

## ISÓTOPOS DE AZUFRE Y COMPUESTOS DERIVADOS

Soler, A.; Otero, N.; Rosell, M.; Carrey, R.; Domènech, C.

Grup de Mineralogia Aplicada i Geoquímica de Fluids

Dep. Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona

El azufre tiene cuatro isótopos estables que se encuentran en la naturaleza en las siguientes abundancias relativas:

$$^{32}\text{S} = 95,02\%$$

$$^{33}\text{S} = 0,75\%$$

$$^{34}\text{S} = 4,21\%$$

$$^{36}\text{S} = 0,02\%$$

Aunque la relación  $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$  es la que tendrá mayor fraccionamiento isotópico al tener mayor diferencia de masa, por convención se usa la relación  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  ya que el  $^{34}\text{S}$  es el isótopo más abundante entre los de menor abundancia relativa.

El azufre se presenta en la naturaleza en cinco estados de oxidación: -2, 0, +2, +4 y +6, siendo las especies mayoritarias en medios acuosos naturales:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Este elemento se encuentra principalmente en forma de sulfatos y sulfuros minerales, sulfato y  $\text{HS}^-$  disueltos en el agua y  $\text{H}_2\text{S}$  gas. El azufre orgánico es un componente de compuestos orgánicos como sustancias húmicas, keroseno, y hidrocarburos. Las fuentes de azufre atmosférico son principalmente naturales y tecnogenéticas (Fig. 3.1). El azufre es un nutriente esencial para la vegetación, un compuesto mayoritario del agua marina y de los sedimentos marinos.

Los sulfuros presentes en rocas con un origen directo o indirecto en el manto (basaltos, granitoides, etc) presentan valores de  $\delta^{34}\text{S}$  cercanos al 0‰, indicando fraccionamientos muy pequeños o inexistentes. La composición isotópica del sulfato marino ha sufrido cambios importantes a lo largo de los tiempos geológicos (Claypool et al., 1980), con valores de  $\delta^{34}\text{S}$  más altos debidos a la pérdida de  $^{32}\text{S}$  por procesos de reducción bacteriana de sulfato y precipitación de pirita, y valores más bajos de  $\delta^{34}\text{S}$  debidos a periodos geológicos en los que predomina el aporte de sulfato enriquecido en  $^{32}\text{S}$  procedente de la oxidación de sulfuros, la cual no conlleva fraccionamiento isotópico. Estas variaciones de la  $\delta^{34}\text{S}$  del sulfato marino han quedado reflejadas en el transcurso de los tiempos geológicos en las evaporitas marinas (Fig. 3.2). La composición isotópica del sulfato marino actual es de +21‰. Las evaporitas terrestres muestran valores generalmente más ligeros, a no ser que correspondan a sulfatos marinos reciclados (Fig. 3.3). Por otro lado, algunos contaminantes como los fertilizantes, presentaran la composición isotópica en función de los reactivos utilizados (Fig. 3.3), presentando diferentes composiciones isotópicas en función de si se han utilizado sulfuros o sulfatos (Vitòria et al., 2004).

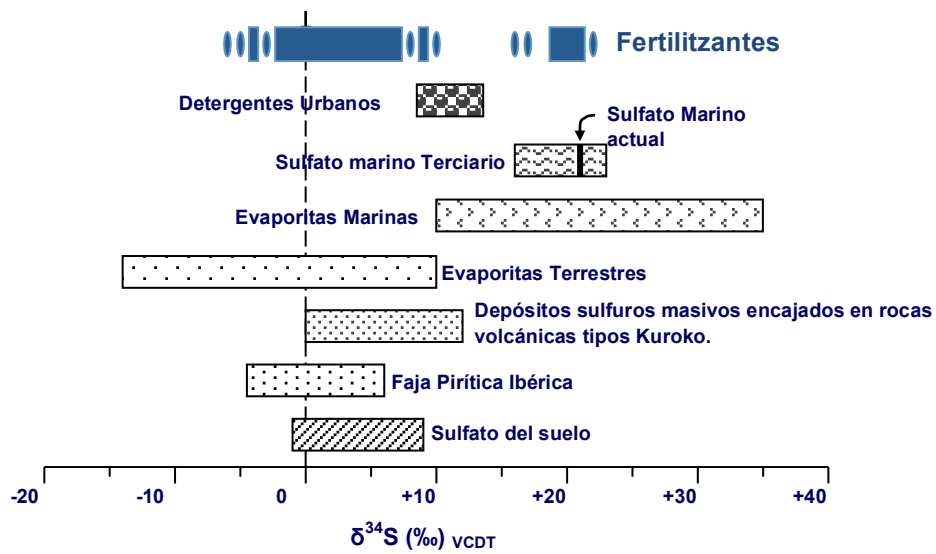


Figura 3.1. Variaciones en la  $\delta^{34}\text{S}$  del azufre y los compuestos de azufre en diferentes materiales naturales y compuestos antrópicos. Según Vitòria et al., (2004).

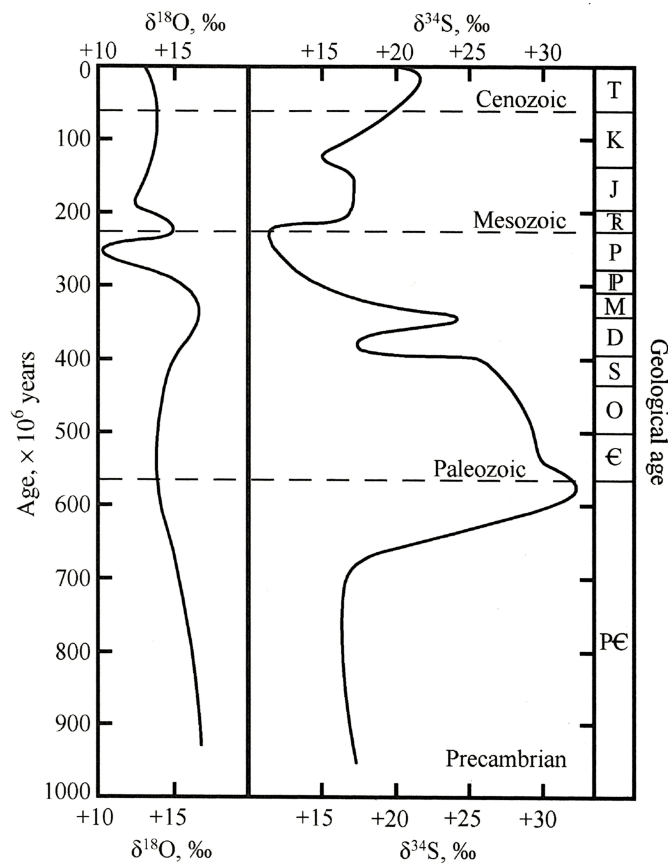


Figura 3.2 Variaciones en la  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfato disuelto en el mar a lo largo de los tiempos geológicos. Según Claypool et al., (1980)

El hecho de que la molécula del sulfato tenga dos isótopos permite acotar mucho mejor su uso como trazador del sulfato. De esta manera se pueden discriminar fuentes que tienen la misma composición isotópica de azufre pero distinta composición isotópica del oxígeno (Figura 3.3). Por ello tiene una gran utilidad en estudios ambientales (Otero et al. 2002, 2003; 2005).

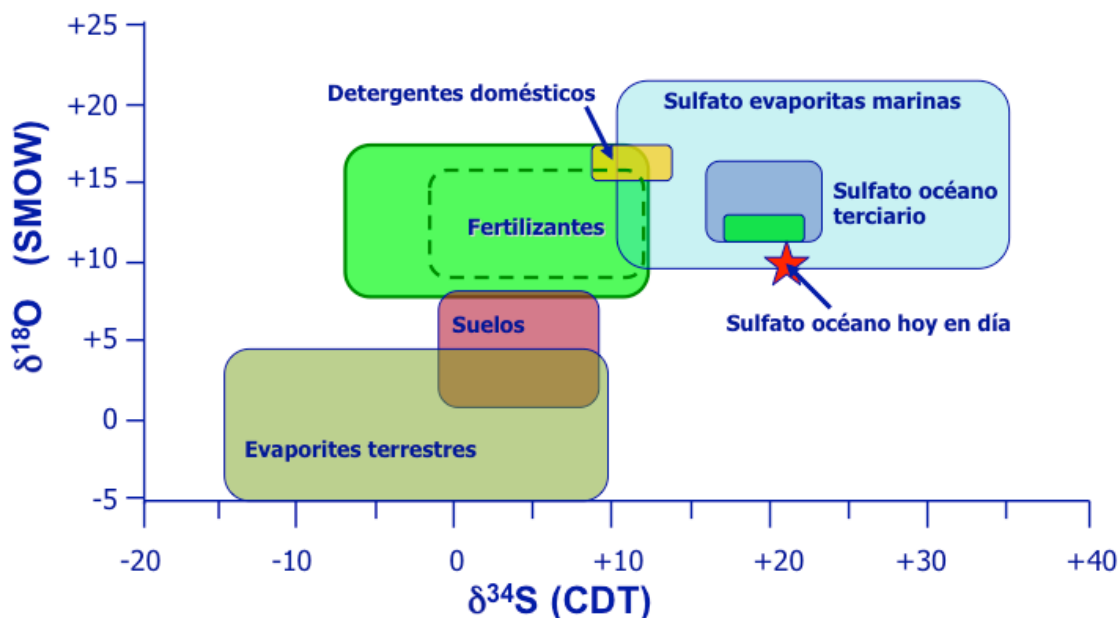


Figura 3.3. Variaciones en la  $\delta^{34}\text{S}$  y la  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfato en diferentes materiales naturales y compuestos antrópicos. Según Vitòria et al. (2004).

La especie de azufre predominante en aguas subterráneas es el sulfato, y en menor medida el  $\text{H}_2\text{S}$ . Generalmente, el sulfato presente en aguas subterráneas es inicialmente controlado por el sulfato atmosférico, si bien la adición posterior de sulfato por interacción agua-roca en la zona no saturada y saturada suele borrar la señal atmosférica. En zonas costeras o con actividades industriales con combustión de combustibles fósiles, la contribución de S atmosférico procedente del aerosol marino o de la contaminación industrial, respectivamente, pueden ser seguidas a través de las aguas subterráneas.

El sulfato disuelto en las aguas subterráneas procede habitualmente de la disolución de minerales, ya sean sulfatos o sulfuros, naturales o antropogénicos como los sulfatos sintéticos utilizados como fertilizantes. La composición isotópica del S y O del sulfato en aguas subterráneas es especialmente útil en el conocimiento del origen de la salinidad, permitiendo poner de manifiesto la influencia de las actividades agrícolas e industriales en la contaminación de aguas subterráneas y superficiales. De una forma similar al azufre, la  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfato es una importante herramienta para trazar el ciclo del azufre, que a menudo ayuda a comprender las condiciones redox de las aguas subterráneas (Van Stempvoort y Krouse, 1994).

La reducción bacteriana del sulfato da lugar a grandes variaciones de la composición isotópica del sulfato, ya que la reacción de sulfato-reducción es mucho más rápida para el isótopo de masa 32 que para el isótopo de masa 34, pudiendo llegar a fraccionamientos de hasta un 40‰ para el azufre (Clark & Fritz, 1997) (Fig. 3.4). De forma similar, durante la sulfato reducción bacteriana, también tiene lugar un enriquecimiento isotópico del oxígeno de la molécula de sulfato, el cual llega a un valor constante correspondiente al equilibrio termodinámico entre el agua y el sulfato, que suele ser cercano al 30‰ a temperaturas habituales para aguas subterráneas (Fritz et al., 1980). Por tanto, en aquellos acuíferos en los que las condiciones redox conlleven procesos de reducción biótica o abiótica de sulfato se observaran variaciones a valores crecientes de  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ . Según Van Stempfort et al (1990) el sulfato no fracciona en reacciones de

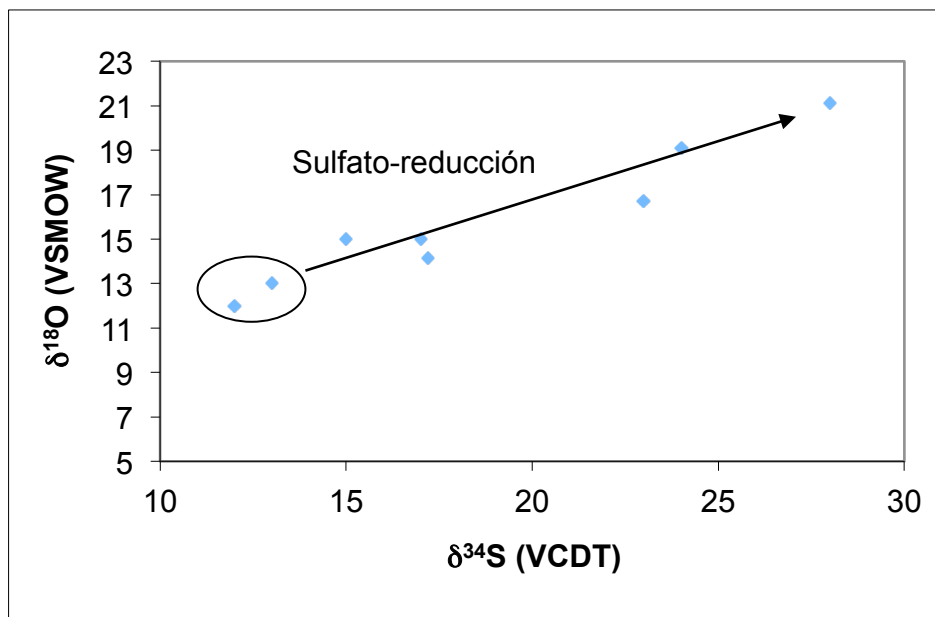


Figura 3.4. Evolución isotópica del sulfato disuelto en el agua durante un proceso de sulfato reducción. La reacción preferente del  $^{32}\text{S}$  da lugar a un progresivo enriquecimiento del sulfato residual en  $^{34}\text{S}$ .

El intercambio isotópico entre los oxígenos de la molécula del agua y del sulfato, es muy lento en las condiciones ambientales del agua superficial y para las temperaturas normales del agua subterránea ( $<100^\circ\text{C}$ ). Por este motivo la composición isotópica del oxígeno del sulfato disuelto en las aguas presentará la composición del sulfato original, en el caso de proceder de la disolución de un sulfato preexistente. En el caso en que el sulfato disuelto en las aguas proceda de la oxidación de un sulfuro, los oxígenos del sulfato disuelto procederán del oxígeno disuelto en el agua y del oxígeno de la molécula del agua, y por tanto estarán en equilibrio con ésta. Por este motivo, a partir de la composición isotópica del oxígeno de la molécula del agua y del sulfato disuelto se puede determinar si el sulfato disuelto procede de la disolución de un sulfato o de un sulfuro (Van Stempfort y Krouse, 1994) (Fig. 3.5).

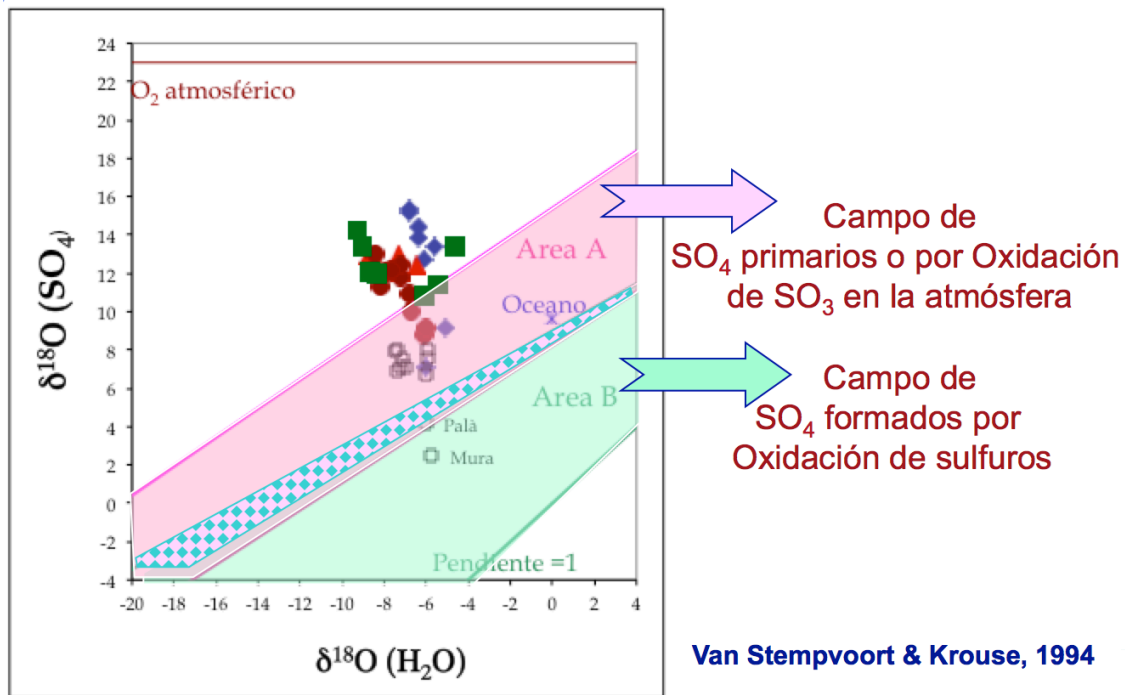


Figura 3.5. Campo de los sulfatos formados por oxidación de sulfuros (area B) y por oxidación de  $\text{SO}_2$  atmosférico o de disolución de sulfatos (area A). Según Van Stempvoort y Krouse, (1994).

La composición isotópica del azufre del sulfato o de alguna sal o compuesto con azufre permite: conocer el origen de la salinidad, discriminar entre sulfato natural y antrópico, inclusive entre diferentes fuentes antrópicas. Son numerosos los estudios mediante  $^{34}\text{S}$  y  $^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  para determinar si hay intrusión salina; existe contaminación por aguas ácidas de mina; el alcance de la lluvia ácida en centrales térmicas, ciudades, industrias; las condiciones redox del acuífero; el origen de las emisiones de  $\text{H}_2\text{S}$ , etc. En el caso de aguas subterráneas, son numerosos los casos donde se aplica la composición isotópica de este compuesto para determinar la procedencia de la contaminación (Otero et al., 2007; 2008). Así mismo, una de las fuentes de sulfato en las aguas y los suelos suele ser la deposición como particulado sólido, por lavado de la atmosfera durante la lluvia o en el agua de lluvia de compuestos de azufre atmosféricos procedentes de la combustión de combustibles fósiles. También son numerosos los trabajos que utilizan la composición isotópica del sulfato para estudiar la procedencia de este compuesto o la influencia de la lluvia ácida en el medio. Puig et al. (2007); Wadleigh et al. (1996).

Mas información en Clark y Fritz (1997); Vazquez-Suñé et al. (2009).

Ver citas bibliográficas en:

[http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/BIBLIOGRAFIA\\_Tema\\_2.pdf](http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/BIBLIOGRAFIA_Tema_2.pdf)