

高建飞, 徐衍明, 范昌福, 等. 元素分析仪-气体同位素质谱法分析硫酸钙样品的硫同位素组成[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 53-58.

GAO Jian-fei, XU Yan-ming, FAN Chang-fu, et al. Analysis of Sulfur Isotope Composition of Gypsum Samples by Elemental Analyzer-Isotope Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 53-58.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201908120128】

元素分析仪-气体同位素质谱法分析硫酸钙样品的硫同位素组成

高建飞¹, 徐衍明², 范昌福^{1*}, 胡斌¹, 李延河¹

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;

2. 青岛地质工程勘察院(青岛地质勘查开发局), 山东 青岛 266071)

摘要: 硫酸盐硫同位素的常规分析方法是将硫酸盐转化为硫酸钡后搭配双路进样 SO₂ 法, 该法易于操作、数据稳定, 但样品用量大、费时费力, 需要繁杂的前处理, 无法满足微量分析发展方向的需求。本文以石膏为例, 以元素分析仪-气体同位素质谱法(EA-IRMS)直接测定硫酸钙样品硫同位素比值, 对同一样品分别采用: ①硫酸钙与 V₂O₅ 混合后包裹于锡杯中密封, 直接进行元素分析仪-气体同位素质谱分析; ②硫酸钙充分溶于去离子水中, 向溶有硫酸钙样品的液体中加入沉淀试剂 BaCl₂, 将生成的硫酸钡沉淀滤出后, 用去离子水清洗 2~3 遍, 烘干后与 V₂O₅ 混合包裹于锡杯中密封再进行质谱测定。实验选取了 13 件 δ³⁴S 值变化范围介于 -20‰~+30‰ 之间的天然石膏样品, 将获得的硫同位素比值进行对比, 二者 δ³⁴S_{V-CDT} 绝对差值在 0.00‰~0.24‰, 表明同一样品的硫同位素比值结果在误差范围内基本一致。与常规分析方法相比, 本文建立的直接在线分析时无需任何化学前处理, 只需直接加入适量的 V₂O₅, V₂O₅ 和氧气中的外部氧在瞬间燃烧的过程中替代了硫酸钙本身的氧, 生成的 SO₂ 气体的氧是均一的, 其硫同位素比值能代表样品的硫同位素组成, 无需进行氧同位素的校正。经过验证表明, 硫酸钙样品的直接在线分析是完全可行的。

关键词: 硫酸钙; 硫同位素; 元素分析仪-气体同位素质谱; 样品前处理

要点:

(1) 石膏粉末与 V₂O₅ 混合后包裹于锡杯中密封, 直接进行元素分析仪-气体同位素质谱分析。

(2) 通过对比 13 件石膏样品的硫同位素比值, 验证了直接在线分析的可行性。

(3) 直接法测定硫酸钙具备分析速度快、样品用量少、操作简便的优点。

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A

硫在自然界分布广泛, 赋存形态多样, 主要包括硫酸盐、元素硫和硫化物等。硫酸盐作为一种常见矿物, 在蒸发环境中硫酸盐主要以石膏、硬石膏、钙芒硝、钠芒硝等矿物的形式存在, 在热液活动中则主要以重晶石、天青石、明矾石、石膏等形式存在。

石膏分布广泛, 微溶于水, 大多为沉积作用的产物(海相沉积和湖相沉积), 其硫同位素比值受硫源

以及沉积体系的封闭/开放程度和生物作用等因素影响。通过对硫同位素的研究, 并结合其他同位素的研究(如锶同位素、氧同位素等), 可判断成矿物质来源(海相或陆相)、成矿过程、成矿条件(封闭蒸发条件及氧化还原特征)、成矿环境(沉积类型或沉积环境)等^[1-12]。Kazuya 等(2018)^[13]通过研究高精度测量南极冰心的硫同位素比值的变化来探讨硫

收稿日期: 2019-08-12; 修回日期: 2019-09-21; 接受日期: 2019-10-21

基金项目: 中国地质科学院矿产资源研究所基本科研业务费项目(KK1913)

作者简介: 高建飞, 博士, 副研究员, 主要研究方向为同位素地球化学。E-mail: 34209995@qq.com。

通信作者: 范昌福, 博士, 副研究员, 主要研究方向为同位素地球化学。E-mail: tjfchangfu@163.com。

同位素组成发生变化的原因。李延河等(2014)^[14]对于长江中下游玢岩铁矿中普遍存在石膏等硫酸盐矿物的硫同位素组成进行了分析统计,探讨了膏盐层氧化障在玢岩铁矿成矿中的作用,表明矿床中硫主要来自三叠纪膏盐层,矿床中黄铁矿的硫同位素组成与矿床成因类型密切相关。

国外对硫同位素分析方法的研究起源于20世纪40年代,最早是由Thode(1949)^[15]首先提出并应用于地质研究中。早期的硫同位素分析方法主要为双路进样 SO_2 法和 SF_6 法,这种传统的分析方法就是硫以 SO_2 和 SF_6 的形式被送入质谱仪中,其 $\delta^{34}\text{S}$ 分析误差为 $\pm 0.1\%$ 。几十年来,随着地学研究的不断深入,传统的离线制备与双路进样测试技术已不能满足硫同位素测试的需求。随着仪器设备的改进和分析测试技术手段的不断提高,硫同位素组成分析技术正在朝着微区、微量、快速、精确的方向发展,陆续产生了一系列硫同位素分析的新技术和新方法,主要有二次离子质谱法(SIMS)、激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱法(LA-MC-ICP-MS)和连续流气体源同位素比质谱法(CF-IRMS)。其中,SIMS法和LA-MC-ICP-MS法的突出优点是高分辨率、可进行原位分析,可以更好地研究多期次成因硫酸盐矿物的硫同位素组成,但是存在基体效应和加合离子的干扰等问题^[16]。

目前普遍采用的元素分析仪与气体同位素质谱联用技术(EA-IRMS)在线测量方法,已实现 SO_2 制备和纯化过程的自动化。虽然无法得到微区原位的信息,但具备操作简单、快速、样品用量小、无基体效应的特点,同时也避免了硫酸盐样品繁琐的化学处理流程,可以很好地满足微量分析发展方向的需求^[17-25]。已有的文献详细介绍了硫化物和硫酸钡样品的EA-IRMS在线测量方法,实现了硫化物和硫酸钡样品的直接在线测量。而对于非硫酸钡组成的硫酸钙样品,国外只有很少部分学者略有提及,也缺少具体实验研究,我国亦未见相关报道^[11,25]。

本文以石膏样品为例,提出了一种无需繁杂的化学处理流程即能够准确测定石膏硫同位素比值的直接测定方法:将石膏粉末(~ 200 目)与适量 V_2O_5 混合后包裹于锡杯中密封,直接进行EA-IRMS检测,得到其硫同位素比值。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

硫同位素组成测试分析在自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室完成,仪器装置为美国

ThermoFisher公司的MAT-253型稳定同位素质谱仪(IRMS)、Flash 2000HT型元素分析仪(EA)和连续流接口装置(ConFlo IV)。EA工作参数:反应炉温度 1020°C ,载气(He)流量 $90\sim 110\text{mL}/\text{min}$,氧化剂(O_2)流量 $175\text{mL}/\text{min}$,色谱柱温度 100°C ,样品的 SO_2 峰在240s左右时开始出现,整个检测时间约600s。

1.2 实验材料和主要试剂

由于 SO_2 气体具有黏滞性,易附着在不锈钢管道上,会造成记忆效应、本底升高,影响其他样品的测量。因此实验流程中所用色谱柱为聚四氟乙烯材料(美国ThermoFisher公司),替换了不锈钢管,以防止 SO_2 气体附着在不锈钢管的内壁上。

实验所用高温炉反应管为石英材料,包裹样品的锡杯($9\text{mm}\times 5\text{mm}$)购于美国ThermoFisher公司。采用的工作标准分别是:国际原子能机构(IAEA)的硫同位素参考物质IAEA-SO-5和IAEA-SO-6;美国国家标准局(NIST)的标准物质NBS-127。3个标准物质的成分都是 BaSO_4 ,其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CRT}}$ 值分别为 -0.49% 、 -34.09% 、 21.12% 。实验选取了采自不同地区13件不同 $\delta^{34}\text{S}$ 值的天然石膏样品,纯度均高于99%, $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 $-20\%\sim +30\%$ 之间。

实验所用的试剂 V_2O_5 为分析纯(纯度 $>99\%$),使用前装于瓷皿内,置于 500°C 马弗炉中灼烧1h,冷却后存于干燥器中备用;氧化剂 WO_3 ,粒度 $0.85\sim 1.7\text{mm}$;还原铜为长度11cm的高纯铜丝(纯度 $>99.9\%$);填充于反应管内的石英棉购于美国ThermoFisher公司。实验所用的三种主要气体:氧化剂 O_2 、参考气 SO_2 和载气He,皆为纯度 $>99.999\%$ 的钢瓶气。

1.3 实验步骤

实验选定13件纯石膏样品进行方法对比试验,对同一硫酸钙样品分别采取两种方式进行处理并进行硫同位素比值的分析。①取一部分样品(~ 200 目, $300\sim 500\mu\text{g}$)加入其质量2~3倍的 V_2O_5 直接在线分析。②另取一部分样品(~ 200 目,足量)放入去离子水中进行充分溶解后,加入过量的 $5\text{mol}/\text{L}$ BaCl_2 溶液,将生成的 BaSO_4 沉淀采用孔径为 $0.22\mu\text{m}$ 的定性滤纸滤出 \rightarrow 去离子水清洗(3~5次) \rightarrow 滤出 \rightarrow 去离子水清洗(3~5次) \rightarrow 滤出 \rightarrow 烘干(105°C),得到纯净的 BaSO_4 用于在线分析。

在线分析步骤:将取得的样品与样品质量3~5倍的氧化剂 V_2O_5 混合均匀后共同包裹于锡杯中密封。由自动进样器送入填充氧化剂(WO_3)和还原铜的反应管中,反应器温度 1020°C 。自动进样器每

次投入燃烧反应器中一个样品,样品落入反应管的同时送入纯度大于 99.999% 的 O_2 ,此时反应管中富集纯氧,样品在锡杯的闪燃下迅速充分燃烧,生成 SO_3 , SO_3 在 Cu 的还原下生成 SO_2 ,之后被纯度大于 99.9% 的 He 气流载入质谱分析。实验装置如图 1 所示。

通常用 δ 值来表示样品的同位素组成,即样品相对于标准样品的 ^{34}S 值表示样品的硫同位素组成,即 $\delta^{34}S$ 定义为:

$$\delta^{34}S_{\text{样品}} = \frac{\left(\frac{^{34}S}{^{32}S}\right)_{\text{样品}} - \left(\frac{^{34}S}{^{32}S}\right)_{\text{标准}}}{\left(\frac{^{34}S}{^{32}S}\right)_{\text{标准}}} \times 1000\text{‰}$$

式中: $\left(\frac{^{34}S}{^{32}S}\right)_{\text{样品}}$ 和 $\left(\frac{^{34}S}{^{32}S}\right)_{\text{标准}}$ 分别是实际样品和标准样品的 $\frac{^{34}S}{^{32}S}$ 的真实值。

2 结果与讨论

2.1 石膏样品硫同位素比值分析结果

13 个样品分析结果如表 1 所示:直接测定硫酸钙得到样品的 $\delta^{34}S_{V-CDT}$ 值的范围介于 $-23.91\text{‰} \sim 32.31\text{‰}$ 之间;硫酸钙经前处理后转化为硫酸钡得到样品的 $\delta^{34}S_{V-CDT}$ 值的范围介于 $-24.10\text{‰} \sim 32.31\text{‰}$ 之间。对比 13 个样品的实验结果,两种处理方式得到的结果在同一范围区间;对比每一个样品的两组硫同位素比值,二者的 $\delta^{34}S_{V-CDT}$ 绝对差值介于 $0.00\text{‰} \sim 0.24\text{‰}$ 之间。

表 1 原始样品与经处理样品的 $\delta^{34}S_{V-CDT}$ (‰) 实测值对比

Table 1 Comparison of the measured $\delta^{34}S_{V-CDT}$ (‰) values of original samples and treated samples

样品编号	$\delta^{34}S_{V-CDT}$ (‰)		处理前后的差值
	原始样品 ($CaSO_4$)	经处理样品 ($BaSO_4$)	
样品 1	-20.41	-20.65	0.24
样品 2	-13.44	-13.56	0.12
样品 3	0.82	0.77	0.05
样品 4	1.91	2.02	0.11
样品 5	-10.05	-9.95	0.10
样品 6	-23.91	-24.10	0.19
样品 7	15.39	15.18	0.21
样品 8	30.77	30.60	0.17
样品 9	24.75	24.65	0.09
样品 10	32.31	32.31	0.00
样品 11	19.92	20.01	0.09
样品 12	8.13	8.16	0.03
样品 13	-3.53	-3.62	0.09

2.2 直接在线分析结果准确性讨论

从理论上来说,经过两种处理方法的样品在线分析时直接加入适量的 V_2O_5 进行测定即可,即:

$CaSO_4$ 或 $BaSO_4$ 中所有的硫最终都进入了 SO_2 ,所有氧的 $3/4$ 首先转化成 SO_3 ,最终全氧的 $1/2$ 进入了 SO_2 。尽管 $CaSO_4$ 和 $BaSO_4$ 分解时与残余相 CaO 和 BaO 的分馏可能是不同的,但 V_2O_5 和氧气中的外部氧在瞬间燃烧的过程中替代了 $BaSO_4$ 本身的氧,生成的 SO_3 和 SO_2 气体的氧是均一的,因此,其硫同位素比值完全能代表样品的硫同位素组成,无需进行氧同位素的校正^[26-27]。

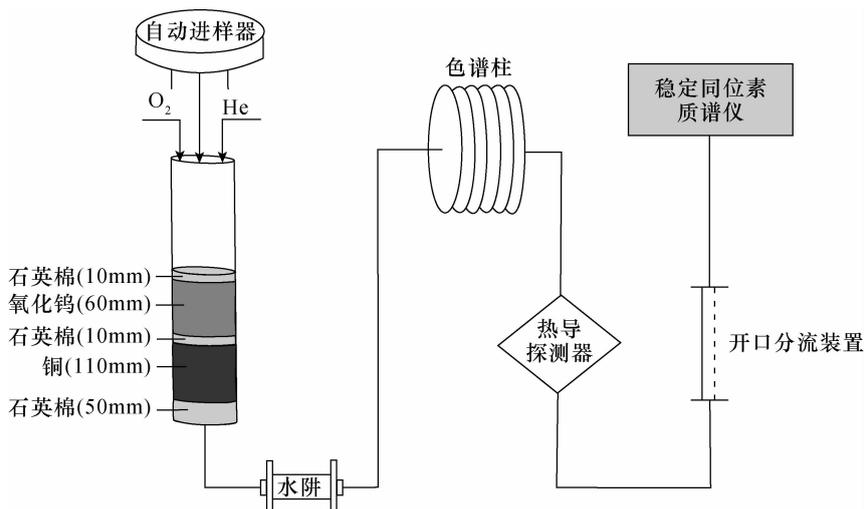
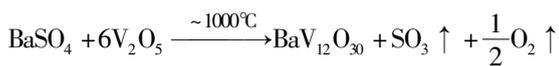


图 1 EA-IRMS 系统主要装置结构示意图

Fig. 1 Main schematic structure of the online EA-IRMS system



实验中选择的测试样品皆为纯度较高的硫酸钙样品。其 $\delta^{34}\text{S}$ 值的范围覆盖了 $-20\text{‰} \sim +30\text{‰}$ 的区间,并呈现出良好的线性关系(图2)。表明该方法对所有的硫酸钙样品适用,且准确、可靠。对于纯度不高的硫酸钙样品,在不含有硫化物的情况下,理论上也不会影响硫同位素比值的准确测定,符合实验允许的 $\pm 0.2\text{‰}$ 的要求。由此可以看出,硫酸钙样品的直接在线分析是完全可行的。

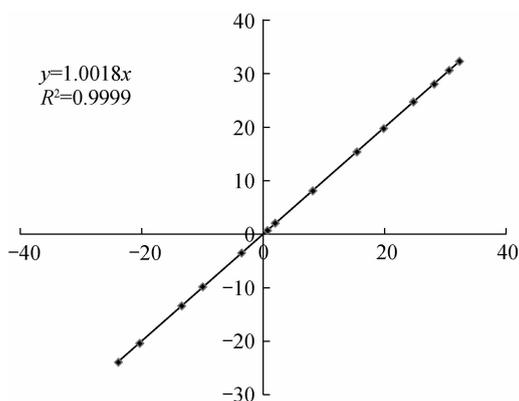


图2 原始样品与经处理样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ (‰) 实测值线性图

Fig. 2 Linear diagram of the measured $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ values (‰) of original sample and treated sample

2.3 直接在线分析方法与常规分析方法的比较

采用 SO_2 法分析硫同位素比值时,需要消除氧同位素对硫同位素测量的干扰。常规方法 SO_2 法采用经半熔法得到的 BaSO_4 来消除氧同位素组成不均对 $\delta^{34}\text{S}$ 测定值带来的影响。即将硫酸盐矿物经 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{ZnO}$ 半熔、 BaCl_2 沉淀、过滤和灼烧获得 BaSO_4 , BaSO_4 与 SiO_2 一起在真空中用火焰加热,分解为 SO_3 ,再经铜还原,生成 SO_2 [28],在转化的过程中氧同位素组成达到均一化,不会对 $\delta^{34}\text{S}$ 的测量产生干扰。而本研究建立的直接在线分析方法,无需任何化学前处理,直接加入适量的 V_2O_5 进行测定即可, V_2O_5 和氧气中的外部氧在瞬间燃烧的过程中替代了硫酸钙或硫酸钡本身的氧,生成的 SO_2 气体的氧是均一的,其硫同位素比值能代表样品的硫同位素组成,无需进行氧同位素的校正。因而,与常规方法相较,采用 EA-IRMS 在线分析硫酸钙粉末中硫同位素比值的方法具备分析快速、样品用量少和操作简单的特点。

3 结论

本研究建立的直接在线分析硫酸钙的硫同位素比值的分析方法,实现了石膏样品的硫同位素 EA-IRMS 直接快速在线分析,省去了繁杂的 BaSO_4 转换过程,不需要任何化学上或技术上的处理,提高了分析效率。

石膏作为一种分布广泛的硫酸盐矿物,通过研究其硫同位素组成特点,不仅可为寻找固体盐/蒸发岩类矿床提供基础,还可辅助性地为研究其他含硫矿床的成因提供依据。因此,该方法的建立将为石膏硫同位素在地质和环境领域的研究提供很好的技术支持,尤其有利于研究微小尺度内(微小范围)石膏样品的硫同位素组成。

4 参考文献

- [1] Ohmoto H, Kakegawa T, Donald R L, et al. 3.4-billion-year-old biogenic pyrites from Barberton, South Africa: Sulfur isotope evidence[J]. *Science*, 1993, 262: 555-557.
- [2] Ohmoto H, Goldhaber M B. Sulfur and Carbon Isotopes [M]// Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (3rd Edition). New York: John Wiley and Sons, 1997: 517-611.
- [3] Ono S. Multiple-sulphur isotope biosignatures [J]. *Space Science Reviews*, 2008, 135(1-4): 203-220.
- [4] Partridge M A, Golding S D, Baublys K, et al. Pyrite paragenesis and multiple sulfur isotope distribution in Late Archean and Early Paleoproterozoic hamersley basin sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 272(1-2): 0-49.
- [5] Bowins R J, Crockett J H. Sulfur and carbon isotopes in Archean banded iron formations: Implications for sulfur sources [J]. *Chemical Geology*, 1994, 111: 307-323.
- [6] Kakegawa T, Ohmoto H. Sulfur isotope evidence for the origin of 3.4 to 3.1 Ga pyrite at the Princeton gold mine, Barberton Greenstone Belt, South Africa [J]. *Precambrian Research*, 1999, 96: 209-224.
- [7] 刘成林, 王弭力, 焦鹏程. 新疆罗布泊盐湖氢氧锶硫同位素地球化学及钾矿成矿物质来源 [J]. *矿床地质*, 1999, 18(3): 268-275.
Liu C L, Wang M L, Jiao P C. Hydrogen, oxygen, strontium and sulfur isotopic geochemistry and potash-forming material sources of LOP salt lake, Xinjiang [J]. *Mineral Deposits*, 1999, 18(3): 268-275.
- [8] 张华, 刘成林, 王立成, 等. 老挝他曲盆地钾盐矿床蒸发岩硫同位素特征及成钾指示意义 [J]. *地质论评*, 2014, 60(4): 851-857.
Zhang H, Liu C L, Wang L C, et al. Characteristics of evaporites sulfur isotope from Potash Deposit in Thakhek Basin, Laos, and its implication for potash formation [J].

Geological Review, 2014, 60(4): 851 - 857.

- [9] 任顺利,李延河,曾普胜,等.膏盐层在云南会泽和毛坪铅锌矿成矿中的作用:硫同位素证据[J].地质学报,2018,92(5):1041 - 1055.
Ren S L, Li Y H, Zeng P S, et al. Effect of sulfate evaporate salt layer in mineralization of the Huize and Maoping lead - zinc deposits in Yunnan; Evidence from sulfur isotope[J]. Acta Geologica Sinica, 2018, 92(5): 1041 - 1055.
- [10] Strauss H. Geological evolution from isotope proxy signals - sulfur [J]. Chemical Geology, 1999, 161(1): 89 - 101.
- [11] Ahmad K, Davies C. A model of basin evolution in the Qa' Al - Azraq, Jordan using sulfur isotope analysis to distinguish sources of sulfur and gypsum[J]. Carbonates & Evaporites, DOI:10.1107/s13146 - 017 - 0138 - 2.
- [12] 李庆宽,樊启顺,山发寿,等.海陆相蒸发岩硫同位素值变化和地球化学应用[J].盐湖研究,2018,26(1): 73 - 80.
Li Q K, Fan Q S, Shan F S, et al. The variation of sulfur isotope in marine - continental evaporites and its geochemical applications [J]. Journal of Salt Lake Research, 2018, 26(1): 73 - 80.
- [13] Kazuya T, Yoichi N, Yuko M, et al. High - sensitivity sulfur isotopic measurements for Antarctic ice core analyses [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2018, 32: 1991 - 1998.
- [14] 李延河,段超,韩丹,等.膏盐层氧化障在长江中下游玢岩铁矿成矿中的作用[J].岩石学报,2014,30(5): 1355 - 1368.
Li Y H, Duan C, Han D, et al. Effect of sulfate evaporate salt layer for formation of porphyrite iron ores in the Middle - Lower Yangtze River area[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 30(5): 1355 - 1368.
- [15] Thode H G, Macnamara J, Collins C B. Natural variations in the isotopic content of sulphur and their signification [J]. Canadian Journal of Research, 1949, Canada - 27: 361 - 373.
- [16] 卞霄鹏,刘晨晖,朱志勇,等.硫酸盐硫同位素的 MC - ICP - MS 测定方法研究[J].矿物岩石地球化学通报,2016,35(3):465 - 472.
Bian X P, Liu C H, Zhu Z Y, et al. Sulfur isotope measurement of sulfates by using high - resolution MC - ICP - MS [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(3): 465 - 472.
- [17] Giesemann A, Jaeger H J, Norman A L, et al. Online sulfur - isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer [J]. Analytical Chemistry, 1994, 66(18): 2816 - 2819.
- [18] Baublys K A, Golding S D, Young E, et al. Simultaneous determination of $\delta^{33}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ using masses 48, 49 and 50 on a continuous flow isotope ratio mass spectrometer [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2004, 18: 2765 - 2769.
- [19] Fourel F, Martineau F, Seris M, et al. Simultaneous N, C, S stable isotope analyses using a new purge and trap elemental analyzer and an isotope ratio mass spectrometer [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2014, 28(23): 2587 - 2594.
- [20] Grassineau N V, Matthey D P, Lowry D. Sulfur isotope analysis of sulfide and sulfate minerals by continuous flow - isotope ratio mass spectrometry [J]. Analysis Chemistry, 2001, 73: 220 - 225.
- [21] Grassineau N V. High - precision EA - IRMS analysis of S and C isotopes in geological materials [J]. Applied Geochemistry, 2006, 21: 756 - 765.
- [22] Studley S A, Ripley E M, Elswick E R, et al. Analysis of sulfides in whole rock matrices by elemental analyzer - continuous flow isotope ratios mass spectrometry [J]. Chemical Geology, 2002, 192: 141 - 148.
- [23] 金贵善,刘汉彬,张建锋,等.硫化物中硫同位素组成的 EA - IRMS 分析方法[J].铀矿地质,2014,30(3): 187 - 192.
Jin G S, Liu H B, Zhang J F, et al. EA - IRMS system measurement of stable sulfur isotope in sulphide [J]. Uranium Geology, 2014, 30(3): 187 - 192.
- [24] 韩娟,刘汉彬,金贵善,等.硫同位素组成的样品提取和制备[J].地质学报,2015,89(增刊):82 - 84.
Han J, Liu H B, Jin G S, et al. Sample extraction and preparation of sulfur isotope composition [J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(Supplement): 82 - 84.
- [25] Fourel F, Martineau F, Seris M, et al. Simultaneous N, C, S stable isotope analyses using a new purge and trap elemental analyzer and an isotope ratio mass spectrometer [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2014, 28(23): 2587 - 2594.
- [26] Fry B, Silva S R, Kendall C, et al. Oxygen isotope corrections for online $\delta^{34}\text{S}$ analysis [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2002, 16: 854 - 858.
- [27] 韩娟,刘汉彬,金贵善,等.样品质量对 EA - IRMS 法测量硫同位素组成的影响[J].铀矿地质,2018,34(3):166 - 173.
Han J, Liu H B, Jin G S, et al. Sample mass influence on the measurement of sulfur isotopic composition by EA - IRMS method [J]. Uranium Geology, 2018, 34(3): 166 - 173.
- [28] 白瑞梅,李金城.热解硫酸钡制备硫同位素分析试样二氧化硫[J].岩矿测试,1998,17(1):40 - 43.
Bai R M, Li J C. Thermal decomposition of barium sulfate for preparation of sulfur dioxide used in sulfur isotope analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 1998, 17(1): 40 - 43.

Analysis of Sulfur Isotope Composition of Gypsum Samples by Elemental Analyzer – Isotope Mass Spectrometry

GAO Jian – fei¹, XU Yan – ming², FAN Chang – fu^{1*}, HU Bin¹, LI Yan – he¹

- (1. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Ministry of Natural Resources; Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
2. Qingdao Geological Engineering Survey Institute (Qingdao Geological Exploration and Development Bureau), Qingdao 266071, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Gypsum powder mixed with V₂O₅ was wrapped in a tin cup, and the sulfur isotope compositions were directly determined by continuous flow EA – IRMS method.
- (2) The feasibility of direct online analysis of calcium sulfate samples using EA – IRMS was verified through sulfur isotope results of 13 gypsum samples.
- (3) Compared with the conventional method, the direct online analysis had the advantages of fast analysis, small sample amount and simple operation.

ABSTRACT

BACKGROUND: The conventional method for the measurement of sulfur isotopes in sulfate includes mainly barite conversion coupled with dual – inlet SO₂ methods. These methods are facile and reliable. However, the large amounts of samples, the length of time needed, the laborious experimental work, and complicated preprocessing are impractical for the development direction of micro – analysis.

OBJECTIVES: To develop a method for determination of sulfur isotope compositions in gypsum directly through continuous flow elemental analyzer – isotope mass spectrometry (EA – IRMS).

METHODS: Two different preparation methods were used. (1) Direct measurement of sulfur isotopes was carried out by mixing calcium sulfate powder with V₂O₅ in a tin cup using EA – IRMS. (2) Calcium sulfate was fully dissolved in deionized water. The precipitation reagent BaCl₂ was added to the liquid in which the calcium sulfate sample was dissolved. After the precipitated barium sulfate was filtered out, it was washed 2 to 3 times with deionized water. Samples were dried and mixed with V₂O₅ in a sealed tin cup and then determined by mass spectrometry.

RESULTS: The δ³⁴S values of 13 gypsum samples ranged from –20‰ to –30‰, and the results from replicate measurements were compared for these two methods, yielding the absolute difference in δ values were 0.0 – 0.2 permil, indicating that the sulfur isotope ratios of the same sample were basically identical.

CONCLUSIONS: Compared with the conventional analysis method, the application of ‘no pretreatment’ to analyze the sulfur isotopes of gypsum was conducted successfully. Adding V₂O₅ to samples directly, during the process of instantaneous combustion, the oxygen in calcium sulfate are substituted by the external oxygen in V₂O₅ and oxygen gas, and the obtained oxygen of SO₂ gas is uniform. Therefore, sulfur isotope ratios of SO₂ can completely represent those of the calcium sulfate, making it unnecessary for oxygen isotope correction. The direct online analysis of sulfur isotopes in calcium sulfate samples using EA – IRMS is verified to be feasible.

KEY WORDS: calcium sulfate; sulfur isotope; elemental analyzer – isotope mass spectrometry; sample pretreatment