

# Approche par spectroscopie IR des isotopes du soufre de H<sub>2</sub>S

*J. Savarino, S. Kassi, S. Dasari, R.  
Grilli, J. Chaillot, E Kerstel, M.  
Favier, C. Blouzon, D. Romanini*

# Intérêts scientifiques du soufre

3.8-4.0 Ga	<p>Large continental land not yet formed</p> <p>Sub-aqueous and sub-aerial vigorous volcanic activity generating inorganic compounds: <math>H_2</math>, <math>CO_2</math>, <math>CH_4</math>, <math>SO_2</math>, <math>H_2S</math></p> <p>Virtually oxygen and far higher levels of <math>CO_2</math> (acidic oceans)</p> <p>Ecosystem: thermophilic - hyperthermophilic</p> <p>Ergogenesis: anoxygenic phototrophs, fermentative, heterotrophs</p> <p>Metabolism: chemoheterotrophic (absence of light) and chemolithoautotrophic using <math>O_2</math>, <math>NO_2</math> and metal oxide as electron acceptor</p> <p>Organisms: forms of life metabolizing sulfur compounds: procaryotic of Archea domains and bacteria</p>
3.4 - 3.5 Ga	<p>Anoxygenic photosynthesis established</p> <p>Ecosystem: sulfur compounds accumulation, e.g. sulfur waste from <math>H_2S</math> elemental reduction and, sulfate waste from sulfite reduction</p> <p>Organism metabolism: a) anoxygenic phototrophic bacteria (oxidize) <math>H_2S</math> to elemental sulfur and sulfate, b) chemolithoautotrophic anoxygenic phototrophic (green sulfur bacteria), c) chemolithoautotrophic oxygenic phototrophic (cyanobacteria, purple bacteria, Gram + bacteria)</p>
2.8 Ga	<p>First oxygenic photosynthesis</p> <p>Ecosystem: increased carbon production and oxidation</p> <p>Metabolism: sunlight electrolyze of water and electron transferred to <math>CO_2</math> to form sugars</p>
2.3 Ga	Ocean sulfate reached 1 mM
1.8 Ga	Sulfate reduction rates exceeded the deliver of iron and thus, sulfite-ferrous precipitation stopped in oceans
0.75 Ga	Ocean sulfate accumulation beyond 1 mM
0.54 Ga	<p>Atmospheric oxygen achieved the present levels</p> <p>Second major burial episodes of organic matter</p>

Burini et al., 2018



Respiration anaérobie  
 $CH_2O + SO_4 \rightarrow HCO_3 + H_2S$

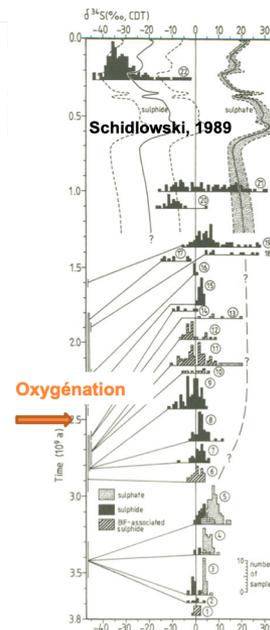


Première photosynthèse anaérobie  
 $HCO_3 + H_2S + H_2O \rightarrow CH_2O + SO_4$



Première photosynthèse  
 $CO_2 + H_2O \rightarrow CH_2O + O_2$

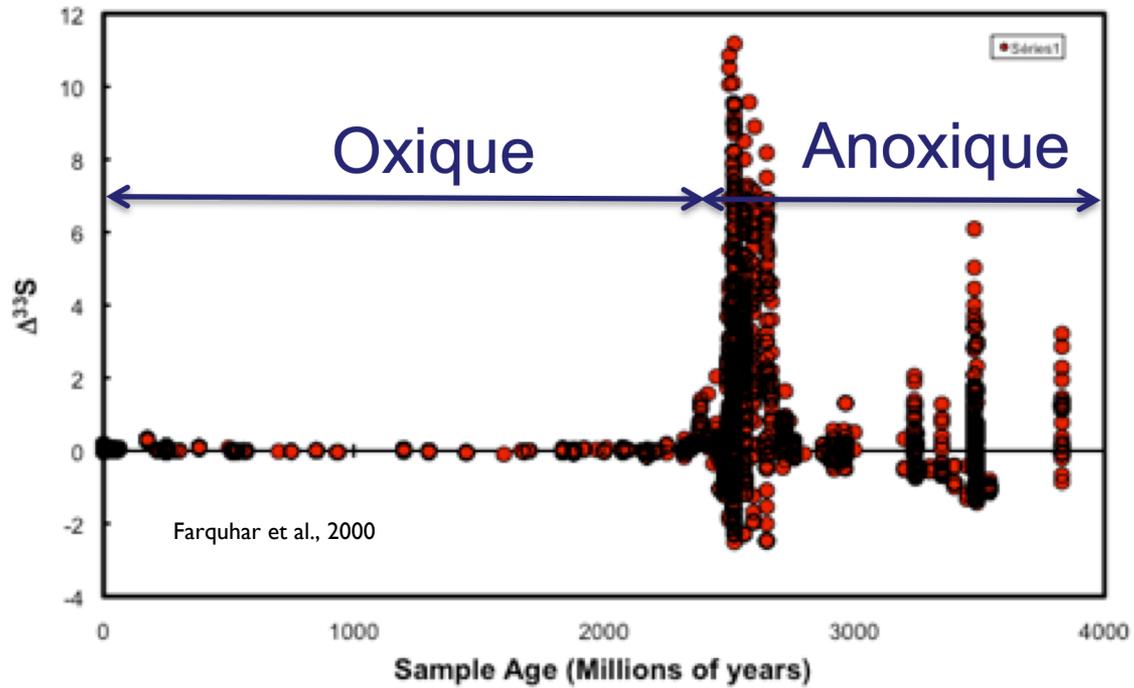
L'océan accumule du sulfate  
 $O_2 + H_2S \rightarrow SO_4$   
 Fin de la précipitation des sulfur (pyrite, etc.)



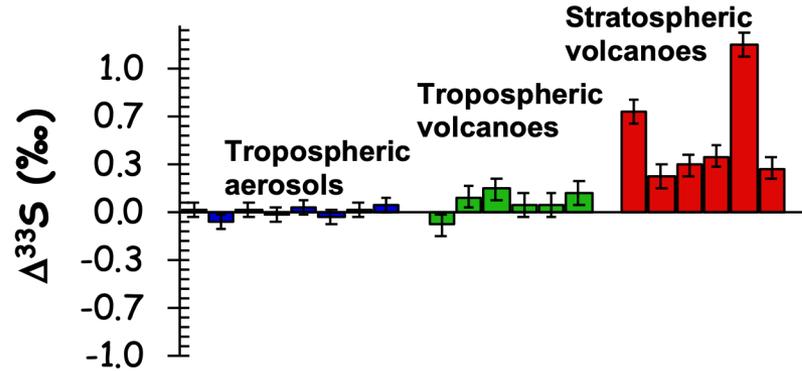
Explosion du précambrien conduisant à la séparation de la composition isotopique des réservoirs.  
 Les processus anaérobiques deviennent très minoritaires

Peu de différenciation des compositions isotopiques des réservoirs réduits et oxydés de soufre.  
 Photosynthèse anaérobie et respiration marche de concert.

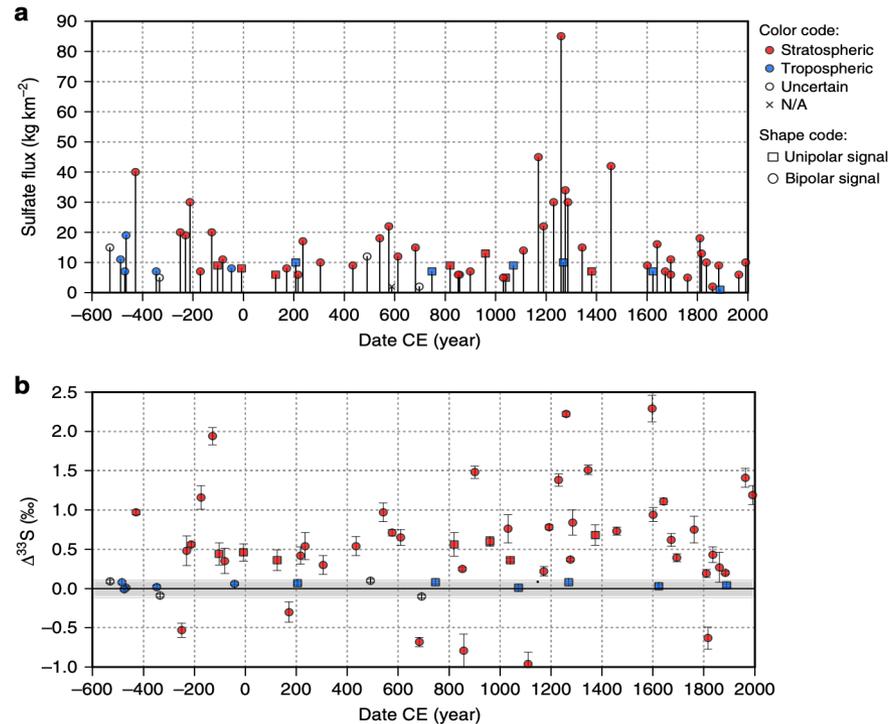
# Intérêts scientifiques du soufre



# Intérêts scientifiques du soufre



Gautier et al., 2019



# Mesure actuelles des isotopes du soufre

## Voie SO<sub>2</sub> (en ligne)



Combustion d'un échantillon soufré (ex BaSO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>S)

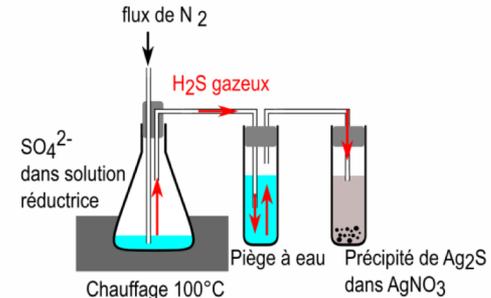
SO<sub>2</sub>

Purification  
Séparation par GC

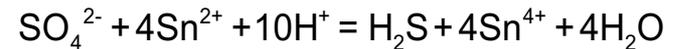
Spectrométrie de masse

δ<sup>34</sup>S seulement

## Voie SF<sub>6</sub> (hors ligne)



1.1 Conversion des sulfates en sulfures



1.2 Précipitation du H<sub>2</sub>S en Ag<sub>2</sub>S

2 Fluoration du Ag<sub>2</sub>S à ~250°C

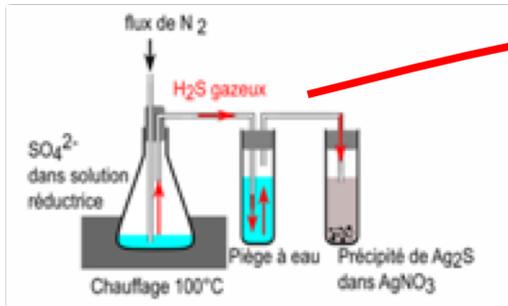
SF<sub>6</sub>

Purification  
Séparation par GC

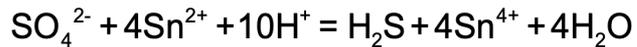
Spectrométrie de masse

δ<sup>33</sup>S, δ<sup>34</sup>S, δ<sup>36</sup>S

## Voie SF<sub>6</sub> (hors ligne)



1.1 Conversion des sulfates en sulfures



1.2 Précipitation du H<sub>2</sub>S en Ag<sub>2</sub>S

2 Fluoruration du Ag<sub>2</sub>S à ~250°C

**SF<sub>6</sub>**

Purification  
Séparation par GC

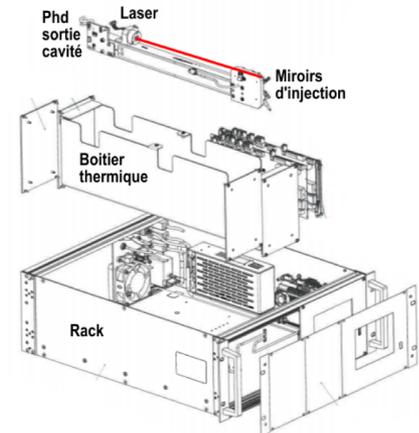
Spectrométrie de masse

## Méthode OFCEAS

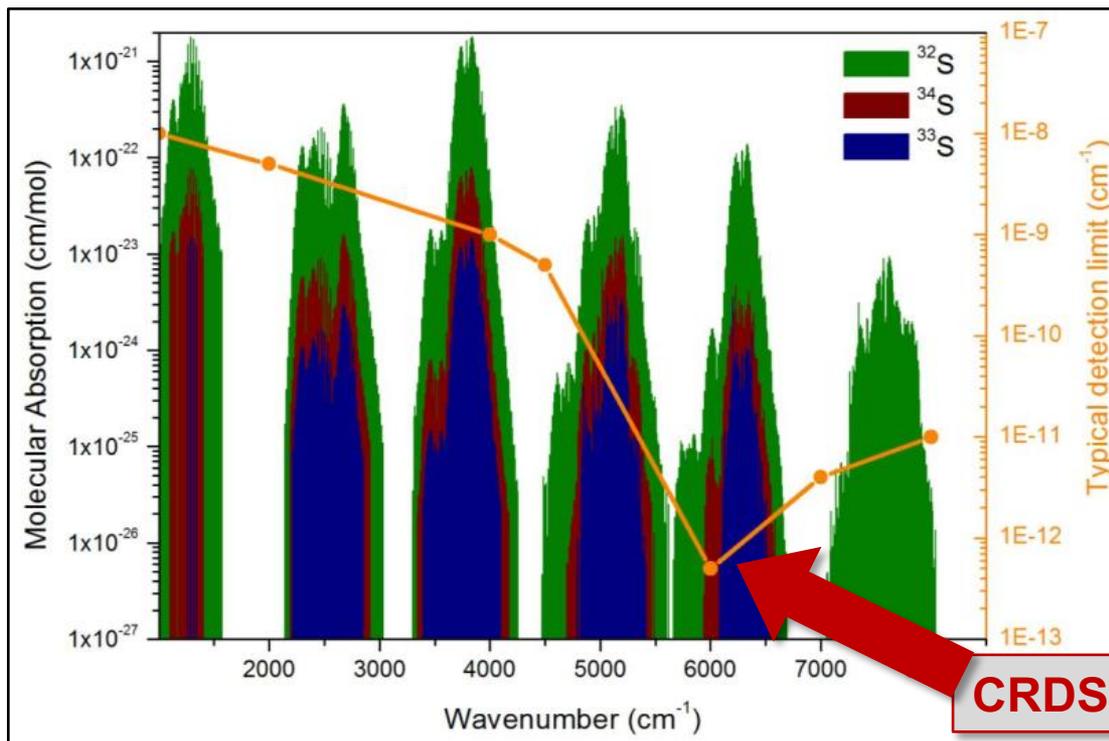
Collecte du H<sub>2</sub>S gazeux

**H<sub>2</sub><sup>32</sup>S , H<sub>2</sub><sup>33</sup>S, H<sub>2</sub><sup>34</sup>S possèdent  
des spectres IR différents**

**Mesure en statique dans  
une cellule optique**



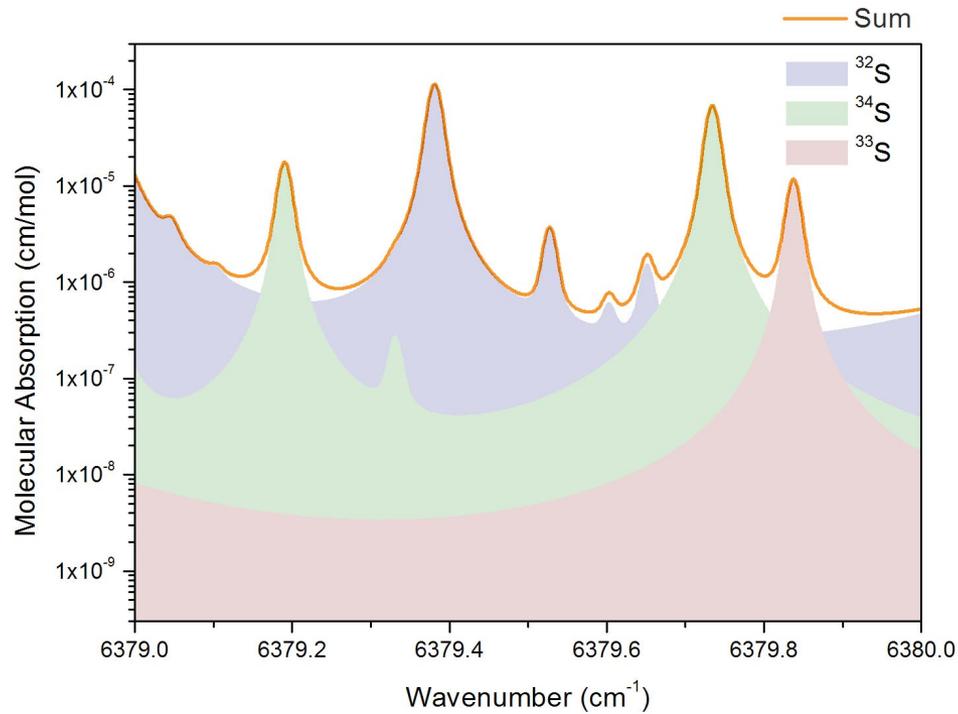
# Propriété spectro H<sub>2</sub>S



Meilleur choix:  
région infrarouge proche  
Absorption intense  
et détecteurs ultrasensibles

**CRDS @ LIPhy**

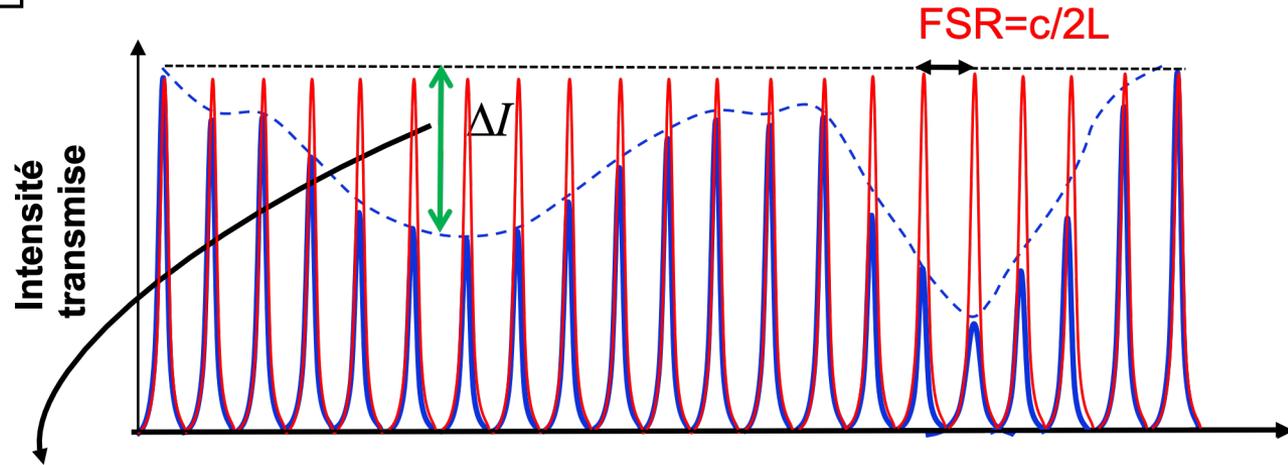
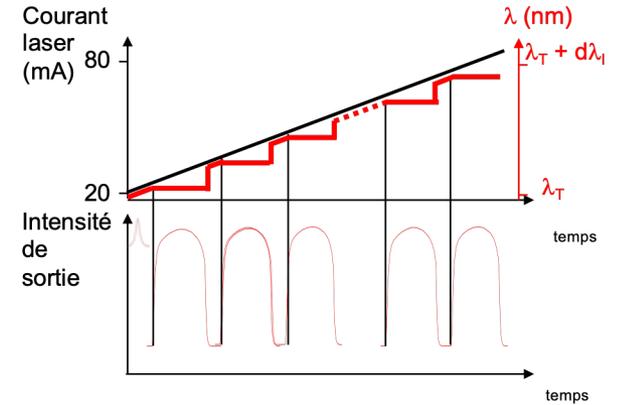
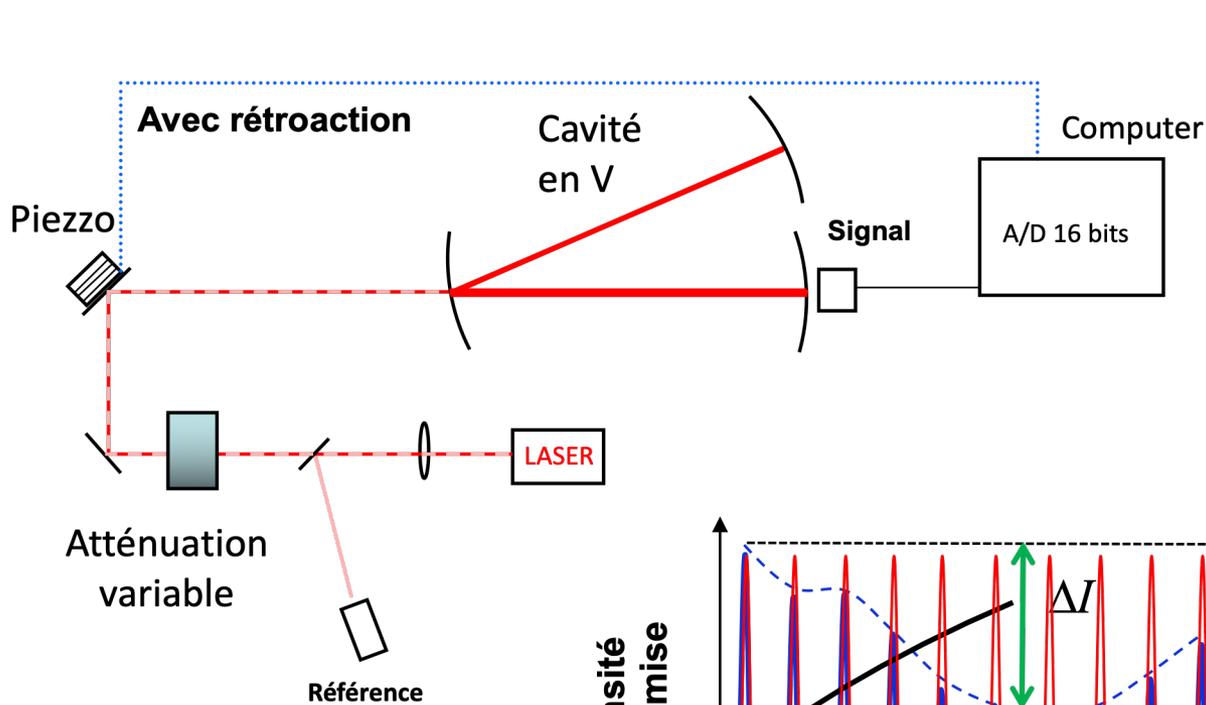
# Propriété spectro H<sub>2</sub>S



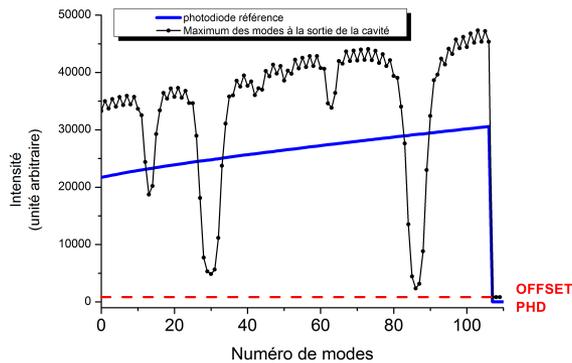
Spectres distincts,  
pas de confusion isobarique  
Il « suffit » de mesurer les  
surfaces des absorptions

Surface  $\sim$  Abondance

# Première tentative OF-CEAS



CEAS : Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy



**Détermination des sommets des modes et évaluation des pertes (RD) de la cavité au dernier point**



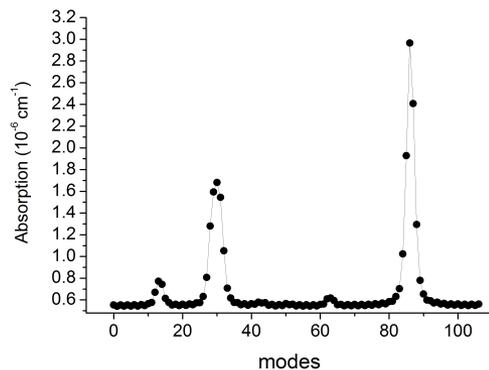
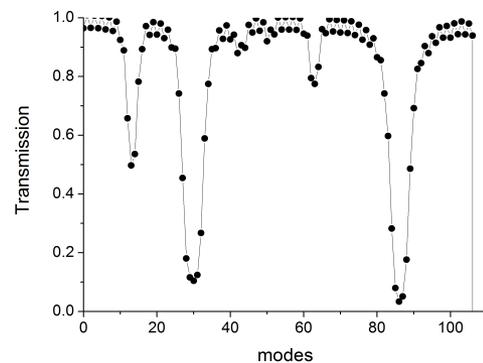
**Transmission de la cavité, rapportée au dernier point**

$$\frac{H_{\max}}{H_k}$$



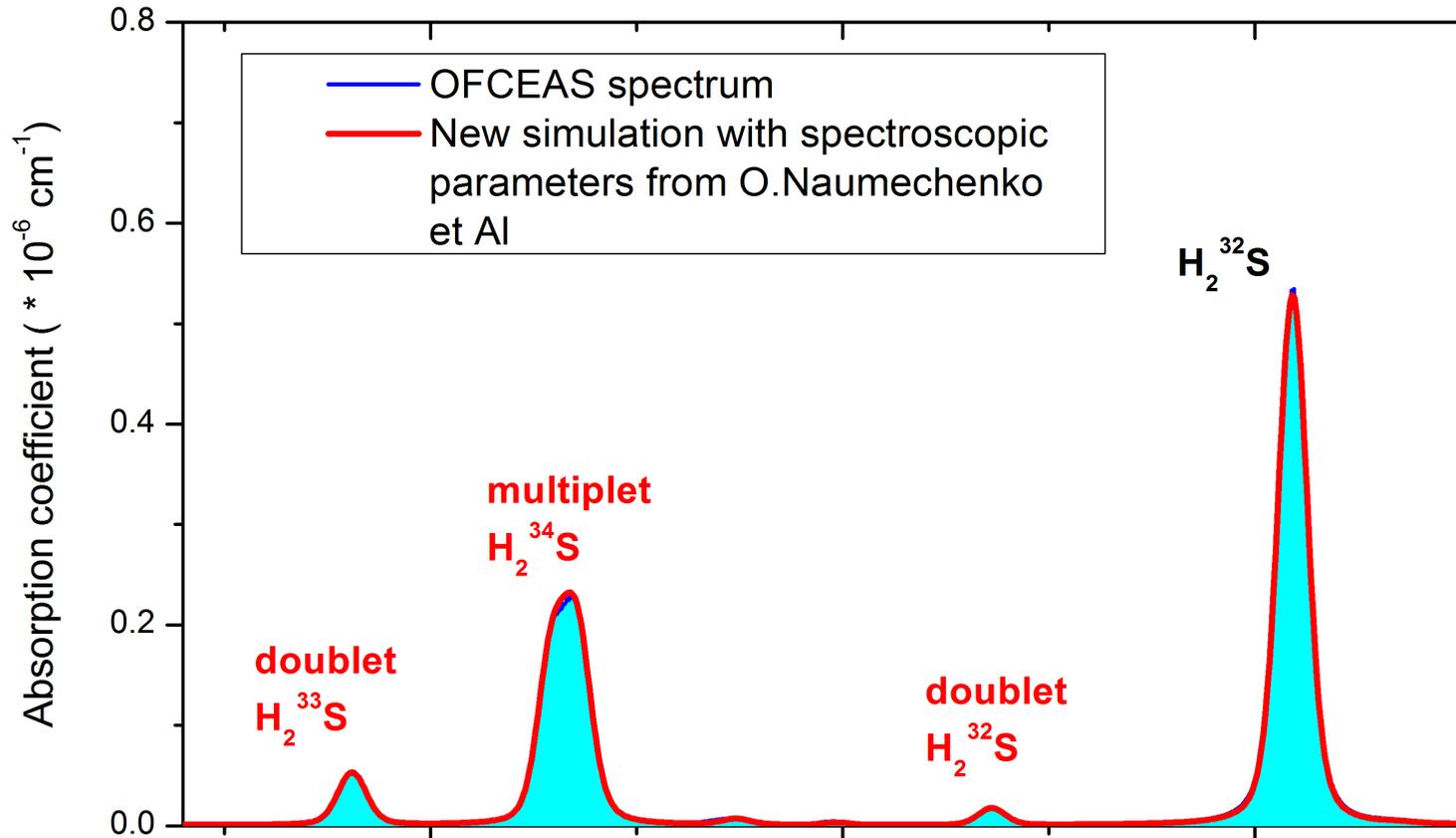
**Calibration de la transmission par les pertes évaluées sur le dernier point**

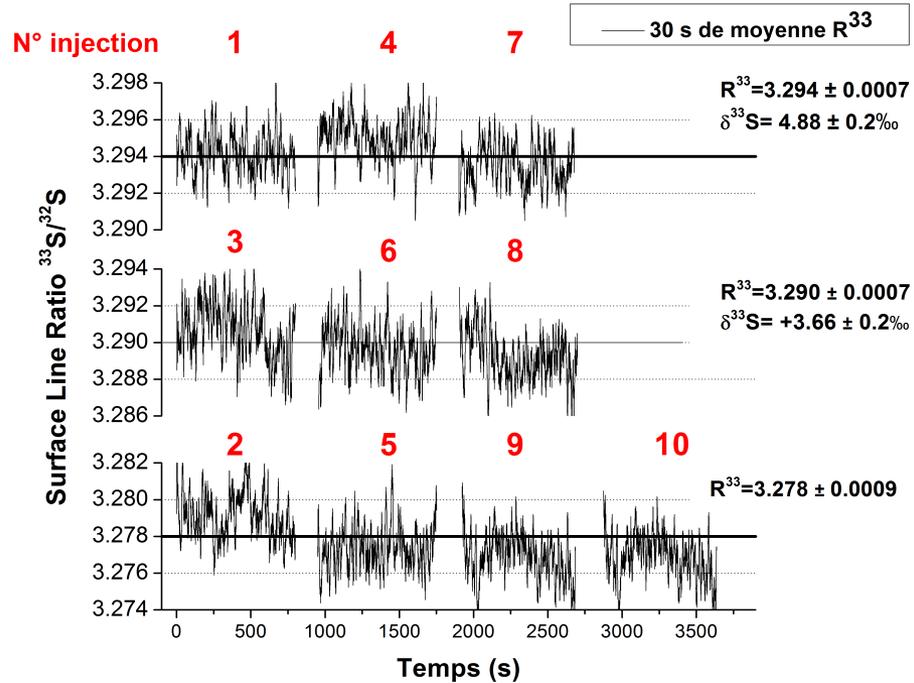
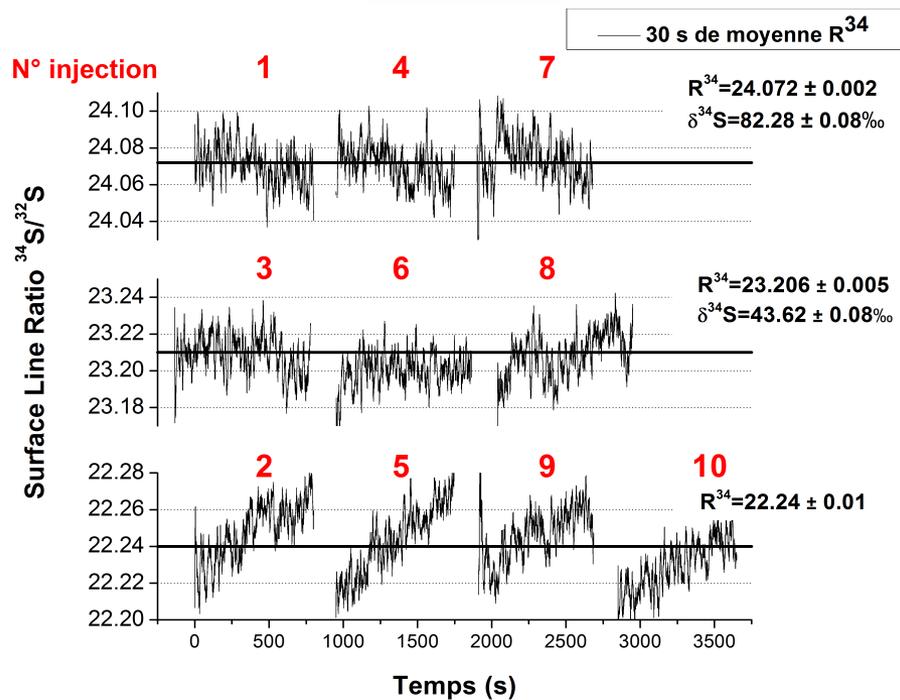
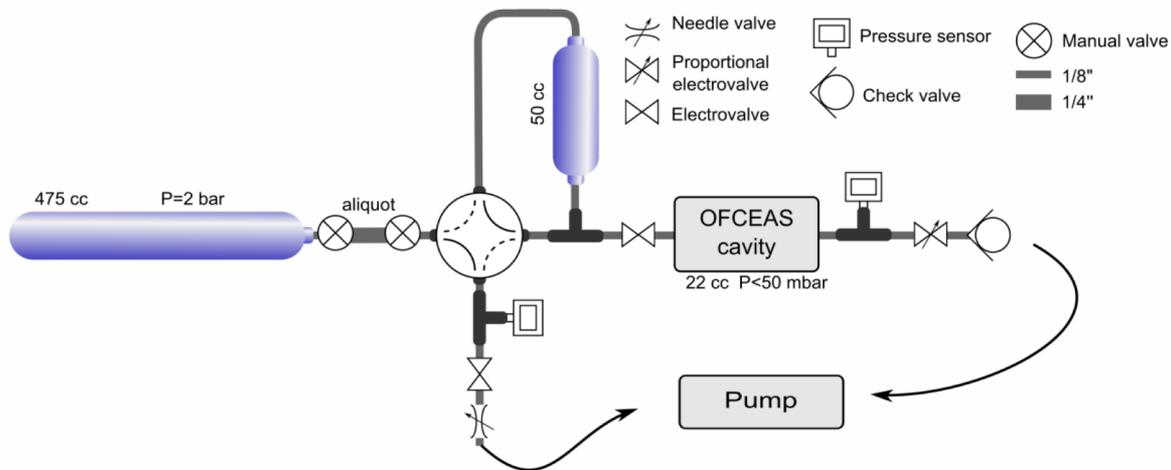
$$\gamma_k = \frac{C^{-1}}{\tau_{\max}} \sqrt{\frac{H_{\max}}{H_k}}$$



# Première tentative OF-CEAS

Condition : T=45°C, P=36mbar, Around 2000 ppmv in N<sub>2</sub>





# Performances OF-CEAS

Voie SO<sub>2</sub> (en ligne)

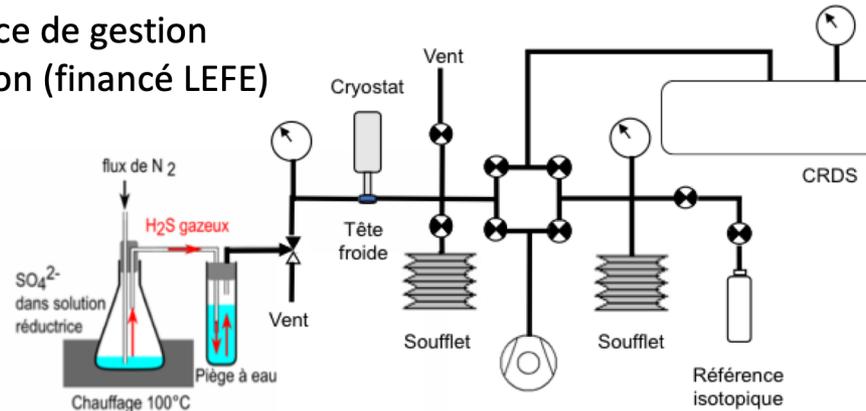
Voie SF<sub>6</sub> (hors ligne)

Isotopes mesurés	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S},$ $\delta^{34}\text{S}, \delta^{36}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S},$ $\delta^{34}\text{S}$
Quantité de soufre utile	0.1 mg	1 mg	0.01 mg/injection ( <b>300 nmol</b> )
Précision $\delta^{34}\text{S}$	0.04 ‰	0.04 ‰	0.08 ‰ ( sur 3x15 min)
Précision $\delta^{33}\text{S}$	Non	0.04 ‰	0.2 ‰ ( sur 3x15 min)
Précision $\delta^{36}\text{S}$	Non	0.5 ‰	Non
Durée	En ligne	<p>qqes heures réduction sulfate</p> <p>1 jour fluoration</p> <p>1 jour analyse IRMS</p> <p><b>+ POLLUANTE</b></p>	<p>15 minutes par injection</p> <p>+ temps de pompage</p> <p>½ h</p>

# VCOF-CRDS

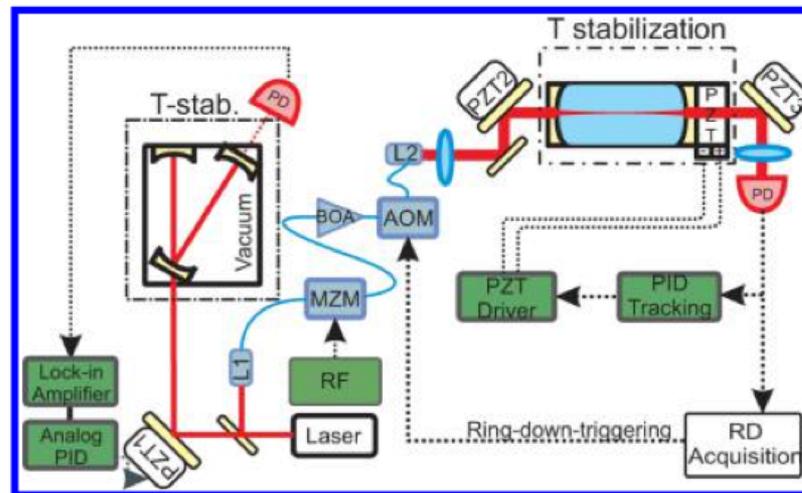
Combiner avantage CRDS (ring-down) et l'OF-CEAS (asservissement laser)

Interface de gestion  
d'échantillon (financé LEFE)

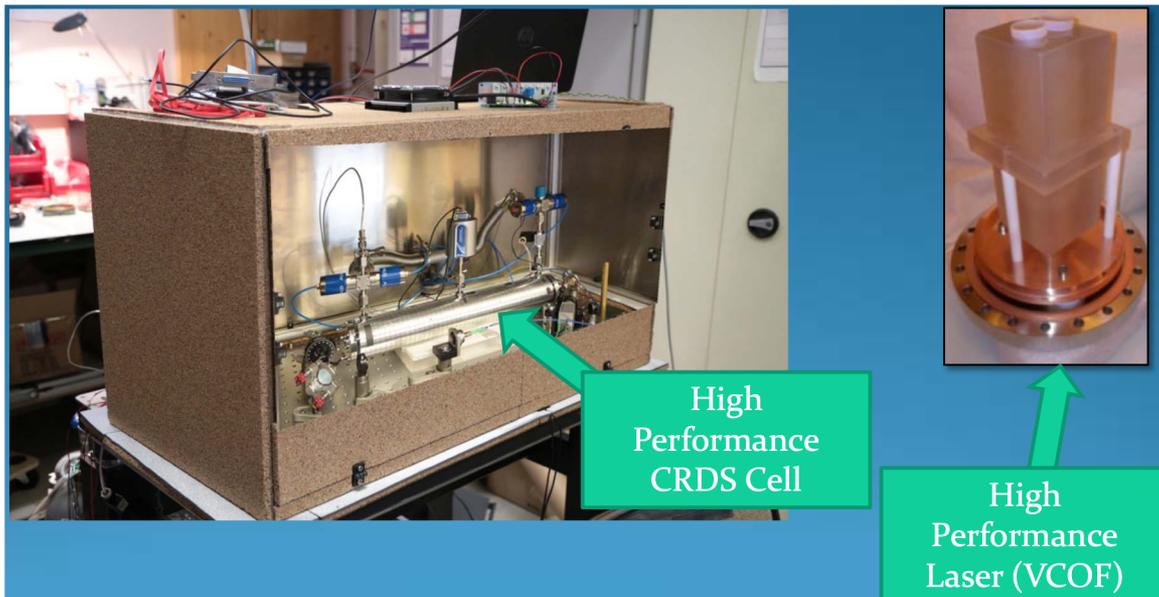


En cours

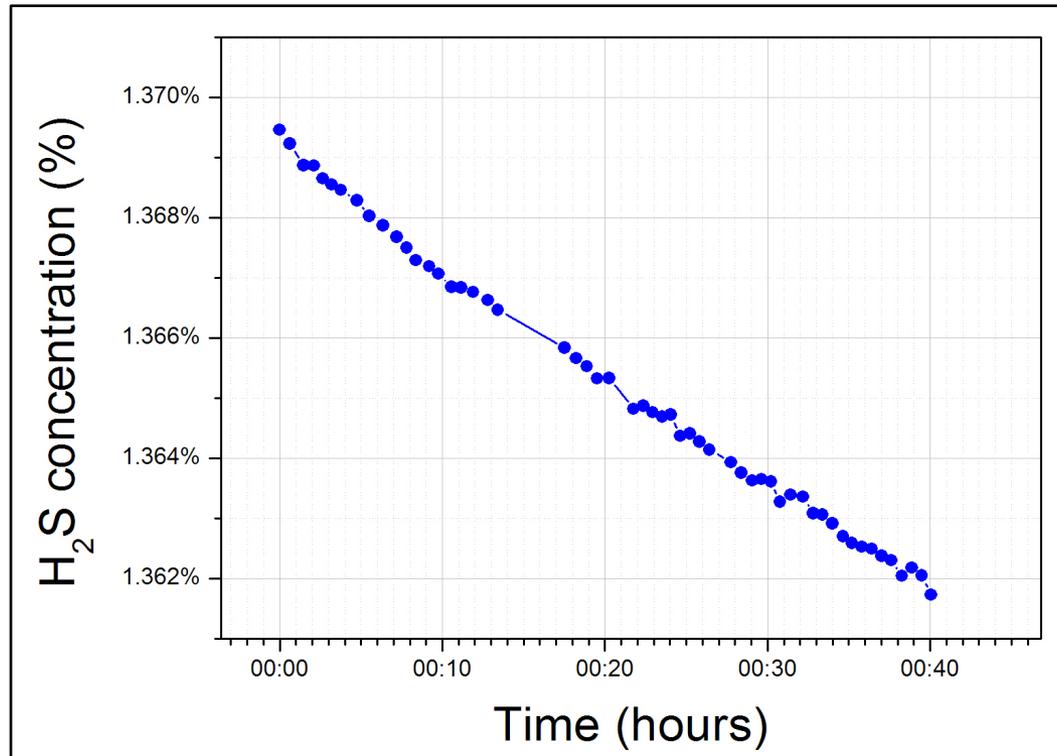
Dispositif:  
Couplage  
VCOF/CRDS



**Figure 1.** Experimental setup of a VCOFCRDS system. On the left-hand side is a v-shaped, evacuated cavity in a thermalized enclosure. On the right side is a CRDS-setup in a thermalized enclosure.



# Performances VCOF-CRDS



Demie-vie de H<sub>2</sub>S

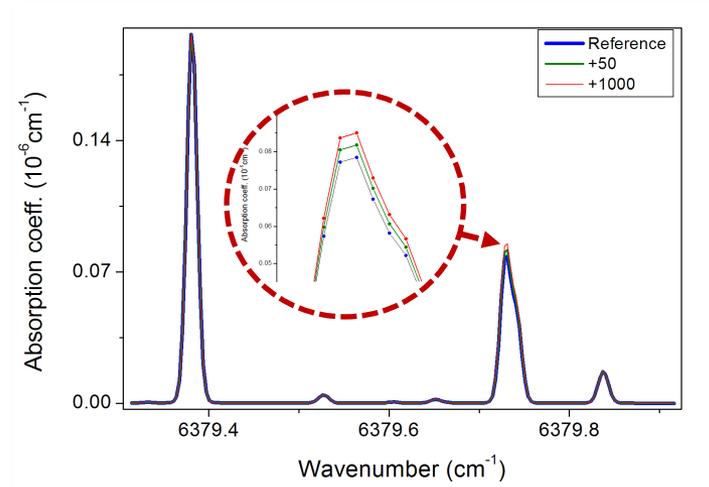
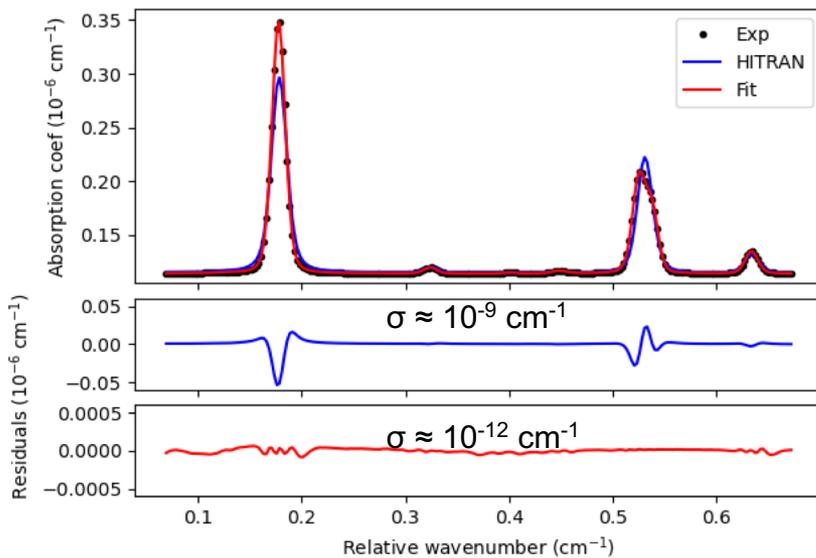
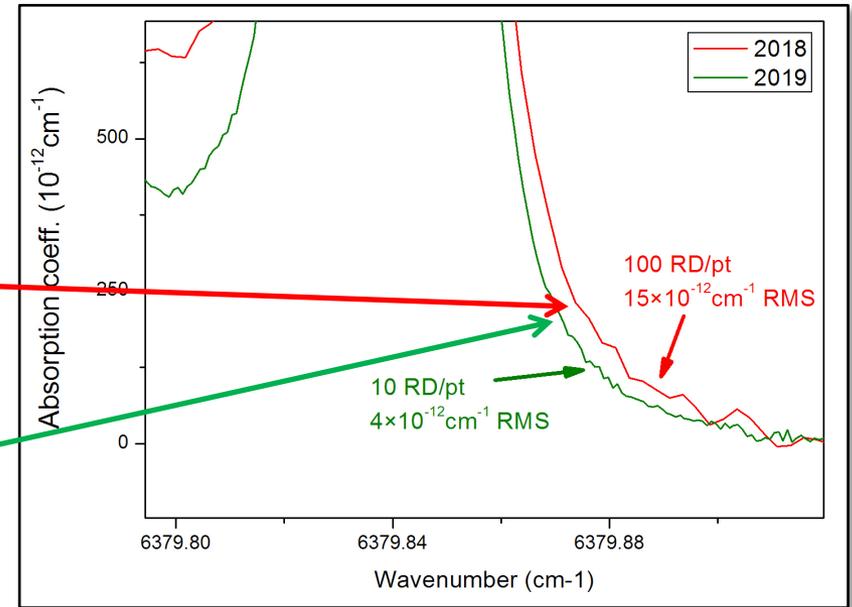
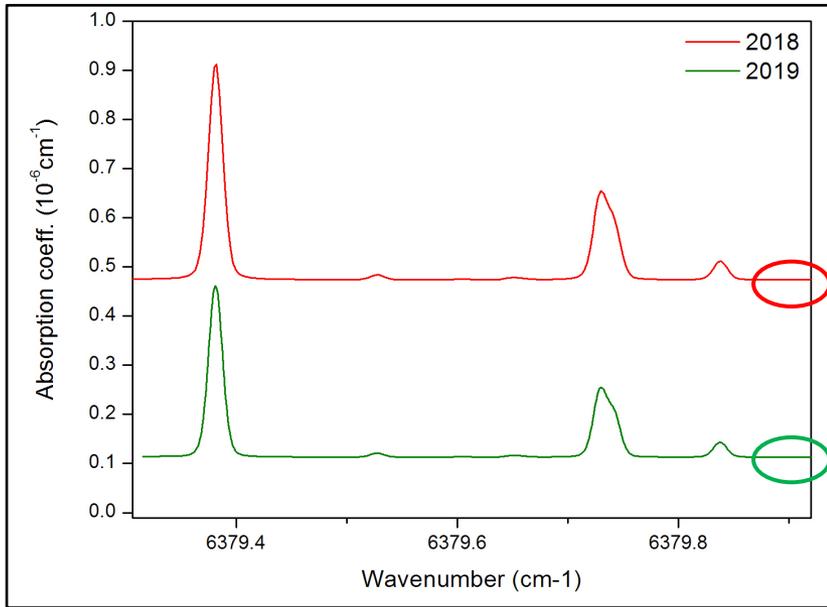
2018 : 30 min

2019 > 5 jours

Cellule traitée à Sulfinert

# Performances VCOF-CRDS

## Sensibilité et vitesse d'exécution

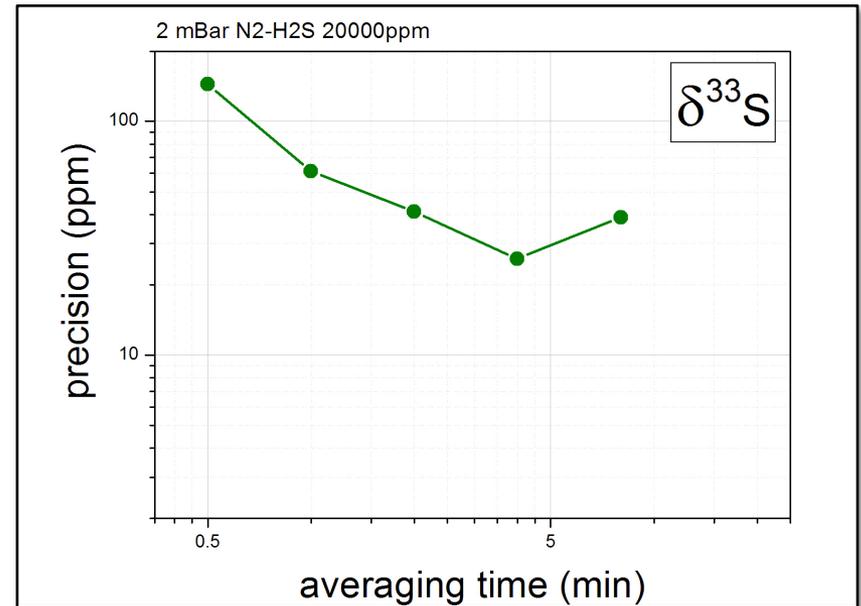
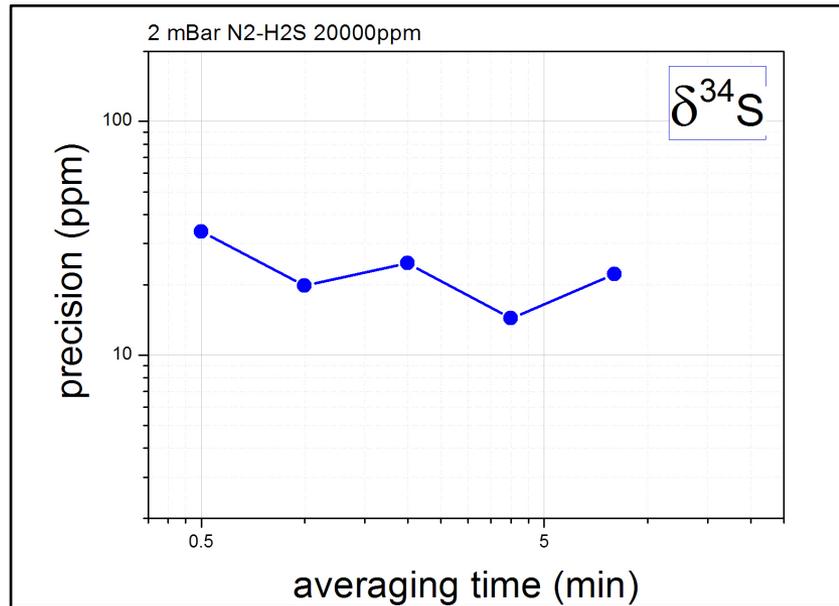


# Performances VCOF-CRDS

## Précision et stabilité

### Variance de Allan

2 % H<sub>2</sub>S / 2 mBar N<sub>2</sub>



Précision : 0.02 ‰ pour 5 min acquisition

# Performances VCOF-CRDS

## Comparaison et Justesse

	IRMS	VCOF	OF-CEAS
Cylindre "+50"	42.6	31.45	47.93
Cylindre "+100"	83.6	84.1	84.81

# Performances OF-CEAS

	Voie SO <sub>2</sub> (en ligne)	Voie SF <sub>6</sub> (hors ligne)	OF-CEAS	VCOF-CRDS
Isotopes mesurés	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S}$ , $\delta^{34}\text{S}$ , $\delta^{36}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S}$ , $\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S}$ , $\delta^{34}\text{S}$ , $\delta^{36}\text{S}$
Quantité de soufre utile	0.1 mg	1 mg	0.01 mg/injection <b>(300 nmol)</b>	<b>0.0012 mg</b> <b>(33 nmol)</b>
Précision $\delta^{34}\text{S}$	0.04 ‰	0.04 ‰	0.08 ‰ ( sur 3x15 min)	<b>0.02 ‰</b> (5 min)
Précision $\delta^{33}\text{S}$	Non	0.04 ‰	0.2 ‰ ( sur 3x15 min)	<b>0.03 ‰</b> (5 min)
Précision $\delta^{36}\text{S}$	Non	0.5 ‰	Non	<b>3 ‰ / 0.1 ‰</b>
Durée	En ligne	qqes heures réduction sulfate 1 jour fluoration 1 jour analyse IRMS	15 minutes par injection + temps de pompage ½ h	5 minutes (target : 1 minute)