

## 抄 録

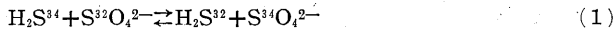
堆積岩の黄鉄鉱の生成年代に関する問題と関連性のある  
S のアイソトープについて\*

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  $S^{32}$ ,  $S^{34}$ ,  $S^{36}$  の S のアイソトープ組成は著しいバラつきを示すことが Tpoφhmob 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。



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  $SO_4^{2-}$  中の  $S^{34}$  は 8% までの差がある。嫌気性バクテリアで、硫酸塩を  $H_2S$  まで還元 (温度 25°C) 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。そのうち試料としては、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っている。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、23,05 ( $S^{34}$  の極小含有量を伴う) 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つ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微結晶・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。このようにして多数の硫化物中の S アイソトープ組成の決定を行った。試料の地質年代は、第三紀から先カンブリアにわたり、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碎し、乳鉢ですつて 0.05~0.25mm 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、熱水でクレリチ溶液を洗い落とし、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、

\* 地球化学, 1956-1

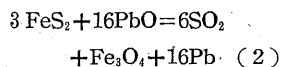
Economic Geology, Vol. 51, No. 2, 1956 参照

第1表 SO<sub>2</sub> の抽出率

試料	硫化物	硫化物中のS量g	SO <sub>2</sub> におけるS量g	Sの抽出率%	SO <sub>2</sub> 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	黄鉄鉱	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

濾液を BaSO<sub>4</sub> の型で沈澱させた。

SO<sub>2</sub> 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。



1容の黄鉄鉱を完全酸化させるためには、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 SO<sub>2</sub> の収量は95%を超える(第1

表参照)。

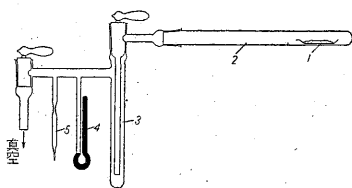
著者は、この窒素気流中での処理に伴う SO<sub>2</sub> の contamination をさけるために、低真空中で反応を起こした。しかし質量分析結果によると、真空中で求められた SO<sub>2</sub> のアイソトープ組成は、窒素気流中で求められた SO<sub>2</sub> のアイソトープ組成と異なる。試料中に含まれている水分は、鉄の硫化物と酸化鉛との混合物をあらかじめ加熱しておいて、ついで排気側に補助(真空)ポンプを備え付けて真空状態で追い出した。しかし酸化鉛と黄鉄鉱との混合物の初期加熱度は90°を超えてはならない。これは、10<sup>-1</sup>mm 水銀柱の真空で温度 200~250°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 200~250°C の温度では、黄鉄鉱の部分酸化で SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が生成することが考えられる。そこで黄鉄鉱が SO<sub>2</sub> まで酸化する場合には、S アイソトープの分別(fractionation)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<sub>2</sub> が求められた。このような手続で求められた試料のSの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組成とは、違っていない。

第2表 SO<sub>2</sub> 試料におけるSのアイソトープ組成の再現性

試料番号	試料と標準試料との間にみられるアイソトープ組成の偏差%	
	FeS <sub>2</sub> の SO <sub>2</sub>	PbS の SO <sub>2</sub>
1	+4.55	+4.56
2	-4.14	-4.15
3	+1.79	+1.79

SO<sub>2</sub> 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せ、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、800~900°C まで予熱する。遊離した SO<sub>2</sub> 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



【第1図 SO<sub>2</sub> 捕集装置

- 1. boat 2. 石英管 3. trap 4. 水銀マノメーター 5. アンブル

止し、trap で捕集された SO<sub>2</sub> はアンブルに詰め、使用の際に開封して質量分析を行った。このように鉛の硫化物を酸化させて SO<sub>2</sub> が求められた。もちろん、質量分析結果によれば、SO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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った。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<sub>4</sub> では 750°C に、BaSO<sub>4</sub> では 950°C 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、HCl で処理し、遊離した H<sub>2</sub>S 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った。同一硫酸塩から繰り返し調製された SO<sub>2</sub> 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

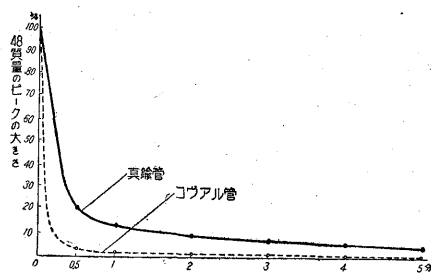
S アイソトープを定量するために、複式コレクターの質量分析器 MC.2M 型を使用した（磁場には

60°C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 SO<sub>2</sub> 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束法が研究された。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御できるように 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

する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、バルブ調節によって（排気系）質量分析器に交互に供給された。コックの潤滑油は測定試料になんらの影響を与えなかつた。



第2図 排気系における S の排出速度  
質量分析器の同時集束様式による。

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（SO<sub>2</sub>）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<sub>2</sub> 分子が収着し、測定の際にバックグラウンド（残留）が大きくなった。そこで排気系の分析管はコーバ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った（第2図）。

次に SO<sub>2</sub> の隔膜透過によって求められる 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、最初の値より17.1%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）は實際上、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 mV と 4 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、SO<sub>2</sub> の標準気体を、他

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

第4表 種々の時間的間隔をおいて行われた SO<sub>2</sub> 試料の質量分析値の再現性

試料番号	試料	SO <sub>2</sub> の調製期間	試料と標準試料とのアイソトープの偏差
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
		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

のカナールに試料 SO<sub>2</sub> を導入し、それぞれの気体に対しては、5 mV 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、6~8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つた。質量分析の測定値は、±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硫酸塩を用いた。S<sup>32</sup>/S<sup>34</sup>の比

は、21.708 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(S<sup>32</sup>/S<sup>34</sup>)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、これとの比によつて、全試料のS<sup>32</sup>/S<sup>34</sup>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、次いでこの差を一般式によつて絶対比に換算された。

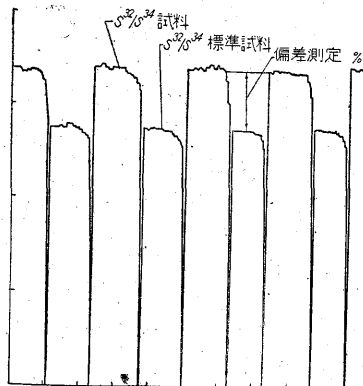
$$R_{\text{opp}} = R_{\text{ct}} \left( \frac{S}{100} + 1 \right) \quad (3)$$

R : 試料および標準試料 S<sup>32</sup>/S<sup>34</sup> の比

S : 差、デープからとられ、%で表わされる。

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。永成源の黄鉄鉱のS<sup>32</sup>/S<sup>34</sup>の比は、最も“重い”もの、23.261から最も“軽い”ものの21.280にわたっている。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<sup>32</sup>が結核



第3図 試料と標準試料の記録

## 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

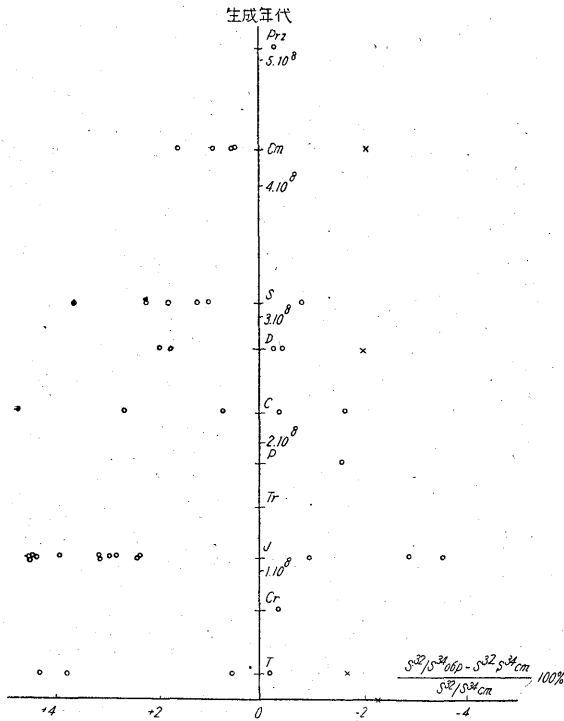
試料番号	鉱物、産状	産地	偏差%	S <sup>32</sup> /S <sup>34</sup> 比	生成年代 ×10 <sup>6</sup> 年
1	石灰質頁岩産, 黄鉄鉱	サヤン	-0.27	22.140	(prz) 510
2	白雲石産, 黄鉄鉱	サヤン	+0.53	22.218	(Cm)
3	粘土産, 黄鉄鉱	クラスノーエ村	+0.56	22.324	430
4	緑色粘土産 "	"	+0.95	22.411	
5	石灰岩から分離された黄鉄鉱結晶体	エストーニヤ	+1.63	22.562	
6	粘土, 黄鉄鉱層を挟む白雲石	リトアニヤ	-0.76	22.031	(S) 310
7	石灰岩産, 黄鉄鉱結晶	エストニヤ	+1.06	22.435	
8	頁岩産, 黄鉄鉱	コーカス	+1.16	22.457	
9	灰色粘土産の黄鉄鉱の細粒	ロシア台地地帯	+1.83	22.606	
10	石灰岩産, 黄鉄鉱の巨結晶	エストニヤ	+2.27	22.703	
11	石灰岩産, 黄鉄鉱の小結晶	エストニヤ	+3.66	23.012	
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	(D) 275
13	炭層, および黄鉄鉱脈がみら れる砂岩	ヴルガ河 (サマルス カヤ・ルウカ)	-0.25	22.144	
14	粘土産, 黄鉄鉱		-4.14	21.280	
15	結核	北部ウラル	+1.81	22.602	
16	化石木を被覆する黄鉄鉱仮像	ロジエストウエンス カヤ	+1.99	22.642	
17	炭質頁岩中に鉱染する黄鉄鉱 の細粒	ラコーフカ (カイク イシエフ)	-0.33	22.127	
18	黒雲母質, 游泥質, 頁岩中に 鉱染する黄鉄鉱の細粒	アズナコーエヴォ (タータル)	-1.62	21.840	
19	黄鉄鉱化作用を受けている砂 岩	クチヴィレエフ地域	+0.74	22.364	
20	化石木を被覆する黄鉄鉱の仮 像	ヴァーロヴィチ炭層	+2.68	22.795	
21	白雲石中に晶洞鉱物として産 する黄鉄鉱	モスコー地域	+4.78	23.261	
22	黄鉄鉱の巨結晶粘土産	カウイヴエシエフス カヤ	-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	イルギス河	-1.63	21.838	
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) 110
25	粘土産, 黄鉄鉱	ノヴォウゼンスカヤ カスピス海	-2.87	21.563	
26	粘土産, 黄鉄鉱の小結晶		-3.49	21.425	
27	結核	ポーロ・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	ノヴォウゼンスカヤ 沿カスピス凹地	+2.38	22.728	
31	貝殻を充填する黄鉄鉱の微粒	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	"	+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	

試料番号	鉱物, 産状	産地	偏差%	S <sup>32</sup> /S <sup>34</sup> 比	生成年代 × 10 <sup>6</sup> 年
37	粘土中の黄鉄鉱	ノヴォゼンスカヤ	-0.31	22.132	(Cr) 70
38	砂中の黄鉄鉱	カラガチヤ	-0.15	22.167	(Tr) 1
39	粘土中の "	マイコープ	+0.54	22.320	
40	化石骨に附着する黄鉄鉱結晶	中部カザスタン	+3.87	23.060	
41	化石木を被覆する黄鉄鉱結晶	中部カザスタン	+4.33	23.161	
42	単硫鉄鉱	シホータ・アリン隕石	0.00	22.200	
43	海水中の硫酸塩	グレンランドスカヤ	-2.24	21.703	
44	石膏	タドチエクスカヤ凹地	-1.63	21.838	(Pg')
45	白雲石を挟む硬石膏	ナローヴリヤ	-1.93	21.772	(D <sub>2</sub> )'
46	硬石膏	ルスキーレイチカ	-2.07	21.740	(cm')
47	重晶石	トウルウハンスカヤ	-3.06	21.520	(cm')

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<sup>34</sup> 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の箇所て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 S<sup>34</sup> アイソトープの含有量が通減する。



第4図 水成源黄鉄鉱および硫酸塩(地質年代)とのSアイソトープ組成(S<sup>32</sup>/S<sup>34</sup>)の偏差の割合  
○ 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、S<sup>32</sup>/S<sup>34</sup>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(S<sup>32</sup>/S<sup>34</sup>)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、S<sup>32</sup>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S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られるならば、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っている。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。

天然の硫酸バリウム中でアイソトープ  $S^{34}$  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ことも興味がある。

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つ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。

還元条件の下での堆積岩では、硫酸塩の還元過程が発生する。したがって所定の地層の範囲内にある全硫酸塩は、こ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 アイソ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場合によつては、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

- 1) 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 fractionation 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.: Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulphur, Can. J. Research, **B28**, 567 (1950)