

## Estado(s) do enxofre em rochas vítreas da ilha da Boavista (Cabo Verde): primeiros resultados de um estudo espectroscópico

M. O. Figueiredo<sup>(a,1)</sup>, T. Pereira da Silva<sup>(a,1)</sup>, J. A. P. Mirão<sup>(b,2)</sup>  
& J. J. Amaral Ferreira<sup>(c,3)</sup>

a – Centro de Cristalografia e Mineralogia, IICT, Al. D. Afonso Henriques, 41-4º, 1000-123 Lisboa,  
& CENIMAT, Fac. Ciências e Tecnologia, Univ. Nova de Lisboa, 2859-516 Caparica  
b – Centro de Geofísica, Universidade de Évora, Apartado 94, 7002-554 Évora  
c – Laboratório do Instituto Geológico e Mineiro, Rua da Amieira, 4466-956 S. Mamede de Infesta  
1 – crysmin@clix.pt; 2 – jmirao@uevora.pt; 3 – jorge.ferreira@igm.pt

### RESUMO

**Palavras-chave:** enxofre; eídros; *XANES*; Cabo Verde.

Apresentam-se os resultados de um estudo por espectroscopia de absorção de raios X (*XANES*) da descontinuidade *K* do enxofre em rochas vítreas (filões e escoadas) da ilha da Boavista (Cabo Verde). Esta técnica permite inferir os estados ou especiação do elemento, por comparação com espectros de compostos modelo. O vitrófiro de uma escoada apresenta o andamento característico do grupo sulfato, enquanto os espectros do material vítreo de filões indiciam a coexistência de diversos estados para o enxofre.

### Introdução

A ocorrência de rochas vítreas na ilha da Boavista – uma das ilhas mais aplanadas do Arquipélago de Cabo Verde, situada a oriente – foi assinalada numa campanha geológica realizada em 1972 (Rocha de Macedo & Celestino Silva, 1976), tendo então sido referidas rochas vítreas em filões ou na base de escoadas fonolíticas, posteriormente descritas em pormenor e estudadas petrográfica e quimicamente (Rocha de Macedo *et al.*, 1995). O interesse destes materiais litológicos foi destacado por Mitchell-Thomé (1977), que referiu a necessidade de aprofundar o estudo das rochas vítreas da Boavista por apresentarem teores inferiores em água e superiores em sílica relativamente às obsidianas comuns, a par de razões sódio/potássio relativamente elevadas.

Além da análise química com microsonda electrónica (Rocha de Macedo *et al.*, 1995), foi também efectuada a caracterização química do material vítreo por fluorescência de raios X e difracção simultâneas, utilizando radiação de sincrotrão (Figueiredo *et al.*, 1999 e 2003); tendo um carácter não destrutivo, esta metodologia analítica permite recuperar os pequenos fragmentos irradiados para ensaios posteriores. Assim, encetou-se recentemente um estudo espectroscópico com o objectivo de caracterizar o estado (especiação) do enxofre - um elemento sempre presente nos vitrófiros da ilha da Boavista, variando os respectivos teores entre algumas dezenas de ppm e 0.8% (expresso em SO<sub>3</sub>). Neste trabalho, apresentam-se os primeiros resultados da análise da estrutura fina da descontinuidade *K* de absorção deste elemento por *XANES* (X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy).

### Especiação e estado(s) do enxofre em magmas

Entendida à escala atómica, a solubilidade do enxofre em massas silicatadas fundidas, a par da solubilidade de outros componentes voláteis, é um factor primordial para a compreensão do estado de oxidação magmática global e da reciclagem dos elementos em zonas de subducção, além de poder contribuir para a interpretação da génese de depósitos de sulfuretos metálicos e permitir avaliar a influência das emissões sulfurosas de origem vulcânica sobre o clima (Carroll & Webster, 1994). Sabe-se ainda que o enxofre desempenha também um papel relevante na diagénese e preservação da matéria orgânica e na respectiva conversão em jazidas petrolíferas (Vairavamurthy *et al.*, 1993).

O enxofre ocorre nos líquidos silicatados em estados extremados de valência formal (Fincham & Richardson, 1954; Connolly & Haughton, 1972; Carroll & Rutherford, 1988): oxidado como sulfato (S<sup>6+</sup>) e reduzido sob a forma de sulfureto (S<sup>-</sup>). A aplicação da espectroscopia de absorção de raios X utilizando a radiação de sincrotrão e a subsequente análise da estrutura fina das descontinuidades de absorção, quer *K* (*XANES*, entre 2460 e 2510 eV), quer *L* (*XAS*, X-Ray Absorption Spectroscopy, entre 160 e 190 eV), permite aceder directamente, num ensaio não destrutivo, à especiação do enxofre com base na energia envolvida na transição de um electrão interno para um estado ligado ou ejeção para o contínuo (Li *et al.*, 1995; Morra *et al.*, 1997; Paris *et al.*, 2001).

Por outro lado, a implementação recente de metodologias instrumentais com micro-feixe permitiu efectuar estudos *XANES* de inclusões vítreas em cristais de olivina e piroxena (Gurenko & Schmincke, 2000; Bonin-Mosbach *et al.*, 2002) que puseram em evidência a presença de estados de oxidação intermédios, nomeadamente S<sup>4+</sup> em magmas basálticos oxidados e ricos em água (Métrich *et al.*, 2002). No entanto, o(s) mecanismo(s) de

desgasificação de magmas oxidados ricos em sulfato permanece(m) ainda por esclarecer, podendo as rochas vítreas da ilha da Boavista proporcionar uma contribuição para esta problemática.

## Materiais e metodologia instrumental

Estudaram-se amostras de filões vítreos (denotados por f) pertencentes ao complexo do Monte Passarão ( $\Phi_1$ ), em Stº António (B-465) e à formação do Pico Forcado de idade pliocénica ( $\Phi_2$ ), em Amador (B-274), bem como uma amostra de escoada lávica vítrea (denotada por m) de Rocha Estância (B-138), correspondente à mesma formação pliocénica (Rocha de Macedo & Celestino Silva, 1976). Os espectros *XANES* da descontinuidade *K* do enxofre foram coligidos sob vácuo, em modo de detecção por fluorescência, na montagem instrumental da linha ID-21 do ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), descrita em pormenor por Susini *et al.* (2000). Utilizou-se um detector de germânio de elevada pureza permitindo alcançar uma resolução em energia de 0.3 eV e irradiou-se uma área com dimensões de 2x2  $\mu\text{m}$  em fragmentos vítreos previamente caracterizados com a microsonda fotónica (Figueiredo *et al.*, 2003).

Como compostos modelo ilustrando descontinuidades para estados bem caracterizados utilizaram-se minerais bem cristalizados: enxofre, para a ligação S=S na molécula  $[\text{S}_8]$ ; pirite, para o dímero  $[\text{S}_2]^-$ ; calcopirite, para o ião sulfureto  $[\text{S}]^-$ ; e haüyna, para o grupo sulfato isolado  $[\text{SO}_4]^{2-}$ .

## Resultados e comentários

As figs 1 a 3 ilustram o andamento típico dos espectros *XANES* obtidos para cada uma das amostras estudadas. A intensa risca branca a 2483 eV – característica do estado  $\text{S}^{6+}$  no grupo tetraédrico do ião sulfato  $[\text{SO}_4]^{2-}$  (Paris *et al.*, 2001) – está presente em todas as amostras, sendo a única especiação do enxofre na escoada lávica da Rocha Estância (fig. 1). Comparativamente, nos vitrófiros filonianos (amostras B-274 e B-465) manifestam-se outros estados:  $\text{S}^{4+}$  através do grupo sulfito  $[\text{SO}_3]^{2-}$ , com o enxofre em coordenação piramidal ( $\pi$ ) por três oxigénios e cuja risca branca é perceptível na amostra B-274 a cerca de 2478 eV (fig. 2) – em concordância com valores experimentais obtidos por McKeown *et al.* (2000) para o composto  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  – a par de valências negativas, quer sob a forma comum  $[\text{S}]^-$ , quer dimerizado  $[\text{S}_2]^-$ . As descontinuidades correspondentes aos aniões sulfureto assinalam-se nos espectros daquelas amostras, reproduzidos nas figs. 2 e 3.

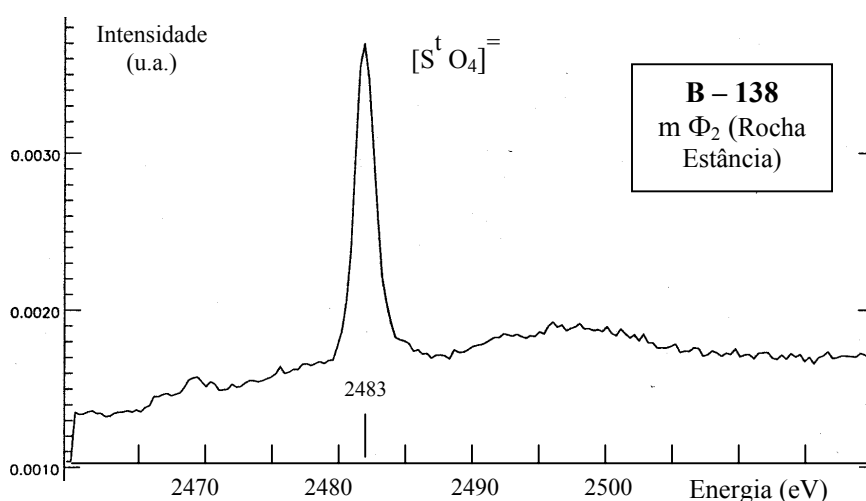


Fig. 1

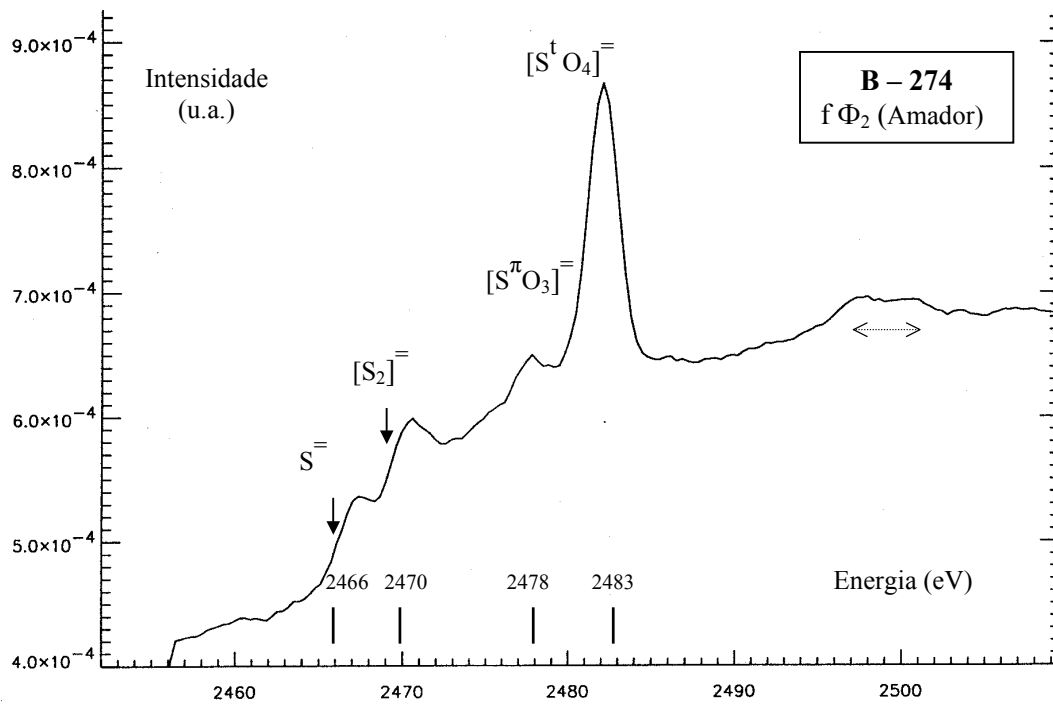


Fig. 2

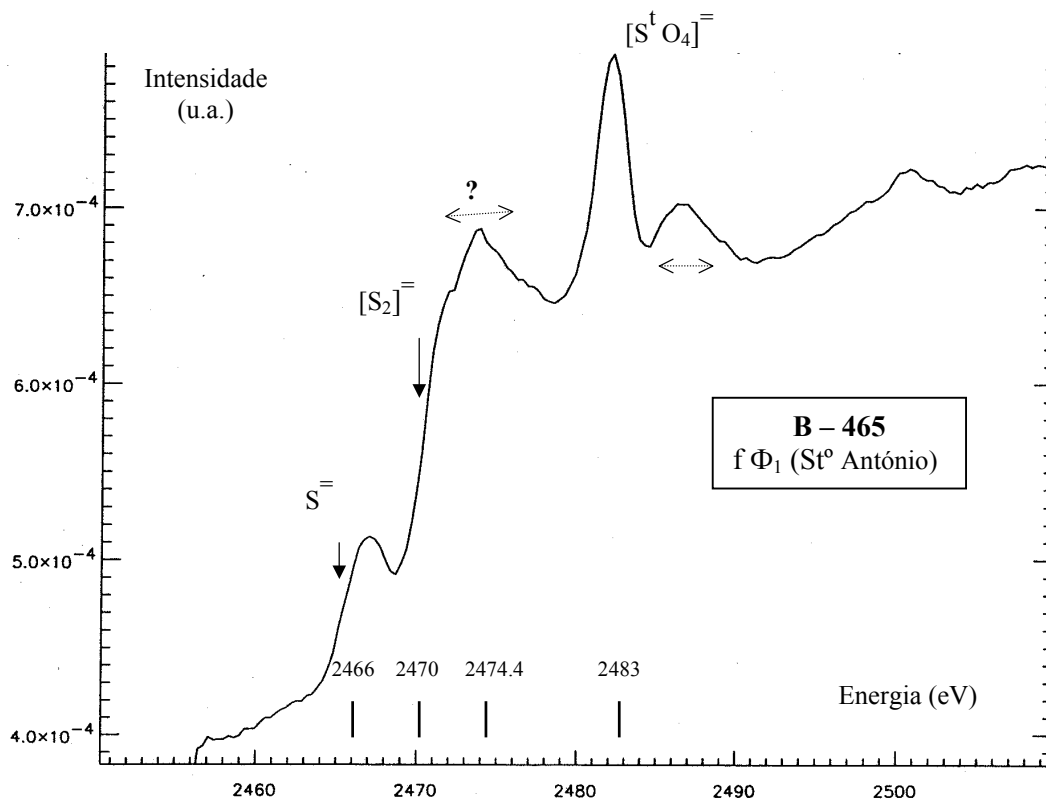


Fig. 3

A interpretação dos espectros de absorção da descontinuidade  $K$  do enxofre é dificultada pela circunstância de uma mesma valência química formal ser compatível com estados de ligação diversificados. Assim, se o espectro  $XANES$  correspondente à escoada lávica coincide totalmente com o espectro obtido para a haüyna – em cuja estrutura cristalina o grupo sulfato se encontra isolado do reticulado tetraédrico silico-aluminoso por iões sódio e

cálcio –, nos espectros dos filões vítreos (figs. 2 e 3) são perceptíveis estados intermédios de ligação, distintos dos anteriormente citados (p.e. a 2474.5 eV na amostra B-465), além de se observarem flutuações nos pormenores da região espectral pós-descontinuidade do estado S<sup>6+</sup>, indicadas por setas a tracejado.

Estes resultados evidenciam a importância de completar o estudo espectroscópico agora encetado, analisando outras amostras da ilha da Boavista, e de alargar a aplicação de metodologias espectroscópicas a amostras provenientes de outras ilhas do Arquipélago de Cabo Verde.

## Agradecimentos

Os autores agradecem penhoradamente aos Colegas J. Rocha de Macedo e L. Celestino Silva a cedência das amostras estudadas e aos Cientistas da linha ID-21 do ESRF, J. Susini e B. Fayard, o apoio para a realização das experiências. Este trabalho foi realizado com o suporte financeiro da União Europeia através do Programa “Improving the Human Potential”, no âmbito da acção “Access to Research Infrastructures”.

## Bibliografia

- Bonin-Mosbach, M.; Métrich, N.; Susini, J.; Salomé, M.; Massare, D. & Menez, B. (2002) – Micro X-ray absorption near-edge structure at the sulfur and iron *K*-edges in natural silicate glasses. *Spectrochimica Acta*, part B, 57: 711-725.
- Carroll, M. R. & Rutherford, M. J. (1988) – Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state: results from measured wavelength shifts of sulfur X-rays. *American Mineralogist*, 73: 845-849.
- Carroll, M. R. & Webster, J. D. (1994) – Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine and fluorine in magmas. In *Volatiles in Magmas*, Edts. M.R. Carroll & J.R. Holloway, *Reviews in Mineralogy*, 1(30): 231-279.
- Connolly, J. W. D. & Haughton, D. R. (1972) – The valence of sulfur in glass of basaltic composition formed under conditions of low oxidation potential. *American Mineralogist*, 57: 1515-1517.
- Figueiredo, M. O.; Melo, Z.; Pereira da Silva, T. & Ramos, M.T. (2003) – A chemical study of vitrophyric rocks from Boavista Island (Cape Verde) using synchrotron radiation X-ray fluorescence. *Journal of Non-Crystalline Solids* (em publicação).
- Figueiredo, M. O.; Ramos, M. T.; Melo, Z. & Chevallier, P. (1999) – Rochas vítreas da ilha da Boavista, Cabo Verde: estudo geoquímico por fluorescência de raios-X com radiação de sincrotrão (SRXRF). *Anais do V Congr. de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa & VII Congr. Brasileiro de Geoquímica*, Porto-Seguro, Bahía/Brasil-1999, 216-217.
- Fincham, C. J. B. & Richardson, F. D. (1954) – The behaviour of sulfur in silicate and aluminate melts. *Phil. Trans. Royal Soc. London*, A223: 40-62.
- Gurenko, A. & Schmincke, H-U. (2000) – S concentrations and its speciation in miocenic basaltic magmas north and south of Gran Canaria (Canary Islands): constraints from glass inclusions in olivine and clinopyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 2321-2337.
- Li, D.; Bancroft, M.; Kasrai, M.; Fleet, M.E.; Feng, X. & Tan, K. (1995) – S *K*- and *L*-edge X-ray absorption spectroscopy of metal sulfides and sulfates: applications in Mineralogy and Geochemistry. *The Canadian Mineralogist*, 33: 949-960.
- McKeown, D. A.; Muller, I. S.; Gan, H.; Pegg, I. L.; Stolte, W. C.; Sclachter, A. S. & Shuh, D. K. (2000) – Sulfur *K*-edge XANES of borosilicate waste glasses. *Users Report, Advanced Light Source (ALS)*, Berkeley, U.S.A., 3 p.
- Métrich, N.; Bonnin-Mosbach, M.; Susini, J.; Menez, B. & Galois, L. (2002) – Presence of sulfite (S<sup>IV</sup>) in arc magmas: implications for volcanic sulfur emissions. *Geophysical Research Letters*, 29: 33/1-33/4.
- Mitchell-Thomé, R. C. (1977) – A note on vitreous rocks in Boa Vista, Cape Verde Archipelago. *Garcia de Orta* (IICT), ser. Geol., 2: 65-66.
- Morra, M. J.; Fendorf, S. E. & Brown, D. (1997) – Speciation of sulfur in humic and fulvic acids using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 683-688.
- Paris, E.; Giuli, G.; Carroll, M. R. & Davoli, I. (2001) – The valence and speciation of sulfur in glasses by X-ray absorption spectroscopy. *The Canadian Mineralogist*, 39: 331-339.
- Rocha de Macedo, J. & Celestino Silva, L. (1976) – Sobre a existência de rochas vítreas na ilha da Boavista (Cabo Verde). *Garcia de Orta* (IICT), ser. Geol., 1: 117-124.
- Rocha de Macedo, J.; Matos Alves, C. & Palácios, T. (1995) – Petrologia das lavas da ilha da Boavista (Arquipélago de Cabo Verde). *Garcia de Orta* (IICT), ser. Geol., 16: 1-18.
- Susini, J.; Barret, R.; Kaulich, B.; Oestreich, M. & Salomé, M. (2000) – The X-ray microscopy facility at the ESRF: a status report. Em: W. Meyer, A. Warwick, D.T. Attwood, eds., *X-Ray Microscopy Proceedings 6<sup>th</sup> Internat. Conf.*, Amer. Inst. Phys., N.Y., vol. 507: 19-26.
- Vairavamurthy, A.; Manowitz, B.; Luther III, G.W. & Jeon, Y. (1993) – Oxidation state of sulfur in thiosulfate and implications for anaerobic energy metabolism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 1619-1623.