

硫黄同位体の非質量依存分別（以後同位体異常と呼ぶ）は、太古代堆積岩の硫化・硫酸鉱物や極地の氷の成層圏硫酸エアロゾルから発見されている。それらの硫黄同位体異常は、大気中の光化学反応で生じ、過去の大気組成を反映する指標であると考えられてきた。しかし、それらの同位体異常の起源は未だ決定されていない。起源の制約には、同位体異常の大きさ ($\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ 値) の比 $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ が最も有用であると考えられてきた (e.g., Farquhar et al., 2001)。その理由は、 $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ が同位体異常が生じた後に変化しにくいためである。具体的には、 $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ は質量依存分別で変化せず、さらに、 $\Delta^{33}\text{S} = \Delta^{36}\text{S} = 0\text{‰}$ または $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ 一定の同位体異常の硫黄化合物との混合で変化しないと考えられる。(単純な $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ の大きさは前者の質量依存分別では保たれるが後者の混合過程では変化する。) しかし、質量依存分別の関係式は $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$ 値に対して指数または対数で表現され非線形であり、したがって $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ 値は $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$ に対し非線形である (e.g., Miller, 2002)。その結果、 $\Delta^{33}\text{S} = \Delta^{36}\text{S} = 0\text{‰}$ の同位体異常を示さない 2 成分混合において $\delta^{34}\text{S}$ と $\Delta^{33}\text{S}$ の関係は非線形である (Ono et al., 2006)。2 成分混合において、 $\Delta^{33}\text{S}$ と $\Delta^{36}\text{S}$ の関係も非線形であり $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ が変化する可能性があるが、この非線形性について評価は十分されていない。

ここで、私は $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ 値の定義依存性および 2 成分混合での $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ 値の関係について数値解析を行い、 $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ 比のロバスト性を調べた。 $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ 値の定義について上記の指数および対数に加え、線形の近似的な式も用いた。結果は、 $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ 値の定義依存の大きさは主に $\delta^{34}\text{S}$ の大きさ $|\delta^{34}\text{S}|$ に依存し、 $|\delta^{34}\text{S}|$ が約 34‰ よりも大きくなると、 $\Delta^{36}\text{S}$ の定義依存が 1‰ よりも大きくなり $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ の定義依存が顕著になりうることを示した。観測されている $\delta^{34}\text{S}$ の範囲を踏まえると、 $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ の定義依存は、多くの天然試料では無視できるが、 $|\delta^{34}\text{S}|$ が 200‰ を超える巨大な同位体分別が生じる SO_2 光解離や元素硫黄の重合では無視できない可能性がある。さらに、2 成分混合モデルは、線形の定義の $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$ を使うと $\Delta^{33}\text{S}$ と $\Delta^{36}\text{S}$ の関係は厳密に線形であり、線形の定義の有用性を示した。さらに、指数および対数の定義を用いる場合、 SO_2 光解離実験の同位体異常は極地の氷の成層圏硫酸エアロゾルの $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ 比を再現しないが、線形の定義を用いると再現しうることがわかった。

Revisiting robustness of $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ ratios by a numerical analysis: definition dependence of sulfur isotope anomaly

*Y. Endo¹ (¹Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Tech)