

COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DAS ESPÉCIES COM ENXOFRE (OXIDADO E REDUZIDO) EM ÁGUAS MINERAIS SULFÚREAS DA REGIÃO DAS BEIRAS (RESULTADOS PRELIMINARES)

M. J. F. MORAIS (1)

ABSTRACT

Sulfur-bearing species of some thermal and mineral waters associated to the Hercynian granites of the Beira region (Central Portugal), have been analysed in order to establish their isotopic composition. The values obtained show a remarkable variability: $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) (range: -1.3 ; 44.4 ‰ CDT); $\delta^{34}\text{S}$ (HS^-) (range: -29.9 ; 2.0 ‰). Sulfate is always enriched in ^{34}S relative to hydrogen sulfide.

The difference between the $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfate and the associated hydrogen sulfide ($\Delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) - \delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)$; mean value = 31 ‰) is interpreted as showing that biochemical reduction of sulfate is one of the mechanisms influencing the isotopic geochemistry of sulfur in these waters. The sampling covered springs and boreholes as deep as 300 meters.

Keywords: Sulfide mineral waters, isotopes, sulfur

RESUMO

Espécies contendo enxofre, dissolvidas em águas minerais sulfúreas da região da Beira Alta (Portugal Central), foram analisadas para determinação da composição isotópica.

Os valores obtidos revelam um notável intervalo de variação, seja para o $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) (-1.3 a 44.4 ‰ CDT) ou para o $\delta^{34}\text{S}$ (HS^-) (-29.9 a 2.0 ‰); estando o ião sulfato invariavelmente enriquecido em ^{34}S comparativamente ao ião sulfidrato.

A diferença isotópica entre a composição do enxofre para as espécies oxidada e reduzida coexistindo nas águas minerais ($\Delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) - \delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)$; valor médio = 31 ‰) parece indicar a redução bioquímica dos sulfatos como um dos processos que mais significativamente influenciam a geoquímica isotópica do enxofre nestas águas.

Palavras-Chave: Águas minerais sulfúreas, isótopos

(1) Departamento de Ciências da Terra / Inst. Inv. Água, Universidade de Coimbra.

INTRODUÇÃO

A investigação que temos efectuado em emergências minerais dos granitos Hercínicos da região das Beiras contemplou o estudo isotópico de um dos elementos dissolvidos mais distintivo nestas águas: o enxofre.

As águas estudadas têm composição bicarbonatada sódica, são de reacção alcalina e acentuadamente redutoras, traduzindo-se esta última característica pela subsistência de espécies de enxofre reduzido, em coexistência com espécies oxidadas, maioritariamente representadas pelos aniões sulfidrato e sulfato respectivamente.

Damos conta nesta comunicação dos primeiros resultados da composição isotópica do enxofre, procurando nesta prévia abordagem esclarecer possíveis mecanismos que influenciam a geoquímica isotópica do enxofre.

COLHEITA DE AMOSTRAS E ANÁLISES ISOTÓPICAS

Os resultados agora apresentados reportam-se a determinações das relações $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ (nos sulfatos e sulfidratos), em amostras preparadas a partir das águas minerais de: Granjal; Sangemil; Alcafache; Cavaca; S. Pedro do Sul; Carvalhal; Unhais; Longroiva; e Felgueira (Furos AC1, AC2 e AC3). Dentre estas seleccionaram-se algumas amostras para determinação da razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ do oxigénio constituinte dos sulfatos.

A metodologia adoptada na extracção das espécies aniónicas sulfuradas para análise por espectrometria de massa consistiu sucintamente nas seguintes etapas: a) conversão das espécies reduzidas de enxofre para S^{2-} e fixação pelo Zn^{2+} na forma de precipitado ZnS (em fase ulterior o S é extraído do ZnS e fixado em Ag_2S) b) remoção do precipitado da água mãe por filtração c) a água filtrada, contendo o sulfato, foi circulada por coluna de resinas de troca aniónica d) eluição do sulfato e precipitação em meio ácido sob a forma de BaSO_4 . Procura-se com estes procedimentos "congelar" a distribuição original do enxofre (pelas espécies reduzida e oxidada) no momento da colheita.

As análises isotópicas foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Salamanca. Os valores isotópicos são expressos de acordo com a notação δ (‰) relativamente aos padrões de referência CDT e SMOW (para o enxofre e o oxigénio respectivamente).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Da distribuição dos valores de $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ versus $\delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)$ apresentados na figura 1 é possível constatar:
- Grande intervalo de variação na composição isotópica dos sulfatos ($\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$:-1.3 a 44.4 ‰). À excepção de uma amostra, todos os valores de $\delta^{34}\text{S}$ são positivos.

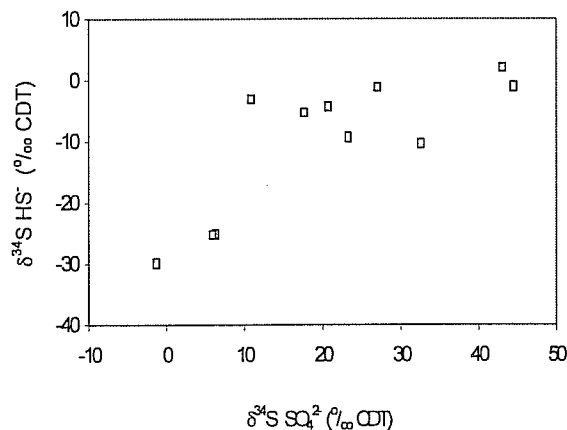


Figura 1 - Relação entre o $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ e o $\delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)$.

- Intervalo de variação igualmente significativo para o $\delta^{34}\text{S}$ (HS^-) (- 29.9 a 2.0 ‰), com largo predomínio dos valores negativos.

- Valores da diferença isotópica ($\Delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) - \delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)$) a oscilarem entre os 14 a 45 ‰, traduzindo um enriquecimento sistemático em ^{34}S do ião sulfato comparativamente ao ião sulfidrato.

O mecanismo frequentemente evocado como responsável pela variável, mas expressiva, separação isotópica nas espécies com enxofre é o do fraccionamento cinético associado à redução microbiológica do sulfato. Este processo remove preferencialmente os isótopos leves de enxofre e oxigénio do sulfato inicial e causa enriquecimento isotópico em ^{34}S e ^{18}O do sulfato remanescente (Hoefs, 1997; Krouse, 1980).

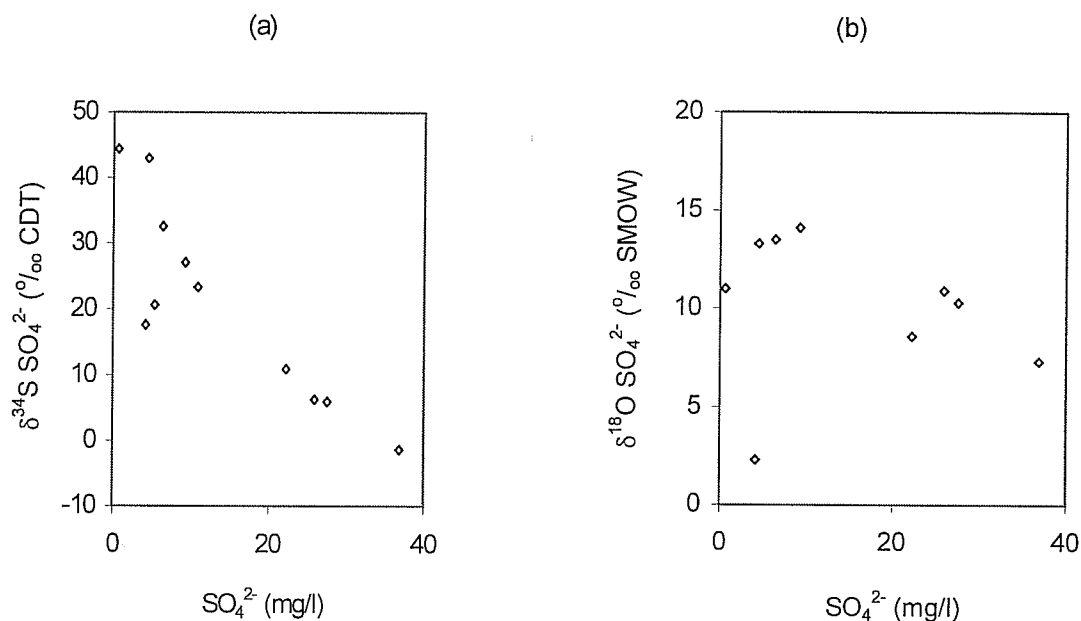


Figura 2 - Relação entre o conteúdo em sulfato e: (a) o $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}); (b) o $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4^{2-}).

Desta forma, a ocorrer redução biológica do sulfato é esperado um enriquecimento em ^{34}S e ^{18}O coincidente com uma diminuição da concentração em sulfato. As relações entre o conteúdo em sulfato e os valores da composição isotópica ($\delta^{34}\text{S}$; $\delta^{18}\text{O}$), apresentados na figura 2, parecem substanciar esta interpretação.

Em primeira análise, os dados apresentados parecem retratar algumas condições para admitir-se plausivelmente a redução bioquímica dos sulfatos como o processo genético responsável pela presença de espécies reduzidas de enxofre nas águas analisadas.

AGRADECIMENTOS

Trabalho desenvolvido no âmbito do Projecto Praxis XXI/2.2.1/CTA/40/94, sob a orientação do Doutor Martim Portugal Ferreira. Uma palavra de agradecimento aos concessionários das nascentes envolvidas neste trabalho, pelo apoio concedido.

BIBLIOGRAFIA

- HOEFS, J., 1997. Stable Isotope Geochemistry. Springer, Berlin, 201 pp.
KROUSE, H. R., 1980. Sulphur isotopes in our environment. In: P. Fritz and J. Ch. Fontes (Editors), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol.1. The Terrestrial Environment, Elsevier, Amsterdam, pp. 435-471.