

**Pereira, M. R. e C. Almeida (1996)**

**Fácies Hidroquímicas Influenciadas pela Oxidação de Sulfuretos. Exemplo da Freixeda (Mirandela)**

Actas do 3º Congresso da Água/VII SILUBESA, vol. III, pp. 187-194.

## **FÁCIES HIDROQUÍMICAS INFLUENCIADAS PELA OXIDAÇÃO DE SULFURETOS. EXEMPLO DA FREIXEDA (MIRANDELA)**

M.<sup>a</sup> do Rosário PEREIRA<sup>1</sup>; Carlos ALMEIDA<sup>2</sup>

### **RESUMO**

Numa amostragem de águas subterrâneas efectuada na região de Mirandela (nordeste transmontano), em granitos e formações metassedimentares do Silúrico Inferior, constituídas essencialmente por rochas filito-quartzosas, foi observada a ocorrência de uma água cuja composição se afastava significativamente do padrão geral, em particular por apresentar valores mais elevados de resíduo seco, sulfato, bicarbonato, sódio e flúor.

A referida água ocorre numa região - Freixeda - onde se assinalam mineralizações de ouro e prata, associadas a sulfuretos.

Com o objectivo de explicar as anomalias encontradas, recorreu-se à modelação geoquímica, inversa e directa, que permitiu concluir que as mesmas poderão ser devidas à oxidação de sulfuretos, em sistema aberto, e consequente ataque de outros minerais, incluindo calcite.

Para o balanço geoquímico, considerou-se como solução inicial a água de uma nascente da região. Os resultados do balanço indicam que a composição final observada resultou da oxidação de aproximadamente uma mmol/L de pirite, dissolução de 0,5 mmol/L de Labradorite, mantendo equilíbrio com a Calcite e considerando a ocorrência de troca iónica do Na<sup>+</sup>, pelo Ca<sup>2+</sup> com um coeficiente de distribuição de 0,4. A modelação directa mostrou que aquelas reacções eram termodinamicamente consistentes, tendo-se obtido como resultado final uma composição semelhante à real.

**Palavras-chave:** água subterrânea, oxidação de sulfuretos, balanço hidrogeoquímico, modelação geoquímica.

---

<sup>1</sup>Geóloga, Assistente da Secção de Geologia do Depart. de Geociências da Univ. de T.M. e A. Douro

<sup>2</sup>Geólogo, Prof. Auxiliar do Depart. de Geol. da Fac. Ciências da Univ. de Lisboa, Centro de Geol.da Univ. de Lisboa

## INTRODUÇÃO

Com o objectivo de fazer a caracterização hidroquímica de águas subterrâneas da região de Mirandela, no nordeste de Portugal, realizaram-se 34 análises químicas de águas de furos e nascentes, destinadas a abastecimento público.

As amostras foram colhidas em zonas de litologias diversas: granitos alcalinos, formações xistentas, metavulcanitos e formações quartzíticas, pertencentes aos terrenos antemesozóicos hercínicos da zona Centro Ibérica (Fig. 1).

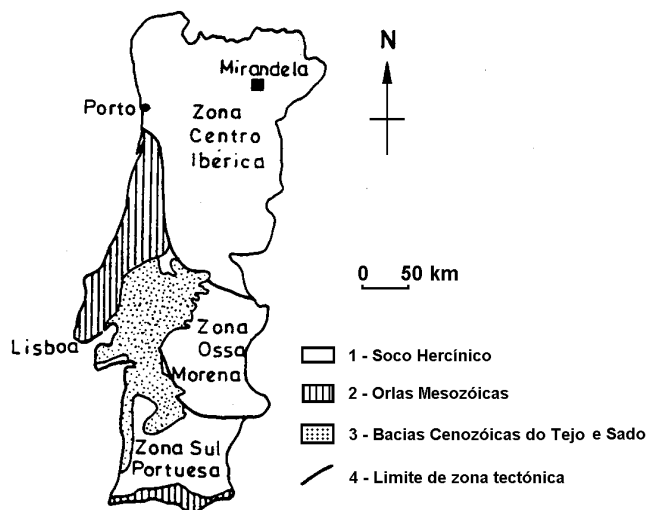


Fig. 1 - Mapa de localização da região de Mirandela

Os resultados das análises permitem dizer, dum modo geral, que se trata de águas pouco mineralizadas, variando o resíduo seco entre 22 e 346 mg/L e a condutividade eléctrica não ultrapassando os 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Do ponto de vista aniónico são todas águas bicarbonatadas, sendo o catião dominante o sódio, ou o cálcio (fig.2).

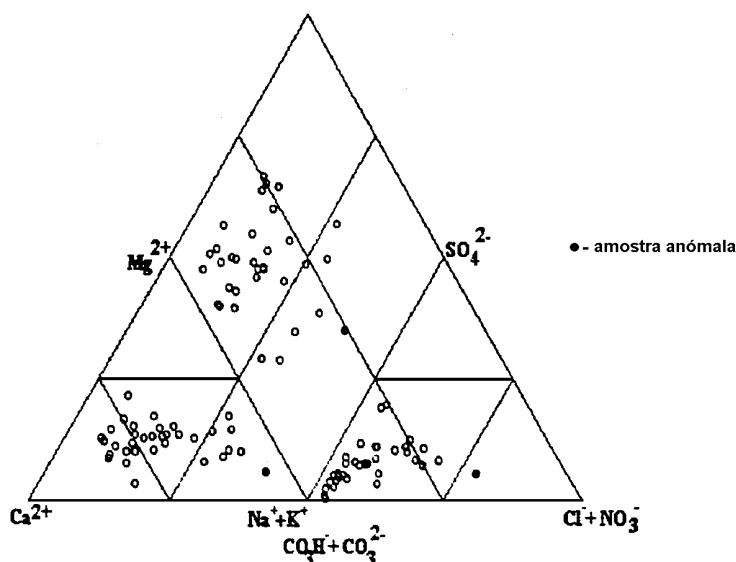


Fig. 2 - Diagrama de Piper com representação de 34 amostras de água subterrânea proveniente de granitos, xistos, metavulcanitos e quartzitos da região de Mirandela.

A ocorrência de uma amostra, proveniente da povoação de Freixeda (a SE de Mirandela), com composição bastante anormal em relação às restantes, já que apresenta um resíduo seco de 706 mg/L, condutividade de 1010 $\mu$ S/cm e concentrações em bicarbonato, sulfato, sódio e flúor, muito superiores às da restante população amostrada, levou-nos a procurar explicar os processos responsáveis por essa composição, através de modelação geoquímica.

## 1. CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA

A povoação da Freixeda localiza-se no domínio Centro-Transmontano, definido por RIBEIRO (1974). Este domínio caracteriza-se pela ocorrência de terrenos metassedimentares do Silúrico Inferior, formados essencialmente por rochas filito-quartzosas, aparecendo associados, nesta região, filões de quartzo mineralizados em ouro e prata. Estas mineralizações estão espacialmente relacionadas com leucogranitos hercínicos, sin a tectónicos ( $F_2$ ) que afloram a Oeste (Pedra-Luz), encontrando-se na zona da Freixeda uma mineralização dominada por sulfuretos - principalmente arsenopirite e pirite-, associados com ouro nativo (ALMEIDA & NORONHA, 1988) (fig.3).

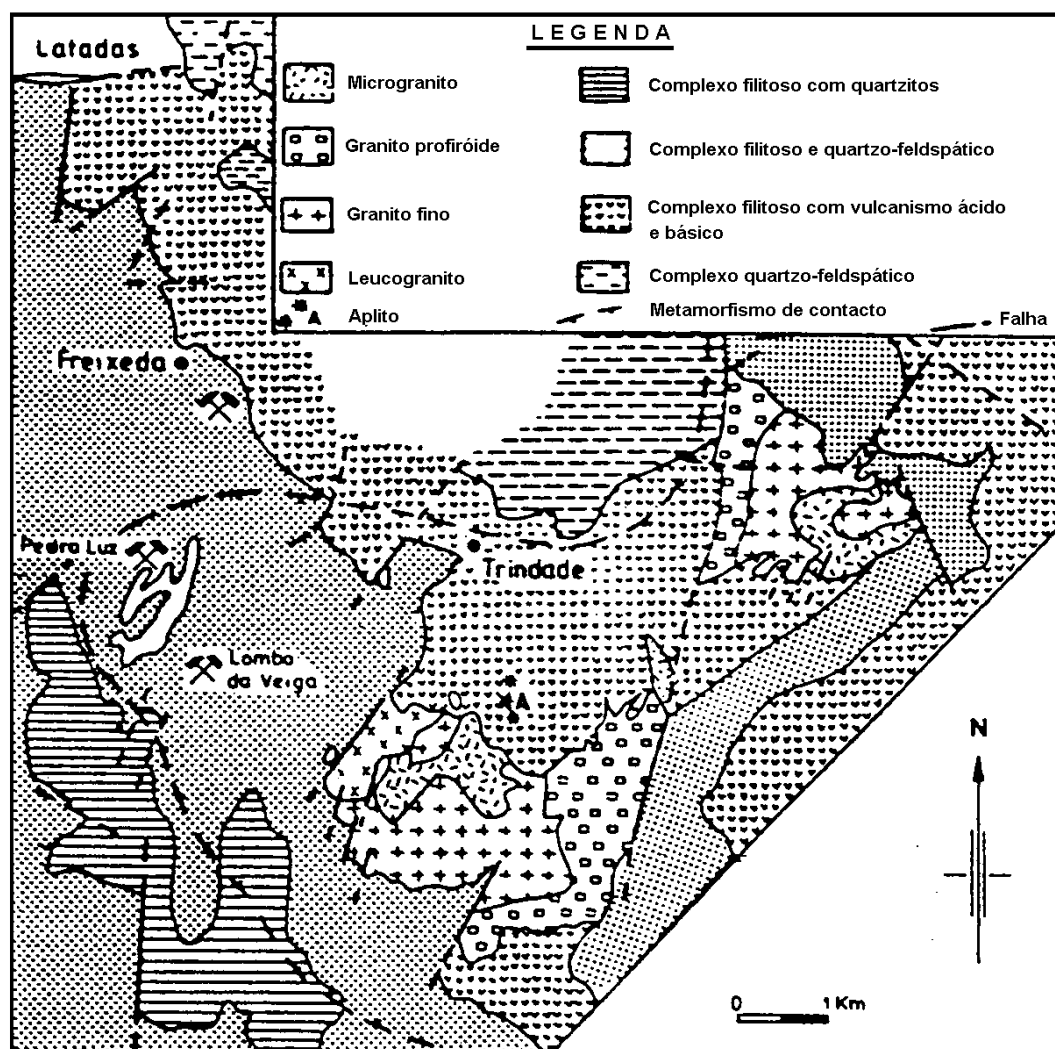


Fig.3 - Carta geológica simplificada do triângulo Freixeda - Pedra Luz - Lombo da Veiga (Mirandela), adaptado de Maurel-Palacin *et al* (1987).

## 2. CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS

A composição química de uma água subterrânea depende, entre outros factores, da interacção com os minerais presentes.

Conhecendo a composição da água entre dois pontos situados numa linha de fluxo, é possível, através de modelação geoquímica inversa, explicar as variações observadas em termos de reacções entre a água e os minerais da rocha.

Muitas vezes é difícil estabelecer linhas de fluxo, por falta de pontos de observação convenientemente localizados, ou devido à complexidade do padrão de escoamento subterrâneo, como é o caso das rochas fissuradas.

No caso estudado também não é possível estabelecer com segurança que os dois pontos usados na simulação se encontram na mesma linha de fluxo, embora se possam considerar como representativos de dois estádios evolutivos da água, correspondendo um deles a uma circulação sub-superficial - estágio evolutivo inicial - e o outro a uma circulação mais profunda - estágio evolutivo final.

O estado de equilíbrio destas águas, em relação aos minerais mais representativos, foi avaliado com o programa HIDSPEC (CARVALHO & ALMEIDA, 1989). O resultado da especiação (Quadro I) indica quanto à água da nascente, subsaturação em relação a quase todos os minerais, com excepção do quartzo e da calcedónia (em relação aos quais está ligeiramente sobressaturada), características de uma água com circulação relativamente rápida e pouco profunda. Quanto à água do furo verifica-se que se encontra em equilíbrio com a calcite e com a calcedónia, encontrando-se sobressaturada em diversos minerais, nomeadamente hidróxidos de ferro e minerais de argila.

Quadro I - Logaritmos dos índices de saturação em relação a alguns minerais.

Mineral	Nascente	Furo
Anidrite	-3	-2,16
Brucite	-6,55	-4,62
Calcite	-1,23	0,07
Calcedónia	0,26	0,09
Caolinite	-	1,87
Diópsido	-5,78	-2,71
Dolomite	-2,63	0,34
Fluorite	-2,69	0,51
Goetite	-	9,19
Hematite	-	17,93
Illite	-	1,14
MicaK	-	0,23
Magnetite	-	16,76
Quartzo	0,784	0,597
Talco	-4	0,83
Tremolite	-9,92	1,04

**Log IS < -0,1:** subsaturação

**-0,1 ≤ Log IS ≤ 0,1:** equilíbrio

**Log IS > 0,1:** sobressaturação

### 3. BALANÇO GEOQUÍMICO

A modelação inversa permite explicar as variações composicionais da água, observadas entre dois pontos, em termos de interacções água/rocha. Para isso é necessário calcular as variações das concentrações dos vários componentes, ocorridas entre dois pontos, estabelecer um sistema de equações lineares onde as incógnitas são as quantidades dissolvidas e/ou precipitadas, de fases minerais intervenientes. O estabelecimento do conjunto de fases, plausíveis para cada caso, depende do contexto geológico, do conhecimento concreto dos minerais ocorrentes e de constrangimentos termodinâmicos.

Para estabelecer o balanço geoquímico foi utilizado o programa NETPATH (PLUMMER *et al.*, 1992), que permite criar modelos geoquímicos, a partir da selecção das fases sólidas consideradas plausíveis e das variáveis necessárias. No entanto, estes modelos deverão ser termodinamicamente consistentes, devendo estar de acordo com os resultados obtidos pelos modelos de especiação.

No caso estudado foi considerada como água inicial a nascente e a água do furo como final. As variações observadas nos principais componentes químicos são apresentadas no quadro II.

Quadro II - Variação da concentração dos principais componentes na água da nascente (inicial) e na água do furo (final).

<b>Elemento:</b>	<b>Inicial(mmol/L):</b>	<b>Final(mmol/L):</b>	<b>Variação(mmol/L):</b>
S	0,23	2,2	1,97
Ca	0,41	0,5	0,09
Al	0	0	0
Mg	0,28	0,68	0,4
Na	0,68	9	8,32
Si	0,41	0,31	-0,1
Fe	0	0,002	0,002
C	1,5	5,81	4,31

Numa. primeira simulação, consideraram-se como fases plausíveis as seguintes: caolinite, sílica, goetite, pirite, plagioclase<sub>38</sub> (Labradorite), calcite, dolomite e troca iónica (Ca/Na/Mg). De vários modelos apresentados pelo programa, seleccionou-se um que é termodinamicamente possível e que se apresenta no Quadro III.

Quadro III - Modelo geoquímico obtido com o NETPATH.

<b>Caolinite</b>	<b>-0,33*</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>-0,7</b>
<b>Goetite</b>	<b>-0,98</b>
<b>Pirite</b>	<b>0,98</b>
<b>PlagAn<sub>38</sub></b>	<b>0,48</b>
<b>Calcite</b>	<b>3,5</b>
<b>Dolomite</b>	<b>0,41</b>
<b>Troca</b>	<b>4</b>

\* Os valores correspondem a mmol/L de mineral dissolvido (valores positivos), ou precipitado (valores negativos).

O modelo apresentado no quadro III pode traduzir-se pela seguinte sequência reactiva:

**1º) Oxidação da Pirite por O<sub>2</sub>, acompanhada de precipitação de Goetite:**



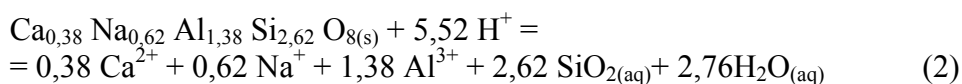
A elevada quantidade de oxigénio necessária para esta reacção (120 mg para oxidar uma mmol de pirite), implica que esta se dê em sistema aberto.

A acidez resultante da oxidação da pirite favorece o ataque dos silicatos e carbonatos.

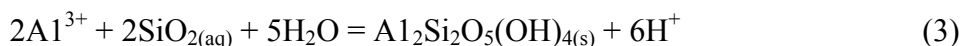
**2º) Dissolução de Plagioclase38 (Labradorite) e Carbonatos:**

Considerando as fases: Labradorite, Calcite e dolomite teríamos as reacções seguintes:

**a) dissolução de Labradorite:**



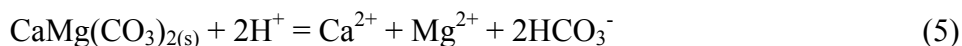
Esta dissolução é acompanhada da precipitação de Caolinite:



**b) dissolução de Calcite:**



**c) dissolução de Dolomite:**



Dado não se verificar aumento significativo do cálcio, estas reacções devem ser acompanhadas de troca, iónica.

**3º) Troca iónica com o sódio:**



Desprezando as variações do cálcio, magnésio e sílica, por serem relativamente pequenas, podemos admitir um modelo mais simples (quadro IV), em que apenas se consideram as seguintes reacções:

**1º) Dissolução de pirite, com precipitação de goetite**

**2º) Dissolução de calcite**

**3º) Troca iónica**

#### Quadro IV - Modelo geoquímico obtido com o NETPATH.

Goetite	-0,98 *
Pirite	0,98
Calcite	4,24
Troca	4,14
CO2 gas	0,07

Os valores correspondem a mmol/L de mineral dissolvido (valores positivos), ou precipitado (valores negativos).

Deve-se referir que em contextos geológicos semelhantes se têm observado anomalias com um padrão geoquímico semelhante e que tem sido atribuído à oxidação de sulfuretos e reacções de dissolução daí decorrentes (MARTÍN-LOECHES *et al.*, 1995).

#### MODELAÇÃO GEOQUÍMICA DIRECTA

A fim de verificar se a sequência reactiva atrás referida é termodinamicamente consistente tentou-se fazer a reconstituição através da modelação directa, tendo sido usado o programa PHREEQE ( PARKHURST *et al.*, 1980).

Considerou-se como solução inicial uma água com a composição da nascente da Freixeda, a que se adicionaram 3,7 mmol de O<sub>2</sub> e 0,5 mmol de Labradorite, mantendo o equilíbrio com a Calcite e considerando a ocorrência de troca iónica do Na<sup>+</sup>, pelo Ca<sup>2+</sup> com um coeficiente de distribuição de 0,4.

Os resultados obtidos considerando o modelo mais simples (quadro V}, são bastante semelhantes aos valores reais.

#### Quadro V - Valores finais obtidos por simulação directa

Elemento:	Final(mmol/L):
S	2,2
Ca	0,6
Na	8,1
C	5,4

#### CONCLUSÕES

A modelação geoquímica permite comprovar que a oxidação de sulfuretos, em sistema aberto, pode ser um dos processos responsáveis pela existência de águas com uma concentração elevada de sulfatos, e outros componentes, em aquíferos constituídos por rochas silicatadas.

No caso estudado, a hipótese do aumento do sulfato ser devido a actividades agrícolas é de rejeitar pois deveria ser acompanhado de um aumento no teor de nitrato, o que não se verifica. Tão pouco poderia a ausência de variação, deste último, ser explicada por fenómenos de redução, já que o valor de Eh medido (336mV) é incompatível com esse processo.



A hipótese da dissolução de gesso também é de rejeitar, não só devido ao contexto geológico, mas também porque aquele processo inibiria a dissolução de calcite (efeito do íão comum), pelo que o aumento do carbono inorgânico ficaria por explicar.

## **BIBLIOGRAFIA**

ALMEIDA, A.; NORONHA, F. - "Fluids associated with W and Ag-Au deposits of the Mirandela area, NE Portugal: an example of peri-granitic zoning". *Bull. Minéral.* Nº 11, 1988, pp. 331 - 341.

CARVALHO, M. R; ALMEIDA, C. - "HIDSPEC, um programa de especiação e cálculo de equilíbrios água/rocha". *Geociências, Rev. Univ. Aveiro*, Vol. 4, fasc.2, 1989, pp. 1 - 22.

MAUREL-PALACIN, D.; NORONHA, F.; ROGER, G. - "Les Massifs Granitiques de Santa Comba da Vilarça et de Pedra Luz (Trás-os-Montes, Portugal), et les Mineralisations associées". *IX Reunião sobre a Geologia do Oeste Peninsular. Actas e Comunicações*, Mem. Mus. Min. e Geol., F.C.U.P., Nº 1, 1987, pp. 303 - 336.

MARTÍN-LOECHES, M.; SASTRE, A.; ALMEIDA, C. - "Hidrogeoquímica de las aguas subterráneas del sector suroccidental de la cuenca paleozoica del río Alberche". *VI Simposio de Hidrogeología. Hidrog. y Recursos Hidráulicos*, Vol. XX, 1995, pp. 133 - 147.

PARKHURST, D.L.; THORSTENSON, D.C.; PLUMMER, L.N. - "PHREEQE - a computer program for geochemicals calculations". *USGS Water R. Investigations Report*, 1980, pp. 80 - 96.

PLUMMER, L.N.; PRESTEMON, E.C.; PARKHURST, D.L. - "An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path". in *Water Rock interaction*, ed. by Y. K. Kharaka & A. S. Maest, Vol. I, Low Temperature Environments, Balkema, 1992.

RIBEIRO, A. - "Contribution à l'Étude Tectonique de Trás-os-Montes Oriental". *Mem. Serv. Geológicos de Portugal*, Lisboa N.S. nº 24, 1974, 168pp.