

MARTIM PORTUGAL V. FERREIRA
Coordenação

A Geologia de Engenharia e os Recursos Geológicos

VOL. 2 • RECURSOS GEOLÓGICOS E FORMAÇÃO



Coimbra • Imprensa da Universidade

ESTUDO DE INCLUSÕES FLUIDAS EM MINERAIS DA UNIDADE DE JASPES E CARBONATOS DA MINA DE NEVES CORVO

A. MOURA¹

PALAVRAS-CHAVE: jaspes, fluidos, Neves Corvo.

KEY WORDS: jasper, fluids, Neves Corvo.

RESUMO

Foi efectuado um estudo de inclusões fluidas em quartzos e carbonatos da unidade de jaspes e carbonatos da mina de Neves Corvo com o intuito de se conhecer um pouco melhor a história geológica desta Unidade. No quartzo os fluidos são de três tipos: aquocarbónicos formando CO₂ líquido à temperatura ambiente, aquocarbónicos apenas formando clatratos, e aquosos, todos de baixa salinidade. Nos carbonatos os fluidos são aquosos e bastante salinos, provavelmente, com iões bivalentes. Ambos os minerais e a calcopirite associada foram muito provavelmente formados durante o metamorfismo orogénico.

ABSTRACT: Fluid inclusions in the minerals of the Jaspes e Carbonates Unit of the Neves Corvo Mine

A study of fluid inclusions inside quartz and carbonate from the Jaspes and Carbonates Unit of the Neves Corvo mine was undertaken in order to unravel a piece of the geological history of this Unit. In the quartz the observed fluids are of three types: aqueous carbonic with liquid CO₂ at room temperature, aqueous carbonic forming clathrates, and aqueous fluids, all of them with low salinities.

¹ Centro de Geologia da Universidade do Porto & Dep. Geologia, Fac. Ciências, Univ. do Porto.

In the carbonate the fluids are highly saline most likely with bivalent ions as the main solutes. Both minerals and the associated chalcopyrite were most probably formed during the orogenic metamorphism.

INTRODUÇÃO

Os jaspes são conhecidos na Faixa Piritosa Ibérica como guias da mineralização, provavelmente, desde tempos muito antigos, já que afloram em vários locais, associados a importantes massas de sulfuretos maciços (ex. Aljustrel). De acordo com BARRIGA (1983) e BARRIGA e FYFE (1988) os jaspes foram formados como sedimentos químicos siliciosos numa fase precursora da deposição das massas de sulfuretos maciços. O modelo proposto para Neves Corvo (MIRÃO *et al.*, 1997) é genericamente análogo ao proposto por BARRIGA (1983) para Aljustrel, e diz unicamente respeito à génese da unidade e às subsequentes e imediatas modificações. Não contempla as modificações sin a pós-orogénicas. Em Neves Corvo esta Unidade está normalmente situada a tecto do minério maciço ou do minério rubané de cobre, tendo uma espessura muito variável (média de 1-2 m) podendo chegar aos 6 m. Movimentos sinsedimentares, ou tectónicos posteriores à génese da unidade, ocasionaram o seu desmembramento pelo que, localmente, a unidade não é observada.

GEOLOGIA REGIONAL

A mina de Neves Corvo situa-se na Faixa Piritosa Ibérica (FPI- ver fig. 1), a maior província de sulfuretos maciços a nível mundial. A FPI é composta por três unidades geológicas: 1- Grupo Filito-Quartzítico (PQ) composto essencialmente por filitos e quartzitos. Os membros superiores desta formação têm idade devónica terminal (Estruniano, ~ 354 milhões de anos), não sendo conhecida a base; 2- Complexo Vulcano Sedimentar (CVS) composto por metavulcanitos de composição variada (ácidos e básicos) e por metassedimentos (xistos, xistos negros, xistos verdes, xistos borra-de-vinho, tufitos). O CVS divide-se em dois, um inferior de idade Devónica (Estruniano) e outro superior de idade Carbonífera (Viseano); 3- Formação de Mértola, de idade Viseana, composta principalmente por xistos e grauvaques.

A situação geotectónica da formação inicial da FPI é um tema não isento de controvérsia, no entanto, a teoria que parece mais consistente aponta para que esta tenha constituído uma bacia intracontinental, do tipo *pull apart*, durante o Devónico terminal. O regime transtensivo deu lugar, durante o Viseano a um regime transpressivo durante o qual, e em associação com metamorfismo orogénico da fácies prehnite-pumpellyite, a FPI se transformou na faixa de carreamentos actualmente observável.

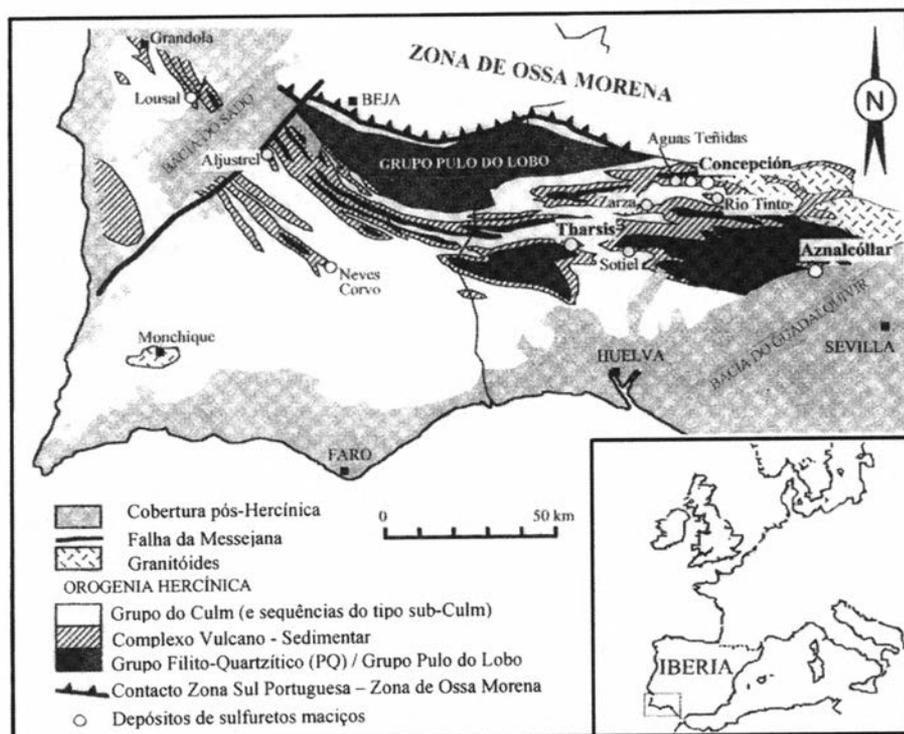


Fig. 1 – Geologia regional (Zona Sul Portuguesa e Faixa Piritosa Ibérica) com a localização dos principais depósitos de sulfuretos maciços (adaptado de VELASCO *et al.*, 1998).



Fig. 2 – Log da sondagem AG 150 efectuada no jazigo da Graça a partir de galerias de prospecção no interior da mina. Abreviaturas: GX- grauvaques e xistos, X- xistos, JC- unidade de jaspes e carbonatos, SM- sulfuretos maciços, Xn- xistos negros, V- vulcânicas ácidas.

BREVE NOTA SOBRE A GEOLOGIA DE NEVES CORVO

A coluna estratigráfica na região de Neves Corvo é composta por uma sucessão alóctone e uma autóctone. De acordo com Oliveira et al., 1997a,b, a primeira é composta por formações de idade Viseano A tardio e formações de idade Viseano inferior. A segunda é composta por litologias do PQ e formações do CVS inferior (ambas do Fameniano médio a superior). Na zona do minério a sucessão engloba (de baixo para cima): minérios do tipo *stockwork* (localmente designados fissural), minério maciço (de cobre, de zinco ou “complexo”) e minérios do tipo *rubané* (de cobre e de estanho). Mineralização maciça, sem interesse económico (180 Mt com < 2% Cu) encontra-se associada aos minérios maciços. As principais características de Neves Corvo, em comparação com as restantes minas da FPI e mesmo quaisquer outros jazigos de sulfuretos maciços, são a abundância de estanho e os altos teores em cobre e em estanho.

A unidade de jaspes e carbonatos, constituída maioritariamente pelos minerais homónimos, encontra-se associada a xistos cloríticos e sericíticos e ocorre no topo da Formação de Neves, ou em contacto directo com os sulfuretos maciços.

MINERALOGIA DA UNIDADE DE JASPES E CARBONATOS (JC)

Macroscopicamente observam-se duas formas de sílica (quartzo leitoso e *chert* ou jaspes cinzento claro ou vermelho), carbonatos e mais raramente clorite. Os sulfuretos (principalmente calcopirite) são também muitas vezes encontrados, e por vezes em quantidades que, pontualmente, podem tornar a sua extracção económica, a par do minério RC que frequentemente estabelece o contacto a muro (no jazigo do Corvo). Os minerais que pelas suas características ópticas permitiram o estudo das inclusões fluidas foram o quartzo (principalmente) e o carbonato.

AMOSTRAGEM E PETROGRAFIA DO QUARTZO

Foram estudadas amostras provenientes de três sondagens (ver tabela I).

114

As IF foram estudadas em quartzos equidimensionais, entre 0,1 e 6 mm, relativamente límpidos, praticamente não deformados, análogos aos descritos como quartzo II no minério fissural cuprífero (MOURA, 2003). Contudo observam-se também zonas de quartzo estirado (até 6 mm de comprimento maior) análogos aos que se observam no carreamento principal (MOURA *et al.*, 2001). Na amostra 78 (imagem da amostra na fig. 3) observou-se, ao microscópio, um quartzo muito menos límpido que os restantes, mais deformado e com bordos serrilhados; neste quartzo não se revelou possível o estudo dos fluidos.

MÉTODOS ANALÍTICOS

Para o estudo das inclusões fluidas (IF) foram utilizadas as técnicas de microtermometria, análises de espectroscopia Raman (ambas existentes no Centro de Geologia da Universidade do Porto) e microsonda PIXE.

A criometria foi efectuada numa platina *Chaixmeca* (POTY *et al.*, 1976) operando entre os +30 °C e os -180 °C; o aquecimento foi efectuada numa platina *Linkan 600* (SHEPHERD *et al.*, 1981) manuseada entre os +30 °C e os +400 °C. Ambas as platinas foram periodicamente calibradas com recurso a inclusões fluidas sintéticas, inclusões fluidas naturais do quartzo de Calanda (Alpes suíços) ou compostos químicos variados. A precisão das observações é de $\pm 0,1$ °C, na platina *Chaixmeca*, e de ± 1 °C, a cerca de 300 °C, na platina *Linkan*.

As análises de microespectroscopia Raman foram efectuadas numa microsonda *Labram Dilor - Jobin Yvon-Spex* de laser vermelho de He-Ne de 20 mW com radiação excitante $\lambda = 632,8$ nm

As análises de microPIXE (RYAN *et al.*, 1993) efectuadas por Chrys Ryan no *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization* (CSIRO) em Sydney, Austrália, utilizaram um feixe de protões acelerados a 3 MeV, focados num diâmetro $\geq 1,3$ μm .

TIPO DE FLUIDOS

Encontraram-se quatro tipos de fluidos: três no quartzo e um no carbonato. A dimensão das IF varia de 5 a 20 μm . Um dos mais importantes parâmetros na caracterização das IF é designado Flw (do inglês *filling water*) e é a razão entre o volume da fase aquosa e o volume total da IF.

Fluido Lc-w: é um fluido aquocarbónico formando IF compostas, principalmente, por água e dióxido de carbono (líquido e vapor, à temperatura ambiente). A componente volátil encerra uma pequena quantidade de metano (até 2 %) conforme se pôde constatar em análises Raman. O seu Flw é de 0,80. Dada a limpidez do quartzo, o tamanho e a localização (superficial) destas IF, por vezes elas são observáveis como trifásicas mesmo com uma objectiva de 20 \times .

Fluido Lw-c: é também um fluido aquocarbónico, contudo com menor quantidade de CO₂ já que nunca forma CO₂ líquido, apenas forma clatratos (hidratos de CO₂) a temperaturas negativas. A temperatura de fusão dos clatratos é proporcional à salinidade do fluido. São menos frequentes que as IF anteriores. Encontram-se muitas vezes nos mesmos cristais, constituindo pequenos grupos de IF. Têm formas, dimensões e Flw idênticos às IF Lc-w.

Tabela I – Dados referentes à amostragem estudada na unidade de jaspes e carbonatos.

Referência da amostra	Jazigo	Sondagem	Comprimento total (m)	Espessura da unidade JC(m)	Localização da amostra (m)
29	Graça	AG 150	81,75	1,60	52,20
44	Neves	AN 11	198,35	4,30	39,75
78	Zambujal	SQ 14	550,85	4,90	400,00



Fig. 3 – Amostra da Unidade de jaspes e carbonatos. Sondagem SQ 14 aos 400,0 m; jazigo do Zambujal. Escala gráfica de 1 cm.

Fluido Lw: é composto por uma solução aquosa de baixa salinidade. As IF são bifásicas, $< 20 \mu\text{m}$ e têm um Flw de 0,90.

Fluido Lw2 observado em carbonatos: as IF são aquosas, bifásicas, tem Flw entre 0,90 e 0,95 e dimensões entre 20 e 50 μm . As características microtermométricas sugerem que dissolvidos no fluido aquoso existam, predominantemente, íons bivalentes.

CARACTERÍSTICAS MICROTERMOMÉTRICAS DOS FLUIDOS

Os fluidos do tipo Lc-w apresentam temperaturas de fusão do CO_2 entre $-58,2^\circ$ e $-57,4^\circ \text{C}$ e temperaturas de fusão dos clatratos (T_{mC}) entre $+8,0^\circ$ e $+11,1^\circ \text{C}$. A temperatura à qual ocorreu a fusão final do gelo (T_{mI}) apenas foi observada numa IF deste tipo e foi de $-2,6^\circ \text{C}$. A temperatura de homogeneização do CO_2 variou entre $+26,2^\circ$ e $+29,0^\circ \text{C}$ (em líquido) e entre $+26,0^\circ$ e $+29,4^\circ \text{C}$ (em vapor); em quatro IF a homogeneização do CO_2 ocorreu por desvanecimento do menisco a $T \cong 29^\circ \text{C}$. A homogeneização final (TH) das IF deste tipo deu-se entre 220° e 270°C .

As IF do tipo Lw-c apresentam T_{mC} entre $+9,0^\circ$ e $10,2^\circ \text{C}$; a fusão do gelo não pôde ser observada. TH, nestas IF, ocorreu entre 260° e 294°C .

As IF do tipo Lw apresentam valores de T_{mI} entre $-0,3^\circ$ e $-2,9^\circ \text{C}$ e TH, em líquido, entre 170° e 184°C .

As IF observadas nos veios de carbonato possuem T_{mI} entre $-24,5^\circ$ e $-24,8^\circ \text{C}$ e TH entre 102° e 108°C .

COMPOSIÇÃO, DENSIDADE E VOLUME MOLAR

As duas IF referidas na tabela II traduzem as composições, densidades e volumes molar extremos observadas nas IF aquocarbônicas mais representativas dos quartzos da unidade JC. Composições em percentagem molar, densidades (d glo) em gcm^{-3} e volume molar (V glo) em cm^3/mole :

As IF aquosas tem uma salinidade compreendida entre 0,5 e 4,8 % de equivalente NaCl, de acordo com as temperaturas de fusão do último cristal de gelo e com a equação de BODNAR (1993).

As medições microtermométricas nas IF aquosas existentes nos carbonatos implicam, num fluido assemelhado ao sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$, uma composição molar de 87 % H_2O + 4,3 % Ca^{2+} + 8,7 % Cl^- . No entanto deverão existir iões Mg^{2+} e Fe^{2+} no fluido e, portanto, a concentração de Ca^{2+} deverá ser ligeiramente menor.

Tabela II – Composições, densidades e volumes molar das duas IF aquocarbônicas de composições mais dispares.

IF	H_2O	CO_2	CH_4	Na^+	Cl^-	d glo	V glo
150-5-3	94,05	5,86	0,05	0,02	0,02	0,86	22,71
44 a 1	85,28	14,28	0,18	0,04	0,04	0,92	23,57

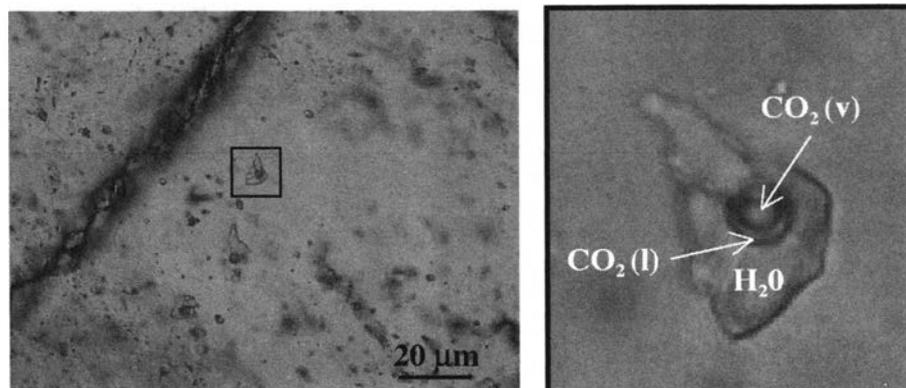


Fig. 4 – IF do tipo Lc-w e localização. Amostra 150-3. Esta IF foi analisada na microsonda PIXE no CSIRO (Austrália).

TEMPERATURAS, PRESSÕES E PROFUNDIDADES DE APRISIONAMENTO DOS FLUIDOS

Como é sabido, a temperatura de homogeneização das IF apenas impõe um limite inferior à temperatura a que se pode ter dado o aprisionamento do fluido; somente em determinadas circunstâncias (e.g. ebulição, imiscibilidade), a TH pode ser considerada a temperatura de aprisionamento do fluido.

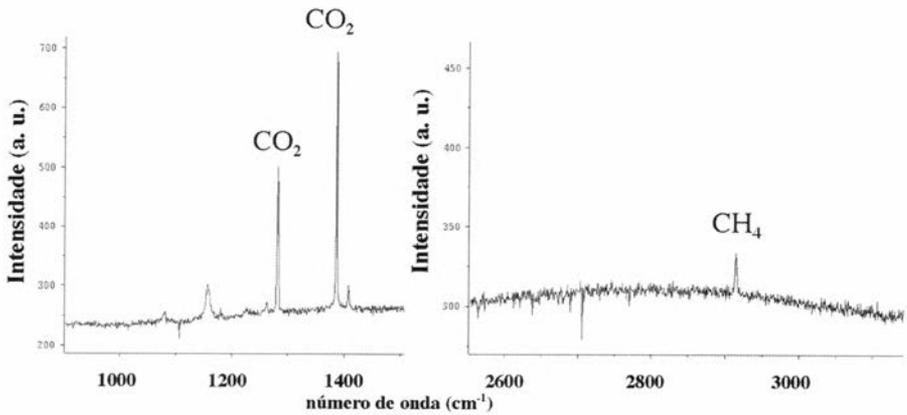


Fig. 5 – Espectros Raman na zona do CO₂ e do CH₄ obtidos na fase volátil da IF mostrada na imagem anterior.

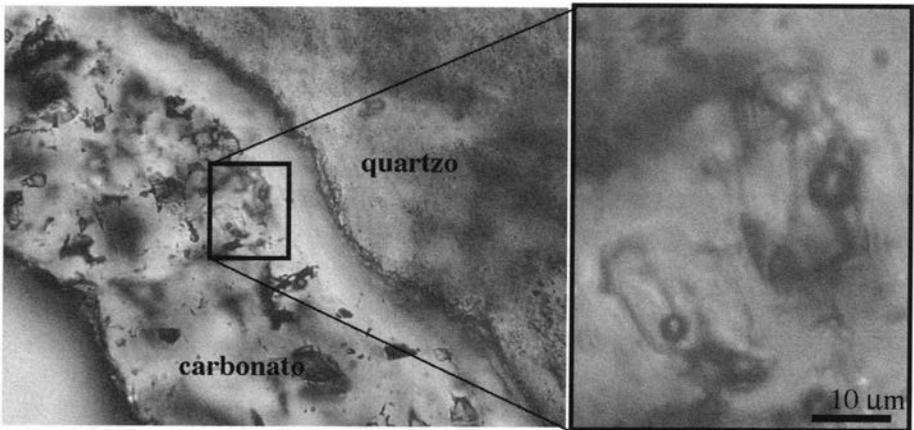


Fig. 6 – IF do tipo Lw estudadas num veio de carbonato. Amostra 78.

As temperaturas de homogeneização das IF aquocarbónicas variam entre 220° e 294 °C (moda no intervalo 220-240 °C e média a 245 °C). MOURA (2003) considerou que o pico barométrico do metamorfismo orogénico na região de Neves Corvo, deve ter se situado no intervalo [260, 340] MPa (a que corresponde uma profundidade de 10 a 13 km, assumindo um gradiente de pressão litostático).

Considerando os fluidos aquocarbónicos do tipo Lc-w de menor densidade (isocora “Lc-w (Graça)” na fig. 7) como tendo sido aprisionados sob um regime de pressão hidrostático, à profundidade de 13 km, então a temperatura de aprisionamento teria sido de ~ 315 °C. Atendendo à isocora “Lc-w (Neves)” da fig. 7, e de acordo com MOURA (2001) a essa temperatura os fluidos mais densos teriam sido aprisionados a 240 MPa, sob um regime de pressão intermédio (entre o litostático e o hidrostático) no qual a carga litostática representaria 54 % da carga total.

Se se considerasse os fluidos de maior densidade aprisionados a 13 km sob um regime puramente litostático, as condições PT do seu aprisionamento seriam de 345 MPa e 370 °C. Esta temperatura não sendo irrealista do ponto de vista geológico, é menos provável do que uma temperatura à volta dos 315 °C face ao tipo de metamorfismo do muito baixo grau que, na generalidade, caracteriza a FPI. Convém no entanto salientar ser improvável a prevalência de um regime de pressão puramente litostático já que pelo menos a parte superficial do orógeno permaneceria permeável.

Se considerássemos um aprisionamento à TH média de 245 °C (improvável, dada a ausência de indícios de ebulição e às evidências que apontam para aprisionamento dos fluidos no campo homogéneo) e um gradiente necessariamente hidrostático¹, a profundidade à qual teria ocorrido o aprisionamento dos fluidos aquocarbónicos de menor e maior densidade, seria respectivamente 2 e 11 km. Esta grande variação atesta *per si* a improbabilidade deste acontecimento.

A variação na composição e na densidade do fluido rico em CO₂ são evidências que apontam para que durante o processo de cristalização do quartzo leitoso da unidade JC tenham ocorrido importantes variações na pressão. Essa variação provavelmente ocorreu sem variação da profundidade, e nesse caso terá resultado de variação do gradiente da pressão entre condições litostáticas e hidrostáticas.

Na fig. 7 podem ver-se as isocoras (determinadas com o programa ISOC de BAKKER, 2001) para os principais fluidos observados. Destacam-se neste gráfico a quase coincidência das isocoras dos fluidos aquosos e aquocarbónicos no quartzo, o deslocamento da isocora dos fluidos aquosos do carbonato para mais baixas temperaturas e o salto das duas isocoras representativas dos fluidos aquocarbónicos, interpretadas como resultado de oscilação na pressão.

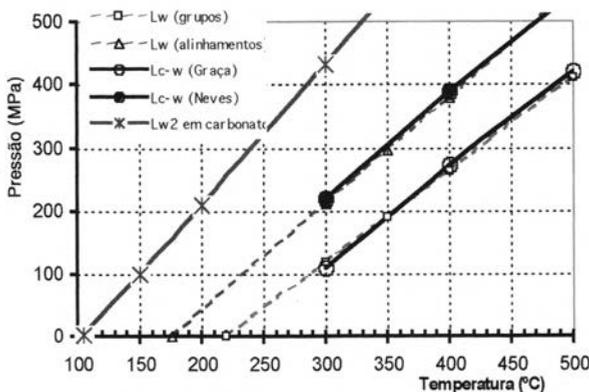


Fig. 7 – Isocoras dos fluidos observados em amostras da unidade JC. Fluidos do tipo Lw a traço interrompido e fluidos do tipo Lc-w a traço cheio. Isocoras assinaladas com círculos preenchidos ou vazios consoante a temperatura de homogenização do CO₂ ocorre em líquido ou em vapor, respectivamente.

¹ Se, por hipótese, o aprisionamento se considerasse efectuado sob um gradiente litostático as correspondentes profundidades seriam irrealisticamente baixas.

ANÁLISES MICROPIXE

A IF que se observa em grande plano na fig. 4 foi analisada com a microsonda PIXE (*Proton Induced X-Ray Emission*) no centro de investigação CSIRO na Austrália. A análise indicou concentrações de 350 ppm Cu, 200 ppm Zn, 0,6 % K e 0,3 % Ca (C. RYAN, com. pessoal, 2000). Esta elevada concentração em cobre sugere que, na generalidade, este tipo de fluido poderá também ter contribuído para a precipitação da calcopirite, por vezes muito abundante na unidade JC.

CONCLUSÕES

Observa-se que o quartzo leitoso e provavelmente a mineralização espacialmente associada (calcopirite) encerram fluidos hidrotermais metamórficos do tipo $H_2O-CO_2-NaCl-(CH_4)$, formados durante ou logo após o pico metamórfico. Em uma amostra os fluidos são predominantemente do tipo $H_2O-NaCl$ de baixa salinidade. Assim este quartzo terá sido depositado durante a fase de metamorfismo orogénico, ou seja 20-30 Ma após a génese da unidade JC. A variação de densidade no fluido aquocarbónico sugere que devem ter ocorrido importantes oscilações na pressão durante o aprisionamento dos fluidos. Estas oscilações podem ter resultado da actividade sísmica relacionada com a reactivação do plano de subducção na colisão da Zona Sul Portuguesa com a Zona de Ossa Morena. Bruscas variações na pressão podem ter sido uma das causas para a deposição da sílica e da mineralização associada. A origem do CO_2 e do CH_4 deverá relacionar-se com desvolatilizações resultantes de reacções da matéria orgânica contida nos metassedimentos (xistos negros) que abundam em Neves Corvo (em especial nas Formações de Brancanes e de Neves). Os carbonatos parecem ter-se depositado tardiamente em relação ao quartzo. Este fluido, eventualmente, terá sido formado por reacção de um fluido meteórico, com litologias de mineralogia apropriada.

Este estudo vem demonstrar que a história geológica da unidade JC de Neves Corvo (como certamente, e em geral, o nível de jaspes associado aos sulfuretos maciços da Faixa Piritosa) é longa, não podendo ser considerada apenas representativa da formação do gel silicioso. Assim quaisquer estudos que não tenham em atenção os efeitos do metamorfismo nesta unidade (por exemplo, estudos de geotermometria, baseados em isotópos, ou em outras técnicas) poderão induzir interpretações incorrectas.

BIBLIOGRAFIA

- BAKKER, R., 2001 – Fluids: new software package to handle microthermometric data and to calculate isochores. In: F. Noronha, A. Dória & A. Guedes, Eds, ECROFI XVI, European Current Research on Fluid Inclusions, Porto, 2001, Abstracts. Mem. Dep. Geol. Fac. Ciênc. Univ. Porto, 7: 23-25.
- BARRIGA, F. J.A.S., 1983 – Hydrothermal metamorphism and ore genesis at Aljustrel, 386 pp. University of Western Ontario, Canada. (Tese de doutoramento).
- BARRIGA, F. & FYFE, W., 1988 – Giant pyritic base metal deposits: the example of Feitais (Aljustrel, Portugal). *Chemical Geology*, 69, 331-343.
- BODNAR, R., 1993 – Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 683-684.
- MIRÃO, J., BARRIGA, F., NOIVA, P. & FERREIRA, A., 1997 – Chemical sediments in the Neves Corvo Mine: the JC unit. In: F.J.A.S.Barriga, Ed., SEG Neves Corvo Field Conference 1997, May 11-14, Lisbon, Portugal, 1997, Abstract and Program, p.111. Society of Economic Geologists.
- MOURA, A., 2001 – Quartz geobarometry: insight using favourable fluid inclusions entrapped in the homogeneous P-T field. *Bol. Soc.Española de Mineralogía*, 24-A: 33-34.
- MOURA, A., MOÇO, L., RODRIGUES, B., ROCHA, F., GOTZE, J. & SODRÉ BORGES, F., 2001 – Neves Corvo main thrust palaeotemperatures. In: F. Noronha, A. Dória & A. Guedes, Eds, ECROFI XVI, European Current Research on Fluid Inclusions, Porto, 2001, Abstracts. Mem. Dep. Geol. Fac. Ciênc. Univ. Porto, 7: 323-326.
- MOURA, A., 2003 – Caracterização dos fluidos associados às mineralizações da mina de Neves Corvo. 399 pp. Tese de doutoramento. Universidade do Porto.
- OLIVEIRA, J.T., CARVALHO, P., PEREIRA, Z., PACHECO, N., FERNANDES, J. P. & KORN, D., 1997a – Stratigraphy of the Neves-Corvo mine region. In: F.J.A.S.Barriga, Ed., SEG Neves Corvo Field Conference 1997, May 11-14, Lisbon, Portugal, 1997, Abstract and Program, p.86. Society of Economic Geologists.
- OLIVEIRA, J., PACHECO, N., CARVALHO, P. & FERREIRA, A., 1997b – The Neves Corvo Mine and the paleozoic geology of southwest Portugal (Field trip 1). In F.J. A .S. Barriga & D. Carvalho, Eds, Geology and VMS Deposits of the Iberian Pyrite Belt, SEG Neves Corvo Field Conference 1997. Guidebook Series Volume 27, p.21-71. Society of Economic Geologists.
- POTY, B., LEROY, J. & JACHIMOWICZ, L., 1976 – Un novel appareil pour la mesure des températures sous le microscope: L'installation de microthermométrie Chaixmeca. *Bull. Minér.*, 99: 182-186.
- RYAN, C., HEIRICH, C., GRIFFINS, W., MERNAGH, T., BALHAUS, C., VAN ACHTERBERG, E. & CHURMS, C., 1993 – Quantitative microanalysis of fluid inclusions in minerals using the proton microprobe. In: International Conference Applied Mineralogy, Perth, Australia. p.1-4.
- SHEPHERD, T., 1981 – Temperature - programmable heating-freezing stage for microthermometric analysis of fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 76: 1244-1247.
- VELASCO, F., SÁNCHEZ-ESPAÑA, J., BOYCE, A., FALLICK, A., SÁEZ, R. & ALMODÓVAR, G., 1998 – A new sulphur isotopic study of some Iberian Pyrite Belt deposits: evidences of a textural control on sulphur isotope composition. *Mineralium Deposita*, 34: 4-18.