MARTIM PORTUGAL V. FERREIRA Coordenação

# A Geologia de Engenharia e os Recursos Geológicos

VOL. 2 • RECURSOS GEOLÓGICOS E FORMAÇÃO





Coimbra • Imprensa da Universidade

# MINERALIZAÇÕES DE GALENAS EM PORTUGAL; COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO CHUMBO

# J. MEDINA<sup>1</sup>, C. TASSINARI<sup>2</sup>, M. E. R. MARTINS<sup>1</sup>, K. KAWASHITA<sup>2</sup>, M. R. AZEVEDO<sup>1</sup>, J. F. SANTOS<sup>1</sup>, J. M. PESSOA<sup>1</sup>, B. VALLE-AGUADO<sup>1</sup> e M. S. PINTO<sup>1</sup>

**PALAVRAS-CHAVE:** galenas, Portugal, isótopos de chumbo, espectrómetro de massa de ionização térmica (TIMS).

**KEY WORDS:** galena, Portugal, lead isotopes, thermo ionization mass spectrometer (TIMS).

#### RESUMO

Foram determinadas as composições isotópicas de Pb em galenas de mineralizações portuguesas de diferentes zonas tectono-magmáticas. As razões isotópicas do Pb são bastante similares em todas as amostras, e sugerem que o Pb incorporado nas galenas foi remobilizado durante as fases finais da orogenia hercínica, a partir de rochas com um longo período de residência crustal.

# ABSTRACT: Galenas from portuguese mineralizations; lead isotope compositions

Lead isotope compositions have been determined in galenas from portuguese mineralizations, located in different tectono-magmatic zones. The isotopic ratios of all the galenas are very similar, and can be explained by the remobilization of lead during the late stages of the Hercynian orogeny, from rocks with a long residence time in the crust.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Instituto de Geociências, Rua do Lago, 562 - Cidade Universitária - CEP 05508-080 - São Paulo - SP, Brasil.

## INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem por objectivo a apresentação das composições isotópicas de Pb (<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb; <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb e <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb) de galenas provenientes de diversas ocorrências minerais em Portugal, e a sua comparação com dados já publicados no sentido de caracterizar a sua origem.

Os isótopos de Pb em sulfuretos são úteis porque permitem caracterizar as fontes de fluidos hidrotermais e dos processos responsáveis pela concentração de metais, para além de permitirem uma estimativa da idade de formação dos minerais estudados. A utilização de galenas para estes estudos deve-se ao facto de este mineral possuir baixa razão U/Pb, e como consequência, poder assumir-se que a composição isotópica do Pb na galena é semelhante à inicial, ou seja, a mesma dos fluidos que levaram à formação do mineral.

Com o objectivo de determinar as composições isotópicas de Pb de mineralizações que ocorrem em diferentes zonas tectono-magmáticas do orógeno hercínico da Península Ibérica, e compará-las com os dados disponíveis na literatura, foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro 26 análises isotópicas de Pb em galenas provenientes de diversas ocorrências minerais de Portugal, que se encontram publicadas em MEDINA *et al.* (1998).

As galenas estudadas são provenientes das seguintes ocorrências (fig. 1): Fontainha, Adoria, Jales, Cabeço da Mina, França (ZGTM – Zona Galiza-Trásos-Montes), Ventoselo, Ferronho, Sítio do Caco, Galafura, Adorigo, Várzea de Trevões, Terramonte, Talhadas, Braçal, Malhada, S. Miguel d'Acha, Tapada (ZCI – Zona Centro-Ibérica), Caima, Carvalhal, Palhal, Barbalhos, Pena, Torre de Figueiras, Ventosa (ZOM – Zona de Ossa-Morena) e Namorados (ZSP – Zona Sul-Portuguesa).

#### MÉTODOS ANALÍTICOS

As amostras de galena foram sujeitas a um tratamento químico prévio, que a seguir se descreve: 1) de cada amostra foram retirados dois ou três grãos de galena (aproximadamente 0,01 g), pesados e colocados em copos de Teflon não absorvente; 2) adicionou-se a cada amostra 2 ml de HCl suprapuro (Pb<0,005ppm), concentrado (30%); 3) os copos de Teflon, depois de bem fechados, foram colocados a aquecer numa placa aquecedora, a uma temperatura de 60°C, até completa dissolução de todo o material (cerca de 2 dias); 4) a solução resultante foi diluída com H<sub>2</sub>O destilada e desmineralizada até um volume final aproximadamente de 7,5 ml (teor aproximado de Pb total – 20 ppm).



Fig. 1 – Localização geográfica das amostras estudadas e seu posicionamento nas unidades geotectónicas de JULIVERT et al. (1972) e FARIAS et al. (1987).

O método de ataque químico utilizado permite dissolver completamente o PbS. No entanto em algumas das amostras notou-se que ao fim de dois dias de aquecimento as soluções se tornavam turvas, devido à presença de um precipitado de cloretos de chumbo. Em princípio a formação de tal precipitado não traz qualquer problema, já que a concentração de Pb na solução é suficientemente elevada para permitir a análise no espectrómetro de massa (TIMS). Convém, contudo, que antes de se fazer a deposição no filamento, o precipitado seja removido por centrifugação e filtragem.

Na análise isotópica do chumbo foi usado o Espectrómetro de massa de ionização térmica (TIMS) VG Sector 54 instalado no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro.

As amostras foram depositadas em filamentos simples de Re (previamente desgasificados durante 10 minutos, a 3 amperes), de acordo com a seguinte sequência: 1) deposição de 1  $\mu$ l de sílica-gel e secagem a 1 ampere; 2) deposição de 1  $\mu$ l de amostra e secagem a 1 ampere; 3) deposição de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e aumento da corrente eléctrica até à secagem completa; 4) subida da intensidade da corrente até libertação do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Os isótopos de Pb foram colectados num sistema de multicolectores estático de tipo Faraday. As condições de análise no espectrómetro (intensidade de corrente de 1,8 amperes, temperatura média de 1300°C) foram escolhidas de modo a que a intensidade do pico do <sup>204</sup>Pb, colhido no colector axial, não ultrapassasse 1 volt.

#### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Na Tabela I apresentam-se os resultados das análises isotópicas do Pb nas galenas analisadas. No conjunto a maioria das amostras analisadas apresenta composições isotópicas relativamente homogéneas ( $^{206}Pb/^{204}Pb = 18,177 - 18,597$ ;  $^{207}Pb/^{204}Pb = 15,612 - 15,741$ ;  $^{208}Pb/^{204}Pb = 38,151 - 38,793$ ), com valores de m (de acordo com STACEY e KRAMERS, 1975) que variam entre 9,75 e 10,26. Estes dados sugerem que o Pb das galenas derivou de reservatórios com razões U/Pb similares e elevadas, ou seja, rochas da crusta superior.

172

As amostras analisadas, quando lançadas no diagrama uranogénico <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb vs. <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb do "modelo da plumbotectónica" de ZARTMAN & DOE (1981), situam-se predominantemente entre as curvas relativas ao ambiente misto orogénico e à crusta continental superior, e algumas delas acima desta curva, o que uma vez mais sugere que o Pb terá derivado de rochas da crusta superior (fig. 2). Entretanto, no diagrama toriogénico <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb vs. <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, os pontos situam-se acima da curva relativa ao ambiente misto orogénico, indicando que a fonte do Pb teria uma razão Th/Pb elevada, mais compatível com a crusta inferior. Estes dados sugerem, portanto, uma origem para o Pb a partir de materiais derivados da crusta continental superior e inferior.

Zona	Localização	206/204	erro	207/204	erro	208/204	erro	μ*
ZGTM	Fontainha	18.3845	0.0049	15.6699	0.0059	38.5439	0.0188	9.99
	Adoria	18.2485	0.0028	15.6169	0.0030	38.1511	0.0098	9.79
	Jales	18.5945	0.0021	15.6364	0.0023	38.3473	0.0071	9.80
	Cabeco da Mina	18.3521	0.0026	15.6663	0.0029	38.5660	0.0094	9.99
	França	18.3395	0.0050	15.6671	0.0061	38.3714	0.0195	9.99
ZCI	Ventoselo	18.3801	0.0032	15.6771	0.0038	38.5468	0.0122	10.03
	Ferronho	18.4456	0.0052	15.6994	0.0063	38.6456	0.0200	10.11
	Sítio do Caco	18.5968	0.0024	15.6787	0.0029	38.7193	0.0092	9.98
	Galafura	18.4233	0.0098	15.6814	0.0125	38.6109	0.0408	10.03
	Adorigo	18.4051	0.0057	15.6859	0.0071	38.5735	0.0229	10.06
	Vázea de Trevões	18.3752	0.0028	15.6807	0.0034	38.5628	0.0107	10.04
	Terramonte	18.3952	0.0025	15.6458	0.0030	38.4707	0.0092	9.88
	Talhadas	18.5528	0.0047	15.7406	0.0058	38.7930	0.1344	10.26
	Braçal	18.4022	0.0033	15.6756	0.0041	38.5460	0.0130	10.01
	Braçal	18.4011	0.0025	15.6668	0.0031	38.5093	0.0102	9.98
	Malhada	18.4212	0.0031	15.6809	0.0040	38.5464	0.0131	10.03
	S. Miguel d'Acha	18.4321	0.0048	15.6468	0.0058	38.3975	0.0189	9.88
	Tapada	18.4239	0.0042	15.6749	0.0051	38.4349	0.0157	10.00
ZOM	Caima	18.4475	0.0034	15.6982	0.0043	38.6010	0.0138	10.10
	Carvalhal	18.3798	0.0022	15.6739	0.0025	38.5342	0.0075	10.01
	Palhal	18.3573	0.0020	15.6432	0.0024	38.4273	0.0071	9.88
	Barbalhos	18.3292	0.0021	15.6119	0.0024	38.3374	0.0075	9.75
	Pena	18.3039	0.0021	15.6343	0.0023	38.3825	0.0072	9.86
	Torre de Figueiras	18.1771	0.0039	15.6412	0.0048	38.4079	0.0157	9.92
	Ventosa	18.2072	0.0025	15.6430	0.0030	38.4043	0.0092	9.92
ZSP	Namorados	18.3762	0.0020	15.6136	0.0021	38.2372	0.0065	9.75

Tabela I - Composição isotópica do Pb

\* De acordo com STACEY e KRAMERS (1975).

O posicionamento da maioria dos pontos no diagrama uranogénico entre as isócronas de 400 Ma e 600 Ma, sugere uma estimativa para a época de incorporação do Pb na crusta continental, antes da sua incorporação nas galenas.

Comparando as composições isotópicas de Pb de metassedimentos da Zona Galiza-Trás-os-Montes, Zona Centro-Ibérica e Zona de Ossa-Morena ( $^{206}Pb/^{204}Pb = 18,553 - 19,079$ ;  $^{207}Pb/^{204}Pb = 15,645 - 15,720$ ;  $^{208}Pb/^{204}Pb = 38,527 - 39,874$ ) e de granitóides hercínicos da Zona Centro-Ibérica ( $^{206}Pb/^{204}Pb = 18,499 - 19,372$ ;  $^{207}Pb/^{204}Pb = 15,653 - 15,705$ ;  $^{208}Pb/^{204}Pb = 38,756 - 39,171$ ) publicadas por BEETSMA (1995), figura 3, com as das galenas estudadas neste trabalho ( $^{206}Pb/^{204}Pb = 18,177 - 18,597$ ;  $^{207}Pb/^{204}Pb = 15,612 - 15,741$ ;  $^{208}Pb/^{204}Pb = 38,151 - 38,793$ ), verifica-se que: 1) relativamente à razão isotópica  $^{206}Pb/^{204}Pb$  a maioria das galenas estudadas; 2) relativamente à razão isotópica  $^{207}Pb/^{204}Pb$ , parte das galenas, nomeadamente as da Zona Centro-Ibérica, apresentam composições isotópicas menos radiogénicas; 3) relativamente à razão

isotópica <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, as galenas apresentam-se menos radiogénicas do que os granitóides e os metassedimentos. Estes dados sugerem que o Pb incorporado nas galenas poderá ter uma origem mista, ou seja, ser proveniente dos granitóides e dos metassedimentos, que conteriam sedimentos derivados tanto de rochas da crusta superior como da crusta inferior.

No diagrama <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb vs. <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb (fig. 2) os pontos analíticos apresentam-se de forma dispersa e não colinear. Contudo, os pontos relativos às amostras das mineralizações de Adoria, Talhadas, Caima, Malhada, Braçal, Carvalhal, Pena e Galafura definem um alinhamento que intercepta a curva de STACEY e KRAMERS (1975) em 308 Ma. Esta idade poderá à partida ser considerada como próxima da idade de formação destas galenas, já que se enquadra na época de formação dos granitóides hercínicos tardi a pós-D<sub>3</sub> (FERREIRA *et al.*, 1987), que poderiam ter fornecido o calor necessário para a remobilização do Pb. Esta idade não contraria a que pode ser estimada através dos diagramas <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb vs. T(by) e <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb vs. T(by) in ALBAREDA e JUTEAU (1984).

Composições isotópicas semelhantes ( $^{206}Pb/^{204}Pb = 18,17 - 18,75$ ;  $^{207}Pb/^{204}Pb = 15,55 - 15,65$ ;  $^{208}Pb/^{204}Pb = 38,14 - 38,85$ ) foram obtidas por FERNANDÉZ DÍAZ e QUEJIDO CABEZAS (1997) em cinco galenas provenientes de diversos locais da Península Ibérica [Linares (Jaen), La Unión (Murcia), Legorieta (Vizcaya), Andara (P. Europa)].

Composições isotópicas semelhantes ( $^{206}Pb/^{204}Pb = 18,442 - 18,468$ ;  $^{207}Pb/^{204}Pb = 15,629 - 15,642$ ;  $^{208}Pb/^{204}Pb = 38,576 - 38,645$ ) foram também obtidas por GARCÍA DE MADINABEITIA *et al.* (2002) em quatro galenas da área de Los Pedroches (filão de El Zumajo) com idades modelo que oscilam entre 192 e 209 Ma, notavelmente mais jovens do que a idade proposta para o granito encaixante (291 a 310 Ma).

Os dados isotópicos das mineralizações estudadas, quando comparados com as composições isotópicas actuais dos depósitos de sulfuretos maciços da Faixa Piritosa Ibérica ( $^{206}Pb/^{204}Pb = 18,135 - 18,233$ ;  $^{207}Pb/^{204}Pb = 15,594 - 15,651$ ;  $^{208}Pb/^{204}Pb = 38,079 - 38,289$ ) (MARCOUX, 1998), mostram-se mais variados e, regra geral, mais radiogénicos. Isto implica que o Pb das galenas analisadas deriva de fontes com razões U/Pb e Th/Pb mais elevadas, isto é, de rochas com um período de residência crustal maior, ao passo que o Pb dos depósitos da Faixa Piritosa têm também uma origem essencialmente crustal, mas sem qualquer participação de componentes da crusta continental superior antiga (MARCOUX, 1998), sendo portanto a composição isotópica do Pb uma característica distintiva entre estas mineralizações.

A composição isotópica de Pb, aparentemente anómalas, em três cassiterites provenientes de Neves Corvo ( $^{206}Pb/^{204}Pb = 22,391 - 35,026$ ;  $^{207}Pb/^{204}Pb = 15,897 - 16,780$ ;  $^{208}Pb/^{204}Pb = 38,466 - 39,882$ ) sugerem uma contribuição de chumbo radiogénico herdado de fontes crustais antigas (RELVAS *et al.*, 2001).



Fig. 2 – Composição isotópica das galenas representada nos diagramas <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb vs. <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb e <sup>208</sup>Pb/ <sup>204</sup>Pb vs. <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb. Curvas de evolução isotópica do Pb segundo ZARTMAN e DOE (1981).





### CONCLUSÕES

Com base nas composições isotópicas de Pb das galenas estudadas podemos considerar que a origem destas mineralizações está relacionada com processos de convecção hidrotermal, que teriam remobilizado o Pb a partir de fontes essencialmente crustais, e seriam controlados pelo aquecimento regional provocado pelo metamorfismo regional e pelo grande volume de magmas graníticos intruídos durante a fase final da orogenia hercínica.

#### AGRADECIMENTOS

Este estudo está inserido no âmbito do Projecto POCTI/CTA/35630/99 (MODELIB) financiado pela FCT. A maioria das amostras de galena estudadas neste trabalho foram disponibilizadas pelo Instituto Geológico Mineiro (Porto), ao qual expressamos os nossos agradecimentos, e em particular ao Dr. Orlando Gaspar pela colaboração prestada.

#### BIBLIOGRAFIA

- ALBAREDE, F. & JUTEAU, M. (1984) Unscrambling the lead model ages. Geochm. Cosmochim. Acta, 48, pp. 207-212
- BEETSMA, J. J. (1995) The late Proterozoic-Paleozoic and Hercynian crustal evolution of the Iberian massif, N Portugal: as traced by geochemistry and Sr-Nd-Pb isotope systematics of pre-Hercynian terrigenous sediments and Hercynian granitoids. *PhD Thesis*, Vrije Universiteit, Amsterdam, 223 pp.
- GARCÍA DE MADINABEITIA, S., SANTOS ZALDUEGUI, J.F., CARRACEDO SANCHÉZ, M., LARREA BILBAO, F.J. & GIL IBARGUCHI, J.I. (2002) – Variaciones en la composición isotópica del Pb en galenas del área de Los Pedroches: diferencias entre los yacimientos de El Zumajo y Linares-La Carolina. *Geogaceta*, 32, pp. 239-242
- FARIAS, P., GALLASTEGUI, G., GONZALEZ LODEIRO, F., MARQUINEZ, J., MARTIN PARRA, L. M., MARTINEZ CATALAN, J. R., PABLO MACIA, J. G. & RODRIGUEZ FERNANDEZ, L. R. (1987) – Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estrutura de Galicia Central. Mem. Mus. Labor. Miner. Geol. Fac. Ciências do Porto, nº 1, pp. 411-431
- FERNÁNDEZ DÍAZ, M. & QUEJIDO CABEZAS, A.J. (1997) Analisis isotopico de plombo en galenas por TIMS. I Congreso Ibérico de Geoquímica Y VII Congreso de Geoquímica de España, 23 al 26 de Septiembre, Soria (España), pp. 39-45
- FERREIRA, N., IGLÉSIAS, M., NORONHA, F., PEREIRA, E., RIBEIRO, A. & RIBEIRO, M. L. (1987) – Granitóides da Zona Centro-Ibérica e seu enquadramento geodinâmico. *In*: BEA, F., CARNICERO, A., GONZALO, J. C., LOPEZ PLAZA, M. & RODRIGUEZ ALONSO, M. D., *eds.* Geologia de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hesperico, Libro Homenaje a L. C. G. Figuerola, Madrid, pp. 37-52
- JULIVERT, M., FONTBOTÉ, J., RIBEIRO, A. & CONDE, L. (1974) Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares, escala 1:1 000 000. Inst. Geol. Min. España, Madrid, 113 p.

- MARCOUX, E. (1998) Lead Isotope systematics of the giant massive deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, 33, pp. 45-58
- MEDINA, J., TASSINARI, C, MARTINS, M.E.R. & KAWASHITA, K. (1998) Composição Isotópica do Pb em Galenas Portuguesas. *Comunicações Instituto Geológico e Mineiro de Portugal*, Tomo 84, Fasc. 1 (Actas do V Congresso Nacional de Geologia, Lisboa), pp. B134-B137
- RELVAS, J.M.R.S., TASSINARI, C.C.G., MUNHÁ, j. & BARRIGA, F.J.A.S. (2001) Multiple sources for ore-forming fluids in the Neves Corvo VHMS Deposit of the Iberian Pyrite Belt (Portugal): strontium, neodymium and lead isotope evidence. *Mineralium Deposita*, 36, pp. 416-427
- STACEY, J. S. & KRAMERS, J. D. (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26, pp. 207-221
- ZARTMAN, R. E. & DOE, B. R. (1981) Plumbotectonics, The Model. *Tectonophysics*, 75, pp. 135-162