

ANÁLISE DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E ENXOFRE EM ÁGUAS: TÉCNICAS LABORATORIAIS

Manuel J. F. MORAIS ⁽¹⁾

RESUMO

Descreve-se sucintamente a metodologia usada na extracção das espécies de carbono e enxofre inorgânicos dissolvidos na água para análise por espectrometria de massa dos isótopos estáveis de C e S.

Os processos utilizados estão referenciados como os mais indicados para a obtenção de valores de relações isotópicas que reproduzam com fidelidade as que existem nas águas amostradas.

ABSTRACT

The techniques to be used for the extraccion and purification of S and C species dissolved in water in order to descriminate their isotopic ratios are herein described. These techniques have been used as the most adequate to get the best isotopic discrimination ratios $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{34}\text{S}$. Both the atmosferic and the reactants contaminations are minimized.

(1) Engenheiro Geólogo, Assistente - Dep. Ciências da Terra / Inst. Inv. Água, Universidade de Coimbra.

1 - INTRODUÇÃO

O carbono e o enxofre contam-se entre os elementos que ocorrem dissolvidos em águas subterrâneas e cujos isótopos estáveis (^{13}C , ^{12}C ; ^{34}S , ^{32}S) são frequentemente utilizados como ferramentas auxiliares na explicitação da complexa dinâmica dos processos hidrogeoquímicos.

A técnica de espectrometria de massa consiste na medição de uma relação isotópica (p.ex. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$; $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) numa amostra (R_x), comparativamente a um padrão internacional (R_s). Este mecanismo de medida conduz ao uso da notação δ para expressar as diferenças na medida da relação isotópica da amostra *versus* padrão, sendo definido por: $\delta_x(\text{‰}) = (R_x/R_s - 1) \times 10^3$; x refere-se ao isótopo mais pesado do elemento em questão.

A obtenção de valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$ para uma dada amostra implica uma sequência de processos de tratamento (físicos e químicos) que, no caso de elementos dissolvidos numa água, podemos dividir esquematicamente em duas etapas:

1ª - extracção por precipitação do elemento da água a amostrar, incorporando-o num mineral estável (p.ex. SrCO_3 para o C; BaSO_4 para o S).

2ª - Conversão do mineral para um gás puro, conveniente para análise isotópica (CO_2 para o C; SO_2 para o S).

O intenso manuseamento a que uma amostra é sujeita, desde o momento de colheita até à determinação analítica final, torna importante relevar as fortes possibilidades de alteração da sua composição isotópica original; essa alteração pode ser originada por contaminação (atmosférica e por reagentes químicos adulterados), ou por fraccionamento isotópico.

Focaremos nesta comunicação os processos de colheita e as técnicas de tratamento nas diversas operações inerentes à 1ª etapa, com as correspondentes precauções a tomar, por forma a reter o valor de δ original do isótopo a investigar.

2 - TÉCNICAS DE EXTRACÇÃO E TRATAMENTO DO PRECIPITADO

As águas objecto do nosso estudo, emergem dos granitos hercínicos das Beiras, são termais e minerais, têm composição bicarbonatada sódica, sulfidratada, comportamento alcalino e redutor. O carbono inorgânico dissolvido está maioritariamente integrado no anião HCO_3^- ; constata-se a existência de espécies de enxofre nas formas reduzida e oxidada, principalmente como HS^- e SO_4^{2-} , respectivamente, com tiosulfatos metastáveis.

Bicarbonatos, sulfidatos e sulfatos, são assim as espécies que controlam a composição isotópica em carbono e enxofre neste tipo de águas.

Diversamente das análises isotópicas realizadas directamente sobre uma água (*v.d.* $\delta^{18}\text{O}$; δD), a determinação dos $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$ "obriga" à extracção dos elementos por precipitação em meio alcalino (sob a forma de carbonatos ou sulfuretos) ou ácido (caso dos sulfatos), por adição de um sal adequado à água . Esta técnica é designada por extracção por precipitação directa e é reconhecidamente a mais apropriada.

A quantidade de precipitado necessário para análise espectrométrica condiciona o volume de água a amostrar (implicitamente a quantidade de reagentes necessária à precipitação dos elementos). Por isso é importante conhecer a composição química da água a amostrar.

2.1- Carbono (*vd.* esquema 1)

Por adição de uma base forte (p. ex. NaOH) à amostra de água a tratar, convertem-se as espécies contendo carbono em CO_3^{2-} que precipitarão por adição de um sal (p. ex. SrCl_2) sob a forma de carbonatos (SrCO_3 neste caso).

Precauções: a) A solução alcalina utilizada deve estar livre de carbonatos; a utilização de solução contaminada conduz a valores de $\delta^{13}\text{C}$ com contaminação atmosférica; b) adicionar quantidades de reagentes que permitam a precipitação completa dos carbonatos, evitando desta forma o fraccionamento isotópico; c) isolar do contacto com a atmosfera a amostra, acautelando a absorção e/ou troca isotópica com CO_2 atmosférico, que poderia enriquecer a amostra em isótopos pesados.

Os procedimentos adoptados nas fases seguintes de tratamento, que incluem a filtração da amostra (realizada em caixa de luvas com atmosfera inerte), a secagem do precipitado (em exsiccadores a vácuo) e a conservação (em frascos selados, armazenados em atmosfera seca), reduzirão as possibilidades de contaminação ou de fraccionamento isotópico com o carbono atmosférico.



(a) - NaOH - O necessário para elevar o pH a > 9.

- SrCl₂ em excesso para garantir precipitação completa dos carbonatos.

(b) - Quantidade mínima para análise 20 mg (contudo, prover o dobro para eventual repetição da análise).

Esquema 1 - Principais fases na extração e recuperação do carbono dissolvido na água.

2.2 - Enxofre (*vd.* esquema 2)

As espécies reduzidas de enxofre são inicialmente convertidas para S^{2-} e fixadas com Zn^{2+} sob a forma de precipitado de ZnS ; a precipitação deverá ser completa. Desta forma bloqueia-se a possível oxidação (por acção bacteriana ou oxigenação) das espécies reduzidas, evitando a redistribuição do enxofre originalmente presente. Em laboratório o precipitado é removido da água mãe por filtração.

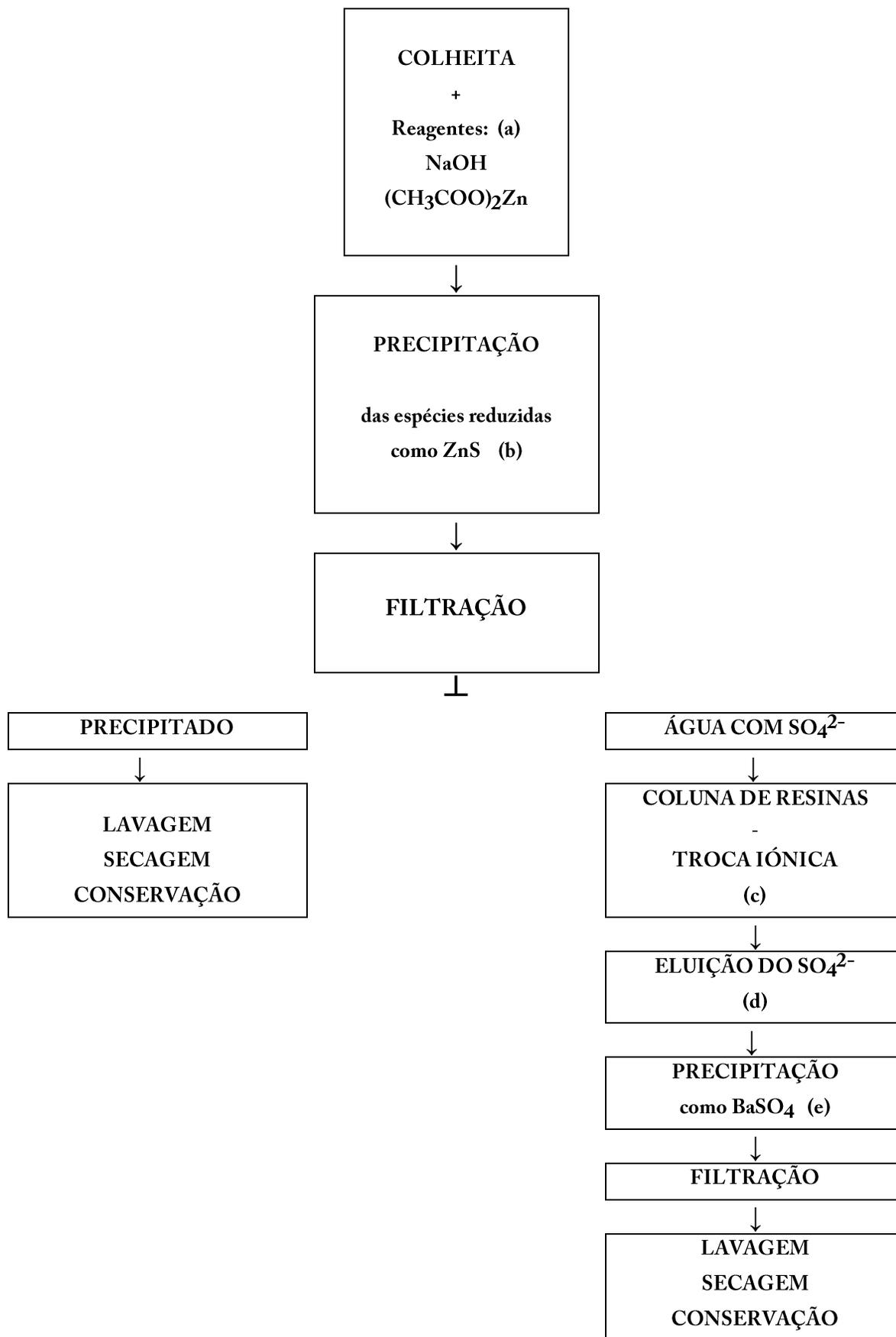
A água filtrada, que ainda contem os sulfatos, é depois circulada por uma coluna de resinas de troca aniónica, fortemente básicas, sob a forma de cloreto. Para águas com baixos valores de SO_4^{2-} , este procedimento revela-se tecnicamente vantajoso, pois permite a concentração dos sulfatos na coluna reduzindo o volume da amostra, o que possibilita um melhor controlo da precipitação e filtração; além disso, limita o efeito de co-precipitação com o $BaSO_4$ pois remove os cátions (com excepção do Na) da amostra original, tornando o precipitado mais puro. A eluição do sulfato é feita com a passagem de uma solução de NaCl pela coluna, promovendo também a regeneração das resinas. Sulfuretos e sulfatos podem ser secos e armazenados como atrás se recomenda.

3 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

No estado actual de conhecimentos, estes processos são os mais indicados na colheita e tratamento de amostras de água para análise do $\delta^{13}C$ e $\delta^{34}S$. Esta 1ª etapa (extracção e tratamento do precipitado) é de fundamental importância na retenção da composição isotópica original da amostra para posterior obtenção de valores analíticos susceptíveis de tratamento quantitativo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Martim Portugal Ferreira, coordenador de um projecto de investigação Praxis 2/2.1/CTA/40/94 sobre águas termais e minerais da região das Beiras que viabilizou o projecto e construção de equipamento para suporte operacional aos processos de colheita e tratamento das amostras. Quero ainda agradecer-lhe a sempre inestimável revisão do texto. Aos Dr. Fernando Gomes da Silva e Dr. Joaquim Tomás Ferreira do Departamento de



Esquema 2 - Principais fases na extração e recuperação do enxofre dissolvido na água.

Anotações do Esquema 2

- (a) - NaOH - O necessário para elevar o pH a >12.
- Acetato de Zinco em excesso, para garantir precipitação completa dos sulfuretos.
- (b) - No laboratório, o S é extraído do ZnS e fixado em Ag₂S, que possui melhores características de queima para conversão em SO₂;
quantidade mínima de Ag₂S -20 mg .
- (c) - Coluna de resinas de troca aniônica na forma de cloreto, fortemente básicas .
Não ultrapassar a capacidade de troca iônica das resinas.
- (d) - Eluição dos sulfatos realizada com uma solução de NaCl.
- (e) - Precipitação dos sulfatos, a quente, em solução ácida, com adição de BaCl₂;
quantidade de BaSO₄ -30 mg .
- Nota - Para eventual repetição da análise prover o dobro de Ag₂S e BaSO₄.

Ciências da Terra quero expressar o meu agradecimento pela sua constante disponibilidade e valiosas contribuições no ultrapassar de algumas dificuldades de carácter técnico.

Em fase posterior, a determinação analítica decorre no Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Salamanca, sob a coordenação dos Prof. Ugidos Meaña e Dr. Clemente Récio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BISHOP, P.K. (1990). Precipitation of dissolved carbonate species from natural waters for $\delta^{13}\text{C}$ analysis - A critical appraisal. *Chemical Geology (Isotope Geosc. Sec.)*. 80, pp. 251-259.

GLEASON, J. D. *et. al.* (1969). Extraction of dissolved carbonate species from natural water for carbon isotope analysis. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*. 650-D, pp. 248-250.

HENDERSON, T. (1984). Geochemistry of ground-water in the Northern Great Plains. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*. 1402-C, 84 pp.

NEHRING, N. L. *et. al.* (1977). Techniques for the conversion to carbon dioxide of oxygen from dissolved sulfate in thermal waters. *Geothermics*. 5, pp. 63-66.

TRUEDELL, A. H., HULSTON, J.R. (1980). Isotopic evidence on environments of geothermal systems. In " *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* ", Ed. Fritz, P., Fontes, J.Ch., pp.179-225.