

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЫ РЕАКТИВОМ КИБА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ СУЛЬФАТОВ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. В. В. Яковенко<sup>а, \*</sup>, А. В. Игнатъев<sup>а</sup>, Т. А. Веливецкая<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,  
просп. 100-лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: yakovenko\_v.v@mail.ru

Поступила в редакцию 03.06.2020 г.

После доработки 23.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

В данной статье простой и надежный метод восстановления сульфатов с использованием реактива Киба, адаптирован для подготовки микроколичеств природных сульфатов и серной кислоты к изотопному ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{33}\text{S}$  и  $\delta^{36}\text{S}$ ) анализу серы. Показано, что метод успешно применим для подготовки образцов сульфатов и серной кислоты с содержанием серы от 0.1 мг для изотопного анализа изотопов  $^{34}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  и  $^{36}\text{S}$ . Точность определения  $\delta^{34}\text{S}$  природных сульфатов составила  $\pm 0.3\%$ , точность определения  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ ,  $\Delta^{36}\text{S}$  серной кислоты составила  $\pm 0.5$ ,  $\pm 0.027$  и  $\pm 0.38\%$  соответственно.

**Ключевые слова:** восстановление сульфатов, реактив Киба, изотопный анализ серы

**DOI:** 10.31857/S0016752521040099

### ВВЕДЕНИЕ

Сера имеет четыре стабильных изотопа  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  и  $^{36}\text{S}$  с распространенностью 95.04, 0.75, 4.20 и 0.015%, соответственно. Соотношения всех четырех изотопов  $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$  представляет особый интерес при изучении метеоритного вещества, а так же сульфидов из древних осадочных пород. В частности, речь идет об изотопной аномалии серы ( $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\Delta^{36}\text{S}$ ) в осадочных породах старше, чем 2.5 млрд лет. Данная аномалия заключается в избыточном содержании изотопа  $^{33}\text{S}$  и  $^{36}\text{S}$  в сульфидных минералах. Обнаружение изотопных аномалий серы явилось свидетельством глобальных изменений в геохимическом цикле серы на рубеже архея и протерозоя, что связывают с эволюцией газового состава атмосферы и фотохимическими процессами в атмосфере на ранних этапах развития Земли (Farquhar et al., 2000; Pavlov, Kasting, 2002; Lyons, 2007).

Понимание причин возникновения изотопной аномалии в архейских породах во многом основано на результатах экспериментальных исследований по выяснению возможных механизмов и специфических условий, которые приводят к формированию аномального изотопного состава серы. Основная часть экспериментальных работ связана с изучением фракционирования изотопов серы в процессе фотолиза  $\text{SO}_2$ , как одного из возможных источников возникновения аномаль-

ного изотопного состава серы. Эксперименты проводились при различных условиях с последующим исследованием закономерностей распределения изотопов серы ( $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{36}\text{S}$ ) и магнитуд изотопных аномалий ( $\Delta^{33}\text{S}$ ,  $\Delta^{36}\text{S}$ ) в продуктах фотохимических реакций (Farquhar et al., 2001; Masterson et al., 2011; Ono et al., 2013; Whitehill et al., 2015; Endo et al., 2019). Продуктами фотолиза  $\text{SO}_2$  являются: восстановленная форма серы – элементарная сера ( $\text{S}^0$ ) и окисленная форма –  $\text{SO}_3$  (Устинов и др., 1988). При взаимодействии  $\text{SO}_3$  с парами воды образуется серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Обычно анализ  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{33}\text{S}$  и  $\delta^{36}\text{S}$  выполняют с использованием метода фторирования сульфидов (Hu et al., 2003; Ono et al., 2006, Franz et al., 2013). Для этого поэтапно проводят восстановление серы сульфатных образцов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) до сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) с последующим преобразованием  $\text{H}_2\text{S}$  в сульфид серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) (Ueno et al., 2008; Ono et al., 2009). Полученный образец сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  фторируют для конвертирования серы в форму  $\text{SF}_6$  и дальнейшего измерения изотопных отношений серы на масс-спектрометре (Ono et al., 2009; Masterson et al., 2011; Penniston-Dorland et al., 2012; Geng et al., 2017). Проблема заключается в том, что при проведении фотохимических экспериментов количественный выход продуктов реакций ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) зачастую критично низкий. По-

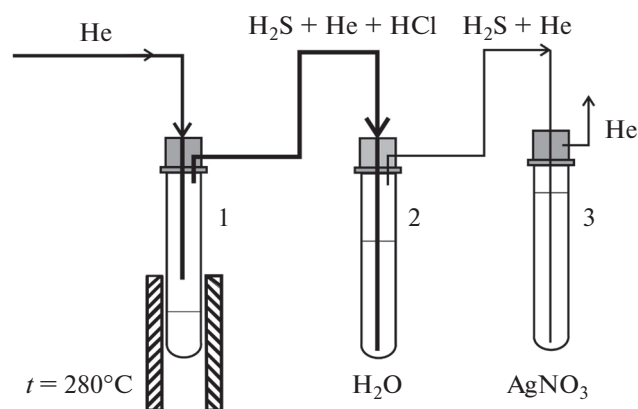


Рис. 1. Схема установки для подготовки проб сульфатов к изотопному анализу серы.

этому возникает необходимость в простом и надежном методе для подготовки микрообразцов серной кислоты к масс-спектрометрическому измерению отношений четырех стабильных изотопов серы ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  и  $^{36}\text{S}$ ).

В работах последних лет процедура восстановления  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{H}_2\text{S}$  осуществляют с помощью реактива Тода. Это смесь иодистоводородной кислоты (HI) с фосфорноватистой кислотой ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) (Franz et al., 2013; Arnold et al., 2014; Guo ZhaoBing et al., 2014) или гипофосфитом натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) (Geng et al., 2017). Стоимость данных реактивов довольно высока, кроме того сама процедура восстановления может занимать от 4 часов до недели.

В некоторых работах (Hong et al., 2000; Mandeville et al., 2009; Hammerly et al., 2017) упоминается метод восстановления сульфатов с помощью реактива Кибя — раствора хлористого олова(II) ( $\text{SnCl}_2$ ) с фосфорной кислотой ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Его готовят путем нагревания ( $280^\circ\text{C}$ ) смеси из 20–80 г чистого  $\text{SnCl}_2$  и 200 мл дегидратированной ортофосфорной кислоты в потоке  $\text{N}_2$  или  $\text{CO}_2$ . Реакция идет с бурным выделением газообразного HCl. Полученный реактив Кибя может храниться в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$  несколько месяцев (Kiba et al., 1955).

Сасаки с соавторами успешно использовали реактив Кибя применительно к изотопному анализу  $\delta^{34}\text{S}$  серы. Было показано, что данный метод может работать наряду с реактивом Тода и превосходит его по таким параметрам, как экспрессность и количество восстановительного реактива, необходимого для одной реакции (Sasaki et al., 1979).

Основным недостатком классического варианта процедуры восстановления сульфатов с применением реактива Кибя является то, что метод рассчитан на использование довольно большого объема образцов (0.5–10 г) и, соответственно, восстановительного реактива (50–100 мл). Это

является серьезным ограничением в применении данного метода для работы с микрообразцами, в том числе с микроколичествами серной кислоты.

В данной работе метод восстановления сульфатов, с использованием реактива Кибя, адаптирован для подготовки микроколичеств природных сульфатов и образцов серной кислоты к изотопному ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{33}\text{S}$  и  $\delta^{36}\text{S}$ ) анализу серы. В качестве продувочного газа использовался гелий, т.к. он содержит меньшее количество кислорода, который может негативно сказаться на выходе продукта. Показано, что метод успешно применим для подготовки образцов сульфатов и серной кислоты с содержанием серы от 0.1 до 3.5 мг для изотопного анализа серы  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{33}\text{S}$  и  $\delta^{36}\text{S}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Аппаратура и материалы

Для подготовки образцов к изотопному анализу серы и приготовления реактива Кибя была использована установка, изображенная на рисунке 1. Она состоит из реакционной камеры (1), камеры очистки газа (2), камеры осаждения сульфида серебра (3). В качестве камер были использованы сменные пробирки объемом 10 мл из термостойкого стекла. Камеры соединены между собой тefлоновыми трубками с внешним диаметром 4 мм. Для уплотнения соединений были использованы тefлоновые переходники и витонные кольца. Вся система находится под постоянной продувкой гелием. Предварительные опыты показали, что гелий, в качестве продувочного газа, обеспечивает наиболее полный выход продукта реакции ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), в сравнении с аргоном. Гелий поступает в реакционную камеру через капилляр с внешним диаметром 1.6 мм, поток  $1 \text{ см}^3$ . Для выхода гелия, во избежание подсоса кислорода из атмосферы, использован капилляр с внешним диаметром 1.6 мм.

Для нагрева реакционной камеры ( $280^\circ\text{C}$ ) использована трубчатая печь.

### Реактив Кибя

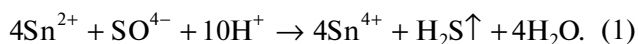
Для приготовления реактива Кибя в реакционную камеру 1 наливают 10 мл ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и продувают гелием ( $30 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ ) в течение 5 минут для удаления воздуха из камеры. Затем на камеру надвигают трубчатый нагреватель ( $280^\circ\text{C}$ ) и прогревают  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в течение 30 минут для обезвоживания кислоты. После этого дают кислоте остыть до комнатной температуры и добавляют к ней 1 г хлорида олова ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). В камеру очистки газа (2) наливают 5 мл бидистиллированной воды. Камеры (1) и (2) последовательно подсоединяют к линии продувки гелием. При потоке гелия  $10 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$  достаточно 10 минут, чтобы вытеснить воздух из камер. Для

получения реактива Киба производят нагрев реакционной камеры (280°C). Процесс образования реактива Киба сопровождается выделением хлороводорода (HCl). Для его поглощения служит камера (2), заполненная бидистиллированной водой. После того как закончится выделение хлороводорода (HCl) нагрев реакционной камеры продолжается еще в течение 30 минут. Готовый реактив охлаждают в токе гелия. Реактив хранят в закрытой стеклянной емкости в атмосфере гелия.

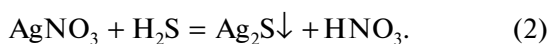
*Процедура подготовки образцов сульфата к изотопному анализу серы*

В реакционную камеру (1) помещают образец, добавляют 1 мл реактива Киба, перемешивают. В камеру (2) наливают 5 мл бидистиллированной воды, в камеру (3) – 10 мл 0.1 М раствора нитрата серебра (AgNO<sub>3</sub>). Камеры подсоединяют к линии и всю систему продувают гелием в течение 10 минут (поток гелия 10 см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup>).

После этого реакционную камеру нагревают (280 °C). Происходит восстановление серы сульфата до сероводорода по реакции (1):



Образовавшийся в реакционной камере сероводород с потоком гелия (поток гелия 6 см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup>) поступает сначала в камеру очистки (2) для удаления HCl из газовой смеси. Сероводород плохо растворим в воде, кроме того HCl создает pH < 5 (Алексеев, 1972). В этих условиях подавляется диссоциация сероводорода, поэтому H<sub>2</sub>S будет находиться в молекулярной форме и вместе с потоком гелия перейдет в камеру осаждения сульфида серебра (3). Полноту фиксации сероводорода в растворе AgNO<sub>3</sub> контролировали с помощью фильтровальной бумаги смоченной раствором уксуснокислого свинца. Образование Ag<sub>2</sub>S идет по реакции (2):



Продолжительность реакции определялась экспериментально, по массовому выходу сульфида серебра из раствора серной кислоты известной концентрации (данные экспериментов представлены в разделе “Правильность и воспроизводимость метода для образцов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”). Установлено, что ~20 минут достаточно для завершения реакции. Вся процедура от начала нагрева до получения Ag<sub>2</sub>S занимает 30–40 минут.

Полученный образец сульфида серебра (Ag<sub>2</sub>S) промывают бидистиллированной водой 3 раза, затем просушивают при 85–90°C.

Для проведения изотопного анализа серы, полученный порошок сульфида серебра был сплавлен в небольшую таблетку. Это сделано для более

удобной дальнейшей работы с образцами при проведении изотопного анализа с использованием метода лазерной абляции (Ignatiev et al., 2018, 2019).

Плавление полученного порошка Ag<sub>2</sub>S осуществлялось в проточном реакторе. Реактор представляет собой кварцевую трубку (наружный диаметр – 10 мм, внутренний диаметр – 8 мм). Один конец трубки подсоединен к системе подачи гелия (поток гелия 30 см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup>), другой конец остается открытым на атмосферу. Для нагрева реактора использовали трубчатую печь. Плавление образцов Ag<sub>2</sub>S производили в атмосфере гелия при 800°C. Для этого образец Ag<sub>2</sub>S, помещенный в кварцевый прободержатель, вносят в холодную зону реактора на 30 с для продувки образца гелием и затем продвигают в зону плавления на 1 минуту. Сплавленный образец Ag<sub>2</sub>S используют для дальнейшего изотопного анализа.

*Изотопный анализ*

Изотопный анализ серы был выполнен в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН с применением локального лазерного метода (Ignatiev et al., 2018, 2019). Измерение изотопных отношений серы проводилось на изотопном масс-спектрометре MAT 253 в форме SF<sub>6</sub>. Результаты изотопных анализов представлены в общепринятом виде и выражены в промилле (‰) относительно V-CDT: δ<sup>X</sup>S = [(<sup>X</sup>R<sub>обп</sub>/<sup>X</sup>R<sub>ст</sub>) – 1] × 1000, где <sup>X</sup>R = <sup>X</sup>S/<sup>32</sup>S (X = 33, 34, 36). Измерение изотопных отношений в образцах выполнено относительно лабораторного стандартного газа SF<sub>6</sub>, калиброванного относительно международных стандартов IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-123. Воспроизводимость результатов (1σ) в повторных анализах международного стандарта IAEA-S-1 была 0.15‰, 0.02‰ и 0.3‰ для δ<sup>34</sup>S, Δ<sup>33</sup>S и Δ<sup>36</sup>S, соответственно.

Величина отклонения от масс-зависимого изотопного фракционирования обозначена, как Δ и представлена в следующей форме:

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - [(\delta^{34}\text{S} + 1)^{0.515} - 1],$$

$$\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - [(\delta^{34}\text{S} + 1)^{1.90} - 1].$$

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Надежность и применимость предложенного метода подготовки проб сульфатов к изотопному анализу (δ<sup>34</sup>S, δ<sup>33</sup>S и δ<sup>36</sup>S) были установлены в серии тестов, используя природные образцы сульфатов с известным изотопным составом, а также образцы коммерческой серной кислоты. Достоверность полученных результатов оценена путем сопоставления данных изотопного анализа, полученных разными методами. Также измерение

**Таблица 1.** Изотопные данные  $\delta^{34}\text{S}$  образцов природного сульфата ( $\text{BaSO}_4\text{-1}$ ,  $\text{BaSO}_4\text{-2}$ ,  $\text{BaSO}_4\text{-3}$ ) и сульфата осажденного из раствора коммерческой серной кислоты ( $\text{BaSO}_4$ ), полученные классическим и предложенным методами. Навеска образцов 1 мг

Образец	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰	
	классический метод	предложенный метод
$\text{BaSO}_4\text{-1}$	$7.4 \pm 0.2$	$7.1 \pm 0.3$ ( $n = 3$ )
$\text{BaSO}_4\text{-2}$	$25.4 \pm 0.2$	$25.7 \pm 0.3$ ( $n = 3$ )
$\text{BaSO}_4\text{-3}$	$11.5 \pm 0.2$	$11.5 \pm 0.4$ ( $n = 2$ )
$\text{BaSO}_4$	$10.6 \pm 0.2$	$10.8 \pm 0.2$ ( $n = 3$ )

**Таблица 2.** Выход продукта  $\text{Ag}_2\text{S}$  и изотопный состав  $\delta^{34}\text{S}$  для образцов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией (1 М) и (0.05 М) и объемом 1 и 0.1 мл соответственно

Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4$ в образце, моль/литр	Выход продукта $\text{Ag}_2\text{S}$ (%)	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰
1	96	9.9
»	95	10.7
»	97	10.1
»	99	10.0
»	95	10.6
»	98	10.8
»	95	10.4
»	96	10.0
»	92	9.8
»	98	11.0
<i>Среднее значение</i>	$96 \pm 2$	$10.3 \pm 0.4$
0.05	95	11.0
»	97	11.2
»	98	10.6
»	98	10.0
»	98	11.5
»	99	10.2
»	98	11.1
<i>Среднее значение</i>	$98 \pm 1$	$10.8 \pm 0.5$

изотопных отношений в образцах выполнено относительно лабораторного стандартного  $\text{BaSO}_4$ , калиброванного относительно международного стандарта NBS 127.

#### *Воспроизводимость метода для образцов $\text{BaSO}_4$*

Воспроизводимость результатов была проверена прежде всего для  $\delta^{34}\text{S}$  величин на образцах природного сульфата и на образцах  $\text{BaSO}_4$  полученных путем осаждения серы из раствора коммерческой серной кислоты. Образцы природного сульфата бария, обозначенные как  $\text{BaSO}_4\text{-1}$ ,  $\text{BaSO}_4\text{-2}$  и  $\text{BaSO}_4\text{-3}$ , были проанализированы нами ранее, применяя классический метод окисления

сульфатов окисью меди до  $\text{SO}_2$  при  $1250^\circ\text{C}$  в вакууме с последующим измерением  $\delta^{34}\text{S}$  на масс-спектрометре с двойной системой напуска. Значения  $\delta^{34}\text{S}$ , полученные классическим методом, составляли  $7.4 \pm 0.2$ ,  $25.4 \pm 0.2$ ,  $11.5 \pm 0.2$ ‰ для  $\text{BaSO}_4\text{-1}$ ,  $\text{BaSO}_4\text{-2}$  и  $\text{BaSO}_4\text{-3}$ , соответственно. Образец осажденного сульфата бария (обозначенный как  $\text{BaSO}_4$ ), также был проанализирован, используя классический метод, полученное значение  $\delta^{34}\text{S} = 10.65 \pm 0.2$ ‰. Навеска образцов составляла 5 мг.

В табл. 1 представлены результаты изотопного анализа  $\delta^{34}\text{S}$  для этих образцов, полученные с использованием методики восстановления сульфатов до  $\text{Ag}_2\text{S}$ , предложенной в данной работе. Навеска образцов  $\sim 1$  мг. Воспроизводимость  $\delta^{34}\text{S}$  для образцов, в среднем, составила 0.3‰ (1 $\sigma$ ). Значения  $\delta^{34}\text{S}$ , полученные классическим и предложенным методом, согласуются в пределах ошибки. Достигнутая в нашем методе воспроизводимость анализов вполне удовлетворительная, что следует из сравнения с опубликованными данными (Arnold et al., 2014), полученными, с использованием реактива Тода и методом восстановления смесью иодистоводородной кислоты (HI) и гипофосфитом натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) (Geng et al., 2017).

Полученные нами данные показывают, что процедура восстановления серы по предложенному методу не приводит к фракционированию изотопов серы, на что указывает совпадение изотопного состава серы  $\delta^{34}\text{S}$  (в пределах ошибки) для образцов, анализируемых разными методами (табл. 1).

#### *Правильность и воспроизводимость метода для образцов $\text{H}_2\text{SO}_4$*

Чтобы проверить возможность использования метода для подготовки проб серной кислоты к изотопному анализу серы, были приготовлены разные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с относительно высокой концентрацией (1 М) и низкой (0.05 М). В серии экспериментов была сделана оценка выхода продукта реакции  $\text{Ag}_2\text{S}$  в процессе восстановления серы из образцов объемом 0.1 мл. Выход продукта реакции  $\text{Ag}_2\text{S}$  был более 97% (табл. 2). Это свидетельствует о достаточно полном конвертировании сульфатной серы в сульфид, что позволяет избежать изотопного фракционирования серы. В табл. 2 приведены результаты  $\delta^{34}\text{S}$  для образцов серной кислоты с высокой и низкой концентрацией. Ярко выраженной зависимости значений  $\delta^{34}\text{S}$  от содержания серы в образцах не обнаружено. Точность определения  $\delta^{34}\text{S}$  для 1 М раствора составила 0.4‰, для 0.05 М раствора 0.5‰.

Правильность результатов анализа  $\delta^{34}\text{S}$  была проверена путем сравнения  $\delta^{34}\text{S}$  с соответствующими

**Таблица 3.** Значения  $\delta^{34}\text{S}$  для  $\text{BaSO}_4$ , полученные различными методами

Вес $\text{BaSO}_4$ , мг	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰		
	классический метод	элементный анализатор	предложенный метод
5	$10.65 \pm 0.2$	—	—
0.5	—	$10.7 \pm 0.3$	—
2	—	—	$10.9 \pm 0.2$ ( $n = 4$ )
0.5	—	—	$10.8 \pm 0.4$ ( $n = 4$ )

щими результатами, полученными с помощью применения традиционного метода конвертирования  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в сульфат бария  $\text{BaSO}_4$ . Анализы изотопного состава серы в полученных образцах  $\text{BaSO}_4$  были проведены тремя методами: (1) классическим методом окисления сульфатов окисью меди до  $\text{SO}_2$  в вакууме с последующим измерением  $\delta^{34}\text{S}$  на масс-спектрометре с двойной системой напуска, (2) по стандартному протоколу с применением элементного анализатора Thermo Scientific FlashEA 1112, соединенного с масс-спектрометром, в режиме непрерывного потока гелия и (3) методом восстановления  $\text{BaSO}_4$  до  $\text{H}_2\text{S}$  и последующим превращением  $\text{H}_2\text{S}$  в  $\text{Ag}_2\text{S}$ , по предложенной нами методике. Результаты анализов представлены в табл. 3.

*Мультиизотопный анализ микрообразцов серной кислоты*

Применимость метода к изотопному анализу малораспространенных изотопов серы  $^{33}\text{S}$  и  $^{36}\text{S}$  была установлена в серии тестов, используя образцы раствора с низкой концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.05 М). Это обусловлено тем, что растворы образцов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , представляющих интерес в фотохимических экспериментах, имеют довольно низкие концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В табл. 4 суммированы результаты определения  $\delta^{34}\text{S}$  значений и величины эффектов масс-независимого фракционирования изотопов  $^{33}\text{S}$  и  $^{36}\text{S}$  ( $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\Delta^{36}\text{S}$ ). Для  $\delta^{34}\text{S}$  анализов получены практически такие же данные, как в предыдущих тестах. Результаты определений  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\Delta^{36}\text{S}$  показали значения близкие к нулю, что свидетельствует об отсутствии изотопной аномалии серы в данных образцах. Это ожидаемый результат, поскольку распределение изотопов в обычных химических процессах должно подчиняться закону масс-зависимого фракционирования. Отметим, что значимой величиной для  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\Delta^{36}\text{S}$  являются значения больше чем 0.1 и 1.5‰, соответственно, чтобы можно было рассматривать их как наличие масс-независимого эффекта. Полученные значения  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\Delta^{36}\text{S}$  воспроизводятся в пределах  $\pm 0.027$  и  $\pm 0.38\%$  (табл. 4), что не выходит за рамки той точности, которую может обес-

**Таблица 4.** Изотопные данные для микрообразцов 0.05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (0.1 мл)

№	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰ CDT	$\Delta^{33}\text{S}$ , ‰	$\Delta^{36}\text{S}$ , ‰
1	11.0	-0.002	-0.86
2	11.2	-0.038	-0.57
3	10.6	-0.013	-0.86
4	10.0	0.005	-0.86
5	11.5	0.019	-0.66
6	10.2	-0.003	-0.95
7	11.0	-0.061	0.16

печить метод фторирования проб с лазерной абляцией (Ignatiev et al., 2018).

Из этого следует, что предложенная процедура конвертирования микрообразцов сульфатной серы в сульфид не вносит дополнительной ошибки в конечный результат, а так же обеспечивает получение чистых проб  $\text{Ag}_2\text{S}$  без примесных соединений, способных давать вклад в изотопное отношение серы  $^{33}\text{S}$  и  $^{36}\text{S}$  при масс-спектрометрических измерениях. Предложенный метод позволяет получать реальные результаты определения соотношений малораспространенных изотопов серы для исследования масс-независимых эффектов.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Предложена адаптация метода восстановления сульфатной серы в сульфид с помощью реактива Кибя для изотопного анализа серы. Метод применим для подготовки проб с низким содержанием сульфатной серы и пригоден для работы с образцами сульфатной серы, как в твердой ( $\text{BaSO}_4$ ), так и в жидкой фазе ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). В серии тестов продемонстрирована надежность и достоверность результатов определения изотопных соотношений серы, включая малораспространенные изотопы  $^{33}\text{S}$  и  $^{36}\text{S}$ . Возможность использовать одноразовые реакторы исключает наличие эффекта “памяти”. Метод способен обеспечить хороший уровень воспроизводимости результатов  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\Delta^{36}\text{S}$  для образцов, как с низким, так и с высоким содержанием сульфатной серы.

Для образцов в твердой фазе воспроизводимость  $\delta^{34}\text{S}$  составила  $\pm 0.2\%$  для чистого  $\text{BaSO}_4$ . Для образцов серной кислоты воспроизводимость составила 0.4 и 0.5% для растворов с концентрацией 1 и 0.05 М соответственно.

Достигнутый уровень воспроизводимости  $\pm 0.027\%$  и  $\pm 0.38\%$  для  $\Delta^{33}\text{S}$  и  $\Delta^{36}\text{S}$ , соответственно, является достаточным для изучения эффектов масс-независимого фракционирования серы в фотохимических экспериментах и исследования изотопных аномалий в природных архейских образцах. Т.е. предложенная адаптация метода, по все видимости, не влияет на воспроизводимость результатов мультиизотопного анализа серы. Достоинством метода является экспрессность, простота и малозатратность пробоподготовки сульфатов к мультиизотопному анализу серы. Предложенная система восстановления сульфатной серы в сульфид является простой в исполнении с использованием доступных и недорогих составных частей для установки.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-05-00102).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.Н. (1972) *Количественный анализ*. М.: Химия, 504 с.
- Устинов В.И., Гриненко В.А., Иванов С.Г. (1988) Изотопный эффект серы при фотолизе  $\text{SO}_2$ . *Известия академии наук СССР, химическая серия* **5**, 1192-1193.
- Arnold GL, Brunner B, Müller IA, Roy H. (2014) Modern applications for a total sulfur reduction distillation method – what's old is new again. *Geochem. Transact.* **15** (4).
- De Hoog J., Taylor B., Van Bergen M. (2001) Sulfur isotope systematics of basaltic lavas from Indonesia: implications for the sulfur cycle in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **189** (3–4), 237-252.
- Farquhar J., Bao H., Thiemens M.H. (2000) Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science* **289**(5480), 756-759.
- Farquhar J., Savarino J., Airieau S., Thiemens M.H. (2001) Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during  $\text{SO}_2$  photolysis: Implications for the early atmosphere. *J. Geophys. Res.* **106**(E12), 32829-32839.
- Franz H.B., Danielache S.O., Farquhar J, Wing B.A. (2013) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes during broadband  $\text{SO}_2$  photolysis: comparison between 16O- and 18O-rich  $\text{SO}_2$ . *Chem. Geol.* **362**, 56–65.
- Geng L., Savarino J., Savarino Clara A., Caillon N., Cartigny P., Hattori S., Ishino S., Yoshida N. (2017) A simple and reliable method reducing sulfate to sulfide for multiple sulfur isotope analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **32**, 333-341.
- Guo ZhaoBing, Wu MengLong, Liu FengLing, Wei Ying, Li DongFang (2014) Multiple sulfur and oxygen isotope compositions in Beijing aerosol. *Science China. Earth Sciences.* **57** (11), 2671-2675.
- Hammerli J., Kemp A., Barrett N., Wing B., Roberts M., Arculus R., Boivin P., Nade P.M., Rankenburg K. (2017) Sulfur isotope signatures in the lower crust: A SIMS study on S-rich scapolite of granulites. *Chem. Geol.* **454**, 54-66
- Hu G.X., Rumble D., Wang P.L. (2003) An ultraviolet laser microprobe for the in situ analysis of multisulfur isotopes and its use in measuring Archean sulfur isotope mass-independent anomalies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3101-3118.
- Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. (2018) Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution. *Chem. Geol.* **493**, 316-326.
- Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Yakovenko V.V. (2019) Effect of Mass-Independent Isotope Fractionation of Sulfur ( $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$ ) during  $\text{SO}_2$  Photolysis in Experiments with a Broadband Light Source. *Geochem. Intern.* **57**(7), 751-760.
- Kiba T., Takagi T., Yoshimura T. and Kishi T. (1955) Tin(II)-strong phosphoric acid: a new reagent for the determination of sulfate by reduction to hydrogen sulfide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **28**, 641-644.
- Lyons J.R. (2007). Mass-independent fractionation of sulfur isotopes by isotope-selective photodissociation of  $\text{SO}_2$ . *Geophys. Res. Lett.* **34** (22).
- Mandeville C., Webster J., Tappen C., Taylor B., Timbal A., Sasaki A., Hauri E., Bacon C. (2009) Stable isotope and petrologic evidence for open-system degassing during the climatic and pre-climatic eruptions of Mt. Mazama, Crater Lake, Oregon. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**(10), 2978-3012.
- Masterson A.L., Farquhar J., Wing B.A. (2011) Sulfur mass-independent fractionation patterns in the broadband UV photolysis of sulfur dioxide: pressure and third body effects. *Earth Planet. Sci. Lett.* **306**(3–4), 253-260.
- Ono S., Beukes N.J., Rumble D. (2009) Origin of two distinct multiple-sulfur isotope compositions of pyrite in the 2.5 Ga Klein Naute Formation, Griqualand West Basin, South Africa. *Precambrian Research.* **169**(1–4), 48-57.
- Ono S., Wing B., Rumble D., Farquhar J. (2006) High precision analysis of all four stable isotopes of sulfur ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  and  $^{36}\text{S}$ ) at nanomole levels using a laser fluorination isotope-ratiomonitoring gas chromatography–mass spectrometry. *Chem. Geol.* **225**(1–2), 30-39.
- Ono S., Whitehill A.R., Lyons JR. (2013) Contribution of isotopologue self-shielding to sulfur mass-independent fractionation during sulfur dioxide photolysis. *J. Geophys. Res. Atmos.* **118**(5), 2444-2454.
- Pavlov A., Kasting J. (2002) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: Strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology.* **2**(1), 27-41.
- Penniston-Dorland C., Mathez E., Wing B., Farquhar J., Kinnaird J. (2012) Multiple sulfur isotope evidence for surface-derived sulfur in the Bushveld Complex. *Earth Planet. Sci. Lett.* **337–338**, 236-242
- Sasaki A., Arikava Y., Folinsbee R. (1979) Kiba reagent method of sulfur extraction applied to isotopic work. *Geological Survey Japan.* **30**, 241-245.
- Ueno Y., Ono S., Rumble D., Maruyama S. (2008) Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**, 5675-5691.
- Whitehill A.R., Jiang B., Guo H., Ono S. (2015)  $\text{SO}_2$  photolysis as a source for sulfur mass-independent isotope signatures in stratospheric aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 1843-1864.