



VIII Congresso Ibérico  
de Geoquímica  
XVII Semana  
de Geoquímica

## TUNGSTATOS HIDROTERMAIS DA SERRA DE ARGÁ, NORTE DE PORTUGAL – RELAÇÃO COM MINERALIZAÇÕES DE Be

### *HYDROTHERMAL TUNGSTATES OF SERRA DE ARGÁ, NORTHERN PORTUGAL – RELATION TO Be MINERALIZATION*

Carlos Leal Gomes\*, Pedro Alves, Patrícia Dias, Raquel Alves, Guadalupe Maria Teruel Verduzco

Universidade do Minho – EC – DCT, Gualtar, 4710-057 BRAGA, Portugal, [\\*director.cigr@gmail.com](mailto:director.cigr@gmail.com)

#### Resumo

Cristais primários de scheelite e volframite mostram composições similares quando se comparam os índices primordiais atribuídos a pré – concentrações de tungsténio exalativas (SEDEX) e metassomáticas do Domo de Covas com as mineralizações hidrotermais subsequentes alojadas em cisalhamentos. As volframites metassomáticas, de remobilização, e as que estão em interface com minerais hidrotermais de baixa temperatura, apresentam maiores conteúdos de molécula ferberítica. A stolzite é o tungstato estável perante a mineralização de Pb-Bi-Ag que ocorre na nos cisalhamentos tardios. Em paragénesis com este tungstato ocorre raspite e uma assinatura berilífera representada por bertrandite e/ou esmeralda (berilo vanadífero). Nos mesmos cisalhamentos, a transição de volframite e scheelite para stolzite, nos episódios deformacionais mais tardios, tem equivalência no fenómeno de diluição aurífera que é atribuído aos fluidos parentais da mineralização de electrum. Assim, em condições hidrotermais de baixa temperatura e em espaços dilatacionais tardios ocorrem, em equivalência paragenética, electrum, ferberite, stolzite-raspite, bertrandite e berilo vanadífero (esmeralda).

Palavras chave: stolzite, ferberite, bertrandite, esmeralda, cisalhamento, remobilização.

#### Abstract

Primary crystals of scheelite and wolframite have similar compositions when the earlier SEDEX to metassomatic mineralizations of Covas Antiform are compared to the late hydrothermal assemblages hosted in shear zones. Late metassomatic and remobilization related wolframites, as well as those in contact with hydrothermal assemblages of low temperature hold higher contents of ferberitic molecule. Stolzite is the stable tungstate in presence of Pb-Bi-Ag mineralization in late shear environments. In the same paragenesis, raspite, bertrandite and/or emerald (vanadian beryl) may occur. At the same shear domains, the late-stage transition from wolframite and scheelite to stolzite is paragenetically equivalent to the Au dilution phenomenon attributed to electrum-generating fluids. Thus, at a low-temperature hydrothermal stage and inside late-dilatational spaces, electrum, ferberite, stolzite, bertrandite and emerald do precipitate in the same conditions.

Keywords: stolzite, ferberite, bertrandite, emerald, shear, remobilization.

## Introdução

Em formações Silúricas da Serra de Arga, Dias e Leal Gomes (2007, 2010) identificaram uma mineralização tungstífera, singenética e precoce, a partir da qual foram deduzidas possíveis tendências de remobilização metamórfica a metassomática do W. Na análise estrutural e paragenética verifica-se que em todos os reposicionamentos deste metal ocorrem sulfuretos associados.

Os índices tungstíferos primordiais são atribuídos a pré - concentrações exalativas (SEDEX).

A expressão mineralógica inclui os seguintes termos paragenéticos (Dias e Leal Gomes, 2011):

1. scheelite primordial volcanogénico-exalativa;
2. scheelite metassomática e tungstenomolibdenite;
3. volframite metassomática e scheelite metassomática;
4. ferberite metassomática;
5. scheelite e volframite hidrotermal;
6. stolzite hidrotermal em zonas de cisalhamento.

As situações 1 a 3 correspondem a ocorrências estratiformes mais ou menos metassomatizadas, bem representadas no Domo de Covas (fig.1). As situações 4 a 6 foram identificadas em especial ao longo da Zona de Cisalhamento de Argas – Cerquido (ZCAC na fig.1).

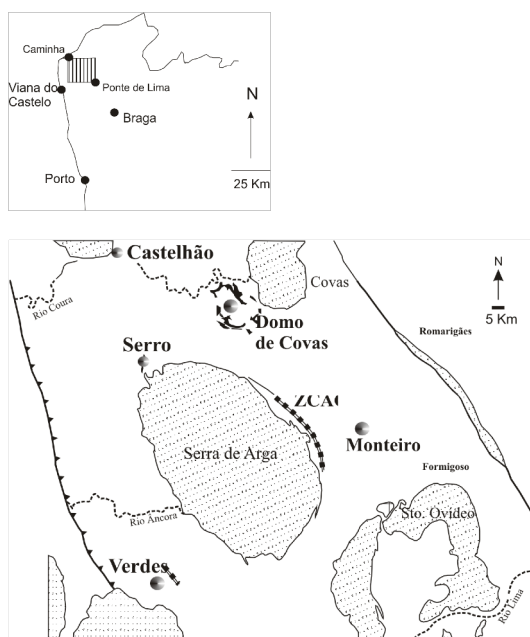


Fig. 1 – Locais de ocorrência de minérios de W onde foram obtidas as amostras aqui utilizadas (Dias e Leal Gomes, 2010).

Pretende-se agora documentar os surtos tungstíferos e desenvolver a discriminação das mineralizações que lhes correspondem. Procura-se estabelecer uma sucessão paragenética mais detalhada para os modos de ocorrência hidrotermais, relacionados com reactivações polifásicas de cisalhamento, e inscrever nesta sucessão uma mineralização berilífera relacionada com os episódios mais tardios.

Para isso foi feita uma colheita sistemática de amostras com expressão mineralógica de W em múltiplas relações texturais com sulfuretos e outros minerais tipomórficos de condições de precipitação.

Para ilustrar inter-crescimentos tungstíferos de baixa temperatura deu-se especial atenção ao estudo de micro - cavidades miarolíticas e de corrosão e micro-ambientes transtensivos ou transpressivos, com paredes quartzosas, sujeitos a dilatação recorrente. Amostras representativas destes microsistemas foram estudadas em lupa binocular e observadas em microscópio electrónico de varrimento (MEV), em modo, electrões secundários (ES) e as identificações de cristais foram efectuadas por dispersão de energias (MEV-DE) e também em alguns casos pelos conjuntos de formas cristalinas simples que era possível deduzir para os poliedros convexos hospedados em algumas das cavidades.

A difractometria de RX (sobre pós, rad. Cu  $K\alpha$ ) permitiu a identificação dos minerais, sendo essencial para a distinção entre stolzite e raspite, que têm a mesma composição, e para a despistagem da diversidade de mineralizações berilíferas.

Para o estudo dos inter-crescimentos hidrotermais de mais alta temperatura, amostras de conjuntos paragenéticos variados e com diferentes texturas na ganga multi-minerálica foram seccionadas em cortes estruturalmente orientados e, após polimento, foram observadas em microscópio óptico de luz reflectida (MOLR). Posteriormente, foram sujeitas a análise pontual em microsonda electrónica (ME).

Na referenciação térmica das paragénese das ZCAC usou-se a grelha de aproximações qualitativas de Leal Gomes e Gaspar (1992, 1995).

## Síntese das observações e análises

Não existem diferenças composicionais significativas e sistemáticas entre as scheelites hospedadas em concentrações exalativo-metassomáticas do Domo de Covas e as scheelites da ZCAC (comparar com Dias e Leal Gomes, 2010).

No caso das volframites, as que são metassomáticas ou reaccionais tendem a possuir maior conteúdo de molécula ferberítica em qualquer dos modos de ocorrência. A lixiviação de Mn parece afectar as volframites

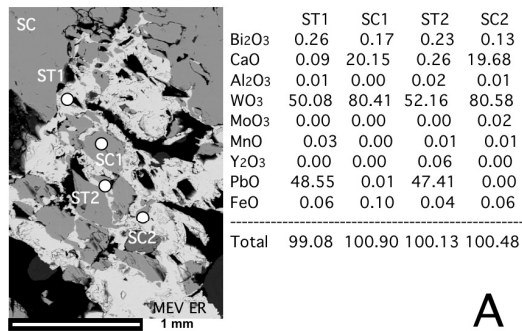
perante alguns dos fenómenos mais extensivos de inter-acção água-rocha (*ibidem* Dias e Leal Gomes, 2010).

A stolzite é um tungstato abundante em veios hospedados em cisalhamentos tardios mas não nos jazigos estratiformes, mesmo quando se consideram as várias gerações de tungstatos presentes em alguns dos seus sectores mais metassomatizados.

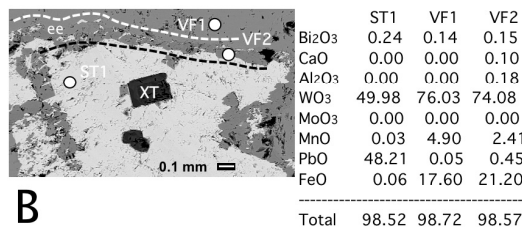
O desequilíbrio reaccional da volframite perante os fluidos que depositam stolzite parece modificar as composições do primeiro mineral. O mesmo não se observa quando a stolzite contacta com a scheelite (fig. 2 A).

Tal como se ilustra na fig. 2 B, nas zonas com mais stolzite a volframite contígua encontra-se ferberitizada, sugerindo o desequilíbrio da volframite mais precoce perante o fluido produtor de stolzite.

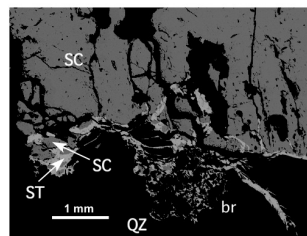
A stolzite preenche espaços dilatacionais venulares "en-échellon" no seio da volframite e é posterior às outras gerações de tungstatos de Fe e Mn e de Ca.



A



B



C

Fig. 2 – Intercrescimentos entre os tungstatos predominantes na ZCAC – imagens de MEV-ER e análise pontual em microsonda electrónica - ee – faixa com estrutura "en-échellon" na volframite, preenchida por stolzite; br – brecha de cisalhamento com clastos de quartzo e cimento de stolzite; SC – scheelite; ST – stolzite; XT – xenotima; VF – volframite; QZ – quartzo.

As condições para a sua cristalização verificam-

se nos estádios hidrotermais mais tardios relacionados com as reactivações pós-D3 da ZCAC (estádio Pb-Bi-Ag em Leal Gomes e Gaspar, 1992) (fig. 2 B).

A fig. 2 C mostra que a scheelite está brechificada no contacto com o quartzo. As fracturas tanto do lado do quartzo como do lado da scheelite estão penetradas por stolzite.

A primeira stolzite terá sido produto da interacção com tungstatos precoces por parte das soluções enriquecidas em Pb, Bi e Ag. Estas foram responsáveis pelo fenómeno de diluição aurífera observado na mesma zona de cisalhamento (ZCAC) - transição, Au nativo/electrum descrita por Leal Gomes e Gaspar (1992; 1993). É em relação com galena, bismutinite, galenobismutite, esquimoite, matildite, cosalite e bismuto nativo que se observa, nos mesmos espaços dilatacionais, a stolzite. O W poderia ter sido lixiviado a partir do desequilíbrio dos tungstatos mais precoces. Uma assinatura típica desta fase de mineralização é a ocorrência de xenotima inclusa na stolzite tal como se observa na fig. 2 B.

Alguns stolzite miarolítica serve de base de nucleação a mimetite e fosgenite, mas na periferia dos seus cristais ainda engloba a parte inicial do crescimento do cloro-arsenato de chumbo. Assim, a reprecipitação da stolzite em associação com mimetite pode ser encarada como indicadora da dissipação das condições de precipitação hipogénicas.

Em outros miarólos o tungstato de chumbo ocorre também sob a forma de raspite (discriminável por difractometria de Rx e também pela forma dos cristais poliédricos). Nas mesmas condições de observação a stolzite apresenta-se sob a forma de agregados poliédricos concomitantes com o crescimento de marcassite ou pirite – fig. 3 A).

É possível que a baixa temperatura e em dilatações transpressivas, recuperações em "uplifting" e dilatações por oxidação, tenham alternado as condições de estabilidade da stolzite e da raspite:

sistemas mais oxidantes = stolzite + raspite ± cloro-arsenato;

sistemas mais redutores = stolzite ± raspite ± sulfuretos.

No caso destas paragéneseis mais tardias e no extremo Sul da ZCAC, alguns espaços venulares, equivalentes aos que comportam stolzite-raspite, apresentam mineralizações de Be, como se documenta na fig. 3 B e C.

A bertrandite ocorre em situações idênticas às que comportam stolzite – veja-se a semelhança de microambientes de acolhimento dos dois minerais, ilustrados nas fig. 3 A e 3 C e a presença de raspite em ambos os microssítios.

A esmeralda (vanadífera) aparece nas imediações a nuclear veios de quartzo, e também se localiza em ambientes miarolíticos que pelo menos do ponto de vista deformacional são equivalentes aos que comportam stolzite-raspite-bertrandite e sulfuretos (fig. 3 B). Como expressão da equivalência paragenética é de referir a presença ocasional de stolzite nos veios berilíferos.



Fig. 3 – imagens de observação mesoscópica a microscópica, em lupa binocular, da equivalência paragenética entre mineralizações tardias de Be e W (extremo S da ZCAC): A - stolzite em miárolito quartzoso com sulfuretos e raspite; B – esmeralda vanadífera em miárolitos de quartzo venular “en-échelon”; C- bertrandite e raspite em miárolito quartzoso também com sulfuretos. Barras de escala: 1 mm.

As diferentes ocorrências de minerais de W, que foram estudadas, apresentam “tungstites” tardias. No entanto, elas são mais persistentes em paragéneses em que a volframite ocorre junto de grande quantidade de sulfuretos e constituem o revestimento parcial de texturas “box-work”.

## Discussão e conclusões

Scheelites observadas em diferentes contextos paragenéticos – Domo de Covas e ZCAC - apresentam diferenças composicionais pouco significativas.

Nas volframites primárias, também se observam similitudes composicionais análogas.

As volframites metassomáticas e as que são afectadas por fenómenos reaccionais tendem a possuir maior conteúdo de molécula ferberítica em qualquer dos modos de ocorrência. A lixiviação metassomática e tardia de Mn nas volframites é um fenómeno ubíquo. Na sua dependência, e na ZCAC, verifica-se a deposição de stolzite. Esta pode considerar-se um produto de lixiviação e redeposição de tungsténio perante fluidos hidrotermais enriquecidos em Pb.

Nesta zona de cisalhamento, a mineralização tardia de Pb-Bi-Ag resultou de um fluido parental que remobilizou o Au e, aparentemente, também remobilizou o W.

Na dependência da actividade deste fluido, ganha relevo o fenómeno de diluição aurífera descrito por Leal Gomes e Gaspar (1992; 1993) o qual é marcado pela transição, ouro-electrum. Parece verificar-se um fenómeno equivalente no caso do tungsténio, o qual seria referenciado pela transição da scheelite ou volframite para stolzite.

A ligação de mineralizações berilíferas hidrotermais – especialmente de esmeralda - com mineralizações de W tem sido sugerida em outros contextos metalogénicos e orogénicos. No entanto, sempre que, para explicar a génese de esmeralda é invocada uma mobilidade polifásica de fluidos em zonas de cisalhamento e sistemas protolíticos vulcanogénicos, o tungstato assinalado é a scheelite (Marshall et al., 2003).

Também na região da Serra de Arga as ocorrências de berilo crómio-vanadífero (esmeralda), em pelo menos um caso, evidenciam a presença próxima de scheelite (Leal Gomes e Dias, 2009; Leal Gomes, 2010). Trata-se contudo de esmeraldas de cariz quase sempre porfiroblástico, metamórfico a metassomático, compatíveis com os modelos conceptuais de génese mais convencionais, que invocam uma fonte ultramáfica para o Cr (cromóforo) e uma fonte félsica para o Be. Nestes casos, localizados em formações do Domo de Covas, não foi registada a presença de bertrandite.

No extremo Sul da ZCAC, a esmeralda é intravenular e precipitada, seguramente, a mais baixa temperatura. A sua formação é concomitante do equilíbrio da bertrandite e da presença tipomórfica de stolzite / raspite.

Assim, se nas formações do domo de Covas,

parece existir uma afinidade paragenética mais convencional (Marshall et al., 2003), entre a scheelite e o berilo crómio-vanadífero metassomático, nas estruturas dilatacionais da ZCAC verifica-se que stolzite-raspite, bertrandite e berilo vanadífero são análogos venulares, possivelmente relacionados com as mineralizações de mais baixa temperatura de Pb-Bi-Ag, que na interpretação de Leal Gomes e Gaspar (1992) também são acompanhadas pela lixiviação de Au nativo e deposição de electrum.

A reprecipitação da stolzite em associação com mimetite pode ser encarada como indicadora da dissipação das condições de precipitação hipogénicas.

As “tungstites” subsequentes são supergénicas.

*filoniano de Arga - Minho - Norte de Portugal*. Memórias nº 3, publ. mus. lab. mineral. geol. Univ. Porto, pp. 243-246.

Leal Gomes, C.; Gaspar, O. C. (1995) - *Posicionamento paragenético e caracterização composicional de arsenopirites e blendas do campo filoniano de Arga - Minho - N de Portugal*. Memórias nº4, publ. museu lab. min. geol., Univ. Porto, pp. 635-639.

Marshall, D.; Groat, L.; Giuliani, G.; Murphy, D.; Mathey, D.; Ercit, T.; Wise, M.; Wengzynowski, W.; Eaton, W. - *Pressure, temperature and fluid conditions during emerald precipitation, southeastern Yukon, Canada: fluid inclusion and stable isotope evidence* - Chemical Geology 194 (2003) 187-199

## Agradecimentos

Ao Laboratório Nacional de Energia e Geologia de S. Mamede de Infesta, Portugal, e à Eng.<sup>a</sup> Fernanda Guimarães e Prof. Machado Leite, pelo apoio e disponibilidade das sessões de microanálise química pontual de minerais em microsonda electrónica.

## Referências Bibliográficas

- Dias, P. A.; Leal Gomes, C. (2010) - *Reposicionamentos petrogenéticos do W e Mo desde o Silúrico até à remobilização tardi-Varisca - Serra de Arga (Minho)*. e-Terra ISSN 1645-0388 Volume 16 – no 6, Revista Electrónica de Ciências da Terra.
- Dias, P.; Leal Gomes, C. (2007) – *Estudo da natureza protolítica das formações de Serro - Serra de Arga, Minho, Portugal - Contributo para o conhecimento da poligénese vulcano-sedimentar dos terrenos Silúricos*. Actas do VI Congresso Ibérico de Geoquímica e XV Semana de Geoquímica, Vila Real.
- Leal Gomes, C. (2010) - *A qualificação gemológica de algumas variedades de minerais pegmatíticos e hidrotermais em Portugal* - “Ciências Geológicas – Ensino e Investigação e sua História” - Volume I, Capítulo I - Cristalografia e Mineralogia, pp. 55-67.
- Leal Gomes, C.; Dias, P.A. (2009) – *The gemmologic qualification of some varieties of pegmatite and hydrothermal minerals in Portugal*. Estudos Geológicos (Special Issue of contributions to the 4th International Symposium on Granitic Pegmatites), vol. 19 (2): 156-161.
- Leal Gomes, C.; Gaspar, O. C. (1992) - *Mineralizações filonianas associadas a cisalhamentos pós-pegmatóides do campo aplito-pegmatítico de Arga - Minho*. Comun. Serv. Geol. Portugal, t.78, fasc.1, pp. 31-47.
- Leal Gomes, C.; Gaspar, O. C. (1993) - *Tipos de expressão aurífera no lineamento, Argas - Cerquido - sector proximal E do campo*