 2008; Bekker *et al.*, 2009; Guo *et al.*, 2009; Ono *et al.*, 2009a; Ono *et al.*, 2009b; Shen *et al.*, 2009; Thomazo *et al.*, 2009)。また、Pavlov and Kasting (2002) は、大気中における光化学反応のモデル計算によって、光化学反応による同位体比異常が堆積物中に硫化鉱物として取り込まれるためには、大気中の酸素濃度が現在の10万分の1以下である必要があると結論付けた。同様の計算によって、メタンや硫化カルボニル (OCS) 濃度などの大気組成の変化 (Domagal-Goldman *et al.*, 2008; Ueno *et al.*, 2008) や生物活動の変化 (Halevy *et al.*, 2010) から、太古代における同位体比異常の時系変化の傾向 (Fig. 1) を説明しようとする研究も行われている。

このような太古代における硫黄のサイクルや大気組成についての進化モデルは、多くの研究者によって支持されている (e.g., Kasting, 2001; Canfield, 2005; Kump, 2008) が、このモデルは「 SO_2 の光化学反応が地球表層環境における硫黄の同位体比異常を示す唯一の同位体分別プロセスである」という仮定のもとに成り立っている。ところが、光化学反応における硫黄同位体の分別メカニズムは、未だによく理解されていない部分が多い (Lyons, 2009)。また、光化学反応実験における生成物の硫黄同位体比異常の特徴は、太古代堆積岩中に見られるものとは大きく異なる (Fig. 2)。さらに近年、Watanabe *et al.* (2009) は、硫酸イオンと有機分子との反応によって、堆積物中でも特異な同位体分別が起こり得ることを実験的に明らかにした。

このようなことから、硫黄の安定同位体は、初期地球の大気進化および生命進化を解明する上で非常に重要なツールであると考えられるが、多くの未解決の問題がある。この総説の目的は、(1) 硫黄同位体分別の質量依存性と特異な同位体分別のメカニズム、および (2) これまでの解釈における問題点を検証することである。また、これらの硫黄同位体を用いた地球化学的研究がアストロバイオロジーという学問にさらに貢献していくために、今後の研究の方向性を提案する。

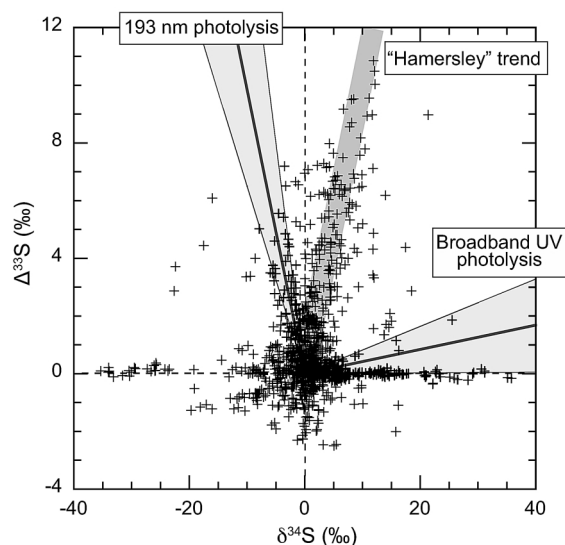


Fig. 2 The $\delta^{34}\text{S}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ values of sulfide minerals in sedimentary rocks older than 1500 Ma. The data sources and definition of $\Delta^{33}\text{S}$ value are the same as Fig. 1. The “Hamersley” trend is a trend with a slope of ~ 1 in the diagram. The trend is typically observed in sedimentary rocks in the Hamersley Basin, Australia of 2.7–2.5 Ga (e.g., Ono *et al.*, 2003), and the equivalent-aged rocks in the Kaapvaal Craton, South Africa (e.g., Ono *et al.*, 2009b). Trends of the values in photolysis experiments with 193 nm UV (Farquhar *et al.*, 2001) and broadband UV (Masterson *et al.*, 2011) are also shown in the diagram.

2. 質量依存性同位体分別 (Mass-Dependent Fractionation: MDF) と特異な同位体分別 (Anomalous Isotope Fractionation: AIF)

天然試料や実験生成物中の安定同位体比を議論する際には、標準物質の同位体比からの相対的な差を、千分率 (‰) で表すデルタ (δ) を用いるのが一般的である。例えば、硫黄の安定同位体では、隕石中の硫化鉱物 (CDT: Canyon Diablo Troilite), あるいは IAEA (International Atomic Energy Agency) 標準試料 (V-CDT: Vienna CDT) を標準物質として用いて:

$$\delta^{34}\text{S} = [({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_i / ({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_{(\text{V-})\text{CDT}} - 1] \times 1000 \quad (\text{‰}) \quad (1)$$

と表す。同様に, ${}^{33}\text{S}/{}^{32}\text{S}$ や ${}^{36}\text{S}/{}^{32}\text{S}$ 比を, $\delta^{33}\text{S}$ や $\delta^{36}\text{S}$ 値で表す。ここで, $({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_i$ とは, 化合物 i 中の ${}^{34}\text{S}$ と ${}^{32}\text{S}$ の存在比である。また, 化合物 A と化合物 B の同位体交換反応が平衡に達しているときの同位体分別係数 (α_{A-B}) は,

$$\alpha_{A-B} = ({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_A / ({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_B = (\delta^{34}\text{S}_A + 1000) / (\delta^{34}\text{S}_B + 1000) \quad (2)$$

と表すことができる。また, α_{A-B} 値が1に十分近い値である時, 以下の近似式を用いることができる:

$$1000 \times (\alpha_{A-B} - 1) \approx 1000 \times \ln(\alpha_{A-B}) \approx \delta^{34}\text{S}_A - \delta^{34}\text{S}_B \quad (3)$$

${}^{33}\alpha_{A-B}$, ${}^{36}\alpha_{A-B}$ についても同様に表すことができる。

Bigeleisen and Mayer (1947) は, 同位体分別係数について高温条件 (e.g., 500°C) では以下の近似式が成り立つことを示した (式の導出を Appendix に示す):

$$\alpha_{A-B} \approx 1 + (C_A - C_B) \frac{m' - m}{mm'} \quad (4)$$

ここで, m , m' はある元素とその同位体の質量, C_A , C_B は質量に関係しない定数である。(4) 式は, 同位体分別の程度は, その元素の質量の2乗に反比例し, また, 比較する同位体の質量差に比例するというを意味している。したがって一般に, 軽い元素ほど同位体分別の程度は大きく, また, 硫黄のように3つ以上の安定同位体を持つ元素に関しては, 以下の関係式が成り立つ:

$$\begin{aligned} {}^{33}\theta' &\equiv ({}^{33}\alpha - 1) / ({}^{34}\alpha - 1) \\ &\approx [(33 - 32) / (32 \times 33)] / [(34 - 32) / (32 \times 34)] \\ &= 0.515 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} {}^{36}\theta' &\equiv ({}^{36}\alpha - 1) / ({}^{34}\alpha - 1) \\ &\approx [(36 - 32) / (32 \times 36)] / [(34 - 32) / (32 \times 34)] \\ &= 1.89 \end{aligned} \quad (6)$$

(3), (5), および (6) 式より,

$$\delta^{33}\text{S}_A - \delta^{33}\text{S}_B \approx 0.515 \times (\delta^{34}\text{S}_A - \delta^{34}\text{S}_B) \quad (7)$$

$$\delta^{36}\text{S}_A - \delta^{36}\text{S}_B \approx 1.89 \times (\delta^{34}\text{S}_A - \delta^{34}\text{S}_B) \quad (8)$$

が得られる。このように, 3つ以上の同元素の安定同位体比を測定し, (7), (8) 式のような関係性が得られる時, 質量依存性の同位体分別 (Mass-Dependent Fractionation: MDF) が起きているという。また, $\delta^{34}\text{S}$ - $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ - $\delta^{36}\text{S}$ ダイアグラムで得られるこのような直線を Terrestrial Fractionation Line (TFL) あるいは Mass-Dependent Fractionation Line (MDL) と呼ぶ (Fig. 3)。同位体分別が平衡に達していないに関わらず, 一般的な無機化学反応や生物を介し

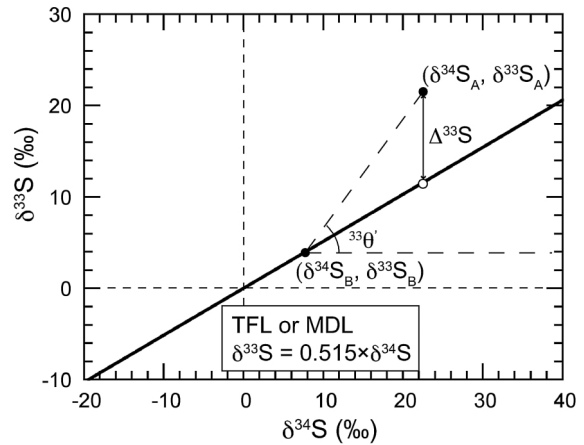


Fig. 3 The terrestrial fractionation line (TFL) or Mass-dependent fractionation line (MDL) plotted on the $\delta^{34}\text{S}$ - $\delta^{33}\text{S}$ diagram, which follows the mass-dependent relationship. The TFL line has a slope of 0.515. The $\Delta^{33}\text{S}$ value of a sample is defined as a deviation from the expected value by the mass-dependent relationship. The ${}^{33}\theta'_{A-B}$ value is defined as $(\delta^{33}\text{S}_A - \delta^{33}\text{S}_B) / (\delta^{34}\text{S}_A - \delta^{34}\text{S}_B)$. In the diagram, the $\Delta^{33}\text{S}$ value for compound B is assumed to be 0.

た化学反応においては質量依存性の同位体分別を起こすと考えられている。ただし, Farquhar *et al.* (2003; 2007a) や Johnston *et al.* (2005a; 2005b) は, 生物を介した反応ではミキシングの効果によって質量依存性にわずかな差があり, これらを測定することによって硫黄化合物が生成される反応過程を特定できている。

Otake *et al.* (2008) では, 様々な硫黄化合物中の平衡時における全ての硫黄安定同位体の分別効果について第一原理計算を行い, どのような質量依存性が得られるかを検証した。計算に使用する理論精度の妥当性は, 得られた硫黄化合物の振動周波数や同位体分別係数を実験値と比較することによって検討した。その結果, 振動周波数に経験値であるスケーリングファクターを用いることにより, Hartree-Fock 法程度の比較的 low レベルでの計算でも実験結果と良い一致を示した。例えば $\alpha_{\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})-\text{H}_2\text{S}}$ 値は, Ohmoto and Lasaga (1982) の 200~400°C の範囲で得られた実験値と計算値との差は 0.5% 以内であった。これらの計算方法で $^{33}\alpha_{\text{A-B}}$, $^{34}\alpha_{\text{A-B}}$, および $^{36}\alpha_{\text{A-B}}$ 値の全てを 0~650°C の範囲で計算したところ, 以下の結果が得られた (Fig. 4) :

- (1) 第一原理計算によって得られた $^{33}\theta'$ および $^{36}\theta'$ 値は, 高温領域では Bigeleisen and Mayer (1947) による近似式から予想される値 ($^{33}\theta'$ 値で 0.515, $^{36}\theta'$ 値で 1.89) に近いが, 低温ほどその相違が大きくなる ($^{33}\theta'$ 値で 0.505~0.517, $^{36}\theta'$ 値で 1.88~1.96)。
- (2) 低温領域における計算値と Bigeleisen and

Mayer (1947) による近似式から予想される値との差は, 硫黄化合物の種類によって異なる。特に, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ と $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ のような酸化数の大きく異なる組み合わせ (Fig. 4 の実線 5) において, その相違が顕著となる。

これらの結果は, 平衡時の同位体分別であっても, 正確には (4) 式に従わない場合があることを示している。これは, 式 (4) の導出で用いられている $U = hv/kT$ が十分に小さい値であるという仮定の妥当性と関係している (Appendix 参照)。ここで, h はプランク定数, v は振動周波数 (s^{-1}), k はボルツマン定数, T は温度 (K) である。Bigeleisen and Mayer (1947) は, U の値が 3 以下でこのような仮定が妥当であることを示している。 U は振動周波数と温度によって求まる値であるため, v が 1000 cm^{-1} 以上の振動モードが支配的な分子においては, U が 3 以下になるためには T が 500°C 以上である必要がある。

しかしながら, 上記のような同位体平衡時に見られる Bigeleisen and Mayer (1947) による近似式からの“ずれ”は, 太古代に見られる硫黄の同位体比異常と比較すると非常に小さい。Young *et al.* (2002) や Lasaga *et al.* (2008) は, 平衡時の同位体効果, 動的同位体効果に関わらず, 分子振動, 拡散, 蒸発・凝縮など, 同位体分別が質量の連続的な関数である限り, このような質量依存性 (e.g., $^{33}\theta' = 0.48 - 0.53$, $^{36}\theta' = 1.8 - 2.1$) が見られることを示している。

以上のことから, 特異な同位体分別が起きるためには, 質量に関して不連続性をもった特性が必要であることがわかる。同位体比異常の程度は, 測定値と質量

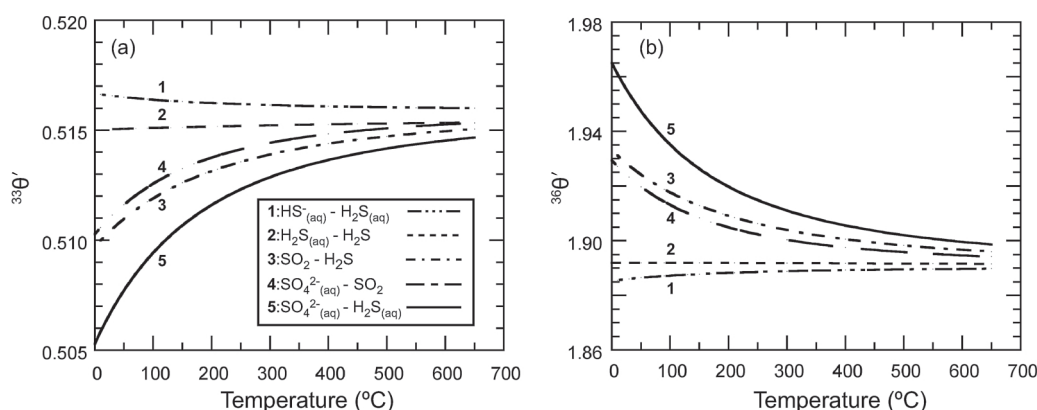


Fig. 4 Ratios of fractionation factors (a: $^{33}\theta' = (\alpha^{33} - 1)/(\alpha^{34} - 1)$; b: $^{36}\theta' = (\alpha^{36} - 1)/(\alpha^{34} - 1)$) between various sulfur-bearing species couples as a function of temperature (0 to 650°C), which were calculated using ab initio methods by Otake *et al.* (2008).

依存則から期待される値との差を Δ 値として表す (Fig. 3) :

$$\Delta^{33}\text{S} \equiv \delta^{33}\text{S} - 0.515 \times \delta^{34}\text{S} \quad (9)$$

$$\Delta^{36}\text{S} \equiv \delta^{36}\text{S} - 1.89 \times \delta^{34}\text{S} \quad (10)$$

Otake *et al.* (2008) の計算結果による平衡同位体交換時に起こりうる Δ 値の範囲は、おおよそ $\Delta^{33}\text{S}$ で $\pm 0.2\%$ 、 $\Delta^{36}\text{S}$ で $\pm 0.4\%$ であり、これらの範囲を超える Δ 値が得られた時に特異な同位体分別 (Anomalous Isotope Fractionation: AIF) が起きていると呼ぶ。このような同位体分別は、これまで多くの研究者によって非質量依存性同位体分別 (Mass-Independent Fractionation: MIF or Non-Mass-Dependent Fractionation: NMDF) と呼ばれてきた。しかしながら、太古代の硫黄同位体比異常については具体的な分別メカニズムが明らかになっていないことや、連続的、不連続的の違いはあっても全ての同位体分別は質量に依存していることから、単純に現象に対しての呼称である AIF と呼ぶべきである (Lasaga *et al.*, 2008)。

3. AIF メカニズムの理論的・実験的研究

質量に関して不連続性を持ち AIF を起こす特性の例として、核の大きさ、核磁気モーメントの有無、分子の非対称性、同位体の存在度、振動準位の数などが挙げられる。これまでに、AIF の素過程、分別メカニズムを明らかにするための様々な実験的・理論的研究が行われている。

核の大きさは、同じ元素であっても、必ずしも質量数の増加に伴い連続的に大きくなるわけではない (e.g., Fujii *et al.*, 2009)。通常、核—電子の相互作用、分子振動などにおいて、核は電子に比べて無限に重いと考えられるため不動の点として扱う (ボルン・オッペンハイマー近似)。ところが、ウランのような質量数の大きい元素に関しては、核の大きさの違いによる同位体効果 (nuclear field shift effect) が起きることが、質量依存則を導いた Bigeleisen 自身によって提案された (Bigeleisen, 1996)。また、ストロンチウム (Nishizawa *et al.*, 1995) やクロム (Fujii *et al.*, 2008) などの質量数が中程度の元素でも、このような同位体効果が重要であり、AIF を起こすことが実験的に確かめられてきている。しかしながら、硫黄に関しては、核の大きさの違いによる同位体効果は、理論的には非常に小さい ($\delta^{34}\text{S}$ で 0.05% 以下) と考え

られている (Schauble, 2007)。

炭素や酸素などの質量数の小さい元素では、核磁気モーメントの有無による同位体効果 (magnetic isotope effect) が顕著に現れることがある (e.g., Buchachenko, 1995)。この同位体効果は光化学反応などのラジカル反応を伴う場合に起こるが、このようなメカニズムでは、核磁気モーメントの異なる ^{32}S - ^{33}S - ^{34}S 間では AIF を起こしても、全て核磁気モーメントを持たない ^{32}S - ^{36}S - ^{34}S 間では起こらない。また、オゾン (O_3) のような分子に関しては、対称分子 (e.g., $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$) と非対称分子 (e.g., $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$) で、その生成速度に差があることが知られている (Gao and arcus, 2001; Janssen *et al.*, 2001)。

光化学反応における AIF には、同位体の存在度によって同位体分別が起こる自遮蔽効果 (self-shielding effect) も考えられる (e.g., Thiemens and Heidenreich, 1983; Clayton, 2002)。隕石中の鉱物 (Clayton *et al.*, 1973) や成層圏のオゾン (Mauersberger, 1981) の酸素は、特異な同位体比を持つことが早くから知られていた (酸素の AIF に関する最近の総説は Chakraborty and Bhattacharya (2003b) や Thiemens (2006) がある) が、これらの AIF については、自遮蔽効果による同位体分別メカニズムが現在最も支持されている。CO 分子などの光解離によって吸収される紫外線の波長は、同位体によって微妙に異なる。そのため、星雲内部やオゾン層などでは、同位体の存在度によってその同位体の吸収する特定波長の強度に差が現れる。その結果、紫外線吸収帯の光源より遠方側では、存在度の高い同位体ほど分別を起こしにくくなり、AIF を起こすと考えられている。

また、Lasaga *et al.* (2008) は、気体もしくは溶存状態の硫黄化合物と固体表面との化学吸着反応によっても AIF が起き得ると提案している。化学吸着反応において AIF が起きるための条件は、(1) 吸着エネルギーがあまり高くないこと (e.g., $< 30 \text{ kJ/mol}$)、(2) 高温であること (e.g., $> 100^\circ\text{C}$)、(3) 固体表面の原子と硫黄化合物中の硫黄原子間の結合について、束縛状態における振動準位の数と同位体によって異なること (Fig. 5) である。この中で、(3) の条件は、質量に関して不連続性をもった特性を吸着反応に与えており、最も重要である。また、(3) の条件は、吸着エネルギーや結合のバネ定数などの違いによって、特定の表面反応のみに見られる (Lasaga *et al.*, 2008 中の Fig. 3 を参照)。Lasaga *et al.* (2008) では、第

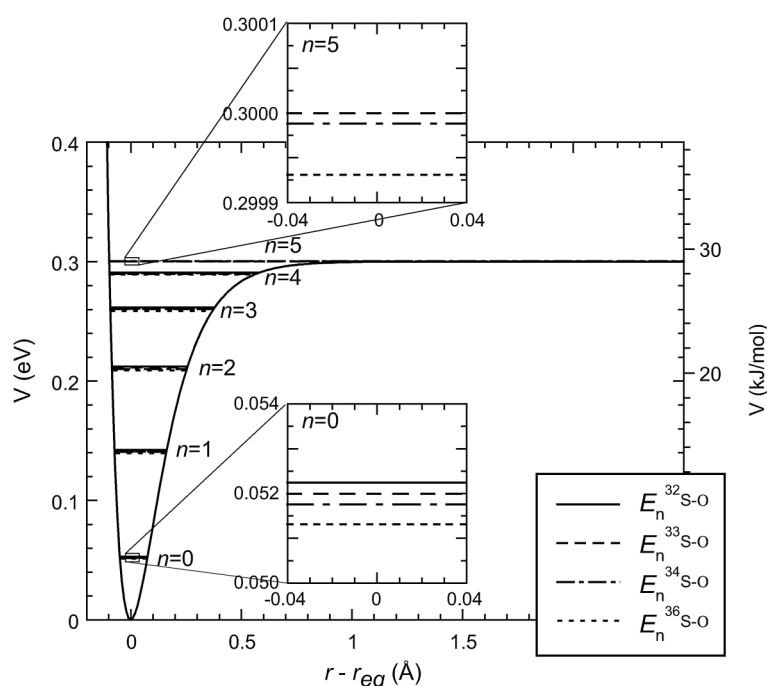


Fig. 5 A Morse potential curve, showing bound energy levels for ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , and ^{36}S atoms that are chemisorbed onto a surface oxygen atom with a chemisorption energy, $D_e = 0.3$ eV ($= 29$ kJ/mol) and a chemisorption force constant, $k_e = 4.9$ mdyne/Å ($\nu_{\text{harmonic}} \sim 880$ cm $^{-1}$) (Lasaga *et al.*, 2008). The horizontal axis is expressed as $r - r_{\text{eq}}$ (Å), the difference from the equilibrium bonding length of S-O. Note that the bound energy level at $n = 5$ for ^{32}S is missing. The discontinuous behavior of the number of bound states for different sulfur masses could lead to AIF during the adsorption of a sulfur compound onto a solid surface.

一原理計算などを行い、酸化物や固体有機物の表面と硫黄化合物との相互作用により AIF が起き得ることを示している。また、メカニズムは異なるが、Chakraborty and Bhattacharya (2003a) や Marcus (2004) など、固体表面上での分子の解離反応によって酸素の AIF が起きると提案している。

その後、Balan *et al.* (2009) は、Lasaga *et al.* (2008) による化学吸着に伴う同位体効果の計算には、束縛状態だけでなく非束縛状態の振動準位も含めて計算を行う必要があると主張した。そのような計算を行った場合には同位体によって振動準位の数に違いがないため、AIF は期待できない。しかしながら、束縛状態と非束縛状態は本質的に異なる状態を意味しており、吸着反応における同位体効果の計算において非束縛状態を含めることはできない (Lasaga *et al.* 未公表資料, Anomalous fractionation of sulfur isotopes: a review, in prep.)。ただし、Lasaga *et al.* (2008) は表面反応によって硫黄の AIF が起こる可

能性を理論的に示したものであり、今後、実験による検証が必要である。

4. 光化学反応による硫黄の AIF

Farquhar *et al.* (2000b; 2001) や Masterson *et al.* (2011) は、数種類の紫外領域波長のレーザー照射によって SO_2 ガスの光解離反応実験を行った。 SO_2 の光解離は以下のようなステップで起こると考えられる：



実験の結果、ArF エキシマレーザー (193 nm) を用いた時に大きな AIF が起きることが明らかになった (生成物である S^0 で $\delta^{34}\text{S}$ 値が 40% から 90%, $\Delta^{33}\text{S}$ 値が +60% から +70%; Fig. 2)。その一方で、より自然光に近い連続波長を照射するために Xe (>220 nm)

や ^2H ランプ (180~360 nm) を光源として用いたところ、MDFとしては大きな分別が見られたが、同位体比異常は比較的小さかった (^2H ランプで $\delta^{34}\text{S}$ 値が+127%から+179%, $\Delta^{33}\text{S}$ 値が0%から+15%; Fig. 2)。

なぜ特定波長の紫外線照射によって硫黄の同位体比異常が起きるのか、現在のところ、物理化学的な説明を得られていない。 SO_2 や SO 分子の光解離が、オゾン分子のように非対称性を原因としてAIFを起こすことは考えにくい。また、 $\Delta^{36}\text{S}$ でも同位体比異常が見られることから、磁気モーメントの有無に起因するAIFとは考えられない。さらに、これらの紫外線照射実験による同位体分別の傾向 ($\Delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ 比) を、太古代の堆積物中に見られる同位体比異常の傾向や値の大きさと比較すると、 $\Delta^{33}\text{S}$ 値、 $\delta^{34}\text{S}$ 値ともに大きく異なる (Fig. 2)。したがって、これらの SO_2 ガスの紫外線照射実験の結果だけでは、太古代の堆積岩中に見られる硫黄の同位体比異常を説明することは難しい。

このようなことから、太古代の堆積岩中に見られる硫黄の同位体比異常を、太古代大気中での SO_2 の自遮蔽効果によって説明しようとする試みが行われている。しかし、現段階ではモデリングによる推定がほとんどであり (Lyons, 2007; 2009; Ueno *et al.*, 2009), 実験的研究 (Pen and Clayton, 2008) は限られている。自遮蔽効果による硫黄のAIFをより正確に推定するためには、(1) 紫外領域における SO_2 の吸収スペクトル、(2) SO_2 吸収スペクトルの同位体によるシフト、および(3) 他のガスによる紫外線吸収の効果、を正確に見積もることが必要となる。

(1), (2) については、以前はFreeman *et al.* (1984) やWu *et al.* (2000) による全ての同位体を含む SO_2 の吸収スペクトルの測定のみであったが、太古代堆積岩中の硫黄同位体比異常の発見後は、Danielache *et al.* (2008) やPoulson *et al.* (2008) によって同位体ごと ($^{33}\text{SO}_2$ や $^{34}\text{SO}_2$) の吸収スペクトルの測定も行われている。また、Ran *et al.* (2007) による理論計算の結果 ($^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$, $^{36}\text{SO}_2$) もある。しかしながら、これまで得られた吸収スペクトルは、自遮蔽効果に伴う同位体比異常の程度や傾向を正確に予測できる精度があるのかという疑問がある (Lyons, 2009)。また、同位体による吸収スペクトルのシフトは、 SO_2 中の酸素同位体によるシフトについても、硫黄同位体と同様に考慮する必要性も指摘され

ている (Naraoka and Poulson, 2009)。(3) については、Lyons (2007) が、太古代において重要な温暖化ガスの一つとして考えられている CO_2 の影響を考慮し、 CO_2 濃度がAIFの大きさに影響を与えることを示した。また、Ueno *et al.* (2009) は、 CO_2 , H_2O , NH_3 , CS_2 , OCS などの様々なガス成分による紫外線の吸収効果を考慮し、太古代に見られる同位体比異常の傾向 (Fig. 2) を説明するためには、 CO (~1%) や OCS (~5 ppm) に富んだ大気が必要であると結論付けた。この結果は、太古代の大気がこれまで考えられている CO_2 に富んだ大気 (e.g., Kasting, 1993) よりもさらに還元的であり、また CO_2 の他にも OCS のような温暖化ガスを含んでいた可能性を示している。このような研究結果は、硫黄の安定同位体が太古代地球の表層環境の変遷を知る上で重要な情報をもたらす可能性を示している。しかしながら、(1), (2) の問題を解決した上でなければ有用な情報をもたらすことはできない。また、モデリングによる推定だけでなく、想定される大気組成の混合気体を用いて、自遮蔽効果によるAIFを実験的に検証することなども今後必要である。

5. 無機的硫酸還元反応 (Thermochemical Sulfate Reduction: TSR) によるAIF

第4章では、光化学反応によって太古代堆積岩中に見られる硫黄の同位体比異常を説明するモデルを検討してきた。しかしながら、太古代堆積岩中の硫黄同位体比異常には、その岩石の地質学的・地球化学的特徴と良い相関を示すものがある。そのような相関関係は光化学反応によるモデルでは説明することが難しい。したがって、「 SO_2 の光化学反応が地球表層環境における硫黄の同位体比異常を示す唯一の同位体分別プロセスである」という仮定の妥当性について再検討する必要がある。

例えば、Ono *et al.* (2003) は西オーストラリアのHamersley地域に見られる27~25億年前に堆積したMt. McRae層とJeerinah層という黒色頁岩中の黄鉄鉱の硫黄同位体比を測定し、-2‰から+7‰の $\Delta^{33}\text{S}$ 値を得た。その後、Kaufman *et al.* (2007) やPartridge *et al.* (2008) による分析の結果、これらの地層には+10%程度までの $\Delta^{33}\text{S}$ 値を持つことが報告された。これらの値は、地球史の中で見られる最も大きな硫黄同位体比異常である (Fig. 1)。また、こ

れらの同位体比異常は、南アフリカ Kaapvaal 地塊で見られる同年代の堆積岩 (e.g., Ono *et al.*, 2009b) とともに、 $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ ダイアグラムにおいて傾きがほぼ1の特微的な傾向を示す (Fig. 6)。Ohmoto *et al.* (2006b) は、Ono *et al.* (2003) が硫黄同位体比を測定したものと同一のサンプルを用いて化学組成を分析し、熱水変質の度合いを示す K/Rb 比や Zn 含有量と $\Delta^{33}\text{S}$ 値が相関関係にあることを見出した。これらの地層の直上には、鉄に富んだ化学堆積物、縞状鉄鉱層が堆積しており、これらの鉄は海底熱水活動によってもたらされたと考えられる。したがって、Mt. McRae 層と Jeerinah 層が縞状鉄鉱層の堆積に伴って

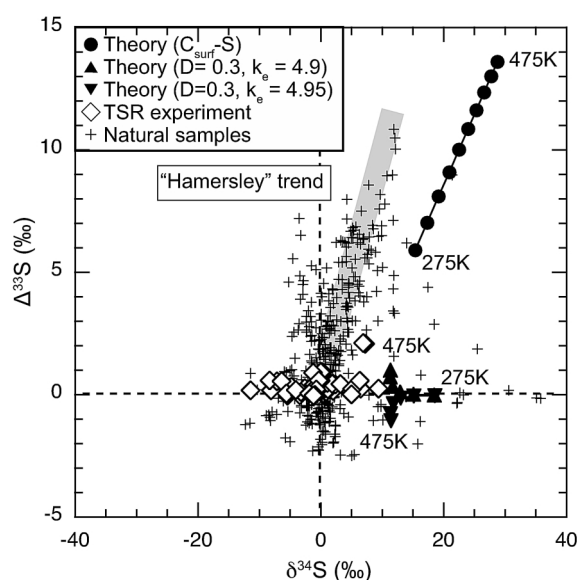
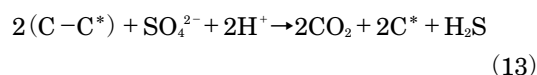


Fig. 6 Comparisons of $\Delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ values produced during TSR experiments by Watanabe *et al.* (2009) with the “Hamersley” trend, as well as those predicted by the chemisorption model in Lasaga *et al.* (2008). In the TSR experiments, the $\delta^{34}\text{S}$ value of the initial sulfate was assumed to be 5‰. In Lasaga *et al.* (2008), the fractionation factors for each model were calculated in a temperature range of 275–475 K. The results showed that the anomalous isotope signatures (i.e., $|\Delta^{33}\text{S}|$ values) are larger at higher temperatures. Data for natural samples are from sedimentary rocks in the Hamersley Basin, Australia (Ono *et al.*, 2003; Kaufman *et al.*, 2007; Partridge *et al.*, 2008) and the equivalent-aged rocks in the Kaapvaal Craton, South Africa (Ono *et al.*, 2009a; Ono *et al.*, 2009b).

熱水変質を受けたことは十分に考えられる。さらに、これらの同位体比異常を示す堆積岩のもう一つの特徴は、有機炭素含有量が最大で15 wt%と非常に高いことである (Kaufman *et al.*, 2007)。

以上の特徴から、Watanabe *et al.* (2009) は、硫黄化合物が有機化合物とともに堆積物中で熱水変質を受けることによって、硫黄の同位体比異常が起こるのではないかと仮説を立てた。地球表層環境において、硫酸イオン (SO_4^{2-}) から硫化水素 (H_2S) への還元反応は、生物によって起きるもの (Bacterial Sulfate Reduction: BSR) と熱水環境下で無機的に起きるもの (Thermochemical Sulfate Reduction: TSR) の、2つの反応経路に大別できる。いずれの反応においても、有機物を還元剤とすると以下の式で表すことができる：



ここで、C および C* は、それぞれ有機物中の反応しやすい炭素と反応しにくい炭素を表している。現在の海洋堆積物中では BSR が卓越しているが、Watanabe *et al.* (2009) は熱水の影響が見られる Mt. McRae 層と Jeerinah 層の堆積時、もしくは初期続成作用時に TSR が支配的に起きていたのではないかと考え、反応性が高い有機物であるアミノ酸を用いて TSR における硫黄の同位体分別効果について実験を行った。

その結果、150°C から200°C で硫酸から還元生成された硫化水素において、最大で+2.1‰の $\Delta^{33}\text{S}$ 値を得た (Fig. 6)。また、 $\Delta^{36}\text{S}$ 値においても−1.1から+1.1‰の同位体比異常が得られた。さらに、アミノ酸の種類によって還元速度や同位体効果が異なること、グリシンなどの単純なアミノ酸を用いた時に、AIF が起こることを明らかにした。これらの実験結果は、光化学反応以外にも硫黄の AIF を引き起こす反応過程が存在するというを示している。また、TSR 実験で得られた生成物の硫黄同位体比異常 ($\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$) の関係性や、同位体比異常の程度がより高温で大きくなることは、Lasaga *et al.* (2008) による表面反応における同位体効果の計算結果と整合的である。したがって、Watanabe *et al.* (2009) は、TSR 時の AIF は固体有機物表面と硫黄化合物による相互作用によって起きたと解釈し、太古代堆積岩中で見られる硫黄同位体比異常に関しても、TSR によって説明できるものがあると考えた。実際、太古代堆積岩中で見られる

$\delta^{34}\text{S}$ 値と $\Delta^{33}\text{S}$ 値の約60%は、TSR による同位体効果によって得られた値の範囲内である。

しかしながら、有機物による TSR の詳細な反応過程やメカニズムは明らかになっておらず、具体的にどのような相互作用によって AIF が起こったのかは分かっていない。また、TSR によって得られた同位体比異常 ($\Delta^{33}\text{S}$ 値で最大 +2.1‰) は、太古代堆積岩に見られるもの (最大で +10‰ 程度) と比較して小さいという指摘もある (Hofmann *et al.*, 2009; Sessions *et al.*, 2009)。これは同位体比異常をもつ硫黄化合物がリサイクルされ、何度も TSR を起こすことによって説明可能であるが、今後さらなる実験的な検証が必要である。また、Ohmoto *et al.* (2006a) や Watanabe *et al.* (2009) は、太古代以降の堆積岩には同位体比異常が見られない (Fig. 1) 理由として、反応性に富んだ有機物や鉱物、大規模な熱水活動の欠如を挙げているが、堆積物中での AIF にはどのような有機物や鉱物が必要であり、それらがなぜ太古代のみに見られるのか明らかになっていない。今後、有機物の反応性についての研究や TSR 時の反応過程の解明によって、太古代の海洋環境や生物活動について新しい見地を得ることが期待できる。

6. 結論とこれからの研究課題

これまでの実験的研究によって、(1) SO_2 ガスの光解離反応、(2) 硫酸イオンの無機還元反応が硫黄の同位体比異常を起こすことが明らかになった。しかしながら、それぞれの反応によって太古代の堆積岩中に見られる硫黄の同位体比異常を説明するには、以下の問題点がある：

- (1) SO_2 の光解離反応については、
 - ・同位体比異常を起こす物理化学的なメカニズムが明らかになっていない
 - ・紫外線照射実験によって得られた同位体比異常と太古代堆積岩中で見られる同位体比異常ではその傾向が一致しない
 - ・太古代堆積岩中で見られる同位体比異常と他の地質学および地球化学的データとの関連性を説明することが難しい
- (2) SO_4^{2-} の無機還元反応では、
 - ・硫黄化合物と有機物の反応過程およびメカニズムが明らかになっていない
 - ・実験で得られた特異な同位体効果は、太古代堆積岩中で見られる最も大きな同位体比異常値よりも

小さい

- ・なぜ太古代のみに同位体比異常が見られるのかを説明することが難しい

したがって、現時点では、どちらの反応が太古代堆積岩における同位体比異常の原因かを特定することはできない。これらの問題点を解決するためには、太古代堆積岩試料の地質学的・地球化学的特徴の理解、室内実験による反応過程の実証、特異な同位体効果を起こす物理化学メカニズムの解明、など様々な地球化学的手法を用いた包括的な研究が必要である。このようなアプローチによって、太古代の硫黄同位体比異常は、当時の地球表層環境と生物活動の相互作用（大気組成や当時の有機物の堆積など）を理解するための有用な情報を提供することができる。

謝 辞

本総説を執筆する機会を与えて頂いた薮田ひかる博士に感謝する。本総説を執筆するにあたり、大本洋博士と Antonio Lasaga 博士とは多くの議論を行った。奈良郁子博士、石田章純氏には、草稿を読んで頂き助言を頂いた。また、小野周平博士、橋爪光博士には、査読者として有用な助言を頂いた。本研究の一部は、東北大学グローバル COE プログラム「変動地球惑星学の統合教育研究拠点」、科学研究費補助金（大竹：22740342）、National Science Foundation grant（Watanabe: EAR-1024550）の支援を受けた。

引用文献

- Anbar, A. D. and Knoll, A. H. (2002) Proterozoic ocean chemistry and evolution: a bioinorganic bridge? *Science*, **297**, 1137–1142.
- Balan, E., Cartigny, P., Blanchard, M., Cabaret, D., Lazzeri, M. and Mauri, F. (2009) Theoretical investigation of the anomalous equilibrium fractionation of multiple sulfur isotopes during adsorption. *Earth and Planetary Science Letters*, **284**, 88–93.
- Bekker, A., Holland, H. D., Wang, P. -L., Rumble, D. III., Stein, H. J., Hannah, J. L., Coetsee, L. L. and Beukes, N. J. (2004) Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature*, **427**, 117–120.
- Bekker, A., Barley, M. E., Fiorentini, M. L., Rouxel, O. J., Rumble, D. and Beresford, S. W. (2009) Atmospheric sulfur in Archean komatiite-hosted nickel deposits. *Science*, **326**, 1086–1089.
- Bigeleisen, J. and Mayer, M. G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *Journal of Chemical Physics*, **15**, 261–267.
- Bigeleisen, J. (1996) Nuclear size and shape effects in chemi-

- cal reactions. Isotope chemistry of the heavy elements. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 3676–3680.
- Brocks, J. J., Logan, G. A., Buick, R. and Summons, R. E. (1999) Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes. *Science*, **285**, 1033–1036.
- Buchachenko, A. L. (1995) MIE versus CIE: comparative analysis of magnetic and classical isotope effects. *Chemical Reviews*, **95**, 2507–2528.
- Canfield, D. E. (2005) The early history of atmospheric oxygen: homage to Robert M. Garrels. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **33**, 1–36.
- Chakraborty, S. and Bhattacharya, S. K. (2003a) Oxygen isotopic anomaly in surface induced ozone dissociation. *Chemical Physics Letters*, **369**, 662–667.
- Chakraborty, S. and Bhattacharya, S. K. (2003b) Mass-independent isotopic fractionation: recent developments. *Current Science*, **84**, 766–774.
- Clayton, R. N., Grossman, L. and Mayeda, T. K. (1973) A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science*, **182**, 485–488.
- Clayton, R. N. (2002) Solar system: self-shielding in the solar nebula. *Nature*, **415**, 860–861.
- Cloud, P. (1972) A working model of the primitive Earth. *American Journal of Science*, **272**, 537–548.
- Danielache, S. O., Eskebjerg, C., Johnson, M. S., Ueno, Y. and Yoshida, N. (2008) High-precision spectroscopy of ^{32}S , ^{33}S , and ^{34}S sulfur dioxide: Ultraviolet absorption cross sections and isotope effects. *Journal of Geophysical Research*, **113**, D17314.
- Des Marais, D. J., Nuth, J. A. III., Allamandola, L. J., Boss, A. P., Farmer, J. D., Hoehler, T. M., Jakosky, B. M., Meadows, V. S., Pohorille, A., Runnegar, B. and Spormann, A. M. (2008) The NASA Astrobiology Roadmap. *Astrobiology*, **8**, 715–730.
- Domagal-Goldman, S. D., Kasting, J. F., Johnston, D. T. and Farquhar, J. (2008) Organic haze, glaciations and multiple sulfur isotopes in the Mid-Archean Era. *Earth and Planetary Science Letters*, **269**, 29–40.
- Farquhar, J. and Wing, B. A. (2003) Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, **213**, 1–13.
- Farquhar, J., Bao, H. and Thiemens, M. (2000a) Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*, **289**, 756–758.
- Farquhar, J., Johnston, D. T. and Wing, B. A. (2007a) Implications of conservation of mass effects on mass-dependent isotope fractionations: Influence of network structure on sulfur isotope phase space of dissimilatory sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 5862–5875.
- Farquhar, J., Savarino, J., Jackson, T. L. and Thiemens, M. H. (2000b) Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites. *Nature*, **404**, 50–52.
- Farquhar, J., Savarino, J., Airieau, S. and Thiemens, M. H. (2001) Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO_2 photolysis: Implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, **106**, 32829–32839.
- Farquhar, J., Johnston, D. T., Wing, B. A., Habicht, K. S., Canfield, D. E., Airieau, S. and Thiemens, M. H. (2003) Multiple sulphur isotopic interpretations of biosynthetic pathways: implications for biological signatures in the sulphur isotope record. *Geobiology*, **1**, 27–36.
- Farquhar, J., Peters, M., Johnston, D. T., Strauss, H., Masterson, A., Wiechert, U. and Kaufman, A. J. (2007b) Isotopic evidence for Mesoarchean anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. *Nature*, **449**, 706–710.
- Freeman, D. E., Yoshino, K., Esmond, J. R. and Parkinson, W. H. (1984) High resolution absorption cross section measurements of SO_2 at 213 K in the wavelength region 172–240 nm. *Planetary and Space Science*, **32**, 1125–1134.
- Fujii, T., Suzuki, D. and Yamana, H. (2008) Nuclear field shift effect of chromium(III) in repeated extraction using a crown ether. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **26**, 100–112.
- Fujii, T., Moynier, F. and Albarede, F. (2009) The nuclear field shift effect in chemical exchange reactions. *Chemical Geology*, **267**, 139–156.
- Gao, Y. Q. and Marcus, R. A. (2001) Strange and unconventional isotope effects in ozone formation. *Science*, **293**, 259–263.
- Guo, Q. J., Strauss, H., Kaufman, A. J., Schröder, S., Gutzmer, J., Wing, B., Baker, M. A., Bekker, A., Jin, Q., Kim, S. T. and Farquhar, J. (2009) Reconstructing Earth's surface oxidation across the Archean-Proterozoic transition. *Geology*, **37**, 399–402.
- Halevy, I., Johnston, D. T. and Schrag, D. P. (2010) Explaining the structure of the Archean mass-independent sulfur isotope record. *Science*, **329**, 204–207.
- Hoashi, M., Bevacqua, D. C., Otake, T., Watanabe, Y., Hickman, A., Utsunomiya, S. and Ohmoto, H. (2009) Primary haematite formation in an oxygenated sea 3.46 billion years ago. *Nature Geoscience*, **2**, 301–306.
- Hofmann, A., Bekker, A., Rouxel, O., Rumble, D. and Master, S. (2009) Multiple sulphur and iron isotope composition of detrital pyrite in Archean sedimentary rocks: a new tool for provenance analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, **286**, 436–445.
- Holland, H. D. (2002) Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 3811–3826.
- Janssen, C., Guenther, J., Mauersberger, K. and Krankowsky, D. (2001) Kinetic origin of the ozone isotope effect: a critical analysis of enrichments and rate coefficients. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**, 4718–

- 4721.
- Johnston, D. T., Farquhar, J., Wing, B. A., Kaufman, A. J., Canfield, D. E. and Habicht, K. S. (2005a) Multiple sulfur isotope fractionations in biological systems: A case study with sulfate reducers and sulfur disproportionators. *American Journal of Science*, **305**, 645–660.
- Johnston, D. T., Wing, B. A., Farquhar, J., Kaufman, A. J., Strauss, H., Lyons, T. W., Kah, L. C. and Canfield, D. E. (2005b) Active microbial sulfur disproportionation in the Mesoproterozoic. *Science*, **310**, 1477–1479.
- Kamber, B. S. and Whitehouse, M. J. (2007) Micro-scale sulphur isotope evidence for sulphur cycling in the late Archean shallow ocean. *Geobiology*, **5**, 5–17.
- Kasting, J. F. (1993) Earth's Early Atmosphere. *Science*, **259**, 920–926.
- Kasting, J. F. (2001) The rise of atmospheric oxygen. *Science*, **293**, 819–820.
- Kato, Y., Suzuki, K., Nakamura, K., Hickman, A. H., Nedachi, M., Kusakabe, M., Bevacqua, D. C. and Ohmoto, H. (2009) Hematite formation by oxygenated groundwater more than 2.76 billion years ago. *Earth and Planetary Science Letters*, **278**, 40–49.
- Kaufman, A. J., Johnston, D. T., Farquhar, J., Masterson, A. L., Lyons, T. W., Bates, S., Anbar, A. D., Arnold, G. L., Garvin, J. and Buick, R. (2007) Late Archean biospheric oxygenation and atmospheric evolution. *Science*, **317**, 1900–1903.
- Kerrick, R. and Said, N. (2011) Extreme positive Ce-anomalies in a 3.0 Ga submarine volcanic sequence, Murchison Province: oxygenated marine bottom waters. *Chemical Geology*, **280**, 232–241.
- Knoll, A. H. and Carroll, S. B. (1999) Early animal evolution: emerging views from comparative biology and geology. *Science*, **284**, 2129–2137.
- Kump, L. R. (2008) The rise of atmospheric oxygen. *Nature*, **451**, 277–278.
- Lasaga, A. C., Otake, T., Watanabe, Y. and Ohmoto, H. (2008) Anomalous fractionation of sulfur isotopes during heterogeneous reactions. *Earth and Planetary Science Letters*, **268**, 225–238.
- Lyons, J. R. (2007) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes by isotope-selective photodissociation of SO₂. *Geophysical Research Letters*, **34**, L22811.
- Lyons, J. R. (2009) Atmospherically-derived mass-independent sulfur isotope signatures, and incorporation into sediments. *Chemical Geology*, **267**, 164–174.
- Marcus, R. A. (2004) Mass-independent isotope effect in the earliest processed solids in the solar system: A possible chemical mechanism. *Journal of Chemical Physics*, **121**, 8201–8211.
- Masterson, A. L., Farquhar, J. and Wing, B. A. (2011) Sulfur mass-independent fractionation patterns in the broadband UV photolysis of sulfur dioxide: Pressure and third body effects. *Earth and Planetary Science Letters*, **306**, 253–260.
- Mauersberger, K. (1981) Measurement of heavy ozone in the stratosphere. *Geophysical Research Letters*, **8**, 935–937.
- Mojzsis, S. J., Coath, C. D., Greenwood, J. P., McKeegan, K. D. and Harrison, T. M. (2003) Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulfides determined by ion microprobe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 1635–1658.
- Naraoka, H. and Poulson, S. R. (2009) UV absorption spectra of oxygen isotopomers of SO₂, and implications for possible oxygen-mass independent fractionation (MIF) in the Archean. *Eos Transactions, AGU Fall Meeting Supplement*, **90(52)**, B13D–0544.
- Nishizawa, K., Satoyama, T., Miki, T. and Yamamoto, T. (1995) Strontium isotope effect in liquid-liquid extraction of strontium chloride using a crown ether. *Journal of Nuclear Science and Technology*, **32**, 1230–1235.
- Ohmoto, H. and Lasaga, A. C. (1982) Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 1727–1745.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y., Ikemi, H., Poulson, S. R. and Taylor, B. E. (2006a) Sulphur isotope evidence for an oxic Archean atmosphere. *Nature*, **442**, 908–911.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y., Yamaguchi, K. E., Naraoka, H., Haruna, M., Kakegawa, T., Hayashi, K. -I. and Kato, Y. (2006b) Chemical and biological evolution of early Earth: Constraints from banded iron formations. In: *Evolution of Early Earth's Atmosphere, Hydrosphere, and Biosphere -Constraints from Ore Deposits* (eds. Kesler, S. E. and Ohmoto, H.), *Geological Society of America Memoir*, **198**, 291–331.
- Ono, S., Eigenbrode, J. L., Pavlov, A. A., Kharecha, P., Rumble, D. III., Kasting, J. F. and Freeman, K. H. (2003) New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, **213**, 15–30.
- Ono, S., Beukes, N. J., Rumble, D. III. and Fogel, M. L. (2006) Early evolution of atmospheric oxygen from multiple-sulfur and carbon isotope records of the 2.9 Ga Mozaan Group of the Pangola Supergroup, Southern Africa. *South African Journal of Geology*, **109**, 97–108.
- Ono, S., Beukes, N. J. and Rumble, D. (2009a) Origin of two distinct multiple-sulfur isotope compositions of pyrite in the 2.5 Ga Klein Naute Formation, Griqualand West Basin, South Africa. *Precambrian Research*, **169**, 48–57.
- Ono, S., Kaufman, A. J., Farquhar, J., Sumner, D. Y. and Beukes, N. J. (2009b) Lithofacies control on multiple-sulfur isotope records and Neoproterozoic sulfur cycles. *Precambrian Research*, **169**, 58–67.
- Otake, T., Lasaga, A. C. and Ohmoto, H. (2008) *Ab initio* calculations for equilibrium fractionations in multiple sulfur isotope systems. *Chemical Geology*, **249**, 357–376.
- Papineau, D., Mojzsis, S. J., Coath, C. D., Karhu, J. A. and

- McKeegan, K. D. (2005) Multiple sulfur isotopes of sulfides from sediments in the aftermath of Paleoproterozoic glaciations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 5033–5060.
- Papineau, D., Mojzsis, S. J. and Schmitt, A. K. (2007) Multiple sulfur isotopes from Paleoproterozoic Huronian interglacial sediments and the rise of atmospheric oxygen. *Earth and Planetary Science Letters*, **255**, 188–212.
- Partridge, M. A., Suzanne, D. G., Baublys, K. A. and Young, E. (2008) Pyrite paragenesis and multiple sulfur isotope distribution in late Archean and early Paleoproterozoic Hamersley Basin sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, **272**, 41–49.
- Pavlov, A. A. and Kasting, J. F. (2002) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology*, **2**, 27–41.
- Pen, A. and Clayton, R. N. (2008) SO₂ self-shielding during UV photolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, A 734.
- Philippot, P., Van Zuilen, M., Lepot, K., Thomazo, C., Farquhar, J. and Van Kranendonk, M. J. (2007) Early Archean microorganisms preferred elemental sulfur, not sulfate. *Science*, **317**, 1534–1537.
- Poulson, S. R., Naraoka, H. and Sugioka, M. (2008) Ultraviolet spectra of SO₂, and implications for mass-independent fractionation during photolysis [Abstract at BAR-19]. *Astrobiology*, **8**, 903.
- Ran, H., Xie, D. and Guo, H. (2007) Theoretical studies of C¹B₂ absorption spectra of SO₂ isotopomers. *Chemical Physics Letters*, **439**, 280–283.
- Runnegar, B. (1991) Precambrian oxygen levels estimated from the biochemistry and physiology of early eukaryotes. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **97**, 97–111.
- Schauble, E. A. (2007) Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 2170–2189.
- Sessions, A. L., Doughty, D. M., Welander, P. V., Summons, R. E. and Newman, D. K. (2009) The continuing puzzle of the Great Oxidation Event. *Current biology*, **19**, R567–R574.
- Shen, Y., Farquhar, J., Masterson, A., Kaufman, A. J. and Buick, R. (2009) Evaluating the role of microbial sulfate reduction in the early Archean using quadruple isotope systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, **279**, 383–391.
- Thiemens, M. and Heidenreich, J. E. III. (1983) The mass-independent fractionation of oxygen: A novel isotope effect and its possible cosmochemical implications. *Science*, **219**, 1073–1075.
- Thiemens, M. H. (2006) History and applications of mass-independent isotope effects. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **34**, 217–262.
- Thomazo, C., Ader, M., Farquhar, J. and Philippot, P. (2009) Methanotrophs regulated atmospheric sulfur isotope anomalies during the Mesoproterozoic (Tumbiana Formation, Western Australia). *Earth and Planetary Science Letters*, **279**, 65–75.
- Ueno, Y., Ono, S., Rumble, D. and Maruyama, S. (2008) Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 5675–5691.
- Ueno, Y., Johnson, M. S., Danielache, S. O., Eskebjerg, C., Pandey, A. and Yoshida, N. (2009) Geological sulfur isotopes indicate elevated OCS in the Archean atmosphere, solving faint young sun paradox. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **106**, 14784–14789.
- Watanabe, Y., Farquhar, J. and Ohmoto, H. (2009) Anomalous fractionations of sulfur isotopes during thermochemical sulfate reduction. *Science*, **324**, 370–373.
- Wu, C. Y. R., Yang, B. W., Chen, F. Z., Judge, D. L., Caldwell, J. and Trafton, L. M. (2000) Measurements of high-, room-, and low-temperature photoabsorption cross sections of SO₂ in the 2080- to 2950-Å region, with application to Io. *Icarus*, **145**, 289–296.
- Young, E. D., Galy, A. and Nagahara, H. (2002) Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 1095–1104.

Appendix: Bigeleisen and Mayer (1947) による質量依存則の導出

化合物 A と化合物 B の同位体交換反応が平衡に達しているときの同位体分別係数 (α_{A-B}) は,

$$\alpha_{A-B} = \beta_A / \beta_B \quad (\text{A-1})$$

β_A , β_B は, 化合物 A および B の換算分配関数比であり,

$$\beta = \prod_{j=1}^f \frac{U_j' e^{-U_j'/2} (1 - e^{-U_j'})}{U_j e^{-U_j/2} (1 - e^{-U_j})} \quad (\text{A-2})$$

$$\text{where } U_j = h\nu_j / kT \quad (\text{A-3})$$

によって得られる値である。 U' は異なる (重い) 同位体の U 値, f は各分子における分子内振動の自由度であり, β はそれぞれの振動モードについての総積である。また, h はプランク定数, k はボルツマン定数, T は温度 (K), ν_j は j 番目の振動モードの調和振動数 (s^{-1}) である。

各々の振動モードについて, $\Delta U = U - U'$ とすると,

$$\beta_j = \frac{U'}{U' + \Delta U} e^{\Delta U/2} \frac{(1 - e^{-(U' + \Delta U)})}{(1 - e^{-U'})} \quad (\text{A-4})$$

となる。 ΔU は水素以外では十分に小さい値であるので, それぞれの項についてテイラー展開を行うと,

$$\beta_j \cong (1 - \frac{\Delta U}{U'}) (1 + \frac{1}{2} \Delta U) (1 + \frac{\Delta U e^{-U'}}{1 - e^{-U'}}) \quad (\text{A-5})$$

これをさらに展開し ΔU^2 以上の項を無視すると,

$$\beta_j = 1 + (\frac{1}{2} - \frac{1}{U'} + \frac{1}{e^{U'} - 1}) \Delta U \quad (\text{A-6})$$

が得られる (Bigeleisen and Mayer, 1947 の 11 a 式に相当)。

$U' \equiv \gamma U$ (i.e., $\Delta U \equiv U(1 - \gamma)$) とすると,

$$\beta_j = 1 + (\frac{1}{2} - \frac{1}{\gamma} \frac{1}{U} + \frac{1}{e^{\gamma U} - 1}) U (1 - \gamma) \quad (\text{A-7})$$

$$\beta_j = (2 - \frac{1}{\gamma}) + \frac{1}{2} (1 - \gamma) U + \frac{1 - \gamma}{e^{\gamma U} - 1} U \quad (\text{A-8})$$

ここで, さらに U が十分に小さな値である時, (A-8) 式の第3項をさらにテイラー展開することができる:

$$\begin{aligned} \frac{1 - \gamma}{e^{\gamma U} - 1} U &\cong \frac{(1 - \gamma) U}{\gamma U} \\ &[1 - (\frac{1}{2} \gamma U + \frac{1}{6} \gamma^2 U^2) + (\frac{1}{2} \gamma U + \frac{1}{6} \gamma^2 U^2)^2] \\ &\cong (\frac{1}{\gamma} - 1) (1 - \frac{1}{2} \gamma U + \frac{1}{12} \gamma^2 U^2) \\ &(U^3 \text{ 以上の項は無視}) \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

(A-8) 式および (A-9) 式より,

$$\begin{aligned} \beta_j &\cong (2 - \frac{1}{\gamma}) + \frac{1}{2} (1 - \gamma) U \\ &+ \frac{1}{\gamma} - 1 - \frac{1}{2} (1 - \gamma) U + \frac{1}{12} (1 - \gamma) \gamma U^2 \\ &= 1 + \frac{1}{12} (1 - \gamma) \gamma U^2 = 1 + \frac{\Delta U U'}{12} \\ &\cong 1 + \frac{\Delta (U^2)}{24} = 1 + \frac{1}{24} (\frac{h}{kT})^2 \Delta (v^2) \end{aligned} \quad (\text{A-10})$$

$\Delta (v^2) = \frac{m' - m}{mm'} C$ (C は定数) の関係式と (A-1) 式より,

$$\alpha_{A-B} = \frac{1 + \frac{(m' - m)}{mm'} C_A}{1 + \frac{(m' - m)}{mm'} C_B} \cong 1 + \frac{m' - m}{mm'} (C_A - C_B) \quad (\text{A-11})$$

が得られる。