

矿床中低含量硫同位素分析测试方法及其应用

刘燕, 葛婉婷, 高剑峰*, 漆亮

(中国科学院 地球化学研究所 矿床国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

硫元素有 4 种稳定同位素, 自然界中相对丰度: ^{32}S 为 95.02%, ^{33}S 为 0.75%, ^{34}S 为 4.21%, ^{36}S 为 0.02%。国际上, 以 Canyon Diablo 铁陨石中的陨硫铁 (CDT) 或 IAEA 组织研制的硫同位素参考物质 (V-CDT) 作为硫的标准。在地球不同储库中, 硫同位素组成也不一样, 基性-超基性岩硫同位素变化范围窄, 与陨石最接近; 而中酸性侵入岩与基性岩相比 $\delta^{34}\text{S}$ 变化较大; 沉积岩 (-40‰~+50‰) 和变质岩 $\delta^{34}\text{S}$ 具有最大的变化范围 (-20‰~+20‰) (尹观等, 2009)。此外, 在不同的物理化学条件下, 硫同位素会产生不同的分馏。因此, 硫同位素是地质过程很好的示踪剂。

在成矿过程中, 硫是非常重要的矿化剂。由于分析方法的限制, 大多数硫同位素的研究都仅限于对矿床中含硫高的硫化物、硫酸盐硫同位素的测定。这些研究可以在一定程度上指示硫的物源。然而, 由于一些与成矿作用在时空上密切相关的地质体 (如中性岩浆岩、碳酸盐岩等) 往往具有很低的硫含量, 因而缺乏对其的硫同位素组成的研究。这很可能导致对矿床成因, 尤其是成矿物质来源的认识不准确。因此, 对于低硫含量矿物硫同位素的研究, 有利于更清晰、准确的去判断矿床的形成机理。

开展低含量地质样品硫同位素组成的研究, 其难点主要在于样品的前处理, 即如何富集、分离提纯低硫含量地质样品中的硫。传统硫同位素分析主要是用碱溶 (Na_2O_2 或 Na_2CO_3 试剂) 的方法, 很难提纯, 其中硫空白值高, 且增加基体浓度, 不利于微量硫同位素的分析。首先利用易提纯的 HNO_3 溶解样品, 将样品中的 S 完全氧化成 SO_4^{2-} (使用过量氧化剂氧化), 再加入适量 BaCl_2 溶液, 使 SO_4^{2-} 转变为 BaSO_4 沉淀出来 (赵瑞等, 1996), 再向溶液中加入某些共沉淀剂, 进一步使 SO_4^{2-} 沉淀完全, 然后过滤, 灼烧。

目前, 在地质样品硫同位素分析中, 应用最广泛的是双路测量气体质谱法和连续流质谱法 (韩娟等, 2015)。双路测量气体质谱法需要离线制备 SO_2 和 SF_6 气体, 且要求样品是纯净的硫化物或硫酸盐。连续流质谱法采用固体自动进样, 通过“吹氧技术”将样品氧化为二氧化硫, 方法操作简便, 样品量小, 对含硫量要求较低 (金贵善, 等 2014)。这两种方法均需要把硫转化成二氧化硫或者六氟化硫。在本研究中, 灼烧后的 BaSO_4 固体沉淀, 以锡杯包裹, 采用 EA-IRMS 进行硫同位素组成测试。实验结果表明, 可以准确地测定 S 含量为 $100\mu\text{g}$ 的样品的硫同位素组成。结果还证实了, 该实验方法在低硫含量岩石样品的硫同位素组成的分析中是可行的, 并且在样品量极少 (如陨石样品) 的硫化物或硫酸盐的分析中也适用。

参 考 文 献:

- 赵瑞, 沈延安, 储雪蕾, 等. 1996. 碳酸盐岩中微量硫酸盐的氧硫同位素分析. 地质学科, 31 (3): 308-309.
尹观, 倪师军, 2009. 同位素地球化学. 北京: 地质出版社, 104-143.
金贵善, 刘汉彬, 张建锋等. 2014. 硫化物中硫同位素组成的 EA-IRMS 分析方法. 铀矿地质, 30(3): 187-191.
韩娟, 刘汉彬, 金贵善等. 2015. 硫同位素组成的样品提取和制备. 地质学报, 89 (增刊): 82-83.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: Nos. 41173057; 41373007) 本研究由“国家重点研发计划” (2016YFC0600207) 和中国科学院百人计划 (高剑峰) 联合资助

作者简介: 刘燕, 女, 1992 年生, 硕士, 主要从事分析地球化学的研究。

* 通讯作者, gaojianfeng@mail.gyg.ac.cn