

MARTIM PORTUGAL V. FERREIRA
Coordenação

A Geologia de Engenharia e os Recursos Geológicos

VOL. 2 • RECURSOS GEOLÓGICOS E FORMAÇÃO



Coimbra • Imprensa da Universidade

GEOQUÍMICA DE VOLFRAMITES PORTUGUESAS

A. M. R. NEIVA¹

PALAVRAS-CHAVE: volframite, zonamento, nióbio, ferberite, hubnerite, Portugal.

KEY WORDS: wolframite, zoning, niobium, ferberite, hübnerite, Portugal.

RESUMO

Em Portugal, a volframite ocorre em filões de quartzo geralmente associados a granitos do tipo S com teores significativos de Sn. Volframites de alguns jazigos foram analisadas por microsonda electrónica. Há jazigos em que a maioria dos cristais de volframite são homogéneos, como na Panasqueira (Cebola, Covilhã), enquanto outros jazigos também têm cristais zonados. A diferença máxima de 80 mol.% hubnerite no mesmo cristal foi encontrada em Chieira (Alvarenga, Arouca). Nalguns cristais zonados de volframite, Mn decresce e Fe aumenta do núcleo para o bordo em Castedo (Alijó), Ferrolho (S. Domingos, Alijó), Rapada (Cheires, Alijó), Vale das Gatas (Sabrosa), Chieira, Travessa e Cerdeira (Alvarenga, Arouca). Zonamento inverso foi encontrado em cristais de volframite da Senhora da Lousa (S. Mamede de Ribatua, Alijó), Alvarenga (Arouca) e Borralha (Salto, Montalegre), comprovando que o geotermómetro hubnerite/ferberite não pode ser usado.

Nióbio é o único elemento menor com teor significativo nas volframites de Argozelo (França, Bragança), Alvão (Boticas), Vale das Gatas e Panasqueira atingindo 1.88 de Nb₂O₅ em peso por % na Panasqueira. O teor de Nb não depende dos teores de ferberite e de hubnerite. Há boa correlação negativa entre W e Nb de 400 microanálises de volframite. W aumenta e Nb diminui do núcleo para o bordo de dois cristais de volframite da Panasqueira. Ocorre a substituição $W^{6+}Fe^{2+} \leftrightarrow Nb^{5+}Fe^{3+}$.

¹ Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, Portugal.

ABSTRACT: Geochemistry of Portuguese Wolframites

In Portugal, wolframite commonly occurs associated with S-type granites containing significant Sn content. Wolframites from some ore deposits were analyzed by electron microprobe. There are ore deposits where most individual wolframite crystals have an homogeneous composition, e.g. Panasqueira (Cebola, Covilhã), while other ore deposits also contain zoned crystals. The maximum difference of 80 mol.% hübnerite content was found in the same single crystal at Chieira (Alvarenga, Arouca). In some zoned wolframite crystals, Mn decreases and Fe increases from core to rim as in Castedo (Alijó), Ferrolho (S. Domingos, Alijó), Rapada (Cheires, Alijó), Vale das Gatas (Sabrosa), Chieira, Travessa e Cerdeira (Alvarenga, Arouca). Inverse zoning was found in individual wolframite crystals from Senhora da Lousa (S. Mamede de Ribatua, Alijó), Alvarenga (Arouca) and Borralha (Salto, Montalegre), showing that the hübnerite/ferberite geothermometer cannot be used.

Niobium is the only minor element which presents significant content in wolframites from Argozel (França, Bragança), Alvão (Boticas), Vale das Gatas and Panasqueira. Nb₂O₅ is up to 1.88 wt.% in wolframite from Panasqueira. Nb content does not depend on the ferberite and hübnerite contents of wolframite. A good negative correlation between W and Nb was found for four hundred individual microanalyses from wolframite. W increases and Nb decreases from core to rim in two single wolframite crystals from Panasqueira. The coupled substitution $W^{6+}Fe^{2+} \leftrightarrow Nb^{5+}Fe^{3+}$ takes place.

INTRODUÇÃO

Há muitas ocorrências de volframite no norte e centro de Portugal e muitas foram exploradas (COTELO NEIVA, 1944). A Panasqueira é a única mina portuguesa de tungsténio hoje em exploração.

Os jazigos primários de volframite são o resultado de sistemas hidrotermais geralmente relacionados com rochas magmáticas de composição granítica. Estes sistemas hidrotermais desenvolvem-se em porções apicais dos granitos. A volframite não ocorre nos granitos, mas cristaliza em granitos greisenizados e mais vulgarmente em filões de quartzo, que geralmente possuem também cassiterite. Estes filões estão associados a granitos Hercínicos do tipo S com teor significativo de Sn (NEIVA, 2002), mas nos Carris (Gerês) estão relacionados com um granito do tipo I com baixo teor de Sn (NEIVA, 1993). Geralmente os filões de volframite estão mais afastados dos granitos do que os filões de cassiterite, mas nalgumas regiões atravessam o granito e a rocha metamórfica circunjacente (COTELO NEIVA, 1944).

Nos filões de quartzo, a cassiterite ocorre principalmente junto dos hasteais do filão, enquanto a volframite está distribuída por todo o filão.

O cociente hubnerite/ferberite da volframite já foi utilizado como geotermómetro (por exemplo, OELSNER, 1944; TAYLOR and HOSKING, 1970), baseado em que há decréscimo de Mn e aumento em Fe do núcleo para o bordo dos cristais com o decréscimo da temperatura. Contudo, resultados de CHURIKOV (1959) e GANEEV and SECHINA (1960) mostraram cristais de volframite com núcleo mais rico em Fe do que o bordo. Além disso, MOORE and HOWIE (1978) encontraram variação muito grande no cociente hubnerite/ferberite na volframite da Cornualha e ainda com distribuição irregular, sem zonamento bem definido, o que impede o uso do geotermómetro.

O trabalho experimental de POLYA (1988) mostrou que os teores dos elementos maiores da volframite dependem principalmente da composição química da solução aquosa de que precipitou e não dependem da temperatura e pressão de formação, o que indica que o cociente hubnerite/ferberite nas volframites não pode ser usado como geotermómetro.

Determinações de elementos menores de volframites são raras (por exemplo, MOORE and HOWIE, 1978; POLYA, 1988; MIGNARDI *et al.*, 1994).

A volframite da grande maioria dos jazigos portugueses não foi estudada quimicamente por microsonda electrónica. Contudo, há excepções como a volframite da Panasqueira (POLYA, 1988), que ocorre em cristais geralmente não zonados; a volframite de Segura, também em cristais não zonados, mas com outros zonados com bordo mais rico em Fe e mais pobre em Mn do que o núcleo (ANTUNES, 1999).

Neste trabalho, apresentam-se os resultados do estudo de vários cristais de volframite de filões de quartzo portugueses utilizando a microsonda electrónica para procurar diferentes tipos de zonamento e determinar teores de alguns elementos menores. Foram seleccionados vinte jazigos com volframite para este estudo (fig. 1).

MÉTODO ANALÍTICO

Os elementos maiores e menores de volframite foram determinados com uma microsonda electrónica Cameca Camebax nos Laboratórios do Instituto Geológico e Mineiro, S. Mamede de Infesta. As 1010 análises químicas foram efectuadas com um potencial de aceleração de 15 kV e uma corrente de emissão de 20 nA. Os padrões usados incluem $MnTiO_3$ (MnKa e TiKa), Fe_2O_3 (FeKa), Nb (La), SnO_2 (SnLa), Ta (La) e W (La). Cada elemento foi contado durante 20 segundos. As correcções ZAF foram aplicadas.

Mapas de distribuição de Fe em cristais zonados de volframite foram obtidos com uma microsonda Cameca Camebax na Universidade de Manchester, Inglaterra.

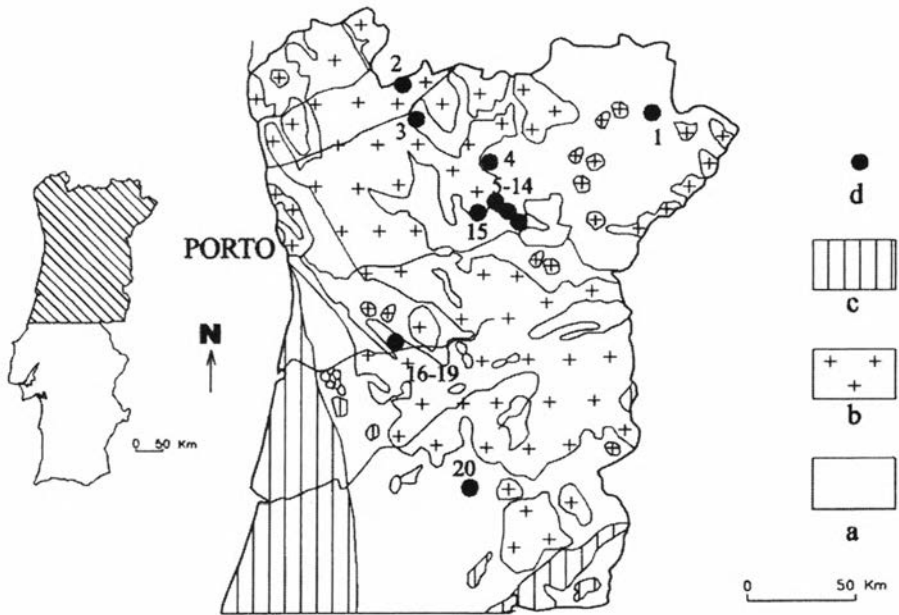


Fig. 1 – Localização dos jazigos de volframate escolhidos para este estudo. a – complexos metamórficos Pré-Ordovícicos e Paleozóicos, algumas rochas ultra-básicas e ígneas; b – rochas graníticas hercínicas; c – rochas sedimentares Mesozóicas e Cenozóicas; d – filões de quartzo com volframate: 1 – Argozelo (Argozelo, Vimioso), 2 – Carris (Cabril, Montalegre), 3 – Borralha (Salto, Montalegre), 4 – Alvão (Boticas), 5 – Vale de Cheires (Cheires, Alijó), 6 – Rapada (Cheires, Alijó), 7 – Filharoso (Presandães, Alijó), 8 – Ferrolho (S. Domingos, Alijó), 9 – S. Domingos (Alijó), 10 – Castedo (Alijó), 11 – Folgar (S. Mamede de Ribatua, Alijó), 12 – Branca (S. Mamede de Ribatua, Alijó), 13 – Bouço (S. Mamede de Ribatua, Alijó), 14 – Senhora da Lousa (S. Mamede de Ribatua, Alijó), 15 – Vale das Gatas (S. Lourenço de Ribapinhão e Souto Maior, Sabrosa), 16 – Chieira (Alvarenga, Arouca), 17 – Alvarenga (Alvarenga, Arouca), 18 – Travessa (Alvarenga, Arouca), 19 – Cerdeira (Alvarenga, Arouca), 20 – Panasqueira (Aldeia de S. Francisco e S. Jorge da Beira, Covilhã e Fundão).

COMPOSIÇÕES QUÍMICAS E ZONAMENTO DA VOLFRAMITE DE VÁRIOS JAZIGOS PORTUGUESES

76

Nos jazigos de Argozelo, Carris, Alvão, Vale de Cheires, Filharoso, S. Domingos, Folgar, Branca, Bouço e Panasqueira, foi encontrada geralmente volframate não zonada para elementos maiores. Em sete destes dez jazigos, a volframate é mais rica na componente hubnerite do que na componente ferberite. Contudo, em Carris e Alvão há amostras em que predomina a componente hubnerite e noutras domina a ferberite. Na Panasqueira as composições de volframate têm predomínio da componente ferberite.

Como a Panasqueira é a única mina em exploração e havia a hipótese de poder encontrar valores elevados de Nb_2O_5 , que era importante procurar, foram obtidas 28 análises químicas pontuais em 28 cristais de volframite deste jazigo. As composições dos elementos maiores variam entre 13 e 23 mol.% de hubnerite, que é igual ao intervalo encontrado por SARAIVA (1971) em análises de mais de 100 amostras de volframites, em que Fe e Mn foram determinados por métodos clássicos de análise química e é também muito semelhante ao intervalo de 12 - 20 mol.% hubnerite de composições médias de volframite de 41 cristais analisados por microsonda electrónica (POLYA, 1988).

A maioria dos cristais individuais de volframite analisados da Panasqueira são homogéneos, pois a variação na composição em cada cristal é geralmente inferior a ± 2 mol.% de hubnerite. Contudo, há também cristais heterogéneos. A maior variação encontrada, neste estudo, foi num cristal individual com 14 a 23 mol.% de hubnerite, que é um intervalo muito inferior ao obtido por POLYA (1988) de 7 a 27 mol.% hubnerite de análises pontuais numa amostra muito heterogénea. Os valores mais elevados de hubnerite foram encontrados em manchas interiores dos cristais, mas sem mostrar um zonamento bem definido com núcleo e bordo.

Cristais não zonados de volframite foram também encontrados nos outros jazigos estudados. Contudo, em Castedo, Ferrolho, Rapada, Vale das Gatas (fig. 2)

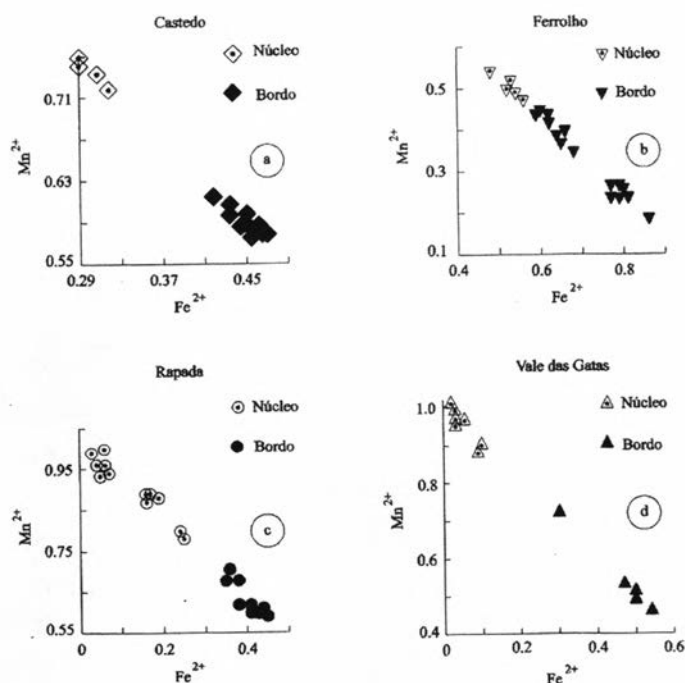


Fig. 2 - Diagramas de Mn^{2+} versus Fe^{2+} , mostrando o zonamento normal de cristais individuais de volframite de: a) Castedo, b) Ferrolho, c) Rapada e d) Vale de Gatas.

e Chieira (figs. 3a, 4a), Fe aumenta e Mn decresce do núcleo para o bordo, o que é considerado zonamento normal (por exemplo, MOORE and HOWIE, 1978). Contudo, em Alvarenga (figs. 3b, 4b), Senhora da Lousa e Borralha (figs. 3c, d) o zonamento é inverso, pois o bordo é mais pobre em Fe e mais rico em Mn do que o núcleo.

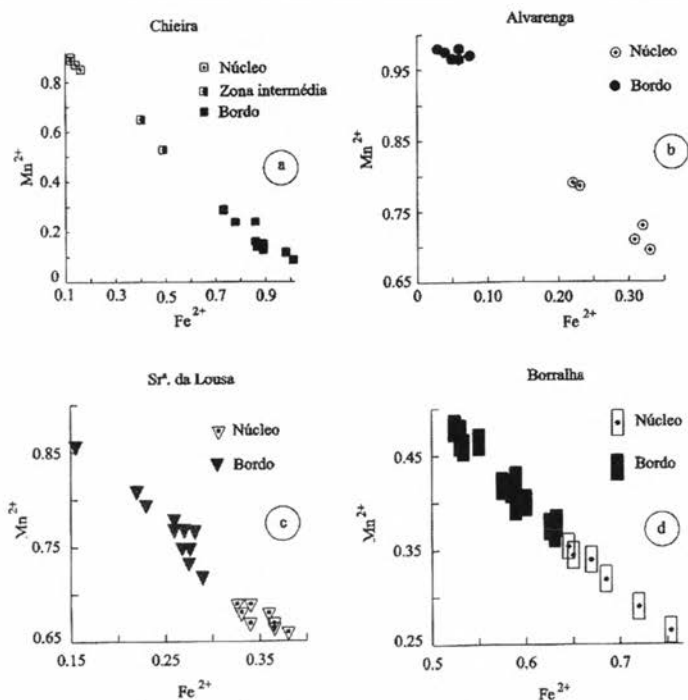


Fig. 3 – Diagramas de Mn^{2+} versus Fe^{2+} de cristais individuais de: a) Chieira, b) Alvarenga, c) Senhora da Lousa, d) Borralha. O zonamento é normal em a) e inverso em b), c) e d).

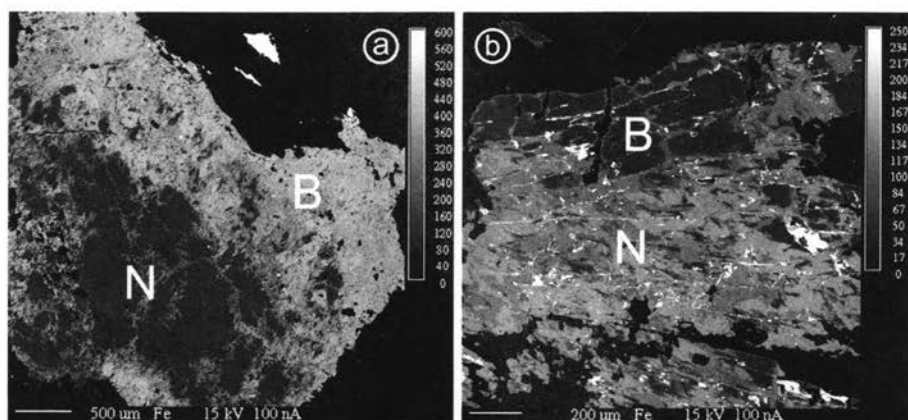


Fig. 4 – Mapas de distribuição de Fe obtidos por microsonda electrónica em cristais parciais individuais zonados de volframite de: a) Chieira, b) Alvarenga. N – núcleo, B – bordo.

Nos cristais zonados de volframite de cinco destes jazigos, predomina no núcleo e no bordo a componente hubnerite. Contudo, em Ferrolho e Borralha, os cristais de volframite mostram núcleo e bordo com predominio da componente ferberite. O cristal com zonamento melhor definido foi encontrado em Chieira e tem núcleo e zona intermédia com predominio da componente hubnerite, e bordo com domínio da componente ferberite.

Em Vale das Gatas, além da volframite zonada com predominio da componente hubnerite, foram encontrados cristais não zonados com predominio da componente ferberite.

Nalguns cristais de volframite, o zonamento só foi identificado na microsonda electrónica, enquanto noutros cristais é observável microscopicamente. Em cristais individuais de volframite de Chieira, Travessa e Cerdeira (Arouca), microscopicamente distingue-se um núcleo vermelho claro e um bordo vermelho intenso, sendo o zonamento normal com aumento em Fe e decréscimo em Mn do núcleo para o bordo (fig. 5). Também em Alvarenga (Arouca) distingue-se zonamento na volframite, mas o núcleo é vermelho intenso e o bordo é vermelho claro e há decréscimo em Fe e aumento em Mn do núcleo para o bordo, pois o zonamento é inverso (fig. 5). Portanto, nestes cristais o aumento de intensidade de cor corresponde a aumento de teor de Fe e decréscimo no teor de Mn.

Nos cristais de volframite de Travessa, o núcleo mostra predominio da componente hubnerite, mas no bordo ambas as componentes têm valor idêntico, enquanto em Cerdeira predomina a componente hubnerite no núcleo e no bordo.

A distribuição de Fe e Mn nos cristais individuais de volframite estará dependente da composição do fluido hidrotermal. Contudo, nestes cristais em que há distinção microscópica entre núcleo e bordo, o contacto entre eles é nítido (fig. 4). Portanto, soluções tardias terão reagido com cristais já existentes, cuja composição original está representada no núcleo e o bordo corresponde à parte jovem formada posteriormente.

Houve soluções hidrotermais mais ricas em Fe do que as soluções que originaram o núcleo desses cristais (por exemplo, em Chieira, Travessa e Cerdeira (figs. 4a, 5). Também existiram soluções mais tardias ricas em Mn que reagiram com cristais já existentes e formados a partir de soluções mais pobres em Mn, como em Alvarenga (figs. 3b, 4b, 5).

A ocorrência de manchas interiores mais ricas na componente hubnerite do que na componente ferberite, mas sem zonamento distinto nos cristais, bem como os cristais heterogéneos da Panasqueira, o zonamento inverso bem identificado em cristais individuais de Alvarenga, Senhora da Lousa e Borralha (figs. 3b, c, d) e, ainda, as grandes variações no teor de hubnerite dos cristais com zonamento normal, por exemplo de Chieira, Travessa e Cerdeira (fig. 5), indicam que o geotermómetro hubnerite/ferberite não pode ser aplicado a estas volframites portuguesas, o que está de acordo com MOORE and HOWIE (1978) para a sua não aplicação a volframites da Cornualha, Inglaterra.

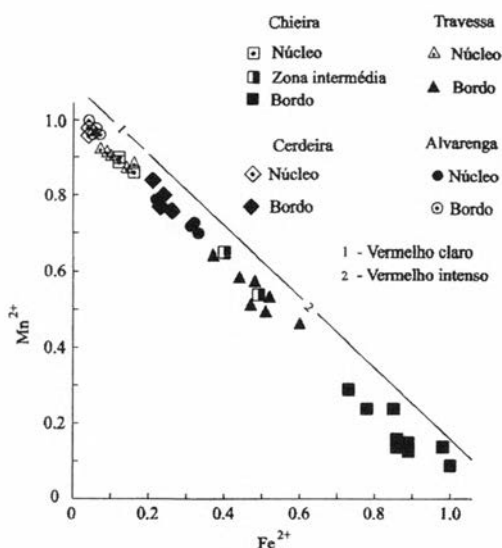


Fig. 5 - Diagrama de Mn^{2+} versus Fe^{2+} para as volframites zonadas de Chieira, Travessa, Cerdeira e Alvarenga (Arouca).

Em Carris e Alvão, foram distinguidas duas gerações de volframite com composições químicas distintas. A volframite mais tardia possui várias inclusões de scheelite e é mais rica em Fe^{2+} e mais pobre em Mn do que a volframite que não possui estas inclusões (fig. 6). A volframite mais antiga é mais rica na componente hubnerite do que na componente ferberite. A volframite mais jovem tem predomínio da componente ferberite. É possível, que a volframite tardia, contendo inclusões de scheelite tenha substituído parcialmente a scheelite pré-existente, o que confirma estudos de COTELO NEIVA *et al.* (1956) noutros jazigos.

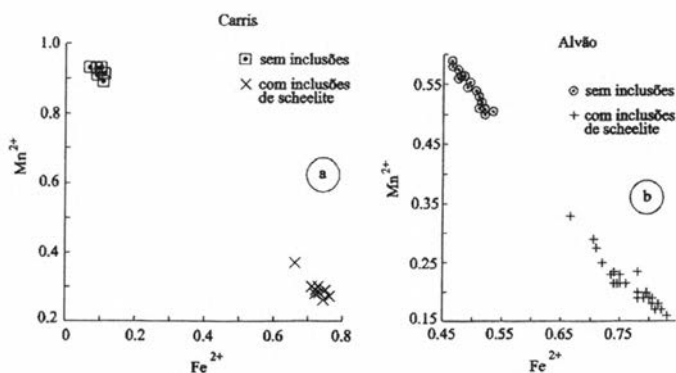


Fig. 6 - Diagramas de Mn^{2+} versus Fe^{2+} de volframites de: a) Carris, b) Alvão. Em cada diagrama distinguem-se as volframites com e sem inclusões de scheelite.

Volframite muito rica na componente ferberite (com 89% de WO_4Fe) substituiu a scheelite nas minas de Fervença, Valdarcas e Lapa Grande (Covas), nas imediações de Vila Nova de Cerveira, e na mina de Cerdeirinha (Arga de Baixo e Arga de Cima), nas imediações de Caminha, e aspectos semelhantes também foram encontrados em Lagoaça e Campeã (COTELO NEIVA *et al.*, 1956).

ELEMENTOS MENORES DA VOLFRAMITE

Nb é o único elemento menor, determinado por microsonda electrónica, que apresenta teores significativos na volframite de quatro (Panasqueira, Argozelo, Alvão e Vale das Gatas) dos vinte jazigos seleccionados. Os teores da % em peso de Nb_2O_5 das análises pontuais de cristais de volframite analisada dos quatro jazigos variam desde abaixo do limite de detecção até 1.88. O valor mais elevado foi encontrado na Panasqueira e é superior ao determinado (1.20 % de peso de Nb_2O_5) por POLYA (1988). Este valor máximo é duas a três vezes superior aos encontrados na volframite dos outros três jazigos onde atinge os teores da % em peso de Nb_2O_5 de 0.94 em Argozelo, 0.82 em Alvão e 0.63 em Vale das Gatas.

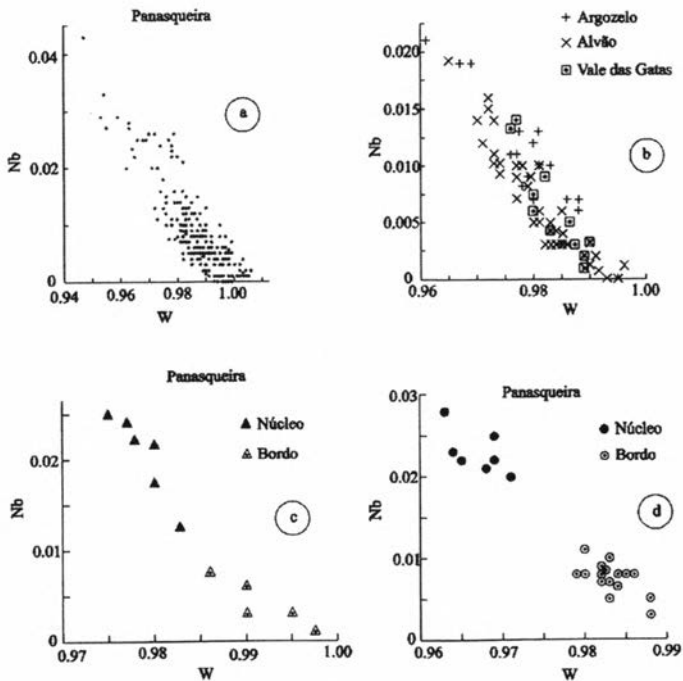


Fig. 7 – Diagrama de Nb versus W de volframites. a) Panasqueira, b) Argozelo, Alvão e Vale das Gatas; c) e d) cristais zonados de volframite da Panasqueira.

Reconheceu-se uma correlação negativa entre W e Nb (figs. 7a, b), em que o Nb atinge 0.043 por fórmula unitária. O teor de Nb não depende dos teores de hubnerite e ferberite das volframites analisadas. Além disso, encontraram-se dois cristais individuais de volframite da Panasqueira mostrando zonamento para Nb e W. O bordo é mais rico em W e mais pobre em Nb do que o núcleo (figs. 7c, d). Portanto, durante o arrefecimento o fluido torna-se mais rico em W e mais pobre em Nb; e a substituição $W^{6+}Fe^{2+} \rightleftharpoons Nb^{5+}Fe^{3+}$ ocorre na volframite. Nestes dois cristais zonados para Nb e W, não há distinção significativa no teor de hubnerite entre bordo e núcleo de cada cristal.

CONCLUSÕES

- 1) A maioria dos cristais analisados de volframite portuguesa, por microsonda electrónica, são homogéneos. Contudo, há cristais com manchas ricas em hubnerite e ainda cristais heterogéneos.
- 2) Cristais de volframite com zonamento normal, mostrando aumento no teor de Fe e decréscimo no teor de Mn do núcleo para o bordo, foram encontrados em Castedo, Ferrolho, Rapada, Vale das Gatas, Chieira, Travessa e Cerdeira.
- 3) Cristais de volframite com zonamento inverso, apresentando aumento em Mn e decréscimo em Fe do núcleo para o bordo, apareceram em Alvarenga, Senhora da Lousa e Borralha.
- 4) Na maioria dos cristais, o zonamento só é definido e encontrado na microsonda electrónica.
- 5) Foram observados microscopicamente zonamento normal em volframite de Chieira, Travessa e Cerdeira e zonamento inverso em volframite de Alvarenga, sendo o contacto nítido entre bordo e núcleo, que é atribuído a que o bordo se formou por reacção de fluidos tardios com o cristal original representado pelo núcleo.
- 6) Na maioria dos cristais de volframite analisados de vinte jazigos portugueses, predomina a componente hubnerite, mas em Ferrolho, Borralha e Panasqueira a componente ferberite domina nestes cristais. Em Carris, Alvão e Vale das Gatas, há uns cristais em que domina hubnerite e noutros predomina a ferberite.
- 7) É impossível aplicar o geotermómetro hubnerite/ferberite a: cristais de volframite heterogéneos, sem zonamento bem definido e só com manchas ricas em hubnerite; cristais com zonamento inverso; e, ainda, a alguns cristais com zonamento normal, mas apresentando grande variação do teor hubnerite entre núcleo e bordo.

- 8) Em Carris e Alvão, a volframite que possui inclusões de scheelite, e que a terá substituído parcialmente, é mais rica em Fe do que a volframite mais antiga sem essas inclusões.
- 9) Há boa correlação negativa entre W e Nb em volframites de Argozelo, Alvão, Vale das Gatas e Panasqueira. O valor máximo 1.88 de peso % de Nb₂O₅ foi encontrado na Panasqueira e é duas a três vezes superior ao encontrado na volframite dos outros três jazigos.
- 10) Na Panasqueira, há raros cristais zonados que mostram aumento em W e decréscimo em Nb do núcleo para o bordo.
- 11) Durante o arrefecimento, a substituição $W^{6+}Fe^{2+} \leftrightarrow Nb^{5+}Fe^{3+}$ ocorre na volframite por o fluido se tornar mais rico em W com o decréscimo da temperatura.

AGRADECIMENTOS

Agradeço reconhecida ao Prof. M.R. Machado Leite, Doutor J.M. Farinha Ramos e Senhor F.A.P. Santos por me terem permitido utilizar a microsonda electrónica do Instituto Geológico e Mineiro, S. Mamede de Infesta, e ao Prof. C.M.B. Henderson pelo uso da microsonda electrónica na Universidade de Manchester, Inglaterra.

BIBLIOGRAFIA

- ANTUNES, I.M.H.R. (1999) – Impacte ambiental de antigas explorações mineiras na região de Segura. Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Portugal, 162 pgs.
- CHURIKOV, V.S. (1959) – Certain features of the chemical composition of wolframites. Acad. Sci. U.S.S.R., 235-250.
- COTELO NEIVA, J.M. (1944) – Jazigos portugueses de cassiterite e volframite. Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 25, 1-251.
- COTELO NEIVA, J.M., SOARES CARNEIRO, F. et CORREIA NEVES, J.M. (1956) – Pseudomorphoses de scheelite en ferberite. Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro, XI, 1-8.
- GANEV, I.G. and SECHINA, N.P. (1960) – Geochemical peculiarities of wolframites. Geochem., 6, 617-623.
- MIGNARDI, S., FERRINI, V., MASI, U., NABAIS CONDE, L. and SOUSA M.B. (1994) – Significance of the major- and trace-element contents of wolframite from the deposits of Panasqueira and Vale das Gatas. Proceedings of the Ninth Quadrennial IAGOD Symposium, 475-484.
- MOORE, F. and HOWIE, R.A. (1978) – On the application of the hübnerite: ferberite ratio as a geothermometer. Mineral. Deposita, 13, 391-397.
- NEIVA, A.M.R. (1993) – Geochemistry of granites and their minerals from Gerez mountain, Northern Portugal. Chem. Erde, 53, 227-258.

- NEIVA, A.M.R. (2002) – Portuguese granites associated with Sn-W and Au mineralizations. *Bul. Geol. Soc. Finland*, 74, 1-2, 79-101.
- OELSNER, O. (1944) – Über Erzegebirgische wolframite. *Ber. Freib. Geol. Ges.*, 20, 44-49.
- POLYA, D.A. (1988) – Compositional variation in wolframites from the Barroca Grande mine, Portugal: evidence for fault-controlled ore formation. *Min. Mag.*, 52, 497-503.
- SARAIVA, M. (1971) – A composição e distribuição das wolframites no jazigo das Minas da Panasqueira (Portugal central). *I Cong. Hispano-Luso-Americano de Geologia Económica*, II, 917-932.
- TAYLOR, R.G. and HOSKING, K.F.G. (1970) – Manganese-iron ratios in wolframites, South Crofty Mine, Cornwall. *Econ. Geol.*, 65, 47-53.