



**XII**

**CONGRESSO**

**CONGRESO**

**IBÉRICO DE GEOQUÍMICA**

**Extended Abstracts**

22 - 26 Setembro de 2019  
Septiembre

Évora, Portugal

## Caraterização geoquímica da matéria orgânica de xistos negros associados a mineralização de Cu na Zona Ossa Morena

### *Geochemical characterization of organic matter in black shales associated to the Cu mineralization in Ossa Morena Zone*

**Laranjeira, V.<sup>1,2\*</sup>, Ribeiro, J.<sup>2,3</sup>, Moreira, N.<sup>4</sup>, Nogueira, P.<sup>4</sup>, Mendonça Filho, J.G.<sup>5</sup>, Flores, D.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal.

<sup>2</sup> Instituto de Ciências da Terra – Pólo Porto, Portugal.

<sup>3</sup> Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Portugal.

<sup>4</sup> Departamento de Geociências da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora e Instituto de Ciências da Terra - Pólo Évora, Portugal.

<sup>5</sup> Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica (LAFO), Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil.

\* vanessa.laranjeira@fc.up.pt

**Resumo:** A ocorrência de xistos negros (XN) está muitas vezes associada a depósitos metálicos com importância económica, nos quais a matéria orgânica (MO) poderá ter desempenhado um papel preponderante nos processos associados à concentração de metais. O principal objectivo deste trabalho é a caracterização geoquímica da fração orgânica de XN associados à mineralização de Cu identificada na antiga Mina de Miguel Vacas (Zona Ossa Morena), contribuindo assim para a compreensão da relação entre a MO e os processos mineralizantes. As metodologias utilizadas incluíram a determinação do carbono orgânico total (COT) e do enxofre total (St) e a análise por microscopia eletrónica de varrimento de alta resolução com microanálise por Raios X (MEV-EDX). Os resultados mostram que os valores de COT que variam entre 3,96 % e 12,57 %. O St presente na MO varia entre 0.01 % a 3.89 %, sendo que os valores mais baixos de St surgem associados aos níveis proximais à mineralização principal. A análise através de MEV-EDX permitiu a identificação de aluminossilicatos, sulfuretos (pirite e calcopirite) e fosfatos de cálcio. A maturação da MO resulta da percolação de fluidos hidrotermais associados à instalação da mineralização.

**Palavras-chave:** Xistos negros, mineralização, geoquímica orgânica, carbono orgânico total, enxofre total

**Abstract:** The occurrence of blackshales (BS) is often associated with metallic deposits with economic importance, wherein organic matter (OM) may have influenced processes associated with the concentration of metals. The main objective of this work is the geochemical characterization of the organic fraction of BS associated to Cu mineralization identified in the ancient Miguel Vacas Mine (Ossa Morena Zone). It is intended to contribute to the comprehension of the relationship of OM with the mineralization processes. The methodologies used included the determination of the total organic carbon (TOC) and total sulfur (St) and analysis by high resolution scanning electron microscopy with X-ray microanalysis (SEM-EDS). The results show that TOC values vary between 3.96 % and 12.57 %. The St present in the OM varies from 0.01 % to 3.89 %, being the lower values associated to the levels proximal to the main mineralization. The analysis through SEM-EDS allows the identification of aluminosilicates, sulfides (pyrite and chalcopyrite) and calcium phosphates. The OM maturation results from the percolation of hydrothermal fluids associated with the installation of the mineralization.

**Keywords:** Black shales, mineralization, organic geochemistry, total organic carbon, total sulfur

## 1. Introdução

A ocorrência de xistos negros (XN) está muitas vezes associada a depósitos minerais metálicos com importância económica. Na bibliografia reconhece-se a relevância dos XN na produção e/ou acumulação de hidrocarbonetos e de alguns metais, tais como, Au, Ag, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Mn, Sb, V, U, Zn, W, e PGE por todo o mundo (Leventhal, 1993; Meyers *et al.*, 1992). Neste contexto, a matéria orgânica (MO) presente em XN pode desempenhar um papel ativo e fundamental nos processos mineralizantes, de transporte e deposição destes metais (Leventhal, 1993; Meyers *et al.*, 1992).

O presente trabalho tem como principal objetivo a caracterização geoquímica da fração orgânica de XN que ocorrem espacialmente associados a mineralizações de Cu na Zona Ossa Morena (ZOM), mais concretamente na Faixa Metalogénica de Sousel-Barrancos (Fig. 1). Pretende-se, ainda, que os resultados obtidos possam contribuir para a identificação da relação da MO com os processos mineralizantes.

## 2. Enquadramento geológico

Na Faixa Metalogénica de Sousel-Barrancos são conhecidas várias ocorrências de Cu, algumas das quais foram alvo de exploração mineira no passado (entre os finais do século XIX e século XX), como é o caso da Mina de Miguel Vacas (Fig. 1). A Mina de Miguel Vacas é uma estrutura filoniana caracterizada pela presença de quartzo, carbonatos e sulfuretos, localizando-se no flanco NE do Anticlinal de Estremoz (Fig. 1; Mateus *et al.*, 2003; Mendes *et al.*, 2017). Nesta estrutura filoniana é possível identificar dois domínios distintos (Mateus *et al.*, 2003; Mendes *et al.*, 2017): (1) um domínio superficial, rico em minerais secundários de Cu e (hidro-) óxidos de Fe, tratando-se do domínio de enriquecimento supergénico e (2) um domínio mais profundo, caracterizado pela presença de uma associação mineral primária composta por sulfuretos (calcopitirite ± pirite ± arsenopirite). Este depósito de Cu encontra-se hospedado em rochas metassedimentares

do Silúrico (Formação dos Xistos com Nódulos), caracterizada pela presença de XN e cinzentos intercalados com liditos e quartzitos.

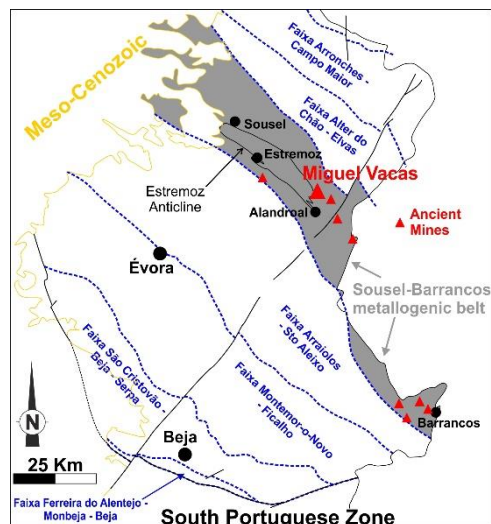


Fig. 1 – Faixas metalogénicas da Zona de Ossa Morena, com ênfase para a Faixa Sousel-Barrancos e localização da Mina de Miguel Vacas (adaptado de Oliveira, 1986).

## 3. Materiais e métodos

Para este trabalho foram selecionadas seis amostras de XN, colhidas numa sondagem de prospeção com 195,33 m de profundidade, realizada nas imediações da Mina de Miguel Vacas. As amostras foram recolhidas a diferentes profundidades: MV1 (24,40 m), MV2 (43,65 m), MV3 (70,40 m), MV4 (130,60 m), MV5 (144,90 m), MV6 (164,70 m). As amostras MV1, MV2 e MV3 foram colhidas em domínios supergénicos, enquanto as restantes amostras foram colhidas em domínios caracterizados pela associação mineral primária com sulfuretos. As amostras MV4 e MV6 foram amostradas nas zonas proximais aos níveis mineralizados.

As metodologias utilizadas incluíram a determinação do carbono orgânico total (COT) e do enxofre total (St) e a análise por microscopia eletrónica de varrimento de alta resolução com microanálise por Raios X (MEV-EDX). O COT e o St foram determinados através de um analisador LECO SC 144 após acidificação das amostras para remoção de carbonatos, e de acordo com as normas ASTM D4239-08, (2008) e NCEA-C-1282 (US-EPA, 2002). As análises de MEV-EDX foram executadas em blocos polidos de rocha

total preparados de acordo com a norma ISO 7404-2 (2009). Os resultados obtidos poderão complementar os estudos de petrografia já efetuados nestas mesmas amostras (Laranjeira *et al.*, 2018).

### 3. Resultados e discussão

Na tabela 1 apresentam-se os valores de refletância da MO (Rr), COT e St obtidos para as amostras em estudo. Verifica-se que os valores de COT variam entre 3,96 % (amostra MV4) e 12,57 % (amostras MV3 e MV6 apresentam os valores mais elevados, de 12,57 % e 11,94 %, respetivamente). Considerando os valores de COT obtidos para as amostras em estudo, estas são classificadas como xistos negros (Huyck, 1990).

Os valores de St na MO variam entre 0,01 % (amostra MV1) e 3,89 % (amostra MV2). As amostras mais próximas dos níveis mineralizados, MV4 e MV6 (e MV3?), apresentam valores mais baixos de St (<2 %), quando comparadas com as amostras adjacentes (2,14 % - 3,89 %).

Tab. 1 – Valores de Rr, COT e St dos XN.

Amostras	Prof. (m)	Rr* (%)	COT (%)	St (%)
MV 1	24,40	1,93	8,41	0,01
MV 2	43,65	2,55	8,11	3,89
MV 3	70,40	3,78	12,57	1,86
MV 4	130,60	2,86	3,96	1,75
MV 5	144,90	2,18	5,76	2,14
MV 6	164,70	2,82	11,94	1,97

\* Laranjeira *et al.* (2018).

A análise através de MEV-EDX foi efetuada nas amostras MV3 e MV6. Em ambas as amostras foi possível a observação de aluminossilicatos, sulfuretos (pirite e calcopirite), fosfatos de cálcio e matéria orgânica (Figs. 2, 3 e 4). A análise das imagens obtidas permite verificar a ocorrência de MO dissiminada nos aluminossilicatos, principalmente sob a forma de partículas finas e alongadas, tal como identificado em estudos petrográficos anteriores, onde os autores identificam partículas de MO intercaladas na matéria mineral, tendo sido registados valores de refletância média entre 1,93% e 3,78% (Laranjeira *et al.*, 2018).

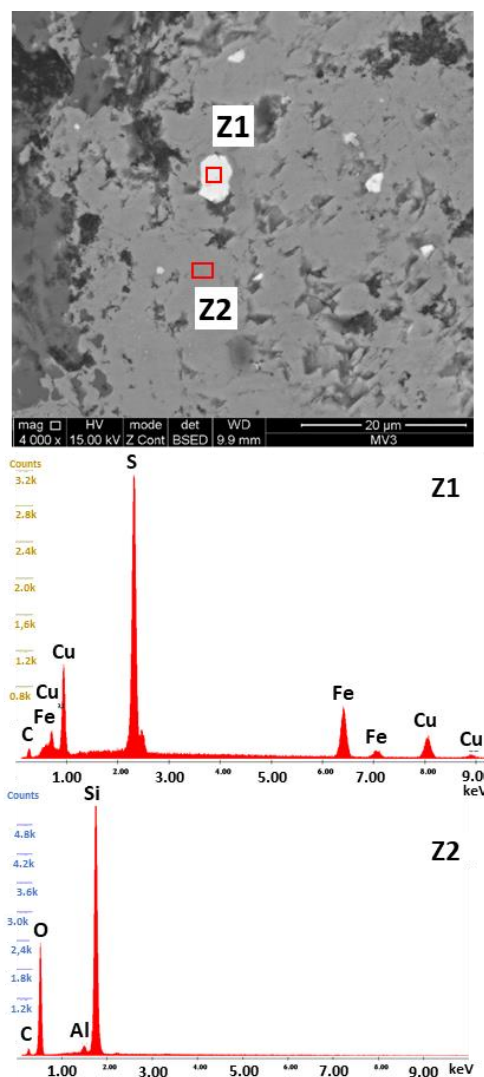


Fig. 2 – Imagem de MEV da amostra MV3 e espectros de EDX correspondentes a calcopirite (Z1) e aluminossilicatos (Z2).

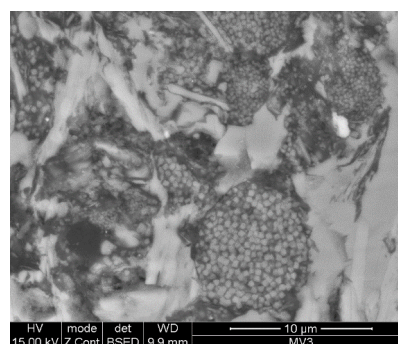


Fig. 3 – Imagem de MEV da amostra MV3 onde se observa pirite framboidal e aluminossilicatos.

Os valores de refletância mais elevados nas amostras mais próximas dos principais níveis mineralizados (MV4, MV6 e MV3?). A maturação diferencial da MO foi interpretada como resultante dos processos associados à instalação da mineralização, nomeadamente a

percolação dos fluidos hidrotermais de temperaturas intermédias (Laranjeira *et al.*, 2018; Maia *et al.*, 2019). Estas amostras são também as que apresentam valores mais baixos de St (exceto na amostra MV1), indicando uma variação da composição química da MO nestes níveis, possivelmente resultante do mesmo processo de percolação de fluidos hidrotermais. Este empobrecimento em St poderá indicar a remobilização do enxofre da MO, podendo o mesmo ter um papel preponderante na deposição dos metais sob a forma de sulfuretos.

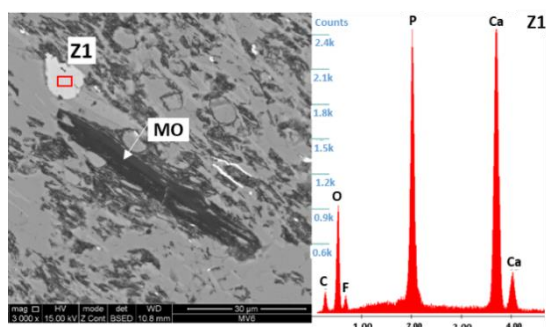


Fig. 4 – Imagem de MEV da amostra MV6 e espectro de EDX correspondente a fosfato de cálcio (Z1).

#### 4. Considerações finais

A caracterização geoquímica de amostras de XN do Silúrico que hospedam mineralizações do Cu na Faixa Metalogénica de Sousel-Barrancos permitiu determinar que o COT e St variam entre 3,96 % e 12,57 %, e 0,01 % a 3,89 %, respectivamente. Os valores mais baixos de St ocorrem nos níveis mais próximos da estrutura mineralizada principal, coincidindo com as amostras que apresentam uma maior maturação. Este facto parece indicar a presença de percolação dos fluidos hidrotermais nestas amostras, permitindo a remobilização do S, podendo o mesmo ter um papel essencial na deposição dos sulfuretos. As análises de MEV-EDX permitiram ainda corroborar estudos petrográficos anteriores, identificando-se a ocorrência de aluminossilicatos, sulfuretos (pirite e calcopirite) e fosfatos de cálcio. A MO ocorre, principalmente, dissimulada nos aluminossilicatos.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento concedido ao Instituto de Ciências da Terra através dos

contratos UID/GEO/04683/2013 com a FCT e COMPETEPOCI-01-0145-FEDER-007690. A autora V. Laranjeira agradece o financiamento concedido pela FCT através da bolsa de Doutoramento com a referência SFRH/BD/137567/2018. Noel Moreira e Pedro Nogueira agradecem o financiamento através do projeto ZOM-3D (ALT20-03-0145-FEDER-000028), financiado pelos fundos do Alentejo 2020 (FEDER/FSE/FEEI).

#### Referências

- ASTM Standard D4239-08, 2008. Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Huyck, H.L.O., 1990. When is metalliferous blackshale not a black shale? In: Grauch, R.I., Huyck, H.L.O. (eds). Metalliferous black shales and related ore deposits. U.S Geological Survey, 42-56.
- ISO 7404-2. 2009. Methods for the petrographic analysis of Coals – Part 2: Methods of preparing coal samples. 12 p.
- Laranjeira, V, Ribeiro, J., Moreira, N., Mendes, P., Maia, M., Nogueira, P., Flores, D., 2018. Petrographic study of organic matter in black shales spatially associated with the mineralization of Miguel Vacas Mine (Ossa Morena Zone). Livro de atas, VIII Congresso de Jovens Investigadores em Geociências (CJIG), University of Évora, 81-84.
- Leventhal, J. 1993. Metals and black shales. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), Organic Geochemistry - Principles and Applications. Plenum Press, New York, pp. 581-592.
- Maia, M., Moreira, N., Mirão, J., Noronha, F., Nogueira, P., 2019. Fluid constraints in the Miguel Vacas Cu deposit (Ossa-Morena Zone, Portugal). Acta Mineralogica-Petrographica Abstract Series (ECROFI 2019), vol. 10, 77.
- Mateus, A., Matos, J. X., Rosa, C., Oliveira, V. 2003. Cu-ores in quartz-carbonate veins at Estremoz-Alandroal and Barrancos-S to Aleixo regions (Ossa Morena Zone): a result of Late-Variscan hydrothermal activity? Ciências da Terra (UNL), pp. F90-F93.
- Mendes, P., Barrulas, P., Mirão, J., Nogueira, P. 2017. Mapeamento Elementar por LA-ICP-MS em Sulfuretos da Mina de Miguel Vacas. Resultados Preliminares em Pirite. Livro de atas do VII Congresso Jovens Investigadores em Geociências, LEG 2017, Estremoz, pp.65-68.
- Meyers, P. A., Pratt, L. M., Nagy, B. 1992. Geochemistry of metalliferous black shales. Chem. Geol. 99, 211 p.
- Oliveira, V. (1986). Prospecção de Minérios Metálicos a Sul do Tejo 1. Geociências, fasc. 1-2, pp. 15-22
- United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA), 2002. Methods for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Soils and Sediments. Ecological Risk Assessment Support Center. NCEA-C-1282. Office of Research and Development, Las Vegas.