



VIII Congresso Ibérico
de Geoquímica
XVII Semana
de Geoquímica

GEOQUÍMICA DOS MINERAIS DOS FILÕES W>Sn E DAS ÁGUAS DAS ANTIGAS MINAS DE MURÇÓS (NE DE PORTUGAL)

GEOCHEMISTRY OF MINERALS IN W>SN VEINS AND OF WATERS FROM THE MURÇÓS OLD MINES (NE PORTUGAL)

M.E.P. Gomes^{1*}, I.M.H.R. Antunes², A.M.R. Neiva³, R.J.S. Teixeira¹, A.Santos³

¹ Departamento de Geologia, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real e Centro de Geociências da Universidade de Coimbra, Portugal. mgomes@utad.pt

² Instituto Politécnico de Castelo Branco e Centro de Geociências da Universidade de Coimbra, Portugal

³ Departamento de Ciências da Terra e Centro de Geociências da Universidade de Coimbra, Portugal

Resumo

Na região mineira de Murçós, a exploração de scheelite e cassiterite em filões hidrotermais de quartzo com W>Sn ocorreu em quatro cortas a céu aberto e em galerias subterrâneas, entre 1948 e 1976. Como resultado da exploração mineira formaram-se três lagoas confinadas e permanentes, nas quais foram aplicadas técnicas de fitoremediação com macrófitas, entre 2005 e 2007. Os filões W>Sn de Murçós contêm essencialmente quartzo, moscovite, turmalina, scheelite, cassiterite, volframite, pirrotite, arsenopirite, pirite, esfalerite, calcopirite, galena, bismuto nativo, rara pirrotite e estanita, para além de minerais tardios como bismutinite, joseite, matildite, anglesite, zavaritskite, scorodite e roosveltite. A área mineira abandonada localiza-se próximo de zonas rurais, sendo as águas utilizadas na agricultura e algumas para consumo humano. As águas das lagoas de mina são ácidas, com elevados valores de condutividade eléctrica e de SO_4^{2-} , Ca, Mg, Mn, Al, Zn, Sr, Ni e Co. Contudo, a maioria das águas da área apresentam baixos teores de metais, sendo classificadas como cálcio-sulfatadas e de tipo misto. Estas águas não devem ser usadas para consumo humano nem para a agricultura devido aos teores elevados de As, Fe, Mn, Al, Cd, Ni e SO_4^{2-} .

Palavras chave: minas abandonadas, scheelite, cassiterite, lagoas, contaminação de águas

Abstract

The scheelite and cassiterite exploitation from hydrothermal W>Sn quartz veins took place in four open-pits and in galleries, between 1948 and 1976. Due to the end of exploitation activity, three permanent lakes were formed and fitoremediation processes with macrophytes were applied to them between 2005 and 2007. The Murçós W>Sn veins contain mainly quartz, muscovite, tourmaline, scheelite, cassiterite, wolframite, pyrrhotite, arsenopyrite, pyrite, sphalerite, chalcopyrite, galena, native bismuth, rare pyrrhotite and stannite, besides late mineral phases such as bismuthinite, joseite, matildite, anglesite, zavaritskite, scorodite and roosveltite. The abandoned mining area is located close to rural areas and some of the waters are used for agriculture or human consumption. The waters from the pit lakes are acid, display high electrical conductivity values and significant contents of SO_4^{2-} , Ca, Mg, Mn, Al, Zn, Sr, Ni and Co. Most of the waters have low metal contents and are classified as calcium-sulphate or as mixed type. The waters from Murçós should not be used for human consumption and agriculture due to their high As, Fe, Mn, Al, Cd, Ni and SO_4^{2-} contents.

Keywords: old mines, scheelite, cassiterite, open-pit lakes, water contamination

Introdução

Ao longo do tempo, as actividades mineiras contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento da economia portuguesa. Os paradigmas então vigentes, assim como as metodologias de extracção e tratamento dos minérios, não acautelavam porém o que fazer após o termo da actividade industrial, o que conduziu a um forte passivo ambiental. Embora sejam conhecidas cerca de noventa áreas mineiras actualmente abandonadas e com provável contaminação associada, apenas algumas destas têm sido submetidas a processos de remediação ambiental.

A exploração de scheelite e cassiterite na mina de Murçós ocorreu predominantemente à superfície, em quatro minas a céu aberto, mas também em lavra subterrânea, entre 1948 e 1976. Em consequência da extracção nestas minas e do seu abandono resultaram três lagoas artificiais (Fig.1). A mina foi alvo de recuperação ambiental pela Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM), entre 2005 e 2007. Este processo de recuperação ambiental incluiu o confinamento das lamas produzidas, regularização dos taludes, limpeza dos escombros e vedação das cortas com lagoas, protecção do poço de drenagem e demolição de infra-estruturas em ruínas. Nas lagoas de mina foram aplicadas técnicas de fitoremediação com plantas macrófitas (*Typha* e *Juncus*) (EDM, 2006a).



Fig. 1 – Lagoa da mina de Murçós situada numa das cortas.

A contaminação de águas superficiais e subterrâneas em áreas mineiras antigas e abandonadas representa é um dos principais problemas/desafios actuais. Diversos exemplos têm sido estudados por numerosos investigadores, tanto a nível nacional (Antunes et al., 2002; Valente, 2004; Gomes & Favas, 2006; Abreu et al., 2008; Carvalho et al., 2009; Gomes et al., 2010) como internacional (Blowes et al., 2005; Cánovas et al., 2008; Marszalek e Wasik, 2000).

Localização e História da Mina

As antigas minas de Murçós situam-se na freguesia de Murçós, concelho de Macedo de Cavaleiros, distrito de Bragança, a cerca de 1,5 km a SW de Murçós e a 2,7 km a SE de Agrochão. Ocupam uma área de cerca de 30 hectares, acessível por um estradão de terra batida a partir de Murçós.

A área foi explorada para tungsténio e também para estanho, inscrevendo várias concessões a céu aberto: Sairinha (diversas), Vale Escuro, Culheira e Muro. Destas quatro cortas, três estão confinadas e têm espelho de água permanente, enquanto que a quarta se encontra seca. A sul das cortas 1 e 2, situava-se uma barragem de finos, parcialmente remobilizada durante o processo de recuperação ambiental, desenvolvido entre 2005 e 2007 (EDM, 2006b). As cortas 1 e 2 foram exploradas na concessão de Sairinha e na concessão de Muro, localizada a SW. A última foi também explorada numa galeria de direcção N120°, até ao ano de 1970. As cortas 3 e 4, por sua vez, resultam das explorações das concessões de Vale Escuro e Culheira, respectivamente. A mina do Muro terá cessado a sua actividade por volta do ano de 1970, enquanto a de Vale Escuro terá terminado a laboração em 1976. De acordo com o Siorminp (2009), a Mineira de Vale Escuro, Lda terá produzido um total de 335 toneladas de concentrado, com cerca de 70 % de scheelite, e 150 toneladas de concentrado, com 70 % de cassiterite, entre 1948 e 1976.

O teor médio de minério extraído nas minas de Sairinha cifrava-se em 7 kg / tonelada de toutvenant, correspondendo a cerca de 4 kg de scheelite e 3 kg de cassiterite (CMN, 1954). Até 1971, a mina era considerada muito rica tendo sido indicado por um grupo de técnicos checoslovacos um valor total de reservas de um milhão de toneladas com teores de WO_3 de 0.4 a 1 %. Porém, uma campanha de trabalhos de prospecção e levantamentos geológicos de pormenor localizaram em 1972 parcelas bem definidas com teores de WO_3 menores que 0.1 % e estimaram um tempo útil de vida com cerca de 8 anos (CMN, 1976), pelo que o seu encerramento foi inevitável.

Os problemas ambientais associados à exploração mineira nas minas de Vale Escuro em Murçós e consequente contaminação da água dos ribeiros de Poiares e Igrejas constam dos registos da Circunscrição Mineira do Norte, com data de Junho de 1970, derivados da preparação mecânica na oficina piloto existente.

Enquadramento geológico

A área mineira de Murçós localiza-se na Zona de Galiza - Trás-os-Montes. Nesta área, os relevos suaves do complexo parautoctone, moldados na Formação pelítico-grauváquica do Silúrico inferior e nos granitóides biotíticos do maciço de Rebordelo, são ladeados pelos relevos residuais da Formação de quartzitos

superiores que marcam a paisagem, destacando-se a imponente crista quartzítica de Penhas da Saúde - Vale de Janeiro, a norte (Fig. 2). A mineralização ocorre sob a forma de redes densas de filões quartzosos com scheelite e cassiterite, em menor quantidade, atravessando as rochas metamórficas e granitóides, próximo do tecto de pequenas apófises de granodiorito, e controlada tectonicamente pela zona de cisalhamento de Laza-Rebordelo (Dória & Noronha, 1987; Pereira et al., 2001).

Em todas as cortas, são encontrados filões mineralizados com sulfuretos, com direcção dominante N140°, encontrando-se nas cortas 1 e 2 o contacto entre a formação pelítico-grauváquica encaixante e as rochas granitóides biotíticas.

Na zona de stockwork do campo filoneano de Murçós, muito mineralizada sobretudo em scheelite, podem ser distinguidos: 1) filões concordantes de pegmatitos, com turmalina, sulfuretos e scheelite; 2) filões concordantes com o contacto xisto-granito e direcção N50°W, penetrando gnaisses e mineralizados com scheelite, arsenopirite e rara cassiterite; 3) filões de quartzo encaixados no granito porfiróide formando lenticulas, ricas em pirite e turmalina e

de direcção N50-60°W, com inclinação variável para NE; 4) zona de stockwork possante com scheelite, cassiterite, arsenopirite, pirite no contacto dos granitos alterados, com orientação N20-40°W e inclinação N50°NE. É, ainda, referida a presença de aluviões provenientes do dismantelamento do stockwork e mineralizados com scheelite, cassiterite e volframite.

De notar a presença, quer sobre a forma de bolsadas quer de filões, de aplitos e aplito-pegmatitos e de filões de quartzo com turmalina abundante, a cortar a formação pelítico-grauváquica. É também referida a existência de mineralização predominante de cassiterite dispersa em aplitos e pegmatitos.

A existência das redes de filões de aplito e pegmatito ricos em turmalina e o facto dos sistemas filoneanos quartzosos mineralizados em scheelite e menor quantidade de cassiterite, instalados em cisalhamentos conjugados, que afectaram os granitóides indica que derivam de condições propícias a extensa actividade hidrotermal, envolvendo diferentes fontes de fluidos com assinalável importância metalogenética (Mateus e Noronha, 2010).

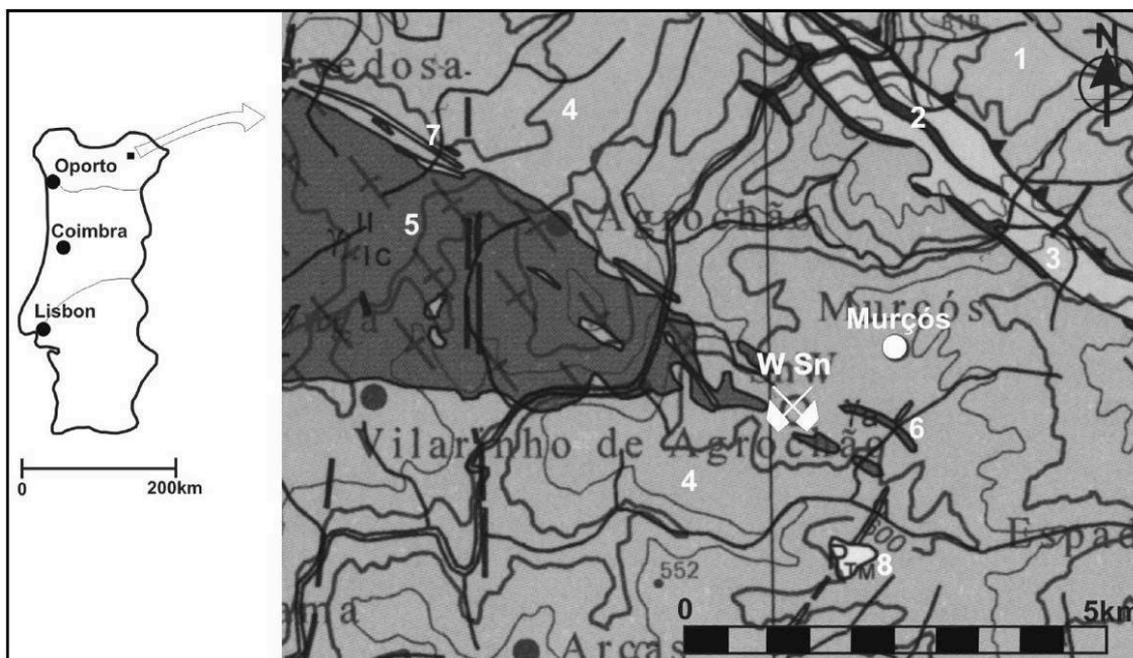


Fig. 2 – a) Localização da área em estudo. b) Carta geológica simplificada da região de Murçós (adaptada de Pereira et al., 2001). 1- Complexo filito-quartzítico, 2. Quartzitos, 3. Xistos e metagrauvaques, 4. Xistos e filitos, 5. granitóides porfiróides, biotíticos, 6. Aplitos, 7. Filões de quartzo, 8. Sedimentos recentes.

Materiais e Metodologia

As amostras dos filões de quartzo mineralizadas com scheelite foram estudadas no microscópio de luz transmitida e reflectida e analisadas por microsonda electrónica. As análises foram obtidas com um potencial de 15 kV e uma corrente de 10 nA. Cada elemento foi contado durante 20 s e um feixe de 5 μ m foi usado para

a maioria das análises. Os padrões usados foram albite (Na K \square); ortoclase (Al K \square , Si K \square , K K \square); cassiterite (Sn L \square); MnTiO₃ (Mn K \square , Ti K \square); Fe₂O₃ (Fe K \square); esfalerite (Zn K \square , S K \square); pirite (S K \square , Fe K \square); galena (Pb M \square); volastonite (Ca K \square , Fe K \square); Au (M \square); Mo (L \square); Ni (K \square); Cu (K \square); As (L \square); Ag (L \square); Co (K \square); Cd (L \square); Sb (L \square); Bi (M \square); Ta (M \square); Nb (L \square); Mo (L \square) e W (L \square , M \square).

Dez locais de amostragem de água foram seleccionados, localizados dentro e fora da área de influência das actividades mineiras abandonadas, e realizadas colheitas no ano de 2008 (Janeiro, Abril, Agosto e Dezembro). Os parâmetros temperatura, pH, Eh, condutividade eléctrica e HCO_3^- foram determinados *in situ*. As águas, após recolhidas, foram filtradas, acidificadas e mantidas a 4°C. O total de sólidos dissolvidos foi determinado por evaporação a 105°C. Os aniões foram determinados por cromatografia iónica, com o modelo Dionex ICS 3000, e os catiões por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado ICP-OES, usando o modelo Horiba Jovin Hyvon JY 2000-2. O As foi obtido por espectrometria atómica de absorção de chama. O limite de detecção para a maioria dos elementos analisados é de 0.02 ppm e de 0.01 ppm para o As e K. As análises químicas das águas foram realizadas no Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, com uma precisão inferior a 5 % para a maioria dos elementos químicos e inferior a 15 % e 10 % para o Na e Al, respectivamente.

Mineralogia dos Filões

Os filões W> Sn contêm principalmente quartzo, muscovite, turmalina, scheelite, cassiterite, volframite, pirrotite, arsenopirite, pirite, esfalerite, calcopirite, galena, bismuto nativo, rara pirrotite e estanita e minerais tardios como bismutinite, joseite, matildite, anglesite, zavaritskite, escorodite e roosveltite. Os minerais primários mostram algumas recorrências, tendo

precipitado ao longo de três estádios paragenéticos separados por eventos de fracturação intensa.

A turmalina é subeuédrica e quimicamente zonada (Fig. 3) com o aumento da razão $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ e Ti e diminuição de Al do centro para o bordo.

A cassiterite é subeuédrica e normalmente zonada, com fraco pleocroísmo (Fig. 4). De modo geral, as zonas mais escuras têm composições semelhantes às mais claras, embora alguns cristais sejam mais ricos em Ti. Ambas as zonas têm inclusões raras de ilmenite e rútilo.

A volframite é homogénea, sendo enriquecida componente hubnerite. A scheelite $\text{Ca}_{1.02}\text{W}_{0.97}\text{O}_4$ é anédrica, de cor clara, com fluorescência azul típica e irregularmente zonada.

A arsenopirite é o sulfureto mais comum; os cristais variam de euédricos a subeuédricos com inclusões de pirrotite, bismuto, bismutinite e matildite. É substituída por pirite, escorodite e roosveltite (Fig. 5a,b,c). A arsenopirite cristalizou acima de 425 °C, pois possui % em peso de As > 31,9 %. A pirrotite ($\text{Fe}_{0.90}\text{S}_{1.00}$) ocorre associada à calcopirite e inclusa na esfalerite, estando localmente substituída por pirite. Pode ter sido formada pela inversão de pirrotite hexagonal a cerca de 248 °C. A pirite ($\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{2.00}$) tende a ser euédrica (Fig. 5a) ou subeuédrica e alguns cristais são fracturados e mostram alguma oxidação

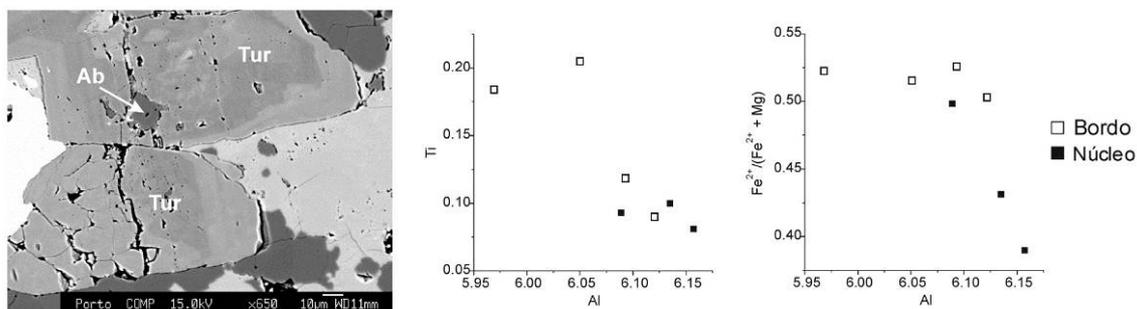


Fig. 3 – Imagem de contraste de número atómico da turmalina dos filões mineralizados da mina de Murçós e variação química do núcleo para o bordo.

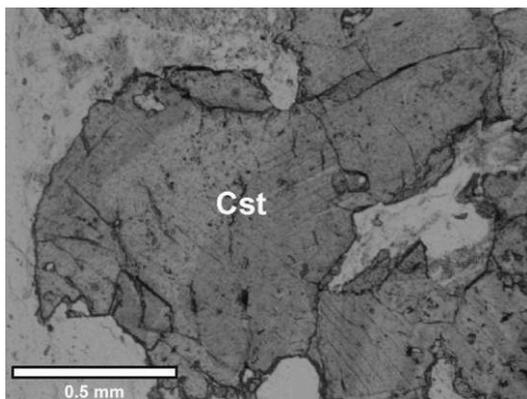


Fig. 4 – Zonamento irregular na cassiterite (Cst) e fraco pleocroísmo N//.

A esfalerite é um dos sulfuretos mais abundantes e mostra texturas de tipo “chalcopirite disease” (Fig. 5d). Muitas das exsoluções da esfalerite mostram alinhamentos ortogonais. A composição média da esfalerite é $Zn_{0.79}Fe_{0.18}Cd_{0.01}S_{1.00}$, e tem algum Cu, Pb e Mn que podem substituir Zn ou Fe. Em geral, cada cristal tem composição homogénea e o máximo teor de FeS varia de 17,1 a 18,8 mole %, podendo reflectir as condições físico-químicas pouco variáveis durante a precipitação.

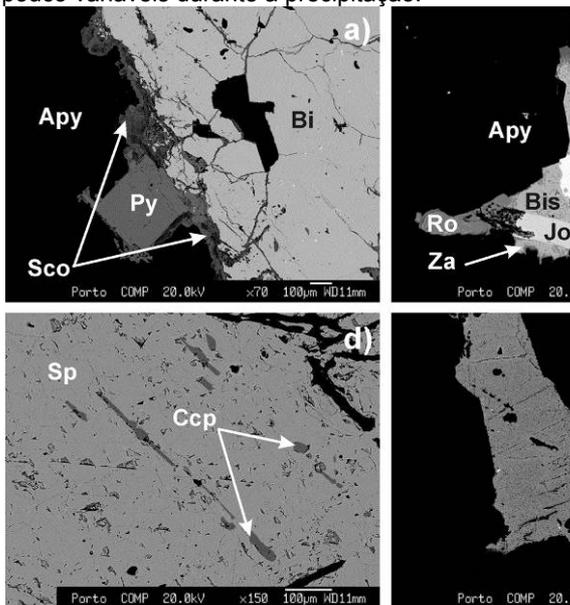


Fig. 5 – Imagens de electrões retro-difundidos dos sulfuretos e sulfossais das minas de Murçós. a) Arsenopirite (Apy) com inclusões de bismuto (Bi) e um cristal euédrico de pirite (Py), ambas substituídas por escorodite (Sco); b) Apy com inclusão de Bi alterado para bismutinite (Bis), joseite (Jo), zavaritskite (Za) e roosveltite (Ro) e cristais de Sco nas fracturas; c) Bi, Bis e uma fase intermédia (Int) rodeada por quartzo (Qz); d) exsoluções de calcopirite (Ccp) alinhadas na esfalerite (Sp); e) galena (Gn); f) Galena (Gn) com exsoluções de bismutinite (Bis).

A calcopirite tem composição homogénea ($Cu_{0.99}Fe_{0.98}Zn_{0.03}S_{2.00}$) e foi encontrada como inclusão na arsenopirite e sob a forma gótica, alinhada na esfalerite. A galena ($Pb_{0.93}Bi_{0.04}Ag_{0.03}S_{1.00}$) ocorre em cristais subeuédricos com fracturas e margens substituídas por sulfatos e sulfossais de Pb, sobretudo em fracturas da esfalerite (Fig. 5e). Muitos cristais de bismutinite e matildite ocorrem como alinhamentos ortogonais na galena (Fig. 5f). A estanite é anédrica e ocorre associada com quartzo em vénulas preenchendo fracturas da arsenopirite.

Agregados das fases secundárias: bismutinite, joseite, zavaritskite e roosveltite foram encontrados, envolvendo os cristais de bismuto e incluídos na arsenopirite subeuédrica. A escorodite ocorre nos bordos da arsenopirite e a anglesite resulta da alteração da galena.

Partículas isoladas, cuja composição estimada tem 75 % Au + 17 % Pd + 3 % Ag, foram encontradas em fracturas de quartzo e arsenopirite (Fig. 6).

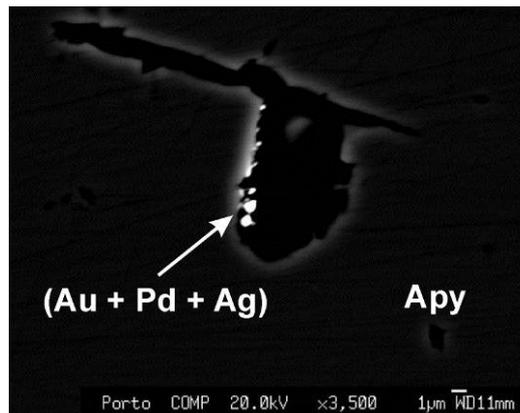


Fig. 6 – Imagem de de electrões retro-difundidos de arsenopirite com fractura contendo grãos individuais de ouro + paládio + prata.

Geoquímica das águas

A área mineira abandonada de Murçós localiza-se próximo de áreas rurais e algumas das suas águas são utilizadas para rega agrícola. Dez pontos de amostragem foram selecionados, três localizados nas lagoas de mina e sete em águas superficiais na área envolvente à mina (Fig. 7).

As águas das lagoas de mina são ácidas (pH = 4,03), com os valores mais elevados de condutividade eléctrica (343 $\mu S/cm$), SO_4^{2-} (194 ppm), Ca (44 ppm), Mg (14 ppm), Mn (2,6 ppm), Al (8,1 ppm), Zn (0,6 ppm), Sr (0,2 ppm), Ni (0,1 ppm) e Co (0,1 ppm). Estas águas são ácidas, mas com baixo teor de metais. As águas superficiais da área mineira apresentam valor de pH neutro e baixo teor de metais.

A maioria das águas são classificadas como cálcicas, sulfatadas e de tipo indefinido.

As águas das lagoas das minas de Murçós não devem ser usadas para o consumo humano nem para a agricultura, face aos elevados teores de As, Fe, Mn, Al, Zn, Cd, Ni e SO_4^{2-} que possuem.

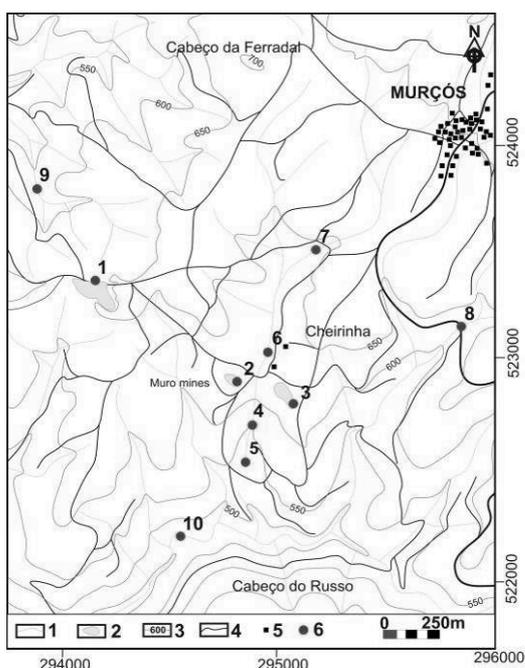


Fig. 7– Mapa da drenagem e pontos de amostragem de água na área mineira abandonada de Murçós. 1. Linhas de drenagem; 2. lagoa de mina; 3. topografia; 4. acessos; 5. construções; 6. pontos de água.

Agradecimentos

Ao Prof. M.R. Machado Leite, Dr. J.M. Farinha Ramos e Eng. Fernanda Guimarães pelo uso da microsonda electrónica no LNEG (ex-IGM), S. Mamede de Infesta (Portugal), à Empresa de Desenvolvimento Mineiro pela informação relativa à recuperação ambiental da área mineira de Murçós.

Referências Bibliográficas

- Abreu, M.M., Matias, M.J., Magalhães, M.C.F., Basto, M.J. 2008. Impacts on water, soil and plants from the abandoned Miguel Vacas copper mine, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration* 96, 161-170.
- Antunes, I.M.H.R., Neiva, A.M.R., Silva, M.M.V.G. 2002. The mineralized veins and the impact of old mine workings on the environment at Segura Central Portugal. *Chemical Geology* 190 (1/4), 417-431.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.Y., Jambor, J.L., Weisener, C.G.: 2005. The geochemistry of acid mine drainage. In Lollar, B.L. (ed.) *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*, 9, 149-203.
- Cánovas, C.R., Hubbard, C.G., Olías, M., Nieto, J.M., Black, S., Coleman, M.L., 2008. Hydrochemical variations and contaminant load in the Rio Tinto (Spain) during flood events. *Journal of Hydrology* 350, 25-40.
- Carvalho, P.C.S., Neiva, A.M.R., Silva, M.M.V.G. 2009. Geochemistry of soils, stream sediments and waters close to abandoned W-Au-Sb mines at Sarzedas, Castelo Branco, central Portugal. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 9, 341-352.
- CMN. 1954, 1976. *Relatórios Internos da Circunscrição Mineira da Região Norte*.
- Dória, A., Noronha, F. 1987. Fluid inclusions studies of scheelite depósitos Murçós, NE Portugal. IX Symposium of fluid inclusions, Porto.
- EDM. 2006a. Recuperação da área mineira abandonada de Murçós. Projecto de execução memória descritiva e justificativa. 34pp.
- EDM. 2006b. Recuperação da área mineira abandonada de Murçós. Avaliação das incidências ambientais.
- Gomes, M.E.P., Favas, P.J.C. 2006. Mineralogical controls on mine drainage of the abandoned Ervedosa tin mine in north-eastern Portugal. *Applied Geochemistry* 21, 1322-1334.
- Gomes, M. E. P., Antunes, I.M.H.R., Silva, P.B., Neiva, A.M.R., Pacheco, F.A.L. 2010. Geochemistry of waters associated with the old mine workings at Fonte Santa (NE of Portugal). *Journal of Geochemical Exploration* Vol. 105, Issue 3, 153-165.
- Marszalek, H., Wasik, M. 2000. Influence of arsenic-bearing gold deposits on water quality in Zloty Stock mining area (SW Poland). *Environmental Geology* 39 (8), 888-892.
- Mateus, A., Noronha, F. 2010. Sistemas mineralizantes epigenéticos na Zona Centro-Ibérica; expressão da estruturação orogénica meso- a tardi- varisca. In: "Ciências Geológicas - Ensino e Investigação e sua História". Neiva J. M. C., Mendes-Victor L., Ribeiro A., Noronha F., Ramalho M.M. (Ed), Associação Portuguesa de Geólogos e Sociedade Geológica de Portugal, Porto, Vol. I | *Geologia Aplicada*, Cap I 47-61.
- Pereira, E., Ribeiro, A., Marques, F., Munhá, J., Castro, P., Ribeiro, M.L., Pereira, D., Noronha, F., Ferreira, N. 2001. Carta geológica de Portugal na escala 1:200 000, folha 2, IGM.
- SIORMINP, 2011. <http://e-geo.ineti.pt/bds/ocorrencias/> (4/4/11)
- Valente, T. 2004. Modelos de caracterização de impacte ambiental para escombrelas reactivas - Equilíbrio e evolução de resíduos de actividade extractiva. Tese de doutoramento, Universidade do Minho, 301p.