

Методы извлечения серы из силикатных пород для последующего анализа изотопного состава

Зеленский М.Е.

Methods for extracting sulfur from silicate rocks for subsequent isotopic analysis

Zelenski M.E.

Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка;

e-mail: volcangas@gmail.com

Рассмотрены методы извлечения серы из пород для изотопного анализа. Сульфиды восстанавливают CrCl_2 , сульфат осаждают с BaSO_4 , часто после ионообменной очистки. В силикатах с низким содержанием S используют реагенты Тоде ($\text{HI-H}_3\text{PO}_2\text{-HCl}$) или Киба (SnCl_2 в H_3PO_4) при 300 °С. Методы обеспечивают надежные измерения $\delta^{34}\text{S}$ пород для геохимии.

Современные исследования изотопов серы в горных породах опираются на отдельную экстракцию серы из сульфидов, сульфатов, элементарной серы и структурно связанной серы (например, в силикатах) в сочетании с высокочувствительными изотопными измерениями (EA/IRMS). Цель работы состоит в количественном извлечении серы из разнообразных пород при минимальном лабораторном фракционировании или перекрестном загрязнении между фазами, содержащими S с разными изотопными составами, обычно это пара сульфид-сульфат. Особые сложности возникают при работе с матрицами с низким содержанием S порядка 10-20 ppm, что характерно для вулканических пеплов и лав.

Для восстановленных форм серы в горных породах (пирит, пирротин, MSS, Ni-сульфиды) современным стандартом является растворение сульфидов в кислой среде + хлорид хрома (II) [1, 5]. Измельченную породу (20-30 мкм) подвергают обработке в среде инертного газа (N_2 , Ar) горячим раствором 6N HCl + CrCl_2 для количественного преобразования в H_2S . Практически, породу кипятят с кислотным раствором в колбе с обратным холодильником при ~108 °С. Выделяющийся сероводород улавливается в ловушку с растворимыми солями кадмия или серебра, образуя твердое вещество, пригодное для последующего преобразования в SO_2 (EA/IRMS) или SF_6 для высокоточного многоизотопного анализа [3]. Последовательные варианты [5] отделяют так называемый «кислотно-летучий сульфид» (acid-volatile sulfur, AVS; в основном (Fe,Ni)S) от серы, которая восстанавливается лишь с хлоридом хрома (chrome reducible sulfur, CRS; преимущественно сульфиды меди, пирит, $\pm \text{S}^0$).

Окисленная (сульфатная) сера обычно высвобождается из породы одновременно с растворением сульфида при кипячении, но остается в растворе и не перегоняется [5]. Этот раствор далее очищается от взвеси на центрифуге или путем фильтрации, и иногда ионообменными смолами, и сульфат выделяют осаждением в виде BaSO_4 , или, реже, преобразуют в Ag_2S после химического восстановления. Методы на основе смол были тщательно оценены на предмет изотопной целостности (отсутствие фракционирования, включая несколько изотопов S), и в настоящее время они регулярно используются в рабочих процессах IRMS [6]. Для карбонатных пород, где целью часто является карбонат-ассоциированный сульфат, современные протоколы улучшают селективность за счет хроматографической очистки при помощи ионообменных смол, эти разработки особенно полезны для высокоразрешающей стратиграфии и небольших размеров проб.

Восстановление сульфидов с использованием хлорида хрома (II) и очистка сульфатов ионообменными смолами широко используются для осадочных и карбонатных систем, и для тех силикатных пород, в которых присутствуют собственные фазы серы (не силикаты). Извлечение серы из силикатных пород и силикатных стекол без собственных минералов серы представляет дополнительные аналитические проблемы из-за низких концентраций серы, тугоплавких матриц и

возможного присутствия серы в нескольких степенях окисления. В магматических силикатах и вулканических стеклах сера может присутствовать в виде структурно связанных сульфидов (S^{2-}) и сульфатов (S^{6+}), распределенных в силикатной матрице. Для количественного высвобождения серы из этих силикатов применяются методы кислотного разложения, такие как раствор Тоде и реагент Киба.

Раствор Тоде, первоначально разработанный Х.Г. Тоде и его коллегами [7], обычно состоит из смеси йодистоводородной кислоты (HI), гипофосфористой кислоты (H_3PO_2) и соляной кислоты (HCl). Этот сильно восстановительный раствор разлагает силикатные матрицы и преобразует как сульфидную, так и сульфатную серу в H_2S , что позволяет количественно извлекать общую серу из горных пород и стекол. Выделенный H_2S удаляется с потоком инертного газа (N_2 , Ar) и осаждается в ловушке в виде сульфидов (ZnS , CdS , Ag_2S) для последующего сжигания до SO_2 или фторирования до SF_6 . Этот метод особенно эффективен для базальтов с низким содержанием серы и экспериментальных стекол и широко используется в геохимии мантии и вулканологических исследованиях.

Однако, метод Тоде имеет свои недостатки, главный из которых – чрезвычайно медленное (и часто неполное) разложение силикатной породы, занимающее десятки часов при размере частиц породы 20-30 мкм. Модифицированный метод Тоде с применением плавиковой кислоты [5] трудоемок и, по нашему опыту, подходит лишь для высоких концентраций серы в породе (>30 ppm). Реагент Киба, разработанный японцем Т. Киба [4], позволяет избежать недостатков метода Тоде. Реагент представляет собой горячий (250-300 °C) раствор хлорида олова ($SnCl_2$) в концентрированной ортофосфорной кислоте. Реагент Киба действует как мощный восстановитель, способный преобразовывать сульфатную и сульфидную серу из силикатных материалов в H_2S . По сравнению с раствором Тоде, реагент Киба более простой и эффективный, он широко используется для извлечения общей серы ($S^{2-}+S^{6+}$) из вулканических пород и стекол перед изотопным анализом [8]. При тщательном контроле условий реакции (температура, исключение кислорода, эффективность улавливания) были продемонстрированы количественные выходы и минимальное изотопное фракционирование [3, 8].

В результате воздействия реагента Киба на силикатную породу образуются фосфаты кремния – соединения, в которых и кремний, и фосфор образуют пространственный каркас из кислородных тетраэдров. В наших опытах фосфаты кремния были представлены в виде белого тонкодисперсного порошка с размером частиц 3-4 мкм. Все остальные главные элементы (Ti, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K) и микроэлементы породы оставались в растворе. Считается, что сульфидная сера (S^{2-}) реагирует с ортофосфорной кислотой из реагента Киба и восстанавливается до сероводорода (H_2S), а сульфатная сера (S^{6+}) реагирует с $SnCl_2$ и также восстанавливается до сероводорода. Существуют модификации метода Киба, которые позволяют извлекать сульфидную и сульфатную серу из породы отдельно, но мы этими методами не пользовались.

Основная и пока до конца не решенная проблема при извлечении серы из силикатных пород методом Киба (и другими методами в меньшей степени) – это чистота исходных реактивов. Дело в том, что для полного растворения породы реагент Киба необходимо брать в 12-15 кратном избытке, иначе смесь загустевает и теряет способность извлекать серу. С учетом возможных вариаций изотопного состава серы $\delta^{34}S \pm 30$ ‰ в примесях реагента Киба, легко подсчитать, что для достижения точности изотопного измерения хотя бы $\delta^{34}S \pm 1$ ‰, содержание серы в реагенте Киба должно быть на три порядка ниже, чем в породе, то есть на уровне 10 ppb.

Начальные содержания серы в отечественных реактивах квалификации ОСЧ (особой степени чистоты) составляют, по нашим оценкам, ~0.5-1 ppm для ортофосфорной кислоты и несколько более высокие для остальных компонентов, т.е. на

два порядка выше требуемого. Очистка реагента от серы происходит в момент приготовления реагента при нагреве смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{SnCl}_2$ до $300\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживании при этой температуре 30 минут, с одновременной продувкой смеси чистым азотом. Hong et al., 2000 [2] показали, что добавление в реагент хлорида натрия способствует дегазации сероводорода и понижению уровня примесной серы до <0.2 ppb. Такие концентрации примесной серы оказывают лишь незначительное влияние на последующее определение изотопного состава.

В целом, раствор Тоде и реагент Кибэ остаются основополагающими методами для количественной экстракции серы из силикатных пород и стекол. В сочетании с современными методами IRMS они позволяют проводить надежные измерения изотопов серы, которые имеют решающее значение для понимания эволюции окислительно-восстановительных процессов в мантии, дегазации магмы, рециркуляции коры и мантии, а также раннего цикла серы на Земле [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 25-27-00215.

Список литературы

1. Canfield D.E., Raiswell R., Westrich J.T. et al. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales // *Chemical Geology*. 1986. V. 54. P. 149-155.
2. Hong Y.D., Namgung S.W., Yoshida M. et al. Determination of ultra-micro amounts of sulfur in igneous rocks by spectrofluorimetry using 2-(o-hydroxyphenyl) benzoxazole derivatization and tin (II)-strong phosphoric acid-assisted reduction // *Talanta*. 2000. V. 51. P. 291-301. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00263-5](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00263-5)
3. Johnston D.T. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle // *Earth-Science Reviews*. 2011. V. 106. P. 161-183. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.02.003>
4. Kiba T., Takagi H., Yoshimura K. Determination of sulfur by reduction with stannous chloride-phosphoric acid reagent // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1955. V. 28. P. 641-644. <https://doi.org/10.1246/bcsj.28.641>
5. Labidi J., Cartigny P., Birck J.L. et al. Determination of multiple sulfur isotopes in glasses: A reappraisal of MORB $\delta^{34}\text{S}$ // *Chemical Geology*. 2012. V. 334. P. 189-198. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.028>
6. Le Gendre E., Martin E., Villemant B. et al. A simple and reliable anion-exchange resin method for sulfate extraction and purification suitable for multiple O- and S-isotope measurements // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2017. V. 31. P. 137-144. <https://doi.org/10.1002/rcm.7771>
7. Thode H.G., Monster J., Dunford H.B. Sulfur isotope geochemistry // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1961. V. 25. P. 159-174. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90074-6)
8. Ueda A., Sakai H. Sulfur isotope study of Quaternary volcanic rocks in Japan // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. V. 48. P. 1837-1848. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90037-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90037-1)