

CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO HIDROTHERMAL DE LIGAS DE OURO E PRATA EM DESLIGAMENTOS TARDI-HERCÍNICOS; O TROÇO TRANSMONTANO DA FALHA MANTEIGAS-VILARIÇA-BRAGANÇA COMO EXEMPLO¹

Mateus A.

Departamento de Geologia, Fac. Ciências Universidade de Lisboa, Bloco C2, Piso 5, Campo Grande, Lisboa, Portugal

ABSTRACT

Geological environments suitable for polyphasic circulation of fluids gradually more oxidized, as those found during the last evolving steps of late-variscan strike-slip faults, represent geochemical environments where gold (\pm silver) can be fixed, if $4.5 \leq \text{pH} \leq 6$. In these hydrothermal systems, under $P < 1$ kbar and $T < 250^\circ\text{C}$, the reaction paths established in equilibrium with sulphur poor, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ solutions of low salinity, allow the rapid development of the appropriate conditions for Au-Ag alloys precipitation.

No decurso da última década, vários têm sido os estudos multidisciplinares efectuados no Orógeno Hercínico com o propósito de reavaliar o potencial económico de ocorrências auro-argentíferas conhecidas, compreender a génese e os contextos geo-estruturais favoráveis ao desenvolvimento deste tipo de mineralizações e estabelecer guias adequados à sua prospecção². Salvo raras excepções, os resultados destas investigações apontam genericamente para:

(1) a existência duma relação *minério : corredores estruturais polifásicos* gerados em regime semi-frágil e objecto de sucessivos eventos de reactivação frágil que, na Zona Centro-Ibérica, são normalmente desencadeados pelos esforços compressivos regionais tardi- D_3 e D_4 ; tal facto confere às zonas de cisalhamento sin- D_3 e desligamentos tardi-hercínicos em geral enorme potencialidade mineira, tornando-os *metalotectos auro-argentíferos* privilegiados;

(2) a presença de *abundante arsenopirite* que, de acordo com critérios texturais, se distribui frequentemente por duas gerações quimicamente distintas: análises químicas pontuais, por vezes complementadas por estudos detalhados em cristais individuais de arsenopirite recorrendo a técnicas apropriadas, revelam que os conteúdos em Au e Sb são apenas significativos para os exemplares característicos dos agregados tardios de algumas das ocorrências estudadas, se bem que bastante inferiores aos que caracterizam arsenopirites similares em depósitos localizados no Maciço Central Francês (e.g. Wu *et al.*, 1990 e referências citadas); e

(3) o estabelecimento de *condições mecânicas propícias à circulação de soluções hidrotermais predominantemente aquosas*, de baixa salinidade e temperatura ($< 250^\circ\text{C}$), responsáveis pela introdução tardia dos metais preciosos no sistema (durante e/ou após a deposição da segunda geração de arsenopirite). Tal regime de circulação, desencadeado em nível crustal relativamente próximo da superfície ($\leq 2-2.5$ km), caracteriza a dinâmica de fluidos associada às derradeiras fases de deformação acomodadas pelo metalotecto, cuja evolução anterior, apesar de sublinhada por padrões estruturais diversos, envolve fluidos aquo-carbónicos de filiação metamórfica inequívoca variavelmente enriquecidos em metano. Importa salientar que a intervenção dos fluidos metamórficos nas fases de deformação precoce da estrutura suporte da mineralização é indubitável, mesmo para os casos em que o metalotecto se desenvolve em ambiente intragranítico. As condições P-T vigentes durante os patamares evolutivos iniciais admitem uma amplitude de variação considerável (função da complexidade inerente à evolução geológica do metalotecto), muito embora os intervalos [1.5, 3] kbar e [300,

¹ O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito dos projectos de investigação PMCT/C/CEN/103-90 e MA2M-CT90-0033 subsidiados, respectivamente, pela JNICT e Multiannual R&D Programme - CEE.

² Cópia actualizada da listagem bibliográfica pode ser solicitada ao autor através do E-mail: g3148237@cc.fc.ul.pt

400]°C compreendam de modo satisfatório os valores que globalmente, e em média, caracterizam o aprisionamento dos fluidos precoces.

Os dados actualmente disponíveis sobre as mineralizações auro-argentíferas da Concessão Pingão dos Quintais (França, N de Bragança), integram-se harmoniosamente no quadro geral acima descrito, revelando ainda que as estruturas mineralizadas: (1) são geometricamente controladas pela falha da Vilariça; (2) compreendem quartzo + carbonatos (magnésio-siderites; a siderites) + sulfuretos (arsenopirite + pirite + galena ± calcopirite ± esfalerite) ± electrum (± prata dourada) ± clorite ± sericite; e (3) se desenvolvem no seio de rochas metassedimentares de idade ordovícica alvo de metassomatismo pronunciado (Cathelineau *et al.*, 1993; Mateus, 1995). A análise detalhada e multidisciplinar do paleo-sistema hidrotermal preservado em Pingão dos Quintais permitiu estabelecer um quadro geoquímico-estrutural particular, passível de ser utilizado no reconhecimento de áreas potencialmente portadoras de mineralizações auro-argentíferas associadas a desligamentos tardi-hercínicos. Tal é o caso do sector de Quintela de Lapaças (NE de Macedo de Cavaleiros), onde os precipitados siliciosos de natureza hidrotermal dispostos ao longo da falha da Vilariça comportam uma paragénesis sulfuro-carbonatada (pirite + calcopirite ± bornite ± esfalerite ± arsenopirite ± galena + siderite ± dolomite ± calcite) potencialmente enriquecida em metais preciosos e que localmente apresenta hematite (Mateus 1995, Barriga *et al.*, 1995).

A análise das condições de estabilidade da paragénesis sulfuro-carbonatada presente na Concessão Pingão dos Quintais e em Quintela de Lapaças, recorrendo aos resultados experimentais de Bowers (1991) e subsequente paralelização com os dados obtidos via estudo de inclusões fluidas, revela que:

(1) Sob $fO_2 \leq 10^{-35}$ e fS_2 compreendido entre 10^{-11} e 10^{-10} , o primeiro episódio de mineralização na Concessão Pingão dos Quintais desenrola-se sem se atingirem as condições propícias à precipitação do ouro (e/ou prata?). Após perda significativa de voláteis (CO_2 e CH_4 em particular), a evolução composicional das soluções aquo-carbónicas de salinidade baixa/moderada e filiação metamórfica, é condicionada pela interacção fluido/rocha e deposição progressiva de sulfuretos, carbonatos ferríferos e filossilicatos (sericite e clorite). O percurso de reacção decorre, na sua essência, a temperaturas variáveis no intervalo [250, 300]°C e pressões globalmente inferiores a 1.5 kbar; o pH cifra-se, em média, entre 4 e 5. Eventos sísmicos subsequentes perturbam os equilíbrios em curso e possibilitam a canalização de novos fluxos de fluido de natureza metamórfica provável ou mesmo híbrida (misturas em proporções variáveis de águas metamórficas e meteóricas). O segundo patamar evolutivo tem então início sob condições de pressão e temperatura abaixo de 1 kbar e 250°C, perante fO_2 mais elevadas ($\geq 10^{-33}$). Este é inicialmente sublinhado pela deposição de pirite, arsenopirite aurífera (2ª geração) e siderite, ocorrendo a precipitação do electrum e prata dourada durante os incrementos finais do percurso de reacção como consequência do aumento brusco da fugacidade do oxigénio sob magnitudes de pH mais prováveis entre 5 e 6; note-se que a precipitação daqueles sulfuretos apenas permite afirmar que, no início da sequência de reacções, fO_2 se aproximou dos valores condicionados pelo equilíbrio pirite-arsenopirite, não influenciando portanto a subsequente precipitação das ligas auro-argentíferas.

(2) A sequência paragenética adstrita ao sector de Quintela de Lapaças aparenta resultar apenas dum único percurso evolutivo sob temperaturas na vizinhança de 250°C e pressões inferiores a 1 kbar. Os fluidos aquo-carbónicos envolvidos no processo exibem composição similar aos que intervêm no segundo episódio de mineralização na Concessão Pingão dos Quintais, muito embora as menores abundâncias de CO_2 e CH_4 registadas para os fluidos aprisionados nas gerações de quartzo precoce em Quintela de Lapaças denuncie: (a) maior diluição das soluções metamórficas via mistura com águas superficiais; e/ou (b) maior amplitude de despressurização do sistema durante a actividade sísmica da zona de falha no último sector. A relativa deficiência em arsénio, apesar de condicionar seve-

ramente a formação de arsenopirite, não deverá ter exercido influência de maior no comportamento do ouro e da prata eventualmente em solução. Todavia, a inexistência de condições propícias ao estabelecimento de uma paragénesis sulfureta precoce dominada pela associação arsenopirite + pirite, permitiu atingir valores de fS_2 mais elevados ($>10^{-9}$), os quais determinaram, conseqüentemente, a deposição de bornite ± calcopirite, limitando ainda a eficiência das reacções conducentes à precipitação de galena. Desta forma, e uma vez que fO_2 se encontra inicialmente acima de 10^{-35} , as condições adequadas à deposição do ouro ou electrum podem ser atingidas na fase terminal do percurso de reacção sob temperaturas $\leq 250^\circ\text{C}$ se: (a) as soluções hidrotermais comportarem originalmente aqueles metais; e/ou (b) os equilíbrios químicos entretanto gerados não forem perturbados por um novo evento sísmico. Note-se ainda que a precipitação dos metais preciosos cessará quando o domínio de estabilidade da hematite for alcançado.

Pelo exposto se conclui que, neste tipo de sistemas hidrotermais, a deposição do ouro revela particular apetência para se desenrolar durante os derradeiros incrementos dos percursos de reacção a temperaturas inferiores a 250°C e em equilíbrio com fracções residuais de fluidos aquo-carbónicos (XCO_2 inicial ≤ 15) relativamente oxidadas (fO_2 inicial $\geq 10^{-33}$) - vejam-se ainda as simulações termodinâmicas efectuadas por Drummond & Ohmoto (1985) e Cole & Drummond (1986) para o caso de fluidos com $XCO_2 \leq 2$ em sistemas de baixa pressão e temperatura (< 200 bars e $< 250^\circ\text{C}$). Importa, contudo, salientar que a oxidação das soluções hidrotermais não se processa gradualmente nem tão pouco se relaciona de modo linear com a perda de voláteis desencadeada pela despressurização do sistema. Ela representa, pelo contrário, uma modificação súbita das características do sistema que, na sua essência, constitui função do conteúdo inicial em enxofre do fluido hidrotermal, bem como da quantidade relativa de H_2S expulsa do sistema. A oxidação repentina requerida pela precipitação dos metais preciosos (sob pH globalmente compreendido entre 4.5 e 6) ocorrerá quando $\Sigma S \equiv H_2S \uparrow$, sendo por isso facilmente atingida em fluidos caracterizados pelo predomínio de espécies oxidadas de enxofre (fO_2 inicial $\geq 10^{-33}$). Para tal contribui certamente o facto deste tipo de fluidos exibirem conteúdos iniciais em enxofre relativamente baixos, bem como a tendência manifestada pelo H_2S no sentido de se associar preferencialmente à fase vapor durante a despressurização do sistema, em virtude da sua volatilidade superar largamente a das espécies oxidadas SO_2 e SO_3 . Para além destes aspectos, importa não esquecer que, durante os percursos de reacção, outros factores deverão controlar a fO_2 do meio e os equilíbrios entre espécies reduzidas e oxidadas de enxofre; estão nesta situação os parâmetros químicos que regem os mecanismos conducentes à deposição de sulfuretos e sulfatos, bem como a capacidade tampão inicial do sistema fluido/rocha. Acresce, por último, referir que razões CO_2/H_2S inferiores a 100, aparentam relacionar-se com mineralizações auro-argentíferas de baixa temperatura ($200-250^\circ\text{C}$) caracterizadas por razões Ag/Au compreendidas entre 10^{-3} e 10 (Cole & Drummond, 1986), como de facto acontece no sistema Pingão dos Quintais onde a proporção Ag:Au $\approx 5:1$.

Desta forma, contextos geológicos propícios à intervenção polifásica de fluxos de fluido progressivamente mais oxidantes, constituem, regra geral, ambientes geoquímicos apropriados à fixação de ouro (\pm prata), desde que a acidez do meio se encontre circunscrita ao intervalo [4.5, 6]. Nestes sistemas, e sob um gradiente P-T favorável (normalmente, < 1 kbar e $< 250^\circ\text{C}$), os percursos de reacção estabelecidos em equilíbrio com soluções hidrotermais aquo-carbónicas de baixa salinidade e relativamente pobres em enxofre, permitem atingir rapidamente as condições adequadas à precipitação daqueles metais preciosos. Não é pois ocasional o facto da maioria das mineralizações auro-argentíferas de baixa temperatura ($< 350^\circ\text{C}$) envolver nos seus estádios iniciais fluidos de origem metamórfica inequívoca. As concentrações económicas, porém, manifestam clara tendência para se desenvolver tardiamente, associando-se à circulação de fluidos híbridos mais oxidados, onde a proporção de águas superficiais tende a aumentar no sentido das fases derradeiras do processo global.

Não obstante as simulações termodinâmicas permitirem avaliar, com relativa segurança, os

percursos de reacção responsáveis pelos enriquecimentos em ouro (\pm prata) de sistemas caracterizados por razões fluido/rocha elevadas, afigura-se pertinente questionar a eficácia geralmente atribuída aos processos relacionados com a destruição do complexo $\text{Au}(\text{HS})_2$ na génese de minérios, em particular se os mesmos dependerem da circulação de fluidos aquo-carbónicos mais ou menos diluídos, oxidados e pobres em enxofre, como os que acabámos de descrever. O significado desta discussão, acentua-se sobretudo quando se coloca em evidência o carácter errático da distribuição do ouro e/ou electrum neste tipo de mineralizações, bem como o seu modo de ocorrência: (1) deposição em torno dos sulfuretos previamente depositados; e/ou (2) associação íntima com cristais de quartzo constituintes das gerações que frequentemente selam as redes de fracturação tardia. Se a estas observações se adicionar a tendência manifestada pelas soluções hidrotermais no sentido da sobresaturação em sílica, como resultado da depressurização brusca do sistema via actividade sísmica, verifica-se a existência de condições adequadas ao desenvolvimento dum mecanismo alternativo à complexação sulfúrea, capaz de transportar o ouro e a prata sob condições de pH aproximadamente neutras. Concretizando: em virtude do fluido se encontrar sobresaturado, a precipitação de sílica-gel precede necessariamente a formação dos agregados de quartzo (por razões de ordem cinética) e, enquanto estes não cristalizam, constitui um meio apropriado ao desenvolvimento de suspensões coloidais de ouro, particularmente importantes na ausência de concentrações apreciáveis em enxofre e potenciais electrolíticos elevados.

É óbvio que a importância relativa deste mecanismo alternativo depende da temperatura a que a sílica-gel se formou e, conseqüentemente, do tempo necessário à sua conversão nos polimorfos termodinamicamente estáveis. Os resultados experimentais disponíveis (e.g. Oehler, 1976, e referências citadas) revelam, contudo, que em ambientes de baixa temperatura ($< 250^\circ\text{C}$) o tempo envolvido na conversão



é suficientemente vasto para que a permanência do ouro em suspensão tenha repercussões metalogénicas (na ordem de algumas centenas de anos - veja-se ainda Saunders, 1990, 1994, e referências citadas), mesmo perante magnitudes de $f\text{O}_2$ e pH favoráveis à destruição do complexo $\text{Au}(\text{HS})_2$, e/ou na presença de espécies oxidadas de enxofre candidatas a ligandos de complexos termodinamicamente instáveis (como, por exemplo, o SO_3^{2-} e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). O comportamento das suspensões coloidais de ouro e prata, inicialmente protegidas pela sílica-gel, é então governado por factores físicos que regulam as forças electrostáticas necessárias à sua estabilização e conseqüente migração. A neutralização da carga superficial negativa dos colóides auro-argentíferos e/ou a colisão entre partículas coloidais, conduz inevitavelmente à sua agregação e estabelecimento irreversível de ligações metálicas, permitindo a deposição de electrum.

REFERÊNCIAS

- Barriga F.J.A.S., Mateus A., Ribeiro A., Fyfe W.S., Longstaffe F. (1995) *Memória n.º 4*, U. Porto, F.Ciê., Mus. e Lab. Min. e Geol.: 527-532.
- Bowers T. (1991) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2417-2434.
- Cathelineau M., Boiron M.-C., Garcia Palomero F., Urbano R., Florido P., Pereira E., Noronha F., Barriga F., Mateus A., Yardley B., Banks D. (1993) *Multidisciplinary studies of Au-vein formation. Application to the Western part of the Hesperian Massif (Spain - Portugal)* - Final Report, E.C. (MA2M-CT90-0033): 391 pp.
- Cole D.R., Drummond S.E. (1986) *J. Chem. Expl.*, 24: 45-79.
- Drummond S.E., Ohmoto H. (1985) *Econ. Geol.*, 80: 126-147.
- Mateus A. (1995) *Tese de Doutoramento*, Univ. Lisboa.: 195 pp (V I); 994 pp (V II).
- Oehler J.H. (1976) *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87: 1143-1152.
- Saunders J.A. (1990) *Geology*, 18: 757-760.
- Saunders J.A. (1994) *Econ. Geol.*, 89: 629-638.
- Wu X., Delbove F., Touray J.C. (1990) *Mineral. Deposita*, 25(Suppl): S8-S12.