

А. ТРОФИМОВ

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ В МЕТЕОРИТАХ И В ЗЕМНЫХ ОБЪЕКТАХ

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 23 III 1949)

После работ Астона⁽¹⁾, впервые установившего сложный состав серы, и работы Нира⁽²⁾, который определил изотопный состав серы с гораздо большей точностью и полнотой, не было опубликовано никаких новых материалов об изотопном составе этого элемента. Вопрос об устойчивости и колебаниях состава серы совершенно не изучался до настоящего времени. В то же время в отношении многих других элементов проделана большая работа для выяснения возможных и реальных колебаний изотопного состава их в природе. Водороду и кислороду было посвящено, пожалуй, наибольшее число работ, но в большей или меньшей мере было изучено также более десяти других элементов (C, K, Cl, Si, Fe, Ni, B, Sb, Sr, Pb, Ag). Особый интерес при этом был проявлен к изотопному составу элементов в метеоритах.

Но до сих пор все попытки найти какие-либо различия между метеоритными и земными элементами были тщетны. Тщательными химическими анализами было установлено, что атомный вес земных и метеоритных элементов совершенно одинаков⁽³⁾. Позднейшие масс-спектральные исследования показали, что не только средний атомный вес, но и все изотопные отношения, т. е. детали атомного состава, элементов метеоритов и Земли неразличимы в пределах точности масс-спектрального метода. Наиболее точные и полные данные, полученные для углерода⁽⁷⁾, показывают, что изотопные отношения этого элемента колеблются в пределах 5⁰/₁₀, но эти колебания одинаково велики и в земных, и в метеоритных объектах.

До настоящего времени проведено сравнительное изучение разными методами всего около 10 метеоритных элементов, именно: Fe, Ni, Cl, Si, S, O, K⁴⁰⁽⁴⁾, Cu, Ga. Из них наиболее тонким — масс-спектральным методом охвачена лишь половина: O⁽⁵⁾, C⁽⁷⁾, Fe⁽⁶⁾, Cu⁽⁸⁾, Ga⁽⁹⁾, причем для меди и галлия сделаны лишь одиночные определения.

В настоящей работе сообщаются первые результаты, полученные при масс-спектральном изучении изотопного состава природных соединений серы, преимущественно метеоритной. В первую серию изучаемых объектов вошли четыре образца троилита, извлеченного из двух каменных метеоритов (Саратов и Гросслибенталь) и из двух железных метеоритов (Августиновка и Сихотэ-Алинь), и четыре образца земной серы. Последние были таковы: вода Гренландского моря, вулканическая элементарная сера (Ключевская сопка), пирит и реактивная серная кислота.

Для изотопного анализа из всех восьми образцов были приготовлены пробы сернистого газа SO_2 . Для этого сера сперва осаждалась в виде сульфата стронция: сульфидная — после окисления ее азотной кислотой и перекисью водорода, сульфатная — непосредственно осаждением ее раствором нитрата стронция. Навеска промытого и прокаленного осадка Sr SO_4 (50—70 мг) смешивалась в эквимолярном отношении с восстановленным металлическим железом и смесь прокаливалась в струе чистого сухого азота в течение 40 мин. при 1050—1100°. Около 80% серы сульфата восстанавливалось при этой операции до SO_2 , который задерживался в охлаждаемой жидким воздухом ампуле. Охлажденная ампула затем откачивалась, запаивалась и хранилась в таком виде до анализа в масс-спектрометре. Элементарная вулканическая сера для очистки перегонялась в вакууме, после чего сжигалась в струе сухого кислорода. Выделяющийся SO_2 собирался в стеклянную ампулу вышеописанным способом.

Изотопный анализ образцов производился с помощью масс-спектрометра секторного (90°) типа, построенного в Институте геохимии им. В. И. Вернадского по образцу аналогичных приборов Нира (10) и Хипла (11). Ионная трубка спектрометра была сделана из молибденового стекла и имела 90-градусный изгиб с радиусом закругления $r = 115$ мм. Гибкий экран для ионного луча внутри этой трубки был сделан из плотно навитой немагнитной нихромовой проволочной (диаметром 1 мм) спирали, внутренний диаметр которой был 12 мм. Источник ионов и коллекторное устройство сделаны из немагнитной нержавеющей стали; конструкция ионного источника такая же, как в спектрометре Нира (10).

Измерение ионных токов производилось с помощью лампового усилителя с электрометрической лампой Т-114. Применялся комбинированный отсчетно-компенсационный метод измерения; изменения потенциала сетки, превосходящие 30 мв, компенсировались потенциометром, чтобы получаемые данные не искажались нелинейностью характеристик лампы или сеточного сопротивления. Предельная чувствительность усилителя была $\sim 1 \cdot 10^{-15}$ а на 1 мм шкалы зеркального гальванометра.

Питание всего прибора, кроме усилителя, т. е. электромагнита, нити накала и всех электрических полей, производилось от сети переменного тока с помощью электронных стабилизаторов. Для стабилизации электронной эмиссии было построено особое стабилизирующее устройство, подобное описанному Ниром (12), полностью устраняющее ощутимые колебания эмиссии. Управление ионным лучом производилось посредством изменения ускоряющего поля ($U = 650—750$ в); ошибки от „вольт-эффекта“, получаемые при таком способе управления прибором, были определены и в окончательные данные введена соответствующая поправка. Откачка прибора производилась двумя последовательно соединенными масляными насосами Хикмена с анизоновым маслом. Только после прогрева всей трубки в течение нескольких часов при $\sim 400^\circ$ можно было получить необходимый высокий вакуум в системе ($\leq 10^{-6}$ мм) и полное отсутствие фона в широком диапазоне масс от 30 до 70 атомных единиц.

Сернистый газ вводился в прибор через стеклянную диафрагму (диаметром 0,05 мм) из стеклянного шара, в котором создавалось давление в 0,2—0,3 мм рт. ст. Скорость тока газа при этих условиях была около 1 норм. см³ в сутки.

При ионизации SO_2 медленными электронами (~ 60 eV) образуются три группы ионов: молекулярные ионы SO_2^+ , которые являются доминирующими ионами, и осколочные ионы SO^+ и S^+ (13). Каждый из этих ионов дает группу пиков, соответствующих всем возможным комбинациям изотопов серы и кислорода (для S^+ — только серы). В

нашем случае только ионы SO^+ оказались пригодными для изотопного анализа серы, так как в диапазоне масс от 48 до 52 атомных единиц, в котором укладываются все измеримые изотопные комбинации этого иона, вакуумный фон оставался всегда чистым даже при очень длительной работе прибора.

В диапазонах масс 64 — 68 и 32 — 36, соответствующих молекулярным ионам SO_2^+ и ионам S^+ , после введения газа возникал стойкий трудно откачиваемый фон, который сильно и нерегулярно искажал результаты, получаемые по этим ионам. Данные же, получаемые по пикам ионов SO^+ , были хорошо воспроизводимы при повторных определениях. При откачке спектрометра пики SO^+ убывали пропорционально убыванию газа в подающей газ системе.

На рис. 1 приведена типичная масс-спектрограмма ионов SO , скопированная с фотозаписи ее двумя последовательными зеркальными гальванометрами усилителя. Чувствительность усилителя соответствует $\sim 1,2 \cdot 10^{-14}$ а/мм для нижней кривой и $\sim 1,2 \cdot 10^{-15}$ а/мм для верхней.

В табл. 1 приведены результаты изотопного анализа ионов SO^+ для всех перечисленных проб. Эти данные — средние из двух независимых анализов, произведенных в разное время. При каждом анализе контролировался вакуумный фон, делались многократные визуальные отсчеты и производилась фотозапись ионных пиков. Судя по расхождению параллельных определений, относительная ошибка средних для отношения $S^{34} : S^{32}$ не превышает 1%. Точность определения отношения $S^{33} : S^{32}$ в два-три раза меньше. Редкий изотоп серы S^{36} не мог быть измерен сколько-нибудь точно. Порядок его величины был одинаков во всех пробах.

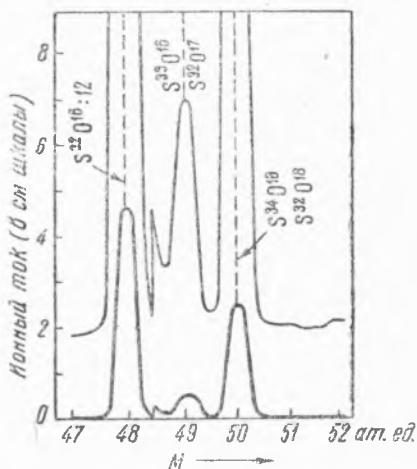


Рис. 1. Пики изотопных ионов SO^+ . Записаны двумя гальванометрами с соотношением чувствительностей 1 : 10. Пик $S^{32}O^{16} = 48$ редуцирован в 15 раз переключением сеточного сопротивления

Таблица 1

Соотношение изотопов метеоритной и земной серы

Объекты	$S^{34} : S^{33} : S^{32}$	Объекты	$S^{34} : S^{33} : S^{32}$
Метеориты *		Земные объекты	
Саратов	4,53 : 0,78 : 100	Морская вода	4,60 : 0,81 : 100
Гросслибенталь	4,56 : 0,79 : 100	Вулканическая сера	4,56 : 0,81 : 100
Августиновка	4,56 : 0,79 : 100	Пирит	4,56 : 0,80 : 100
Сихотэ-Алинь	4,54 : 0,79 : 100	Серная кислота	4,56 : 0,79 : 100
Средн.	4,55 : 0,79 : 100	Средн.	4,57 : 0,80 : 100

* Метеориты коллекции Академии наук СССР. Описаны Е. Л. Криновым (14), благодаря любезному содействию которого были получены образцы троилитов.

В данные табл. 1 введены поправки на кислородные изотопы ионов SO и на влияние ускоряющего поля („вольт-эффект“); следовательно, их можно считать близкими к абсолютным изотопным отношениям.

Выводы

1. Средний состав серы метеоритной и земной одинаков, так же как вполне одинаков состав ее в отдельных метеоритах. Никакого заметного изменения изотопов серы в межпланетном пространстве не происходит. Вывод, таким образом, тот же, что и для всех других ранее изученных элементов.

2. Морская вода слегка отличается от всех других объектов табл. 1: в ней наблюдается небольшое обогащение серы тяжелым изотопом S³⁴. Это обогащение хотя и не превосходит 1⁰/₀, но, повидимому, реально, так как наблюдалось при всех определениях. Насколько этот второй вывод количественно правилен, покажет дальнейшее детальное изучение земных объектов.

3. Среднее абсолютное соотношение изотопов серы, вычисленное из всех полученных данных, S³²:S³³:S³⁴ = 100:0,80:4,56, несколько отличается от найденного Ниром⁽²⁾ для этих трех изотопов соотношения 100:0,78:4,4. Процентный изотопный состав серы, приводимый во всех атомных таблицах, вычислен из этих данных Нира, который оценивал точность своих анализов в $\pm 2^0$ /₀⁽²⁾.

Повидимому, наши данные несколько уточняют данные Нира, так как, во-первых, в них введена поправка на изменение ускоряющего поля, не учтенная Ниром, и во-вторых, они основаны на сравнительно большом числе определений.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Поступило
21 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹Ф. Астон, Масс-спектры и изотопы, М., 1948. ²A. Nier, Phys. Rev., 53, 282 (1938). ³C. Baxter and F. Hilton, J. Am. Chem. Soc., 115, 694 (1923). ⁴W. Schumb, R. Evans and W. Leaders, *ibid.*, 63, 1203 (1941). ⁵W. Bleakney and J. Hipple, Phys. Rev., 47, 800 (1935). ⁶G. Valley and H. Anderson, *ibid.*, 59, 113 (1941). ⁷B. Murphey and A. Nier, *ibid.*, 59, 771 (1941). ⁸H. Brown and M. Inghram, *ibid.*, 72, 347 (1947). ⁹M. Inghram, D. Hess, H. Brown and E. Goldberg, *ibid.*, 74, 343 (1941). ¹⁰A. Nier, R. Sc. Instr., 11, 212 (1940). ¹¹J. Hipple, J. Appl. Phys., 13, 551 (1942). ¹²A. Nier, R. Sc. Instr., 18, 398 (1947). ¹³H. Smyth and D. Mueller, Phys. Rev., 43, 121 (1933). ¹⁴Е. Кринов, Каталог метеоритов АН СССР, 1947.