

硫酸钡的氧硫同位素分析方法 及有关数据的地质应用实例

An Analytical Method of Oxygen and Sulfur Isotope Compositions of BaSO₄ and Their Practical Application to Geology Research

赵瑞 沈延安 谢奕汉 霍卫国 姚御元

Zhao Rui, Shen Yanan, Xie Yihan, Huo Weiguo and Yao Yiyuan

(中国科学院地质研究所 北京 100029)

(*Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029*)

摘要 碳粉在高温条件下可还原硫酸钡,使其氧转入CO₂及CO气体中。此CO气体在高温镍金属的催化作用下,可转化为CO₂气体。两种CO₂合并后,可用质谱计分析其氧同位素组成。此组成便是硫酸钡的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。水体硫酸根的氧、硫同位素值在水环境研究中大有用处。例如,三山岛金矿矿井水中硫酸根的氧、硫同位素数据表明,此水是地下水及海水的混合产物。这就为矿井排水工程的设计提供出某种信息。

Abstract Carbon powder can reduce BaSO₄ at hypothermal temperature to produce CO₂ and CO. The CO can be changed to CO₂ in catalytic process of hypothermal nickel metal. Oxygen isotope composition of the sum CO₂ is the value of BaSO₄. The oxygen and sulfur isotope compositions of SO₄²⁻ dissolved in water play an important role in the research of water environment. For example, the oxygen and sulfur isotope compositions of SO₄²⁻ dissolved in subsurface water of Sanshandao gold mine show that the mining water is a product of mixing of sea water and mine subsurface water.

主题词 硫酸钡 氧同位素分析 硫同位素分析 碳还原法

Key Words: Barium sulfate; Oxygen isotope composition analysis; Sulfur isotope composition analysis; Carbon reduction method

分类号: P597.2

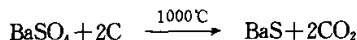
Classific. code: P597.2

• 本文1994年3月6日收到,1995年1月5日改回。

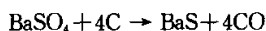
第一作者简介: 赵瑞 男 1939年出生 副研究员 同位素地球化学专业

1 原理

水体中硫酸根氧、硫同位素组成对水环境地球化学的研究可提供不少信息。所以建立硫酸钡的硫氧同位素分析方法是必要的。目前, 碳还原法仍然是一种行之有效的分析硫酸钡氧同位素组成的方法。硫酸钡与碳相互作用的表达式一般为:



如果此反应进行完全, 那么该硫酸钡样品中的氧便全部转入 CO_2 气体中。 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值自然也就反映硫酸钡样品的氧同位素组成了。事实上, 这一化学式只不过是硫酸钡与碳相互作用的一种主反应式。除了主反应外, 还有生成 CO 的副反应发生。这种副反应对氧同位素分析有影响, 因为 CO 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值肯定会与 CO_2 有差异。郑淑惠等 (1986) 曾对形成 CO 的如下副反应作过介绍:



他们所引用的热力学数据也表明, 在碳还原硫酸钡的生成物中, CO_2 与 CO 的平均浓度比在 1300K 下为 1 : 0.05, 在 1500K 下为 1 : 0.1。看来, 如果不把副反应产物 CO 转化为 CO_2 , 且合并到主反应产物 CO_2 中, 那么这主反应产物 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值便不能代表该硫酸钡样品的氧同位素组成。Clayton et al. (1958) 曾指出, 当 CO 气体通过加热的金属镍炉时便转化为 CO_2 气体, 因为低于 300°C 的高温镍金属起催化作用。当然, 用碳还原硫酸钡时所生成的副产物 BaS , 也可用于测定其硫同位素组成, 用碳还原硫酸钡的实验做完以后, 将残存在镍舟中的 BaS 碳粉混合物倒入盛有去氧无离子水的烧杯中。搅拌后, BaS 便溶于水, 与碳粉分离。经过滤, 取其滤液, 并滴加适当浓度的 AgNO_3 溶液, 便形成黑色的 AgS 沉淀。此 AgS 的硫同位素组成便是该硫酸钡样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。如果样品量充足, 还是使用其它方法方便, 因其分析程序简单。根据上述还原及催化原理设计出的把硫酸钡的氧全部转化为 CO_2 时所用的真空装置见图 1。

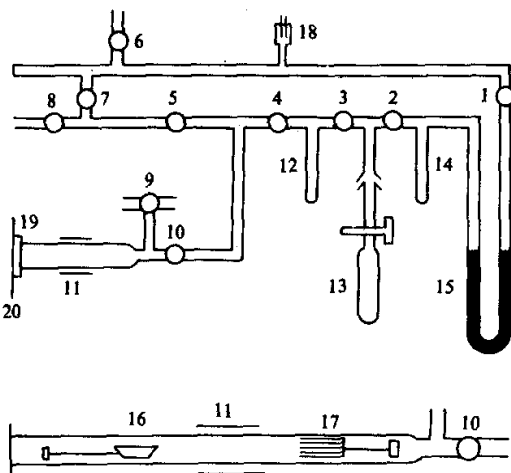


图 1 硫酸钡的硫氧同位素分析制样装置

图中 1~10. 活塞; 11. 高温反应炉, 穿过炉心的是石英反应管; 12 和 14. 指状冷阱; 13. 气体收集管; 15. 用于测量气体量的水银压力计; 16. 带有磁性拉杆的镍反应舟; 17. 带有磁性拉杆的镍金属网; 18. 真空规管; 19. 金属接头; 20. 密封玻璃片及橡胶垫圈

Fig. 1 The preparation system for analysis of oxygen isotope composition of BaSO_4

2 分析技术和样品

试验所用样品采自山东省莱州市, 2号样品采自三山岛金矿矿井水, 3号样品采自莱州湾岸边海水, 4号样采自莱州市附近地下水。

制样时首先将约10mg粉状硫酸钡样品与约100mg的光谱纯石墨置玛瑙研钵中研磨, 并使其混合均匀。接着将此混合物转入镍反应舟中, 且置舟于石英反应管合适部位(如图1所示)。然后封住反应管, 对系统抽真空, 加热反应炉。待系统真空度达0.3Pa, 反应炉温度达1000℃~1010℃时, 关闭5号活塞, 使反应部分与抽真空部分隔开。这时用管外磁铁块将带有磁性拉杆的镍舟推入炉中央, 将带有磁性拉杆的镍金属网推至炉口附近(其镍网温度合适, 能起催化作用, 这时的温度估计在200℃~250℃附近)。同时把盛有液氮的保温瓶自下而上地套在样品管上。时间20min后, 反应进行完全, 关上样品管活塞, 使生成的CO₂气体完全封闭在样品管中。这时要注意, 应及时关闭反应炉电源, 并把镍舟和镍网从反应炉中拉出, 且达最远部位。这样可加速降温。当炉温降至400℃时, 估计从炉中拉出的镍舟和镍网已接近常温。这时打开活塞8, 使系统有关部位放气, 取下样品管, 送质谱计分析, 并及时装入新样, 备做下一个实验。要注意, 镍舟和镍网温度不降至合适程度, 是不能放大气进入系统反应部位的。否则, 金属网便会氧化, 因而也就失去了催化能力。

分析硫酸钡硫同位素方法有多种, 如Holt et al. (1970)提出的直接热分解方法, Coleman et al. (1978)提出的在掺合石英砂的情况下用CuO₂还原硫酸钡的方法及Halas(1981)提出的用亚磷酸钠还原硫酸钡的方法。由于此方法很成熟, 所以本文不作详细讨论。我们用氧化亚铜还原法对有关硫酸钡作分析, 其结果甚好。3号水样硫酸根的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为21.0‰, 与Rees et al. (1978)分析的大洋水 $\delta^{34}\text{S}$ 值(21‰)完全相同。如果样品稀罕或数量不足, 那么顺便分析BaS的这种方法就有用处了。

3 分析结果

有关实验条件及氧同位素分析结果系统地总结于表1。对3号硫酸钡样品共做了9次实验。其中样品重约10mg, 反应温度为1000℃~1010℃, 反应时间约20~25min的实验(共5次)效果好, 所得 $\delta^{18}\text{O}$ 值比较稳定, 为 $9.0 \pm 0.27(\sigma)$ (表2)。另外的4次实验, 所得数据偏离众值较大。仔细分析由表1所示的实验条件, 不难看出, 94183号实验数据偏高, 与其反应时间(15min)不很充足有关。94185号数据也偏高, 与其反应温度(950℃)低有关。94187及94190号数据偏低, 可能与其样品量(22.3mg及18.5mg)太多有关。样品量太多, 反应不易进行完全。对4号硫酸钡样品做的两次实验, 其效果更好。正如表3所示, 其 $\delta^{18}\text{O}$ 值的平均值为 $9.7 \pm 0.05(\sigma)$ 。看来, 对该转化实验, 样品量取10mg, 碳粉取100mg, 炉温取1000℃, 反应时间取20min是合适的。在这种条件下做实验, 硫酸钡 $\delta^{18}\text{O}$ 值是可以稳定在 $\pm 0.3\%$ 的范围内的。我们知道, 前述3号硫酸钡样品是从采自山东莱州湾岸边的海水中沉淀出来的。它的 $\delta^{18}\text{O}$ 值($9.0 \pm 0.3\%$)与Lloyd(1967)测定的大洋水硫酸盐(9.6‰)相差0.6‰。形成这种差异的原因可能有两种。其一, 沿岸海水由于受大陆径流淡水的影响, 本身就与大洋水有一定

差异。其二, 两个数据间可能存在一个系统误差。如果此差异确是由系统误差引起的, 那么对比数据时可以进行校正。其实, 研究地区性课题时不作这种校正也无关紧要。

表 1 转化硫酸钡为 CO_2 的条件及其氧同位素分析结果Table 1 The transformation conditions of CO_2 from BaSO_4 and the $\delta^{18}\text{O}$ values of BaSO_4

实验号	样品号	硫酸钡重 (mg)	炭粉重 (mg)	还原温度 ($^{\circ}\text{C}$)	催化温度 ($\sim^{\circ}\text{C}$)	真空度 (Pa)	反应时间 (min)	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (对 PDB)	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (对 SMOW)	注 解
94183	3	10.1	100	1000	250	0.3	15	-29.22	11.00	反映时间短
94184	3	15.2	100	1000	250	0.3	20	-31.20	8.94	
94185	3	10.2	100	950	250	0.3	25	-29.54	10.67	反映温度低
94186	3	11.2	100	1010	250	0.3	20	-30.94	9.21	
94187	3	22.3	100	1010	250	0.3	25	-32.40	7.69	样量过多
94188	4	10.4	100	1010	250	0.3	25	-30.43	9.74	
94189	4	10.6	100	1010	250	0.3	20	-30.50	9.67	样量略多
94190	3	18.5	100	1010	250	0.3	20	-31.80	8.23	
94191	3	11.7	100	1010	250	0.3	20	-31.56	8.56	
94192	3	11.2	100	1010	250	0.3	20	-30.95	9.20	
94193	3	11.3	100	1010	250	0.3	20	-31.02	9.12	
94194	2	10.6	100	1010	250	0.3	20	-31.80	9.35	

表 2 在合适条件下分析 3 号

 BaSO_4 样品所得的 $\delta^{18}\text{O}$ 值Table 2 The oxygen isotope composition of BaSO_4 No. 3 under appropriate conditions

实验号	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (对 PDB)	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (对 SMOW)
94184	-31.20	8.94
94186	-30.94	9.21
94191	-31.56	8.56
94192	-30.95	9.20
94193	-31.02	9.12
$\delta^{18}\text{O}$ 平均值(‰)		$9.0 \pm 0.27(\sigma)$

表 3 在合适条件下分析 4 号

 BaSO_4 样品所得的 $\delta^{18}\text{O}$ 值Table 3 The oxygen isotope composition of BaSO_4 No. 4 under appropriate conditions

实验号	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (对 PDB)	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (对 SMOW)
94188	-30.43	9.74
94189	-30.50	9.67
$\delta^{18}\text{O}$ 平均值(‰)		$9.7 \pm 0.05(\sigma)$

表 4 山东省莱州市若干水样硫酸根的 $\delta^{18}\text{O}$ 及 $\delta^{34}\text{S}$ 值Table 4 The oxygen and sulfur isotope compositions of SO_4^{2-} of some water samples in Laizhou City, Shandong Province

样品号	采样点	测定对象	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (对 SMOW)	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$ (对 CDT)
2	三山岛金矿	矿坑水 SO_4^{2-}	9.35	18.50
3	莱州湾岸边	海水 SO_4^{2-}	9.01	21.03
4	莱州市附近	地下水 SO_4^{2-}	9.70	14.27

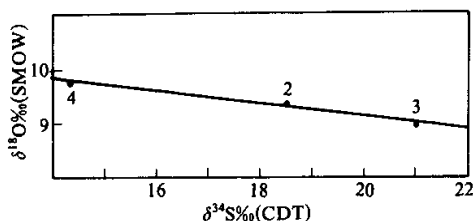


图2 莱州市若干水样硫酸根 $\delta^{18}\text{O}$ 及 $\delta^{34}\text{S}$ 值的关系图

Fig. 2 The relationship between oxygen and sulfur isotope compositions of SO_4^{2-} in water samples from Laizhou City

4 讨论

笔者认为,本文所建立的硫酸钡的硫氧同位素测定方法在原理和技术上是可行的,有推广和使用意义。分析过程中,我们测定了硫氧同位素组成恒定的海水的硫氧同位素,结果表明我们的测定值与公认值是基本一致的,这样就解决了标准样品的对比问题。

笔者用本文所述的这两种方法对采自山东莱州的三个水样作了这种分析,其结果总结在表4及图2中。2号水样采自三山岛金矿矿井中的积水,3号样采自莱州市郊的地下水。图2清楚地表明,这三个水样在其硫酸

酸根的 $\delta^{18}\text{O}$ 值对 $\delta^{34}\text{S}$ 值的图上形成了一条直线。这说明,三山岛矿井水的硫酸根是地下水的硫酸根与海水相互混合的产物。由于三山岛正处于海边,且采矿深度已达海平面以下,所以海水通过岩石裂隙渗入矿井与地下水混合是完全可能的。其硫酸根的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 9.0‰、 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 21.0‰ 的海水硫酸根与 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 9.9‰、 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 14.3‰ 的地下水硫酸根相互混和,便形成了 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 9.4‰、 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 18.5‰ 的矿井水的硫酸根。这种信息,显然在矿山排水工程的设计上有参考价值。

参 考 文 献

- 郑淑蕙,郑斯成,莫志超. 1986. 稳定同位素地球化学分析. 北京:北京大学出版社, 232~244
- Coleman L Max and Moore P M. 1978. Direct reduction of sulfates to sulfur dioxide for isotopic analysis. *Anal. Chem.*, 50, 1594~1595
- Halas S and Wolaciewicz W P. Direct extraction of sulfur dioxide from sulfate for isotopic analysis. 1981, *Anal. Chem.*, 53: 686~689
- Holt Ben D and Engelkemeir A G. 1970. Thermal decomposition of barium sulfate to sulfur dioxide for mass spectrometric analysis. *Anal. Chem.*, 42, 1451~1453
- Lloyd M M. 1967. Oxygen-18 composition of oceanic sulfate. *Science*, 156: 1228~1231