

Pereira, M. R. e Almeida, C. (1997)

Evidências Químicas e Isotópicas da dissolução de carbonatos induzida pela oxidação de sulfuretos em rochas metamórficas

I Congresso Ibérico de Geoquímica – VII Congreso de Geoquímica de España, Sória, Actas, p. 434-441.

EVIDÊNCIAS QUÍMICAS E ISOTÓPICAS DA DISSOLUÇÃO DE CARBONATOS INDUZIDA PELA OXIDAÇÃO DE SULFURETOS EM ROCHAS METAMÓRFICAS

M.^a do Rosário Pereira¹ e Carlos Almeida²

¹Secção Geologia da Univ. de Trás-os-Montes e Alto-Douro, Apartado 202 - 5001 VILA REAL, PORTUGAL.

²Dep. Geologia da Fac. Ciências Univ. Lisboa, Ed.C2 Campo Grande - 1700 LISBOA, PORTUGAL.

RESUMO: Dados químicos e isotópicos referentes a uma água colhida na região de Mirandela (Portugal) mostraram algumas características particulares, em relação às outras águas da zona, em especial elevado teor de carbono inorgânico e sulfato. Os dados isotópicos apontam para uma contribuição importante de uma fonte de carbono isenta de carbono 14 e com $\delta^{13}\text{C}$ próximo de zero. Através de modelação geoquímica directa e inversa concluiu-se que a composição poderia ser explicada por um conjunto de processos que inclui a oxidação de pirite e a dissolução de carbonatos e plagioclase.

ABSTRACT: Chemical and isotopic data obtained from a water sample collected in the area of Mirandela (Portugal) show some significant deviations from the general characteristics of the regional groundwater, such as enrichment in DIC and sulphate. Isotopic data point to a significant contribution of an inorganic carbon source depleted of ^{14}C and enriched in ^{13}C . Forward and inverse geochemical modelling suggest that the observed composition can be explained by a reactive sequence that includes pyrite oxidation and both carbonate and plagioclase dissolution.

INTRODUÇÃO

Com o objectivo de fazer a caracterização hidroquímica de águas subterrâneas da região de Mirandela, no nordeste de Portugal, foram realizadas análises químicas de furos e nascentes.

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

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, não ultrapassando a condutividade eléctrica os 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Do ponto de vista aniónico são todas águas bicarbonatadas e/ou cloretadas, sendo o catião dominante o sódio, ou o cálcio (fig. 2).

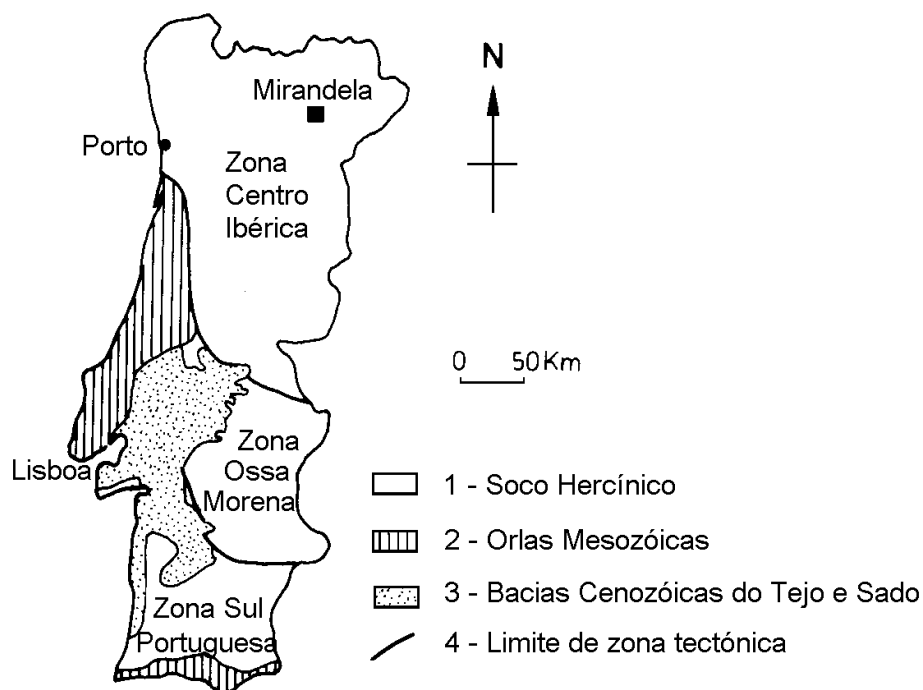


Fig.1 - Mapa de localização da região de Mirandela

A ocorrência de uma amostra, proveniente da povoação de Freixeda (a SE de Mirandela), com composição bastante distinta das restantes, caracterizada por resíduo seco mais elevado e concentrações em bicarbonato, sulfato, sódio e fluoreto, muito superiores às da restante população amostrada, levou-nos a procurar explicar os processos responsáveis pela mineralização, nessa amostra, através de modelação geoquímica.

1. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

A povoação da Freixeda localiza-se no domínio Centro-Transmontano, definido por RIBEIRO (1974). Este domínio caracteriza-se pela ocorrência de terrenos 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 tardi-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).

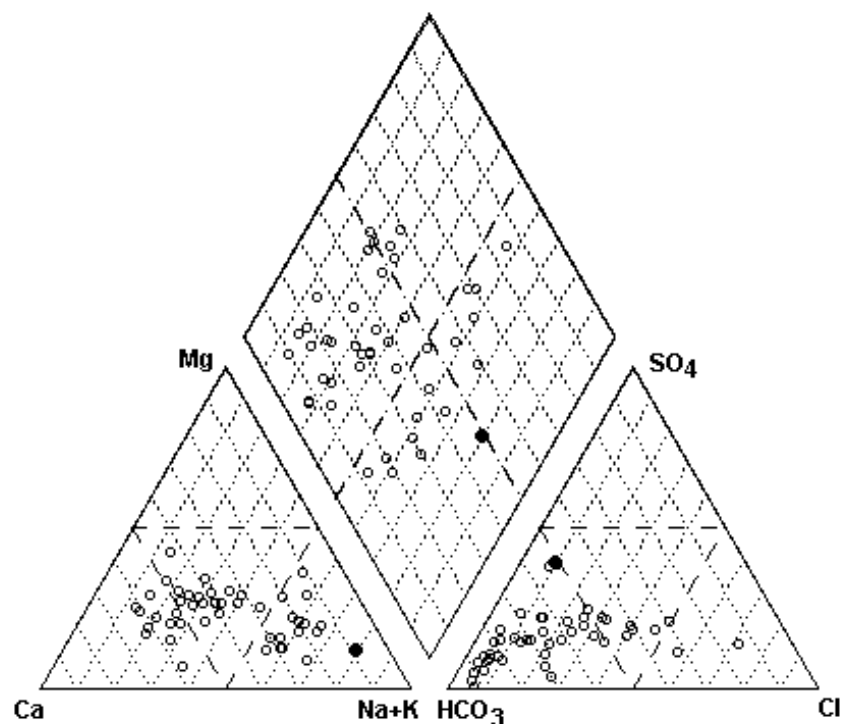


Fig. 2 - Diagrama de Piper com representação de 45 amostras de água subterrânea proveniente de granitos, xistos, metavulcanitos e quartzitos da região de Mirandela, com a amostra em estudo assinalada a cheio.

2. CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS

A composição química de uma água subterrânea depende, entre outros factores, da interacção com os minerais presentes. Para investigar os processos que poderiam concorrer para o quimismo da água acima referida, PEREIRA & ALMEIDA (1996), utilizaram a modelação geoquímica inversa e directa.

No referido trabalho propõe-se, como um dos modelos possíveis, a combinação dos seguintes processos: oxidação da pirite, dissolução de Plagioclase An38, Calcite e Dolomite, precipitação de Goetite, Caulinite e sílica. Haveria, ainda, troca iónica Ca/Na.

Posteriormente a este estudo foram efectuadas análises de trítio, carbono 13 e 14 para um melhor esclarecimento da situação. A água apresenta 6,75 unidades de trítio, mostrando tratar-se de uma água moderna. Quanto aos dados de carbono obtiveram-se: $\delta^{13}\text{C} = -8,49\text{‰}$ e $^{14}\text{C} = 37,88 \text{ pcm}$.

Estes últimos dados mostram a existência de uma fonte caracterizada por um carbono isotopicamente mais pesado e isenta de ^{14}C , o que apoia, no essencial, o modelo proposto anteriormente.

Estes novos dados foram incorporados nas novas simulações, descritas em seguida.

3. BALANÇO GEOQUÍMICO

Para realizar o balanço geoquímico começou-se por calcular as variações observadas entre a água de uma nascente superficial, considerada representativa de uma água com um pequeno percurso e a água em estudo. No entanto como os resultados mostraram que uma parte considerável das reacções se processavam em sistema aberto, passou-se a considerar como composição inicial a água da chuva colhida na região. As variações observadas nos principais componentes químicos apresentam-se no quadro I.

Quadro I - Variação da concentração dos principais componentes na água da chuva (inicial) e na água em estudo (final)

Elemento	Inicial (mmol/L) :	Final (mmol/L) :	Variação (mmol/L) :
S	0,01	2,2	2,19
Ca	0,01	0,5	0,49
Al	0	0	0
Mg	0,00	0,68	0,68
Na	0,02	8,97	8,95
Si	0,00	0,31	0,31
Fe	0,0014	0,0018	0,0004
C	0,11	5,90	5,79

Para efectuar a modelação geoquímica inversa utilizou-se o programa NETPATH (PLUMMER *et al.*, 1992), que permite, a partir da selecção das fases sólidas, admitidas como plausíveis, e de componentes químicos, criar modelos geoquímicos. Consideraram-se como fases plausíveis as seguintes: Caulinite, sílica, Goetite, Pirite, PlagioclaseAn38, Calcite, Dolomite, troca iónica (Ca/Na/Mg), CO₂ do solo ($\delta^{13}\text{C} \approx -25\text{‰}$) e CO₂ de origem mantélica ($\delta^{13}\text{C} \approx -6\text{‰}$). De vários modelos apresentados pelo programa, seleccionou-se o seguinte modelo, que se comprovou ser termodinamicamente possível:

Quadro II - Modelo geoquímico obtido com o NETPATH.
mmol/L de mineral dissolvido (valores positivos)
ou precipitado (valores negativos)

Caulinite	-0,75
SiO2	-1,44
Goetite	-0,98
Pirite	0,98
PlagAn38	1,08
Calcite	3,08
Dolomite	0,41
CO ₂ (solo)	0,31
Troca	3,81

O modelo apresentado no quadro II pode traduzir-se pela seguintes reacções:

- Oxidação da Pirite por O_2 , 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.
- Dissolução de Plagioclase, Calcite e Dolomite
- Precipitação de caulinite e sílica
- Dissolução de dióxido de carbono do solo
- Troca iónica entre cálcio e sódio

Deve-se referir que em contextos geológicos semelhantes se tem observado o mesmo tipo de anomalias, atribuído à oxidação de sulfuretos e reacções de dissolução daí decorrentes (MARTÍN-LOECHES *et al*, 1995).

A modelação geoquímica inversa embora permita estimar as quantidades dissolvidas ou precipitadas das diversas fases, não permite estabelecer a sequência dos processos e as condições em que os mesmos ocorrem, além de não permitir testar se os modelos obtidos são termodinamicamente viáveis. Este último aspecto pode ser verificado através dos resultados dos modelos de especiação. A modelação reactiva directa cumpre também aquela tarefa permitindo, além disso, investigar as sequências reactivas mais prováveis.

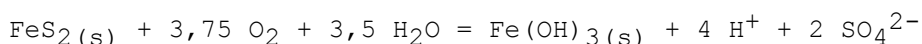
MODELAÇÃO GEOQUÍMICA DIRECTA

A modelação geoquímica inversa apresenta algumas limitações quando se pretende incluir dados isotópicos do carbono pois não tem em conta o tipo de dissolução (sistema aberto ou fechado) o qual exerce um papel decisivo na razão isotópica final. De facto, quando a dissolução se dá em sistema aberto estabelece-se um equilíbrio isotópico entre a água e o reservatório gasoso pelo que as características isotópicas dos carbonatos não influenciam no resultado (DEINES *et al.*, 1974). Este apenas depende do fraccionamento isotópico devido às reacções de dissolução e dissociação do dióxido de carbono (*ibidem*).

Por isso, os resultados dos modelos de balanço obtidos serviram de ponto de partida para realizar uma série de simulações usando o programa PHREEQE (PARKHURST *et al*, 1980). De todas as simulações realizadas descreve-se a sequência de processos que permitiu um melhor ajuste com os dados reais.

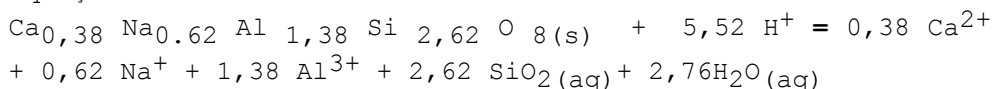
Como solução inicial foi considerada a água de chuva colhida na região. A esta água foram adicionadas 1,1 mmol de pirite, mantendo a solução em equilíbrio com o oxigénio a uma pressão parcial de 0,2 bar e com o dióxido de carbono a uma pressão parcial de $10^{-1,4}$ bar.

Nestas condições dá-se a oxidação da pirite, de acordo com a reacção:

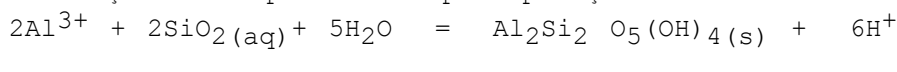


O valor da pressão parcial do dióxido de carbono foi escolhido de modo a obter uma melhor ajuste não só em relação ao carbono total dissolvido mas também ao $\delta^{13}\text{C}$ observado. Este valor de pressão é superior aos valores habituais no nosso clima, embora se situe dentro da gama de valores que tem sido observada no solo.

Nesta primeira parte da simulação foram, ainda, adicionadas 1,77 mmol de plagioclase An38 de acordo com a seguinte equação:



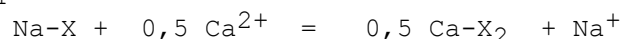
Esta dissolução é acompanhada da precipitação de Caulinite:



e calcedónia.

Nesta primeira fase incluiu-se também a dissolução de 1,07 mmol de NaCl. Este valor e a quantidade de plagioclase dissolvida, foram obtidas através de balanço na modelação inversa.

Na segunda fase da simulação fez-se reagir a solução obtida anteriormente com calcite e dolomite, em sistema fechado, até ao equilíbrio e considerando a ocorrência de troca iónica do Na^+ , pelo Ca^{2+} :



com um coeficiente de distribuição de 0,38. Além disso a temperatura da solução foi incrementada do valor inicial, 15°C, para 22°C, valor este medido na ocorrência.

Os resultados obtidos (quadro III), são bastante semelhantes aos valores reais.

Quadro III
Comparação entre as concentrações obtidas
pelo modelo e as reais

Elemento	Real (mmol/L) :	Final (mmol/L) :
S	2,20	2,20
Ca	0,50	0,82
Mg	0,68	0,67
Na	8,97	8,96
Si	0,31	0,21
C	5,90	6,03
pH	7,7	7,6

Para obter uma estimativa do $\delta^{13}\text{C}$ foi tida em conta a parcela de carbono dissolvida na primeira parte da simulação e o total final. Na primeira parte, dissolução em sistema aberto, estabelece-se um equilíbrio isotópico entre o sistema aquoso e o reservatório gasoso, pelo que a composição isotópica do carbono inorgânico dissolvido apenas é influenciada pelo fraccionamento devido à reacção de dissolução e à dissociação do ácido carbónico.

Como na primeira parte da simulação o pH final era muito baixo (pH = 3,86) praticamente todo o carbono inorgânico se encontrava sobre a forma de dióxido de carbono dissolvido e ácido carbónico. O $\delta^{13}\text{C}$ da soma destas duas espécies pode ser calculado de acordo com a expressão:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_0 \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + (K_0 - 1) \times 10^3 \quad (\text{Deines et al., 1974}).$$

Estes autores também dão a dependência da constante K_0 em função da temperatura de acordo com a expressão:

$$1000 \ln K_0 = -0,91 + 0,0063 \times 10^6 / T^2 \quad \text{onde } T \text{ é a temperatura absoluta. Para a temperatura de } 22^\circ\text{C } K_0 = 0,9991664.$$

O $\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ foi calculado considerando um intervalo de valores para o $\delta^{13}\text{C}$ que inclui grande parte dos valores referidos na literatura: $-23 \pm 5\text{‰}$, tendo-se obtido $\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3} = -22,1 \pm 5\text{‰}$.

O $\delta^{13}\text{C}$ final será obtido de acordo com a expressão:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{final}} = x \delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3} + (1-x) \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{final}} = 0,3 \times (-22,1 \pm 5\text{‰}) + 0,7 \times (\pm 2\text{‰}) = -6,6 \pm 2,9\text{‰}$$

Onde x é a fracção do carbono total dissolvida na primeira simulação. O valor de $\delta^{13}\text{C}$ analisado ($-8,49\text{‰}$) situa-se dentro daquele intervalo de valores.

CONCLUSÕES

A modelação geoquímica apoia a hipótese de que a oxidação de sulfuretos em sistema aberto, pode ser um dos processos responsáveis pela ocorrência de valores relativamente elevados de sulfato nas águas subterrâneas, em rochas metamórficas ou eruptivas, constituindo, ainda, uma fonte de prótons que permitem a dissolução de silicatos e carbonatos. A dissolução destes últimos parece ser a única hipótese para explicar o enriquecimento relativo em carbono 13 de uma água colhida na região de Mirandela (Portugal). Embora se trate de uma água moderna, como foi comprovado pelo teor elevado em trítio, apresenta significativo empobrecimento em carbono 14. Estes factos implicam uma origem de carbono isenta de carbono 14 e enriquecida em carbono 13 como é o caso dos carbonatos. Simulações geoquímicas que incluíram os processos acima referidos permitiram obter resultados termodinamicamente consistentes e semelhantes aos dados reais, incluindo os dados isotópicos.

BIBLIOGRAFIA

Almeida, A.; Noronha, F. (1988) - Fluids associated with W and Ag-Au deposits of the Mirandela area, NE Portugal: an example of peri-granitic zoning. Bull. Minerál. N° 11, pp.331-341.

Deines, P. D.; Langmuir, D.; Harmon, R. S. (1974) - Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. Geochimica and Cosmochimica Acta, vol. 38, pp. 1147-1164.

Martín-Loeches, M.; Sastre, A.; Almeida, C. (1995) - 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, pp. 133-147.

Parkhurst, D. L.; Thorstenson, D. C.; Plummer, L. N. (1980) - PHREEQE - a computer program for geochemicals calculations. USGS Water R. Investigations Report, pp. 80-96.

Pereira, M. R.; Almeida, C. (1996) - Fácies hidroquímicas influenciadas pela oxidação de sulfuretos. Exemplo da Freixeda (Mirandela). 3º Congresso da Água, Comunicações III, pp. 187-194.

Plummer, L. N.; Prestemon, E. C.; Parkhurst, D. L. (1992) - 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.

Ribeiro, A. (1974) - Contribution à l'Étude Tectonique de Trás-os-Montes Oriental. Mem. Serv. Geológicos de Portugal, N°24, 168 pp.