DESDE 1977

XX SEMANA DA GEOQUÍMICA

XII

CONGRESSO

CONGRESO

IBÉRICO DE GEOQUÍMICA

Extended Abstracts

22 - 26 Setembro / Septiembre de 2019

Évora, Portugal

CIG 2019

XII Congresso Ibérico de Geoquímica | XX Semana da Geoquímica

22-26 setembro de 2019, Évora, Portugal

Extended Abstracts

Editores

Pedro Nogueira, Noel Moreira, José Roseiro, Miguel Maia

Design

Miguel Maia, Diogo São Pedro

ISBN

978-972-778-121-8

1ª Edição

A Comissão Executiva
El Comité Ejecutivo

Catarina Pinho **(U. Évora – Instituto de Ciências da Terra)**
Diogo São Pedro **(U. Évora)**
José Roseiro **(U. Évora – Instituto de Ciências da Terra)**
Miguel Maia **(U. Évora – Instituto de Ciências da Terra)**
Noel Moreira **(U. Évora – Instituto de Ciências da Terra)**
Paula Afonso **(U. Évora)**
Pedro Mendes **(U. Évora)**
Pedro Nogueira **(U. Évora – Instituto de Ciências da Terra)**

A Comissão Organizadora
El Comité Organizador

Antonio Gutiérrez Maroto **(CQM y AQIQ)**
Carlos Ribeiro **(U. Évora – ICT)**
Catarina Pinho **(U. Évora – ICT)**
Deolinda Flores **(U. Porto – ICT)**
Diogo São Pedro **(U. Évora)**
Eduardo Silva **(SGP-Grupo Geoquímica)**
Jorge Pedro **(U. Évora – ICT)**
José Mirão **(U. Évora – HERCULES)**
José Carlos Kullberg **(SGP)**
José Roseiro **(U. Évora – ICT)**
João Xavier Matos **(LNEG)**
Juan Llamas **(Ing. Minas)**
Mª Jesus García Martínez **(Ing. Minas)**
Maria João Batista **(LNEG)**
María Gracia González **(U. Granada)**
Mercedes Fuertes Fuentes **(U. Oviedo)**
Miguel Maia **(U. Évora – ICT)**
Noel Moreira **(U. Évora – ICT)**
Patricia Moita **(U. Évora – HERCULES)**
Paula Afonso **(U. Évora)**
Pedro Mendes **(U. Évora)**
Pedro Nogueira **(U. Évora – ICT)**
Rita Fonseca **(U. Évora – ICT)**
Rosario García Giménez **(CQM y AQIQ)**
Susana Machado **(LNEG)**
Salvador Morales Ruano **(U. Granada)**
Salvador Ordoñez Delgado **(ICOG)**

A Comissão Científica

El Comité Científico

Alcides José Sousa Castilho Pereira **(U. Coimbra)**
Alejandro Bel-Lan **(IGME)**
Amélia Paula Reis **(U. Minho)**
António Mateus **(U. Lisboa)**
Carlos Leal Gomes **(U. Minho)**
Carlos Ribeiro **(U. Évora)**
Daniel Oliveira **(LNEG)**
Deolinda Flores (**U. Porto)**
Eduardo F. da Silva **(U. Aveiro)**
Eulogio Pardo-Igúzquiza **(IGME)**
Fernando Leal Pacheco **(UTAD)**
Fernando Noronha **(U. Porto)**
Fernando Rocha **(U. Aveiro)**
Fernando Tornos **(UCM - CSIC)**
Helena Brites Martins **(U. Porto)**
Helena Sant'Ovaia **(U. Porto)**
Isabel Margarida Antunes **(U. Minho)**
Isabel Suárez Ruiz **(INCAR)**
Iuliu Bobos **(U. Porto)**
Jesús Martínez-Frías **(UCM - CSI)**
Joana Ribeiro **(U. Coimbra)**
João Mata **(U. Lisboa)**
João Xavier Matos **(LNEG)**
Jorge Pedro **(U. Évora)**
José Carrilho Lopes **(U. Évora)**
José Francisco Santos **(U. Aveiro)**
José Luis Rodríguez Gallego **(U. Oviedo)**
José Manuel Fuenlabrada Perez **(UCM)**
José Manuel Marques **(U. Lisboa)**
José Mirão **(U. Évora - ECTUE)**
José Virgílio Cruz **(U. Açores)**
Juan Francisco Llamas Borrajo **(UPM)**
Júlio Carneiro **(U. Évora)**
Luis Albardeiro **(LNEG)**
Luis Carlos Barbero González **(U. Cádiz)**
Manuel Francisco Pereira **(U. Évora)**
Maria dos Anjos Ribeiro **(U. Porto)**
Maria Elisa Preto Gomes **(UTAD)**
Maria de Graça Brito **(UNL)**
Maria Gracia Bagur González **(U. Granada)**
Maria João Baptista **(LNEG)**
Maria Manuela Abreu **(ISA)**
Maria Manuela Vinha Guerreiro da Silva **(U. Coimbra)**
Maria do Rosário Azevedo **(U. Aveiro)**
Mário Abel Gonçalves **(U. Lisboa)**
Mário Mil-Homens **(IPMA)**
Mercedes Fuertes-Fuente **(U. Oviedo)**
Nemesio Pérez Rodríguez **(ITER)**
Noel Moreira **(U. Évora)**
Patricia Moita **(U. Évora)**
Paula Carreira **(U. Lisboa)**
Paulo Fernandes **(U. Algarve)**
Pedro Ferreira **(LNEG)**
Pedro Madureira **(IPMA)**
Pedro Nogueira **(U. Évora)**
Rosario García Giménez **(UAM)**
Rita Fonseca **(U. Évora)**
Rui Dias **(U. Évora)**
Salvador Moralez Ruano **(U. Granada)**
Telmo Bento dos Santos **(U. Lisboa)**
Teresa Albuquerque **(IPCB)**
Teresa Valente **(U. Minho)**

Sponsors do Congresso
Sponsors del Congreso

Apoios do Congresso
Apoyos del Congreso

Prefácio

- Comissão Executiva –

Bem-vindos ao XII Congresso Ibérico de Geoquímica e XX Semana de Geoquímica CIG/SG/2019!

O Departamento de Geociências da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora, em conjunto com o Instituto de Ciências da Terra e o Laboratório HERCULES, têm a honra e o prazer de organizar este evento que reúne a comunidade científica ibérica ligada à geoquímica e às suas múltiplas fronteiras.

O Congresso Ibérico de Geoquímica é tutelado conjuntamente pela Sociedade Geológica de Portugal e o seu Grupo de Geoquímica, o Colegio Oficial de Químicos Madrid, a Asociación de Químicos y Ingenieros Químicos, o Consejo Superior de Colegios de Ingenieros de Minas de España e o Colegio Oficial de Geólogos de España, sendo realizado desde 1997, de dois em dois anos e sem interrupções, em Portugal e Espanha, de forma alternada. Quando o Congresso se realiza em Portugal, associa-se a Semana de Geoquímica, que perfaz a sua vigésima edição neste encontro, também ela ininterrupta ao longo de todos estes anos. Esta é a primeira vez que estes encontros se realizam em Évora, o que muito nos apraz e responsabiliza.

A adesão a esta edição do congresso foi muito positiva, estando inscritos cerca de 150 participantes, que submeteram mais de 120 trabalhos, repartidos entre apresentações orais e em formato poster.

Como é hábito, dividimos o congresso num conjunto de sessões temáticas abrangentes que vão desde os processos geológicos geodinâmicos até às fronteiras da geoquímica; queremos também salientar as sessões ligadas aos diversos tipos de recursos hídricos, energéticos, metálicos e não metálicos. Refletindo as preocupações atuais da sociedade, as sessões ligadas ao ambiente apresentam, como habitualmente, a mais elevada participação.

O facto deste congresso decorrer no Ano Internacional da Tabela Periódica vem dar ainda mais significado e importância à sua realização, tendo mesmo a honra de contar com uma palestra do comissário nacional para este evento, o Professor José Ferreira Gomes. Contamos ainda com uma elite de palestrantes convidados, que nos apresentam um conjunto de temáticas inovadoras e de fronteira ligadas à geoquímica.

Agregámos ao programa de trabalhos atividades técnico-científicas que complementam as sessões temáticas, nomeadamente dois breves *workshops* relacionados com obtenção e tratamento de dados geoquímicos e duas saídas de campo, que esperamos que sejam do agrado dos participantes.

Procurando valorizar o papel dos jovens investigadores, iremos atribuir um prémio para a melhor apresentação oral e para o melhor poster: prémio PARALAB e prémio BERALT, respetivamente.

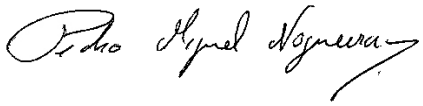
Reservámos ainda espaço para que os participantes se possam conhecer melhor, fora do ambiente mais formal do congresso, de forma a possibilitar a criação de redes de colaboração durante os momentos de socialização. Esperamos ainda que durante a estadia tomem contacto com o forte carácter da paisagem, da cultura e das gentes deste sudoeste ibérico.

Queremos agradecer a todas as empresas e instituições que apoiaram a realização deste evento, sem as quais ele não seria possível.

Por fim, deixamos umas palavras de profundo reconhecimento aos moderadores; aos membros da comissão científica e organizadora que, através da sua disponibilidade, asseguraram a qualidade científica dos trabalhos apresentados e da dinâmica do congresso; assim como a todos os participantes que tornaram este encontro de pessoas e ideais uma realidade.

A todos, desejamos que disfrutem!

Pela comissão executiva,



Pedro Nogueira

Prefácio

- Sociedade Geológica de Portugal-

Caro(a)s colegas congressistas

É chegada a altura de se iniciar mais uma edição desta tradicional e muito prestigiada iniciativa dos geoquímicos ibéricos, realizada todos os biénios, alternadamente entre Portugal e Espanha: refiro-me, naturalmente, ao XII Congresso Ibérico de Geoquímica ao qual está associada a XX Semana de Geoquímica.

Esta será mais uma excelente oportunidade para gerar, entre todos os congressistas, momentos importantes de apresentação de novos resultados científicos e da sua discussão entre pares, num ambiente aberto, descontraído, mas muito sério no que respeita à sua qualidade. É um momento onde a presença dos investigadores mais séniores "teima" em continuar a ter muito peso, apesar de outras motivações que lhes são "estimuladas" externamente, em termos de carreira; mas, não menos importante é participação dos investigadores mais jovens, que se consolida e fortalece, de congresso para congresso.

A perenidade destas iniciativas de carácter regional, sempre com renovado vigor, é uma demonstração da noção muito clara de responsabilidade cívica, no caso presente da comunidade geoquímica ibérica, perante os seus concidadãos. A investigação de excelência e de ponta não tem (não deve nem pode) de ser divulgada apenas nos grandes fóruns internacionais! As Geociências e, por consequência, a Geoquímica, são áreas do conhecimento muito "territoriais" ficando, portanto, favorecido, um conhecimento mais próximo e profundo no seio desta comunidade, donde podem resultar partilhas de conhecimentos e discussões mais frutíferas para todos.

Mas tudo isto só é possível se, e quando, existir quem continue a cumprir ao longo do tempo, o referido espírito de missão enquanto membros activos de uma Sociedade aberta. E, felizmente, essas pessoas existem. Desde sempre, as sucessivas direcções do Grupo de Geoquímica (GGq) da Sociedade Geológica de Portugal (SGP) que, há décadas a esta parte, com enorme regularidade, promovem e ajudam a por de pé, ano após ano, "entre-muros" ou fora deles, os Congressos Ibéricos de Geoquímica (CIG), os Congressos de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa (CGPLP), as Semanas de Geoquímica normalmente associadas a estes congressos, para além de muitas outras iniciativas, algumas de grande dimensão e projecção internacional como foi o 27th Colloquium of African Geology há um ano atrás. Para as sucessivas direcções do GGq, mas muito em especial a actual, queremos aqui deixar, em primeiro lugar, o profundo agradecimento da Sociedade Geológica de Portugal.

A organização dos Congressos Ibéricos de Geologia só é possível, obviamente, porque existe, do "outro lado da nossa fronteira" um conjunto de pessoas, colegas, e instituições, eivados do mesmo espírito, propósitos e visão da Ciência, no caso concreto da Geoquímica, que são comuns e sem quaisquer barreiras. A colaboração e participação ao mais alto nível do Colegio Oficial de Químicos de Madrid, da Asociación de Químicos de Madrid, do Consejo Superior de Colegios de Ingenieros de Minas de España e do Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de España, conferem aos Congressos Ibéricos de Geoquímica e, no caso presente ao CIG 2019, uma chancela de prestígio e qualidade acrescidas. É uma honra para a Sociedade Geológica de Portugal, através do Grupo de Geoquímica, acolhermos os mais altos dignitários destas mui prestigiadas instituições e um prazer apresentar-vos os nossos votos de uma excelente estadia, como representantes institucionais de *nuestros hermanos* geoquímicos que se juntarão aos colegas portugueses nesta milenar cidade Património da Humanidade, a cidade de Évora. É, também, um momento para declararmos a grande vontade e disponibilidade da Sociedade Geológica de Portugal em aprofundar as nossas relações internacionais com estas instituições, na senda de outras acções de partilha de experiência e organização de outras actividades de carácter científico e de divulgação das Geociências que está a empreender com a sua congénere, a Sociedade Geológica de Espanha.

A cidade de Évora, que acolherá o XII CIG / XX SG através da Universidade de Évora, uma das mais antigas de Portugal, constituirá um palco privilegiado para a recepção dos congressistas e o desenvolvimento dos trabalhos científicos, bem como para a fruição de uma envolvente cultural e de património construído, absolutamente ímpares. As condições de acolhimento são excelentes em todas as vertentes, o que só é possível porque há um empenhamento evidente da Universidade de Évora no seu conjunto e ao mais alto nível, personificado na Magnífica Reitora Professora Doutora Ana Costa Freitas; o meu mais penhorado e respeitoso agradecimento pelo facto, Senhora Reitora.

O sucesso "anunciado" é, também, do Instituto de Ciências da Terra (ICT) e do Laboratório Hercules centros de investigação na área das Geociências a cujos dirigentes e colegas destes centros, dirijo as minhas palavras de agradecimento e do maior apreço pelo seu esforço, muito para além do que seria "exigível". Este agradecimento é extensivo a todo o Comité Executivo, ao Comité Organizador, dirigidos de forma extremamente competente e sempre atenta pelo nosso colega Pedro Nogueira, bem como à sua Comissão Científica. Esta "prol" de gerações mais recentes de Geocientistas, em especial da Universidade de Évora, a maioria congregada no Departamento de Geociências da Escola de Ciências e Tecnologia, continua a demonstrar a sua capacidade para perpetuar, com a melhor memória, o trabalho de fundação que se deve ao saudoso Professor Francisco Gonçalves, um dos primeiros sócios da Sociedade Geológica de Portugal.

A Organização foi capaz de preparar um programa do maior interesse para os congressistas, com temas nas fronteiras do conhecimento, com uma articulação entre

temas realizada com o maior cuidado e pormenor, com uma selecção de trabalhos enquadrada nos propósitos principais destes congressos e, por último, mas não menos importante, com a participação de seis conferencistas de excelência nas sessões plenárias. A todos os colegas que tornaram isto possível, as minhas felicitações!

Ao XII Congresso Ibérico de Geoquímica (e XX Semana de Geoquímica), evento que não podia deixar de ser incluído nas comemorações do Ano Internacional da Tabela Periódica (IYPT2019), através da participação da Sociedade Geológica de Portugal na Comissão Nacional para as Celebrações do IYPT 2019. Por isso não é de admirar que esta área do conhecimento, a Geoquímica, sendo tão multidisciplinar, consiga chamar o interesse dos trabalhos não apenas a Geólogos, mas também a Químicos, fazendo juz à sua designação composta.

Nada falta pois, para que o CIG 2019 seja um enorme sucesso:

- Porque tem como anfitriã a monumental e inesquecível cidade de Évora;
- Porque se realiza numa das mais prestigiadas Universidades Portuguesas, que integra dois destacados centros de investigação em Geociências;
- Porque está apoiado numa organização que irá receber os congressistas de uma forma magnífica;
- Porque possui um programa com elevado nível científico e uma série de actividades complementares (*workshops* e saídas de campo) do maior interesse e magnificamente coordenados…

… e, sobretudo, caros e caras congressistas, a quem endereçamos o nosso maior agradecimento pela vossa participação, porque o Congresso vai contar com todos vós: para uma convivência científica plena de discussões entusiasmadas e frutíferas; para o avanço da Ciência e da Geoquímica em particular; para a troca de experiências sobre a investigação que cada um pratica; para o estabelecimento de pontes e de pontos de contacto e estreitamento de relações incluindo institucionais; para partilharem com todos os colegas o vosso sentimento de realização com a excelência dos vossos trabalhos que aqui trazem; e, finalmente, para fruírem de todo o fantástico ambiente envolvente, que tornará o evento inesquecível para todos!

SEAN BIENVENIDO(A)S!!! SEJAM BEM-VINDO(A)S !!!

José Carlos Kullberg
Presidente da Direcção da Sociedade Geológica de Portugal

Índice

Índice

Índice

Sessões Plenárias | Sesiones Plenárias

A Tabela Periódica dos elementos químicos de Mendeleiev 1

Análisis geoquímico forense 3

Geoquímica isotópica en arqueología: los isótopos de Pb en los estudios de procedencia de muestras arqueológicas 7

Os desafios para a prospecção geoquímica na descoberta futura de Depósitos Minerais 11

Biogeoquímica e mineralogia ambiental em contexto de contaminação mineira 15

La Luna: de nuestros orígenes al futuro de la humanidad hacia el espacio 19

Geoquímica dos Processos Exógenos | Geoquímica dos Procesos Exógenos - Orais

Geoquímica da camada superficial de solos da Ilha do Sal (Cabo Verde) 23

Características geoquímicas de los elementos de tierras raras en los sedimentos de llanura de inundación en España 27

Evolución de la Bahía de Mazarrón durante el Holoceno a partir de contenido en alcanos del sedimento 31

Geoquímica de Elementos Terras Raras (ETRs) como indicadores da proveniência dos sedimentos de albufeiras dominicanas 35

Análise de viabilidade do reaproveitamento de sedimentos dragados como fertilizantes naturais em solos agrícolas de duas barragens da República Dominicana 39

Evolución de la Bahía de Mazarrón durante el MIS7 a partir de biomarcadores 43

Geoquímica dos Processos Exógenos | Geoquímica dos Procesos Exógenos - Posters

O papel das plantas na fixação do bromo em habitats naturais de zonas húmidas: comparando espécies nativas de sapais e turfeiras do NW de Portugal 49

Oxi-hidróxidos de hierro del Jurásico Superior-Cretácico Inferior del Prebético de Alicante: Caracterización geoquímica y mineralógica 53

Determinação de clusters de enriquecimento/empobrecimento em solos tropicais – um caso de estudo na República Dominicana 57

Precipitação de Carbonatos Autigénicos no Vulcão de Lama Serpentinizada Yinazao 61

Avaliação da perigosidade do solo urbano numa cidade pouco industrializada e de crescimento rápido (Benguela) 65

Geoquímica dos Processos Endógenos | Geoquímica dos Procesos Endógenos - Orais

Correlação petrográfica e geoquímica entre a Brecha Vulcânica da Papôa (Peniche, W Portugal) e o Arquipélago das Berlengas 71

Significado geodinâmico do magmatismo máfico do Terreno Finisterra: a existência de um episódio de estiramento crustal 75

Combining portable X-ray fluorescence and clustering methods for mineral exploration. A case study in Batigelas (Ossa-Morena Zone, Portugal) 79

Análise geoquímica preliminar das rochas metabásicas da região de Viana do Alentejo (Zona de Ossa-Morena): implicações geodinâmicas 83

Idades U-Pb em rochas vulcano-sedimentares da Zona Sul Portuguesa: resultados preliminares do Projeto GEO-FPI 87

Caracterização metamórfica do Grupo Pitangui, *Greenstone Belt* Rio das Velhas, NW do Quadrilátero Ferrífero, Brasil 91

Constrangimentos de idades U-Pb em zircão e apatite na exumação de granitos e migmatitos da crosta média durante a orogénese: um caso da Zona Centro Ibérica 95

Idades U-Pb SHRIMP e padrões de Terras Raras em zircão de um leucogranito anatéctico do Complexo Migmatítico de Bemposta (Zona Centro Ibérica) 99

As rochas metabásicas de Montebelo como evidências geoquímicas para o início de rifting Varisco na Zona Centro-Ibérica 103

Comparação entre as idades U-Pb dos zircões detríticos do Supergrupo Douro-Beiras e do Complexo Anatéctico de Figueira de Castelo Rodrigo – Lumbrales (Zona Centro Ibérica, Portugal): implicações geodinâmicas 107

Geoquímica de uma rocha bandada associada ao aplito e ao microgranito da Argemela (Centro de Portugal) 111

Geoquímica de rocha total dos pórfiros graníticos de Vila Pouca de Aguiar (norte de Portugal), integrada com análise petrográfica e microanálise de raios-X 115

Evidência para a existência de distintas fontes mantélicas alimentando o magmatismo recente (< 5 Ma) da Crista Madeira-Tore 119

Geoquímica dos Processos Endógenos | Geoquímica dos Procesos Endógenos - Posters

Novos dados geoquímicos e isotópicos (Sr-Nd) para o plutonito do Caramulo (Zona Centro-Ibérica) 125

Idade U-Pb (zircões) por ID-TIMS para o granito Varisco sin-tectónico de Tamanhos (Zona Centro Ibérica) 129

Características geoquímicas e geocronológicas do plutão de Fundão – implicações geotectónicas 133

Geoquímica de um filão de rochas básicas alcalinas de Gonçalo (Guarda) 137

Prospeção de corpos graníticos não aflorantes no sector Lousã-Cernache do Bonjardim – abordagem preliminar 141

Estudos de inclusões fluidas e inclusões de melt em dois pegmatitos graníticos do Centro de Portugal 145

Análise geoquímica preliminar das unidades metassedimentares do Terreno Finisterra 149

Elementos traço característicos das unidades detríticas Paleozoicas da Zona de Ossa-Morena (Portugal): constrangimentos geodinâmicos 153

O magmatismo neoproterozóico do NW da Zona Ossa-Morena (Abrantes, Portugal): novos dados sobre o arco magmático Cadomiano? 157

Geoquímica de rochas ortoderivadas no limite entre os Orógenos Ribeira e Araçuaí, sudeste do Brasil 161

Petrografia, termometria e geoquímica de rochas ortoderivadas da Serra do Caparaó, sudeste do Brasil. 165

Estudo espectroscópico preliminar em turmalinas bicolores, azuis e verdes oriundas da Província Borborema, Estado do Ceará, Brasil 169

Geoquímica Orgânica e dos Recursos Energéticos |Geoquímica Orgánica y Recursos Energéticos - Orais

Geoquímica orgânica da Formação de Montejunto (Bacia Lusitânica, Portugal): o caso da sondagem Vila Verde-2 163

Utilização do Método Passey na estimativa do carbono orgânico total em sondagens: aplicação aos intervalos ricos em matéria orgânica do Jurássico Inferior do *offshore* da Bacia Lusitânica, Portugal 179

Variação palinofaciológica e isótopos estáveis do carbono em matéria orgânica do Pliensbaquiano Superior–Toarciano Inferior da Bacia Lusitânica (Portugal): Implicações paleoambientais 183

Caraterização geoquímica da matéria orgânica de xistos negros associados a mineralização de Cu na Zona Ossa Morena 187

Estudo geoquímico dos coques naturais da Bacia de Peñarroya-Belmez-Espiel (Espanha) 191

Avaliação do grau de maturação térmica da matéria orgânica do limite Cenomaniano-Turoniano da Bacia Subalpina (SE França) 195

Evaluación geoquímica y génesis del gas natural y condensado en la Isla Puná, Cuenca Progreso, Suroeste de Ecuador. 199

Primeiros dados geoquímicos das lignites de uma nova ocorrência no Bilene, Gaza, Moçambique 203

Geoquímica Orgânica e dos Recursos Energéticos |Geoquímica Orgánica y Recursos Energéticos - Posters

Caracterização de rochas metassedimentares ricas em matéria orgânica do NW de Portugal através de microespectroscopia Raman 209

Evaluación de los riesgos ambientales de los BTEX procedentes de las aguas de retorno de explotaciones de shale gas 213

Ensaios de carbonatação mineral de CO_2 no gabro do maciço de Sines - dados preliminares do projeto InCarbon 217

Geoquímica dos Recursos Minerais |Geoquímica de los Recursos Minerales - Orais

Evolução dos Fluídos no Jazigo de Sn-W de Argozelo Gravado na Química da Apatite 223

Turmalinização associada às mineralizações de Sn-W da Mina de Vale Pião (Góis) 227

Variabilidade composicional de fases minerais óxidas nos granitos de Ribeira e Paredes (NE Trás-os-Montes); implicações metalogenéticas 231

Evolução térmica do sistema mineralizado W-Sn(-Cu) da Panasqueira (Portugal): aplicação dos geotermómetros pirite-pirrotite e arsenopirite 235

Cassiterites de diferentes idades como prova de vários períodos de deposição na Província Metalogénica Estano-Tungstífera Portuguesa 239

Granitóides tardi-orogénicos Variscos do Norte e Centro de Portugal: suscetibilidade magnética, série magnetite/ilmenite e potencial metalogénico 243

Mineralogia e temperatura de formação das mineralizações auríferas de Bigorne, Norte de Portugal 247

Mapeamento geoquímico de alta resolução na mina de Mociços (Zona de Ossa-Morena, Portugal). Contributos de métodos de aprendizagem máquina. 251

O depósito cuprífero do Barrigão: tenantite-tetraedrite para aplicações termoeléctricas e de alta tecnologia 255

Estudo Químico de Crostas Ferro-manganesíferas do Nordeste Atlântico 259

Geoquímica dos Recursos Minerais |Geoquímica de los Recursos Minerales - Posters

Cartografía y exploración geoquímica basada en muestras de suelos residuales tomadas en la Faja Pirítica Ibérica (España) 265

Utilização da técnica de Mobile Ionic Leach na deteção de mineralizações de sulfuretos maciços a grandes profundidades – Caso de estudo do depósito do Lombador, Neves-Corvo, Portugal 269

Processamento estatístico e análise de componentes principais de dados geoquímicos de sedimentos de corrente para prospecção de Li 273

Estudo mineralógico e geoquímico do jazigo de Sn-W da Bejanca, distrito de Viseu, Portugal 277

Óxidos de Titânio Aluvionares da Região de Segura (Castelo Branco, Portugal): um Guia de Prospeção para Sn e W 281

Condições P-T de cristalização de um quartzo contemporâneo da volframite do Jazigo de W-Sn da Panasqueira 285

Bacias de drenagem de sedimentos de corrente aplicadas à prospeção de ouro e antimónio no Distrito Dúrico Beirão; uma proposta de metodologia 289

O filão de Au-Ag de Escádia Grande: mineralogia e inclusões fluidas 293

Química mineral de fases minerais de As, Bi e Au presentes nos depósitos auríferos de Montemor-o-Novo (Zona de Ossa-Morena, Portugal) 297

Fases minerais portadoras de Nb no Complexo Carbonatítico do Bailundo (Angola): metalogenia e implicações para prospeção mineral 301

Hidrogeoquímica e Geotermia |Hidrogeoquímica y Geotermia - Orais

Emissão de CO_2 na Lagoa das Sete Cidades (São Miguel, Açores) 307

Influencia de los acuíferos fisurados en la presencia de elementos traza en acuíferos detríticos asociados: dos casos de estudio en el este y centro de España 311

Caracterização hidrogeoquímica de efluentes da mina de carvão de São Pedro da Cova (Gondomar) 315

Identificação de Processos Hidrogeoquímicos no Sistema Aquífero Estremoz - Cano 319

Estudo hidrogeoquímico nos lagos vulcânicos dos Açores 323

Hidrogeoquímica e Geotermia |Hidrogeoquímica y Geotermia - Posters

Razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ em águas superficiais e sedimentos de linhas de água da região do Caramulo (centro de Portugal) 329

Indicadores de qualidade da água em bacias hidrográficas – caso de estudo no Rio Vizela (N Portugal) 333

Calidad de las aguas de los acuíferos carbonatados de España 337

Biometalurgia: biolixiviación de cobre de escorias pirometalúrgicas mediante consorcios de bacterias quimiolitotrofas hiperacidófilas 341

Aplicación de las redes neuronales a la clasificacion hidroquimica de aguas residuales de una depuradora 345

Geoquímica e Reabilitação Ambiental |Geoquímica y Rehabilitación Ambiental - Orais

El problema ambiental del manejo de carbón y materiales relacionados durante más de 150 años en la costa asturiana (NO de España): El caso de la Playa de San Lorenzo. 351

Evaluación de la contaminación por Hg y As en los suelos del entorno de la mina de La Soterraña (Asturias): Aproximación mediante geoquímica e imágenes dron multiespectrales 355

Identificación de la alteración del fondo geoquímico local en sondeos realizados en un estuario afectado por 150 años de minería 359

Modelo de distribución geoquímica de metales pesados y metaloides en sedimentos de playas asturianas 363

Avaliação da qualidade das águas subterrâneas do aquífero superficial de Estarreja (Aveiro) 367

Geoquímica, mineralogia e biodisponibilidade oral de chumbo, zinco e antimónio em poeiras domésticas recolhidas em habitações da cidade de Estarreja 371

Índices de polución y krigeado de la indicatriz aplicados a la construcción de mapas de isoprobabilidad para la identificación de clusters de elementos potencialmente tóxicos en suelos 375

Caracterización geoquímica de la Cuenca de El Hito (Cuenca, España central) 379

Evaluación geoquímico-ambiental de pasivos de minería de uranio en Peña Blanca, México 383

Caracterización hidrogeoquímica de un río en los Andes Peruanos 387

Mobilidade de elementos maiores e traço em resíduos de exploração mineira de carvão na Bacia Carbonífera do Douro (Portugal) 391

Contaminación por metales pesados y evaluación del riesgo ecológico en el campo minero Ponce Enríquez (Ecuador) 395

Los estromalitos singulares del río Tintillo (Huelva, España) como resultado de la interacción entre microorganismos extremófilos y los materiales propios de un río afectado por AMD (Huelva, España) 399

El extremo del medio extremo: Hallazgo excepcional de un agua con valor de pH negativo en un cauce afectado por AMD en la Faja Pirítica Ibérica. 403

Caracterización biogequímica de embalses afectado por drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica española mediante técnicas de fuzzy logic 407

Diatomeas de la cuenca del río Odiel: su distribución en función del grado de polución por el Drenaje Ácido de Mina..... 411

Fraccionamiento de U y metales pesados en la fracción coloidal en condiciones de drenaje acido de mina del área del Río Tinto (España SO) 415

Caracterização biogeoquímica de um local afectado por Drenagem Ácida de Mina (DAM): Resposta dos biofilmes algais aos estímulos provocados pela acidez e a carga metálica das águas superficiais 419

Avaliação da contaminação associada às escombreiras das minas de Rio de Frades – Arouca 423

Poderá a *Lablab purpureus* (L.) Sweet ser uma cultura fitoestabilizadora de solos contaminados? 427

Avaliação do potencial do maciço de Morais para a fitomineração de níquel 431

Geoquímica e Reabilitação Ambiental |Geoquímica y Rehabilitación Ambiental - Posters

Modelizaciones geoquímicas de la influencia del ZnO en la activación de residuos de carbón con base de caolinita 437

Avaliação do uso de compostos orgânicos na sorção de Cd: Influência das condições de compostagem 441

Autómata celular para caracterizar la transferencia de contaminantes entre compartimentos ambientales..... 445

Impacto ambiental de residuos con sulfuros rehabilitados con Tecnosol: ensayo de lixiviación simulada 449

Uso de Tecnossolos na conservação de populações de *Limonium daveaui* em declínio 453

Caracterização da contaminação dos solos da envolvente da escombreira da antiga mina de carvão de São Pedro da Cova..... 457

Deposição atmosférica de poeira e níveis de elementos traço numa cidade industrial com clima Mediterrânico..... 461

Análisis de la contaminación por metal(oid)es en los sedimentos del río Grande (embalse del Rumblar, Jaén)..... 465

Evaluación del grado de afección de las cuencas vertientes receptoras de AMD en la Faja Pirítica Ibérica Española 469

Evaluación del grado de afección por drenajes ácidos de mina (AMD) en materiales mecánicos de las instalaciones mineras de la Faja Pirítica Ibérica (FPI)..... 473

Un estuario altamente contaminado por drenaje ácido de mina. Reserva Nacional Marismas del Odiel (SW Spain) 477

Riscos ambientais decorrentes da presença de elementos metálicos em área de exploração de petróleo na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil..... 481

Fronteiras da Geoquímica |Fronteras de la Geoquímica - Orais

La Red Ibérica de Astrobiología: una plataforma científica, educativa y de divulgación para el desarrollo de la cosmogeoquímica en el ámbito Ibérico e Iberoamericano 487

Avaliação dos fatores de controle do potencial de produção de radão de rochas sedimentares do Jurássico Inferior e Médio da Bacia Lusitânica, Portugal 489

Potencial de radão em setores da Zona de Ossa Morena 493

A carsificação como fator potenciador de risco de radão: o caso das grutas da Moeda (Fátima – Portugal central) e região envolvente 497

O uso da geoquímica na determinação da proveniência e processo de manufactura de vidro produzido pelo Homem 501

Mármores da Zona de Ossa-Morena utilizados na Antiguidade Clássica: síntese e discussão dos dados isotópicos publicados 505

Fronteiras da Geoquímica |Fronteras de la Geoquímica - Posters

Indicadores geoquímicos dos campaniforme dos sítios arqueológicos Cardim 6 e Porto Torrão, Ferreira do Alentejo, Portugal 511

Avaliação de riscos para a saúde humana pela exposição a solos e produtos hortícolas numa área industrial no NW de Portugal 515

Aplicación de la metodología *Design Thinking* en asignaturas de geoquímica 519

Sessões Plenárias

Sesiones Plenárias

A Tabela Periódica dos elementos químicos de Mendeleiev

The Medeleev Periodic Table of the chemical elements

Ferreira Gomes, J.[1]*

[1] Requimte/LAQV; Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
* jfgomes@fc.up.pt

Resumo: Nos 150 anos da proposta inicial da Tabela Periódica dos Elementos, farei uma revisão rápida da motivação de Mendeleiev e do seu impacto na ciência moderna. Partindo de uma observação puramente empírica foi possível classificar os elementos químicos conhecidos num esforço de arrumação sistemática, especialmente das suas propriedades e da sua reatividade.
A personalidade e a biografia de Dimitri Mendeleiev merecem uma excursão para compreendermos a época e o desenvolvimento da ciência na sociedade russa e europeia do século XIX. O rigor conseguido nas experiências quantitativas dos pioneiros, desde Lavoisier até Mendeleiev impressiona ainda hoje qualquer leitor dos trabalhos então publicados.
Uma proposta simples desenvolvida para organizar o seu livro de Princípios da Química e para ajudar os seus alunos a enquadrarem o conhecimento químico da época veio a ser reconhecido alguns anos depois com a descoberta de novos elementos que preenchiam espaços deixados na tabela inicial. Só muitos anos mais tarde, com o desenvolvimento da Mecânica Quântica, vem a ser compreendida a razão de uma classificação bastante caprichosa numa tabela com linhas e colunas de comprimento variável. Hoje explicamos esta organização dos elementos químicos em função de ideias muito abstratas como o Princípio da Exclusão de Pauli e da natureza dos eletrões como fermiões, uma linguagem totalmente estranha à ciência do século XIX e às preocupações de Mendeleiev.

Palavras-chave: Tabela Periódica, Mendeleiev, elementos químicos

Abstract: On the 150th anniversary of the initial Medeleev proposal of a periodic table of the elements, I will present a short revision of the famous Russian chemist's motivations and its impact on modern science. Starting from a purely empirical observation of certain periodicities, he succeeded in organising all known elements, making sense of their properties and reactivity.
The very interesting personality of Dimitri Mendeleev deserves an excursion to understand his times and the development of the Russian and the European science in the XIX century. The high precision of the pioneering chemical measurements, from Lavoisier to Mendeleev still impresses on today's reader.
A simple strategy to summarise for his students the contemporary chemical knowledge led Mendeleev to discover certain periodicities that led to a table where all known elements fitted and certain spaces were left open for new discoveries. This was received with some doubt by the community, but the discovery of new elements that fitted exactly into the Mendelleev's table made him an immediate scientific hero recognised all over Europe. The full understanding of the reasons for the strange shape of the Periodic Table had to wait many years until Quantum Mechanics was invented and the full structure of the atoms discovered.

Keywords: Periodic Table, Medeleev, chemical elements

Análisis geoquímico forense

Forensic geochemical analysis

Santillana, E. [1*]

[1] Departmento de Medio Ambiente, Servicio de Criminalística de Guardia Civil. Guzmán el Bueno 110, 28003 Madrid (España)
* ejsantillana@guardiacivil.es

Resumen: El objetivo de la presentación es reconocer la importancia del análisis forense de suelos, el cual radica en la búsqueda de elementos de pruebas que en una investigación policial permitan establecer relación entre el lugar de los hechos y personas u objetos involucrados en una investigación, pudiendo dar lugar a una prueba pericial que será presentada ante los tribunales de justicia. El cotejo de suelos es el principal material geológico transferido en un hecho delictivo y el mayoritario en los laboratorios criminalísticos.
Concepto de transferencia entre el suelo de un lugar con materiales que pueden entrar en contacto con él (zapatos, vehículos, herramientas, etc.), así como la representatividad de dicha muestra de suelo transferida y sus posibles modificaciones una vez depositada en la nueva superficie.
Visión general de las técnicas analíticas utilizadas en la caracterización de un suelo dentro de una investigación (difracción de rayos X, color, tamaño de partículas, técnicas espectroscópicas, bacterias del suelo, etc.). Metodología para obtener la mayor cantidad de datos para una caracterización adecuada de las muestras a cotejar.
Presentación de diversos casos sobre análisis forense de suelos.

Palabras clave: Ciencia Forense, Suelo, Traza, Tecnicas Analíticas, Casuística

Abstract: The purpose of the presentation is to recognize the high value of forensic soil analysis, which is based on the search in a crime investigation for evidence that allows to link a crime scene with a suspect or objects involved, being able to give rise to an expert evidence that will be presented before the courts of justice. The comparative analysis of soil is the main geological material transferred at crime scenes and thus forms the bulk of the material studies in forensic laboratories.
Concept of transfer between the crime site with objects that can come into contact with it (shoes, vehicles, tools, etc.), as well as the representativeness above mentioned sample of transferred soil and its possible modifications once deposited on the new surface.
Overview of the analytical techniques used in the characterization of a soil within a criminal investigation (X-ray diffraction, color, particle size, spectroscopic techniques, soil bacteria, etc.). Methodology to obtain the greatest amount of data for an adequate characterization of the samples to compare.
Presentation of different cases on forensic soil analysis.

Keywords: Forensic Science, Soil, Trace, Analytical Techniques, Casuistic

1. Introducción

Podemos encontrar abundantes publicaciones y artículos relacionados con los términos de geología forense o ciencias forenses del suelo, los cuales pueden dar lugar a confusión, aunque dichos campos de trabajo están solapados.

La geología forense, incluida dentro de la Geociencia forense, tiene como principal función el estudio de rocas, suelos, sedimentos, minerales y polvo (Murray 2004). Por lo que muchos autores incluyen el estudio forense del suelo dentro de la geología forense.

Dentro de los indicios de material geológico que se pueden encontrar, los cuales no son excluyentes, corresponden a rocas, sedimentos, suelos, polvo, minerales, fósiles y partículas.

Nos centramos en el estudio de cotejo de suelos debido a que es el principal material geológico transferido en un hecho delictivo y el mayoritario en los laboratorios criminalísticos. Dicho estudio se realiza desde un punto de vista criminalístico, es decir, cuando los componentes de un suelo constituyen una evidencia física de interés policial en la investigación de un hecho delicivo.

2. Suelo como elemento de prueba

Sedimentos y suelos pueden llegar a ser importantes elementos de pruebas en una investigación judicial, por lo que pueden dar lugar a una prueba pericial que será presentada ante los tribunales. Es decir el suelo puede llegar a ser una prueba que permita establecer relación entre el lugar de los hechos y las personas u objetos involucrados en una investigación de un acto delictivo.

El suelo es un elemento traza, el cual cubre gran parte de la superficie terrestre, y que puede sufrir procesos de transferencia con materiales que pueden entrar en contacto con él (zapato, vehículos, herramientas, etc.), cumpliendo el principio de Edmund Locard (Technical Police Laboratory of Lyons, 1912): Cuando dos objetos entran en contacto, siempre hay transferencia de material. Los métodos de detección pueden no ser lo suficientemente sensibles para demostrar esta transferencia, o la pérdida de material transferido puede desaparecer rápidamente con el tiempo. Sin embargo, la trasferencia ha tenido lugar.

3. Conceptos generales

Hay que tener encuenta en el cotejo de suelos diviersos conceptos que son importantes a la hora de abordar un estudio de estas cartacterísticas.

Entre ellos se encuentra la diferencia entre muestras dubitadas, las cuales están directamente relacionadas con el accidente o crimen y que desconocemos su origen, y las indubitadas, las cuales conocemos su origen y que incluyen el lugar de los hechos.

Hay que tener encuenta el tipo de transferencia entre el lugar de los hechos y el soporte donde se han adherido, ya que esta puede ser superficial o en profundidad.

También el concepto de representabilidad a la hora de abordar el estudio, ya que en muchas ocasiones, la muestra adherida a los diferentes soportes es de pequeño tamaño, por lo que el investador debe valorar que grado de representatividad presenta respecto a su origen. Entre otras limitaciones se encuentra la mezcla de materales, procesos de dispersión por pérdida de material o de transferncia selectiva.

4. Técnicas analíticas

Son muy diversas las técnicas utilizadas en el análisis criminalístico de suelos, las cuales son capaces de caracterizar una muestra de suelo y su cotejo con otra relacionadas con un hecho criminal.

Entre las técnicas más utilizadas podemos diferenciar tres grupos. El primero sería la identificación del suelo según características morfológicas y físicas (ej. color, tamaño de partículas,etc.), así como de las propiedades de los distintos minerales presentes en el suelo (ej. forma de las partículas y textura de su superficie). Un segundo grupo entrarían las técnicas mineralógicas y químicas (ej. difracción de rayos X, técnicas cromatográficas y espectroscópicas, etc.). En tercer lugar incluiríamos el estudio de trazas biológicas (ej. microbiología, pólenes, etc.).

Debido a la escasez de muestra que en muchas ocasiones se recoge, por ejemplo en zapatos, es necesario seleccionar las

técnicas más adecuadas para la caracterización de dichas evidencias. Hay que seguir una metodología exhaustiva para obtener la mayor cantidad de datos para una caracterización adecuada de las muestras a cotejar.

La elección de las distintas técnicas analísticas depende principalmente de la disponibilidad de dichas técnicas en el laboratorio y de su poder de discriminación. Además hay que tener en cuenta otros factores como son la cantidad de muestra, la elección adecuada de las fracciones (tamaño de partícula) y la obtención de datos cuantitativos.

5. Casuística

Presentación de diversa casuística relacionada con el estudio de suelos.

Referencias

Alastair Ruffel and Jennifer Mckinley. Geoforensics. Wiley-Blackwell (2008).

Elisa Bergslien. An Introduccition to Forensic Geoscience, Wiley-Blackwell (2012).

Enrique Santillana. Análisis Criminalístico de Suelos. *"Técnicas De Investigación Criminal".* Editorial Dikinson, S.L., 635-661 (2012).

Kenneth Pye. Geological and Soil Evidence: Forensic Applications. CRC Press (2007).

Kenneth Pye and K.J. Croft. Forensic Geoscience: Principles, Technique and Applications. The Geological Society (2004).

K. Ritz, L. Dawson and D. Miller. Criminal and Environmental Soil Forensics. Springer (2009).

Rosa María Di Maggio y otros. Geología Forense: Geoscienze e Indagini Giudiziarie (2013).

Murray, R.C.. Evidence from the Earth "Foresic Geology and Criminal Invetigation" Mountain Press (2004).

Geoquímica isotópica en arqueología: los isótopos de Pb en los estudios de procedencia de muestras arqueológicas

Isotope geochemistry in archaeology: Pb isotopes in studies of the provenance of archaeological samples

García de Madinabeitia, S.[1]*, Gil Ibarguchi, J.I. [1, 2]

[1] Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, PO Box 644, 48080 Bilbao, Spain
[2] Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica – SGIker, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, PO Box 644, E-48080 Bilbao, Spain
* sonia.gdm@ehu.eus

Resumen: La geoquímica isotópica del Pb es una herramienta fundamental para la determinación del origen de las materias primas utilizadas en la elaboración de artefactos arqueológicos. Esta técnica, que viene siendo utilizada con éxito en las últimas décadas, no está exenta de problemas y requiere de una aplicación correcta. En este trabajo se exponen brevemente los fundamentos del sistema isotópico del Pb así como su aplicabilidad a los estudios de procedencia de muestras arqueológicas mediante el empleo de metodologías analíticas validadas que proporcionan exactitud y precisión suficientes. El Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica-SGIker de la UPV/EHU dispone de los protocolos necesarios para la obtención de resultados de calidad tanto de relaciones isotópicas de Pb como de composición de elementos trazas, ya sea a partir de muestras disueltas o mediante el micro-análisis en el caso de muestras muy valiosas. Se recomienda la utilización de diagramas específicos, así como la utilización conjunta de resultados isotópicos y elementales a fin de reducir los riesgos derivados de la simple comparación de los datos de isótopos de Pb en la asignación de fuentes.

Palabras clave: procedencia, isótopos de Pb, ICP-MS, LA-ICP-MS, arqueología

Abstract: The isotope geochemistry of lead is a basic tool in the research on the source of raw materials employed in the manufacture of ancient artefacts. This type of analyses has been employed during recent decades with notable success rates albeit it is not devoid of problems that must be assumed and solved in order to obtain proper conclusions. Here we summarize the basis of the Pb isotopic system and its usefulness in provenance studies. We also consider briefly the requirement of validated analytical protocols for quality results. Such procedures, as implemented in the Geochronology and Isotope Geochemistry Facility-SGIker of the UPV/EHU, allow to obtain reliable elemental and Pb isotopic results, not only on dissolved samples but also in valuable solid samples with minimum destruction. The combination of Pb isotopic and trace element determinations allows for avoiding possible risks in the mere use of Pb isotope ratios alone, being therefore most useful to locate ore mineral sites used to obtain raw materials for the manufacture of archaeological metal objects. We stress the use of analytical data in appropriate diagrams to improve the value of this technique employed.

Keywords: provenance, Pb isotopes, ICP-MS, LA-ICP-MS, archaeology

1. Introducción

Los estudios de procedencia de restos arqueológicos metálicos dirigidos a conocer el origen geológico de las materias primas constituyen un campo de gran interés en arqueología, siendo numerosos los trabajos desarrollados desde p.ej. Gobel (1942) hasta la actualidad (ej. Radivojević et al., 2019 y referencias incluidas). Condicionados por las capacidades analíticas disponibles en cada momento, estos estudios han tenido cuotas variables de éxito (Pernicka, 2014).

El desarrollo de los protocolos analíticos de isótopos de Pb hizo resurgir el interés por estas investigaciones, aplicándolos en principio a muestras metálicas de Pb (Brill y Wampler, 1967) y posteriormente a otros metales y aleaciones. Aunque algunos autores han puesto en duda la correcta aplicación de la geoquímica isotópica del Pb en determinados trabajos (ej. Radivojević et al. 2019) e incluso la validez de la técnica en si misma (ej. Budd et al., 1996), la relevancia de esta metodología está contrastada y avalada por un gran número de publicaciones relevantes. Es necesario hacer hincapié, no obstante, en la necesidad de combinar diferentes estrategias, tanto analíticas como de discusión que, unidas a los datos de isótopos de Pb, validen las conclusiones obtenidas.

2. Isótopos de Pb

El Pb tiene 4 isótopos estables: ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb y ^{208}Pb de los cuales únicamente el ^{204}Pb no procede de la desintegración radiactiva, mientras que los otros 3 son radiogénicos, esto es, proceden de la desintegración radiactiva de ^{238}U, ^{235}U y ^{232}Th, respectivamente.

En base a estas características, el sistema U-Th-Pb es utilizado regularmente en la datación de eventos geológicos y genera materiales con diferentes relaciones isotópicas de Pb según sus orígenes y edades.

Las diferencias en el comportamiento químico de los distintos isótopos de Pb son muy pequeñas, por lo que las relaciones isotópicas del Pb de un determinado mineral se mantienen prácticamente constantes, esto es, las relaciones isotópicas de un material arqueológico que contenga Pb serán las mismas que las de la materia prima con la que fue elaborado.

2.1. Análisis elemental y de relaciones isotópicas de Pb en muestras disueltas

Actualmente, el análisis de isótopos de Pb en muestras disueltas es una rutina bien establecida en diferentes laboratorios de todo el mundo. En el Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica-SGIker de la UPV/EHU se disuelven unos 10-50 mg de muestra, posteriormente el Pb que contiene es aislado mediante cromatografía iónica para finalmente ser analizado mediante MC-ICP-MS (ver detalles del procedimiento en Nocete et al., 2014). Esta técnica, si bien es destructiva, permite obtener resultados de alta precisión con errores inferiores al 0.02% (2SD) en todas las relaciones isotópicas. Además, previa separación de una pequeña alícuota, la misma disolución puede utilizarse para la cuantificación de los elementos mayores, traza y ultratraza mediante Q-ICP-MS siguiendo una metodología similar a la empleada para el análisis de rocas (cf. García de Madinabeitia et al., 2008)

2.2. Análisis elemental y de relaciones isotópicas de Pb en muestras sólidas

Para el micro-análisis de muestras con elevado valor museístico se han implementado en el mismo Servicio las rutinas necesarias de análisis elementales e isotópicos de Pb directamente sobre muestras sólidas con una mínima destrucción de la muestra mediante ablación láser y Q-ICP-MS o MC-ICP-MS (cf. García de Madinabeitia et al., 2017). Aunque la precisión de estos análisis es inferior a la obtenida a partir del análisis de muestra disuelta, en la mayoría de los casos es suficiente para diferenciar muestras con distintos orígenes.

2.3. Composición isotópica del Pb en yacimientos minerales

Una herramienta imprescindible para la realización de los estudios de procedencia de metales arqueológicos es el establecimiento de bases de datos que recojan las relaciones isotópicas del Pb en los distintos yacimientos minerales considerados posibles áreas fuente. Un

ejemplo pionero de estas bases de datos, ampliamente utilizado, es OXALID (http://oxalid.arch.ox.ac.uk, Gale and Stos-Gale, 2000) donde se recoge un gran número de datos de análisis de isótopos de Pb, principalmente de muestras arqueológicas y yacimientos minerales, analizados en el laboratorio Isotrace de Oxford. Con posterioridad han aparecido diversos trabajos que recogen análisis realizados en distritos mineros que pueden servir como dato de comparación para las muestras arqueológicas de interés (ej. Santos Zalduegui et al., 2004 para el S-SO de la Península Ibérica).

3. Riesgos y posibles errores en la utilización de los datos de isótopos de Pb

A continuación se señalan algunos parámetros que deben tenerse en cuenta para la correcta aplicación de la geoquímica isotópica del Pb en los estudios de procedencia de materiales arqueológicos metálicos.

En primer lugar conviene tener en cuenta que distintos yacimientos minerales pueden presentar signaturas isotópicas de Pb iguales, por lo que una coincidencia entre éstos y los artefactos arqueológicos no indica inequívocamente que dos muestras estén relacionadas genéticamente. Sin embargo, si un indicio minero y una muestra arqueológica presentan distintas relaciones isotópicas del Pb, sí puede descartarse la relación genética entre ambas. Por esta razón, es necesario que todas las posibles fuentes de una muestra sean conocidas para evitar errores de asignación.

Por otra parte, los procesos de reciclado de materiales y de mezcla de materias primas durante el proceso metalúrgico son un hecho constatado. La existencia de estos procesos de mezcla invalidaría completamente los resultados obtenidos, pues la signatura isotópica del Pb en la mezcla corresponderá a una intermedia entre las de los materiales empleados, representando cuantitativamente el porcentaje de cada uno de ellos.

Los gráficos utilizados clásicamente en los estudios de procedencia representan las variaciones de $^{208}Pb/^{206}Pb$ vs. $^{207}Pb/^{206}Pb$ y de $^{204}Pb/^{206}Pb$ vs. $^{207}Pb/^{206}Pb$, esto es se utilizan 3 relaciones diferentes para la caracterización completa del Pb. La utilización de otros parámetros menos habituales tales como la edad modelo, o μ ($^{238}U/^{204}Pb$) y κ ($^{232}Th/^{238}U$) posibilitan la obtención de gráficos con una definición mucho mayor y además ofrecen una visión aproximada de la edad geológica de los materiales, lo que incrementa la capacidad de los datos de isótopos de Pb en la asignación de fuentes (Albarède et al., 2012).

4. Sistemas isotópicos alternativos

La utilización de un sistema isotópico para la asignación de fuentes debe: (i) presentar relaciones isotópicas variables en las distintas muestras, con variaciones notablemente superiores a la precisión analítica; (ii) no debe presentar fraccionación durante el proceso metalúrgico; y (iii) idealmente las relaciones isotópicas deben ser características de cada yacimiento minero y homogéneas dentro del mismo. Las dificultades señaladas en la aplicación de los datos de isótopos de Pb y los avances en espectrometría de masas posibilitando la medida de relaciones isotópicas de otros metales han llevado a la propuesta por parte de diversos autores del uso de sistemas isotópicos que no presenten los problemas descritos en el caso del Pb. En este sentido cabe señalar por ejemplo los estudios de isótopos de Cu y Sn (ej. Baliana et al., 2013; Mason et al., 2016) que muestran la existencia de relaciones isotópicas de Cu ($\delta^{65}Cu$) o Sn diferentes en distintos tipos muestras así como la capacidad de las rutinas analíticas para diferenciarlas. No obstante, por el momento no puede descartarse la existencia de procesos de fraccionación durante el trabajo metalúrgico, habiéndose observado además heterogeneidades isotópicas de origen aún no determinado dentro de un mismo yacimiento mineral (Brugmann et al., 2017). Esto limita por el momento la utilidad de estos sistemas isotópicos en los estudios de procedencia.

5. Conclusiones

La aplicación de la geoquímica isotópica del Pb en estudios de procedencia de muestras arqueológicas metálicas

requiere, además de un exhaustivo protocolo analítico validado, un extenso conocimiento de las posibles fuentes de las materias primas utilizadas así como el uso de gráficos adecuados para evitar la obtención de conclusiones erróneas. Los datos de isótopos de Pb no permiten por sí solos asignar la fuente de la materia prima utilizada, por lo que es conveniente la utilización conjunta de otras metodologías que refrenden las conclusiones. De hecho, son muchos los trabajos que emplean simultáneamente datos de isótopos de Pb y de análisis multielementales (ej.: Nocete et al., 2014 y 2018, Murillo-Barroso, 2019). Por lo que concierne a los sistemas isotópicos alternativos, las capacidades analíticas actuales permiten establecer diferencias muestrales en las relaciones isotópicas de Cu y Sn tanto de muestras arqueológicas como de yacimientos minerales. Sin embargo, se considera que todavía es necesario un conocimiento más profundo de estos sistemas isotópicos, incluyendo las causas de su fraccionación, para poder aplicarlos con garantías en los estudios de procedencia de materiales arqueológicos.

Agradecimentos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos de investigación CGL2015-63530-P y GIU15/05. Los autores agradecen el apoyo técnico y humano del Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica-SGIker (UPV/EHU/ FEDER, EU).

Referencias

Albarède, F., Desaulty, A.M., Blichert-Toft, J. 2012. A geological perspective on the use of Pb isotopes in archaeometry. Archaeometry 54 (5), 853–867.

Balliana, E., Aramendía, M., Resano, M., Barbante, C., Vanhaecke, F. 2013. Copper and tin isotopic analysis of ancient bronzes for archaeological investigation: development and validation of a suitable analytical methodology. Anal. Bioanal. Chem. 405, 2973–2986.

Brill, R.H., Wampler, J.M. 1967. Isotope studies of ancient lead. Am. J. Archaeol. 71, 63–77.

Budd, P., Haggerty, R., Pollard, A.M., Scaife, B., Thomas, R.G. 1996. Rethinking the quest for provenance. Antiquity 70, 168-174.

Brugmann, G., Berger, D., Pernicka, E. 2017. Determination of the tin stable isotopic composition in tin-bearing metals and minerals by MC-ICP-MS. Geostand. Geoanal. Res. 41, 323-479.

Gale, N.H., Stos-Gale, Z.A. 2000. Lead isotope analyses applied to provenance studies. In: Ciliberto, E, Spoto, G (eds) Modern Analytical Methods in Art and Archaeology. Wiley, New York, 503–584.

García de Madinabeitia, S., Sánchez Lorda, M.E., Gil Ibarguchi, J.I. 2008. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. Anal. Chim. Acta 625, 117–130.

García de Madinabeitia, S., Sánchez-Lorda, M.E., Gil Ibarguchi, J.I., Badillo Larrieta, J.M. 2017. Elemental and Pb isotopic analysis of archaeological metals by Laser Ablation-Q/MC-ICP-MS: methods restrictions and application examples. In: Montero Ruiz, I., Perea, A. (Eds.), Archaeometallurgy in Europe V. CSIC, Madrid, 7-18.

Göbel, C.C.T.F. 1842. Űber den Einfluss der Chemie auf die Ermittelung der Völker der Vorzeit: Oder Resultate det chemischen Untersuchung metallishcher Alterthümer. Erlangen (Germany): Ferdinand Enke.

Mason, A.J., Powell, W.G., Bankoff, H.A.A, Mathur, R., Bulatovi, A., Filipovi, V., Ruiz, J. 2016. Tin isotope characterization of bronze artifacts of the central Balkans. J. Archaeol. Sci., 69, 110-117.

Murillo‐Barroso, M., Montero‐Ruiz, I., Nieto, J.M., Camalich Massieu, M.D., Martín Socas, D., Martinón‐Torres, M. (2019) Trace elements and lead isotopic composition of copper deposits from the eastern part of the Internal Zone of the Betic Cordillera (SE Iberia): application to provenance of archaeological materials. J. Iber. Geol. 46, 1-24.

Nocete, F., Sáez, R., Bayona, M.R., Nieto, J.M., Peramo, A., López, P., Gil-Ibarguchi, J.I., Inácio, N., García, S., Rodríguez, J. 2014. Gold in the Southwest of the Iberian Peninsula during the 3rd Millennium BC. J. Archaeol. Sci., 41, 691-704.

Nocete, F., Saez, R., Navarro, A.D., San Martin, C., Gil-Ibarguchi, J.I. 2018. The gold of the Carambolo Treasure: New data on its origin by elemental (LA-ICP-MS) and lead isotope (MC-ICP-MS) analysis. J. Archaeol. Sci., 41, 87-102.

Pernicka, E. 2014. Provenance determinacion of archaeological metal objects. In Roberts, B.W., Thornton, C.P. (eds.), Archaeometallurgy in Global Perspective. Springer Science+Business Media, New York, 239-268.

Radivojević, M., Roberts, B.W., Pernicka, E., Stos‐Gale, Z., Martinón‐Torres, M., Rehren, T., Bray, P., Brandherm, D., Ling, J., Mei, J., Vandkilde, H., Kristiansen, K., Shennan, S.J., Broodbank, C., 2019. The Provenance, use, and circulation of metals in the European Bronze Age: The state of debate. J. Archaeol. Res. 27, 131–185.

Santos Zalduegui, F.J., García De Madinabeitia, J.F., Gil Ibarguchi, J.I., Palero, F. 2004. A lead isotope database: the Los Pedroches – Alcudia area (Spain); implications for archaeometallurgical connections across southwestern and southeastern Iberia. Archaeometry, 46, 625-634.

Os desafios para a prospecção geoquímica na descoberta futura de Depósitos Minerais

Challenges for geochemical exploration in the future discovery of Mineral Deposits

Gonçalves, M.A.[1]*

[1] Departamento de Geologia e Instituto Dom Luiz, Edifício C6, Piso 4, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa
* mgoncalves@ciencias.ulisboa.pt

Resumo: O decréscimo na descoberta de novos depósitos minerais, aliado ao incremento da procura e diversificação das matérias primas usadas na indústria moderna, coloca uma série de novos desafios à prospecção mineral. A prospecção e mapeamento geoquímico sempre representou um dos pilares fundamentais na descoberta de depósitos minerais, mas a necessidade de procurar depósitos a maiores profundidades e inferir a sua existência a partir de sinais, muitas vezes ténues, à superfície requer que haja uma mudança de paradigma sobre a forma de usar e aplicar as ferramentas da geoquímica. Apresentam-se alguns exemplos: tratamento e refinamento de detecção de anomalias em dados com ruído elevado; integração multidimensional de quantidades maciças de dados; simulação de sistemas geológicos e de evolução da geomorfologia; mineralometria e geoquímica de elementos-traço em minerais pesados; refinamento de modelos metalogenéticos com parâmetros geoquímicos e mineralógicos.

Palavras-chave: Anomalias geoquímicas; Minerais pesados; Processamento de dados; Modelação geológica

Abstract: The number of newly discovered ore deposits has been decreasing, when at the same time there is an increase in demand and diversification of raw materials used in modern industry, which puts a series of challenges to the current practice of geochemical exploration. Geochemical exploration and mapping has always been one of the fundamental pillars in the discovery of ore deposits. However, the quest for the search of deeper deposits and the need to infer its existence from usually faint signals, requires a paradigm shift in the way we use and apply the available geochemical tools. Some examples are presented: processing and refinement in the detection of anomalies within a high-noise background; multidimensional integration of massive datasets; simulation of geologic systems and of landscape evolution; mineralometry and trace element geochemistry of heavy-minerals; mineralogical and geochemical refinement of metallogenetic models.

Keywords: Geochemical anomalies; Heavy-minerals; Data processing; Geological modelling

1. Introdução

Desde a década de 90 do século passado que as oportunidades de descobertas de novos depósitos minerais tem vindo a decrescer a nível mundial. As razões que justificam esta tendência não se esgotam num só motivo, no entanto, a incapacidade de as empresas abraçarem projectos inovadores e renovarem os modelos de prospecção é certamente uma parte do problema (Wood, 2016). A descoberta de depósitos minerais tem sido feita sobretudo nos primeiros 300 m de crosta. Contudo, verifica-se uma tendência nas últimas décadas de o número de depósitos minerais descobertos a maiores profundidades ter vindo gradualmente a aumentar (Fig. 1). Esta realidade aparentemente promissora, imediatamente se revela conservadora quando se constata que a clara maioria destes depósitos foram descobertos em contexto brownfield. Significa que, em muitos casos, se continuam a usar os mesmos modelos que são simplesmente extrapolados em contextos favoráveis com conhecimento geológico prévio.

O facto de os recursos minerais metálicos se encontrarem na categoria dos não-renováveis, criou igualmente a ideia, não devidamente justificável ou sequer sustentada, de que rapidamente atingiríamos o esgotamento desses recursos à medida que o número de descobertas de novos depósitos viesse a decrescer. No entanto, de um simples exercício especulativo sobre a geologia dos primeiros 1000 m de crosta, nada nos leva a inferir ou a concluir que a distribuição de depósitos minerais ocorra preferencialmente nos 300 m superficiais, ou que haja necessariamente uma forte heterogeneidade na sua distribuição profunda. Pelo contrário, tomando a crosta como um todo, a ocorrência de depósitos minerais deverá ser tão provável nos primeiros 300 m, quanto nas sequências de 300 m de crosta que se sucedem em profundidade. É esta a premissa, apresentada de uma forma simples, que justifica a tese de Mateus e Martins (2019) devidamente argumentada e quantificada, de que a exaustão física dos recursos minerais metálicos na crosta não deverá constituir um problema para o futuro próximo.

Esta visão mais optimista sobre o futuro de novas descobertas de depósitos minerais requer no entanto que o paradigma da prospecção mineral mude radicalmente, e que a integração do conhecimento geológico, geoquímico e mineralógico adquira novamente um papel fundamental na definição de novos alvos a prospectar. É nesse sentido que se apresentam algumas das abordagens que, na última década, têm vindo a procurar refinar a informação passível de ser extraída dos parâmetros químicos e mineralógicos das rochas da crosta.

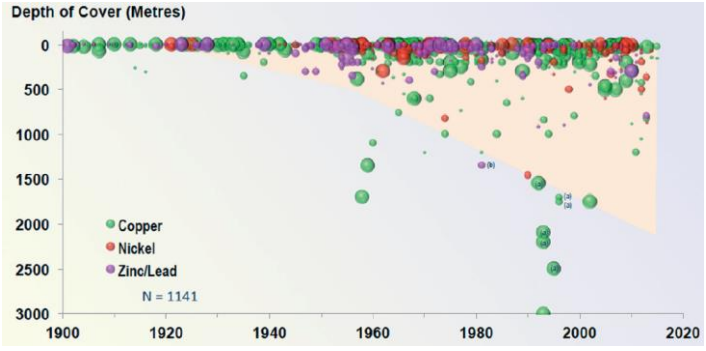


Fig. 1 – Distribuição dos depósitos de Cu, Ni e de Zn-Pb descobertos ao longo dos anos em função da sua profundidade (reproduzido de Arndt et al., 2017 a partir de Schodde, 2014).

2. Os Desafios

Apesar de o refinamento de modelos metalogenéticos permitir extrapolar o conhecimento geológico em profundidade, na realidade, tem sido sobretudo a geofísica a orientar o investimento na descoberta de depósitos profundos. O papel da prospecção geoquímica tem sido relevante sobretudo nos estádios mais precoces dos projectos, e menos decisiva no momento de definir alvos. Contudo, através do refinamento do tratamento

numérico de dados, incremento da capacidade analítica e uso de indicadores mineralógicos (e mesmo biológicos), tem vindo a demonstrar-se eficaz na descoberta de novos alvos. Alguns exemplos serão apresentados com aplicações a sistemas metalogenéticos do ciclo Varisco em Portugal.

2.1 Processamento de dados geoquímicos

O uso de mapas de distribuição geoquímica de elementos será porventura uma das ferramentas básicas mais amplamente usada em prospecção. No entanto, nas últimas décadas o desafio tem sido definir, identificar e separar potenciais halos anómalos em conjuntos de dados com elevado ruído (fundo). A pertinência desta abordagem resulta na detecção de sinais geoquímicos que podem decorrer da dispersão de elementos de interesse em rochas encaixantes, e por processos físico-químicos de superfície que geram os solos e sedimentos que são normalmente amostrados e analisados. Se o depósito aflora ou se encontra muito próximo da superfície, o sinal geoquímico obtido será necessariamente forte. O mesmo não acontece caso a mineraliza-ção ou o processo que a gera seja mais profundo.

Desde o trabalho pioneiro de Cheng et al. (1994) que se tem demonstrado que a distribuição geoquímica dos elementos na crosta pode ser simulada com modelos multifractais (e.g., Gonçalves, 2001; Agterberg, 2007). A quantificação de limiares anómalos para distribuições geoquímicas passou assim de uma simples determinação empírica para um valor sustentado teoricamente. O desenvolvimento de mapeamento da singularidade (Cheng, 2007) foi um dos corolários desta abordagem para a detecção de anomalias ténues e subtis em mapas geoquímicos com ruído elevado. A sua aplicação à geoquímica de rocha total de superfície no couto mineiro da Panasqueira (Gonçalves et al., 2018) permitiu delinear diversos halos de alteração hidrotermal e mineralizante nas rochas encaixantes do Complexo Xisto-Grauváquico, compatíveis com o estabelecimento de um sistema de circulação hidrotermal extenso, enraizado no granito profundo (no pressuposto de ser um corpo único) responsável pelo desenvolvimento do sistema filoniano da Panasqueira. Mais recentemente, a mesma metodologia permitiu identificar a potencial extensão (profunda) do eixo vulcânico do anticlinal do Cercal para SE da Falha da Messejana na Faixa Piritosa Ibérica (Gonçalves e Mateus, subm.).

Acresce ainda o grau de sofisticação e refinamento que presentemente se consegue com as modernas técnicas de tratamento de grandes quantidades de dados e integração de informação de natureza distinta (Zuo et al., 2019), resultado da acumulação de décadas de prospecção, e que podem revelar áreas ainda não devidamente exploradas, ou relançar a pesquisa de matérias primas até então descartadas por não serem objecto de interesse económico.

2.2 Mineralometria e geoquímica de elementos-traço em minerais pesados

Os processos hidrotermais de interacção água-rocha podem, normalmente, envolver volumes significativos de rocha encaixante que, em função da sua natureza, não possuem o mesmo grau de reactividade com o fluído. Contudo, tem vindo a ser verificado que os processos de troca química entre fases fluidas e minerais usualmente tidas como pouco reactivas pode na realidade ser substancial. Clark e Williams-Jones (2004) proposeram o uso de rútilos na pesquisa de depósitos minerais metamorfizados na premissa de que processos metassomáticos deixam uma assinatura de vários elementos-traço nestes minerais. A validade desta abordagem tem vindo a ser corroborada recentemente, em particular no caso da Panasqueira no mesmo contexto anteriormente mencionado (Carocci et al., 2019) e em trabalhos actualmente em curso na região de Segura, em Castelo Branco (Grácio et al., 2019) na definição de zonas mineralizadas de Sn e W e potenciais halos de alteração.

3. Perspectivas Futuras

O grau de miniaturização que alguns equipamentos atingem, a facilidade e volume de recolha de dados e a capacidade de usar meios autónomos de

aquisição desses mesmos dados, vai colocar o uso de técnicas de tratamento e processamento de dados maciços (*big data*) e de aprendizagem (*machine learning*) na ordem do dia (Zou et al., 2019). Há ainda a juntar diversos exemplos, como seja, o refinamento do estudo cristalo-químico da incorporação do Al em plagioclases, que pode ser fundamental para determinar a fertilidade de sistemas hidrotermais do tipo pórfiro cuprifero (Williamson et al., 2016), ou a incorporação de Au em plantas ou fungos que revelam a presença de mineralizações profundas e desvendam a química redox do Au em condições de sub-superfície (Lintern et al., 2013; Bohu et al., 2019). Em áreas fortemente dominadas por rególito, como a Austrália Ocidental, é fundamental modelar a evolução da paleo-topografia e assim determinar que fluxos geoquímicos nos podem indicar a fonte de depósitos minerais profundos outrora sujeitos a erosão, transporte e deposição (González-Alvarez et al., 2019). Por fim, saliente-se a sofisticação dos modelos computacionais dinâmicos, que hoje permitem incorporar o conhecimento geológico, a deformação tectónica, e a geofísica (Li et al., 2019) aos quais será uma questão de tempo até poderem incorporar a modelação dinâmica de sistemas hidrotermais e geoquímicos complexos e padrões de distribuição geoquímica na crosta.

Agradecimentos

Este trabalho recebeu financiamento FCT através do projecto UID/GEO/50019/2013 (IDL).

Referências

Agterberg, F., 2007. New Applications of the Model of de Wijs in Regional Geochemistry, Mathematical Geology, 39, 1-25

Ardnt, N.T., Fontboté, L., Hedenquist, J.W., Kesler, S.E., Thompson, J.F.H., Wood, D.G., 2017. Future Global Mineral Resources, Geochemical Perspectives, 6, 1-171.

Bohu, T., Anand, R., Noble, R., Lintern, R., Kaksonen, A.H., Mei, Y., Cheng, K.Y., Deng, X., Veder, J.P., Bunce, M., Power, M., Verrall, M., 2019. Evidence for fungi and gold redox interaction under Earth surface conditions, Nature Communications, 10:2290.

Carocci, E., Marignac, C., Cathelineau, M., Truche, L., Lecomte, A., Pinto, F., 2019. Rutile from Panasqueira (Central Portugal): An excellent pathfinder for wolframite deposition. Minerals, 9(1), 9.

Cheng, Q., 2007. Mapping singularities with stream sediment geochemical data for prediction of undiscovered mineral deposits in Gejiu Yunnan Province, China, Ore Geol. Rev., 32, 314-324.

Cheng, Q., Agterberg, F.P., Ballantyne, S.B., 1994. Separation of geochemical anomaly from background by fractal methods. Journal Geochemical Exploration, 51, 109–130.

Clark, J.R., Williams-Jones, A.E., 2004. Rutile as a potential indicator mineral for metamorphosed metallic ore deposits. Divex, 7 (Sous-Project SC-2), 18p.

Gonçalves, M.A., 2001. Characterization of geochemical distributions using multifractal models. Mathematical Geology, 33, 41-61

Gonçalves M.A., Mateus A., Pinto F., Vieira R., 2018. Using multifractal modelling, singularity mapping, and geochemical indexes for targeting buried mineralization: application to the W-Sn Panasqueira ore-system, Journal of Geochemical Exploration, 189, 42-53.

Gonçalves, M.A., Mateus, A., 2019. Delimiting geochemical anomalies in the exploration of covered deposits with multifractal methods and using stream sediment data from the Iberian Pyrite Belt, Southwest Iberia. Ore Geology Reviews, submitted.

González-Álvarez, I., Salama, W., Hilliard, P., Ibrahimi, T., LeGras, M., 2019. Landscape evolution and geochemical dispersion of the DeGrussa Cu-Au deposit, Western Australia, Ore Geology Reviews, 105, 487-513.

Grácio, N., Salgueiro, R., Gaspar, M., 2019. Óxidos de titânio aluvionares da Região de Segura (Catelo Branco, Portugal): um guia de prospeção para Sn e W. CIG 2019

Li, X., Yuan, F., Zhang, M., Jowitt, S.M., Ord, A. Zhou, T., Dai, W., 2019. 3D computational simulation-based mineral prospectivity modelling for exploration for concealed Fe–Cu skarn-type mineralization within the Yueshan orefield, Anqing district, Anhui Province, China, Ore Geology Reviews, 105, 1-17.

Lintern, M., Anand, R., Ryan, C., Paterson, D., 2013. Natural gold particles in Eucalyptus leaves and their relevance to exploration for buried gold deposits, Nature Communications, 4:2614.

Mateus, A., Martins, L., 2019. Challenges and opportunities for a successful mining industry in the future, Boletín Geológico y Minero, 130, 99-121.

Schodde, R., 2014. The global shift to undercover exploration - How fast? How effective? SEG2014 Conference, Keystone, Colorado, 30 September 2014.

Williamson, B.J., Herrington, R.J., Morris, A., 2016. Porphyry copper enrichment linked to excess aluminium in plagioclase. Nature Geoscience, 9, 237-241.

Wood, D., 2016. We Must Change Exploration Thinking in Order to Discover Future Orebodies, SEG Newsletter, 105, 16-19.

Zuo, R., Xionga, Y., Wang, Y., Carranza, E.J.M., 2019, Deep learning and its application in geochemical mapping, Earth-Science Reviews, 192, 1-14.

Biogeoquímica e mineralogia ambiental em contexto de contaminação mineira

Biogeochemistry and environmental mineralogy in mining contamination

Valente, T. [1]*

[1] Instituto de Ciências da Terra, Polo da Universidade do Minho, Departamento de Ciências da Terra, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal
* teresav@dct.uminho.pt

Resumo: Em contexto de contaminação mineira, a água tem pertinência especial. Nesta conferência dá-se relevo às águas de drenagem ácida pela sua expressão mundial e pelos fenómenos biogeoquímicos que lhe estão associados. Apresentam-se cenários de contaminação condicionados pela evolução de resíduos mineiros e com base em exemplos de casos mostram-se manifestações típicas em contextos climáticos e paragenéticos distintos. A drenagem ácida constitui ambientes extremos, logo possuem baixa biodiversidade e são colonizados por organismos específicos. Por sua vez, geram-se produtos de neoformação que reflectem as novas condições de equilíbrio termodinâmico – precipitados de drenagem ácida. Esta colonização de natureza acidófila e o controlo exercido pela mineralogia servem propósitos de monitorização ambiental. Assim, sugerem-se as macroalgas (*e.g.*, *Euglena mutabilis*) e os precipitados de drenagem ácida (e.g., jarosite) como indicadores do grau de contaminação. A sua integração com parâmetros clássicos (*e.g.*, pH, sulfato, metais) auxulia processos de monitorização ambiental, contribuindo para uma caracterização mais completa.

Palavras-chave: resíduos mineiros; água de mina, drenagem ácida, interação mineral-água-biosfera, indicadores

Abstract: In the context of mining contamination a special attention is given to acid mine drainage for its worldwide expression, biogeochemical and/or biomineralization phenomena and, due to the properties of the affected systems.
This conference presents scenarios of contamination, which are controlled by the biogeochemical and mineralogical evolution of sulfide-rich wastes. By using case studies, the most typical manifestations are shown for distinct climatic and paragenetic contexts. Acid mine drainage environments have low biodiversity, being only colonized by specific organisms. In turn, there are neoformed products (AMD-precipitates) that reflect the new thermodynamic conditions.
The acidophilic type of colonization and the influence of mineralogy may serve environmental monitoring purposes. Thus, macroalgae (*e.g., Euglena mutabilis*) and ochre products (*e.g.,* Jarosite) are suggested as indicators of the contamination degree. Their integration with classical parameters (*e.g.,* pH, sulfate, and metals) helps in monitoring procedures, contributing to a more complete environmental characterization.

Keywords: mine wastes, mine water, acid mine drainage, mineral-water-biosphere interaction indicators.

1. Introdução

Os ambientes perturbados pela actividade mineira têm as suas características condicionadas pela evolução dos materiais geológicos mobilizados. Assim, os contextos de contaminação mais graves relacionam-se com a presença de materiais reactivos, como os sulfuretos portadores de ferro. Da sua dissolução oxidativa resultam as águas de drenagem ácida, mundialmente reconhecidas como um dos principais problemas ambientais da indústria mineira. Este processo designa-se frequentemente pela abreviatura AMD (da literatura anglo-saxónica, "Acid Mine Drainage"). Nesta conferência apresentam-se exemplos que ilustram distintos cenários de contaminação, bem como os mecanismos que estão na sua origem e as respectivas consequências ambientais. O estudo da evolução biogeoquímica e mineralógica dos ambientes contaminados proporciona ferramentas que podem tornar a sua monitorização e modelação mais eficaz.

2. Resíduos mineiros

De entre as infra-estruturas com maior impacte no sector mineiro tradicional (metálico) referem-se as associadas à acumulação de resíduos: escombreiras e barragens de rejeitados. Estas constituem o destino final dos resíduos de extracção e tratamento mineralúrgico, respectivamente, e merecem especial atenção na fase de abandono das explorações. São especialmente contaminantes pela granulometria fina das partículas e pelo carácter quase sempre irreversível do depósito final.

Neste item apresentam-se os processos de interacção mineral-água-biosfera que intervêm na evolução dos resíduos. Por exemplo, em presença de sulfuretos, a evolução supergénica tem consequências especiais, mediante a formação de AMD, com elevado potencial de contaminação.

2. Águas de mina e drenagem ácida

De uma maneira geral, as águas de drenagem mineira são entendidas como soluções aquosas resultantes da evolução dos materiais geológicos motivada pela interacção mineral-água-biosfera nos ambientes em que circulam. É nas escombreiras, à mercê de caprichos meteorológicos, que se geram as cargas poluentes mais significativas devido aos atributos geoquímicos dos materiais que sofrem dissolução.

Apresentam-se exemplos que ilustram a formação de águas de drenagem em vários contextos mineiros, tais como: i) descarga de galerias e de trabalhos de extracção (água de mina e água de cortas); ii) águas de infiltração de stocks de minério e escombreiras; iii) efluentes provenientes de operações de extracção e processamento mineral; iv) descargas a partir de barragens de finos, lagoas e pilhas de lixiviação.

Há diversos sistemas de classificação de águas de drenagem (Valente, 2016). Um dos mais comuns expressa-se através do diagrama de Ficklin, que se baseia na relação entre pH e teor de metais (Ficklin et al., 1992). A Figura 1 mostra o exemplo desta classificação aplicada a algumas cortas da Faixa Piritosa Ibérica, que se enquadram no âmbito das AMD (pH < 4.0). Estas águas merecem destaque pela sua expressão global e pela gravidade dos processos de contaminação (Fernández-Rubio, 1986). É um fenómeno típico em praticamente todas as regiões do mundo, associado às explorações de carvão e de metais, em depósitos com sulfuretos reactivos.

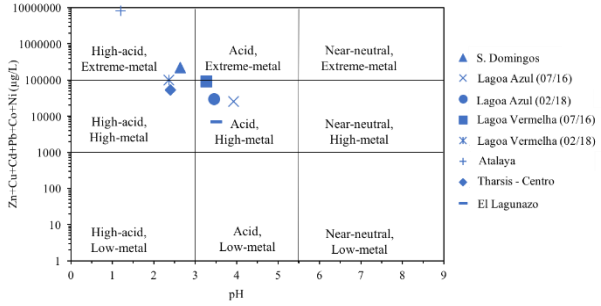


Fig. 1 – Diagrama de Ficklin para cortas da FPI. Fonte: Gomes et al (2019).

O processo AMD, com origem na dissolução oxidativa dos sulfuretos, tem sido objecto de estudo em extensa e diversificada bibliografia. Podem citar-se numerosos estudos que descrevem os mecanismos reaccionais que geram e controlam o processo. São referências clássicas, os trabalhos de Keith and Vaughan (2000) e McKibben and Barnes

(1986). É igualmente numerosa a bibliografia que reporta as propriedades e consequências ambientais da drenagem ácida. Citam-se aqui alguns exemplos de casos com grande destaque para a Faixa Piritosa Ibérica, uma das maiores províncias metalogénicas do mundo (*e.g.*, Bobos et al., 2006; Gomes & Favas, 2006; Gomes et al., 2016; Grande et al., 2013; Olías et al, 2019; Ribeiro et al., 2013; Sánchez España et al., 2008; Valente et al., 2013).

Nesta conferência abordam-se os processos de interacção mineral-água-biosfera que ajudam a interpretar o comportamento biogeoquímico de alguns elementos relevantes (*e.g.*, Fe, Al, Cu, Zn, As, S). Mostra-se como a mobilidade destes elementos é controlada por uma interação de 1ª geração, associada à dissolução da paragénese primária, e por uma interação de 2ª geração, associada à paragénese secundária (Valente, 2016). Esta última tem um carater cíclico, na medida em que depende de fenómenos de precipitação-dissolução a que estão sujeitas as fases hospedeiras metaestáveis.

3. Biogeoquímica e indicadores ecológicos

A função de microorganismos quimioautotróficos, como o *Acidithiobacillus ferrooxidans* e o *Acidithiobacillus thiooxidans*, na oxidação dos sulfuretos é desde há muito reconhecida. No entanto, o domínio Eukarya tem aqui também um papel importante. Como resultado da sua complexidade química, os sistemas AMD têm baixa biodiversidade, embora possam apresentar elevadas quantidades de biomassa acidófila. São frequentemente reportados *blooms* de algas nos ecossistemas afetados. Com base em exemplos de casos apresentam-se os principais grupos de algas com carácter indicador e discute-se o contraste que se pode observar em distintos contextos paragenéticos e climáticos. A Figura 2 ilustra aspectos da colonização dos substratos ocres por algas acidófilas típicas de ambiente mineiro. Estas algas, juntamente com os Bacteria e Archaea, controlam a evolução biogeoquímica e mineralógica da AMD. A Figura 2 (baixo) mostra exemplos de interação mineral-água-biosfera.

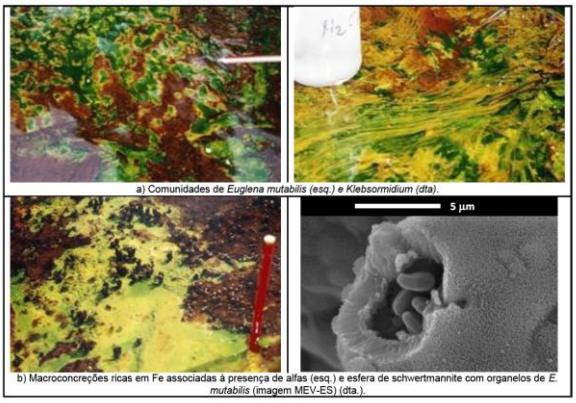


Fig. 2 – Colonização de ambientes de drenagem ácida por algas acidófilas. Fonte: Valente & Gomes (2007).

4. Indicadores mineralógicos

A evolução da AMD traduz-se na formação de neoformações, que se designam habitualmente por precipitados-AMD. Estes compreendem uma grande variedade de minerais e incluem também materiais amorfos ou de baixa cristalinidade, por vezes na gama nanométrica (Valente et al., 2015). Referem-se, por serem os mais abundantes e geralmente ubíquos: sais solúveis (Fig. 3) que ocorrem como eflorescências; produtos ocres constituídos por misturas de óxidos-hidróxidos e hidroxisulfatos de ferro; crustificações que representam um estado mais evoluído formando couraças duras, no seio das quais os diversos minerais são aglutinados por acção de agentes cimentantes (*e.g.*, goethite, scorodite) (Valente et al., 2019). Os precipitados-AMD reflectem as condições hidroquímicas e ambientais em que se formam, pelo que têm também o papel de indicadores. Por exemplo, a jarosite ocorre nos piores cenários de contaminação, servindo para diagnosticar eventos súbitos ou disruptivos em que há incremento de reactividade dos resíduos.

5. Conclusão

De entre os problemas ambientais mais complexos e difíceis de solucionar em contexto mineiro referem-se os associados à drenagem ácida, responsável pela contaminação da água, solo e

frequentemente pela degradação completa de ecossistemas.

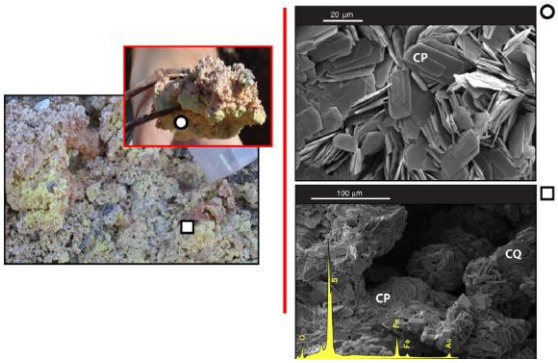


Fig. 3 – Associação de sulfatos de ferro dominada por copiapite (CP) e coquimbite (CQ) (MEV-ES e espectros EDS). Fonte: Valente et al. (2013).

Os casos de estudo ilustraram processos de natureza biogeoquímica e mineralógica, que nalguns casos podem conduzir a biomineralização. Discutiu-se a pertinencia de investigar novas ferramentas que proporcionem uma caracterização mais completa. Neste contexto, sugerem-se as macroalgas (*e.g. Euglena mutabilis*), e os produtos ocres, como indicadores eficazes que contribuem para ultrapassar desafios metodológicos associados à monitorização destes ambientes.

Agradecimentos

A autora agradece ao Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, ao Instituto de Ciências da Terra, project ICT (UID/GEO/04683/2013) com referência POCI-01-0145-FEDER-007690, e ao projecto Nano-MINENV number 029259 pela disponibilidade de meios de investigação. Agradece também a todos os colegas que têm permitido a sua evolução nesta área de conhecimento.

Referências

Abreu, M.M., Batista, M.J., Magalhães M.C., Matos, J.X., 2010. Acid mine drainage in the Portuguese Iberian Pyrite Belt in: Brock C. Robinson (Ed.), Mine Drainage and Related Problems. Nova Science Publishers, New York., 70.

Bobos, I.; Durães, N., Noronha, F. 2006. Mineralogy and geochemistry of mill tailings impoundments from Algares (Aljustrel), Portugal: Implications for acid sulfate mine waters formation. J. Geochem. Explor., 88, 1–5.

Candeias, C., Ávila, P., Ferreira da Silva, E., Salgueiro, A., Teixeira, J.P. 2014 Acid mine drainage from the Panasqueira mine and its influence on Zêzere river (Central Portugal). J Afr Earth Sci., Vol. 99 (2014), p. 705-712.

Fernández-Rubio, R. 1986. Abandono de Minas. Impacto Hidrológico. IGME. Madrid. 267 pp.

Gomes, M.E., Favas, P. 2006). Mineralogical controls on mine drainage of the abandoned Ervedosa tin mine in north-eastern Portugal. Appl. Geochem., 21, 1322–1334.

Gomes, P., Valente, T., Pereira, P. 2018. Addressing Quality and Usability of Surface Water Bodies in Semi-Arid Regions with Mining Influences. Environ. Process. 5, 707-725. doi.org/10.1007/s40710-018-0329-0.

Gomes, P., Valente, T., Cordeiro, M., Moreno, F. 2019. Hydrochemistry of pit lakes in the Portuguese sector of the Iberian Pyrite Belt. E3S Web of Conferences 98, WRI-16, 09007.

Grande, J.A., Valente, T., de la Torre, M.L., Perez-Ostale, E., Cerón, J.C., Santisteban, M. 2013. Characterization of acid mine drainage sources in the Iberian Pyrite Belt: base methodology for quantifying affected areas and for environmental management. Environ. Earth Sci., 71, 2729-2738.

Olías, M., Canovas, C., Basallote, M., Macías, F., Pérez-López, R., Moreno González, R., Millán-Becerro, R., Nieto, J.M. 2019. Causes and impacts of a mine water spill from an acidic pit lake (Iberian Pyrite Belt). Environ Pollut. 250, 127-136.

Sánchez España, J., López-Pamo, E., Santofimia, E., Diez Ercilla, M. 2008. The acidic mine pit lakes of Iberian Pyrite Belt: An approach to their physical limnology and hydrogeochemistry. Appl Geochem 23,1260-1287.

Keith, C.N., Vaughan, D.J. 2000. Mechanisms and rates of sulphide oxidation in relation to the problems of acid rock (mine) drainage. The Mineralogical Society Series, 9, 117–139.

McKibben, A.A., Barnes, H.L. 1986. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures. Geochim et Cosmochim Acta 50, 1509–20.

Ribeiro J., Taffarel S., Sampaio C., Flores D., Silva, L. 2013. Mineral speciation and fate of some hazardous contaminants in coal waste pile from anthracite mining in Portugal. Int. J. Coal Geol., 109, 15-10.

Valente, T., Gomes, C.L., 2007. The role of two acidophilic algae as ecological indicators of acid mine drainage sites. J. Iberian Geol. 33, 283-294.

Valente, T., Grande, J.A., de la Torre, M.L., Santisteban, M., Cerón, J.C. 2013. Mineralogy and environmental relevance of AMD-precipitates from the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt (SW, Spain). Appl. Geochem. 39, 11-25.

Valente, T., Gomes P., Sequeira Braga, M.A. Dionisio, A.; Pamplona, J.; Grande, J.A. (2015) Iron and arsenic-rich nanoprecipitates associated to clay minerals in sulfide-rich waste dumps. Catena, 131, 1-13.

Valente, T. 2016. Equilíbrio e evolução de resíduos mineiros. Provas de Agregação apresentadas na Universidade do Minho, Trabalho não publicado.

La Luna: de nuestros orígenes al futuro de la humanidad hacia el espacio

The Moon: from our origins to the future of humankind towards space

Martínez-Frías, J.[1]*

[1] A Instituto de Geociencias, IGEO (CSIC-UCM), c/ Doctor Severo Ochoa 7. Edificio Entrepabellones 7 y 8, planta 4ª. 28040 Madrid, España
* j.m.frias@igeo.ucm-csic.es

Resumen: Somos la "Generación del Espacio". La humanidad está a punto de dar el salto en su migración hacia Marte, como primer destino planetario, y la llegada a la Luna --cuyo 50 aniversario se conmemora este año--, ya ha supuesto un paso de gigante. Todo ello supone un desafío científico, tecnológico y socio-cultural, que requiere una colaboración multidisciplinar y que, sin duda, ampliará nuestro conocimiento sobre la Naturaleza y el Universo y abrirá también nuevas y apasionantes cuestiones. Esta contribución (conferencia plenaria) se enmarca, desde el punto de vista general, en este 50º aniversario y, desde el punto de vista específico, incide en aspectos geológicos, cosmogeoquímicos y también geoéticos y astrobioéticos. Se explicarán las hipótesis genéticas sobre el origen de la luna, su evolución y principales procesos geológicos, las carácterísticas cosmogeoquímicas de los tipos de rocas y del regolito y sus recursos naturales (incluido el agua) para la futura habitabilidad y el establecimiento de bases semi-permanentes o permanentes. Finalmente, se incidirá en las actividades que venimos realizando en Canarias, como análogos de exploración e investigación.

Palabras clave: Luna, cosmogeoquímica, recursos, análogos, habitabilidad

Abstract: We are the "Space Generation". Humankind is on the fringe of our future migration towards Mars, as first planetary destination. The Moon –whose 50th Anniversary of the first lunar landing we are commemorating—has already been a giant leap forward. All this involves scientific, technological and social-cultural challenges, which require multidisciplinary collaborations and that, without any doubt, will expand our knowledge about Nature and the Universe, opening new exciting questions. This contribution (plenary talk) is set, from a general perspective, in the framework of this 50th Anniversary. The main topics which will be tackled include, among others: the origin, evolution and geological processes of the Moon, the cosmogeochemical features and main types of lunar rocks, the composition of the regolith, and its potential natural resources (including water) for the future habitability and semi-permanent (or permanent) lunar outposts, and further geoethical and astrobioethical issues. Finally, the activities that we are currently carrying out in the Canary Islands, as analogs for future exploration and research, will be also described.

Keywords: The Moon, cosmogeochemistry, resources, analogs, habitability

Geoquímica dos Processos Exógenos

Geoquímica de Procesos Exógenos

Apresentações Orais | Presentaciones Orales

Geoquímica da camada superficial de solos da Ilha do Sal (Cabo Verde)

Geochemistry of topsoils from Sal Island (Cape Verde)

Marques, R.[1]*, Prudêncio, M.I.[1], Rocha, F.[2,3], Ferreira da Silva, E.A.[2,3], Russo, D.[1], Costa, C.[2,3], Cerqueira, Â.[3]

[1] Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C2TN), Departamento de Engenharia e Ciências Nucleraes (DECN), IST, Universidade de Lisboa, Estrada Nacional 10 (km 139.7), 2695-066 Bobadela, Portugal
[2] GeoBioTec, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[3] Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
* rmarques@ctn.tecnico.ulisboa.pt

Resumo: Solos de diferentes formações geológicas da Ilha do Sal (Cabo Verde) foram analisados por fluorescência de raios-X e análise por activação com neutrões. A amostragem dos 53 solos (camada superficial: 0-20 cm) foi efectuada de acordo com as recomendações do IGCP 259 ("International Geochemical Mapping"). Os padrões geoquímicos das medianas dos solos das ilhas de Santiago, Fogo, Brava e Sal relativamente à mediana dos solos de Bowen (1979) apresentam uma tendência semelhante. A ilha do Sal distingue-se por ser mais rica (razão > 2) em Fe, Sc, Cr, Mn, Co, Eu, Ta e W, e mais pobre (razão < 0.5) em Rb e Cs. Comparativamente às outras ilhas de Cabo Verde, o Sal distingue-se por teores mais baixos de Zn, Ga, terras raras intermédias (TRI) e pesadas (TRP), e Hf. Encontra-se ainda nos solos do Sal uma variação nos teores de TR associada a um fracionamento significativo entre TR leves e TRP. As variações significativas observadas nos teores dos elementos químicos estudados nos solos da Ilha do Sal indicam uma heterogeneidade elevada na composição química da rocha-mãe/magmas, associado a um grau de meteorização baixo, conduzindo a solos incipentes no clima árido desta ilha.

Palavras-chave: Geoquímica, Cabo Verde, Ilha do Sal, Terras raras, Clima árido

Abstract: Soils developed on different geological formations of the Sal Island (Cape Verde) were analised by X-ray fluorescence and neutron activation analysis. The sampling of the 53 topsoils (0-20 cm) was performed according to the recommendations of the IGCP 259 ("International Geochemical Mapping"). The geochemical patterns of the median values of the Santiago, Fogo, Brava and Sal topsoils show a similar trend, relative to the median values of Bowen (1979). Sal Island is distinguished by higher contents (ratio > 2) in Fe, Sc, Cr, Mn, Co, Eu, Ta and W, and lower contents (ratio <0.5) of Rb and Cs. Sal also have the lowest values of Zn, Ga, middle and heavy rare earth elements (MREE and HREE), and Hf when compared with the other islands. In Sal topsoils, a REE variation associated with a significant fractionation between light REE and HREE is also found. The significant variations observed in the chemical elements contents of Sal topsoils point to a high heterogeneity of the chemical composition of the parent rock/magma, associated to a low weathering degree, leading to incipient soils in the arid climate of this island.

Keywords: Geochemistry, Cape Verde, Sal Island, Rare earth elements, Arid climate

1. Introdução

O arquipélago de Cabo Verde, composto por 10 ilhas, localiza-se no oceano Atlântico, e juntamente com os Açores, Madeira e ilhas Canárias constituem a Macaronésia. Cabo Verde encontra-se dividido em dois grupos de ilhas – Barlavento e Sotavento – de acordo com a sua posição relativamente aos ventos alísios. A ilha do Sal, com uma área de 216 km^2, encontra-se no grupo de barlavento, na zona nordeste do arquipélago (Fig.1).

Topograficamente é a ilha mais plana do arquipélago, apresentando-se bastante erodida e com apenas alguns montes isolados. Destes, o de maior dimensão (406 m de altitude) é o Monte Grande localizado na zona mais nordeste da ilha (Torres *et al.*, 2002, 2010; Zazo *et al*., 2007). O Sal (juntamente com Boa Vista e Maio) corresponde a uma das ilhas mais antigas do arquipélago (≈ 26 Ma). O seu clima é tropical seco, sendo considerada a ilha mais árida do arquipélago (Zazo *et al*., 2007).

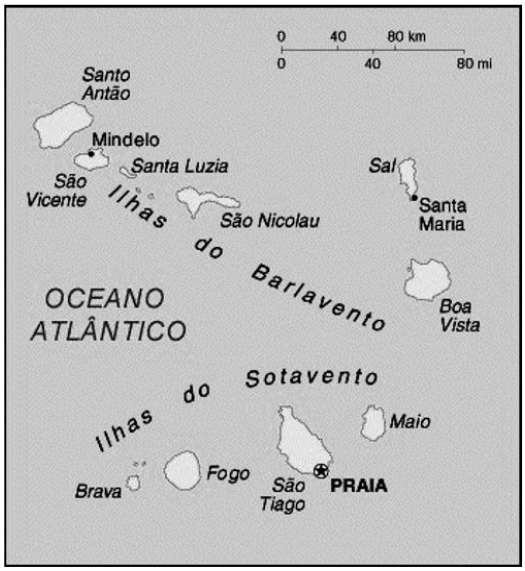


Fig. 1 – Localização da ilha do Sal no arquipélago de Cabo Verde (www.cidadanialusofona.wordpress.com)

As principais sequências vulcano-estratigráficas da Ilha do Sal são: i) o Complexo Eruptivo Antigo (lavas submarinas e hialoclastitos de basalto alcalino); ii) Formação Eruptiva Principal (mantos subaéreos/submarinos de basaltos olivínicos alcalinos e nefelinitos); iii) Complexo da Ponta do Altar-Baleia (escoadas subaéreas/submarinas de basaltos alcalinos separadas de uma fase superior de nefelinitos, e por um depósito marinho de calcarenito); iv) Formação Eruptiva da Serra Negra (mantos subaéreos/submarinos de basaltos alcali-olivínicos); e v) Formação do Monte Grande – Pedra Lume (lava e piroclastos de nefelinitos e melilititos olivínicos). Existem ainda depósitos do Quaternário (Silva *et al*., 1990; Torres *et al*., 2002, 2010; Zazo *et al*., 2007).

Estudos realizados por Marques *et al.* (2012, 2014, 2016) mostraram como as concentrações dos elementos químicos em solos de Santiago, Fogo e Brava podem variar significativamente com diferentes factores tais como a rocha-mãe, a topografia, o clima e a contribuição atmosférica nestas ilhas de Cabo Verde. Neste trabalho apresentam-se os primeiros resultados químicos de amostras totais (ϕ < 2 mm) de 53 solos (camada superficial: 0-20 cm) da Ilha do Sal (Cabo Verde), tendo como objectivo a avaliação e distribuição dos elementos químicos (maiores e traço) em solos desta ilha e a sua comparação com as ilhas de Santiago, Fogo e Brava.

2. Materiais e métodos

O trabalho de campo na ilha do Sal realizou-se em dezembro de 2016. Foram recolhidas amostras da camada superficial (0-20 cm) de 53 solos (amostra total - ϕ < 2 mm) georreferenciados, em diversas formações geológicas. A amostragem foi efectuada de acordo com as recomendações de Darnley (1990) e Darnley *et al.* (1995), para uma rede de amostragem de baixa a média densidade, tal como descrito no projecto IGCP 259 – International Geochemical Mapping.

As amostras totais dos solos foram secas a 30 ˚C, quarteadas e uma porção (≈ 100 g) foi moída em moinhos de ágata para análise química.

As concentrações dos elementos químicos nas amostras totais dos solos foram obtidas por análise por activação com neutrões (AAN) no Activation Laboratories, Lda (Actlabs), Canadá e por fluorescência de raios-X (FRX). As análises de FRX foram realizadas recorrendo a um espectrómetro XRF-Panalytical AXIOS

PW4400/40, como referido em Costa *et al*. (2018).

3. Resultados e discussão

Os valores mínimos, máximos e mediana das concentrações dos elementos químicos determinados nas amostras dos solos da Ilha do Sal encontram-se na Tabela 1. São ainda apresentados os valores de mediana dos solos das ilhas do Fogo, Brava e Santiago (Marques *et al*., 2012, 2016) e de Bowen (1979).

Tabela 1 – Valores mínino, máximo e mediana dos resultados obtidos para os solos da Ilha do Sal, valores de mediana para os solos das ilhas do Fogo, Brava e Santiago (elementos expressos em mg/kg).

	Sal			Fogo	Brava	Santiago	Bowen*
	Med.	Min.	Max.	Med.	Med.	Med.	Med.
Na	4963	2337	225510	20327	13205	5542	5000
K	15897	930	31006	13199	21086	11456	14029
Fe	85226	4085	114861	93724	69943	100019	40008
Sc	24,3	1,40	36,2	24,2	11,8	24,9	7
Cr	410	23,8	840	117	87,4	590	70
Mn	1518	124	2246	1518	2238	1803	1000
Co	46,6	10,2	85,1	45,2	22,7	59,8	8
Zn	82,2	3,80	150	129	172	157	90
Ga	16,5	1,70	28,2	29,7	33,2	26,7	20
As	4,40	0,500	17,3	1,96	2,73	2,82	6
Br	10,1	1,50	180	7,68	10,4	15,6	10
Rb	50,8	10,5	127	53,1	10	54,1	150
Zr	320	35,2	520	332	635	392	400
Cs	0,900	0,900	8,00	0,779	2,51	1,7	4
Ba	645	100	1750	627	1051	671	500
La	56,5	3,60	110	56,8	106	65,2	40
Ce	105	8,00	185	116	200	143	50
Nd	59,0	20,0	105	62,2	84,6	64,3	35
Sm	8,30	0,600	13,0	10,7	12,9	11	4,5
Eu	2,70	0,600	4,30	3,45	4,14	3,38	1
Tb	1,10	0,500	2,60	1,3	1,6	1,29	0,7
Dy	n.d	n.d	n.d	6,45	8,01	6,76	5
Yb	2,00	0,30	3,50	2,77	4,12	3,1	3
Hf	5,00	1,00	8,00	7,355	11,5	8,53	6
Ta	4,80	3,90	8,00	6,31	5,3	6,27	2
W	4,30	3,90	7,10	2,66	2,5	n.d	1,5
Th	9,80	4,60	19,7	5,32	13,6	8,18	9
U	1,80	0,50	3,50	1,90	2,63	1,64	2

Na Figura 2 representam-se as medianas dos solos das ilhas de Santiago, Fogo, Brava e Sal relativamente aos valores de mediana dos solos de Bowen (1979). Os padrões geoquímicos das quatro ilhas apresentam uma tendência semelhante. No entanto, o Sal distingue-se por ser mais rico (razão > 2) em Fe, Sc, Cr, Mn, Co, Eu, Ta e W, e mais pobre (razão < 0.5) em Rb e Cs. Relativamente às outras ilhas de Cabo Verde estudadas, o Sal distingue-se por teores mais baixos de Zn, Ga, terras raras intermédias (TRI) e pesadas (TRP) e Hf.

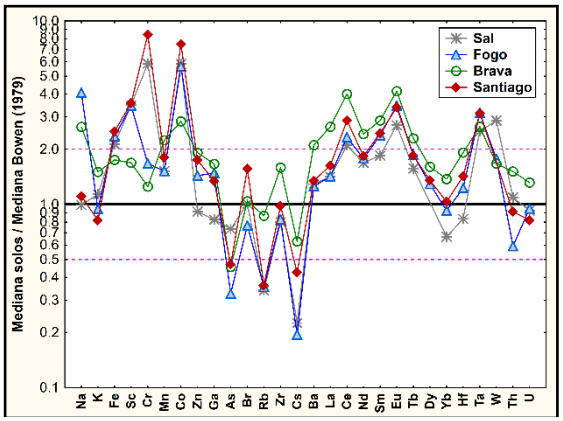


Fig. 2 – Mediana dos solos das ilhas de Santiago, Fogo, Brava e Sal relativamente à mediana de solos (Bowen, 1979).

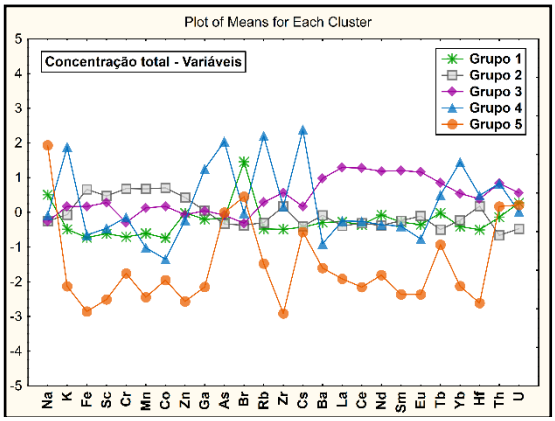


Fig. 3 – Representação das médias para cada grupo de solos (k-means, k=5), usando a concentração dos elementos nos solos da Ilha do Sal como variáveis.

A análise estatística multivariada (método k-means, k=5) aplicada aos 53 solos do Sal (Fig. 3), mostra que as amostras não se agrupam por unidade geológica, como já observado e referido para a Ilha Brava (Marques *et al*., 2016).

Os resultados obtidos permitem-nos distinguir um conjunto de três solos (Grupo 5) com os teores mais baixos da maioria dos elementos estudados (excepto Br e, em particular o Na). O Grupo 4 (com 5 solos) distingue-se por teores mais elevados de K, Ga, As, Rb, Cs e Yb. Os solos destes grupos pertencem a

diferentes formações (depósitos do Quaternário e Complexo Eruptivo Antigo), o que pode reflectir diferenças na composição da rocha mãe e um grau de meteorização reduzido. Dos restantes grupos formados (que incluem solos desenvolvidos a partir de diferentes formações), destacam-se os teores mais elevados em elementos da 1ª série de transição (Grupo 2) e de Zr, Ba, terras raras (TR) e U (Grupo 3). Estas variações são evidenciadas também pela aplicação do método de ordenação de análise em componentes principais - ACP (Fig. 4).

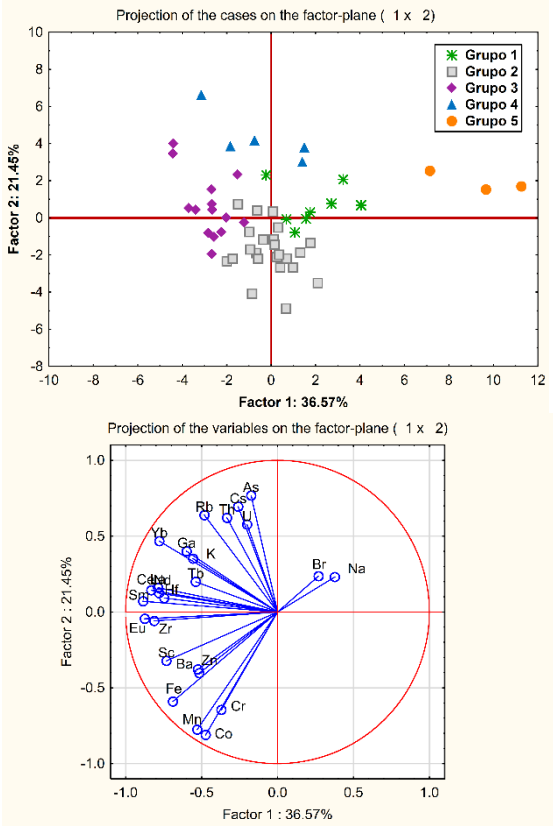


Fig. 4 – Projecção das amostras de solos da Ilha do Sal e dos vectores das variáveis no plano CP1 x CP2, considerando os grupos da análise grupal.

Relativamente às TR, regista-se uma variação nos seus teores associada a um fracionamento significativo entre TR leves e TRP ($(La/Yb)_N$ = 8,31-34,2), semelhantes aos valores anteriormente referidos por Torres *et al*. (2010) para lavas da Ilha do Sal.

As variações significativas observadas nos teores dos elementos químicos estudados nos solos da Ilha do Sal, incluindo solos da mesma formação, indicam uma heterogeneidade elevada na composição química da rocha mãe/magmas, associada a um grau de meteorização baixo o que conduz a solos incipientes no clima árido da Ilha do Sal.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro concedido pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia - projectos UID/GEO/04035/2013 e UID/Multi/04349/2013.

Referências

Bowen, H.J.M., 1979. Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press Inc., London.

Costa, C., Velosa, A., Cerqueira, A., Caetano, P., Rocha, F., 2018. Characterization of Portuguese diatomites in order to assess potential applications. Acta Geodyn. Geomater. 15, No. 1 (189), 47–56.

Darnley, A., 1990. International Geochemical Mapping a new global project. J. Geochem. Expl. 391 (1/2), 1-14.

Darnley, A.G., Björklund, A., Bølviken, B., Gustavsson, N., Koval, P.V., Plant, J.A., Steenfelt, A., Tauchid, M., Xie Xuejing, 1995. A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendations for international geochemical mapping. Final report of IGCP project 259. UNESCO Pub.

Marques, R., Prudêncio, M.I., Rocha, F., Cabral Pinto, M.S., Silva, M.M.V.G., Ferreira da Silva, E., 2012. REE and other trace and major elements in the topsoil layer of Santiago island, Cape Verde. J. Afr. Earth Sci. 64, 20–33.

Marques, R., Waerenborgh, J.C., Prudêncio, M.I., Dias, M.I., Rocha, F., Ferreira da Silva, E., 2014. Iron speciation in volcanic topsoils from Fogo island (Cape Verde) – iron oxide nanoparticles and trace elements concentrations. Catena 113, 95–106.

Marques, R., Prudêncio, M.I., Waerenborgh, J.C., Rocha, F., Ferreira da Silva, E., Dias, M.I., Madeira, J., Vieira, B.J.C., Marques J.G., 2016. Geochemical fingerprints in topsoils of the volcanic Brava Island. Catena 147, 522-535.

Torres, P.C., Silva, L.C., Serralheiro, A., Tassinari, C., Munhá, J., 2002. Enquadramento geocronológico pelo método K/Ar das principais sequências Vulcano-estratigráficas da Ilha do Sal – Cabo Verde. Garcia de Orta, Ser. Geo. 18, 9-13.

Torres, P., Silva, L.C., Munhá, J., Caldeira, R., Mata, J., Tassinari, C., 2010. Petrology and geochemistry of lavas from Sal Island: implications for the variability of the Cape Verde magmatism. Com. Geol. 97, 35-62.

Silva, L.C., Serralheiro, A., Macedo, J.R., Gomes, A., Torres, P.C., 1990. Carta geológica de Cabo Verde, Ilha do Sal, na escala 1/25000 (folhas 1 e 2). IICT (eds)

Zazo, C., Goy, J.L., Dabrio, C.J., Soler, V., Hillaire-Marcel, Cl., Ghaleb, B., González-delgado, J.A., Bardají, T., Cabero, A., 2007. Quaternary marine terraces on Sal Island (Cape Verde archipelago). Quat. Sci. Rev. 26, 876-893

Características geoquímicas de los elementos de tierras raras en los sedimentos de llanura de inundación en España

Geochemical characteristics of Rare Earth Elements in floodplain sediments from Spain

Adánez Sanjuán, P.[1]*, Llamas Borrajo, J. [2],

[1] Instituto Geológico y Minero de España (IGME)
[2] Escuela Superior de Ingenieros de Minas y Energía (ETSIME)
* p.adanez@igme.es

Resumen: Se han estudiado los elementos de tierras raras (TR) en una selección de perfiles verticales de sedimentos de llanuras de inundación de dos zonas con características geoquímicas muy diferenciadas (área de Madrid y área de la Faja Pirítica Ibérica-FPI). Se han determinado los contenidos totales y en ciertas muestras se realizó una extracción secuencial de Tessier.
Se han detectado unos comportamientos muy diferentes en las diferentes cuencas, fuertemente influenciadas por las litologías fuente de sedimentos. Los contenidos en ΣTR varían ampliamente desde 902,15 mg/kg a 109,09 mg/kg. Mediante la normalización de los resultados a NASC, se han detectado anomalías negativas de Eu en todas las muestras de Madrid, además de un enriquecimiento en TRL (tierras raras ligeras). Los elementos analizados presentan una mayor concentración en la fracción residual (40-80%), con cierta presencia en las fracciones de materia orgánica y carbonatos.
Las muestras de la FPI también están enriquecidas en TRL. En los perfiles más afectados por actividad minera, los elementos se presentan casi totalmente concentrados en la fracción residual (>90%).

Palabras clave: llanuras de inundación, tierras raras, normalización NASC, extracción secuencial

Abstract: Rare Earth Elements (REE) have been studied in a selection of vertical profiles of floodplain sediments in two areas with very distinct geochemical characteristics (Area of Madrid and area of the Iberian Pyrite Belt-IPB). Total contents have been determined and some samples were subjected to a Tessier sequential extraction.
It has been detected very different behaviors and characteristics in the different basins, heavily influenced by the source lithologies of the sediments. The contents of ΣREE vary widely from 902,15 mg/kg to 109,09 mg/kg. By NASC normalization of the results Eu negative anomalies have been detected in all the samples studien in Madrid, as well as an enrichment in LREE (light REE). The analysed elements present a higher concentration in the residual fraction (40-80%), with a portion in the organic matter and carbonates fractions.
Samples in the IPB are as well enriched in LREE. Elements in the profiles which are more affected by mining activity are almost entirely concentrated in the residual fraction (>90%).

Keywords: floodplain sediments, rare earth elements, NASC normalization, sequential extraction

1. Introducción

Los sedimentos de llanuras de inundación se forman por acreción vertical cuando el nivel del agua excede el canal durante episodios de inundaciones (Ottesen *et al*., 1989). Pueden ser más representativos que los sedimentos de corriente, ya que las fuentes de sedimento son mucho más numerosas durante las inundaciones. Así mismo, pueden utilizarse como registro histórico de las condiciones químicas y mineralógicas mediante el estudio de las capas de sedimento acumuladas en las sucesivas inundaciones que construyen el perfil vertical. En general, los sedimentos en la parte más superficial de un perfil, representan las condiciones más actuales, mientras que los sedimentos de la parte inferior, reflejan una situación preindustrial o condiciones naturales

La distribución de las Tierras Raras es una herramienta importante para caracterizar el origen de los sedimentos y sus procesos de sedimentación (Zhang *et al*.1997).

En este trabajo se ha realizado una selección de varias cuencas en España con características muy diferenciadas, tanto litológicas como antrópicas, con la intención de llevar a cabo una caracterización global del comportamiento de los elementos de tierras raras en los sedimentos de llanuras de inundación.

2. Metodología

2.1. Selección de cuencas y muestreo

Se han estudiado cuatro perfiles verticales de llanura de inundación en la zona de Madrid, en los ríos Jarama, Guadarrama y en el Manzanares, tanto aguas arríba (El Pardo) como aguas abajo de la ciudad de Madrid (Rivas). Por otro lado, se han muestreado tres perfiles verticales en la zona de la Faja Pirítica Ibérica (FPI). Un perfil en el río Tinto y dos en el Odiel, todos ellos aguas abajo de la actividad minera.

La zona de Madrid se caracteriza principalmente por litologías sedimentarias detríticas, siendo el material fuente las rocas graníticas del Macizo Hespérico. Es una zona fuertemente influida por la actividad urbana e industrial de la ciudad de Madrid y alrededores. Por otro lado, la FPI presenta como rasgo principal, la presencia de numerosos depósitos de sulfuros masivos polimetálicos, explotados desde hace más de 4500 años, en rocas volcánicas ácidas-intermedias, pizarras y cuarcitas.

Tras elegir puntos de muestreo lo más representativos posible (secuencias deposicionales más completas), se han tomado las muestras inmediatamente al borde del canal y de muro a techo para evitar contaminaciones, una vez limpio el material para tomar sedimento fresco. Se han muestreado los perfiles verticales completos, previamente divididos en tramos de entre 20-30 cm, con la ayuda de una azada.

2.2. Métodos analíticos

Todas las muestras fueron secadas en horno a 40 °C. En perfiles seleccionados, las muestras se tamizaron en seis fracciones granulométricas (<63 µm, 63-125 µm, 125-177 µm, 177-250 µm, 250-500 µm and >500 µm), molidas a <63 µm en molino de ágata. En el resto, únicamente se analizó la fracción <63 µm.

Se analizaron los contenidos totales de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm Yb, a los que se ha añadido Y y Lu (ICP-MS e INAA).

Por otro lado, se realizó en algunos perfiles y en tramos seleccionados, una extracción secuencial. El procedimiento seguido fue el de Tessier *et al*. (1979), según el cual se realiza una extracción en cinco fracciones: (I) intercambiable, (II) asociada a carbonatos, (III) asociada a óxidos de hierro y manganeso, (IV) asociada a la materia orgánica y (V) fracción residual. Los únicos elementos con valores por encima del límite de detección han sido La, Ce e Y en todas las fracciones.

3. Resultados y discusión

3.1. Influencia del tamaño de grano

La distribución de las tierras raras en las fracciones granulométricas es bastante uniforme (Fig. 1) y similar para todos los elementos. Los contenidos más altos se localizan en la fracción más fina (<63µm). Algunos autores, como Taylor y McLennan (1985) han comprobado que las tierras raras están en general, enriquecidas en las partículas de tamaño más fino. La fracción fina tiene menores contenidos en cuarzo y feldespato, pero más altos contenidos en

minerales de arcilla, y la fracción arcilla es un acarreador importante de tierras raras.

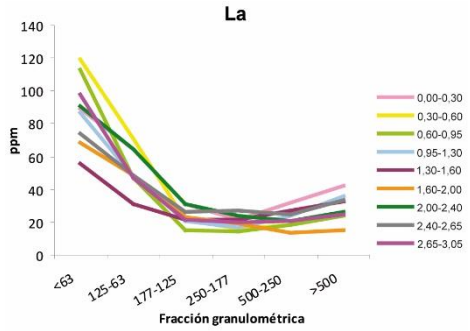


Fig. 1 – Contenidos de La (mg/kg) por fracciones granulométricas en el perfil muestreado en el Manzanares, zona de Rivas (Sur de Madrid)

3.2 Contenidos en los perfiles

Las concentraciones de las tierras raras ligeras y pesadas en la zona de Madrid oscila entre 927,02 mg/kg en Guadarrama y 11,18 mg/kg en el Manzanares (Rivas), respectivamente. En la Faja Pirítica varía de 179,5 mg/kg en el perfil Odiel-2 a 4,24 mg/kg, en el Odiel-1.

La distribución de la ΣTR a lo largo de los perfiles verticales muestra algunos enriquecidos en los tramos más superficiales (Guadarrama, Jarama, Rivas y Tinto). En el perfil de Rivas, Adánez *et al.* (2014a) agruparon las TR en un factor descrito como "litológico", con lo que su distribución podría estar asociada a una mayor proporción de la fracción arcillosa en el sedimento.

3.3. Patrones normalizados

Los contenidos en TR en los sedimentos fluviales reflejan la composición de la roca madre de la que proceden.

Los patrones de fraccionamiento correspondientes a los sedimentos de llanuras de inundación de Madrid presentan una clara anomalía negativa de Eu. Las anomalías de Eu son consecuencia de la capacidad del elemento para tener lugar en estado tanto trivalente como divalente. Como se muestra en la Figura 2, con los elementos normalizados a NASC (North American Shale Composite), la distribución de las TR en las muestras del Manzanares, Guadarrama y Jarama, es muy similar a la tendencia general en rocas sedimentarias detríticas, tal y como describen Taylor y McLennan (1985), ya que también existe una anomalía negativa del Eu.

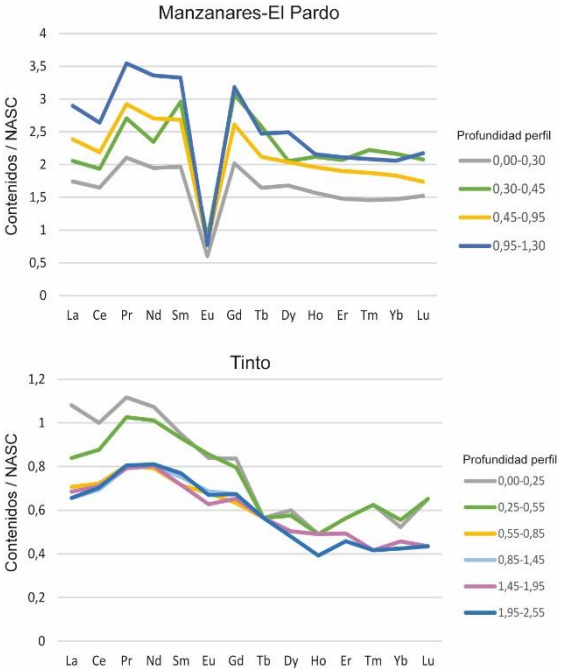


Fig. 2 – Contenidos normalizados (NASC) en los tramos muestreados en los perfiles de los ríos Manzanares (zona de El Pardo y Tinto)

Los cuatro perfiles muestreados presentan unos patrones muy similares, con enriquecimiento en Pr, Nd, Sm y Gd y empobrecimiento general en las TR pesadas. En concreto, si se compara con sedimentos situados en una zona de arcosas, procedentes de la meteorización de los granitos del Sistema Central, y no influido por ningún tipo de contaminación, se observa que las TR siguen este mismo patrón. Por tanto, podría hablarse de un patrón natural.

En los perfiles muestreados en los ríos Tinto y Odiel no se pone de manifiesto la anomalía negativa de Eu. En el perfil del río Tinto se detecta un comportamiento diferente de las TR de los tramos superficiales y los más profundos, lo que sugiere un origen diferente. Estos tramos superiores se han relacionado con la actividad minera más intensa (Adánez *et al*., 2014b) con lo que puede deducirse un cambio en el patrón por influencia antrópica. Las TR pesadas son más móviles y lixiviables que las ligeras, pudiendo ser ésta la causa un ligero enriquecimiento en TR ligeras, pasando ΣTRL/ΣTRP de 10 a 12. Los perfiles del Odiel muestran también comportamientos

diferenciados en los tramos. En el perfil Odiel-1, el tramo más superficial (0,00-0,05), descrito como procedente de un desbordamiento de una balsa minera (Adánez *et al*., 2014b), presenta una distribución muy diferente, con Eu y Nd por debajo del límite de detección. El perfil Odiel-2 muestra una distribución más uniforme en todos los tramos del perfil. Se considera a este perfil fuera del alcance de la influencia del desbordamiento de la balsa.

3.4. Extracción secuencial

En las muestras tomadas en la zona de Madrid, los elementos se reparten entre la fracción residual V, la fracción IV y la fracción II, en las muestras del Manzanares (Rivas) y del Jarama. En las muestras de El Pardo, estos elementos también están presentes en la fracción III (Fig. 3).

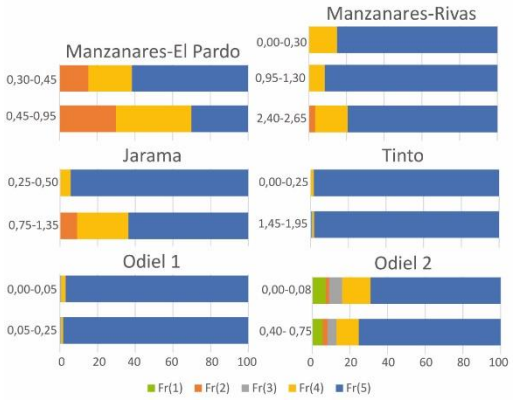


Fig. 3 – Extracción secuencial del La en tramos seleccionados de los perfiles verticales

Por otro lado, mientras el perfil Odiel-2 muestra un reparto en todas las fracciones, los perfiles del río Tinto y Odiel-1, prácticamente solo presentan fracción residual. Autores como Borrego *et al*. (2005), afirman que las tierras muestran una alta sensibilidad a los cambios en el pH y que las aguas del río Tinto contienen unos altos contenidos en estos elementos debido a la alta acidez. Puede deducirse que en estos sedimentos, las fracciones más móviles han pasado a las aguas. Esto mismo puede haber ocurrido en el perfil Odiel-1, con un cambio de condiciones geoquímicas aguas abajo, en el Odiel-2, posiblemente por algún tributario.

4. Conclusiones

En este estudio se han mostrado los comportamientos de los elementos de TR en dos zonas con caracterísiticas muy diferentes. Se ha comprobado que estos elementos reflejan las diferentes peculiaridades. En la zona de Madrid los elementos muestran un origen mayoritariamente litológico, reflejando las características de la roca madre del norte de Madrid, mientras que no muestran afectación ninguna por contaminación antrópica de la ciudad.

En la zona de la Faja Pirítica Ibérica, los ríos Tinto y Odiel muestran, por una parte, una fuerte influencia de las aguas ácidas, en el caso del río Tinto, y unas fuentes de sedimento muy diferenciadas, en el caso de los dos perfiles estudiados en el Odiel.

Referencias

Adánez, P., Llamas Borrajo, J., Locutura Rupérez, J., García Cortés, A., 2014a. A geochemical study of overbank sediments in an urban area (Madrid, Spain). *Environ. Geochem. Health*. 36(6), 1129-1150.

Adánez Sanjuán P, Llamas Borrajo J, Locutura Rupérez J, García Cortés A., 2014b. Estudio geoquímico de los sedimentos de llanura de inundación en la cuenca de los ríos Tinto y Odiel (Huelva). Boletín Geológico y Minero. 125(4): 585-599

Borrego, J., López-González, N., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2005. Geochemistry of rare-earth elements in Holocene sediments of an acidic estuary: Environmental markers (Tinto River Estuary, South-Western Spain). J. Geochem. Explor. 86, 119-129

Ottesen, R. T., Bogen, J., Bolviken, B., Volden, T., 1989. Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping. J. Geochem. Explor. 32, 257-277

Taylor, S. R. y McLennan, S. M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 307 p

Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 51, 844-851.

Zhang, C., Wang, L., Zhang, S., Li, X., 1998. Geochemistry of rare earth elements in the main stream of the Yangtze River, China. Appl. Geochem. 13, 451-462.

Evolución de la Bahía de Mazarrón durante el Holoceno a partir de contenido en alcanos del sedimento

Evolution of the Mazarrón Bay during the Holocene based on the alkane content in sediments

Ortiz, J.E.[1]*, Sánchez-Palencia, Y.[1], Torres, T.[1], Muñoz, P.[1], Ros, M.[2], Navarro, F.[3], Manteca, I.[4], López-Cilla, I.[5], Galán, L.A.[5], Ramallo, S.[2], Rodríguez Estrella, T.[4], Blázquez, A.[6]

[1] Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas y Energía de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid. C/ Ríos Rosas 21. 28003-Madrid.
[2] Departamento de Prehistoria, Arqueología, Historia Antigua Historia Medieval y Ciencias y Técnicas Historiográficas, Universidad de Murcia. C/ Santo Cristo, 1. 30001-Murcia.
[3] Departamento de Geografía, Universidad de Murcia. C/ Santo Cristo, 1. 30001-Murcia.
[4] Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Universidad Politécnica de Cartagena. Paseo Alfonso XIII, 52. 30203-Cartagena.
[5] Departamento de Infraestructura Geocientífica y Servicios, IGME. C/Ríos Rosas 23. 28003-Madrid.
[6] Instituto Universitario de Medio Ambiente y Ciencias Marinas, Universidad Católica de Valencia. C/Guillem de Castro, 94. 46001-Valencia.
* joseeugenio.ortiz@upm.es

Resumen: Se reconstruyeron las condiciones paleoambientales de la Bahía de Mazarrón durante el Holoceno, a partir de los biomarcadores (alcanos) presentes en el sedimento. El método de racemización de aminoácidos en ostrácodos permitió determinar el inicio de la sedimentación en ca. 9000 años. La preservación de la materia orgánica es buena. A partir de los alcanos se establecieron cuatro unidades geoquímicas, predominando en dos de ellas la materia orgánica procedente de macrofitas subacuáticas (>9000 a cal BP, 6800-6200 a cal BP), mientras que en las otras dos, el aporte mayoritario fue de plantas terrestres (9000-6800 a cal. BP; 6200-1000 a cal BP), ligadas a episodios de aumento y descenso de la lámina de agua, siendo su espesor mayor en los dos primeros. Esta interpretación coincide con las características de las facies sedimentarias, correspondiendo los dos primeros a facies de lagoon sumergido y las dos últimas a condiciones de lagoon emergido.

Palabras clave: alcanos, racemización de aminoácidos, paleoambiente, Holoceno, Mazarrón

Abstract: We reconstructed the paleoenvironmental conditions of the Mazarrón Bay during the Holocene, based on the biomarkers content. The amino acid racemization method allow to date the bottom of the record at ca. 9000 a. The preservation of organic matter is good. From the alkane content four geochemical units were established, predominating in two of them (UG-A, UG-C), the organic matter derived from aquatic macrophytes (> 9000 a cal BP, 6800-6200 cal cal), while in the other two (UG-B, UG-D), the major contribution came from terrestrial plants (9000-6800 at cal BP, 6200-1000 at cal BP), linked to the episodes of increase and decrease of the water level, respectively. This interpretation coincides with the characteristics of the sedimentary facies, corresponding UG-A and UG-C to flooded lagoon and UG-B, UG-D to an emerged lagoon.

Keywords: alkanes, amino acid racemization, palaeoenvironment, Holocene, Mazarrón

1. Introducción

Entre las diferentes técnicas que se emplean para la reconstrucción de las condiciones paleoambientales se encuentra el análisis de los biomarcadores. Los biomarcadores de los sedimentos proporcionan información acerca del ambiente deposicional, la vegetación y las características hidrológicas del medio. Son "moléculas fósiles" compuestas por carbono, hidrógeno y otros elementos derivadas de lo que en un tiempo fueron organismos vivos.

Para la obtención de una escala cronológica se empleó el método de racemización de aminoácidos en ostrácodos, que ha demostrado ser una técnica fiable (Murray-Wallace, 1995; Wehmiller, 1995), válida en una amplia escala temporal como del Holoceno (Ortiz et al., 2015) o Pleistoceno inferior (Ortiz et al., 2004).

Entre los biomarcadores, se seleccionaron los alcanos. Las cadenas predominantes de *n*-alcanos indica el origen de la materia orgánica, pudiendo diferenciar tres grupos (Cranwell, 1987): plantas superiores terrestres, con predominio de cadenas con más de 27 átomos de carbono; macrofitas acuáticas, con cadenas comprendidas entre 21 y 25 átomos de carbono; plantas inferiores (algas y microorganismos), con predominio de cadenas con menos de 21 átomos de carbono.

El objetivo de este trabajo es caracterizar los alcanos, del registro de la Bahía de Mazarrón para reconstruir las condiciones paleoambientales durante los últimos ca. 8000 años.

2. Situación geográfica

En el margen sureste de la Península Ibérica aparece la bahía de Mazarrón, con relleno cuaternario y rodeada de una serie de promontorios formados por rocas del complejo Maláguide, esquistos y dolomías, que alternan con rocas blandas del Neógeno. La bahía de Mazarrón en una depresión controlada por dos fallas activas de acuerdo con Rodríguez Estrella et al. (2011) y a la Quaternary Active Faults Database (García-Mayordomo et al. 2012) Las Moreras (LM) y Mazarrón Norte, ambas de orientación ONO-ESE.

La Universidad de Murcia perforó 10 sondeos (MZ-11 a MZ-20) (Fig. 1), obteniéndose testigos de 15-12 m, totalizando 113,6 m (Rodríguez Estrella et al., 2011).

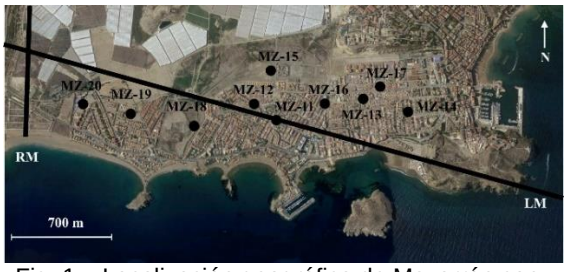


Fig. 1 – Localización geográfica de Mazarrón con la posición de los sondeos estudiados. LM: falla de Las Moreras; RM: falla de la Rambla de las Moreras.

3. Metodología

Se seleccionó el MZ-13 para el estudio de los biomarcadores ya que es el que tiene el registro holoceno más largo.

3.1 Racemización de aminoácidos

Se seleccionaron 29 ostrácodos de la especie *Cyprideis torosa* (Jones) de 8 niveles. Las valvas se limpiaron en agua en un baño de ultrasonidos y se seleccionaron con una lupa binocular Wild. Las muestras se prepararon y analizaron en el Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular (LEB) siguiendo el protocolo y método de Kaufman y Manley (1998). El análisis se realizó en un cromatógrafo de líquidos de altas prestaciones (HPLC-1100) con detector de fluorescencia y columna hypersil BDS C18.

3.2 Análisis de biomarcadores

Se tomaron 42 muestras a lo largo del sondeo, con un peso de 5g. Se extrajeron con diclorometano/metanol (2:1) en un equipo de extracción sólida ASE-200 del LEB. Los extractos se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con detector selectivo de masas Agilent 5973 con corriente de helio y una columna HP-5MS. La temperatura inicial del horno fue de 60ºC ascendiendo con una tasa de 6ºC/min hasta 300ºC. Previamente a su análisis se realizó una derivatización con trimetilsilildiazometano.

4. Resultados y discusión

4.1 Cronología

Las relaciones D/L (dextrógiro/ levógiro) del ácido aspártico de los ostrácodos de los niveles estudiados junto con las dataciones se encuentran en la Tabla 1. Para el cálculo de edad se empleó el algoritmo establecido por Ortiz *et al*. (2015) para muestras del Holoceno: edad (años) = 17,74 D/L Asp – 0,90. Aunque se identificaron diversos aminoácidos, solamente se empleó el ácido aspártico por ser el que racemiza más rápido.

En algunos casos, no se pudo calcular la edad de los niveles (5.8, 6.8 y 8.0m) ya que la relación L-Ser/L-Asp fue superior a 0,80, siendo indicativo de contaminación por aminoácidos recientes.

4.2 Biomarcadores

Se observó la presencia de alcanos de cadenas impares con una distribución entre C_{17} y C_{33}. En general, predominan las cadenas largas C_{25} y C_{31} con algunos máximos en C_{29}, C_{27} y C_{19}.

Se definieron una serie de Unidades Geoquímicas (Fig. 2) a partir de los valores obtenidos del índice ACL (longitud media de las cadenas de alcanos) e índice Paq (Ficken et al., 2000) ya que permiten discriminar mejor los cambios.

En la **UG-A** (>9000 años cal. BP) la cadena predominante de n-alcanos es C_{25}, que indica un aporte mayoritario de macrofitas acuáticas. Esta interpretación se corrobora con los valores bajos del índice ACL. El índice Paq, con valores entre 0,62 y 0,79, confirma el predominio de macrofitas subacuáticas y flotantes frente a plantas superiores terrestres. El índice TAR_{HC} indica también un aporte terrestre importante frente al algal. La concentración de alcanos en esta unidad geoquímica fue inferior a 1 mg/g.

Se concluye que en la **UG-A** la lámina de agua fue relativamente importante, coincidiendo con la instalación de un lagoon inundado (Torres et al., 2019).

En la **UG-B** (ca. 9000-6800 años cal.BP) la cadena predominante de alcanos es la de 31 átomos de carbono, ligada a un aporte importante de plantas terrestres, exceptuando algunos niveles en los que predomina el alcano C_{25}, que indica la existencia de macrofitas acuáticas. Los valores altos del índice ACL refuerzan esta interpretación.

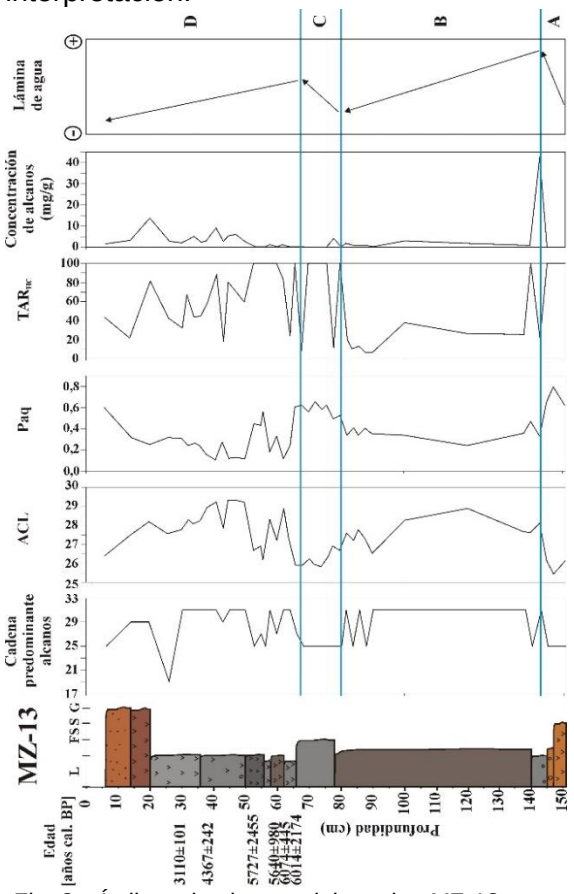


Fig. 2 – Índices de alcanos del sondeo MZ-13 con la interpretación ambiental.

El índice Paq baja, corroborando la disminución del aporte de materia orgánica acuática frente a la terrestre. El índice TAR_{HC} también confirma el aporte importante de vegetación terrestre por sus valores entre 6,38 y 37,81. La concentración de alcanos oscila entre 0,5 mg/g y 1,5 mg/g a excepción de la muestra 14,3 con un valor de 42,53 mg/g.

Se interpreta que hubo un descenso en la lámina de agua respecto a la **UG-A**, coincidiendo con la instalación de un lagoon emergido.

En la **UG-C** (6800-6200 años cal. BP) vuelve a ser importante el aporte de plantas acuáticas, que se evidencia en el predominio del alcano C_{25}, y el descenso del índice ACL (< 26). Asimismo, el índice Paq (valores entre 0,49 y 0,65), indica un aporte mayoritario de macrofitas subacuáticas y flotantes. El índice TAR_{HC} indica un aporte terrestre importante frente al algal con valores superiores a 8,78.

En cuanto a la concentración de alcanos, en general los valores son inferiores a 0,2 mg/g, a excepción de la muestra 7,8 m con un valor de 4,21 mg/g.

En esta UG el aporte de MO fue mayormente de macrofitas acuáticas (lagoon inundado) a diferencia de la **UG-B**, con lo que la lámina de agua debió ser alta, aunque probablemente inferior a la **UG-A**.

En la **UG-D** (6200-1000 años cal.BP) el alcano predominante es el C_{31}, señalando el predominio de aporte terrestre, exceptuando algunos niveles con predominio de C_{25} (macrofitas acuáticas), C_{27}, C_{29} (terrestre) y C_{19} (algal). Los altos valores del índice ACL también indican la predominancia de vegetación terrestre, aunque con episodios de mayor aporte de macrofitas acuáticas. El índice Paq refleja el aporte de macrofitas emergentes ya que la mayor parte de sus valores se encuentran entre 0,1 y 0,4, aunque con algunas excepciones. El índice TAR_{HC} manifiesta un predominio de plantas terrestres frente a la algal. En cuanto a la concentración de alcanos, en general las muestras son superiores a 0,1 mg/g con algún máximo (9,0 mg/g).

En esta unidad disminuye el aporte de vegetación terrestre, traduciéndose en una reducción en la lámina de agua, aunque con episodios en los que las macrofitas acuáticas predominaron, ligadas a un ligero aumento de la lámina de agua.

5. Conclusiones

En el registro holoceno de la Bahía de Mazarrón (sondeo MZ-13) se identificaron 4 unidades geoquímicas, predominando en dos de ellas la materia orgánica procedente de macrofitas subacuáticas (**UG-A** y **UG-C**), y en las otras dos plantas terrestres (**UG-B** y **UG-C**), lo que significa que hubo episodios de aumento de la lámina de agua y emersión, siendo su espesor mayor entre los períodos 6800-6200 años cal.B.P. y > 9000 años cal.B.P. Esta interpretación coincide con las características de las facies sedimentarias.

El período con mayor espesor de la lámina de agua estuvo comprendido en la unidad geoquímica A y el nivel más bajo en la unidad geoquímica B.

Como conclusión, en los últimos 9000 años Mazarrón experimentó cambios reflejados en el aumento y descenso de la lámina de agua, no sólo afectados por las condiciones climáticas.

Agradecimentos

Este trabajo se ha financiado por el Proyecto del Plan Nacional *Cambios ambientales y ocupación humana en el sector central del sureste ibérico*.

Referencias

Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of the aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. Org. Geochem. 11, 513–527.

Ficken K.J., Li, B., Swain, D. L. Eglinton G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. Org. Geochem. 31, 745-749.

García-Mayordomo, J., Insua-Arévalo, J.M., Martínez-Díaz, J.J., Jiménez-Díaz, A., Martín-Banda, R., Martín-Alfageme, S., Álvarez-Gómez, J.A., Rodríguez-Peces, M., Pérez-López, R., Rodríguez-Pascua, M.A, Masana, E., Perea, H., Martín-González, F., Giner-Robles, J., Nemser, E.S., Cabral, J., QAFI Compilers, 2012. The Quaternary active faults Database of Iberia (QUFI v.2.0). J. Iber. Geol. 38, 285-302.

Kaufman, D.S., Manley, W.F., 1998. A new procedure for determining DL amino acid ratios in fossils using reverse phase liquid chromatography. Quat. Geoc. 17, 987-1000.

Murray-Wallace C.V., 1995. Aminostratigraphy of Quaternary coastal sequences in Southern Australia - an overview. Quat. Int. 26, 69-86.

Ortiz, J.E., Torres, T., Delgado, A., Julià, R., Llamas, F.J., Soler, V., Delgado, J., 2004. Numerical dating algorithms of amino acid racemization ratios analyzed in continental ostracodes of the Iberian Peninsula (Spain). Application to Guadix-Baza Basin (southern Spain). Quat. Sci. Rev. 23, 717-730.

Ortiz, J.E., Torres, T., Ramallo, S.F., Ros, M. 2015. Algoritmos de datación por racemización de aminoácidos de ostrácodos del Holoceno y Pleistoceno superior en la Península Ibérica. Geogaceta 58, 63-66.

Rodríguez-Estrella, T., Navarro-Hervás, F., Ros-Salas, M., Carrión, J., Atenza, J., 2011. Holocene morphogenesis along a tectonically unstable coastline in the Western Mediterranean (SE Spain). Quat. Int. 243, 231-248.

Torres, T., Ortiz, J.E., Ros, M., Navarro, P., Manteca, I., López-Cilla, J., Galán, L.A., Sánchez-Palencia, Y., Ramallo, S., Rodríguez Estrella, T., Blázquez, A., 2019. Reflejo estratigráfico de los forzamientos climáticos, neotectónicos y antrópicos en el paleopaisaje de la Bahía de Mazarrón (Murcia). XV Reunión Nacional del Cuaternario.

Wehmiller, J.F. (1995). Amino acid racemization: application in chemical taxonomy and chronostratigraphy of quaternary fossils. En: Skeletal Biomineralization (J.G. Carter, Ed.). Van Nodstran New York, 536-608.

Geoquímica de Elementos Terras Raras (ETRs) como indicadores da proveniência dos sedimentos de albufeiras dominicanas

Geochemistry of Rare Earth Elements (REE) as a fingerprint of sediment provenance in Dominican Dam Reservoirs

Fonseca, R.[1,2*], Araújo, J.[1,2], Pinho, C.[1,2], Nogueira, P.[1], Araújo, A.[1]

[1] Universidade de Évora, Instituto de Ciências da Terra (ICT), Escola de Ciências e Tecnologia, Departamento de Geociências. Rua Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora
[2] Laboratório AmbiTerra
*rfonseca@uevora.pt

Resumo: A composição geoquímica dos elementos terras raras (ETRs) dos sedimentos depositados em duas albufeiras dominicanas, nos solos e rochas das respectivas bacias de drenagem, foi estudada de forma a identificar as possíveis fontes dos materiais depositados. Os teores dos ERTs dos 3 componentes foram normalizados a NASC, e determinadas a razão ETRs leves/pesadas, as anomalias de Ce e Eu e parâmetros de fracionamento. Os dados apontam para uma nítida depleção de ETRs das fontes, um enriquecimento em ETR leves e em alguns elementos intermédios (Eu, Er), anomalias positivas de Eu e maioritariamente positivas de Ce, o qual representa o elemento com maior variação espacial e temporal. Os padrões de distribuição dos ETRs são notoriamenmte mais homogéneos nos sedimentos, revelando uma sedimentação uniforme e pouco variável entre períodos sazonais distintos, não possibilitando a definição de fontes para cada sector das albufeiras. Diagramas bi-variados entre parâmetros de fracionamento de ETRs leves-médias-pesadas onde se projectaram os dados referentes a sedimentos, solos e rochas, permitiram uma boa descriminação das principais fontes dos materiais depositados nestas albufeiras.

Palavras-chave: Análise geoquímica; Elementos terras raras; Proveniência de sedimentos; Albufeiras dominicanas

Abstract: The geochemical composition of rare earth elements (REE) in the bottom sediments from two Dominican reservoirs, in soils and rocks from respective drainage basins, was studied in order to identify the possible sources of the deposited materials. The REE contents of the 3 components were normalized to NASC, and the light/heavy REE ratio, the Ce and Eu anomalies and a few fractionation parameters were determined. The data point to a clear depletion of REE from the sources, an enrichment in light REE and in some middle elements (Eu, Er), positive anomalies of Eu and mostly positive of Ce, which represents the element with greater spatial and temporal variation, related to chemical variation of the environment. The REE distribution patterns are notoriously more homogeneous in sediments, revealing a uniform sedimentation over the reservoirs and between distinct seasonal periods, not allowing the definition of sources for each reservoir sector. Bivariate diagrams between the fractioning parameters of light-middle-heavy REE, where the data of sediments, soils and rocks were plotted, allowed a good discrimination of the main sources of the materials deposited in these reservoirs.

Keywords: Geochemical analysis; Rare earth elements; Sediments provenance; Dominican dam reservoirs

1. Introduction

The mineralogical and geochemical "fingerprints" of clastic sediments are mainly controlled by the characteristics of source rocks and by the climatic conditions of the drainage areas (Pang et al., 2018). The geochemically immobile elements transported as particulate load, as rare earth elements (REE), are usually studied as tracers for sedimentary sources (Taylor and McLennan, 1985). The key role of these elements to identify sediments sources is based on the supposition that they only suffer slight geochemical fraccionation during the weathering, transport and deposition processes and are high resistant to chemical mobilization, reflecting the mineralogical and geochemical signatures of the basin's rocks. During these processes they are mainly linked to finer particles and therefore, they are transported as suspended load in rivers, leaving bed-load depleted on them and they preferencially concentrated in lakes (Singh, 2009). The REE chemistry in lake's sediments results from a number of processes including (1) sediment provenance, (2) physical and chemical processes regulating the delivery and availability of dissolved and particulate REE from the source rocks and soils to the lakes and (3) the chemistry of the water from which the particles settle (Hanningan et al., 2010).

In this study, levels and distribution patterns of REE were used to identify the source of sediments deposited in two dam reservoirs in Dominican Republic.

2. Characterization of the area

The contiguous drainage basins of the two studied reservoirs, Sabana Yegua and Tavera, are characterizad by high diversity of igneous and volcano-sedimentary rocks with island-arc origin, ranging from ultrabasic to intermediate composition, detrital and carbonated sedimentary rocks. The main differences between both basins is that Tavera has a greater extension of tonalitic, basic and ultra-basic rocks while Sabana Yegua has a greater influence of volcano-sedimentary, carbonated and detrital rocks as sources (where most of its three tributaries, Río Yaquel del Sur, Río Grande o Medio and Río de Las Cuevas) are embedded.

3. Methodology

Rocks and soils (top 20 cm) representative of the dominant lithologies in the two basins, were sampled. In the reservoirs, bottom sediments were collected with a Shipeck type dredge in two distinct seasonal periods (after and before rainfall) at points distributed by the reservoirs in order to include the areas of influence of all tributaries and the higher hydrodynamic conditions.

For REE study (including lanthanides, Y, Sc and Hf), samples were fused with lithium metaborate and subsequently dissolved in a hydrochloric acid solution. Amost all interfering elements were eliminated by leaching the solution with hydrochloric and nitric acid gradient concentration, through glass chromatogra-phic columns filled with a strong acid cationic exchange resin. Concentrated solutions were analysed by ICP-OES. For quality control, all chemical procedures were tested with analytical replicates and Certified Reference Materials (CRMs) with an accuracy of R<5%.

To avoid the Oddo-Harkins effect, the contents of all REE were normalized to NASC (North American Shale Composite), following the values proposed by Taylor & MacLennan (1985). The quantification of all elements, the ratio between LREE (light REE: La-Sm) and HREE (heavy REE: Gd-Lu), REE fractionation parameters obtained through the correlation between the NASC normalized concentrations ($(La/Yb)_N$, $(La/Sm)_N$, $(La/Gd)_N$, $(Gd/Yb)_N$, anomalies of Eu (Eu/Eu*) and Ce (Ce/Ce*) and NASC normalized Spider diagrams of La-Lu series and elements with similar behaviour (Y, Sc, Hf), were used as a proxy to define the origin and sources of sediments.

4. Results and Discussion

Representative rocks of each basin were grouped according to their petrographic classification into ultrabasic, basic and intermediate igneous rocks, volcano-sedimentary, metamorphic and carbona-ted rocks. Between groups and within some groups, rocks have distinct patterns in the distribution of normalized contents of the

La-Lu series (Fig. 1), as well as in the values of the Ce and Eu anomalies and in the fractionation parameters. While Eu/Eu* is always positive, Ce/Ce* is very diverse ranging from negative anomalies in carbonate rocks (±0.2) to high positive values in metamorphic and in some basic and ultrabasic igneous rocks. This variation reflects the control of REE patterns by the chemistry of these elements at their source and the crystal-fusion balance that occur during rocks evolution (Rollinson, 1993).

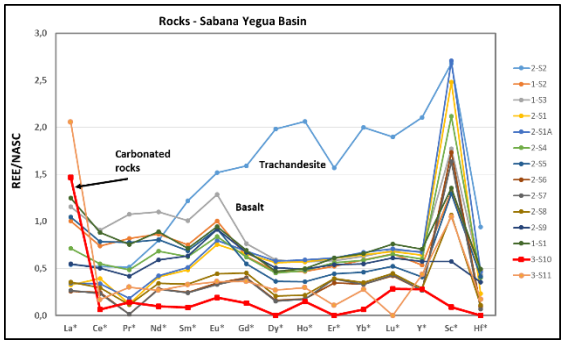


Fig.1 – NASC normalized REE patterns for rocks of Sabana Yegua basin.

The REE distribution in soils is widely diverse whithin and between each basin and rarely reflect the patterns of the source rocks, with the exception of soils on carbonate rocks which, although with a distinct distribution, inherited the negative Ce anomaly, though with higher values. In soils, REE concentrations result from the average content of mineral reservoirs of REE and minerals that adsorb REE from the environment. Although it is assumed that REE in sedimentary environments are immobile, studies developed by several authors (*in* Aide & Aide, 2012) concluded that there are numerous processes responsible for the migration of REE from soils, including biological and chemical processes and anthropic disturbances.

Due to theses conclusions and due to the variability of the REE patterns obtained, we consider the basin rocks as the best tracers for defining the sediments origin.

The chemistry of REE in sediments is consistent in space and time. There are no significant differences between different sampling points or sampling periods in the same sector of the reservoirs, reflecting a high homogeneity in the sedimentation process of these systems (Fig. 2).

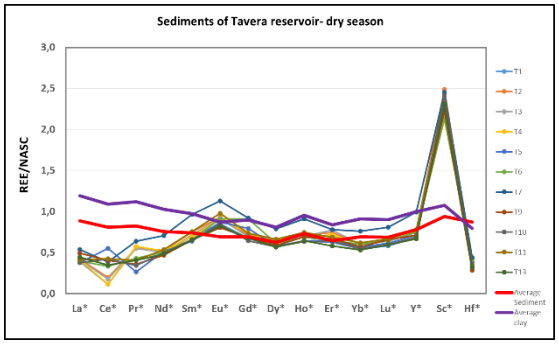


Fig.2 – NASC normalized REE patterns for sediments of Tavera reservoir in the dry season.

Only the SE sector of Sabana Yegua, under the direct influence of carbonate rocks, presents distint values concerning the elements contents, Ce and Eu anomalies and light-middle-heavy REE fractionation parameters, which are similar to the source rocks, denoting the inheritance of REE patterns in sediments from the rocks. Sediments of both reservoirs have a total value of REE between a narrow range of 61,6-89,4 mg/Kg in SY and 58,2-96,2 mg/Kg in Tavera, with a coefficient of variation (CV) of 9,9% and 14,3% respectively. Ce, Nd and La are the most abundant elements, representing 70-75% of ∑REE. Regarding the average values of the continental crust and an average sediment (Taylor and McLennan, 1985) the majority of sediments show a marked impoverishment in LREE (La-Nd), similar values in MREE (middle) and HREE, registering only a slight enrichment in Eu, Er and Lu and a notorious enrichment in Sc. The normalized values to NASC, with a ratio invariably lower than 1 in all elements, suggest the occurrence of impoverished sources in these elements in the drainage basins. These patterns show weak fractionation, with homogeneous values of the ratio LREE/HREE (4,13-5,51, CV: 8,52 % in SY and 3,77-6,16 in Tavera, CV: 15,4 %) and positive Eu anomalies (median values of 1,2 in both reservoirs). The levels and the anomalies of Ce are the parameters that present the greatest variability along the reservoirs and between the two sampling periods. This is the element most easily fractionated in sedimentary processes by oxidation from Ce^{3+} to Ce^{4+}, which can be separated as insoluble oxi- hydroxides.

In each reservoir, the bivariate diagrams where the values (∑REE, LREE/HREE, Ce/Eu anomalies, $La/Yb)_N$, $(La/Sm)_N$, $(La/Gd)_N$, (Gd/Yb)) for the different groups of rocks, soils and sediments were plotted (Figs.3 and 4), allowed the discrimination of the lithological sources from the basins, responsible for the excessive sedimentation rates in these reservoirs.

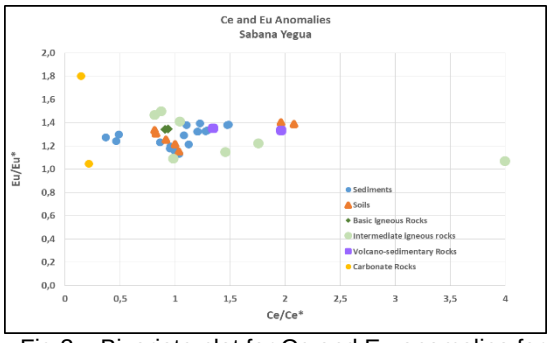


Fig.3 – Bivariate plot for Ce and Eu anomalies for Sabana Yegua basin.

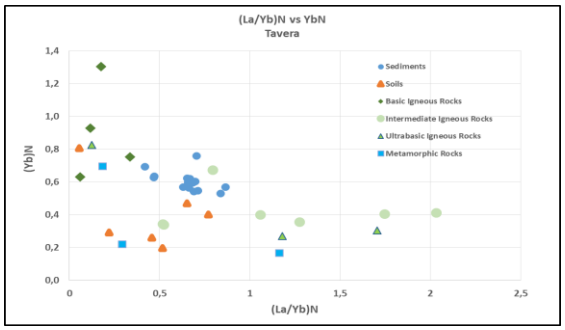


Fig.4 – Bivariate plot for $(La/Yb)_N$ and Yb_N for Tavera basin.

In all bivariate diagrams there is an overlap on the sediments projection, of data from some rock and soil groups, which represent the sediments sources.

(1) In Sabana Yegua, the sediments of the SE sector, under the influence of Río de Las Cuevas, are mainly feeded by the soils located in the most flattened areas developed on carbonate rocks, and by intermediate igneous rocks located in areas of greater slope in the NE area of this sub-basin. The rocks with the greatest influence on the sedimentation of the other sectors, are also located in steep slope areas: volcano-sedimentary rocks that emerge at the Northern edge of the Río Grande o Medio sub-basin and inter-mediate igneous rocks in a mountainous area in the central region of Río Yaque del Sur basin and soils located in flat areas in the vicinity of the lake.

(2) Tavera, with only one river to flow, Yaque del Norte, has contributions for some REE by lithologies dispersed in the sub-basins of the two tributaries, including tonalites and granodiorites in a flattened area close to the reservoir and ultrabasic and basic rocks in larger areas of steep slopes.

5. Conclusions

In this study, elements of the La-Lu series showed relative immobility and indepen-dence from the chemical conditions of the environment, which points to the importance of the REE analysis to define the sources of the materials deposited in these two reservoirs. This knowledge is particularly important to better control the environmenttal degradation of soils and the existence of intensive human activities, which may be the cause of the excessive siltation that annually occurs in these systems.

Acknowledgements:

Financial support provided by FONDOCyT: project “Aprovechamiento de los sedimentos de los embalses como nutrientes para la fertilización de suelos agrícolas en la República Dominicana”. Some equipment were purshase under the Project INALENTEJO – QREN 2007-2013 (projects ALENT-07-0262-FEDER-001867,ALENT-07-02622-FEDER-001876.

References

Aide, M., Aide, C. 2002. Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soils Genesis. Int. Sch. Research Network, article ID783876, 11 p.

Hanningan, R., Dorval, E., Jones, C. 2010. The Rare Earth Element Chemistry of Estuarine Surface Sediments in the Chesapeake Bay, Chemical Geology, 272, 20-30.

Pang, H., Pan, B., Garzanti, E., Gao, H., Zhao, X., Chen, D. 2018. Mineralogy and Geochemistry of Modern Yellow River Sediments: Implications for Weathering and Provenance, Chemical Geology, 488, 76-86.

Rollinson, H. 1993. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Pearson Education Limited.

Singh, P. 2009. Major, Trace and REE Geochemistry of the Ganga River Sediment: Provenance and Sedimentary Processes. Chemical Geology, 266, 242-255.

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford.

Análise de viabilidade do reaproveitamento de sedimentos dragados como fertilizantes naturais em solos agrícolas de duas barragens da República Dominicana

Feasibility analysis of the reuse of dredged sediments as natural fertilizers in agricultural soils of two Dominican Republic dams

Pinho, C.[1,2,3]*, Fonseca, R. [1,2,3], Araújo, A. [1,3], Araújo, J. [1,3], Nogueira, P. [1,3]

[1] Universidade de Évora, Escola de Ciências e Tecnologia, Departamento de Geociências. Rua Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora
[2] Laboratório AmbiTerra (Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Universidade de Évora). Rua da Barba Rala, n.º1, Parque Industrial e Tecnológico de Évora, 7005-345 Évora
[3] Instituto de Ciências da Terra (ICT), Polo da Universidade de Évora. Rua Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora
* c_pinho@uevora.pt

Resumo: As barragens são algumas das infraestruturas que asseguram a produção de energia elétrica. No entanto, estas constituem barreiras artificiais, que influenciam o transporte sedimentar, aceleram a sedimentação e reduzem o seu tempo de vida útil. A dragagem sedimentar torna-se mais frequente, levantando problemas associados à sua correta deposição. Uma das opções de reutilização passa pela sua aplicação na agricultura, sendo necessária a caracterização espacial e temporal do seu teor em nutrientes. Foram analisadas em colunas sedimentares de duas albufeiras da Republica Dominicana (Sabana Yegua - SY e Tavera - T) os teores de P_{Total} e $P_{Ext.}$, C_{Total} e $C_{Org.}$, K_{Ext}, N e S. A presença de nutrientes nos solos é essencial para a produção vegetal uma vez que são absorvidos pelas plantas, sendo essenciais para o seu ciclo vegetativo. A análise dos sedimentos revelou maior variabilidade vertical destes elementos e entre amostras, e % médias superiores em SY, comparativamente com T. Quando comparados com as % médias para solos agrícolas verificaram-se % próximas ou superiores em fases extraível, sugerindo a possibilidade da sua reutilização na agricultura.

Palavras-chave: Forma extraível, Dragagem, Nutrientes, Reutilização, Sedimentos

Abstract: Hydroelectric dams are some of the infrastructure that ensures the production of electricity. However, these constitute artificial barriers, directly influencing sediment transport, accelerating sedimentation and reducing its useful life. Sedimentary dredging becomes more frequent, raising problems associated with its correct deposition. One of the options for sediments reutilization is its application in agriculture, being necessary the special and vertical characterization of nutrients.Thus, in sedimentary columns collected in two reservoirs from the Dominican Republic (Sabana Yegua - SY and Tavera - T) of P_{Total} and P_{Ext}, C_{Total} and $C_{Org.}$, K_{Ext}, N and S. Nutrients in soils are essential for plant production since they are absorbed by plants and they are essential for their vegetative cycle. The sediments analysis revealed higher vertical variability and between samples, and higher contents of nutrients in SY, compared to T. Comparing with average values for agricultural soils, sediments show higher contents in extractable phases, suggesting the possibility of their reuse in agriculture.

Keywords: Extractable form, Dredging, Nutrients, Reuse, Sediments

1. Introdução

A construção de barragens em cursos de água é uma prática comum e necessária que se destina principalmente à produção de energia elétrica. Estas barreiras artificiais interferem diretamente na deriva sedimentar rio-praia, representando armadilhas artificiais que promovem a deposição de sedimentos nas suas albufeiras. Esta acumulação sedimentar reduz o tempo de vida útil da barragem, contribuindo ainda para a degradação da qualidade da água devido às interações geoquímicas sedimento água. Este facto agrava-se em zonas do globo, onde a ocorrência periódica de fenómenos meteorológicos extremos (furacões) aceleram o processo de assoreamento. A deposição excessiva de sedimentos leva a uma necessidade periódica de execução de dragagens que levantam questões ambientais relacionadas com a extração e deposição dos sedimentos extraídos (Fonseca, *et al*., 2019). O estudo da viabilidade de aplicação destes sedimentos em solos empobrecidos, como elemento fertilizante, passa pela quantificação dos nutrientes essenciais para o crescimento e produção vegetal tais como carbono (C), azoto (N), enxofre (S), fósforo (P) e potássio (K). Estes nutrientes, quando em fase biodisponível, são facilmente absorvidos pelas plantas, sendo essenciais para o seu ciclo vegetativo. Esta quantificação permite ainda inferir, no caso do C e N, possíveis contaminações de origem antrópica, tais como descargas de efluentes domésticos. A aplicação destes sedimentos em zonas agrícolas empobrecidas consiste numa opção ambiental e economicamente benéfica para a sua reutilização (Pinho, *et al*., 2018).

2. Área de Estudo

As barragens estudadas, Sabana Yegua (SY) e Tavera (T), localizadas na República Dominicana na Isla Hispaniola, pertencente ao Arquipélago das Antilhas, no Caribe, por se situarem em diferentes regiões da ilha, estão sob a influência de condições climáticas e geológicas distintas. A região de T, a Norte, mais acidentada e com maior pluviosidade média anual, tem como litologia predominante rochas tonalíticas, vulcano-sedimentares e metamórficas. SY, situada mais a Sul da ilha, com clima mais quente e seco, é alimentada maioritariamente por materiais erodidos de rochas vulcano-sedimentares, rochas carbonatadas e detríticas e por menor extensão de rochas vulcânicas intermédias, como as tonalíticas. Uma das principais diferenças entre as duas bacias deve-se ao facto de a área total de SY e grande parte dos seus afluentes, estarem inseridos em formações sedimentares, detríticas e carbonatadas (Araújo, *et al*., 2018).

3. Amostragem

As colunas sedimentares foram recolhidas com um corer UWITEC até aproximadamente 1 m de profundidade. A recolha foi realizada em alguns dos pontos mais representativos das albufeiras, o que permitiu abranger toda a extensão das mesmas em profundidade, em zonas representativas das fontes de alimentação sedimentar e das diferentes condições hidrodinâmicas, sendo recolhidas em SY 3 e em T 5 colunas sedimentares. As colunas sedimentares foram secionadas em sub-amostras de 1 cm desde a superfície até aos 15 cm e de 2 cm dos 15 cm até ao final das respetivas colunas. As sub-amostras foram refrigeradas até tratamento laboratorial.

4. Metodologia

O teor em P Total (P_{Total}) das amostras foi determinado pelo método de Murphy & Riley (1962) por espectroscopia de absorção molecular. O P e K extraível (P_{Ext}, $K_{Ext.}$) foram extraídos de 2,5 g de amostra pelo método de Egner-Riehm (Egner *et al*., 1960 *in* Sardi *et al*., 2012), sendo o $P_{Ext.}$ determinado por UV-VIS segundo o mesmo método do P_{Total} e o $K_{Ext.}$ por ICP-OES. A quantificação de C, N e S total nas amostras foi obtida por análise elementar (AE) por combustão a alta temperatura. O $C_{org.}$ das amostras foi determinado por subtração do valor do C_{Total} ao teor de C obtido após reação com ≈8ml de ácido clorídrico (HCl), lavagem posterior com H_2O ultra-pura e secagem.

5. Resultados e Discussão

Em média verificam-se teores de $P_{Ext.}$ em SY entre 127,05 $mg.kg^{-1}$ (SY9) e 225,87

mg.kg^{-1} (SY1) e em T entre 76,55 mg.kg^{-1} (T1) e 909,47 mg.kg^{-1}(T7). O P_{Total} varia entre 178,55 mg.kg^{-1} (SY9) e 853,52 mg.kg^{-1} (SY16) em SY e 94,38 mg.kg^{-1} (T7) e 788,89 mg.kg^{-1} (T1). Os teores destes nutrientes variam em profundidade, com alguma expressão à superfície, aumento até profundidades intermédias, nova redução e posterior aumento nos casos de colunas com maior profundidade (Fig.1a;1b). Este comportamento poderá dever-se à granulometria média das amostras, que em profundidade, se apresenta predominantemente fina com percentagens médias de areia, silte e argila de 1,37 %, 35,33 % e 63,29 % em SY e 1,42 %, 37,24 % e 61,34 % em T respetivamente. Esta característica poderá influenciar a fixação de compostos orgânicos ao longo da coluna sedimentar podendo esta variabilidade vertical estar associada a atividade biológica. O K_{Ext}, comporta-se identicamente em profundidade, sendo geralmente superior ao $P_{Ext.}$, à exceção do observado mais superficialmente em SY (Fig.1a). Segundo a classificação de Kepner *et al*., (2003), são verificados teores de P_{Ext} médios a enriquecidos nas colunas sedimentares de T à exceção da coluna T13, mais empobrecida, e teores enriquecidos a muito enriquecidos em SY (Fig.1c).

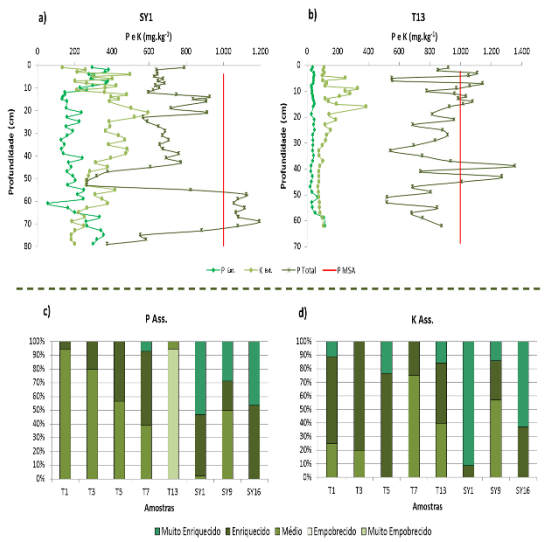


Fig. 1 – Variação do P_{Ext}, K_{Ext}, e P_{Total} no core SY1 e T13 [1a);1b)]. Classificação, segundo (Kepner *et al*., 2003), da % dos teores nos cores de SY e de T [1c);1d)].

O $K_{Ext,}$ é identificado como enriquecido em T, atingindo em T1 e T5 teores muito enriquecidos. SY apresenta igualmente teores elevados, espacial e verticalmente, à exceção da coluna SY9 com uma maior variabilidade (Fig.1d). A comparação dos teores da forma total de P com os médios em solos agrícolas (MSA) (Quelhas dos Santos, 1991) identificou um empobrecimento, uma vez que são em geral inferiores à MSA de 1000mg.kg^{-1} (Fig.1c;1d).

A análise do C revelou teores de C_{Total} superiores e uma maior variabilidade espacial e temporal em SY (Fig.2b). A razão $C_{Total}/C_{Org.}$ em SY mostra uma proporção significativa deste elemento sob forma orgânica, (Tab. 1), indicando a influência das rochas carbonatadas da bacia nos seus sedimentos. Os teores e a relação entre as duas formas são superiores à superfície, sugerindo o predomínio de atividade biológica nas camadas superficiais, atingindo teores superiores à MSA de 5% (Quelhas dos Santos, 1991), em camadas superficiais (0-5; 10-15cm) e em casos pontuais, em algumas mais profundas (Fig.2a).

Tab. 1 – Comparação da percentagem C_{Total} e $C_{org.}$ determinada na coluna sedimentar SY9 da bacia de SY, por AE.

Amostra	C Total (%)		C Org. (%)
SY9: 0-1	2,60	>	2,22
SY9: 1-2	2,55	>	2,14
SY9: 2-3	2,43	>	1,89
SY9: 3-4	2,22	>	1,86
SY9: 4-5	1,68	>	1,49
SY9: 5-6	1,42	>	1,29
SY9: 6-7	1,29	>	1,28
SY9: 8-9	1,37	>	1,34
SY9: 10-11	1,52	>	1,44
SY9: 12-13	1,27	>	1,24
SY9: 13-14	1,32	>	1,19

A AE revelou ainda % médias de N e S, mais reduzidas relativamente às obtidas para o C_{Total}, apresentando uma variação em profundidade idêntica aos restantes elementos: maiores teores à superfície com tendência a decréscimo em profundidade. A semelhança dos restantes elementos verifica-se uma maior variabilidade em SY, tendo em T um comportamento mais constante em

profundidade (Fig.2b). A % média de N foi ainda comparada com os MSA: 0,02% - 0,25% (Quelhas dos Santos, 1991), o que revelou teores inseridos nessa média para as duas bacias. Em T, apesar de menor variabilidade, os sedimentos revelam maiores % em N (Fig. 2c).

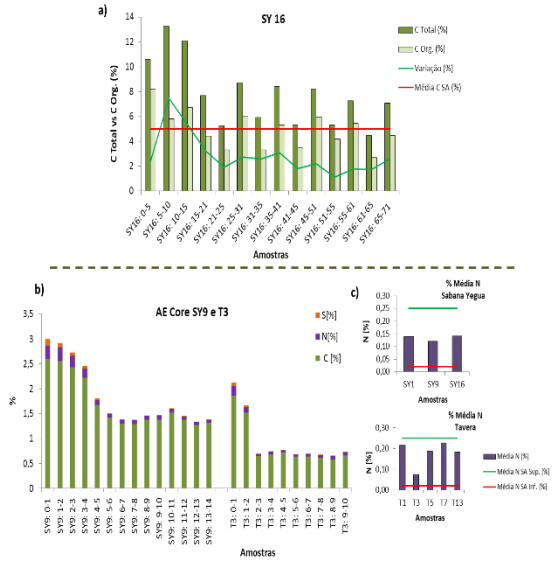


Fig. 2 – Variação do C_{Total} vs $C_{Org.}$ no core SY16 e comparação coma MSA [2a)]. Teores em C, N e S dos cores SY9 e T3 [2b)] e comparação dos teores médios em T e SY com a MSA [2c)].

6. Conclusão

A avaliação das colunas sedimentares amostradas identificou teores em PTotal consideráveis nas duas albufeiras. Em SY, com teores superiores aos de T, verifica-se uma maior variabilidade entre amostras e em profundidade. Na sua forma extraível foram identificados teores com alguma expressividade em SY, seguindo um perfil em profundidade idêntico ao do PExt, isto é: maior expressão à superfície, com diminuição em profundidades intermédias e novo aumento a maiores profundidades. O KExt mais elevado em SY, verificou em T uma maior variabilidade que os restantes elementos. A análise do CTotal revelou % médias mais elevadas em SY, com teores de Corg. próximos aos de CTotal, ocorrendo ainda % de Corg. superiores ou próximas da MSA. O N ocorre, em média, inserido na MSA nas duas barragens, sendo mais elevado em T. A ocorrência destes nutrientes, em fase extraível, em % médias próximas ou superiores à MSA, corresponde a um fator favorável para a aplicação destes sedimentos na produção agrícola. A análise em profundidade revelou diferentes comportamentos, verificando-se que os sedimentos mais enriquecidos em nutrientes, se encontram nas camadas mais superficiais, sendo que apenas em alguns casos tendem a aumentar nas camadas mais profundas. A dragagem e aplicação destes sedimentos terá de ser sempre complementada por caracterização textural das possíveis áreas de aplicação, de modo a que a sua eficácia seja a maior possível, tendo em conta aspetos como a erosão seletiva.

Agradecimentos

Financiamento aprovado pelo FONDOCyT no âmbito do projeto *"Aprovechamiento de los sedimentos de los embalses como nutrientes para la fertilización de suelos agrícolas en la República Dominicana"*.

Referências

Araújo, J. F., Nogueira, P. M., Fonseca, R. M., Pinho, C. G., Araújo, A. A. 2018. Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo de barragens Dominicanas. Geonovas, 31, 73-84.

Fonseca, R., Pinho, A. C., Araújo, J. 2019. Impact of extreme climatic events on the spatial and temporal distribution of major and trace elements in bed sediments of reservoirs in the Dominican Republic - General Assembly 2019 (Áustria), Vol. 21, EGU2019-5957.

Kepner, W. G., Rubio, J. L., Mouat, D. A., Pedrazzini, F. 2003. Desertification in the Mediterranean Region. A Security Issue. Springer, Series C: Environmental Security, vol.3, 614p.

Murphy, J., Riley, J. P. 1962. A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters. Analytica Chimica Acta, n.27, pp.31-36.

Pinho, C., Fonseca, R., Araújo, A. 2018. Avaliação da aplicabilidade de fitorremediação como complemento de técnicas de remediação in situ numa planície aluvionar contaminada por metais pesados (MG, Brasil). Congresso Nacional de Geologia, Açores (Portugal). Vulcânica VOL. II, ISSN: 1646-3269, XCNG – 17696.

Quelhas dos Santos, J., 1991. Fertilização. Fundamentos da utilização dos adubos e correctivos. Europa-América, Mem Martins, Portugal, 441 p.

Sárdi, K., Balázsy, Á., Salamon, B. 2012. Interrelations in Phosphorus and Potassium Accumulation Characteristics of Plants Grown in Different Soil Types. Communications in Soil Science and Plant Analysis, v.43, 1-2, pp.324-333.

Evolución de la Bahía de Mazarrón durante el MIS7 a partir de biomarcadores

Evolution of the Mazarrón Bay during MIS7 based on biomarkers

Ortiz, J.E.[1]*, Sánchez-Palencia, Y.[1], Torres, T. [1], Muñoz, P.[1], Ros, M. [2], Navarro, F.[3], Manteca, I.[4], López-Cilla, I.[5], Galán, L.A.[5], Ramallo, S.[2], Rodríguez Estrella, T.[4], Blázquez, A.[6]

[1] Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas y Energía de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid. C/ Ríos Rosas 21. 28003-Madrid.
[2] Departamento de Prehistoria, Arqueología, Historia Antigua Historia Medieval y Ciencias y Técnicas Historiográficas, Universidad de Murcia. C/ Santo Cristo, 1. 30001-Murcia.
[3] Departamento de Geografía, Universidad de Murcia. C/ Santo Cristo, 1. 30001-Murcia.
[4] Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Universidad Politécnica de Cartagena. Paseo Alfonso XIII, 52. 30203-Cartagena.
[5] Departamento de Infraestructura Geocientífica y Servicios, IGME. C/Ríos Rosas 23. 28003-Madrid.
[6] Instituto Universitario de Medio Ambiente y Ciencias Marinas, Universidad Católica de Valencia. C/Guillem de Castro, 94. 46001-Valencia.
* joseeugenio.ortiz@upm.es

Resumen: Se reconstruyeron las condiciones paleoambientales de la Bahía de Mazarrón durante el MIS7, a partir del contenido en alcanos y ácidos alcanoicos presentes del sedimento. El método de racemización de aminoácidos en ostrácodos permitió datar los materiales del sondeo MZ-11 como pertenecientes al MIS7. Se establecieron tres unidades geoquímicas (UG): A, B y C. En la UG-A predominó el aporte algal y de macrofitas acuáticas en una llanura fangosa salina. La mayor parte del registro (UG-B) el aporte mayoritario fue de macrofitas acuáticas (lagoon inundado), aunque con episodios de emersión con mayor aporte terrestre. A techo del sondeo (UG-C) se produjo una reducción significativa de la lámina de agua, con aporte principalmente de plantas terrestres en llanura aluvial fangosa. Esta interpretación coincide con las características de las facies sedimentarias. La emersión produjo la degradación de la materia orgánica y el enriquecimiento en ácidos alcanoicos de cadena corta.

Palabras clave: biomarcadores, racemización de aminoácidos, paleoambiente, Pleistoceno, Mazarrón

Abstract: We reconstructed the paleoenvironmental conditions of the Mazarrón Bay during the MIS7, based on the alkanes and alkanoic acids content present in the sediment. The amino acid racemization method in ostracodes allowed the dating of borehole core MZ-11 in MIS7. Three geochemical units (UG) were stablished: A, B and C. In the UG-A the algal and aquatic macrophyte contribution predominated in a saline muddy plain. In most of the record (UG-B) the major contribution was from aquatic macrophytes (lagoon flooded), although with episodes of emersion with greater terrestrial contribution. At the top of the record (UG-C) there was a significant reduction in the water depth, with the main input from terrestrial plants in the muddy alluvial plain. This interpretation coincides with the characteristics of the sedimentary facies. The emersion produced the degradation of the organic matter and the enrichment in short chain alkanoic acids.

Keywords: biomarkers, amino acid racemization, palaeoenvironment, Pleistocene, Mazarrón

1. Introducción

Los biomarcadores contenidos en el sedimento son una importante herramienta para reconstruir las condiciones paleoambientales del pasado, así como para determinar su degradación.

Proporcionan información acerca de la vegetación y del ambiente sedimentario.

Los n-alcanos dan información sobre el origen del aporte vegetal, pudiendo diferenciarse tres grupos (Cranwell et al., 1987): plantas superiores terrestres, con predominio de cadenas con más de 27 átomos de carbono; macrofitas acuáticas, con cadenas comprendidas entre 21 y 25 átomos de carbono; y algas, con predominio de cadenas con menos de 21 átomos de carbono.

Los ácidos n-alcanoicos en depósitos sedimentarios proceden de materia orgánica derivada de plantas y microorganismos. Las cadenas largas de ácidos n-alcanoicos (C_{24} a C_{30}) son los principales componentes de las ceras de plantas terrestres (Rieley *et al.* 1991) mientras que algas y bacterias maximizan en cadenas cortas, del C_{12} a C_{18} (Cranwell et al., 1987).

No obstante, los ácidos alcanoicos son más susceptibles de sufrir degradación, por lo que se emplean tanto para determinar el origen de la materia orgánica, como para evaluar su preservación. De hecho, la síntesis microbiana de ácidos grasos saturados de materia orgánica primaria produce un enriquecimiento en componentes de cadena corta (Kawamura et al., 1987).

El objetivo de este trabajo es caracterizar los biomarcadores (alcanos y ácidos alcanoicos), del registro de la Bahía de Mazarrón para reconstruir las condiciones paleoambientales que predominaron durante el MIS7 (ca. 240-180 ka).

2. Situación geográfica

La bahía de Mazarrón se sitúa en el sureste de la Península Ibérica, con un relleno cuaternario, rodeada de elevaciones constituidas por materiales del complejo Maláguide y del Neógeno.

La bahía de Mazarrón en una depresión controlada por fallas activas (Rodríguez Estrella et al., 2011) en la que se perforaron 10 sondeos (MZ-11 a MZ-20) por parte de la Universidad de Murcia (Fig. 1).

Fig. 1 – Localización geográfica de Mazarrón con la posición de los sondeos estudiados. LM: falla de Las Moreras; RM: falla de la Rambla de las Moreras.

3. Metodología

De entre todos los sondeos perforados se seleccionó el denominado MZ-11 para el estudio de los biomarcadores del Pleistoceno, ya que tiene el registro más largo.

3.1 Racemización de aminoácidos

Se seleccionaron 29 ostrácodos de la especie *Cyprideis torosa* (Jones) en 6 niveles. Las valvas se limpiaron en agua en un baño de ultrasonidos y se seleccionaron con una lupa binocular. Las muestras se prepararon y analizaron en el LEB siguiendo el protocolo y método de Kaufman y Manley (1998). El análisis se realizó en un cromatógrafo de líquidos de altas prestaciones (HPLC-1100) con detector de fluorescencia y columna hypersil BDS C18.

3.2 Análisis de biomarcadores

Se tomaron 37 muestras con un peso de 5g, de las que se extrajeron los compuestos orgánicos con diclorometano/metanol (2:1) en un equipo de extracción sólida ASE-200 del LEB. Los extractos se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con detector selectivo de masas Agilent 5973 con corriente de helio y una columna HP-5MS. La temperatura inicial del horno fue de 60ºC ascendiendo con una tasa de 6ºC/min hasta 300ºC. Previamente a su análisis se realizó una derivatización con trimetilsilildiazometano.

4. Resultados y discusión

4.1 Cronología

Las relaciones D/L (dextrógiro/ levógiro) del ácido aspártico de los ostrácodos de los niveles estudiados junto con las dataciones se encuentran en la Tabla 1. Para el cálculo de edad se emplearon los algoritmos establecido por Ortiz et al. (2004) para muestras del Pleistoceno. Para el cálculo de edad se emplearon el ácido aspártico y ácido glutámico por ser los más abundantes en las valvas de ostrácodos.

4.2 Biomarcadores

Alcanos

En base a los valores obtenidos del índice Paq, que mide la abundancia relativa de alcanos C_{25} predominante en macrofitas, frente a las cadenas C_{29} y C_{31} correspondientes a plantas terrestres (Ficken et al., 2000), y del índice ACL (longitud media de las cadenas de alcanos) se determinaron tres Unidades Geoquímicas (Fig.2).

En la **UG-A** (7,5-6,8 m) el valor del índice ACL es bajo (inferior a 25), lo que unido a valores del índice TAR_{HC} inferiores a 1, indican un aporte mayoritario de origen algal. Esto concuerda con la presencia de yeso, que permite interpretar este tramo como una llanura fangosa salina (Torres et al., 2019).

En la **UG-B** (6,8-2,4 m) la cadena predominante corresponde al n-alcano C_{25} a excepción de una muestra situada a 4,8 m en la que la cadena predominante es C_{27}. Los valores del índice ACL tienen una tendencia creciente, de lo que se infiere el aporte predominante procedente de macrofitas acuáticas en la base del sondeo que, gradualmente, pasó a condiciones más terrestres hacia techo de la unidad.

Los valores del índice Paq, en general son superiores a 0,4, indicando (Ficken et al., 2000) un aporte mayoritario de macrofitas subacuáticas y flotantes, en concordancia con la interpretación del índice ACL y la cadena predominante, aunque con tendencia a un aporte terrestre mayor hacia techo. El índice TAR_{HC}, indica un aporte preferente de materia orgánica procedente de plantas terrestres frente a la de origen algal, con 4 máximos significativos.

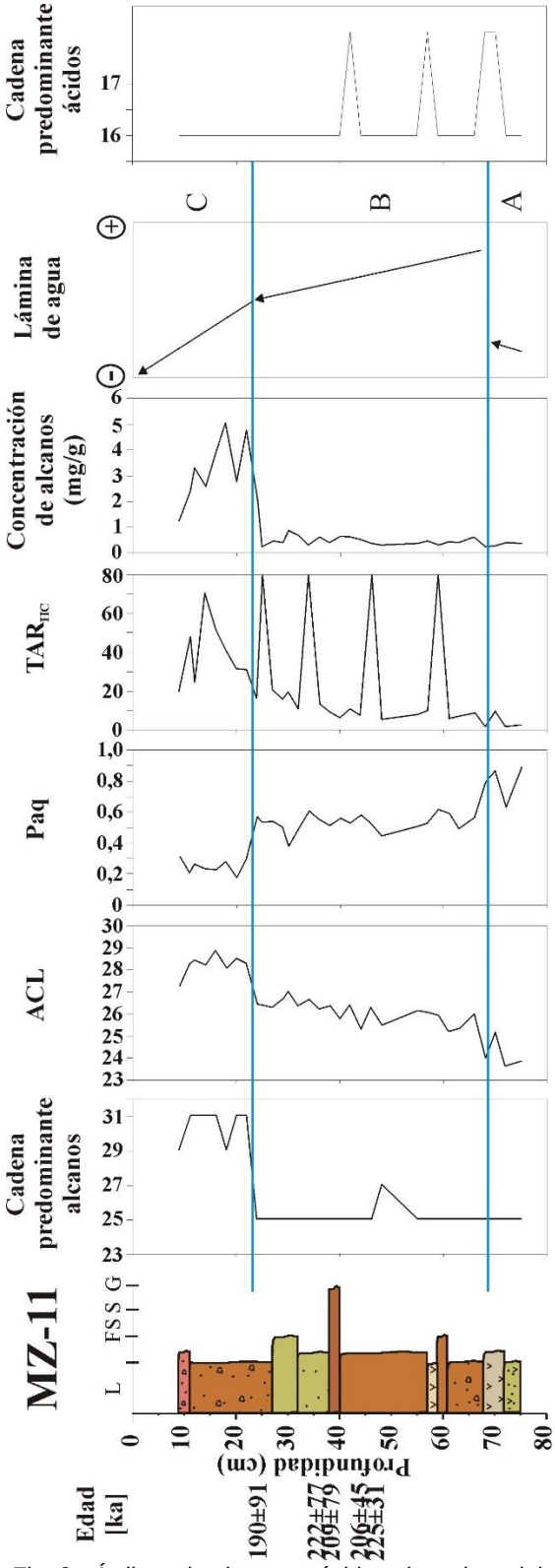


Fig. 2 – Índices de alcanos y ácidos alcanoicos del sondeo MZ-11 con la interpretación ambiental.

La concentración de los alcanos es inferior a 1,0 mg/g, más bajos que en la **UG-C**.

Se interpreta que la materia orgánica mayoritaria en la **UG-B** procede de macrofitas acuáticas con cierto aporte de

plantas terrestres, que estaría ligado a desarrollo de cierta lámina de agua, aunque con períodos de emersión, es decir, un lagoon inundado con episodios de emersión (Torres et al., 2019).

En la **UG-C** (2,4-0,9 m) la cadena predominante de alcanos es C_{31}, exceptuando dos niveles (1,8 y 0,9 m), en los que el alcano C_{29} es mayoritario. El valor del índice ACL es marcadamente mayor que en la unidad subyacente, que estaría ligado a un aporte mayoritario de materia orgánica procedente de plantas superiores terrestres. Los valores del índice Paq son, significativamente, más bajos, lo que corrobora el menor aporte de macrofitas acuáticas frente al de origen terrestre. Los valores del índice TAR_{HC} se encuentran entre 16,1 y 70,4 confirmando la importancia del aporte de plantas superiores terrestres frente al origen algal.

La concentración de alcanos en esta unidad es mayor que en la UG-B.

En conclusión, la **UG-C** refleja un aporte predominante de vegetación terrestre, con una lámina de agua reducida que correspondería a una llanura aluvial fangosa (Torres et al., 2019).

Ácidos alcanoicos

Se observa una predominancia de las cadenas de ácidos n-alcanoicos pares sobre las impares, siendo las cadenas predominantes C_{16} y C_{18} (Fig. 2). La falta de correspondencia entre la predominancia de cadenas largas de n-alcanos y cadenas cortas de ácidos n-alcanoicos se debe a la degradación microbiana de la materia orgánica. De hecho, los ácidos son más sensibles a la degradación y modificación que otros biomarcadores (como los alcanos). De acuerdo con Kawamura et al. (1987) la síntesis microbiana de ácidos grasos saturados de la M.O produce un enriquecimiento en componentes de cadena corta. En consecuencia, las condiciones de baja lámina de agua/emergidas debieron producir la degradación de la materia orgánica, generando el enriquecimiento de ácidos alcanoicos de cadena corta.

5. Conclusiones

En el registro pleistoceno de la Bahía de Mazarrón (sondeo MZ-11) se identificaron 3 unidades geoquímicas. En la UG-A el aporte mayoritario fue algal y de macrofitas acuáticas en una llanura fangosa salina. En la UG-B predomina la materia orgánica procedente de macrofitas subacuáticas, con condiciones de mayor lámina de agua (lagoon) y algún episodio de emersión. A techo del sondeo (**UG-C**), predomina la vegetación terrestre depositada en una llanura aluvial fangosa por corrientes esporádicas.Las condiciones de lámina de agua reducida y emersión produjeron la degradación de la materia orgánica, generando el enriquecimiento de ácidos alcanoicos de cadena corta.

Agradecimentos

Este trabajo se financió por el Proyecto: *Cambios ambientales y ocupación humana en el sector central del sureste ibérico* (HAR2017-85726-C2-2-P).

Referencias

Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of the aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. Org. Geochem. 11, 513–527.

Ficken K.J., Li, B., Swain, D. L. Eglinton G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. Org. Geochem. 31, 745-749.

Kaufman, D.S., Manley, W.F., 1998. A new procedure for determining dl amino acid ratios in fossils using reverse phase liquid chromatography. Quat. Geoc. 17, 987-1000.

Kawamura, K., Ishiwataria, R., Ogura, K., 1987. Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: Microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna. Organic Geochemistry 11, 251-264.

Ortiz, J.E., Torres, T., Delgado, A., Julià, R., Llamas, F.J., Soler, V., Delgado, J., 2004. Numerical dating algorithms of amino acid racemization ratios analyzed in continental ostracodes of the Iberian Peninsula (Spain). Application to Guadix-Baza Basin (southern Spain). Quat. Sci. Rev. 23, 717-730.

Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary record. Org. Geochem. 17, 901-912.

Rodríguez-Estrella, T., Navarro-Hervás, F., Ros-Salas, M., Carrión, J., Atenza, J., 2011. Holocene morphogenesis along a tectonically unstable coastline in the Western Mediterranean (SE Spain). Quat. Int. 243, 231-248.

Torres, T., Ortiz, J.E., Ros, M., Navarro, P., Manteca, I., López-Cilla, J., Galán, L.A., Sánchez-Palencia, Y., Ramallo, S., Rodríguez Estrella, T., Blázquez, A., 2019. Reflejo estratigráfico de los forzamientos climáticos, neotectónicos y antrópicos en el paleopaisaje de la Bahía de Mazarrón (Murcia). XV Reunión Nacional del Cuaternario.

Geoquímica dos Processos Exógenos

Geoquímica de Procesos Exógenos

Apresentações Poster | Presentaciones Póster

O papel das plantas na fixação do bromo em habitats naturais de zonas húmidas: comparando espécies nativas de sapais e turfeiras do NW de Portugal

The plant's role in bromine sequestration in natural wetlands: comparing native species from salt marshes and mires of northwestern Portugal

Moreno, F.[1]*, Moreno, J.[2], Rodrigues, M.[3], Gomes, A.S.[3], Valente, T.[1,3], Guise, L.[3], Vieira, C.[4], Fatela, F.[2,5]

[1] ICT - Instituto das Ciências da Terra, Polo da Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal.
[2] IDL - Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal.
[3] Departamento de Ciências da Terra, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal.
[4] Museu de História Natural e da Ciência da Universidade do Porto (MHNC-UP; /UPorto/PRISC), Praça Gomes Teixeira, 4099-002 Porto, Portugal.
[5] Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal.
* filipa_moreno@hotmail.com

Resumo: As plantas de zonas húmidas naturais, como os sapais e turfeiras atlânticas, desempenham um papel-chave no ciclo biogeoquímico global do bromo (Br), com reconhecidas implicações na destruição do ozono estratosférico.
Com este estudo, preliminar, pretende-se avaliar o potencial de fixação do Br por espécies nativas e de ampla representação em sapais – *Juncus maritimus* – e turfeiras – *Polytrichum commune* e *Sphagnum denticulatum* – do NW de Portugal. O objetivo é caracterizar os *inputs* de Br via plantas para os solos/sedimentos das respectivas zonas húmidas, onde este elemento se encontra forte e positivamente correlacionado com a fracção orgânica dos mesmos.
Os resultados mostram que as três espécies analisadas contribuem para a fixação de Br, absorvendo-o e acumulando-o em concentrações variáveis. Tal ocorre preferencialmente a partir da água (como brometo) e não do substrato onde, de acordo com os indicadores usados, o Br se encontra em formas não facilmente biodisponíveis. É ainda plausível que a baixa translocação em *J. maritimus* exprima sobretudo um processo de fitovolatilização, envolvendo a formação, e emissão para a atmosfera, de brometo de metilo (CH_3Br).

Palavras-chave: Brometo, plantas vasculares halófitas, briófitas, bromação, fitovolatilização

Abstract: Plants from natural wetlands, as salt marshes and Atlantic mires, play a key role in the global biogeochemical cycle of the halogen bromine (Br), with known consequences for stratospheric ozone depletion.
With this preliminary field study, we intend to evaluate the potential for Br retention by native and common species in salt marshes – *Juncus maritimus* – and minerogenic mires – *Polytrichum commune* and *Sphagnum denticulatum* – in the Minho region, NW Portugal. The goal is to characterize Br inputs via plants to the soils/sediments of their respective wetlands, where this element is strongly and directly correlated with the organic fraction.
The results demonstrate the uptake and bioconcentration of Br by the three analyzed species. This occurs specially from the aquatic component (as bromide) and not from the substrate where, according to the computed bioconcentration factors, Br is not in readily bioavailable forms. It is also highly plausible that the low translocation of Br in *J. maritimus* (from belowground to aerial organs) mainly indicates a phytovolatilization process, involving the formation and emission to the atmosphere of methyl bromide (CH_3Br).

Keywords: Bromide, vascular halophytes, bryophytes, bromination, phytovolatilization

1. Introduction

Wetlands, either estuarine or freshwater, play a key role in many environmentally significant chemical reactions, namely with regard to the global biogeochemical cycle of the halogen bromine (Br). Today, it is recognised that these ecosystems can act as powerful Br sinks, in connection with the carbon pool, via bromination of plant-derived soil/sediment organic matter (OM), and resulting in stable/persistent organobromines (e.g., Leri and Ravel, 2015). However, wetlands may as well be hot spots for methyl bromide (CH_3Br) production and emission throughout abiotic/biotic pathways, with impacts on the depletion of stratospheric ozone (Jiao et al., 2018). The biotic pathway of CH_3Br formation entails enzymatic processes in the plants growing in wetlands during their life cycle. Mostly, the formation of organobromines (both stable and volatile) apears limited by the concentration of bromide (Br^-). Thus, it seems quite pertinent to estimate the uptake and bioconcentration of Br^- by different plant species inhabiting wetlands, in order to better constrain such a biological control on Br cycling.

The present study deals with the environmental behaviour of Br in coastal salt marshes and upland mires of Atlantic NW Portugal, concerning plant-soil/sediment and plant-water systems, and focussing on their main processes, i.e., bioconcentration and translocation.

2. Study sites

The study sites are located in the Portuguese territory of the Minho-Lima hydrographic region, under an Atlantic wet climate (Fig. 1). The sites are: two salt marshes – *site 1)* Pedras Ruivas, and *site 2)* N. Sra. do Rosário – in the lower estuaries of the Minho and Lima rivers, respectively; and two minerogenic mires – *site 3)* Chã Grande (768 m a.s.l.; 13 km from the sea) and *site 4)* Lameiro das Cebolas (815 m a.s.l.; 27 km from the sea) in the Arga and Corno de Bico mountains, respectively. These sites can be seen as the "end-members" of a coastal-inland longitudinal (and altitudinal) gradient linking the northern Portuguese shore to the mountainous alignment that runs sub-parallel to coastline and marks the transition from maritime to continental climates (Daveau, 1995).

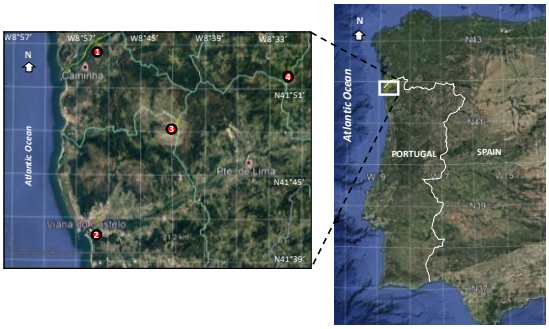


Fig. 1 – Location of the study sites: 1 – Pedras Ruivas salt marsh; 2 – N. Sra. do Rosário salt marsh; 3 – Chã Grande; 4 – Lameiro das Cebolas.

3. Materials and methods

In April 2018, a sampling campaign was carried out for the collection of plants, in both salt marshes and mires, and soils and interstitial waters, in mires.

Specimens of *Juncus maritimus* were collected at low tide, in both marshes' sites. Specimens were colected in at least four sub-samples along two cross-shore transects (PR and NSR_L; Moreno et al., 2017), considered representative of the low and high marsh environments. Also, two composite samples (each comprising four sub-samples) of *Polytrichum commune* (Chã Grande) and *Sphagnum denticulatum* (Lameiro das Cebolas), the most abundant bryophytic species at each site, were obtained in mires. Only green plants were selected. In the lab, *J. maritimus* specimens were dissected into two portions: (i) leaf + stem (L+S) and (ii) rhizome + roots (Rh+R). Each portion was thoroughly washed with tap water followed by Milli-Q water and, then, dried to a constant mass at 35ºC. Plant materials were powdered and homogenized before storing in plastic vials. Two soils (*c.* 0-5 cm), each consisting of four sub-samples, were collected next to the plants, dried at 35ºC, powdered, and sieved to obtain the ''fine earth" (<2 mm) fraction. The sieved samples were mixed to homogenize and stored in vials similar to those of plants. Soil pH (pH_{H2O}) and electrical conductivity (EC) were measured in a suspension 1:2.5 ratio of soil to deionised water. Texture classification was based on the texture feel method. The OM content was determined by the Loss-on-

ignition (LOI) method, using 3 replicate samples (RSD ≤ 8%).

Bromine in mire soils and wetland plants was determined by Neutron Activation Analysis (INAA) in the Activation Laboratories Ltd. (Actlabs). Quality control included the use of blanks and reference materials, with errors ≤ 5%. The methodology used for interstitial waters is fully described in Moreno et al. (2015, 2017). Bromide was measured by ion chromatography (IC) in samples filtered through 0.45 µm cellulose ester membrane filters, with a detection limit of 0.01 mg/L, and errors lesser than 5% for all determinations.

3. Results and discussion

Table 1 provides the main analytical results achieved, along with the computed bioconcentration (BF) and translocation (TF) factors. For salt marshes, all results except those of *J. maritimus* are from Moreno et al. (2017).

Tab. 1 – Main characteristics of soils/sediments, interstitial waters and plants of the sampled wetlands.

Physical-chemical parameters	Salt marshes		Upland wetlands	
Soils/sediments	**Pedras Ruivas***	**N.Sra do Rosário****	**Chã Grande**	**Lameiro das Cebolas**
Texture	-	-	clay-loam	sandy-clay-loam
pH_{H2O}	-	-	5.0	4.8
EC (µS/cm)	-	-	40	130
Br (mg/kg)	253	123	88	88
OM (%)⁺	21.2	10.3	16.5	14.1
Fraction <63 µm (%)	72.5	34.1	-	-
Interstitial waters	**Pedras Ruivas***	**N.Sra do Rosário****	**Chã Grande**	**Lameiro das Cebolas**
pH	5.8	7.3	4.9	5.2
Salinity (‰)	14.2	14.0	-	-
EC (µS/cm)	-	-	40.2	31.9
Bromide (µg/L Br^-)	63000	79000	122	249
Biological samples	***J. maritimus*** **L+S**	**Rh+R**	***J. maritimus*** **L+S**	**Rh+R**	***P. commune***	***S. denticulatum***
Br (mg/kg)	28	153	74	102	14	30
BF plant/(soil/sediment)	0.7		1.4		0.2	0.3
BF plant/water⁺⁺	2.9		2.2		114.8	120.5
TF (L+S)/(Rh+R)	0.2		0.7		-	-

* PR transect - Mean of five samples representative of the low and high marshes

** NSR_L transect - Mean of two samples representative of the low and high marshes

⁺ Mean of 3 replicate samples

⁺⁺ Using bromide

Table 1 shows higher contents of Br (soils/sediments and plant tissues) and Br^- (interstitial waters) in salt marshes compared with the freshwater upland wetlands. This surely mirrors the distance to the primary Br^- common source – the ocean – naturally enriching in Br the estuarine wetlands considered here. However, Br contents in soils/sediments of both wetland types (salt marshes and mires) are 10–20 times higher than the typically reported world-soil average (10 mg/kg; Kabata-Pendias, 2011); yet far from reaching those registered by Yuita (1994) in soils close of sea coast (up to 495 mg/kg). But taking into account only the results from the high marsh zone, Br contents increase to 445 mg/kg in Pedras Ruivas and 133 mg/kg in N. Sra. do Rosário (Moreno et al., 2017). The lower [Br] in the soils/sediments of the later can be related to both lower OM and lower silt+clay, as previously reported (e.g., Martínez-Cortizas et al., 2016).

Bromine contents (dry wt.) in the collected plant specimens are within the range recorded in literature: 1–40 mg/kg, although close to 740 mg/kg in halophytes (Yuita, 1994). While not required for plant growth, Br^- is easily absorbed by plants (Xu et al., 2004), with Br being found in nearly all plant tissues (Wishkerman et al., 2008 and references therein). Accordingly, it is not surprising that *J. maritimus* (a perennial, non-succulent, monocotyledonous halophyte), ubiquitous in both marshes, presents higher [Br], in above and belowground tissues, than the two bryophytes. All three show, however, bioconcentration factors ($BF_{plant/(soil/sediment)}$) lower or slightly higher than 1, suggesting no enrichment relatively to the substrate. This agrees with the knowledge that Br in soils/sediments occurs predominantly in forms which cannot be easily absorbed by plants, i.e., organobromines (C–Br covalently bonded) – aliphatic and aromatic –, the latter more stable and more prone to bind Br (Leri and Ravel 2015). The relative ease of Br^- oxidation seems to promote a fast transformation to organic forms, implying that bromination of soils/sediments OM is a process occurring already at the soil/sediment surface (e.g., Leri and Ravel, 2015; Martínez-Cortizas et al., 2016). Since it is expected that almost all Br in soils/sediments is not bioavailable (unless experiencing debromination), different Br contents, albeit of the same order of magnitude, in the specimens of *J. maritimus* from Pedras Ruivas and N. Sra. do Rosário – 181 mg/kg and 173 mg/kg, respectively – evidence other influences than the corresponding [Br] of the substrate – 253 and 123 mg/kg.

Therefore, $BF_{plant/water}$ values – using [Br^-] in interstitial water – should reflect more accurately the accumulation of Br in wetland plants. As one can see in Table 1, the $BF_{plant/water}$ is much greater than the $BF_{plant/(soil/sediment)}$. This suggests that the uptake of Br^- by the three species is considerable in interstitial waters, specially by the bryophytes in upland wetlands. This is certainly associated to the very low [Br^-] in interstitial waters – mainly supplied to these mires by atmospheric deposition, namely rainfall –, compared with marshes, intermittently flooded by tidal brackish waters, very rich in Br^- (e.g., Moreno et al., 2015, 2017). *Sphagnum denticulatum* appears to be a better accumulator of Br than *P. commune* (120.5 against 114.8), which might be ascribed to their known distinct water relations – ectohydric *vs.* endohydric species (Proctor, 1984).

Lesser accumulation of Br in the *J. maritimus* belowground organs (roots + rhizomes) than in the aerial parts (leafs + stems), as expressed by TFs lower than 1 (Tab. 1), would (*a priori*) imply restriction of Br^- upward movement (which identifies plant excluders). But in the case of Br, such values can otherwise indicate that a fraction of Br^- in plant material has been metylated to produce volatile molecules as CH_3Br, which is dependent, among other factors, on the [Br^-] of plants (Wishkerman et al., 2008). This leads us to propose that when assessing the bioconcentration and translocation ability of Br in wetland plants, either vascular halophytes or bryophytes, one should have in mind that the uptake of Br^- from surroundings includes a compromise between its storage through absorption and accumulation in plant tissues and transfer to the atmosphere via biomethylation, followed by volatilization.

4. Conclusions

This work reveals important Br^- uptake from the aquatic milieu and accumulation in three distinct native plant species from Portuguese marshes and mires. This will have inferences on plant litter chemistry, increasing Br in soils/sediments OM and contributing to its long-term sequestration. Though limited, these are compelling results that represent an early estimate. It is very likely that the ongoing work will improve our data, providing a deeper understanding of the Br distribution and fate in Atlantic wetlands.

References

Daveau, S., 1995. Portugal Geográfico. Edições João Sá da Costa, Lisbon, 223 p.

Jiao, Y. Ruecker, A. Deventer, M.J., Chow, A.T., Rhew, R.C., 2018. Halocarbon emissions from a degraded forested wetland in coastal South Carolina impacted by sea level rise. ACS Earth Space Chem. 2 (10), 955–967.

Kabata-Pendias, A., 2011. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton London New York, 505 p.

Leri, A.C., Ravel, B., 2015. Abiotic bromination of soil organic matter. Environ. Sci. Technol 49, 13350–13359.

Martínez-Cortizas, A., Vázquez, C.F., Kaal, J., Biester, H., Casais, M.C., Rodríguez, T.T., Lado, L.R., 2016. Bromine accumulation in acidic black colluvial soils. Geochim. Cosmochim. Acta 174, 143–155.

Moreno, J., Fatela, F., Leorri, E., Araújo, M.F., Moreno, F., De la Rosa, J., Freitas, M.C., Valente, T., Corbett, D.R., 2015. Bromine enrichment in marsh sediments as a marker of environmental changes driven by Grand Solar Minima and anthropogenic activity (Caminha, NW of Portugal). Sci. Total Environ. 506-507, 554–566.

Moreno, J., Fatela, F., Leorri, E., Moreno, F., Freitas, M.C., Valente, T., Araújo, M.F., Gómez-Navarro, J.J., Guise, J., Blake, W.H., 2017. Bromine soil/sediment enrichment in tidal salt marshes as a potential indicator of climate changes driven by solar activity: New insights from W coast Portuguese estuaries. Sci. Total Environ. 70, 324–338.

Proctor, M.C.F., 1984. Structure and ecological adaptation. In: Dyer, A.F., Duckett, J.G. (Eds). The Experimental Biology of Bryophytes. Academic Press, London, 9–37.

Wishkerman, A., Gebhardt, S., McRoberts, C.W., Hamilton, J.T.G., Williams, J., Keppler, F., 2008. Abiotic methyl bromide formation from vegetation, and its strong dependence on temperature. Environ. Sci. Technol. 42, 6837–6842.

Xu, S.P., Leri, A.C., Myneni, S.C.B. and Jaffe, P.R., 2004. Uptake of bromide by two wetland plants (Typha latifolia L. and Phragmites australis [Cav.] Trin. ex Steud.). Environ. Sci. Technol. 38, 5642–5648.

Yuita, K., 1994. Overview and dynamics of iodine and bromine in the environment 1. Dynamics of iodine and bromine in soil-plant system. Jpn. Agric. Res. Q. 28, 90–99.

Oxi-hidróxidos de hierro del Jurásico Superior-Cretácico Inferior del Prebético de Alicante: Caracterización geoquímica y mineralógica

Iron oxy-hydroxides of the Upper Jurassic-Early Cretaceous of the Prebetic of Alicante: Geochemical and mineralogical characterisation

García- del-Cura, M.A.[1]*, Benavente, D.[2], Blanco-Quintero, I.F.[2], Ordóñez, S.[2]

[1] Instituto de GeoCiencias, IGEO (CSIC,UCM) . c/ José Antonio Nováis 12. 28040 Madrid
[2] Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente.Universidad de Alicante. Campus de San Vicente del Raspeig. 03690. .Alicante
* agcura@ucm.es.

Resumen: En el Prebético de Alicante se han explotado desde la prehistoria, pequeñas masas de ocres, en diferentes ubicaciones geológicas. En ellos el mineral predominante es la goethita. Su paragénesis mineral y su composición química pueden servir para diferenciarlos, con ese fin se ha determinado su composción en elementos mayores, menores y trazas. Los resultados obtenidos tratados mediante análisis ACP de dichos elementos, ponen de manifiesto las diferencias entre los ocres estudiados de diferentes orígenes. Así se diferencian claramente los materiales correspondientes al nivel de condensación Valanginiense Superior – Barremiense inferior, hierros oolíticos ricos en P y con mayor riqueza en Ni y Cr. Las minas de la Oriolana y la Ampliación de la Oriolana se discriminan geoquímicamente de otros yacimientos de ocre (Aigües de Busot y Albir) por los altos valores de Ba, Sr, Sc, Hf e Yb, en relación con Ti, La y Ce. Las muestras de Aigües de Busot presentan diferencias significativas con los valores de las Minas Oriolana y Ampliación de Oriolana, a pesar de tener un ámbito de constitución semejante, de edad Jurásico Superior – Cretácico Inferior. Los hierros de Albir, se encuentran en bolsadas de fuerte control por fallas, y presentan ciertas similitudes geoquímicas con los hierros oolíticos.

Palabras clave: ocres, oxi-hidroxidos de hierro, celestina, baritina, tierras raras.

Abstract: In the Alicante Prebetic Zone, small mining works of ochres are located in different geological environments and recovered since prehistoric times. In this paper, we characterised the mineralogical and geochemical composition of these ochres to establish their relationship with geological environments. The studied ochres are mainly composed of goethite. The principal component analysis (PCA) of the major and trace elements reveals the geological provenience and genesis of the ochres. PCA groups Upper Valanginian – Lower Barremian levels that consists of oolitic iron ores rich in P and with high Ni and Cr contents. The Oriolana and the Oriolana Expansion mines are geochemically discriminated from the other ochre ore deposits (Aigües de Busot and Albir) for the high values of Ba, Sc, Hf and Yb, concerning Ti, La and Ce. The geochemical fingerprinting of Aigües de Busot samples varies from Oriolana and Oriolana Expansion mine, although they have a similar stratigraphical position in the Upper Jurassic – Lower Cretaceous. The Albir ochres ore mass displays a fault control and has some geochemical similarities with the oolitic iron ores.

Keywords: ochres, iron oxy-hydoxides, celestine, barite, REE.

1. Introducción

En la zona de Busot en la provincia de Alicante, Zona Prebética (Cordilleras Béticas), existen mineralizaciones de hierro que han sido objeto de pequeñas explotaciones, principalmente como materia prima para pigmentos (ocres).

Algunas de dichas explotaciones ya fueron recogidas por Madoz (1846), que hace referencia a una supuesta y antigua minería de oro, que solo encontró "piritas y otras cosas de poco valor". Los afloramientos de estos materiales los relaciona con las abundantes surgencias (manantiales) de aguas termales de la zona con temperaturas de 32-33ºC. Jiménez de Cisneros (1908) describe un yacimiento en las cercanías del Racó de Seva, en el camino que sube a la cumbre del Cabeçó o Cabezón, la mina de "Orcolana (Oriolana) (II y III en Fig. 1). La explotación fue realizada en un frente de más de dos metros de espesor que se situaría en el límite Jurásico-Cretácico. Casi en la misma base, en el camino que desde el parking de las Cuevas de Canelobre se dirige a Casa Gorjas, en las proximidades de unos edificios en ruinas, antiguas explotaciones mineras, se encuentran unas galerías de reconocimiento, con sus correspondientes escombreras, que posiblemente corresponden a la concesión Ampliación de la Orcolana.

Casanova Honrubia (2011) presenta un mapa de labores de las minas del Cabezo d'Or entre 1882 y 1908.

En Villafranqueza y San Vicente, términos próximos a la ciudad de Alicante, existían talleres donde se trataban ocres, entre ellos los extraídos en las lomas de El Sabinar, en la línea de separación de los términos de Muchamiel y San Vicente, conocidos como Minas de Ocre de Muchamiel, que se explotaron hasta los años 40 del siglo XX (Templado y Meseguer, 1946).

Pero no son las únicas mineralizaciones presentes en la zona, ya que al menos hay dos conjuntos de mineralizaciones más: unos hierros oolíticos, que ya fueron citados por Vilanova (1879) que les asocia a importantes yacimientos paleontológicos del Cretácico Inferior, y por Castro et al. (2008) para los que representan niveles de condensación con unos pocos metros de espesor, que contienen abundantes ammonites y que corresponderían a un nivel de condensación Valanginiense Superior – Barremiense Inferior relacionado con la regresión en el Jurásico terminal y base del Cretácico. Se encuentran en el Cerro del Castillo de Busot (I en Fig. 1) y, con pequeños espesores, en algunos puntos dispersos en la base del Cabezón (A. Estevez com. personal).

Otra mineralización se encuentra en las proximidades del pueblo de Aigües de Busot, lugar de El Garrofet (IV en Fig. 1.) donde hubo un balneario con notable actividad en el siglo XIX y donde también se encuentran travertinos (depósitos carbonáticos de aguas calientes). Su formación tendría lugar preferentemente desde el Holoceno a la actualidad. Estos manantiales fueron ampliamente descritos por Madoz (op.cit.), quien analizó las virtudes terapéuticas de la surgencia utilizada en el Balneario de Busot (T=32ºC) que se sitúa en el centro del complejo de edificaciones que constituían las instalaciones del balneario, citando también una fuente próxima denominada Fuente de la Cogolla cuyas aguas originalmente tenían características similares. Asociadas a dichas surgencias, hoy desaparecidas por la sobreexplotación del acuífero, se encuentran depósitos recientes de materiales ferruginosos y carbonáticos (travertinos).

En una zona próxima existió una antigua minería en el Cretácico Inferior: las Minas Romanas de Ocre de Albir (V en Fig. 1) en el Parque Natural de Sierra Helada.

2. Marco geológico

Azema et al. (1975), en su conocido estudio de la Sierra del Cabeçó d´Or, presentan varios cortes geológicos, uno de ellos al lado de las Minas Salvadora y Orcolana u Oriolana. Esta zona del Prebético sufrió fuertes modificaciones paleogeográficas en el Cretácico.

Los ocres de la mina de la Oriolana y Ampliación de la Oriolana (II y III) presentan frecuentemente facies bandeadas.

Los oolitos ferruginosos (I) representarían un nivel de condensación sedimentaria

Valanginiense Superior – Barremiense Inferior (Castro et al. 2008).
Las minas de Aigües (IV), que encajan en terrenos del Jurásico Superior – Cretácico parecen relacionarse con surgencias de aguas recientes. Fallas de gran magnitud, superiores a 2.000 m (Rodríguez Estrella,1977 b) favorecerían este proceso y podrían originar extrusiones diapíricas que afectarían a las características físico-químicas de las aguas (Andreu et al. 1997). También asociados a fallas están los hierros de El Albir (V).

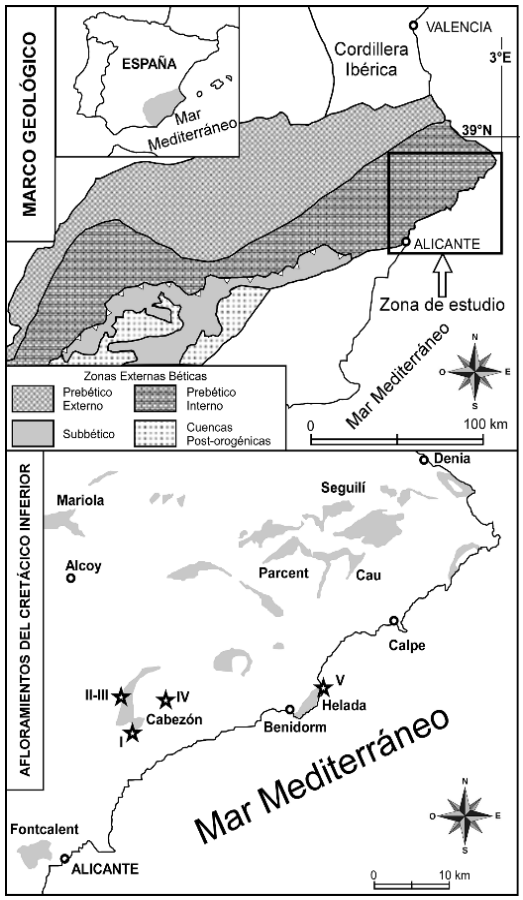


Fig. 1 – Marco geológico (modificado de Castro *et al.* 2008) y situación de las Mineralizaciones.

4. Métodología

Los materiales han sido estudiados por difracción de rayos X (Difractómetro Bruker D8-Advance y cátodo de Cu Kα = 1.54051Å) de la Universidad de Alicante (UA). La interpretación de los diagramas de difracción se ha efectuado con el software XPowder (Martín, 2004) y utilizando la base de datos PDF2.
Se ha realizado un estudio mineralógico de detalle, así como un estudio preliminar de la composición química de las mineralizaciones citadas. La composición elemental ha sido determinada por fluorescencia de rayos X con un espectrómetro secuencial de rayos X PHILIPS MAGIX PRO, modelo PW 2400, equipado con tubo de rodio y ventana de berilio de la UA, donde los elementos mayoritarios se analizaron sobre perla y los minoritarios y trazas sobre pastilla. El estudio se ha completado con observaciones de microscopía electrónica (Hitachi S3000N) de presión variable trabajando tanto con electrones retrodispersados como secundarios y análisis SEM-EDS XFlash 3001 de la UA, realizándose análisis químicos semicuantitativos de diferentes minerales.
Para evaluar las asociaciones entre los elementos menores y trazas y entre los puntos de muestreo se realizó un análisis de componentes principales (ACP). Dicho análisis multivalente se llevó a cabo con el programa SPSS vs. 22.0, utilizando como método de rotación VARIMAX (Davies, 2002).

5. Resultados

Desde el punto de vista mineralógico hay que resaltar la omnipresencia del goethita y fases amorfas de Fe. Se encuentra siderita en los afloramientos con hierros oolíticos cretácicos, cuarzo en los de los hierros de Aigües de Busot y El Albir y celestina, además de barito-celestina en la Ampliación de la Oriolana donde también se ha detectado, mediante SEM-EDS, fluorita y estroncianita. La DRX revela que la celestina estudiada presenta un desplazamiento de los espaciados reticulares por la presencia de bario. Según la metodología desarrollada por Abidi *et al*. 2012, la proporción de $SrSO_4$ en la solución sólida $SrSO_4$-$BaSO_4$ es del 97.2 ± 1.4 %.
El ACP de las variables de los elementos traza muestra las siguientes asociaciones: el componente 1 (42,85 %): Ba, Sr, Sc, Hf e Yb y de forma inversa el Ti, La y Ce, y podría ser atribuido a la presencia de fases sulfatadas en contraposición a fases silicatadas; el componente 2 (20.03%): As, Ga, Sm y Ba (en menor proporción) corresponderia a las fases silicatadas; el componente 3 (18,63%): V y Cr, estan asociados a los oxi-hidróxidos de hierro; y

el componente 4 (18,49%): Pb, Zn, Ba y As que corresponderían a mineralizaciones de sulfuros (medio reductor).

El ACP muestra que las tierras raras (REE), excepto el Yterbio, presentan unos valores bastante semejantes en todas las muestras, poniendo de manifiesto el bajo poder discriminante para estos materiales. Se puede observar como las LRE (La y Ce), presentan valores semejantes en todas las muestras, y las HRE (Sm, Yb), sobre todo este último (Yb), presenta valores elevados. Destacan los valores elevados de Cr y Ti de los hierros oolíticos (I), ricos en fósiles marinos hemipelágicos, que se diferencian notablemente de los elementos presentes en las costras ferruginosas asociadas a discontinuidades jurásicas situadas en puntos próximos (Jimenez-Millán y Nieto 2008). El Zn, presenta valores elevados en las mineralizaciones ferruginosas, II y III, en las que el Ba y Sr muestran los valores mayores de los materiales estudiados. La relación Ba/Sr es próxima a 1, salvo en material clasificable como baritocelestina (II). En las zonas mineralizadas fueron descritas piritas con mayor o menor grado de oxidación.

Por último el ACP de las muestras estudiadas separa dos conjuntos: uno las mineralizaciones II y III de la Mina de la Oriolana y la Ampliación de Oriolana, frente al resto de las mineralizaciones. La presencia en estas mineralizaciones de celestinobarita, estroncianita, y fluorita, es un dato a favor de que se puedan interpretar estas mineralizaciones como asociadas con la mezcla de aguas connatas con aguas magmáticas, que pueden estar relacionadas, con influencia de aguas infiltracionales (Abidi *et al.*, 2012 Zipkin *et al.* 2017), que ascenderían de zonas profundas a través del sistema de fracturas que delimita el macizo Jurásico del Cabezón.

Agradecimentos

A Pedro Alfaro y Javier Perez por su colaboración. El trabajo se enmarca en el Proyecto RTI2018-099052-B-I00 del MICINN.

Referencias

Abidi, R. et al. 2012 The origin of sulfate mineralization and the nature of the BaSO4–SrSO4 solid-solution series in the Ain Allega and El Aguiba ore deposits, Northern Tunisia. Ore Geology Reviews, 48, 165-179.

Andreu, J M., Cerón, J. C., Pulido Bosch, A., & Estévez, A. 1997. Consideraciones sobre las aguas termominerales del acuífero del Cabeço d'Or (Alicante). Geogaceta 21: 17-20.

Azema, J., Leclerc, J., Leret, G. 1975. Nouvelles données sur le Secondaire de la Sierra de Cabezón de Oro (Province d´Alicante). Boletin Geológico y Minero, 86 (2), 135-141.

Casanova Honrubia J.M. 2011 La minería y mineralogía de la Sierra del Cabeço d'Or (Provincia de Alicante). Paleomina. Revista de Minerales y Fósiles. 2ª etapa, nº 2:3-33

Casanova Honrubia, J.M., Ochando Gómez, L.E., Gozalo Gutiérrez, R. 1999. La mineralogía en la Comunidad Valenciana desde 1750 hasta la actualidad. Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 22, 119-131.

Castro, J. M., De Gea, G. A., Ruiz-Ortiz, P. A., Nieto, L. M. 2008. Development of carbonate platforms on an extensional (rifted) margin: the Valanginian–Albian record of the Prebetic of Alicante (SE Spain). Cretaceous Research, 29: 848-860.

Davis, J.C. 2002. 3rd ed. Statistics and data analysis in geology. John Wiley & Sons, 638 p.

Jiménez de Cisneros, D. 1904. La existencia del infracretáceo en Busot (Alicante). Bol. de la Soc. Esp. de Historia Natural, 4, 296-97.

Jiménez de Cisneros, D. 1908. Excursiones por los alrededores de Busot (Alicante). Bol. de la Soc. Esp. de Historia Natural, t. 9, 302-309.

Jiménez-Millán, J., Nieto, L. 2008. Geochemical and mineralogical evidence of tectonic and sedimentary factors controlling the origin of ferromanganese crusts associated to stratigraphic discontinuities (Betic Cordilleras, SE of Spain). Chemie der Erde 68: 323–336

Madoz, P. 1846. Busot. Diccionario Geográfico de España y sus posesiones Ultramar, Madrid, t. 4, 672-675.

Martín, J.D. 2004. Using X-powder: a software package for powder Xray diffraction analysis, Version 2004.03. http://www.xpowder.com, p 105, Spain.

Rodríguez Estrella, T. 1977 a. Síntesis geológica del Prebético de la provincia de Alicante I. Estratigrafía. Bol. Geol. Min., 88 (3): 1-31.

Rodríguez Estrella, T. 1977 b. Síntesis geológica del Prebético de la provincia de Alicante II. Tectónica. Bol. Geol. Min., 88 (4): 273-299.

Templado Martínez, D., Meseguer Pardo, J. 1946. Mapa geológico de España escala1:50.000, Hoja 872-Alicante.Explicación: IGME, Madrid, 73 p.

Vilanova, J. 1879. Exploraciones en la inmediaciones de Alicante. Actas de la Real SociedadEspañola de Historia Natural, VIII,3233.

Zipkin, A. M., et al. 2017. Elemental fingerprinting of Kenya Rift Valley ochre deposits for provenance studies of rock art and archaeological pigments. Quaternary International, 430, 42-59.

Determinação de clusters de enriquecimento/empobrecimento em solos tropicais – um caso de estudo na República Dominicana

Determination of spatial enrichment/impoverishment Clusters in Tropical soils – a Dominican Republic case study

Araújo, J.[1*], Albuquerque, T. [2], Fonseca, R. [1], Nogueira, P.[1], Pinho, C.[1], Araújo, A.[1]

[1] Universidade de Évora, Escola de Ciências e Tecnologias, Departamento de Geociências. Rua Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora
[2] Instituto Politécnico de Castelo Branco, CERNAS, QRural e ICT-Universidade de Évora, Av. Pedro Álvares Cabral, nº 12, 6000-084 Castelo Branco
* joanafonsecaaraujo@gmail.com

Resumo: Em cenários geoquímicos complexos multivariados torna-se fundamental a redução da dimensionalidade. No estudo apresentado a construção de mapas funcionou como uma ferramenta de visualização de padrões espaciais de teores químicos (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Ti, P, Ba, Co, Cr, Sr, V, Cu, Ni, Pb, Zn e de LOI), permitindo a identificação de áreas enriquecidas. Foram recolhidas 18 amostras de solo, em duas bacias de drenagem Dominicanas, caracterizadas por litologias de natureza ígnea ácida, intermédia, e em menor extensão, básica. Afloram também rochas de natureza detrítica, pelo que foi possível identificar assinaturas geoquímicas distintas em ambas as bacias. A Análise em Componentes Principais (ACP) foi utilizada para redução da dimensionalidade e para avaliação do grau de associação dos atributos. As variáveis selecionadas foram depois modeladas usando metodologias da geoestatística. Os três primeiros Componentes Principais foram estimados em toda a área por Krigagem Ordinária (KO). Seguiu-se a extracção de clusters de maior significância, aplicando "Local G-clustering". Foi assim possível delimitar zonas de enriquecimento/empobrecimento.

Palavras-chave: Caracterização Geoquímica; Krigagem Ordinária; Local G-clustering; República Dominicana

Abstract: When considering complex scenarios involving several covariates, such as in environmental characterization, a clearer reality, through the dimensional reduction of data, can be achieved. Indeed, maps work as a visualization tool of contaminant spatial patterns, allowing the identification of enriched areas. Eighteen soil samples were gathered in two Dominican drainage basins, characterized by acidic, intermediate, and to a lesser extent basic lithologies. Detrital rock outcrops are also identified, which allowed the identification of distinct geochemical signatures, in both watersheds. A set, of 19 elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Ti, P, Ba, Co, Cr, Sr, V, Cu, Ni, Pb, Zn and LOI) was measured in the soil. Principal Components Analysis (PCA) was used for dimensionality reduction and for the evaluation of the attributes' association grade. The selected covariates underwent geostatistical modelling. Ordinary kriging and Local G clustering allowed the definition of High/Low enrichment clusters and the spatial delimitation of enrichment/impoverishment compartments.

Keywords: Geochemical Characterization; Ordinary Krigging; Local G-clustering, Dominican Republic

1. Introduction

The Dominican Republic is characterized by tropical wet climate intensified by periods of extreme hydrometeorological events that occur almost every year. Since this island has evolved from an island-arc, most of the geological suites are igneous, varying from acid to basic composition, however there is a quite diversity, which includes volcano-sedimentary (VS) rocks, tonalites, sandstones, conglomerates and intermediate volcanic rocks. The lithology conjugated with the climate conditions and the rough topography contribute to high erosion rates and consequently to soil impoverishment (Araújo et al., 2018; Araújo et al., 2019; Fonseca et al., 2019). This study aims at determining and evaluating geochemical enrichment and impoverishment, caused by those factors in two dams drainage basins (Tavera and Sabana Yegua), in order to get a geochemical characterization and the definition of clusters of High/Low enrichment of major and trace elements. Principal Component Analysis (PCA) together with a spatial approach through variography, Ordinary Kriging (OK) and G-clustering was used.

2. Study area

Tavera and Sabana Yegua's drainage basins (Fig. 1) are separated by the Central Mountain Range (CMR), which crosses Hispaniola Island from East to West. Tavera's dam is located at the North side of CMR and Sabana Yegua's at South. The main lithological difference between both drainage basins, is the fact that Sabana Yegua has almost 1/3 of its area occupied by detrital and carbonated rocks, while Tavera nearly hasn't.

Tavera has higher weathering rates since it has steeper slopes and greater rainfall, when compared to Sabana Yegua, which is in a more arid area.

3. Material and Methods

Before the analytical procedure, soil samples were milled through a standard agate ring mill, reaching the granulometry of 200 mesh. Geochemical analysis of major (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, P, Mn, Ti) and minor elements (Cu, V, Zn, Co, Ba, Sr, Cr, Pb, Ni) in soils were performed by ICP-OES (Perkin-Elmer OPTIMA 8300). For the analysis of major and trace elements in resistate minerals (Sr, Cr, V) samples were homogenized with an alkali fusion flux (Spectroflux) and introduced in a graphite crucible followed by melting at 1000ºC. The resulting pearl was dissolved in a nitric solution. The remaining metals were analysed after total digestion of samples in a tri-acidic solution (HCl-HNO_3-HF) in a high-pressure microwave unit. This procedure aims to avoid metals volatilization (Xu et al., 2012). Quality control for chemical analyses was carried out by using analytical replicates and Certified Reference Materials (CRMs) with an accuracy of R<5%.

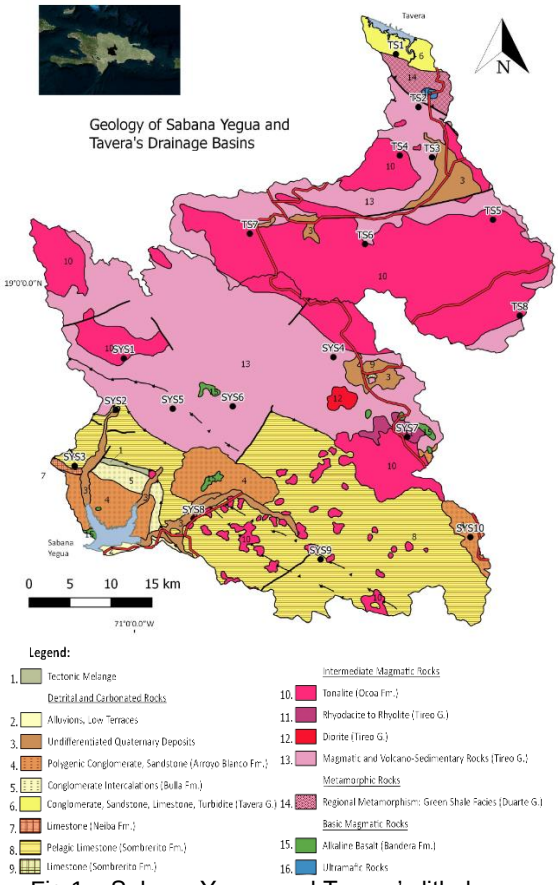


Fig.1 – Sabana Yegua and Tavera's lithology.

For the characterization of geochemical spatial distribution, a three-step methodology was adopted as follows:

(1) Principal Components Analysis (PCA) for reducing dimensionality and evaluate variable association (Tabs.1 and 2). The aim of PCA is to reduce the dimensionality of data while simultaneously preserves the

within variability structure (variance-covariance) (e.g. Zuo et al., 2016). The XlStat 2013.1.01 software was used for computational purposes. Selected attributes were subjected to a structural analysis, and experimental variograms were computed (Matheron, 1963; Journel & Huijbregts, 1978; Gringarten & Deutsch, 2001) **(2)** spatial prediction through Ordinary Kriging (OK), aiming to predict the values for the variables at any arbitrary spatial location within the study region, was computed (Goovaerts, 1997). For the computation, the Space- Stat Software V. 4.0.18, was used. **(3)** Finally, LocalG clustering was performed. This technique allows measurement of the association degree of that results from the concentration of weighted points (or region represented by a weighted point) and all other weighted points included within a radius of distance from the original and defining clusters of high (high-ring) and low (low-ring) significance (Getis & Ord, 1992).

Tab.1 – Correlations between covariates and PCA's new Factors (F1; F2; F3)-Sabana Yegua

	F1	F2	F3
Al %	0,083	0,626	-0,638
Ca %	0,189	0,383	0,522
Fe %	0,868	0,349	-0,108
K %	-0,800	0,546	-0,017
Mg %	0,101	0,558	0,680
Mn %	0,898	0,350	-0,146
Na %	-0,303	0,255	0,577
Si %	-0,658	0,163	0,402
Ti %	0,358	0,006	-0,368
P_2O_5 %	-0,156	0,767	-0,090
LOI %	0,095	-0,386	-0,624
Ba ppm	-0,697	0,548	-0,340
Co ppm	0,904	0,049	0,123
Cr ppm	0,714	0,032	0,270
Sr ppm	-0,325	0,782	0,089
V ppm	0,911	0,000	-0,057
Cu ppm	0,754	0,135	0,089
Ni ppm	0,928	0,012	0,281
Pb ppm	0,110	0,583	-0,641
Zn ppm	0,723	0,512	-0,006

4. Results and Discussion

The characterization of clusters of Low and High content was achieved using the kriged maps and Local G clustering.

The spatial distribution for the analysed elements, revealed to be as not conclusive in Tavera basin, probably due to the small number of sampling points, the low geological diversity and the existence of only one drainage sub-basin (Yaque del Norte River). Unlike it, in Sabana Yegua, the richer geological diversity distributed by 3 sub-basins, showed a spatial distribution, which allowed to rank distinct spatial "hotspots" (Fig. 2), as follows:

(1) Al, P_2O_5, Sr, Pb Cluster: this cluster, located in the East sector, includes soils originated from magmatic, VS rocks, rhyodacites and tonalites with abundant intercalations of basaltic rocks. The weathering products of these rocks, rich in macronutrients (Ca, Mg) and metallic micronutrients (Fe, Mn, Cu and Zn) enhance the vegetal development and the microorganism's activity, giving rich-organic soils. The high topography of this sector boosts the development of deep soils, which can be mobilized to lower areas, explaining the extension of this cluster to South. Basalts and VS rocks, often composed by basic tuffs, could be the main source of metals, such as Pb. This sector is also enriched in immobile elements, such as Al. This element might outcome from the abundant feldspars of the VS lithologies. Due to its geochemical immobility it is hardly leached to lower areas.

Tab. 2 – Correlations between covariates and PCA's new Factors (F1; F2; F3) - Tavera

	F1	F2	F3
Al %	0,581	-0,282	0,703
Ca %	0,407	0,697	0,104
Fe %	0,973	-0,060	-0,076
K %	-0,244	-0,731	0,478
Mg %	0,235	0,808	0,385
Mn %	0,276	0,416	-0,647
Na %	-0,493	0,278	0,768
Si %	-0,737	0,020	-0,417
Ti %	0,900	-0,314	-0,184
P_2O_5 %	0,033	-0,429	-0,416
LOI %	0,932	0,076	0,128
Ba ppm	-0,732	-0,432	0,005
Co ppm	0,326	0,531	0,011
Cr ppm	0,257	-0,756	0,110
Sr ppm	-0,751	0,506	0,207
V ppm	0,880	-0,254	0,183
Cu ppm	0,594	0,685	0,260
Ni ppm	0,732	-0,471	0,246
Pb ppm	0,814	-0,412	-0,321
Zn ppm	0,560	0,746	-0,262

(2) C, H, N, S, LOI Cluster corresponds to soils from carbonate rocks. The high levels of Ca and Mg in the weathering products enable the enrichment in these organic elements. The lack of Ca and Mg in the soils of this cluster might be due to the high erosion rates and great mobility of these elements, which are easily leached to lower areas in loosely-bounded forms.

(3) Metals cluster: located in the upland of the Northern sector, this cluster is a good example of the metals immobility, owing to the near neutral pH (pH 6-7) of soils. These elements have as main sources the VS rocks with basic-intermediate composition. **(4)** Sr, Ba, Si Cluster: correspond to a wide area of carbonated rocks, in lowlands at the Southern part of the basin. Although having distinct chemical mobility, Sr and Ba are commonly associated and represent important constituents of carbonate minerals, due to its high affinity with Ca. Apparently, Si enrichment in a sector of carbonate rocks is dubious; however, the slight higher content of this element could be a result of physical weathering of abundant intercalations of tonalitic rocks and the occurrence of quartz-rich detrital deposits. (**5)** Na Cluster: the high mobility of Na with high contents in plagioclases, common mineral in most of the basin lithologies, is denoted by its enrichment in small dispersed clusters in flattened areas of low relief.

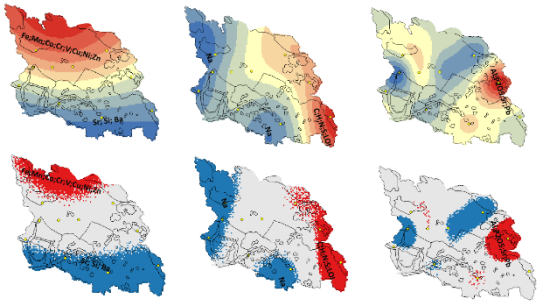


Fig. 2 – a) Spatial distribution (OK) for Sabana Yegua of PCA factors: F1, F2 and F3; b) G Clusters for Sabana Yegua

5. Conclusions

This work aims the definition of geochemical data spatial patterns, in soils from two small Dominican drainage basins, through KO coupled with G-clustering. In which concerns to Tavera data revealed to be inconclusive. However, for Sabana Yegua it was possible to determine and identify clusters of natural enrichment, allowing to raise hypothesis about geochemical mobility and elements' fate.

Future complementary work is keen for a better understanding of geochemical mobility, as well as, for a better understanding of the involved sedimentary processes, including the analysis of more elements, namely Rare Earth Elements.

Acknowledgements

Financial support provided by FONDOCyT through the project "Aprovechamiento de los sedimentos de los embalses como nutrientes para la fertilización de suelos agrícolas en la República Dominicana". Some equipment was purshase under the Project INALENTEJO – QREN 2007-2013 (projects ALENT-07-0262-FEDER-001867 and ALENT-07-02622-FEDER-001876).

References

Araújo, J. F., Nogueira, P. M., Fonseca, R. M., Pinho, C. G., Araújo, A. A., 2018. Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo de barragens Dominicanas. Geonovas, 31, 73-84.

Araújo, J. F., Fonseca, R., Pinho, C., Roseiro, J., Nogueira, P. 2019. Effects of geological and climatic conditions on the enrichment of nutrients in sediments accumulated in Tavera and Sabana Yegua tropical dam lakes (Dominican Republic) - General Assembly 2019 (Áustria), Vol. 21, EGU2019-9352.

Fonseca, R., Pinho, A. C., Araújo, J. 2019. Impact of extreme climatic events on the spatial and temporal distribution of major and trace elements in bed sediments of reservoirs in the Dominican Republic - General Assembly 2019 (Áustria), Vol. 21, EGU2019-5957.

Getis, A., Ord, J.K., 1992. The analysis of spatial association by use of distance statistics. Geogr. Anal. 24, 189–206

Goovaerts, P., 1997. Geostatistics for Natural Resources Evaluation. University Press, New
York, Oxford, 483 p.

Gringarten, E., Deutsch, C.V., 2001. Teacher's aide variogram interpretation and modeling. Math. Geol.33, 507-534.,

Journel, A.G., Huijbregts, C.J., 1978. Mining Geostatistics. Academic Press, San Diego, 600 p.

Matheron, G., 1963. Principles of geostatistics. Econ. Geol. 58, 1246–1266, DOI:10.2113/gsecongeo.58.8.1246.

Xu, G., Hannah, J. L., Bingen, B., Georgiev, S., Stein H. J., 2012, Digestion methods for trace element measurements in shales: paleoredox proxis examined. Chemical Geology, 324-325, 132-147.

Zuo, R., Carranza, E.J.M., Wang, J., 2016. Spatial analysis and visualization of exploration geochemical data. Earth Sci. Rev. 158, 9–18.

https://www. xlstat.com/en/ (12/01/2019)

https://www.biomedware.com/software/ sp cestat/ (12/01/2019)

Precipitação de Carbonatos Autigénicos no Vulcão de Lama Serpentinizada Yinazao

Authigenic Carbonate Precipitation at the Yinazao Serpentinite Mud Volcano

Freitas, M.[1]*, Magalhães, V. [1,2], Azevedo, M.R. [3], Pinheiro, L. [3,4], Salgueiro, E. [1,5], Abrantes, F. [1,5]

[1] Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA), Av. Doutor Alfredo Magalhães Ramalho, 6, 1495-165 Algés, Portugal
[2] Instituto Dom Luiz (IDL, LA), FCUL - Campo Grande Edifício C1, Piso 1, 1749-016 Lisboa, Portugal
[3] Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[4] Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM, LA), Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[5] Centro de Ciências do Mar, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal
* mafalda.freitas@ipma.pt

Resumo: O vulcão de lama serpentinizada Yinazao, localizado no forearc das Marianas, foi amostrado durante a Expedição 366 do programa IODP (Sites U1491 e U1492). Verificou-se a presença de aragonite e calcite predominantemente nos primeiros metros do topo da coluna sedimentar, onde a oxidação e a circulação de água do mar mais se fazem sentir. Os objetivos deste trabalho são entender os processos envolvidos na formação destes carbonatos autigénicos no vulcão de lama Yinazao e inferir sobre a fonte de carbono na formação dos mesmos, comparando estes processos com os da formação dos carbonatos autigénicos nos vulcões de lama sedimentares e pockmarks do Golfo de Cádis, cuja origem é resultante da oxidação anaeróbica de metano. No vulcão de lama serpentinizada Yinazao, os resultados indicam que a principal fonte de carbono na formação dos carbonatos é a água do mar e não o metano. A precipitação destes carbonatos autigénicos será, então, o resultado da reação entre os fluidos com influência da água do mar com os fluidos que sofreram a influência de processos de serpentinização, com elevada alcalinidade, e enriquecidos em Ca e Sr, que ascendem no vulcão de lama Yinazao.

Palavras-chave: Vulcão de Lama Serpentinizada, Carbonatos Autigénicos, Forearc das Marianas, IODP – Expedição 366

Abstract: The Yinazao serpentinite mud volcano, located at the Marianas forearc, was sampled during the IODP Exp. 366 (Sites U1491 and U1492). Authigenic aragonite and calcite were found predominantly within the top meters of the cores where both oxidation and seawater circulation in the sedimentary column are higher. The aims of this work are to understand the processes involved in the formation of these authigenic carbonates within the Yinazao serpentinite mud volcano, infer the major carbon source and compare these processes with those responsible for the precipitation of the carbonates that occur on sedimentary mud volcanoes and pockmarks at Gulf of Cadiz that are methane-derived. At the Yinazao serpentinite mud volcano, the results indicate that the major carbon source for carbonate formation is not methane, but seawater. The precipitation of these authigenic carbonates can be the result of the reaction between the seawater-sourced fluids with the serpentinization sourced fluids, highly alkaline and enriched in Ca and Sr, ascending at the Yinazao mud volcano.

Keywords: Serpentinite Mud Volcano, Authigenic Carbonates, Marianas Forearc, IODP 366 Expedition

1. Background

Large seamounts and mud volcanoes occur at the Marianas forearc, an active non-accretionary convergent margin. These geologic structures provide a direct window to the processes occurring at the subduction zone and at the boundary between Pacific and Philippine plates (Fryer et al., 2017). The understanding of such systems is of great importance since they are responsible for frequent and intense seismic activity, submarine slides and slope destabilization, potential triggering natural catastrophic risks with major human impact. Furthermore, marine mud volcanism has a potencial role on climate change through gas release such as methane, besides being a gateway to potencial energy resources such as gas hydrates, oil and gas.

1.1. Yinazao Serpentinite Mud Volcano

During IODP 366 expedition three serpentinite mud volcanoes were sampled from the Marianas forearc (Fig. 1). Authigenic carbonates (aragonite and calcite) were found in serpentinite dominated sediment samples from the Yinazao serpentinite mud volcano (Sites U1491 - flank and U1492 - summit), the closest mud volcano to the Marianas trench.

The top of the cores is composed of pelagic muds with clastic materials, which overlie seawater-altered serpentinite mud breccias, typically oxidized with a yellow-orange color. Below this layer of seawater-altered serpentinite mud breccias the cores gradually pass to non-oxidized serpentinite mud breccias. The major authigenic minerals are aragonite and calcite that are found in the top meters of the cores.

Aragonite occurs as single acicular needles or as radiating clusters of acicular crystals, up to several cm in size. Calcite occurs as single rhombohedra or as individual needles up to 3 cm in length.

1.2. Objectives

The aims of the present work are to understand the active processes that promote the precipitation of these authigenic carbonates and infer the major Carbon source in this system.

A model for the formation of Yinazao authigenic carbonates is proposed by comparing them to authigenic carbonates from sedimentary mud volcanoes and pockmarks at Gulf of Cadiz (GoC).

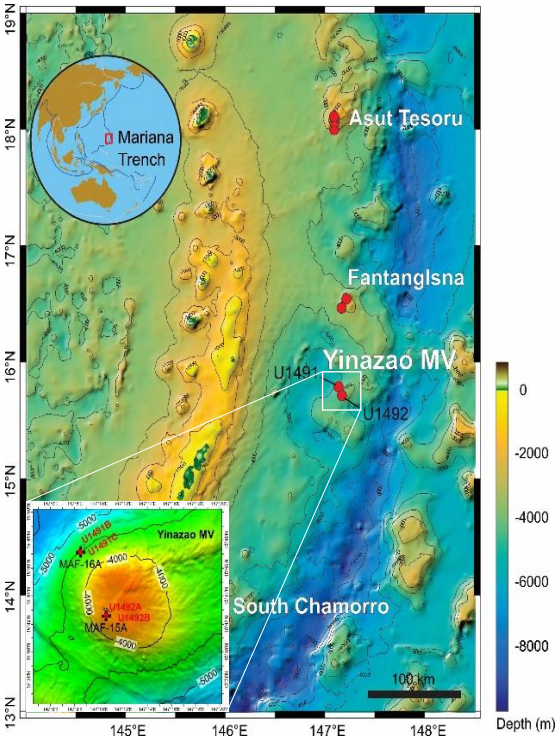


Fig. 1 – Location map of IODP 366 Expedition (Fryer et al., 2017) with a zoom on Site U1491 and U1492 at Yinazao Mud Volcano (MV).

2. Methodology

A mineralogic and geochemical study of the Yinazao samples containing authigenic carbonates was performed. Samples collected from cores U1491, U1492A and U1492B were sieved and clasts with more than 63 µm in diameter were separated and described. Larger clasts (> 2mm) were powdered, and their mineralogy analysed by X-ray diffraction. Carbon content and Total Organic Carbon content was determined with a LECO elemental analyser. The samples dominated by authigenic carbonates were then analysed for C and O stable isotopes and for Sr isotopic composition (Fig. 2).

3. Results and Discussion

The major authigenic carbonate phases present in these cores are aragonite (flank sourced), calcite (summit sourced) and a mixture of both (summit and flank of the MV). The authigenic calcite and aragonite

samples from Yinazao have constant $\delta^{13}C$ values, ranging from -1.2 up to 3.2‰ VPDB (Fig. 2). These values clearly indicate a non-methane carbon source and most probably indicate that the carbon source for the precipitation of these carbonates is seawater and not methane related.

Oxygen isotope values show a larger compositional variability than carbon isotopes, with $\delta^{18}O$ values ranging from 0.5 up to 5.5‰ VPDB. These oxygen isotopic compositional values are close to seawater composition, indicating that the precipitation of the authigenic carbonates occurs from a seawater dominated fluid. The samples with aragonite have very constant ^{18}O compositions with $\delta^{18}O$ values varying from 4.9 up to 5.5‰ VPDB, whilst the samples with calcite are lighter, with $\delta^{18}O$ values ranging from 0.5 to 1.9‰ VPDB. On average, the difference between the two carbonate phases is of about 4‰ VPDB, a value that is clearly higher than it would be expected if both phases were precipitated in isotopic equilibrium. Assuming the fractionation equation of Kim and O'Neil (1997) for calcite and the fractionation equation of Bohm et al (2000) for aragonite, the expected difference in the isotopic composition of calcite and aragonite, precipitated in the same conditions and from the same pore-fluid, would be of about 1.4‰ VPDB.

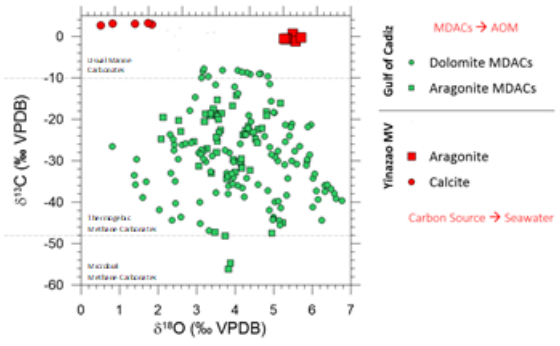


Fig. 2 – Carbon and oxygen isotopic composition of the different authigenic carbonates. All the samples from GoC show typical values of methane derived authigenic carbonates (MDAC), being the result of anaerobic oxidation of methane (AOM).
All the samples from Yinazao Serpentinite MV show carbon isotopic values typical of seawater.

Therefore, the authigenic calcite and aragonite were formed from slightly different pore fluids or at different temperatures. If we assume a temperature range between 4 and 7°C the calcite would have been formed from pore-fluids with compositions ranging from -1 up to 0‰ SMOW (assuming the Kim and O'Neil (1997) fractionation equation). At this same temperature range the aragonite would have to be formed from heavier pore-fluids (2-2.5‰ SMOW).

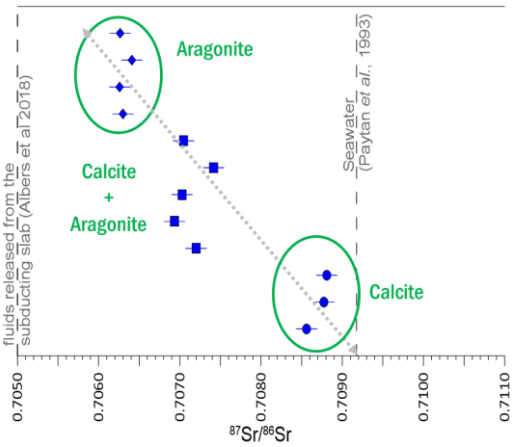


Fig. 3 – Isotopic $^{87}Sr/^{86}Sr$ from Yinazao MV carbonate samples.

Isotopic $^{87}Sr/^{86}Sr$ from Yinazao MV carbonate samples vary from 0.708791 (flank) to 0.706259 (summit). Samples containing aragonite have a $^{87}Sr/^{86}Sr$ ration closer to the value accepted for fluids resultant from serpentinization processes [~0.705 (Albers et al., 2018)]. In contrast, samples containing calcite have an isotopic signature closer to seawater [0.7092 (Paytan et al., 1993)]. Therefore, the isotopic $^{87}Sr/^{86}Sr$ is decreasing with depth along the central conduit.

4. Conclusions

Authigenic aragonite and calcite were predominantly found within the top meters of the cores where both oxidation and seawater circulation in the sedimentary column are higher.

While authigenic carbonates from GoC have $\delta^{13}C$ carbonate values as low as -56.2‰ VPDB, and oxygen isotope values ranging from 0.8 to 6.8‰ VPDB (Magalhães et al., 2012), authigenic calcite and aragonite samples from the Yinazao MV have constant $\delta^{13}C$ values, ranging from -1.2 up to 3.2‰ VPDB.

$^{87}Sr/^{86}Sr$ values suggest that the carbonates at the summit of Yinazao mud volcano (calcite) are more influenced by seawater during its formation, while aragonite carbonates, located at the flank, are more affected by the fluids resulting from serpentinization reactions.

The different authigenic phases found indicate distinct formation temperature and/or pore fluids composition, differences clearly reflected on the mineralogy, possibly resulting of distinct setting: flank or summit of the mud volcano.

The results point out that the major carbon source for the authigenic carbonate precipitation is seawater-related (in opposition to GoC authigenic carbonates, which are methane-related). Therefore, the precipitation of the authigenic carbonates at Yinazao serpentinite mud volcano is the outcome of the reaction between seawater sourced fluids with the serpentinization sourced fluids that ascend at the Yinazao mud volcano, highly alkaline and Ca and Sr enriched.

Acknowledgements

This study used samples provided by the Integrated Ocean Drilling Program (IODP). We acknowledge the support from the PES project – Pockmarks and fluid seepage in the Estremadura Spur: implications for regional geology, biology, and petroleum systems (PTDC/GEOFIQ/5162/2014) financed by the Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT).

Thanks are also due for the financial support to CESAM (UID/AMB/50017/2019), to FCT/MCTES through national funds; and to Instituto Dom Luiz (UID/GEO/50019/2019).

References

Bohm, F., Joachimski, M.M., Dullo, W.C., Eisenhauer, A., Lehnert, H., Reitner, J., Worheide, G., 2000. Oxygen isotope fractionation in marine aragonite of coralline sponges. Geochimica Et Cosmochimica Acta 64, 1695-1703.

Fryer, P., Wheat, G., Williams, T., the Expedition 366 Scientists, 2017. Expedition 366 Preliminary Report: Mariana Convergent Margin and South Chamorro Seamount. International Ocean Discovery Program.

Kim, S.-T., O'Neil, J.R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 3461-3475.

Magalhães, V.H., Pinheiro, L.M., Ivanov, M.K., Kozlova, E., Blinova, V., Kolganova, J., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Bernasconi, S.M., Kopf, A.J., Diaz-del-Rio, V., Gonzalez, F.J., Somoza, L., 2012. Formation processes of methane-derived authigenic carbonates from the Gulf of Cadiz. Sedimentary Geology 243, 155-168.

Magalhães, V.H., Pinheiro, L.M., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Bernasconi, S.M., Wang, S., Viola, I., Submitted. Origin, paleo-temperature and composition of fluids associated with the formation of methane-derived authigenic carbonates from the Gulf of Cadiz. Marine Geology.

Avaliação da perigosidade do solo urbano numa cidade pouco industrializada e de crescimento rápido (Benguela)

Assessment of urban soil hazards in a low industrialize and fast-growing city (Benguela)

Luís, A.C.M.[1], Silva, M.M.V.G.[1, 2,*], Carvalho, P.C.S. [3], António, A. [4]

[1] Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, Portugal
[2] CITEUC, Universidade de Coimbra, Portugal
[3] MARE, Universidade de Coimbra, Portugal
[4] Direção Provincial de Educação, Benguela, Angola
* mmvsilva@ci.uc.pt (M. Manuela Vinha G. Silva)

Resumo: O presente estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a modificação das propriedades físico-químicas e da composição química dos solos pelos efeitos da urbanização e avaliar o potencial toxicológico no solo urbano de uma cidade em rápida expansão, mas com baixa industrialização. Houve um aumento significativo nos valores de pH, carbono orgânico (CO) e condutividade elétrica (CE) no solo urbano quando comparado aos não urbanos, sendo mais grosseiro que os outros solos. Os Factores de Enriquecimento (FE) e o índice de carga de poluição (PLI) elevados indicaram que o solo urbano da região de Benguela está extremamente a muito enriquecido em Cd, Cu, Mn, Mo, Pb, Sb, Sn e Zn. O solo urbano de Benguela é poluído em Cd, Cu, Pb e Zn, mas o índice de risco (HI) para a saúde humana foi sempre <1 no solo urbano de Benguela representando um risco não-cancerígeno insignificante. O Risco de Cancro (CR), através da inalação de Cd é insignificante tanto para crianças como para adultos e o CR através de ingestão para o Pb ultrapassou o limite máximo aceitável estabelecido pela USEPA para crianças, mas o Pb é apenas considerado como potencialmente cancerígeno.

Palavras-chave: Cidades em rápida expansão, Solos, Urbanização, Contaminação, Riscos para a saúde humana

Abstract: The present study was carried out to evaluate the modification of the physical and chemical properties and chemical composition of the soils by the effects of urbanization and to evaluate the toxicological potential in the urban soil of a fast-growing, but low industrialized city. There was a significant increase in pH, CO and EC values in urban soil when compared to non-urban ones, which is also coarser than the other soils. High enrichment factors (FE) and high pollution load index (PLI) indicate that the urban soil of the Benguela region is extremely- to highly enriched in Cd, Cu, Mn, Mo, Pb, Sb, Sn and Zn. Benguela urban soil is polluted in Cd, Cu, Pb and Zn, but the Hazard index (HI) for human health has always been <1 in urban Benguela soil for Cd, Cu, Pb and Zn, representing a no cancer risk insignificant. Cancer Risk (CR) through inhalation of Cd is insignificant for both children and adults and (CR) through ingestion for Pb has exceeded the acceptable maximum limit set by the USEPA for children, but Pb is only considered as potentially carcinogenic.

Keywords: Fast-growing cities, Soils, Urbanization, Contamination, Human health risks

1. Introdução

O solo é um componente essencial dos ecossistemas e participa em processos ecológicos vitais para os seres vivos e para a sociedade. Este recurso natural controla a segurança alimentar, a emissão de gases com efeito de estufa, a preservação da biodiversidade e a vida humana (Batjes et al., 2013). Os solos são também considerados biorreatores e filtros naturais de potenciais poluentes, que controlam a qualidade das águas subterrâneas.

Para se conhecer a taxa das mudanças geoquímicas nos solos devido à ação antrópica, a fim de se tomarem melhores decisões na redução dos seus impactos adversos, é necessário conhecer as mudanças atuais em sistemas suscetíveis ao impacto antropico, como é o caso do meio urbano (Alekseenko & Alekseenko, 2014). As atividades humanas podem levar a mudança nas propriedades físicas e químicas dos solos, modificando assim as suas funções. O aumento da população mundial leva a alterações importantes no uso do solo.

Em zonas urbanas o solo pode ser sujeito à acumulação contínua de contaminantes através de fontes pontuais ou difusas. Os contaminantes incluem poluentes tóxicos persistentes, como elementos traço potencialmente tóxicos e poluentes orgânicos. As descargas industriais, as emissões do tráfego e os resíduos das atividades são as principais fontes desses poluentes (Luo et al., 2012). Muitos destes poluentes permanecem por longos períodos de tempo nos solos urbanos e podem afetar a saúde pública através da ingestão direta do solo ou de poeiras (Andersson et al., 2010) ou por absorção dérmica ou inalação (Mehr et al., 2017), podendo causar problemas nos sistemas nervoso, endócrino e imunitário ou causar problemas cancerígenos (Mehr et al., 2017). O efeito da urbanização descontrolada em países sub-desenvolvidos resulta na degradação dos solos (Brevik & Burgess, 2014) e a contaminação dos solos urbanos por elementos potencialmente tóxicos (EPT) é um problema registado em muitas partes do mundo.

É por isso pertinente fazer uma avaliação em cidades em rápida expansão, com falta de planeamento urbano e de sistemas recolectores de efluentes domésticos e industriais e em que a pressão no uso do solo e da água é enorme. A cidade escolhida foi Benguela.

2. Materiais e métodos

2.1. Área de estudo

A cidade de Benguela localiza-se no centro-oeste e na Orla Litoral de Angola, sobre formações quaternárias que incluem sedimentos de planície aluvionar e de areias costeiras constituídos por areias, conglomerados e shales. Subjacente a estas, encontram-se as formações paleogénicas compostas por margas e calcários margosos com concreções argilo-calcárias. A cidade é atravessada pelo rio Cavaco, de regime intermitente, por vezes com fortes inundações na época das chuvas, agora controladas na cidade por diques laterais. O clima é árido, quente, do tipo BWh com temperatura média anual de 23,5 ºC e precipitação média anual 252,6 mm (WBP, 2018). De acordo com Jones et al (2013), os solos naturais são Leptosolos, enquanto os solos agrícolas e urbanos são Fluvisolos.

2.2. Amostragem e análise

As amostras de solo urbano foram colhidas no interior da cidade, e foi amostrada a parte superficial do solo. O solo natural foi amostrado onde se detetou pouca influência antrópica e o solo agrícola foi amostrado em terrenos de cultivo, sendo em ambos amostras compósitas, resultantes de cinco subamostras colhidas numa área com cerca de 1 m2 a cerca de 30 cm de profundidade. Todas as amostras foram secas ao ar, desagregadas, crivadas a <2 mm, homogeneizadas e transportadas para Portugal para a determinação da condutividade elétrica (CE), do pH em água, do conteúdo em carbono orgânico () e para a análise granulométrica através de difração a laser. As amostras foram oxidadas por combustão seca e o carbono analisado por deteção de infravermelhos. Outra fração foi crivada a <125 □m e analisada por ICP-OES e ICP-MS, após digestão por aqua-regia no Actlabs, com erro analítico inferior a 10%.

3. Resultados e discussão

O solo urbano de Benguela possui menores teores de argila (= 5,2%) do que o solo natural e agrícola (= 9,0 e = 10,4, respetivamente). Os solos são classificados de subalcalinos a alcalinos com valores médios de pH entre 8,0 e 8,3, mas algumas amostras de solo urbano atingem 8,6. A alcalinidade destes solos é devida à litologia da rocha-mãe, à proximidade do mar e ao clima quente e seco. A CE é mais elevada no solo urbano (= 2677 S/cm) do que no solo natural (= 1277 S/cm) e agrícola (= 361 S/cm). A condutividade mais baixa deve-se ao facto de serem constantemente irrigados e de apresentarem os valores de pH mais baixos. Valores altos de CE do solo urbano podem ser explicados através da dissolução dos sais provenientes dos efluentes domésticos e industriais, líquidos e sólidos, que são descarregados no solo. A média do CO no solo urbano (= 11,1 g/kg) foi superior à média no solo natural (= 3,2 g/kg) e no solo agrícola (= 6,0 g/kg), o que se deve à existência de carvão no solo urbano, resultante de fogueiras usadas para cozinhar e cujas cinzas são deitadas livremente nos solos. O solo urbano é significativamente (=0,05) mais pobre em Al, Ti, Fe, Mg, As, Cr, Cs, Ga, Li, Ni, Rb, Sc, Th, V, Y e Zr do que o solo natural, significativamente mais rico em P, Be, Cu, Nb, Sb, Sn, Zn e possui teores de Cd, Hg e Pb mais altos do que o solo natural. O facto do solo urbano ser empobrecido em elementos geogénicos deve-se à sua textura mais grosseira, como menor quantidade de minerais de argila e maior quantidade de quartzo, o que provoca um efeito de diluição. Os elementos Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn e Zn mostram correlações fortes entre si e estão relacionados com a poluição urbana, sendo provenientes de indústrias, oficinas, serralharias, baterias, bombas de combustível ou do tráfego (Argyraki et al., 2018; Jafari et al., 2018). Aqueles elementos não mostram correlação com a textura dos solos contrariamente aos elementos geogénicos (Fig.1). Os fatores de enriquecimento (FE) demonstraram que o solo urbano de Benguela estava extremamente enriquecido em Cd e Pb e muito enriquecido em Cu, Sb, Sn e Zn na maioria das amostras. Os valores de índice de carga de poluição (PLI) são superiores à unidade em todas as amostras de solo urbano, com exceção de uma.

De acordo com os valores-guia legislados disponíveis para solos (Ontario Guidelines, 2011; DEA, 2010, VROM, 2000), o solo urbano apresenta-se contaminado em Cd, Pb Sn e Zn.

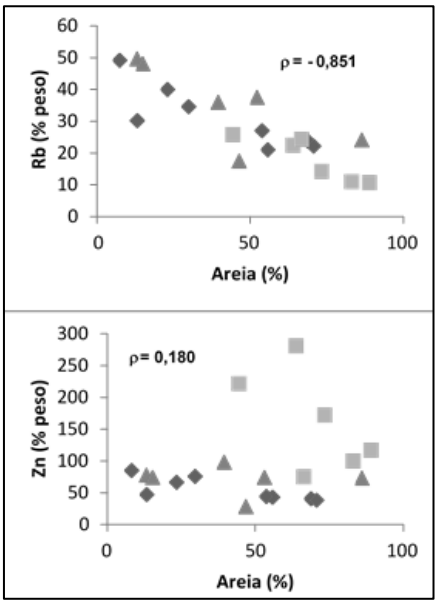


Fig. 1 – Correlação entre a quantidade de areia nos solos e os elementos geogénicos (Rb) e antrópicos (Zn). Símbolos: quadrados: urbano; triângulos: agrícola; losango: natural.

Para os metais estudados (Cd, Cu, Pb e Zn) no solo urbano de Benguela, o índice de risco não cancerígeno (HI) foi sempre <1 representando um risco insignificante tanto para crianças como para adultos, considerando a inalação, contacto dérmico e ingestão como as principais vias de exposição. O índice de risco foi maior para as crianças do que para os adultos, devido principalmente ao facto de estas ingerirem partículas de solo contaminado e terem um peso corporal mais baixo.

O valor de risco cancerígeno (CR) através da inalação de Cd é insignificante tanto para crianças como para adultos e o CR, através da inalação e ingestão de Pb, ultrapassou o limite máximo aceitável estabelecido pela USEPA (CR> 10-4) para crianças, devido à ingestão (Tab. 1). Segundo IARC (1993), o Pb é provavelmente cancerígeno para humanos e o valor do cálculo do risco de cancro para crianças e adultos através de ingestão

pode significar um possível risco de cancro para ambos, mas mais reduzido para os adultos. Contudo, a avaliação do risco para a saúde humana a exposição a metais ainda apresenta muitas dificuldades (Cachada et al., 2016).

Tab. 1 – Avaliação do risco cancerígeno para a saúde humana devido à exposição a EPT no solo urbano de Benguela.

Risco cancerígeno		
	Cd	**Pb**
CS (mg.kg^{-1})	8,01	142,5
Slope factor		8,50E-03
Ingestão Crianças		4,50E-03
Ingestão Adultos		1,70E-06
Slope factor	6,30E+00	4,20E-02
Inalação Crianças	2,60E-08	3,10E-09
Inalação Adultos	1,10E-08	1,30E-09
CR Crianças	2,60E-08	4,50E-03
CR Adultos	1,10E-08	1,70E-06

Com a continuação da rápida e caótica expansão, sem a construção das infraestruturas básicas necessárias, com o aumento de tráfico e deposição descontrolada dos lixos, esta cidade, no futuro, poderá vir a ter concentrações mais elevadas destes metais (Cd, Cu, Pb e Zn) nos solos, as quais poderão trazer problemas de saúde à população.

4. Conclusões

- Houve um aumento significativo nos valores pH, CE e da CO no solo urbano quando comparado aos solos não urbanos.
- O solo urbano é significativamente mais pobre em elementos geogénicos, reflexo da sua textura mais grosseira.
- O solo urbano é extremamente a muito enriquecido em Cd, Cu, Pb, Sb, Sn e Zn e os valores de PLI são superiores a um.
- O solo urbano está poluído por Cd, Pb Sn e Zn, de acordo com os valores-guia disponíveis em algumas legislações.
- A poluição do solo urbano em Cd e Pb ainda não causa risco não carcinogénico nem carcinogénico, mas os valores de CR para as crianças são muito elevados.

Agradecimentos

Ao Departamento de Ciências da Terra no apoio logístico a este trabalho.

Referências

Alekseenko, V. e Alekseenko, A., 2014. The abundances of chemical elements in urban soils. Journal of Geochemical Exploration. 147, 245–249.

Andersson, M., Ottesen, R. T. e Langedal, M., 2010. Geochemistry of urban surface soils - Monitoring in Trondheim, Norway. Geoderma. 156, 112–118.

Argyraki, A., Kelepertzis, E., Botsou, F., Paraskevopoulou, V., Katsikis, I. e Trigoni, M., 2018. Environmental availability of trace elements (Pb, Cd, Zn, Cu) in soil from urban, suburban, rural and mining areas of Attica, Hellas. Journal of Geochemical Exploration, 187, 201-213.

Batjes N., Bindraban P. e Reuter H., 2013. Towards improved soil information for quantification of environmental, societal and economic sustainability. Report. - ISRIC World Soil Information. 2013/05, 44.

Brevik, E. C. e Burgess, L. C., 2014. The Influence of Soils on Human Health. Nature Education Knowledge.

Cachada, A., Ferreira da Silva, E., Duarte, A.C., Pereira, R., 2016. Risk assessment of urban soils contamination: The particular case of polycyclic aromatic hydrocarbons. Science of the Total Environment 551–552, 271–284.

DEA, 2010. (Department of Environmental Affairs, Republic of South Africa). Framework for the Management of Contaminated Land.

IARC (International Agency for Research on Cancer). 1993. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. World Health Organization, vol. 56, Lyon (France).

Jafari, A. J., Kermani, M., Kalantary, R. R. e Arfaeinia, H., 2018. The effect of traffic on levels, distribution and chemical partitioning of harmful metals in the street dust and surface soil from urban areas of Tehran, Iran. Environmental Earth Sciences. 77: 38.

Jones, A., Breuning-Madsen, H., Brossard, M., Dampha, A., Deckers, J., Dewitte, O., Gallali, T., Hallett, S., Jones, R., Kilasara, M., Le Roux, P., Micheli, E., Montanarella, L., Spaargaren, O., Thiombiano, L., Van Ranst, E., Yemefack, M. e Zougmoré, R. (eds.) 2013. Soil Atlas of Africa". European Commission, Publications Office of the European Union, Luxembourg. 176 p.

Luo, X., Yu, S., Zhu, Y. e Li, X., 2012. Trace metal contamination in urban soils of China. Science of the Total Environment. 421–422, 17–30.

Mehr, M. R., Keshavarzi, B., Moore, F., Sharifi, R., Lahijanzadeh, A. e Kermani, M., 2017. Distribution, source identification and health risk assessment of soil heavy metals in urban areas of Isfahan province, Iran. Journal of African Earth Sciences.132, 16–26.

Ontario Guidelines 2011. Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act.

VROM 2000. Circular on target values and intervention values for soil remediation.

WBP, 2018. Weatherbase Portal, Disponível em: http://www.weatherbase.com.

Geoquímica dos Processos Endógenos

Geoquímica de Procesos Endógenos

Apresentações Orais | Presentaciones Orales

Correlação petrográfica e geoquímica entre a Brecha Vulcânica da Papôa (Peniche, W Portugal) e o Arquipélago das Berlengas

Petrographic and geochemical correlation between the Papôa's Volcanic Breccia (Peniche, W Portugal) and the Berlengas Archipelago

Rosa, A.R.[1]*, Cachapuz, P. [1], Bento dos Santos, T. [1,2], Solá, A.R.[3], Romão, J. [3], Valverde Vaquero, P.[4], Carvalho, D.R.[1]

[1] FCUL - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal
[2] IDL - Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal
[3] LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia, 2720-866 Amadora, Portugal
[4] IGME – Instituto Geológico y Minero de España, 28003 Madrid, España
* anaritasrosa22@gmail.com

Resumo: A Brecha Vulcânica da Papôa (BVP) (Peniche, Portugal) é uma unidade vulcano-sedimentar mesozoica que inclui abundantes encraves igneos e metamórficos do soco varisco subjacente à Bacia Lusitânica. Estes encraves correspondem maioritariamente a granitos e migmatitos afetados por intenso pirometamorfismo, os quais foram arrastados até à superfície durante as erupções explosivas de um edifício vulcânico. Apesar do seu elevado estado de alteração, muitas destas litologias preservam ainda algumas das suas características originais, sendo reconhecida a sua semelhança com as rochas que compõem o Arquipélago das Berlengas, localizado 10-15 km a oeste da costa de Peniche. Novos dados geoquímicos e de química mineral indicam agora uma relação genética entre os encraves da BVP e os migmatitos aflorantes no Complexo Anatético dos Farilhões. Tais evidências suportam a continuidade do setor das Berlengas pelo menos até à região de Peniche.

Palavras-chave: Geoquímica, pirometamorfismo, Orogenia Varisca, encraves, migmatitos

Abstract: The Papôa's Volcanic Breccia (PVB) (Peniche, W Portugal) is a Mesosoic volcano-sedimentary unit that includes several igneous and metamorphic enclaves from the Variscan basement underlying the Lusitanian Basin. These enclaves correspond mostly to granites and migmatites affected by intense pyrometamorphism, which were dragged to the surface during the explosive eruptions of a volcanic building. Despite the strong alteration of the enclaves, they preserve several original features that are traceable to the lithologies that compose the Berlengas Archipelago, located 10-15 km offshore from the Peniche coast. New geochemical and mineral chemistry data are now more enlightening, indicating a genetic relationship between the PVB enclaves and the migmatites outcropping in the Farilhões Anatectic Complex. Such evidences strongly suggest the continuity of the Berlengas sector at least to the region of Peniche.

Keywords: Geochemistry, pyrometamorphism, Variscan Orogeny, enclaves, migmatites

1. Introduction

The Papôa's Volcanic Breccia (PVB) is a volcano-sedimentary unit outcropping in the small isthmus that connects the Papôa and Peniche peninsulas, in central-west Portugal (França et al., 1960; Fig.1). This formation was first recognized as a volcanic site by Choffat (1880) and later described as a tuff-breccia by Andradre (1969). In the field, it cross-cuts the Sinemurian limestones beds (Coimbra Formation; Fig.1) belonging to the Lusitanian Basin, being delimited to NW and SE by two normal faults (Romão & Sousa, 2016; França et al., 1960). As it includes abundant occurrences of volcanic bombs, volcanic ashes and xenoliths involved in mafic (probably basaltic) matrix, the PVB was interpreted by Andrade (1969) as a remain of an ancient volcanic building preserved by its collapse along the two faults.

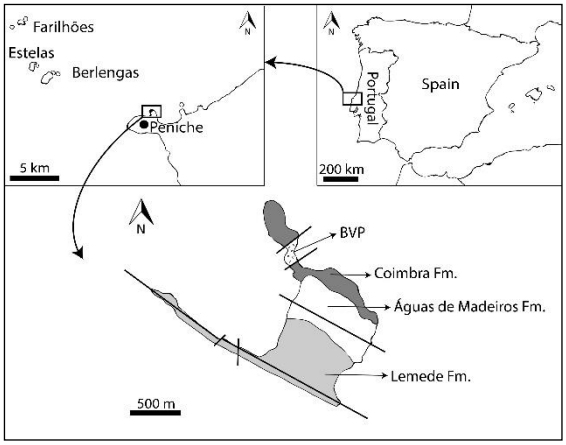


Fig. 1 – Papôa's Volcanic Breccia geographic and geological setting (modified from Romão, unpublished).

The xenoliths occurring in the PVB correspond to enclaves of the underlying variscan basement. These enclaves include a great diversity of sedimentary, igneous and metamorphic rocks, which were described in the past by several authors (e.g. Freire de Andrade, 1937; Andrade, 1969; Romariz, 1964). Based solely on their petrographic features, the igneous and metamorphic enclaves of the PVB were pointed as being similar to the granites and migmatites outcropping in the Berlengas Archipelago (e.g. Freire de Andrade, 1937).

Taking into account the similarities previously described between the PVB enclaves and the rocks that compose the Berlengas Archipelago, this work aims to compare, for the first time, both domains regarding their chemical features. The data obtained in this study increases the geological knowledge of the PVB, enabling a better understanding of the magmatic episode responsible for the genesis of this formation, as well as of the geological and geodynamic evolution of the studied region during the Variscan Orogeny.

2. Petrography

The PVB igneous and metamorphic enclaves correspond mostly to granitoids, rhyolites and diatexites. All the lithologies are strongly alterated.

Granitoid enclaves are fine to medium-grained, being composed of quartz + plagioclase + K-feldspar ± biotite ± sillimanite ± rutile ± cordierite ± zircon ± spinel. These granitoids are very distinct from the ones occurring in the Berlengas islands, typically fine to coarse-grained and composed by quartz + K-feldspar + plagioclase + biotite ± muscovite ± zircon. However, this mineralogical difference can be related to the highly metassomatized state of the enclaves.

Diatexite enclaves typically present inequigranular granoblastic to grano-porphyroblastic (with garnet porphyroblasts) textures, being composed of quartz + plagioclase + biotite + garnet + K-feldspar ± sillimanite ± rutile ± zircon ± clinopyroxene. This mineral assemblage is quite like the one described by Bento dos Santos et al. (in press) for the Farilhões Anatectic Complex metatexites.

Rhyolite enclaves, which had not been previously identified in the PVB, are composed of quartz + plagioclase ± muscovite ± opaque minerals. Similar rhyolitic levels were identified in boreholes conducted on the Berlengas Archipelago offshore (Ribeiro, A., personal communication).

3. Mineral chemistry

Garnets from the PVB diatexites are almandine-rich and spessartine-poor, having Fe/Mg = 1.3-1.7 and X_{Gross} = 0.03-0.17. These compositions are very similar

to the ones analyzed by Bento dos Santos et al. (2010) in Fe-rich type-3 garnets from the Farilhões metatexites. However, contrarily to the Farilhões, garnets from the PVB show a relatively homogeneous composition profile, reflecting the effects of the pyrometamorphic phenomena that affected the enclaves. In addition, the PVB garnets also present lower Fe/Mg ratios and higher Ca compositions than the ones from Farilhões (5.4-6.3, X_{Gross} = 0.05-0.07; Bento dos Santos et al., 2010), which can be related to the pyrometamorphic and ensuing metasomatic event.

Plagioclases from the PVB enclaves correspond predominantly to oligoclase, but albite, andesite and labradorite are also present. For the diatexites, X_{An} = 0.01–0.53, and for granitoids, X_{An} = 0.02–0.30. These compositions are also compatible with the ones occurring in the Farilhões metatexites (X_{An} = 0.29-0.33; Bento dos Santos et al., 2010).

4. Major and trace elements composition

Whole-rock geochemistry was performed in 5 PVB granitoid enclaves, usin XRF and ICP-MS methods. Geochemical data for three Berlengas granites and one diatexite from Farilhões, previously obtained by Bento dos Santos et al. (2010), are also considered.

PVB samples show a calc-alkaline and a peraluminous character (Fig. 2) (except for one sample plotting in the metaluminous field, due to its high value of LOI), similarly to the Berlengas and Farilhões lithologies. However, PVB enclaves present K/Rb = 175.7-530.8 and Sr/Rb = 1.2-68.0, ratios much higher than the ones observed for the Berlengas granites (K/Rb = 146.0-180.4 and Sr/Rb = 0.1-0.3) but quite compatible with those presented by the Farilhões diatexite (K/Rb = 281.2 and Sr/Rb = 2.8).

Regarding REE (Fig. 3), all the considered samples display a steep pattern, with significant enrichment in LREE relatively to HREE. This enrichment is much higher in the PVB samples ($(La/Lu)_N$ = 7.4-46.8), comparatively to the Berlengas granites ($(La/Lu)_N$ = 1.8-4.0), but it is quite similar to the one verified by the Farilhões diatexite ($(La/Lu)_N$ = 32.4). On the other hand, from all the three locations, Berlengas granites present the most pronounced Eu negative anomaly (0.10-0.25) and the PVB the least (0.52-1.00), the later being very close to the Eu anomaly presented by the Farilhões diatexite (0.48). The data show that the PVB enclaves are geochemically more compatible with the Farilhões diatexites and there is no genetic link with Berlengas granites. This is also demonstrated by the incompatible element ratios (e.g. Th/La; Fig. 4) and by the multi-element diagram (normalized to the upper continental crust; Taylor & McLennan, 1995; Fig.5), where the PVB samples show a close similarity with the Farilhões diatexite, especially regarding the most immobile elements - HFSE (e.g. Nb, La, Ce, Nd).

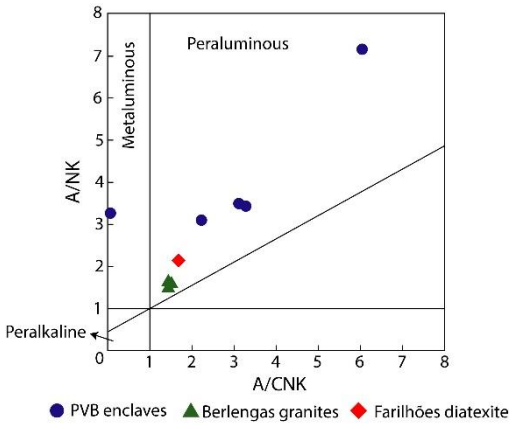


Fig. 2 – Discriminating diagram for metaluminous, peraluminous and peralkaline compositions (Shand, 1943).

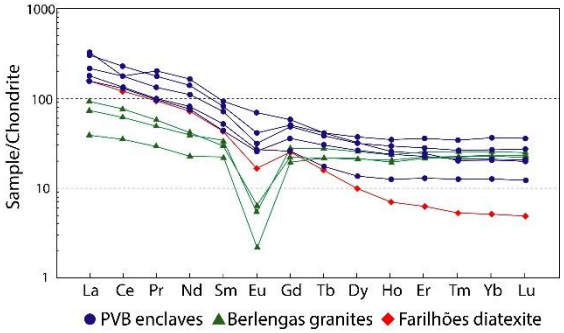


Fig.3 – REE pattern for the PVB enclaves, Berlengas granite and Farilhões diatexite (chondrite normalization of McDonough & Sun, 1995).

5. Conclusion

Beyond the petrographic evidences recognized by other authors, there are now new petrological and geochemical evidences pointing towards the existence of a genetic link between the PVB igneous and metamorphic enclaves and the

lithologies that compose the Farilhões Anatectic Complex:
(1) The mineral assemblage identified in the metamorphic enclaves of the PVB is consistent with the Farilhões metatexites;
(2) Occurrences of rhyolitic enclaves in the PVB are compatible with the recognition of rhyolitic levels in the Berlengas Archipelago through borehole surveys;
(3) Similar chemistry of garnet and plagioclase minerals from the PVB diatexites and Farilhões metatexites;
(4) Similar whole-rock geochemical data between the PVB enclaves and the Farilhões diatexite.

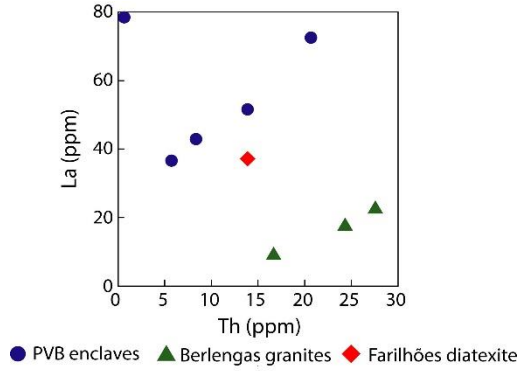


Fig.4 – Th vs. La diagram for the PVB enclaves, Berlengas granite and Farilhões diatexite.

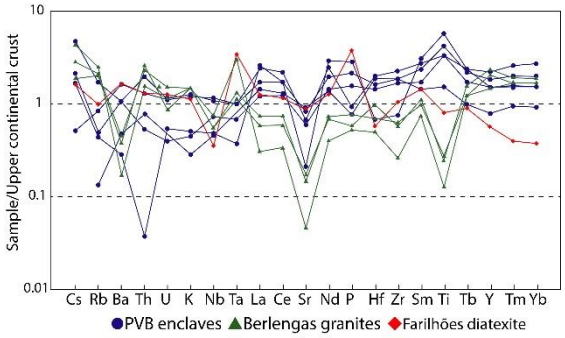


Fig.5 – Multi-element diagram for the PVB enclaves, Berlengas granite and Farilhões diatexite, normalized to the upper continental crust (Taylor & McLennan, 1995).

All these evidences seem to indicate the continuity of the crystalline basement between the Berlengas Archipelago and Peniche. Although it was not observed in this study, due to limited sampling, it cannot be excluded the existence of a genetic link between other PVB enclaves and the Berlengas granites.

References

Andrade, M.M., 1979. O Tufo-Brecha da Papôa resto dum cone vulcânico de piroclastitos? In: Montenegro de Andrade, M., Marques, M., Noronha, F., Lemos de Sousa, M.J. (Eds). VI Reunião sobre a Geologia do Oeste Peninsular. Livro-guia das Excursões Geológicas. Publicação do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Faculdade de Ciências do Porto, 213-224.

Bento dos Santos, T., Valverde Vaquero, P., Ribeiro, M.L., Solá, A.R., Clavijo, E.G., Díez Montes, A., Dias da Silva, Í., in press. The Farilhões Anatectic Complex (Berlengas Archipelago). In: Quesada, C., Oliveira, J.T. (Eds). The Geology of Iberia: a geodynamic approach. Springer.

Bento dos Santos, T., Ribeiro, M.L., Clavijo, E., Díez Montes, A., Solá, A.R., 2010. Estimativas geotermobarométricas e percursos P-T de migmatitos dos Farilhões, Arquipélago das Berlengas, Oeste de Portugal. e-Terra. Revista Eletrónica de Ciências da Terra. 16(11), 4 p.

Choffat, P., 1880. Étude Stratigraphique et Paléontologique des Terrains Jurassiques du Portugal. Première Livraison, Le Lias et le Dogger au Nord du Tage. Imprimerie de l'Académie Royale des Sciences, Lisbonne, 72 p.

França, J.C., Zbyszewski, G., Almeida, F.M., 1960. Notícia explicativa da folha 26-C (Peniche) da Carta Geológica de Portugal na escala 1/50000. Serviços Geológicos de Portugal, 33 p.

Freire de Andrade, C., 1937. Os Vales Submarinos Portugueses e o Diastrofismo das Berlengas e da Estremadura. Serviços Geológicos de Portugal, 235 p.

Irvine, T.N., Baragar, W.R.A., 1971. A Guide to the Chemical Classification of Common Volcanic Rocks. Canadian Journal of Earth Sciences. 8(5), 523-548.

McDonough, W.F., Sun, S., 1995. The composition of the Earth. Chemical Geology. 120, 223-253.

Romão, J., Sousa, M., 2016. A região de Peniche como laboratório para o estudo das Geociências. Associação Portuguesa de Geólogos, Lisboa, 47 p.

Romariz, C., 1964. Notas petrográficas sobre rochas sedimentares portuguesas. A brecha vulcânica da Papôa (Peniche). Boletim do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Faculdade de Ciências de Lisboa. 10(1), 19-28.

Shand, S.J., 1943. Eruptive rocks: their genesis, composition, and classification, with a chapter on meteorites. John Wiley & Sons, New York.

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. Reviews in Geophysics. 33, 241-265.

Significado geodinâmico do magmatismo máfico do Terreno Finisterra: a existência de um episódio de estiramento crustal

Geodynamic significance of the Finisterra Terrane mafic magmatism: the crustal stretching process

Moreira, N., Noronha, F.[2], Pedro, J.[1], Romão, J. [3], Dias, R.[1], Sousa, M.[2], Ribeiro, A.[4]

[1] Instituto de Ciências da Terra (ICT), Pólo da Universidade de Évora; Departamento de Geociências da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, nº 59, 7000-671 Évora, Portugal.
[2] ICT, Pólo da Universidade do Porto, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal.
[3] UGCG, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Estrada da Portela, Apartado 7586 - Zambujal, 2720 Alfragide, Portugal.
[4] Instituto Dom Luiz, Dep. Geologia da Faculdade de Ciências da UL, Museu Nacional de História Natural e da Ciência (UL), Edifício C6, Piso 4, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal.
* nmoreira@estremoz.cienciaviva.pt

Resumo: A ocorrência de um terreno tectono-estratigráfico localizado a Oeste da Zona de Cisalhamento Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo tem sido posto em evidência ao longo dos últimos anos. Apesar dos trabalhos realizados no denominado Terreno Finisterra, várias são as lacunas no conhecimento geológico deste Terreno, bem como na interpretação dos dados existentes à luz da proposta de um novo terreno tectono-estratigráfico, com uma evolução independente do Terreno Ibérico. No presente trabalho, aborda-se a natureza do magmatismo máfico que ocorre nas unidades tectono-estratigráficas definidas nos diferentes setores do Terreno Finisterra, nomeadamente nos sectores de Abrantes-Tomar e Porto-Espinho-Albergaria a Velha. Os dados geoquímicos mostram a presença de um conjunto de rochas ortoderivadas de natureza máfica e ultramáfica, resultantes do metamorfismo de basaltos, doleritos e peridotitos *s.l.*, com assinaturas similares aos basaltos do tipo MORB e basaltos intraplaca. Esta assinatura geoquímica indicia a presença de um episódio de estiramento crustal activo durante a instalação destas rochas de natureza máfica e ultramáfica, de origem mantélica.

Palavras-chave: Terreno Finisterra, Magmatismo máfico, Geoquímica, Estiramento crustal

Abstract: The occurrence of a new tectono-stratigraphic terrane (*i.e.* the Finisterra Terrane), located in the westernmost domains of the Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo Shear Zone, has been proposed in the last few years. Nevertheless, there are several gaps in the geological knowledge of this Terrane, including the interpretation of existing data in the framework of the new tectono-stratigraphic terrane proposal, with an independent evolution from the Iberian Terrane. This work is an approach to the significance of the mafic magmatism of the tectono-stratigraphic units described in the Abrantes-Tomar and Porto-Espinho-Albergaria a Velha sectors of the Finisterra Terrane. The geochemical data show the presence of mafic and ultramafic orthoderived rocks, resulting from the metamorphism of basalts, dolerites and peridotites *s.l.* Those rocks have geochemical signatures similar to MORB and intra-plate basalts. These features seem to indicate the presence of an active crustal stretching episode during the installation of these mafic and ultramafic rocks with a mantellic origin.

Keywords: Finisterra Terrane, Mafic magmatism, Geochemistry, Crustal stretching

1. Introdução e enquadramento geológico

Trabalhos recentes têm proposto a ocorrência de um novo terreno tectono-estratigráfico localizado no bordo ocidental do Maciço Ibérico, o Terreno Finisterra (TF) (Ribeiro et al., 2007; 2013; Romão et al., 2013; 2014; Moreira et al., 2016; 2019). O TF é limitado a Este pela Zona de Cisalhamento Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo (ZCPTF), que o coloca em contacto com duas zonas paleogeográficas distintas que integram o Terreno Ibérico (TI): as Zonas Centro Ibérica e Ossa-Morena.

Embora não seja consensual o significado e evolução geodinâmica do TF, bem como da zona de cisalhamento que materializa o limite com o TI (vide modelos de Pereira et al., 2010 e Moreira et al., 2019), os dados metamórficos, magmáticos e tectono-estratigráficos parecem indicar uma evolução independente entre o TF e o TI (Moreira et al., 2019 para informação adicional).

A identificação de uma organização tectono-estratigráfica, no bloco localizado a Oeste da ZCPTF, foi inicialmente proposta para o sector de Porto-Espinho-Albergraria a Velha e Coimbra (que inclui o sector da Foz do Douro; Chaminé, 2000; Chaminé et al., 2003), sendo que trabalhos recentes mostram uma organização similar para o sector de Abrantes-Tomar (Fig. 1; Moreira et al., 2016; 2019). Nas Unidades de Arada, Lourosa (sector de Porto-Espinho-Albergraria a Velha; Fig. 1B) e Junceira-Tramagal (sector de Abrantes-Tomar; Fig. 1B) surgem rochas ortoderivadas máficas e ultramáficas, algumas das quais foram obecto de estudo no passado (Montenegro Andrade, 1977; Mendes, 1988; Chaminé, 2000; Noronha & Leterrier, 2000; Silva, 2007; Aires & Noronha, 2010). Neste trabalho, pretende-se discutir o significado do magmatismo máfico e ulramáfico do TF, através da caracterização geoquímica das rochas anfibolíticas presentes em ambos os sectores.

2. Materiais e métodos

Três amostras de rochas anfibolíticas foram colectadas nas unidades consideradas como pertencentes ao TF, duas das quais no sector de Abrantes-Tomar (Unidade de Junceira Tramagal) e uma no sector de Porto-Espinho-Albergraria a Velha (Unidade dos Gnaisses da Foz do Douro, considerada equivalente da Unidade de Lourosa; Chaminé et al., 2003). As análises de geoquímica de rocha total foram realizadas por ICP-MS nos laboratórios da ACTLABS (Canadá). Estes dados foram comparados com os publicados (Montenegro Andrade, 1977; Mendes, 1988; Chaminé, 2000; Noronha & Leterrier, 2000; Silva, 2007; Aires & Noronha, 2010).

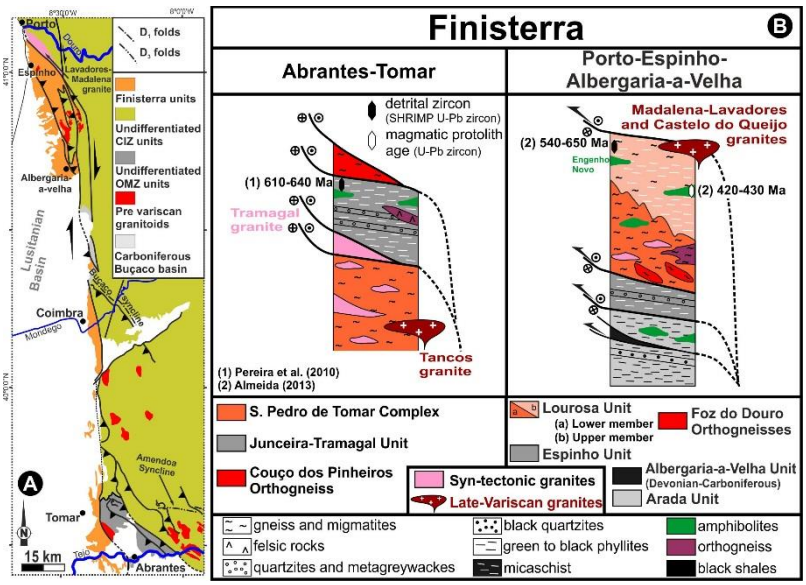


Fig. 1 – Mapa geológico simplificado do TF e organização tectono-estratigráfica dos sectores em estudo (adaptado de Moreira et al., 2019).

3. Geoquímica das rochas básicas do Terreno Finisterra

3.1. Unidade de Lourosa e equivalentes

Os anfibolitos, por vezes granatíferos, das Unidades da Foz do Douro e Lourosa (consideradas equivalentes por Chaminé et al., 2003; Fig. 1B), e onde também se incluem os anfibolitos olivínicos de Engenho Novo, resultam do metamorfismo, em fácies anfibolítica, de protólitos basálticos com quimismo toleítico. Excepção feita para três amostras do Engenho Novo que apresentam composições ultramáficas (SiO_2<45%); os anfibolitos olivinicos são extremamente enriquecidos em MgO em relação a FeO_{tot} (#Mg>70). Os teores e razões para as terras raras (REE), normalizados ao condrito C1, para as amostras da Unidade de Lourosa e unidades equivalentes evidencia três padrões distintos:

(1) empobrecimento significativo de REE leves relativamente às REE intermédias e pesadas (n=2; $[La/Sm]_n$=0,71-0,50; $[La/Yb]_n$=0,79-0,54);

(2) sem enriquecimento/empobrecimento significativo de REE leves em relação a REE intermédias e pesadas (n=13; $[La/Sm]_n$=1,30-0,75; $[La/Yb]_n$=1,52-0,87);

(3) enriquecimento considerável em terras raras leves relativamente às intermédias e pesadas (n=3; $[La/Sm]_n$=1,68-1,35; $[La/Yb]_n$=2,36-2,23).

3.2. Unidade de Arada

Os anfibolitos e xistos anfibólicos desta unidade resultaram do metamorfismo, em fácies anfibolítica a epídoto-anfibolítica, (Mendes, 1988; Silva, 2007) de basaltos e andesitos com quimismo toleítico. As amostras analisadas para esta unidade mostram três padrões de REE distintos:

(1) empobrecimento significativo de REE leves relativamente às REE intermédias e pesadas (n=6; $[La/Sm]_n$=0,62-0,42; $[La/Yb]_n$=0,62-0,31);

(2) sem enriquecimento/empobrecimento significativo de REE leves em relação a REE intermédias e pesadas (n=8; $[La/Sm]_n$=1,30-0,76; $[La/Yb]_n$=1,83-0,93);

(3) enriquecimento considerável em terras raras leves relativamente às intermédias e pesadas (n=3; $[La/Sm]_n$=2,54-1,41; $[La/Yb]_n$=5,19-2,16).

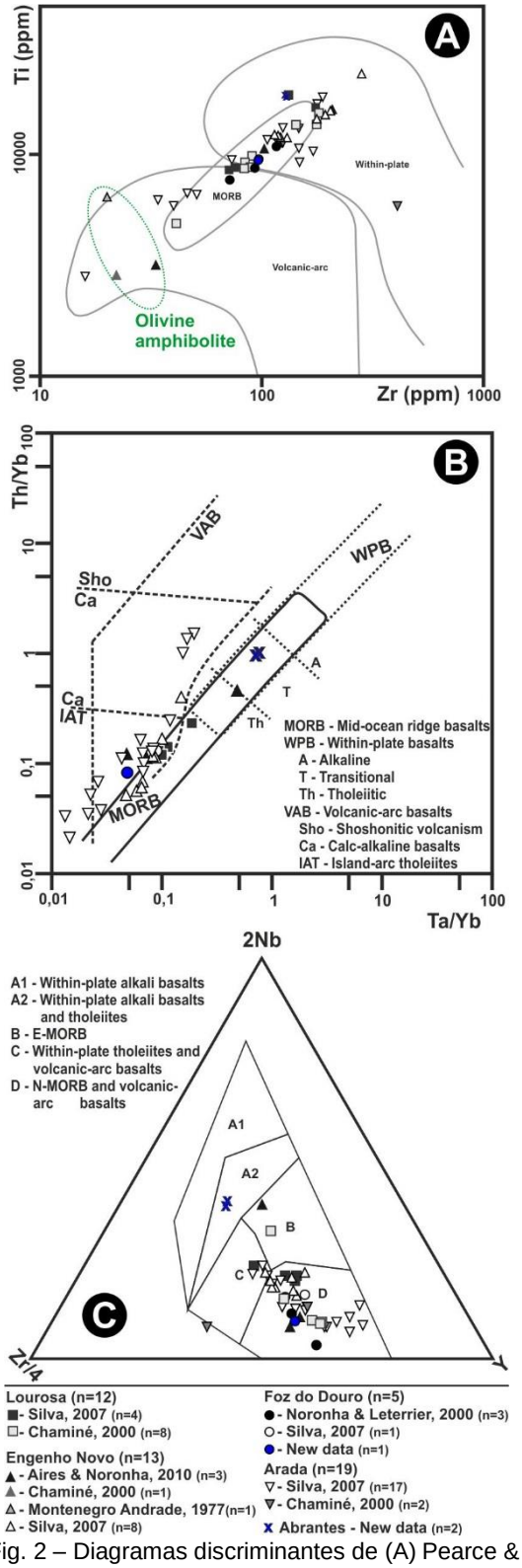


Fig. 2 – Diagramas discriminantes de (A) Pearce & Cann (1973), (B) Pearce (1982) e (C) Meschede (1986) para as rochas ortoderivadas máficas do TF.

3.3. Unidade de Junceira-Tramagal

Estes anfibolitos são resultantes do metamorfismo na fácies anfibolítica (paragénese horneblenda + plagioclase + opacos ± quartzo) de protólitos basalticos

transicionais entre a série toleítica e calco-alcalina. Os teores e razões em REE, normalizado ao condrito, mostram um enriquecimento considerável em REE leves relativamente às intermédias e pesadas ($[La/Sm]_n$=2,25-2,14; $[La/Yb]_n$ = 8,00-7,99).

4. Considerações Geodinâmicas

A projecção dos dados geoquímicos em diagramas discriminantes (Fig. 2) indicam que as rochas máficas e ultramáficas analizadas apresentam uma associação entre basaltos do tipo N-MORB e basaltos intraplaca, o que é refletido também pelos teores, razões e variações em REE, normalizadas ao condrito.

Os dados sugerem a presença de um episódio de estiramento crustal durante a instalação destas rochas máficas e ultramáficas, com origem mantélica, também compatível com os dados isotópicos existentes para a Foz do Douro (Noronha & Leterrier, 2000). A idade deste episódio de estiramento crustal é ainda discutível (Ediacariano a Silúrico?; Noronha & Leterrier, 2000; Almeida, 2013). As rochas ultramáficas podem resultar do processo de estiramento crustal, com fraccionação de olivina no líquido magmático (Mendes, 1988) ou da injecção de rochas ultramáficas mantélica nas séries sedimentares (Chaminé, 2000).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao financiamento da FCT ao ICT (UID/GEO/04683/2013), bem como ao COMPETE POCI-01-0145-FEDER-007690.

Referências

Aires, S., Noronha, F. 2010. O anfibolito olivínico do Engenho Novo (Norte de Portugal) revisitado. Livro de actas do X Cong. Geoq. Países de Língua Port. e XVI Semana Geoquímica, 69-77.

Almeida, N. 2013. Novos dados geocronológicos do Terreno Finisterra no Sector entre Espinho e Albergaria-a-Velha, Portugal. Tese de Mestrado (não publicada), Univ. São Paulo, 98 p.

Chaminé, H.I. 2000. Estratigrafia e estrutura da Faixa Metamórfica de Espinho – Albergaria-a-Velha (Zona de Ossa Morena: Implicações geodinâmicas). Tese de Doutoramento (não publicado), Univ. Porto, Portugal, 497p.

Chaminé, H.I., Gama Pereira, L.C., Fonseca, P.E., et al., 2003. Tectonoestratigrafia da faixa de cisalhamento de Porto-Albergaria-a-Velha-Coimbra-Tomar, entre as Zonas Centro-Ibérica e de Ossa-Morena (Maciço Ibérico, W de Portugal). Cad Lab Xeol Laxe, 28, 37-78.

Mendes, M.H.A.H 1988. Contribuição para o estudo das rochas metamórficas aflorantes entre Ovar e Espinho. Tese de Mestrado (não publicada), Univ. Aveiro, 186p.

Meschede, M. 1986. A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. Chem Geol, 56(3-4), 207-218.

Montenegro de Andrade, M. 1977. O Anfibolito olivínico do Engenho Novo (Vila da Feira). Com Serv Geol Portugal 61, 43-61.

Moreira, N., Romão, J., Dias, R., et al., 2019. The Finisterra-Léon-Mid German Crystalline Rise Domains; proposal of a new terrane in the Variscan Chain. In: Quesada. C., Oliveira, J.T. (Ed), The Geology of Iberia: a geodynamic approach (Vol. 2). Springer (Berlin), Regional Geology Review series, 207-228.

Moreira, N., Romão, J., Pedro, J., et al., 2016. The Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo Shear Zone tectonostratigraphy in Tomar-Abrantes sector (Portugal). IX Congreso Geológico de España. Geo-Temas (volume especial), 16(1), 85-88.

Noronha, F., Leterrier, J. 2000. Complexo Metamórfico da Foz do Douro (Porto). Geoquímica e Geocronologia. Rev. Real Academia Galega de Ciências XIV, 21-42.

Pearce, J. A., Cann, J. R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. Earth Planet Sci Lett, 19(2), 290-300.

Pearce, J.A. 1982. Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In: Thorpe, R. S. (ed.), Andesites. New York: John Wiley & Sons, 525-548.

Pereira, M.F., Silva, J.B., Drost, K., et al., 2010. Relative timing of the transcurrent displacements in northern Gondwana: U-Pb laser ablation ICP-MS zircon and monazite geochronology of gneisses and sheared granites from the western Iberian Massif (Portugal). Gondwana Res, 17(2-3), 461-481.

Ribeiro, A., Munhá, J., Dias, R., et al., 2007. Geodynamic evolution of the SW Europe Variscides. Tectonics, 26 (6), TC6009.

Ribeiro, A., Romão, J., Munhá, J., et al., 2013. Relações tectonostratigráficas e fronteiras entre a Zona Centro-Ibérica e a Zona Ossa-Morena do Terreno Ibérico e do Terreno Finisterra. In: Dias, R., et al. (Ed), Geologia de Portugal (vol 1), Escolar Editora 439-481.

Romão, J., Moreira, N., Dias, R., et al., 2014. Tectonoestratigrafia do Terreno Ibérico no sector Tomar-Sardoal-Ferreira do Zêzere e relações com o Terreno Finisterra. Comun Geol, 101(I), 559-562.

Romão, J., Moreira, N., Pedro, J.C., et al., 2013. Contribuição para o conhecimento das unidades tectono-estratigráficas do Terreno Finisterra na região de Tomar. In: Moreira, N., et al (Ed), Geodinâmica e Tectónica Global; a Importância da Cartografia Geológica, 9ª Conferência Anual do GGET-SGP, Estremoz, 87-91.

Silva, S. 2007. Estudo geoquímico de metabasitos da ZOM e da ZCI aflorantes na região Centro-Norte de Portugal. Tese de Mestrado (não publicado), Univ. Aveiro, 180p.

Combinando fluorescência de raios-X portátil e métodos de clustering em prospeção mineral. Um caso de estudo em Batigelas (Zona de Ossa-Morena, Portugal)

Combining portable X-ray fluorescence and clustering methods for mineral exploration. A case study in Batigelas (Ossa-Morena Zone, Portugal)

Nogueira, P.[1,2*], Afonso, P. [1,3], Roseiro, J.[2], Maia, M.[2], São Pedro, D.[2], Matos, J.X. [4], Batista, M.J. [4]

[1] Departamento de Geociências da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora. Apartado 94, 7000 Évora, Portugal.
[2] Instituto de Ciências da Terra. Apartado 94, 7000 Évora, Portugal.
[3] Departamento de Física da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora. Apartado 94, 7000 Évora, Portugal.
[4] Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Campus de Aljustrel; Bairro da Vale d´oca 14, 7601-909 Aljustrel
* pmn@uevora.pt

Resumo: Batigelas é uma ocorrência mineral no setor de Alter do Chão-Elvas, Zona de Ossa-Morena, que foi estudada pelo Serviço de Fomento Mineiro através da avaliação geoquímica de solos e geofísica terrestre. Os resultados obtidos justificaram a realização de uma sondagem carotada. Trabalhos recentes de geoquímica de solos com recurso a uma fluorescência de raios-X portátil permitiram obter novos resultados para a caracterização da região.
A aplicação de métodos de *clustering* (aglomeração hierárquica e k-média) para a análise dos dados permitiram, não só pormenorizar a anomalia inicial identificada como também identificar as unidades geológicas aflorantes na região.
Os resultados obtidos salientam a importância da aplicação desta técnica em situações de prospeção mineral.

Palavras-chave: Batigelas, Fluorescência de raios-X portátil, k-média, aglomeração hierarquica

Abstract: Batigelas is a mineral occurrence in the Alter do Chão-Elvas sector of the Ossa-Morena Zone that was investigated by the Serviço de Fomento Mineiro including soil geochemistry and terrestrial geophysics. The results obtained justified the execution of a drill hole. Recent soil geochemistry work using portable X-ray fluorescence has yielded new results for the region.
The application of clustering methods (hierarchical and k-means clustering) to the analyses allowed to detail not only the initial anomaly identified, but also to identify the outcropping of geological units in the region.
The results obtained highlight the importance of applying this technique in mineral exploration campaigns.

Keywords: Batigelas, Portable X-ray fluorescence, k-means, hierarquical clustering

1. Introduction

Throughout the 50s until the 70s decades of the 20th century, the Serviço de Fomento Mineiro (SFM), conducted a systematic sampling campaign and further soils geochemical analysis in the national territory. These campaigns included a set of samples that were summarily analysed and stored for future studies. One of the expeditious techniques used was a colorimetric test that identifies the existence of heavy metals (HM) in soils, namely copper, lead and zinc. The results provided a bulk value for heavy metals, in ppm, not quantifying each element. Occasionally, when in the presence of an anomaly, combined with other geophysical target it was justified the realization of logged drill holes, to evaluate the potential existence of a mineral deposit.

Batigelas, located in the Alter do Chão-Elvas Sector (ACES), is an example of an anomalous occurrence of heavy metals in soils in contrast with the soil geochemical background. This anomaly occurs along with a favourable geophysical magnetic anomaly.

The drill hole revealed the presence of sulphides including pyrrhotite, chalcopyrite and pentlandite. Notwithstanding the results, no further studies were conducted, after the first promising results.

The ZOM3D is a project funded by national and European funds aiming the valorisation of the geological resources in this region. Batigelas was one of the selected mineral occurrences to conduct additional studies.

2. Geological background

The ACES of the Ossa-Morena Zone include geological metasedimentary units that range from Neoproterozoic to Cambrian in age, Ordovician mafic-ultramafic and peralkaline rocks, as well as a carboniferous granitoid complex (Araújo *et al.*, 2013 and references therein). The Batigelas mineral occurrence is in the northern part of the ACES where a sequence of carbonated and Neoproterozoic metasedimentary rocks contact with peralkaline rocks in a NW-SE regional trend. Southwest from the Batigelas area outcrops the mafic-ultramafic complex at Northeast is found the contact between the ACES and the Blastomilonitic zone, see Figure 1.

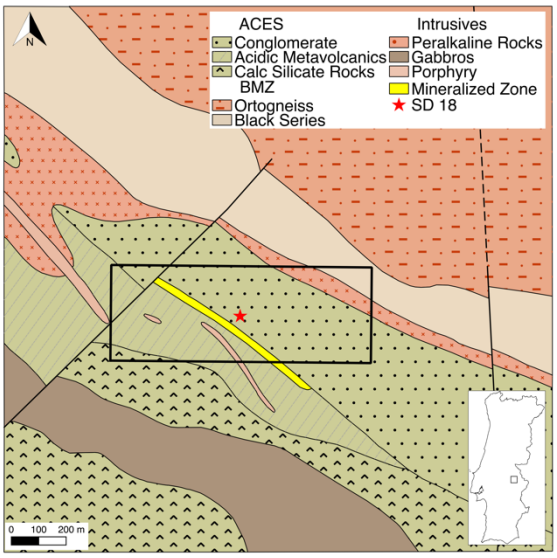


Fig. 1 – Geological units in the Batigelas area. The rectangle outlines the study area. Adapted from 1:500.000 Portuguese geological map.

3. Methods

Herein the results of a high-resolution geochemical soil campaign are presented and discussed. The analyses were performed "*in situ*", using a portable X-Ray Fluorescence (P-XRF) from Skyray Instruments, in a regular mesh (20×8=160 points) around the historic drill hole site. The 'Mineral Mode' of the equipment was used and nine major constituents and fifteen trace elements were detected in the selected samples.

The data analysis, used a multivariate statistical approach, including the computation of hierarchical and k-means clustering. The obtained maps were generated using the Inverse Distance Weighted interpolation method.

4. Geochemical results

The area studied during the SFM campaign covers a 4km×2km area, with a sampling mesh of 100m×100m. Figure 2 shows the interpolated results for the heavy metals, obtained from the data.

This figure clearly identifies a anomalous zone where the high resolution P-XRF campaign was conducted.

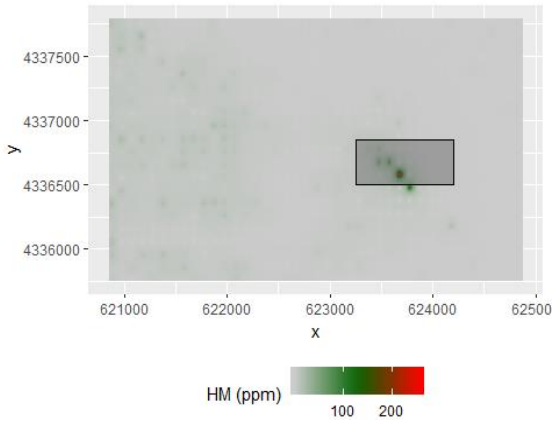


Fig. 2 – Interpolation of the results for SFM soil heavy metals geochemistry. The rectangle represents the P-XRF campaign (this study).

The map in Figure 2 displays the SFM heavy metals values, the anomaly aligns with the regional trend overlapping perfectly with the mineralized zone defined in Figure 1.

The P-XRF campaign detected major elements including SiO_2, Al_2O_3, MgO, Fe_2O_3, CaO, K_2O, MnO, TiO_2 and P_2O_5; and the trace elements Sr, Rb, Zr, V, Cr, Ni, Sn, Cu, Zn, Pb, As, Mo, Ga, Nb and Y.

The MgO, Al_2O_3, Ga and Mo were rejected as they were detected in a reduced number of samples and, therefore, without statistical significance. The P-XRF analyses constraints found in literature (see Hou *et al.* 2004 or Bourke & Ross, 2014) apply to our study, namely the limits of detection of the elements and the possible interferences between elements.

The correlation between the major elements is not very strong in any case, nevertheless, K_2O, Fe_2O_3, MnO, TiO_2 show good positive correlations. For the trace elements, Pb-Zn-As and the pairs Sr-Y and Cu-Nb display strong positive correlations.

Two clustering methods were used to identify the main geochemical features of the soils in the studied area: i) hclust: hierarchical clustering and ii) k-mean clustering.

For the major elements, hclust and k-mean grouped the data in the same assemblages (Tab. 1).

For the trace elements the groups defined by both clustering methods are different in some extent (Tab. 2). Cr and Sn change from group (bold); with four clusters Rb, V and Ni also present different affinities (underlined).

Tab. 1 – Groups (G1-G4) of major elements as divided in 2, 3 and 4 clusters.

	HCLUST and KMEANS		
	N=2	N=3	N=4
G1	SiO_2, CaO, P_2O_5	SiO_2, CaO	SiO_2
G2	Fe_2O_3, K_2O, MnO, TiO_2	Fe_2O_3, K_2O, MnO, TiO_2	Fe_2O_3, K_2O, MnO, TiO_2
G3		P_2O_5	CaO
G4			P_2O_5

The transpose of the data matrix is used to identify the cluster of each observation, therefore allowing to create maps of the different assemblages.

These maps were created for two, three and four clusters, using both methods, to evaluate the geographical distribution of the clusters and its geological implication.

Tab. 2 – Trace elements divided in 2, 3 and 4 groups according to both clustering methods.

	HCLUST		
	N=2	N=3	N=4
G1	Zn, Pb, As, Cu, Nb	Zn, Pb, As	Zn, Pb, As
G2	Sr, Y, Zr, Rb, V, Ni, **Cr, Sn**	Sr, Y, Zr, Rb, V, Ni, **Cr, Sn**	Sr, Y
G3		Cu, Nb	Zr, Rb, V, Ni, **Cr, Sn**
G4			Cu, Nb
	KMEANS		
G1	Zn, Pb, As, Cu, Nb, **Cr, Sn**	Zn, Pb, As	Zn, Pb, As
G2	Sr, Rb, V, Ni, Y, Zr	Sr, Rb, V, Ni, Y, Zr	Sr, Rb, V, Ni, Y
G3		Cu, Nb, **Cr, Sn**	Zr
G4			Cu, Nb, **Cr, Sn**

Figure 3 presents the map of hclust method for two clusters for major elements (A) and trace elements (B). This approach can be done using any number of clusters allowing to evaluate the spatial role of each cluster.

Figure 4 displays the k-means results for 3 clusters for major elements (A) and trace elements (B).

5. Discussion

Hclust and k-mean applied to major elements provide the same groups (*cf.* Tab. 1). This might be due to i) the limited number of variables available to create the

clusters and ii) the major elements reflect mainly the chemical differences in the geological units.

For the trace elements both methods separate the calcophile group (susceptible to be incorporated in the crystal structure of sulphides, as Pb, Zn and As) from elements that are present in other forms and with different origins (e.g. Rb, Zr or Y).

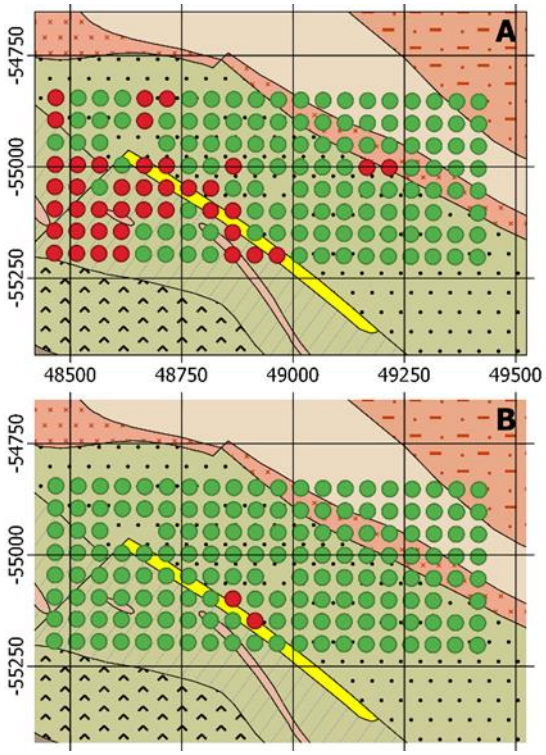


Fig. 3 – Hclust for two clusters. (A) Major elements, red dots G1, green dots G2 (Tab. 1); (B) Clusters of trace elements, red dots G1, green dots G2 (Tab. 2). Geological legend see Figure 1.

Using the data from major elements, the maps created provided a plausible indicator of the underlying geology, identifying the geochemical contacts of the two hidden main geological units (Figs. 3A and 4A).

The data from trace elements besides from separating the mineralized zone (possible a reflection of the presence of sulphides, represented by the green stars) from non-mineralized (Figs. 3B and 4B) can also separate the same two geological units (Fig. 4B).

Conclusions

The main geological units can be identified using both methods of cluster analysis and, consequently, P-XRF combined with cluster analysis is an good tool for high resolution geochemical mapping, providing fast plausible "*in situ*" results.

The presence of a mineralized zone could be identified with success demonstrating that this combination of techniques might be used in mineral exploration campaigns, providing fast and detailed results with cost-effectiveness.

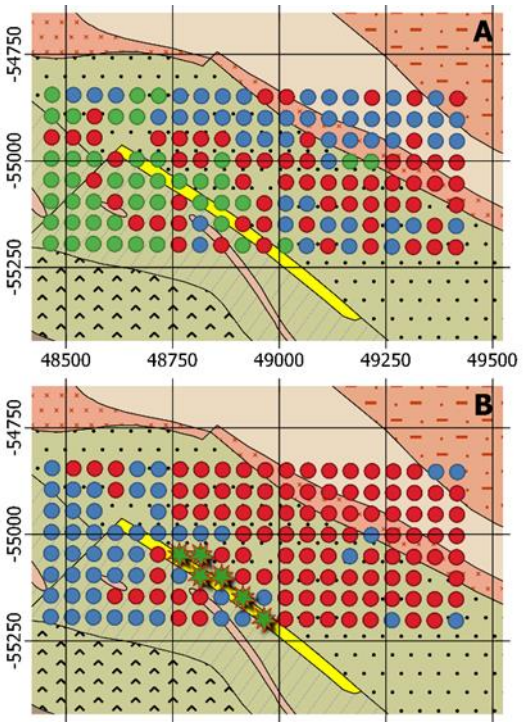


Fig. 4 – K-means for three clusters. (A) Major elements, red dots G1, green dots G2, blue dots G3 (Tab. 1); (B) Trace elements, red dots G2, green dots G3, blue dots G1 (Tab. 2); Geological legend see Figure 1.

Acknowledgments

This work is a contribution to the project ZOM3D: ALT20-03-0145-FEDER-000028, funded by Alentejo 2020 through the FED-ER/FSE/FEEI. The authors also acknowledge the funding provided to Institute of Earth Sci-ences through the contracts UID/GEO/04683/2013 with FCT and COMPETE POCI-01-0145-FEDER-007690.

References

Araújo, A., Piçarra de Almeida, J., Borrego, J., et al., 2013. As regiões central e sul da Zona de Ossa-Morena. In: R. Dias et al. (Eds), Geologia de Portugal, Volume 1, Escolar Editora, 509-549.

Bourke, A., & Ross, P. S. (2016). Portable X-ray fluorescence measurements on exploration drill-cores: comparing performance on unprepared cores and powders for 'whole-rock'analysis. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 16(2), 147-157.

Hou, X., He, Y., & Jones, B. T. (2004). Recent advances in portable X-ray fluorescence spectrometry. Applied Spectroscopy Reviews, 39(1), 1-25.

Análise geoquímica preliminar das rochas metabásicas da região de Viana do Alentejo (Zona de Ossa-Morena): implicações geodinâmicas

Preliminary geochemical analysis of the metabasic rocks of the Viana do Alentejo region (Ossa-Morena Zone): geodynamic implications

Cachapuz, P.[1]*, Chichorro, M. [3], Bento dos Santos, T. [1,2], Carvalho, D.R. [1], Solá, A.R.[4]

[1] **FCUL** - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Dep.de Geologia, Campo Grande, C6, 1749-016 Lisboa, Portugal
[2] **IDL** - Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal,
[3] **FCT-UNL -** Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portuga
[4] **LNEG –** Laboratório Nacional de Energia e Geologia, 2720-866 Amadora, Portugal
* pedrofilipecachapuz@hotmail.com

Resumo: O complexo vulcânico de Viana do Alentejo apresenta rochas vulcânicas félsicas e máficas, geradas no Paleozoico inferior, tendo este estudo se focado na análise geoquímica das rochas máficas. Todas as 12 rochas analisadas apresentam valores de SiO2 entre 42 e 51 % e um caracter fortemente metaluminoso. O padrão do diagrama multi-elementar é em tudo semelhante ao padrão típico da crosta, sendo que a grande amplitude de valores da razão (La/Lu), bem como o padrão "em leque" para as LREE, sugere diferentes graus de contaminação crustal na génese destas rochas. Por sua vez, nos diagramas geotectónicos verifica-se que as amostras máficas analisadas formam uma sequência transicional entre um ambiente intra-placa (WPT) e um ambiente oceânico (OIT), evidenciando diferentes graus de enriquecimento em Th, Ti e P_2O_5.
Assim sendo pode-se afirmar que os dados geoquímicos obtidos nas rochas máficas deste complexo e a sua relação litosestratigráfica com magmatismo félsico e carbonatos evidenciam que tais rochas se terão gerado durante um episódio de rifting.

Palavras-chave: Ossa-Morena, rochas máficas, geoquímica, rifting.

Abstract: The Lower Paleozoic volcanic-sedimentary complex of Viana do Alentejo comprises a succession of mafic and felsic volcanic rocks, associated with clastic and carbonate sedimentary sequences, variably deformed and metamorphosed during variscan orogeny. In this study we will focus on the geochemical analysis of the metabasites. All 12 samples analyzed present SiO_2 values between 42 and 51 wt% and a strongly metaluminous character. The pattern of the multi-element diagram is similar to the typical pattern of the crust, with large range of values of (La/Lu), as well as the "fan like" pattern for the LREE, suggesting different degrees of crustal contamination. In the geotectonic diagrams, the analysed mafic samples form a transitional sequence between a within-plate environment (WPT) and an oceanic environment (OIT), showing different degrees of enrichment in components such as Th, Ti and P_2O_5. The geochemical data and related lithostratigraphy (bimodal magmatism and carbonates) evidences that the protholiths of the metabasites were generated during Rift Stage.

Keywords: Ossa-Morena, mafic rocks, geochemistry, rifting.

1. Introduction and Geological setting

Some of the felsic and basic volcanic successions of Viana do Alentejo, located in the Montemor-Ficalho Sector of the Ossa-Morena Zone (OMZ) in SW Iberia, are considered to be part of the "Série de Moura" (Carvalhosa, 1971), also known as Xistos de Moura (Carvalhosa, 1999) or Moura Phyllonitic Complex (Araújo, 1995; Araújo *et al.*, 2005). The Xistos de Moura lithological sequence consist of imbricated micashists interlayered by acid and basic volcanic rocks, with few lidites, black shales and rare carbonated levels (Araújo *et al.,* 2006). The entire sequence is strongly deformed, showing some levels of high-pressure metamorphic rocks, namely blue schists and eclogites. The Moura Phyllonitic Complex is currently considered to have an upper Ordovician to lower Devonian age (Piçarra, 2000). However, recent stratigraphic and geochemical studies, supported by U-Pb zircon geochronology carried out on adjacent domains, (Chichorro, 2006) suggest that the metasedimentary and metavolcanics representative of Viana do Alentejo can be included in the Lower Paleozoic successions integrated in Ficalho-Moura volcanic-sedimentary complex (Évora-Aracena metamorphic belt). This Lower Paleozoic volcanic-sedimentary complex first described by Ribeiro et al., (1992) and Carvalhosa and Zbyszwesky (1994) comprises a succession of mafic and felsic volcanic rocks variably deformed and metamorphosed during the Variscan Orogeny. The metavolcanic series are generally associated with clastic and follows carbonate sedimentary sequences that unconformably overlain the Ediacaran metasedimentary succession (Série Negra – SN).

In this study, we will focus on the geochemical analysis of the basic rocks of the Viana do Alentejo volcanic complex, with the main goal of understanding the geodynamic environment in which these rocks were formed.

2. Methods

Samples were prepared at DG-FCUL. The geochemical analyses were done in Activation Laboratories (Ontario, Canadá), using standard procedures for ICP-OES analysis of major elements and ICP-MS of trace elements.

3. Whole rock Geochemistry

The 12 analysed samples show SiO_2 values between 42 and 51 wt%, corresponding mostly to basalts in the TAS diagram (Middlemost, 1994; Fig. 1b), with only 2 samples being plotted in the picro-basalt field and one sample in the basaltic trachy-andesite field. All mafic samples are strogly metaluminous plotting around the boundary between the tholeiitic and the calc-alkaline series (Irvine & Baragar, 1971; Fig. 1a). These samples also form a linear trend in the Eu vs Hf diagram (Fig. 1c).

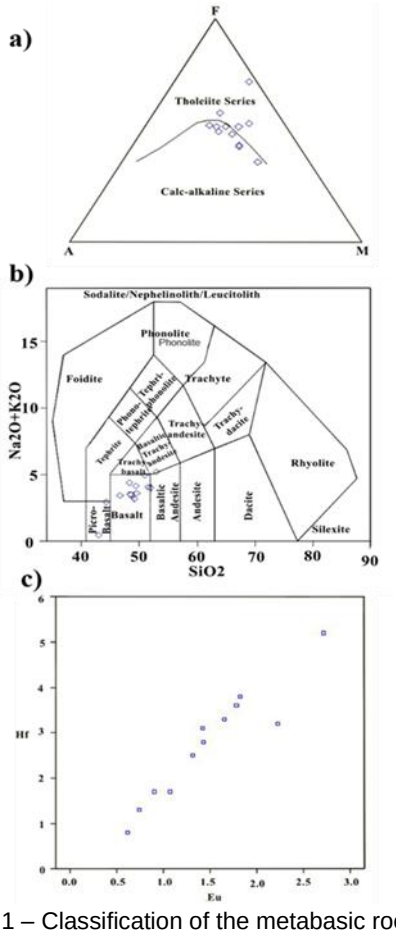


Fig. 1 – Classification of the metabasic rocks according to the AFM diagram (a), the TAS diagram (b) and the Eu vs Hf ratios (c).

In both Primitive Mantle and N-MORB (Fig. 2a) normalized spidergrams, the analised samples display irregular patterns for the LILE, being slightly enriched in such elements, while the HFSE display a flat pattern, showing good agreement with the

N-MORB reference line. Both spidergrams also present a large positive anomaly of Pb and a slightly smaller Sr positive anomaly. Regarding the REE patterns (Fig. 2b), the analised samples show varying degrees of fractionation, with some samples presenting very steep patterns, with enrichment in LREE, while others display flat pattern. Some samples also show HREE enrichment compared to LREE (overall $(La/Lu)_n$ = 0.57 to 13.46).

The Ti-Zr diagram (Pearce, 1982) shows although almost every sample is plotted in the MORB field, with some of the samples being enriched in Ti and Zr, thus plotted in the MORB/WPL field, whereas others are plotted in the MORB/IAL field, as shown in Figure 3a. The Th-Hf-Nb diagram (Wood, 1980) also shows a transitional setting from N-MORB to E-MORB, similarly to data obtained by Pedro (2004).

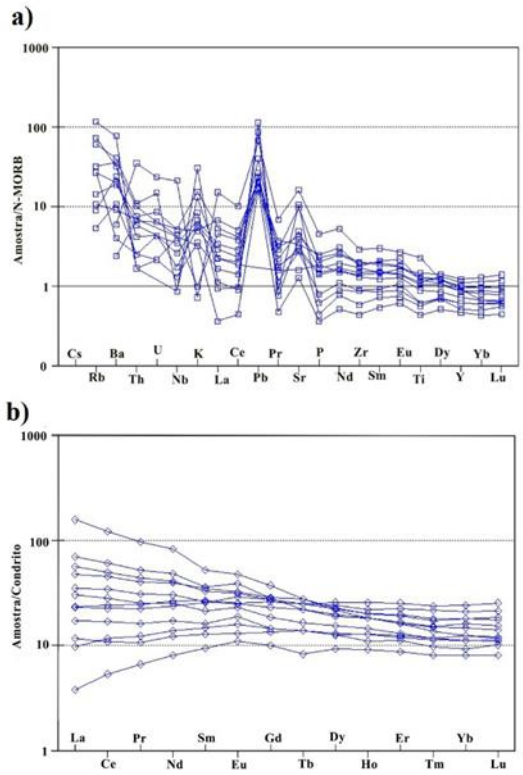


Fig. 2 – Spidergrams normalized to the Primitive Mantle (McDonough & Sun, 1995) (a) and to the N-MORB (McDonough & Sun, 1995) (b). c) - Chondrite-normalized (McDonough & Sun, 1995) REE patterns.

4. Discussion and conclusions

The analysed metabasic rocks seem to derive from protholits with tholeiitic basalt compositions. Eu/Hf ratios suggests that these rocks are cogenetic, as they form a clear linear trend (Fig. 1c). La/Lu ratios show a very large range. SiO_2 vs La/Lu (Fig. 4), show that the samples with the largest and lowest La/Lu do not follow the trend displayed by the remaining samples. This suggests that fractional crystallization is not the cause for the the large variation of La/Lu ratios. However, two other scenarios are still possible: distinct degrees of crustal contamination or heterogeneity in the mantle source.

Both spidergrams present positive Pb anomalies and a negative P anomaly, which is typical of crustal contamination. Crustal influence in these rocks is indeed very plausible, but source heterogeneity and/or different degrees of partial melting cannot be excluded.

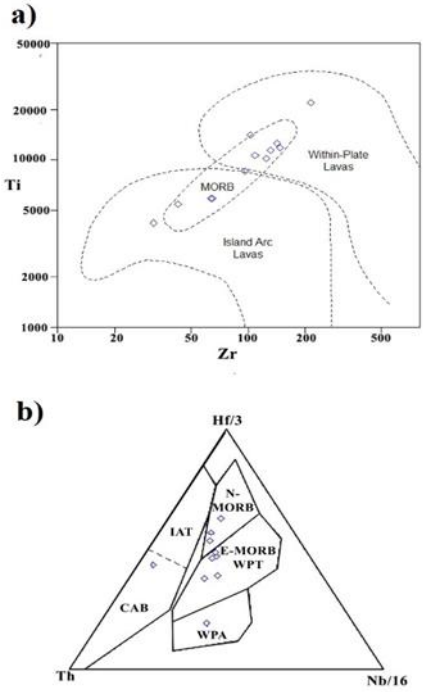


Fig. 3 – a) Ti-Zr diagram (Pearce, 1982), b) Th-Hf-Nb ternary diagram (Wood, 1980).

As for the geodynamic diagrams, all of them display different degrees of enrichment in elements such as Th and Ti, with Th being a great proxy for crustal contamination. This combined with all that was said above seems to indicate that our mafic samples were subjected to varying degrees of crustal contamination during emplacement. Although these rocks have not been dated yet, our data suggest that these cogenetic basic rocks were formed in

a geotectonic scenario controlled by extension in a continuously thinning crust. Such a rifting model had already been proposed in order to explain the genesis of other mafic rocks in the OMZ (e.g. Araújo *et al.*, 2005; Chichorro, 2006). Such tectonic scenario controlled by transtension is corroborated by the Rift Stage Cambrian felsic magmatism, which is always spatially associated with the metabasites (Chichorro et al., 2008), as well as by the synchronous development of clastic and carbonate basin sedimentary sequences (Oliveira *et al*., 1991).

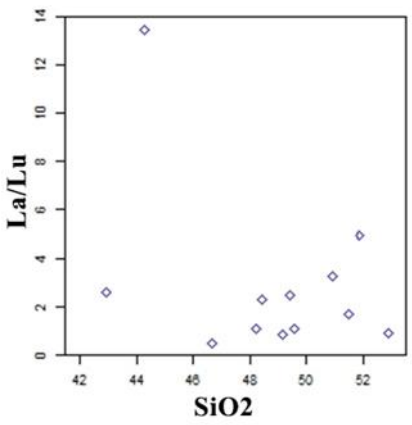


Fig. 4 – La/Lu vs SiO_2 diagram

References

Araújo, A. A. V. (1995). Estrutura de uma geotransversal entre Brinches e Mourão (Zona de Ossa-Morena): implicações na evolução geodinâmica da margem sudoeste do Terreno Autóctone Ibérico.

Araújo, A. A., Almeida, J. P., Borrego, J., Pedro, J., & Oliveira, T. (2006). As regiões central e sul da Zona de Ossa-Morena. Universidade de Évora.

Araújo, A., Fonseca, P., Munhá, J., Moita, P., Pedro, J., & Ribeiro, A. (2005). The Moura Phyllonitic Complex: An Accretionary Complex related with obduction in the Southern Iberia Variscan Suture. Geodinamica Acta, 18(5), 375–388. https://doi.org/10.3166/ga.18.375-388

Carvalhosa, A. (1971). Estudo geológico-petrográfico da região de Viana do Alentejo-Alvito. Boletim Da Sociedade Geológica de Portugal, 18, 7–56.

Carvalhosa, A. (1999). Carta geológica de Portugal: Notícia explicativa da Folha 36-C Arraiolos.

Carvalhosa, A., & Zbyszewski, G. (1994). Notícia explicativa da folha 35-D: Montemor-o-Novo: Escala 1: 50.000. Serviços Geológicos de Portugal.

Chichorro, M. A. F. de S. (2006). A evolução tectónica da zona de cisalhamento de Montemor-o-Novo (sudoeste da zona de Ossa Morena-área de Santiago do Escoural-Cabrela). Universidade de Évora.

Chichorro, M., Pereira, M. F., Diaz-Azpiroz, M., Williams, I. S., Fernández, C., Pin, C., & Silva, J. B. (2008). Cambrian ensialic rift-related magmatism in the Ossa-Morena Zone (Évora–Aracena metamorphic belt, SW Iberian Massif): Sm–Nd isotopes and SHRIMP zircon U–Th–Pb geochronology. Tectonophysics, 461(1-4), 91-113.

Irvine, T. N. J., & Baragar, W. R. A. (1971). A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. Canadian Journal of Earth Sciences, 8(5), 523–548.

Middlemost, E. A. K. (1994). Naming materials in the magma/igneous rock system. Earth-Science Reviews, 37(3–4), 215–224.

Mullen, E. D. (1983). MnO/TiO2/P2O5: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis. Earth and Planetary Science Letters, 62(1), 53–62. https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90070-5

Oliveira, J. T., Oliveira, V., & Piçarra, J. M. (1991). Traços gerais da evoluçao tectono-estratigafica da zona de Ossa-Morena, em Portugal. Cuad. Lab. Xeol. Laxe, (16), 221-250.

Pearce, J. A. (1982). Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In Andesites: Orogenic Andesites and Related Rocks (pp. 525–548). pp. 525–548.

Pedro, J. (2004). Estudo geológico e geoquímico das sequências ofiolíticas da zona de Ossa-Morena (Portugal).

Piçarra, J. M. (2000). Estudo Estratigráfico do Sector de Estremoz-Barrancos, Zona de Ossa Morena, Portugal. Universidade de Évora.

Ribeiro, M. L., Mata, J., & Piçarra, J. M. (1992). Vulcanismo bimodal da região de Ficalho: características geoquímicas. Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 78(2), 75-85.

Wood, D. A. (1980). The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic British Tertiary volcanic province. Earth and Planetary Science Letters, 42, 77–97.

Idades U-Pb em rochas vulcano-sedimentares da Zona Sul Portuguesa: resultados preliminares do Projeto GEO-FPI

U-Pb ages of South Portuguese Volcano Sedimentary rocks: preliminary results of GEO-FPI project

Solá, A.R.[1]*, Albardeiro, L.[2], Salgueiro, R.[1], Morais, I.[2], Díez-Montes, A.[3], Matos, J.X.[2]

[1] Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Ap. 7586, 2721-866 Amadora, Portugal
[2] Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Ap. 14, 7600-909 Aljustrel, Portugal
[3] Instituto Geológico y Minero de España, Plaza de la Constitución, 1, 3ª Planta 37001-Salamanca
* rita.sola@lneg.pt

Resumo: No âmbito do Projeto GEO-FPI foram efetuadas datações U-Pb em zircão de 16 amostras de rochas vulcano-sedimentares, incluídas nas formações do Grupo do Pulo do Lobo, da Faixa Piritosa Ibérica (FPI) e do Grupo do Flysch. Os sedimentos vulcanogénicos de Alcoutim evidenciam idade 326.2 ± 4.1 Ma (Serpukhoviano), uma das mais recentes da FPI, sugerindo possível génese síncrona do CVS superior e das formações Flysch de Mértola e Mira que se lhe sobrepõem. No Antiforma do Pomarão os 3 episódios vulcânicos conhecidos variam de 356.8 ± 2 Ma (Fm. Cerqueirinha) a 342.4 ± 1.6 Ma (Fm. Touril) e 330.6 ± 1.9 Ma (Fm. Águia). Em S. Domingos (Tapada Grande) foram obtidas idades correlacionáveis com o segundo episódio vulcânico do Pomarão. Nas janelas Paleozoicas do sector NW da FPI ocorrem rochas vulcânicas de dois grupos de idades: ca. 350 Ma (Serrinha, Mte. Ferrenho, Pedrogão) e ca. 340 Ma (Valverde, Cordoeira). Outro grupo de amostras apresenta idades Tournaisiano a Viseano: ca. 356 Ma (eixo Rosário/Neves-Corvo) e ca. 347 Ma (Chança e Fm. Gafo). Diques félsicos na Fm. Pulo do Lobo têm idades correlacionáveis com o CVS superior (ca. 330 Ma). Os diques félsicos na Fm. de Mértola são os vulcanitos mais recentes (ca. 320 Ma).

Palavras-chave: Zona Sul Portuguesa, Faixa Piritosa Ibérica, idades U-Pb

Abstract: U/Pb zircon geochronology of 16 volcano-sedimentary rock samples included in Pulo do Lobo Group, Iberian Pyrite Belt (IPB) and Flysch Group was carried out within GEO-FPI project. The Alcoutim volcanogenic sediments yields 326.2 ± 4.1 Ma (Serpukhovian), one of the youngest ages gathered in IPB, suggesting probable synchronous genesis of upper VSC and the above Mértola and Mira flysch formations. At Pomarão Antiform the three volcanic episodes range from 356.8 ± 2 Ma (Cerqueirinha Fm.) to 342.4 ± 1.6 Ma (Touril Fm.) and 330.6 ± 1.9 Ma (Águia Fm.). For S. Domingos (Tapada Grande) the obtained ages can be correlated with the second Pomarão volcanic episode. Within the Paleozoic basement windows in NW IPB sector two age groups were obtained: ca. 350 Ma (Serrinha, Mte. Ferrenho, Pedrogão) and ca. 340 Ma (Valverde, Cordoeira). Another group of samples yields Tournaisian to Visean ages: ca. 356 Ma (Rosário/Neves-Corvo volcanic axis) and ca. 347 Ma (Chança and Gafo Fm.). Pulo do Lobo felsic dykes have similar ages of upper VSC (ca. 330 Ma). Mértola Fm. felsic dykes are the most recent volcanic rocks (ca. 320 Ma).

Keywords: South Portuguese Zone, Iberian Pyrite Belt, U-Pb ages

1. Introduction

In the Portuguese sector, the majority of geochronological data available are within VSC volcanic rocks associated with massive sulphide (VMS) deposits (Lower VSC) of Iberian Pyrite Belt (IPB). Thus, the magmatic activity related with VMS is relatively well characterized, being older in Cercal (ca. 374 Ma, Rosa et al., 2009) and younger in Chança (ca. 349 Ma, Rosa et al., 2009). However, isotopic studies are still scarce in volcanic rocks associated with upper VSC, as well as volcanic rocks in adjacent sectors as in Pulo do Lobo Domain of SPZ. This work presents preliminary results of 16 SHRIMP U-Pb ages from unsampled South Portuguese Zone (SPZ) key areas. These are (see Fig. 1): i) Pulo do Lobo Fm. felsic dykes (Bugalho); ii) Gafo Fm. (Freixial); iii) VSC outcrops (IPB NW sector) associated with horst structures located in the Alvalade-Sado Cenozoic Basin (Serrinha, Cordoeira Valverde, Pedrogão and Mte Ferrenho); iv) SW VSC lineament Rosário-Neves Corvo (Ponte da Retorta rhyolite aggregate quarry) and v) VSC lineaments located in the Portuguese/Spanish border - from north to south, Chança, Tapada Grande/W of the old S. Domingos mine, Pomarão and Alcoutim; vi) Mértola Fm. basement window (Palma).

This research was carried out within the Geo-FPI project (LNEG-IGME) that aims to uniform geological mapping of the two countries. The compilation of these and previous geochronological data will be considered and updated in the ongoing regional mapping program 1:200 000 and 1:400000, supported by the GEO-FPI Interreg/POCTEP Project.

2. Geological setting

The SPZ comprises from N to S (Fig. 1):

- the Pulo do Lobo Domain, which includes the Pulo do Lobo Fm. and the Gafo Fm. (Frasnian or older, Pereira et al., 2018) with intercalation of felsic and mafic volcanic rocks;
- the IPB, composed of three lithological units: i) the basement Phyllite-Quartzite Group (PQG) (Famennian in uppermost section); ii) VSC (late Famennian to middle Visean) and iii) the turbiditic Baixo Alentejo Flysch Group (FGBA) of late Visean to Serpukhovian age (Schermerhorn, 1971; Oliveira, 1990).

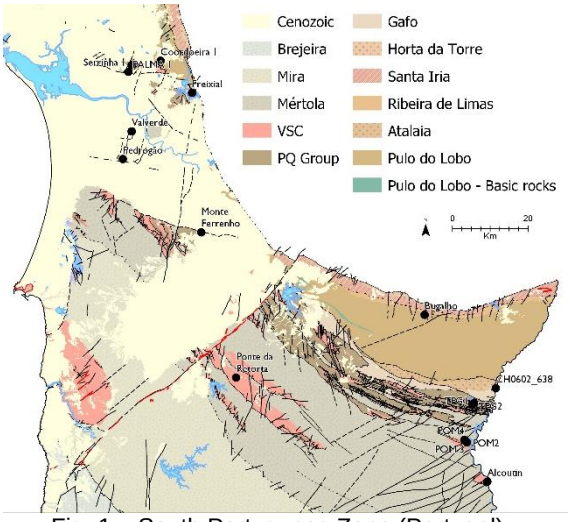


Fig. 1 – South Portuguese Zone (Portugal) simplified geological map with sample location.

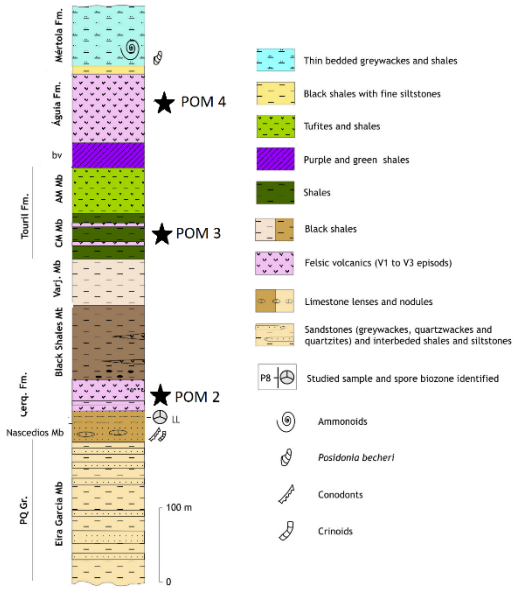


Fig. 2 – Simplified lithostratigraphic column of Pomarão Anticline in IPB (after Oliveira et al., 2005) showing sample locations.

3. Geochronology of volcanic rocks

3.1. Samples and analytical methods

The sampling program was planned and supported by 1/50 000 to 1/10 000 scale LNEG geological mapping. Previous stratigraphic studies were also considered, especially when they were supported by palynological data references (e.g. Pereira et al. 2008). Sampled volcanic rocks types are representative of felsic extrusive structures (Figs. 1 and 2) as well as

volcanogenic sediments, felsic dykes and monomictic breccias.

Sixteen samples from IPB (Fig. 1) were collected from different types of volcanic rocks including dome structures, lavas and volcanogenic sediments. Besides the nature of the different volcanic structures, the research objective was focused in the age dating of each selected VSC lineament especially in areas without data (e.g. Serrinha-Cordoeira, Pedrogão-Valverde, Estação de Ourique, Tapada Grande and Pomarão). In the case of the Pulo do Lobo, Gafo and Mértola formations the samples were related to intrusive structures (felsic veins).

Zircon concentrates of the 16 samples were prepared and extracted in LNEG laboratories and analyzed after CL imaging for U, Th and Pb isotopes by SHRIMP at the IBERSIMS facility*, Universidad de Granada*. The U-Pb ages (see Tab. 1) were obtained using ISOPLOT software (Ludwig, 2003) version 4.15 at 1 sigma level regarding corrected ^{204}Pb.

3.2. Results and Discussion

Table 1 presents the best-fit age estimation for each sample, ranging from ca. 356 to 320 Ma and interpreted as emplacement/crystallization age.

The oldest age of 356.1 ± 3.3 Ma corresponds to Ponte da Retorta felsic volcanic, falling in Lower VSC sequence ages range, as common in the Neves-Corvo region (Oliveira et al., 2013; Solá et al., 2015).

Volcanogenic sandstones at the Alcoutim VSC horst structure have the youngest age (326.2 ± 4.1 Ma, Serpukhovian) ever obtain in the IPB Portuguese sector. This age is younger than some domains of the Mértola Fm. (Upper Visean; Pereira et al. 2008) and/or Mira Fm. (lower Serpukovian-lower Bashkirian; Pereira et al., 2008), which suggest that the turbiditic sedimentation could be synchronous with the formation of the upper VSC. This means that in some sectors (e.g. IPB NE São Domingos and Mértola, Oliveira et al. 2013) the turbiditic sedimentation starts before the end of the VSC volcanism, as in the case of Alcoutim (IPB SW).

Pomarão Antiform samples ages are: 356.8 ± 2 Ma (Cerqueirinha Fm.), 342.4 ± 1.6 Ma (Touril Fm.) and 330.6 ± 1.9 Ma (Águia Fm.), which show three different volcanic episodes. These ages support the structure anticlinal model showing a time span of, at least, 25 Ma. Former Cerqueirinha sample was collected near VSC basal black shales and above the upper PQ basement sequence represented by the Nascedios Limestone Unit (Famennian age, Oliveira et al., 2007). The Águia volcanic episode occurs immediately above the Borra-Vinho Fm., a well-known stratigraphic marker horizon in all IPB. This age is in accordance with the palynological data obtained for the Borra-Vinho Fm.

An age of 348.5 ± 2.4 Ma was gathered in Chança, collected in an exploration drill hole located north of the old mine. Chança rhyolite dome and associated stockwork mineralizations were intercepted, proving similar ages obtained by Rosa et al. (2009).

The sample collected at Gafo Fm. north of the Pego do Altar dam (at Freixial sector) presents a 346.5 ± 1.4 Ma age.

Serrinha, Pedrogão and Mte Ferrenho group present a ca. 350 Ma age for felsic volcanic rocks located in the transition of VSC sequences above the PQ basement and below Upper VSC sequences dominated by siliceous shales and/or purple shales.

At Valverde and Cordoeira a ca. 340 Ma age was obtained. This Visean age correlates favorably with the upper VSC sequences mapped in these two sectors.

One felsic dyke mapped south of Bugalho water mill (Matos, 2016), hosted by Pulo do Lobo Fm. sediments, present a 331.4 ± 1.6 Ma age, suggesting a sin tectonic intrusion subparallel to the S2 cleavage.

Finally, at the Palma Paleozoic window a flysch unit occurs that host minor felsic veins (Matos et al. 2009) yielding an age of 318.9 ± 3.4 Ma. This syn-late Variscan age magmatism is not frequent in SPZ. However, according to Díez Montes et al., (2017) late S-Type magmatism (ca. 300 Ma) is reported in Spain (El Crispinejo cordierite-bearing granite).

4. Conclusions

i) The U-Pb zircon ages of lower VSC were updated and are in accordance of other sectors. For upper VSC, zircon age ca. 340–326 Ma were reported for the first time.

ii) The age of Borra-Vinho Fm. (stratigraphic marker) were constrained by the age of the immediately above felsic lavas in Pomarão anticline 330.6 ± 1.9 Ma.
iii) The Alcoutim volcanogenic sediments yields 326.2 ± 4.1 Ma, younger than some domains of the Mértola Fm. suggesting that the turbiditic sedimentation could be synchronous with the formation of the upper VSC.
iv) Felsic veins cutting Mértola Fm. yields a syn-late Variscan age (ca. 320 Ma), which is uncommon in Portuguese SPZ.

Tab. 1 – Synthesis of SHRIMP zircon ages obtained in the studied sectors of SPZ

Sample Domain/Sector	Rock type	Preliminary ages (Ma) (n)
Bugalho (Pulo Lobo Fm.)	Felsic dyke	331.4 ± 1.6 (5)
Freixial (Gafo Fm.)	Intrusive felsic volcanic	346.5 ± 1.2 (14)
Palma (Mértola Fm.)	Felsic dyke	318.9 ± 3.4 (4)
Serrinha (CVS)	Rhyolite	348.8 ± 0.8 (30)
Coordoeira (CVS)	Rhyolite	340.5 ± 2.6 (2)
Monte Ferrenho (CVS)	Felsic volcanic	348.6 ± 0.88 (19)
Pedrogão (CVS)	Volcanogenic sediments	351.6 ± 3.2 (3)
Valverde (CVS)	Riodacite	339.1 ± 4.8 (2)
Ponte Retorta (CVS)	Felsic dome	356.1 ± 3.3 (70*)
Chança (CVS)	Felsic dome	348.5 ± 2.4 (5)
TPG1 (CVS)	Felsic dome	341.8 ± 6.4 (31*)
TPG2 (CVS)	Volcanogenic sediments	340.5 ± 6.0 (22*)
POM4 (CVS)	Felsic volcanic	330.6 ± 1.9 (13)
POM3 (CVS)	Volcanogenic sediments	342.4 ± 1.6 (10)
POM2 (CVS)	Volcanic breccia	356.8 ± 2.0 (6)
Alcoutim (CVS)	Volcanogenic sediments	326.2 ± 4.1 (86*)
*Weighted average age. All others are concordia ages		

Acknowledgments

Research was carried out within the Geo_FPI project that was funded by Interreg/POCTEP. We thanks to P. Montero for helping with analytical SHRIMP data.

References

Díez Montes, A., Valverde-Vaquero, P., Rey-Moral, C. & Sánchez-García, T. (2017). Late Variscan, Permo-Carboniferous, Al-K plutonism in the South Portuguese Zone: El Crispinejo cordierite-bearing granite. Geologica Acta 15 (4), 429–442.

Ludwig, K.R. 2003. Isoplot 3.00 A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Berkeley, 70.

Matos, J.X., 2016. Carta Geológica de Portugal 1/50,000: fl. 43D Serpa, setor Zona Sul Portuguesa, unpublished regional survey mapping. UGHGC, LNEG, Aljustrel, Portugal.

Matos, J.X., Ramalho, E., Carvalho, J., Sousa, P., Pinto, C., 2009. Hierarquização de alvos geofísicos para investigação através de sondagens mecânicas. Maepa-Área de Marateca, Faixa Piritosa Ibérica. Rel. Téc. LNEG URMG, 33p., 7 an.

Oliveira, J.T., 1990. Stratigraphy and syn-sedimentary tectonism in the South Portuguese Zone. In: Pre-Mesozoic Geology of Iberia. DALLMEYER, R. D. & MARTINEZ GARCIA, E. (eds.). Springer Verlag, 334-347.

Oliveira, J. T., Pereira, Z., Fernandes, P. & Matos, J., 2007 – Palynostratigraphic contributions to the understanding Ossa Morena and South Portuguese Zone geology, Portugal. CIMPLISBON'07, Field trip Book, pp. 1-46.

Oliveira, J. T., Pereira, Z., Rosa, C., Rosa, D. & Matos, J., 2005. Recent advances in the study of the stratigraphy and the magmatism of the Iberian Pyrite Belt, Portugal. In: The southern Variscan belt. CAROSI, R., DIAS, R., IACOPINI, D. & ROSENBAUM, G., (eds.,). Journal of the Virtual Explorer, Electronic Edition, 19, 9, pp. 1441-8142.

Oliveira, J.T., Relvas, J. Pereira, Z., Matos, J., Rosa, C., Rosa, D., Munhá, J., Fernandes, P., Jorge, R. & Pinto, A., 2013. Geologia da Zona Sul Portuguesa, com ênfase na estratigrafia e na vulcanologia física, geoquímica e mineralizações da Faixa Piritosa. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P. & Kullberg, J.C. (Eds.) Geologia de Portugal Vol. I - Geologia Pré-mesozóica, 673–767.

Pereira, Z., Fernandes, P., Matos, J.X., Jorge, R. C. G. S. & Oliveira, J.T., 2018. Stratigraphy of the Northern Pulo do Lobo Domain, SW Iberia Variscides: A palynological contribution. Geobios 51, 491–506.

Pereira, Z., Matos, J.X., Fernandes, P. & Oliveira, J.T., 2008. Palynostratigraphy and Systematic Palynology of the Devonian and Carboniferous Successions of the South Portuguese Zone, Portugal. Mem INETI, 34: 1–176.

Rosa, D.R.N., Finch, A.A., Andersen, T, Inverno, C.M.C., 2009. U–Pb geochronology and Hf isotope ratios of magmatic zircons from the Iberian Pyrite Belt. Miner Petrol 95(1-2):47-69.

Schermerhorn, L.G., 1971. An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. Boletin Geológico y Minero, España, 82, 3-4, pp. 239-268.

Solá, A.R., Salgueiro, R., Pereira, Z., Matos, J.X., Rosa, C., Araújo, V., Neto, R. & Lains, J.A., 2015. Time span of the volcanic setting of the Neves-Corvo VHMS deposit. X Cong. Ibérico de Geoquímica: LNEG, 122–125.

Caracterização metamórfica do Grupo Pitangui, *Greenstone Belt* Rio das Velhas, NW do Quadrilátero Ferrífero, Brasil

Metamorphic characterization of the Pitangui Group, Greenstone Belt Rio das Velhas, NW of the Qadrilátero Ferrífero, Brazil

Paula, D.[1]*, Medeiros-Junior, E.B.[1], Marinho, M.[2], Magalhães, J.[2]

[1] Universidade Federal de Ouro Preto, Morro do Cruzeiro s/n, Bauxita, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil – Cep 35.400-000
[2] Serviço Geológico do Brasil - CPRM, Av. Brasil, 1731 - Funcionários, Belo Horizonte – Minas Gerais, Brasil – Cep 30.140-002
* daiane.paula1@aluno.ufop.edu.br

Resumo: As rochas metamáficas da região do Sinclinório Pitangui estão inseridas na porção noroeste da Província Metalogenética do Quadrilátero Ferrífero, porção meridional do cráton São Francisco. Os litotipos estudados no presente trabalho pertencem ao Grupo Pitangui, unidade basal do Supergrupo Rio das Velhas, uma sequência do tipo *greenstone* de idade Meso- a Neoarqueana. Os trabalhos atuais associam as rochas do Grupo Pitangui a condições metamórficas regionais na fácies anfibolito, distoante das condições metamórficas de fácies xisto verde presentes na região central da província. O objetivo desse trabalho é contribuir para compreensão do contexto metamórfico utilizando-se estudos petrográficos, microestruturais e confecção de uma pseudosseção. Os estudos basearam-se em análises de química mineral e de rocha total. Mediante o exposto, sugere-se que a região possui registro de metamorfismo de fácies xisto verde (T = 495 °C e P = 3,3 kbar), com pico metamórfico na fácies anfibolito inferior (T = 547 °C e P = 3,4 kbar). A trajetória metamórfica progressiva das metamáficas é caracterizada por aumento de temperatura com pressão constante.

Palavras-chave: Metamorfismo, Quadrilátero Ferrífero, Greenstone Belt, Química mineral, Pseudosseção

Abstract: This work presents the results of a petrological study on metamafic rocks from Pitangui sinclinorium, located in the northwestern portion of the Quadrilátero Ferrífero Metallogenetic Province at the Southern of São Francisco craton. The studied lithotypes belong to Pitangui Group, a basal unit of the Rio das Velhas Supergroup, a Meso- to Neoarchean *greenstone belt* sequence. Recent investigations associate regional amphibolite facies metamorphic conditions to Pitangui Group rocks, which contrasts with the prevalent greenschist facies present in the central region of the province. The main objective of this work is to contribute to understand this metamorphic context using petrographic, microstructural and pseudosection studies, based on mineral chemistry and whole-rock analyses. Through the above, it is suggested that the region underwent a progressive metamorphic history from greenschist facies (T=495°C e P=3,3 kbar) and reaching an lower amphibolite metamorphic peak (T=547°C e P=3,4 kbar). The process was marked by an increase in temperature at constant pressure.

Keywords: Metamorphism, Quadrilátero Ferrífero, Greenstone Belt, Mineral chemistry, Pseudosection

1. Introdução

A Província Quadrilátero Ferrífero (QF) localiza-se na região sudeste do Brasil no estado de Minas Gerais. É uma das mais importantes regiões metalogênicas do mundo, com reservas auríferas estimadas superiores a 1000 toneladas métricas (Lobato *et al.,* 2001b). A grande maioria desses depósitos situa-se no Supergrupo Rio das Velhas, um *greenstone belt meso-a neoarqueano* (Machado et al. 1992).

Os litotipos estudados neste trabalho pertencem ao Grupo Pitangui, que faz parte da sequência do *greenstone* Rio das Velhas localizada na porção NW do QF. De uma maneira geral, essa unidade diferencia-se do ponto de vista metamórfico das unidades do *greenstone belt* na região central da província, comumente associadas à fácies xisto verde. Os estudos metamórficos realizados na região têm caráter local e contemplam basicamente as ocorrências litológicas do depósito aurífero de Turmalina (*e.g.* Velásquez-David 2011; Silva 2016). Com base nisso, ampliar a distribuição de litotipos analisados pode auxiliar no melhor entendimento das características do processo metamórfico na região. Ademais, auxiliam a constatar se de fato, as condições metamórficas no depósito de Turmalina podem ser extrapoladas para todo Grupo Pitangui. Serão apresentados nesse trabalho estudos petrográficos, microestruturais de química mineral e modelagem metamórfica (pseudoseção) a fim de estabelecer as condições metamórficas de amostras de diferentes localidades da região com contextos geológicos similares.

2. Metodologia

Inicialmente, foram coletados dados e selecionadas amostras de rochas com diferentes localidades que enfatizavam o metamorfismo de protólito máfico na região. Lâminas delgadas foram examinadas sob microscopia ótica e porteriormente investigadas em detalhe por MEV-EDS (microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva) a fim de caracterizar as variações químicas das fases minerais. As análises químicas de elementos maiores em rocha total foram obtidas por Fluorescência de Raios X e as de elementos traço por ICP-MS, no Laboratório Geosol-SGS.

A modelagem metamórfica foi desenvolvida com base na construção de pseudoseções no programa Theriak-Domino (De Capitani & Petrakakis 2010). Utilizou-se o banco de dados termodinâmicos de Holland & Powell (1998) convertidos por Douglas Tinkham para o programa Theriak-Domino. O sistema químico empregado para os cálculos foi CNFMASHTO (CaO-Na_2O-FeO-Fe_2O_3-MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O), considerando H_2O como uma fase pura em excesso. A quantidade de Fe_2O_3 utilizada na modelagem refere-se a 10% da quantidade total do Fe. Os modelos de solução sólida que foram utilizados são de Holland & Powell (2003) para plagioclásio; White *et al.* (2007) para granada e líquido; Mahar *et al.* (1997) para clorita; White *et al*. (2000) para ilmenita; White *et al*. (2002) para ortopiroxênio; Diener & Powell (2012) para clinopiroxênio e clinoanfibólio e Holland & Powell (1998) para epídoto.

3. Petrologia

A associação mineral da rocha LP9C é constituída por hornblenda e actinolita (60 % em volume modal); plagioclásio (25%); quartzo (8%); clinozoizita (<5%); ilmenita (<5%); carbonato (<5); Mg-Fe clorita (<5%); apatita (<5%). A rocha apresenta textura subidioblástica a xenoblástica, porfiroblástica poiquilítica para os anfibólios, com matriz granoblástica constituída predominantemente por quartzo e feldspato com contatos poligonais. Em termos gerais a hornblenda preserva a textura helicítica, caracterizada por foliações bem marcadas. As inclusões são de apatita, actinolita e opacos.

A rocha WL154 possui textura poiquiloblástica para actinolita e hornblenda (40%) e matriz granoblástica para quartzo (5%) e plagioclásio (29%). O plagioclásio possui hábito subidioblástico à xenoblástico. A textura poiquiloblástica é definida por inclusões de apatitas (<5%) no anfibólio. A saussuritação dos cristais de anfibólio é bem evidenciada pela sua substituição parcial por epidoto clinozoizita (8%). Os anfibólios mostram-se com hábito inequigranular prismático com tendência

fibrosa, textura decussada e exibem pleocroísmo em tons pálidos. Nesta rocha, ocorrem ainda lentes de carbonato e quantidades subordinadas de biotita, titanita e opacos.

4. Química Mineral e modelagem Metamórfica

A Figura 1 ilustra a variação composicional do anfibólio e plagioclásio para as amostras LP9C e WL134.

A modelagem metamórfica foi realizada para a amostra LP9C, de composição química (wt%): SiO_2 (51,9) TiO_2 (1,03) Al_2O_3 (14,0) Fe_2O_3 (13,8) MnO (0,28) MgO (5,85) CaO (9,11) Na_2O (2,42) K_2O (0,13) P_2O_5 (0,1) Cr_2O_3 (0,02) LOI (1,24) Total (99,88). A associação mineral observada nessa seção, relaciona-se aos campos Plagioclásio, Clorita, Fe-Hornblenda, Titanita, Ilmenita e Plagioclásio, Mg-Hornblenda, Ilmenita, delimitados em vermelho, na Figura 2.

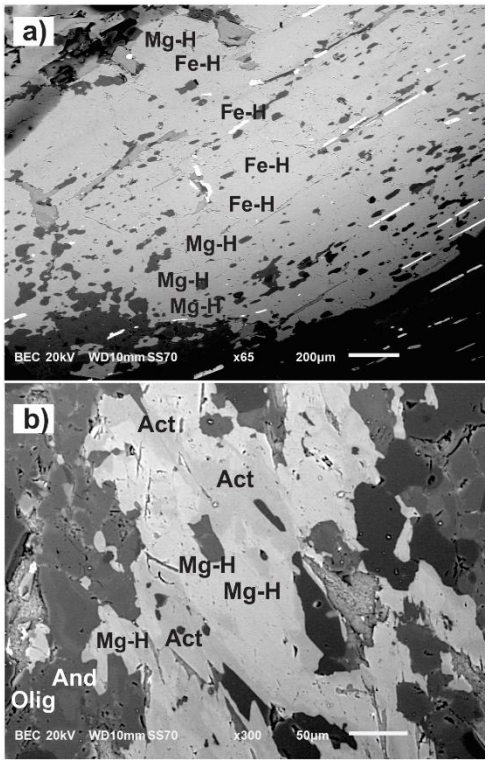


Fig. 1– Fotomicrografias a partir de MEV evidenciando aspectos texturais e de alteração composicional das amostras:– a) Seção LP9C apontado alteração do núcleo, Fe-hornblenda (Fe-H), para a borda, Mg-hornblenda (Mg-H).– b) Seção WL 154, ressaltando a alteração da actinolita (Act) para Mg-hornblenda (Mg-H).

O conjunto de isolinhas e isopletas ilustrados na Figura 2 foi utilizado com objetivo de delimitar as condições de P - T do metamorfismo progressivo e do pico do processo metamórfico.

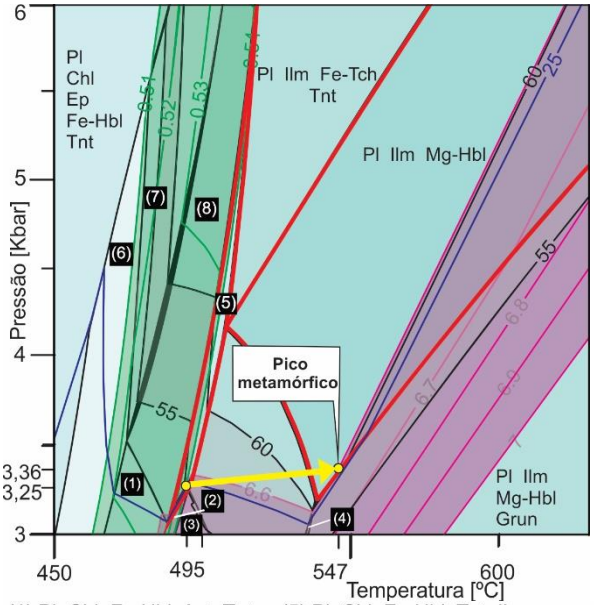


Fig. 2 – Pseudosseção: Os campos delimitados em vermelho representam os campos de estabilidade para a amostra LP9C. A trajetória do metamorfismo progressivo encontra-se delineada em amarelo.

Verifica-se que as isopletas de quantidade de Si a.p.u.f. (6,6-7,0) em clinoanfibólio interceptam o campo do pico metamórfico, entretanto a amplitude do campo associada a distribuição dessas isopletas não permite delimitar de maneira mais exata as condições de geração da rocha. Portanto, se fez necessário superpor outros elementos no diagrama. Em síntese, ao agrupar as isopletas de Si do anfibolio, e adicionando-se isolinhas composicionais de volume modal de anfibólio (55-60%) e plagioclásio (25%), e ainda superpondo-se isolinhas de #Mg em clorita (0,51-0,54), consegue-se finalmente sugerir as condições metamórficas das associações minerais.

No campo definido por plagioclásio, clorita, Fe-hornblenda, titanita e Ilmenita, o metamorfismo é progressivo, pois a química mineral permite identificar a presença de Fe-Hornblenda parcialmente

preservada nas porções mais internas do grão. Ademais, os resultados em MEV-EDS salientam teores de An~20% (oligoclásio) para porções no núcleo dos grãos do plagioclásio. Com base nisso, este campo parece corresponder à associação metamórfica preservada pelo processo de aumento de temperatura. Já o campo plagioclásio, Mg- hornblenda e Ilmenita, evidencia o pico do processo metamórfico, ou seja, a máxima condição térmica, uma vez que, as análises MEV-EDS apontam Mg-Hornblenda nas porções mais externas do grão e teores de An~30% (andesina) nos bordos dos cristais de plagioclásio.

No metamorfismo progressivo as condições metamórficas verificadas foram T = 495 ºC e P ~ 3,3 kbar. Já no pico do processo metamórfico foi aferido T = 547 ºC e P ~ 3,4 kbar. Observa-se, a partir das análises, que ao longo da trajetória do metamorfismo progressivo para o pico metamórfico não houve mudanças significativas em termos de pressão. Logo esse processo caracteriza-se por aumento de temperatura à pressão aproximadamente constante.

5. Conclusão

As diferenças químicas encontradas nos anfibólios permitiu observar o metamorfismo progressivo, marcando a passagem da actinolita, Fe-hornblenda para Mg-hornblenda, o que é condizente com o zonamento composicional inverso visto nos plagioclásios. A trajetoria metamórfica isobárica é caracterizada por aumento da temperatura. As condições encontradas pela modelagem metamórfica em conjunto com a associação mineral, indicam a existência de fácies xisto verde parcialmente preservada durante o metamorfismo progressivo e um pico metamórfico em condições de fácies anfibolito inferior. Isso indica que muitas das rochas metamáficas da região frequentemente associadas a fácies xisto verde podem ter atingido condições de fácies anfibolito inferior como pico metamórfico.

Agradecimentos

Companhia de Pesquisa de recursos Minerais – CPRM. Laboratório de Microanálises, setor de MEV-EDS Departamento de Geologia, UFOP. Cordenadora: Profª Cristiane de Castro Gonçalves.

Referências

De Capitani C., & Petrakakis K., 2010. The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software. American Mineralogist, 95: 1006–1016.

Diener, J.F.A.; Powell, R., 2012. Revised activity – composition models for clinopyroxene and amphibole. Journal of Metamorphic Geology, vol. 30 (2), pp. 131-142.

Holland, T.J.B., Powell, R., 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. Journal of Metamorphic Geology, 16:309–343.

Holland, T.J.B., Powell, R., 2003. Activity–composition relations for phases in petrological calculations: an asymmetric multicomponent formulation. Contributions to Mineralogy and Petrology, 145:492–501.

Lobato, L.M., Rodrigues, L.C.R., Vieira, F.W.R., 2001b. Brazil's premier gold province. Part II: geology and genesis of gold deposits in the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilatero Ferrifero. Mineral. Deposita 36, 249–277.

Machado, N.; Carneiro, M.A. 1992. U–Pb evidence of late Archean tectono-thermal activity in the southern Sao Francisco shield, Brazil. Canadian Journal of Earth Sciences 29, 2341-2346.

Mahar, E.M., Baker, J.M., Powell, R., Holland, T.J.B., Howell, N. 1997. The effect of Mn on mineral stability in metapelites. Journal of Metamorphic Geology, 15:223–238.

Velasquez-David, M.E., 2011. Evolução Termocronológica e Metalogenética da Mineralização Aurífera do Depósito Turmalina, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Tese de doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 231.

White, R. W., Powell, R., Holland, T. J. B. & Worley, B. A., 2000. The effect of TiO2 and Fe2O3 on metapelitic assemblages at greenschist and amphibolite facies conditions: mineral equilibria calculations in the system K2O-FeO-MgO-Al2O3SiO2-H2O-TiO2-Fe2O3. Journal of Metamorphic Geology, 18, 497–511.

White, R. W., Powell, R. & Clarke, G. L., 2002. The interpretation of reaction textures in Fe-rich metapelitic granulites of the Musgrave Block, central Australia: constraints from mineral equilibria calculations in the system K2O-FeO-MgOAl2O3-SiO2-H2O-TiO2-Fe2O3. Journal of Metamorphic Geology, 20, 41–55.

White, R.W., Powell, R., Holland, T.J.B., 2007. Progress relating to calculation of partial melting equilibria for metapelites. Journal of Metamorphic Geology, 25, 511–527.

Constrangimentos de idades U-Pb em zircão e apatite na exumação de granitos e migmatitos da crosta média durante a orogénese: um caso da Zona Centro Ibérica

Zircon and apatite U-Pb age constraints on the exhumation of middle crust granites and migmatites during orogenesis: a case from the Central Iberian Zone

Ferreira, J.A.[1], Bento dos Santos, T.[1]*, Pereira, I.[2], Mata, J.[1]

[1]IDL - Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal
[2]School of Earth and Environmental Sciences, University of Portsmouth, Building Burnaby Rd Portsmouth P01 3QL, UK
*tmsantos@fc.ul.pt

Resumo: As zonas internas do Orógeno Varisco são caracterizadas pela ocorrência de complexos anatécticos meso-crustais (incluem migmatitos associados a grandes volumes de magmas graníticos) exumados durante a fase colisicional (s.l.). O Complexo Anatéctico de Figueira de Castelo Rodrigo – Lumbrales é um exemplo de um complexo granito-migmatítico, localizado na Cadeia Varisca Ibérica, no autóctone da Zona Centro Ibérica e é o objecto de estudo deste trabalho. Este complexo anatéctico é limitado por duas zonas de cisalhamento de cinemática esquerda: zona de cisalhamento Huebra e Juzbado-Penalva do Castelo. Novas idades U-Pb em zircão e apatite permitiram-nos determinar idades de cristalização para os granitos, a idade do pico metamórfico para o complexo anatéctico, e estimar as condições de exumação do mesmo. As idades de cristalização para os granitos sin-tectónicos variam entre 313-317 Ma, enquanto um granito tardi-tectónico tem uma idade de 300 Ma. A idade de pico metamórfico obtida para o complexo é de 316 Ma. Relativamente às condições de exumação, as taxas de arrefecimento variaram entre 13 e 72 ºC/Ma, o que implica uma exumação rápida (0.3 a 1.7 mm.a^{-1}) e um deslocamento vertical de 8 a 12 km, compatível com exumação assistida pela tectónica.

Palavras-chave: exumação, zircão, apatite, migmatitos, granitos

Abstract: The internal zones of the Variscan Orogen are characterised by exhumed anatectic complexes composed by mid-crustal migmatites associated to huge volumes of granitic magmas. The Figueira de Castelo Rodrigo – Lumbrales Anatectic Complex is an example of a granite-migmatite complex, located in the Iberian Variscan Belt within the autochthonous terrains of the Central Iberian Zone and it is the case study of this work. This anatectic complex is limited by two sinistral shear zones: Huebra and Juzbado-Penalva do Castelo shear zones. New U-Pb zircon and apatite ages allowed us to obtain crystallization ages for the granites, a peak metamorphic age for the anatectic complex, and to estimate the exhumation conditions of the complex. The zircon crystallization ages mostly cluster around 313-317 Ma for the syn-tectonic granites, whereas the dated late-tectonic granite provided an age of 300 Ma. The obtained metamorphic peak age is 316 Ma. Regarding the exhumation conditions, the cooling rates ranged from 13 to 72 ºC/Ma, implying fast exhumation (0.3 to 1.7 mm.a^{-1}) and a vertical displacement of *ca.* 8 to 12 km, which is compatible with a tectonically-assisted exhumation.

Keywords: exhumation, zircon, apatite, migmatites, granites

1. Introduction

The European Variscan Belt was formed during the complex and polyphasic collision of Laurentia and Gondwana during Devonian – Carboniferous times. In the internal zones of the Variscan Orogen, the continental collision produced the rapid formation of metamorphic core complexes exhuming mid-crustal migmatites and huge volumes of granitic magmas (Burg *et al.* 1994; Schulmann *et al.* 2002).

The Figueira de Castelo Rodrigo-Lumbrales Anatectic Complex (FCR-LAC) is an example of a granite-migmatite complex generated during the Variscan Orogeny. The main objective of this work is to present new U-Pb zircon and apatite ages for the anatectic rocks of the FCR-LAC with the purpose of constraining their crystallization and metamorphic peak ages, as well as their cooling rates, therefore, constraining their emplacement conditions within the framework of the Iberian Variscan Belt. This innovative study aims to bring a better understanding for the tectono-metamorphic evolution of the internal zone of the Iberian Variscides, as well as for the role of intracontinental first-order shear zones in the exhumation of deep orogenic roots worldwide.

2. Geological setting

The Figueira de Castelo Rodrigo-Lumbrales Anatectic Complex (FCR-LAC) is located, within the autochthonous terrains of the Central Iberian Zone. This anatectic complex is composed by migmatites (metatexites and diatexites), spatially associated to diverse syn-tectonic S-type granites. The FCR-LAC contacts to the North and South with Ediacaran-Cambrian low-grade metamorphic units and Ordovician formations. The contacts between the FCR-LAC and the low metamorphic grade units are delimited by the Huebra and the Juzbado-Penalva do Castelo shear zones (JPCSZ), respectively (Ferreira *et al.* 2016; Pereira *et al.* 2017).

The two shear zones have sinistral kinematic and a E-W to ENE-WSW trend. The JPCSZ extends for 200 km and its sinistral displacement occurred during the D_3 intracontinental collision stage (Iglesias and Ribeiro 1981; Villar Alonso et al. 2000; Pereira *et al.* 2017). The activity of this strike-slip shear zone was dated at 309 ± 2.5 Ma ($^{40}Ar/^{39}Ar$ on syn-kinematic white micas), in the eastern part of it (Gutiérrez-Alonso *et al.* 2015). Recently, Valle Aguado et al. (2017) suggested that the displacement of JPCSZ ceased during the emplacement of the late-tectonic Viseu batholith (located in the western termination of the JPCSZ) at *ca.* 299 Ma (U-Pb zircon ages).

3. Analytical methods

All samples were prepared for the different types of analytical procedures at the Mineral Separation Lab of GeoFCUL – Departmento de Geologia, Universidade de Lisboa. Zircon and apatite crystals were picked from a 63 – 250 µm fraction, after heavy liquid and electromagnetic separation.

Zircon and apatite grains were observed using a ZEISS EVO10MA scanning electron microscope (SEM) at the University of Portsmouth (UoP).

U-Pb isotopic analyses were performed using an ASI RESOlution 193nm ArF excimer laser coupled to the ANALYTIK JENA Plasma Quant Elite quadrupole ICP-MS at UoP. For zircon U-Pb dating a beam spot size of 20 µm (cores) and 11 µm (smaller grains and rims) was preferred. As for apatite, a beam spot size between 50 and 20 µm was used.

IOLITE 3.31 software package was used for data reduction. A sample-standard bracketing method was used to correct for both instrumental drift and elemental mass fractionation. For zircon, Wetherill concordia and weighted mean $^{238}U/^{206}Pb$ ages were calculated using ISOPLOT/EX 4.1 (Ludwig, 2003). From the youngest zircon population data, only grains that were 95-105% concordant were used to determine crystallization ages.

For apatite, the isotopic data was processed using VizualAge_UcomPbine DRS and measured ^{207}Pb (Chew *et al.* 2014). Apatite Tera-Wasserburg concordia ages were determined using ISOPLOT/EX 4.1 (Ludwig 2003).

Trace element analyses in zircon were performed using the same instrument setup as for U-Pb, and a standard-sample bracketing method to correct for instrumental drift. Zr was used as an

internal calibration standard, considering zircon stoichiometry (Zr = 43.1 wt%). Most analysed elements are within 10% and 5% accuracy relative to secondary standards published values, and ^{49}Ti is within 10% uncertainty of reported values, excluding uncertainties, with a detection limit of 3 ppm.

Tab. 1 – Zircon and apatite estimated closure temperatures and the respective cooling and exhumation rates, for granites (IIγ to Xγ), diatexites (DTX) and metatexite (MTX)

Id	Zircon Age (Ma)	Apatite Age (Ma)	Zircon T_c (ºC)	Apatite T_c (ºC)	Cooling Rate (ºC/Ma)	Exhumation Rate (mm.a^{-1})
IIγ	300 ± 2.2	301 ± 2.6	-	-	-	-
IIIγ	314 ± 2.6	288 ± 14	814*	465	13 ± 16.5	0.3
Vγ	316 ± 3.9	306 ± 8.5	825	482	34 ± 4.1	0.8
IXγ	317 ± 2.1	307 ± 10	836	483	35 ± 3.1	0.8
Xγ	313 ± 1.9	302 ± 5.6	783	478	28 ± 39.5	0.7
DTX	319 ± 2.6	302 ± 8.2				
DTX	329 ± 3.4	314 ± 7.2	987**	483**	36 ± 76**	0.9**
DTX	344 ± 2.5	304 ± 2.8				
MTX	315 ± 1.3	309 ± 3.2	1004**	497**	72 ± 217**	1.7**

*value estimated by the average of the other temperatures.
**values estimated using the metamorphic peak age and the lowest apatite age for each lithology.

4. Zircon and apatite U-Pb ages

Five granite facies, three diatexites and one metatexite of the FCR-LAC were the target of zircon and apatite U-Pb dating (Tab. 1).
The granites crystallization ages (U-Pb zircon) mostly cluster around 313 ± 1.9 – 317 ± 2.1 Ma for the syn-tectonic granites (IIIγ, Vγ, IXγ and Xγ), whereas the dated late-tectonic granite provided an age of 300 ± 2.2 Ma (IIγ). The U-Pb apatite cooling ages for these granites are between 288 ± 14 and 307 ± 10 Ma.
The zircon U-Pb ages in the migmatites (metatexites and diatexites) constrain the age of the metamorphism in the FCR-LAC. Looking to the ages of the diatexites, it is visible the prograde metamorphism path through ages around 344 ± 2.5 and 329 ± 3.4 Ma until the metamorphic peak with 319 ± 2.6 Ma. Cooling ages (U-Pb apatite closure ages) for these rocks are between 302 ± 8.2 and 314 ± 7.2 Ma. The metatexite exhibits a peak metamorphic age of 315 ± 1.3 Ma and a cooling age of 309 ± 3.2 Ma.
The average of the syn-tectonic granites crystallization ages and the migmatites metamorphic peak ages allow to estimate an overall metamorphic peak age for the anatectic complex at 316 ± 2.6 Ma.

5. Cooling and exhumation rates

In this work, we determined U-Pb ages for zircon and apatite occurring in the same rocks, providing an opportunity to assess the cooling history of the anatectic rocks of the FCR-LAC. The concept of closure temperature was proposed by Dodson (1973) as the temperature of a mineral at the time of its apparent ("freezing") age. It can be determined from:

$$E/RT_c = ln\ [\ -AD_0RT_c^2/\ \{a^2\ (dT/dt)\ E\}],$$

where E is the activation energy for the diffusion process, R is the ideal gas constant, T_c is the closure temperature, A is a numerical constant depending on the geometry of the grain (spherical or cylindrical), D_0 is the diffusion coefficient at infinitely high temperature, dT/dt is the cooling rate and a is an effective diffusion dimension (i.e. radius in the case of a sphere). This approach has implicit the variable volume diffusion of the daughter element over time, which is function of temperature. Moreover, the T_c is also dependent on the cooling rate. The T_c parameter appears on both sides of the equation, so the equation is solved through several iterations, until the T_c reachs the same value on both sides of the equation, for a rough calculated value of cooling rate (dT/dt) (Maeda *et al.* 2011). This procedure allows to calculate a consistent set of closure temperatures and cooling rates from the ages of two mineral species. For

these calculations, the zircon and apatite diffusion parameters compiled by Hodges (2003) were used.

To determine the granites cooling rates, the Ti-in-zircon geothermometer (Watson *et al.* 2006) was used as zircon T_c, which is considered as providing very reliable zircon crystallization temperatures. In the case of the migmatites, the cooling rates were estimated using the zircon and apatite parameters in the literature (Hodges, 2003 and references therein).

The cooling rates for granites range from 13 to 35 ºC/Ma, while for migmatites are between 36 and 72 ºC/Ma, which implies exhumation rates between 0.3 to 0.84 $mm.a^{-1}$ for the granites, and 0.9 to 1.7 $mm.a^{-1}$ for the migmatites. Taking into account the geothermal gradient defined by Pereira et al. (2017) (42 $ºC.km^{1}$) and the difference of the zircon and apatite T_c, it was estimated a vertical displacement of *ca.* 8 km for the granites and 12 km for the migmatites.

6. Final remarks

The new U-Pb zircon and apatite ages for the migmatites and associated granites of the FCR-LAC allowed to:

- Estimate crystallization (300-317 Ma) and cooling ages (288-307 Ma) for the two-mica granites;
- Constrain the metamorphic peak age for the entire anatectic complex (316 ± 2.6 Ma), which marks the age of migmatite formation in the region;
- Infer fast to very fast cooling and exhumation rates for the anatectic complex, implying a tectonically-assisted mechanism for its exhumation.

References

Burg, J.-P., Van den Driessche, J. & Brun, J.-P., 1994. Syn-to post-thickening extension in the Variscan Beit of Western Europe: Modes and structural consequences. Géologie de la France, 3, 33–51.

Chew, D.M., Petrus, J.A. & Kamber, B.S., 2014. U-Pb LA-ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb. Chemical Geology, 363. **-**

Dodson, M.H., 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. Contributions to Mineralogy and Petrology, 40, 259–274.

Ferreira, J., Pereira, I., Bento dos Santos, T., Mata, J., Dias, R., Ribeiro, M.A. & Martins, H.C.B., 2016. Migmatitos da Zona Centro-Ibérica: comparação entre o complexo migmatítico do Pedregal e o Complexo Anatéctico de Figueira de Castelo Rodrigo – Lumbrales. Congresso Jovens Investigadores em Geociências,Estremoz, 49-52.

Gutiérrez-Alonso, G., Collins, A.S., et al., 2015. Dating of lithospheric buckling: 40Ar/39Ar ages of syn-orocline strike-slip shear zones in northwestern Iberia. Tectonophysics, 643, 44–54.

Hodges, K.V., Heinrich, D.H. & Karl, K.T., 2003. Geochronology and Thermochronology in Orogenic Systems. Treatise on Geochemistry, 3, 263–292.

Iglesias, M. & Ribeiro, A., 1981. La zone de cisaillement ductile de Juzbado (Salamanca)-Penalva Do Castelo (Viseu): un linéament ancien réactivé pendant l'orogénese hercynienne? Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 67(1), 89–93.

Ludwig, K.R., 2003. User's manual for Isoplot/Ex version 3.00, a geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publications, 72pp.

Maeda, J., Zeniya, R., Kuramoto, Y., Itaya, T. & Kagami, H., 2011. A procedure for calculating a consistent set of closure temperatures and cooling rate using Dodson's formula. The Journal of the Geological Society of Japan, 117, 99–103.

Pereira, I., Dias, R., Bento dos Santos, T. & Mata, J., 2017. Exhumation of a migmatite complex along a transpressive shear zone: Inferences from the Variscan Juzbado-Penalva do Castelo Shear Zone (Central Iberian Zone). Journal of the Geological Society, 174, 1004–1018.

Schulmann, K., Schaltegger, U., Jezek, J., Thompson, A.B. & Edel, J.B., 2002. Rapid burial and exhumation during orogeny: Thickening and synconvergent exhumation of thermally weakened and thinned crust (Variscan Orogen in Western Europe). American Journal of Science, 302, 856–879.

Valle Aguado, B., Azevedo, M.R., Nolan, J., Medina, J., Costa, M.M., Corfu, F. & Martínez Catalán, J.R., 2017. Granite emplacement at the termination of a major Variscan transcurrent shear zone: The late collisional Viseu batholith. Journal of Structural Geology, 98, 15–37.

Villar Alonso, P., Fernández Ruiz, J., Bellido, F., Carrasco, R.. & Rodriguez Fernández, L.,. 2000. Memoria Del Mapa Geológico de España 1:50000, Lumbrales (Hoja 475). Série Magna, 1ªed, 2ªsérie,. Madrid.

Watson, E.B., Wark, D.A. & Thomas, J.B., 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. Contributions to Mineralogy and Petrology, 151, 413–433.

Idades U-Pb SHRIMP e padrões de Terras Raras em zircão de um leucogranito anatéctico do Complexo Migmatítico de Bemposta (Zona Centro Ibérica)

SHRIMP U-Pb ages and REE patterns in zircon from an anatectic leucogranite of the Bemposta Migmatitic Complex (Central Iberian Zone)

Martins, F.[1,2]*, Azevedo, M.R.[1], Valle Aguado, B.[1], Gomes, M.E.[3], Tassinari, C.[4], Nogueira Neto, J.A. [2]

[1] Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências; Unidade de Investigação GeoBioTec (UID/GEO/04035/2019), Campus Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[2] Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 912, 60455-760, Fortaleza, CE, Brasil
[3] Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Departamento de Geologia, Quinta de Prados, 5000-801 Vila Real, Portugal, CEMMPRE (UID/EMS/00285/2019)
[4] Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, 05508-900 São Paulo, SP, Brasil
* fabioamartins@ua.pt

Resumo: O Complexo Migmatítico de Bemposta (CMB), exposto no sector nordeste da Zona Centro-Ibérica é composto por metassedimentos do Ediacariano-Câmbrico e ortognaisses glandulares mostrando um bandado migmatítico estromático bem marcado, intruídos por vários corpos de leucogranitos anatécticos. Os dados estruturais e petrográficos revelam que as rochas do CMB sofreram metamorfismo regional do tipo Barroviano durante a primeira fase de deformação varisca (D_1), foram afectadas por descompressão a alta temperatura num episódio extensional subsequente (D_2) e terminaram a sua evolução, seguindo uma trajectória de arrefecimento, durante a tectónica transcorrente (D_3). No final da D_1, início da D_2, as rochas metamórficas de Bemposta terão atingido as condições de fusão parcial através da reacção de desidratação da moscovite (topo da fácies anfibolítica) e deram origem a quantidades significativas de "melts" graníticos peraluminosos. Com o arrefecimento (nos estádios finais da D_2), ocorreu a cristalização dos leucossomas e dos corpos graníticos sin-D_2.
O leucogranito de Faia d'Água Alta ocorre no CMB como uma intrusão sub-horizontal tabular, concordante com o bandado estromático S_2 dos metatexitos encaixantes. A idade de cristalização (324 ± 3 Ma), obtida por SHRIMP em zircões deste granito fornece uma boa estimativa para a idade do evento anatéctico sin-D_2.

Palavras-chave: Complexo Migmatítico de Bemposta, leucogranito sin-D_2 de Faia d'Água Alta, idades U-Pb por SHRIMP

Abstract: The Bemposta Variscan high-grade metamorphic complex (BMC), exposed in the northeastern sector of the Central Iberian Zone, consists of migmatitic metasediments and orthogneisses, intruded by several bodies of anatectic leucogranites. Structural and petrographical evidence reveal that the host metasedimentary and metaigneous rocks experienced an early Barrovian-type metamorphism coeval with contractional deformation (D_1), followed by nearly isothermal decompression at high temperature related to an extensional episode (D_2) and subsequent cooling during late Variscan transcurrent shearing (D_3). By the end of D_1 begginning of D_2, the BMC metamorphic rocks reached upper-amphibolite facies conditions and anatexis via muscovite dehydration melting, leading to the generation of significant amounts of peraluminous granite melts. Cooling from peak metamorphic conditions to the granite solidus started at the final stages of D_2 and resulted in the crystallization of leucosomes and syn-D_2 plutons.
The Faia d'Água Alta leucogranite occurs in the BMC as a sub-horizontal tabular body, emplaced concordantly with the S_2 stromatic layering of the host metasedimentary-derived metatexites. Therefore, the U-Pb crystallization age obtained by SHRIMP in zircon grains from this leucogranite (324 ± 3 Ma) provides a good estimate for the age of the D_2-anatectic event.

Keywords: Bemposta Migmatic Complex, Faia d'Água Alta syn-D_2 leucogranite, SHRIMP U-Pb zircon ages

1. Geological setting

The Bemposta Migmatite Complex (BMC) is a NE-SW trending Variscan high-grade metamorphic complex bounded by a major detachment, exposed in the northeastern sector of the Central Iberian Zone in NE Portugal (Fig. 1). It consists of stromatic migmatites (probably derived from Ediacaran - Cambrian metapelites and metagreywackes) and subordinate migmatized augen orthogneisses, intruded by several bodies of anatectic leucogranites (Dias da Silva, 2013; Fig. 1a). Structural and petrographical evidence reveal that the BMC rocks experienced an early Barrovian-type metamorphism coeval with contractional deformation (D_1), followed by nearly isothermal decompression at high temperature related to an extensional episode (D_2). Subsequent cooling occurred during D_3 late Variscan transcurrent shearing (e.g. Escuder Viruete et al., 2000; Dias da Silva, 2013).

By the end of D_1 begginning of D_2, the BMC metamorphic rocks reached upper-amphibolite facies conditions (locally granulite facies) and anatexis via muscovite dehydration melting, leading to the generation of significant amounts of peraluminous granite melts.

Cooling, indicated by recrossing of the muscovite melting reaction, started during the final stages of the D_2 extensional episode and was accompanied by the crystallization of millimeter- to centimeter-scale leucosomes to kilometer-scale concordant flat-lying syn-D_2 leucogranites and pegmatites (Fig. 1).

In the studied area, D_3 deformation is much less pervasive than D_2. The D_3 deformation event was related to narrow, strike-slip, subvertical, dextral and sinistral shear zones, along which the rocks show S-C structures and a steeply dipping mylonite foliation.

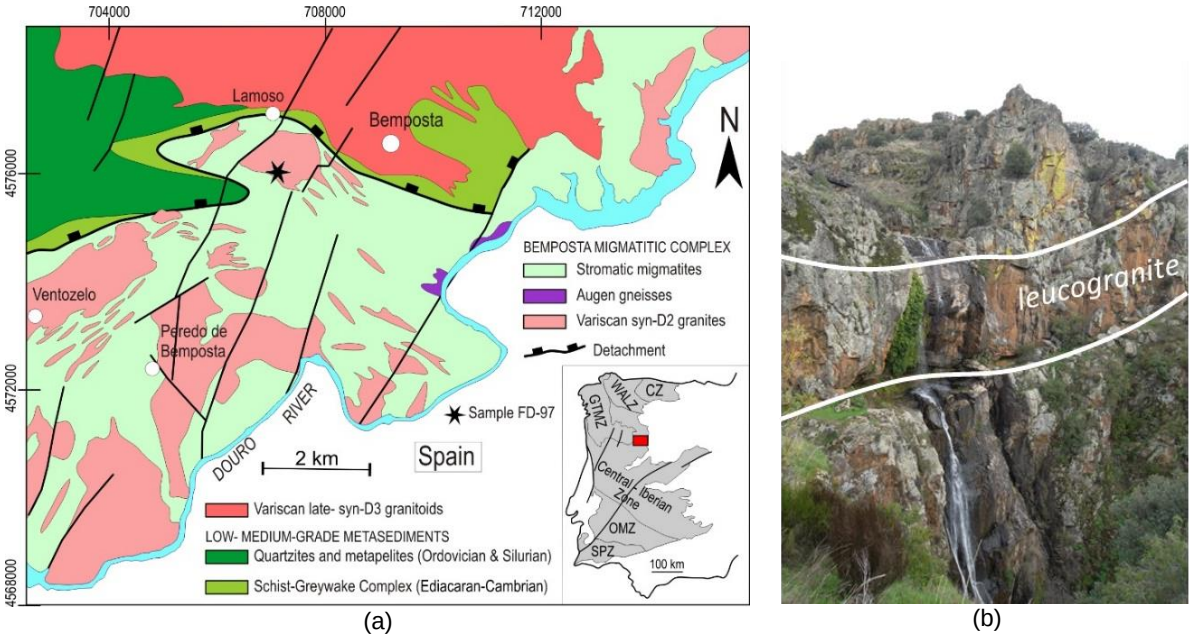
At deep crustal levels, anatectic conditions could have persisted during D_3, as suggested by the emplacement of large volumes of allochtonous syn- and late-post-D_3 granitoids in the region.

2. Faia d'Água Alta leucogranite

The Faia d'Água Alta syn-D_2 leucogranite, located near the Lamoso village, is a sub-horizontal tabular body, emplaced concordantly with the S_2 stromatic layering of the host metasedimentary-derived metatexites (Fig. 1b).

Sample FD-97 collected at Faia d'Água Alta is a weakly deformed medium-grained muscovite-biotite leucogranite, containing quartz, K-feldspar, plagioclase, muscovite, biotite, apatite, zircon, monazite and opaques.

Geochemically, this leucogranite exhibits high silica contents (SiO_2 = 72%), a strongly



(a) (b)

Fig. 1 – (a) Simplified geological map of the Bemposta migmatite Complex, showing the location of the Faia d'Água Alta leucogranite. Modified from Dias da Silva, (2013); (b) Faia d'Água Alta leucogranite.

peraluminous character (A/CNK = 1.24) and relatively high Ba, Rb, Zr and ΣREE abundances (Ba = 291 ppm; Rb = 321 ppm; Zr = 203 ppm; ΣREE = 229 ppm), suggesting a provenance from metasedimentary / metaigneous crustal sources.

3. Analytical techniques

After crushing and separation, zircons extracted from sample FD97 were imaged by cathodoluminescence (CL). U-Pb isotopic ratios were measured by SHRIMP at Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) of the University of São Paulo (Brasil), following the analytical procedures described by Sato *et al*. (2014). U-Pb ratios were calibrated against the TEMORA reference zircon. Data reduction was performed using appropriate software and plotted via Isoplot 3.0. (Ludwig, 2003).
Additional trace element data on zircons were obtained by LA-ICP-MS, at the Laboratory of Chemistry of the Institute of Geosciences of the University of São Paulo (Brazil).

4. SHRIMP zircon age data

Zircon grains from sample FD97 are mostly prismatic and frequently display oscillatory zoning. U and Th contents range from 1070-3184 ppm and 130-1342 ppm, respectively, and Th/U ratios are higher than 0.1 (Th/U = 0.11-1.17) indicating an igneous origin.
From the 16 analysed zircon spots, only two yielded pre-Variscan $^{206}Pb/^{238}U$ concordant ages (507 ± 7 Ma; 432 ± 10 Ma). The 507 Ma age may represent Cambrian inherited / xenocrystic components, while the 432 Ma age can correspond to a mixing age.
The other 14 analyses gave highly scattered subconcordant $^{206}Pb/^{238}U$ ages (disc. < 10%), varying between 377 ± 3 Ma and 295 ± 6 Ma and two younger ages at 230 ± 11 Ma and 223 ± 9 Ma, which may reflect Pb loss (Fig. 2a).
Five of these analyses show broadly coherent $^{206}Pb/^{238}U$ ages and define a Concordia age of 324 ± 3 Ma (2σ) with a MSWD=0,046 (Fig. 2b), representing the crystallization age of the leucogranite.
The zircon spots with ages older than 324 Ma (377-365 Ma) probably represent mixed ages between different zircon populations, whilst the younger ages may reflect Pb loss along Concordia, due to post-crystallization perturbing events.
As the Faia d'Água Alta granite corresponds to a syn-D_2 intrusion, its crystallization age provides a reasonable estimate for the age of the D_2 anatectic event.
The good agreement between the 324 ± 3 Ma crystallization age obtained in this study and the ID-TIMS U-Pb zircon ages reported for migmatites from adjacent areas (325–320 Ma; Valverde-Vaquero et al. 2007) supports such an assumption.

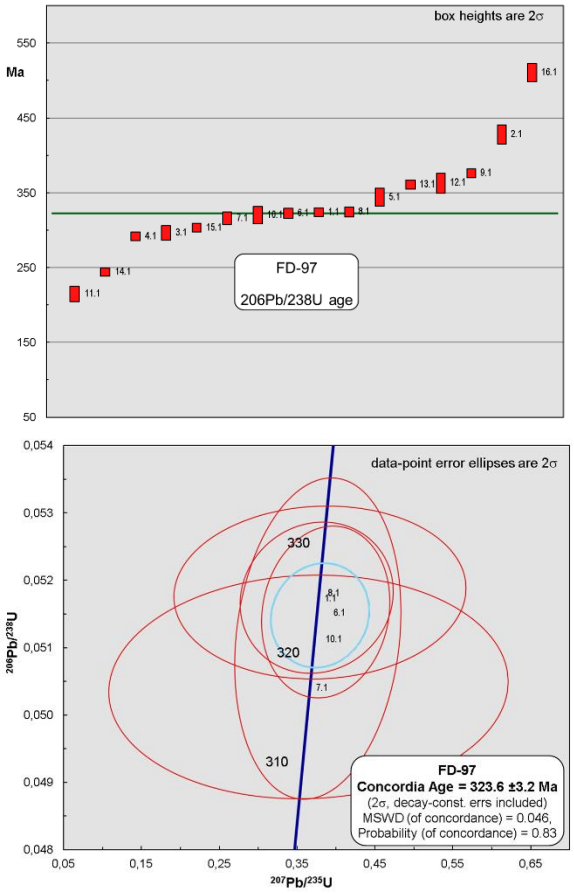


Fig. 2 – (a) Distribution of $^{206}Pb/^{238}U$ ages in zircon grains from sample FD97; (b) Concordia diagram for five zircon spots from sample FD-97

5. Ti-in-zircon thermometry

The Ti-in-zircon geothermometer (Ferry & Watson, 2007) was used for estimating the minimum temperatures of zircon crystallization. Some of the zircons have anomalously high Ti contents (Ti > 25 ppm), possibly due to presence of ilmenite inclusions, and were not considered in the calculations.

The Ti-temperatures for the remaining grains range from 761°C to 812°C, suggesting crystallization from melts formed under fluid-absent conditions.

6. Zircon REE chemistry

In addition to ilmenite, accidental sampling of REE-bearing submicroscopic mineral inclusions (including monazite and apatite) and/or metamictization may have been responsible for the high REE abundances, particularly LREE, found in several zircon grains from sample FD-97 (not discussed here).

Excluding these anomalous analyses, the igneous zircon from the Faia d'Água Alta leucogranite show total REE contents ranging from 194 to 1102 ppm and chondrite-normalized REE patterns characterized by LREE depletion, pronounced Eu negative anomalies (Eu/Eu* = 0.09–0.16) and flat MREE - HREE profiles (Lu_N/Dy_N = 1.2-1.9) (Fig. 3).

The lack of significant HREE enrichment in the targeted grains strongly suggests that zircon growth occurred in the presence of HREE-sequestering minerals (peritectic garnet), under granulite facies conditions. Because garnet is very scarce in the host migmatites, it is likely that the anatectic leucogranite melt was injected in the BMC from slightly deeper crustal levels.

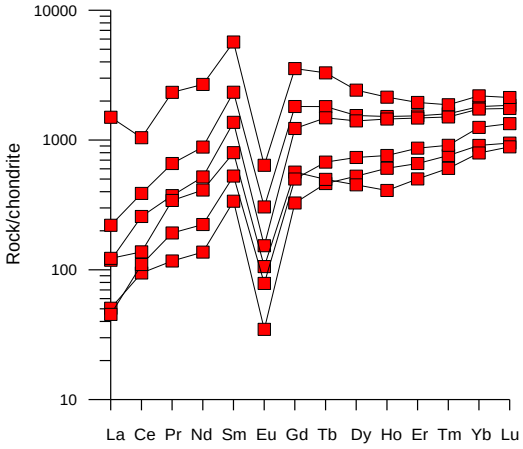


Fig. 3 – Chondrite-normalized REE patterns of zircons from sample FD97. Normalizing values from McDonough & Sun (1995)

7. Conclusions

The new SHRIMP U-Pb zircon age obtained in this study (324 ± 3 Ma) provides reliable time constraints for granite crystallization and the age of the D_2 anatectic event in the BMC.

The results of Ti-in-zircon thermometry point to leucogranite crystallization from an evolving melt at temperatures of 761-812°C, while zircon REE chemistry appears to indicate synchronous growth with peritectic garnet, implying that the Faia d'Água Alta leucogranite may represent an injection vein.

Acknowledgements

This work received financial support from GeoBioTec (UID/GEO/04035/2019) sponsored by FCT (Portuguese Foundation of Science and Technology).

References

Dias da Silva, I. 2013. Geología de las Zonas Centro Ibérica y Galicia–Trás–Os–Montes en la parte Oriental del Complejo De Morais, Portugal/España. Tese de Doutoramento. Universidad de Salamanca, 391 pp.

Escuder Viruete, J., Indares, A., Arenas, R. (2000). P-T paths derived from garnet growth zoning in an extensional setting: an example from the Tormes Dome. J Petrol 41: 1489-1515.

Ferry, J., Watson, E.B. 2007. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. Contributions to Mineralogy and Petrology 154, 429-437.

Ludwig, K.R., 2003. Isoplot/Ex, Version 3: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication 4, 70 pp.

McDonough, W.F., Sun, S.S. 1995. The composition of the Earth. Chem. Geol. 120, 223–253

Sato, K., Tassinari, C.C.G., Basei, M.A.S., Siga, Jr. O., Onoe, A.T., Souza, M.D. 2014. Sensitive High Resolution Ion Microprobe (SHRIMP IIe/MC) of the Institute of Geosciences of the University of São Paulo, Brazil: analytical method and first

Valverde-Vaquero, P., Díez Balda, M.A., Díez Montes, A., Dorr, W., Escuder Viruete, J., González-Clavijo, E., Maluski, H., Rodríguez-Fernández, L.R., Rubio, F., Villar, P. 2007. The "Hot Orogen": two separate Variscan low-pressure metamorphic events in the Central Iberian Zone (Abstract 76). Mechanics of Variscan Orogeny: a modern view on orogenic research. Geol France 2, BRGM

As rochas metabásicas de Montebelo como evidências geoquímicas para o início de rifting Varisco na Zona Centro-Ibérica

The Montebelo metabasic rocks as geochemical evidences for the onset of the Variscan rifting in the Central-Iberian Zone

Cotrim, B.[1]*, Bento dos Santos, T. [1], Mata, J. [1], Benoit, M. [2], Jesus, A.P. [1]

[1] IDL – Instituto Dom Luiz / Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal. FCUL - Campo Grande Edifício C1, Piso 1 1749-016 Lisboa
[2] GET – Géosciences Environnement Toulouse, OMP – Observatoire Midi Pyrénées, Université Paul Sabatier. 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, França
* beatriz_cotrim_@hotmail.com

Resumo: Na região de Montebelo (Viseu) afloram anfibolitos e metagabros espacialmente associados ao Super Grupo Dúrico – Beirão, posicionados a sul da Faixa Metamórfica Porto-Viseu, considerada como limite provável entre o Grupo do Douro e o Grupo das Beiras. Este contexto geodinâmico é peculiar, necessitando de uma melhor compreensão que pode ser obtida através de um estudo petrológico, geoquímico e isotópico destas litologias.
A geoquímica de rocha total revela que os metagabros e os anfibolitos não são cogenéticos, embora ambos pertençam à série toleítica e estão associados a ambientes tectónicos extensivos. Os anfibolitos apresentam uma assinatura geoquímica MORB-E e os metagabros MORB-N. A geologia isotópica reforça esta ideia, pois os anfibolitos apresentam εNd^i entre +4.6 e +6.2 e $^{87}Sr/^{86}Sr_i$ entre 0.7052 e 0.7065 enquanto os metagabros apresentam εNd^i entre +5.8 e +7.7 e $^{87}Sr/^{86}Sr_i$ entre 0.7040 e 0.7051. Estes dados implicam baixos graus de contaminação crustal com geração em ambiente distensivo e intrusão em crosta continental adelgaçada na zona axial da Zona Centro-Ibérica.
Verifica-se assim que estas rochas metabásicas são o reflexo dos estágios de *rifting* que, pelo seu posicionamento paleogeográfico, são um importante marcador da separação entre a Bacia do Douro e das Beiras. Neste contexto, os metagabros representam uma fase de *rifting* mais avançada que os anfibolitos.

Palavras-chave: Maciço Varisco Ibérico, rifting, MORB, geoquímica

Abstract: In the region of Montebelo (Viseu) amphibolites and metagabbros outcrop spacially associated to the Beiras – Douro Supergroup, positioned south of the Porto – Viseu Metamorphic Belt, considered the likely limit between Douro's Group and Beira's Group. This geodynamical context is peculiar and warrants a further investigation which was obtained by a petrological, geochemical and isotopic study of these lithologies.
The whole rock geochemistry shows that the metagabbros and the amphibolites are not cogenetic, although both belong to the tholeiitic series and are associated to extensional environments. The amphibolites present an E-MORB geochemical signature and metagabbros show a N-MORB signature. The isotopic geochemistry reinforces this idea: the amphibolites have εNd_i between +4.6 and +6.2 and $^{87}Sr/^{86}Sr_i$ between 0.7052 and 0.7065 while the metagabbros show εNd_i between +5.8 and +7.7 and $^{87}Sr/^{86}Sr_i$ between 0.7040 and 0.7051. These data imply low degrees of crustal contamination generated in an extensional environment and intrusion on thinned continental crust on the axial zone of the Central-Iberian Zone.
We propose that these metabasic rocks were formed during the rifting stages and, due to its paleogeographic setting, might delimit the separation of Douro and Beiras' Basins. In this context, the metagabbros would represent an advanced rifting stage compared to the amphibolites.

Keywords: Iberian Variscan Massif, rifting, MORB, geochemistry

1. Introduction

In the Central-Iberian Zone (CIZ) of the Variscan orogen, the Porto – Viseu Metamorphic Belt has recently been a target of interest by several authors (Valle Aguado & Azevedo, 2006; Rodrigues *et al.,* 2013). This anatectic complex has been considered as the most probable limit between the Douro and Beiras Group (Villaseca *et al.*, 2014).

Immediately to the South of this metamorphic belt, there are several syn- and tardi-orogenic granitoids, metasediments of the Douro – Beiras Supergroup (Sousa & Sequeira, 1989) and metabasic rocks, namely metagabbros and amphibolites (Godinho *et al*., 2010). These metabasic rocks are the focus of this work, as their geological significance contribute to a better understanding of the CIZ's geodynamic evolution during the Variscan Cycle.

2. Geochemical Characterization

Taking into account the metamorphosed character of the studied samples, we will focus our attention mostly on the use of HFSE (High Field Strength Elements).

The studied samples are characterized by Nb/Y ratios lower than 0.7, emphasing their sub-alkaline affinity which is more obvious in the metagabbros (Y/Nb ≤ 0.16) than for the amphibolites, characterized by Nb/Y = 0.43 - 0.68. It should be noticed that the amphibolite sample BJT-12 is always associated to the metagabbros in every diagram. Yet plotted in all diagrams, this sample will not be considered in the following discussion. These differences on the alkalinity degree reflect in distinct ratios between incompatible elements as depicted in the Nb vs. Zr diagram (Fig.1), where metagabbros present significantly higher ratios. Such difference is also evident on REE patterns (Fig.2) with amphibolites being clearly more fractionated [$(La/Lu)_N \geq 3.8$] than those of the metagabbros [$(La/Lu)_N \leq 1.2$].

Considering that amphibolites correspond to less evolved magmas (higher Mg# and Ni contents) such differences cannot be attributed to magma evolution processes, instead suggesting that both groups of samples are not cogenetic. This interpretation is further supported by distinct isotope signatures (see below).

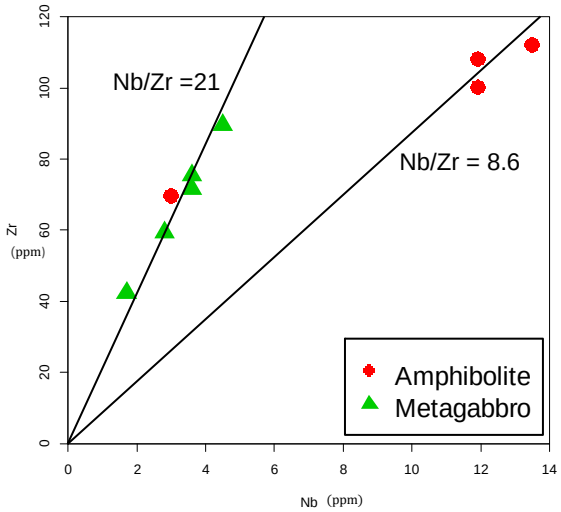


Fig. 1 – Nb vs Zr ratios show that there are two sets of cogenetic basic rocks.

2.1. Geoctectonic Environment

As already mentioned, on the chondrite-normalized REE patterns (Fig. 2), the amphibolites present a slight enrichment of LREE when compared to HREE [$(La/Lu)_N$ = 3.8 – 4.5], while the metagabbros present a flatter pattern [$(La/Lu)_N$ = 0.7 – 1.2]. Moreover, while metaggabros are characterized by $(La/Sm)_N$ down to 0.78, amphibolites present for the same ratio values clearly above 1 [$(La/Sm)_N$ = 1.98 – 2.04].

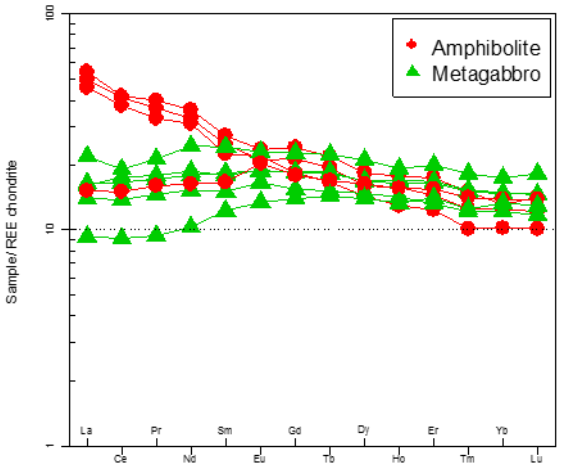


Fig. 2 – Rare earth elements diagram of all samples using the primitive mantle of McDonough & Sun (1995) as a normalization factor.

$(La/Sm)_N$ ratios < 1 in basic rocks are indicative of a source depleted in incompatible elements. For the studied

rocks such depletion is likely an ancient feature as indicated by εNd_i ranging from +5.7 to +7.7. Such values are similar to those characteristics of N-MORB type rocks, yet island arcs can also present similar depleted signatures.

The distinction between those two types of magma affinities (MORB vs. IAT (Island Arc Tholeiits)) can be elucidated through the use of the Nb/Yb vs Th/Yb diagram (Fig.3; Pearce, 2008). Indeed, all the metagabbros plot on the OIB (Ocean Island Basalts) - MORB mantle array, showing no evidence of Th enrichment as is typical from supra-subduction environments and/or crustal contamination. The amphibolites also plot on the OIB-MORB array, but their relative enrichment in incompatible elements places them close the E-MORB field.

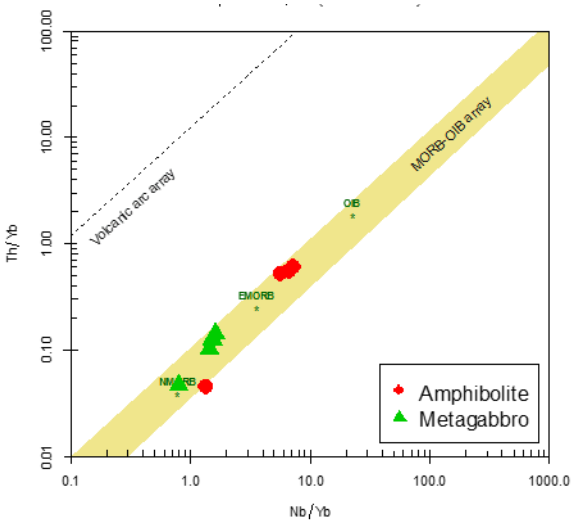


Fig. 3 – Discriminant diagram Nb/Yb vs Th/Yb of Pearce (2008) that separates MORB-OIB rocks from vulcanic arc rocks.

These affinities are also evident in E-MORB normalized spidergrams (Fig. 4), wherein amphibolites tend to present a flat pattern (close to 1), the same applying to metagabbros when normalized to N-MORB. Similar information can be extracted using other discriminant diagrams, such as the proposed by Wood *et al*. (1980), where the metagabbros plot on N-MORB field, while amphibolites are placed on the E-MORB/Within Plate Tholeiites.

Nb and Ta normalized concentrations in the studied rocks are enriched to the same level of the LILE, excluding Cs which is extremely mobile. Additionally, the lack of Ti negative anomalies is suggestive of negligible crustal contamination or a subduction-related fingerprint. However, crustal contamination cannot be completely discarded given the observed P negative anomalies, which are more significative in the metagabbros.

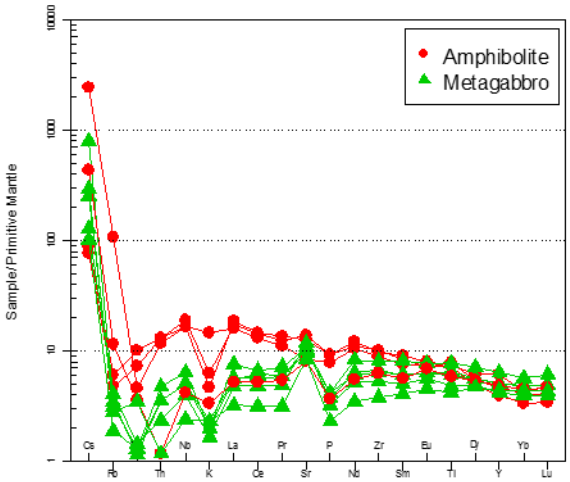


Fig. 4 – Multivariation diagram of all samples using the primitive mantle of Sun & McDonough (1989) as a normalization factor.

The metagabbros exhibit negative anomalies of Ba and K and a positive anomaly in Sr. The amphibolites have the same negative anomalies. The positive anomaly of Sr may thus be explained by accumulation of plagioclase, the second most abundant mineral of these rocks or, along with Ba anomaly, might result of element mobility by later Variscan contact metamorphism.

3. Further on Isotopic data

Isotopic analysis of Rb – Sr and Sm – Nd were performed in selected samples.

Both rocks types occur within the Douros-Beiras Supergroup, and thus have a lower Cambrian minimum age. Considering the intrusive character of the metagabbros, initial isotope ratios were calculated assuming 480 Ma as the age of magmatic cystallization. However, given the large half-life periods of both isotopic systems, even a 50 Ma age variation would not affect significantly the obtained results.

On the $^{87}Sr/^{86}Sr_i$ vs εNd^i diagram (Fig. 5) we can assess the affinity of the studied samples to different geochemical reservoirs. For 480 Ma, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of metagabbros and amphibolites are,

respectively, 0.7040 - 0.7051 and 0.7052 - 0.7065. Regarding εNd, the values range between +5.8 - +7.7 and +4.6 - +6.2 for metagabbros and amphibolites, respectively.

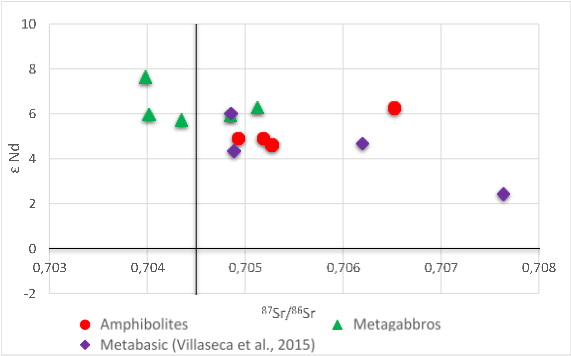


Fig. 5 – $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs εNd diagram. The studied samples were recalculated for 480 Ma and the metabasic rocks of Villaseca *et al.* (2015) for 475 Ma.

The positive (always higher than +4) values of εNd^{i} in the studied samples shows that both lithological groups are derived from depleted mantle domains, i.e. with low Sm/Nd ratios. Such depletion is more notorious for metagabbros. The highly positive values of εNd are similar to those of MORB. The dispersion of $^{87}Sr/^{86}Sr$ is most likely due to Variscan metamorphism, since both Rb and Sr are mobile.

4. Conclusion

The analysed metagabbros and amphibolites are not cogenetic but both correspond to tholeiites not related with subduction. Both their elemental and isotopic compositions are compatible with an extensional environment. Although there is no independent data pointing to the existence of an oceanic crust in the region, we emphasize that the amphibolites and metagabbros have affinity to E-MORB and N-MORB, respectively.

Thus, data allow to consider the hypothesis of rifting in this setting, since the samples are South of the Porto – Viseu Metamorphic Belt, considered as the probable limit between the Douro and Beiras' Basins, which may have evolved separatedly (Villaseca *et al*., 2014).

If we assume the amphibolites as interstratified into the sedimentary sequence and the gabbros intrusives on it, the increasing sub-alcalinity of magmas point to a progressively stretched/thinner crust during a process of continental rift. On this perspective, the studied rocks and those described by Villaseca *et al*. (2015) should represent the initial stages of the extensional process that formed the Rheic Ocean.

Acknowledgements

This abstract was supported by FCT - Project UID/GEO/50019/2019 - Instituto Dom Luiz.

References

Godinho, M M., Neves, L., Pereira, A., Sequeira, A., Castro, P., Bento dos Santos, T., Pereira, A.P., Monteiro, A.J.N. & Ribeiro, A. (2010). Notícia Explicativa da folha 17-A Viseu, na escala 1:50.000. Lisboa: LNEG.

McDonough, W. & Sun, S.-s. (1995). The composition of the Earth. Chemical Geology, 120 (3-4), pp. 223 - 253.

Pearce, J. A. (2008). Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust. Lithos, 100, pp. 14-48.

Sousa, M. B., Sequeira & A. J. D. (1989). Notícia Explicativa da folha 10 – D Alijó na escala 1:50.000. Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal

Sun, S.-.., & McDonough, W. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. The Geological Society, London, Special Publications, 42, pp. 313 - 345.

Villaseca, C., Castiñeras, P. & Orejana, D. (2015). Early Ordovician metabasites from the Spanish Central System: A remnant of intraplate HP rocks in the Central Iberian Zone. Gondwana Research, 27, pp. 392 - 409.

Villaseca, C., Merino, E., Oyarzun, R., Orejana, D., Pérez-Soba, C., Chicarro, E. (2014). Constrasting chemical and isotopical signatures from Neoproterozoic metasedimentary rocks in the Central Iberian Zone (Spain) of pre-Variscan Europe: Implications for terrane analysis and Early Ordovician magmatic belts. Precambrian Research, 245, pp. 131-145

Wood, D. A. (1980). The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary Volcanic Province. Earth and Planetary Science Letters, 50 (1), pp. 11 - 30.

Comparação entre as idades U-Pb dos zircões detríticos do Supergrupo Douro-Beiras e do Complexo Anatéctico de Figueira de Castelo Rodrigo – Lumbrales (Zona Centro Ibérica, Portugal): implicações geodinâmicas

Comparison between the U-Pb detrital zircon ages of the Douro-Beiras Supergroup and the Figueira de Castelo Rodrigo – Lumbrales Anatectic Complex (Central Iberian Zone, Portugal): geodynamic implications

Ferreira, J.A.[1], Bento dos Santos, T.[1*], Pereira, I.[2], Mata, J.[1]

[1]IDL - Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal
[2]School of Earth and Environmental Sciences, University of Portsmouth, Building Burnaby Rd Portsmouth P01 3QL, UK
* tmsantos@fc.ul.pt

Resumo: A geocronologia de zircões detríticos é uma importante fonte de informação na caracterização de fontes sedimentares e em estudos geodinâmicos. O Complexo Anatéctico de Figueira de Castelo Rodrigo – Lumbrales é composto por migmatitos associados a granitos sin-tectónicos. Este complexo contacta a Norte e a Sul com unidades de baixo-grau metamórfico de idade Ediacariano-Câmbrico pertencentes ao Supergrupo Douro-Beiras. O contacto entre o complexo anatéctico e as unidades do Supergrupo Douro-Beiras é marcado pelas zonas de cisalhamento do Huebra e de Juzbado-Penalva do Castelo. As distribuições de idades U-Pb dos zircões detríticos do complexo anatéctico e do Supergrupo Douro-Beiras revelam uma importante contribuição detrítica de idade Cadomiana com menor contributo do Neo-Mesoproterozóico ao Arcaico (até 3.5 Ga). As rochas anatécticas pertencentes ao complexo exibem uma distribuição de idades herdadas em zircão semelhante à distribuição observada para o domínio Norte do Supergrupo Douro-Beiras. Os domínios Norte e Sul do Supergrupo Douro-Beiras exibem diferentes padrões de distribuição das idades dos zircões detríticos o que implica que o complexo anatético e as suas zonas de cisalhamento estão atualmente posicionadas no limite de separação entre as duas bacias do Neoproteozóico/Câmbrico que constituem o Supergrupo Douro-Beiras, a bacia do Douro e das Beiras.

Palavras-chave: zircões detríticos, idades U-Pb, Supergrupo Douro-Beiras, reconstituição paleogeográfica, evolução geodinâmica

Abstract: Geochronology of detrital zircon grains is an important tool in the characterization of sediment sources and geodynamic studies. The Figueira de Castelo Rodrigo – Lumbrales Anatectic Complex is composed of migmatites closely associated to syn-tectonic granites. This complex contacts to the North and South with the Ediacaran-Cambrian low-grade metamorphic units of the Douro-Beiras Supergroup. The contact between the anatectic complex and the Douro-Beiras Supergroup units is delimited by the Huebra and the Juzbado-Penalva do Castelo shear zones. The U-Pb detrital zircon age distributions of the anatectic complex and the Douro-Beiras Supergroup reveal an important Cadomian age with minor Neo-Mesoproterozoic to Archaean (up to 3.5 Ga) contributions. The anatectic rocks of the complex exhibit an inherited zircon age distribution that more closely resembles the Northern domain of the Douro-Beiras Supergroup. The North and South domains of the Douro-Beiras Supergroup exhibit significantly distinct detrital zircon age distribution patterns which implies that the anatectic complex and its delimiting shear zones are currently positioned in the separation limit between the two Neoproterozoic/Cambrian basins that comprise the Douro-Beiras Supergroup, the Douro and Beiras basins.

Keywords: detrital zircon, U-Pb ages, Douro-Beiras Supergroup, paleogeographic reconstitution, geodinamic evolution

1. Introduction

U-Pb geochronology of detrital zircon grains using LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductive Coupled Plasma Mass Spectronometry) is a powerful tool in the characterization of sedimentary sources and paleogeographic reconstructions (Orejana *et al.* 2015). The objective of this work is, therefore, to characterize the detrital zircon ages of the Douro-Beiras Supergroup, the host rocks, both to the North and South, of the Figueira de Castelo Rodrigo-Lumbrales Anatectic Complex (FCR-LAC). A comparison between these detrital zircon ages and the ones of the lithologies that comprise the anatectic complex (granites, metatexites and diatexites) will allow the assessment of which sedimentary domain (North or South domain) contributed the most to the formation of FCR-LAC and a tentative paleogeographic reconstruction with implications on the geodynamic evolution of the Central Iberian Zone.

2. Geological setting

The FCR-LAC is located in the Iberian Variscan Belt, within the autochthonous terrains of the Central Iberian Zone. This anatectic complex is composed of migmatites (metatexites and diatexites), closely associated to syn-tectonic granites of different facies formed at 313-317 Ma (Ferreira et al. 2017; 2019; in press). The FCR-LAC contacts to the North and South with the low-grade metamorphic units (phyllites and metagreywackes) of Ediacaran-Cambrian age (Douro-Beiras Supergroup - DBSG) and Ordovician formations (e.g. Marofa syncline). The current contact between the FCR-LAC and the low-grade metamorphic units is outlined by the Huebra and the Juzbado-Penalva do Castelo shear zones (JPCSZ), respectively (Pereira et al. 2017).

The two shear zones have sinistral kinematics and E-W to ENE-WSW trend. The JPCSZ extends for 200 km and its sinistral displacement occurred during the D_3 intracontinental collision stage until *ca.* 299 Ma (Iglesias & Ribeiro 1981; Villar Alonso et al. 2000; Gutiérrez-Alonso *et al.* 2015; Valle Aguado *et al.* 2017 Pereira et al. 2017).

3. Analytical methods

All samples were prepared for the different types of analytical procedures at the Mineral Separation Lab of GeoFCUL – Departamento de Geologia, Universidade de Lisboa. Zircon crystals were picked from a 63 – 250 µm fraction, after heavy liquid and electromagnetic separation.

Zircon grains were observed using a ZEISS EVO10MA scanning electron microscope (SEM) at the University of Portsmouth (UoP). U-Pb isotopic analyses were performed using an ASI RESOlution 193nm ArF excimer laser coupled to the ANALYTIK JENA Plasma Quant Elite quadrupole ICP-MS at UoP. IOLITE 3.31 software package was used for data reduction. The Kernel Density Estimates (KDE) were projected using the IsoplotR software created by Vermeesch (2018), where were considered the $^{238}U/^{206}Pb$ (<900 Ma) and $^{207}Pb/^{206}Pb$ (>900 Ma) ages with 10% of discordance.

4. U-Pb detrital zircon ages

The U-Pb detrital zircon ages for the Douro-Beiras Supergroup located North of the FCR-LAC (DBSG North, Fig. 1) are dominated by Neoproterozoic ages (550-700 Ma; 65%), followed by zircons of the Neoproterozoic/Mesoproterozoic transition (930 – 1034 Ma; 8%), Mesoproterozoic ages (1212 – 1435 Ma; 2%), Paleoproterozoic ages (1814 – 2276 Ma; 10%) and minor Archean ages (2587 – 3209 Ma; 2%). The maximum depositional age ranges from 523 ± 9.3 Ma (youngest detrital zircon; Cambrian – Stage 2) to 573 ± 4.3 Ma (younger cluster: 562 – 579 Ma; n = 6; upper Ediacaran).

On the other hand, the Douro-Beiras Supergroup located South of the FCR-LAC (DBSG South, Fig. 1) reveals U-Pb detrital zircon ages where the majority of the ages are Cambrian/Neoproterozoic (500-650 Ma; 84%) with minor ages at the Neoproterozoic/Mesoproterozoic transition (947 – 1007 Ma; 3%), Paleoproterozoic ages (2005 – 2041 Ma) and Archean ages (2548-3450 Ma; 3%). The maximum depositional age ranges from 506 ± 13 Ma (youngest detrital zircon; Cambrian) to 523 ± 6.2 (younger cluster: 515 – 529 n = 3; Cambrian – Stage 2).

The North and South domains of the Douro-Beiras Supergroup show important differences in the age distributions, concerning the mode of younger ages, the lack of Mesoproteozoic ages in the South domain and also different maximum depositional ages. Comparing these results with the inherited ages of the anatectic rocks of the FCR-LAC, it is noticeable that the granites show fewer zircons at the 500-550 Ma range, just as the DBSG North. However, the diatexites and metatexites are closer to the DBSG South. The FCR-LAC rocks exhibit 450-500 Ma ages which are not observable in both the DBSG North or South. Diatexites have more inherited Paleoproterozoic ages, comparable to the DBSG North. FCR-LAC rocks show a lack in Mesoproterozoic ages which is also observed in the DBSG South. The visual comparison in Fig. 1 show that the FCR-LAC rocks have a complex detrital pattern, with similarities and differences between them and also when compared with the DBSG North and South. This could be the result of different source contributions, both in time and space.

5. Final remarks

The U-Pb detrital zircon age distributions of the FCR-LAC and their host rocks (DBSG) put in evidence that the rocks formed during the Cadomian Orogeny were a major sedimentary contributor (Pereira, 2015 and references therein).

The DBSG samples located North and South of the anatectic complex have significantly different detrital zircon age distribution patterns, which further reinforces the idea of the FCR-LAC as the most likely limit between the Douro and Beiras basins. This is consistent with the possibility of the Juzbado-Penalva do Castelo Shear Zone being a Pre-Variscan tectonic structure (Iglesias & Ribeiro, 1981), separating two depositional areas, distinct in their sedimentary inputs (see also Villaseca et al. 2014; Ferreira et al, in press). However, these results could also be explained by different sources feeding different parts of the same basin.

The anatectic rocks of the FCR-LAC exhibit a complex inherited zircon age distribution that is not easily attributable, presenting, however, more similarities with the DBSG North. The FCR-LAC rocks also report ages that are typical of the Ollo de Sapo formation, emplaced in the Iberian Massif between 495 – 470 Ma (García-Arias et al. 2018), probably reflecting later production or adition of melts at depth.

References

Ferreira, J.A., Bento dos Santos, T., Mata, J., Pereira, I., 2017. The link between diatexites and syn-tectonic granites of an Iberian Variscan anatectic complex. Goldschmidt Conference, Paris, 1141.

Ferreira, J.A., Mata, J. & Bento dos Santos, T., 2019. Isotopic disequilibrium between migmatites and granites in an anatectic complex. Goldschmidt Conference, Barcelona

Ferreira, J.A., Bento dos Santos, T., Pereira, I. & Mata, J., in press. Tectonically-assisted exhumation and cooling of Variscan granites in an anatectic complex of the Central Iberian Zone, Portugal: constraints from LA-ICP-MS Zircon and Apatite U-Pb ages. International Journal of Earth Sciences, 2019.

García-Arias, M., Díez-Montes, A., Villaseca, C. & Blanco-Quintero, I.F., 2018. The Cambro-Ordovician Ollo de Sapo magmatism in the Iberian Massif and its Variscan evolution: A review. Earth-Science Reviews, 176, 345–372.

Gutiérrez-Alonso, G., Collins, A.S., et al., 2015. Dating of lithospheric buckling: $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages of syn-orocline strike-slip shear zones in northwestern Iberia. Tectonophysics, 643, 44–54.

Iglesias, M. & Ribeiro, A., 1981. La zone de cisaillement ductile de Juzbado (Salamanca)-Penalva Do Castelo (Viseu): un linéament ancien réactivé pendant l'orogénese hercynienne? Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 67(1), 89–93. -

Orejana, D., Merino Martínez, E., Villaseca, C. & Andersen, T., 2015. Ediacaran–Cambrian paleogeography and geodynamic setting of the Central Iberian Zone: Constraints from coupled U–Pb–Hf isotopes of detrital zircons. Precambrian Research, 261, 234–251. -

Pereira, I., Dias, R., dos Santos, T.B. & Mata, J., 2017. Exhumation of a migmatite complex along a transpressive shear zone: Inferences from the Variscan Juzbado-Penalva do Castelo Shear Zone (Central Iberian Zone). Journal of the Geological Society, 174, 1004–1018.

Pereira, M.F., 2015. Potential sources of Ediacaran strata of Iberia: A review. Geodinamica Acta, 27, 1–14. -

Valle Aguado, B., Azevedo, M.R., Nolan, J., Medina, J., Costa, M.M., Corfu, F. & Martínez Catalán, J.R., 2017. Granite emplacement at the termination of a major Variscan transcurrent shear zone: The late collisional Viseu batholith. Journal of Structural Geology, 98, 15–37.

Vermeesch, P., 2018. IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology. Geoscience Frontiers, 9, 1479-1493.

Villar Alonso, P., Fernández Ruiz, J., Bellido, F., Carrasco, R.. & Rodriguez Fernández, L.,

2000. Memoria Del Mapa Geológico de España 1:50000, Lumbrales (Hoja 475). Série Magna, 1ªed, 2ª série, Madrid.

Villaseca, C., Merino, E., Oyarzun, R., Orejana, D., Pérez-Soba, C. & Chicharro, E., 2014. Contrasting chemical and isotopic signatures from Neoproterozoic metasedimentary rocks in the Central Iberian Zone (Spain) of pre-Variscan Europe: Implications for terrane analysis and Early Ordovician magmatic belts. Precambrian Research, 245, 131–145. -

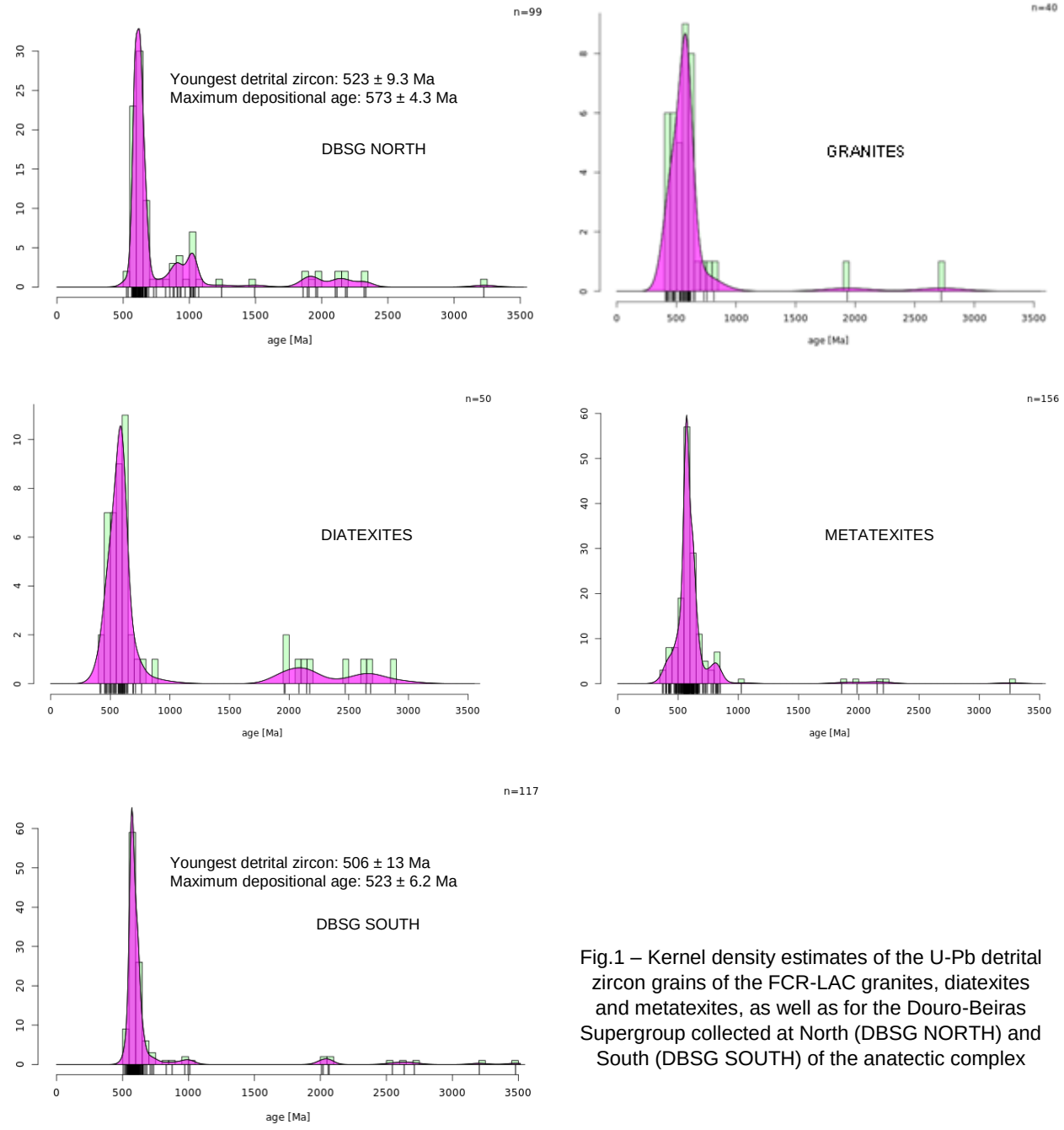


Fig.1 – Kernel density estimates of the U-Pb detrital zircon grains of the FCR-LAC granites, diatexites and metatexites, as well as for the Douro-Beiras Supergroup collected at North (DBSG NORTH) and South (DBSG SOUTH) of the anatectic complex

Geoquímica de uma rocha bandada associada ao aplito e ao microgranito da Argemela (Centro de Portugal)

Geochemistry of a banded rock associated with the microgranite and aplite from Argemela (central Portugal)

Lima, L. [1,2*], **Noronha, F.** [2]

[1] Departamento de Geologia Ambiente e Ordenamento do Território- FCUP, Rua do Campo Alegre, 4169-007
[2] Instituto das Ciências da Terra- Pólo Porto Rua do Campo Alegre, 4169-007
* luis.lima@fc.up.pt

Resumo: O microgranito da Argemela ocorre como uma pequena intrusão porfirítica com mineralogia e composição química semelhantes às de um pegmatito litinífero. A exploração da intrusão revelou uma fácies, distinta do microgranito, com uma textura aplítica. No interior do aplito foi possível observar bolsadas de uma rocha constituída por bandas alternadas de cor cinzenta e branca. Neste trabalho propomos um mecanismo para a formação desta fácies específica no contexto do sistema magmático responsável pelo microgranito. A análise petrográfica mostra que as bandas cinzentas são compostas por quartzo e as brancas por feldspato potássico, albite e moscovite. Geoquimicamente a rocha bandada caracteriza-se por um alto teor em Al_2O_3 (19.89%), Na_2O (5.42%), K_2O (4.15%), F (0.34%), P_2O_5 (1.76%), Li (2200 ppm), Rb (1750ppm), Be (124ppm) e Sn (137 ppm) e um baixo teor em Fe_2O_3T (0.58%). A formação das bolsadas pode ter sido provocada por um gradiente térmico que implicou uma difusão elementar. A diferença de densidades dos componentes magmáticos e a ocorrência de correntes convectivas provocam a organização em bandas com diferentes composições.

Palavras-chave: microgranito da Argemela, rocha bandada, aplito, fácies litológicas

Abstract: The Argemela microgranite occurs has a porphyritic small intrusion with mineral and chemical composition similar to a litiniferous pegmatite. The exploitation of this intrusion revealed an distinct facies of this microgranite with an aplitic texture. In the interior of the aplite is possible to observe some pockets of a banded rock constituted by the alternation of gray and white layers. This work tries to propose a mechanism for the genesis of this specific facies in the context of the magmatic system responsible by the microgranite. The petrographic analysis shows that the gray layers are constituted by quartz and the white layers by K-feldspar, albite and muscovite. Geochemically the banded rock is enriched in Al_2O_3 (19.89%), Na_2O (5.42%), K_2O (4.15%), F (0.34%), P_2O_5 (1.76%), Li (2200 ppm), Rb (1750ppm), Be (124ppm) and Sn (137 ppm) and by a low grade in Fe_2O_3 (T) (0.58%). The formation of the pockets may have been caused by a thermal gradient involving elementary diffusion. The density difference of the magmatic components and the occurrence of convective currents induce a layered organization with different compositions.

Keywords: Argemela microgranite, aplite, layered rock, lithological facies

1. Introdução

O estudo de rochas graníticas muito diferenciadas ricas em voláteis com mineralizações disseminadas (Sn, Li, Be, Nb e Ta), tem sido alvo de grande interesse. Desta forma, o microgranito da Argemela é um exemplo extraordinário deste tipo de litologias pois regista teores altos em voláteis.

O microgranito da Argemela aflora como uma pequena intrusão de uma rocha porfirítica que possui mineralogia e composição química típicas de um pegmatito litinífero com cassiterite e columbite (Charoy e Noronha 1996). O recente desenvolvimento de uma exploração, para a extração de quartzo e feldspato litinífero para a indústria cerâmica, revelou, na extremidade noroeste da intrusão, duas fácies distintas não conhecidas previamente. Uma com textura aplítica (aplito) e outra com uma estrutura bandada.

Neste trabalho tenta-se propor um mecanismo para a formação da fácies bandada considerando o contexto do sistema magmático responsável pelo microgranito da Argemela. Tal foi realizado através do estudo de campo, petrográfico e geoquímico das diferentes fácies de composição granítica que ocorrem na pedreira da Argemela.

2. Geologia Local

O microgranito da Argemela aflora no centro de Portugal, mais propriamente no distrito de Castelo Branco a 15 km a Este da mina da Panasqueira. O microgranito, ocorre num afloramento de forma elíptica, no seio de rochas metassedimentares, do Complexo Xisto-Grauváquico, com baixo grau de metamorfismo (zona da clorite). A norte deste maciço afloram granitos tardi-tectónicos no batólito da Serra da Estrela (Neiva et al., 1987). Além disso, a este deste corpo aflora também o granodiorito do Fundão. No que diz respeito ao contato entre o microgranito e as rochas metamórficas encaixantes, este ocorre de uma forma brusca e bem definida sem qualquer evidência de alteração ou metamorfismo de contacto relacionados com a intrusão do microgranito. Este é uma rocha leucocrata homogénea com quartzo e micas brancas dispersas numa matriz branca de grão fino. A textura, é porfirítica, não exibindo qualquer tipo de fabric interno ou foliação, factos comprovados por estudos de ASM (Sant'Ovaia et al. 2015). Geoquimicamente apresenta as características típicas de um pegmatito peraluminoso enriquecido em Li, P, Sn e Nb (Charoy & Noronha, 1996). Inverno e Ribeiro (1980) descrevem a ocorrência de rochas aplíticas subjacentes ao microgranito considerados por Charoy & Noronha (1996) como diques de alimentação do maciço (*feeders*).

O desenvolvimento da pedreira no sector mais a noroeste do maciço permitiu observar, um material granítico de grão fino, homogéneo, leucocrata, com uma textura aplítica (grão de 5 µm) que designamos de aplito. No contacto entre o aplito e o microgranito desenvolveu-se um *stocksheider*, que demonstra que o aplito é posterior ao microgranito (Fig.1A). Adicionalmente, no interior do aplito foi observado uma bolsada composta por uma rocha com uma estrutura bandada resultante da alternância de bandas brancas com cinzentas (Fig.1B).

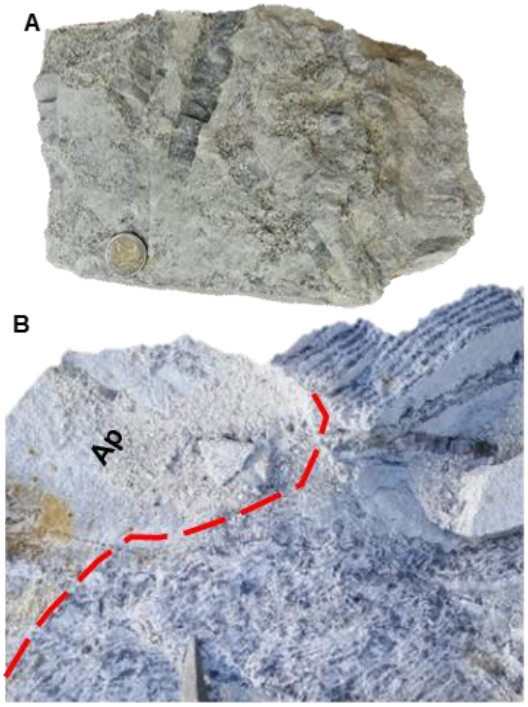


Fig. 1 – A - Exemplo do *stocksheider* no contato entre microgranito e aplito. B – Exemplo de uma bolsada de rocha bandada no seio de aplito (Ap).

3. Materiais e Métodos

De forma a desenvolver este estudo, quatro amostras de aplito e de rocha bandada foram recolhidas de forma a realizar uma análise geoquímica global. Para tal, as amostras recolhidas não apresentavam qualquer tipo de meteorização ou alteração aparente. As análises químicas de rocha total foram realizadas no Activation Laboratories Ltd., em Ancaster, no Canadá. Os métodos usados foram: FUS-ICP para elementos maiores e alguns elementos vestigiais (Sc, Be, V, Sr, Ba); FUS-MS para ETR e Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, Cs, Hf, Ta, W, Ti, Pb, Bi, Th, U; "Fusion specific.ion eletrod-ISE" para o F e "Fusion Na_2O_2" para o Li.

De forma a melhor caracterizar, a rocha bandada foi também realizado um estudo petrográfico com um microscópico ótico de luz refletida e transmitida polarizada, Leica DM LSP ao qual estava acoplada uma câmera Leica com o software LAS EZ 2.0.0 que permitiu observar e identificar as diversas fases minerais.

4. Resultados

4.1. Petrografia

A observação macroscópica da litologia estudada permite propor uma organização típica para a rocha bandada. Cada banda, que designamos por célula unitária, repete-se consecutivamente dando lugar á estrutura bandada. Cada célula tem dimensão centimétrica, e assumindo uma atitude horizontal, com cristais finos, de cor clara, a teto e a muro e ao centro de cor cinzenta.

Ao microscópico, numa célula unitária, as bandas mais claras são compostas por feldspato potássico, albite e rara moscovite. A ortóclase (>600 µm) e a microclina (>400 µm) ocorrem em cristais subédricos e a primeira apresenta macla de *Carlsbad* bem definida. A microclina encontra-se associada frequentemente a pequenos cristais de moscovite. A albite (>200 µm), apresenta formas subédricas, estando interligada com os cristais de ortóclase. A moscovite (<50 µm), ocorre em geral a bordejar cristais de microclina. O quartzo só corre nas bandas cinzentas (>1 mm) exibindo formas euédricas a subédricas, preenchendo o centro das bandas e penetrando as bandas brancas (Fig. 2).

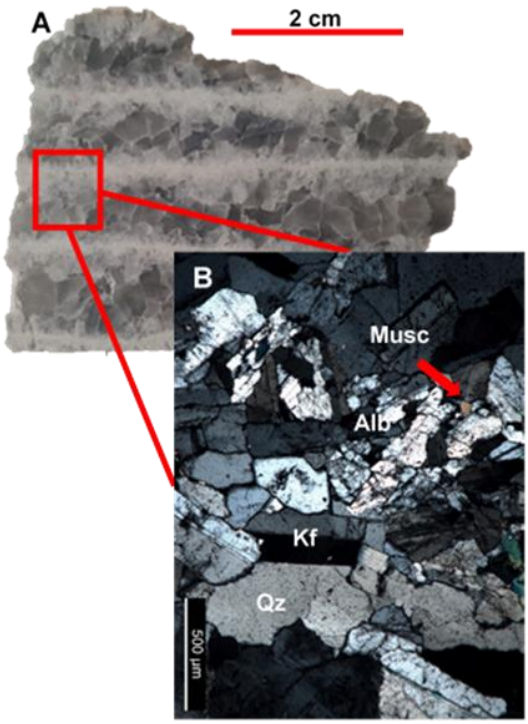


Fig. 2 – A- Exemplo de célula unitária da rocha bandada B- Microfotografia de célula unitária da rocha bandada com quartzo (Qz), albite (Alb), moscovite (Musc), ortóclase (Kf).

4.2. Geoquímica

A geoquímica da rocha bandada demonstra que este apresenta uma composição semelhante ao aplito no que diz respeito ao Na_2O, CaO, P_2O_5, MnO e MgO (Tab. 1).

Apresenta um alto teor em Al_2O_3 (19.89%peso), Na_2O (5.42%peso), K_2O (4.15%peso), F (0.34%peso) e P_2O_5 (1.76%peso) e um baixo teor em Fe_2O_3 T (0.58%peso). Quanto aos elementos traço, apresenta-se enriquecida em Li (2200 ppm), Rb (1750 ppm), Be (124 ppm), Zn (150 ppm), Nb(25.9 ppm), Ta (29.4 ppm), Sn (137 ppm), W (6 ppm). Desta forma com base na sua composição química poderemos classificá-la como uma rocha hiperaluminosa sódica.

A partir da norma CIPW para as diversas litologias é possível comparar a sua composição mineralógica normativa (Tab. 2). A rocha bandada apresenta uma elevada percentagem em corindo devido à sua natureza hiperaluminosa, sendo também importante referir o aumento da composição em ortóclase em relação às restantes litologias devido à presença de

feldspatos potássicos que estão ausentes no microgranito.

Para além disso, é possível observar um enriquecimento em ortóclase do microgranito em relação ao aplito, tal deve-se ao facto de este apresentar na sua composição alguma moscovite. Esta é representada pela ortóclase normativa devido ao seu teor em potássio. Para além disso, quando comparadas as três litologias o microgranito e o aplito apresentam um enriquecimento em albite, o que de facto é comprovado na análise petrográfica.

Tab. 1 – Representação dos elementos maiores pertencentes à rocha bandada, ao aplito, ao microgranito* (média das amostras ARGE4, ARGE5, ARGE7, ARGE8, ARGE11, ARGE12) e diques aplíticos* (média das amostras Ap dyke1, Ap dyke2). (*) dados de Charoy e Noronha (1996)

	Rocha bandada (%)	Aplito (%)	Microgranito* (%)	Diques aplíticos *(%)
SiO_2	66.67	69.00	69.32	70.33
Al_2O_3	19.89	18.37	17.56	18.10
Fe_2O_3(T)	0.58	0.23	0.33	0.44
MnO	0.04	0.04	0.05	Nd
MgO	0.04	0.03	Nd	0.04
CaO	0.06	0.08	0.06	0.30
Na_2O	5.42	7.06	5.69	8.62
K_2O	4.15	2.08	2.71	0.93
P_2O_5	1.76	1.09	1.50	0.43
F	0.34	0.33	0.85	0.10
LiO_2	0.47	0.42	0.80	0.02
LOI	1.81	1.82	1.83	0.92
Total	101.2	100.55	100.70	100.23

Tab. 2 – Representação da média da composição mineralógica obtida através da norma CIPW.

	Rocha bandada	Aplito	Microgranito
Quartzo	19.98	20.62	20.30
Corindo	6.73	4.66	5.69
Ortóclase	25.47	12.71	19.08
Albite	47.63	61.78	54.72
Hiperstena	0.08	0.08	0.08
Apatite	0.11	0.15	0.13
Soma	100.00	100.00	100.00

5. Discussão e Conclusões

Tendo em conta os resultados obtidos em petrografia e em geoquímica é possível comparar a rocha bandada em estudo com o pegmatito listrado, associado a um endogranito muito diferenciado, descrito na mina de tungsténio Santa Comba (Galiza em Espanha), por Gouanvic e Gagny (1983). Estes autores propuseram que este tipo de litologia bandada também ocorre no interior de bolsadas devido a um gradiente térmico e ao campo gravitacional. Tal, deverá também ter ocorrido no sistema magmático do microgranito da Argemela. Devido a um gradiente térmico que ocorre a partir das paredes das bolsadas o magma diferenciou-se por difusão elementar. Desta forma, a diferença de densidades dos componentes minerais e a presença de um gradiente geotérmico provocam a ocorrência de células de convecção. Os circuitos convectivos quando submetidos ao campo gravitacional provocam a organização em bandas interestratificadas. A interface plana que separa duas bandas sucessivas é definida pela sobreposição de um nível ricos de feldspatos e um nível de quartzo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao projeto POCTEP- Interreg Project 0284_ESMIMET_3_E "Development of exploitation environmental and energy techniques in metallic mining" pelo apoio financeiro. Luís Lima tem uma bolsa financiada por este projeto. Os autores também agradecem ao Instituto de Ciências da Terra (ICT), Pólo Porto pela utilização dos seus laboratórios para a realização dos estudos para este trabalho.

Referências

Charoy, B., Noronha, F., 1996. Multistage growth of a rare-element, volatile-rich microgranite at Argemela (Portugal), Journal of Petrology, 37, 73-94.

Gouanvic, Y., Gagny, C., 1983. Étude d'une aplo-pegmatite litée à cassiterite et wolframite, magma différencié de l'endogranite de la mine de Santa Comva (Galice, Espagne). Bulletin Societé Géologique de France, XXV nº 3, 335-348.

Inverno C.M.C., Ribeiro M.L., 1980. Fracturing and vein system in Minas da Argemela (Fundão), Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 66, 185-193.

Neiva, A. M. R., Neiva, J. M. C. & Parry, S. J., 1987. Geochemistry of the granitic rocks and their minerals from Serra da Estrella, Central Portugal., Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 439-454.

Sant'Ovaia, H., Dória, A., Noronha, F., 2015. Emplacement of Argemela microgranite(Central Portugal): Constraints from AMS data and fluid inclusion planes. 15th International SGEM GeoConference.

Geoquímica de rocha total dos pórfiros graníticos de Vila Pouca de Aguiar (norte de Portugal), integrada com análise petrográfica e microanálise de raios-X

Whole-rock geochemistry of the Vila Pouca de Aguiar granitic porphyries (northern Portugal), integrated with petrographic and SEM-EDS analysis

Oliveira, A.[1,2]*, Martins, H.C.B.[1,2], Sant'Ovaia, H. [1,2]

[1] Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, DGAOT, Rua do Campo Alegre, s/n, 4169-007 Porto, Portugal
[2] Instituto de Ciências da Terra, Polo do Porto, Rua do Campo Alegre, s/n, 4169-007 Porto, Portugal
* up201107754@fc.up.pt

Resumo: Em Vila Pouca de Aguiar existem dois pórfiros de composição granítica/riolítica os quais intruem o granito biotítico, pós-tectónico de VPA. Ambos apresentam orientação aproximada N-S, sendo designados pórfiros de Loivos e de Póvoa de Agrações.
Os pórfiros de VPA exibem textura porfirítica com matriz microcristalina. A sua paragénese mineral é composta por quartzo + feldspato potássico + plagióclase + moscovite (sericite) + biotite + máficos + apatite ± clorite ± zircão ± monazite ± alanite ± opacos. No entanto, com recurso a SEM-EDS, foi possível identificar minerais raros de provável origem hidrotermal, nomeadamente fosfatos de Fe, Al e Mn (childrenite + scorzalite??), e fosfatos de Na, Mn e Fe (gayite??).
A análise geoquímica de rocha total revelou teores mais elevados em SiO_2, Fe_2O_3t, MgO, K_2O, e TiO_2 em Loivos, e teores mais altos em Al_2O_3, Na_2O, P_2O_5, e MnO em Póvoa de Agrações. Ambos apresentam um cariz peraluminoso altamente félsico, uma composição típica de um contexto pós-orogénico, e enriquecimento em Be, Rb, Sn, Cs, Nb, Ta e W. Os espetros de ETR são paralelos, com um perfil de fracionamento geral fraco e com forte anomalia negativa em Eu. Os diagramas multielementares evidenciam também perfis paralelos, anomalias positivas em elementos HFS, e anomalias negativas em LILE.

Palavras-chave: pórfiros graníticos, Vila Pouca de Aguiar, geoquímica de rocha total, alteração hidrotermal

Abstract: In Vila Pouca de Aguiar there are two porphyries of granitic/rhyolitic composition that intrude the biotite-rich, post-tectonic, VPA granite. Both are N-S trending, being designated Loivos and Póvoa de Agrações porphyries.
The VPA porphyries exhibit porphyritic texture and microcrystalline groundmass. Their characteristic mineral assemblage is composed of quartz + K-feldspar + plagioclase + muscovite (sericite) + biotite + mafic minerals + apatite ± chlorite ± zircon ± monazite ± allanite ± opaque minerals. However, through SEM-EDS, some rare minerals of probable hydrothermal origin have been identified, namely Fe, Al and Mn phosphates (childrenite + scorzalite??), and Na, Mn and Fe phosphates (gayite??).
Whole-rock geochemistry analysis revealed higher SiO_2, Fe_2O_3t, MgO, K_2O, and TiO_2 contents in Loivos, and higher Al_2O_3, Na_2O, P_2O_5, and MnO contents in Póvoa de Agrações. Both porphyries present a highly felsic peraluminous nature, a chemistry typical of a post-orogenic setting, and enrichment in Be, Rb, Sn, Cs, Nb, Ta and W. REE spectra are parallel, with general weak fraccionation, and pronounced negative Eu anomalies. Multielemental diagrams are also parallel, showing positive anomalies in HFS elements, and negative anomalies in LILE.

Keywords: granitic porphyries, Vila Pouca de Aguiar, whole-rock geochemistry, hydrothermal alteration

1. Introduction

Porphyries are igneous, subvolcanic, felsic rocks which display porphyritic texture. Although the presence of these lithologies throughout the Central Iberian Zone (CIZ) has been described in both Portugal (e.g. Sant'Ovaia et al., 2011) and Spain (e.g. Corretgé & Suárez, 1994), very few studies about them have been conducted. In the Portuguese sector of the CIZ, porphyries occur either as vein-like structures or masses.

In the present study, we report whole-rock geochemistry data regarding the two vein-like granitic/rhyolitic porphyries which outcrop in the Vila Pouca de Aguiar region and their correlation with petrographic and SEM-EDS observations.

2. Geological Setting

The Vila Pouca de Aguiar region (northern Portugal, located at approximately 117 km NE of Porto) is situated in the transition between the CIZ and the Galiza Trás-os-Montes zone (GTMZ), the first being composed of autochthonous formations, and the second represented by allochthonous and parautochthonous formations of the Variscan belt (Ribeiro et al., 2006). According to the Geological Map of Portugal 6-D, scale 1:50 000, there are two porphyries of granitic/rhyolitic composition, which intrude the post-tectonic, biotite-rich, medium to coarse grained, Vila Pouca de Aguiar (VPA) phaneritic porphyritic granite (299 ± 3 Ma; Martins et al., 2009). Both veins are N-S trending, named as Loivos and Póvoa de Agrações porphyries (at west and at east, respectively) (Fig. 1). The Loivos porphyry extends for more than 7 km, while Póvoa de Agrações has an extension of nearly 6.5 km. Through field observation it was possible to confirm that the Loivos porphyry only intersects the VPA granite, presenting in certain outcrops a spacially associated microgranitic facies. However, the Póvoa de Agrações porphyry not only intrudes the previously mentioned granite, but also quartzphyllites which compose the Santa Maria de Émeres Unit (Lower to Upper Silurian; Sant'Ovaia et al., 2011), presenting occasionally a very fine grained, compact, and banded lithology in close association.

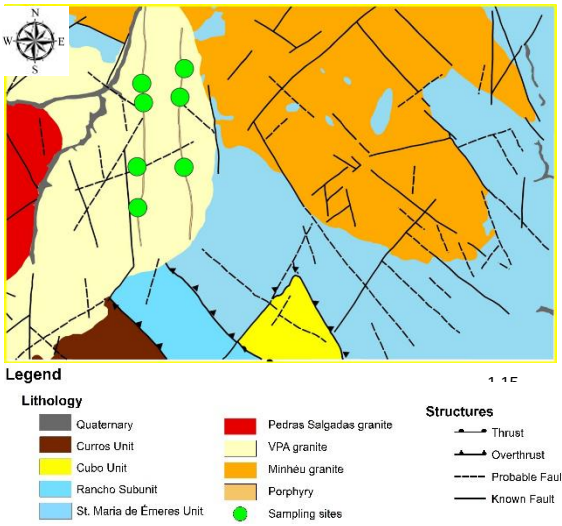


Fig. 1 – Simplified geological map of the Loivos region (Geological Map of Portugal 6-D, scale 1:50000, Vila Pouca de Aguiar).

3. Petrography

Under optical microscopy, the granitic/rhyolitic nature of the porphyries was verified: both present a mineral assemblage of quartz + K-feldspar (orthoclase or adularia) + plagioclase (An_0 – An_8) + muscovite (sericite) + biotite + mafic minerals (unidentified) + apatite ± chlorite ± zircon ± monazite ± allanite ± opaque minerals.

Both porphyries are porphyritic, however the groundmass in Póvoa de Agrações is more microcrystalline. Other textural aspects singular to these rocks include: "drop-like" textures in quartz groundmass; groundmass grains aligned around quartz and K-feldspar microphenocrysts and phenocrysts; corrosion gulfs; granophyric texture; rapakivi and antirapakivi; glomeroporphyritic texture; kinks and cleavage bending in mica grains; and symplectitic texture.

4. SEM-EDS analysis

Scattering electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy were performed in the IMICROS laboratory, CEMUP, Porto.

EDS analysis on opaque minerals revealed an ilmenite [$FeTiO_3$] and brookite or anatase [TiO_2] composition, both presenting high grades (weight %, in semiquantitative analysis) in Nb and Ta.

In the Póvoa de Agrações porphyry some minute amounts of cassiterite [SnO_2] and

columbite-tantalite [$(Mn,Fe)(Ta,Nb)_2O_6$] were detected. This facies is also the only one presenting rare Fe-Mn-Al/Na phosphate minerals (childrenite + scorzalite + gayite??), which are typical of hydrothermally altered granitic rocks (Petrík et al., 2011).

5. Whole-rock geochemistry

A total of 10 samples, 4 from the Loivos porphyry, 4 from Póvoa de Agrações, and 2 of the banded lithology, were analysed through ICP-MS after dissolution with lithium metaborate/tetraborate at Actlabs, Ontario, Canada.

5.1 Major and minor elements

By comparing both porphyries it was verified that Loivos is richer in SiO_2 (72.83-74.15%), Fe_2O_3t (1.01-1.10%), MgO (0.15-0.17%), K_2O (4.49-4.72%), and TiO_2 (0.097-0.102%), while Póvoa de Agrações has the highest Al_2O_3 (14.98-15.83%), Na_2O (3.77-4.64%), P_2O_5 (0.28-0.76%), and MnO (0.047-0.062%) contents. The results for major and minor elements do not reveal any evolutionary trend between both porphyries.

Based on the classification proposed by Frost et al. (2001), all analysed samples are ferroan, alkali-calcic, peraluminous (ASI between 1.3 and 1.6), and highly felsic (Villaseca et al., 1998).

According to the geotectonic classification of Batchelor & Bowden (1985), the three facies fall in the transition between the syn-collision and post-orogenic/anorogenic fields (Fig. 2).

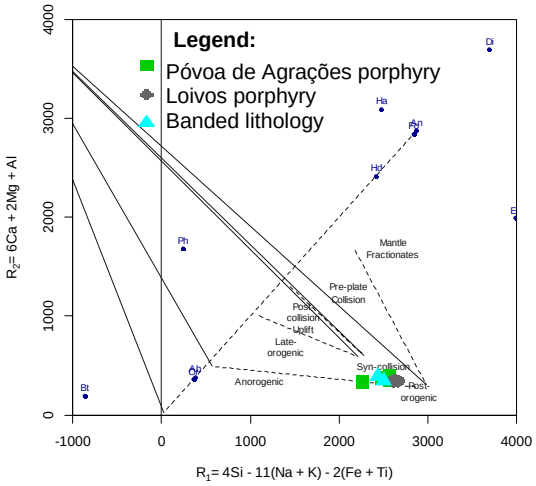


Fig. 2 – Projection of the analysed samples in the Batchelor & Bowden (1985) diagram.

5.2 Trace elements

The VPA porphyries reveal high contents in rare metal, incompatible elements such as Be, Rb, Sn, Cs, Nb, Ta and W. Despite the small distance between veins (about 1 km), this enrichment is cleary more pronounced in Póvoa de Agrações (Be: 20-49 ppm; Rb: 856-1000 ppm; Sn: 151-214 ppm; Cs: 84.1-271 ppm; Nb: 35-53 ppm; Ta: 28-35.5 ppm; W: 6-16 ppm). The banded lithology presents a similar trace element composition to this porphyry. Just as indicated before, there is no discernible evolutionary trend marked by the trace elements.

Both porphyries and the banded lithology are depleted in REE (∑REE = 20.33-45.27 ppm) when compared to the VPA granite (∑REE = 114.74-190.68 ppm; Martins et al., 2009). The REE spectra reveal a general weak fraccionation ($3.93<(La/Yb)_N<5.91$), a stronger HREE fraccionation ($1.27<(Gd/Yb)_N<2.06$) than in LREE ($1.83<(La/Sm)_N<2.63$), and pronounced negative anomalies in Eu ($0.15<(Eu/Eu^*)_N<0.25$). The banded lithology is the poorest in REE, while the Loivos facies is the richest. All REE diagrams show parallel patterns (Fig. 3).

By comparing the composition of both porphyries to the Bulk Continental Crust standard of Taylor & McLennan (1995), and the Primitive Mantle composition determined by McDonough & Sun (1995), the resulting multielemental diagrams display clear positive anomalies in HFS elements (Nb, Ta, U), Cs, P and Pb, and clear negative anomalies in LIL elements (Ba, Sr). These diagrams also reveal parallel patterns for the porphyries and the banded lithology.

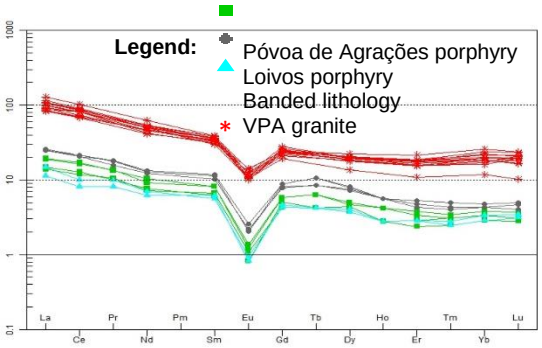


Fig. 3 – REE spectra of the analysed samples. Normalization according to Boynton (1984).

6. Final remarks

Spatial proximity, geometry, petrography, REE spectra and multielemental diagrams might imply an eventual genetic link between both porphyries. By comparing the data of the present study to the analytical results published in Martins et al. (2009), the main achieved conclusion is that both porphyries did not derive from the same source which originated the VPA, post-tectonic granite. Field observations, petrography and the geochemical results indicate that the banded lithology is the Póvoa de Agrações porphyry without any phenocrysts.

Textural elements such as rapakivi and antirapakivi (Stimac & Wark, 1992), the general weak fraccionation in REE spectra, and the clear positive anomaly in Pb may suggest that the melt from which the porphyries crystallized resulted from mixing of different magmas.

Both porphyries have suffered hydrothermal alteration, as evidenced by their low Nb/Ta and K/Rb values (Ballouard et al., 2016), and petrographic characteristics such as rubefaction, muscovitization, sericitization and the occurence of rare phosphates. In Póvoa de Agrações this alteration is clearly more developed.

The Vila Pouca de Aguiar porphyries have high contents in rare metal, incompatible elements (Be, Rb, Sn, Cs, Nb, Ta and W), with the majority of them fractionated in Fe-Ti oxides such as ilmenite and brookite/anatase, or cassiterite and columbite-tantalite crystals. Despite the narrow proximity between veins, Póvoa de Agrações shows significantly higher contents of those elements. This difference could be related to the magmatic and post-magmatic events which affected the chemistry of these rocks.

We are aware that further results, namely more field work, other trace elements, SEM-EDS and isotopic data, may help to understand the differences between the two porphyries.

Acknowledgments

The authors would like to thank funding provided by FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia) through an individual PhD grant (SFRH/BD/138818/2018), and ICT (Instituto de Ciências da Terra), project COMPETE 2020 (UID/GEO/04683/2013), reference POCI-01-0145-FEDER-007690.

References

Ballouard, C., Poujol, M., Boulvais, P., Branquet, Y., Tartese, R., Vigneresse, J. L., 2016. Nb-Ta fractionation in peraluminous granites: A marker of the magmatic-hydrothermal transition. Geology, 44(3), pp. 231-234.

Batchelor, R. A. & Bowden, P., 1985. Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters. Chemical Geology, 48, pp. 43–55.

Boynton, W. V., 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. (Eds.), Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, pp 63-114.

Corretgé, L. G. & Suárez, O., 1994. A Garnet-Cordierite Granite Porphyry Containing Rapakivi Feldspars in the Cabeza de Araya Batholith (Extremadura, Spanish Hercynian Belt). Mineralogy and Petrology, 50, pp. 97-111.

Frost, B. R., Barnes, C. G., Collins, W. J., Arculus, R. J., Ellis, D. J., Frost, C. D., 2001. A Geochemical Classification for Granitic Rocks. Journal of Petrology, vol. 42, 11, pp. 2033-2048.

Martins, H. C. B., Sant'Ovaia, H., Noronha, F., 2009. Genesis and emplacement of felsic Variscan plutons within a deep crustal lineation, the Penacova-Régua-Verín fault: an integrated geophysical and geochemical study (NW Iberian Peninsula). Lithos, 111, pp. 142-155.

McDonough, W. & Sun, S. S., 1995. The composition of the Earth. Chem Geol, 120, pp. 223-253. DOI: 10.1016/0009-2541(94)00140-4.

Petrík, I., Kubiš, M., Konečný, P., Broska, I., Malachovský, P., 2011. Rare phosphates from the Surovec Topaz – Li-Mica microgranite, Gemeric unit, Western Carpathians, Slovak Republic: Role of F/H_2O of the melt. The Canadian Mineralogist, vol. 49, pp. 521-540. DOI: 10.3749/canmin.49.2.521.

Ribeiro, A., Pereira, E., Rodrigues, J., 2006. Tectónica. In: Pereira, E. (coord.) Carta Geológica de Portugal, Notícia Explicativa da folha 2, Publ. IGN/INETI, Lisboa, pp. 69-76.

Sant'Ovaia, H., Ribeiro, M. A., Martins, H., Noronha, F., 2011. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50000. Notícia Explicativa da folha 6-D (Vila Pouca de Aguiar). Laboratório Nacional de Energia e Geologia, 37 pp.

Stimac, J. A. & Wark, D. A., 1992. Plagioclase mantles on sanidine in silicic lavas, Clear Lake, California: Implications for the origin of rapakivi texture. Geol. Soc. Am. Bull., 104, pp. 728-744.

Taylor, S. R. & McLennan, S. M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. Reviews in Geophysics, 33, pp. 241-265. DOI: 10.1029/95RG00262.

Villaseca, C., Barbero, L., Herreros, V., 1998. A re-examination of the typology of peraluminous granite types in intracontinental orogenic belts. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Earth Sciences, 89, pp. 113–119.

Evidência para a existência de distintas fontes mantélicas alimentando o magmatismo recente (< 5 Ma) da Crista Madeira-Tore

Evidence for variable mantle sources feeding the young (< 5 Ma) magmatism at Madeira-Tore Rise

Rosa, A.R.[1]*, Pinto Ribeiro, L. [2,3], Mata, J. [1,4]

[1] FCUL - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal
[2] EMEPC – Estrutura de Missão para a Extensão da Plataforma Continental, 2770-047 Paço de Arcos, Portugal
[3] GeoBioTec Research Center, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[4] IDL - Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal
* anaritasrosa22@gmail.com

Resumo: A Crista Madeira-Tore (CMT) constitui um dos principais elementos morfológicos da bacia do Atlântico Norte, tratando-se de uma importante cadeia de montes submarinos que se estende por cerca de 1000 km na direção NNE-SSW, entre o Complexo de Tore, ao largo de Portugal Continental, e a latitude da ilha da Madeira. Este extenso alinhamento vulcânico terá sido formado durante o Cretácico, registando atividade magmática até há cerca de 0.5 Ma. Desde 2001, várias campanhas oceanográficas têm vindo a amostrar os montes submarinos da CMT. Entre estas inclui-se a campanha EMEPC\PEPC\Luso\2012 com o ROV Luso, durante a qual foram amostrados os montes submarinos Rugoso, Jo Cousin e Pico Pia, localizados sobre o alinhamento principal da CMT. A análise geoquímica dos elementos maiores e traço e de isótopos de Sr e Nd das amostras colhidas permite agora reconhecer novas evidências para a existência de fontes mantélicas com composição distinta alimentando o magmatismo da CMT, mesmo quando considerado o magmatismo com < 5 Ma, ocorrente em áres restritas. Este estudo contribui para o avanço do conhecimento acerca da variabilidade das fontes mantélicas e dos processos de magmatogénese responsáveis pela origem desta estrutura.

Palavras-chave: Crista Madeira-Tore, montes submarinos, Oceano Atlântico, Geoquímica de elementos maiores e traço, Isótopos de Sr e Nd

Abstract: Madeira-Tore Rise (MTR) is one of the most prominent structures occorruing in the North Atlantic's basin, corresponding to an important seamount chain that extends for about 1000 km along a NNE-SSW direction, between the Tore Complex, on the off-shore of Portugal mainland, and the vicinity of Madeira Island. This large volcanic alignment was initially formed during the Cretaceous, recording magmatic up to 0.5 Ma. Since 2001, several research campaigns sampled the seamounts along the MTR. These included the EMEPC\PEPC\Luso\2012 campaign with ROV Luso, during which sampling was carried out in Rugoso, Jo Cousin and Pico Pia seamounts, which grew on the top of MTR. Major and trace element geochemistry coupled with Sr and Nd isotopic data obtained in these samples emphasise the existence of distinct mantle sources compositions feeding the MTR magmatism, even when considering magmatism with less than 5 Ma, erupted in small areas. This study contributes to the understanding of the mantle source variability and magmagenesis processes responsible for the origin of this structure.

Keywords: Madeira-Tore Rise, seamounts, Atlantic Ocean, Major and minor element geochemistry, Sr and Nd isotopes

1. Introduction and geological setting

Madeira-Tore Rise (MTR) is a bathimetric anomaly raising from the deep ocean floor to a depth of ~2000 m and extending for ~1000 km from the vicinity of the Madeira Archipelago (south) to the Tore Complex (north) (Fig. 1). This alignment is approximately coincident with J anomaly, allowing to consider that is was initially formed at about 125 - 130 Ma, a percept endorsed by gravimetric data (Peirce & Barton, 1991). However, superimposed on this structure a significant number of volcanic seamounts occur with much younger ages, down to ≈ 0.5 Ma (Fig. 1). Many of these young seamounts were studied by Merle et al. (2006, 2009, 2018) and Geldmacher et al. (2006), revealing the significant presence of volcanism younger than 5 Ma for most (see Fig. 1).

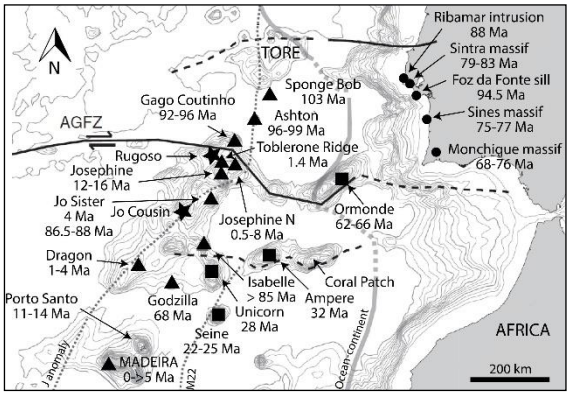


Fig. 1 – Bathymetric map of the Madeira-Tore Rise and surrounding seamounts (modified from Merle et al., 2018). The main alignment seamounts are represented by triangles, neighboring alkaline onshore seamounts by squares, SW Portuguese intrusions by circles and seamounts named during the EMEPC campaign by stars.

During the Portuguese EMEPC\PEPC\Luso\2012 campaign two seamounts were sampled for the first time and named as Rugoso and Jo Cousin. Rugoso is located in the central sector of the MTR, in the vicinity of the Azores-Gibraltar Fracture Zone (AGFZ), whereas Jo Cousin is located more to the south, in the southern sector of the MTR. During the 2012 campaign, sampling was also carried out in Pico Pia, a small volcanic building located on the west flank of Josephine North seamount. Although Pico Pia was studied before by Geldmacher et al. (2006), new analyses were perfomed and included in this work.

2. Major and trace elements composition

The analysed samples from the three studied seamounts are alkaline character (Fig. 2), presenting variable SiO_2-undersaturated compositions (normative ne from 5.8 % to 32.4 %; Lc up to 9.5 %). Lavas from Rugoso are the most evolved, ranging from basic to intermediate (SiO_2 = 50.68 - 56.63 %) and corresponding to nephelinites s.s. and phonolites, according with TAS diagram of Le Bas et al. (1986; Fig. 2). These samples present Mg# ranging from 42.1 to 29.5. Conversely, lavas from Pico Pia are the least evolved, being considered ultramafic (SiO_2 = 41.07 - 41.29 %) and corresponding to melanephelinites (Fig. 2), with Mg# = 62.2 - 58.1. Jo Cousin lavas are basic (SiO_2 = 45.84 - 46.57 %), consisting of alkali basalts (Fig. 2) with Mg# = 68.5 - 61.2.

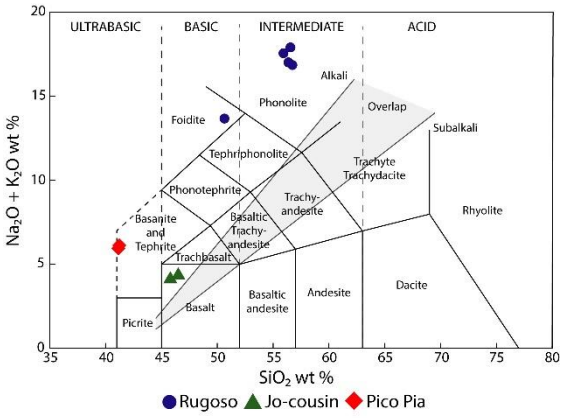


Fig. 2 – Total alkali-silica (TAS) diagram for the samples of Rugoso, Jo Cousin and Pico Pia (Le Bas et al., 1986). Samples plotting in the basanite+tephrite and foidite fields were discriminated according with Le Bas (1989).

Lavas from the three seamounts display significant enrichment in incompatible elements, a typical feature of OIB-type magmatism (Fig. 3). For all samples, REE occur significantly fractionated, with the LREE being more enriched than the MREE and HREE (e.g. $(La/Lu)_N$ = 15.15 -47.88). Jo Cousin shows the lower $(La/Lu)_N$ ratio (15.15 - 17.78), whereas Rugoso and Pico Pia present higher ratios (16.45 - 47.88 and 31.89 - 40.05, respectively). The high LREE/HREE ratios could reflect the

presence of residual garnet in the mantle source, which is supported by the high $(Tb/Yb)_N$ ratios (10.1 - 13.1) characterizing the least evolved rocks (SiO_2 < 53 %), since Yb, in opposition to Tb, is highly compatible with this mineral (e.g. Wang et al., 2002).

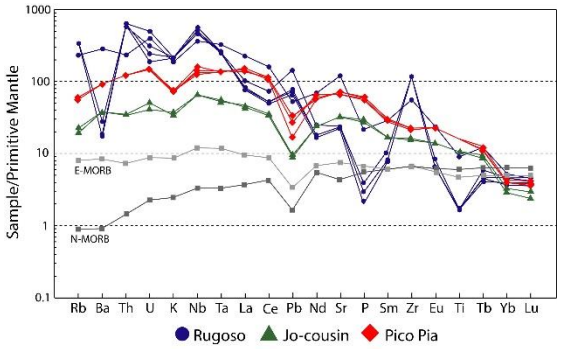


Fig. 3 – Primitive mantle normalized trace element patterns for Rugoso, Jo Cousin and Pico Pia. Normalization values from McDonough & Sun (1995). E-MORB and N-MORB values from Sun & McDonough (1989).

As described for other seamounts of the MTR (e.g. Geldmacher et al., 2006), Rugoso, Jo Cousin and Pico Pia lavas show enrichment in Nb and Ta relatively to LILE (e.g. K, Rb, Pb) and LREE (Fig.3), which is demonstrated by the $(Rb/Nb)_N$ = 0.30 - 0.75 and $(La/Nb)_N$ = 0.15 - 1.14. This suggests the contribution of an HIMU-type component to the mantle source (Geldmacher et al., 2006).

3. Sr and Nd isotope data

Sr and Nd isotope ratios are not fractionated during partial melting and fractional crystallization processes, allowing to assess the degree of homogeneity/heterogeneity of mantle sources. The isotopic data of Rugoso, Jo Cousin and Pico Pia depict intra-seamount cogeneticcy. However, Jo Cousin isotope signatures are clearly distinct from Pico Pia and Rugoso, indicating that Jo Cousin lavas are derived from a mantle source significantly more time-integrated depleted (Fig.4). Moreover, the isotopic signatures of Jo Cousin are the most time-integrated depleted values described for all the seamounts located on the MTR (cf. Geldmacher et al., 2006). Accordingly, they are less enriched in incompatible elements (Fig.3).

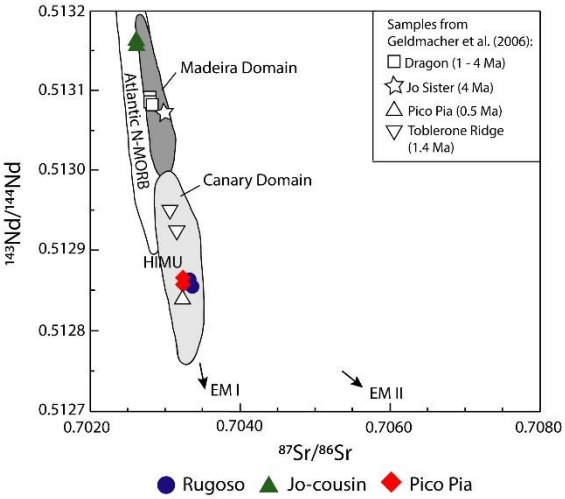


Fig. 4 – $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios of MTR samples in comparison with compositional fields for the Madeira and Canary mantle domains (Geldmacher et al., 2006). The isotopic analysis of other seamounts younger than 5 Ma (Dragon, Jo Sister and Josephine North, the later represented by Pico Pia and Toblerone Ridge) are from Geldmacher et al. (2006).

The MTR magmatism has been attributed to the activity of the Madeira and Canary plumes, yet there is no consistent affiliation of MTR lavas as whole to either the Madeira or the Canary domain (Geldmacher et al., 2006). Sr and Nd isotopic data of the three seamounts were plotted together with the Madeira and Canary isotopic domains (Fig.4). Jo Cousin data ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.7026080 - 0.7026099 and $^{143}Nd/^{144}Nd$ = 0.513159770 - 0.51316431) are within the Madeira domain, which is characterized by $^{87}Sr/^{86}Sr$ and $^{143}Nd/^{144}Nd$ isotope ratios partially overlapping Atlantic N-MORB values. Rugoso ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.7032820 - 0.7033456 and $^{143}Nd/^{144}Nd$ = 0.512856394 - 0.512859887) and Pico Pia isotope data ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.7032267 - 0.7032363 and $^{143}Nd/^{144}Nd$ = 0.512858369 - 0.512865472) are ploted consistently within the Canary domain, which presents higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ and lower $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios, when comparing to the Madeira domain.

The isotopic similarities/differences among the three seamounts seem to reflect some geographic tendency, since Rugoso and Pico Pia, which are located next to each other in the proximity of the AGFZ (central sector of MTR; Fig.1), plot inside the Canary domain, while Jo Cousin, located more to the south (southern sector of MTR),

depict isotopic signatures identical to those of the Madeira domain. The same tendency is also observed if the seamounts described by Geldmacher et al. (2006) are included in the comparison.

The elemental and isotope heterogeneity described for the studied seamounts is observed even when considered only the MTR seamounts that present volcanism younger than 5 Ma (cf. Figs. 1 and 4), analysed by Geldmacher et al. (2006). This heterogeneity is also evident when considering only the Josephine North seamount. Indeed, our Pico Pia samples present distinct isotope values from those analysed by Geldmacher et al. (2006) in this seamount and, also, at the neighboring Toblerone Ridge (1.4 Ma), demonstrating the existence of small-scale mantle heterogeneity in this region.

4. Conclusions

Geochemical analysis of Rugoso, Jo Cousin and Pico Pia allowed the recognition of two different mantle sources feeding the magmatism of the MTR. These mantle sources are recognized even when only considered the young (< 5 Ma) seamounts: (1) a Madeira-type mantle source, with $^{87}Sr/^{86}Sr$ and $^{143}Nd/^{144}Nd$ isotope ratios partially overlapping Atlantic N-MORB, responsible for the magmatism of Jo Cousin; (2) a Canary-type mantle source, with more radiogenic $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios and less radiogenic $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios, responsible for the magmatism of Rugoso and Pico Pia.

Mantle sources feeding the volcanism at Josephine North are characterized by small-scale heterogeneity.

Acknowledgements

This work was supported by EMEPC, who granted the access to the samples collected by ROV Luso in the 2012 EMEPC campaign and to their geochemical analysis.

References

Geldmacher, J., Hoernle, K., Klügel, A., van der Bogaard, P., Wombacher, F., Berning, B., 2006. Origin and geochemical evolution of the Madeira-Tore Rise (eastern North Atlantic). Journal of Geophysical Research. 111(B09206).

Le Bas, M.J., 1989. Nephelinitic and basanitic rocks. Journal of Petrology. 27, 745-750.

Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. Jounal of Petrology. 27, 745-750.

McDonough, W.F., Sun, S., 1995. The composition of the Earth. Chemical Geology. 120, 223-253.

Merle, R., Jourdan, F., Girardeau, J., 2018. Geochronology of the Tore-Madeira Rise seamounts and surrounding areas: a review. Australian Journal of Earth Sciences. 65(5), 591-605.

Merle, R., Jourdan, F., Marzoli, A., Renne, P., Grange, M., Girardeau, J., 2009. Evidence of multi-phase Cretaceous to Quaternary alkaline magmatism on Tore-Madeira Rise and neighbouring seamounts from $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages. Journal of the Geological Society. 166(5), 879-894.

Merle, R., Scharer, U., Girardeau, J., Cornen, G., 2006. Cretaceous seamounts along the continent-ocean transition of the Iberian margin: U-Pb ages and Pb-Sr-Hf isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta. 70(19), 4950-4976.

Peirce, C., Barton, P., 1991. Crustal structure of the Madeira-Tore Rise, eastern North Atlantic-results of a DOBS wide angle and normal incidence seismic experiment in the Josephine Seamount region. Geophysical Journal International. 106(2), 357–378.

Sun, S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Geological Society of London Special Publications. 42(1), 313-345.

Wang, K., Plank, T., Walker, J.D., Smith, E.I., 2002. A mantle melting profile across the Basin and Range, SW USA. Journal of Geophysical Research. 107 (ECV 5, 1-21).

Geoquímica dos Processos Endógenos

Geoquímica de Procesos Endógenos

Apresentações Poster | Presentaciones Póster

Novos dados geoquímicos e isotópicos (Sr-Nd) para o plutonito do Caramulo (Zona Centro-Ibérica)

New geochemical and Sr-Nd isotopic data for the Caramulo pluton (Central Iberian Zone)

Portela, L.[1], Azevedo, M.R.[1], Ribeiro, S.[1], Medina, J.[1], Teixeira, T.[1]

[1] Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências; Unidade de Investigação GeoBioTec (UID/GEO/04035/2019), 3810-193 Aveiro, Portugal
* luispedroportela@ua.pt

Resumo: O plutonito do Caramulo é uma intrusão Varisca sintectónica, implantada em metassedimentos do Ediacariano-Câmbrico Inferior do Complexo Xisto-Grauváquico (Zona Centro-Ibérica) durante o último evento de deformação dúctil (D3). À escala do mapa, apresenta uma estrutura zonada, definida pela ocorrência de quatro fácies distintas de leucogranitos moscovítico-biotíticos (Caramulo, Paredes, Almijofa e M. Alcoba). A isócrona Rb-Sr (rocha-total) obtida neste estudo (311 ± 8 Ma) leva a supor que a idade de intrusão do plutonito poderá ser mais recente do que previamente proposto (326 ± 17 Ma). Os dados de geoquímica de elementos maiores e traço e as assinaturas isotópicas Sr-Nd das quatro unidades graníticas (A/CNK > 1.1; altos conteúdos em SiO2, baixos teores em CaO, MgO, Ba e Sr, 87Sr/86Sri > 0.710, εNd310 = -3.4 a -5.1; TDM = 1.1 – 1.2 Ga) apoiam um envolvimento importante de fontes crustais metassedimentares na sua génese (filiação de tipo-S). Para além disso, o facto de existir um elevado grau de sobreposição entre as assinaturas isotópicas de Nd e as idades modelo TDM destas rochas e as apresentadas pelos materiais encaixantes (εNdi = -4.1 a - 4.5; TDM = 1.2 – 1.4 Ga) sugere uma proveniência a partir de protólitos com composições semelhantes às do Complexo Xisto-Grauváquico.

Palavras-chave: Plutonito do Caramulo, isócrona Rb-Sr (rocha-total), granitos de tipo-S, assinaturas isotópicas Sr-Nd

Abstract: The Caramulo pluton is a Variscan syntectonic intrusion, emplaced into metasediments of Ediacaran–Early Cambrian age of the Schist and Greywacke Complex (Central Iberian Zone), during the last Variscan ductile tectonic event (D3). At map scale, it shows a zonal pattern defined by the occurrence of four distinct facies of muscovite-biotite leucogranites (Caramulo, Paredes, Almijofa e M. Alcoba). The whole-rock Rb-Sr isochron obtained in this study suggests that the pluton emplacement age (311 ± 8 Ma) may be slightly younger than previously proposed (326 ± 17 Ma). Combined whole-rock major- and trace-element data and Sr-Nd isotopic compositions for the different granite units (A/CNK > 1.1; high SiO2 contents, low CaO, MgO, Ba, Sr, 87Sr/86Sri > 0.710, εNd310 = -3.4 to -5.1; TDM =1.1 – 1.2 Ga) support a major involvement of old crustal metasedimentary sources in the genesis of these granites (S-type origin). Furthermore, the significant degree of overlap between the Nd isotopic signatures and TDM ages of the studied granites and those of the adjoining country rocks (εNd310 = -4.1 to -4.5; TDM = 1.2 – 1.4 Ga) suggests a provenance from protoliths with similar composition.

Keywords: Caramulo pluton, Rb-Sr whole-rock isochron, S-type origin, Sr-Nd isotopic signatures

1. Geological setting

The Caramulo pluton is a syntectonic Variscan intrusion cropping out in the western sector of the Central Iberian Zone (Fig. 1).

The pluton was intruded into Ediacaran-Cambrian metasediments of the Schist and Greywacke Complex (Beiras Group), at the southwestern flank of a large, NW-SE trending, antiformal structure formed during the last Variscan deformation event (D3) – the Porto-Viseu antiform, (e.g. Godinho, 1980; Valle Aguado et al., 2005; Azevedo and Valle Aguado, 2006).

According to Godinho (1980), the massif comprises four main types of muscovite-biotite granites: a fine - medium grained facies (Caramulo), occupying the core, a medium grained facies (M. Alcoba), exposed at the northwestern tip of the pluton and two slightly porphyritic medium grained granites (Paredes and Almijofa), occurring along the outer rims of the intrusion (Fig. 1).

.

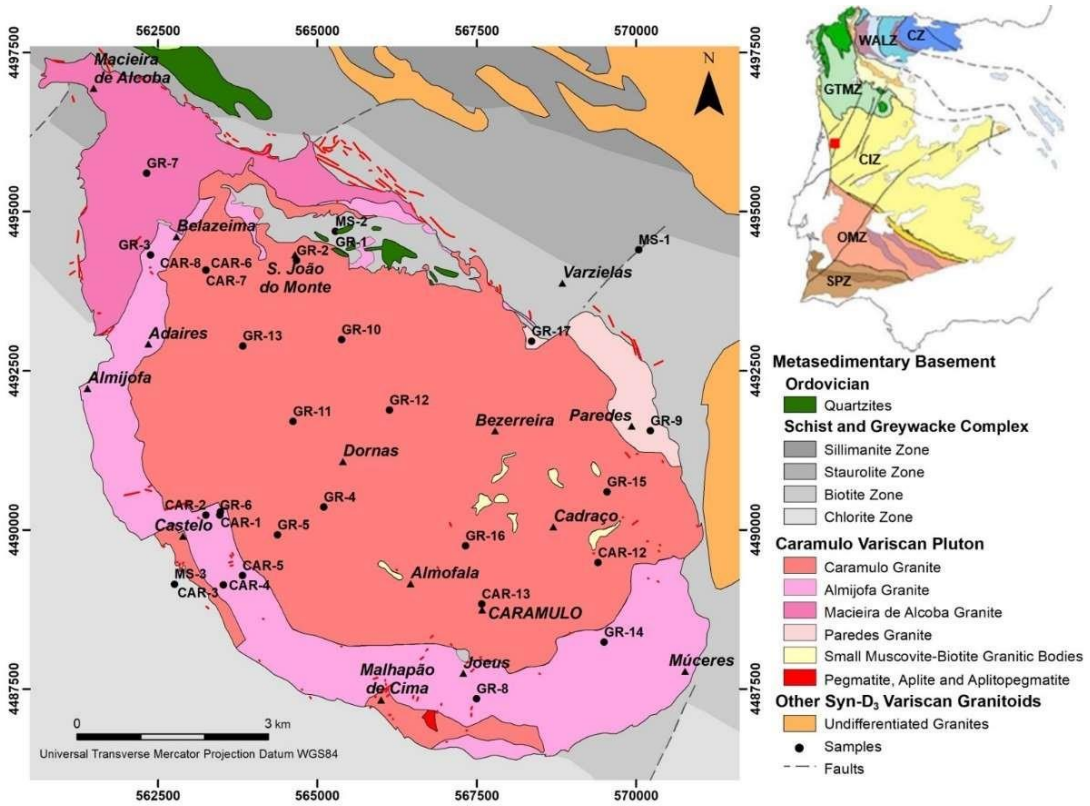


Fig. 1 – Geological sketch map of the Caramulo pluton, showing sample locations (modified from Godinho, 1980). CZ: Cantabrian Zone; WALZ: West Asturian Leonese Zone; GTMZ: Galicia Trás os Montes Zone; CIZ: Central Iberian Zone; OMZ: Ossa Morena Zone; SPZ: South Portuguese Zone.

2. Petrography

All the Caramulo granite facies contain quartz (25-36%), K-feldspar (14-28%), plagioclase (28-42%), muscovite (7-14%) and biotite (2-8%) and accessory amounts of apatite, zircon, monazite and ilmenite (Godinho, 1980). Sillimanite (fibrolite) is present in some samples of the Almijofa and Paredes granites either in mica-rich lepidoblastic layers, disseminated in the granite matrix or as inclusions within muscovite crystals.

Despite their textural and modal diversity, the different granite types display significant petrographic similarities. Quartz is mostly anhedral and exhibits undulose extinction. K-feldspar (perthitic microcline) occurs as anhedral interstitial crystals in the groundmass of all granite units, but may also form subhedral megacrysts in the porphyritic varieties. Plagioclase (oligoclase-albite) is dominantly subhedral, twinned on the albite polysynthetic law and weakly zoned.

Biotite and muscovite are subhedral, lath-shaped and may occur as single isolated flakes or mutually intergrown.

3. Analytical Procedures

Major- and trace-element compositions for representative rock samples of the four granite units were obtained by ICP-AES and ICP-MS, respectively, at the Activation Laboratories, Ltd. (Canada).

$^{87}Sr/^{86}Sr$ and $^{143}Nd/^{144}Nd$ isotope ratios were measured on a VG Sector 54 mass spectrometer at the Laboratory of Isotope Geology of the University of Aveiro. Sr and Nd isotopic ratios were corrected for mass fractionation using $^{86}Sr/^{88}Sr = 0.1194$ and $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$. Repeated analysis of SRM-987 and JNdi-1 international standards yielded average values of $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.710263 \pm 16$ (conf. lim. = 95%) and $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.5121037 \pm 90$ (conf. lim = 95%).

4. Geochemistry

The Caramulo, Almijofa, Paredes and M. Alcoba granites are characterized by very high SiO_2 contents (71-74 wt%), strongly peraluminous compositions (A/CNK = 1.24-1.41) and plot as syenogranites in the R1-R2 classification diagram (Fig. 2).

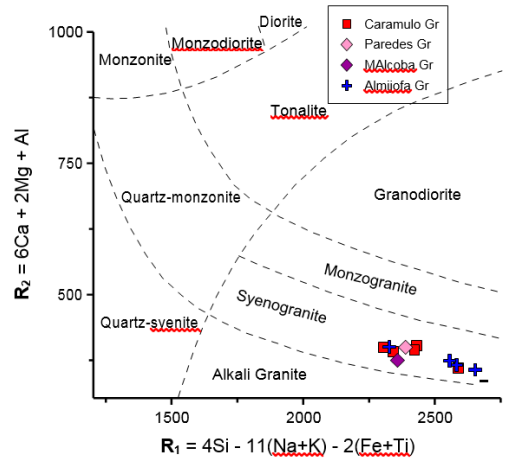


Fig. 2 – R1-R2 diagram for the Caramulo granites (La Roche et al.,1980).

Due to their narrow compositional range, the analysed samples display scatttered distribution patterns in many variation diagrams. However, their MgO, TiO_2, CaO, Ba, Sr, V, Zr, Hf, ΣREE contents tend to decrease regularly with decreasing total Fe_2O_3T and SiO_2, Na_2O, P_2O_5 and Rb show the opposite behavior (Fig. 3), pointing to fractionation of feldspar, biotite and accessory minerals during magmatic evolution.

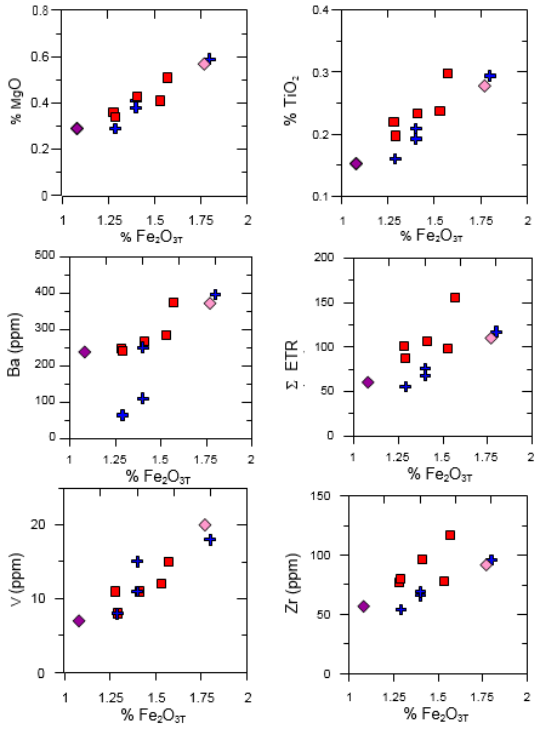


Fig. 3 – Selected major- and trace-element variation diagrams for the Caramulo granites. Symbols as in Figure 2.

In addition, the presence of a significant degree of compositional overlap between samples from the different individual units (Fig. 3) suggests that the zonal pattern observed at map scale may reflect changes in mineral stability during cooling and crystallization and not a true magmatic zoning pattern.

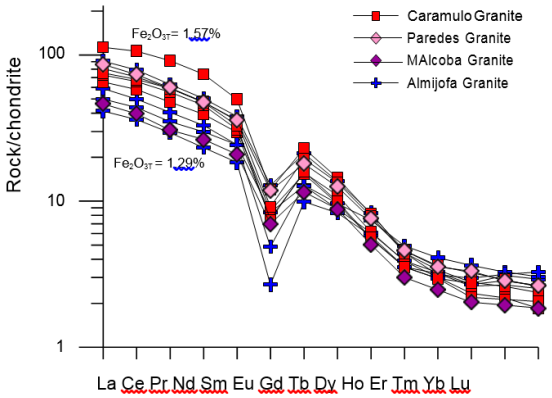


Fig. 4 – REE normalized patterns for the Caramulo granites. Normalization constants from Evensen et al. (1978).

As illustrated in Figure 4, the REE chondrite normalized patterns for the analysed samples are sub-parallel, moderately to strongly fractionated (La_N/Yb_N = 13.37–38.81) and display increasing Eu negative

anomalies with magmatic differentiation (Eu/Eu* = 0.45–0.19), corroborating the possible involvement of plagioclase, monazite and zircon in the fractionating assemblage.
Overall, the obtained geochemical data indicate that the Caramulo granites correspond to S-type granites (with no well-defined magmatic zonation pattern), derived from partial melting of supracrustal metasedimentary protoliths.

5. Sr-Nd isotopic data

Despite the high mobility of Rb and Sr during post-magmatic processes, the Rb-Sr isotopic data for seven samples of the Caramulo pluton yielded a Rb-Sr whole-rock isochron of 310.8 ± 8.2 Ma with a MSWD of 1.9 (Model 1, ISOPLOT, Ludwig, 2003) (Fig. 5).

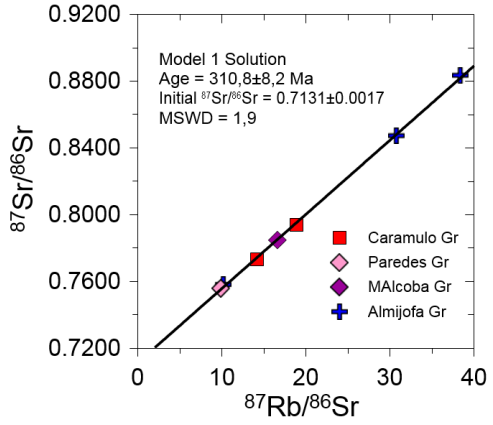


Fig. 5 – Rb-Sr whole-rock isochron for the Caramulo granites.

The associated initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio (0.7131 ± 17) provides compelling evidence of an S-type origin for the studied granites.
Although the precise age of the intrusion needs further confirmation through ID-TIMS U-Pb zircon and monazite ages, the obtained Rb-Sr whole-rock isochron (310.8 ± 8.2 Ma) suggests that pluton emplacement could have occurred slightly later than 326 ± 12 Ma, as previously proposed by Medina (1996) and Tassinari et al. (1996).
Moreover, the εNd_{310} values and TDM ages for the different units of the Caramulo pluton (εNd_{310} = -3.4 to -5.1; TDM = 1.1 – 1.2 Ga) show a significant degree of overlap with those of the adjoining metasediments of the Schist and Greywacke Complex (εNd_{310} = -4.1 to -4.5; TDM = 1.2 - 1.4 Ga).
This supports a derivation through moderate degrees of partial melting of the Ediacaran-Cambrian metasediments for the Caramulo granites.

6. Conclusions

The Caramulo pluton is a syn-D_3 Variscan intrusion comprising four main granite units (Caramulo, Paredes, Almijofa and M. Alcoba). The Rb-Sr whole-rock isochron obtained in this study points to a pluton emplacement age of 310.8 ± 8.2 Ma. Combined geochemical and Sr-Nd isotopic evidence reveals that the different facies of the massif correspond to S-type muscovite–biotite leucogranites formed at mid crustal levels, through partial melting of metasedimentary protoliths similar to the adjoining Ediacaran – Cambrian metasediments.

References

Azevedo, M.R., Valle Aguado, B., 2006. Origem e instalação de granitóides variscos na Zona Centro-Ibérica. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P. e Kullberg, J.C. (Eds.). Geologia de Portugal no contexto da Ibéria, Univ. de Évora, 107-121.

Evensen, N.M., Hamilton, P.J., O'Nions, R.K., 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta 42/8: 1199-1212.

Godinho, M.M., 1980. O Plutonito do Caramulo: contribuição para o seu conhecimento. Tese de Doutoramento, Fac. de Ciências e Tecnologia da Univ. de Coimbra, Coimbra, 269 pp.

La Roche, H., Leterrier, J. Grandclaude, P., Marchal, M., 1980. A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagram and major element analysis. Its relationships with current nomenclature. Chem. Geol. 29: 183-210.

Ludwig, K. R., 2003. Users manual for Isoplot 3.00, Berkeley Geochronology Center Special Publication 4: 70 pp.

Medina, J., 1996. Contribuição para o conhecimento da geologia do grupo das Beiras (CXG) na região do Caramulo-Buçaco (Portugal central). Tese de Doutoramento, Univ. de Aveiro, Aveiro, 202 pp.

Tassinari, C., Medina, J., Pinto, M.S., 1996. Rb-Sr and Sm-Nd geochronology and isotope geochemistry of Central Iberian metasedimentary rocks. Geologie en Mijnbouw 75: 69-79.

Valle Aguado, B., Azevedo, M.R., Schaltegger, U., Martínez Catalán, J., Nolan, J., 2005. U-Pb zircon and monazite geochronology of Variscan magmatism related to syn-convergence extension in Central Northern Portugal. Lithos 82: 169–184.

Idade U-Pb (zircões) por ID-TIMS para o granito Varisco sin-tectónico de Tamanhos (Zona Centro Ibérica)

U-Pb ID-TIMS zircon age for the Tamanhos syn-tectonic Variscan granite (Central Iberian Zone)

Azevedo, M.R.[1]*, Valle Aguado, B.[1], Medina, J.[1], Nolan, J.[2], Costa, M.M.[1], Corfu, F.[3]

[1] Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências; Unidade de Investigação GeoBioTec (UID/GEO/04035/2019), 3810-193 Aveiro, Portugal
[2] Department of Earth Science and Engineering, Imperial College, London, SW7 2BP, UK
[3] Department of Geosciences, University of Oslo, PB1047 Blindern, N-0316 Oslo, Norway
* mazevedo@ua.pt

Resumo: O maciço granítico de Tamanhos aflora na região de Pinhel-Trancoso como um pequeno corpo alongado na direcção ENE-WSW, implantado em metassedimentos do Ediacariano-Câmbrico e do Ordovícico (Zona Centro-Ibérica). Compreende uma fácies porfiróide de grão fino-médio, de granitos-granodioritos com biotite dominante e uma fácies porfiróide mais grosseira de granitos de duas micas. Ambas as unidades apresentam "fabric" milonítico bem marcado, com a mesma orientação e cinemática da Zona de Cisalhamento sin-D_3 de Juzbado-Penalva do Castelo, sugerindo que a instalação do maciço teve lugar durante os estádios precoces da tectónica transcorrente D_3. A idade U-Pb obtida neste estudo (311.9 ± 0.8 Ma) permitiu datar a intrusão dos granitóides de Tamanhos e o movimento da Zona de Cisalhamento de Juzbado-Penalva do Castelo na região estudada. As composições em elementos maiores e traço das amostras do granito-granodiorito de Tamanhos são típicas de magmas calco-alcalinos de tipo-I ou transicionais entre tipo-I e S e apontam para uma contribuição importante de materiais da crusta inferior, ricos em feldspato, e/ou interacção com magmas básicos derivados do manto na sua petrogénese.

Palavras-chave: Granito-granodiorito de Tamanhos, idade U-Pb por ID-TIMS, Zona de Cisalhamento Juzbado-Penalva do Castelo

Abstract: The Tamanhos pluton occurs in the Pinhel-Trancoso region as a small, ENE-WSW elongate, intrusion, emplaced into Ediacarian-Cambrian and Ordovician metasediments (Central Iberian Zone). It comprises a fine-medium porphyritic, biotite-rich, granite-granodiorite facies and a coarser porphyritic, two-mica granite facies. Both units show a strong mylonitic fabric, with the same orientation and kinematics of the sinistral syn-D_3 Juzbado-Penalva do Castelo Shear Zone, suggesting that pluton emplacement took place during the early stages of D_3 transcurrent shearing. The new ID-TIMS U-Pb zircon age obtained in this study (311.9 ± 0.8 Ma) provides precise time constraints for the intrusion of the Tamanhos granodiorite–granite suite and for the movement of the Juzbado-Penalva do Castelo Shear Zone in the studied area. The major- and trace-element compositions of the samples of the Tamanhos granitoids are typical of calc-alkaline magmas with I-type or transitional I-S type affinities, supporting a major contribution of lower crustal, feldspar-enriched, source materials and/or interaction with mantle derived magmas to their petrogenesis.

Keywords: Tamanhos granite-granodiorite, ID-TIMS U-Pb zircon age, Juzbado-Penalva do Castelo Shear Zone

1. Geological setting

The Tamanhos granodiorite-granite crops out in the Pinhel-Trancoso region (central sector of the Central Iberian Zone), as an ENE-WSW elongate body, intruded into metasediments of Ediacaran-Cambrian and Ordovician age (Fig. 1).

According to Macedo (1988), the massif comprises a strongly deformed porphyritic granite-granodiorite, emplaced within an active, strike-slip, subvertical shear zone, during the last Variscan ductile tectonic event (D_3): the sinistral Juzbado-Penalva do Castelo Shear Zone (Fig. 1).

In contrast to the early-D_3 age proposed by Macedo (1988), Díez Fernández and Pereira (2016, 2017) claim that pluton intrusion was coeval with an extensional Variscan deformation episode (D_2), preceding D_3-shearing. The same authors provide a SHRIMP U-Pb zircon age of 321 ± 13 Ma for the emplacement of the Tamanhos orthogneisses.

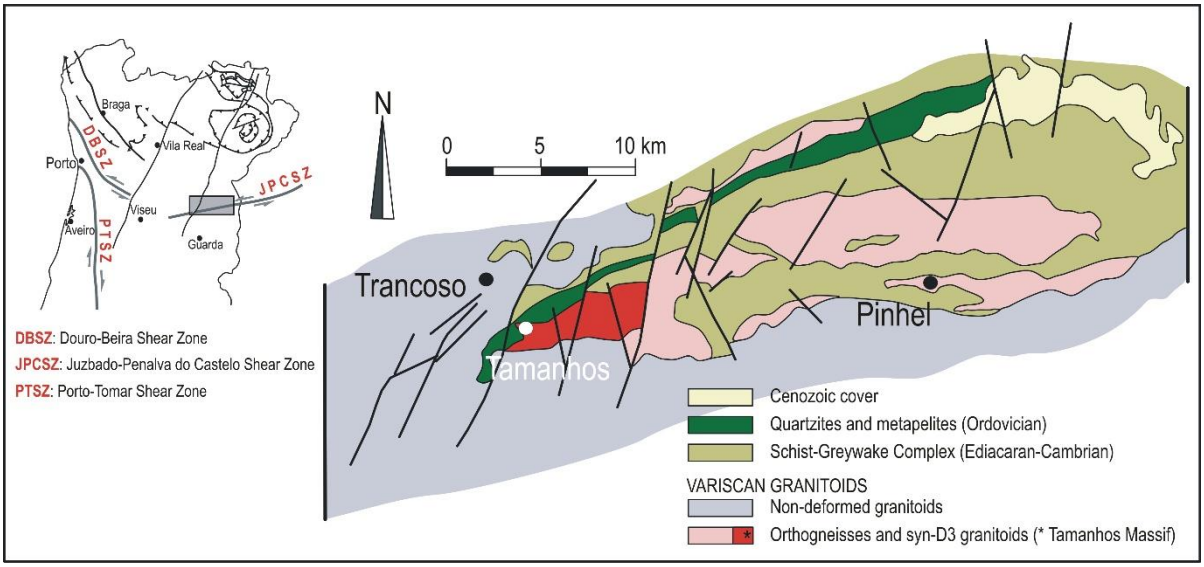


Fig. 1 – Simplified geological map of the Pinhel-Trancoso region, showing the location of the Tamanhos Massif. Modified from Macedo (1988).

2. Structure and petrography

Field and petrographic studies reveal that the Tamanhos massif comprises two main facies (Macedo, 1988): a fine-medium porphyritic biotite granite-granodiorite, occurring along the western border of the intrusion and a coarse porphyritic biotite-muscovite granite occupying the central and eastern sectors (Fig. 1). Rounded and ellipsoidal mafic microgranular enclaves with sizes ranging from a few centimeters to several decimeters are common.

Both units show S-C structures and a well-developed mylonitic fabric (N70ºE, subvertical), with the same orientation and kinematics of the syn-D_3 Juzbado-Penalva sinistral Shear Zone (Fig. 1).

Mineralogically, the Tamanhos granitoids are characterized by primary mineral assemblages consisting of quartz (25-33%), K-feldspar (16-27%), plagioclase (15-29%), biotite (8-18%), muscovite (6-10%), apatite (> 0.2%), zircon, monazite and opaques (Macedo, 1988). Chlorite and secondary muscovite are the main alteration mineral phases. In addition to differences in grain size, the fine-medium porphyritic biotite granite-granodiorite facies contains higher modal contents of biotite and plagioclase than the coarser facies.

Quartz is generally anhedral and displays deformation bands and subgrains. It may also occur in polygonal granoblastic aggregates and ribbons documenting significant dynamic recrystallization.

K-feldspar (perthitic microcline) is present either as subhedral megacrysts up to 2 cm long or as anhedral interstitial crystals in the groundmass. K-feldspar megacrysts are frequently oriented and show evidence of ductile deformation at temperatures above 400-450º (sigma-shapes, marginal recrystallization into a mosaic of smaller

new grains). Plagioclase is oligoclase-andesine. It is dominantly subhedral, weakly zoned and may exhibit bent twin lamellae and recrystallization rims in the more deformed samples.
Biotite (foxy-red brown) and magmatic muscovite occur as aligned subhedral crystals displaying, in cases, undulose extinction and bent cleavages. A pervasive mylonite foliation defined by the preferred orientation of planar mica flakes and megacrystic feldspar is a conspicuous feature in most of the studied rocks.
Accessory minerals include apatite, opaques, zircon and monazite. Zircon and monazite grains are generally included in biotite and surrounded by radiation halos.

3. Analytical techniques

The whole-rock major- and trace-element compositions of the studied samples were determined at Imperial College (London) by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission (ICP-AES).
U-Pb isotopic ratios for selected zircon and monazite microfractions were obtained by ID-TIMS at the Isotope Laboratory of the Department of Geosciences of the University of Oslo (Norway) using a Finnigan MAT 262 multicollector mass spectrometer.

4. Whole-rock geochemistry

The Tamanhos orthogneisses have compositions ranging from granodiorites to monzogranites (Fig. 2).

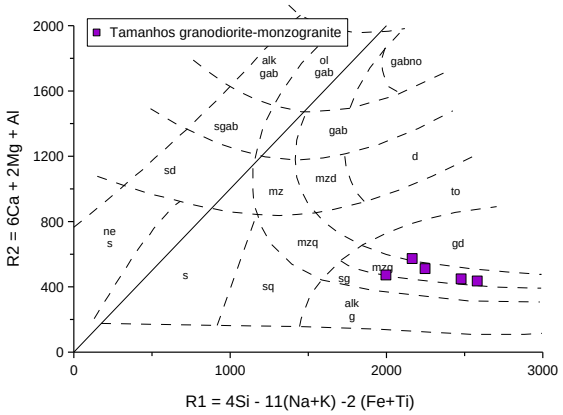


Fig. 2 – R1-R2 diagram for the Tamanhos granite-granodiorite (La Roche *et al*.,1980).

Silica contents vary from 66–72%, A/CNK and Al_2O_3/TiO_2 ratios are relatively low (A/CNK = 1.17–1.26; Al_2O_3/TiO_2 = 21-42), while Ba, Sr, Zr abundances and CaO/Na_2O ratios are distinctly high (Ba = 470-917 ppm; Sr = 135-216 ppm; Zr = 196-363 ppm; CaO/Na_2O = 0.37-0.58).
Unlike the syn-D_3 S-type two-mica granites from the Central Iberian Zone, the geochemical signature of the Tamanhos granite suite is typical of metaluminous to slightly peraluminous calc-alkaline magmas with I-type or transitional I-S type affinities.
On the CaO/Na_2O vs. $Al2O_3/TiO_2$ diagram, the least evolved samples of the suite plot clearly outside the field of the strongly peraluminous granites (Fig. 3), which tends to exclude a major contribution of pelitic sources (feldspar-depleted) to their petrogenesis (Sylvester, 1998).

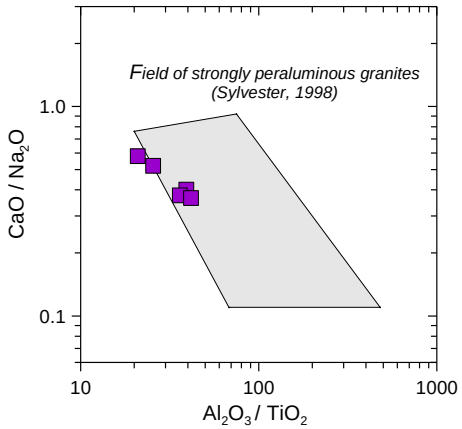


Fig. 3 – CaO/Na_2O vs Al_2O_3/TiO_2 diagram for the Tamanhos granite-granodiorite (Sylvester, 1998)

Furthermore, their low Al_2O_3/TiO_2 and high CaO/Na_2O ratios suggest that magma genesis occurred at high temperatures (> 800°C). This is corroborated by the high zircon saturation temperatures (T_{Zr} = 810-872°C) obtained in these rocks using the geothermometer of Watson and Harrison (1983).
A model involving partial melting of feldspar-rich immature metagreywackes and/or metaigneous protoliths at deep crustal levels (leaving a residue depleted in feldspar and biotite), may therefore be proposed to explain the origin of the Tamanhos granite-granodiorite suite.
However, as stated by Sylvester (1998), the overall geochemical characteristics of this type of granitoids may also result from mixing between felsic crustal melts and mantle-derived basaltic magmas.

Based on the existing data, it is not possible to favour one of these hypotheses.

5. ID-TIMS U-Pb geochronology

Zircon grains extracted from sample 170-42 are dominantly idiomorphic, long prismatic, transparent, colourless and devoid of inclusions and fractures.

The U-Pb isotopic data for three zircon fractions (with igneous appearance) and one monazite fraction are concordant and yield a Concordia age of 311.9 ± 0.8 Ma (MSWD = 1.7; Fig. 5), which is interpreted here as the crystallization age of the Tamanhos granodiorite–granite.

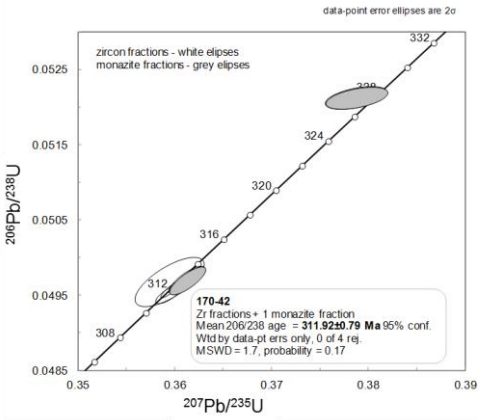


Fig. 5 – U–Pb Concordia diagram for zircon and monazite fractions from the Tamanhos granite-granodiorite

One monazite fraction gives a slightly older age ($^{207}Pb/^{235}U$ age: 326 ± 1.9 Ma), that may reflect some inheritance.

The 311.9 ± 0.8 Ma age obtained in this study supports a syntectonic emplacement for the massif (syn-D_3) and agrees with the age proposed for other syn-kinematic granitoids from the region (314 - 318 Ma; Ferreira *et al*., 2019). It also provides a reliable date for the movement of the Juzbado-Penalva do Castelo Shear Zone in the studied area.

6. Conclusions

The Tamanhos pluton occurs in the Pinhel-Trancoso region as a small, ENE-WSW elongate, intrusion, emplaced into Ediacarian-Cambrian and Ordovician metasediments (Central Iberian Zone). It comprises a fine-medium porphyritic, biotite-rich, granite-granodiorite facies and a coarser porphyritic, two-mica granite facies. Both units show a strong mylonitic fabric, with the same orientation and kinematics of the sinistral syn-D_3 Juzbado-Penalva Shear Zone and suggest that pluton emplacement took place during the early stages of D_3 transcurrent shearing.

The new ID-TIMS U-Pb zircon age obtained in this study (311.9 ± 0.8 Ma) provides precise time constraints for the intrusion of the Tamanhos granodiorite–granite suite and for the movement of the Juzbado-Penalva Shear Zone in the studied area.

The major- and trace-element compositions of the Tamanhos granitoids are typical of calk-alkaline magmas with I-type or transitional I-S type affinities, supporting a major contribution of lower crustal feldspar-enriched source materials and/or interaction with mantle derived magmas to their petrogenesis.

Acknowledgements

This work received financial support from GeoBioTec (UID/GEO/04035/2019) and PETROCHRON research project (PTDC/CTE-GIX/112561/2009 - FCOMP-01-0124 FEDER-014518), both sponsored by FCT (Portuguese Foundation of Science and Technology).

References

Díez Fernández, R., Pereira, M.F., 2016. Extensional orogenic collapse captured by strike-slip tectonics: Constraints from structural geology and U-Pb geochronology of the Pinhel shear zone (Variscan orogen, Iberian Massif): Tectonophysics, 691, 290–310, doi: 10.1016 /j .tecto .2016 .10 .023.

Díez Fernández, R., Pereira, M.F., 2017. Strike-slip shear zones of the Iberian Massif: Are they coeval? Lithosphere 9 (5): 726-744, doi: 10. 1130/L648.1.

Ferreira, J. Santos, T.B., Pereira, I., Mata, J. (2019). Exhumation and cooling rates of Variscan granites in an anatecticcomplex of the Central Iberian Zone, Portugal: constraints from LA-ICP-MS Zircon and Apatite U-Pb ages. Geophysical Research AbstractsVol. 21, EGU, 7517,

La Roche, H., Leterrier, J. Grandclaude, P., Marchal, M., 1980. A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagram and major element analysis. Its relationships with current nomenclature. Chem. Geol. 29: 183-210.

Macedo, C.R., 1988. Granitóides, Complexo Xisto-Grauváquico e Ordovícico na região entre Trancoso e Pinhel. Geologia, Petrologia, Geocronologia. Ph.D. Thesis, Univ. de Coimbra. 430 p.

Sylvester, P.J., 1998. Post-collisional strongly peraluminous granites. Lithos, 45, 29-44

Watson, E.B., Harrison, T.M., 1983. Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. Earth and Planetary Science Letters 64, 295–304.

Características geoquímicas e geocronológicas do plutão de Fundão – implicações geotectónicas

Geochemical and geochronological characteristics of the Fundão pluton - geotectonic implications

Antunes, M.[1]*

[1] ICT, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710 - 057 Braga, Portugal
* imantunes@dct.uminho.pt

Resumo: O plutão de Fundão está localizado na Zona Centro Ibérica, na região da Cova da Beira, Centro de Portugal. Tem uma estrutura elíptica, com uma area aflorante de 115 km^2, e ocorre intruindo o Complexo Xisto-Grauváquico do Grupo das Beiras. É constituído por diferentes rochas granitóides, com composição de tonalito a granodiorito. Tem um carácter peraluminoso dominante, embora algumas fácies apresentem características metaluminosas. Devido às suas baixas razões $FeO_T/(FeO_T+MgO)$ classificam-se como granitóides magnesianos, distribuindo-se pelo campo das rochas alcalino-cálcicas a alcalinas. Os dados isotópicos, obtidos por U-Pb, em cristais de zircão e monazite sugerem uma idade de implantação de 478 Ma, correspondente ao Ordovício Inferior, e relacionada com a orogenia Cadomiana. Este plutão inclui-se numa faixa de plutões de idade Cambro-Ordovícica que se estende desde a Beira Baixa até à Estremadura Central.

Palavras-chave: geoquímica, granitóides, Ordovicico, Zona Centro Ibérica, Portugal

Abstract: The Fundão pluton is located in the Central Iberian Zone, in the Portuguese region of Cova da Beira, Central Portugal. It has an elliptical structure, with an outcropping area of 115 km^2, which intruded the Schist-Greywacke Complex - Beiras Group. The pluton contains different granitic rocks, with composition ranging from tonalite to granodiorite. It has a dominant peraluminous composition, although some facies are metaluminous. Due to their low $FeO_T/(FeO_T+MgO)$ ratios, these granitoids are classified as magnesian and plot in the field of alkaline-calcium to alkaline rocks. The isotopic data obtained by U-Pb in zircon and monazite crystals suggest an emplacement age of 478 Ma, corresponding to the Lower Ordovician and related to the Cadomian orogeny. The Fundão intrusion is included in the magmatic province of Cambro-Ordovician plutons that extends from Beira Baixa (Portugal) to Estremadura Central (Spain).

Keywords: geochemistry, granitoids, Ordovician, Central Iberian Zone, Portugal

1. Introdução

Na Zona Centro Ibérica, a maioria dos plutões graníticos estão associados com a orogenia Varisca. Estudos isotópicos mais recentes revelam a ocorrência de processos magmáticos de idade Ordovícica, que se estendem ao longo de de uma faixa geotectónica, desde a Beira Baixa e a Estremadura Central (e.g., Antunes et al., 2009; Neiva et al., 2010; Rubio-Ordóñez et al., 2012; Pereira et al., 2018).

Os cristais de zircão e monazite têm sido fortemente utilizados na datação de rochas graníticas. A informação isotópica destes minerais – zircão e monazite - é crucial para um melhor conhecimento da evolução da crusta e sua reciclagem ao longo do tempo geológico (Díaz-Alvarado et al., 2016). A idade de implantação e cristalização de rochas graníticas é fundamental na identificação de eventos magmáticos ao longo do tempo geológico, bem como, de episódios de deformação registados, tanto em granitos como nas rochas encaixantes.

Com este trabalho pretende-se realizar uma breve caraterização geoquímica do plutão de Fundão, complementada com dados geocronológicos obtidos por U-Pb, em cristais de zircão e monazite. Esta informação tem particular interesse na caracterização deste plutão e seu enquadramento geodinâmico nesta faixa da Zona Centro Ibérica.

2. Plutão de Fundão

2.1. Enquadramento Geodinâmico

O plutão granítico do Fundão está localizado na Cova da Beira, zona centro de Portugal, no alinhamento que se estende na direção NW-SE, entre Portugal e Espanha, ao longo da Zona Centro Ibérica (ZCI). Este plutão tem uma forma geral elíptica, alongado na direção Este-Oeste, com uma área aflorante de cerca de 115 km^2. Ocorre como uma intrusão nos metassedimentos do Grupo das Beiras, sem evidente produção de uma auréola de metamorfismo de contacto. Está incluído na faixa de plutonitos de idade Cambro-Ordovícica que se estende desde a Beira Baixa (Portugal) até à região da Estremadura Central (Espanha), no Domínio do Complexo Xisto-Grauváquico, a qual é contemporânea com o evento magmático de "*Ollo de Sapo*" da ZCI (Rubio-Ordóñez et al., 2012; Pereira et al., 2018).

O plutão do Fundão está espacialmente correlacionado com os tonalitos e granodioritos de Oledo, Zebreira e Zarza La Mayor (Portugal Ferreira, 1985; Rubio-Ordóñez et al., 2012; Pereira et al., 2018).

Em trabalhos anteriores, foi classificado como quartzodiorito a granodiorito biotítico, sin-tectónico relativamente a F3 (Serviços Geológicos de Portugal, 1992).

2.2. Mineralogia e Geoquímica

O plutão do Fundão é uma estrutura heterogénea, zonada e complexa com composição variando desde tonalito a granito. Localmente apresenta variações de granulometria, passando a fácies mais finas, alternando entre zonas escuras e claras, de diferentes granularidades. É constituido por diversos encraves microgranulares, mais enriquecidos em minerais máficos do que a rocha encaixante, e com formas ovóides e irregulares. Estes encraves apresentam contactos bruscos e bem definidos com o encaixante, alguns crenulados e difusos (Fig. 1).

Fig. 1 – Algumas características macroscópicas do plutão de Fundão.

Ao longo da sua morfologia, mostra estruturas de fluxo magmático e deformação local com diferentes graus de representatividade (Fig. 1).

O plutão do Fundão é atravessado por diversos filonetes de aplito, orientados N30ºE, e por filões de quartzo, N50ºE, que se prolongam para o xisto encaixante.

A maioria das rochas granitóides do plutão de Fundão tem um carácter peraluminoso, comprovado pela variação dos parâmetros

A/CNK (0.87-1.42) versus A/NK (0.85-2.03). Contudo, algumas rochas apresentam características mais metaluminosas (A/CNK < 1; Fig. 2a).

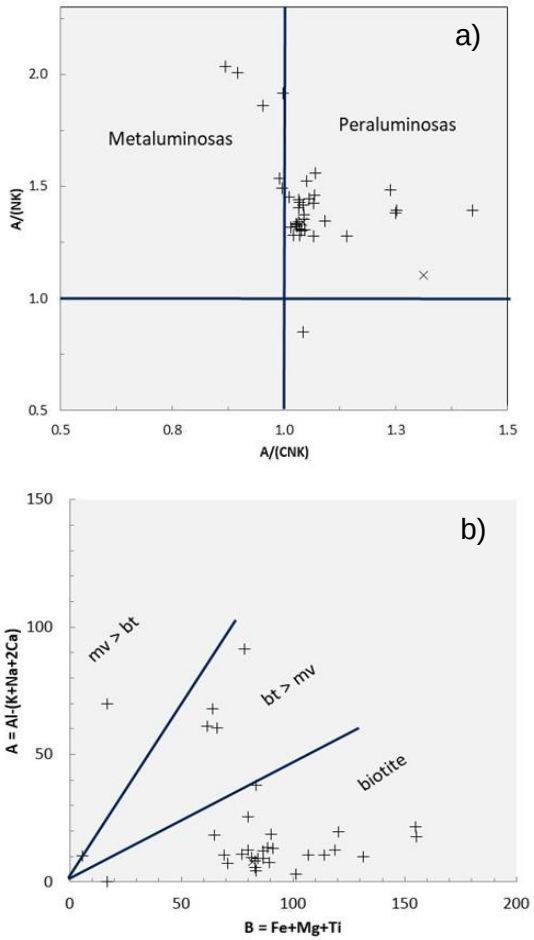


Fig. 2 – Projecção das rochas granitóides do plutão do Fundão no diagrama:
a) A/CNK versus A/NK de Maniar e Piccoli (1989); b) químico-mineralógico A-B de Debon e Le Fort (1983).

No diagrama A-B de Debon e Le Fort (1983), é confirmado o carácter peraluminoso destas rochas, com predomínio de amostras em que a biotite é o mineral característico e pontualmente amostras com coexistência de biotite e moscovite (Fig. 2b), como confirmado petrograficamente.

As rochas do plutão de Fundão correspondem a granitóides magnesianos, com razões $FeO_T/(FeO_T+MgO)$ baixas, sendo classificadas como rochas alcalino-cálcicas a alcalinas, na classificação de Frost et al. (2001), moderadamente a ricas em K. A nível geotectónico, correspondem a granitóides de arcos vulcânicos e de sin-colisão (Fig. 3).

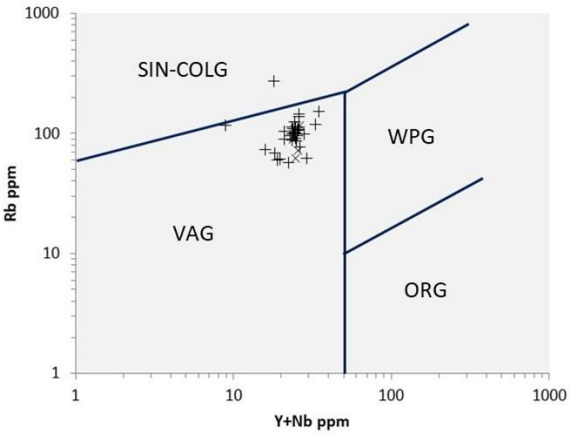


Fig. 3 – Projecção das rochas granitóides do plutão do Fundão no diagrama Y+Nb versus Rb de Pearce et al. (1984). Campos: SIN-COLG – granitos sin-colisão, VAG – granitos dos arcos vulcânicos, WPG – granitos intra-placa, ORG – granitos das cristas oceânicas.

2.3. Geocronologia

Estudos prévios de datação por K-Ar de biotites do plutão de Fundão indicaram uma idade de implantação entre 262±2 Ma a 282±2 Ma (Portugal Ferreira et al., 1977), associada preferencialmente a processos de deformação e de metamorfismo ocorridos no Paleozóico, e subsequentes episódios de idade Varisca.

Na determinação da idade de implantação do plutão de Fundão foram realizados estudos isotópicos, por U-Pb, em cristais de zircão e monazite de amostras representativas de tonalito e granito. As frações de zircão e monazite foram selecionadas a partir de um concentrado, sempre que possível evitando cristais fraturados, com inclusões e/ou possíveis núcleos restíticos. As razões isotópicas foram obtidas, no Departamento de Geociências da Universidade de Oslo, por espectrometria de massa de ionização térmica (Thermal Isotope Mass Spectrometry – TIMS), utilizando um espectrómetro Finningan Mat 62, segundo a metodologia de Krogh (1982), com as adaptações de Corfu (2004). A precisão das análises e das idades é obtida com um nível de confiança 2σ.

Os zircões são euédricos a subédricos e interpretados como tendo cristalizado a partir do magma. Ambas as rochas graníticas são contemporâneas com uma idade de 478 ± 0.5 Ma (Antunes et al.,

2012). Os dados de U-Pb indicam uma idade Ordovícica Inicial (478 Ma) para o plutão de Fundão, relacionada como a Orogenia Cadomiana.

3. Conclusão

O plutão de Fundão apresenta uma estrutura zonada, com composição desde tonalito a granito. Está incluído na faixa de plutonito Cambro-Ordovícicos que se estende desde a Beira Baixa (Portugal) até à Estremadura Central (Espanha), e ocorre no Domínio do Complexo Xisto-Grauváquico.

Outros plutões localizados no alinhamento NW-SE mostram idades contemporâneas (e.g., Antunes et al., 2009; Neiva et al., 2009; Rubio-Ordóñez et al., 2012; Pereira et al., 2018). A ocorrência destes plutões de idade Câmbrico-Ordovícica estende-se desde a região da Beira e Alto Alentejo (Portugal) até ao Batólito da Extremadura Central (Espanha), confirmando uma província magmática com mais de 200 km de comprimento (Pereira et al., 2018)

Agradecimentos

Este trabalho é desenvolvido no âmbito do ICT, Pólo da Universidade do Minho (Braga, Portugal).

Referências

Antunes, I.M.H.R., Neiva, A.M.R., Corfu, F. 2012. New emplacement age to the Fundão pluton (central Portugal): U-Pb isotopic data. Abstract Book European Mineralogical Conference, Frankfurt (Germany).

Antunes, I.M.H.R., Neiva, A.M.R., Silva, M.M.V.G., Corfu, F. 2009. The genesis of I- and S-type granitoid rocks of the Early Ordovician Oledo pluton, Central Iberian Zone (central Portugal). Lithos 111, 168-185.

Corfu, F. 2004. U-Pb geochronology of the Lekres Group: an exotic Early Caledonian metasedimentary assemblage stranded on Lofoten basement, northern Norway. J. Geol. Soc. London 161, 619-627.

Debon F., Le Fort, P. 1983. A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. Trans. Roy. Soc. Edin. Earth Sciences 73, 135-149.

Díaz-Alvarado, J., Fernández, C., Chichorro, M., Castro, A., Pereira, M.F. 2016. Tracing the Cambro-Ordovician ferrosilicic to calc-alkaline magmatic association in Iberia by in situ U–Pb SHRIMP zircon geochronology (Gredos massif, Spanish Central System batholith). Tectonophysics 681, 95-110.

Frost, B.R., Barnes, C.G., Collins, W.J., Arculus, R.J., Ellis, D.J., Frost, C.D. 2001. A geochemical classification for granitic rocks. J. Petrol. 42, 2033-2048.

Krogh. T.E. 1982. Improved accuracy of U-Pb zircon ages by creation of more concordant systems using an air abrasion technique. Geoch. Cosmoch. Acta 46, 637-649.

Maniar, P.D., Piccoli, P.M. 1989. Tectonic discrimination of granitoids. Geol. Soc. of Amer. Bull. 101, 635 – 643.

Neiva, A.M.R., Williams, I.S., Ramos, J.M.F., Gomes, M.E.P., Silva, M.M.V.G., Antunes, I.M.H.R. 2009. Geochemical and isotopic constrains on the petrogenesis of Early Ordovician granodiorite and Variscan two-mica granites from Gouveia area, central Portugal. Lithos 111, 186-202.

Pearce, J.A., Harris, N.B.W., Tindle, A.G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. J. Petrol. 25, 956 – 983.

Pereira, M.F., Castro, A., Fernández, C., Rodríguez. 2018. Multiple Paleozoic magmatic-orogenic events in the Central Extremadura batholith (Iberian Variscan belt, Spain). J. Iberian Geol. http://doi.org/10.1007/s41513-018-0063-5

Portugal Ferreira, M., Costa, V., Regêncio Macedo, C.A., Gama Pereira, L. 1977. Datações K-Ar em biotite das rochas granitóides da Cova da Beira (Portugal Central). Mem. Not., Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. 84, 39-48.

Portugal Ferreira, M., Alves, I., Regêncio Macedo, C.A. 1985. A zonalidade interna de um plutonito: estruturas condicionanetes e idades de evolução (Plutonito do Fundão, Portugal Central). Mem. Not., Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. 99, 167-186.

Serviços Geológicos de Portugal. 1992. Carta geológica de Portugal, Escala 1/500 000, Portugal.

Rubio-Ordóñez, A., Valverde-Vaquero, P., Corretgé, L.G., Cuesta-Fernandez, A., Gallastegui, G., Fernández-González, M., Gerdes, A. 2012. An Early Ordovician tonalitic-granodioritic belt along the Schistose-Greywacke Domain of the Central Iberian Zone (Iberian Massif, Variscan Belt). Geol. Mag. 149 (5), 927-939.

Geoquímica de um filão de rochas básicas alcalinas de Gonçalo (Guarda)

Geochemistry of an alkaline basic dyke from Gonçalo (Guarda)

Ramos, V.[1], Noronha, F.[1]*

[1] Instituto de Ciências da Terra – Pólo Porto, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal
* fmnoronh@fc.up.pt

Resumo: No Maciço Hespérico são frequentes os filões de rochas básicas, intrusivas nas rochas cristalinas, que, na grande maioria dos casos, estão muito alteradas, pelo que são poucos os estudos geoquímicos e petrográficos que possibilitam a sua classificação.
Uma sondagem de prospeção do jazigo de Alvarrões (Guarda), situado na Zona Centro Ibérica, cortou um filão básico intrusivo em granito porfiróide biotítico de grão grosseiro o que permitiu recolher amostras não alteradas em que foram realizados estudos petrográficos e geoquímicos que possibilitaram a sua classificação. São rochas melanocratas que exibem uma fácies de granularidade mais grosseira (BSG) e outra, posterior, mais fina (BSF). São rochas alcalinas e correspondem a traquibasaltos com nefelina normativa. Os *spidergrams,* padrões dos espetros de TR e razões de elementos incompatíveis, mostram similaridade com o padrão de basaltos de ilhas oceânicas (OIB). O magma alcalino representado nas rochas básicas do filão é compatível com um contexto geotectónico intraplaca relacionado com um estádio inicial de rifting continental e não com um magma relacionado cm zonas de subducção.

Palavras-chave: filão básico, jazigo de Alvarrões, geoquímica de elementos maiores e traço, traquibasaltos, rochas alcalinas

Abstract: Veins of intrusive basic rocks are quite frequent in the Hesperian Massif. However, due to the fact that, in most cases, these rocks occur extremely altered, few are the geochemical and petrographic studies that allow the classification of the basic rocks of the veins.
In non-weathered samples from a vein intersected by an exploration borehole of the Alvarrões deposit (Guarda), Central Iberian Zone, geochemical and petrographic studies were carried out. The studied rocks are melanocratic exhibiting in the collected samples a coarser-grained facies (BSG) and a finer-grained facies (BSF), being the latter posterior to the first one. These rocks have an alkaline affinity. They correspond to trachybasalts with normative nepheline. The spidergrams, REE spectra patterns and incompatible elements ratios, show the resemblance with the pattern of ocean island basalts (OIB). The alkaline magma represented in the rocks of the basic vein is compatible with an innerplate geotectonic context and is similar to magmas related to the first stages of continental rifting and not with a magma related with subduction zones.

Keywords: basic vein, Alvarrões deposit, geochemistry of major and trace elements, trachybasalts, alkaline rocks

1. Introdução

No Norte e Centro de Portugal os filões de rochas básicas são muito frequentes e são tardios relativamente aos granitos variscos. As rochas que os constituem encontram-se, quase sempre, muito meteorizadas à superficie e, muitas delas, são identificadas em afloramento pela sua cor alaranjada devida à alteração e por exibirem, frequentemente, aspectos de disjunção esferoidal.

No presente estudo, aproveitando a oportunidade da realização de sondagens para avaliação do jazigo pegmatítico com lepidolite de Alvarrões (Gonçalo), foram colhidas amostras de um dique de rochas básicas, cortado aos 42 m de profundidade, por uma das sondagens (ALVD07), para o seu estudo geoquímico com o objectivo de obter indicações acerca do ambiente geotectónico de formação dessas rochas.

2. Geologia

O jazigo está localizado na Zona Centro Ibérica (ZCI). A ZCI corresponde ao autóctone da Cadeia Varisca Ibérica e é caracterizada pela ocorrência de um importante batólito granítico (Batólito da Beiras) constituído maioritariamente por maciços graniticos tardi a pós-tectónicos e pós-tectónicos intrusivos em formações metassedimentares do "Complexo Xisto-Grauváquico" (Azevedo e Aguado 2013) (Fig. 1).

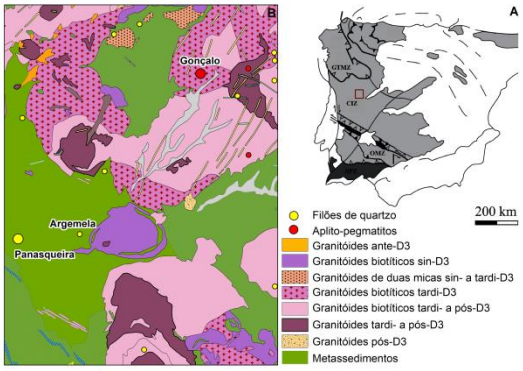


Fig. 1 – A - Zonas geotectónicas da Cadeia Varisca Iberica. B Localização de Gonçalo. Carta geológica de Portugal modificada à escala 1/500.000 LNEG.

O Batólito da Beiras é cortado por abundantes filões de quartzo e filões de rochas básicas que são, em geral, sub-verticais e com orientações preferenciais NNE-WSW, NW-SE e NNE-SSW.

O dique de rocha básica, alvo do presente estudo, tem orientação NNE-SSW e inclinação 80ºS e está muito alterado à superfície.

De referir que a intrusão do magma básico aproveitou zonas de fraturação do granito evidenciadas por texturas cataclásticas que não afetam a rocha básica. O granito exibe no contacto com a rocha básica os efeitos de processos de rubefação (Fig. 2).

Fig. 2 – Contacto da rocha básica fina (BSF) com o granito porfiróide biotítico que exibe rubefação. Amostra do testemunho da sondagem ALVD07.

3. Material e Métodos

Para os estudos petrográficos foram efetuadas lâminas delgadas e lâminas delgadas polidas. Nas observações microscópicas, com luz transmitida e com luz refletida, foi utilizado um microscópio petrográfico Nikon.

Com o objetivo de melhor caraterizar os minerais opacos e aspetos impercetíveis ao microscópio ótico, recorreu-se à observação ao microscópio eletrónico de varrimento com microanálise por raios-X (MEV-EDS) do Laboratório de Microscopia Eletrónica de Varrimento e Microanálise por Raios-X do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

As análises químicas de rocha total foram realizadas no Activation Laboratories Ltd., em Ancaster, no Canadá. O código 4LITHORES foi utilizado para as para análise de elementos maiores por "Fusion-ICP (Inductively Coupled Plasma)" e "FUS-MS (Fusion inductively coupled Plasma - Mass Spectrometry)" para os elementos traço e Elementos Terras Raras (ETR). Para análise do F foi usado o código 8-F "Fusion specific ion eletrod-ISE" e para a do Li o código 8-Li "Fusion Na_2O_2".

Os limites de deteção podem ser consultados em http://www.actlabs.com (Actlabs 2019).

4. Resultados

4.1. Petrografia

As amostras do filão evidenciam a presença de fácies distintas e correspondem a rochas holomelanocratas, escuras e esverdeadas, com diferentes granulometrias: uma em que são visíveis macroscopicamente os componentes da rocha (BSG) e outra com microfenocristais no seio de uma matriz muito fina (BSF). BSG é essencialmente constituída por augite titanífera (Ti confirmado ao MEV), olivina (quase sempre serpentinizada) plagioclase e opacos (ilmenite e magnetite). Observam-se, igualmente, apatite, biotite e calcite. BSF exibe textura porfirítica com fenocristais de olivina (serpentinizados) e de piroxena no seio de uma matriz criptocistalina. Os fenocristais de olivina, alguns sub-automorfos e alongados, estão serpentinizados e exibem uma orla acastanhada de alteração.

As relações geométricas entre BSG e BSF mostram que esta última é posterior (Fig. 3). No contacto com o granito porfiróide, verifica-se que BSF se apresenta ainda mais fina, denotando a existência de uma franja de arrefecimento brusco.

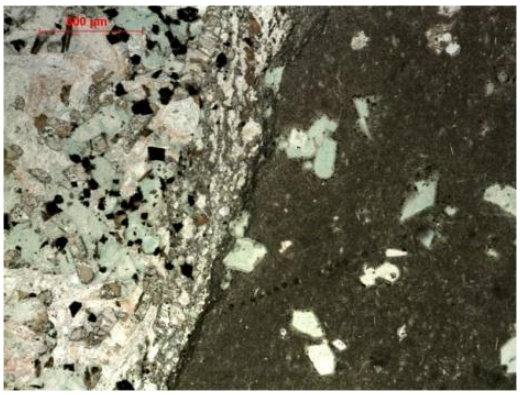


Fig. 3 – Contacto de BSG com BSF em que a matriz criptocristalina está bem representada na segunda.

4.2. Geoquímica

A fácies BSF é mais rica em SiO_2 (47,43%) que BSG (45,33%) em K_2O 2,85% versus 1,06% e em P_2O_5 0,56% versus 0,49%. BSG é mais rica em Al_2O_3 (14,90% versus 14,66%), em CaO (5,91%), em Na_2O (3,85%) em MnO (0,17%) e tem maior perda ao rubro (5,64) que BSF (3,61). Ambas mostram idênticos valores em MgO (8,48% e 8,10%) e em Fe_2O_3 (12,08%). O somatório de Na_2O+K_2O é em BSG de 4,91% e em BSF de 6,51%. De acordo com valores de SiO_2 e Na_2O+K_2O, as rochas estudadas **são rochas alcalinas**. No diagrama de "Total alkali-silica-TAS" (Cox et al. 1979), BSG corresponde a um basalto e BSF a um hawaiito. Porém, no diagrama de Le Maitre et al. (1989), BSG corresponde a um basalto e BSF a um traquibasalto. Ambas têm nefelina normativa a variar entre 2,49 e 3,49% em peso. Como um hawaiito corresponde a um traquibasalto sódico, optou-se por designar ambas as rochas por **traquibasaltos** em que BSF é mais diferenciada.

As composições das duas rochas projetam-se no domínio dos **basaltos alcalinos** nos diagramas de Pearce (1996, 2008).

Na Figura 4 estão representados os diagramas *spider* das composições de BSG, BSF e de um basalto de ilhas oceânicas (OIB) normalizadas à composição do basalto de crista média oceânica (N-MORB) (Sun e McDonough 1989). Em todos os casos se verifica uma ligeira anomalia negativa em Sm e anomalias positivas em Cs, Rb e Li, com especial ênfase em BSG e BSF. Estas últimas anomalias podem ser atribuídas a um efeito local de reação dos traquibasaltos com os pegmatitos lepidolíticos por eles cortados.

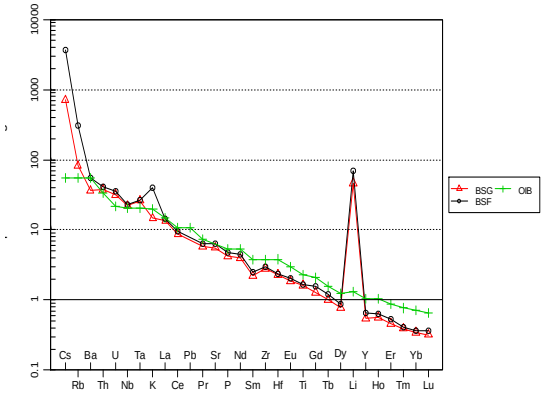


Fig. 4 – Diagrama *spider* dos elementos das rochas básicas e de OIB normalizado a N-MORB long (Sun e McDonough 1989).

Na Figura 5 estão representados os espetros de Terras Raras (TR) dos traquibasaltos e do OIB e N-MORB normalizados ao manto primitivo (Sun e McDonough 1989). Verifica-se a existência de um padrão semelhante entre os

espetros das fácies do filão básico e o do OIB.

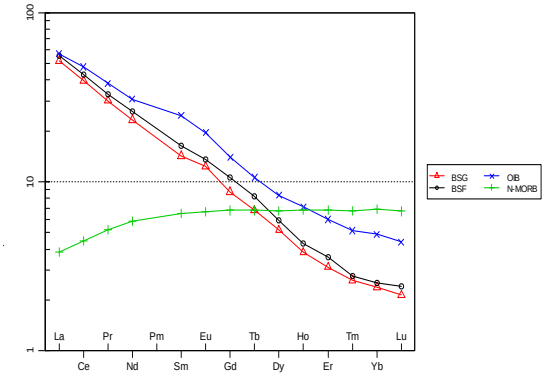


Fig. 5 – Espetros de Terras Raras do filão básico, de um *Ocean Island Basalt* (OIB) e de um N-MORB normalizados ao manto primitivo (Sun e McDonough 1989).

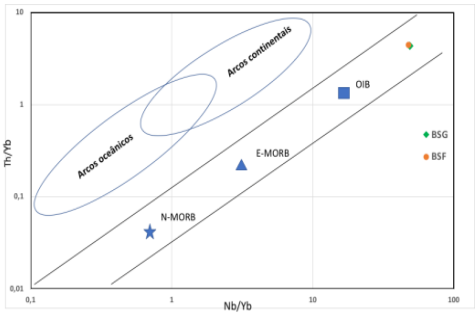


Fig. 6 – Contexto geotectónico das rochas básicas no diagrama Th/Yb *versus* Nb/Yb (Pearce 2014).

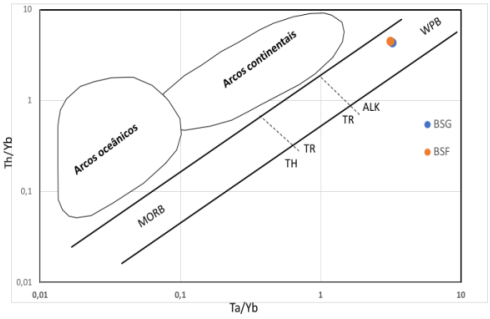


Fig. 7 – Contexto geotectónico das rochas básicas no diagrama Th/Yb *versus* Ta/Yb (Pearce1982). MORB–basaltos de crista oceanica; TH-toleitico; TR -transicao;ALK-alcalino; WPB-basaltos intra-placa.

5. Discussão e Conclusões

Os *spidergrams* e padrões dos espetros de TR mostram similaridade com o padrão dos basaltos de ilhas oceânicas (OIB). Esta inferência é suportada pelos valores das razões Nb/Yb de 48,5 e 47,7 versus TiO_2/Yb de 1,96 e 1,91 (Pearce 2008) e, também, pelos valores da razão Nb/Yb versus Th/Yb de 4,30 e 4,39 (Pearce 2014) (Fig. 6). No diagrama Th/Yb versus Ta/Yb) projetam-se no campo das series alcalinas (ALK) e basaltos intra-placa (WPB) (Pearce 1982) (Fig. 7).

O magma que originou os traquibasaltos tem afinidade com basaltos do tipo OIB compatíveis com um ambiente intraplaca relacionado com um estádio inicial de rifting continental e não com um magma relacionado com zonas de subducção.

Agradecimentos

F. Noronha e V. Ramos agradecem ao Projeto ESMIMET (Ref. 0284_ESMIMET_3_E), co-financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do Programa Interreg V-A Espanha-Portugal (POCTEP). À FELMICA pela autorização dada para a amostragem do filão básico. Ao CEMUP pela realização das análises ao microscópio eletrónico de varrimento com microanálise por raios-X. À Professora Maria Elisa Preto Gomes e a um revisor anónimo pelos comentários que permitiram melhorar o resumo.

Referências

Actlabs 2019. http://www.actlabs.com

Azevedo, M., Aguado, B.V. 2013. Origem e instalação de Granitoides Variscos na Zona Centro-Ibérica. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. (Eds). Geologia de Portugal. Volume I – Geologia Pré-Mesozóica de Portugal, 377-401.

Cox, K.G., Bell, J.D., Pankhurst, R.J. 1979. The interpretation of igneous rocks. Boston, George Allen and Unwin, London.

Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. Journal of Petrology 27, 745-750.

Le Maitre R.W., Bateman P., Dudek A., Keller J., Lameyre J., Le Bas M.J., Sabine P.A., Schmid R., Sorensen H., Streckeisen A., Woolley A.R., Zanettin B. 1989. A classification of igneous rocks and glossary of terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Blackwell Scientific Pub. Oxford, U.K.

Pearce, J.A. 1982. Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In: Thorps, R.S. (Ed.), Andesites. John Wiley and Sons, New York, 525-548.

Pearce, J.A. 1996. A user guide for to basaltic discrimination diagrams. GAC special publication 12, 79-113.

Pearce, J.A. 2008. Geochemical fingerprint of oceanic basalts. Lithos 100,14-48.

Pearce, J.A. 2014. Immobile element fingerprinting of ophiolites. Elements 10, 101-108.

Sun, S.S., McDonough, W.F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Geological Society, London, Special Publications 42, 313-345.

Prospeção de corpos graníticos não aflorantes no sector Lousã-Cernache do Bonjardim – abordagem preliminar

Non-outcropping granite bodies detection in the Lousã-Cernache do Bonjardim sector – preliminary approach

Esperancinha, S.[1]*, Pereira, A.J.S.C.[1], Gomes, E. [1]

[1] CITEU, Departamento Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, Rua Sílvio Lima, Univ. Coimbra - Pólo II 3030-790 Coimbra.
* sesperancinha@uc.pt

Resumo: Vários corpos graníticos de pequena dimensão (5-12 km^2) afloram entre a Lousã e Cernache do Bonjardim, havendo indícios da existência de intrusões em profundidade, subjacentes ao Grupo das Beiras. Uma das evidências é a ocorrência de mineralizações - parte da Província Metalogenética Ibérica Sn-W, como a Panasqueira - que estarão relacionadas com a circulação de fluidos magmáticos hidrotermais enriquecidos. Na Panasqueira, está descrita a presença de um granito não aflorante e são comuns os xistos com porfiroblastos de biotite e clorite - indicativos de metamorfismo de contato. Pereira (1987) mapeou uma extensa área ao redor dos granitos de Figueiró, Pedrogão e Bouçã, descrevendo uma auréola metamórfica que, devido à sua extensão, se coloca a hipótese de não ser apenas o resultado do metamorfismo de contacto originado por estes granitos ante-variscos aflorantes. A ausência de uma cobertura completa de cartografia geológica dificulta a avaliação desta região relativamente à presença de outros corpos não aflorantes. Usando várias fontes - revisão de literatura, mapas geológicos e trabalho de campo - pretende-se contribuir para a deteção destes corpos magmáticos.

Palavras-chave: granito, província metalogenética, geotérmica, metamorfismo de contacto

Abstract: Several small sized (5-12 km^2) granite bodies outcrop between Lousã and Cernache do Bonjardim with evidence pointing towards the existence of such intrusons at depth, underneath the ”Grupo das Beiras” rocks. One of the strongest evidences of such is the occurrence of mineralizations – part of the Sn-W Iberian Metallogenic Province, such as Panasqueira - which are thought to be related withthe circulation of hydrothermal magmatic fluids s. In Panasqueira, the presence of a non outcropping granite has been described and porphyroblasts of biotite and chlorite in schists – indicative of contact metamorphism – are common. Pereira (1987) mapped an extensive area around the Figueiró, Pedrogão and Bouçã granites, describing a metamorphic aureole that, due to its large extension, it is thougth not to be the direct result of metamorphism associated with the contact with those pre-variscan outcropping granites. The absence of a complete coverage of geological mapping increases makes it difficult to evaluate the region relative to the presence of other non-outcropping granite bodies. Using several datasets – literature review, geological maps and field work – the aim is to contribute for the detection of these magmatic bodies.

Keywords: granite, metallogenic province, geothermal, metamorphism

1. Introduction

The ReNATURE project has the primary objective of developing a set of strategies for the valorisation of the endogenous natural resources in the Centro Region-Portugal. In order to achieve this, it aims to develop skills which guarantee the sustainable exploitation of these resources, and to contribute to the development of new products and technologies, thus adding economic, social and environmental value to the endogenous natural resources of the region. The project is divided into four thematic lines: fishery and aquaculture, agricultural, forest and geological resources. This particular project focuses on evaluating a specific aspect of the Centro Region geological resources: the potential for both mineral and deep geothermal resources associated with the extensive granite bodies occurring in the region.

The present article is a summary of the preliminary evaluation of a specific study area chosen due to the presence of several outcropping ante-variscan granite bodies and a very extensive metamorphic aureole which we argue, is related to the presence of these granites and other (younger?) granites in the subsurface – a paramount condition for both the generation of mettalogenic accumulations and geothermal energy production. This evaluation has the goal of improving the current knowledge on the subject in an attempt to detect the presence of granites in the subsurface.

1.1. Study Area

The study area (Fig. 1) is located within the Hesperian (Iberian) Massif more specifically in the Central Iberian Zone (ZCI). The structural framework of the area is the result of several orogenic cycles, namely pre-variscan (Cadomian), Variscan and Alpine orogenies. These have conditioned, and in some way promoted, granite emplacement and control the fracture pattern occurring in the region.

The majority of the sediments that outcrop in the area belong to the ZCI, more specifically to the “Grupo das Beiras (GB). The GB is interpreted as a sequence of turbidites (Sequeira & Bernardo Sousa, 1991, Romão & Ribeiro, 1992). Two lithostratigraphic units have been defined by Sequeira & Bernardo Sousa (1991). These are Caneiro Fm. (centimetric to metric metagreywackes intercalated by thin phyllite levels) and Boque-Serpins Fm witch shows predominance of metapelitic levels related to metagreywackes.

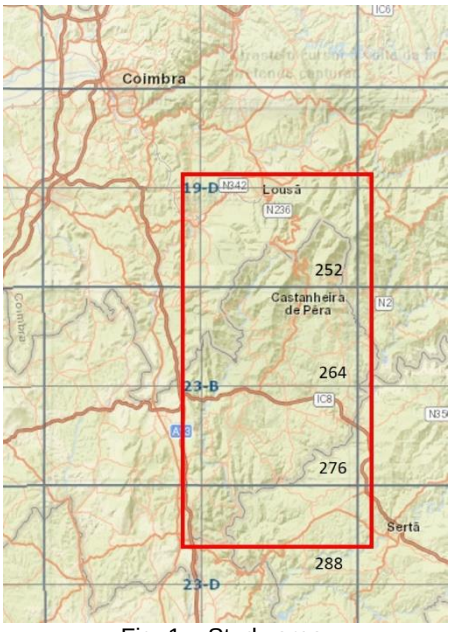


Fig. 1 – Study area.

Ribeiro, (1993) summarises the several granitic intrusions that have occurred in Portugal. These occurred regularly between 618 and 250 Ma with several periods during which no igneous activity is registered and a period of high activity between 350 and 270 Ma, thought to be related to the several stages of the Variscan Orogeny. In the study area there are five outcropping granite bodies. These are thought to have intruded the GB at the end of the Cadomian Orogeny between 584 Ma and 506 Ma and therefore considered pre-Variscan granites (Abranches & Canilho (1981/82); Gomes & Antunes (2011); Reis et.al (2010); Pereira (1987). Its emplacement has generated an extensive metamorphic aureole.

2. The Granites

The Vila Nova granite (Fig. 2a) is an elongated body of approximately 15 km^2, of which the longer axis is oriented in the N-S direction. To the south and east it contacts with Rio-Ceira-Caneiro Fm. and Boque-Serpins Fm. The analysis conducted by Reis, Silva & Antunes (2010), puts the Vila

Nova granite in the tonalite-granodiorite field (IUGS classification after Le Maitre et. al., 2003).

The Coentral plutonite (Fig. 2b) is a small granite body, has an elliptical shape and an approximate area of 4 km^2. Modal composition ranges from granodiorite to granite, with a fine to medium granular matrix. It is composed by quartz, k-feldspar megacrystals, plagioclase, muscovite and biotite (Gomes, 1990). Machadinho et al. (2010) conducted a gravimetric campaign of this granite concluding that the plutonite should extend to a depth of about 9 to 10 km and, laterally, to the East, it seems to exist in the subsurface to an extent outside the measurement area (Fig. 4).

The Figueiró dos Vinhos (10 km^2) and Bouçã (7 km^2) granites are thought to be part of the same pluton (Figs. 2c and 2d). The granites have a typical association of plagioclase, orthoclase, quartz and muscovite + biotite and can be placed in the QAFP diagram within the alkali feldspar granite field.

The Pedrogão Grande granite (Fig. 2) is a much smaller pluton with a surface area of less than 5 km^2. It is considered to be alkaline and it is located in the syeno-granite region of the QAFP diagram.

These granites intruded metasediments of the GB imposing halos of contact metamorphism translated into porphyroblasts of cordierite, andalusite, and rare hornfels in the metagreywackes and phylites of the GB.

3. Geological Mapping

The map of Figure 2, which shows a composite image of several geological maps (19D geological map, 1:25 000 264 chart and Pereira (1987) geological map) of the study area, makes clear that the metamorphic aureole (in blue) generated by the five granite bodies is very extensive and probably cannot be explained merely by the simple contact of the plutons with the autochthonous metagreywackes of the GB. Pereira (1987) stresses the importance of the Variscan fragile deformation which, through the intense fracture network, has moved upwards several blocks of the Neoproterozoic GB sediments that have had direct contact with the granites in depth.

The gravimetric survey conducted by Machadinho et al. (2010) also confirms that these granite bodies are rooted deep in the crust and therefore have a much larger volume than their surface expression apparently shows.

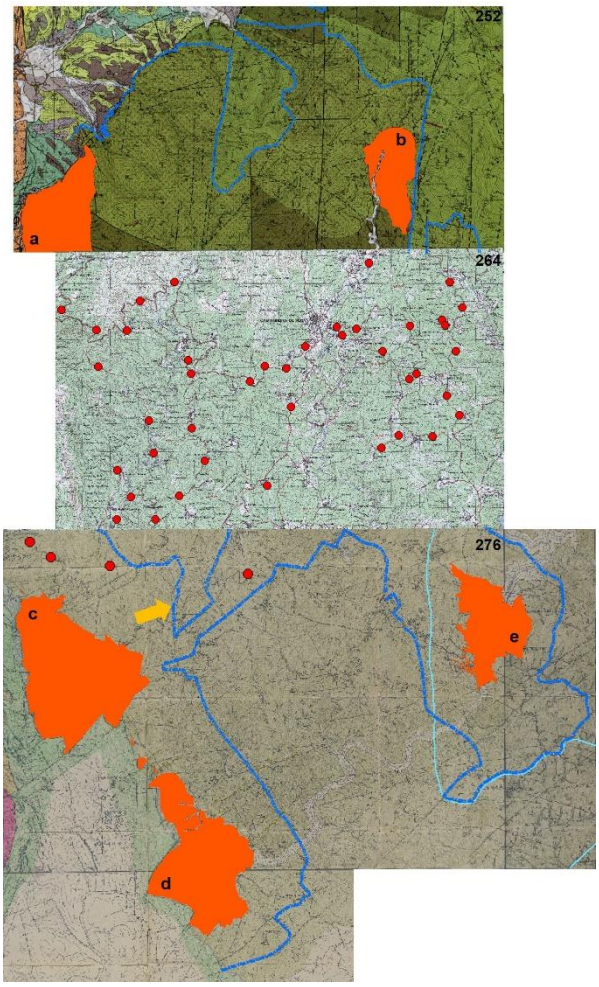


Fig. 2 – Composite geological map of the study area. In red the outcropping granites. a) Vila Nova b) Coentral c) Figueiró dos Vinhos d) Bouçã e) Pedrógão Grande. The blue line is the metamorphic aureole established by Pereira (1987) and the red dots represent sampling points where contact metamorphism in the form of porphyroblasts in the GB were observed. Notice that on the northern sector of the 276 map the aureole (yellow arrow) established by Gama (1987) seems to be in disagreement with the new sampling data.

As it can be seen in Fig. 2 there is a blank area (264 map) without published data. A field campaign in that region was conducted and innumerous evidences of thermal metamorphism in the GB formations have been found. Seventeen oriented samples have been collected (Fig. 3). From these evidences, it becomes clear that either the outcropping granites have a

much larger subsurface expression – as postulated by Machadinho et al (2010) - and/or there are other (younger?) non outcropping plutons in this region.

Fig. 3 – Examples of the porphyroblasts found in the rocks of the GB in the area of the 264 map (see Fig. 2).

4. Way Forward

As mentioned, there is a significant data gap within our study area of approximately 160 km^2 - one 1:25 000 map (264) - Although desirable, a complete mapping campaign would be unpractical due to the long time it would take to complete the task. For this reason, and considering the main goal is to detect the presence of granite bodies in the subsurface, it was decided to conduct a field survey to identify evidences of contact metamorphism. These were found in almost every single sampling point. Thin sections from the collected samples will now be made to identify the mineralogy and texture of phyllites and metagreywackes with porphyroblasts, essential in establishing the history and facies of metamorphism and also the deformation history.

Considering how the Variscan fragile deformation affected the region, mapping of the main faults within 264 map (and relate them to the already mapped sections to the North and South) would also help predicting the presence and/or distribution of the granite bodies in the subsurface. A systematic gravimetric campaign in the region would also be essential to understand the architecture of these plutons and calculate their total volume. Ideally a 2D seismic acquisition campaign would allow a clear idea of what is the real subsurface extent of the outcropping granites and detect any other plutons.

References

Abranches, M.C.B. & Canilho, M. H. (1981/82) - Determinações de idade pelo método do Rb/Sr de granitos antigos portugueses. Mem. Acad. Ciênc. Lisboa, 24, pp. 17-32.

Gomes, E.M, 1990. O plutonito do Coentral. Considerações sobre a petrografia, geoquímica, idade, deformação e metamorfismo. Dissertação, não publicada, apresentada no âmbito das Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, Universidade de Coimbra, Coimbra, 148 pp

Gomes, E. M., & Antunes, I. M. (2011). O granito de coentral revisitado: idade U-Pb de zircão. VIII Congresso Ibérico de Geoquímica. Castelo Branco – Conference abstract

Le Maitre (2005) Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms, Cambridge University Press, 239pp

Machadinho, A. et al. (2010). Modelação gravimétrica do plutonito granítico do Coentral (Lousã, Portugal Central). Estudo preliminar. Revista Electrónica de Ciências da Terra, pp. Volume 10 – nº 8.- Artigo

Pereira, L. (1987). Tipologia e Evolução da sutura entre a ZCI e a ZOM no sector entre Alvaiázere e Figueiró dos Vinhos. Coimbra: Universidade de Coimbra. - Thesis

Ribeiro, M. (1993). Granitos do ocidente ibérico: contribuição para a sua interpretação geodinâmica. Cuaderno Lab. Xeológico de Laxe, 7-25

Romão, J., Ribeiro, A., 1992. Trust tectonics of sardic age in the Rosmaninhal area (Beira Baixa, Central Portugal). Comunicações dos Serviços Geológicos Portugal, 78(2), 87-95.

Sequeira, A. & Sousa, M.B, (1991) - O Grupo das Beiras (CXG) da região de Coimbra-Lousã. Memórias e Notícias, Publ. Mus. Lab. Mineral Geol. Univ. Coimbra, 112, pp.1-13.

Estudos de inclusões fluidas e inclusões de melt em dois pegmatitos graníticos do Centro de Portugal

Fluid and melt inclusion studies in two granitic pegmatites from Central Portugal

Rodrigues, M. [1]*, Guedes, A.[1], Bobos, I.[1], Noronha, F.[1]

[1]DGAOT – Faculty of Sciences of the University of Porto and Institute of Earth Sciences (ICT), Rua do Campo Alegre 687, Porto, Portugal
* up201510120@fc.up.pt

Resumo: De forma a contribuir para o estudo dos processos relacionados com a génese de dois pegmatitos graníticos do Centro de Portugal, foram realizados estudos de inclusões fluidas e inclusões de melt em topázio e berilo de dois pegmatitos com diferentes graus de evolução. As análises petrográficas, microtermométricas e de microespectrometria Raman realizadas nestas inclusões permitiram determinar que os fluidos das inclusões fluidas do topázio do pegmatito do Castanho são aquosos de baixa salinidade, com presença de CO_2 e algum CH_4 e N_2. As inclusões de melt do berilo da Venturinha caracterizam-se pela presença um melt de composição silicatada por vezes com presença de uma fase fluida e algum CO_2, o que sugere cristalização deste mineral ainda em condições magmáticas.

Palavras-chave: inclusões de melt, microtermometria, espectrometria Raman, Venturinha, Castanho

Abstract: In order to contribute to the study of the formation processes of two granitic pegmatites from Central Portugal, fluid and melt inclusions studies were performed in topaz and beryl, corresponding to pegmatites with different degrees of evolution. Petrographic, microthermometric and Raman microspectrometry analyses carried out in the fluid inclusions in topaz from Castanho pegmatite (Gonçalo, Guarda) and in melt inclusions from the Venturinha pegmatite (Penalva do Castelo, Viseu) allowed to determine that low salinity aqueous fluids H_2O-NaCl-(CO_2-CH_4-N_2) were present during topaz crystallization, while the melt inclusions, characterized by a silicate melt generally with an aqueous phase and some CO_2 suggest crystallization of beryl at magmatic conditions.

Keywords: melt inclusions, microthermometry, Raman analysis, Venturinha, Castanho

1. Introduction

The "Central Portugal Pegmatite Field" (CPPF) located in the Central Iberian Zone comprises several granite-hosted vein structures enriched in rare-elements with economic relevance, mainly granitic pegmatites of the lithium-cesium-tantalum (LCT) family with a variable degree of differentiation. The extensive field, of over 100 km^2, results of spatial overlap of several vein systems that present some structural and paragenetic diversity (Farinha-Ramos et al., 2006; Farinha-Ramos, 2007).

This work aims to contribute to the study of the genesis of two pegmatites, with different degrees of evolution, from the CPPF based on fluid and melt inclusion studies.

2. Geology

The studied samples are from the Castanho pegmatite (Gonçalo, Guarda) and the Venturinha pegmatite (Penalva do Castelo, Viseu) (Fig. 1). Castanho pegmatite belongs to the well-known "Seixo Amarelo-Gonçalo aplite-pegmatite field".

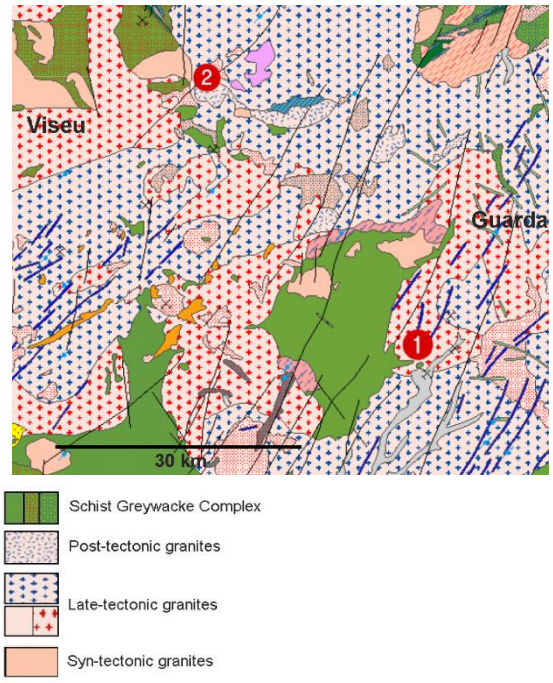


Fig. 1 - Geological map of the study area with the location of the studied pegmatites (extracted and adapted from LNEG Map Viewer in http://geoportal.lneg.pt/geoportal/mapas/index.html?lg=pt). 1 – Castanho pegmatite (Gonçalo, Guarda); 2 – Venturinha pegmatite (Penalva do Castelo, Viseu).

In the Castanho area, several sub-horizontal aplite-pegmatites crosscut a Variscan, late-tectonic, coarse grain porphyritic biotite granite. According to Farinha-Ramos et al. (2006) and Farinha-Ramos (2007), three types of sills can be distinguished in the Seixo Amarelo-Gonçalo aplite-pegmatite field: Li-sills, Sn-sills and mixed-sills. The Li-sills, considered more evolved than Sn-sills, are banded, sometimes zoned, with quartz, albite, K-feldspar, muscovite and lepidolite as major minerals and several accessory minerals as zinnwaldite, amblygonite-montebrasite, petalite, topaz, apatite, beryl, cassiterite, columbo-tantalite and others.

The Venturinha pegmatite also occurred in a Variscan late-tectonic, coarse grain porphyritic, biotite granite. Correia Neves (1962) described it as a lenticular-shaped zoned pegmatite with a well-defined wall zone, an intermediate zone and core. The mineralogy of this pegmatite is mainly K-feldspar, quartz, biotite, beryl and minor muscovite, albite and columbo-tantalite. Correia Neves (1962), following Fersman (1931) criteria, established a crystallization temperature of 600-500ºC for the intermediate zone of the pegmatite, where beryl occurs.

3. Experimental Methods

Petrographic, microthermometric and Raman microspectrometry analyses were performed at the Institute of Earth Sciences-Porto laboratories in doubly polished thick sections from topaz and beryl samples from Castanho and Venturinha pegmatites, respectively.

Microthermometric studies were conducted in selected fluid inclusions (FI), using a Chaixmeca stage on a Nikon microscope. The stage was calibrated with natural fluid inclusions and SynFlinc standards. Salinity was calculated using the equation of Bodnar (1993).

The Raman analysis of the volatile species present in fluid inclusions was performed using a Horiba Jobin-Yvon LabRam spectrometer (632.8 nm, He-Ne laser), equipped with an Olympus microscope (MPlan N 100x/0.90 objective, 1 µm spatial resolution), according to procedures and calibration described by Prieto et al. (2012). Raman analysis was also performed on

solid phases present in melt and fluid inclusions. Each phase was identified by comparison with the mineral host spectrum and using the online Raman spectra database RRUFF (http://rruff.info/).

4. Results

4.1. Topaz from Castanho pegmatite

The studied FI in topaz are primary and randomly distributed through the crystal. They present both regular and irregular shapes and sizes from 13 to 85 µm. At room temperature, the FI are two-phase (or three-phase if a solid phase is present), having a degree of filling (Flw) from 0.75 to 0.95 (Fig. 2).

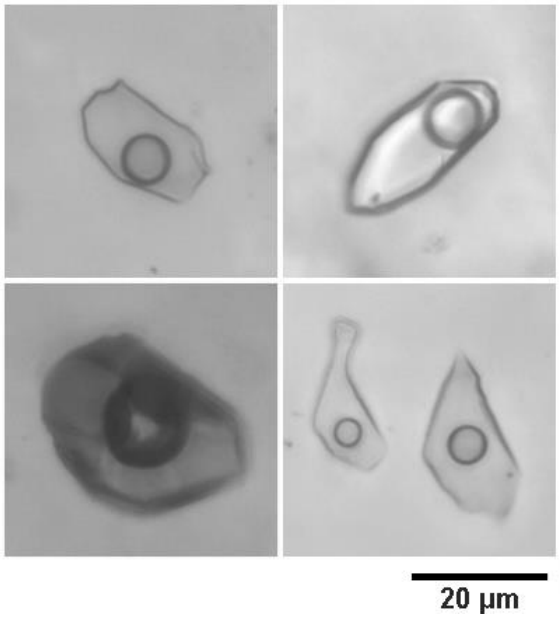


Fig. 2 – Examples of studied fluid inclusions present in the topaz.

The microthermometric analyses carried out on 43 fluid inclusions provided values for the final melting temperature of ice (TmIce) between -3.3 and -1.0 °C.

During Raman microspectroscopy analyses, CO_2, CH_4 and N_2 were detected in the volatile phase of some FI (Fig. 3), although there were no signs of their presence during microthermometric measurements (clathrate melting was not observed).

Microthermometry, together with Raman microspectrometry revealed the existence of H_2O-NaCl-(CO_2-CH_4-N_2) fluids trapped in fluid inclusions. When the presence of volatiles was detected, the volatile phase is dominated by CO_2 (between 66.21 and 100 mol%) with low amounts of CH_4 (between 0 and 6.25 mol%) and N_2 (between 0 and 30.41 mol%). These fluids show low salinity (between 1.91 and 4.80 wt.% NaCl) and a bulk density between 0.86 and 0.91 g/cm^3. Similar aqueous fluids with low salinity were already described by Farinha-Ramos (2007) for topaz in the Seixo Amarelo-Gonçalo area. However, in the FI descriptions these volatiles were not considered.

The solid phases present in the fluid inclusions are often opaque with needle-like habit and translucent with irregular shapes or hexagonal habit (Fig. 4). The Raman microspectroscopy analyses performed in these solid phases was not conclusive due to their small size and habit.

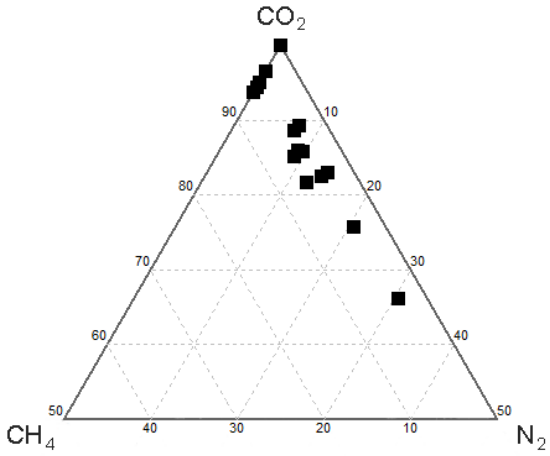


Fig. 3 – Volatile phase composition of the fluid inclusions in the CO_2-CH_4-N_2 ternary plot.

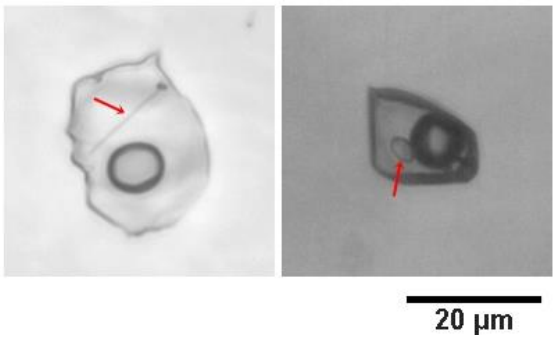


Fig. 4 – Fluid inclusions with solid phases (red arrow) analysed by Raman microspectroscopy

4.2. Beryl from Venturinha pegmatite

In the beryl sample, two types of inclusions were found: melt inclusions with no visible fluid phase, with negative crystal shape and smaller than 10 µm, and fluid-rich melt inclusions, with variable shapes and usually

larger than 8 μm. At room temperature, fluid-rich melt inclusions present multiple solid phases, a water-rich solution and a volatile phase (Fig. 5).

Fig. 5 – Examples of studied melt inclusions. Inclusions with no visible fluid phase (a, b) and fluid-rich melt inclusions (c).

Raman analysis performed on the volatile phase revealed the presence of CO_2. The crystallized phases on both melt inclusions types display several habits. By Raman microspectroscopy, the crystallized phases were identified as being micas, cristobalite and quartz.

5. Conclusions

The two studied pegmatites, from the CPPF, present different degrees of evolution.

The melt inclusions found in beryl from Venturinha pegmatite are characterized by the presence of micas, cristobalite, quartz, an aqueous phase and some CO_2 and may indicate this silicate melt was trapped at magmatic P-T conditions.

In the topaz from Castanho pegmatite, fluid inclusions trapped aqueous fluids with low salinity and some CO_2, CH_4 and N_2, during a late hydrothermal stage.

Acknowledgements

The authors acknowledge the funding by COMPETE 2020 through the ICT project (UID/GEO/04683/2013) with the reference POCI-01-0145-FEDER-007690. The author Marcela Rodrigues benefits from a PhD grant financed by the Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) (Ref: SFRH/BD/138332/2018).

References

Bodnar, R. J., 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H2O−NaCl solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 683–684.

Correia Neves, J., 1962. Pegmatites in the region of Venturinha (Penalva do Castelo, Viseu). Memórias e Noticias do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra, vol. 54, 1-135.

Farinha-Ramos, J. M., 2007. Locality No.5, Seixo-Amarelo – Gonçalo rare element aplite-pegmatite field. In: A. Lima & E. Roda-Robles (Eds). Granitic Pegmatites: the state of the art. Field Trip Guidebook, FCUP (Portugal), 72-86.

Farinha-Ramos, J. M., Bravo Silva, P., Neiva, A. M. R., Gomes, E. P., 2006. Evolução Geoquímica de Pegmatitos LCT da Região centro de Portugal no sentido de enriquecimento de lepidolite. VII Congresso Nacional de Geologia, Estremoz (Portugal), 1193-1198.

Fersman, A. E., 1931. Les pegmatites: leur importance scientifique et pratique. Acad. Sc. U.R.S.S., Lenningrad: French translation. Louvain, 1951.

Prieto, A. C., Guedes, A., Dória, A., Noronha, F. & Jiménez, J., 2012. Quantitative determination of gaseous phase compositions in fluid inclusions by Raman microspectrometry. Spectroscopy Letters, 45, 156-160.

Análise geoquímica preliminar das unidades metassedimentares do Terreno Finisterra

Preliminary geochemical analysis of the Finisterra Terrane metasedimentary units

Carvalho, D.R.[1*], Bento dos Santos, T.[1,2], Chichorro, M.[3,4], Solá, A.R.[5], Romão, J.[5], Moreira, N.[6]

[1] FCUL - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal
[2] IDL - Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal
[3] GeoBioTec, NOVA University of Lisbon, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal;
[4] Faculty of Sciences and Technology, NOVA University of Lisbon, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal
[5] LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia, 2720-866 Amadora, Portugal
6 ICT – Instituto de Ciências da Terra, Universidade de Évora; Dep. Geociências da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, nº 59, 7000-671 Évora, Portugal.
* d.carvalho93@gmail.com

Resumo: O Terreno Finisterra (TF) está descrito como um terreno exótico com características paleogeográficas distintas das unidades peri-Gondwanicos típicas do Maciço Ibérico (MI). Diferentes interpretações tectónicas e estruturais das estruturas de primeira ordem, como a Zona de Cisalhamento Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo, promovem visões distintas da evolução geodinâmica e paleogeográfica para o proposto no FT. Apesar de existerem descrições petrológicas e geoquímicas, o principal objetivo deste trabalho é fornecer um novo conjunto de dados mais completos dos vários setores do TF. A análise preliminar da geoquímica de rocha total indica semelhanças entre praticamente todas as unidades, incluindo a maior parte dos diatexitos e o ortgnaisse estudado, revelando um protólito metassedimentar. Porém, os diatexitos da Unidade de Lourosa, possuem uma origem que sofreu uma possível contaminação orogénica. Este trabalho permitirá uma comparação adicional com as zonas autóctones do MI.

Palavras-chave: Finisterra, Zona de Cisalhamento Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo, Orogenia Varisca; Geoquímica de rocha total, diatexitos

Abstract: The Finisterra Terrane (FT) is described as an exotic terrane with distinct paleogeographic characteristics from the typical north Gondwanic units that comprise the Iberian Massif. The different tectonic and structural interpretation of the first order structures in Iberia, like the Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo Shear Zone, implies a distinct geodynamic and paleogeographic evolution for the FT. Although there is some petrological and geochemical data for FT, the main objective is to provide new and complete information from all the FT sectors. The preliminary analysis indicates similar geochemistry for approximately all the units, including most diatexites and the orthogneiss, revealing a metasedimentary source. However, diatexites form the Lourosa Unit reveal a distinct origin with probable orogenic contamination. This fisrt holistic approach which will later allow an adicional comparison with the autochthone's zones of IM.

Keywords: Finisterra Terrane, Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo Shear Zone, Variscan Orogeny, Whole-rock geochemistry, diatexites

1. Introduction

Due to specific tectonostratigraphic, magmatic and metamorphic features, some authors have suggested the existence of an exotic tectonostratigraphic block, the Finisterra Terrane (FT), located in the westernmost part of the Iberian Massif (Ribeiro et al., 2007; 2013; Romão et al., 2013; Moreira et al., 2019). The FT contacts with the autochthonous domains of the Iberian Terrane (IT), namely the Ossa-Morena Zone (OMZ) and the Central-Iberian Zone (CIZ), through the Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo shear zone (PTFSZ) (Fig. 1). Pereira et al. (2010) consider the PTFSZ a D_3 Variscan major high-strain dextral shear zone, whereas other authors interpret it as a dextral paleo-transform lithospheric fault, active since Early Devonian, possibly reactivating an older Cadomian structure (Ribeiro et al., 2007; 2013; Moreira et al., 2019).

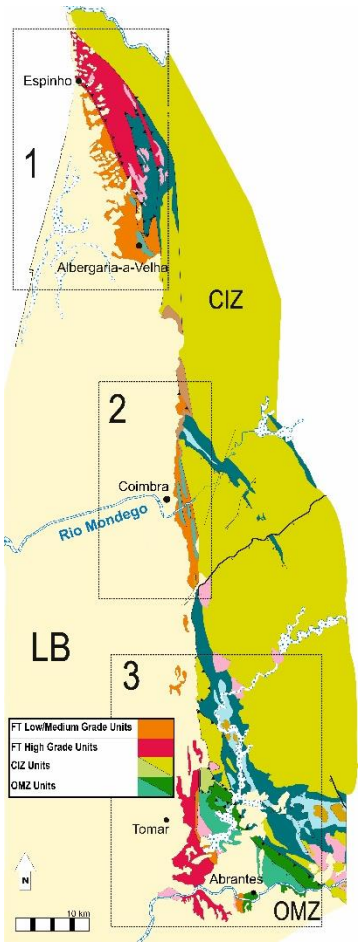


Fig. 1 – Geological outline of the FT between the IT and the Lusitanian Basin (LB). There are outlined 3 diferent sectors: 1) Espinho – Albergaria-a-Velha; 2) Coimbra; and 3) Abrantes – Tomar (adapted from Moreira et al., 2019).

This poorly exposed, polymetamorphic complex terrane is typically divided into three sectors, from North to South (Fig. 1): a) Espinho - Albergaria-a-Velha; b) Coimbra; and c) Abrantes - Tomar (Moreira et al., 2019). Occasionally considered part of the FT, is the Berlengas-Farilhões sector (that will not be discussed here). The FT is mostly composed of two high- and two low-grade metasedimentary units (e.g.: Moreira et al., 2019 and references therein). However, Ribeiro et al., (2018) identify similarities between these units with those characterize the IT.

This study aims at providing new petrographic and geochemical data from the main metasedimentary units of the FT sectors with the purpose of further constraining its affinity (or not) to the tectonostratigraphic domains of the IT.

2. Geological Setting

The Espinho – Albergaria-a-Velha (ESP/ALB) Sector is divided in four distinct tectonostratigraphic units: Lourosa, Espinho, Arada and Albergaria (Chaminé et al., 2003; Moreira et al., 2019 and references therein):

- The Lourosa Unit (LU) is sub-divided in a lower and a upper member. The lower member consists mostly of paragneisses and migmatites, whereas the upper member is dominated by micaschists. The migmatites show different degrees of melting, from metatexites to diatexites.

- The Espinho Unit is composed of high-grade (garnet-)micaschists, with garnet-bearing quartzites (Fernandez et al., 2003), and migmatites, identical to the Lourosa metatexites. The two units may represent a variation of the same tectonometamorphic unit.

- The Arada Unit (AU) is composed of low-grade black phyllites and quartzites, interlayered with amphibolites. Imbricated within this unit, we can find the very low-grade Albergaria Unit (AbU), consisting of black shales (Chaminé et al., 2003; Moreira et al., 2019). The Arada and Albergaria units are very similar to those crops out in the Coimbra Sector (CMB). The Arada have been considered equivalent to the “Série Negra” of the OMZ (Chaminé et al., 2003; Ribeiro et al., 2013). Acritarch assemblages from Albergaria Unit reveal

Upper Devonian – Lower Carboniferous ages (Machado et al., 2011).
It was proposed a similar tectonostratigraphic subdivision of Abrantes-Tomar sector (ABR/TMR; Romão et al., 2013; Moreira et al., 2019). From west to east:

- São Pedro de Tomar Complex (SPC), composed of migmatites and orthogneisses;
- Junceira-Tramagal Unit (JMU), composed of staurolite-garnet-bearing micaschists and layers of metagreywackes and quartzwackes;
- Couço dos Pinheiros Orthogneiss (CPO), outcrops in the FT and the OMZ/CIZ limit.

3. Petrography

The LU of the ESP/ALB Sector shows diatexites with a granoblastic texture and a Kfs + Ms + Qz ± Plag ± Sill ± Zr paragenesis, metatexites with garnet and staurolite porphyroblasts and a granolepidoblastic matrix with Bt + Ms + Grt + St + Qz + Kfs + Plag ± Sill ± Zr ± opaque minerals.
The AU black phyllites show Ms + Qz ± graphite, both for the ESP/ALB and CMB Sectors.
In the ABR/TMR Sector, the SPC diatexites have a granoblastic texture and a Kfs + Bt + Ms + Sill + Qz + Plag ± Zr paragenesis, whereas the SPC metatexites show a typical granolepidoblastic texture with Bt + Ms + Sill + St + Qz + Plag + Kfs ± Zr ± Gt ± opaque minerals. The JMU micaschists have garnet and staurolite porphyroblasts and a grano-lepidoblastic Bt + Ms + Kfs + Gt + St + Qz + Plag + opaque minerals ± Mnz ± Zr matrix.The CPO has a mylonitic fabric with typical ocellated Kfs porphyroclasts and a Qz + Plag + Kfs + Bt + Ms ± Zr matrix.

3. Geochemistry

Whole-rock compositions of major and trace elements were determined at the Actlabs laboratory (Canada) in 12 samples: 1 orthogneiss – CPO; 5 diatexites – 2 LU + 3 SPC; 3 metatexites – 2 LU + 1 SPC, 1 micaschist – JMU; and 2 black phyllites of the AU (both sectors).
Diatexites and the orthogneiss correspond to granites (69.4 < SiO_2 < 78.9 wt.%) with a poor to high peraluminous character, whereas the metasedimentary units (metatexites, micaschist and phyllites) range from a wacke to a quartz arenite composition (57.8 < SiO_2 < 78.9 wt.%) (Middlemost, 1994; Herron, 1988; Shand, 1943).
Chondrite-normalized (McDonough & Sun, 1995) REE patterns (Fig. 2) show that most samples display similar pattern, with significant enrichment in LREE relatively to HREE. This includes phyllites, micaschist, metatexites, diatexites and the orthogneiss from the different sectors. However, two diatexites from LU display low total REE contents with moderate fractionation values: $(La/Lu)_N$ = 3.2 - 7.9, with a evident V-shaped negative Eu anomaly. These geochemical features may reflect distinct sources or distinct melting processes (e.g.: different degrees of melting and/or melt accumulation).

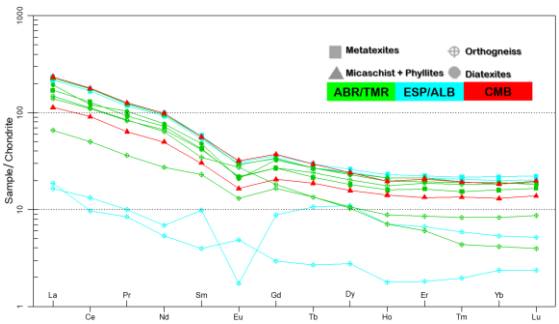


Fig. 2 – Chondrite-normalized (McDonough & Sun, 1995) REE patterns for the studied rocks.

Spidergrams normalized to the upper continental crust (Taylor & McLennan, 1995; Fig. 3) reveal that most samples cluster at the normalization level. However, LILE mobility (Cs, Rb, K, Ba) is also common, probably due to high-temperature fluid circulation. As in the REE patterns, the 2 diatexites from the LU show less enriched patterns (probably related to a lower continental crust source) and several negative anomalies in the most immobile elements (e.g. Hf, Zr, Th, La, Ce, Nd). These elements are incorporated in minerals such as zircon and monazite that probably endured dissolution during extreme melting.
The Ti, Nb and P negative anomalies, found in almost every sample, are suggestive of processes related to an active continental margin, although of an

unknown origin. The La-Th-Sc diagram for the tectonic setting of sedimentary basins (Bhatia & Crook, 1986; Fig. 4) essentially reflects the nature of the eroded protoliths as having been formed in a continental arc or an active continental margin.

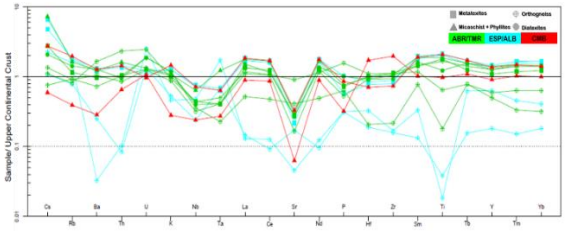


Fig. 3 – Upper continental crust-normalized (Taylor & McLennan, 1995) spidergram.

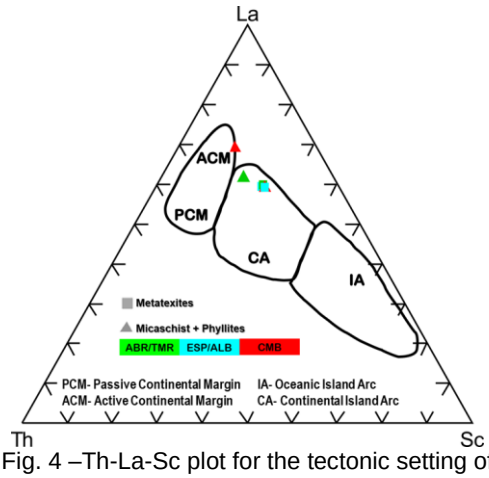


Fig. 4 –Th-La-Sc plot for the tectonic setting of sedimentary basins (Bhatia & Crook, 1986).

4. Final Remarks

Most diatexites, the studied orthogneiss and micaschists show a metasedimentary source from the upper continental crust formed at a syn-collisional setting. They have, therefore, and S-type origin. However, 2 diatexites from the LU exhibit geochemical features that are interpreted as having lower crust (I-type) melting sources with an orogenic contribution.

This preliminary analysis on the geochemical features of the FT metasediments is another contribute to understanding its relationship to the IT. This could be enhanced with geochronological and isotopic data, thus, providing a more complete vision for the geodynamic evolution of the FT and their tectonostratigraphic units.

References

Bhatia, M., Crook, K. 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. Cont. Min. Petrol., 92 (2), 181-193.

Chaminé, H.I., Gama Pereira, L., Fonseca, P., et al., 2003. Tectonoestratigrafia da faixa de cisalhamento de Porto – Albergaria-a-Velha – Coimbra – Tomar entre a ZCI e ZOM (Maciço Ibérico, W de Portugal). Cad. Lab. Xeol. Laxe, A Coruña, 28, 37-78.

Fernandez, F., Chamine, H., Fonseca, P., et al., 2003. HT-fabrics in a garnet-bearing quartzite from Western Portugal: geodynamic implications for the Iberian Var. Belt. T. Nova, 15(2), 96-103.

Herron, M. 1988. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. Jour. of Sed. Res., 58(5), 820-829.

Machado, G., Francu, E., Vavrdová, M. et al., 2011. Stratigraphy, palynology and organic geochemistry of the Devonian-Mississippian metasedimentary Albergaria-a-Velha Unit (Porto–Tomar shear zone, W Portugal). Geol. Quarterly, 55(2), 139-164.

McDonough, W., Sun, S., 1995. The composition of the Earth. Chemical Geology. 120, 223-253.

Middlemost, E. 1994. Naming materials in the magma/igneous rock system. Earth-Sci. Rev., 37(3-4), 215-224.

Moreira, N., Romão, J., Dias, R. et al., 2019. The Finisterra-Léon-Mid German Cristalline Rise Domain; Proposal of a New Terrane in the Variscan Chain. In: Quesada, C., Oliveira, J. (Eds). The Geology of Iberia: a geodynamic approach. Vol. 2: The Variscan Cycle. Springer. 207-228.

Pereira, M., Silva, J.B., Drost, K., et al., 2010. Relative timing of the transcurrent displacements in northern Gondwana: U-Pb laser ablation ICP-MS zircon and monazite geochronology of gneisses and sheared granites from the western IM (Portugal). Gondw. Res., 17, 461-481.

Ribeiro, A., Munhá, J., Dias, R., et al. 2007. Geodynamic evolution of the SW Europe Variscides. Tectonics, 26(6), TC6009.

Ribeiro, A., Romão, J., Munhá, J., et al., 2013. Relações tectonostratigráficas e fronteiras entre a Zona Centro-Ibérica e a Zona Ossa-Morena do Terreno Ibérico e do Terreno Finisterra. In: Dias, R., et. al. (Eds.), Geol. de Portugal, 1, Escolar Ed., 439-481.

Ribeiro, M., Martins, H. de la Cruz, E., et al., 2018. Litogeoquímica dos Complexos Migmatíticos de Mindelo e de Lavadores-Madalena. XIV CGPLP e XIX Semana de Geoq., UTAD, Vila Real, 91-94.

Romão, J., Moreira, N., Pedro, J., et al., 2013. Contribuição para o conhecimento das unidades tectono-estratigráficas do Terreno Finisterra na região de Tomar. In: Moreira, N., et al. (Eds.), Geodinâmica e Tectónica Global; Importância da cartografia geológica. 9ª Conf. Anual do GGET-SGP, Estremoz, 87-91.

Shand, S., 1943. Eruptive rocks: their genesis, composition, and classification, with a chapter on meteorites. John Wiley & Sons, New York.

Taylor, S., McLennan, S., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. Rev. in Geophysics. 33, 241-265.

Elementos traço característicos das unidades detríticas Paleozoicas da Zona de Ossa-Morena (Portugal): constrangimentos geodinâmicos

Trace element features of Palaeozoic detrital units of the Ossa-Morena Zone (Portugal): geodynamic constraints

Roseiro, J.[1]*, Moreira, N.[1], Nogueira, P.[1], Maia, M.[1], Araújo, A.[1], Pedro, J.[1]

[1] Institute of Earth Sciences (ICT), Évora Pole; CLAV, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671 Évora
* ze.roseiro45@gmail.com

Resumo: O quimismo dos metassedimentos correspondentes às diferentes unidades litoestratigráficas detríticas do Paleozoico (Câmbrico a Devónico) do sector português da Zona de Ossa-Morena regista particularidades geoquímicas características do seu ambiente deposicional, o que permite tirar ilações relativas à evolução geodinâmica do Terreno Autóctone Ibérico durante o Ciclo Varisco. As relações entre vários elementos traço (essencialmente Nb/Ta, Zr/Hf, Th/U, La/Th-Sc e padrões normalizados de ETR) nas sucessões detríticas revelam que as diferentes formações derivam maioritariamente de uma fonte ácida continental, embora com particularidades que sugerem misturas com outras componentes sedimentares. As amostras representativas das unidades do Câmbrico, Ordovícico e Silúrico apresentam influências significativas de sedimentos típicos de margem continental passiva, enquanto as amostras do Devónico aparentam contribuições de arco oceânico com maior componente básica, o que poderá indicar uma transição do ambiente tectónico durante a sua deposição, ou seja, durante o Devónico inferior.
Assim, as formações Variscas ante-Devónicas podem ser interpretadas como resultantes da sedimentação derivada do desmantelamento progressivo de um soco continental (arco Cadomiano e terrenos Gondwanicos) em bacias geradas durante o episódio de estiramento crustal ocorrido durante o Câmbrico. Por outro lado, as unidades do Devónico Inferior podem corresponder a rochas metassedimentares resultantes do desmantelamento de um arco vulcânico (básico a intermédio), revelando a presença de uma margem ativa no SW da Zona de Ossa-Morena durante este período.

Palavras-chave: Litogeoquímica; Proveniência Siliciclástica; Unidades Detríticas; Zona de Ossa-Morena

Abstract: Chemical features regarding the different detrital lithostratigraphic Palaeozoic (Cambrian – Devonian) units from the Portuguese sector of the Ossa-Morena Zone regist geochemical aspects typical of their depositional environment, which allow inferences on the geodynamic evolution of the Iberian Authoctonous Terrain during the Variscan Cycle. Trace elements relationships (essentialy Nb/Ta, Zr/Hf, Th/U, La/Th-Sc and REE chondrite-normalized patterns) of the detrital succession reveal that the different formations derive mostly from an acid continental source, though with features that suggest mixed sedimentary components. Cambrian, Ordovician and Silurian representative samples show significative influences typical of passive margin sediments, while Devonian samples appear to have an oceanic arc contribution, with an increase in basic components, which may indicate a transition on the tectonic environment, during their deposition.
Ante-Devonian Variscan formations are therefore interpreted as representing debris deposition, derived from the progressive dismantling of a continental basement (Cadomian arc and Gondwana terranes), in sedimentary basins formed during the lower Cambrian crustal thinning episode. Contrastingly, Devonian units correspond to metasedimentary rocks derived from a dismembered (basic-intermediate) volcanic arc, revealing an active margin in the SW Ossa-Morena Zone during this period.

Keywords: Lithogeochemistry; Siliciclastic Provenance; Detrital Units; Ossa-Morena Zone

1. Introduction

Trace element geochemical data of detrital rocks may be a relevant tool to study the depositional environment, sedimentary sources and tectonic setting of siliciclastic units. Such methodologic approach is feasible because some trace elements do not tend to fractionate during physical and chemical weathering, mineral sorting during transport and diagenesis or regional metamorphism.

In the Ossa-Morena Zone (OMZ, SW Iberia), several metasedimentary and metavolcanic rock suites are defined and distinguished based on bio- and litho-stratigraphic correlations, structural features, zircon geochronological data and metavolcanic rocks lithogeochemistry (e.g. Robardet & Gutierrez Marco, 2004; Pereira et al., 2006; Sanchez Garcia et al., 2010; Araújo et al., 2013). However, geochemical data for the OMZ metasedimentary rocks are scarce.

In this study we verify if trace element geochemistry of the OMZ siliciclastic units corroborate previous geological and geochemical data on tectonic setting, and also we assess their provenance, consequently contributing to the knowledge of the geodynamic evolution of the OMZ and Iberian Variscides.

1.1. Geological Setting

The lower-middle Palaeozoic detrital suites of the OMZ consist in a succession of low-grade metasedimentary rocks, discordantly settled on top of the 'Série Negra' Neoproterozoic basement (Oliveira et al., 1991; Araújo et al., 2013, and references therein).

Structural and stratigraphic studies distinguished several lithostratigraphic formations in the Portuguese tectono-stratigraphic sectors of the OMZ, which can be organized in a simplified OMZ lithostratigraphic succession, as represented in Fig. 1.

2. Methods

Fifteen OMZ metasedimentary rock samples, representing the Carvalhal, Barrancos, Colorada, *Xistos com Nódulos* and Terena formations (ages ranging from Cambrian to Lower Devonian), were collected and trace element analyses were carried out in ALS laboratories (Sevilla). This new data was compared and assembled with published data from the Vila Boim, Terrugem, Carvalhal, Colorada, *Xistos Raiados* and Terena formations (n = 56; Pereira et al., 2006; Borrego, 2009; Cruz, 2013).

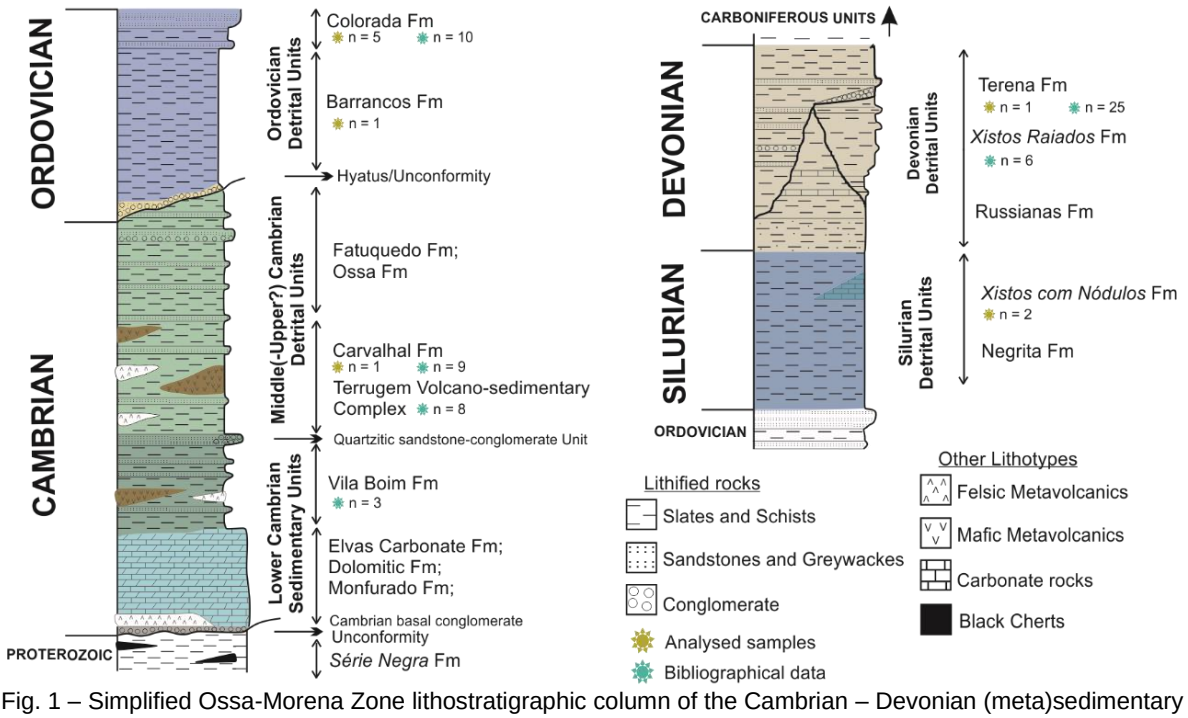


Fig. 1 – Simplified Ossa-Morena Zone lithostratigraphic column of the Cambrian – Devonian (meta)sedimentary sequences (adapted from Oliveira et al., 1991; Araújo et al., 2013).

Range values for analyses of most relevant components presented at Table 1.

Tab. 1 – Value range of analyses for the different Ossa-Morena Zone detrital units. Obtained data assembled with bibliographical data from cited references.

	Cambrian lower (n = 3)		Cambrian middle-upper? (n = 18)		Ordovician (n = 16)		Silurian (n = 2)		Devonian (n = 32)	
	min.	*max.*	*min.*	*max.*	*min.*	*max.*	*min.*	*max.*	*min.*	*max.*
Ba	21	295	45	1256	105	2494	46	1115	17	1285
Sr	58	111	30	165	12	157	15	270	10	273
Rb	2	149	3	246	14	282	9	271	2	249
V	52	121	35	273	19	1220	225	360	39	287
Cr	90	280	30	160	30	230	30	160	30	150
Zr	157	192	81	508	142	530	17	246	127	858
Hf	4	4	2	13	4	13	0	8	3	21
Nb	7	14	2	23	3	29	1	31	5	26
Ta	1	1	0	2	0	2	0	2	0	3
Th	5	12	0	22	4	27	0	25	3	23
U	1	3	0	4	1	11	2	3	1	6
Y	18	27	17	47	10	75	6	58	13	43
Sc	6	19	4	43	2	30	2	22	3	26
La	15	42	3	74	15	77	3	87	14	77
Ce	32	88	9	148	34	159	4	167	30	154
Sm	3	7	3	11	3	14	1	13	3	13
Eu	1	2	1	2	1	3	0	2	1	3
Gd	3	6	3	9	2	12	1	11	2	9
Yb	2	3	2	4	1	6	1	5	1	5

3. Geochemical Features

Geochemical data here reported are given in *average* ± *standard deviation* or ranging *minimum* – *maximum*.

Lower Cambrian rocks show slightly low Nb/Ta ratios (14.5 ± 0.9), but high Zr/Hf (40.3 ± 3.8), and Th/U = 4.75 ± 0.3, whereas Middle (to Upper?) Cambrian units display average lower Nb/Ta (13.3 ± 2.5) and Zr/Hf (37.8 ± 1.8) ratios, but similar Th/U (4.49 ± 1.6) contents. All Cambrian rocks have similar chondrite-normalized (CN) REE patterns: $[La/Sm]_{CN}$ = 3.0 – 4.3, $[La/Yb]_{CN}$ = 6.1 – 14.2, $[Eu/Eu^*]_{CN}$ = 0.55 – 1.0 and $[Ce/Ce^*]_{CN}$ = 0.8 – 1.0. Analyses for Ordovician and Silurian samples display chemical features similar to those described in Cambrian successions. Ordovician units show slitlhy lower Nb/Ta (13.6 ± 1.8), Zr/Hf (37.6 ± 4.1) and Th/U (3.6 ± 1.4) ratios, and comparable REE patterns, with $[La/Sm]_{CN}$ = 2.3 – 4.5, $[La/Yb]_{CN}$ = 6.2 – 12.9, $[Eu/Eu^*]_{CN}$ = 0.6 – 0.8, and $[Ce/Ce^*]_{CN}$ = 0.9 – 1.2. Silurian units exhibit average Nb/Ta = 13.3, Zr/Hf = 32 – 56, Th/U = 0.3 – 9.1, and REE patterns with $[La/Sm]_{CN}$ = 2.5 – 4.1, $[La/Yb]_{CN}$ = 3.2 – 11.1, $[Eu/Eu^*]_{CN}$ = 0.5 – 0.6, and $[Ce/Ce^*]_{CN}$ = 0.7 – 1.0.

The Lower Devonian successions display distinct trace element features, with significantly lower ratios: Nb/Ta = 11.7 ± 1.2, Zr/Hf = 38.5 ± 3.0, Th/U = 4.3 ± 1.8, and REE patterns with $[La/Sm]_{CN}$ = 2.6 – 4.5, $[La/Yb]_{CN}$ = 4.9 – 13.2, $[Eu/Eu^*]_{CN}$ = 0.7 – 1, and $[Ce/Ce^*]_{CN}$ = 0.9 – 1.1.

5. Provenance and Geodynamic Evolution

The trace element geochemical data here presented allows some deductions on the provenance and, wherefore, the geodynamic evolution of the OMZ metasedimentary rock suites. La, Th, Hf and Sc contents, discriminatory diagrams (Fig. 2) and REE CN patterns enables to assign the studied samples to their likely depositional environment: i) metasedimentary successions with ages ranging from Cambrian to Silurian are apparently derived from an acid continental source (continental margin – continental island arc?), showing passive margin chemical affinities with ancient sediments (increasing resistate minerals component, presumably zircon, or/and a coarser debris component; Floyd & Leveridge, 1987), while ii) Lower Devonian detrital rocks chemistry suggests a mixed acid/basic source contribution (volcanic arc component?).

6. Geodinamic Considerations

The provenance of Cambrian-Silurian sediments can be attributed to the progressive dismemberment of a continental basement, coming from the northern rim of Gondwana (which includes the Cadomian arc; Pereira et al., 2006; Dias et al., 2016) while the Lower Devonian units suggest a transitional deposition environment, from a passive margin to an active tectonic setting. New geochemical data regarding OMZ Palaeozoic detrital units supports and agrees with previous works (e.g. Borrego et al., 2006; Ribeiro et al., 2010; Moreira et al., 2014; Moreira & Machado, 2019), supporting geodynamic models, that proposed subduction initiation in SW Iberian Variscides during Lower Devonian ages. Nonetheless, a thoroughly study is needed, regarding major element geochemistry, and correlation with other formations not included in this work, namely in the spanish sectors of OMZ and other Variscan terranes.

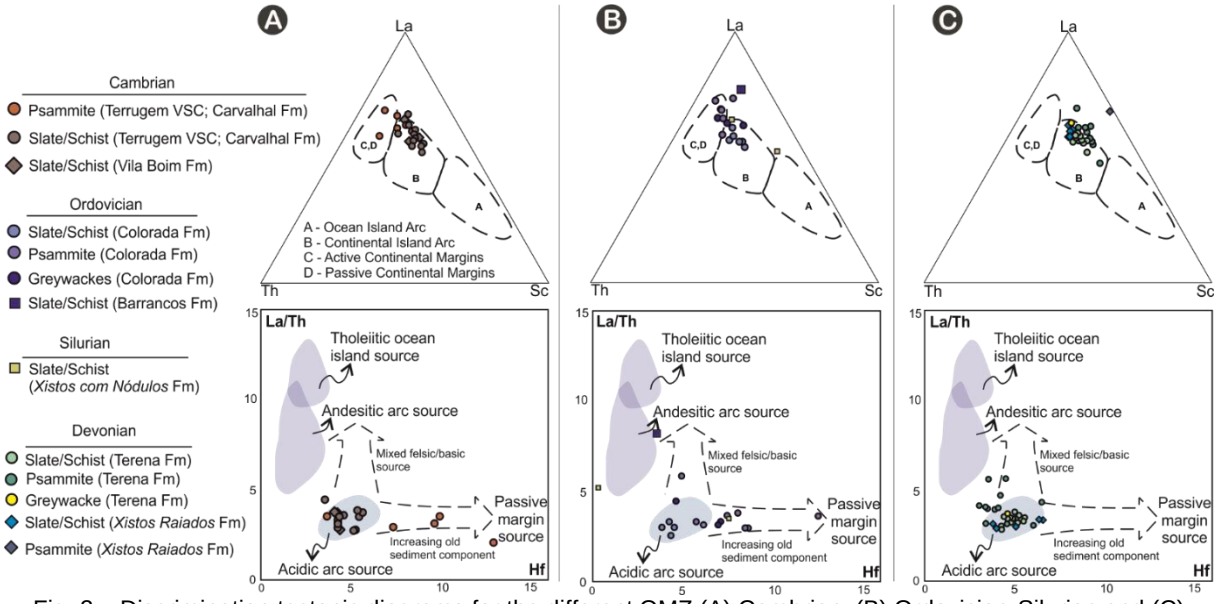


Fig. 2 – Discrimination tectonic diagrams for the different OMZ (A) Cambrian, (B) Ordovician-Silurian and (C) Devonian metasedimentary units. Ternary La-Th-Sc diagram from Bhatia & Crook (1986) and La/Th-Hf diagram from Floyd & Leveridge (1987)

Acknowledgments

This work is a contribution to the project ZOM3D: ALT20-03-0145-FEDER-000028, funded by Alentejo 2020 through the FEDER/FSE/FEEI. The authors also acknowledge the funding provided to Institute of Earth Sciences through the contracts UID/GEO/04683/2013 with FCT and COMPETE POCI-01-0145-FEDER-007690.

References

Araújo, A., Piçarra de Almeida, J., Borrego, J., et al., 2013. As regiões central e sul da Zona de Ossa-Morena. In: R. Dias et al. (Eds), Geologia de Portugal, Volume 1, Escolar Editora, 509-549.

Bhatia, M.R., & Crook, K.A., 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. Contributions to Mineralogy and Petrology, 92(2), 181-193.

Borrego, J., 2009. Cartografia geológico-estrutural de um sector da zona de Ossa-Morena subsector de Estremoz-Barrancos-Ficalho e sua interpretação tectónica. Tese de Doutoramento Universidade de Évora, 479p.

Borrego, J., Araújo, A., Fonseca, P. & Ribeiro, M.A., 2006. Estudos de proveniência em litologias detríticas do Sinclinal de Terena (ZOM): tectónica e evolução geodinâmica durante o Silúrico e o Devónico inferior. VII Congresso Nacional de Geologia, Estremoz, 53-56.

Cruz, C., 2013. Efeitos metamórficos e fluidos do Complexo Plutónico de Santa Eulália. Tese de Mestrado Universidade do Porto, 92p.

Dias, R., Ribeiro, A., Romão, J., et al. 2016. A review of the Arcuate Structures in the Iberian Variscides; Constraints and Genetic Models. Tectonophysics, 681C, 170-194.

Floyd, P.A., & Leveridge, B.E., 1987. Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. Journal of the Geological Society, London, 144(4), 531-542.

Moreira, N., Araújo, A., Pedro, J. & Dias, R., 2014. Evolução Geodinâmica na Zona de Ossa-Morena no contexto do SW Ibérico durante o Ciclo Varisco. Comunicações Geológicas, 101(1), 275-278.

Moreira, N., Machado, G., 2019, Devonian sedimentation in Western Ossa-Morena Zone and its geodynamic significance. In: Quesada. C., Oliveira, J.T. (Eds.), The Geology of Iberia: a geodynamic approach. Vol.2: The Variscan Cycle. Springer (Berlin), Regional Geology Series, 364-372.

Oliveira, J.T., Oliveira, V. & Piçarra, J.M., 1991. Traços gerais da evolução tectono-estratigráfica da Zona de Ossa-Morena. Cadernos do Laboratorio Xeológico de Laxe, 16, 221-250.

Pereira, M.F., Chichorro, M., Linnemann, U., et al., 2006. Inherited arc signature in Ediacaran and Early Cambrian basins of the Ossa-Morena zone (Iberian Massif, Portugal): paleogeographic link with European and North African Cadomian correlatives. Precambrian Research, 144(3-4), 297-315.

Ribeiro, A., Munhá, J., Fonseca P.E, et al., 2010. Variscan ophiolite belts in the Ossa-Morena Zone (Southwest Iberia): Geological characterization and geodynamic significance. Gondwana Research, 17, 408–421.

Robardet, M. & Gutiérrez-Marco, J.C., 2004. The Ordovician, Silurian and Devonian sedimentar rocks of the Ossa-Morena Zone (SW Iberian Peninsula, Spain). Journal of Iberian Geology, 30, 73-92.

Sanchez-Garcia, T., Bellido, F., Pereira, M.F., et al., 2010. Rift-related volcanism predating the birth of the Rheic Ocean (Ossa-Morena zone, SW Iberia). Gondwana Research,17(2), 392-407.

O magmatismo neoproterozóico do NW da Zona Ossa-Morena (Abrantes, Portugal): novos dados sobre o arco magmático Cadomiano?

The Neoproterozoic magmatism in NW of the Ossa-Morena Zone (Abrantes, Portugal): new insights of Cadomian magmatic arc?

Moreira, N.[1]*, Pedro, J.[1], Romão, J.[2], Dias, R.[1], Ribeiro, A.[3]

[1] Instituto de Ciências da Terra (ICT), Pólo da Universidade de Évora; Departamento de Geociências da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, nº 59, 7000-671 Évora, Portugal.
[2] UGCG, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Estrada da Portela, Apartado 7586 - Zambujal, 2720 Alfragide, Portugal.
[3] Instituto Dom Luiz, Dep. Geologia da Faculdade de Ciências da UL, Museu Nacional de História Natural e da Ciência (UL), Edifício C6, Piso 4, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal.
* nmoreira@estremoz.cienciaviva.pt

Resumo: A definição das sucessões litoestratigráficas de idade Neoproterozóica da Zona de Ossa-Morena são essenciais para a compreensão da evolução geodinâmica e para a reconstituição paleogeográfica do bordo Norte da Gondwana. Trabalhos recentes na região de Abrantes permitiram identificar três unidades litoestratigráficas distintas atribuídas ao Neoproterozóico, sendo que em duas destas unidades surgem abundantes rochas ortoderivadas félsicas (metadacitos) e máficas (anfibolitos derivados de basaltos toleíticos). Os teores e razões de terras raras e os diagramas discriminantes para as rochas máficas mostram a associação entre basaltos do tipo MORB e basaltos toleíticos a transicionais do tipo intra-placa. Já as rochas metadaciticas mostram características dissemelhantes entre si: uma amostra mostra afinidade a ambientes orogénicos (arco vulcânico a sin-colisional) enquanto a outra tem uma afinidade anorogénica (magmatismo intra-placa). A presença de rochas ortoderivadas inclusas nas sucessões litoestratigráficas de idade Neoproterozóica da Zona de Ossa-Morena, com características geoquímicas similares às aqui presentes, permitiu o reconhecimento de um arco magmático instalado ao longo do bordo Norte da Gondwana durante este período.

Palavras-chave: Zona de Ossa-Morena, Gondwana, Ciclo Cadomiano, Arco Magmático, Geoquímica

Abstract: The definition of the Neoproterozoic lithostratigraphic successions of the Ossa-Morena Zone is crucial for understanding the geodynamic evolution and paleogeographic reconstruction of the northern margin of Gondwana. Recent work in the Abrantes region identified three distinct lithostratigraphic units, attributed to the Neoproterozoic. Two of these units present abundant felsic (metadacites) and mafic (amphibolite derived from tholeiitic basalts) orthoderived rocks. Rare earth contents and ratios, as well as the discriminant diagrams for mafic rocks show the association between MORB and intra-plate tholeiitic to transitional basalts. Metadacites show different features: one sample presents orogenic affinity (volcanic arc to sin-collisional dacites) while the other has anorogenic signature (within-plate magmatism). The presence of orthoderived rocks included in the Neoproterozoic lithostratigraphic succession of the Ossa-Morena Zone, presenting similar geochemical features to those described here, allowed the recognition of a magmatic arc emplaced along the northern margin of Gondwana during this period.

Keywords: Ossa-Morena Zone, Gondwana, Cadomian Cycle, Magmatic arc, Geochemistry

1. Introduction

The Neoproterozoic lithostratigraphic successions of the Ossa-Morena Zone (OMZ) are a key-point in the evolution of North Gondwana margin, namely in the installation and growth of the volcanic arc related with the neoproterozoic subduction (e.g. Eguiluz et al., 2000; Linnemann et al., 2008).

In the Abrantes-Tomar sector, Romão et al. (2014) and Moreira (2017) recognized distinct lithostratigraphic successions, with a complex structural pattern, allowing the discrimination of distinct paleogeographic zones and terranes in this sector. The geological mapping of the Abrantes region recognized a lithostratigraphic succession with clear similarities with the OMZ successions, namely with those characterize the Neoproterozoic-Cambrian transition (Moreira, 2017). The aim of this work is the geochemical characterization of the ortho-derived rocks contained in the Abrantes Neoproterozoic units.

2. Abrantes Neoproterozoic succession

The Abrantes Neoproterozoic succession presents three lithostratigraphic units (Moreira, 2017). From top to bottom:

(1) Abrantes Série Negra

A siliciclastic succession, mainly composed of metagreywackes, metapsammites, metapellites, black quartzites and slates (some of them graphite-rich) and flints. Ortho-derived lithotypes are rare.

(2) Abrantes Dam Amphibolites (ADA)

A volcano-sedimentary sequence mostly composed of mafic ortho-derived rocks, interbedded with a minor siliciclastic component. Centimetric to decimetric lenses of quartz-feldspathic ortho-derived rocks are occasionally recognized.

This unit is intruded by the Ediacarian Maiorga granite (569±6 Ma; SHRIMP U-Pb in zircon; Mateus et al., 2015) indicating its Neoproterozoic age.

(3) Abrantes Cemetery Pelites and Quartzwackes (ACPQ)

A siliciclastic succession, which includes meta-quartzwackes and metagreywackes, phyllites, metapsammites and (garnet-) biotite micaschists, sometimes with carbonate beds. This unit contains lenses (often boudin-type structures) of felsic and mafic ortho-derived rocks.

3. Sampling and Methods

Five samples from Neoproterozoic units were collected: (1) two felsic rocks (GQAB 18, GQAB 16) and one amphibolite (GQAB 20) from the ACPQ and (2) two amphibolites from the ADA unit (GQAB 5A and GQAB 5B). Major and trace elements were analyzed at the Activation Laboratories - ACTLABS (Canada) using the lithium metaborate/tetraborate fusion for ICP (WRA Code 4B) and ICP-MS (WRA Code 4B2).

The results were compared with published geochemical data obtained in OMZ Neoproterozoic volcanic rocks (Eguilluz et al., 1990; Gómez-Pugnaire et al., 2003; Ribeiro et al., 2003; Henriques et al., 2006; 2017; 2018; Pereira et al., 2007; Sanchez-Lorda et al., 2014).

4. Geochemistry of Abrantes Neoproterozoic metavolcanic rocks

The major elements content emphasize the felsic and mafic nature of the rocks. Both felsic rocks (two peraluminous metadacites) display high contents in SIO_2 (66,08-67,94%) and Alkalis (5,60-6,41%) and lower in $Fe_2O_{3(tot)}$ (5,19-6,99%) and MgO (0,67-2,19%), while the mafic rocks (amphibolites corresponding to tholeiitic basalts), displaying lower SiO_2 (47,16-51,08%) and Alkalis (2,76-3,88%) contents and higher values $Fe_2O_{3(tot)}$ (13,53-16,23%) and MgO (3,70-7,12%).

Metadacites show similar chondrite normalized Rare-Earth Elements (REE) pattern, although the sample GQAB18 is slightly enriched in REE (Fig. 1A). Both samples have a negative Eu anomaly and are enriched in LREE relatively to MREE and HREE (Fig. 1A).

The amphibolites do not display anomalies in Eu, presentig two distinct REE patterns (Fig. 1A):

(1) GQAB 5A: depleted in LREE relatively to MREE and HREE, shows similarities with N-MORB pattern (Fig. 1A; Sun and McDonough, 1989).

(2) GQAB 5B and GQAB 20: enriched in LREE with respect to MREE and HREE, showing similarities with anorogenic basalt

patterns such as OIB and E-MORB (Fig. 1A; Sun and McDonough, 1989).
The GQAB 16 metadacite presents higher Th/Ta ratios (11,2), when compared with GQAB 18 (2,1), which in first analysis suggests an orogenic affinity to GQAB 16 and anorogenic (within-plate magmatism) to GQAB 18. Such behaviour is confirmed by the Ta-Th-Yb and Nb-Y diagrams (Figs. 1B and 1C).
The REE discrimination of amphibolites is also emphasized in the classic discriminant diagrams (Figs. 1B, 1D and 1E): GQAB 5A has an anorogenic tholeiitic fingerprint such as N-MORB, while GQAB 5B and GQAB 20 show affinities with within-plate alkali-tholeiitic to tholeiitic basalts.

5. OMZ Neoproterozoic magmatism: Geodynamic considerations

The mafic and the felsic volcanic rocks from Abrantes Neoproterozoic succession show anorogenic features (GQAB 16 metadacite is an excepcion, presenting orogenic features). The association of N-MOR with alkali-tholeiitic to tholeiitic basalts is compatible with a crustal stretching process related with the generation of mafic magmas.
Similar geochemical behavior was described for the Monestério, Central Unit, Besteiros, Sardoal-Mouriscas and Biscaia Neoproterozoic volcanic assemblages (Eguilluz et al., 1990; Gómez-Pugnaire et al., 2003; Ribeiro et al., 2003; Henriques et al., 2006; 2017; 2018; Pereira et al., 2007; Sanchez-Lorda et al., 2014). The mafic assemblages of these regions also show N-MORB, within-plate and volcanic-arc basalts, established by the REE patterns (Fig. 1A) and discriminant diagrams (Figs. 1B, 1D and 1E).
The projection of published data in Ta-Th-Yb diagram shows the increase of Th/Yb ratio as respect to typical within-plate and N-MOR basalts. This increase could result either from the Th increase in basaltic rocks related to a volcanic-arc component (volcanic rocks are more enriched in Th with respect to Ta in subduction zones than in within-plate and mid-oceanic ridge volcanism), or to the contamination of Th by assimilation of orogenic substract rocks enriched in Th relative to Ta.

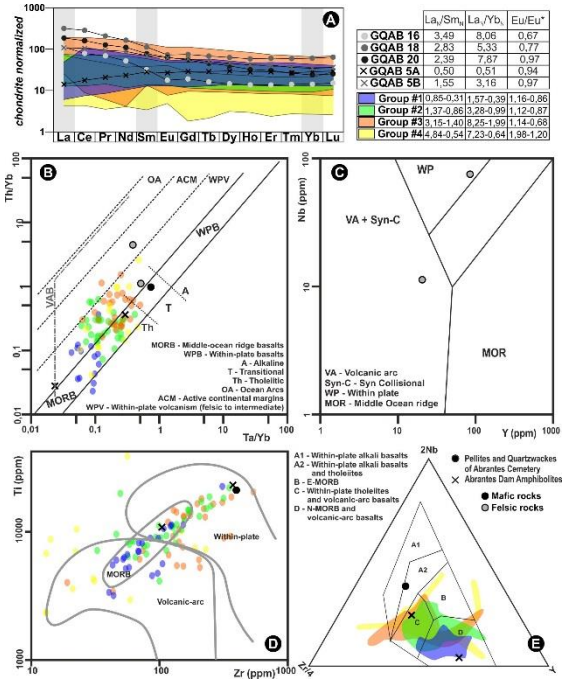


Fig. 1 – Geochemical data of ortho-derived rocks from Abrantes Neoproterozoic Units and comparison with published data: (A) Chondrite-normalized (Sun and McDonough, 1989) REE diagrams and significative REE ratios; (B) discriminant diagrams for mafic and felsic rocks (B - Pearce, 1982; C - Pearce et al., 1984; D - Pearce & Cann,1973; E - Meschede,1986).

However, the presented geochemical data clearly show that the amphibolite rocks have anorogenic features probably related to crustal stretching processes during Ediacarian times. The volcanic arc influence, despiteted by the orogenic geochemical features of the metadacite (GQAB 16), should also have played an important role in the evolution of this region. Nevertheless, the geochemical features of this sample, could also be explained by other petrogenetic processes (i.e. crustal contamination) and more data should be obtained.
The Geochronological data suggest a multiphasic volcanism process (e.g. Sanchez-Lorda et al., 2016), ranging from 610-620 Ma to Lower Cambrian (ca. 520-530 Ma). This time range overlaps the the granitic magmatism, represented in Abrantes by the Maiorga Granite (Mateus et al., 2015). Thus, the geochemical data of ortho-derived rocks from Abrantes could be related with other Neoproterozoic successions, highlighting the influence of a volcanic arc and a back-arc basin in the OMZ, in the Ediacarian times. The data are

also compatible with litostratigraphic and geochemical features of Neoproterozoic units, as well as their sedimentation age.

The volcanic arc and back-arc basin environments, supported by our geochemical data, has already been proposed by several authors (e.g. Eguiluz et al., 2000; Linnemann et al., 2008; Sanchez-Lorda et al., 2014). Their model proposes three evolutionary stages in the volcanic arc evolution (Linnemann et al., 2008; Sanchez-Lorda et al., 2014): (1) the subduction iniciation and early volcanic arc installation (ca. 620-600Ma); (2) the back-arc-basin formation with dioritic and granitic plutonism in the volcanic arc (ca. 590-550 Ma); (3) collisional process and back-arc-basin closure (ca. 540 Ma). Such Cadomian volcanic arc was associated in the OMZ with the subduction of Iapetus Ocean under the North Gondwana margin since Ediacarian times, until the Lower Cambrian (ca. 520-530 Ma).

Agradecimentos

Noel Moreira acknowledges the FCT PhD grant (SFRH/BD/80580/2011). The authors acknowledge the FCT funding for ICT (UID / GEO / 04683/2013), and COMPETE POCI-01-0145-FEDER-007690.

References

Eguíluz, L., Abalos, B., Ortega, L.A., 1990. Anfibolitas proterozoicas del sector central de la zona de Ossa Morena. Geoquímica e implicaciones geodinâmicas. Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe. 15, 119-131.

Eguíluz L., Gil Ibarguchi J.I., Abalos B., et al., 2000. Superposed Hercynian and Cadomian orogenic cycles in the OssaMorena zone and related areas of the Iberian Massif. Geol. Soc. Am. Bull., 112, 1398-1413.

Gómez-Pugnaire, M., Azor, A., Fernández-Soler, J., et al., 2003. The amphibolites from the Ossa-Morena/Central Iberian Variscan suture (Southwestern Iberian Massif): Geochemistry and tectonic interpretation, Lithos, 68, 23 – 42.

Henriques, S., Ribeiro, M.L., Moreira, M.E., 2006. Caracterizacao Petrografica e Geoquimica dos Magmatitos da Regiao do Sardoal (Abrantes) e seu Enquadramento Geodinamico. Comun Geol, 93, 05-22.

Henriques, S.B.A., Neiva, A.M.R., Tajčmanová, L., et al., 2017. Cadomian magmatism and metamorphism at the Ossa Morena/Central Iberian zone boundary, Iberian Massif, Central Portugal: Geochemistry and P-T constraints of the Sardoal Complex, Lithos, 268, 131-148.

Henriques, S.B.A., Neiva, A.M.R., Tajčmanová, L., et al., 2018. Geochemistry and metamorphism of the Mouriscas Complex, Ossa-Morena/Central Iberian zone boundary, Iberian Massif, Central Portugal: Implications for the Cadomian and Variscan orogenies Lithos 296-299, 496-512.

Linnemann, U., Pereira, M.F., Jeffries, T., et al. 2008. Cadomian Orogeny and the opening of the Rheic Ocean: New insights in the diacrony of geotectonic processes constrained by LA-ICP-MS U-Pb zircão dating (Ossa-Morena and Saxo-Thuringian Zones, Iberian and Bohemian Massifs)". Tectonophysics 361, 21-43.

Mateus, A., Mata, J., Tassinari, C. et al., 2015. Conciliating U-Pb SHRIMP Zircon Dating with Zircon Saturation and Ti-in-Zircon Thermometry in the Maiorga and Endreiros Granites (Ossa-Morena Zone, Portugal). X Congresso Ibérico de Geoquímica, LNEG, Lisboa, 38-41.

Meschede, M. 1986. A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. Chem Geol, 56(3-4), 207-218.

Moreira, N., 2017. Evolução Geodinâmica dos sectores setentrionais da Zona de Ossa-Morena no contexto do Varisco Ibérico. PhD thesis (unpublished), Univ. Évora, 433p.

Pearce, J.A. 1982. Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In: Thorpe, R. S. (ed.), Andesites. New York: John Wiley & Sons, 525-548.

Pearce, J. A., Cann, J. R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. Earth Planet Sc Lett, 19(2), 290-300.

Pearce, J.A., Harris, N.B.W., Tindle, A.G., 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. J. Petrol., 25 (4), 956-983.

Pereira, M.F., Silva, J.B., Chichorro, M., et al., 2007, Crustal growth and deformational processes in the northern Gondwana margin: Constraints from the Évora Massif (Ossa-Morena zone, southwest Iberia, Portugal). Geological Society of America Special Paper 423, 333–358.

Ribeiro, M.L., Pereira, M.F., Solá, A.R., 2003. O ciclo Cadomiano na ZOM: Evidências geoquímicas. Congresso Ibérico de Geoquimica. Univ. Coimbra, Portugal, 102-104.

Romão, J., Moreira, N., Dias, R. et al., 2014. Tectonoestratigrafia do Terreno Ibérico no sector Tomar-Sardoal-Ferreira do Zêzere e relações com o Terreno Finisterra. Comun Geol 101 (I), 559-562

Sanchez-Lorda, M.E., Sarrionandia, F., Ábalos, B., et al., 2014. Geochemistry and paleotectonic setting of Ediacaran metabasites from the Ossa-Morena Zone (SW Iberia). Int J Earth Sci (Geol Rundsch), 103, 1263–1286

Sánchez-Lorda, M.E., Ábalos, B., García de Madinabeitia, et al., 2016. Radiometric discrimination of pre-Variscan amphibolites in the Ediacaran Série Negra (Ossa-Morena Zone, SW Iberia). Tectonophysics, 681, 31–45.

Sun S.S., McDonough W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In Magmatism in the Ocean Basins (eds. A. D. Saunders and M. J. Norry, vol. 42.). The Geological Society, 313–345.

Geoquímica de rochas ortoderivadas no limite entre os Orógenos Ribeira e Araçuaí, sudeste do Brasil

Geochemistry of orthoderivates rocks on the border between the Ribeira and Araçuaí Belts, southeastern Brazil

Abreu Marques, R.*[1,2]; Paula, D. [2], Duarte, B.; Valladares, C.[3]; Carvalho, C.[3], Medeiros-Junior, E.B.[2]; Ferreira, S.L.M.[1]

[1] Universidadade Federal do Espírito Santo, Alto universitário s/n, Guararema, Alegre, Espírito Santo, Brasil – Cep 29500-000
[2] Universidade Federal de Ouro Preto, Morro do Cruzeiro s/n, Bauxita, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil – Cep 35.400-000
[3] Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, Brasil – Cep 20550-900
* rodson.marques@ufes.br

Resumo: Localizada entre os estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo, sudeste do Brasil, a área de estudo insere-se no contexto geotectônico da interseção dos orógenos neoproterozoicos Ribera e Araçuaí. De particular interesse, objetivou-se o estudo litoquímico de rochas ortoderivadas (ortognaises, granulitos e charnockitos) do Complexo Serra da Bolívia. Para alcançar os objetivos propostos, foram realizadas análises de elementos maiores por fluorescência de raios X e de elementos traços por ICP-MS. As litologias foram separadas em três grupos principais: granulitos gnaissificados, hornblenda-gnaisses e charnockitoides. As rochas indicam que o terreno foi gerado por magmatismo de caráter calcioalcalino do tipo I, oriundo em ambiente de arco vulcânico. A Suíte Monte Verde caracteriza-se por um magmatismo calcioalcalino e a Suíte Córrego Fortaleza, por um magmatismo calcioalcalino de alto K, ambas com assinatura de arco magmático. Tais informações são relevantes para o entendimento da Orogênese Brasiliana/Pan-Africana no sudeste do Brasil.

Palavras-chave: Complexo Serra da Bolívia, Rochas Ortoderivadas, Litoquímica, Magmatismo Calcioalcalino, Orogênese Neoproterozoica

Abstract: Located between the states of Rio de Janeiro and Espírito Santo, southeastern Brazil, the area is included in the geotectonic context of the intersection of the neoproterozoic orogen Ribera and Araçuaí. Of particular interest was the lithochemical study of ortho-derivative rocks (orthognaises, granulites and charnockites) of the Serra da Bolivia complex. To reach the proposed objectives, analyzes of larger elements by x-ray fluorescence and trace elements by ICP-MS were performed. The lithologies were separated into three main groups: gneissified granulites, hornblende gneisses and charnockitoides. The rocks indicate that the terrain was generated by magmatism of type I calc-alkaline, originating in a volcanic arc environment. The Monte Verde Suite is characterized by a calc-alkaline magmatism and Córrego Fortaleza Suite is characterized by a high K calc-alkaline magmatism, both with signature of magmatic arc. Such information is relevant to the understanding of the Brazilian / Pan-African Orogeny in southeastern Brazil.

Keywords: Serra da Bolivia Complex, Orthoderivates Rocks, Lithochemistry, call-alkaline magmatism, Neoproterozoic Orogenesis

1. Introdução

A presente pesquisa foi realizada na região entre Italva (estado do Rio de Janeiro) e São José do Calçado (estado do Espírito Santo), no sudeste do Brasil. A área alvo está inserida no contexto geotectônico do Domínio Cambuci (Terreno Oriental) setor central da Faixa Ribeira, cuja evolução se deu durante a Orogênese Brasiliana (630 - 495 Ma; Machado *et al.,* 1996; Tupinambá *et al.,* 2000; Heilbron e Machado, 2003). O Terreno Oriental é integrado por três diferentes domínios tectônicos que, da base para o topo, são os Domínios Cambuci, Costeiro e Italva. No Domínio Cambuci ocorrem rochas ortoderivadas pertencentes a dois complexos plutônicos gnaissificados: Complexo Serra da Bolívia (CSB) e Complexo São Primo (CSP). Segundo Tupinambá *et al*., (2007) estão em posição tectono-estratigráfica inferior no Domínio Cambuci.

De particular interesse, objetivou-se o estudo litoquímico de rochas ortoderivadas do Domínio Cambuci, bem como a sua evolução no contexto geológico regional. O estudo desta granitogênese justifica-se pelo fato de poucos trabalhos terem sido realizados para a região, além de ser uma contribuição para o conhecimento da conexão entre os Orógenos Ribeira e Araçuaí.

2. Metodologia e procedimentos analíticos

Os procedimentos pulverização foram realizados no Laboratório Geológico de Processamento de Amostras da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). As análises foram realizadas no Activation Laboratories Ltd, Canadá, onde foram realizadas as análises litogeoquímicas de elementos maiores (Fluorescência de raios X), e traços, incluindo os elementos terras raras (ICP-MS) .

3. Resultados e discussões

As rochas são em geral de coloração cinza a esverdeada, de granulação média a grossa e, por vezes, porfiroblásticas. É comum feições miloníticas. A partir de análises de campo e de petrografia dos litotipos do Complexo Serra da Bolívia (CSB), as rochas foram divididas em três associações, conforme mostrado abaixo: Grupo (1), conjunto composto por granulitos e ortognaisses heterogêneos de composição tonalítica a granodiorítica; Grupo (2), hornblenda ortognaisses foliados de granulação fina e composição enderbítica; e Grupo (3) charnockitoides da Suíte Monte Verde (enderbitos) e da Suíte Córrego Fortaleza (charnockitos).

Em termos gerais, a composição química, de acordo com o teor de SiO_2, das rochas do CSB varia de intermediária (57,87 a 64% de SiO_2) a ácida (65,77 a 72,57% de SiO_2). O conjunto possui assinatura compatível com a série subalcalina (Fig. 1). As amostras do CSB mostram um *trend* calcioalcalino (Fig. 2). Para as rochas charnockíticas (grupo 2) podem ser obsevadas duas assinaturas, a primeira projeta-se no limiar entre a série Toleítica e Calcioalcalina.

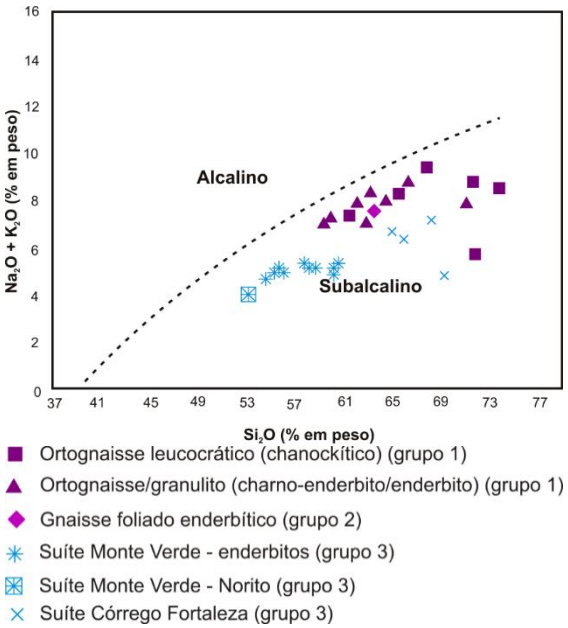


Fig. 1 – Diagrama de Irvine e Baragar (1971) para as rochas do CSB.

Os granulitos heterogêneos e ortognaisses leucocráticos (grupo 1) são da série cálcioalcalina de alto K, sendo que a maior parte das amostras leucocráticas possuem afinidade com a Série Shoshonítica (Fig. 3).

O Gnaisse Foliado Enderbítico (grupo 2) e as rochas da Suíte Córrego Fortaleza (grupo 3) projetam-se no campo da série cálcioalcalina de alto-K, enquanto que as

rochas da Suíte Monte Verde são da série cálcioalcalina (grupo 3) (Fig. 4).

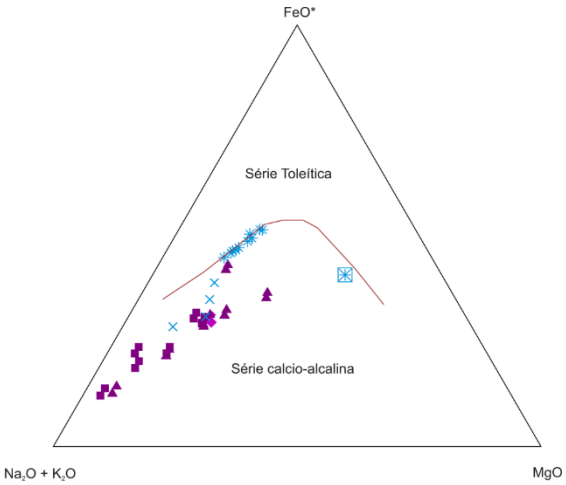


Fig. 2 – Diagrama de Irvine e Baragar (1971) para as rochas do CSB.

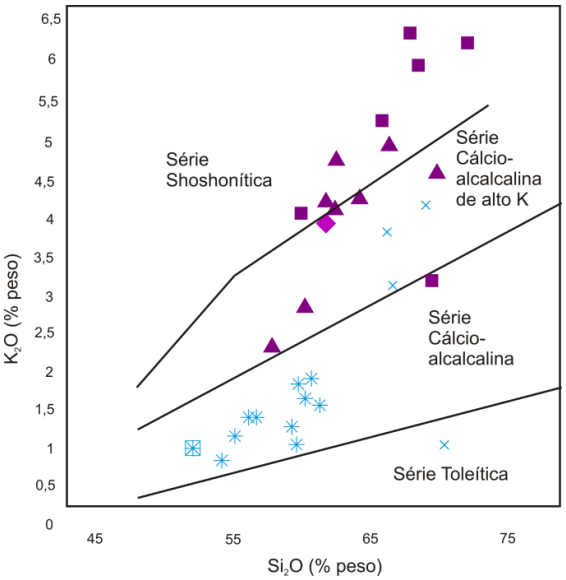


Fig. 3 – Diagrama de Peccerillo e Taylor (1976) para as rochas do CSB.

No diagrama de saturação em alumina (Fig. 4), as análises revelam caráter peraluminoso, margeando o campo metaluminoso para o primeiro grupo de rochas do CSB. Os demais litotipos do grupo 1 são metaluminosos. Majoritariamente os granitoides são do tipo I. O gnaisse foliado enderbítico e as rochas da Suíte Monte Verde são metaluminosas. Já as rochas da Suíte Córrego Fortaleza ocorrem no tanto no campo metaluminoso quando no campo peraluminoso; entretanto, todas são granitoides do tipo I.
Em relação à ambiência tectônica, os parâmetros para os elementos maiores (R1 e R2) representados no diagrama binário de Batchelor e Bowden (1985) (Fig. 5), observa-se que as rochas do grupo 1 projetam-se nos campos dos granitóides pós a tardi-colisionais; o gnaisse foliado enderbítico projeta-se no campo pós-colisional. As rochas da Suíte Monte Verde estão situadas no campo das rochas pré-colisionais, enquanto que as rochas da Suíte Córrego Fortaleza situam-se entre o campo pré-colisional a sin-colisional.

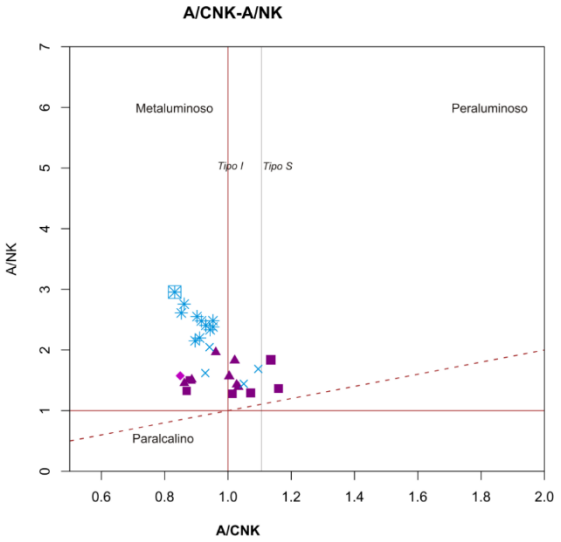


Fig. 4 – Diagrama Maniar e Picolli (1989) para as rochas do CSB.

O diagramas geoquímicos para ambiente geotectônico de Pearce *et al.,* (1984) (Fig. 6) mostram que praticamente todos os litotipos analisados do Complexo Serra da Bolívia são compatíveis com os granitóides de arco vulcânico. No entanto, a partir de uma análise mais detalhada, verifica-se a presença dois trends no diagrama: um relacionado aos granulitos e gnaisses dos Grupos 1 e 2 e outro às rochas das Suítes Monte Verde e Córrego Fortaleza. Verifica-se, principalmente no primeiro e terceiro diagramas (Rb vs Ta+Nb e Rb vs Y+Nb), que a separação desses dois trends faz com que as amostras dos Grupos 1, 2 e da Suíte Córrego Fortaleza (parte do Grupo 3) aproximem-se do campo dos granitos sin-colisionais, enquanto que as amostras da Suíte Monte Verde concentrem-se francamente no campo dos granitos pré-colisionais.

4. Conclusões

Os dados geoquímicos para o Complexo Serra da Bolívia evidenciam magmatismo

calcioalcalino de arco magmático, caracterizadas por rochas pré colisionais, para as rochas da Suíte Monte Verde e Córrego Fortaleza, e sin a pós colisional para os granulitos e ortognaisses. Estes dados são relevantes para a conexão dos orógenos neoproterozoicos e elucidação da orogenia dos terrenos neoproterozoicos no sudeste do Brasil.

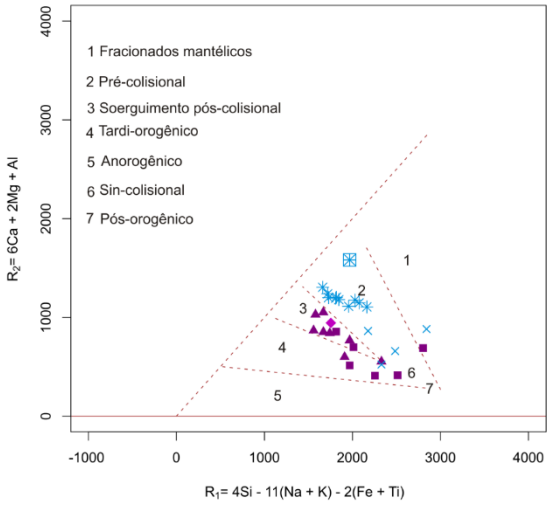


Fig. 5 – Diagrama Batchelor e Bowden (1985) para as rochas do CSB.

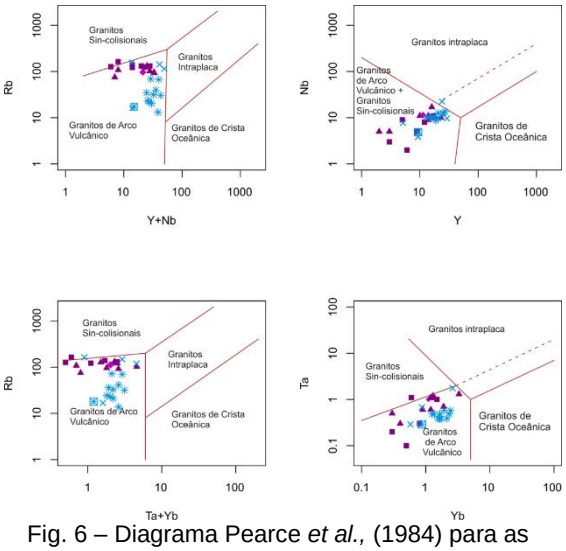


Fig. 6 – Diagrama Pearce *et al.,* (1984) para as rochas do CSB.

Referências

Batchelor, R.A., Bowden, P., 1985. Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters. Chemical Geology. 48, 43–55.

Heilbron, M., Machado, N., 2003. Timing of terrane accretion in the Neoproterozoic- Eopaleozoic Ribeira orogen (SE Brazil). Precambrian Research, 125, 87-112.

Irvine, T.N., Baragar, W.R.A., 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. Canadian Journal of Earth Science, v8., p.523-548. 1971.

Machado, N., Valladares, C.S., Heilbron, M., Valeriano, C.M., 1996. U-Pb geocronology of the central Ribeira Belt (Brazil) and implications for the Brazilian Orogeny. Precambrian Research, 79, 347-361.

Maniar, P.D., Piccoli, P.M., 1989. Tectonic discrimination of granitoides. Geological Society of American Bulletin, 101, 635-643.

Pearce, J.A., Harris, N.B.W., Tidle, A.G., 1984. Trace element discrimination diagramas for the tectonic interpretation of granitic rocks. Journal of Petrology, 25, 4, 956-983.

Peccerillo, A., Taylor, S.R., 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey. Contributions to Mineralogy and Petrology. 58, 63–81.

Tupinambá, M., Teixeira W., Heilbron, M., 2000. Neoproterozoic Western Gondwana assembly and subduction-related plutonism: the role of the Rio Negro Complex in the Ribeira Belt, South-eastern Brazil. Revista Brasileira de Geociências, 30, 7-11.

Tupinambá, M., Heilbron, M., Duarte, B.P., Nogueira, J.R., Valladares, C.S., Almeida, J.C.H., Eirado, L.G., Medeiros, S.R., Almeida, C.G., Miranda, A., Ragatky, C.D., Mendes, J., Ludka, I., 2007. Geologia da Faixa Ribeira setentrional: Estado da Arte e Conexões com a Faixa Araçuaí. Rev. Geonomos, 15, 1, 67-79.

Petrografia, termometria e geoquímica de rochas ortoderivadas da Serra do Caparaó, sudeste do Brasil.

Petrography, thermometry and geochemistry of orthoderivates rocks in Caparaó Mountains, southeastern Brazil.

Medeiros-Júnior, E.B. *[1], Paula, D., Souza, B.C.C.[1], Jordt-Evangelista, H.[1], Marques, R.A.[2], Velasco, T.C.[2], Faria, T.G.[3]

[1] Universidade Federal de Ouro Preto, Morro do Cruzeiro s/n, Bauxita, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil – Cep 35.400-000
[2] Universidadade Federal do Espírito Santo, Alto universitário s/n, Guararema, Alegre, Espírito Santo, Brasil – Cep 29500-000
[3] Instituto Federal do Espirito Santo (Campus Cachoeiro), Rodovia ES-482, Morro Grande, Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo, Brasil – Cep 29311-970
* daiane.paula1@aluno.ufop.edu.br

Resumo: A área estudada é a Serra do Caparaó, lugar onde se localiza o terceiro pico mais alto do Brasil. Nessa região ocorrem enderbitos e granulitos máficos da Suíte Caparaó. Essa unidade é correlacionável ao Complexo Juiz de Fora. Nesse trabalho estudaram-se rochas de protólitos máficos e félsicos da Suíte Caparaó. O enderbito é composto por ortopiroxênio + quartzo + plagioclásio ± clinopiroxênio ± K-feldspato. A associação mineral presente no granulito máfico é ortopiroxênio + clinopiroxênio + plagioclásio ± quartzo. Os enderbitos possuem protólitos subalcalinos de composição andesítica e metaluminosos. Os granulitos máficos possuem como protólitos andesitos basálticos advindos de ambientes de cadeia meso-oceânica ou de arco de ilha. A termometria do enberbito forneceu temperaturas condizentes com a fácies granulito, com resultados frequentemente acima de 750 ºC. Os protólitos dos litotipos da Suíte Caparaó formaram-se no arco de ilhas Juiz de Fora durante o paleoproterozóico. Durante a edificação do Orógeno Araçuaí ocorreu o metamorfismo fácies granulito evidenciado pelas associações minerais das rochas que ocorrem nas rochas da Serra do Caparaó.

Palavras-chave: Enderbito, Granulito máfico, Geoquímica, Termometria, Serra do Caparaó

Abstract: The studied area is Caparaó Mountains, a place where is located the third highest peak of Brazil. In this region occur mafic enderbites and mafic granulites of Caparaó Suite. This unit is correlated to Juiz de Fora Complex. In this work, we studied rocks from the Caparaó Suite of mafic and felsic igneous protholith. The enderbite is formed by the mineral association orthopyroxene + quartz + plagioclase + clinopyroxene + K-feldspar. The mineral association presents in the mafic granulite is orthopyroxene + clinopyroxene + plagioclase + quartz. The enderbites have subalkaline, andesitic and metaluminous protoliths. Mafic granulites have basaltic andesites protoliths from the meso-oceanic ridge or island arc environments. Enderbite thermometry provided temperatures consistent with granulite facies, with results frequently above 750°C. The protoliths of the lithotypes of the Caparaó Suite formed in the Juiz de Fora islands arc during the paleoproterozoic. Throughout the edification of Araçuaí Orogen in the neoproterozoic occurred the granulite facies metamorphism evidenced by the mineral associations of the rocks of the Caparaó Mountains.

Keywords: Enderbite, Mafic granulite, Geochemistry, Thermometry, Caparaó Mountains

1. Introdução

O presente foi realizado na região da Serra do Caparaó, divisa dos estados de Minas Gerais e Espírito Santo, Brasil. Essa serra possui terceiro ponto mais alto do Brasil e é constituída basicamente por rochas granulíticas ortoderivadas da Suíte Caparaó, correlacionadas ao Complexo Juiz de Fora. De acordo com Noce et al. (2007a) essa unidade representa uma grande estrutura antiformal constituída por charnockitos, enderbitos e granulitos máficos. A datação U-Pb (SHRIMP) realizada por Silva et al. (2002) de charnockitos dessa unidade revelou idades (2195 ± 15 Ma e 587 ± 9 Ma).

Nesse trabalho objetivou-se caracterizar as condições metamórficas das rochas da Suíte Caparaó bem como suas características químicas, que podem auxiliar no melhor entendimento de seus protólitos ortoderivados.

2. Metodologia e procedimentos analíticos

Para o estudo foram descritas lâminas delgadas de rochas, que posteriormente foram selecionadas para análises de química mineral via microssonda eletrônica de marca JEOL, modelo JCXA-8900RL no Centro de microscopia da UFMG. As análises químicas de rochas foram realizadas no Laboratório *ACME ANALYTICAL LABORATORIES LTD* para análise de elementos maiores e menores via Fluorescência de Raios-X. Elementos menores e traços foram analisados no LGqA/DEGEO/UFOP via ICP-OES, de marca Spectro e modelo Ciros CCD. Os cálculos geotermométricos convencionais foram a realizados com auxílio do programa PTMafic (Soto & Soto 1995).

3. Resultados

O enderbito é uma de textura protomilonítica dada por porfiroclastos de feldspatos, quartzo e piroxênios dispostos em uma matriz essencialmente composta por feldspatos e quartzo. A foliação milonítica é constituída pela orientação dos agregados recristalizados quartzo-feldspáticos da matriz e é ressaltada pela orientação dos porfiroclastos alongados de ortopiroxênio. A rocha é constituída essencialmente por quartzo (20 a 25%), plagioclásio (40 a 45%), K-feldspato (até 10%), ortopiroxênio (12 a 20%) e diopsídio (até 5%) (Fig. 1A). O plagioclásio encontrado é uma labradorita (Ab_{40} a Ab_{44}). O granulito máfico é caracterizado por uma textura granoblástica. É composto por ortopiroxênio (15%), clinopiroxênio (5%), plagioclásio (60%) (Fig. 1B), biotita (13%), quartzo (6%), apatita (<1%) e minerais opacos (<1%).

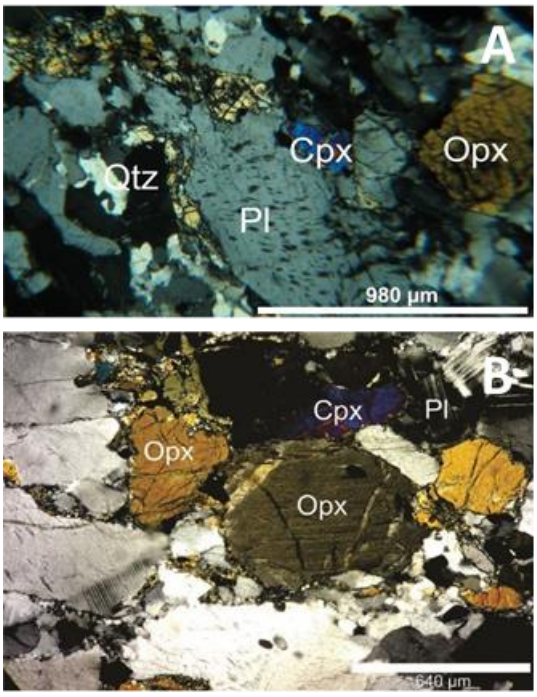


Fig. 1 – A e B: Fotomicrografias com as associações minerais principais de enderbito e granulito máfico, respectivamente. Legeranda: quartzo (Qtz), plagioclásio (Pl), clinopiroxênio (Cpx) e ortopiroxênio (Opx).

Ao se analisar o diagrama TAS (total álcalis x SiO2) de Le Bas et al. (1986) (Fig. 2A), observa-se que os prováveis protólitos dos enderbitos são ígneas subalcalinas de composição andesítica e que dos granulitos máficos possuem composição semelhante a andesitos basálticos. O diagrama de aluminosidade da Figura 2B mostra que os enderbitos são metaluminosos. Os diagramas das Figuras 2C e 2D indicam um ambiente de cadeia meso-oceânica ou de arco de ilha para os protólitos dos granulitos máficos. Em termos de elementos traços o granulito máfico possui conteúdo considerável de Ni (31 ppm), Sc (10 ppm), Zn (119 ppm) e V (159 ppm). No enderbito destacam-se o

conteúdo de Ba (520 – 1332 ppm), Sr (566 – 654 ppm) e S (269 – 339 ppm).
O enderbito é formado pela associação mineral dada por ortopiroxênio + quartzo + plagioclásio ± clinopiroxênio ± feldspato potássico. O geotermômetro convencional ortopiroxênio–clinopiroxênio utilizado foi o de Kretz (1982), que consiste em duas calibrações: uma baseada no intercâmbio de Fe–Mg entre esses minerais e a outra baseada no conteúdo de Ca em clinopiroxênio. As temperaturas obtidas para os núcleos de ortopiroxênio (Opx) e clinopiroxênio (Cpx) estão entre 798ºC e 913ºC para a calibração baseada no intercâmbio de Fe-Mg e entre 628ºC e 771ºC na calibração relativa ao conteúdo de Ca do clinopiroxênio. Esses dados confirmam que as condições de geração desses litotipos se deu na fácies granulito.

4. Discussão e Conclusões

A unidade conhecida como Suíte Caparaó é composta essencialmente por granulitos máficos e enderbitos. O litotipo máfico é constituído pela associação mineral ortopiroxênio + plagioclásio + clinopiroxênio, que frequentemente é associada a condições de fácies granulito de baixa pressão (De Ward 1965). Essas condições são condizentes com as que foram obtidas por Horn et al. (2006), pois indicam para o pico do processo metamórfico pressões entre 6kbar e 10kbar e temperaturas entre 668ºC e 748 ºC. O enderbito é composto por ortopiroxênio + quartzo + plagioclásio ± clinopiroxênio ± feldspato potássico que indica condições de fácies granulito pela ocorrência de ortopiroxênio na paragênese principal. Como a associação mineral de fácies granulito encontrada em ambos os litotipos é formada predominantemente por minerais anidros sugere-se que o metamorfismo ocorreu em um ambiente caracterizado pela baixa fração molar de H_2O para sua geração. As temperaturas obtidas pela geotermometria evidencia condições metamórficas em torno de 850ºC.

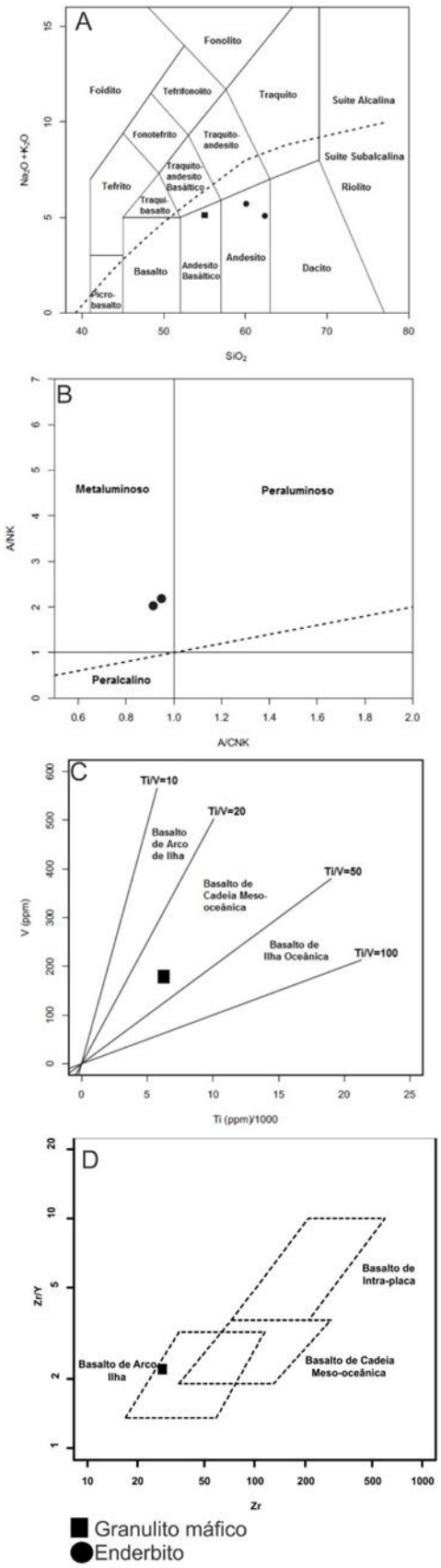


Fig. 2 – A: Diagrama TAS (total álcalis x SiO2) de Le Bas *et al.* (1986) e com a divisão de séries alcalina e subalcalina segundo Irvine & Baragar (1971). B: Diagrama que mede aluminosidade da rocha, com campos de Maniar & Piccoli (1989). C e D: Diagramas classificação tectônica de basaltos de Shervais (1982) e de Pearce & Norry (1979), respectivamente

As idades dos litotipos da Suíte Caparaó obtidas por Silva et al. (2002), de 2195 ± 15 Ma e 587 ± 9 Ma, evidenciam o retrabalhamento de uma unidade de idade paleoproterozóica no neoproterozóico durante a edificação do Orógeno Araçuaí, Essa idade mostra que as rochas da Suíte Caparaó foram metamorfizadas no clímax termal da orogenia Brasliana-Panafricana (Bento dos Santos et al. 2015).

No presente trabalho as análises das características geoquímicas dos granulitos máficos, que indicam ambiente de cadeia meso-oceânica ou de arco de ilha, é similar ao que foi verificado por Medeiros-Júnior (2016) para os granulitos máficos do Complexo Juiz de Fora. Vale ressaltar que também há similaridade química no conteúdo de Al dos enderbitos da Suite Caparaó e daqueles originalmente descritos como pertencentes ao Complexo Juiz de Fora, o que permite classificá-los como metaluminosos. Isso já havia sido aventado por Novo (2013) durante seu trabalho na região da Serra do Caparaó.

Com isso, pode-se supor que a evolução da Suíte Caparaó iniciou durante o desenvolvimento do arco de ilhas Juiz de Fora no paleoproterozóico, instalado em uma subducção intra-oceânica entre os Paleocontinentes São Francisco e Congo (Noce et al. 2007b). O retrabalhamento da unidade durante a edificação do Orógeno Araçuaí no neoproterozóico culminou com o metamorfismo fácies granulito registrado nas associações minerais dos granulitos máficos e enderbitos da Suíte Caparaó.

Agradecimentos

À FAPEMIG pelo financiamento do projeto intitulado Evolução petrogenética de terrenos granulíticos nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo.

Referências

Bento dos Santos T., Tassinari C.C.G., Fonseca P.E. 2015. Diachronic collision, slab break-off and long-term high thermal flux in the Brasiliano-Pan-African orogeny: Implications for the geodynamic evolution of the Mantiqueira Province. Precambrian Research, 260:1-22.

De Ward D. 1965. A proposed subdivision of the granulite facies. Amer. Jour. Sci., 263:455-461.

Irvine, T.N. & Baragar, W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. Canadian Journal of Earth Sciences, 8:523-548.

Horn A., Faria B., Gardini G., Vasconcellos L., Oliveira M. 2006. Geologia da Folha Espera Feliz. Rio de Janeiro, CPRM-Serviço Geológico do Brasil, UFMG-Programa Geologia do Brasil, escala 1:100.000.

Kretz R. 1982. Transfer and exchange equilibria in a portion of the pyroxene quadrilateral as deduced from natural and experimental data. Geochim. Cosmochim. Acta, 46:411-422.

Le Bas M.J., Le Maitre R.W., Streckeisen A. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. Journal of Petrology, 27(3):745-750.Noce C.M, Pedrosa-Soares A.C., Silva L.C., Alkmim F.F. 2007a. O embasamento arqueano e paleoproterozóico do orógeno Araçuaí. Genomos, 15(1):17-23.

Maniar P.D. & Piccoli P.M. 1989. Tectonic discrimination of granitoids. Geol. Soc. America Bull., 101:635-643.

Medeiros-Junior E.B. 2016. Evolução petrogenética de terrenos granulíticos nos estados de Minas Gerais e Espirito Santo. Tese de Douramento, Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto. 167p.

Noce C.M, Pedrosa-Soares A.C., Silva L.C., Alkmim F.F. 2007a. O embasamento arqueano e paleoproterozóico do orógeno Araçuaí. Genomos, 15(1):17-23.

Noce C.M, Pedrosa-Soares A.C., Silva L.C., Armstrong R., Piuzana D. 2007b. Evolution of polycyclic basement complexes in the Araçuaí Orogen, based on U-Pb SHRIMP data: Implications for Brazil-Africa links in Paleoproterozoic time. Precambrian Research, 159:60-78.

Novo T.A. 2013. Caracterização do Complexo Pocrane, magmatismo básico mesoproterozóico e unidades neoproterozóicas do Sistema Araçuaí Ribeira, com ênfase em geocronologia U Pb (SHRIMP e LA ICP MS). Tese de doutoramento. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 193p.

Pearce J.A. & Norry M.J. 1979. Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb variations in volcanic rocks. Contributions to Mineralogy and Petrology. 69:33-47.

Silva L.C., Armstrong R., Noce, C.M., Carneiro M.A., Pimente, M., Pedrosa-Soares A.C., Leite C.A., Vieira V.S., Silva M.A., Paes V.J.C., Cardoso Filho J.M. 2002. Reavaliação da evolução geológica em terrenos pré-cambrianos brasileiros com base em novos dados U-Pb SHRIMP, Parte II: Orógeno Araçuaí, Cinturão Mineiro e Cráton São Francisco Meridional. Revista Brasileira de Geociências, 32(4):513-528.

Shervais J.W. 1982. Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas. Earth and Planetary Science Letters, 59:101-118.

Soto J.I & Soto V.M. 1995. PTMAFIC: Software package for thermometry, barometry and activity calculations in mafic rocks usin an IBM-compatible computer. Computers & Sciences, 21(5):619-652.

Estudo espectroscópico preliminar em turmalinas bicolores, azuis e verdes oriundas da Província Borborema, Estado do Ceará, Brasil

Preliminary spectroscopic study in bicolores, blue and green turmalins from the Province of Borborema, Ceará State, Brazil

Nogueira Neto, J.A.[1]*, Cavalcanti, D.E. [2], Santiago , C.S.[3], Lima, M.N.[1]

[1]Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Federal de Goiás - Rua Mucuri, s/n - Setor Conde dos Arcos - CEP: 74968755 - Aparecida de Goiânia, Goiás - Brasil
[2]Instituto de Geociências, Universidade de Brasília Campus Universitário Darcy Ribeiro ICC - Ala Central - CEP 70.910-900 – Brasília, DF – Brasil
[3]Centro de Tecnologia Mineral – Ministerio da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação - Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária - CEP: 21941-908 - Rio de Janeiro - Brasil
* jose.araujo@ufg.br

Resumo: O trabalho exibe análises em turmalinas zonadas de cor verde (borda do cristal) e rosa (porção cental do cristal), de Berilândia (Fazenda Condado), e turmalinas azuis e verdes de Banabuiú, ambas as localidades no Estado do Ceará, Brasil. A espectroscopia UV-visível, tanto na parte rosa quanto na verde da turmalina bicolor, exibe picos em torno de 700nm decorrente da transferência de carga entre Fe^{+2} e Fe^{+3}, enquanto a banda de 500nm evidencia íons de Mn. O Pico do Fe é mais acentuado na porção verde da turmalina bicolor, enquanto a banda do Mn se mostra mais acentuado na porção rosa. A banda do Fe nas turmalinas de Banabuiú mostra-se mais ressaltada nas de cor azul do que nas de cor verde, enquanto a banda do Mn está ausente nas verdes. A espectroscopia Raman na turmalina bicolor exibe picos em 3474, 3576 e 3642 cm^{-1}, enquanto nas turmalinas de Banabuiú, em 3492, 3558 e 3585 cm^{-1}, em todas corresponde a OH3, cuja coordenação dos cátions são Al^{Y} Al^{Z} Al^{Z}. Na espectroscopia infravermelho, os picos de 3498, 3564 e 3599 cm^{-1}, das turmalinas de Banabuiú ocorrem por vibrações das hidroxilas do tipo OH3, coordenadas pelos cátios Al (Al^{Y}, Al^{Z}, Al^{Z}) (3498 cm^{-1}), Fe ou Li, ou Al (Al^{Y}, Al^{Z},Al^{Z}) (3564 cm^{-1}), por Li em Y e Al (Al^{Z} e Al^{Z}) (3599 cm^{-1}).

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, Infravermelho, Ultra-Violeta, Pegmatito, Turmalina

Abstract: The work shows analyzes on tourmalines with green and pink zoning from Berilândia, and blue and green tourmalines from Banabuiú, both localities in the State of Ceará, Brazil. UV-visible spectroscopy, both in the pink portion and in the green portion of the bicolor tourmaline, shows peaks around 700nm due to the transfer of charge between Fe+ 2 and Fe+ 3, while the band around 500nm evidences the presence of ions Mn. The Fe band appears slightly more pronounced in the green portion of the bicolor tourmaline, while the Mn band is more pronounced in the pink portion. The Fe band for the Banabuiú samples is more pronounced in the blue tourmalines than in the green tourmalines, while the Mn band is absent in the green tourmaline. The spectroscopic techniques performed in the tourmalines indicate the presence of iron and manganese as the cause of the colors and the relative intensities of the respective absorptions.

Keywords: Raman Spectroscopy, Infrared, Ultra-Violet, Pegmatite, Tourmaline

1. Introdução

As análises aqui apresentadas fazem parte de um estudo envolvendo química mineral e caracterização gemológica em turmalinas de pegmatitos das regiões de Berilândia e Banabuiú, as quais estão incluídas na Sub-Província Pegmatítica do Ceará, Brasil.

Os métodos aplicados foram: Espectroscopia Raman, Infravermelha e na região da luz visível.

As amostras analisadas oriundas da localidade de Condado (Berilândia), distrito do Município de Quixeramobim, apresentam zoneamento de cor verde e rosa. As amostras que apresentam zonas de cor no plano basal, rosa no centro e verde na borda, são conhecidas como "turmalina melancia". Tais poções foram analisadas de maneira individualizada. As amostras provenientes de Banabuiú apresentam matizes azul e verde. Alguns cristais possuem tons tão intensos, que não é possível diferenciá-los a olho nu (em luz natural) de turmalinas negras. Assim como as turmalinas bicolores e "melancia", as turmalinas verdes e azuis foram analisadas de maneira individual.

2. Espectroscopia Raman

Esta técnica foi utilizada com o intuito comparativo entre turmalinas retiradas da região, como um fingerprint das amostras. Os resultados obtidos, com picos presentes até aproximadamente 1400 cm^{-1} indicam as vibrações das principais ligações químicas desse grupo de minerais, e os picos próximos a 3600 cm^{-1} indicam efeitos de fotoluminescência. As bandas largas presentes nos espectros, geralmente após os 1400 cm^{-1}, representam efeitos de ressonância e estão ligados aos princípios de funcionamento da técnica.

As porções rosa e verde das turmalinas de Condado apresentaram os mesmos picos principais. Nota-se apenas algumas diferenças nas intensidades relativas ao doublet centrado próximo a 750 cm^{-1}. Nas porções verdes o pico da direita é o mais intenso enquanto nas rosas é o pico da esquerda. As intensidades totais dos picos próximos a 3600 cm^{-1} são variáveis entre as amostras contudo similares em sua distribuição nos espectros. A presença de um pico próximo a 840 cm^{-1} somente é registrada na porção verde.

As turmalinas azuis e verdes de Banabuiú apresentam espectros similares em relação a posição e número de picos, e diferentes em relação a intensidade destes picos.

Quando comparados, os espectros obtidos nas localidades de Condado e Banabuiú apresentam similaridades até aproximadamente 1400 cm^{-1}, e diferenças na região próxima a 3600 cm^{-1}. Nas amostras de Condado, os picos estão centrados aproximadamente em 3476, 3576 e 3642 cm-1, enquanto nas de Banabuiú, em 3496, 3558 e 3585 cm-1. Tais picos associam-se de uma maneira geral à hidroxila (OH) e suas possíveis atribuições à coordenação de cátions (Jasinevicius, 2009). Os picos em 3476 e 3496 cm-1 tem uma possível atribuição à OH3, onde a coordenação dos cátions são Al^{Y} Al^{Z} Al^{Z} (Gonzales-Carreño, 1988), Figs. 1 e 2.

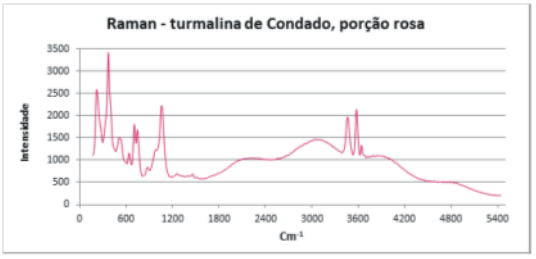


Fig. 1A – Espectros Raman da porção rosa (centro) das turmalinas de condado.

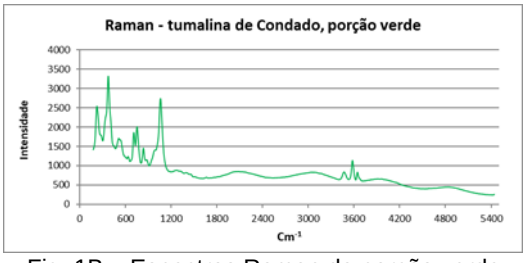


Fig. 1B – Espectros Raman da porção verde (borda) das turmalinas de condado.

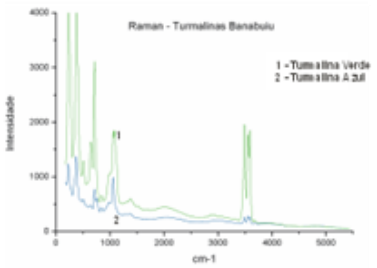


Fig. 2 – Espectros Raman das turmalina azul e verde de Berilândia. 1- turmalinas verdes e 2 – turmalinas azuis.

3. Espectroscopia na região do infravermelho

Nas turmalinas, as vibrações fundamentais de tais análises envolvem os grupos hidroxilas, tetraedros de SiO4, octaedros de AlO6 e grupos triangulares de BO3, as quais ocorrem na região entre 400 e 1500 cm-1. As frequências mais prováveis para hidroxilas e unidades tetraédricas em silicatos, correspondem a: (i) estiramentos de grupamentos OH situados na região 3400- 3700 cm-1; e (ii) outras vibrações do grupamento OH em torno de 700-400 cm-1 (Farmer,1974). Os grupos OH- podem ocupar duas posições na estrutura da turmalina, a primeira posição, conhecida como OH1, encontra-se situada no centro do anel hexagonal, enquanto a segunda posição (OH3), fica no vértice de compartilhamentos octaédricos de fragmentos do tipo Brucita (Prasad & Sarma, 2005).

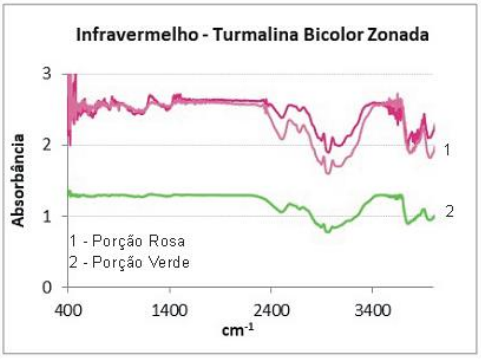


Fig. 3 – Espectros infravemelho de turmalina bicolor zonada do Condado. 1- porção rosa (centro) e 2 – porção verde (externa).

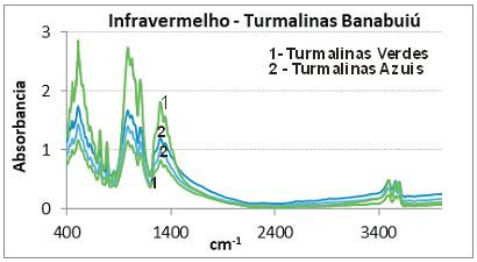


Fig. 4 – Espectros infravemelho de turmalinas azuis e verdes de Breilândia. 1- turmalinas verdes e 2 – turmalinas azuis.

As assinaturas das turmalinas de Banabuiú, não exibem grandes diferenças entre os espectros coletados nas amostras azuis e verdes. Os picos 3498, 3564 e 3599 cm^{-1} ocorrem na região das vibrações das hidroxilas, e representam moléculas do tipo OH3 (Zhang *et al.*, 2008).

4. Espectroscopia UV/VIS/NIR

A cor desses minerais, pwlos dados de UV/VIS/NIR, está relacionada à presença de elementos cromóforos como Fe, Mn, Ti e Cu em diferentes estados de valência, incorporados principalmente ao sítio estrutural Y, e efeitos de transferências de carga ente íons.

Dois espectros de absorção representativos da poção rosa das turmalinas de Condado são apresentados. Destacam-se nesses espectros 3 bandas largas centradas aproximadamente em 391, 494 e 699 nm, indicativas da presença dos íons Fe^{3+}, Mn^{3+} e Fe^{2+} ou Cu^{2+}, respectivamente (Merkel & Breeding, 2009). Um pequeno pico ocorre do lado esquerdo da segunda banda larga, aproximadamente em 449 nm, relacionado tanto a Fe^{3+} quanto a Mn^{3+} (Carneiro *et al*., 2008). A intensa absorção que ocorre na esquerda do gráfico representa o efeito de (*Ligand – Metal Charge Transfer* - LMCT). A cor rosa é resultante do somatório das janelas de transmissão, que ocorrem nas regiões próximas a 570, 420 e 355 nm, em resposta a presença de Mn e Fe.

As absorções da porção verde das turmalinas de Condado possuem: (i) uma banda larga centrada aproximadamente em 715 nm, relacionada ao Fe^{3+}; (ii) elevação em 490 causada pelo Mn^{3+}; (iii) elevação em 445 nm, relacionada a presença de Fe^{3+} ou Mn^{3+}; e (iv) forte absorção abaixo de 380 nm, aproximadamente, causada pela mesma LMCT presente na porção rosa.

Os espectros de absorção das turmalinas verdes de Banabuiú e da porção verde das turmalinas de Condado, possuem feições similares com: (i) uma banda larga em aproximadamente 724 nm, relacionada ao íon Fe^{3+}; (ii) elevação em 556, 443 e 414 nm, relativas à transferência de carga de intervalência (*Intervalence Charge Transfer* - IVCT) entre Fe^{2+} e Fe^{3+} (Ahn, Seo, & Park, 2013); (iii) elevação em 495 nm causada pelo íon Mn^{3+}; (iv) elevação em 443 nm relativa à Fe^{3+} ou Mn^{3+}; (v) elevação em 414 nm pela presença de Mn^{2+} (Merkel & Breeding, 2009); (vi) intensas absorções devidas a LMCT até aproximadamente 380 nm.

Nos espectros das turmalinas azuis de Banabuiú, o íon Fe^{3+} é o responsável pela

banda larga de absorção centrada em 724 nm. Uma pequena elevação em 558 nm corresponde ao efeito IVCT entre Fe^{2+} e Fe^{3+}. Em 494 nm uma elevação indica a presença de Mn^{3+}, e uma elevação em 440 nm a presença de Fe^{3+} ou Mn^{3+}. A cor resultante representa o somatório das pequenas transmissões que ocorrem nas proximidades e 600, 515, 476 e 396 nm.
O efeito de IVCT está presente apenas nas turmalinas de Banabuiú (verdes e azuis), a banda associada ao Fe^{3+} na região próxima a 700 nm, encontra-se deslocada, 715 nm nas amostras de Condado e 725 nm nas amostras de Banabuiú, ambas apresentam os elementos ferro e manganês como impurezas responsáveis pela cor.

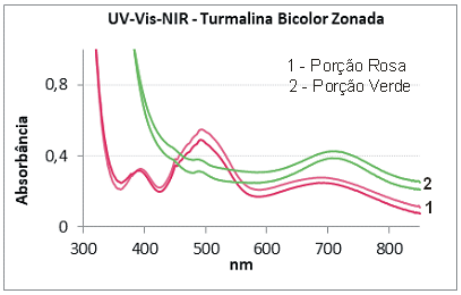


Fig. 5 – Espectros UV-Vis-NIR de turmalina bicolor zonada do Condado. 1- porção rosa (centro) e 2 – porção verde (externa).

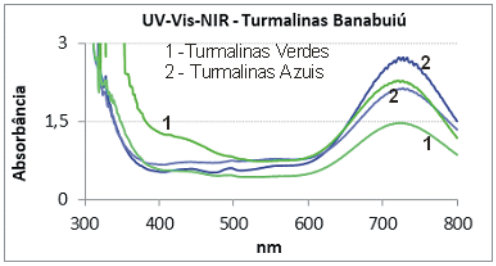


Fig. 6 – Espectros UV-Vis-NIR de turmalinas azuis e verdes de Breilândia. 1- turmalinas verdes e 2 – turmalinas azuis.

4. Conclusões

Na porção verde da turmalina bicolor (“melancia”), o espectro FTIR exibe uma banda estreita, localizada em 3.625 cm^{-1}, a qual representa um estiramento O-H do grupo OH1, e na porção rosa da turmalina bicolor/melancia, observou-se uma banda correspondendo ao estiramento O-H do grupo OH1 (3.646 cm^{-1}) e outra banda de estiramento O-H do grupo OH3 (3.565 cm^{-1}). A banda em 3.646 cm^{-1} é mais forte do que a banda em 3.565 cm^{-1}, prevalecendo o estiramento O-H do grupo OH1. Ambas as porções (verde e rosa), apresentam banda larga de intensidade em torno de 2.920 a 2.990 cm^{-1}, indicativa de traços de água na estrutura.
As análises de UV-visível, tanto na porção rosa quanto na porção verde, exibem picos em torno de 700nm relativo na transferência de carga entre Fe (II) e Fe (III), enquanto a banda em torno de 500nm evidencia a presença de íons Mn. A banda do Fe se mostra mais acentuado na porção verde da turmalina bicolor, enquanto a banda do Mn é mais acentuada na porção rosa.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Projeto Integrado de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico para o Aproveitamento Racional e Sustentável de Minerais de Pegmatitos e Rochas de Quartzitos, CETEM-MCTIC, coordenado pelo Dr. Francisco Wilson Hollanda ; e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estudos Geotectônicos, na pessoa do coordenador Professor Adolfo Reinhardt Fuck.

References

Ahn, Y., Seo, J., & Park, J. (2013). Eletronic and vibrational spectra of tourmaline - The impact of electron beam irradiation and heat treatment. Vibrational Spectroscopy, 65, 165-175.

Carneiro, G., Fuchs, Y., Rossano, S., Horn, H., & Linares, J. (2008). Study of the causes of colos in four selectes crystals of tourmaline from the pegmatite of Matinha in Divino das Laranjeiras, MG. Estudos Geológicos, 2, pp. 83-88.

Castañeda, C., Oliveira, E.F., Gomes, N. & Soares, A.C.P. (2000) Infrared study of OH sites in tourmaline from the elbaite-schorl series. American Mineralogist, Vol. 85, No. 10, pp. 1503-1507.

Farmer V. C. (1974). The Infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, Monographer, C15: 331-362.

Gonzalez-Carreño, T., Fernandez, M. & Sanz, J. (1988) Infrared and electron microprobe analysis of tourmalines. Physics and Chemistry of Minerals, Vol. 15, No. 5, pp. 452-460.

Jasinevicius, R., 2009. Characterization of vibrational and electronic features in the Raman spectra of gem minerals. Master Thesis, University of Arizona.

Merkel, P., & Breeding, C. (2009). Spectral differentiation between copper and iron colorants in gem tourmalines. Gems & Gemology.

Prasad, P., & Sarma, D. (2005). Study of Structural Disorder in Natural Tourmalines by Infrared Spectroscopy. Gondwana Research, 2(8).

Zhang, A., Wang, R., Li, Y., Hu, H., Lu, X., Ji, J., & Zhang, H. (2008). Tourmalines form Koktokay No.3 pegmatite, Altai, NW China: spectroscopic characterization and relationships with the pegmatite evolution. Eur. J. Mineral, 20, pp. 143-154.

Geoquímica Orgânica e dos Recursos Energéticos

Geoquímica Orgánica y Recursos Energéticos

Apresentações Orais | Presentaciones Orales

Geoquímica orgânica da Formação de Montejunto (Bacia Lusitânica, Portugal): o caso da sondagem Vila Verde-2

Organic geochemistry of Montejunto Formation (Lusitanian Basin, Portugal): the case of Vila Verde-2 well

Gonçalves, P. A.[1]*, Mendonça Filho, J.G. [2], Flores, D. [1]

[1] Instituto Ciências da Terra - Pólo da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto. Rua Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal.
[2] Laboratório de Palinofácies & Fácies Orgânica (LAFO), Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira, 274, prédio do CCMN, sala J1020, Campus Ilha do Fundão, Cidade Universitária, CEP 21.949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
* paula.goncalves@fc.up.pt

Resumo: A Formação de Montejunto representa um intervalo de sedimentação carbonatada que ocorreu entre a zona de *Plicatilis* e a zona de *Planula* (Oxfordiano, Jurássico Superior) na Bacia Lusitânica, Portugal. Cinco amostras desta Formação, pertencentes ao testemunho de sondagem Vila Verde-2 foram selecionadas para este estudo com o objetivo de caracterizar a matéria orgânica (MO) dispersa, recorrendo a análises geoquímicas (carbono orgânico total - COT, enxofre total- St, e análise de biomarcadores). Os resultados obtidos serão comparados dados de petrologia orgânica obtidos em trabalhos anteriores.
Os valores de COT variam entre 0,19-1,18% e 0,16-1,10% (antes e após a extração, respetivamente). Os biomarcadores exibem um predomínio dos *n*-alcanos de baixo a médio peso molecular. Os principais isoprenóides estão presentes variando a razão pristano/fitano entre 0,36 e 0,68, indicando condições redutoras durante a deposição. A distribuição dos terpanos é caracterizada por um maior conteúdo de terpanos pentacíclicos do que tricíclicos e tetracíclicos. Os diversos marcadores de maturação térmica não são concordantes.
Os dados geoquímicos não são completamente concordantes com os dados petrográficos obtidos em trabalhos anteriores. Isto poderá estar relacionado com a presença de betumes sólidos, principalmente a grahamite (parcialmente solúvel em solventes orgânicos), que estará a influenciar os valores obtidos através da análise de biomarcadores.

Palavras-chave: Geoquímica orgânica, compostos moleculares, betume, betume sólido

Abstract: The Montejunto Formation represents an interval of carbonated sedimentation, which range in age from the *Plicatilis* to the *Planula* chronozones (Oxfordian, Upper Jurassic). Five sample from this Formation belonging to Vila Verde-2 borehole, were selected for this study in order to characterize the disperse organic matter (OM), using geochemical analyses (total organic carbon - TOC, total sulfur -St, and biomarker analysis). The results obtained will be compared data of organic petrology obtained in previous works.
TOC values varied between 0.19-1,18wt.% and 0.16-1.10wt% (before and after the extraction, respectively). Biomarker data showed a dominance of n-alkanes with lower and medium molecular weight. The main isoprenoids are present with pristine/phytane ratio varying between 0.36 and 0.68, indicating reducing conditions. Terpane distribution are characterized by a high pentacyclic terpanes content compared to tricyclic and tetracyclic terpanes. The various thermal maturation markers are not consistent.
The geochemical data are not completely concordant with the petrographic data obtained in previous works. This may be related to the presence of solid bitumen, especially grahamite (partially soluble in organic solvents), which influence the values obtained in the biomarker analysis.

Keywords: Organic geochemistry, molecular compounds, bitumen, solid bitumen

1. Introdução

A Formação (Fm.) de Montejunto (Bacia Lusitânica - BL, Portugal) corresponde a uma sucessão de calcários micríticos compactos, com algumas intercalações margosas, apresentando espessuras muito variáveis (150 a 575m). Trata-se de uma formação depositada em ambiente marinho de plataforma carbonatada interna, de pequena profundidade sendo, esporadicamente, afectada pela entrada de materiais argilosos. A sua deposição ocorreu durante o Oxfordiano Médio entre a zona de *Plicatilis* e a zona de *Planula* (Kullberg *et al*., 2013). Trabalhos anteriores de petrografia orgânica e palinofácies indicam a presença de matéria orgânica, tanto de origem marinha como continental, termicamente matura, depositada num ambiente marinho, verificando-se um aumento (da base para o topo) da proximidade à área fonte terrestre. Betumes sólidos foram identificados nesta Fm. principalmente na base (Gonçalves *et al.*, 2018).

A caracterização da fração solúvel (betume) da matéria orgânica (MO) contida em sedimentos, através da análise de biomarcadores, fornece um conjunto importante de informações no que diz respeito à interpretação de paleoambientes e ao grau de maturação térmica da MO. Assim, este trabalho tem como objectivo a caracterização da Fm. de Montejunto, atravessada pelo testemunho de sondagem Vila Verde -2 (VV-2), através de técnicas de geoquímica orgânica (determinação do teor em carbono orgânico total - COT, enxofre total - St, e resíduo insolúvel - RI, e análise de biomarcadores). Pretende-se, ainda, verificar a influência dos betumes sólidos nos resultados de geoquímica orgânica.

2. Amostras e metodologia

Cinco amostras (profundidade entre os 475 e os 570m) pertencentes à Fm. de Montejunto foram recolhidas no testemunho de sondagem VV-2 (sub-bacia de Arruda, BL, Portugal). Para a determinação do COT e St procedeu-se à acidificação das amostras (HCl a 50%) com o objetivo de eliminar os carbonatos. Posteriormente as amostras foram analisadas num analisador LECO® SC144.

Para extração do betume do sedimento foi utilizado o sistema de extração por "sohxlet", utilizando CH_2Cl_2 como solvente orgânico. O betume foi, posteriormente, fraccionado em hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO, recorrendo-se a cromatografia líquida. A fração dos hidrocarbonetos saturados foi analisada num cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrómetro de massa, tendo sido monitorizados o ião *m/z* 85 para a análise dos *n*-alcanos, o ião *m/z* 191 para os terpanos, e os iões *m/z* 217 e *m/z* 218 para os esteranos.

3. Resultados e discussão

A análise para a determinação do COT e do St foi realizada antes e após a extração do betume (Tab. 1). De acordo com os limites propostos por Peters e Cassa (1994) para o COT, as amostras estudadas apresentam pobre a bom conteúdo orgânico. As amostras com maior COT correspondem ao topo e à base da sequência. Os valores de COT diminuem ligeiramente depois da extração, indicando que parte dos componentes orgânicos presentes nestas amostras é insolúvel em solventes orgânicos. Isto poderá estar relacionado com a presença de betumes sólidos, identicados por Gonçalves *et al.* (2018), nestas amostras. De acordo com estes autores, estas amostras apresentam diferentes famílias de betumes sólidos, classificados como grahamite e impsonite (dominante). De acordo com Jacob (1989), a grahamite é um betume ligeiramente solúvel a insolúvel em solventes orgânicos enquanto que a impsonite é insolúvel.

Tab. 1 – Resultados da análise de COT, St e RI

	COT		St		RI	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
Média	0,68	0,56	0,16	0,17	23,8	23,7
Min.	0,19	0,16	0,01	0,07	1,0	1,0
Max.	1,18	1,10	0,20	0,29	61	62

COT: Carbono orgânico total; St: Enxofre total; RI: Resíduo insolúvel; Max: máximo; Min: Mínimo.

Os valores de St são geralmente baixo e os valores de RI variam entre os 1 e os 61%, indicando um carácter carbonatado para as amostras da base da Formação passando a pelítico para o topo.

O fracionamento do betume revelou o predomínio dos compostos polares (NSO) na maioria das amostras (475m até 550m), apresentando valores que variam entre 66,7 e 78,6%. A base da Formação (am. 570m) apresenta uma diminuição dos compostos NSO (21,4%) e um aumento dos hidrocarbonetos saturados (58,3%), tendência associada a um aumento da maturação térmica.

A análise da fração saturada revelou a presença de *n*-alcanos no intervalo *n*C15-*n*C34 (Fig. 1), com predomínio de *n*-alcanos com baixo a médio peso molecular. Os dois principais isoprenóides (pristano e fitano) estão presentes em todas as amostras, prevalecendo o fitano (Fi) sobre o pristano (Pr). Razões Pr/Fi inferiores a 1 estão relacionados com a preservação da MO em ambientes mais redutores. O índice preferencial de carbono varia entre 0,88 e 0,96. Valores próximo de 1 apontam para amostras termicamente maturas.

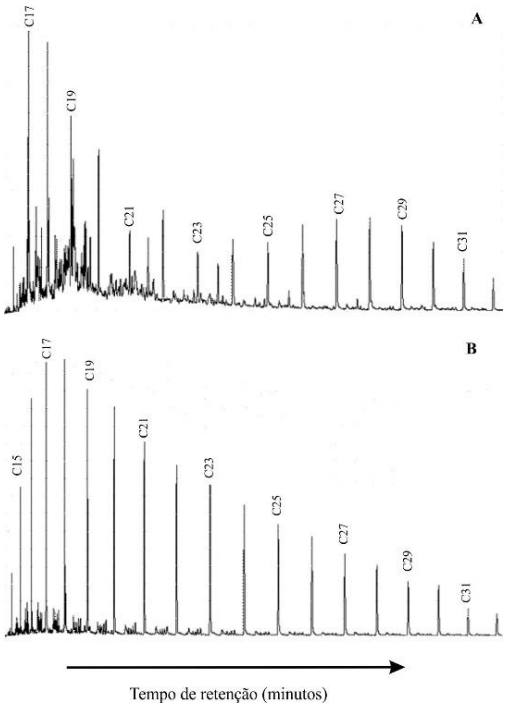


Fig. 1 – Cromatogramas da distribuição dos *n*-alcanos (*m/z* 85). A - am.500m; B - am.570m.

No que diz respeito à distribuição dos terpanos (Fig .2) observou-se uma baixa quantidades de terpanos tricíclicos e tetracíclicos. Relativamente aos terpanos pentaciclícos predomina o 17α(H), 21β(H), 30 - Hopano (H30) relativamente ao C29 30-norhopano. A razão C29/H30 17α-hopano varia entre 0,22 a 0,96 podendo ser associados em rochas geradores ricas em argilas (Gürgey, 1999). Estes dados são concordantes com os dados de RI das amostras de topo, mas contradizem os dados das amostras da base. O valor do 17α(H),22,29,30-trisnorhopano (Tm) e do 18α(H),22,29,30-trinorneohopano (Ts) varia ao longo da sequência. O Ts é mais resistente à degradação térmica do que o Tm o que implica que a razão Ts/Tm aumenta com o aumento da evolução térmica (Seifert e Moldowan, 1978). Nas amostras estudadas a razão Ts/Tm aumenta com o aumento de profundidade, sendo indicativo de maturação térmica. Estes dados são concordantes com os dados de reflectância da vitrinite (Gonçalves *et al.,* 2018).

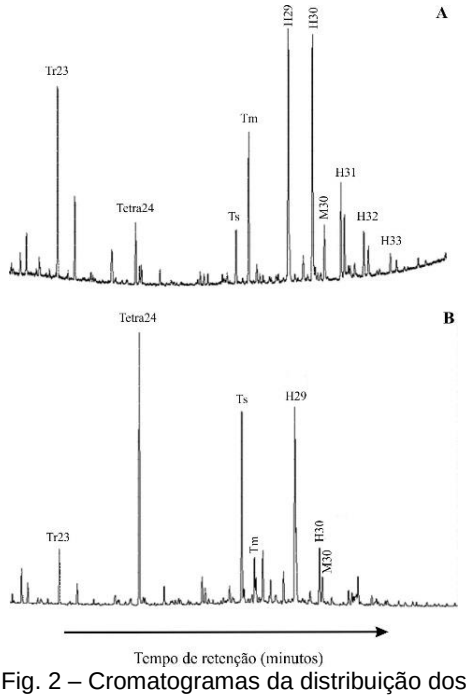


Fig. 2 – Cromatogramas da distribuição dos terpanos (*m/z* 191). A - am.500m; B - am. 570m.

A razão esteranos/H30 está relacionada com a entrada de eucariotas (algas e plantas superiores) *versus* organismos procariotas durante a deposição (e.g., Chakhmakchev *et al.*, 1996; Marynowski *et al.*, 2000). Esta razão é muito baixa nas amostras estudadas (<0,50), sendo indicativa de MO terrígena e/ou retrabalhamento microbiológico. Estes dados corroboram os dados de palinofácies (Gonçalves *et al.*, 2018).

Relativamente aos esteranos, predomína o esterano C29 relativamente aos esteranos

C28 e C27 (Fig. 3), reflectindo um maior aporte de MO continental.

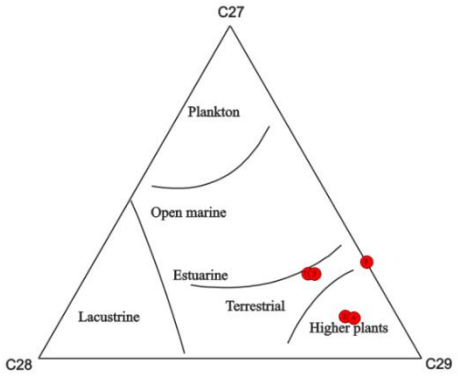


Fig. 3 – Diagrama triangular da relação entre a composição dos esteranos regulares 5α (H), 14α (H) 20R em C27, C28 e C29 e o ambiente deposicional (modificado de Shanmugam, 1985).

Para determinar nível de maturação da MO podem ser usados vários parâmetros, entre os quais as razões M30/H30, C32 S/(S+R), C29S/(S+R) e C29ββ/(αα+ββ). Nas amostras estudadas, estas razões apresentam valores contraditórios. As razões C32S/(S+R) e M30/H30 indicam que a MO atingiu os valores de equilíbrio, encontrando-se termicamente matura. Por outro lado, as razões C29S/(S+R) e C29αββ/(ααα+αββ) apresentam valores abaixo do intervalo de equilíbrio, indicando um estágio imaturo para a MO.

4. Conclusões

A caracterização da fração solúvel (betume) da MO contida em sedimentos, através da analise de biomarcadores, fornece um importante conjunto de informações relativas à MO (origem, ambiente de deposição e maturação).

O betume extraído das amostras da Fm. de Montejunto (testemunho de sondagem VV-2, BL, Portugal) indica a presença de MO maioritariamente de origem continental, depositadas sob condições redutoras, corroborando os dados de palinofácies (Gonçalves *et al.*, 2018). Os indicadores de maturação são ambíguos, tanto indicando estágio termal imaturo como maturo.

Nem todos os dados geoquímicos obtidos neste trabalho corroboram os dados de petrografia orgânica apresentados por Gonçalves *et al.* (2018). Este facto pode estar relacionado com a presença de betumes sólidos nestas amostras, principalmente do tipo grahamite. Este tipo de betume é parcialmente solúvel em solventes orgânicos, o que faz com que seja extraído juntamente com o betume das amostras.

Agradecimentos

Paula A. Gonçalves beneficia de uma bolsa de pós-doutoramento concedida pela FCT (referência SFRH/BPD/114696/2016). Este trabalho teve a colaboração do ICT (projeto UID/GEO/04683/2013) financiado pela União Europeia através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional enquadrado no COMPETE 2020 (Programa Operacional para a Competitividade e Internacionalização), com a referência POCI-01-0145-FEDER-007690.

Referências

Chakhmakchev, A., Suzuki, N., Suzuki, M., Takayama, K., 1996. Biomarker distributions in oils from the Akita and Niigata Basins, Japan. Chem Geol 133, 1-14.

Gonçalves, P.A., Vinhas, Z., Mendonça Filho, J.G., Flores, D., 2018. New data on organic petrology and palynofacies of Montejunto Formation (Lusitanian Basin, Portugal): the case of Vila Verde-2 well. VULCÂNICA Revista Portuguesa de Vulcanologia 2, 17-18.

Gürgey, K., 1999. Geochemical characteristics and thermal maturity of oils from the Thrace Basin (Western Turkey) and Western Turkmenistan. Journal of Petroleum Geology 22, 167-189.

Huang, W.Y., Meinschein, W, G., 1979. Sterols as ecological indicators. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 739-745.

Jacob, H., 1989. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen ("migrabitumen"). Int J Coal Geol 11, 65-79.

Kullberg, J.C., Rocha, R.B., Soares, A.F., Rey, J., Terrinha, P., Azerêdo, A.C., Callapez, P., Duarte, L.V., Kullberg, M.C., Martins, L., Miranda, J.R., Alves, C., Mata, J., Madeira, J., Mateus, O., Moreira, M., Nogueira, C.R., 2013. III.3. A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In: Dias, Rui, Araújo, Alexandre, Terrinha, Pedro, Kullberg, José Carlos (eds.). Geologia de Portugal, vol. 2, Escolar Editora, Lisboa, 989-1141.

Marynowski, L., Narkiewicz, M., Grelowski, C., 2000. Biomarkers as environmental indicators in a carbonate complex, example from the Middle to Upper Devonian, Holy Cross Mountains, Poland. Sediment Geol 137, 187-212.

Peters, K.E., Cassa, M.R., 1994. Applied source rock geochemistry. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.). The petroleum system - from source to trap, AAPG Memoir 60, Tulsa, 93 - 120.

Seifert, W. K., Moldowan, J. M., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. Geochim Cosmochim Acta 42, 77-95.

Shanmugan, G., 1985. Significance of coniferous rain forests and related oganic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australa. AAPG Bulletin 69, 1241-1254.

Utilização do Método Passey na estimativa do carbono orgânico total em sondagens: aplicação aos intervalos ricos em matéria orgânica do Jurássico Inferior do *offshore* da Bacia Lusitânica, Portugal

Estimation of total organic carbon in offshore wells through Passey Method: application to Lower Jurassic organic-rich intervals of the Lusitanian Basin, Portugal

Sêco, S.L.R.[1]*, Silva, R.L. [1,2,3], Watson, N. [4], Duarte, L.V. [1], Pereira, A.J.S.C. [5], Wach, G. [2]

[1] MARE – Marine and Environmental Sciences Centre, Department of Earth Sciences, University of Coimbra, Portugal
[2] Basin and Reservoir Lab, Department of Earth Sciences, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada
[3] iCRAG, Department of Geology, Trinity College Dublin, School of Natural Sciences, The University of Dublin, Dublin, Ireland
[4] Atlantic Petrophysics Limited, Halifax, Nova Scotia, Canada
[5] CITEUC – Center for Earth and Space Research, Department of Earth Sciences, University of Coimbra, Portugal
* osergioseco@gmail.com

Resumo: O Jurássico Inferior em S. Pedro de Moel (Bacia Lusitânica; BL) revela unidades estratigráficas com potencial de geração de hidrocarbonetos: i) Unidade F da Formação (Fm) de Coimbra; ii) Membro (Mb) de Polvoeira da Fm Água de Madeiros; e iii) Mb Margo-calcários com níveis betuminosos da Fm Vale das Fontes. Apesar de décadas de pesquisa, estas rochas geradoras não foram devidamente caracterizadas nas áreas *offshore* da BL.
Neste trabalho, investigamos a aplicabilidade de métodos petrofísicos para estimar semiquantitativamente do Carbono Orgânico Total (COT) e delinear intervalos de rochas geradoras nestas unidades na sondagem de pesquisa de hidrocarbonetos 14A-1. O *cross-plot* sónico *vs* resistividade mostra que esses intervalos desviam-se do *lean sediment baseline*, indicando a presença de hidrocarbonetos. O T_{max} foi utilizado para estimar a refletância da vitrinite em cada ponto de medição na sondagem 14A-1, indicando que o intervalo estudado atingiu a janela de geração de petróleo. O *cross-plot* do sónico *vs* resistividade e o método petrofísico para cálculo de COT segundo Passey *et al.* (1990) demonstram a estreita similaridade entre as curvas de COT calculadas para as medições da sondagem 14A-1 e os valores de COT determinados em afloramento.

Palavras-chave: Rochas Geradoras, Método Passey, Diagrafias, Jurássico Inferior, Bacia Lusitânica

Abstract: The Lower Jurassic in S. Pedro de Moel (Lusitanian Basin; LB) reveal stratigraphic units with source rock potential: i) Unit F from the Coimbra Formation (Fm), ii) the Polvoeira Member (Mb) of the Água de Madeiros Fm, and iii) the Marly Limestones with Organic-rich Facies Mb of the Vale das Fontes Fm. Despite decades of research, these source rocks have not been properly characterised in the offshore areas of the LB.
In this work, we investigate the applicability of petrophysical methods to semi-quantitatively estimate Total Organic Carbon (TOC) and delineate source rock intervals in this units from petroleum exploration well 14A-1. Sonic transit time vs resistivity cross-plot shows that these intervals deviate from the lean sediment baseline, interpreted to indicate the presence of hydrocarbons. T_{max} was used to estimate vitrinite reflectance for each well point measurement and indicates that the studied interval has reached the oil generation window. Sonic/resistivity cross-plots and the petrophysical-based method for TOC calculation outlined in Passey *et al.* (1990) demonstrate the close similarity between TOC curves calculated for well 14A-1 and and TOC values determined in outcrop.

Keywords: Source Rock, Passey Method, Well-logs, Lower Jurassic, Lusitanian Basin

1. Introdução

A ocorrência de hidrocarbonetos em várias sondagens e afloramentos mostram que existem sistemas petrolíferos na Bacia Lusitânica (BL). O trabalho de Brito *et al.* (2017) demonstrou que o petróleo recuperado nos *drillstem tests* realizados na sondagem de pesquisa de hidrocarbonetos 14A-1 correlacionam-se com os intervalos ricos em matéria orgânica da Formação (Fm) de Coimbra em S. Pedro de Moel (Fig. 1A). No entanto, e apesar da indicação de rochas geradoras (e.g. Oliveira *et al*., 2006; Duarte *et al*., 2010, 2012; Silva *et al*., 2012), os dados geoquímicos das sondagens *offshore* (em *cuttings*) indicam que as sucessões do Jurássico Inferior têm baixo teor de carbono orgânico total (COT) e baixo potencial de geração (baixo S2 e Índice de Hidrogénio).

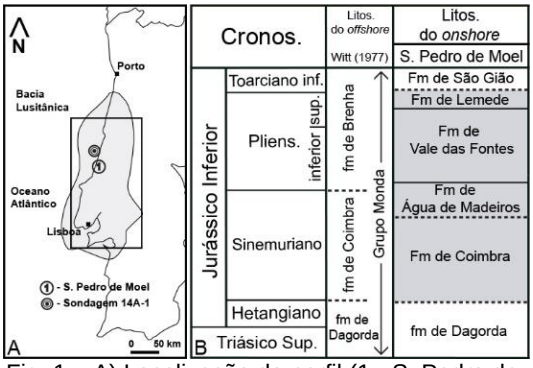


Fig. 1 – A) Localização do perfil (1 - S. Pedro de Moel) e sondagem 14A-1. B) Litostratigrafia do onshore e offshore para as unidades do Triásico Superior e Toarciano inferior da BL, adaptado de Witt (1977) e Duarte & Soares (2002).

Intervalos ricos em matéria orgânica e rochas geradoras do Jurássico Inferior são amplamente conhecidos no *onshore* da BL (Fig. 1B), nomeadamente, Unidade F da Fm de Coimbra, Membro (Mb) de Polvoeira da Fm de Água de Madeiros, e Mb Margo-calcários com níveis betuminosos (MCNB) da Fm de Vale das Fontes (Oliveira *et al*., 2006; Duarte *et al*., 2010, 2012; Silva *et al*., 2012; Silva & Duarte, 2015). Baseado na correlação de alta resolução da secção de S. Pedro de Moel e a sondagem 14A-1 (Sêco *et al*., 2018), investigamos a aplicabilidade de métodos petrofísicos para estimar o COT nas unidades do Sinemuriano-Pliensbaquiano da BL. Para este efeito, a estimativa semiquantitativa do COT nos intervalos selecionados pelo método Passey (Passey *et al.*, 1990) é calibrado a partir da variação de COT observada no campo (referências acima citadas).

2. Metodologia

Com base na litostratigrafia detalhada de Duarte & Soares (2002), Sêco *et al.* (2018) apresentou um quadro litostratigráfico para as unidades *offshore* do Sinemuriano-Pliensbaquiano da BL. Suportado pela correlação dos perfis espectrométricos entre os afloramentos da secção de S. Pedro de Moel e a sondagem 14A-1, uma análise petrofísica do poço foi realizada. Os relatórios de sondagem, dados de geoquímica orgânica e petrofísicos da sondagem 14A-1 foram fornecidos pela então ENMC/UPEP(*).

Os estudos de alta resolução realizados nas unidades potencialmente geradoras em S. Pedro de Moel (e.g. Duarte *et al.*, 2010, 2012) permitem realizar a calibração das curvas do COT dos intervalos na sondagem 14A-1.

O cross-plot sónico *vs* resistividade é aplicado para calcular uma nova base de dados pseudo-sónico baseado na regressão curvilínea da resistividade (*lean sediment baseline*) e destacar o excesso de resistividade nas unidades ou intervalos estratitigráficos através da equação (Eq. 1):

$$Y = a + b/X + c \times \ln(X)$$

X - dados de resistividade; Y - sónico estimado pelos dados de resistividade.

Aplicando o método Passey *et al.* (1990), ΔLogR é calculado a partir da sobreposição do sónico *vs* resistividade usando a seguinte equação (Eq. 2):

$$\Delta LogR = \log_{10}(R/R_{baseline}) + 0{,}02 \times (\Delta t - \Delta t_{baseline})$$

R (ohm-m) - curva de resistividade; $R_{baseline}$ (ohm-m) - curva de resistividade na linha de base; 0,02 - baseado na taxa de -50 μsec/ft por ciclo de resistividade; Δt (μs/ft) - curva sónico; $\Delta t_{baseline}$ (μs/ft) - curva sónico na linha de base.

A resposta do ΔLogR é combinada com a curva de raios gama para identificar os intervalos ricos em matéria orgânica. Os perfis de COT são calculados com base no ΔLogR usando a seguinte equação (Eq. 3):

$$COT = (\Delta LogR) \times 10^{(2{,}297 - 0{,}1688 \times LOM)}$$

COT - carbono orgânico total em wt.%; LOM - nível de metamorfismo orgânico.

Na ausência de dados detalhados de poder refletor da vitrinite (%Ro) (Beicip-Franlab, 1996; e corroborado por Menezes, 2015), a equação (Eq. 4) de Jarvie *et al.* (2005) foi utilizada para calcular %VRo a partir da T_{max}.

$$\%VRo_{(eq)} = 0{,}0180 \times T_{max} - 7{,}16$$

$\%VRo_{(eq)}$ - valor estimado da refletância da vitrinita; T_{max} - valor obtido da Pirólise Rock-Eval (°C).

Estimativa da $\%VRo_{(eq)}$ a partir da LOM e vice-versa é concretizada através da equação de LeCompte e Hursan (2010) (Eq. 5):

$$\%VRo_{(eq)} = -0{,}0039\ LOM^3 + 0{,}149\ LOM^2 - 1{,}5688\ LOM + 5{,}5173$$

3. Resultados e discussão

A curva do *lean sediment baseline* destaca o excesso de resistividade para a Unidade F, Mb de Polvoeira e Mb MCNB. No entanto, o Mb de Polvoeira exibe um maior destaque (Fig. 2).

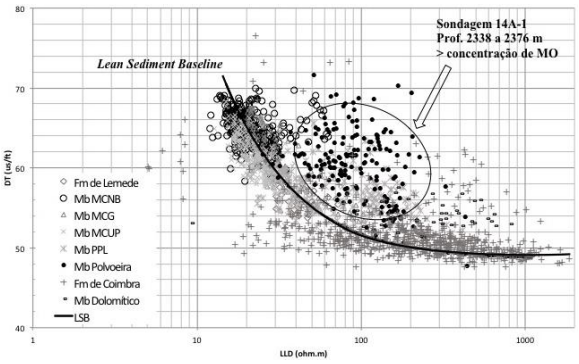


Fig. 2 – *Cross-plot* do sónico *vs* resistividade exibindo o *lean sediment baseline*, adaptado de Sêco *et al*. (2019).

A maturação térmica das amostras foi usada para estimar o %VRo para cada ponto de medição da sondagem. O resultado varia entre 0,51 e 0,87 indicando que o intervalo estudado atingiu a janela de geração. O LOM revela-se também de acordo com o intervalo da janela de geração de hidrocarbonetos, variando entre 9,49 e 9,76.

A partir do cálculo de $\Delta LogR_{Son}$ (modificado de acordo com os dados petrofisicos e seguindo a metodologia de Passey *et al*., 1990), a equação empírica do Método Passey (Eq. 3) foi usada para calcular as curvas COT e a calibração foi realizada através dos dados de afloramento para cada intervalo estudado (Fig. 3 e Tab. 1).

Tab. 1 – Fator de correção (F.C.) aplicado ao cálculo do COT no *cross-plot* entre o sónico vs resistividade.

Fm	Mb	Prof. (m)	F.C. $\Delta LogR_{Son}$
V. das Fontes	MCNB	2174,2-2190,0	5,0
Á. de Madeiros	Polv.	2338,2-2376,0	2,75
Coimbra	U.H	2376,2-2380,2	0,73
	U.G	2471,0-2474,2	2,38
	U.F	2474,4-2479,6	1,85
	U.E	2479,8-2481,8	1,4
		2482,0-2487,4	0,1
		2487,6-2488,6	1,57
		2488,8-2489,8	0,1
	U.D	2490,0-2490,6	2,85

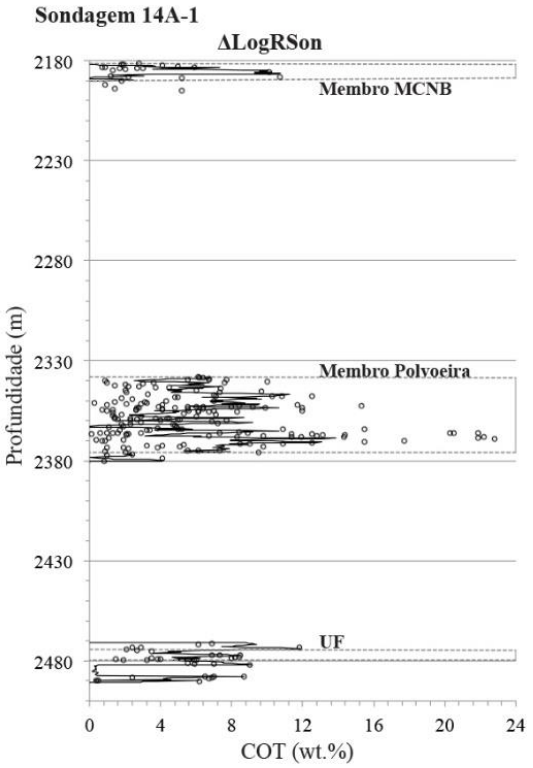


Fig. 3 – COT calculado a partir do *cross-plot* do sónico *vs* resistividade na sondagem 14A-1, adaptado de Sêco *et al*. (2019).

Como os dados de calibração do COT não são provenientes do poço, a curva de COT calibrada é considerada apenas como uma solução semiquantitativa.

As formas das curvas de COT (Fig. 3) para a sondagem 14A-1 configuram-se com as curvas de COT de S. Pedro de Moel e que sugere uma forte similaridade em relação à distribuição estratigráfica do COT.

Apesar da sua natureza semiquantitativa, as curvas de COT destacam o potencial de

geração no *offshore* dos intervalos orgânicos da Unidade F, Mb de Polvoeira e Mb MCNB. Este estudo confirma que existe potencial de geração no *offshore* a partir da Fm de Coimbra (Unidade F) de acordo com Brito *et al.* (2017). O Mb de Polvoeira mostra que a resposta do $\Delta LogR_{Son}$ exibe uma separação positiva e que se correlaciona com os dados de COT obtidos em S. Pedro de Moel. O topo do Mb MCNB mostra uma maior expressividade de COT a partir dos dados em afloramento.

4. Considerações finais

Este trabalho apresenta um novo conceito para se estimar um COT semiquantitativo com base na correlação entre dados de afloramento e de subsuperfície, e por melhorias introduzidas na aplicação das técnicas geoquímicas e petrofísicas. Como tal, reforça a importância do controlo estratigráfico e geoquímico de campo no processo de correlação e na melhoria do conhecimento no *offshore* da BL. Apesar da natureza semiquantitativa das curvas de COT, este trabalho mostra o potencial gerador das fácies ricas em matéria orgânica da Unidade F, Mb de Polvoeira e Mb MCNB no *offshore* da BL.

Agradecimentos

Os autores reconhecem o apoio financeiro e técnico prestado pela então ENMC/UPEP(*), Lab. de Radioatividade Natural da Univ. de Coimbra, o Projecto ReNATURE-Valorização dos Recursos Naturais Endógenos da Região Centro (Centro 2020, Centro-01-0145-FEDER-000007), e Basin and Reservoir Lab of the Dep. of Earth Sciences (Dalhousie University, Canada).

(*)Atual Entidade para o Setor Energético, E.P.E., tendo as competências relativas à pesquisa e exploração de hidrocarbonetos transitado para a Direção-Geral de Energia e Geologia pelo DL nº 69/2018, de 27 de agosto.

Referências

Beicip-Franlab, 1996. Geochemical evaluation of Lusitanian and Porto basins. Internal report of ENMC/UPEP (unpublished report).

Brito, M., Rodrigues, R., Baptista, R., Duarte, L.V., Azeredo, A.C., Jones, C.M., 2017. Geochemical characterization of oils and their correlation with Jurassic source rocks from the Lusitanian Basin (Portugal). Mar. Petroleum Geol., 85, 151-176.

Duarte, L.V., Soares, A.F., 2002. Litostratigrafia das séries margo-calcárias do Jurássico inferior da Bacia Lusitânica (Portugal). Com. Inst. Geol. Min., 89, 135-154.

Duarte, L.V., Silva, R.L., Mendonça Filho, J.G., Ribeiro, N.P., Chagas, R.B.A., 2012. High-resolution stratigraphy, palynofacies and source rock potential of the Água de Madeiros Formation (Lower Jurassic), Lusitanian Basin, Portugal. J. Pet. Geol., 35 (2), 105-126.

Duarte, L.V., Silva, R.L., Oliveira, L.C.V., Comas-Rengifo, M.J., Silva, F., 2010. Organic-rich facies in the Sinemurian and Pliensbachian of the Lusitanian Basin, Portugal: Total Organic Carbon distribution and relation to transgressive-regressive facies cycles. Geol. Acta, 8 (3), 325-340.

Jarvie, D.M., Hill, R.J., Pollastro, R.M., 2005. Assessment of the gas potential and yields from shales: The Barnett Shale model. Oklahoma Geological Survey Circular, 110, 37-50.

LeCompte, B., Hursan, G., 2010. Quantifying source rock maturity from logs: how to get more than TOC from Delta Log R. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition. SPE 133128, 1-10.

Menezes, T.R., 2015. Fácies orgânicas de seções sedimentares mesozoicas e cenozoicas da porção offshore da Bacia Lusitânica, Portugal: poços Mo-1, 14A-1 e 14A-2. Tese Doutoramento (não publicada), UFRJ, Brasil, 248 p.

Oliveira, L.C.V., Rodrigues, R., Duarte, L.V., Lemos, V., 2006. Avaliação do potencial gerador de petróleo e interpretação paleoambiental com base em biomarcadores e isótopos estáveis do carbono da seção Pliensbaquiano-Toarciano inferior (Jurássico inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). B. Geoci. Petrobras, 14 (2), 207-234.

Passey, Q., Creaney, S., Kulla, J., Moretti, F., Stroud, J., 1990. A practical model for organic richness from porosity and resistivity logs. AAPG Bull., 74, 1777-1794.

Sêco, S.L.R, Duarte, L.V., Pereira, A.J.S.C., Silva, R.L., 2018. Field gamma-ray patterns and stratigraphic reinterpretation of offshore well-log data from Lower Jurassic organic-rich units of the Lusitanian Basin (Portugal). Mar. Petroleum Geol., 98, 860-872.

Sêco, S.L.R, Silva, R.L., Watson, N., Duarte, L.V., Pereira, A.J.S.C., Wach, G., 2019. Application of petrophysical methods to estimate total organic carbon in Lower Jurassic source rocks from the offshore Lusitanian Basin (Portugal). J. Pet. Sci. Eng., 180, 1058-1068.

Silva, R.L., Mendonça Filho, J.G., Silva, F.S., Duarte, L.V., Silva, T.F., Ferreira, R., Azerêdo, A.C., 2012. Can biogeochemistry aid in the palaeoenvironmental/early diagenesis reconstruction of the ~187 Ma (Pliensbachian) organic-rich hemipelagic series of the Lusitanian Basin (Portugal)?. Bull. of Geosci., 87, 373-382.

Silva, R.L., Duarte, L.V., 2015. Organic matter production and preservation in the Lusitanian Basin and Late Pliensbachian climatic hot snaps. Glob. Planet. Change, 131, 24-34.

Witt, W.G., 1977. Stratigraphy of the Lusitanian Basin. Shell Prospex Portuguesa, unpublished report, 61 p.

Variação palinofaciológica e isótopos estáveis do carbono em matéria orgânica do Pliensbaquiano Superior–Toarciano Inferior da Bacia Lusitânica (Portugal): Implicações paleoambientais

Palynofaciological variation and stable carbon isotopes in organic matter from the Upper Pliensbachian–Lower Toarcian in the Lusitanian Basin (Portugal): Paleoenvironmental implications

Rodrigues, B.[1]*, Duarte, L.V. [1], Silva, R.L. [2], Mendonça Filho, J.G. [3]

[1] MARE - Centro de Ciências do Mar e Ambiente, Departamento de Ciências da Terra, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Rua Sílvio Lima, Universidade de Coimbra - Pólo II 3030-790 Coimbra, Portugal.
[2] iCRAG, Department of Geology, School of Natural Sciences, Trinity College Dublin, The University of Dublin, Ireland.
[3] Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CEP: 21949-900, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brasil.
* brunohteixeira@gmail.com

Resumo: O Toarciano Inferior na Bacia Lusitânica mostra importantes mudanças e registos sedimentológicos invulgares ocorridas durante o Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior. Com vista a uma interpretação das dinâmicas paleoambientais, é feita pela primeira vez, uma caracterização da matéria orgânica (MO), baseada no carbono orgânico total (COT), palinofácies e isótopos estáveis do carbono em matéria orgânica ($\delta^{13}C_{MO}$) em diversas secções da Bacia Lusitânica. Através dos resultados obtidos, é notória a baixa expressão de MO (baixos valores de COT). A análise da palinofácies revela um domínio claro do Grupo Fitoclasto, sugerindo uma importante influência continental. Realçam-se o desaparecimento dos palinomorfos marinhos e a grande contribuição de palinomorfos terrestres na Cronozona Levisoni. Estas alterações coincidem com uma excursão negativa em $\delta^{13}C_{MO}$ (Rabaçal e Alcabieque). Ressalva-se ainda que a secção de Peniche parece denotar algumas evidências de condições disóxicas evidenciadas pelo aumento do COT e matéria orgânica amorfa em alguns dos níveis estudados.

Palavras-chave: Matéria orgânica, geoquímica, palinofácies, Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior, Bacia Lusitânica

Abstract: The Lower Toarcian in the Lusitanian Basin shows important changes and unusual sedimentological records occurring during the Early Toarcian oceanic anoxic event. To interpret paleoenvironmental dynamics, characterization of organic matter (OM), based on total organic carbon (TOC), palynofacies, and carbon stable isotopes of organic matter ($\delta^{13}C_{OM}$), was performed for the first time in several sections of the Lusitanian Basin. According to the obtained results, the low expression of OM is evident (low TOC values). Palynofacies analysis reveals a clear dominance of the Phytoclast Group, indicating important continental influence. The disappearance of marine palynomorphs and the major contribution of terrestrial palynomorphs in Levisoni Chronozone are highlighted. These changes coincide with a $\delta^{13}C_{OM}$ negative excursion (Rabaçal and Alcabieque). It is also highlighted that the Peniche section presents indication of disoxic conditions in some of the studied levels, evidenced by an increase in TOC and amorphous organic matter.

Keywords: Organic matter, geochemistry, palynofacies, Toarcian Oceanic Anoxic Event, Lusitanian Basin

1. Introdução

O registo de matéria orgânica (MO) na Bacia Lusitânica (BL) durante o Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior (EOA-T) (e.g. Hesselbo *et al*., 2007) constrasta com o de outras bacias da margem norte do Tétis, da área Boreal, e da Pantalassa. A acumulação e preservação de MO é particularmente visível nas bacias epicontinentais da Grã-Bretanha, França e Alemanha, diminuindo para para sul (Jenkyns, 2010). As diferenças nos conteúdos em MO entre as margens norte e sul do Tétis pressupõem diferenciação nas condições deposicionais a uma escala local a regional (localização paleogeográfica distinta, tipo e fonte de MO, clima, etc.), resultando em registos orgânicos diferenciados.

Na BL, e apesar da aparente monotonia das séries sedimentares, são observadas importantes descontinuidades e registadas marcantes mudanças sedimentológicas e geoquímicas, reconhecidas em todos os setores da bacia (e.g. Duarte *et al*., 2004; Hesselbo *et al*., 2007). Neste contexto geral, a passagem entre as cronozonas (Cnz) Polymorphum – Levisoni (Toarciano Inferior) mostra uma das mais marcantes mudanças ocorridas no ambiente marinho (EOA-T; Hesselbo *et al*., 2007) e alguns registos sedimentológicos bastante invulgares que ocorrem em vários sectores da BL (turbiditos, tempestitos e margas argilosas de cor acastanhada; e.g. Duarte, 1997; Pittet *et al*., 2014; Rodrigues *et al.,* 2016).

Com vista a uma interpretação das dinâmicas paleoambientais deste intervalo, em particular durante o EOA-T, neste trabalho faz-se, pela primeira vez, uma caracterização integrada da MO presente neste intervalo em toda a BL, baseada no carbono orgânico total (COT), palinofácies e isótopos estáveis do carbono em matéria orgânica ($\delta^{13}C_{MO}$).

2. Enquadramento geológico e estratigráfico

Com uma sedimentação margo-calcária, muito fossilífera, depositada em ambiente de rampa carbonatada, a passagem Pliensbaquiano Superior–Toarciano Inferior marca um aprofundamento da bacia, representado por uma descontinuidade sedimentar à escala regional (e.g. Duarte, 1997; Duarte & Soares, 2002). O topo do Pliensbaquiano Superior é caracterizado por uma unidade carbonatada [Formação (Fm) de Lemede]. O Toarciano apresenta um enchimento tendencialmente mais margoso (Fm de S. Gião). No entanto, a passagem entre os membros Margo-calcários com "Fauna de Leptaena" (MCFL) e Calcários Nodulosos em Plaquetas (CNP) (Cnz Polymorphum e Levisoni, respectivamente; Duarte & Soares, 2002) mostra um claro contraste deposicional na bacia, de uma unidade com abundante fauna nectónica e bentónica para uma sucessão alternante de finas camadas de calcário noduloso com níveis margosos, num conjunto muito pouco fossilífero. O arranjo vertical e espacial denuncia mecanismos hidrodinâmicos do tipo tempestítico-turbidítico (Duarte, 1997; Pittet *et al*., 2014). Em determinados pontos do norte da bacia, uma sucessão de margas acastanhadas (Margas Chocolate (MC) *in* Duarte, 1997; Rodrigues *et al.,* 2016) aflora na base dos CNP. Lateralmente, em Peniche, a unidade CNP é equivalente de uma unidade particularmente rica em sedimentos siliciclásticos (incluída na Fm de Cabo Carvoeiro), que tem sido associada a uma fase tectónica (Duarte, 1997).

3. Materiais e Métodos

Foram recolhidas 48 amostras, preferencialmente margosas, de 3 secções de referência da BL (Alcabideque, Rabaçal e Peniche; Fig. 1A). O tratamento de todas as amostras, bem como as análises geoquímicas e da palinofácies, foram realizadas no Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LAFO-UFRJ), Brasil. Os dados de COT foram obtidos utilizando um analisador LECO SC 144-DR com detetor infravermelho, a partir de amostras previamente acidificadas com ácido clorídrico para remoção da fracção carbonatada. A análise da palinofácies foi realizada em microscopia ótica com luz branca transmitida e azul/ultravioleta incidente (fluorescência), seguindo a metodologia e sistema de classificação para os três grupos da MO [fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa

(MOA)] propostos por Tyson (1995) e Mendonça Filho & Gonçalves (2017). As análises do $\delta^{13}C_{MO}$ foram realizadas no MAREFOZ (Univ. de Coimbra), tendo sido utilizado um analisador elementar da série Flash EA 1112, acoplado *online* através de uma interface Finningan conflo III a um espectrómetro de massa Thermo delta V S.

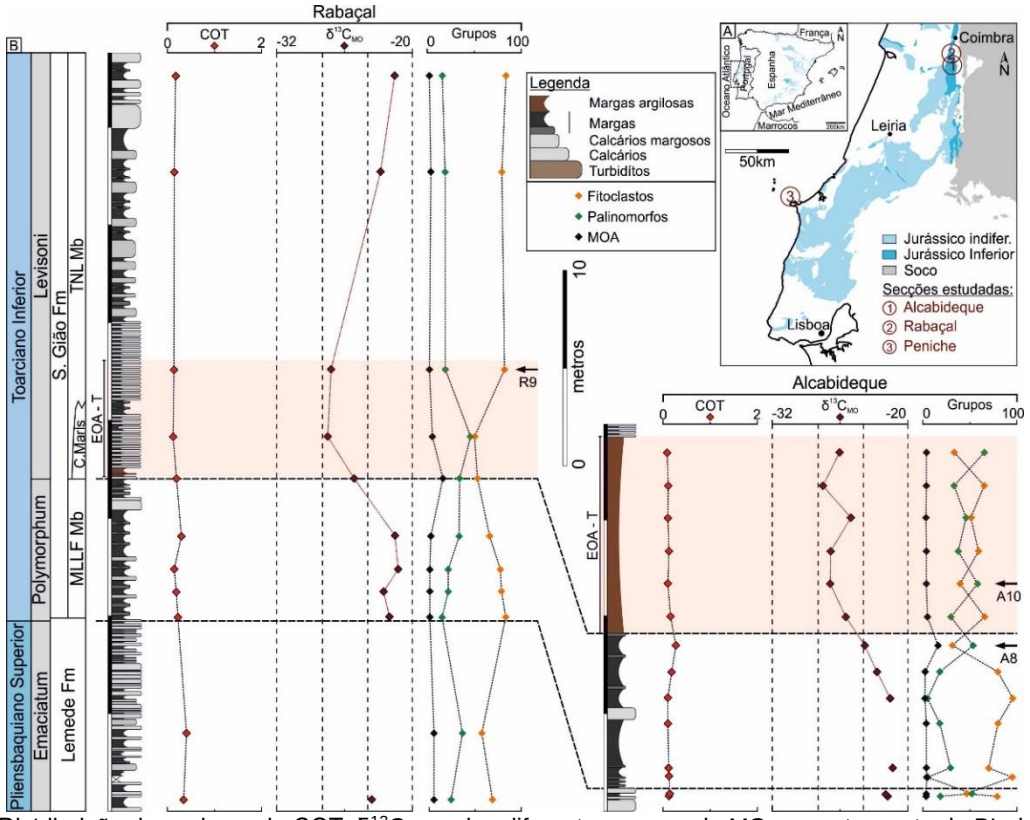


Fig.1 – Distribuição dos valores de COT, $\delta^{13}C_{MO}$ e dos diferentes grupos de MO no sector norte da BL durante o Pliensbaquiano Superior – Toarciano Inferior na Bacia Lusitânica. Nota: Os dados de COT e dos grupos de MO de Alcabideque foram retirados de Rodrigues *et al.* (2016).

4. Resultados e discussão

Através dos resultados obtidos, é notória a baixa expressão de MO no intervalo estudado. Este facto fica demonstrado pelos baixos valores de COT (Fig. 1B), sendo que os maiores valores são registados em Peniche, atingindo 1,23% na base da Cnz Emaciatum e 2,08% na parte intermédia da Cnz Levisoni.

A análise dos componentes orgânicos particulados das amostras revela a ocorrência dos seus principais três grupos: fitoclastos, MOA e palinomorfos. É notório o domínio do Grupo Fitoclasto [fitoclastos opacos (FO), não opacos (FNO) e cutículas] em todas as secções (Figs. 1 e 2), sugerindo uma importante influência continental em toda a BL. Apesar da menor ocorrência do Grupo Palinomorfo, salientam-se alguns aspetos bastantes relevantes da evolução vertical da MO, onde se realça o desaparecimento dos palinomorfos marinhos (*Nannoceratopsis senex* e *gracilis*) na Cnz Levisoni, observados nas cnz Emaciatum e Polymorphum (Fig. 2; Rodrigues *et al.,* 2016; Correia *et al*., 2017), e a grande contribuição de palinomorfos terrestres, com a ocorrência/abundância de esporomorfos, *Classopollis* sp. em tetrades e aglomerados. Todas estas alterações ocorridas na Cnz Levisoni estão relacionados com a excursão negativa do $\delta^{13}C_{MO}$ identificada pela primeira vez nas secções do Rabaçal e Alcabideque (Fig. 1B) e é corroborada pela excursão negativa do $\delta^{13}C$ registada em fragmentos carbonosos (Hesselbo *et al.,* 2007). Esta informação é corroborada por diversos estudos sobre o EOA-T, onde se sugere um aumento da taxa de sedimentação, com um maior aporte de MO de origem continental, reflexo de uma intensificação de meteorização continental (e.g. Fantasia *et al*., 2018). Apesar do registo $\delta^{13}C$, a ausência generalizada do Grupo MOA e os

valores baixos de COT na BL contrariam outros registos europeus (e.g. Jenkyns, 2010), apontando para a inexistência de condições de anóxia durante o EOA-T. Ainda assim, Peniche parece denotar algumas evidências de condições de alguma disoxia, já que se verifica um aumento generalizado do COT, coincidindo com um aumento de MOA, em alguns intervalos estudados (Fig. 2).

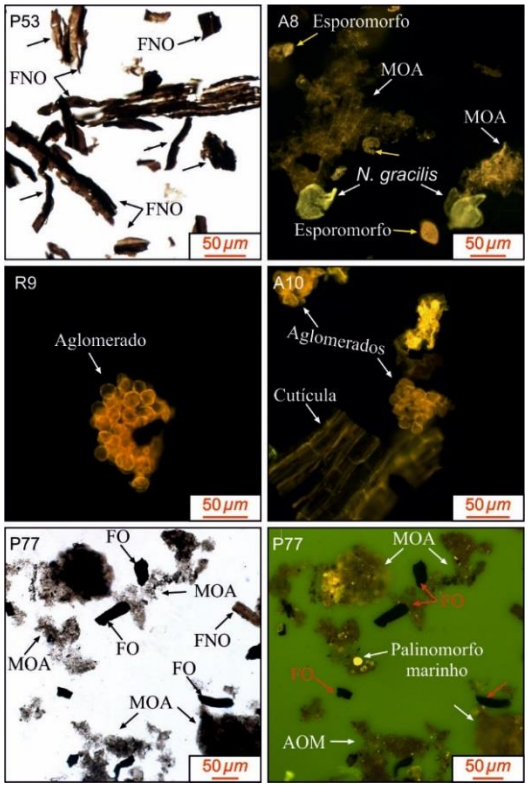


Fig. 2 – Exemplos de alguns aspetos da palinofácies (em luz branca transmitida e modo fluorescência) do intervalo estratigráfico estudado nos diversos sectores. Amostras P53 e P77 referentes a Peniche, amostras A8 e A10 pertencente a Alcabideque e a amostra R9 da secção do Rabaçal.

5. Conclusões

Todas estas evidências geoquímicas e palinofaciológicas apoiam trabalhos anteriores, quando se sugere um aumento da sedimentação mais siliclástica (continental), com um maior aporte e acumulação de MO de origem continental, reflexo de uma intensificação de meteorização continental, particularmente durante a excursão negativa do EOA-T. Conclui-se ainda que a BL durante o EOA-T não era "anóxica", embora não se descarte uma eventual disoxia em determinados intervalos no registo de Peniche.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela FCT, através da bolsa de doutoramento SFRH/BD/115002/2016, pelo projeto estratégico do MARE (UID/MAR/04292/2019) e com o apoio do LAFO-UFRJ. Este trabalho é uma contribuição para o projeto IGCP-655.

Referências

Correia, V., Riding, J., Fernandes, P., et.al., 2017. The palynology of the lower and middle Toarcian (Lower Jurassic) in the northern Lusitanian Basin, western Portugal. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 237, 75-95.

Duarte, L.V., 1997. Facies analysis and sequential evolution of the Toarcian-Lower Aalenian series in the Lusitanian Basin (Portugal). *Comun. Inst. Geol. Min.* 83, 65–94.

Duarte, L.V., Soares, A.F., 2002. Litostratigrafia das séries margocalcárias do Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica (Portugal). *Comun. Inst. Geol. Min.* 89, 135-154.

Duarte, L.V., Perilli, N., Dino, R., et al., 2004. Lower to Middle Toarcian from the Coimbra region (Lusitanian Basin, Portugal): sequence stratigraphy, calcareous nannofossils and stable-isotope evolution. *Riv. Ital. Paleontol. Stratigr.* 100, 115-127.

Fantasia, A., Föllmi, K.B., Adatte, et al., 2018. The Early Toarcian oceanic anoxic event: Paleoenvironmental and paleoclimatic change across the Alpine Tethys (Switzerland). *Glob. Planet. Change* 162, 53-62.

Hesselbo, S.P., Jenkyns, H.C., Duarte, L.V., et al., 2007. Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal). *Earth Planet. Sci. Lett.* 253, 455-470.

Jenkyns, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochem. Geophys. Geosys.* 11, 1-30.

Mendonça Filho, J.G., Gonçalves, P.A., 2017. Organic matter: concepts and definitions. In: Suárez-Ruiz, I., Mendonça Filho, J.G. (Eds). Geology: Current and Future Developments. The Role of Organic Petrology in the Exploration of Conventional and Unconventional Hydrocarbon Systems. Bentham Science Publishers, United Arab Emirates, 1-33.

Pittet, B., Suan, G., Lenoir, F., et al.., 2014. Carbon isotope evidence for sedimentar discontinuities in the lower Toarcian of the Lusitanian Basin (Portugal): sea level change at the onset of the Oceanic Anoxic Event. *Sediment. Geol.* 303, 1-14.

Rodrigues, B., Duarte, L.V., Mendonça Filho, J.G., et al.., 2016. Evidence of terrestrial organic matter deposition across the early Toarcian recorded in the northern Lusitanian Basin, Portugal. *Intern. J. Coal Geol.* 168, 35-45.

Tyson, R.V., 1995. Sedimentary Organic Matter. Chap. & Hall, Londres, 632 p.

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.[1,2]*, Ribeiro, J. [2,3], Moreira, N. [4], Nogueira, P.[4], Mendonça Filho, J.G.[5], Flores, D.[1,2]

[1] Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal.
[2] Instituto de Ciências da Terra – Pólo Porto, Portugal.
[3] Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Portugal.
[4] Departamento de Geociências da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora e Instituto de Ciências da Terra - Pólo Évora, Portugal.
[5] 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 incluiram 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 permitu 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 caraterização 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.

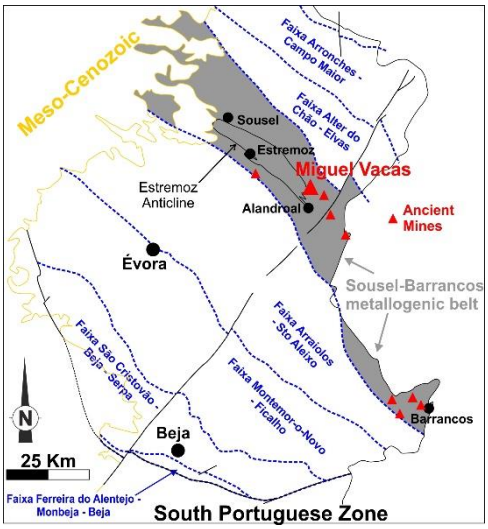


Fig. 1 – Faixas metalogénicas da Zona de Ossa-Morena, com ênfase para a Faixa Sousel-Barrancos e localização da Mina de Miguel Vacas (adaptado de Oliveira, 1986).

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 incluiram 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 disseminada nos aluminosilicatos, 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).

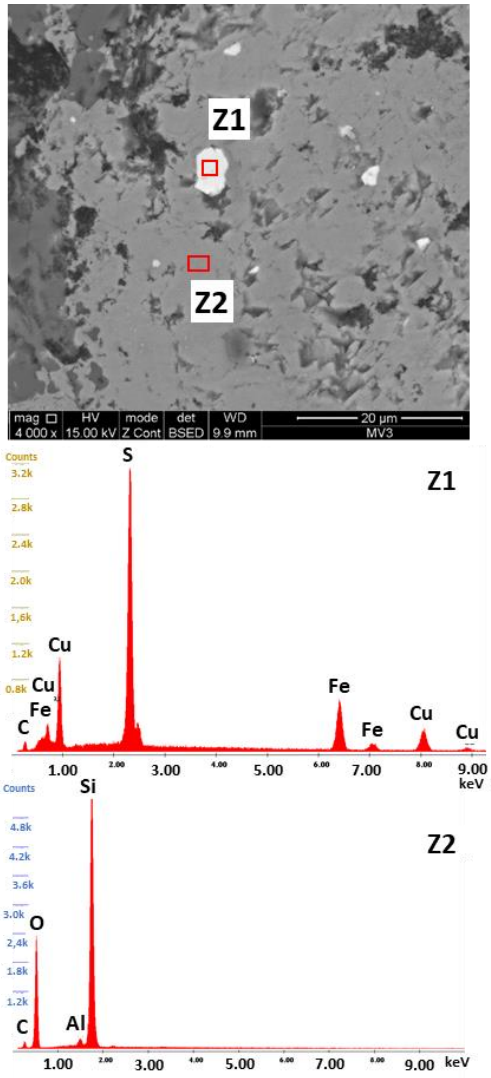


Fig. 2 – Imagem de MEV da amostra MV3 e espectros de EDX correspondentes a calcopirite (Z1) e aluminossilicatos (Z2).

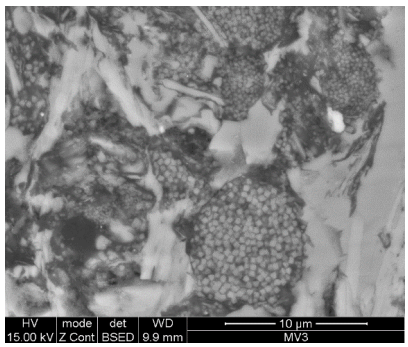


Fig. 3 – Imagem de MEV da amostra MV3 onde se observa pirite framboidal e aluminosilicatos.

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.

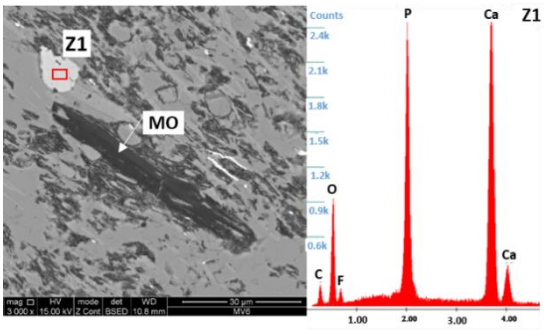


Fig. 4 – Imagem de MEV da amostra MV6 e espetro de EDX correspondente a fosfato de cálcio (Z1).

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, disseminada nos aluminosilicatos.

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 Furnece 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 actas 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.

Estudo geoquímico dos coques naturais da Bacia de Peñarroya-Belmez-Espiel (Espanha)

Geochemical study of the natural coques from the Peñarroya-Belmez-Espiel Basin (Spain)

Moura, H.[1,2,3,†], Marques, M.M.[2], Suárez-Ruiz, I.[4], Ribeiro, J.[1,5], Cunha, P.P.[3,5], Flores, D. [1,2*]

[1] Instituto Ciências da Terra - Pólo da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, 4169-007 Porto, Portugal.
[2] Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal.
[3] MARE – Marine and Environmental Sciences Centre, Universidade de Coimbra, 3030-790 Coimbra, Portugal.
[4] Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Ap. Co. 73, 33080 Oviedo, Espanha.
[5] Departamento de Ciências da Terra, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 3030-790 Coimbra, Portugal.
† 26.05.1991 – 16.05.2019
* dflores@fc.up.pt

Resumo: Os coques naturais que ocorrem no sector leste do depocentro I da Bacia de Peñarroya-Belmez-Espiel (Espanha) resultaram de metamorfismo de contacto induzido nos carvões aquando da implantação de uma soleira dolerítica paralelamente à estratificação. Neste trabalho são apresentados dados geoquímicos de três amostras de coques, complementados com dados petrográficos.
As partículas orgânicas apresentam poros de desvolatilização circulares ou elípticos, textura isotrópica e, ocasionalmente, anisotropia incipiente ou mosaico fino, indicando que os carvões apresentavam uma reflectância da vitrinite entre 0,70% e 0,85% quando foram sujeitos ao aquecimento. A reflectância máxima das partículas de coque permite inferir uma paleotemperatura para a soleira de dolerito de, pelo menos, 390ºC. Por sua vez, o alinhamento e dobramento dos poros de desvolatilização sugerem que a implantação da soleira dolerítica foi simultânea com o dobramento da sucessão sedimentar.
O rendimento em cinzas é variável, o teor em C elevado, sendo o teor em enxofre total muito baixo. A composição em elementos maiores e traço mostrou que duas das amostras estão muito enriquecidas. O enriquecimento em Hg parece estar associado à circulação dos fluidos magmáticos e, ainda, a processos secundários de enriquecimento após a volatilização do carvão original. A ocorrência dos elementos terras raras (ETR) parece relacionada com o aporte sedimentar na bacia.

Palavras-chave: Bacia de Peñarroya-Belmez-Espiel, coque natural, aspectos petrográficos, composição geoquímica, mercúrio

Abstract: The natural cokes that occur in the eastern sector of the depocentre I of the Peñarroya-Belmez-Espiel Basin (Spain) resulted from the contact metamorphism induced in coals by the emplacement of a doleritic sill parallel to the stratification. In this study, geochemical data of three coke samples are presented and complemented with petrographic data.
Organic particles exhibit circular and elliptical devolatilization pores, isotropic and, occasionally incipient anisotropy to fine mosaic texture pointing out that, at the time of carbonization, these coals should have reached a rank equivalent to a vitrinte random reflectance between 0.70% and 0.85%. The maximum reflectance for the coke particles close to the dolerite sill contact suggested a paleotemperature for the intrusion > 390ºC. The alignment and folding of the devolatilization pores indicate that the emplacement of the doleritic sill was simultaneous to the folding of the sedimentary sequence.
The ash yield is variable, the C content high and total sulfur content low. The composition in major and trace elements revealed that two of the samples are very enriched. The enrichment in Hg can be related to magmatic fluids and also to a secondary enrichment after volatilization of the original coal. The occurrence of the REE seems to be linked to the sedimentary mineralogical composition.

Keywords: Peñarroya-Belmez-Espiel Basin, natural coke, petrographic features, geochemistry composition, mercury

1. Introdução

A Bacia de Peñarroya-Belmez-Espiel (BPBE) desenvolve-se por uma estreita faixa (50 km de comprimento e 1 km de largura) de direcção NNW-SSE, orientada paralelamente às estruturas do Precâmbrico e do Paleozóico Inferior das Zonas Centro-Ibérica e Ossa-Morena. Corresponde a uma bacia tectónica intramontanhosa com uma sequência sedimentar com camadas de carvão datadas do Langsettiano tardio-Duckmantiano precoce (Wagner, 2004).

Wagner (2004) reconheceu, de NW para SE, dois depocentros sucessivos, um localizado na região de Peñarroya (Depocentro I) e outro na região de Belmez-Espiel (Depocentro II). Estes dois depocentros formaram-se com cerca de meio milhão de anos de diferença, o que significa que a deformação tectónica do Depocentro I (contendo as unidades litostratigráficas San Rafael, Santa Rosa, Mellizo, Pardo, Maria e Cervantes) ocorreu antes do desenvolvimento do Depocentro II (contendo as unidades Aurora e Cabeza de Vaca). Este padrão estrutural é consistente com grau de incarbonização dos carvões que varia de carvão betuminoso no Depocentro II a antracite no Depocentro I, bem como com a ocorrência de coque natural na parte leste do Depocentro I (Marques, 1993).

Estratigraficamente, as sequências sedimentares dos depocentros são diferentes e não apresentam correlação. No entanto, a distribuição de fácies sedimentar é similar em ambos os depocentros, já que o bordo SSW da bacia é considerada coincidente com a falha transformante responsável pelo controle da subsidência e das variações sedimentares entre os depocentros.

O grau de incarbonização dos carvões do depocentro I (antracites), assim como a ocorrência de coques naturais associados à Camada Cervantes, no sector leste deste depocentro, foram condicionados pela circulação de fluidos resultantes da atividade magmática (Suárez-Ruiz *et al*., 2006) associada à implantação de doleritos (Marques, 1993). Assim, a Camada Cervantes foi intruída paralelamente à estratificação por uma soleira dolerítica com cerca de 1 m de possança que, no contacto com o carvão, induziu à formação de uma estreita banda de coques naturais com uma espessura média de 50 cm. O conjunto apresenta-se dobrado em sinclinal como resultado do arrasto em relação a uma falha inversa de extensão regional (Falha S. Rafael) (Marques, 1993). Neste contexto, o presente estudo tem como objectivo a caracterização geoquímica dos coques naturais que ocorrem na Camada Cervantes da BPBE.

2. Amostras e metodologia

Para este estudo foram seleccionadas duas amostras de coque natural obtidas na Mina Cervantes (amostras 323 e 318) e uma amostra de uma sondagem que interceptou o nível de coque (amostra 1049). A caracterização geoquímica destas amostras foi realizada através das análises imediata e elementar seguindo procedimentos normalizados. Foi, ainda, determinada a composição em elementos maiores e traço por ICP-MS.

3. Resultados e discussão

Os coques naturais que resultaram do contacto da soleira dolerítica com as camadas de carvão evidenciam, macroscopicamente, estrutura colunar característica.

3.1. Aspectos petrográficos

Microscopicamente, as partículas orgânicas mostram, sistematicamente, numerosos poros de desvolatilização circulares ou elípticos com dimensões variáveis, normalmente alinhados (Fig. 1) ou mesmo dobrados. Estas estruturas devem estar relacionadas com a deformação tectónica (Marques, 1993), até porque, tal como referido anteriormente, a sequência se encontra dobrada. As partículas orgânicas apresentam textura essencialmente isotrópica embora, pontualmente, se tenham observado partículas com anisotropia incipiente e mosaico fino. Estas estruturas indicam que o metamorfismo de contacto induzido pelos doleritos ocorreu quando os carvões que deram origem a estes coques apresentavam uma reflectância da vitrinite entre 0,70% e 0,85% (Marques, 1993), por comparação com o processo industrial de fabrico do coque. A reflectância máxima

medida nas partículas de coque é de 6,39%, o que permite inferir uma paleotemperatura para a soleira de dolerito de >390 ºC utilizando a equação de Barker e Pawlewicz (1994) para metamorfismo hidrotermal. A fracção inorgânica é constituída por pseudomorfoses de hematite depois de pirite tanto singenética como epigenética que, frequentemente, preenchem os poros de desvolatilização, assim como silicatos e aluminosilicatados.

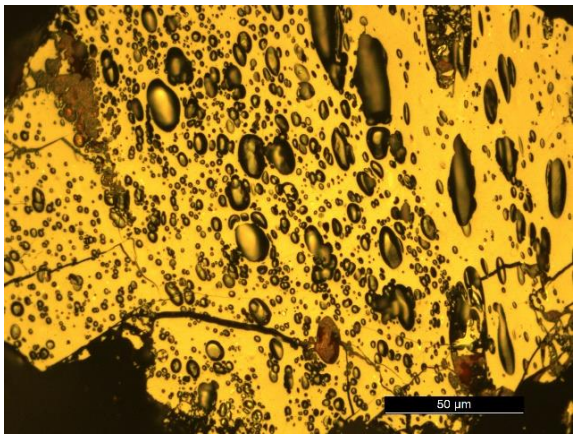


Fig. 1 – Partícula orgânica com poros de desvolatilização elípticos e alinhados. Óxidos de ferro a preencher alguns poros.

3.2. Caracterização geoquímica

Na tabela 1 são apresentados os dados das análises imediata e elementar considerados relevantes para este estudo. Para os elementos traço foram calculados os coeficientes de concentração (CC) através da razão entre a concentração do elemento de cada uma das amostras estudadas e os valores de referência para carvões de grau médio e superior propostos por Ketris e Yudovich (2009). Na tabela 1 foram apenas listados os elementos com CC que, em pelo menos numa das amostras, apresentavam valores superiores a 2 que, de acordo com a classificação de Dai *et al*. (2016), são elementos ligeiramente enriquecidos (2<CC<5), enriquecidos (5<CC<10) ou significativamente enriquecidos (10<CC<100).

As amostras estudadas apresentam redimento em cinzas (base seco) entre 11,60% e 39,14%, teor em carbono (base seco sem cinzas) entre 93,33% e 96,27%, sendo o teor em enxofre total (base seco) inferior a 0,12%.

Tab. 1 – Alguns dados das análises imediata e elementar (%, massa) das amostras de coque estudadas, teores em elementos maiores (%, massa) e os valores dos CC dos elementos que, em pelo menos uma amostra, apresentam valores superiores a 2.

Amostras	323	318	1049
Cz[s]	11,60	21,48	39,14
C[ssc]	95,00	96,27	93,33
St[s]	0,06	0,12	0,09
SiO_2	41,83	58,89	53.34
Al_2O_3	24,56	24,80	24,66
Fe_2O_3	25,28	24,80	24,66
Be	0,25	3,50	0,25
Cr	0,00	1,61	4,02
Cs	0,45	2,09	7,09
Hg	41,50	2,30	2,10
Nb	0,01	4,55	5,18
Rb	0,16	1,86	2,47
Sc	0,54	1,35	2,70
Th	0,16	1,44	3,06
V	1,14	1,61	3,18
La	0,27	1,74	2,71
Ce	0,22	1,88	2,90
Nd	0,18	1,59	2,20
Sm	0,09	2,04	2,61
Eu	0,40	2,50	3,05

Cz: rendimento em cinzas; C: carbono; St: enxofre total; [s] base seco; [ssc] base seco sem cinzas

Os teores em SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 (Tab. 1) justificam as fases inorgânicas presentes nas amostras estudadas.

Relativamente à composição em elementos traço, verifica-se que a amostra 323 se encontra menos enriquecida do que as outras duas amostras e que a amostra 1049 é a que evidencia um enriquecimento num maior número de elementos, particularmente em Cs e Nb. A maioria dos elementos traço destas amostras apresentam uma afinidade inorgânica essencialmente alumino-silicatada.

Porém, as três amostras estudadas apresentam um enriquecimento em Hg, significativo na amostra 323 (CC = 41,50) comparativamente com as outras duas amostras, que se encontram apenas ligeiramente enriquecidas (Tab. 1), mostrando ter afinidade orgânica. O enriquecimento encontrado nos coques não foi observado para os carvões betuminosos e as antracites (CC<2,5) desta bacia. Assim, este poderá estar possivelmente associado aos fluídos

magmáticos que deram origem a estes coques naturais. O Hg possivelmente volatilizou, ficando aprisionado nos poros do coque, tendo precipitado posteriormente. Deste modo, a associação do Hg com a matéria orgânica é de origem epigenética, o que está de acordo com o mencionado por Khairetdinov (1971 em Yudovich e Ketris, 2005), provando que o Hg pode ser capturado pela matéria orgânica a temperaturas elevadas. Além disso, os principais mecanismos de enriquecimento de Hg em carvões estão relacionados com intrusões magmáticas e processos de alteração devido à circulação de fluidos hidrotermais de baixa temperatura (Yudovich e Ketris, 2005; Zheng *et al*., 2008; Dai *et al*., 2012), podendo, ainda, estar associado a processos secundários de enriquecimento após a volatilização do carvão original (Finkelman *et al*., 1998; Dai *et al*., 2012). No caso da BPBE, os dois processos podem ter existido no enriquecimento sobretudo da amostra 323.

Relativamente aos elementos terras raras (ETR), as ETR leves (ETRL) estão ligeiramente enriquecidas (Tab. 1), apresentando as ERT pesadas (ETRP) CC menores do que 2. A ocorrência das ETR nos coques parece estar associada aos aluminosilicatos, zircão e minerais de TiO_2, todos relacionadas com o aporte sedimentar na bacia, uma vez que também não se verifica variação dos seus teores com os dos carvões betuminosos e antracites desta bacia.

4. Conclusões

A implantação de soleira dolerítica nos carvões do sector leste do depocentro I da BPBE promoveu a génese de coques naturais no seu contacto. As características petrográficas dos coques indicam que a implantação ocorreu aquando do dobramento da sequência, que os carvões apresentavam uma reflectância da vitrinite entre 0,70% e 0,85%, e que a paleotemperatura para a soleira de dolerito foi de, pelo menos, 390ºC.

A composição em elementos maiores e traço mostrou que duas das amostras estão muito enriquecidas, particularmente uma delas (1049), com um maior número de elementos, nomeadamente o Cs e Nb.

O enriquecimento em Hg, particularmente evidente numa das amostras (323), parece estar associado à circulação dos fluidos magmáticos e, ainda, a processos secundários de enriquecimento após a volatilização do carvão original.

As ETRL estão ligeiramente enriquecidas nos coques. A ocorrência das ETR parece relacionada com o aporte sedimentar na bacia.

Agradecimentos

Helena Moura beneficiou de bolsa de doutoramento concedida pela FCT (SFRH/BD/134109/2017). Este trabalho teve apoio do UID/GEO/04683/2013 - ICT financiado pela UE através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (COMPETE 2020), com ref. POCI-01-0145-FEDER-007690.

Referências

Barker, C.E., Pawlewicz, M.J., 1994. Calculation of vitrinite-reflectance from thermal histories and peak temperature: a comparison of methods. In: Mukhopadhyay, P.K., Dow, W.G. (Eds), Vitrinite-Reflectance as a Maturity Parameter. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 570, pp. 216–229.

Dai, S., Chekryzhov, I.Y., Seredin, V.V., Nechaev, V.P., Graham, I.T., Hower, J.C., Ward, C.R., Ren, D., Wang, X., 2016. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization. Gondwana Res 29, 60-82.

Dai, S., Ren, D., Chou, C.-L., Finkelman, R.B., Seredin, V.V., Zhou, Y., 2012. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. Int J Coal Geol 94, 3–21.

Finkelman, R.B., Bostick, N.H., Dulong, F.T., Senftle, F.E., Thorpe, A.N., 1998. Influence of an igneous intrusion on the inorganic geochemistry of a bituminous coal from Pitkin County, Colorado. Int J Coal Geol 36, 223-241.

Ketris, M.P., Yudovich, Y.E., 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. Int J Coal Geol 78, 135-148.

Marques, M., 1993. Contribuição para o conhecimento da petrologia dos carvões da Bacia de Peñarroya–Belmez–Espiel (Córdova–Espanha). PhD Thesis, Universidade do Porto, 157 pp.

Suárez-Ruiz, I., Flores, D., Marques, M.M., Martinez-Tarazona, M.R., Pis, J., Rubiera, F., 2006. Geochemistry, mineralogy and technological properties of coals from Rio Maior (Portugal) and Peñarroya (Spain) basins. Int J Coal Geol 67, 171-190.

Wagner, R.H., 2004. The Iberian Massif: a carboniferous assembly. J. Iber. Geol. 30, 93-108.

Yudovich, Y.E., Ketris, M.P., 2005. Mercury in coal: a review: Part 1. Geochemistry. Int J Coal Geol 62, 107-134.

Zheng, L., Liu, G., Chou, C.L., 2008. Abundance and modes of occurrence of mercury in some low-sulfur coals from China. Int J Coal Geol 73, 19-26.

Avaliação do grau de maturação térmica da matéria orgânica do limite Cenomaniano-Turoniano da Bacia Subalpina (SE França)

Thermal maturity assessment study of the Cenomanian-Turonian boundary organic-rich sediments of the Subalpine Basin (SE France)

Fonseca, C.[1]*, Mendonça Filho, J.G.[2], Lézin, C.[1], Duarte, L.V.[3],

[1] Université Toulouse III – Paul Sabatier, OMP, GET (Géosciences Environnement Toulouse), CNRS, IRD, 14 avenue Édouard Belin, F-31400 Toulouse, France.
[2] Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica (LAFO), Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira, 274, prédio do CCMN, sala J1020, Campus Ilha do Fundão, Cidade Universitária, CEP 21.949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.
[3] MARE - Marine and Environmental Sciences Centre, Faculty of Sciences and Technology, Department of Earth Sciences, University of Coimbra, Rua Sílvio Lima, 3030-790 Coimbra, Portugal.
* carolina.fonseca@get.omp.eu

Resumo: O registo sedimentar do limite Cenomaniano-Turoniano do Perfil de Pont d'Issole na Bacia Subalpina tem sido extensivamente estudado, uma vez que se trata de um dos registos de referência de um evento extremo a nível global, o chamado Evento Oceânico Anóxico 2. Apesar disso, o registo orgânico desta sucessão nunca foi estudado do ponto de vista petrográfico e geoquímico (fração molecular). Neste estudo foram usadas técnicas de petrologia orgânica (reflectância da vitrinite e de hidróides) e biomarcadores (parâmetros moleculares) para determinar o grau de maturação térmica da matéria orgânica da sucessão de Pont d'Issole. Os valores de reflectância da vitrinite e dos hidróides indicam que a matéria orgânica se encontra imatura apesar de existirem algumas diferenças entre ambos os valores possivelmente relacionados com a equação usada para determinação do valor de vitrinite equivalente. Os parâmetros moleculares, nomedamente, o Índice Preferencial de Carbono (CPI); as razões de terpanos Ts/(Ts+Tm), M30/H30, H31 S(R+S), C_{29}Ts/(H29+C_{29}Ts); e, dos esteranos C_{29} ααα S/(S+R), C_{29} ββ/(αα+ββ), corroboram os dados petrográficos.

Palavras-chave: Matéria Orgânica, Biomarcadores, Petrografia Orgânica, Cenomaniano-Turoniano, Bacia Subalpina

Abstract: The Cenomanian-Turonian boundary sedimentary record from the Subalpine Basin, namely in the Pont d'Issole section, has been extremely studied as it represents one of the reference records of a worldwide extreme event, the so-called Oceanic Anoxic Event 2. Nevertheless, the organic record of this section has not been studied using petrographic and geochemical (molecular fraction) techniques. In this study, organic petrology techniques (vitrinite and hydroid reflectance) and biomarkers analysis (molecular parameters) are used to assess the organic matter thermal maturity of the Cenomanian-Turonian boundary of Pont d'Issole section. Vitrinite and hydroid random reflectance indicate an immature state for the organic matter, although with some discrepancies between the values possibly related with the equation used for the determination of the equivalent vitrinite value. Molecular parameters, namely the Carbon Preference Index (CPI); the terpane ratios Ts/(Ts+Tm), M30/H30, H31 S(R+S), C_{29}Ts/(H29+C_{29}Ts); and, the sterane ratios C_{29} ααα S/(S+R), C_{29} ββ/(αα+ββ), corroborate the petrographic results.

Keywords: Organic matter, Biomarkers, Organic Petrography, Cenomanian-Turonian, Subalpine Basin

1. Introdução

O limite Cenomaniano-Turoniano foi marcado por um extenso soterramento de carbono orgânico potenciado por uma anoxia do fundo marinho à escala global. Este é um período associado a alto nível marinho, a um clima quente associado a alta pCO_2 atmosférico e a perturbações do ciclo global do carbono (e.g. Poulsen *et al*., 2001; Haq *et al.*, 1987). Estas perturbações refletem-se através de uma excursão isotópica positiva ($\delta^{13}C$ ~2.5‰) na assinatura tanto da fração orgânica como dos carbonatos marinhos, permitindo a definição do chamado Evento Oceânico Anóxico 2 ("OAE2", Jenkyns, 2010).

Durante o Cenomaniano-Turoniano, a Bacia Subalpina desenvolveu-se como um golfo epicontinental no domínio N tetisiano, localizada a uma paleolatitude de 25°-30°N, e delimitada pelas rochas cristalinas de maciços variscos (Grosheny *et al.*, 2017; Schreiber *et al.*, 2011). A sedimentação durante este intervalo de tempo é caracterizada por ~20-25 m de uma distinta fácies escura, rica em MO, que se extende para as partes mais profundas da bacia. Esta sucessão é intercalada por ~2.5 m de sedimentos pobres em MO, identificados como sendo o registo equivalente a um episódio frio, o chamado *Plenus Cold Event* (Jarvis *et al.*, 2001). O perfil de Pont d'Issole apresenta uma sucessão de 20 m de espessura caracterizada, na base, por calcários bioturbados, seguidos por uma alternância de *shales* calcários com margas cinzentas (unidades Th1 e Th3), e por calcários intensamente bioturbados intercalados com margas cinzentas (unidades Th2 e Th4).

Este perfil tem sido extensamente estudado para a reconstrução das condições paleoambientais, no entanto, estudos relativos à sua fração orgânica são escassos. Com estas premissas, o principal objetivo deste estudo é a avaliação da maturação térmica do registo orgânico do perfil de Pont d'Issole através de técnicas de petrologia e geoquímica orgânicas.

2. Metodologias

Para este estudo foram selecionadas 24 amostras pertencentes à sucessão de idade Cenomaniano-Turoniano do perfil de Pont d'Issole. As análises de petrografia orgânica foram realizadas em *plugs* de concentrado de cerogéneo e blocos polidos de rocha total preparados de acordo com a norma ISO 7404-2 (2009). A reflectância da matéria orgânica (MO) foi determinada com um microscópio Leica DM4000 equipado com o sistema Discus-Fossil, de acordo com a norma ASTM D7708 (2014). A identificação da vitrinite seguiu o International Committee for Coal and Organic Petrology System 1994 (ICCP, 1998) e a dos hidrozoários teve por base as propriedades ópticas descritas por Fonseca *et al.* (2018). A fração molecular (betume) de 9 amostras foi extraída usando o equipamento Dionex® ASE 350 e diclorometano como solvente. O betume foi fracionado, através de cromatografia líquida, para separar as frações saturada, aromática e os compostos polares. A fração saturada foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa e monitorizada para os iões *m/z* 85, *m/z* 191, *m/z* 217 e *m/z* 218 para identificação dos *n*-alcanos e dos biomarcadores moleculares (terpanos e esteranos), respectivamente.

3. Resultados e Discussão

A análise petrográfica demonstrou a presença de partículas de vitrinite e zoomorfos (hidróides). A vitrinite apresenta uma reflectância média aleatória de 0,29%VR_r (± 0,03). A reflectância média aleatória dos hidróides é de 0,49%HR_r (± 0,05), o que representa um valor de vitrinite equivalente (VR_{eq}) de 0,53%, calculado a partir da equação proposta por Bertrand and Malo (2012) (VR_{eq} = 0,6493*HR_r+0,2126). Ambos os valores indicam que a MO presente nas amostras de Pont d'Issole é termicamente imatura. No entanto, verifica-se uma diferença entre os valores de reflectância da vitrinite e dos hidróides, possivelmente devido à equação usada para a determinação do valor de vitrinite equivalente a partir da reflectância desses zoomorfos. Essa equação foi determinada para hidróides paleozóicos, numa gama de reflectâncias restrita, o que pode estar na base desta discrepância. Até ao momento, não existe na literatura qualquer relação para hidróides do Cretácico, tendo o

trabalho mais recente sido publicado por Fonseca *et al.* (2018), mas para hidróides do Jurássico Inferior.

Vários parâmetros moleculares foram usados para a avaliação do grau de maturação térmica, nomeadamente, o Índice Preferencial de Carbono (CPI); as razões de terpanos Ts/(Ts+Tm), M30/H30, H31 S(R+S), C_{29}Ts/(H29+C_{29}Ts); e, dos esteranos C_{29} ααα S/(S+R), C_{29} ββ/(αα+ ββ) (Tab. 1).

Tab.1 – Parâmetros moleculares para avaliação do grau de maturação térmica.

	n-alcanos	Terpanos				Esteranos	
Am.	A	B	C	D	E	F	G
19.6	0,94	0,10	0,47	0,19	0,05	0,14	0,36
17	0,88	0,14	0,41	0,17	0,24	0,11	0,37
14.5	1,03	-	0,36	0,21	-	0,19	0,38
11	0,80	0,32	0,53	0,20	0,22	0,11	0,38
10	0,51	0,17	0,40	0,28	0,20	0,24	0,39
9	0,62	0,19	0,25	0,30	0,15	0,26	0,42
6.5	0,83	0,13	0,47	0,20	0,15	0,17	0,41
3	0,80	0,13	0,44	0,22	0,15	0,13	0,37
1.5	0,69	0,19	0,30	0,34	0,17	0,28	0,39

Am.: Amostra; A: CPI; B: Ts/(Ts+Tm); C: M30/H30; D: H31 S(R+S); E: C_{29}Ts/(H29+C_{29}Ts); F: C_{29} ααα S/(S+R), C_{29} ββ/(αα+ ββ)

A abundânica relativa dos *n*-alcanos pares versus ímpares foi determinada pelo parâmetro CPI, apresentando valores a variar entre 0,51 e 1,03 (Tab. 1). A maioria das amostras apresentam valores de CPI <1, o que indica uma baixa maturação térmica. A amostra 14.5 apresenta um CPI≈1, o que poderia sugerir que esta se encontra termicamente matura. No entanto, este parâmetro é influenciado pela origem da MO, necessitando de ser corroborado por parâmetros apenas dependentes da maturação térmica (Peters *et al.*, 2005).

Quanto aos terpanos, foi utilizado o parâmetro da estabilidade relativa dos hopanos C_{27}, Ts/(Ts+Tm), que apresenta valores entre 0,10 e 0,32 (Tab. 1). Esta razão não foi determinada na amostra 14.5 uma vez que o composto C_{27} 18α22,29,30-trisnorneohopane (Ts) não foi identificado. Os baixos valores desta razão indicam uma prevalência elevada do composto Tm (C_{27} 17α22,29,30-trisnorhopane), menos estável termicamente, sugerindo uma baixa maturação térmica para a MO destas amostras (Peters *et al.*, 2005).

A razão moretanos/hopanos é altamente específica para MO imatura, sendo os compostos 17β,21α(H)-moretanos termicamente menos estáveis que os 17α,21β H)-hopanos (Peters *et al.*, 2005). Para as amostras de Pont d'Issole, a razão M30/H30 varia entre 0,25 e 0,53 (Tab. 1). Estes valores >0,15 até ~0,8 indicam uma baixa maturação térmica para a MO (Peters *et al.*, 2005).

Quanto à razão de isomerização dos homohopanos 22S/(22S+22R), esta foi calculada para o composto C_{31} 17α-hopano (H31 S(R+S)). Esta razão apresenta valores entre 0,17 e 0,34, que são valores que se encontram abaixo da faixa de valores de equilíbrio sugerindo baixa maturação térmica (Peters *et al.*, 2005).

A razão C_{29}Ts/(H29+C_{29}Ts) apresenta valores a variar entre 0,05 e 0,24. Esta não foi calculada para a amostra 14.5 uma vez que o composto C_{29}Ts não foi identificado (Tab. 1). Esta razão apresenta um comportamento idêntico à razão Ts/(Ts+Tm), sendo o composto C_{29} 17α-hopano menos estável termicamente que o 18α-30-norneohopano (C_{29}Ts; Peters *et al.*, 2005).

As duas razões de esteranos determinadas apresentam alta especificidade para MO na faixa de maturação de imatura a matura. A razão de isomerização dos esteranos C_{29} αααS/(S+R) apresenta valores que variam de 0,05 e 0,24 (Tab. 1). No processo de maturação, o isómero 20R, herdado do precursor biológico, é progressivamente substituído por uma mistura de isómeros 20R e 20S, provocando um aumento da razão até ao seu valor de equilíbrio (entre 0,52 e 0,55; Peters *et al.*, 2005). Quanto à razão de isomerização dos esteranos C_{29} ββ/(αα+ββ), esta varia entre 0,36 e 0,42 (Tab. 1). Com o avanço da maturação térmica durante a diagénese, ocorrem alterações estereoquímicas nas posições C-14 e C-17 nos esteranos regulares C_{29} 20S e 20R, aumentando esta razão de valores de ~0,0 para ~0,7 (intervalo de equilíbrio entre 0,67-0,71; Peters *et al.*, 2005). Ambas as razões de isomerização indicam que a MO apresenta baixa maturação térmica (Peters *et al.*, 2005).

Tanto a análise petrográfica como os parâmetros moleculares indicam que MO presente nas amostras de Pont d'Issole se

encontra imatura. Estes resultados então de acordo com dados de Pirólise Rock-Eval publicados por Crumière (1991) e Jarvis *et al.* (2001), que indicam um valor médio de 420ºC para o parâmetro $T_{máx}$, determinado para os *shales* ricos em MO desta seção.

4. Conclusões

Dados petrográficos e geoquímicos orgânicos indicam um estágio imaturo da MO dos sedimentos do perfil de Pont d'Issole (Cenomaniano-Turoniano). Os dados petrográficos de reflectância da vitrinite e dos hidróides apresentam alguma discrepância, possivelmente associada à equação para determinação do valor de vitrinite equivalente, calibrada para hidróides Paleozóicos. Os parâmetros de maturação moleculares, nomeadamente o CPI (*n*-alcanos) e as razões de terpanos e esteranos, são concordantes com os dados petrográficos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à equipa do Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LAFO-UFRJ) pelo suporte técnico na preparação das amostras e análises geoquímicas e ao Laboratório de Petrografia Orgânica do ICT – Instituto de Ciências da Terra pela disponiblidade de utlização dos equipamentos ópticos. A primeira autora beneficia de um *Contrat doctoral* financiado pela Université Toulouse III - Paul Sabatier ("Contrats Doctoraux Uniques" ou CDU).

Referências

ASTM Standard D7708, 2014. Standard Test Method for Microscopical Determination of Reflectance of Vitrinite Dispersed in Sedimentary Rocks. ASTM International, West Conshohocken, PA.

Bertrand, R., Malo, M., 2012. Dispersed organic matter reflectance and thermal maturation in four hydrocarbon exploration wells in the Hudson Bay Basin: regional implications. Geological Survey of Canada Open File 7066, 1–52.

Crumière, J.P., 1991. Les potentialités petroligènes des depôts du Bassin Vocontien oriental (sud-est France) au Cenomanien-Turonien inférieur. Dynamiques de la sédimentation, de la préservation et de l'évolution de la matière organique, PhD. thesis, Université Claude-Bernard Lyon I, Lyon, France, 78 p.

Fonseca, C., Mendonça, J.O., Mendonça Filho, J.G., Lézin, C., Duarte, L.V., 2018. Thermal maturity assessment study of the late Pliensbachian-early Toarcian organic-rich sediments in southern France: Grands Causses, Quercy and Pyrenean basins. Marine and Petroleum Geology 91, 338-349.

Grosheny, D., Ferry, S., Lécuyer, C., Thomas, A., Desmares, D., 2017. The Cenomanian-Turonian Boundary Event (CTBE) on the southern slope of the Subalpine Basin (SE France) and its bearing on a probable tectonic pulse on a larger scale. Cretaceous Research 72, 39-65.

Haq, B.U., Hardenbol, J., Vail, P.R., 1987. Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. Science 235, 1156-1167.

International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). Fuel 77 (5), 349-358.

ISO 7404-2, 2009. Methods for the petrographic analysis of coals — Part 2: methods of preparing coal samples. International Organization for Standardization, 12 p.

Jarvis, I., Lignum, J.S., Gröcke, D.R., Jenkyns, H.C., Pearce, M.A., 2011. Black shale deposition, atmospheric CO2 drawdown, and cooling during the Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event. Paleoceanography 26, PA3201.

Jenkyns, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 11, Q03004.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. The Biomarker Guide. Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. 2nd Edition, Cambridge University Press, New York, 1132 p.

Poulsen, C.J., Barron, E.J., Arthur, M.A., Peterson, W.H., 2001. Response of the mid-Cretaceous global oceanic circulation to tectonic and CO_2 forcings. Paleoceanography 16, 576-592.

Schreiber, D., Giannerini, G., Lardeaux, J., 2011. The Southeast France basin during late Cretaceous times: The spatiotemporal link between Pyrenean collision and Alpine subduction. Geodinamica Acta 24/1, 21-35.

Evaluación geoquímica y génesis del gas natural y condensado en la Isla Puná, Cuenca Progreso, Suroeste de Ecuador.

Geochemical evaluation and genesis of natural gas and condensate in the Puná Island, Progreso Basin, Southwest Ecuador

Guzmán, M.[1], Carnero, F.[2], Lòpez, P.I.[3], Márquez, G.[1]

[1]Associate Unit CSIC-University of Huelva "Atmospheric Pollution", Center for Research in Sustainable Chemistry (CIQSO), University of Huelva, 21071 Huelva, Spain
[2]Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering, Higher Technical School of Engineering (ETSI), University of Huelva, 21071 Huelva, Spain
[3]Faculty of Agricultural Sciences, Secular University Eloy Alfaro of Manabí, Calle 12 vía San Mateo, 130221 Manta, Ecuador
* marcoantonioguzmanvillanueva@gmail.com

Resumen: Los hidrocarburos producidos en las arenas del reservorio en la estructura Puná 1X son principalmente de tipo metano biogénico, pero el gas térmico y el condensado en cantidades residuales también aparecen en muchos intervalos. Algunos fluidos producidos muestran biodegradación o extracción de gas y otros no. Esto indica los múltiples eventos de carga con varios tipos de hidrocarburos gaseosos y líquidos termogénicos que sufrieron biodegradación en el yacimiento y, más tarde, fueron desplazados por gas biogénico. Parece posible que el desplazamiento por gas biogénico de los hidrocarburos termogénicos no se haya producido en cada horizonte del yacimiento en la estructura, especialmente en aquellos que se encuentran muy por debajo de la sección principal de sellado y pago. Esta posibilidad debe evaluarse a fin de determinar si la futura perforación profunda para petróleo y gas térmicos en la estructura Puná 1X podría estar justificada. En este sentido, el gas condensado bajo estudio has sido correlacionado geoquímicamente con la Formación Dos Bocas.

Palabras clave: petróleo, biodegradación, correlación crudo-roca, signatura QEDA, Cuenca Progreso, Ecuador

Abstract: Hydrocarbons extracted from reservoir sands of the Puná 1X borehole are primarily biogenic methane, but thermal gas and condensate in residual quantities also occur in many stratigraphic intervals. Some hidrocarbons show biodegradation or gas stripping and some do not. This suggests multiple generative histories with various types of gas and liquid thermal hydrocarbons followed by in-reservoir biodegradation and displacement by biogenic methane gas. Our data indicate that biogenic gas displacement of thermal hydrocarbons may not have occurred in every reservoir horizon of the borehole, especially those below the main seal and "pay section". This possibility should be evaluated further to determine whether future deep drilling for thermal oil and gas of the Puná 1X bereholes might be justified. In this regard, the study hydrocarbons were correlated with the probable source rock, the Dos Bocas Formation.

Keywords: petroleum, biodegradation, oil-source rock correlation, QEDA fingerprint, Progreso Basin, Ecuador

1. Introduction

The southern coastal Ecuador covers an area of 15000 km^2 and includes the Santa Elena Block and Progreso Basin, which currently comprises the Esperanza and Jambeli sub-basins, as well as other grabens (Witt et al., 2006). The Progreso Basin is part of a series of fore-arc basins of pull-apart origin along the South American borderland (Fig. 1a).

Around 300 million barrels of oil and 8 billion cubic meters of natural gas have been produced from the southern coastal Ecuador, with Amistad field having an average annual production of about 40 million of cubic feet of gas. The recoverable reserves are estimated in the order of one trillion cubic feet of gas. The first commercial oil discovery (Ancón field) by Anglo Ecuadorian Oilfield Limited in 1915 triggered the exploration of SW Ecuador by a subsidiary of Exxon in the early 1920's, resulting in two dry holes. During the 1970's, Conoco-Phillips conducted an offshore exploration program in the Gulf of Guayaquil and Puná Island (Witt et al., 2006).

Exploration in southern coastal Ecuador continued into the middle and late 1980's by Belco offshore and onshore in the Santa Elena Peninsula. In addition, high oil prices during the eighties allowed Petroecuador to carry out very aggressive exploration efforts onshore and offshore with few positive results. Lastly, in 2008, PDVSA drilled Puná 1X borehole in the Gulf of Guayaquil (coordinates 9692652N and 603490W). This prospect was abandoned, as a dry hole, with no abundant reservoir interval found after drilling. However, we analyzed non-commercial Puná 1X gas and condensate samples, and a representative Dos Bocas formation rock sample from this borehole was collected for correlation purposes

2. Geological setting

The Progreso Basin is genetically related to the action of the South American and the Nazca plates overriding the subduction Pacific oceanic crust. Strike-slip deformation began in the southern coastal Ecuador as early as Oligocene and continued throughout early Miocene during separation of the Nazca Plate from the South American Plate with creation of the fore-arc Progreso Basin and deposition of the Neogene section, which is at least 10 km thick in the Gulf of Guayaquil and thins westward from 15 km to around 2 km (Deckelman et al., 2008).

The Progreso Basin includes a thick sedimentary stratigraphic sequence of sediments of Pre-Cenozoic to Quaternary age which extend along the SW Ecuador-NW Perú coastal region (Fig. 1b).

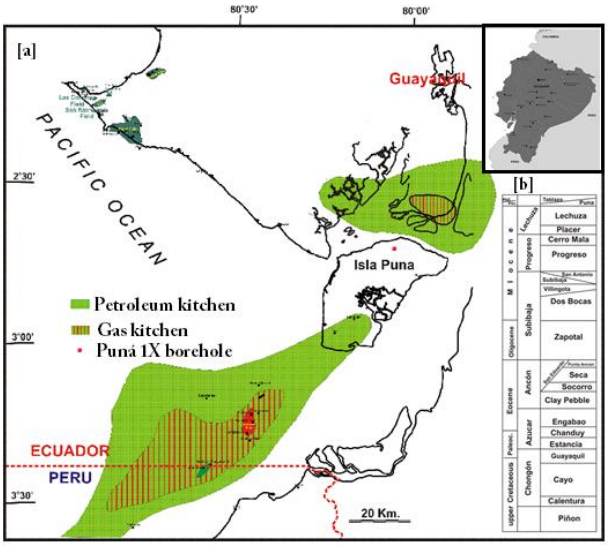


Fig. 1 – (A) Progreso basin; (B) sedimentary stratigraphic sequence.

3. Experimental

Natural gas was sampled from the Puná 1X borehole using sealed glass bottles by means of metal separators connected to two sealed cylinders in parallel in the well-head. Analyses of components in gaseous

samples were performed, following the procedures provided by Márquez et al. (2013), through an Agilent 6890 series gas chromatograph (GC) with electronic pneumatic control. Relative standard deviations were below 0.8 %. Stable carbon and hydrogen isotope analyses of the individual compounds in the gaseous samples were measured, under the conditions described in Márquez et al. (2013), by means of gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry through a GC/C III interface connected through a combustion reactor to a Finningan MAT Delta plus XL mass spectrometer. The $^{13}C/^{12}C$ and D/H ratios are reported in "δ" notation. $\delta^{13}C$ and δD values refer to V-PDB and SMOW standards for carbon and hydrogen stable isotope measurements.

Whole oil gas chromatographic analysis of light hydrocarbons in condensate was carried out using a J&W Agilent PONA GC column (50 m x 0.2 mm i.d.; film thickness 0.25 µm; helium was the carrier gas) in a Delta Chrom Series 9980 instrument with flame ionization detection. The following operating conditions were used for the gas chromatograph: temperature maintained at 35°C for 15 min; increased from 35°C to 320°C at a rate of 2°C/min; and maintained at 320°C for 30 min.

Artificial maturation techniques, where immature potential source-rock samples are heated for 6 days at 330ºC (Lijmbach et al., 1983), were used before to obtain rock extracts from San Eduardo, Socorro, and Dos Bocas formations. Further to this, quantitative extended diamondoid analysis (QEDA) was performed on the saturated fractions and asphaltene hydropyrolysates obtained from selected oil samples by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, according to the literature (Moldowan et al., 2015). Four deuterated internal standards were used to quantify triamantane and higher polymantanes (triamantane-d4, tetramantane-d6 for the T1, T2, and T3 isomers, pentamantane-d6 for the P1, P2, P3, and P4 non-enantiomers, and cyclohexamantane-d8).

4. Results and discussion

Methane was the main component of the sampled gas (about 98%), the ethane (<1%). Biogenic gas is mostly methane, with no or very scarce amounts of higher hydrocarbons; whereas thermogenic gas is suggested by methane/ethane ratios typically below 100 (Jackson et al., 2014). Thus, the study gas showed C_1/C_2 gas ratio of 93, suggesting a predominant contribution of bacteriogenic hydrocarbons and minor contribution of thermogenic gas. Biogenic gas can be identified by depleted carbon isotopic ratio of methane ($\delta^{13}C_1$) below -55‰; while $\delta^{13}C_1$ values in thermogenic gas usually range between -20 and -55‰ (Dai, 1992). Furthermore, since marine water is rich in deuterium (D) when compared to freshwater, marine and terrigenous depositional environments of source rocks can be discriminated by δD values for methane (δD_1), with δD_1 values being up to around -190‰ in humic-type natural gases (Schoell, 1980). The carbon and hydrogen isotope values of methane in our gaseous sample were -57.26‰ and -203.5‰ respectively, thus indicating a predominantly biogenic origin and transitional precursor material for it.

The carbon isotopic compositions of C_1-C_4 *n*-alkanes in the primary biotic gases are usually in a positive trend ($\delta^{13}C_1<\delta^{13}C_2<\delta^{13}C_3<\delta^{13}C_4$). However, partial reversals of the $\delta^{13}C$ gas series can be caused due to various processes such as mixing of the different gases. However, a partial reversal of the $\delta^{13}C$ series that consisted of $\delta^{13}C_1<\delta^{13}C_2<\delta^{13}C_3>\delta^{13}C_4$ is characteristic of the sampled gas. The higher carbon isotope values of propane compared with *n*-butane might be explained by mixing of gases. However, the more likely scenario for the partial reversal $\delta^{13}C_3>\delta^{13}C_4$ consisting on propane being the gas component most susceptible to biodegradation, so that C_3 molecules composed of the light isotope ^{12}C are preferentially metabolized by microbes with respect to C_3 molecules containing ^{13}C (Schoell and Jenden, 1993).

The compositions of light hydrocarbons can be used to denote the sources and maturity of the natural gases. In particular, it has been reported that the relative proportions of *n*-heptane, dimethyl-cyclopentanes (DMCP), and methyl-cyclohexane (MCH) can be useful as indicators of gas origin. In general, *n*-C_7 originates mainly from bacteria and algae, while DMCP isomers

derive predominantly from aquatic organisms. In contrast, MCH is generated from the lignin of higher plants. Therefore, it has been observed that sapropelic-type hydrocarbon fluids are usually identified by *n*-C_7>30% and MCH<70%, whereas MCH>50% and *n*-C_7<35% are typical of humic-type hydrocarbon fluids. Our condensate falls in the "type-II" zone, but it exhibits a very low *n*-C_7/MCH ratio (c.a. 0.05), indicating biodegradation (Thompson, 1987). Heptane and isoheptane values are tipically used to denote gas maturity. After Thompson (1987), the heptane value can be suggestive of the degree of gas maturity and its possible biodegradation: percentages exceeding 30%, 18-30%, 12-18%, and below 12% suggest highly mature, normally mature, biodegraded, and low mature hydrocarbons, respectively. The study of the condensate has heptane values of approximately 2%, which might indicate biodegradation processes in this case.

Higher diamondoid fingerprints can be used for oil-oil and oil-source rock correlations because polymantanes are present in almost all oils and source rock extracts, regardless of microbial alteration or thermal maturation (Moldowan et al., 2015). QEDA fingerprints from polymantanes in the Puná 1X borehole condensate and representative Dos Bocas rock extract were observed. By comparing nearly identical fingerprints of the Aragón oil and the corresponding asphaltene hydrous pyrolysis samples, QEDA demonstrated that the condensate can be considered as a singly sourced oil. Lastly, extended diamondoid analysis of condensate from Puná 1X borehole and Dos Bocas rock extract confirmed oil-source correlation using QEDA fingerprints

4. Conclusions

Produced gas analyzed from the Puná 1X borehole is primarily methane of probable biogenic origin, but a minor quantity of thermally generated wet gas can be noted. The geochemical data suggest that at some time in the geologic past, thermal gas and condensate were generated from active source rocks. These hydrocarbons migrated vertically along faults, entered the reservoir rocks interval, and were trapped. The structure was then exhumed and most of the trapped thermal hydrocarbons were biodegraded in the reservoir and either lost or displaced by biogenic methane gas. The small qualities of thermal gas and liquid hydrocarbons would represent residual material that was not displaced by the biogenic gas. In this regard, the condensate study has been correlated with the Dos Bocas Formation.

References

Deckelman, J.A., Connors, J.A., Shultz, F.X., Glagola, A.W., Menard, P.A., Schwegal, W.M., Shearer, J. N., 2008. Neogene oil and gas reservoirs in the Progreso Basin, offshore Ecuador and Peru: implications for petroleum exploration and development. Journal of Petroleum Geology, 31, 43-60.

Jackson, R.B., Down, A., Philips, N.G., Ackley, R.C., Cook, C.W., Plata, D.L., Zhao, K., 2014. Natural gas pipeline leaks across Washington, D.C. Environmental Science and Technology, 48, 2051-2058.

Lijmbach, G. W. M., van der Veen, F. M. and Englehardt, E. D. (1983) Geochemical characterization of crude oils and source rocks using field ionization mass spectrometry, in Advances in Organic Geochemistry 1981 (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds.). John Wiley and Sons, New York, pp. 788-798.

Márquez, G., Escobar, M., Lorenzo, E., Gallego, J.R., Tocco, R., 2013. Using gas geochemistry to delineate structural compartments and assess petroleum reservoir-filling directions: A Venezuelan case study. Journal of South American Earth Sciences, 43, 1-7.

Moldowan, J.M., Dahl, J., Zinniker, D., Barbanti, S.M., 2015. Underutilized advanced geochemic technologies for oil and gas exploration and production-1. Journal of Petroleum Science and Engineering, 126, 87-96.

Schoell, W., 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 649-661.

Schoell, W., Jenden, P., 1993. Isotope analyses of gases in gas field and gas storage, in: Paper SPE 26171, Society of Petroleum Engineers, Richardson (US), pp. 337-344.

Thompson, K.F.M., 1987. Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates. Organic Geochemistry 11, 573-590.

Witt, C., Bourgois, J., Michaud, C., Ordonez, M., Jimenez, N., Sosson, M., 2006. Development of the Gulf of Guayaquil (Ecuador) during the Quaternary as an effect of the North Andean Block tectonic escape. Tectonics 25, TC3017, 22 p.

Primeiros dados geoquímicos das lignites de uma nova ocorrência no Bilene, Gaza, Moçambique

First geochemical data of the lignites of a new occurrence in Bilene, Gaza, Mozambique

Flores, D. [1*], **Suárez-Ruiz, I.**[2], **Nhamutole, N.**[3], **Milisse, D.**[3], **Araújo, R.**[4,5,6]

[1] Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e Instituto Ciências da Terra - Pólo da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, 4169-007 Porto, Portugal.
[2] Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Ap. Co. 73, 33080 Oviedo, Espanha.
[3] Museu Nacional de Geologia, Av. 24 de Julho nº 355, Maputo, Moçambique.
[4] Instituto de Plasmas e Fusão Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais nº1, Lisboa, Portugal.
[5] Museum für Naturkunde, Invalidenstraße 43, 10115 Berlin, Alemanha.
[6] Institut des Sciences de l'Evolution, Université de Montpellier 2, França.
* dflores@fc.up.pt

Resumo: As camadas de lignite do Pleistocénico que afloram a sul do Bilene, entre o Lago Muândeje (Província de Maputo) e o Lago Nhachuendezo (Província de Gaza), constituem um depósito lagunar associado a um sistema de lagos costeiros com grandes dunas móveis. O estudo geoquímico (geoquímica orgânica e inorgânica) de cinco amostras destas lignites é apresentado neste trabalho.
Os dados da geoquímica orgânica indicam que estas lignites apresentam rendimentos em cinzas elevados, sendo que algumas delas são consideradas rochas carbonosas. Os teores em matérias voláteis, C, H, N e O são considerados normais para lignites. O teor em enxofre total é baixo. As razões atómica H/C e O/C confirmam o grau de evolução da matéria orgânica (lignites).
A composição em elementos maiores (SiO_2, Al_2O_3, K_2O) corrobora a composição mineralógica (clastos de quartzo e minerais de argila) identificada numa das amostras estudas. O CaO e o St estão associados à matéria orgânica, ocorrendo o Ca associado aos humatos.
A maioria dos elementos traço apresentam afinidade intermédia. O Zr e o Hf encontram-se ligeiramente a significativamente enriquecidos e estão associados ao zircão. O As mostra nestas amostras afinidade orgânica. O Rb apresenta afinidade inorgânica ocorrendo em silicatos.

Palavras-chave: Bilene/Macia, Moçambique, lignite, geoquímica orgânica, geoquímica inorgânica

Abstract: Pleistocene lignite seams outcrop in the Bilene area between Muândeje Lake (Maputo Province) and Nhachuendezo Lake (Gaza Province) and constitute a lagoon deposit associated with a system of coastal lakes with large movable dunes. The organic and inorganic geochemical study of five samples of these lignites is herein presented.
The organic geochemistry data indicates that these lignites have high ash yield, being some of them considered as carbonaceous rocks. The volatile matter, C, H, N and O contents are considered within the expected for lignites. The total sulfur content is low. The atomic ratios H/C and O/C confirm the rank of these lignites.
The major element contents (SiO_2, Al_2O_3, K_2O) corroborate the mineralogical composition (quartz clasts and clay minerals) identified in one of the studied samples. CaO and St are associated with organic matter, with Ca occurring as humates.
Most trace elements show intermediate affinity. Zr and Hf are slightly to significant enriched and are associated with zircon. In these samples As exhibits organic affinity. Rb displays inorganic affinity, occurring in silicates.

Keywords: Bilene/Macia, Mozambique, lignite, organic gepchemistry, inorganic geochemistry

1. Introdução

No âmbito do projecto PaleoMoz (www.paleomoz.org), um novo afloramento de lignite na região do Bilene, Gaza (Moçambique), descoberto pela primeira vez por Luís Rebêlo (Rebêlo, comunicação pessoal, 2009), foi alvo de estudos no que diz respeito ao seu conteúdo paleobotânico e paleozoológico (Araújo *et al*., 2018a, b).

As camadas de lignite do Pleistocénico afloram a cerca de 14 km a sul de Bilene, entre o Lago Muândeje (Província de Maputo) e o Lago Nhachuendezo (Província de Gaza), e fazem parte de um depósito lagunar associado a um sistema de lagos costeiros com grandes dunas móveis (que atingem 3km de comprimento), que se estendem ao longo da costa desde a Província de Maputo até à Província de Inhambane. Estas camadas de lignite ficam a poucos metros da linha de costa, estando expostas às marés e ondulação marítima (Fig. 1).

Recentemente, os primeiros dados da composição petrográfica das fracções orgânica e inorgânica desta ocorrência de lignite foram usados na definição das fácies deposicionais com vista à reconstrução do paleoambiente em que a turfa que lhe deu origem se formou (Flores *et al*., 2019).

Neste trabalho apresentam-se novos dados da composição geoquímica orgânica e os primeiros dados da composição em elementos maiores e traço destas lignites.

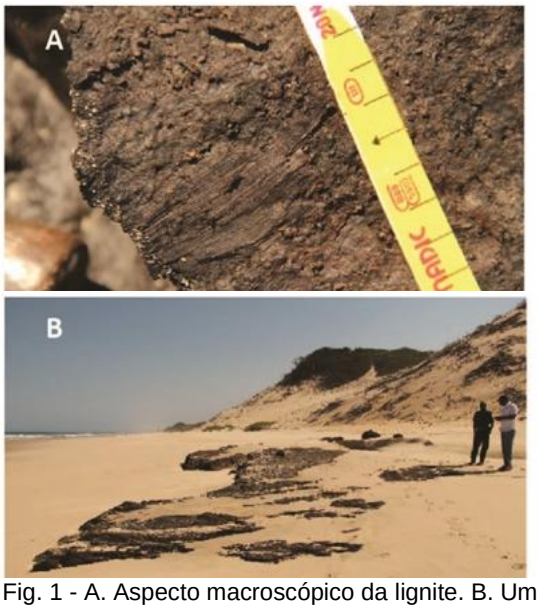


Fig. 1 - A. Aspecto macroscópico da lignite. B. Um dos afloramentos das camadas de lignite.

2. Enquadramento geológico

Na área de Bilene foram identificadas três unidades geológicas: o Sistema Dunar Interior (Unidades 1A e 1B); as Restingas Costeiras (Unidades 2A e 2B) e a Barreira Costeira (Unidades 3 a 7), existindo entre estas unidades vários lagos costeiros e lagoas (1-2km de largura). Essas unidades geológicas correspondem ao registo das variações do nível do mar desde o Pleistocénico Superior (Rebêlo *et al*., 2012). As unidades 1A e 1B foram formadas quando o nível do mar era inferior ao de hoje. As unidades 2A e 2B refletem um nível do mar superior ao de hoje. A erosão do promontório e o transporte fluvial formaram essas duas restingas litorais (Rebêlo *et al*., 2012). As Unidades 3 a 7 são o registo do nível do mar atual e expressam diferentes características geomorfológicas do litoral e flutuações do nível do mar a menor escala. As camadas de lignite emergem das dunas frontais e afloram como resultado de uma diminuição do nível do mar que levou à erosão atual, expondo assim os antigos depósitos lagunares (Fig. 1).

3. Amostras e metodologia

Foram selecciondas para este estudo cinco amostras de lignite. A geoquímica orgânica foi realizada através da análise imediata e elementar recorrendo a procedimentos estandardizados. A composição em elementos maiores e traço (geoquímica inorgânica) foi determinada por ICP-MS.

4. Resultados e discussão

Na tabela 1 estão indicados os valores máximo e mínimo dos dados da análise imediata: rendimento em cinzas (Cz, base seco - [s]), teor em matérias voláteis (MV, base seco sem cinzas - [ssc]); e, dos dados da análise elementar: carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N), expressos na base [ssc], e o enxofre total (St) reportado na base [s]. O oxigénio (O) foi calculado por diferença e é apresentado na base [ssc].

Na tabela 2 apresentam-se os valores máximo e mínimo dos elementos maiores (óxidos, % massa) e os elementos traço (□g/g) com coeficientes de concentração (CC) superiores a 2 em pelo menos uma das amostras analisadas. Os CC foram calculados através da razão entre a

concentração do elemento em cada uma das amostras estudadas e os respectivos valores de referência para carvões de grau inferior, propostos por Ketris e Yudovich (2009). Foram, ainda, calculados os coeficientes de correlação de Pearson entre elementos assim como com o rendimento em Cz para avaliar as afinidades entre os elementos e, ainda, a afinidade orgânica ($r_{Cz\text{-}elemento}$=-0,5 a -1,0); inorgânica ($r_{Cz\text{-}elemento}$=+0,5 a +1,0) e intermédia ($r_{Cz\text{-}elemento}$=-0,5 a +0,5) dos elementos.

4.1. Geoquímica orgânica

As amostras estudadas apresentam um rendimento em Cz muito elevado (Tab. 1), sendo algumas das amostras consideradas rochas carbonosas (Cz>50%), o que está de acordo com o facto de se tratarem de depósitos lagunares. Os teores em MV, C, H e N (Tab. 1) estão dentro dos dados estabelecidos para carvões de grau inferior (Taylor *et al*., 1998). As amostras apresentam teores em St baixos, ocorrendo essencialmente como enxofre orgânico ($r_{St\text{-}Cz}$=-0,98), formado a partir da assimilação de sulfatos pelas plantas (Casagrande 1985, 1987).

Tab. 1 – Valores máximo e mínimo das análises imediata e elementar das amostras estudadas.

	Valor máximo	Valor mínimo
Cz[s]	74,96	33,90
MV[ssc]	78,39	63,16
C[ssc]	57,87	51,68
H[ssc]	6,27	4,68
N[ssc]	3,19	2,18
St[s]	2,11	0,92
O[ssc]	33,42	31,70

Os valores das razões atómicas H/C e O/C, quando projectados no diagrama de van Krevelen, indicam que a matéria orgânica (MO) destes carvões corresponde a lignite, o que está de acordo com os dados de reflectância da huminite (Flores *et al*., 2019), que classifica estas amostras como carvões de baixo grau C (Lignite C) usando a norma ISO 11760 (2005).

4.2. Geoquímica inorgânica

Estudos anteriores de petrologia orgânica (microscopia de reflexão) mostraram que a matéria mineral de uma das amostras estudadas incluía minerais de argila, quartzo e pirite framboidal singenética (Flores *et al*., 2019). Os teores em SiO_2, Al_2O_3 e K_2O (Tab. 2) justificam a presença dos clastos de quartzo e de minerais de argila que ocorrem na matriz orgânica. Estes três elementos apresentam correlação elevada com os rendimentos em Cz ($r_{Cz\text{-}Si,Al,K}$>0,70) indicando uma afinidade claramente inorgânica. Por sua vez, o CaO, o MgO a o Na_2O apresentam uma afinidade orgânica com coeficientes de correlação com o rendimento em cinzas negativos entre -0,63 e -0.88. Nos carvões de baixo grau, estes elementos apresentam uma afinidade orgânica tal como referido por Finkelman *et al*. (2018), ocorrendo o Ca associado aos humatos (Bouska, 1981).

Tab. 2 – Valores máximo e mínimo dos elementos maiores (%, massa) e dos elementos traço (µg/g) com CC superiores a 2.

	Valor máximo	Valor mínimo
SiO_2	55,89	23,92
Al_2O_3	3,47	1,63
Fe_2O_3	1,48	1,02
MgO	0,88	0,38
CaO	1,65	0,47
Na_2O	2,17	1,25
K_2O	1,56	0,62
TiO_2	0,50	0,16
P_2O_5	0,04	0,01
MnO	0,02	<0,01
Cr_2O_3	0,021	0,005
PF	67,7	24,3
As (7,6)	38,3	8,0
Hf (1,2)	11,9	2,7
Nb (3,3)	8,2	4,6
Rb (10)	40,6	15,2
Th (3,3)	7,9	2,0
Zr (35)	486,7	110,2

PF: perda ao fogo; entre parêntesis os valores de referência para carvões de grau inferior propostos por Ketris e Yudovich (2009).

Os restantes elementos maiores apresentam afinidade intermédia (orgânica e inorgânica) tal como sugere Finkelman *et al*. (2018) para carvões com este grau de evolução. De notar que a perda ao fogo está ligada essencialmente à queima da MO durante o ensaio, apresentando uma correlação negativa com o rendimento em Cz ($r_{Cz\text{-}PF}$=-0,76).

Relativamente aos elementos traço, a maioria apresenta afinidade intermédia, tal como indicado por Finkelman *et al*. (2018) para carvões de grau inferior, e teores dentro dos valores de referência propostos

por Ketris e Yudovich (2009). Na tabela 2 são indicados os elementos com CC>2 em pelo menos uma das amostras estudadas, que são considerados como ligeiramente enriquecidos (Dai *et al*., 2016). No entanto, o Zr, em três das amostras estudadas, apresenta CC superiores a 10 o que indica, tendo em conta a classificação proposta pelo autor anteriormente mencionado, como estando significativamente enriquecido e numa outra enriquecido (5<CC<10). No caso do Hf, os CC oscilam entre 6,75 e 9,92, o que indica que estas amostras estão enriquecidas neste elemento, e apenas numa das amostras o CC sugere que o Hf se encontra ligeiramente enriquecido (CC=2,25). O Zr e o Hf apresentam uma correlação entre eles de $r_{Zr\text{-}Hf}$=0,998 sugerindo a sua associação, sendo o seu modo de ocorrência no zircão (Finkelman *et al*., 2018), mineral pesado detrítico frequente nos carvões.

Relativamente ao As, apesar de estar normalmente associado à pirite, neste caso apresenta afinidade orgânica ($r_{Cz\text{-}As}$=-0,96) o que foi também verificado em carvões da China (Finkelman *et al*., 1999). Por sua vez, o Rb apresenta afinidade inorgânica ($r_{Cz\text{-}Rb}$=0,77), ocorrendo em silicatos (Finkelman *et al*., 2018) uma vez que a sua correlação com o Si é de $r_{Si\text{-}Rb}$=0,998. Porém, os modos de ocorrência destes elementos necessita de estudos suplementares, recorrendo a outras técnicas analíticas.

5. Conclusões

O estudo geoquímico das lignites da região do Bilene, que fazem parte de um depósito lagunar associado a um sistema de lagos costeiros com grandes dunas móveis, é apresentado neste trabalho.

Os dados da geoquímica orgânica indicam que estas lignites apresentam rendimentos em Cz elevados, sendo que algumas delas são consideradas rochas carbonosas. Os teores em MV, C, H, N e O são considerados normais para lignites. O St é baixo.

A composição em elementos maiores (SiO_2, Al_2O_3, K_2O) corrobora a composição mineralógica identificada numa das amostras estudas. O CaO e o St estão associados à MO.

A maioria dos elementos traço apresentam afinidade intermédia. O Zr e o Hf estão nestas lignites associados ao zircão e o Rb a silicatos.

Agradecimentos

Este trabalho teve apoio do UID/GEO/04683/2013 - ICT financiado pela UE através do FEDER (COMPETE 2020), ref. POCI-01-0145-FEDER-007690 e do Projecto PaleoMoz (financiado pelo Museu Nacional de Geologia, Programa Aga-Khan/FCT e National Geographic Society Standard Grant CP-109R-17).

Referências

Araújo, R., Nhamutole, N., Macungo, Z., Milisse, D., Bamford, M., 2018a. Fossil tree hollows from a late Permian forest of the Matinde Formation (Tete, Mozambique). *Palaeontol. afr.* 53, 46-50.

Araújo, R., Fernandez, V., Rabbitt, R.D., Ekdale, E.G., Antunes, M.T., Fröbisch, J., Martins, R.M.S., 2018b. Endothiodon cf. bathystoma (Synapsida: Dicynodontia) bony labyrinth anatomy, variation and body mass estimates. Plos one 13 (3), e0189883.

Bouska, V., 1981. Geochemistry of Coal. Elsevier, New York. 284 pp.

Casagrande, D.J., 1985. Distribution of sulphur in progenitors of low-sulphur coal: origins of organic sulphur. In: A.T. Cross, Ed., C.R. Congr. internat. Stratigr. Géol. Carbonif., 9e, Washinghon, D.C., Champaign-Urbana, 1979. Vol. 4 - Economic Geology: Coal, Oil and Gas. p. 193-204.

Casagrande, D.J., 1987. Sulphur in peat and coal. In: A.C. Scott, Ed., Coal and Coal-bearing Strata: Recent Advances. p. 87-105. Geological Society. London. (Special Publication 32).

Dai, S., Chekryzhov, I.Y., Seredin, V.V., Nechaev, V.P., Graham, I.T., Hower, J.C., Ward, C.R., Ren, D., Wang, X., 2016. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization. *Gondwana Res* 29, 60-82.

Finkelman, R.B., Belkin, H.E., Zheng, B., 1999. Health impacts of domestic coal use in China. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A*. 96, 3427–3431.

Finkelman, R.B., Palmer, C.A., Wang, P., 2018. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *Int J Coal Geol* 185, 138-160.

Flores, D., Nhamutole, N., Milisse, D., Suárez-Ruiz, I., Araújo, R., 2019. A petrographic approach to a newly found lignite outcrop from Bilene (Gaza, Mozambique). *J Afr Earth Sci* 156, 68-74.

ISO 11760, 2005. Classification of coals. International Organization for Standardization, 1st edition, Geneva, Switzerland, 9pp.

Ketris, M.P., Yudovich, Y.E., 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int J Coal Geol* 78, 135-148.

Rebêlo, L., Sênvano, A., Milisse, D., Ferraz, M., Mutisse, J.A., Brito, P., 2012. Carta Geológica da Região do Bilene, escala 1:50 000. DNG de Moçambique, LNEG Portugal e o IPAD.

Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998, Organic Petrology. Gerbrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 704 pp.

Geoquímica Orgânica e dos Recursos Energéticos

Geoquímica Orgánica y Recursos Energéticos

Apresentações Poster | Presentaciones Póster

Caracterização de rochas metassedimentares ricas em matéria orgânica do NW de Portugal através de microespectroscopia Raman

Characterization of carbon-rich metasedimentary rocks from NW Portugal by Raman microspectroscopy

Santos, A.C.*, Moreira, K., Guedes, A., Valentim, B.

DGAOT, and ICT/Porto, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, 4169-007 Porto, Portugal
* anasantos@fc.up.pt;

Resumo: As rochas metassedimentares geralmente contêm material carbonoso derivado da matéria orgânica presente nas rochas sedimentares que lhes deram origem. Durantes os processos de metamorfismo, essa matéria orgânica é exposta a condições físico-químicas que no limite podem levar à sua transformação em grafite. A análise da estrutura interna do material carbonoso através de microespectroscopia Raman pode ser utilizada para inferir a temperatura máxima atingida. O trabalho apresentado foi desenvolvido no âmbito do projecto CHARPHITE (3rd ERA-MIN 2015) e tem como objectivo a caracterização de rochas metassedimentares ricas em matéria orgânica de antigas minas de Terra Negra e Lugar da Igreja perto de Vila Nova de Famalicão, NW de Portugal. As rochas estudadas contêm material carbonoso desordenado que regista uma temperatura máxima de aproximadamente 480 ºC relacionada com a intrusão do granito biotítico tardi tectónico de Guimarães.

Palavras-chave: Grafite, microespectroscopia Raman, geotermómetro da grafite

Abstract: Metasedimentary rocks generally contain carbonaceous material derived from the organic matter present in the original sedimentary rocks. Throughout the processes of metamorphism, the organic matter is exposed to physico-chemical conditions that ultimately can lead to its transformation into graphite. The analysis of internal structure of the carbonaceous material via Raman microspectroscopy can be used to infer the maximum temperature reached. The present work was developed under the scope of CHARPHITE project (3rd ERA-MIN Call 2015) and aims the Raman microspectroscopy characterization of Carbon-rich metasedimentary rocks from Terra Negra and Lugar da Igreja old mines near Vila Nova de Famalicão, NW Portugal. The studied rocks contain disordered carbonaceous material that record a maximum temperature of approximately 480 ºC related to the intrusion of the Guimarães late tectonic biotitic granite.

Keywords: Graphite, Raman microspectroscopy, graphite geothermometer

1. Introduction

The present research aims the characterization of carbonaceous material from documented graphitic occurrences in Portugal and was developed under the scope of the CHARPHITE project (3rd ERA-MIN Call 2015). For this purpose, samples of carbon-rich rocks were collected in the vicinity of graphite former mines located in Vila Nova de Famalicão (NW of Portugal) and analysed via Raman microspectroscopy to determine its structural order and infer the temperature related to the contact metamorphism.

Carbonaceous material is a common component of metasedimentary rocks and it originates from the metamorphic transformation of organic material previously present in the rock or from further transformation of bitumen or/and oil occurring in these rocks (Beyssac *et al.*, 2002). This process may lead to the graphitization of the organic matter, and is dependent of temperature, pressure, shear stress, time and type of organic matter precursor and catalytic effects of the mineral matrix.

Raman spectroscopy has been used to study the thermal maturity of organic matter in metasedimentary rocks, and to calculate the temperature reached during metamorphism (e.g. Pasteris and Wopenka, 1991; Beyssac *et al*., 2002; Guedes *et al*., 2005; Quirico *et al*., 2005; Liu *et al*., 2013), and has become one of the most widly used experimental techniques for the characterization of the structure of carbonaceous material.

Raman spectra of carbonaceous matter usually presents three bands in the range from 1000 cm^{-1} to 1800 cm^{-1} (first order Raman spectrum): the graphite band (G ≈ 1580 cm^{-1}) and the defected bands (D1 ≈ 1350 cm^{-1} and D2 ≈ 1620 cm^{-1}). This can be used to characterize the structural evolution and graphitization of the material (Beyssac and Lazzeri, 2012 and references therein). Besides those bands, the presence of an assymmetrical band around ≈ 2700 cm^{-1} (S1 or 2D peak) in the second-order Raman spectrum reveals the three-dimensional ordering of the material.

2. Geological setting

Terra Negra and Lugar da Igreja former graphite mines (Jesus *et al*., 1928; Boletim de Minas, 1961) are located in Vila Nova de Famalicão, NW Portugal, in the Central Iberian Zone. The carbon-rich rocks occur interstratified in the Silurian formations (schists and greywaques) (Fig. 1) and have undergone contact metamorphism due to the intrusion of the Guimarães late tectonic biotitic granite, which originated a contact aureole relatively extensive, evidentiated by the presence of hornfels and andaluzitic schists (Teixeira and Cândido de Medeiros, 1965).

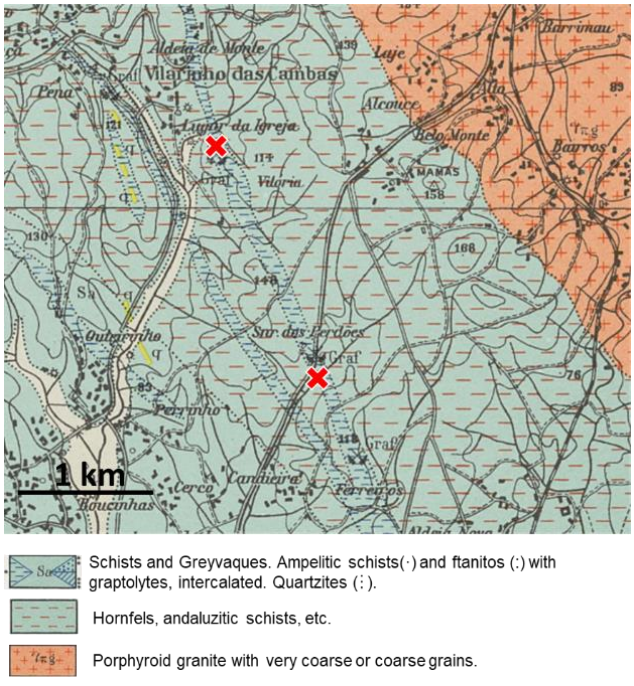


Fig. 1 – Location of the samples collected for the present study (red cross; geological map 9-A, Póvoa de Varzim, extracted from http://geoportal.lneg.pt/)

3. Methodologies

The samples were collected in outcrops in the vicinity of the Terra Negra, and Lugar da Igreja former graphite mines (Fig. 1). The Raman spectra of the carbonaceous material were obtained on the samples as collected (Fig. 2) using two Raman spectrometers: a Raman LabRam Horiba Jobin-Yvon Spex spectrometer interfaced to an Olympus microscope with 100× objective lens and equipped with a 632.8 nm emission line of a HeNe laser and Horiba Jobin-Yvon LabRam Microscope XploRA^{TM} with 100× objective lens, equipped with a excitation wavelength of 532 nm from a Nd:YAG laser.

Extended scans were performed on the spectral range 1000 to 3800 cm^{-1}. The time of acquisition and the number of accumulations varied in order to obtain an optimized spectrum for each sample analysed. For the treatment of the spectra, adequate fits to the experimental data were obtained using a mixed Gaussian-Lorentzian curve-fitting procedure in a Labspec program from Horiba Jobin-Yvon.

The maximum temperature of metamorphism was determined using the Beyssac *et al*. (2002) graphite geothermometer [T (º C) = -445 R2 + 641, where R2 = [D1/(G + D1 + D2) area ratio] which is independent of the metamorphic gradient and the organic precursor. This method enables the temperature estimation to ± 50 °C in the range 330–650 °C.

Fig. 2 – Samples of carbon-rich metasedimentary rocks collected from Terra Negra (left) and Lugar da Igreja (right).

4. Results

Representative Raman spectrum obtained from the analysed carbonaceous material is shown in Fig. 2.

The different samples analysed exhibit the graphite G band and the defects bands D1 and D2. The G band occurs at around 1580 cm^{-1} with a full width at half maximum (FWHM) between 21 cm^{-1} and 26 cm^{-1} and defect bands D2 and D1 at around 1615 cm^{-1} and 1330 cm^{-1} with FWHM between 42 cm^{-1} and 43 cm^{-1} and 49 cm^{-1} and 53 cm^{-1}, respectively. The S1 symmetric band appears on the second order spectrum, near 2700 cm^{-1}.

The maximum temperature of metamorphism determined for the carbonaceous material was slightly higher for Lugar da Igreja, 487ºC ± 50 ºC, than Terra Negra, 482 ºC ± 50 ºC.

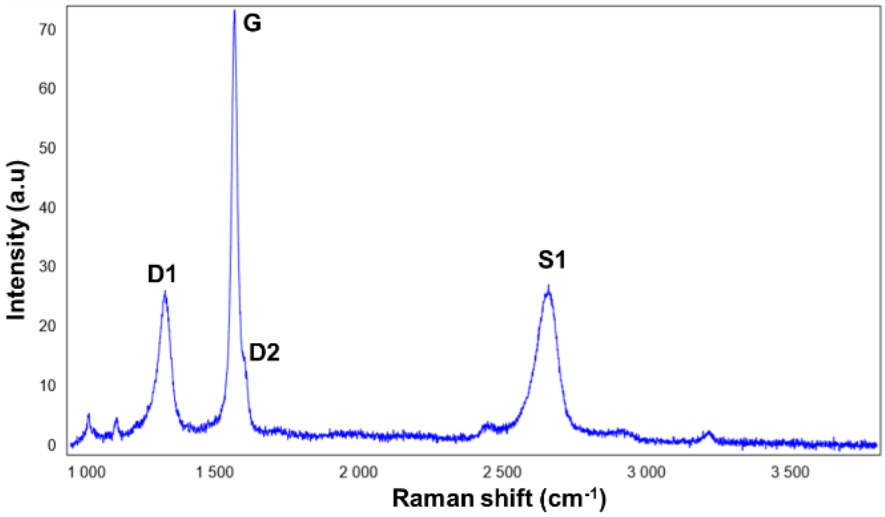


Fig. 2 – Representative Raman spectra obtained for the studied carbonaceous material.

5. Conclusions

The results indicate that the carbonaceous material present in the studied metasedimentary rocks from Terra Negra and Lugar da Igreja is disordered. Furthermore, there is no development in the third dimension as shown by the presence of a symmetric S1 band in the second order Raman spectra.

The maximum temperatures of metamorphism calculated using the Beyssac *et al.* (2002) graphite geothermometer (482ºC ± 50 ºC for Terra Negra and 487ºC ± 50 ºC for Lugar da Igreja) are consistent with the geological context described for the area.

Acknowledgements

The authors would like to thank 3rd ERA-MIN Joint Call (2015), project CHARPHITE (Coal char as a substituting material of natural graphite in green energy technologies), and Fundação Ciência e Tecnologia (FCT; ERAMIN/0005/2015). The author Ana C. Santos benefited from a PhD scholarship financed by FCT, Ref: SFRH/BD/131713/2017.

References

Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., Rouzaud, J.N., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. Journal of Metamorphic Geology 20, 859 – 871.

Beyssac, O. and Lazzeri, M., 2012. Application of raman spectroscopy to the study of graphitic carbons in the earth sciences. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, 12, 415-454.

Boletim de Minas, 1961. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos. Lisboa.

Guedes, A., Noronha, F., Prieto, C., 2005. Characterisation of dispersed organic matter from lower Palaeozoic metasedimentary rocks by Organic Petrography, X-ray diffraction and Micro-Raman spectroscopy analyses. International Journal of Coal Geology 62, 237-249.

Jesus, A.M., Viana, A., Cavaca, R., 1928. Minerais de Portugal Continental. Lisboa.

Liu, D., Xiao, X., Tian, H., Min, Y., Zhou, Q., Cheng, P., Shen, J., 2013. Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications. Chin. Sci. Bull. 58, 1285–1298.

Pasteris, J.D., Wopenka, B., 1991. Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. Canadian Mineralogist 29, 1–9.

Quirico, E., Rouzaud, J., Bonal, L., Montagnac, G., 2005. Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy: progress and problems. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 61, 2368–2377.

Teixeira, C., Cândido de Medeiros, A., 1965. Notícia explicativa da Carta Geológica de Portugal, Folha 9-A (Póvoa de Varzim), escala 1/50 000. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa.

Evaluación de los riesgos ambientales de los BTEX procedentes de las aguas de retorno de explotaciones de shale gas

BTEX environmental risk assessment from return waters of shale gas operations

Ma, L.[1]*; Hurtado, A.[2]; Eguilior, S.[2]; Llamas Borrajo, J.[1]

[1] Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía de Madrid - Calle de Ríos Rosas 21, 28003 Madrid, Spain
[2] CIEMAT - Avda. Complutense 40, Edif. 20, 28040 Madrid, Spain
* ma.lanting@alumnos.upm.es

Resumen: Durante la fracturación hidráulica para mejorar la productividad del gas natural en formaciones de baja permeabilidad, toneladas de agua que contienen compuestos orgánicos regresan a la superficie con un riesgo de afectar negativamente el medio ambiente y la salud humana. El potencial vertido del agua de retorno que se almacena en la superficie en tanques de almacenamiento puede provocar la contaminación en los distintos compartimentos ambientales (agua subterránea, atmósfera y / o suelo), lo que crea un riesgo de impactos negativos en la salud humana.
El comportamiento dinámico de los compuestos en los diversos compartimentos ambientales para los diferentes escenarios asociados con el tipo de medio en el que se produciría el vertido se ha establecido a través de modelos para predecir su migración en las fases de gas y líquido disuelto dentro del área vadosa. Para este propósito, se ha desarrollado un modelo integral para evaluar los cambios de concentración a lo largo del tiempo de los diversos compuestos orgánicos durante el ciclo de vida operacional. Los resultados determinan que debe destacarse la importancia de los BTEX debido a su impacto en la salud humana.

Palabras clave: BTEX, gas de esquisto, evaluación de riesgos, fracturación hidráulica, agua de retorno

Abstract: During horizontal drilling and hydraulic fracturing to improve natural gas productivity in low permeability formations, tons of water which contain several organic compounds return to the surface with a potential risk of negatively impacting the surrounding environment and human health. When the return water is stored on the surface in storage tanks and/or ponds after hydraulic fracturing operations, wastewater spills can lead to contamination in the various environmental compartments (groundwater, atmosphere and/or soil) creating a risk of negative impacts on human health.
The dynamic behaviour of compounds in the various environmental compartments for the different scenarios associated with the type of medium where the spillage would occur has been established through models to predict their migration in the gas and dissolved liquid phases within the vadose area. For this purpose, a comprehensive model has been developed to assess the concentration changes over time throughout the operational life cycle of the various organic compounds. The results determine that the importance of BTEX should be highlighted because of its impact on human health.

Keywords: BTEX, Shale gas, Risk assessment, Hydraulic fracturing, Flowback water

1. Introduction

Horizontal drilling and hydraulic fracturing are technologies designed to increase natural gas flow and improve productivity in low permeability formations. During drilling operations, tons of flowback and produced water (that is, return), which containing several organic compounds, return to the surface with a potential risk of influencing the surrounding environment and human health. As the use of hydraulic fracturing methods by oil and gas industry expands, the toxicity of chemicals species, concentration in flowback fluid, and the storage system can become main concerns for public health.

To conduct predictive risk assessments, a mathematical model is needed to evaluate organic compound behaviour along the water transportation process as well as concentration changes over time throughout the operational life cycle. A comprehensive model combining an Organic Matter Transport Dynamic Model with a Two-Compartment First-order Rate Constant (TFRC) Model (Ma et al. 2018) has been established to quantify the concentrations of the organic compounds. This model incorporates two transportation rates, related to the release rate of the different groups of organic compounds: fast and slow. This also allows estimating the values and the evolutions of both the volume and the concentrations in the storage tanks of the different groups of organic compounds in the return waters. Average values and upper confidence bound of the confidence interval at 68% and 95% confidence level can be found in (Ma et al. 2018).

It is common practice return water including high concentration salts and toxic organic compounds to be stored in surface storage tanks or ponds after hydraulic fracturing operations. Potential wastewater spills via faulty storage could lead to environmental contamination (groundwater, atmosphere and/or soil), creating a risk of negative impacts on human health. Any initial assessment of the risks ought to be built upon the estimation of the concentrations and behaviour of the substances in the storage system, accordingly to the characteristics of the environment in which they are released. The assessment of the evolution of the concentrations of the different groups of organic compounds in the storage tank has been addressed from the estimation of the volumes of the return waters as well as the concentration of the pollutants found in these waters. Then, the dynamic behaviour of the compounds in the different environmental scenarios associated with the type of medium where the spillage would occur has been established through models (Shan and Stephens 1995) to predict their migration in the gas and dissolved liquid phases within the vadose area. This allows ranking the hazard of the different chemical compounds as well as determining the more influential parameters on the environmental risks. It promotes a greater understanding of the mechanism by which external environmental variables (especially recharge rate) affect organic compounds migration in the vadose zone, which is essential to predict chemical concentration tendencies under different conditions.

By estimating the time that the compounds remain in the polluted areas, it is possible to determine the phases of pollution that have a greater impact on human health. It also facilitates decision-making by establishing a ranking of compounds with greater risk to human health. In this regard, the results clearly indicate the importance of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene) when (1) exploring the current concentration of local organics pollution in air and solid phase, and (2) determining workers chronic potential carcinogenic and non-carcinogenic risks via the multiple routes of ingestion, inhalation, dermal exposure, to provide an environmental allowable maximum concentration focuses both on prevention and treatment (Liu et al. 2013). It optimizes Health, Safety and Environmental (HSE) risk assessment at different scales and offers knowledge for other similar cases. On the whole, it all helps to improve the safe exploitation of shale gas resources.

2. Methods

2.1. Data analysis

This work uses data released from the Marcellus Shale Coalition (Hayes database) in a report of the America Gas

Technology Institute, from 19 Marcellus wells that were hydraulic fractured (Hayes, 2009) from three sites in the northern half of West Virginia with the other 16 sites in Pennsylvania. Available measures at every given time point are (1) samples of influent water streams at Day 0; and (2) the flowback water streams at 1, 5, 14, and 90 days following the fracking job event (Hayes, 2009).

2.1. Mathematical Model

- Chemical concentration in tank model

From the Hayes database, it is possible to estimate the volumes and the concentrations of the different compounds in the storage tanks as a function of time.

The starting point is a Two-compartment First-order Rate Constant (TFRC) kinetic model developed to fit the concentrations profiles (Ma et al., 2018).

An empirical expression for modelling the volume of return water reaching the surface, $V(t) = a_1 + \frac{a_2 \cdot \ln(t)}{t^{a_3}}$, (where $V_{(t)}$ is the generated volume of water (m^3) over a period of time of *t* days and a_1, a_2 y a_3 are the fitting parameters) allows determining the pollutant concentration in surface wastewater storage. In addition, this enables to determinate the evolution of both the volume of flowback returned to the surface and the pollutant concentration in these waters.

- Unsaturated zone transport model

The model (Jury et al., 1983; Shan and Stephens, 1995) considers: linear, equilibrium partitioning between vapour, liquid and adsorbed chemical phases, first-order degradation, and chemical movement to the atmosphere by volatilisation loss through a stagnated air boundary layer at the soil surface. The transport mechanisms assessed are aqueous-phase advection and diffusion; gas-phase diffusion; and adsorption of organics to the solids.

- Probabilistic Risk assessment

The main emphasis in our research is the identification of potential health hazard associated with the organic compounds from hydraulic fracturing fluid. For this reason, the assessment follows the recommended risk assessment guidelines of EPA for three exposure scenarios: (1) exposure through ingestion, inhalation, and dermal contact with surface contaminated soil; (2) inhalation of contaminated air; and (3) ingestion, inhalation and dermal exposure to tap water (USEPA 2009, 2011). The health hazard estimation is used with information on exposure, fate and transport of the constituents, and levels that cause concern about toxicity, to assess the potential overall health risks under specific conditions that occur in the workplace (Wattenberg et al. 2015).

3. Results and Conclusion

In this paper, we analyze whether workers and the residents health would be impacted by return water leaking. Four exposure pathways (air inhalation, soil inhalation, soil dermal contact and soil ingestion) are estimated.

An important component of standard acceptable value (Red lines in Fig.1) is to identify which and when workers health is more likely to be negatively impacted (McKenzie et al. 2012).

Since Benzene is the volatile organic chemical substance in the gas phase which occupies the largest space in proportion, given a potential leak, a greater number of molecules will be evaporated into the atmosphere. Fig.1 shows the predicted probability density function of the air inhalation pathway. At the first 10 days leaking, the HI is acceptable, but after 100 days, estimated non-cancer HI is already several hundred times higher than the standard acceptable value. At the same time, Benzene carcinogenic assessment can be four or five orders of magnitude higher than the threshold limit value. This means there is a non-negligible risk for people and preventive measures need to be taken.

It can be held that the concentration of these volatile organic compounds in atmosphere exceed the hazard index standard level (USEPA, 1996) hundreds to thousands of times and the carcinogenic assessment is four or five orders of magnitude higher than the threshold limit value. Risk prevention efforts should direct

towards reducing air emission exposure for workers.

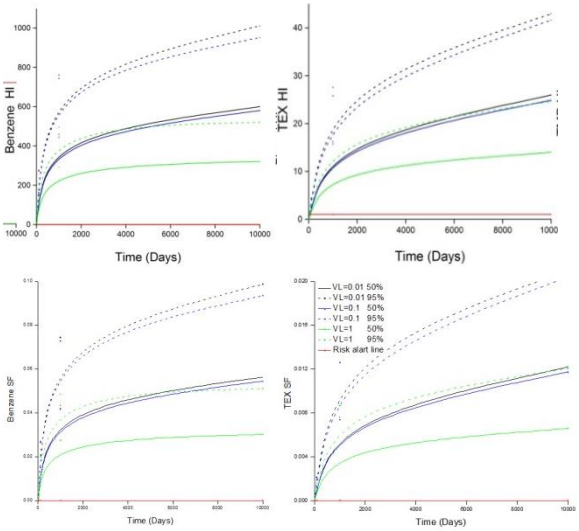


Fig. 1 – Estimated air inhalation cancer risk assessments. Black, blue and green lines indicate the results from 0.01 cm/d, 0.1 cm/d and 1 cm/d recharge rate conditions, respectively. The solid line represents 50th percentile of hazard index result and the dashed line, the 95th percentile. The red line is the standard acceptable level.

In regards to the soil pathway, assuming an underground leak at 50 cm depth and exposure solely through via contact with the soil, the exposure estimated values are far less than the threshold limit ones. However, it should be noted that since the majority of the organic compounds are absorbed in the solid phase at first, the final concentrations from soil pathway would be much higher than those corresponding to the atmospheric ones in a long time, which means a bigger future negative impact for the surrounding environment. So, soil pollution has a greater potential to adversely affect the surrounding environment. Given the importance of this route, it is necessary to use other models to carry out a more detailed analysis of the risk assessments from soil contamination and its impact on water pollution to improve the understanding of the risks and hazards to workers and residents.

To sum up, these studies are the first ones that have assessed the potential health risks of organic compounds exposure to multiple environments. The findings of this study together with (Ma et al. 2018) and their combination with local geological information and preferably but not necessarily with shale layer samples enables to forecast the evolution with time of the concentrations of any types of organics and their impact on the surrounding environment due to hydraulic fracturing operation. Our models may be useful to enhance drilling process techniques, to increase the benefits of optimizing health risk assessment and to provide experience to further operations, as well as to help to define and improve the monitoring aspects in return water. However, alongside this, the application of other models is required to be able to carry out a more detailed analysis for a better understanding of the risks and prevention of damage potentially caused by the soil pathway.

References

Hayes, T. (2009) Sampling and Analysis of Water Streams Associated with the Development of Marcellus Shale Gas. http://energyindepth.org/wp-content/uploads/marcellus/2012/11/MSCommission-Report.pdf

Jury, W. A.; Spencer, W. F. and Farmer, W. J. (1983) Behavior assessment model for trace organics in soil - I: model description: Journal of Environmental Quality, v. 12, no. 4, p. 558–564

Liu, X., Song, Q., Tang, Y., Li, W., Xu, J., Wu, J., … Brookes, P. C. (2013). Human health risk assessment of heavy metals in soil–vegetable system: A multi-medium analysis. Science of The Total Environment, 463–464, 530–540.

Ma, L.; Hurtado,A.; Eguilior, S.; Llamas J.F. (2018) "A Model for Predicting Organic Compounds Concentration Change in Water Associated with Horizontal Hydraulic Fracturing". Science of the Total Environment 625 (2018) 1164–1174

McKenzie, L.M.; Witter, R.Z.; Newman, L.S.; Adgate, J.L. (2012) Human health risk assessment of air emissions from development of unconventional natural gas resources. Science of the Total Environment 424 (2012) 79–87

Shan, C., and D. B. Stephens, (1995) An analytical solution for vertical transport of volatile chemicals in the vadose zone: Journal of Contaminant Hydrology, v. 18, no. 4, p. 259–277,

USEPA. (1996). Soil Screening Guidance : Technical Background Document Soil Screening Guidance : Technical Background Document, (May), 447.

USEPA. (2009). Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment). Office of Superfund Remediation and Technology Innovation Environmental Protection Agency, I(January), 1–68.

USEPA. (2011). Plan to study the potential impacts of hydraulic fracturing on drinking water res. United States Environmental Protection Agency, (November), 1–190.

Wattenberg, E. V., Bielicki, J. M., Suchomel, A. E., Sweet, J. T., Vold, E. M., & Ramachandran, G. (2015). Assessment of the Acute and Chronic Health Hazards of Hydraulic Fracturing Fluids. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, (May), 00–00.

Ensaios de carbonatação mineral de CO_2 no gabro do maciço de Sines - dados preliminares do projeto InCarbon

Experiments on mineral carbonation of CO_2 in gabbro's from the Sines massif– preliminary data from project InCarbon

Moita, P.[1*], Berrezueta, E.[2], Pedro, J.[3], Miguel, C.[1], Massimo B.[1], Galacho, C.[1], Barrulas, P.[1], Mirão, J.[1], Carneiro, J.[3]

[1] Laboratório HERCULES, IIFA, Universidade de Évora, Largo Marquês de Marialva, 2, Évora, Portugal
[2] Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Oviedo, Espanha IGME, Espanha, Portugal
[3] Instituto Ciências da Terra (ICT), IIFA Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, Évora Portugal
* pmoita@uevora.pt

Resumo: Portugal comprometeu-se com a neutralidade carbónica até 2050, mas o atual perfil de emissões do setor industrial indica a necessidade de recorrer a tecnologias de Captura e Armazenamento de CO_2 (CCS) para atingir esse objetivo. De entre essas tecnologias, a carbonatação mineral, i.e. a capacidade de precipitar CO_2 sob a forma de carbonatos por reação com alguns dos principais catiões presentes em silicatos, em rochas máficas (e.g. Ca^{2+}, Fe^{2+}), é uma das alternativas de sequestro de CO_2 mais estáveis e seguras. A eficiência da carbonatação mineral foi anteriormente demostrada em rochas basálticas nos projetos CarbFix (Islândia) e Wallula (EUA). O projeto InCarbon pretende estudar a carbonatação mineral em rochas texturalmente mais grosseiras, nomeadamente em gabros e peridotitos que afloram no Alentejo, Portugal. Neste sentido o principal objetivo do projeto InCarbon é avaliar o potencial de carbonatação dessas rochas através de ensaios laboratoriais.
O gabro do maciço subvulcânico de Sines foi selecionado para o primeiro teste laboratorial atendendo às suas características geoquímicas e mineralógicas, bem como à sua proximidade com o principal foco de emissões de CO_2 na região do Alentejo. A metodologia global passou por mapear os provetes de gabro através de VP-SEM-EDS e ATR-FTIR, após o que foram submersos em salmoura natural com CO_2 dissolvido em períodos de 1, 4, 16 e 64 dias, a uma pressão de 80 bar e temperatura de 40 ºC. Posteriormente a estes ensaios os provetes de gabro foram novamente analisados por VP-SEM-EDS e ATR-FTIR. Simultaneamente, realizaram-se análises composicionais na salmoura e de XRD em amostra pulverizada de gabro. Os primeiros dados mostram essencialmente uma dissolução nos silicatos causando uma rugosidade textural, que se intensifica com o aumento dos dias de imersão em salmoura. O comportamento dos catiões na salmoura ao fim dos vários dias de ensaio é variável e não se detectou a precipitação de carbonatos.

Palavras-chave: CCS, Gabro, Sines, Salmoura, CO_2 supercrítico

Abstract: Portugal has committed to achieve carbon neutrality by 2050, but the current profile of emissions from the industrial sector requires that CO_2 capture and storage technologies (CCS) are deployed to accomplish that target. Amongst those technologies, mineral carbonation, i.e. the ability to precipitate carbonates by reacting the main cations present in silicates in mafic rocks (e.g. Ca^{2+}, Fe^{2+}) with CO_2, turns these rocks the most stable and safe reservoirs. Project InCarbon embraces the challenge of studying mineral carbonation in texturally coarser rocks, namely gabbros and peridotites that outcrop in Alentejo, Portugal. In this sense the main goal of InCarbon is to infer the carbonation potential of those rocks under laboratory controlled conditions.
The gabbro from Sines subvolvanic massif was selected for the first laboratory experiments, given its geochemical and mineralogical features as well its proximity with emission sources in the Alentejo region. As a global methodology, the specimens were mapped through VP-SEM-EDS and ATR-FTIR, after which they were submerged in a brine and CO_2 mixture in cycles of 1, 4, 16 and 64 days at 80bar and 40 ºC and later analyzed by the two cited techniques. At the same time, compositional analyzes of brine and XRD were conducted. The first results show essentially a dissolution of silicates, causing an increase in surface roughness with contact time with the CO_2 enriched brine. The behaviour of cations within brine after experiments is variable and no carbonates precipitation were detected.

Keywords: CCS, Gabbro, Sines, Brine, Supercritical CO_2

1. Introduction

The potential of mafic rocks for CO_2 storage rests in their ability to stabilize CO_2 via mineral carbonation (Andreani et al., 2009; Klein and McCollom, 2013). The feasibility of this process was demonstrated for mafic volcanic rocks in the CarbFix (Iceland) and Wallula (USA) projects. The FCT funded InCarbon project aims to assess the potential of using mafic and ultramafic plutonic rocks in Alentejo for storage of CO_2 captured in large stationary sources, such as those in the Sines industrial cluster. It focuses on "in situ" mineral carbonation, where CO_2 is injected into mafic rocks saturated with high salinity groundwater, promoting fast mineral carbonation and trapping the CO_2 in solid phase. CO_2–brine–rock interaction experiments represent a useful method to understand and explore the mechanisms and processes of geological storage (Kaszuba et al., 2005; Ketzer et al., 2009) and to design safe underground CO_2 storage operations.

This work presents preliminary data of laboratory tests on the CO_2-brine-rock interaction, on samples of gabbro from the Sines subvolcanic massif. A multinalytical approach was applied resorting to VP-SEM-EDS (Variable Pressure – Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), XRD (X-ray Difraction), OM (Optical Microscopy) and ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection - Fourier - Transform Infrared Spectroscopy) techniques.

2. Methodology

A coarse-grained gabbro was sampled at a cliff near Praia do Norte (Sines) and cut in 50 subsample cubes with 27 cm^3 each and 4 with 1 cm^3, divided in 4 test sets and one reference set (0 day set). The specimens - 8 at a time - were put in contact with a high salinity brine and CO_2 within a hyperbaric chamber simulating CO_2 injection conditions in a geological reservoir (40 ^oC and 80 bar) for 1, 4, 16 and 64 days (Fig. 1). One cube of each set was mapped with VP-SEM-EDS and ATR-FTIR before and after contact with the brine and CO_2 solution. Concomitantly XRD and OM was performed on a cube from each experiment set and on the reference set (0-day). The chemical composition of the brine was also analyzed before and after the experiment.

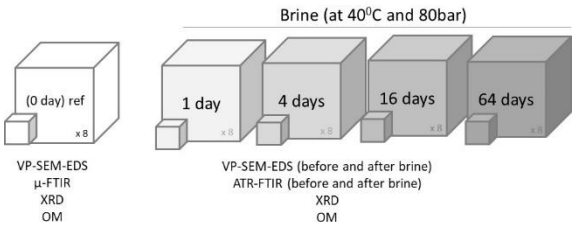


Fig. 1 – Methodology adopted for this work.

The X-ray powder and in-situ diffractograms were produced using a Bruker AXS-D8 Advance (Bruker Corp, Billerica, Mass. USA), with Cu-Kα radiation (λ = 0.1540598 nm), under the following conditions: scanning between 3° and 75° (2θ), scanning velocity of 0.05° 2θ/s, accelerating voltage of 40 kV, and current of 40 mA. In order to evaluate the mineralogical composition of the specimen surface, in-situ grazing incidence geometry experiments was conducted, with incidence of 1º and 2θ scanning from 8 to 60º.

A Hitachi S-3700N SEM (Hitachi High Technologies, Berlin, Germany) coupled with a Bruker XFlash 5010 SDD detector (Bruker Corp, Billerica, Mass. USA) was used for the surface sample analysis. The analysis was performed under low vacuum, that is 40 Pa, with a current of 20 kV.

An infrared spectrometer Bruker Hyperion 3000 equipped with a single point MCT detector cooled with liquid nitrogen and a 20× ATR objective with a Ge crystal of 80 µm diameter was used. The infrared spectra were acquired with a spectral resolution of 4 cm^{-1}, 32 scans, in the 4000-650 cm^{-1} of the infrared region.

The brine analyses were performed at IGME (Madrid) by atomic absorption spectrometry. Fe was analysed by ICP-MS at HERCULES.

3. Results and discussion

3.1 Gabbro

The gabbro reveals a preserved igneous texture although showing a variable degree of alteration products (e.g. chlorite, actinolite). Clearly preserve the ferromagnesian phases (olivine, pyroxene, amphibole and biotite), plagioclase as well as primary ilmenite (Fig. 2).

After interaction of the rock specimens with the solution (CO_2 + brine) in the hyperbaric chamber, an increase in dissolution of gabbro can be perceived (Fig.3).
Petrographic analysis and powder-XRD on gabbro before and after the brine reveals no mineralogical differences besids salts. Moreover, XRD on the surface of specimen (Fig. 4) after 64-day experiments reveals only the presence of salts, halite and gypsum and clay minerals.

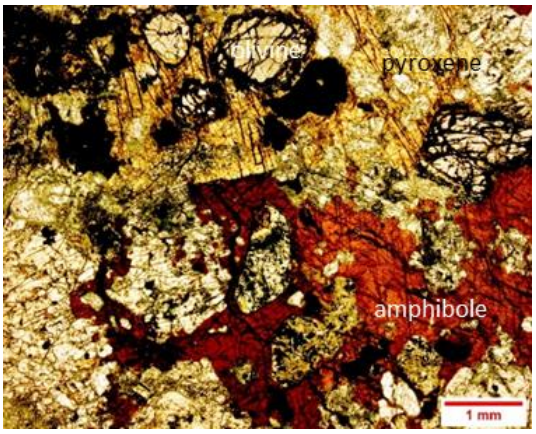


Fig. 2 – Gabbro under Polarized Light Microscope

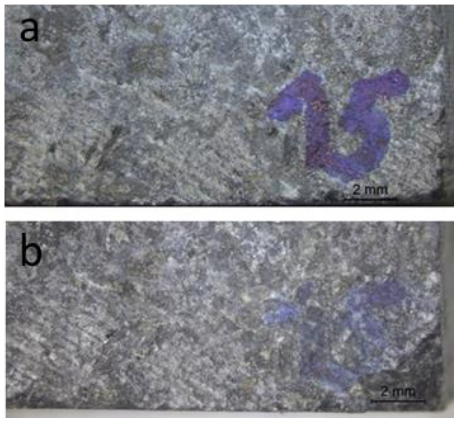


Fig. 3 – Stereozoom microscope of specimen (#15) before (a) and after 16 days (b) within brine at 40^{0}C and 80 bar.

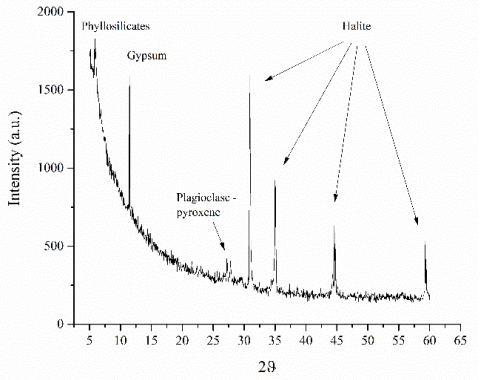


Fig. 4 – Difratogram on the surface of gabbro after 64 days within brine.

The mappings performed on the specimens with VP-SEM-EDS after the experiments essentially shows an increase in the dissolution of silicates, translated by a greater surface roughness (Fig. 5) and a strong enrichment in Na, Cl, S and Ca in the form of halite and gypsum.

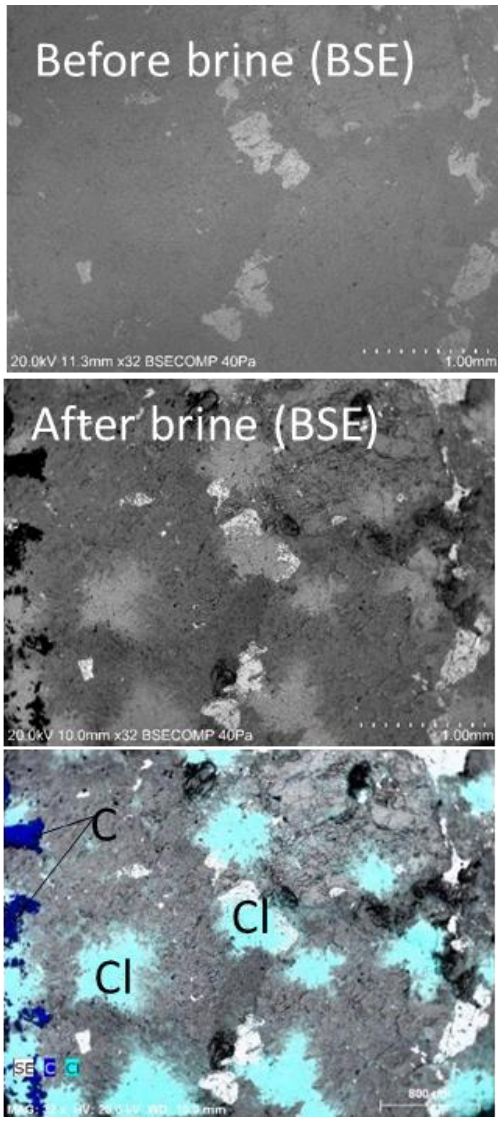


Fig. 5 – VP-SEM-EDS results comparison of samples before and after 16 days within brine.

The carbon observed at the surface is not related with the crystallization of carbonates. The ATR-FTIR spectra (Fig. 6) of these carbon-enriched areas present the characteristic infrared absorption bands of a *cutting oil* (Fig. 6, fuxia spectrum), namely the triglyceride pattern of the carbonyl stretching of the ester (C=O, 1736 cm^{-1}) and the infrared profile bands related to the C-H absorptions from the fatty acid chain due to the methylene stretching at circa

2918 cm^{-1} and 2851 cm^{-1} ($\nu_{asym}(CH_2)$ and $\nu_{sym}(CH_2)$, respectively, and to the methyl stretching at 2955 cm^{-1} and 2874 cm^{-1} ($\nu_{asym}(CH_3)$ and $\nu_{sym}(CH_3)$, respectively). However, despite these infrared fingerprints pointing to the presence of trygliceride-enriched areas, its origin is still to be clarified.

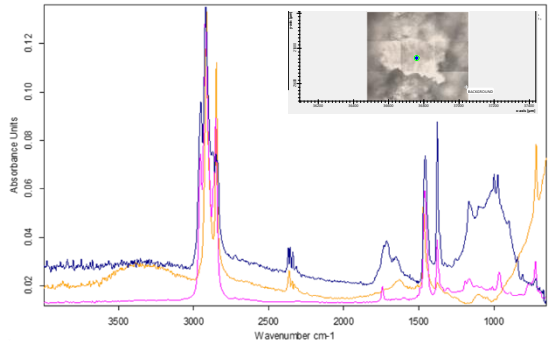


Fig. 6 – ATR-FTIR spectra of carbon-enriched areas (blue) and of a standard spectrum of a cutting oil (fúxia spectrum). The inset, the spot of analysis on specimen after 16 days.

3.2 Brine

The natural brine used in the experiments is highly saline as expected at depths usually considered for CO_2 injection (e.g. more than 800m deep)

The chemical composition of the brine was analyzed before and after the testing period and the results are shown in Table 1. The injection of supercritical CO_2-rich brine induced an evolution of pH conditions into system. During the experiments, pH varied from 6.85 (brine without CO_2) to 4.5, 4.87, 5.1 and 5.5, for the 1, 4, 16 and 64-day for the brine and CO_2 mixture, respectively (Tab. 1).

Tab. 1 – Brine characterization.

	Brine before CO_2	Brine after CO_2 and experiment			
days->	0	1	4	16	64
Na^+ (ppm)	85450	67105	86015	84050	79680
K^+ (ppm)	260	260	305	310	415
Ca^{2+} (ppm)	2050	1900	1890	1860	1650
Mg^{2+} (ppm)	630	660	680	730	630
Fe (ppm)	5,158	6,024	11,249	18,882	27,369
Cl^- (ppm)	133500	104000	133000	124000	119000
SO_4^{2-} (ppm)	5400	5400	5600	5700	5300
HCO_3^- (ppm)	40	35	38	35	33
NO_3^- (ppm)	0	0	0	0	0
SiO_2 (ppm)	11,5	20	24,9	39	37
pH	6,85	4,5	4,87	5,1	5,5
Conductivity (µS/cm)	80000	85000	80000	75000	75000

In general, the behavior of cations in solution is variable, with the concentration Na^+ and Ca^{2+} decreasing, while K^+, Mg^{2+} as well total-Fe, shows an increasing trend. This variability reflects the complexity imposed by the composition of the high salinity brine, with silicates dissolution and crystallization of halite and gypsum. The HCO_3^- does not present significant changes due to loss of CO_2 (depressurization) when the test is completed and the chamber is open. During the four experiments the pH remained always low (<5.5), limiting the formation of carbonates.

4. Final remarks

After interaction of gabbro and brine for 1, 4, 16 or 64 days, no carbonate formation was observed. However, it was noticeable an increase in the dissolution of the silicates testified by the roughness of the surface of specimens. This mechanism of dissolution is in agreement with the increase of silica and iron concentration in solution. Nevertheless, the behaviour of cations within the brine after experiment is complex and needs to be better understood. The results obtained should be complemented with analyzes of elementary geochemistry and TGA.

Future experiments will evaluate the relevance of the rock/brine/CO_2 relative proportions.

Acknowledgments

Authors gratefully acknowledge the FCT support through the Projet InCarbon - Carbonatação in-situ para redução de emissões de CO2 de fontes energéticas e industriais no Alentejo (PTDC/CTA-GEO/31853/2017).

References

Andreani, M.; Luquot, L.; Gouze, P., Godard, M.; Hoisé, E.; Gibert, B. Experimental Study of Carbon Sequestration Reactions Controlled by the Percolation of CO2-Rich Brine through Peridotites. Environ. Sci. Technol. 43 (4),1226-1231, 2009.

Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., and Snow, M. G. Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository, Chem. Geol., 217, 277–293, 2005.

Klein, F and McCollom, T.M. From serpentinization to carbonation: New insights from a CO2 injection experiment. Earth and Planetary Science Letters 379, 137-145, 2013.

Ketzer, J. M., Iglesias, R., Einloft, S., Dullius, J., Ligabue, R., and De Lima, V. Water-rock-CO2 interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil, Appl. Geochem., 24, 760–767, 2009.

Geoquímica dos Recursos Minerais

Geoquímica de los Recursos Minerales

Apresentações Orais | Presentaciones Orales

Evolução dos Fluídos no Jazigo de Sn-W de Argozelo Gravado na Química da Apatite

Apatite Chemistry Recording Fluids' Evolution in Argozelo Sn-W deposit

Francisco, P.[1]*, Gaspar, M. [1,2], Santos, P. [3]

[1] Dep. de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, Edifício C6, 1749-016 Lisboa
[2] Instituto Dom Luíz, Campo Grande, 1749-016 Lisboa
[3] Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A. Rua Sampaio e Pina nº1, 8º andar, 1070-248 Lisboa, Portugal
* p_martins94@hotmail.com

Resumo: A mina de Argozelo é uma mineralização filoneana de Sn-W localizada em Trás-os-Montes, 30 km a SE de Bragança. Estes veios de quartzo estão hospedados em rochas metassedimentares do Devónico superior da Zona Centro-Ibérica (ZCI) e são tidos como geneticamente relacionados com um corpo granítico em profundidade.
O presente estudo é baseado em amostras de sondagens efectuadas pela EDM, da àrea de prospeção de Argozelo. A análise petrográfica detalhada, mostra que alguns veios de quartzo estão mineralizados em cassiterite, volframite hubneritica e/ou scheelite acompanhados por uma característica salbanda de apatite e moscovite. Na rocha encaixante, a apatite ocorre sob a forma de pequenos cristais, anédricos e disseminados, em bandas de metassamoatismo resultantes da difusão e circulação de fluidos mineralizantes.
Imagens de electrões retrodifundidos combinadas com quantificação química por microssonda electrónica premitiram-nos diferenciar 2 gerações de apatite. As apatites dos veios mineralizados apresentam um zonamento químico característico, com núcleos enriquecidos em Mn, Fe e Sr e empobrecidos em Ca (apatite 1) quando comparados com os bordos (apatite 2). A variação composicional das apatites é consistente com a deposição inicial de volframite hubnerítica observada, seguida da deposição tardia de scheelite, refletindo uma diminuição progressiva da actividade do Mn, Fe e Sr no fluido acompanhada do aumento relativo da actividade do Ca. O registo das variações químicas dos fluídos mineralizantes na composição química das apatites, constitui uma potencial ferramenta de prospecção geoquímica.

Palavras-chave: Apatite, Fluído mineralizante, Minerais Sn-W, Mineralizações filoneanas, Argozelo, Portugal

Abstract: The Argozelo mine is a known Sn-W vein mineralization located in Trás-os-Montes, 30 km SE of Bragança. These quartz veins are hosted in upper Devonian metasedimentary rocks from the Central Iberian Zone (CIZ) and thought to be related with a hidden granitic body.
The current study is based on drill core samples collected in Argozelo prospect during EDM's exploration surveys. A detailed petrographic study showed that some quartz veins are mineralized in cassiterite, hubneritic wolframite and/or scheelite escorted by euhedral apatite and muscovite, mostly developing along vein selvages. Multiple, small, anhedral, and disseminated apatite crystals are found in the metasedimentary wall rocks in metasomatic envelops around the veins, as a result of diffusion and circulation of the mineralizing fluids.
Backscattering imaging and electron microprobe analyses allowed to differentiate 2 apatite generations. Apatite from the mineralized veins are chemically zoned with cores enriched in Mn, Fe, and Sr and depleted in Ca (apatite 1) when compared to rims (apatite 2). Wall rock apatites are generally not zoned and typically similar to apatite 2, yet some type 1 apatite occur. This compositional variation on apatites is consistent with the observed early deposition of hubneritic wolframite followed by later scheelite, relflecting a progressive decrease in Mn, Fe, and Sr activities in the fluid concomitant with a Ca activity increase. Apatite is, thus, recording chemical variations in the mineralizing fluids, and therefore has the potential to be used as a geochemical exploration tool.

Keywords: Apatite, Ore-forming fluid, Sn-W minerals, Vein mineralization, Argozelo, Portugal

1. Introduction

The Argozelo mine is characterized by a polyphasic quartz vein system mineralized in cassiterite, wolframite and/or scheelite. One of the most abundant minerals found in Argozelo's mineralization is apatite. A set of drill core samples collected in Argozelo prospect during EDM´s – Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A. – exploration surveys, were selected to study apatite chemistry. Apatite is usually located in the vein selvages, as euhedral to subhedral crystals, or disseminated in the wall rocks, as small anhedral crystals (Fig. 1). Combining petrographic and electron microprobe analysis, different apatite generations were distinguished. Apatite compositional variations correlate well with crystalization of economically important W-bearing phases (wolframite and scheelite), recording the mineralizing fluid's evolution. Therefore, this chemical feature can be used as a geochemical tool to better understand this type of ore systems.

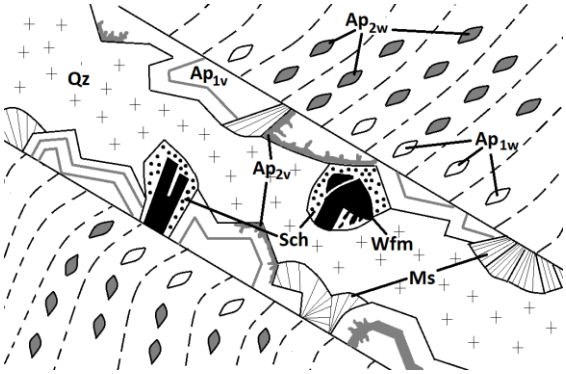


Fig. 1 – Sketch of a typical Argozelo mineralized vein. Qz- quartz; Ap- apatite; Sch- scheelite; Wfm- Wolframite; Ms-Muscovite. 1- 1st generation and 2 - 2nd generation; v- vein and w- wall rock.

2. Geological Setting

The Argozelo mine is located in Trás-os-Montes, 30 km SE of Bragança (Fig. 2), and is part of a large Sn-W province that extends along the Chaves-Miranda do Douro antiform, where other Sn-W mines can be found (Ribeira, Paredes, Murçós and Ervedosa).

The Argozelo Sn-W mineralization is hosted in Devonian age metasedimentary rocks from the Formação de Xistos e Grauvaques Culminantes (millimetric alternation of metapelites, metasiltstones, and metaquartzgreywackes), belonging to the Central Iberian Zone (CIZ) Portuguese para-autochthonous, designated Domínio Peristransmontano (Ribeiro, 1974).

The mineralization is believed to be associated with a granitic body similar to those outcropping along the axis of the antiform (Adam, 1983)

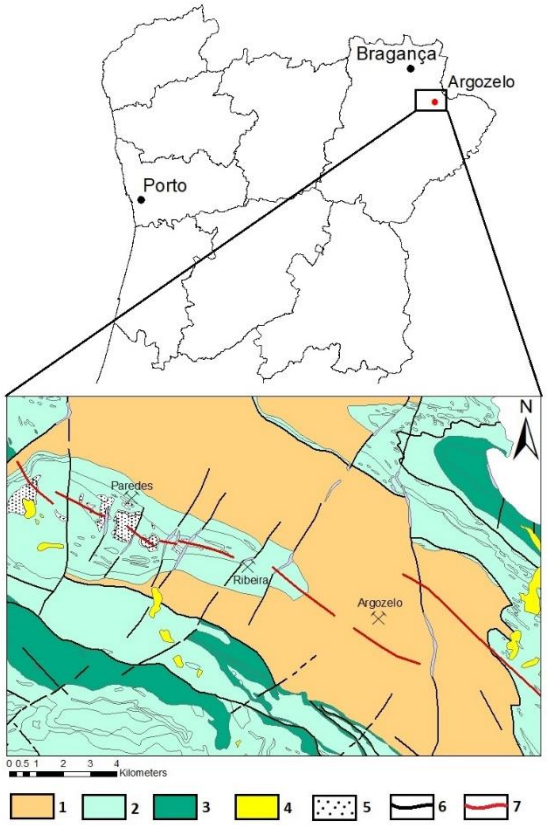


Fig. 2 – Geographical and geological setting of Argozelo mine. 1 – Devonian units; 2 – Silurian units; 3 – Ordovician units; 4 – Cenozoic sediments; 5 – Granitic outcrops; 6 – Regional faults; 7 – Chaves-Miranda do Douro antiform axis.

3. Apatite vs Sn-W mineralization

Two vein systems were identified in Argozelo mine: one has a near N-S direction and 55° to 80° W dip and the other has an approximate N25°E direction and 50° to 70° W dip (Parra, 1991).

Some of this quartz veins are mineralized in cassiterite, hubneritic wolframite and/or scheelite. Sulfides (arsenopyrite, pyrite, sphalerite, chalcopyrite, pyrrhotite or galena) are often present. Cassiterite appears as euhedral to subhedral crystals, with typical oscillatory zoning and can have dimensions up to several centimeters. Wolframite and scheelite are commonly associated, with scheelite typically surrounding hubneritic wolframite crystals or filling its cleavages (Fig. 1). Furthermore,

the veins that usually host this mineralization are distinguished for containing euhedral to subhedral muscovite and/or apatite in their selvages.
The metasedimentary wall rocks often exhibit halos of hydrothermal alteration, as a result of diffusion and circulation of the mineralizing fluids, characterized by the development of muscovite, apatite, and sometimes scheelite.

4. Apatite Geochemistry

The apatite supergroup minerals display the generic chemical formula $^{IX}M1_2{}^{VII}M2_3(^{IV}TO_4)_3X$. The major key sites can host a large number os distinct ions [M = Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Na^{+}, Ce^{3+}, La^{3+}, Y^{3+}, Bi^{3+}; T = P^{5+}, As^{5+}, V^{5+}, Si^{4+}, S^{6+}, B^{3+}; X = F^{-}, $(OH)^{-}$, Cl^{-}] resulting in a great variety of mineral compositions (Pasero et al, 2010)
Apatites, from Argozelo mineralized veins and wall rocks, were analysed by electron microprobe and are globally identified as fluorapatites, $Ca_5(PO_4)_3F$, with F^{-} ranging between 2.07-3.78 wt% or 0.55-1.01 apfu (atoms per formula unit).
The backscattering images end up being crucial to identify different generations of apatite in the veins, revealing overgrowth textures and chemical zoning (Figs. 3 and 4).
This led to a precise and extensive chemical characterization of the different domains in apatite crystals, uncovering their chemical heterogeneities. The lighter (heavier mass) zones are enriched in Mn, Fe, and Sr and depleted in Ca when compared to the darker (lighter mass) zones. Lighter zones have Ca^{2+} (49.73-51.77 wt%, 4.5-4.69 apfu), Mn^{2+} (3.47-5.59 wt%, 0.25-0.4 apfu), Sr^{2+} (0.19-0.48 wt%, 0.01-0.02 apfu), and Fe (0.06-0.39 wt%, 0-0.04 apfu). Darker zones have Ca^{2+} (53.02-55.75 wt%, 4.8-5 apfu), Mn^{2+} (0-2.23 wt%, 0-0.16 apfu), Sr^{2+} (0-0.49%, 0-0.02 apfus) and Fe bellow detection limit.
Lighter domains tend to appear in crystal cores, while darker domains are usually located in the crystal rims or along fractures within the apatite crystals (Fig. 3). Some euhedral crystals can display oscillatory zoning (Fig. 4).
The smaller wall rock apatite crystals have chemical signatures compatible with both darker and lighter vein apatites, but do not exhibit the same zoning.

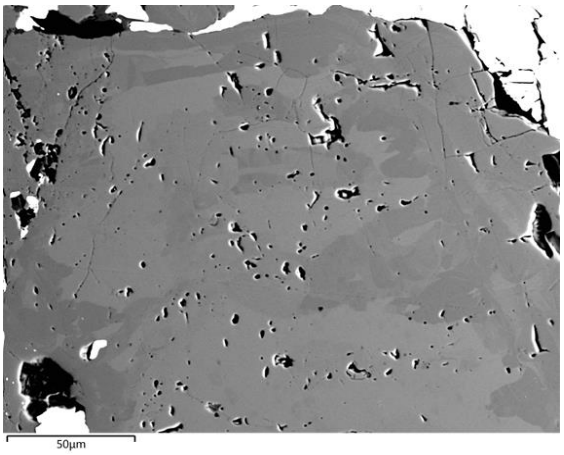


Fig. 3 - Backscattering image of apatite crystals showing irregular zoning with lighter domains located in crystal cores and darker domains along the rims and fractures.

Fig. 4 – Backscattering image of selvage apatite crystals showing oscillatory zoning.

4. Discussion and Conclusion

Based on petrographic and electron microprobe studies, 2 generations of fluorapatite can be recognized in Argozelo Mine from both quartz Sn-W veins and hydrothermally altered wall rocks.
Early apatite (apatite 1) is enriched in Mn, Fe, and Sr and depleted in Ca (Figs. 5, 6, and 7). Later apatite (apatite 2) corresponds to almost pure fluorapatite, with much less Mn, Fe and Sr (Figs. 5, 6, and 7). This suggests a decrease in Fe and Mn activities and increase in Ca activity.
In fact, the replacement of hubnerite by scheelite, well documented in some of the mineralizing veins, and the predominace of apatite 2, together with scheelite, in most hydrothermally altered wall rocks (Figs. 5,

6, and 7), points to a similar interpretation. Apatite geochemistry is recording the mineralizing fluid's evolution, and therefore it has the potential to be used as a geochemical exploration tool.

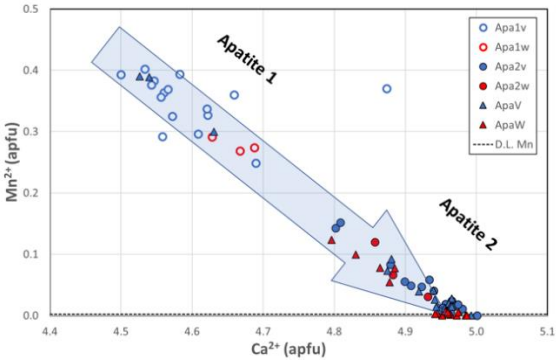


Fig. 5 – Mn^{2+} vs Ca^{2+} values in apatites from Argozelo deposit. Ap1- Early/Core; Ap2- Late/Rim; Ap – Unzoned apatite (V-vein; W-wall rock).

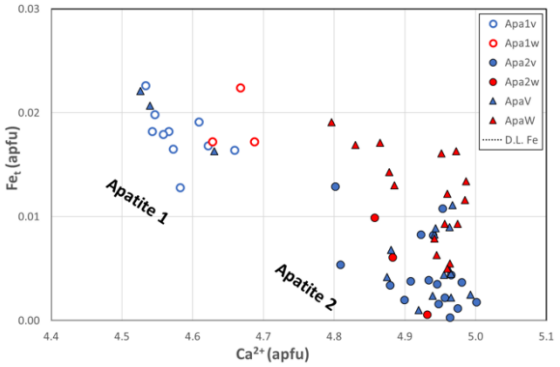


Fig. 6 – Fe_{total} vs Ca^{2+} values in apatites from Argozelo deposit. Ap1- Early/Core; Ap2- Late/Rim; Ap – Unzoned apatite (V-vein; W-wall rock).

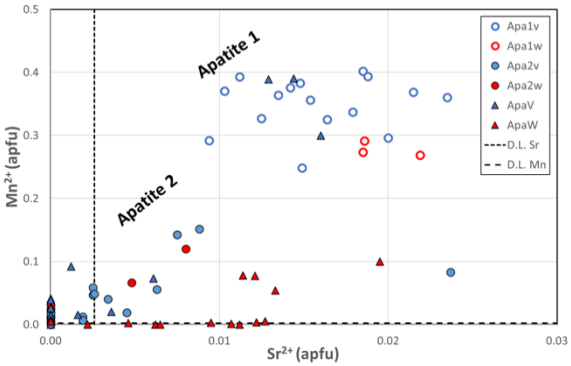


Fig. 7 – Mn^{2+}vs Sr^{2+} values in apatites from Argozelo deposit. Ap1- Early/Core; Ap2- Late/Rim; Ap – Unzoned apatite (V-vein; W-wall rock).

Acknowledgements

This work was developed under the master's thesis of Pedro Francisco and the authors thanks to EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A. for enabling the study of drill core samples from Argozelo exploration project.

References

Adam, D. 1983. Contribution à l'étude geologique de la mine d'Argozelo (Trás-os-Montes, Portugal). ERA (CNRS) nº 1011 – Pétrologie des Granitoides. 31 p.

Parra, A. 1991. Estrutura, MIneralização e Génese da Jazida Estano-Tungstanífera de Argozelo. – Relatório Interno do SFM. 6 p.

Pasero, M., Kampf, A.,R., Ferraris, C., Pekov, I. V., Rakovan J., White T. J., 2010. Nomenclature of apatite supergroup minerals. European Journal of Mineralogy. 22(2), 163-179.

Ribeiro, A. 1974. Contribution à l'Étude Tectonique de Trás-os-Montes Orietal. Mem. Serv Geol. Portugal, 24 (Nova Série), 168 p.

Whitney, D. L., Evans, B. W. 2010. Abbreviations for Names of Rock-Forming Minerals. American Mineralogist. 95(1), 185-187.

Turmalinização associada às mineralizações de Sn-W da Mina de Vale Pião (Góis)

Tourmalinization associated with Sn-W mineralizations of Vale Pião Mine (Góis)

Martins, I.[1]*, Gaspar, M.[1,2], Lobarinhas, D.[3]

[1] Dep. de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, Edifício C6, 1749-016 Lisboa
[2] Instituto Dom Luíz, Campo Grande, 1749-016 Lisboa
[3] EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A., Rua Sampaio e Pina nº1, 8º andar, 1070-248 Lisboa
* ines_imf@hotmail.com

Resumo: A Mina de Vale Pião, situada em Góis, alberga um conjunto de mineralizações de estanho e tungsténio, com cassiterite, volframite e scheelite. Através de uma caracterização petrográfica detalhada de testemunhos de sondagem foi identificado um intervalo de turmalinização intensa, associado às mineralizações de Sn-W. O estudo da química mineral das turmalinas foi efetuado por microssonda electrónica. Os resultados obtidos demonstram que é possível distinguir, no mínimo, duas gerações de turmalinas, compagináveis com os zonamentos observados nas mesmas. As turmalinas de 1ª geração (núcleos), relativamente enriquecidas em Mg e Ca, estarão associadas a um evento de metamorfismo de contacto induzido pela intrusão de um corpo granítico não aflorante na região, enquanto as turmalinas de 2ª geração (bordos), enriquecidas em Fe e F, estarão relacionadas com o evento mineralizante que conduziu às mineralizações Sn-W da região de Góis. A variabilidade composicional de turmalinas afigura-se como um bom proxy para Sn-W e poderá constituir um excelente guia de prospecção em toda a ZCI.

Palavras-chave: Vale Pião, Turmalina, Sn-W, prospecção

Abstract: Located near Góis, the Vale Pião Mine hosts a set of tin and tungsten mineralizations with cassiterite, volframite, and scheelite. From a drill core detailed petrographic study, an intense turmalinization halo, associated with the Sn-W mineralizations, was recognized. Tourmaline chemistry was investigated by electron microprobe analyses. Results show, at least, two generations of chemical distinct tourmaline, consistent with the observed zoned patterns. First generation tourmaline (cores) are enriched in Mg and Ca and depleted in Fe and F relative to 2nd generation tourmaline (rims). First generation tourmaline should have developed during contact metamorphism associated with a hidden granitic body at depth. On the other end, 2nd generation tourmaline seems to be recording a mineralizing event associated with the Góis Sn-W mineralizations. The compositional variability of tourmaline seems a good proxy for Sn-W and, therefore, can be a useful exploration tool in ZCI.

Keywords: Vale Pião, Tourmaline, Sn-W, Exploration

1. Introdução

A jazida estano-volframítica de Vale Pião tem sido recentemente alvo de trabalhos de prospecção e pesquisa por parte da EDM (Empresa de Desenvolvimento Mineiro, SA). Uma das abordagens consiste na reavaliação das sondagens efectuadas pelo SFM (Serviço de Fomento Mineiro) em meados dos anos 80 do séc. XX, onde se reconheceram diferentes estilos de mineralização de Sn-W e Au. Através da caracterização petrográfica e geoquímica detalhada de testemunhos de sondagem, foi identificado um intervalo de turmalinização intensa de, aproximadamente, 20 metros associado às mineralizações de Sn-W. Neste trabalho apresentam-se os resultados da análise química de turmalinas, quer dos veios, quer das rochas metassedimentares encaixantes, discutindo-se, à luz da variabilidade composional existente, a sua relevância na compreensão dos processos metalogenéticos e a sua aplicabilidade como guia de prospeção para Sn-W na ZCI.

2. Enquadramento Geológico

A Mina de Vale Pião, localizada no distrito de Coimbra, insere-se no Couto Mineiro de Góis, instalado na Zona Centro Ibérica (Fig. 1). As mineralizações encontram-se hospedadas em metassedimentos da Formação Boque-Serpins (xistos negros e grauvaques), pertencente ao Grupo das Beiras do Complexo-Xisto-Grauváquico (Fig. 1). A deformação Varisca que afecta o Grupo das Beiras está patente nas charneiras NW-SE dos anticlinais (Adónis, 1970). As falhas da Lousã, Srª da Guia e Cabreira, todas de direção geral NE-SW e de idade Alpina, correspondem às principais falhas localizadas na área de estudo (Meireles *et al,* 2013). Na região de Góis, o Grupo das Beiras foi sujeito, sincronamente, a metamorfismo regional e de contacto (Gomes *et al.,* 1991). Aliás, a presença de um corpo granítico em profundidade é sugerida pela existência de uma mancha de xistos mosqueados. A mineralização de Vale Pião compreende três tipos de estruturas mineralizadas em Sn e W: brechas lenticulares, stockworks e filões quartzosos (Parra, 1988).

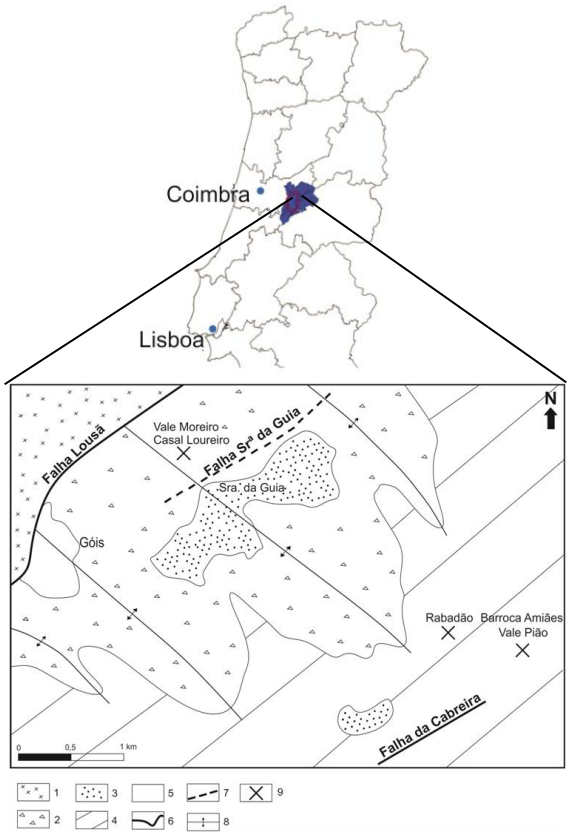


Fig. 1 – Mapa geológico com a representação das litologias, estruturas mais relevantes e principais ocorrências minerais de Sn-W da região de Góis. Legenda: 1- Material indiferenciado Meso-Cenozóico; 2- Formação Caneiro; 3- Xistos Mosqueados; 4- Formação Boque-Serpins; 5- Área Urbana; 6- Falha observada; 7- Falha provável; 8- Charneira dos anticlinais D1; 9- Principais ocorrências de Sn-W do Couto Mineiro de Góis.

A mineralização das brechas é constituida essencialmente por cassiterite e volframite e, acessoriamente, por esfalerite, pirite, calcopirite, arsenopirite e estanite. Os filões de quartzo que albergam as mineralizações podem ser constituídos por cassiterite e volframite, scheelite e volframite ou apenas cassiterite (Martins, 2017). A silicificação, moscovitização, sulfidização, turmalinização, biotitização e cloritização, constituem os principais tipos de alteração hidrotermal associados à mineralização. Localmente, sobrepõe-se ainda uma mineralização de Bi-Au-Ag-Te-Pb (Martins, 2017).

3. Geoquímica das turmalinas

As turmalinas constituem um grupo mineral de fórmula geral:

$$(XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3(O,OH)_3(OH,F)$$

em que a posição X = Na^+, Ca^{2+}, K^+ e vazios; Y = Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Al^{3+}, Li^+,

Fe^{3+} e Cr^{3+}; Z = Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+} e Cr^{3+}; T = Si^{4+}, Al^{3+} e B^{3+}; B = B^{3+}. A análise petrográfica permitiu reconhecer turmalinas distintas, tanto no encaixante como nos veios. A caracterização química das turmalinas foi realizada através de microssonda electrónica. A tabela 1 sumariza análises representativas dessas turmalinas. No cálculo da distribuição atómica por unidade de fórmula, assumiu-se B estequiométrico, um total de 12 catiões para Z+T e balanço de cargas para estimar os valores de Li e a partição Fe^{2+}/Fe^{3+}. Independentemente da rocha hospedeira, as turmalinas analisadas classificam-se como alcalinas (Fig. 2), correspondendo maioritariamente a dravites (Fig. 3). Em geral, as turmalinas do encaixante apresentam um zonamento bem marcado, visível nas imagens de electrões retrodifundidos (Fig. 4)

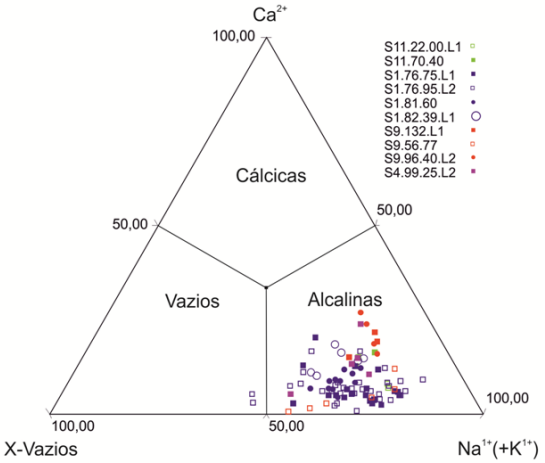


Fig. 2 – Classificação das turmalinas de acordo com a ocupação da posição X (Henry et al., 2011).

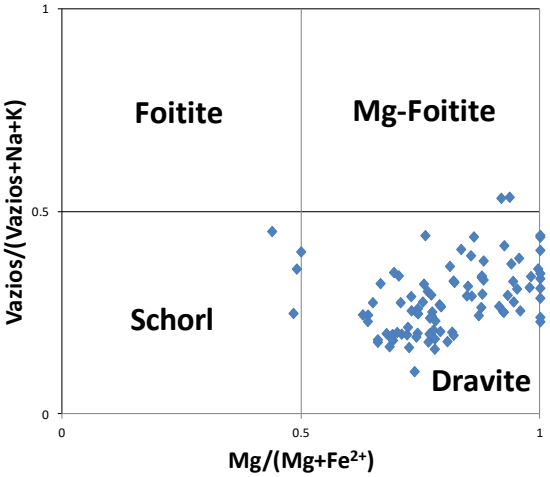


Fig. 3 – Nomenclatura da espécie de turmalina (Henry et al., 2011).

Tab. 1 – Análises de turmalinas. * Li_2O é estimado; ** B^{3+} é estequiométrico.

	Veio Apat	Encaix (bordo)	Veio Biot	Encaix (núcleo)
TiO_2	0.26	0.52	0.43	0.52
SiO_2	36.63	36.67	37.03	36.90
Fe_2O_3	5.37	6.55	3.06	4.19
Cr_2O_3	0.07	0.08	0.07	0.13
Al_2O_3	31.22	30.21	31.86	31.17
FeO	4.62	2.99	4.04	1.81
CaO	0.21	0.33	0.71	0.96
MgO	4.59	5.48	6.47	7.55
K_2O	0.06	0.06	0.01	0.02
Na_2O	2.26	2.41	2.09	1.64
Li_2O*	0.77	0.84	0.59	0.57
F	0.60	0.44	0.17	0.21
Total	100.59	100.73	100.94	100.01
Grupo T				
Si^{4+}	5.990	5.979	5.983	5.979
Al^{3+}	0.011	0.021	0.018	0.021
Total	6.000	6.000	6.000	6.000
Grupo B				
B^{3+}**	3.000	3.000	3.000	3.000
Grupo Z				
Ti^{4+}	0.032	0.064	0.052	0.063
Fe^{3+}	0.000	0.142	0.000	0.000
Cr^{3+}	0.009	0.010	0.008	0.017
Al^{3+}	5.960	5.784	5.939	5.920
Total	6.000	6.000	6.000	6.000
Grupo Y				
Fe^{3+}	0.660	0.662	0.372	0.511
Al^{3+}	0.047	0.000	0.110	0.011
Fe^{2+}	0.632	0.408	0.546	0.246
Mg^{2+}	1.119	1.332	1.558	1.823
Li^{+}	0.509	0.553	0.385	0.374
Total	2.990	2.979	2.983	2.979
Grupo X				
Ca^{2+}	0.036	0.058	0.123	0.167
K^{+}	0.012	0.013	0.001	0.004
Na^{+}	0.717	0.762	0.656	0.515
Vazios	0.235	0.167	0.220	0.314
Total	0.765	0.833	0.780	0.686
Grupo F				
OH^{-}	3.689	3.773	3.915	3.895
F^{-}	0.311	0.227	0.085	0.105
Total	4.000	4.000	4.000	4.000

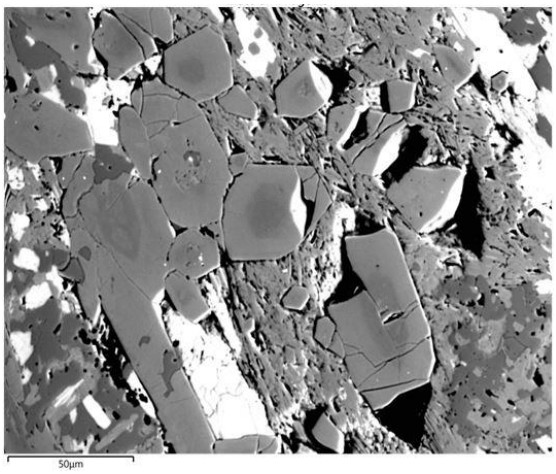


Fig. 4 – Imagem de electrões retrodifundidos de turmalinas zonadas no encaixante turmalinizado.

4. Discussão e Conclusão

Os resultados mostram a existência de duas gerações distintas de turmalina hidrotermal, ocasionalmente com núcleos herdados de turmalina metamórfica (Figs. 5 e 6). A 1ª geração, com valores mais baixos de Fe_{Total} ($Fe_{Total}=Fe^{2+}+Fe^{3+}$) e F e mais altos de Mg e Ca, caracteriza os núcleos das turmalinas do encaixante turmalinizado e as turmalinas dos veios de quartzo e biotite não mineralizados. A 2ª geração, com valores mais altos em Fe_{Total} e F e mais baixos em Mg e Ca, está materializada nos bordos das turmalinas do encaixante turmalinizado e nas turmalinas associadas à mineralização de Sn-W, quer nos veios com apatite e sulfuretos, quer nas rochas encaixantes com mineralização de Sn-W disseminada.

Os dados obtidos sugerem que a faixa de turmalinização, com uma espessura de pelo menos 20 metros, corresponda a uma auréola de metamorfismo de contacto, induzido por um corpo granítico em profundidade, como aliás é suportado pela existência de xistos mosqueados e de uma anomalia geofísica local (Torres, 1985). As turmalinas de 2ª geração, por seu lado, marcam a presença de um fluido com características semelhantes ao fluido mineralizante, enriquecido em Fe e F, responsável pelas mineralizações de Sn-W de Vale Pião.

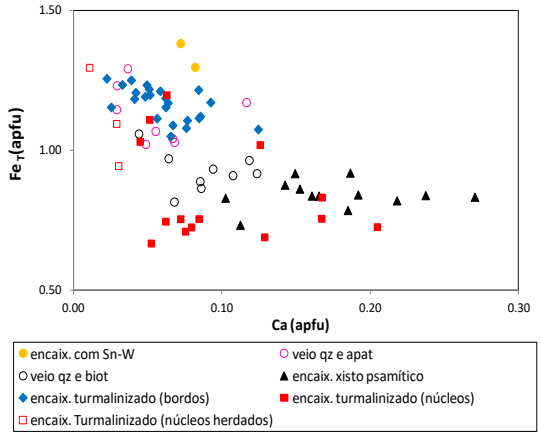


Fig. 5 – Gráfico das análises realizadas a todas as amostras que contêm turmalina.

Processos de turmalinização associados a mineralizações de Sn-W são frequentes em toda a ZCI (e.g. na Panasqueira). À luz dos resultados obtidos, o estudo da variabilidade composicional de turmalinas, poderá constituir um excelente guia de prospecção em toda a ZCI.

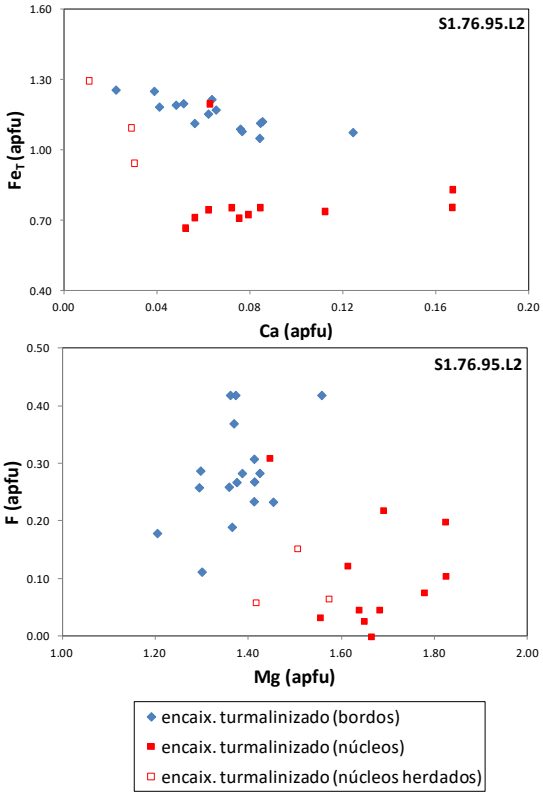


Fig. 6 – Gráficos das análises realizadas em núcleos e bordos de turmalinas correspondentes a uma amostra (S1.76.95.L2) de encaixante turmalinizado.

Referências

Adónis, M. L., 1970. Couto Mineiro de Góis, Estudo geológico da área do Cabeço do Pião, Companhia do Ferro Nacional, S.A.R.L., 24 p.

Gomes, E. M. C., Pereira, L. C. G., Macedo, C. A. R., 1991. O plutonito do Coentral: idade K-Ar e consequências geotectónicas. Memórias e Notícias, Publicações do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra, 112, 171-183.

Henry, D., Novák, M., Hawthorne, F., Ertl, A., Dutrow, B., Uher, P., Pezzotta, F., 2011. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals, Am. Min., volume 96, 895-913.

Martins, F., 2017. Indicadores geoquímicos na prospeção de W e Sn: estudo aplicado à mina de Vale Pião, Góis, Lisboa, FCUL (MSc), 76 p.

Meireles, C., Sequeira, A. J. D., Castro, P., Ferreira, N., 2013. New data on the lithostratigraphy of Beiras Group (Schist Greywacke Complex) in the region of Góis-Arganil-Pampilhosa da Serra (Central Portugal). Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe. vol. 37, 105-124.

Parra, A., 1988. Jazida Estano-Volframítica de Vale Pião. Aspectos geológicos e cálculo preliminar de reservas. Serviço de Fomento Mineiro e Indústria Extrativa. Lisboa, 121 p.

Torres, M.,1985. Relatório preliminar da prospeção sísmica executada no couto mineiro de Góis em colaboração com o LNEC, 21 p.

Variabilidade composicional de fases minerais óxidas nos granitos de Ribeira e Paredes (NE Trás-os-Montes); implicações metalogenéticas

Compositional variability of oxide mineral phases in granites from Ribeira and Paredes (NE Trás-os-Montes); metallogenic implications

Dias, M.[1]*, Mateus, A.[1,2], Santos, P.[2]

[1] Dep. de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Edifício C6, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal
[2] IDL – Instituto Dom Luiz, Edifício C1, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal
[3] Empresa de Desenvolvimento Mineiro, Rua Sampaio e Pina nº 1, 8º andar, 1070-248 Lisboa, Portugal
* maria.antunes.dias@hotmail.com

Resumo: Os jazigos filonianos de estanho e volfrâmio de Paredes, Ribeira e Argozelo, localizados no antiforma de Chaves-Miranda do Douro, ocorrem associados a granitos de duas micas ou a cúpulas graníticas não aflorantes, eventualmente com potencial para conterem mineralizações disseminadas. As associações minerais de óxidos presentes nas rochas graníticas e em rochas calcossilicatadas de Paredes e Ribeira, bem como as respetivas assinaturas composicionais, exibem diferenças que sugerem percursos evolutivos algo distintos para os dois sistemas e que podem ser úteis na definição de vetores e/ou indicadores de sistemas mineralizantes. Comparativamente a Paredes, as rochas graníticas de Ribeira revelam disseminações de cassiterite mais abundantes e os óxidos analisados (cassiterite, fases de TiO_2 e columbo-tantalite) tendem a mostrar maiores enriquecimentos em Nb, Ta e Sn. Em ambos os casos, os óxidos documentam tendências para co-variações entre enriquecimentos de Sn-Ta(±Nb) e de W-Nb(±Ta), análogos aos verificados em outros eixos mineralizantes da Zona Centro-Ibérica.

Palavras-chave: cassiterite, fases de TiO_2, columbo-tantalite, Paredes, Ribeira

Abstract: The tin-tungsten lode type deposits of Paredes, Ribeira and Argozelo, located in the Chaves-Miranda do Douro antiform, are associated with two-mica granites or hidden granitic cupolas that may potentially host disseminated mineralization. The oxide minerals assemblages in granites and calc-silicate country rocks of Paredes and Ribeira, as well as their compositional signatures, show notable differences, suggesting somewhat different evolving pathways for the two systems, which may be useful in the definition of footprints and/or fingerprints for mineralizing systems. In comparison with Paredes, the granitic rocks of Ribeira display more abundant cassiterite disseminations and the analysed oxide minerals (cassiterite, TiO_2 phases and columbo-tantalite) tend to show higher enrichments in Nb, Ta, and Sn. In both cases, the oxide minerals also document trends for co-variations between enrichments in Sn-Ta (± Nb) and W-Nb (± Ta), similar to those observed in other mineralizing systems of the Central-Iberian Zone.

Keywords: cassiterite, TiO_2 phases, columbite-tantalite, Paredes, Ribeira

1. Introdução

O antiforma de Chaves-Miranda do Douro corresponde a um eixo mineralizado, de direcção aproximada NW-SE, onde ocorrem diversos jazigos filonianos de estanho e volfrâmio, explorados de forma intermitente desde o final do século XVIII até meados/finais do século XX. Os sistemas mineralizantes associam-se a granitos de duas micas, aflorantes ou quase aflorantes, nas antigas Minas de Paredes e da Ribeira, respectivamente; ou mesmo a cúpulas graníticas ocultas como, possivelmente, nas antigas Minas de Argozelo (Thadeu, 1950; Brandão, 1978; Derré et al., 1982; Adam & Gagny, 1989; Gomes, 1996; EDM 2014-2016; Rodrigues, 2008). A literatura existente sugere ainda que estas mineralizações se relacionam com granitos hidrotermalmente alterados (greisenizados, em sentido lato), bem como com cortejos filonianos aplíticos (EDM 2014-2016). Tal relação foi recentemente confirmada por sondagens realizadas pela EDM nos sectores de Paredes e Ribeira entre 2011 e 2016, alargando o potencial para ocorrência de mineralizações disseminadas em pelo menos algumas das fácies graníticas.

Os dados disponíveis indicam diferenças entre as associações de fases minerais óxidas que compõem os granitos greisenizados intersectados por sondagem no sector de Ribeira e os que se observam nas fácies graníticas no sector de Paredes. O presente trabalho explora esta diferença de assinatura composicional, visando a definição de indicadores mineralógicos úteis à delimitação de domínios com maior potencial metalogenético. Para o efeito, serão apresentados e discutidos os dados mais relevantes quanto à variabilidade composicional das associações de fases óxidas, inclusões e produtos de exsolução identificados em diferentes granitos e nas metassedimentares encaixantes com níveis calcossilicatados interestratificados de Paredes e Ribeira, nomeadamente cassiterite, óxidos de titânio e fases de Nb e Ta. A variabilidade composicional em estudo foi determinada com base em 364 análises químicas quantitativas obtidas com a microssonda electrónica GEOL JXA8200 e erro analítico inferior a 2%.

2. Petrografia e química mineral

2.1. Cassiterite

Nos granitos de Paredes a cassiterite (Cs) é pouco comum e encontra-se geralmente inclusa em apatite, pirite e/ou óxidos de titânio. Os grãos são anédricos e de dimensões reduzidas sem zonamentos observáveis. Nos granitos de Ribeira, a Cs ocorre de forma disseminada, sendo substancialmente mais abundante e desenvolvendo duas gerações distintas. Os grãos Cs I, subeuédricos a anédricos, apresentam contornos irregulares e zonados, exibindo frequentes inclusões de columbo-tantalatos e revelando aspectos texturais imputáveis a corrosão química. Cs II inclui grãos de menores dimensões, tendencialmente subeuédricos, isentos de clara zonação composicional ou de corrosão tardia. O modo de ocorrência da Cs II é semelhante ao da Cs I, porém é menos abundante. Independentemente da geração de cassiterite, todos os grãos analisados são mais ricos em Fe que em Mn. Cs I apresenta padrões de zonamento concêntricos, por vezes irregulares, que traduzem enriquecimentos consideráveis em Nb, Ta e Sn. Regra geral, Ta > Nb, exceptuando os raros domínios intragrão de Cs I junto a exsoluções ou cripto-inclusões de columbo-tantalatos, onde Nb > Ta. Em amostras de Ribeira, os conteúdos em Ta_2O_5 e Nb_2O_5 dos grãos de Cs I podem atingir ≈10 wt% e ≈2 wt%, respectivamente, enquanto nos grãos de Cs II as concentrações daqueles óxidos elementares oscilam entre 1-3 wt.% e não superam ~1 wt.%, pela mesma ordem. Os valores da razão (Ta+Nb)/(Fe+Mn) são geralmente superiores a 2, sugerindo que os teores em Ta_2O_5 e Nb_2O_5 não são controlados por inclusões sólidas do tipo $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$ (Möller et al., 1988).

O principal vector de substituição nas cassiterites analisadas (I e II) é $3Sn^{4+} \rightleftharpoons R^{2+} + 2R^{5+}$, considerando negligenciáveis os teores de TiO_2. Note-se, porém, que a substituição por iões pentavalentes (aqui representados por Nb e Ta) prevalece sobre a substituição do Sn por iões divalentes (Mn e Fe).

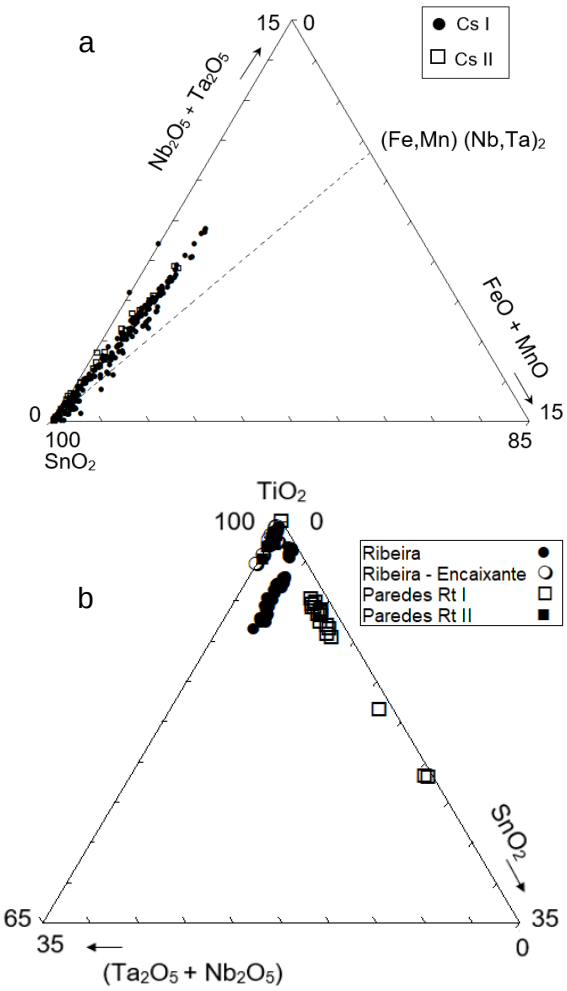


Fig. 1 – a. Expansão do diagrama ($Nb_2O_5 + Ta_2O_5$)–(FeO+MnO) – SnO_2 com as projecções triangulares da Cs I e Cs II do sector de Ribeira. b. Expansão do diagrama TiO_2 – SnO_2 – ($Ta_2O_5 + Nb_2O_5$) com as projecções triangulares das diferentes gerações e famílias de rútilo analisadas.

2.2. Fases de TiO_2

As fases de TiO_2 (possivelmente rútilo, Rt, atendendo às condições de temperatura em que se desenvolve associação mineral) ocorrem de forma disseminada, em grãos de reduzidas dimensões (≈5 µm), por vezes com inclusões de fases óxidas ricas em Zr e Th. Estas fases são particularmente abundantes nas fácies graníticas do sector de Paredes ricas em ilmenite e hematite. Neste caso particular identificam-se duas gerações de rútilo. A primeira (Rt I) é constituída por grãos anédricos frequentemente corroídos, com teores de Sn, Nb e Ta consideráveis (até ≈ 9 wt.% SnO_2, 1.6 wt.% Nb_2O_5 e ≈ 0.2 Ta_2O_5), muitas vezes exibindo inclusões de cassiterite, monazite e outras fases fosfatadas. Os grãos Rt II são de maiores dimensões (≈50-100 µm), subeuédricos a euédricos, e não se encontram zonados. Verifica-se maior profusão dos óxidos de TiO_2 no encaixante calcossilicatado, em particular nas amostras que se encontram próximas, ou mesmo cortadas, por filões ou filonetes de quartzo portadores de mineralização Sn-W. Nestes casos, os grãos Rt estão zonados, traduzindo variações nos teores de Nb, Ta e Sn. Em todos os grãos Rt analisados, Nb > Ta e, geralmente, Sn > W, excepto nos casos que tipificam ocorrências em amostras do encaixante calcossilicatado de Ribeira onde W > Sn, podendo atingir teores de ~4 wt.% WO_3. Não obstante a grande variabilidade composicional, os grãos Rt do sector de Ribeira são, regra geral, mais ricos em Nb e Ta que os de Paredes. A razão Fe/(Fe+Mn) é, geralmente, inferior a 1; porém, regista-se forte varição à escala do grão. A razão (Fe+Mn)/(Nb+Ta) é também muito variável, oscilando entre 1 e 7 nas amostras de Ribeira.

Os principais mecanismos de substituição nos grãos Rt analisados são descritos pelo vector:

$$\frac{3}{2}\mathrm{Ti}^{4+} = \mathrm{Sn}^{4+} + \frac{1}{5}(\mathrm{Nb,Ta})^{5+} + \frac{1}{6}\mathrm{W}^{6+} + \frac{2}{15}[];$$

a geração Rt I identificada no sector de Paredes é a única excepção, prevalecendo a substituição $TiO_2 \rightleftharpoons SnO_2$.

2.3. Columbo-Tantalite

As fases de Nb e Ta analisadas distribuem-se pelo campo entre Fe/Mn-tantalite e Fe/Mn-columbite no sector de Ribeira e aproximam-se do domínio Fe-columbite em Paredes. Em Paredes estas fases óxidas ocorrem sob a forma de inclusões em zircão ou como disseminações de grãos anédricos de dimensões reduzidas (≈2-5 µm). Em Ribeira, as mesmas fases óxidas surgem sob a forma de exsoluções em Cs I ou desenvolvem disseminações de grãos anédricos ou prismáticos com dimensões que podem atingir as décimas de mm. Os columbo-tantalatos exsolvidos apresentam muitas vezes zonamentos irregulares atribuídos a variações nos teores de Nb e Ta; porém, em uma das amostras (RIBS-3) identificou-se uma exsolução com zonamento concêntrico. Os grãos disseminados de columbo-tantalatos

apresentam composição relativamente homogénea.

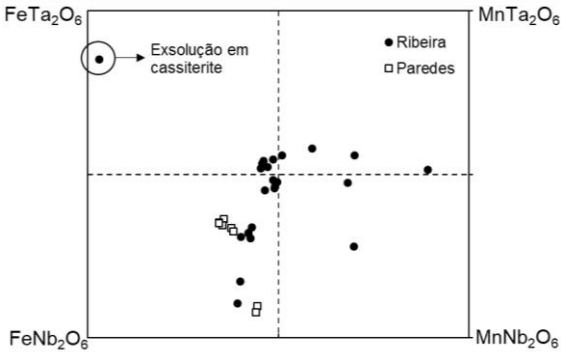


Fig. 2 – Projecção das composições dos columbo-tantalatos do sector de Ribeira e Paredes, tendo em consideração que os iões divalentes predominantes na estrutura dos grãos analisados são Fe^{2+} e Mn^{2+} e os iões pentavalentes Nb^{5+} e Ta^{5+}.

3. Considerações finais

(1) Identificam-se duas gerações de cassiterite com modos de ocorrência e composições distintas no sector de Ribeira. A Cs I apresenta teores superiores de Nb e Ta relativamente à Cs II, mantendo-se Ta > Nb como tendência geral para ambas as gerações e sectores. A razão (Ta+Nb)/(Fe+Mn) é geralmente superior a 2 e os teores de TiO_2 são mais baixos que os valores médios referidos por Neiva (1996) para as cassiterites de Argozelo. A substituição do Sn por Nb e Ta é mais significativa nas cassiterites analisadas em comparação com os dados reportados em Neiva (1996).

(2) Os grãos analisados de fases de TiO_2 apresentam regra geral Nb > Ta e Sn > W, excluindo os casos que documentam amostras do encaixante calcossilicatado do sector de Ribeira onde W > Sn (por vezes expresso sob a forma de scheelite). O Sn é tipicamente menos abundante nos grãos Rt no encaixante calcossilicatado que nas rochas graníticas. Os teores de Nb e Ta são bastante variáveis; porém, tendencialmente, as amostras de Ribeira são mais ricas nestes elementos. A razão Fe/(Fe+Mn) é geralmente inferior a 1 e a razão (Fe+Mn)/(Nb+Ta) oscila entre 1 e 7, assinalando diferenças composicionais consideráveis relativamente às análises apresentadas em Neiva (1996), bastante mais ricas em Fe e Mn.

(3) As fases de Nb e Ta, percursoras de outros óxidos (cassiterite, em particular), indiciam potencial para desenvolvimento de mineralizações em contexto granítico e, em conjunto com as fases de Ti, podem ser usadas em prospecção e pesquisa mineral como vectores ou indicadores de sistemas mineralizantes.

(4) As variações composicionais reveladas pelos diferentes grupos de óxidos sugerem o estabelecimento de percursos evolutivos algo distintos para os sistemas de Paredes, Ribeira e Argozelo, documentando ainda tendências para co-variações entre enriquecimentos de Sn-Ta(±Nb) e de W-Nb(±Ta), análogos aos verificados em outros eixos mineralizantes da Zona Centro-Ibérica.

Agradecimentos

O presente trabalho contou com o apoio logístico da EDM a quem se agradece.

References

Adam, D., Gagny, C., 1989. Contrôle struturales et magmatique de la formation de gisements d´etain-tungsténe du Trás-os-Montes oriental (Portugal). Guides pour l´exploration minière. Chron. de la Res. Min. 496, 57-74.

Brandão, J. M., da Silva, A. P., & Ribeiro, A. 1978. " Contrôle" estrutural da mineralização de estanho e volfrâmio no antiforma de Chaves-Miranda do Douro (Trás-os-Montes Oriental).

EDM. Ago. 2014 – Fev. 2016. Relatório semestral de actividades na área de Argozelo.

Derré, C., Lécolle, M., Noronha, F., Roger, G., 1982. Minéralisations a Sn-W liées aux granitoides du nord du Portugal: importance des processus magmatiques et métasomatiques hydrothermaux. Comum. Serv. Geol. Portugal, 68, 191-211.

Gomes, M. E. P., 1996. Mineralogia, petrologia e geoquímica das rochas granitóides da área de Rebordelo-Bouça-Torre de D. Chama-Agrochão e as mineralizações associadas. Unpublished Ph. D. thesis, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

Möller, P., Dulski, P., Szacki, W., Malow, G., & Riedel, E., 1988. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52(6), 1497-1503.

Neiva, A. M. R., 1996. Geochemistry of cassiterite and its inclusions and exsolution products from tin and tungsten deposits in Portugal. The Canadian Mineralogist, 34(4), 745-768.

Rodrigues, J. F. D. S., 2008. Estrutura do arco da Serra de Santa Comba-Serra da Garraia: parautóctone de Trás-os-Montes.

Thadeu, D., 1950. Relatório sobre as Minas da Ribeira.

Evolução térmica do sistema mineralizado W-Sn(-Cu) da Panasqueira (Portugal): aplicação dos geotermómetros pirite-pirrotite e arsenopirite

Thermal evolution of the W-Sn(-Cu) Panasqueira ore system (Portugal): application of pyrite-pyrrhotite and arsenopyrite geothermometers

Martins, I.[1,2]*, Mateus, A.[1,2], Figueiras, J. [1,2], Rodrigues, P.[1,2], Pinto, F.[3]

[1] Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Edifício C6, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal
[2] IDL – Instituto Dom Luiz, Edifício C1, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal
[3] Beralt Tin & Wolfram Portugal, 6225-051 Barroca Grande, Portugal
* ijmartins@fc.ul.pt

Resumo: A Panasqueira é um depósito filoniano de W-Sn(-Cu) de classe mundial hospedado em sequências metassedimentares. A recorrência de deposição dos sulfuretos durante a evolução do sistema mineralizante sugere a possibilidade de usar os geotermómetros Py-Po e Apy no reconhecimento de algumas das características T-X dos fluidos mineralizantes. A formação de Apy I durante o 1º estádio evolutivo (DSA) ocorre sob temperatura média de 498 ± 46ºC e log a_{S2} de -5.974 ± 1.944. O início do estádio evolutivo seguinte (DSB) é marcado pela deposição de Apy II sob temperatura média de 468 ± 8ºC e log a_{S2} de -5.092 ± 0.247. A deposição algo tardia de Po I deverá ter ocorrido sob temperatura mediana de 406 ± 3ºC e log a_{S2} de -6.962 ± 0.097. O 3º estádio evolutivo (DSC) inclui o desenvolvimento de Apy III sob temperatura média de 437 ± 27ºC e log a_{S2} de -5.860 ± 0.953. Estes resultados são compatíveis com outras informações obtidas por via independente, suportando a inferência de um importante episódio de rejuvenescimento magmático-hidrotermal após o principal estádio de deposição de sulfuretos.

Palavras-chave: Panasqueira, depósito filoniano, evolução térmica, química mineral, termoquímica de sulfuretos

Abstract: Panasqueira is a world-class W-Sn(-Cu) lode-type deposit hosted in metasedimentary sequences. The recurrence of sulphide deposition throughout the mineralizing system evolution suggests the possibility of use the Py-Po and Apy geothermometers to assess some of the ore-forming fluids T-X characteristics. Apy I precipitates during the 1st evolving stage (DSA) under a mean temperature of 498 ± 46ºC and log a_{S2} of -5.974 ± 1.944. The onset of the 2nd evolving stage (DSB) includes the growth of Apy II under a mean temperature of 468 ± 8ºC and log a_{S2} of -5.092 ± 0.247. The somewhat late deposition of Po I should took place under a median temperature of 406 ± 3ºC and log a_{S2} of -6.962 ± 0.097. The 3rd evolving stage (DSC) includes the development of Apy III under temperature conditions of 437 ± 27ºC and log a_{S2} of -5.860 ± 0.953. These results are consistent with other information independently compiled, supporting the inference of an important magmatic-hydrothermal rejuvenation episode after the main sulphide depositional stage.

Keywords: Panasqueira, lode-type deposit, thermal evolution, mineral chemistry, sulphide thermochemistry

1. Introduction

The Panasqueira Mine is located in the "Sn-W Iberian Metallogenic Province", which spreads mostly over the Central-Iberian Zone. It corresponds to a world-class W-Sn(-Cu) lode-type deposit of magmatic-hydrothermal origin, hosted in metasedimentary siliciclastic (flysch type) sequences intruded by Variscan granites. At present, the lodes form the largest known tungsten resource in Europe, exploited by Beralt Tin & Wolfram Portugal, S.A.

The mine area is crossed by several ENE-WSW and N-S fault zones. In the eastern domain of the mine, an aureole of contact metamorphism is easily recognized, the spotted schists indicating the existence of concealed granites, as soon confirmed by underground mining works that traversed a (deeply modified) greisenized two-mica granitic cupola.

The deposit consists of a swarm of sub-horizontal hydrothermal quartz-veins (lodes) enriched in a quite diverse mineral assemblage. The paragenetic sequence can be divided into 5 main depositional stages (DSA, DSB, DSC, DSD and FZ), indicating a polyphasic evolution that involved mineralizing fluids of different composition (Martins, 2017, and references therein).

Considering the recurrence of sulphide deposition throughout the evolution of the Panasqueira ore-system and the need of complement the existing information for each evolving stage (e.g. Kelly & Rye, 1979; Martins, 2017), the thermochemistry approach allowed by the main sulphide phases represents, at least theoretically, an important way to assess some features, such as temperature conditions and sulphur activity.

2. Methodology

Sulphide depositional temperatures were estimated using mineral chemistry data with an analytical error of 2% (totalling 187 analyses), obtained with a JEOL JXA 8200 Electron Probe Micro-Analyser (EPMA) at the Faculty of Sciences, Lisbon University.

Based on the paragenetic sequence reported in Martins (2017), the selected geothermometers were: Py-Po (Toulmin and Barton, 1964) and Apy (Kretschmar and Scott, 1976). Equilibrium reactions and the correspondent thermodynamic data were compiled from Barton (1979). According to the experimental constraints imposed to the Sph geothermobarometer (e.g. Lusk *et al.,* 1993), the latter can not be applied to the Panasqueira ores.

3. Sulphide Composition and Depositional Temperatures

3.1. Pyrite-Pyrrhotite Geothermometer

Two Po generations were identified in the Panasqueira lodes. However, in this approach, only data from Po I can be considered given its deposition along with Py. A total of 174 Po I analyses were used, displaying a sum of impuritites < 1wt%. Following the procedure reported in Toulmin and Barton (1964), based on the molar fraction of FeS (*N*FeS), Po I was formed under 399ºC ≤ T ≤ 413ºC (median value of 406 ± 3ºC) and -7.173 ≤ log a_{S2} ≤ -6.732 (median value of -6.962 ± 0.097) – Table 1.

Tab. 1 **–** Descriptive statistics of the calculated parameters for pyrrhotite I, considering the chemical analyses with sum of impurities lower than 1wt%.

	Pyrrhotite I (Σ_{imp} < 1wt%)		
	NFeS	Log a_{S2}	T (°C)
Mean	0.933	-1.635	406
Median	0.932	-1.493	406
Std. dev.	0.006	0.479	3
Minimum	0.924	-3.168	399
Maximum	0.952	-0.942	413

3.2. Arsenopyrite Geothermometer

For the Apy geothermometer only 13 from a total of 383 analyses were considered, representing three different generations (I, II and III). The selected chemical analyses of Apy II and III (both displaying textural equilibrium arrangements with Py – Martins, 2017) show Fe < 34.3wt% and As < 33at% (invariant point at 491ºC, standing as the maximum As at% and T at which Apy and Py are in equilibrium – Kretschmar and Scott, 1976). Apy analyses with As > 33at% were interpreted as a result of late re-equilibrium with Po + liquid enriched in S and As. In the case of Apy I, this kind of reasoning is hard to prove since that sulphide occurs mostly as disseminations in muscovite selvages.

Considering the data summarised in Table 2, the growth of: (i) Apy I should took place under temperature conditions of 435ºC ≤ T ≤ 554ºC (mean value of 498 ± 46ºC) and S_2 activity of -8.364 ≤ log a_{S_2} ≤ -4.094 (mean value of -5.974 ± 1.944); (ii) Apy II should have occurred under conditions of 460ºC ≤ T ≤ 479ºC (mean value of 468 ± 8ºC) and -5.368 ≤ log a_{S_2} ≤ -4.716 (mean value of -5.092 ± 0.247); and (iii) Apy III should have happened under conditions of 407ºC ≤ T ≤ 461ºC (mean value of 437 ± 27ºC) and -6.925 ≤ log a_{S_2} ≤ -4.427 (mean value of -5.860 ± 0.953).

Tab. 2 – Descriptive statistics of the calculated parameters for arsenopyrite I, II and III, considering just the chemical analyses with Fe < 34.3wt% and As at% < 33% (generations II and III).

		Mean	Median	Std. dev.	Min.	Max.
I	As at%	34.219	34.153	0.403	33.701	34.779
	T (°C)	498	502	46	435	554
	Log a_{S2}	-5.974	-5.719	1.944	-8.364	-4.094
II	As at%	32.699	32.757	0.116	32.510	32.787
	T (°C)	468	470	8	460	479
	Log a_{S2}	-5.092	-5.099	0.247	-5.368	-4.716
III	As at%	32.247	32.340	0.490	31.717	32.683
	T (°C)	437	443	27	407	461
	Log a_{S2}	-5.860	-5.842	0.953	-6.925	-4.427

3.3. log a_{S_2} vs T system evolution

The Panasqueira system evolution can be constrained with respect to log a_{S_2} and T conditions considering the available compositional data for Po and Apy (Fig. 1). From the main oxide and silicate depositional stage (DSA) to the onset of the main sulphide depositional stage (DSB) a noteworthy decrease in temperature and S_2 activity should have occurred (Fig. 1, arrow A). The stage DSB begins with Löl I precipitation (Fig. 1, lower green dashed ellipse), followed by a significant increase in S_2 activity, with no large temperature increasing (Fig. 1, arrow B), and deposition of Apy II. Afterwards, a significant decrease in temperature and S_2 activity should took place, leading to the Po I precipitation. From DSB to DSC (magmatic-hydrothermal renewal depositional stage), an increase in temperature should took place, along with an increase in S_2 activity (Fig. 1, arrow C), leading to the growth of Apy III.

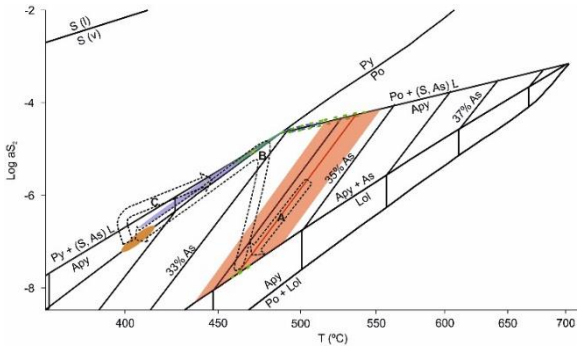


Fig. 1 – log a_{S_2} vs T projection of pyrrhotite and arsenopyrite chemical compositions in the Fe-As-S system (adapted from Kretschmar and Scott, 1976; and Sharp *et al.,* 1985). Isopleths correspond to As atomic % in arsenopyrite. Red, green and blue areas represent the compositional ranges of generations I, II and III of arsenopyrite, respectively. Orange ellipse represent the pyrrhotite I composition. Upper dashed green and blue ellipses correspond to analyses with As at.% > 33% of arsenopyrite II and III, respectively.

4. Discussion and Conclusion

The evolution of Panasqueira system can be described as a function of different mixing ratios between magmatic-derived fluids and metamorphic-derived and/or meteoric-derived fluids, as indicated by stable isotope and fluid inclusions data (Kelly & Rye, 1979; Turpin *et al.,* 1981; Bussink, 1984; Polya, 1989; Noronha, 1999 and Codeço *et al.,* 2017). The initial stage of DSA is characterized by a mixture with important contribution of magmatic-derived fluids, from the tourmalinization event to the evolving step where Cst I deposition occurred. The tourmalinization event took place under 404ºC < $T_{tourmalinization}$ < 549ºC (Codeço *et al.,* 2017). Apy I is concurrent with Cst I (Martins, 2017), and its formation temperature ranges from 554ºC to 435ºC (mean value of 498 ± 46ºC). The deposition of Wfm I indicates an increasingly predominance of contributions from metamorphic-derived fluids, and data from fluid inclusions in Qz and Wfm point to minimum temperature conditions (which are not pressure-corrected) ranging from 360ºC to 230ºC for the final stage of DSA.

DSB is characterized by a predominance of metamorphic-derived and/or meteoric-derived fluids; depositional temperatures between 300ºC and 250ºC were estimated from isotope values calculated for fluids in equilibrium with Py IIb, Po I and Sph II. Temperatures obtained for DSB using the

Py-Po and Apy geothermometers are significantly different from those calculated from δD_f and $\delta^{18}O_f$ isotopes. The formation of Apy II should took place under temperature conditions in the range 460ºC ≤ T ≤ 479ºC (mean value of 468 ± 8ºC), consistent with the values reported in Jacques & Pascal (2017) for the Apy classified by them as first generation (438 ± 44ºC). Po I compositional features indicate temperature values ranging from 413ºC to 399ºC (median value of 406 ± 3ºC). At the end of DSB chlorite II occurs and its composition allows the estimation of a mean depositional temperature of 275 ± 55ºC (according to the numerical approach in Boudelle *et al.,* 2013).

There is a significant new contribution of magmatic-derived and/or metamorphic-derived fluids at the onset of DSC and the depositional temperatures obtained for this stage are scattered in the interval 250ºC < T < 280ºC (δD_f and $\delta^{18}O_f$ isotopic values estimated for fluids in equilibrium with Mrc I + Py III, Ccp II and Sd II). The composition of Apy III, precipitating before all the aforementioned sulphides, points to temperature conditions ranging from 461ºC to 407ºC (mean value of 437 ± 27ºC); this is compatible with the T range reported in Jacques & Pascal (2017) for the Apy classified by them as second generation (412 ± 36ºC). During DSD (the so-called main carbonate stage), mineralizing fluids were dominated by meteoric-derived sources and depositional temperatures decreased significantly to 100ºC < T < 120ºC, as indicated by the isotopic data gathered in dolomite Ia and/or Ib and calcite I.

Acknowledgements

This work is a contribution of project NewOreS (ERA-MIN/0001/2014), also supported by the FCT grant UID/GEO/50019/2019 – Instituto Dom Luiz.

References

Barton Jr., Paul B. and Skinner, Brian J., 1979. Sulfide Mineral Stabilities. In: Barnes HL (2nd ed.). Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Wiley, John and Sons, New York, 278-403.

Boudelle, F., Parra, T., Chopin, C., Beyssac, O., 2013. A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. Contrib. Mineral. Petrol. 165(4), 723-735.

Bussink, R., 1984. Geochemistry of the Panasqueira tungsten-tin deposit, Portugal. PhD thesis, Instituut voor Aardwetenschappen der Rijksuniversiteit te Utrecht, 170 p.

Codeço, M., Weis, P., Trumbull, R., Pinto, F., Lecumberri-Sanchez, P., Wilke, F., 2017. Chemical and boron isotopic composition of hydrothermal tourmaline from the Panasqueira W-Sn-Cu deposit, Portugal. Chem. Geol. 468, 1-16.

Jacques, L. and Pascal, C., 2017. Full paleostress tensor reconstruction using quartz veins of Panasqueira Mine, central Portugal; part I: paleopressure determination. Jorn. Struct. Geol. 102, 58-74.

Kelly, W. and Rye, R., 1979. Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. Econ. Geol. 74(8), 1721-1822.

Kretschmar, U. and Scott, S., 1976. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. Can. Mineral. 14(3), 364-386.

Lusk, J., Scott, S. and Ford, C., 1993. Phase relations in the Fe-Zn-S system to 5 Kbars and temperatures between 325º and 150º C. Econ. Geol. 88(7), 1880-1903.

Martins, I., 2017. Microanálise elementar de sulfuretos, sulfossais e carbonatos constituintes das associações polifásicas que preenchem os sistemas filonianos de W(-Sn) suporte da mina da Panasqueira (Portugal): reconhecimento de marcadores metalogenéticos. Unpublished MSc thesis, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 146 p.

Noronha, F., 1999. Jazigos filonianos hidrotermais de estanho e volfrâmio. Considerações acerca da sua génese. Oral Presentation – 1º Colóquio "Jazigos minerais metálicos de Portugal". Academica de Ciências de Lisboa, 1-19.

Polya, D., 1989. Chemistry of the main-stage ore-forming fluids of the Panasqueira W-Cu (Ag-)Sn deposit, Portugal; implications for models of ore genesis. Econ. Geol. 84(5), 1134-1152.

Sharp, Z., Essene, E., Kelly, W., 1985. A re-examination of the arsenopyrite geothermometer, pressure considerations and applications to natural assemblages. Can. Mineral. 23(4), 517-534.

Toulmin, P., Barton Jr., P., 1964. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. Geoch. et Cosmoch. Acta. 28(5), 641-671.

Turpin, L., Ramboz, C., Sheppard, S., 1981. Chemical and isotopic evolution of the fluids in the Sn-W deposit, Panasqueira, Portugal. Terra Cognite. 1, 42 p.

Cassiterites de diferentes idades como prova de vários períodos de deposição na Província Metalogénica Estano-Tungstífera Portuguesa

Cassiterites with different ages as proof of several deposition periods in the Portuguese Tin-Tungsten Metallogenic Province

Noronha, F.[1]*, Ramos, V.[1], Leal, S.[1], Filipe P.[2], Zhang, R.[3]

[1] Instituto de Ciências da Terra – Pólo Porto, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal
[2] Beralt Tin & Wolfram S.A., Geology Department, Panasqueira, Portugal
[3] State Key Laboratory for Mineral Deposits Research Nanjing University, Nanjing 210093, China
* fmnoronh@fc.up.pt

Resumo: Com este trabalho pretende-se contribuir para a determinação da idade das mineralizações de Sn da "Província Metalogénica Estano-Tungstífera" datando cassiterites com ablação laser U-Pb. O conteúdo em U das cassiterites é variável e as idades variam no amplo intervalo dos 331 aos 295 Ma. Algumas amostras exibem grandes erros analíticos (Gonçalo 295±21 Ma; Pedra Alta (Argemela) 328±18 Ma e Seixoso 316±13 Ma), mas outras revelam pequenos erros analíticos (Panasqueira 303±3,3 Ma e 301±4,2 Ma; Vieiros 310±6 Ma; Ervedosa 318,8±5,6 Ma; e Montesinho 331±5,6 Ma). Existiram quatro estádios de deposição de cassiterite: I) o mais precoce (≈331 Ma), em veios de quartzo em leucogranitos deformados ricos em moscovite (mos); II) 318,8±5,6 Ma, em veios de quartzo no exocontacto de granitos de duas micas; III) 310±6 Ma, em pegmatitos no exocontacto de leucogranitos biotítico-moscovíticos; IV) em filões no jazigo W-Sn da Panasqueira. Num período de cerca de 30 Ma ocorreram várias expressões de granitos com metais raros, sincolisionais, e mineralizações associadas, sendo a mais antiga contemporânea do metamorfismo regional e a mais recente com cerca de 300 Ma na Panasqueira.

Palavras-chave: Idades U-Pb, cassiterites, filões de quartzo, pegmatitos

Abstract: This work intends to contribute to the estimation of Sn mineralization ages in the "Tin-Tungsten Metallogenic Province" by means of laser ablation U-Pb isotopic dating in cassiterites. The U content in cassiterites is variable and the ages widely range from 331 to 295 Ma. Some samples exhibit large analytical errors (Gonçalo 295±21 Ma; Pedra Alta (Argemela) 328±18 Ma and Seixoso 316±13 Ma), but others display rather small analytical errors (Panasqueira 303±3,3 Ma and 301±4,2 Ma; Vieiros 310±6 Ma; Ervedosa 318,8±5,6 Ma; and Montesinho 331±5,6 Ma). Four stages of cassiterite deposition can be defined: I) the older (≈331 Ma), in quartz veins in muscovite (mus)-rich deformed granites; II) 318,8±5,6 Ma, in quartz veins in the exocontact of two-mica granites (mus>biotite (bi)); III) 310±6 Ma, in pegmatites in the exocontact of leucogranites (bi=mus); IV) in veins of the W-Sn Panasqueira deposit. A cycle of about 30 Ma characterizes the range of ages of the syncollisional granitic magmatism and associated mineralizations, being the oldest one concurrent with the regional metamorphism and the most recent with ca.300 Ma at Panasqueira.

Keywords: U-Pb ages, cassiterites, quartz veins, pegmatites

1. Introdução

A cadeia Varisca resultou da colisão dos continentes Laurússia e Gondwana, e é caracterizada por várias zonas geotectónicas com características paleogeográficas, tectónicas, metamó-rficas e magmáticas específicas. A Zona Centro-Ibérica (ZCI) e a Zona da Galiza-Trás-os-Montes (ZGTM) correspondem às zonas mais internas do orógeno ibérico varisco e a maior parte das rochas que nelas afloram são metassedimentos, com idades desde o Precâmbrico Superior ao Devónico, e granitos (Ribeiro et al. 1990).

A "Província metalogénica estano-tungstífera" (PMET) está situada no ramo SW da cadeia Varisca Europeia e estende-se da Galiza (NW Espanha) a Castela-Leão, centro-oeste da Espanha, passando pelo norte e centro de Portugal, na ZGTM e ZCI (Fig. 1).

Desde os anos 70 que é reconhecido que o plutonismo granítico ocorreu em vários episódios desde ca. 360 Ma aos ca. 280 Ma, distribuindo-se por dois grupos principais: i) granitos mesocrustais ou granitos de duas micas (tipo S); ii) granitos basicrustais ou granitos biotíticos (Ferreira et al. 1987). A partir as idades U-Pb em zircões considera-se que os granitos tipo S colisionais têm idades que variam entre os 336 a 306 Ma podendo distinguir-se três subgrupos: 331-321 Ma, 317-315 Ma e 311-310 Ma; os granitos pós-colisionais possuem idades entre 306 a 287 Ma (Neiva et al. 2012 e Pereira et al. 2018 e referências neles contidas).

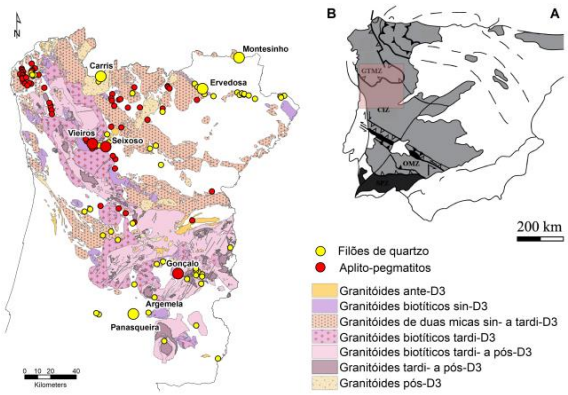


Fig. 1 – A - Zonas geotectónicas da Cadeia Varisca Iberica. B - Distribuição dos jazigos hipogénicos de estanho e das rochas granitóides no Norte e Centro de Portugal (Carta geológica de Portugal modificada à escala 1/500.000 LNEG).

A idade das mineralizações de Sn-W é ainda motivo de debate, pois os dados referentes à idade dos eventos mineralizantes são muito escassos e de difícil interpretação. Com este trabalho pretende-se contribuir com alguns dados mais exatos sobre as idades de deposição do minério de estanho, através da datação por ablação laser U-Pb de cassiterites provenientes de jazigos de diferentes tipos.

2. Geologia

Os jazigos hipogénicos com cassiterite da PMET são de dois tipos: aplito-pegmatitos com cassiterite; e filões de quartzo (e/ou stockworks) com cassiterite e poucos ou nenhuns tungstatos; com cassiterite e volframite (e/ou scheelite) e com volframite e cassiterite.

Os pegmatitos foram muito explorados na ZGTM e estão encaixados em metassedimentos e associados a granitos tipo S. Os pegmatitos da área de Vieiros-Seixoso são exemplos de pegmatitos no exocontato de leucogranitos com biotite e moscovite.

Na ZCI, os pegmatitos ocorrem em soleiras encaixadas no granito biotítico porfiróide, de grão grosseiro, cuja idade U-Pb em zircões é de 310,1±4,3 Ma como acontece, por exemplo, na região de Gonçalo e de Seia (Neiva et al. 2009).

Os filões de quartzo só com cassiterite, ou com cassiterite predominante, ocorrem nomeadamente em Montesinho e Ervedosa. Em Montesinho, a maior parte dos filões mineralizados ocorrem encaixados em xistos negros do Ordovícico e uma pequena parte no leucogranito de duas micas deformado de Montesinho. Em Ervedosa a mineralização localiza-se essencialmente em filonetes que cortam o granito de duas micas deformado (327±9 Ma; Gomes e Neiva 2001). Na antiga mina da Argemela (Castelo Branco) a mineralização ocorre em filões de quartzo e ambligonite subverticais, encaixados em xistos do Complexo Xisto-Grauváquico (CXG) e nas zonas de contacto ambligonite-quartzo ocorrem minerais posteriores, nomeadamente, a cassiterite, moscovite, arsenopirite, estanite, calcopirite, pirite e pirrotite. Os filões de quartzo com volframite e cassiterite estão bem representados, por exemplo, em Argozelo (Vimioso), Vale das Gatas (Sabrosa), Re-

goufe (Arouca) e na Panasqueira. Neste último caso, o jazigo é constituído por um abundante número de filões sub-horizontais encaixados em xistos do CXG. Os trabalhos subterrâneos intersectaram uma cúpula de greisen no topo de um maciço granítico de maiores dimensões só cortado por sondagens. O greisen é anterior aos filões de quartzo cuja associação mineral revela uma série de estádios de deposição separados no tempo por episódios de fracturação (Kelly e Rye 1979). A cassiterite é um dos primeiros minerais e, geralmente, é contemporânea de quartzo, moscovite e topázio.

3. Amostragem e métodos analíticos

Procedeu-se a uma seleção de cristais de cassiterite provenientes de jazigos de diferentes tipos. Os exemplos escolhidos foram os seguintes: duas minas em laboração [a) Mina de W-Sn da Panasqueira; b) Pegmatito litinífero de Gonçalo] e amostras da coleção mineralógica do Museu do LNEG (S. Mamede Infesta), Portugal (c), colhidas nas antigas minas de Montesinho, Vieiros, Seixoso, Ervedosa e Pedra Alta (Argemela).

A análise isotópica U-Pb e de elementos traço das cassiterites foi realizada com LA - ICPMS no "CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny", GIG-CAS, Guangzhou, China. O sistema consiste de um espectrómetro ICP-MS Agilent 7900 acoplado a um laser Resonetics Resolution S-155. Os grãos de cassiterite foram analisados utilizando uma densidade de energia laser de 4 J/cm^2, um tamanho de ponto de 74 μm e uma taxa de repetição de 6 Hz. O padrão NIST SRM 610 e o padrão interno de cassiterite AY-4 (158,2±0,4 Ma) foram usados na calibração isotópica e elementar, respetivamente. O tratamento de dados brutos foi realizado "off-line" pelo software ICPMSDataCal. A incerteza de uma população simples, da razão do material de referência AY-4 e as incertezas das constantes de decaimento foram projetadas para os resultados finais das amostras utilizando ICPMSDataCal. As incertezas de dados para as razões isotópicas nas amostras são 1σ. Para calcular as idades U-Pb e traçar os gráficos de concórdia e os diagramas de idade $^{206}Pb/^{238}U$ foi usado o Isoplot 4.0.

4. Resultados

Os teores de U das cassiterites analisados são variáveis. As idades U-Pb variam num intervalo amplo de 331 a 295 Ma. Algumas amostras com baixo teor de U exibem grandes erros analíticos (2 σ): Gonçalo: 295±21 Ma; Seixoso: 316±13 Ma e Pedra Alta: 328±18 Ma. No entanto, existem amostras com pequenos erros analíticos (2 σ): Panasqueira (303±3,3 e 301±4,2 Ma); Vieiros (310±6 Ma); Ervedosa (318,8±5,6 Ma) e Montesinho (331±5,6 Ma).

5. Discussão e conclusões

Estudos realizados no centro de Portugal indicaram uma estreita relação espacial com granitos biotíticos tardi- a pós-D3 e as mineralizaçãoes de Sn e/ou W. No entanto, estudos no norte de Portugal indicaram uma estreita relação espacial com granitos de duas micas sin-D3 com filões pegmatíticos (Schermerhorn 1981; Ribeiro e Pereira 1982). Priem e Den Tex (1984) indicaram uma idade Rb-Sr de 307±3 Ma para um pegmatito deformado com estanho no exocontato do granito de duas micas de Vila Real com 304±2 Ma.

Snee et al. (1988) dataram a circulação de fluidos utilizando ^{40}Ar-^{39}Ar em moscovites de filões e do greisen do jazigo da Panasqueira e encontraram idades entre 296,3±0,8 e 291,6±0,8 Ma. Porém, a idade Rb-Sr (rocha total) do granito com duas micas cortado por sondagens é 289±4 Ma (Priem e Den Tex 1984).

Lima et al. (2013) determinaram datações U-Pb de columbite-tantalites do campo pegmatítico de Seixoso-Vieiros e encontraram uma idade de 301±4 Ma para Vieiros e 316±9 Ma em núcleos de dois grãos com baixas concentrações em U.

As mineralizações de W-Sn-Mo de Carris (Gerês) são posteriores aos granitos 280±5 Ma e as idades Re-Os na molibdenite são de 279±1,2 Ma a 280,3±1,2 Ma (Moura et al. 2014).

Anomalias de fluxo de calor foram desenvolvidas, até, pelo menos aos, 280 Ma. Este regime de fluxo de calor proporcionou uma extensa atividade hidrotermal em toda a crosta, envolvendo fontes distintas de fluidos em condições de P-T sucessivamente mais baixas ao longo de um contínuo que alimentou sistemas hidrotermais de longa duração (Mateus e

Noronha 2010). A um primeiro ciclo de cerca de 30 Ma estão associados diferentes períodos de mineralização. Ao segundo ciclo correspondem jazigos de W (Cu, Mo, Bi, Sn) relacionados ao magmatismo pós-colisional onde a cassiterite é escassa (Noronha 2017).

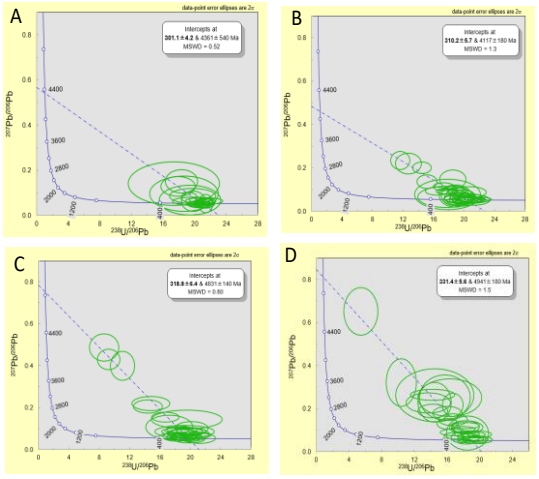


Fig. 2 – Diagramas Concordia U-Pb (erro 2σ) de cassiterites: Panasqueira (A); Vieiros (B); Ervedosa (C); Montesinho (D).

Com estes novos resultados, confirma-se a existência de diferentes períodos de mineralização de Sn do primeiro ciclo e relacionados com granitos colisionais. Considerando que a mineralização de Sn mais antiga tem uma idade de 331 Ma, e que é contemporânea do metamorfismo orogénico responsável pela anatexia crustal, é possível assumir a existência de uma crosta média especializada responsável pelos granitos do tipo S especializados. A cassiterite mais jovem está representada nos filões da Panasqueira, já como resultado de um rápido levantamento crustal (ca. 300 Ma).

Agradecimentos

F. Noronha e V. Ramos agradecem ao Projeto ESMIMET (Ref. 0284_ESMIMET_3_E), co-financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do Programa Interreg V-A Espanha-Portugal (POCTEP). Ao LNEG pela cedência de amostras. Aos dois revisores, Prof. Antonio Mateus e a um anónimo pelas achegas que valorizaram o resumo.

Referências

Ferreira, N., Iglesias, M., Noronha, F., et al. 1987. Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmico. In: Geologia de los Granitóides y Rocas asociadas dei Macizo Hespérico, 37-51.

Gomes, M.E.P., Neiva, A. 2001. Mineralogical and geochemical characteristics of tinbearing quartz veins, Ervedosa deposit, Northern Portugal. Bol Soc Esp Min 24, 99-116.

Kelly, W.C., Rye, R.O. 1979. Geologic, fluid inclusions and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. Econ Geol 74, 1721-1822.

Lima, A., Mendes, L., Melleton, J., et al. 2013. Seixoso-Vieiros Rare Element Pegmatite Field: Dating the Mineralizing Events. 6th PEG 2013: 77-78.

Mateus, A., Noronha, F. 2010. Sistemas mineralizantes epigenéticos na Zona Centro Ibérica; expressão da estruturação orogénica Meso- a Tardi-Varisca. Ciências Geológicas: Ensino, Investigação e sua História, Geologia Aplicada II, 47-61.

Moura, A., Dória, A., Neiva, A.M.R., et al. 2014. Metallogenesis at the Carris W-Mo-Sn deposit (Gerês, Portugal): Constraints from fluid inclusions, mineral geochemistry, Re-Os and He-Ar isotopes. Ore Geol Rev 56, 73-93.

Neiva, A., Williams, I.S., Ramos, J.M.F., et al. 2009. Geochemical and isotopic constrains on the petrogenesis of Early Ordovician granodiorite and variscan two micas granites from Gouveia area, central Portugal. Lithos 111, 186-202.

Neiva, A., Williams, I.S., Lima, S.M., et al. 2012. U-Pb and $^{39}Ar/^{40}Ar$ data constraining the ages of the source, emplacement and recrystallization/ cooling events from late- to post-D3 Variscan granites of the Gouveia area, central Portugal. Lithos 153, 72-83.

Noronha, F. 2017. Fluids and Variscan metallogenesis in granite related systems in Portugal. Procedia Earth Planet Sci 17, 1-4.

Pereira, M.F., Díez Fernández, R., Gama, C., et al. 2018. S-type granite generation and emplacement during a regional switch from extensional to contractional deformation (Central Iberian Zone, Iberian autochthonous domain, Variscan Orogeny). Int J Earth Sci (Geol Rundsch) 107, 251-267.

Priem, H.N.A., Den Tex, E. 1984. Tracing crustal evolution in the NW Iberian Peninsula through the Rb-Sr and U-Pb systematics of Paleozoic granitoids: a review. Phys Earth Planet Int 35, 121-130.

Ribeiro, R., Pereira, E., Dias, R. 1990. Structure of the Northwest of the Iberian Peninsula. In: Dallmeyer, R.D., Martinez Garcia, E. (Eds). Pre-Mesozoic Geology of Iberia, Springer-Verlag, Berlim, 220-236.

Ribeiro, A., Pereira, E. 1982. Controlos paleogeográficos, petrológicos e estruturais na génese dos jazigos portugueses de estanho e volfrâmio. Geonovas 3, 23-31.

Schermerhorn, L.J. 1981. Framework and evolution of hercynian mineralization in the Iberian meseta. Leidse Geol Med 52, 1, 23-56.

Snee, L.W., Sutter, J.F., Kelly, W.C. 1988. Thermochronoloy of economic mineral deposits: dating the stager of mineralization at Panasqueira, Portugal, by high precious $^{40}Ar/^{39}Ar$ age spectrum techniques on muscovite. Econ Geol 83, 335-354.

Granitóides tardi-orogénicos Variscos do Norte e Centro de Portugal: suscetibilidade magnética, série magnetite/ilmenite e potencial metalogénico

Late-orogenic Variscan granitoids from N and Centre of Portugal: magnetic susceptibility, magnetite/ilmenite series and metallogenic potential

Gonçalves, A.[1]*, Sant'Ovaia, H.[1], Noronha, F.[1]

[1] Instituto de Ciências da Terra (Polo Porto), Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo alegre, s/n, 4169-007 Massarelos, Porto, Portugal
* ana.goncalves@fc.up.pt

Resumo: Granitóides tardi-orogénicos Variscos foram estudados do ponto de vista do comportamento magnético, condições de génese e ascensão dos magmas e potencial metalogénico. Para tal foram utilizados valores de suscetibilidade magnética (K_m) e análises químicas de rocha total recolhidos da literatura publicada. A K_m permitiu verificar a existência de diferentes comportamentos magnéticos: (i) puramente paramagnéticos – "*ilmenite-series"*; (ii) puramente ferromagnéticos – "*magnetite-series*"; e, (iii) compósitos que variam desde para- a ferromagnéticos. A relação entre as condições redutoras (Fe_2O_3/FeO<0.4) e oxidantes (Fe_2O_3/FeO>0.4) e as séries graníticas tipo ilmenite e tipo magnetite definidas pela K_m, respetivamente, é, geralmente, direta. Granitos biotíticos peraluminosos do tipo-ilmenite apresentam maiores afinidades para a geração de depósitos metálicos de Sn do que W.

Palavras-chave: granitóides tardi-orogénicos, suscetibilidade magnética, condições oxidantes/redutoras, mineralizações

Abstract: Late-orogenic Variscan granitoids were studied from the standpoint of its magnetic behavior, conditions of genesis and ascent of magmas and its metallogenic potential. In order to achieve these aims, were used the magnetic susceptibility values (K_m) and whole rock geochemical analysis collected in the literature. The magnetic susceptibility allowed to verify the existence of distinct magnetic behaviors: (i) purely paramagnetic - ilmenite-series; (ii) purely ferromagnetic – magnetite-series; and, (iii) composite which varies from para- to ferromagnetic. The relationship between reduced (Fe_2O_3/FeO<0.4) and oxidized (Fe_2O_3/FeO>0.4) conditions and the ilmenite and magnetite series, respectively, is, generally, straightforward. Peraluminous biotite granites have higher affinities for the generation of Sn metallic deposits than W.

Keywords: late-orogenic granitoids, magnetic susceptibility, oxidized/reduced conditions, mineralizations

1. Introdução

A geração, ascensão e cristalização de magmas graníticos desempenham um contributo fulcral na formação de concentrações metálicas. A subdivisão dos granitóides em "magnetite-series" e "ilmenie-series" (Ishihara, 1977) consiste numa classificação baseada nas propriedades magnéticas. Assim, granitos do tipo-magnetite contêm 0,1-2 vol.% de magnetite, e do tipo-ilmenite os que contêm pelo menos 0,1 vol.% de ilmenite. A ocorrência destes óxidos está diretamente relacionada com as condições *redox* presentes desde a geração até a ascenção do magma. Na "magnetite-series" os magmas são gerados em condições oxidantes, nas "ilmenite-series" os magmas tendem a formar-se em ambientes redutores. A avaliação da K_m tem vindo a ser aplicada para a identificação destas duas séries. Assim, é possível definir dois comportamentos magnéticos distintos: o paramagnético (K_m < 1000 µSI) típico de granitos com ilmenite e, o ferromagnético (K_m ≥ 1000 µSI) que corresponde aos granitos com magnetite (Bouchez, 1997). Neste trabalho foi realizada uma compilação de análises químicas de rocha total (elementos maiores e menores) e de K_m, com o objetivo de contribuir para uma melhor compreensão da relação entre as assinaturas geoquímicas, os comportamentos magnéticos e as potencialidades metalogénicas destes granitóides.

2. Contexto geológico

No N e Centro de Portugal é caraterizada pela ocorrência de granitos variscos intrusivos em sequências metassedimentares de diferentes idades. Estes subdividem-se em: (1) granitos de duas micas peraluminosos resultantes de magmas ricos em água de origem mesocrustal; e (2) granitos biotíticos originários de magmas pobres em água formados em níveis crustais mais profundos. Os granitos, função do momento em que foram gerados encontram-se subdivididos em: ante-D_3 (331-321 Ma), ante- a sin-D_3 (317-315 Ma), sin-D_3 (311-310 Ma), tardi-D_3 (310-305), tardi-pós-D_3 (305-290 Ma) e pós-D_3 (290-280 Ma) (Ferreira et al., 1987; Neiva et al., 2012; Pereira et al., 2018). As mineralizações de Sn ocorrem principalmente em aplito-pegmatitos e/ou em filões de quartzo associados a granitos de duas micas ou de granitos com duas micas diferenciados de granitos biotiticos; enquanto que, as de W (Mo, Sn) ocorrem em filões hidrotermais associados a granitos biotíticos e seus diferenciados. A distinção entre granitos biotíticos e seus diferenciados é que os primeiros apresentam biotite e, eventualmente, raras moscovite I e II (bt >> ms); ao passo que os segundos apresentam ms >> bt e razões de A/CNK altas uma vez que há ms II pós-magmática. Neste trabalho focar-nos-emos no estudo de granitos biotíticos diferenciados e não diferenciados, pobres em água, oito pós-D_3, e um tardi a pós-D_3 (CVP) (Tab. 1).

Tab. 1 – Principais caraterísticas dos granitóides em estudo. CVP: Caria-Vila da Ponte; Lop – Lamas Olo periférica; Loc – Lamas Olo Central; VPA: Vila Pouca Aguiar; PS – Pedras Salgadas; AFC – Águas-Frias-Chaves; LAV – Lavadores; EM – Esmolfe-Matança; FN – Freixo Numão.

Plutão	**Idade (Ma) | Fácies | Mineralogia/ Textura | A/CNK**	
Caria-Vila da Ponte	301,2±1,2 (Costa, 2011) | CVP | Gr. biotítico de grão médio com tendência porfiróide. | 1,43	
Lamas de Olo	297,19± 0,73 (Helal, 1992)	Lop| Gr. biotítico, grão médio a grosseiro porfiróide. | 1,53; 1,74 Loc | Gr. com duas micas, grão fino a médio com tendência porfiróide. | 1,44
Vila Pouca de Aguiar	298±9,1 (Martins et al., 2011)	VPA | Gr. biotítico, grão médio a fino porfiróide. | 1,39 PS | Monzogranito biotítico, grão fino a médio. | 1,41
Águas-Frias-Chaves	299±3 (Martins et al., 2011) | AFC | Gr. biotítico, grão grosseiro, porfiróide. | 1,44	
Lavadores	298±11 (Neiva, 2002) | LAV | Gr. biotítico, grão grosseiro, porfiróide. | 1,35	
Esmolfe-Matança	298±11 (Azevedo e Nolan, 1998) | EM | Gr. com duas micas, grão médio, tendência porfiróide. | 1,44	
Gerês	280±5 (Jaques et al., 2016) | Gerês | Gr. biotítico, grão médio a grosseiro, porfiróide. | 1,38 280±5 (Jaques et al., 2016) | Carris | Gr. biotítico, grão fino, porfiróide, por vezes episienito. | 1,41	
Freixo de Numão	253±19 (Ferreira da Silva e Ribeiro, 1991) | FN | Gr. biotítico, grão médio a grosseiro, porfiróide. | 1,75	
Monção	296±3 (Ribeiro e Moreira, 1986) | Monção | Gr. biotítico, grão grosseiro, porfiróide. | 1,44	

3. Metodologia

Este estudo sumariza *ca*. 150 análises químicas em rocha total de elementos

maiores e menores de nove maciços graníticos. De notar, que as análises químicas e as K_m médias foram compiladas de estudos anteriores (Cruz et al., 2016; Sant'Ovaia et al., 2013; Gonçalves et al., 2019). As medições de ASM foram realizadas no ICT (Porto) - DGAOT-FCUP.

4. Resultados

4.1. Suscetibilidade Magnética

Com base na sua K_m, podem considerar-se: granitóides puramente paramagnéticos do tipo-ilmenite, CVP, VPA, PS, AFC, EM, Gerês, Carris e Monção; granitóides puramente ferromagnéticos tipo-magnetite, LAV; e, granitóides compósitos, caso do de Lamas de Olo, com K_m que variam do para- ao ferromagnético, Loc e Lop, respetivamente (Fig. 1).

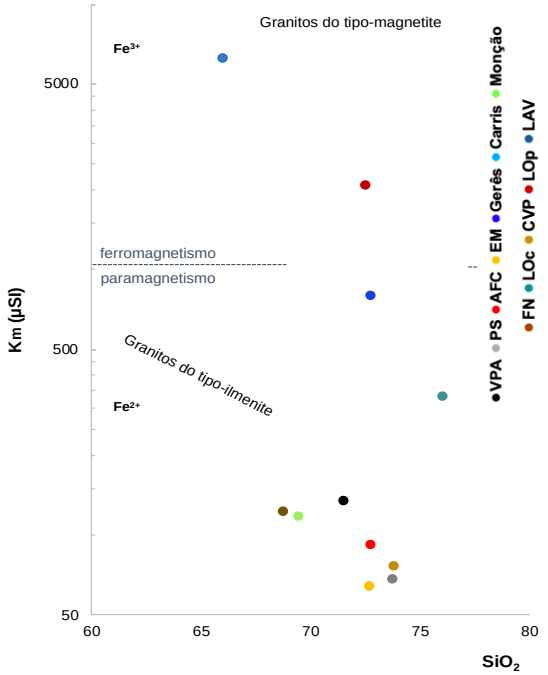


Fig. 1-Comportamentos magnéticos com base na relação SiO_2 (wt. %) *versus* K_m (µSI).

4.2. Condições redox

A relação entre as condições *redox* e o tipo de óxidos de Fe presentes na composição mineralógica do granito é, geralmente, direta. As condições oxidantes associam-se a granitos com magnetite e as reduzidas a granitos com ilmenite. Contudo, esta relação "linear" não se verifica para todos os granitos em estudo. A grande maioria dos granitóides classificados como tipo-ilmenite dispõem-se no domínio redutor (Fig. 2). Contudo, FN, Monção, CVP apesar de serem puramente paramagnéticos dispõem-se no campo oxidante. LAV localiza-se no domínio oxidante de acordo com a sua afinidade à série magnetítica. Em contrapartida, LOp ainda que apresente comportamento ferromagnético localiza-se no campo redutor. Os resultados obtidos a partir de razões de elementos químicos não estão de acordo com as condições *redox* definidas pelos valores de K_m.

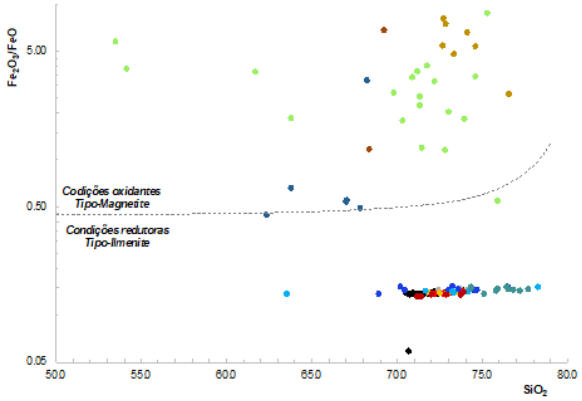


Fig. 2-Domínios oxidantes e redutores de acordo com a relação SiO_2 (wt. %) *versus* Fe_2O_3/FeO. *Simbologia igual à apresentada na Figura 1.

4.3. Implicações metalogénicas

A representação das razões Rb/Sr *versus* W (Fig. 3a) e Ba/Rb *versus* Sn (Fig. 3b) permitem verificar o grau e diferenciação dos granitos e, consequentemente, a sua potencialidade como geradores de mineralizações de Sn e/ou W.

A observação da variação das variáveis permite verificar que, para o caso do Sn, quando diminui a razão Ba/Rb o teor em Sn aumenta. Assim, verifica-se uma proporcionalidade inversa entre estes. De notar que a diminuição de Ba/Rb evidencia o aumento do grau de diferenciação. Considerando estas evidências, sugere-se que o Sn tende a concentrar durante os processos de diferenciação magmática. Em contrapartida, o aumento da razão Rb/Sr (congruente com o aumento da diferenciação) não evidencia o aumento do teor de W, sugerindo que este não tende a concentrar durante a diferenciação magmática. Assim, no que diz respeito a especialização esta só é evidente para o caso do Sn pois para o caso do W os teores são, maioritariamente, < 10ppm.

5. Conclusões

A realização deste estudo permitiu verificar que: (i) a K_m permite identificar se os granitos são do tipo ilmenite ou magnetite; (ii) a caraterização das condições *redox* por via do estudo de K_m nem sempre é coincidente com a que é obtida através dos dados geoquímicos uma vez que estes últimos correspondem a valores relativos à rocha total; (iii) granitos biotíticos peraluminosos do tipo-ilmenite apresentam maiores afinidades para a geração de depósitos metálicos de Sn do que W.

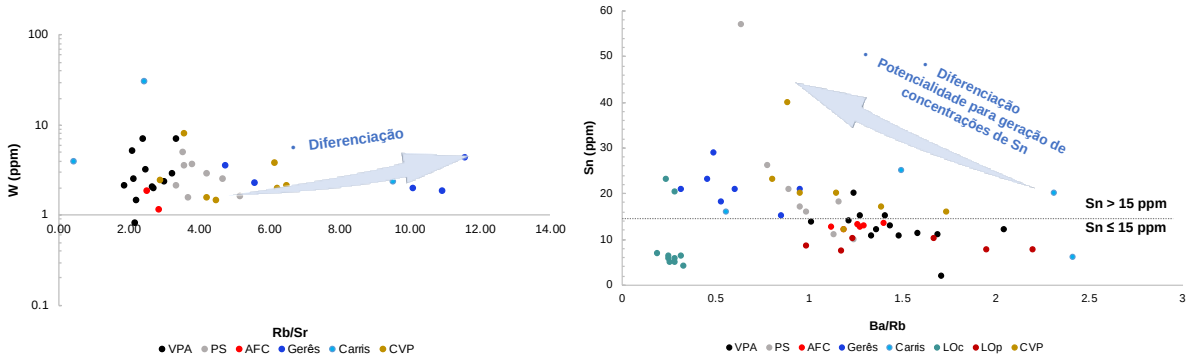


Fig. 3-(a) Relação entre a razão Rb/Sr *versus* W (ppm). (b) Relação entre a razão Ba/Rb *versus* Sn (ppm).

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela FCT (SFRH/BD/115324/2016). Os autores agradecem ao DGAOT-FCUP e ao ICT (Pólo Porto) através do Projeto COMPETE 2020 (UID/GEO/04683/2013) de ref. POCI-01-0145-FEDER-007690. Os autores agradecem as sugestões dos revisores.

Referências

Azevedo, M.R., Nolan, J., 1998. Hercynian late-post-tectonic granitic rocks from the Fornos de Algodres area (Northern Central Portugal). Lithos 44, 1-20.

Bouchez, J.L., 1997. Granite is never isotropic: an introduction to AMS studies of granitic rocks. In: Bouchez, J.L., Hutton, D.H.W., Stephens, W.E. (Eds.). Granite: from Segregation of Melt to Emplacement Fabrics. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 95–112.

Costa, M., 2011. Geoquímica dos granitóides de Aguiar da Beira, Norte de Portugal. Ph.D. thesis, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

Cruz, C. et al., 2016. Magnetic susceptibility and $\delta^{18}O$ characterization of Variscan granites related to W-(Mo) and Sn-(W) mineralizations: Lamas de Olo Pluton case study. Com. Geol. 103, 1, 143-147.

Ferreira da Silva, A., Ribeiro, M.L., 1991. Notícia explicativa da folha 15-A (Vila Nova de Foz Côa) da Cartografia Geológica de Portugal na escala 1/50.000. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, Portugal.

Ferreira, N., et al., 1987. Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmico. In: Bea, F., et al., (Eds.). Geología de los Granitoides y Rocas Asociadas del Macizo Hesperico. Editorial Rueda, Madrid. Libro de Homenaje a L.C. García de Figuerola, 37–51.

Gonçalves, A., et al., 2019. Emplacement mechanism of Caria-Vila da Ponte Pluton (Northern Portugal): Building and internal magmatic record. J. Struct. Geology 124, 91-111.

Helal, B., 1992. Granito¨ides, granites à métaux rares et hydrothermalisme associé. Géologie, minéralogie et géochimie de plusieurs suites tardi-hercyniennes (Nord du Portugal). PhD thesis, Ecole Nationale Superieur des Mines de Saint-Etienne, Paris, France.

Ishihara, S., 1977. The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks. Min. Geol. 27, 293–305.

Jaques, I., et al., 2016. Paleofluids circulation associated with the Gerês late-orogenic granitic massif, northern Portugal. Chem. Erde 76, 4, 659-676.

Martins, H.C.B., et al., 2009. Genesis and emplacement of felsic Variscan plutons within a deep crustal lineation, the Penacova-Régua-Verín fault: An integrated geophysics and geochemical study (NW Iberian Peninsula). Lithos 111, 142-155.

Neiva, A.M.R., 2002. Portuguese granites associated with Sn-W and Au mineralizations. Bul. Geol. Soc. Finland 74, 1, 79-101.

Neiva, A.M.R., et al., 2012. U–Pb and $^{39}Ar/^{40}Ar$ data constraining the ages of the source, emplacement and recrystallization/cooling events from late- to post-D^3 Variscan granites of the Gouveia area, central Portugal. Lithos, 153,72-83.

Pereira, M. F., et al., 2018. S-type granite generation and emplacement during a regional switch from extensional to contractional deformation (Central Iberian Zone, Iberian autochthonous domain, Variscan Orogeny). Int J Earth Sci 107, 251–267.

Ribeiro, M.L., Moreira, A., 1986. Notícia explicativa da folha 1-B (Monção) da Cartografia Geológica de Portugal na escala 1/50.000. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, Portugal.

Sant'Ovaia, H., et al., 2013. Oxidized and reduced Portuguese Variscan granites associated with W and Sn hydrothermal lode deposits: magnetic susceptibility results. Comun. Geol. 100, 1, 33–39.

Mineralogia e temperatura de formação das mineralizações auríferas de Bigorne, Norte de Portugal

Mineralogy and formation temperature of gold mineralizations from Bigorne, North Portugal

Leal, S.[1,2]*, Noronha, F. [1], Lima, A. [1,2]

[1] Instituto de Ciências da Terra – Pólo Porto, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal
[2] Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal
* sarafleal@fc.up.pt

Resumo: As mineralizações de ouro de Bigorne estão localizadas na Zona Centro Ibérica e ocorrem em jazigos filonianos intragraníticos do tipo "*sheeted-veins*". As estruturas mineralizadas cortam granitos biotíticos, tardi- a pós-D_3; são subverticais e têm direção paralela à das falhas regionais NNE-SSW, como a falha Penacova-Régua-Verín. A associação mineralógica presente é a seguinte: arsenopirite ± pirite ± bismutinite ± teluretos ± bismuto e Au-nativo. As análises de microssonda eletrónica nas partículas de Au revelaram baixos teores de Ag (Au-nativo), que ocorre de duas formas: i) em agregados com bismuto, minerais de Bi-Te e com a maldonite em microcavidades na arsenopirite; ii) em partículas de maiores dimensões em fraturas na arsenopirite e na pirite. A presença de Au-nativo, Bi e teluretos e as suas relações texturais (*bismuth scavenger model*) permitiu inferir as seguintes condições de temperatura de deposição: Bi-nativo - 271ºC; Maldonite - 241ºC; minerais de Bi-Te - 266ºC; Au-Bi-Te - 235ºC. O Au-nativo de maiores dimensões poderá ter origem na decomposição da maldonite (Au + Bi) e/ou na remobilização de Au-nativo a mais baixas temperaturas.

Palavras-chave: Bigorne, mineralizações de ouro, bismuto, telúrio

Abstract: The Bigorne gold deposit is located in the Central Iberian Zone, and is an intragranitic gold-bearing quartz vein system in sheeted veins. The quartz-veins crisscross late- to post-D_3 biotitic granites. These veins are subvertical and are parallel to major fault zones orientated NNE-SSW, such as the Penacova-Régua-Verín fault. The present mineralogical association is as follows: arsenopyrite ± pyrite ± bismuthinite ± tellurides ± bismuth and native Au. Electron microprobe analysis in the Au particles revealed low levels of Ag (native Au) occurring in two modes: i) in aggregates with bismuth, Bi-Te minerals and maldonite in microcavities in arsenopyrite; ii) larger particles in fractures in arsenopyrite and pyrite. The presence of native Au, Bi and tellurides as well as their textural relations (bismuth scavenger model) allowed inference of the following deposition temperatures: native Bi - 271ºC; Maldonite - 241°C; Bi-Te minerals - 266°C; Au-Bi-Te-235°C. The larger native Au, which occurs in arsenopyrite and pyrite fractures, may be originate from the decomposition of maldonite (Au + Bi) and / or native Au remobilization at lower temperatures.

Keywords: Bigorne, gold mineralizations, bismuth, tellurium

1. Introdução

A ocorrência de fases minerais de Au-Bi-Te(S) em mineralizações de ouro em jazigos intragraníticos é frequente. O tipo de associação e as relações texturais entre aquelas fases minerais podem ser bons indicadores das condições de formação das mineralizações, pois são muito sensíveis a mudanças de temperatura, condições de Eh-pH e condições de fO_2 e fS_2 (e.g., Tooth et al., 2008; Ciobanu et al. 2010). A hipótese de segregação de fases minerais complexas de Bi-Au-Te-(S) a partir de fluidos hidrotermais tem sido utilizada na interpretação das condições de formação de várias tipologias de sistemas mineralizados em Au (e.g., Fuertes-Fuente et al., 2016). Neste trabalho, os objetivos principais são o estudo das associações mineralógicas presentes e sua utilização na determinação das condições de deposição do ouro.

2. Geologia Regional

O depósito aurífero de Bigorne situa-se no norte de Portugal, no concelho de Lamego, distrito de Viseu. A área de estudo insere-se no Maciço Ibérico, segmento mais ocidental da cadeia Varisca, na Zona Centro Ibérica (ZCI) (Julivert et al., 1972). A evolução estrutural da ZCI durante o Paleozoico Superior resultou, essencialmente, da sobreposição de três fases principais de deformação da Orogenia Varisca (D_1, D_2 e D_3), seguidas de fases de fracturação tardia (Noronha et al., 1981).

As rochas mais antigas (Câmbrico inferior) dizem respeito a litologias do Complexo Xisto-Grauváquico, representadas por xistos, metagrauvaques e calcossilicatadas. As litologias do Ordovícico consistem em xistos argilosos e quartzitos. O Silúrico representado por xistos ampelitosos (Teixeira, 1968). Ocorrem corneanas e xistos mosqueados no contacto com os granitos. Na região as litologias dominantes são os granitos biotíticos, de diferentes idades: sintectónicos (sin-D_3), tardi-tectónicos (tardi-D_3) e tardi- a pós tectónicos (tardi- a pós-D_3) (Ferreira et al., 1987). As composições geoquímicas dos granitos são semelhantes (SiO_2 = 69,9% a 74,5%; FeO_{total}= 3,65% a 1,25%) e razões A/CNK variando entre 1.20 e 1.30, tendo os granitos um carácter peraluminoso. A estrutura regional tardi-varisca de maior relevância corresponde à falha Penacova-Régua-Verín (PRV), um desligamento esquerdo com uma orientação predominante NNE-SSW.

3. Materiais e métodos

O estudo da composição da associação mineral aurífera e da arsenopirite, foi efetuado recorrendo à microssonda eletrónica ao microscópio electrónico de varrimento no Laboratório de Geologia e Geocronologia dos Serviços Comuns de Investigação da Universidade de Oviedo (Espanha).

4. Estruturas mineralizadas

A mineralização aurífera de Bigorne é intragranítica e ocorre segundo um sistema principal de fraturas paralelas entre si de orientação N10º-20ºE; 70ºW e N20º-40ºE; 60º-75º-80ºW que cortam os granitos, formando uma estrutura em *sheeted veins* (Caessa et al., 1998) (Fig. 2A), e correspondem a estruturas de 2ª e 3ª ordem paralelas à falha PRV.

Nos filonetes de quartzo são observáveis duas zonas: i) zona central ocupada por quartzo e sulfuretos; ii) e zona marginal greisenizada (Fig. 1B). A arsenopirite é o sulfureto dominante, em menor percentagem ocorre a pirite e a calcopirite. Na margem é frequente a ocorrência de scheelite e volframite (Fig. 1D).

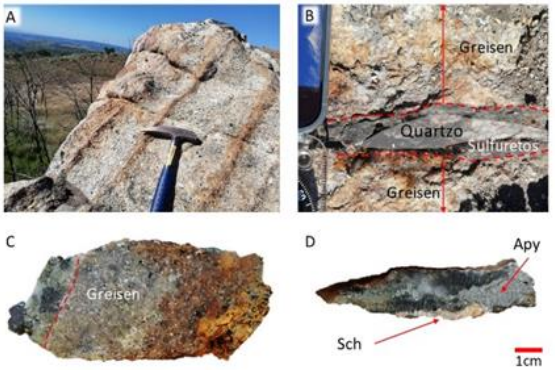


Fig. 1 – A – Veios mineralizados paralelos (*sheeted veins);* B – Estruturas dos veios mineralizados mais possantes; C – Alteração hidrotermal (greisen); D – Mineralogia dos veios (quartzo+sulfuretos+scheelite).

A alteração hidrotermal está limitada ao contacto dos veios mineralizados (<10cm)

e consiste numa greisenização do granito (Fig. 1C).

5. Estudo geoquímico dos sulfuretos e dos minerais de ouro

5.1. Arsenopirite

A arsenopirite ocorre de forma disseminada no encaixante e nas zonas greisenizadas (Apy-I) e/ou em agregados monominerálicos (Apy-II) preenchendo as fracturas. Tendo em conta o geotermómetro das arsenopirites (Kretschmar e Scott, 1976) foi possível uma estimativa das temperaturas de cristalização da arsenopirite, em particular para condições de cristalização nas proximidades do equilíbrio pirite/arsenopirite. As temperaturas aproximadas foram calculadas com base nas análises contendo teores de elementos menores inferiores a 1 wt% e em cristais não zonados. Os valores de As variam entre 30,60 (apy-II) e 32,47 at% (Apy-I), implicando uma gama de temperaturas entre os 375ºC e os 456ºC, respetivamente (Fig. 2).

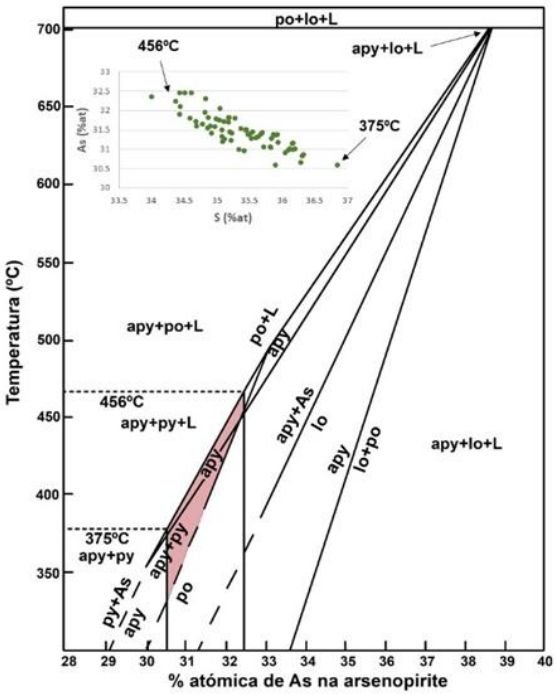


Fig. 2 – Diagrama de aplicação do geotermómetro segundo Kretschmar e Scott (1976).

O intervalo de temperaturas encontrado para a cristalização da Apy-II poderá corresponder aos sulfuretos depositados durante o segundo estádio mineralizante estabelecido por Noronha et al. (2000), com estudos de inclusões fluídas em quartzos (300ºC e 450ºC).

5.2. Minerais de ouro

Os minerais de ouro presentes neste depósito são: ouro nativo, maldonite (Au_2Bi) e calaverite ($AuTe_2$) (Figs. 3A, 3B e 3C).

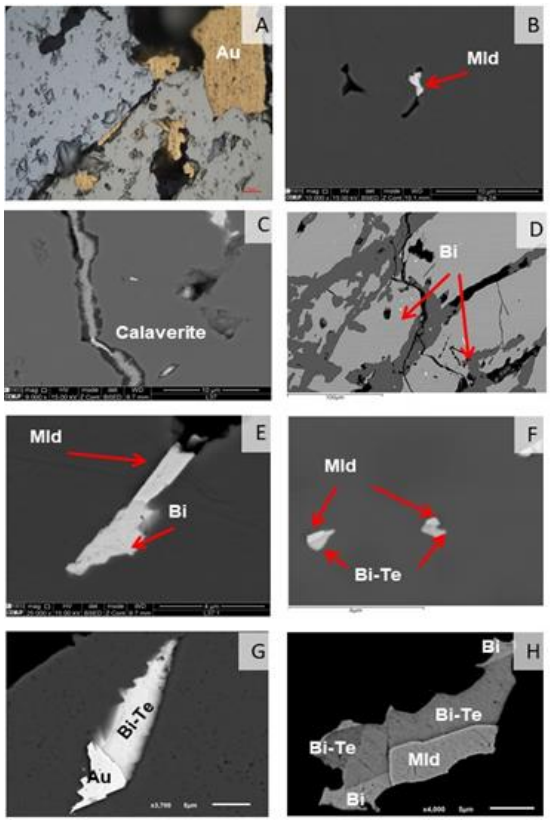


Fig. 3 – Microfotografias da associação mineral aurífera de Bigorne. A – Ouro nativo (Au) de grandes dimensões; B – Maldonite (Mld); B – Calaverite; D – Bi-nativo (Bi); E – Mld + Bi-nativo; F – Mld + minerais de Bi-Te; G – Au + minerais de Bi-Te; H – Mld + Bi-te + Bi.

O Au-nativo (20 µm – 100 µm) ocorre maioritariamente na arsenopirite, e na escorodite e pirite. Em contrapartida o Au-nativo (< 20 µm) surge apenas em microcavidades na arsenopirite, em associação com minerais de Bi-Te e Bi-nativo. Os dados das análises químicas revelaram teores de Ag muito baixos (3-22 wt% Ag). Os sulfossais e teluretos de bismuto, em geral formam minerais com múltiplas fases intercrescidas (Fig. 3H), formando grãos compósitos mostrando pontos triplos, com contactos rectos.

5. Considerações finais

As evidências mineralógicas e texturais observadas e; a ausência de teores de Au na arsenopirite e na pirite, são características que suportam a hipótese de segregação de *fundidos* de Bi-Au-Te-(S) a partir de fluidos hidrotermais para a deposição de Au, neste depósito. De notar que a presença de Bi-nativo nesta paragénese, limita superiormente a temperatura de deposição do Au aos 271ºC, que corresponde à temperatura de fusão do Bi. Para o eutéctico dos sistemas Au-Bi (241ºC), Bi-Te (266ºC) e Au-Bi-Te (235ºC) são indicadas temperaturas ainda mais baixas. É muito provável que o Au, acima desta temperatura, seja transportado num "*fundido metálico*" de Bi-(Te) "*bismuth scavenger model*" (Douglas et al., 2000). A presença de Au-nativo de maiores dimensões pode resultar da decomposição da maldonite (Au-nativo + Bi-nativo) e da remobilização de Au com o decréscimo da temperatura e destabilização dos sulfuretos. Estas condições são compatíveis com a gama de temperaturas estabelecidas a partir do estudo das inclusões fluidas de diversos depósitos auríferos no norte de Portugal; os fluidos são dominantemente aquosos de baixa salinidade e têm temperaturas mínimas de aprisionamento abaixo dos 300ºC a baixas pressões (Boiron et al., 1996; Noronha et al., 2000).

Agradecimentos

Investigação financiada pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia: - Bolsa individual de doutoramento: SFRH/BD/114693/2016. Apoio do ICT através do projeto COMPETE 2020 (UID / GEO / 04683/2013) de referência POCI-01-0145-FEDER-007690.

Referências

Boiron, M.-C., Cathelineau, M., Banks, D.A., Yardley, B., Noronha, F., Miller, M.F. 1996 - P-T-X conditions of late Hercynian fluid penetration and the origin of granite-hosted gold quartz veins in northwestern Iberian: a multidisciplinary study of fluid inclusions and their chemistry. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 60, pp. 43-57.

Caessa, P. N. S., Oliveira, D. P. S. and Barros, A. F.1998. Bigorne: Ocorrência de ouro do tipo "sheeted vein" na zona de Castro Daire – centro norte de Portugal. Estudos, Notas e Trabalhos, Instituto Geológico e Mineiro, v. 40: 71-79.

Ciobanu, C.L., Birch, W.D., Cook, N.J., Pring, A., and Grundler, P.V., 2010, Petrogenetic significance of Au-Bi-Te-S associations: The example of Maldon, Central Victorian gold province, Australia: Lithos, v. 116, p. 1–17.

Douglas, N., Mavrogenes, J., Hack, A., England, R., 2000. The liquid bismuth collector model: an alternative gold deposition mechanism. In: Silbeck, G., Hubble, T.C.T. (Eds.), Understanding Planet Earth; Searching for a Sustainable Future; on the Starting Blocks of the Third Millennium. : 15th Australian Geological Convention Abstracts. Geological Society of Australia, Sydney. 135 pp.

Ferreira, N., Iglesias, 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., Lopéz Plaza, M-, Rodriguez Alonso, M.D., (Eds.). Geologia de los Granitoides y Rocas Asociadas del Macizo Hespérico. Libro de Homenaje a L.C. Garcia de Figuerola. Editorial Rueda, Madrid, Spain, 37-51.

Fuertes-Fuente, M., Cepedal, A., Lima, A., Dória, A., Ribeiro, M.A., Guedes, A. 2016. The Au-bearing vein system of the Limarinho deposit (northern Portugal): Genetic constraints from Bi-chalcogenides and Bi–Pb–Ag sulfosalts, fluid inclusions and stable isotopes. Ore Geology, 72: 461 213-231.

Julivert, M., Fontbote, J. M., Ribeiro, A., Conde, L. E. N. 1972. Mapa tectónico de la Peninsula Ibérica y Baleares. Inst. Geol. Min. ESpaña, escala 1:1.000.000

Kretschmar, U., Scott, S.D., 1976. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. Can. Mineral. 14, 364–386.

Noronha, F., Cathelineau, M., Boiron, M.C., Banks, D., Doria, A., Ribeiro, M.A., Nogueira, P., Guedes, A., 2000. A three-fluid stage model for Au metallogenesis in granites and their metamorphic host rocks in Northern Portugal. J. Geochem. Explor. 71 (2), 209–224.

Noronha, F., Ramos, J., Rebelo, J., Ribeiro, A., Ribeiro, M.L., 1981. Essai de corrélation des phases de déformation hercynienne dans le Nord-Ouest Péninsulaire. Leidse. Geol. Meded. 52 (1), 87–91.

Teixeira, C., Medeiros, A. C., Fernandes, A.P. (1968) Folha 14-A Lamego da Carta Geológica de Portugal, escala 1:50.000. Direção Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa.

Tooth, B., Brugger, J., Ciobanu, C.L., and Liu, W.H., 2008, Modeling of gold scavenging by bismuth melts coexisting with hydrothermal fluids: Geology, v. 36, p. 815–818.

Mapeamento geoquímico de alta resolução na mina de Mociços (Zona de Ossa-Morena, Portugal). Contributos de métodos de aprendizagem máquina.

High resolution geochemical mapping in the Mociços mine (Ossa-Morena Zone, Portugal). Contributes from machine learning methods.

Nogueira, P. [1,2]*, **Vicente, S.**[2], **Maia, M.**[2] , **Roseiro, J.**[2], **Matos, J.X.**[3]

[1] Departamento de Geociências da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora. Apartado 94, 7000 Évora, Portugal.
[2] Instituto de Ciências da Terra. Apartado 94, 7000 Évora, Portugal.
[3] Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Campus de Aljustrel; Bairro da Vale d´oca 14, 7601-909 Aljustrel
* pmn@uevora.pt

Resumo: A mina de Mociços foi explorada para cobre no início do século XX. Uma campanha recente de geoquímica de solos com um equipamento portátil de fluorescência de raios-X permitiu mapear com alta definição o envolvente desta antiga exploração. A análise dos resultados com recurso a métodos de aprendizagem máquina, nomeadamente, análise de componentes principais, aglomeração hierárquica e k-média e respetivo mapeamento das observações permite melhor entender o comportamento geoquímico dos elementos.
A análise de componentes principais e o método de k-média tem resultados semelhantes e permitem definir a zona da mineralização e de rochas filonianas ácidas aflorantes. O método de aglomeração hierárquica permite agrupar, além das zonas mineralizadas, os materiais das escombreiras. Através do mapeamento espacial foi possível identificar as regiões marcadas pelo comportamento geoquímico do cobre e do zinco assim como encontrar relações entre o filão mineralizado e rochas ácidas aflorantes na região.

Palavras-chave: Mina dos Mociços, Cobre, Análise de componentes principais, Aglomeração hierárquica, k-média

Abstract: The Mociços mine was exploited for copper in the early twentieth century. A recent soil geochemistry campaign with portable X-ray fluorescence equipment permited to map the surroundings of this ancient mine with high resolution. The analysis of the results using machine learning methods, namely, principal component analysis, hierarchical and k-mean clustering, and the mapping of the observations, allows a better understanding of the geochemical behavior of the elements.
The principal component analysis and the k-means method have comparable results and allow to define the zone of mineralization and the outcropping of a dyke of acid rocks. The hierarchical agglomeration method allows to group the mineralized zones with the mine waste sites. Using the spatial mapping of the clusters it was possible to identify the regions marked by the geochemical behaviour of copper and zinc as well as to find relationships between the mineralized vein and outcropping acid rocks in the region.

Keywords: Mociços mine, Copper, Principal components analysis, hierarquical clustering, k-means

1. Introduction

Mociços mine operated between 1919 and 1934 and exploited the oxidized zone of a quartz-carbonate vein mineralized with copper carbonates and sulphides with minor amounts of galena and sphalerite. Previous work (Vicente *et al.* 2018) allowed to understand the element behaviour around the Mociços mine and to highlight the usefulness of portable X-ray fluorescence (p-XRF) equipment in geochemical exploration campaigns.

This study applies unsupervised machine learning techniques to deepen the knowledge of the behaviour of the elements and to better understand their spatial distribution. These methods include dimension reduction using principal components analysis (PCA) and clustering approaches, namely, the hierarchical clustering (hclust) and k-means methods.

2. Data preparation

To characterize the distribution of the elements in the vicinity of the main lode, eight profiles approximately perpendicular to the vein strike (N10W) were carried out, with a total of 177 soil analysis by p-XRF (Fig. 1).

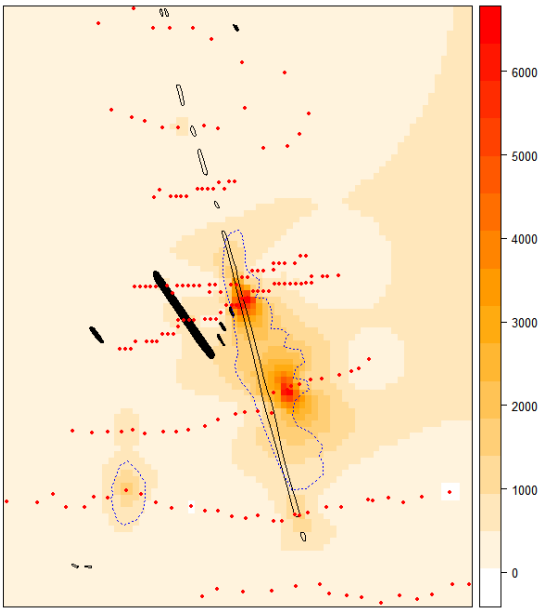


Fig. 1 – Analysis mesh (red dots) around the Mociços main vein. Background colours represent the copper distribution around the quartz veins (open) and acidic dyke-like rocks (dark). Dotted line represents mine waste. Values in ppm.

The p-XRF analysis detected a total of fifteen elements: Ti, Mn, Fe_2O_3, Cd, Sb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb and Hg. This extended amount of data (177×15 observations) could not be used in its totality due to the constrains imposed by the methods applied, namely the detection limits of the P-XRF.

Hg was excluded from the analysis due to the high number of values bellow detection limit. Strongly correlated variables tend to bias the results in multivariate analysis, hence, correlation matrixes were calculated and the variables that present a correlation higher than 0.85 were excluded.

The final list of elements used in this research is: Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se and Pb.

The methods of data clustering are dependent on the absolute values of the data, that is, values with similar magnitude tend to group together. To avoid this problem all the values were scaled to conform with a mean of zero and a standard deviation of one.

All the calculations and maps were produced using the software R.

3. Principal components analysis

PCA is a common tool for dimension reduction of data, providing insights on the behaviour of the different variables and observations (*e.g.* Chen *et al.* 2015). For the study area more than 80% of the variability in the data can be explain by the first three PCAs (Tab. 1).

Tab. 1 – Variability and elements assigned to the first three components (PC1, PC2 and PC3).

Component	Variability (%)	Elements
PC1	50.5	Cu, As, Mn, Ni, Pb
PC2	16.2	Zn, Se
PC3	14.1	Se

The elements responsible for the first component (Cu, As, Mn, Ni and Pb) all plot in the positive part of the PC1 axis whereas the elements that compose the second component (Zn and Se) plot in the negative part of this component (*cf.* Fig. 2).

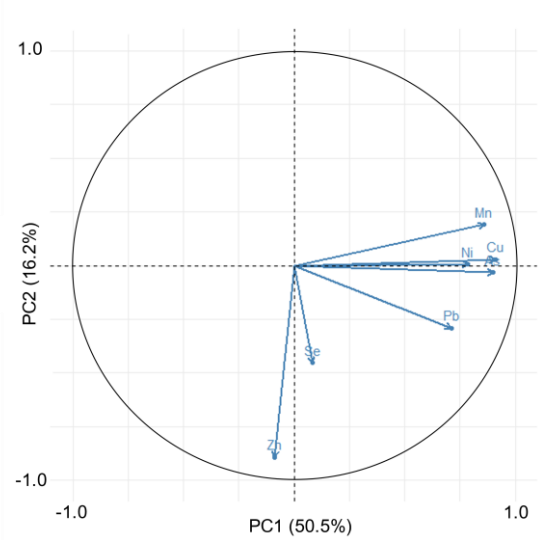


Fig. 2 – Plot of the two first components.

The spatial distribution of the different components is especially useful for the PC1 component that maps with good precision not only the quartz vein but also the acidic rocks in its vicinity (Fig. 3A). PC2 maps essentially the distribution of Zn in the vicinity of the mine (Fig. 3B).

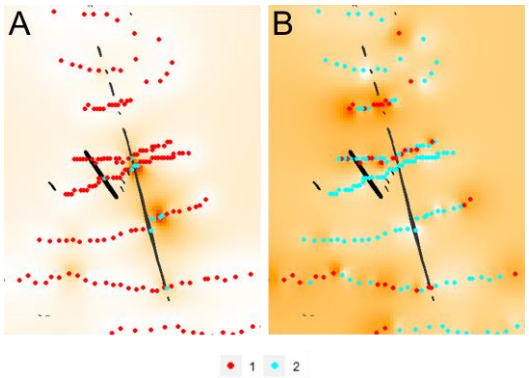


Fig. 3- (A) PC1 with cooper values in background; (B) PC2 with Zn values in background. Red dots represent negative values and blue dots positive values.

The maps display the relation between PC1 positive values (blue dots in Fig. 3A) and the Cu higher concentrations. Also, it can be highlighted the good correlation between PC2 negative values (red dots in Fig. 3B) and Zn high concentrations.
The use of PCA maping allowed the correct identification of the anomalous copper values, related with the lode and point to the possibility that the mineralization is related with this acidic rock as they belong to the same group. The zinc distribution in soils demonstrates a higher mobility than the copper, being the observations related with this element far from the vein.

4. Hierarchical mapping

Hierarchical clustering (hclust) is an unsupervised learning method to classify the data. This method uses distances between clusters to define the belonging of each observation to a cluster. The "Canberra" method to calculate the distance, was used, combined with the "ward.d2" agglomeration to separate the groups (Murtagh and Legendre 2014).
The application of a three clusters approach allowed the clustering in table 2.

Tab. 2 – Hclust for three clusters.

Cluster	Elements
1	Cu, Mn, As
2	Pb, Ni
3	Zn, Se

The maping of each observation to a specific cluster defines diferent different zones of influence for each one (Fig. 4).

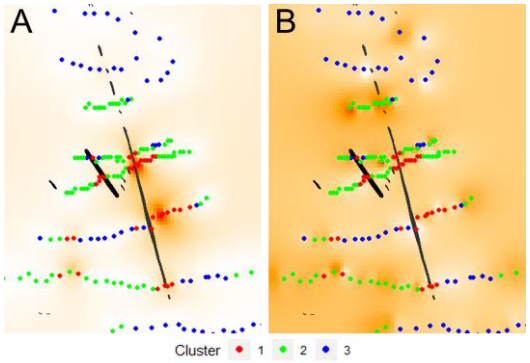


Fig. 4- (A) Cu values in background; (B) Zn values in background. Red dots represent cluster 1 (Cu), green dots cluster 2 (Pb) and blue dots the cluster 3 (Zn).

With the three clusters it is possible to identify the points that are related with cluster 1 (copper dominated), identifying the vein, the main zone of mine waste (immediately to the east of the main vein), a mine waste site southeast of the vein and again the relation of the acidic rocks with this cluster. The cluster 2 related with Pb is always present in the vicinity of the copper samples whereas the zinc related cluster is further away from the veins.

5. K-means clustering

For this study an alternative method of unsupervised learning was tested. K-means finds the centroids of multidimensional data, assigning each observation to the nearest centroid (Hartigan and Wong, 1979). The number of centroids is pre-determined and corresponds to the number of clusters.
The application of this method, for three clusters, divided the data in the groups presented in table 3.

Table 3 – K-means for three clusters.

Cluster	Elements
1	Se
2	Zn
3	Mn, Ni, Cu, As, Pb

The mapping of the data (Fig. 5) provides an excellent agreement between the high copper grades and the cluster 3 (Fig. 5A); the cluster 2 is related with high zinc grades (Fig. 5B).

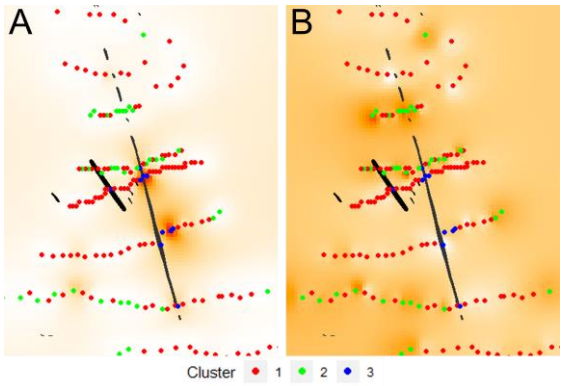


Fig. 5 – (A) Cu values in background; (B) Zn values in background. Red dots represent cluster 1 (Se), green dots cluster 2 (Zn) and blue dots the cluster 3 (Cu related).

The Se is often related with the presence of sulfur but this cluster is congregating the observations that are not related with none of the previous groups, that is all the observations that are not related with the copper or zin cluster.

6. Conclusions

All the methods applied can separate the observations that relate with copper and zinc, the most important metal elements present in these deposits. Consequently, any of these methods can be used to identify anomalous zones in a geochemical campaign.

The results obtained with the k-means method are somewhat identical to the results obtained using PCA analysis, admitting the identification of the observations that are related with the copper anomaly and the behaviour of zinc in this type of environment.
Hierarchical clustering allowed the identification not only of the copper anomaly but of other zones that are anomalous in copper and were not readily identified in the interpolation of the different elements.
The relation between the acidic rocks and the veins stands in all the analysis providing insights to the possible relation between these intrusions and the mineralization.

Acknowledgments

This work is a contribution to the project ZOM3D: ALT20-03-0145-FEDER-000028, funded by Alentejo 2020 through the FEDER/FSE/FEEI. The authors also acknowledge the funding provided to Institute of Earth Sciences through the contracts UID/GEO/04683/2013 with FCT and COMPETE POCI-01-0145-FEDER-007690.

References

Chen, S., Grunsky, E.C., Hattori, K., and Liu, Y., 2015. Principal Component Analysis of Geochemical Data from the REE-rich Maw Zone, Athabasca Basin, Canada; Geological Survey of Canada, Ope n File 7689, 24p. doi:10.4095/295615.

Hartigan, J. A. and Wong, M. A. (1979). Algorithm AS 136: A K-means clustering algorithm. Applied Statistics, 28, 100–108. doi: 10.2307/2346830.

Murtagh, F. and Legendre, P. (2014). Ward's hierarchical agglomerative clustering method: which algorithms implement Ward's criterion? Journal of Classification, 31, 274–295. doi: 10.1007/s00357-014-9161-z.

Vicente, S., Maia, M., Moreira, N., Matos, J. X., Nogueira, P. (2017). Aplicação de FRX portátil na prospeção. Caso de estudo na Mina de Mociços, Portugal. Livro de Atas de XIV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa e XIX Semana de Geoquímica.

O depósito cuprífero do Barrigão: tenantite-tetraedrite para aplicações termoeléctricas e de alta tecnologia

The Barrigão copper deposit: tennantite-tetrahedrite for thermoelectric and high-technology applications

De Oliveira, D.[1], Silva, T.P.[1], Reiser, F.[2], Guimarães, F.[3], Neves, F.[4]

[1] Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Recursos Minerais e Geofísica, Estrada da Portela, Bairro do Zambujal – Alfragide, Apartado 7586, 2610-999 Amadora, Portugal
[2] ProGraphite GmbH, Dr.-Schindler-Str. 9, 94107 Untergriesbach, Germany
[3] Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral, Rua da Amieira, 4465-021 S. Mamede de Infesta, Portugal
[4] Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Energias Renováveis e Integração de Sistemas de Energia, Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal
* daniel.oliveira@lneg.pt

Resumo: O depósito filoninano de cobre re-mobilizado do Barrigão é revisitado à luz da importância da tetraedrite-tenantite como fonte de matérias-primas críticas (MPC) da UE, bem como a pesquisa de materiais para o desenvolvimento de tecnologias colectoras de energia termoeléctrica (TE) e solar. A transição para economias descarbonizadas (+ e-mobilidade) e a completa implementação da economia circular implica inovação contínua em materiais e em tecnologias de energia com baixo teor de carbono. A continuada importância estratégica das matérias-primas para a indústria transformadora da UE, o antimónio, entre outras 25 matérias-primas minerais, foi adicionado à lista mais recente de MPC. O Barrigão está estruturalmente associado a uma zona de falha tardi varisca com orientação NE-SW. O minério, tipo brecha, com até quatro estágios de deposição, é dominado por calcopirite + tenantite-tetraedrite, com arsenopirite, pirite e lollingite. Amostras compostas selecionadas da escombreira foram moídas (1-2 e 2-4 mm) e os grãos de tetraedrite-tenantite foram extraidos e caracterizados química e mineralogicamente para serem aplicados em testes para produzir materiais TE.

Palavras-chave: Barrigão, antimónio, tenantite-tetraedrite, materiais termoeléctricos, matérias-primas críticas

Abstract: The Barrigão re-mobilised copper vein deposit is revisited in the light of tetrahedrite-tennantite importance for EU Critical Raw Materials (CRM) knowledge as well as material research for development of thermoelectric (TE) and solar energy harvesting technologies. The transition to decarbonised economies (+ e-mobility) and full circular economy implementation implies continuous innovation in materials and in low-C energy technologies. The continued strategic importance of raw materials for the EU manufacturing industry, antimony, amongst another 25 mineral raw materials, was added to the latest list of CRM. Barrigão is structurally associated with an inferred late Variscan NE–SW striking fault zone. The ore, dominated by chalcopyrite + tennantite-tetrahedrite, with minor arsenopyrite, pyrite, and löllingite, is a breccia-type ore, characterised by up to four ore-forming stages. Hand selected composite mine dump samples were crushed (1-2 and 2-4 mm) from where tetrahedrite-tennantite grains were handpicked and chemically and mineralogically characterised for application in future tests to produce TE materials.

Keywords: Barrigão, antimony, tennantite-tetrahedrite, thermoelectric materials, CRM

1. Introduction

Raw materials are crucial to world economies. They form a strong industrial base, producing a broad range of goods and applications used in everyday life and modern technologies. Moreover, the (energy) transition to decarbonised economies (and e-mobility) and full circular economy implementation implies continuous innovation in materials and in low-carbon energy technologies.

The European Raw Materials Initiative was put forward in 2008 to tackle the challenges related to the access to raw materials. Given the continued strategic importance of raw materials for the EU manufacturing industry, antimony (Sb), amongst another 25 mineral raw materials, was added to the latest list of Critical Raw Materials (CRM) for Europe published in 2017 by the European Commission [(COM(2017) 490 final].

LocalEnergy (http://localenergy.lneg.pt/) focuses on the valorisation of endogenous resources (solar and mineral) through the development of energy-harvesting applications based on the tetrahedrite mineral, which offers a high exploitation potential. Portugal has a high level of solar energy irradiation and has one of the most important volcanogenic massive sulphide districts in the world, the Iberian Pyrite Belt (IPB), where tetrahedrite mineral series is locally one of the constituents. Moreover, tetrahedrites are the main source of copper and antimony (*e.g*. Blatz, 2008). Tetrahedrite is a class of copper antimony sulfosalt mineral (with general formula $Cu_{12-x}M_xSb_4S_{13}$, x is less or equal to 2), i.e., consisting of earth-abundant and relatively non-toxic elements, thus opening new opportunities for renewable energy applications. The substitution of antimony by arsenic gives rise to tetrahedrite ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$) - tennantite ($Cu_{12}As_4S_{13}$) end-members of the solid solution. Metals (M) as Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Cd, In, Hg, Pb, Bi are structurally supported but natural tetrahedrites usually have the complex formula $(Cu,Ag)_{10}(Fe,Zn)_2(Sb,As)_4S_{13}$ (Wu and Peterson, 1977).

In this study, the Barrigão deposit is revisited in the light of tetrahedrite-tennantite importance for European CRM knowledge as well as material research for development of thermoelectric (TE) and solar energy harvesting technologies.

1.1. Geological Setting of the Barrigão Mine

Barrigão, a copper-rich brecciated vein deposit (Fig. 1), is located in southern Portugal 10 km southeast of Neves Corvo, in the Iberian Pyrite Belt (IPB). The deposit is structurally associated with a NE–SW striking fault zone inferred to have developed during late Variscan deformation. The ore is dominated by chalcopyrite + tennantite-tetrahedrite with minor arsenopyrite, pyrite, and löllingite. It is characterised by up to four ore-forming stages, with the late stages showing evidence of fluid-driven element re-mobilization (Reiser *et al.*, 2011). The supergene paragenesis is composed mainly of bornite, covellite, and digenite. The Barrigão deposit consists of two converging metric thick vein structures, extending approximately 1800 m along strike (Matos and Rosa, 2001; Matos *et al.*, 2003) and cross-cut Visean shales and greywackes of the Mértola Formation, a subunit of the Baixo Alentejo Flysch Group (Oliveira *et al.*, 2006). Several small secondary vein structures occur associated with the main structure.

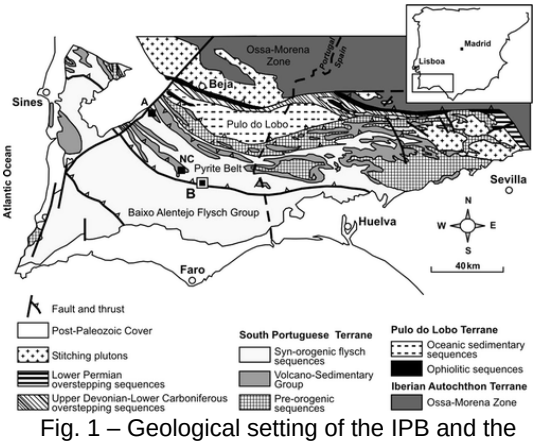


Fig. 1 – Geological setting of the IPB and the location of the Barrigão deposit. A – Aljustrel; NC – Neves Corvo; B – Barrigão (adapted after Reiser *et al*., 2011).

2. Materials and Methods

A 600 kg sample of ore was collected from the mine dump on site. Six hand selected composite samples were then crushed (1-2 mm and 2-4 mm) from where tetrahedrite-tennantite minerals were carefully selected and handpicked under

the binocular microscope (Fig. 2), for application in future tests to produce TE materials. All the selection process was accompanied by the control of the chemical analysis through a quick test (by direct irradiation of rock fragments and handpicked mineral grains concentrate) using a handheld portable X-ray fluorescence spectrometer (p-XRF, Genius 9000+7000 from Skyray Instrument Inc.) and by an X-ray diffraction (XRD) study to evaluate vestigial phases. It must be noted that with the p-XRF equipment used, the light elements (belowK) could not be measured. A Philips PW 1500 powder diffractometer with Bragg- Brentano geometry, equipped with a large- anode copper tube operating at 50 kV – 40 mA and a curved graphite crystal monochromator, was used for XRD.

To characterize the tetrahedrite-tennantite minerals, electron-probe microanalyses (EPMA) were carried out using a fully automated JEOL JXA-8500F microprobe, equipped with one energy dispersive (EDS) and five wavelength dispersive (WDS) spectrometers. A focused 20KV electron beam of 20 nA current was used to analyse the minerals in the samples.

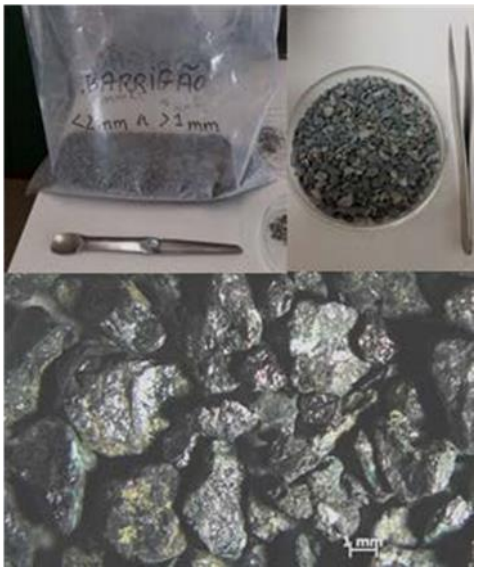


Fig. 2 – Fragment dump rocks (above) and tetrahedrite-tennantite handpicked grains (below).

3. Results and Discussion

The quick chemical test performed from Barrigão mine dump rock fragments to almost pure mineral grains evidenced a gradual increment of Cu (from 3.1% to 26.7%), Fe (2.3 to 3.1%), Zn (0 to 0.3%), As (0.7 to 1.9%), Sb (0.4 to 1%) indicating an effective selection of tetrahedrite-tennantite minerals. The XRD pattern confirmed the presence of tetrahedrite-tennantite as the major phase, along with vestigial quartz, chalcopyrite as well as other undifferentiated mineral phases (Fig. 3). In spite of the inevitable presence of these minor phases, since some can be intergrown or hosted in tennantite (Reiser *et al.*, 2011), these results are good indicators of the adequate concentration of tetrahedrites for the application in TE tests. Preliminary microprobe data allowed calculating the approximate chemical ormulas (normalized to 13S), considering the points with major contents of Sb and As respectively:

$Cu_{10.22}(Fe_{1.88}Zn_{0.14})(Sb_{2.01}As_{1.89}Bi_{0.01})S_{13}$ and $Cu_{10.04}(Fe_{1.85}Zn_{0.04})(Sb_{0.03}As_{3.54}Bi_{0.02})S_{13}$.

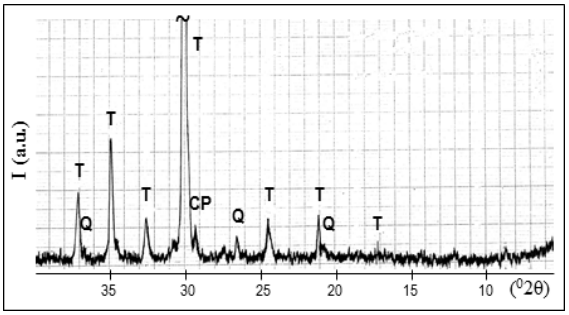


Fig. 3 – XRD pattern collected from powdered handpicked grains. Assigned phases: T-Tetrahedrite (JCPDF card nr. 24- 1318); CP-Chalcopyrite, $CuFeS_2$ (nr. 9-423); Q-Quartz, □-SiO_2 (nr. 5-0490).

The present data support the dominant occurrence of the tennantite end-member composition (as mentioned by Ferreira *et al.*, 1995; Reiser *et al.*, 2011), although tetrahedrite end-member composition occurs in hydrothermal overprint parageneses (Reiser *et al.*, 2011). The Ag, Zn, Hg, Fe and Sb content reaches 0.07 wt%, 2.27 wt%, 0.1 wt%, 8.04 wt% and 15.54 wt%, respectively. The results obtained by Levinsky *et al.* (2019) on tetrahedrite-tennantite solid solutions $Cu_{12}Sb_{4-x}As_xS_{13}$ $(0 \leq x \leq 4)$ synthesized by powder metallurgy show that As has neither a beneficial nor a detrimental influence on the thermoelectric properties of tetrahedrites. Consequently, the thermoelectric properties of TE materials

processed from mixtures of natural and synthetic tetrahedrites should also be insensitive to the Sb-to-As ratio present in the natural tetrahedrite - tennantite minerals.

4. Conclusions

The transition to a circular economy is essential to develop a sustainable, low C, resource efficient, and a competitive EU economy. In this context, CRM are of great importance to the EU economy. Improving the circular use of CRM is a key strategy for securing the security of supply and an objective of various EU policy documents, *e.g*. action #39 of the Circular Economy Action Plan: "Sharing of best practice for the recovery of critical raw materials from mining waste and landfills" [SWD(2019) 90 final]. The Barrigão mine dump contains appreciable quantities of CRM that fall within the scope of this action plan.

As ore treatment procedures become more efficient, Barrigão's potential for Ge and Ag may increase even though the mineralised vein is approx. 1800m long (Reiser *et al.*, 2011) and the tailings volume reduced given the small scale mining operation undertaken thus far.

The energy transition to a decarbonised energy system implies more progress in all aspects related with renewable technologies, including the research and innovation of new and improved materials, e.g., materials for harvesting energy from renewable sources or for converting wasted energy into electricity. Considering that the current TE materials and chalcogenide thin-film solar cells are based on rare and/or toxic elements, it is imperative to shift the focus to materials that are inexpensive, easy to synthesize, environmentally friendly and based on earth-abundant elements. The tetrahedrite-tennantite series are one of such class of materials and its presence in the Barrigão mine dump, and the possibility of its direct use in the TE materials processing, is viewed as relevant and strategic resource for the development of innovative energy-harvesting applications.

Aknowledgements

This work was funded by the Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., under the project LocalEnergy "Local Resources for Multifunctional Tetrahedrite-based Energy-Harvesting Applications" (PTDC/EAM-PEC/29905/2017) and INCA "Characterization of Crucial Mineral Resources for the Development of Renewable Energy Technologies: The Iberian Pyrite Belt Ores as a Source of Indium and Other High- Technology Elements" (PTDC/CTE-GIN/67027/2006). The authors are gratefull to J. Marquilhas, M. Silva, J. Fernandes, and to an anonymous reviewer and F. Noronha.

References

Blatz, P., 2008. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Publisher Springer Science & Business Media, 413 p. ISBN 3540748555, 9783540748557.

COM (2017) 490 final, 2017. Communication from the Commission to the European Parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU. SWD(2019) 90 final, 2019. Commission Staff Working Document.

Ferreira, J.A., Figueiredo, M.O., Gaspar, O.C. 1995. Estudo cristaloquímico preliminar das tetraedrites do jazigo de cobre filoniano do Barrigão (Faixa Piritosa Portuguesa). Memória nº4, Museu Lab. Miner. Geol. Univ. Porto, 625- 627.

Levinsky, P., Candolfi, C., Dauscher, A., Tobola, J. Hejtmánekb, J., Lenoir, B., 2019. Thermoelectric properties of the tetrahedrite-tennantite solid solutions Cu12Sb4-yAsyS13 and Cu10Co2Sb4-yAsyS13 ($0 \leq x, y \leq 4$). Phys. Chem. Chem. Phys., 21, 4547-4555.

Matos, J.X., Rosa, C. 2001. Diagnóstico Preliminar de Minas Abandonadas. In: Área Sul. Internal Report, IGM.

Matos, J.X., Martins, L., Rosa, C. 2003. Parque Mineiro da Cova dos Mouros: IGM contribute for the sustainable development of the mining park. Instituto Geológico y Minero de España, Cuadernos del Museo Geominero, 2, 487-494.

Oliveira, J.T., Relvas, J.M.R.S., Pereira, Z., Matos, J .X., Rosa, C.J., Rosa, D., Munhá, J., Jorge, R., Pinto, A. 2006. O Complexo vulcano-sedimentar da Faixa Piritosa: estratigrafia, vulcanismo, mineralizações associadas e evolução tectono-estratigráfica no contexto da zona Sul Portuguesa. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha,

P. Kulberg, J.C. (Eds). Geologia de Portugal no contexto da Íberia, Univ. Évora, 207-244.

Reiser, F.K.M., Rosa, D.R.N., Pinto, Á.M.M., Carvalho, J.R.S., Matos, J.X., Guimarães, F.M.G., Alves, L.C., de Oliveira, D.P.S. 2011. Mineralogy and geochemistry of tin- and germanium-bearing copper ore, Barrigão re-mobilized vein deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal. International Geology Review, 53, 1212-1238.

Wu, I., Peterson, U., 1977. Geochemistry of Tetrahedrite and Mineral Zoning at Casapalca, Peru. Economic Geology, 72, 993-1016

Estudo Químico de Crostas Ferro-manganesíferas do Nordeste Atlântico

Chemical Study of Ferromanganese Crusts from the Northeast Atlantic

Pereira, A.R.[1]*, Gonçalves, M.A. [2], Mirão, J.[3], Moita, P.[3, 4], Barrulas, P.[4], Madureira, P.[3,5]

[1]Dep. Geology, Faculty of Sciences University of Lisbon, Lisbon, Portugal
[2]Dep. Geology and IDL, Faculty of Sciences University of Lisbon, Lisbon, Portugal,
[3]Dep. de Geociências/Instituto de Ciências da Terra, University of Évora, Largo Marquês de Marialva 8, Évora, Portugal Portugal
[4]HERCULES Laboratory, University of Évora, Largo Marquês de Marialva 8, Évora, Portugal
[5]Task Group for the Extension of the Continental Shelf, R. Costa Pinto, 165, Paço de Arcos, Portugal
*ritapereira1993@gmail.com

Resumo: Numa campanha realizada em 2007 pela EMEPC (EMEPC/Açores/G3/2007) no NE Atlântico (sul do arquipélago dos Açores), foram recolhidas diversas amostras de crostas Ferro-manganesíferas (crostas de Fe-Mn) em 5 locais diferentes: Zona de Fractura Este dos Açores e nos montes submarinos Atlantis, Plato, Small Hyeres e Great Meteor. A sua química mineral indica que a grande maioria das amostras são construídas por camadas típicas de margem continental e as restantes são tipicamente hidrógenas. A maioria das crostas apresentam concentrações de Fe superiores às de Mn, contudo a concentrações médias de Co para os montes Plato, Small Hyeres e Great Meteor são superiores às médias observadas para o oceano Pacífico (*N. Pacific Prime Zone*) e as concentrações de Ni, são superiores às médias observadas no Atlântico. Embora, as crostas de Fe-Mn destes montes possam apresentar elevadas concentrações de Co e Ni, ainda é necessário complementar o conhecimento geológico existente sobre as mesmas.

Palavras-chave: Crostas Ferro-manganesíferas, Atlântico, Cobalto

Abstract: During the 2007 EMEPC campaign (EMEPC/Açores/G3/2007) in the NE Atlantic Ocean (south of the Azores), several samples of ferromanganese crusts (Fe-Mn crusts) were collected in 5 locations: East Azores Fracture Zone (EAFZ) and Atlantis, Plato, Small Hyeres and Great Meteor seamounts. Their mineral chemistry indicates that most samples are composed of continental-margin-type layers and the rest are typically hydrogenetic. Most samples have Fe concentrations higher than Mn. However, the average concentrations of Co for Plato, Small Hyeres, and Great Meteor seamounts are higher than average for the Pacific Ocean (N. Pacific Prime Zone) and the average Ni concentrations, are higher than average for the Atlantic Ocean. While, this Fe-Mn crusts from these seamounts may present high concentrations for Co and Ni, it still needs a much more deepen geologic knowledge.

Keywords: Ferromanganese Crusts, Atlantic, Cobalt

1. Introduction

Population growth and technology advancement imply higher metal consumption which drives the exploration for new type of geological resources. Study of the ocean floor provided the discovery of potentially large polymetallic resources (ferromanganese nodules, ferromanganese crusts and massive sulfide deposits) enriched in several metals many of which critical to modern societies (i.e. Co, Ni and REE). Ferromanganese crusts (Fe-Mn Crusts) are normally composed of epitaxial intergrowth of amorphous iron oxyhydroxide and ferruginous vernadite (Burns *et al*., 1977 in Hein *et al*., 2000). The oxide precipitates directly from seawater on rock substrates, where the sedimentation rates are very slow (*e.g*. on top and flanks of seamounts) (Hein *et al*., 2000). These deposits are usually found between 400-4000m depth, yet the depth-range with the most economic potential lies between 800-2200m (Hein *et al*., 2000).

During the 2007 EMEPC campaign in the Northeast Atlantic, several Fe-Mn crusts were collected near the East Azores Fracture Zone (EAFZ) and in the Atlantis, Plato, Small Hyeres, and Great Meteor seamounts (at depths between 1716-2957m) (Conceição, 2013). The preliminary work from Conceição (2013) showed evidences for high concentrations of Co in Fe-Mn crusts collected in these locations. The work here presented is the continuation of these preliminary analyses. Here, several crusts collected in that campaign were sampled and studied by means of different analytical techniques, which allowed further evaluation of their economic potential.

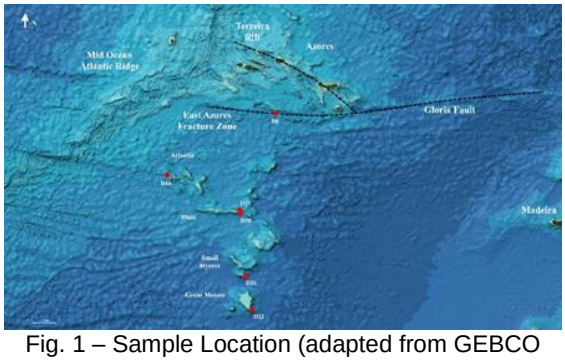


Fig. 1 – Sample Location (adapted from GEBCO Bathymetry basemap).

2. Methods

Samples were collected by dredging during the EMEPC campaign in 2007 (EMEPC/Açores/G3/2007). A total of 11 samples were selected from five different locations in South of the Azores, namely: near the EAFZ and Atlantis, Plato, Small Hyeres, and Great Meteor Seamounts (Fig. 1).

The samples were cut in slabs and polished for petrographic characterization by reflected light microscopy.

Quantitative and qualitative analyzes were performed using electron microscopy, namely: (a) microprobe analysis using a JEOL-JXA 8200 equipped with four WDS and one EDS (Oxford Instruments) spectrometers; the analytical conditions used a 15µm beam diameter, a current of 5nA, and an accelerating voltage of 15kV; (b) samples were imaged with an environmental SEM HITACHI 3700N working with a voltage of 20kV, a current of 74-79µA, and 40Pa low-vacuum condition in the chamber. Qualitative chemical analyses and maps were obtained with a Bruker Xflash 5010SDD energy EDS spectrometer; (c) high-resolution chemical analyses were obtained with a CETAC LXS-213 G2$^+$ Laser Ablation System coupled to an Agilent 8800 Triple Quad ICP-MS. Conditions for quantitative analyses and chemical mapping were done on select spots and line scans, using a laser frequency of 20Hz and an output energy of 70%. For both point and line scans a laser beam with 50µm diameter was used. Scan lines were separated by 40µm, with a scan step of 90µm and a rate of 120µm/s.

Crust ages were calculated using the Puteanus *et al*. (1988) and Manheim *et al*. (1988) methods. Input data used the average concentration of the three first lines from the LA-ICP-MS (blue lines in Fig. 2). Concentrations in table 1 were obtained using the average concentration of nine profiles (blue and yellow lines in Fig. 2). The Bonatti ternary diagram (Mn-Fe-(Cu-Ni-Co)×10) is used to classify the Fe-Mn oxide formation (Bau *et al*., 2014). Plotted data on this diagram are moving averages of the nine profiles (blue and yellow lines in Fig. 2).

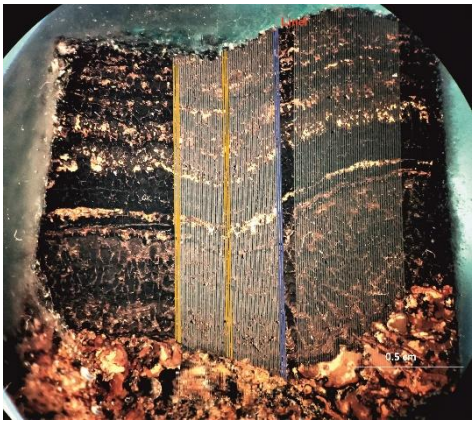


Fig. 2 – LA-ICP-MS profiles; sample D6-05.

3. Results

The studied samples show different textures that vary from botryoidal to laminated, with variable thickness, and occur at different layering positions in the crusts. According to the Bonatti *et al*. (1972 in Conceição, 2013) ternary diagram, most samples layers fall between the hydrogenic and hydrothermal field (Fig. 3), the same area as previously studied crusts by Muiños *et al*. (2013). Theses authors and Hein *et al*. (2000) classify these crusts as continental-margin-type, typically found in the continental margin and volcanic arcs in the Pacific Ocean.

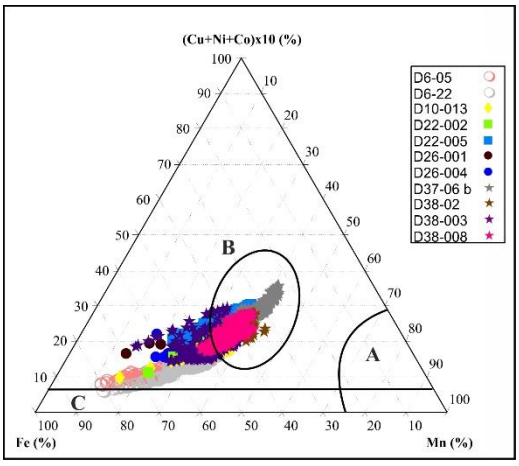


Fig. 3 – Bonatti *et al*. (1972 in Conceição, 2013) ternary diagram; the fields are: A- diagnetic, B- hydrogenetic, and C- hydrothermal.

Average concentrations of the Fe-Mn crusts for Fe, Mn, Co, Ni and Cu are summarized in table 1. Comparing these results with average concentrations for the Atlantic and the Pacific Ocean (Hein *et al*., 2014), it is possible to verify that although Fe concentration (23.50-33.49%) in these crusts are higher than the available concentrations for the Atlantic and N. Pacific Prime Zone (20.90% and 16.90%, respectively), most of the samples are also enriched in Co (average between 0.52-1.57%, with 0.36% for Atlantic and 0.67% for Pacific ocean). These samples also have higher average concentrations of Ni than what has been reported for the Atlantic, and generally lower than the ones for the Pacific (average between 0.26-0.60% relative to 0.26% and 0.42%, respectively). Copper mean concentrations are similar to the reported concentrations for the Atlantic and generally lower than the ones for the Pacific (average between 0.05-0.12%, relative to 0.09% and 0.10%, respectively).

Table 1 – Chemical Average concentrations of the Fe-Mn crusts in this study separated by seamount; * values adapted from Hein *et al*. (2014).

			Mean (%)				
	N	Deep (m)	Fe	Mn	Co	Cu	Ni
East Azores Fracture Zone	2	2940	33.49	18.89	0.52	0.12	0.28
Atlantis Seamount	1	2705	23.50	17.68	0.59	0.05	0.26
Great Meteor Seamount	2	2854	28.03	18.87	0.94	0.10	0.37
Small Hyeres Seamount	2	2957	25.85	22.17	1.18	0.08	0.38
Plato Seamount	1	1716	23.97	30.90	1.57	0.09	0.60
	3	2652	29.00	23.80	0.97	0.09	0.33
Atlantic*	-	-	20.90	14.50	0.36	0.09	0.26
N. Pacific Prime Zone*	-	-	16.90	22.80	0.67	0.10	0.42

Element associations were obtained by the matrix correlation method, showing that Fe tends to be positively correlated with Ti, Sc, and P and negatively correlated with Mn; Mn usually has positive correlations with Co, Ni, Mg, La, Ce, Nd, and Yd. However, it should be stressed that such correlations are not equally shown in every sample. The same associations can be observed in Figure 4, showing the chemical mapping of crust D6-05 (EAFZ).

The results for the crusts growth rates and ages are listed in table 2. It is clear that the Manheim *et al*. (1988) method provides higher minimal ages, between 4.51-39.22 Ma, and higher growth rates, between 0.38-

3.04 mm/Ma. The Puteanus *et al*. (1988) method provides minimal ages between 1.52-16.14 Ma and growth rates between 0.93-9.02 mm/Ma.

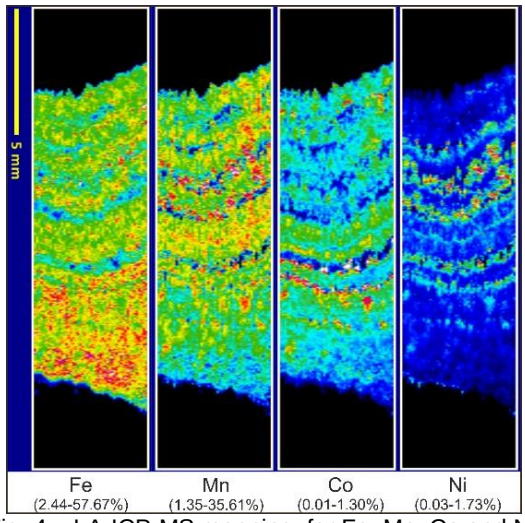


Fig. 4 – LA-ICP-MS mapping, for Fe, Mn, Co and Ni; sample D6-05.

Tab. 2 – Results for growth rate and minim age for the Fe-Mn crusts using the Puteanus *et al*. 1988 and Manheim *et al*. 1988 methods.

		Puteanus et al. (1988)		Manheim et al. (1988)	
	Thickness (mm)	Growth Rate (mm/Ma)	Age (Ma)	Growth Rate (mm/Ma)	Age (Ma)
D6-05	13.72	9.02	1.52	3.04	4.51
D6-22	13.15	3.15	4.18	2.02	6.51
D10-013	6.75	3.27	2.06	1.15	5.87
D22-002	7.01	1.74	4.04	0.76	9.25
D22-005	13.03	1.97	6.6	0.67	19.5
D26-001	6.48	1.89	3.43	0.61	10.62
D26-004	6.51	1.04	6.29	0.49	13.41
D37-06 b	14.94	0.93	16.14	0.38	39.22
D38-02	13.96	1.34	10.4	0.61	23.01
D38-003	24.6	2.07	11.87	1.13	21.8
D38-008	18.22	1.55	11.76	0.64	28.41

4. Conclusion

The present study shows that most Fe-Mn crusts from the South of the Azores, are constituted by layers from a mixed origin, between hydrogenetic and hydrothermal, a feature normally observed in crusts from the continental margins of the Pacific Ocean. The studied crusts, besides being richer in Fe as compared with other Atlantic and Pacific studied crusts, also have higher Co and Ni concentrations. Crusts from Plato, Small Hyeres, and Great Meteor seamounts have the highest average concentrations in Co (0.97-1.57%). Average concentrations for Ni are smaller than the average for N. Pacific Prime Zone, but some are higher than their average concentration for the Atlantic Ocean. This study shows some promising results regarding of both Co and Ni concentrations, that may be important in the future. However, it should be kept in mind that the sparse sampling in this study may not represent the chemical composition of the entire area.

Acknowledgments

This study is supported by the Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) under the projects UID/GEO/50019/2019 - Instituto Dom Luiz and UID/Multi/04449/2013 – Laboratório HERCULES.

References

Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein, J., Kuhn, T., Usui, A., 2014. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodule based on rare earth elements and yttrium. Chemical Geology, 381, 1-9

Conceição, P., 2013. Crostas Ferromanganesíferas do Atlântico Central. Unpublished Master thesis, Évora Univ., 102 p.

Hein, J. R., Koschinsky, A., 2014. Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules. In: Holland, H. D. e TurekianK. K. (Eds). Treatise on Geochemistry, 13, 273-291.

Hein, J. R., Koschinsky, A., Bau, M., Manheim, F. T., Kang, J., Roberts, L., 2000. Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts in the Pacific. Cronan, D. S. (Ed.). Handbook of Marine Mineral Deposits. CRC Press, 239-279.

Manheim, F., Lane-Bostwick, C., 1988. Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific sea floor. Nature, 335, 59-62.

Muiños, S. B., Hein, J. R., Frank, M., Monteiro, J. H., Gaspar, L., Conrad, T., Pereira, H.G., Abrantes, F.; 2013. Deep-sea Fe-Mn Crusts from the Northeast Atlantic Ocean: Composition and Resource Considerations. Marine Georesources & Geotechnology, 31, 40-70.

Puteanus, D., Halbach, P.; 1988. Correlation of Co Concentration and Growth Rate a Method for Age Determination of Ferromanganese Crusts. Chemical Geology, 69, 73-85.

Map Figure adapted from: EMODnet, Bathymetry; GEBCO bathymetry basemap.

Geoquímica dos Recursos Minerais

Geoquímica de los Recursos Minerales

Apresentações Poster | Presentaciones Póster

Cartografía y exploración geoquímica basada en muestras de suelos residuales tomadas en la Faja Pirítica Ibérica (España)

Geochemical mapping and exploration with residual soils in Spanish Pyrite Belt

Martín-Méndez, I.[1]*, Bel-Lán, A. [1], Locutura, J.

[1] Insitituto Geológico y Minero de España, Unidad de Geoquímica. Rios Rosas, 23. 28003 Madrid.
* i.martin@igme.es

Resumen: El objetivo principal de este estudio es la elaboración de una Base de Datos geoquímicos a partir de los análisis químicos de muestras de suelos residuales tomadas en la Faja Pirítica española (FPe) y, a partir de ellos, adquirir un conocimiento de la abundancia y distribución espacial de los elementos químicos, así como de las causas que controlan a éstas. Asimismo, se pretende valorar la variabilidad general de los diferentes elementos, determinar las principales asociaciones geoquímicas que gobiernan el comportamiento y distribución espacial de los elementos, distinguir las principales anomalías de los elementos o asociaciones de éstos (asociaciones geoquímicas anómalas), conocer su significación y distinguir los principales dominios geoquímicos y su sentido.

Palabras clave: cartografía geoquímica, Faja Pirítica, suelos residuales, geoquímica multielemental

Abstract: The main objetive of this study is the developmet of a geochemical database based on results of chemical analyses of residual soils from the panish Pyrite Belt that may support further understanding about the concentration levels and spatial distribution of chemical elements. Also, we expect to asses the general variability of different chemical element and determine the main geochemical associations that rule the behavior and spatial distribution of the elements, therefore distinguishing the main geochemical anomalies of the elements or associations of the elements (anomalous geochemical associations), to know its meaning and distinguish the main geochemical domains and their significance.

Keywords: Geochemical mapping, Pyrite Belt, residual soils, multielemental geochemistry

1. Antecedentes e introducción

La Faja Pirítica (FP), en razón de su excepcional importancia metalogénica y minera, ha sido objeto de una muy antigua e intensa actividad minera y, ya más recientemente, de una exploración minera en el sentido actual de la palabra, realizada desde mediados del siglo XX con técnicas exploratorias cada vez más afinadas de carácter geológico, geofísico (fundamentalmente basadas en métodos eléctricos, gravimétricos y electromagnéticos en el caso de prospecciones de detalle, y en gravimetría y medios aeromagnéticos en reconocimientos más regionales) y de carácter geoquímico.

Éstas últimas han sido utilizadas, sin embargo, con una menor intensidad que las anteriores, debido a la fundada sospecha de que la antigua e intensa actividad extractiva introduce una fuerte contaminación del medio superficial (aguas, sedimentos de corriente, suelos) que dificulta o hace inválida, en muchos casos, a la información obtenida.

Este estudio representa un pequeño resumen de un proyecto ambicioso de cartografía geoquímica de la Faja Pirítica española (FPe) que pretende crear una infraestructura regional de conocimiento de la geoquímica de los suelos de la FP, novedosa, detallada y de calidad.

2. Marco geológico y metalogénico

La zona de trabajo, corresponde al sector central de la parte española de la Faja Pirítica Ibérica (FPI). Corresponde a las hojas 1/50.000 del M.T.N. nº 936 (Paymogo), 937 (Cerro de Andévalo), 938 (Nerva), 958 (Puebla de Guzmán) 959 (Calañas), 960 (Valverde), 961 (Aznalcollar), 982 (La Palma del Condado) y 983 (Sanlúcar la Mayor). Ello supone una superficie aproximada de 3.000 km^2 (Fig. 1).

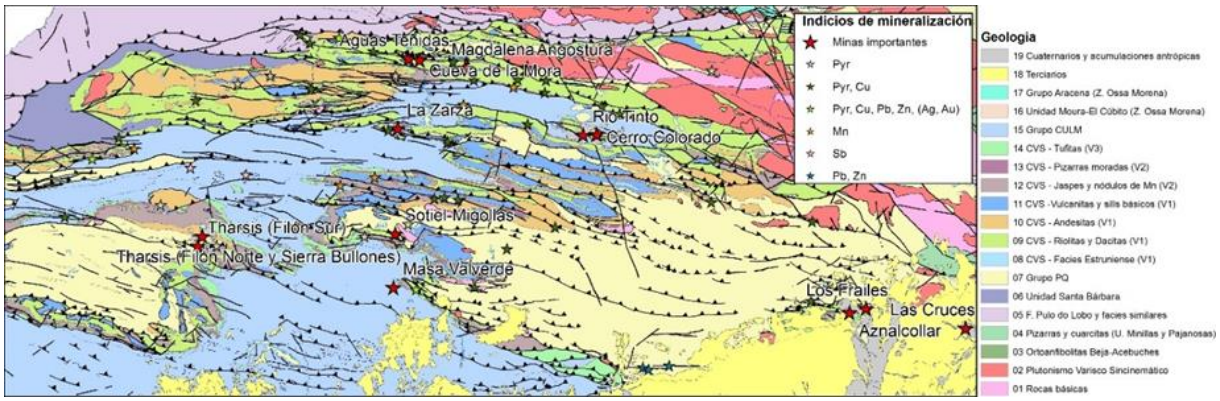


Fig. 1 – Mapa geológico (simplificado de Matas et al. 2015) con los indicios minerales resaltando algunos de ellos (14) por sus mayores dimensiones e importancia (García-Cortes et al. 2011).

2.1. Marco geológico

La FPI es una de las tres zonas en las que se divide la parte más meridional del cinturón Varisco Europeo, la zona Sud Portuguesa (ZSP). Tiene una longitud de unos 250 km y una anchura de entre 25 y 70 km con rocas de edades que van desde finales del Devónico hasta el Carbonífero medio y cubiertas en la zona Sur por terrazas y depósitos aluviales de edad Terciario-Cuaternario (Leistel et al, 1998) En la Figura 1 se muestra la síntesis geológica de la zona de trabajo.

Las rocas plutónicas afloran en la zona Noreste y Norte de la zona de trabajo con una dirección aproximada de W-E y están formadas por granitos, monzogranitos y granodioritas que en conjunto parecen ser geoquímicamente equivalentes a las rocas volcánicas del CVS, lo que sugiere que puede representar la manifestación subvolcánica/plutónica del magmatismo efusivo de la ZSP (Thieblemont et al., 1998).

2.2 Marco metalogénico

La FPI contiene más de 80 yacimientos de sulfuros masivos y varias decenas de pequeños indicios que forman una de las mayores, sino la mayor, provincia de sulfuros masivos del mundo (Tornos, 2008).

En la FPI encontramos mineralizaciones de sulfuros masivos, mineralizaciones en stockworks, azufrones, gossans o monteras ferruginosas y pizarras cobrizas. Además de los yacimientos de sulfuros masivos existen en la FPI mineralizaciones de manganeso que constituyen el segundo recurso mineral en importancia (García-Cortés et al, 2011). En la zona de trabajo se han representado unos 70 indicios una vez depurado el listado recogido en García-Cortés et al, 2011, resaltando 14 de ellos como importantes por sus grandes dimensiones.

3. Metodología

En la superficie de trabajo se ha establecido un esquema de muestreo definido por perfiles NS distantes 1 km entre sí, y, sobre éstos, puntos de muestreo cada 500 m en la dirección NS. Ello supone una densidad de muestreo de unas 2 muestras/km^2, y un total aproximado de 6200 muestras. Las muestras se han tomado en forma compuesta, según un esquema en cruz de 20 m de brazo (5 incrementos constituyen la muestra final), a partir de los materiales del tramo de profundidad 2-20 cm cuando ha sido posible y, en caso contrario, de los cm de perfil muestreables.

Las muestras tomadas han sido secadas a 40ºC, disgregadas, homogeneizadas, tamizadas y cuarteadas. Se ha obtenido de cada una de ellas una fracción de granulometría inferior a 150 µm. Se han preparado en el mismo proceso un 5% de muestras duplicadas (duplicados de campo) y réplicas de las muestras originales y de las duplicadas, para cumplir los procedimientos de control de calidad previstos.

Los análisis multi-elementales de muestras se han efectuado en los laboratorios ACTLABS (Ontario, Canadá), determinándose en cada una de ellas 64 elementos químicos, que incluyen a grupos de elementos de interés metalogénico, de interés geológico y de interés medioambiental. Los análisis han sido realizados mediante las técnicas de ICP-AES (ICP óptico), ICP-MS (ICP masas), tras digestión ácida por disolución tetra-ácida, y por la técnica de INAA (Activación neutrónica). Puede hablarse, por ello, de determinaciones de contenidos totales o casi totales

4. Resultados

Tras la preparación del fichero informático de trabajo, fruto de la integración de los datos analíticos con las coordenadas de los puntos de muestreo, se efectúa el tratamiento de la información cuyos fundamentos básicos se hallan en Reimann et al (2008) que, a grandes rasgos, es el siguiente:

Tratamiento estadístico univariante, que incluye un análisis estadístico descriptivo de los 64 elementos químicos determinados, expresándose en forma de tabla los principales parámetros estadísticos de las distribuciones, como media aritmética y geométrica, desviación típica, máximo y mínimo, coeficiente de variación y percentiles.

Tratamiento gráfico univariante. Por una parte, se presentan los principales tipos de gráficos estadísticos correspondientes a las diferentes distribuciones, como histogramas, diagramas de cajas o boxplots, rectas de Henry, diagramas Q-Q, que permiten visualizar rasgos de interés de dichas distribuciones, como carácter normal o lognormal, unimodalidad o polimodalidad, etc. Por otra, los mapas de distribución espacial de los elementos, sobre el fondo geológico y con expresión de la localización de mineralizaciones. Estos mapas de distribución espacial se efectúan con representaciones por círculos de color, atribuibles a diferentes tramos de concentraciones, aunque los más descriptivos resultan ser los mapas de contornos tras preparación de mallas por el método del inverso de la distancia al cuadrado (ID^2), que facilitan la comprensión de las tendencias de distribución de los elementos y de su relación con unidades geológicas o con las mineralizaciones. Como ejemplo hablamos sobre los contenidos en Cu de las muestras tomadas y analizadas.

El cobre (Cu) manifiesta una repartición ligeramente incoherente por la superposición del control ligado a la presencia de mineralizaciones de sulfuros masivos con el control litológico (Fig. 2).

Aparece una gran agrupación de muestras con valores elevados en torno al

yacimiento de Rio Tinto, con valores entre 225 y 1500 mg/kg y algunos incluso por encima siendo el máximo 3891 mg/kg. Otros de los grandes yacimientos de la FPe también muestras con valores elevados en Cu aunque menor cantidad, La Zarza, Tharsis, Aguas Teñidas, Aznalcollar, Angostura y Sotiel-Migollas. Aparecen también muestras con contenidos elevados en indicios de menor importancia y algunas que no parece que estén ligados a indicios conocidos como ha ocurrido en elementos metálicos antes mencionados, en la zona NW sobre el CVS cerca de las tonalitas de Puerto de la Encina y Paymogo y al NE de Sotiel también sobre otra banda de afloramientos del CVS. En cuanto a los contenidos en Cu de las principales unidades geológicas, el grupo PQ presenta fondos intermedios que están enmascarados por la gran anomalía originada por yacimiento de Rio Tinto. El grupo Culm y la Fm Pulo do Lobo presentan valores que rara vez superan los 90 mg/kg, mientras que el CVS está caracterizado por fondos bajos entre 20 y 40 mg/kg, excepto las zonas asociadas a mineralizaciones de las que se ha hablado anteriormente. Las rocas intrusivas ácidas y básicas del batolito de la Sierra Norte de Sevilla se caracterizan también por fondos bastante bajos.

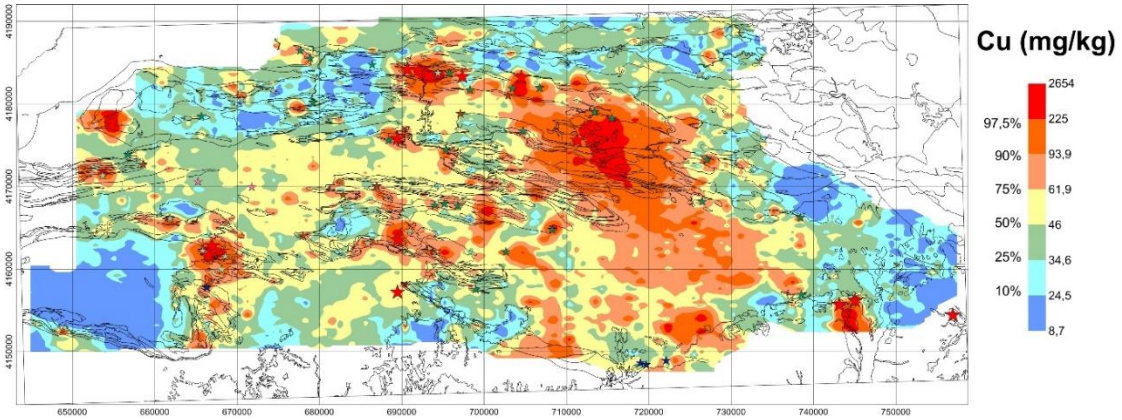


Fig. 2 – Mapa de isocontenidos del Cu en mg/kg sobre los contactos geológicos y con los indicios representados.

5. Conclusiones

Como conclusión general de todos los elementos, puede decirse, que aunque algunos de ellos muestren pautas difusas y poco claras, una gran mayoría las tienen muy definidas y sus distribuciones permiten establecer relaciones netas con los fenómenos de mineralización existentes en la FPe y con las principales unidades litoestratigráficas definidas, observándose incluso algunas diferencias geoquímicas entre algunas unidades litoestratigráficas cartografiadas como iguales. Se puede atribuir a cada una de estas unidades una gama de elementos cuyos contenidos en ellas, altos, bajos o medios, la caracterizan y la diferencian del resto.

Referencias

Garcia-Cortés, A. (Ed. Ppal.). (2011). Cartografía de recursos minerales de Andalucía. IGME-Consejeria de Economía, Innovación y Ciencia de la Junta de Andalucía. Madrid, 608p.

Leistel, J.M., Marcoux, E., Thieblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodovar, G.R., Pascual, E., Sáez, R. (1998): The volcanichosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. Review and preface to the special issue. Mineralium Deposita, 33, 2-30.

Matas, J., Martín Parra, L. M., Rubio Pascual, F. J., Roldán, F.J. y Martín-Serrano A. (2015). Mapa geológico y Memoria de la Hoja nº 74/75 (Sevilla/Puebla de Guzmán). Mapa Geológico de España E. 1:200.000, IGME, 179 pp. Depósito legal: M-38756-2015. ISBN: 978-84-7840-992-1.

Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G. y Dutter, R., (2008). Statistical data analysis explained. Applied Environmental Statistics With R. Wiley, Chichester, 343

Strauss, G.K., Madel, J. (1974): Geology of massive sulphide deposits in the Spanish Portuguese Pyrite Belt. Geologische Rundschau, 63, 191-211.

Thiéblemont D., Pascual E., Stein G. (1998). Magmatism in the Iberian Pyrite Belt: petrological constraints on a metallogenic model. Mineralium Deposita 33: 98-110.

Tornos, F. (2008). La Geología y Metalogenia de la Faja Pirítica Ibérica. Macla, 10: 13-23.

Utilização da técnica de Mobile Ionic Leach na deteção de mineralizações de sulfuretos maciços a grandes profundidades – Caso de estudo do depósito do Lombador, Neves-Corvo, Portugal

Use of the Mobile Ionic Leach technique in the detection of massife sulphide mineralisations at great depths – Case study of the Lombador deposit, Neves-Corvo, Portugal

Morais, I.[1]*, Batista, M.J.[2], Albardeiro, L. [1], Matos, J.X.[1], Mirão, J.[3], Rosado, L.[3], De Oliveira, D.[2], Pacheco, N.[4], Araújo, V.[4]

[1] Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Apartado 14, 7600-909 Aljustrel
[2] Laboratório Nacional Energia e Geologia, Apartado 7586, 2721-866 Amadora, Portugal
[3] Laboratório Hércules, Universidade de Évora, 7000-809 Évora, Portugal
[4] Somincor-Lundin Mining, Santa Bárbara dos Padrões, Castro Verde, Portugal
* igor.morais@lneg.pt

Resumo: A Faixa Piritosa Ibérica (FPI) é uma das maiores e mais produtivas províncias metalogenéticas de sulfuretos maciços vulcanogénicos do mundo. O depósito de Neves-Corvo é de carácter excepcional tanto pela sua tonelagem total (>300 Mt) quer pelos seus teores em Cu, Zn e Sn. O interesse em encontrar depósitos semelhantes e a profundidades significativas é manifesto pelo continuado e crescente interesse em prospeção mineral na FPI. Com este objetivo, a técnica de *Mobile Ionic Leach* (MIL) tem sido amplamente utilizada para a deteção de depósitos minerais, pois permite detectar anomalias geoquímicas bastante ténues. Neste trabalho foi aplicada a técnica MIL em amostras de solos sobre, e nas imediações, do jazigo do Lombador (mina de Neves-Corvo), localizado a profundidades conhecidas entre os 400 e os 1200 m. Numa primeira abordagem foi possível identificar anomalias com orientação N-S relacionadas possivelmente com falhas subverticais que cortam a mineralização de sulfuretos maciços. A fraturação presente na área, por vezes bastante profunda, terá permitido a ascenção de metais como o Cu, Zn, Pb, Se, As, Ag e Hg, por processos de lixiviação e remobilização.

Palavras-chave: Mobile Ionic Leach, sulfuretos maciços, Neves-Corvo

Abstract: The Iberian Pyrite Belt (IPB) is one of the largest and most productive metallogenetic province of volcanogenic massive sulphides worldwide. The Neves-Corvo deposit is exceptional because of is total tonnage (>300 Mt) and high grades in Cu, Zn and Sn. The continued exploration for similar deep deposits in the IPB is an evidence of the high mineral potential of the IPB. The Mobile Ionic Leach (MIL) technique has been widely used for mineral deposits detection because it allows detection of weak geochemical anomalies. In this work, the MIL technique was applied to soil samples, and in the proximity of, the Lombador orebody (Neves-Corvo mine), located at known depths ranging from 400 to 1200 m. In a first approach, it was possible to identify N-S direction anomalies possibly related to deep subvertical faults that cut the massive sulphide mineralization. The sometimes quite deep fracture system present in the study area, were probably conduits for metals such as Cu, Zn, Pb, Se, As, Ag and Hg, through lixiviation and remobilization phenomena.

Keywords: Mobile Ionic Leach, massive sulphides, Neves-Corvo

1. Introduction

In the last decades' numerous conventional exploration geochemistry techniques (soil and sediment) have been used for the detection of volcanogenic massive sulphide mineralization (VMS) in the Iberian Pyrite Belt (IPB). Present data gathered by these methods were not very promising, as opposing to conventional, tested and proved, geophysical techniques (gravimetry, magnetic, seismic) (e.g. Neves-Corvo, Lagoa Salgada and Aljustrel). From this, the use of new unconventional techniques is crucial regarding the investigation and detection of surface geochemical halos. Once these are associated with hundreds of meters deep deposits, the aim is to detect possible escape zones of mineralizing metals fluid carriers (synchronous to post deformation phases). For these purposes, a plethora of innovative exploration geochemical techniques have been developed including selective and partial digestions, coupled with state-of-the-art instrumentation capable of measuring concentrations in µg/kg. Mobile Ionic Leach (MIL) technique arise as one of the most often used for exploration purposes to identify sources of mineralisations (Mann et al., 1998). It covers a wide range of commodities around the world including base and precious metals and diamond exploration.

The MIL method is based on the principle that mobile metal ions from a buried ore deposit migrate to the surface through physical (e.g. capillary action) and electrochemical processes, where they are weakly attached to soil particles. Geochemical anomalies associated with faults and strong single or network fracture zones are thus expected to occur immediately above or near the mineralized zones.

In this work, the MIL was used in the Neves-Corvo mine Lombador deposit. The research goal is to locate possible geochemical dispersion halos associated with this deep VMS deposit (>800 m).

2. Study area

The Neves-Corvo (NC) mine is located 10 km south of Castro Verde in the Alentejo region of southern Portugal. Vegetation is dominated by meadows and the soil is very poor (<30 cm, C horizon) and locally very clayey.

2.1. Geological Setting

The NC mine is located at the southeastern sector of the IPB Rosário-Neves-Corvo antiform (Fig.1). In the NC mine perimeter seven massive sulphide orebodies have been identified (Neves, Corvo, Graça, Lombador, Zambujal, Semblana and Monte Branco). The stratigraphic succession (Oliveira et al., 2013) from the base upwards is: (1) The Phyllite-Quartzite Group (PQ) comprising a preorogenic detrital succession composed by dark shales with intercalations of siltstones and quartzites; (2) Lower Volcano-sedimentary Complex (VSC) sequence including bimodal volcanic rocks (felsic volcanic rocks and minor mafic rocks), Corvo Fm sediments (Famenneian age), Neves Fm. black shales (late Strunian age), and jaspers and carbonates (JC unit) at the top of this sequence.

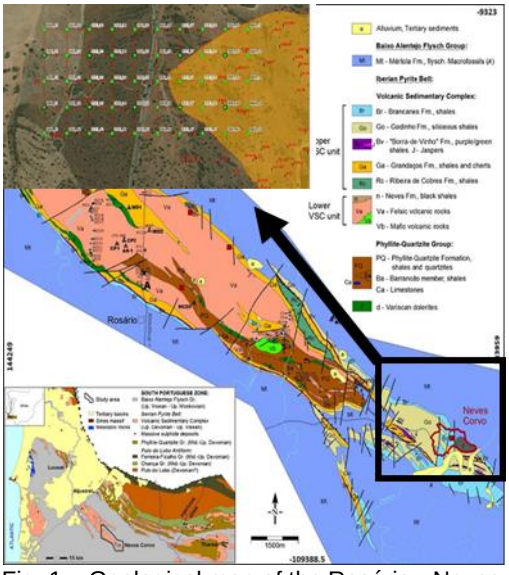


Fig. 1 – Geological map of the Rosário - Neves-Corvo antiform (Oliveira et al. 2013) with regional South Portuguese Zone Geology. Detail of ore deposits surface projection and sample sites.

The NC massive sulphides are hosted in Neves Fm. black shales and related felsic volcanic rocks; (3) The Upper VSC sequence is represented by shales, siltstones and fine grained volcanogenic rocks (Ribeira de Cobres Fm.), dark shales with siliceous-phosphatic nodules (Graça Fm.), grey shales with carbonate nodules, volcanogenic sediments and intrusive

mafic rocks (Grandaços Fm.), purple shales and green shales (Borra de Vinho Fm.), siliceous shales and volcanogenic sediments (Godinho Fm.), and above, the black shales of the Brancanes Fm., and; (4) the Mértola Fm. which is the lower unit of the Baixo Alentejo Flysch Group comprising intercalations of dark grey shales and greywackes.

2.2. Lombador orebody

The Lombador orebody is the largest of the seven massive sulphide deposits known at NC (>300 Mt in total). It rests on the NE flank of the NC anticline and on the N side of the mine. The ore lens presents a global NNW direction, dipping 35E, occurring between 400 m and 1 200 m depth. In the northern sector the ore lens has a shallow plunge to the NW.

A large, mineralized stockwork occurs below the ore lens, spreading both in the VSC and PQ sequences.

3. Materials and methods

For the present work, 50 soil sampling points were collected above the Lombador deposit and surrounding areas following a regular N-S/E-W sampling grid of 50x50 m (Fig. 1). Samples were collected at a constant depth of approximately 25 cm and sieved *in situ* at 2 mm, and then analyzed for 61 elements at the ALS Laboratory in Seville. Two statistic treatments were used to interpret the results: principal component analysis (PCA) and response ratio (RR).

4. Results and discussion

The factorial projection of the elements in the plane defined by axes 1 and 2 (Fig. 2 a), shows the existence of a group composed essentially by rare earth elements (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Ge) having as main probable source the VSC shales and rhyolites that host the mineralizations. A second group includes metals (Cu, Zn, Ni, Sb, Co and Ag) and is explained with the massive sulphide mineralization (Fig. 2b).

Table 1 shows the statistical data in soils for some pathfinder elements of massive sulphide mineralisation.

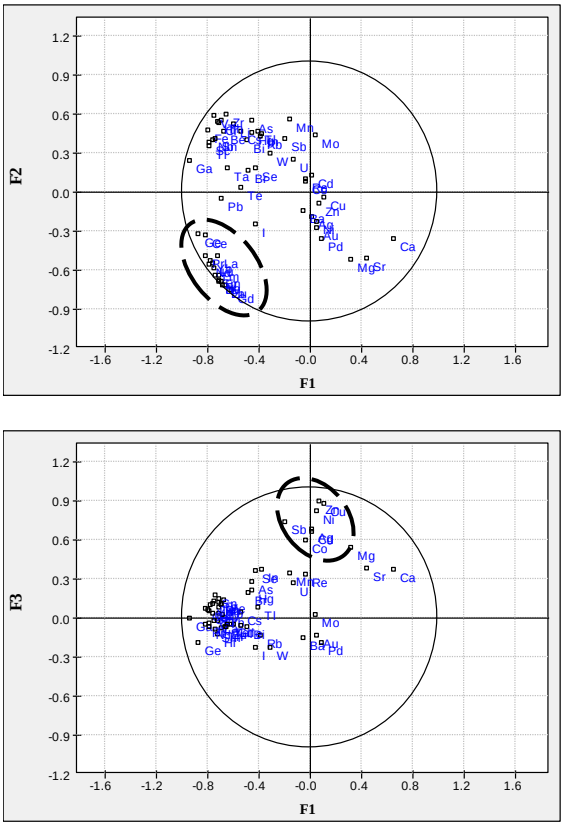


Fig. 2 – Projection of the soils sample variables in the first factorial plan (a) axis 1 versus axis 2 and b) axis 1 versus axis 3) - Principal Component Analysis (PCA)

Tab. 1 – Statistical data from pathfinder elements in the VMS deposits. Elements in µg/kg (except Mn, in mg/kg).

	Average	Min	Max
Cu	2659	1500	10900
Pb	445	96	1240
Zn	192.6	10	1170
Sb	1.07	0.5	2.9
Co	156.6	62	431
Ag	8.81	3.8	32.4
As	11.76	5	23.6
Hg	0.82	0.4	1.4
Ba	1579	740	3210
Mn	17.84	5.28	37.4

Observing the geographical distribution of potentially anomalous values and correlating the same with the projection of massive sulphide lens in the surface (see Lombador orebody, Fig. 1), it is clear that, generally, the potentially anomalous values in Cu, Zn, Pb, Se, As, Ag and Hg occur immediately on top of Lombador orebody. These anomalous values probably represent areas of escape of fluids bearing these metals. The hypothesis of these anomalies could be due to anthropic contaminations caused by the present extractive mining (dust, exploration drill holes, traffic) cannot be ruled out. Strong

Ba anomalies occurring in the western sector of the study area may indicate the proximity of the VSC lithologies where Ba and Pb mineralizations are known (Mesericórdia old mine).

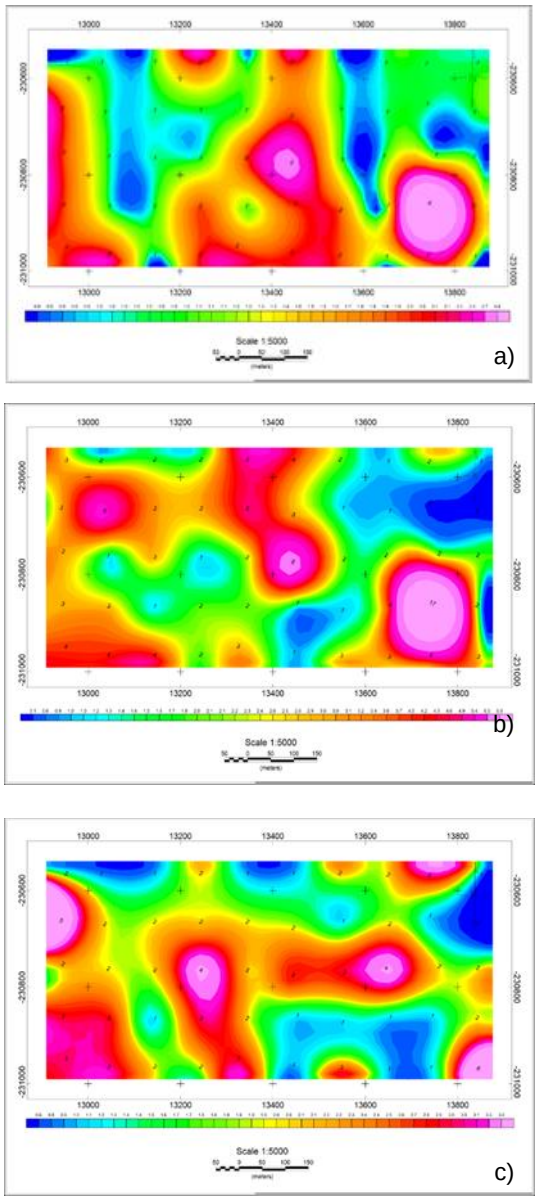


Fig. 3 – Response Ratio (RR) maps of Cu (a), Pb (b) and Zn (c) in the Lombador study area

The Cu, Pb and Zn data results using the RR transformations (Fig. 3) indicates the presence of N-S oriented anomalies, probably related to deep, late, subvertical faults that intersect the deposit, similar to the N-S Lombador fault already known in an underground mining context.

5. Conclusions

Considering the NC Lombador soil geochemistry data (favourable correlation between Cu, Zn, Pb, Se, As, Ag and Hg and the VMS ore lens and Cu with late subvertical faults) the use of the MIL technique can be a contributing factor in further mineral exploration. However, further study is needed on the selection of the most reliable elements . The structural control of the possible discharge points (e.g. faults) must be improved and a tightening of the sampling grid should be taken into account in an upcoming phase.

Acknolwledgment

This study is part of the EXPLORA/Alentejo2020- Op ALT20-03-0145-FEDER-000025 Project, funded by Alentejo2020/Portugal2020 and European Regional Development Fund/ERDF.

References

Mann, A.W., Birrell, R.D., Mann, A.T., Humphreys, D.B. & Perdrix, J.L. 1998. Application of the mobile metal ion technique to routine geochemical exploration. Journal of Geochemical Exploration, 61, 87–102.

Marcoux, E., 1998. Lead isotope systematics of the giant massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt. Mineralium Deposita 33, 45–58.

Oliveira, J.T., Rosa, C., Rosa, D., Pereira, Z., Matos, J.X., Inverno, C. & Andersen, T. 2013. Geology of the Neves-Corvo antiform, Iberian Pyrite Belt, Portugal: New insights from physical volcanology, palynostratigraphy and isotope geochronology studies. Miner Deposita 48: 749–766.

Processamento estatístico e análise de componentes principais de dados geoquímicos de sedimentos de corrente para prospecção de Li

Statistical processing and principal component analysis of geochemical data from stream sediments for Li exploration

Lima, J.[1,2]*, Cardoso-Fernandes, J. [1,2], Lima, A.[1,2], Teodoro, A.C.[1,2], Roda-Robles, E.[3]

[1] Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, DGAOT, Rua Campo Alegre, Porto, Portugal
[2] ICT (Instituto de Ciências da Terra) – Polo do Porto, Portugal
[3] Dpto. Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain
* jlima.geol@gmail.com

Resumo: Dados geoquímicos de sedimentos de corrente da região de Fregeneda-Almendra foram preliminarmente analisados por meio de estatística elementar e análise de componentes principais (PCA) para avaliar a associação entre sete elementos selecionados (Li, Sn, As, B, Ba, Sr e Nb) com a finalidade de prospeção de lítio em pegmatitos. Foi aplicada transformação logarítimica aos dados brutos a fim de reduzir a sua assimetria e o método de padronização foi utilizado para evitar erros de interpretação devido à presença de subconjuntos não identificados dentro da população. Além disso, um dendrograma, com os dados de 34 elementos transformados logariticamente e padronizados, foi construído de modo a tentar agrupar as variáveis correlacionadas e posteriormente foi comparado com os resultados da PCA. Duas associações principais foram interpretadas com os métodos referidos: Sn-Li-Nb e Ba-Sr, com relação antipatética entre si. Outra associação foi B-As, embora menos prontamente observada pela PCA. Precisam ser feitas investigações adicionais antes que estes resultados possam ser aplicados com precisão na prospeção de Li.

Palavras-chave: estatística elementar, PCA, sedimentos de corrente, geoquímica, lítio

Abstract: Geochemical stream sediment data from Fregeneda-Almendra region were preliminary analyzed through elementary statistics and principal component analysis (PCA) to assess the association among seven selected elements (Li, Sn, As, B, Ba, Sr and Nb) for purposes of lithium exploration in pegmatites. Log-transformation was applied to the raw data in order to reduce their asymmetry and the method of standardization was employed to avoid misinterpretations due to the presence of unidentified subsets inside the data. In addition, a dendrogram with the standardized log- transformed data of 34 elements was built as an attempt of grouping the correlated variables and was later compared to the PCA results. Two main associations were interpreted with the referred methods: Sn-Li-Nb and Ba-Sr, with an antipathetic relation between each other. Another association was B-As, though less readily observed through PCA. Further investigations need to be done before these results can be accurately applied in Li exploration.

Keywords: elementary statistics, PCA, stream sediments, geochemistry, lithium

1. Introduction

The analysis of stream sediment geochemistry is widely applied to exploration and environmental surveys, both for regional investigation and for well-known mineralized regions.

Various techniques have been used to identify the background influence in the chemical composition of stream sediments and to delineate geochemical anomalies of mineralized rocks (Carranza and Hale 1997; Spadoni 2006; Shahrestani and Mokhtari 2017). In order to do that, a previous important task is to understand the data distribution and the factors which determine its variability (e.g. lithology).

This study is a preliminary attempt of recognizing the geochemical data from 3,598 stream sediment samples from the Fregeneda-Almendra region, East of Portugal, using elementary statistics and principal component analysis (PCA) aiming at Li exploration in pegmatites.

2. Geology and Samples

The study area of Fregeneda-Almendra mainly consists of pre-Ordovician metamorphic rocks from the schist-metagraywacke complex, located north of the Mêda-Penedono-Lumbrales granitic complex. Numerous occurrences of aplitic-pegmatitic veins are reported, some bearing Li minerals (Vieira 2010).

The stream sediment samples were collected in an area of approximately 1040 km² during the 1980s by the consortium "Bureau de Recherches Géologiques et Minières" (BRGM; France) – "Sociedade Portuguesa de Empreendimentos" (SPE; Portugal), in collaboration with the Mining Development Service of Portugal, currently known as "Laboratório Nacional de Energia e Geologia" (LNEG).

3. Methodology

Data were manipulated through elementary statistics in order to define the best approach for PCA, a multivariate method to assess multi-element associations and to identify geochemical anomalies.

Among the 34 elements analyzed in the BRGM-SPE campaign, seven of them were chosen for the PCA analysis due to their expected association with Li (Černý *et al*. 1985). Thus, the target elements of this study were: Li, Sn, As, B, Ba, Sr and Nb. Although Ta is an important element to be studied in pegmatites, it was not analyzed in the aforementioned campaign. Moreover, dendrograms were obtained by Hierarchical Cluster Analysis and the Ward's method Eucledean Distance. Since they represent diagrams which organize the variables according to the association among each other, they were produced with the whole set of data to be compared to the PCA results.

All treatment of geochemical data was achieved using the numpy, matplotlib, seaborn, pandas, scipy and scikit-learn modules for Python programing language.

4. Results and Discussion

4.1. Elementary Statistics

Statistics are widely used for modeling uni- and multi-element geochemical anomalies (Carranza 2009) and represent important tools to understand data behaviour and its distribution. Since multivariate analytical techniques such as PCA require symmetry of the data, logarithmic transformation is often applied when raw data show an asymmetric distribution.

In addition, the method of standardization (Carranza 2009) is appropriate to recognize multiple populations inside the data, specially when they are not subdivided according to controlling features (e.g. lithology). Considering that noticing and defining the existing subsets is not straightforward, all data were standardized based on their arithmetic mean and standard deviation to prevent misinterpretations.

Elementary statistics of raw and log-transformed data and their standardized values are shown in Tables 1a, 1b, 1c and 1d. It is noteworthy that log-transformed data skewness is smaller than the raw data, which demonstrates that the former is, to some extent, more symmetric. However, the process of standardizing the data did not change the skewness of neither raw or log-transformed values.

The histograms of standardized log-transformed data for the selected elements are presented in Figure 1. The Nb histogram is not displayed due to an odd asymmetry of data, since most

analyzes are possibly near the detection limit.

4.2. Dendrograms

Dendrograms obtained with unstandardized raw and log-transformed data showed unexpected associations of Li with elements such as Cr, Ni and V, which is not in agreement with paragenesis found in pegmatites, extensively described in the literature (Černý *et al*. 1985; Selway *et al*. 2005; Roda-Robles *et al*. 2018). Since this study is a preliminar approach and does not yet consider the effect of element mobility in stream sediments, it was chosen not to use this type of data. Therefore, the dendrograms analyzed were the ones obtained from standardized data. For both standardized raw and standardized log-transformed data, Li is in association with K_2O, Na_2O and P_2O_5. However, the dendrogram of standardized log-transformed data (Fig. 2) is the only approach which provides a close Li-Sn relationship, which are largely correlated elements in Portuguese aplites and pegmatites in the Central Iberian Zone (Roda-Robles *et al*. 2018). Other relevant associations can be noticed among the elements used for PCA: Nb shows some relation to Li-Sn, B is related to As and Ba to Sr.

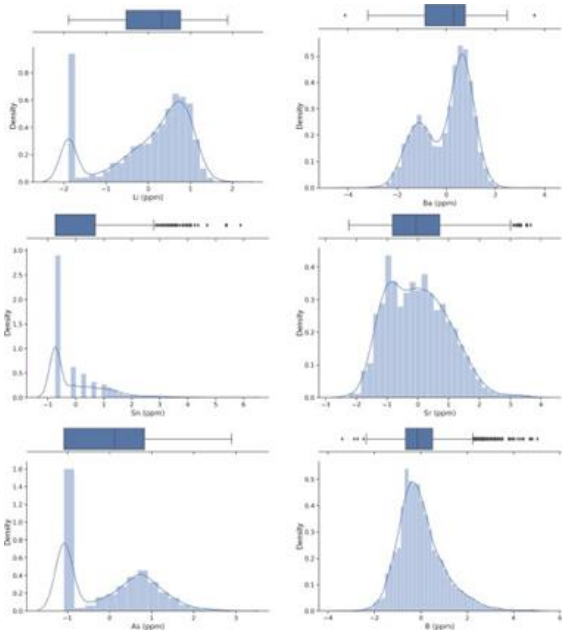


Fig. 1 – Histograms of standardized log-transformed data.

Tab. 1a – Elementary statistics for raw data

Element	Min	Max	Mean	St. dev.	Skew.
Li	1	619	72.40	68.11	1.36
B	7	1316	77.70	80.88	6.29
As	1	1589	43.42	97.64	6.73
Sr	14	458	64.72	45.85	2.72
Nb	1	137	2.31	4.69	9.17
Sn	1	139	3.27	5.62	9.42
Ba	21	2017	285.79	148.65	0.86

Tab. 1b – Elementary statistics for log-transformed data

Element	Min	Max	Mean	St. dev.	Skew.
Li	0.69	6.43	3.57	1.52	-0.83
B	2.08	7.18	4.14	0.61	0.94
As	0.69	7.37	2.50	1.67	0.25
Sr	2.71	6.13	4.01	0.58	0.41
Nb	0.69	4.93	0.90	0.58	2.79
Sn	0.69	4.94	1.16	0.64	1.48
Ba	3.09	7.61	5.51	0.59	-0.47

Tab.1c – Elementary statistics analyzed for standardized raw data

Element	Min	Max	Mean	St. dev.	Skew.
Li	-1.05	8.03	3.95E-17	1	1.36
B	-0.87	15.31	4.74E-17	1	6.29
As	-0.43	15.83	7.90E-18	1	6.73
Sr	-1.11	8.58	3.95E-17	1	2.72
Nb	-0.28	28.74	4.74E-17	1	9.17
Sn	-0.40	24.16	0.00E+00	1	9.42
Ba	-1.78	11.65	1.58E-16	1	0.86

Tab. 1d – Elementary statistics analyzed for standardized log-transformed data

Element	Min	Max	Mean	St. dev.	Skew.
Li	-1.89	1.88	-2.29E-14	1	-0.83
B	-3.39	5.03	-5.04E-14	1	0.94
As	-1.08	2.91	-3.89E-14	1	0.25
Sr	-2.24	3.67	-5.94E-14	1	0.41
Nb	-0.36	6.89	-6.01E-14	1	2.79
Sn	-0.73	5.90	-1.02E-14	1	1.48
Ba	-4.12	3.59	3.75E-14	1	-0.47

4.3. PCA

As previously mentioned, principal component analysis requires a somewhat symmetric set of data. However, log-transformation could only decrease asymmetry to a certain degree, both for raw and standardized data (see histograms in Fig. 1). According to Carranza and Hale (1997), another way to approach this issue is by using the Spearman rank correlation matrix instead of Pearson's. This method was used with standardized log-transformed data, showing a high PC1 variance and good associations between Li and the chosen elements.

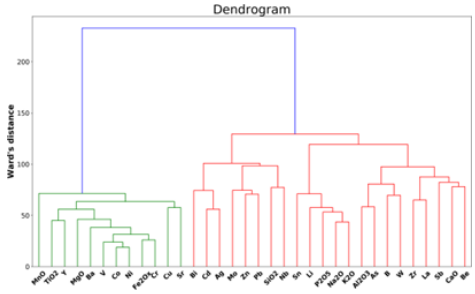


Fig. 2 – Dendrogram showing hierarchical cluster analysis of standardized log- transformed data

PCA results are shown in Table 2. PC1 accounts for 75% of the total variance and two strong correlations can be observed, Sn-Li-Nb and Ba-Sr, which are inversely associated. Another relation is B-As, though less prominent than the previous two. PC2, with 16% of the total variance, has two more difficult eigen values As-Li-B and Nb-Ba, which are also antipathetic between each other. The other 4 principal components cannot be readily interpreted and thus are not discussed.

Overall, these results agree with the elemental association showed on the standardized log-transformed dendrogram to the point it includes the Sn-Li-Nb inversely correlated to Ba-Sr, though with different degrees of affinities, and the B-As association.

Tab. 2 – Results of PCA of standardized log-transformed data

	As	B	Ba	Li	Sn	Nb	Sr	Variance
PC1	-0.13	-0.58	-1.39	1.00	1.41	0.93	-1.25	0.75
PC2	-0.66	-0.20	0.33	-0.41	-0.09	0.94	0.07	0.16
PC3	0.10	0.56	-0.23	-0.26	-0.10	0.16	-0.23	0.05
PC4	0.27	-0.15	-0.06	0.04	-0.25	0.17	-0.01	0.02
PC5	-0.14	0.08	-0.10	0.20	-0.14	0.02	0.10	0.01
PC6	0.02	-0.03	-0.14	-0.09	0.06	0.01	0.17	0.01

5. Conclusions and future work

The preliminary data treatment and processing results suggest that log-transformation and standardization are viable approaches to study the geochemistry of stream sediment samples. The dendrograms and principal component analysis (using the Spearman rank correlation matrix) indicate the associations Sn-Li-Nb and Ba-Sr, and the antipathetic relation between them. These elemental grouping are extremely helpful for assessing the metal distribution, delineating anomalies and targeting mineralized areas, but still need to be evaluated in more detail. Further work includes analyzing each element mobility,the influence of lithology in data behavior, the identification of data subsets and the association with catchment basins.

Acknowledgements

The authors would like to thank the financial support provided by FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia with the ERA-MIN/0001/2017 – LIGHTS project and FEDER through the operation POCI-01-0145-FEDER-007690 funded by the Programa Operacional Competitividade e Internacionalização – COMPETE2020 and by National Funds through FCT within ICT, R&D Unit (reference UID/GEO/04683/2013). Joana Cardoso-Fernandes is financially supported by FCT within the compass of a PhD. Thesis, ref. SFRH/BD/136108/2018.

The authors also acknowledge LNEG for making the data available for this study.

References

Carranza, E.J.M., 2009. Geochemical Anomaly and Mineral Prospectivity Mapping in GIS. In: Hale, M. (Ed). Handbook of Exploration and Environmental Geochemistry. Elsevier, Hungary, 51-84.

Carranza, E.J.M., Hale, M., 1997. A catchment basin approach to the analysis of reconnaissance geochemical-geological data from Ably Province, Philippines. J. Geochem. Explor. 60, 157–171.

Černý, P., Meintzer, R.E., Anderson, A.J., 1985. Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites: selected examples of data and mechanisms. Can. Mineral. 23, 381–421.

Roda-Robles, E., Villaseca, C., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Vieira, R., Lima, A., Garate-Olave, I., 2018. Petrogenetic relationships between Variscan granitoids and Li-(F-P)-rich aplite-pegmatites in the Central Iberian Zone: Geological and geochemical constraints and implications for other regions from the European Variscides. Ore Geol. Rev. 95, 408-430.

Selway, J.B., Breaks, F.W. and Tindle, A.G., 2005. A Review of Rare-Element (Li-Cs-Ta) Pegmatite Exploration Techniques for the Superior Province, Canada, and Large Worldwide Tantalum Deposits. Expl. Min. Geol. 14(1–4), 1–30.

Shahrestani, S., Mokhtari, A.R., 2017. Improved detection of anomalous catchment basins by incorporating drainage density in dilution correction of geochemical residuals. Geochem. Explor. Env. A. 17, 194-203.

Spadoni, M., 2006. Geochemical mapping using a geomorphologic approach based on catchments.
J. Geochem. Explor. 90, 183–196.

Vieira, R., 2010. Aplitopegmatitos com elementos raros da região entre Almendra (V.N. de Foz Côa) e Barca d'Alva (Figueira de Castelo Rodrigo). Campo aplitopegmatítico da Fregeneda- Almendra. PhD thesis, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 306 p.

Estudo mineralógico e geoquímico do jazigo de Sn-W da Bejanca, distrito de Viseu, Portugal

Mineralogical and geochemical study of the Sn-W deposit of Bejanca, Viseu district, Portugal

Carvalho, C.[1]*, Marques de Sá, C.[2,3], Bobos, I.[1,3]

[1]Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Rua Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal
[2] Departamento de Geologia e Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal de Sergipe, Avenida Marechal Rondon, 49100-000 São Cristóvão, Sergipe, Brasil
[3] Instituto de Ciências da Terra – Pólo do Porto, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal
* carla.d.rcarvalho@gmail.com

Resumo: No jazigo da Bejanca ocorrem filões de quartzo mineralizados em cassiterite e volframite encaixados em rochas graníticas. O estudo petrográfico revelou as seguintes fases de alteração hidrotermal: moscovitização, greisenização e sericitização. A biotite, que surge frequentemente alterada para moscovite secundária, apresenta inclusões de rútilo. O estudo por microscopia electrónica de varrimento demonstrou a presença de micro-inclusões de cassiterite e volframite no interior deste rútilo. A paragénese hipotermal dos filões mineralizados é composta por volframite, cassiterite, arsenopirite, pirite, esfalerite, calcopirite, galena, bismutinite, bismuto nativo e sulfossais de Bi-Ag. A paragénese secundária inclui escorodite, turquesa, covelite, hawleyite/greenockite e óxidos de Fe. Constatou-se ainda a existência de torbernite supergénica.

Palavras-chave: Bejanca, mineralizações de Sn-W, alteração hidrotermal

Abstract: The tin and tungsten-bearing quartz veins of the Bejanca deposit are hosted in granites. The petrographic examinations of samples of the country rocks revealed the presence of the following evidences of hydrothermal alteration: muscovitization, greisenization and sericitization. Inclusions of rutile were found in the muscovitized biotite. Micro-inclusions of cassiterite and wolframite were detected in rutile by scanning electron microscopy. The hypogenic paragenesis of the mineralized veins comprises wolframite, cassiterite, arsenopyrite, pyrite, sphalerite, chalcopyrite, galena, bismuthinite, native bismuth and Bi-Ag sulfossalts. The secondary paragenesis is composed of scorodite, turquoise, covellite, hawleyite/greenockite and Fe-oxyhidroxides. The presence of torbernite of supergenic origin was also observed.

Keywords: Bejanca, Sn-W mineralization, hydrothermal alteration

1. Introdução

A mina de Sn-W da Bejanca situa-se a cerca de 12 km a NW de Viseu. Entre 1963 e 1971 foi explorada em lavra subterrânea e a céu aberto e foram produzidas 209 t de concentrados de cassiterite e 186 t de concentrados de volframite. Neste resumo apresentam-se alguns resultados do projecto de mestrado que está a ser desenvolvido pela primeira autora e cujos objectivos são: contribuir para a compreensão das mineralizações de Sn-W da Bejanca e caracterizar os aspectos de alteração hidrotermal evidenciados pelas rochas encaixantes.

2. Enquadramento geológico

A mina da Bejanca localiza-se na Zona Centro-Ibérica (ZCI), inserindo-se numa estrutura em antiforma à escala regional, com uma orientação NW-SE, designada por Cintura Metamórfica Porto-Viseu (Azevedo et al., 2005). Os flancos desta megaestrutura da fase D_3 Varisca são ocupados por metassedimentos do Complexo Xisto-Grauváquico (CXG), enquanto que no seu núcleo estão presentes granitóides de duas micas sin-D_3, nos quais se inclui o granito regional da Bejanca. De referir que existem na área granitos biotíticos tardi-pós-D_3 e que as mineralizações da Bejanca se encontram espacialmente associadas a leucogranitos e a greisens. Dois tipos de mineralizações de Sn-W estão presentes: (1) filões de quartzo com cassiterite e volframite; (2) stockwork de veios de quartzo mineralizados em cassiterite e volframite associados a greisens.

Fig. 1 – Mapa geológico simplicado com a localização da mina da Bejanca assinalada com uma estrela (modificado de Azevedo et al., 2005).

3. Materiais e métodos

Um total de 77 amostras foram estudadas, tendo sido elaboradas lâminas delgadas e superfícies polidas para o estudo mineralógico e petrográfico. O estudo petrográfico foi efectuado através do microscópio Leica DMLSP com uma câmara fotográfica Leica ICC50 HD acoplada. As análises por microscopia electrónica de varrimento (SEM-EDS) foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), utilizando um microscópio electrónico FEI Quanta 400 FEG ESEM. Foram analisadas 3 lâminas delgadas e 2 superfícies polidas previamente revestidas com um filme de carbono. As amostras foram estudadas sob a acção de um feixe electrónico com uma energia de 15 keV, tendo sido obtidos espectros EDS e imagens por electrões retrodifundidos (BSE). As análises químicas de elementos maiores, menores e traço de rocha total foram obtidas por ICP-MS (projecto ESMIMET).

4. Resultados obtidos

4.1. Alteração hidrotermal

A amostra representativa do granito regional pouco alterado (BJ852) caracteriza-se por apresentar uma textura hipidiomórfica granular, porfiróide, possuindo quartzo, ortoclase, microclina, plagioclase, moscovite e biotite como minerais principais. Os minerais acessórios são a apatite, zircão, monazite e a ilmenite. Os aspectos de alteração hidrotermal patentes nesta amostra são a moscovitização da biotite e a sericitização dos feldspatos, sobretudo da plagioclase. A moscovitização da biotite levou à formação de rútilo (Fig. 2), o qual derivou provavelmente do excesso do Ti libertado da estrutura da biotite. Noutras amostras (BJ846 e BJ848) verifica-se a presença de greisenização. A amostra BJ848 apresenta-se mais afectada por este tipo de alteração do que a amostra BJ846. Evidenciam uma textura microgranular e são constituídas por quartzo e sericite com uma dimensão compreendida entre cerca de 10 e 100 µm (Fig. 3). Os minerais acessórios mais frequentes nestas amostras são a apatite, turmalina, monazite, ilmenite e, no caso da amostra BJ848, estão também presentes a

cassiterite, turquesa e a torbernite.

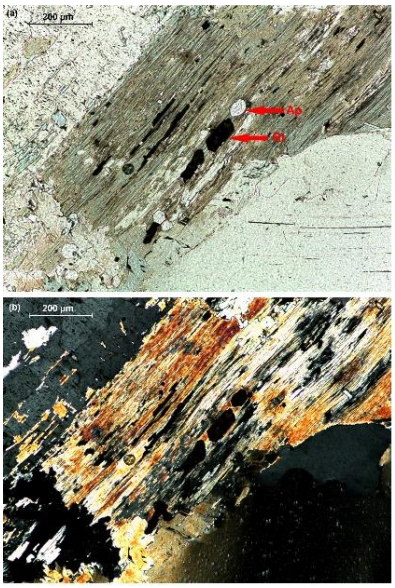


Fig. 2 – Amostra BJ852, (a) nicóis paralelos e (b) nicóis cruzados. Observa-se um cristal de biotite moscovitizado com inclusões de apatite (Ap) e inclusões de rútilo (Rt).

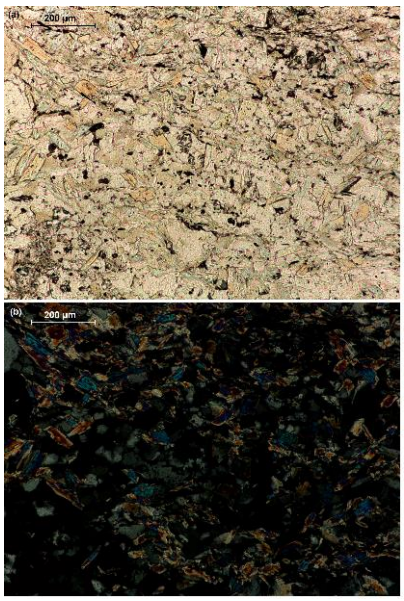


Fig. 3 – Textura da amostra BJ848, em nicóis paralelos (a) e em nicóis cruzados (b).

A análise das amostras BJ846 e BJ848 por SEM-EDS revelou a presença de micro-inclusões de cassiterite e volframite no rútilo (Figs. 4 e 5), que por sua vez está incluso na moscovite secundária que resultou da alteração hidrotermal da biotite magmática. A presença destas inclusões pode apontar para uma possível contemporaneidade entre a formação do rútilo e a deposição da volframite e da cassiterite.

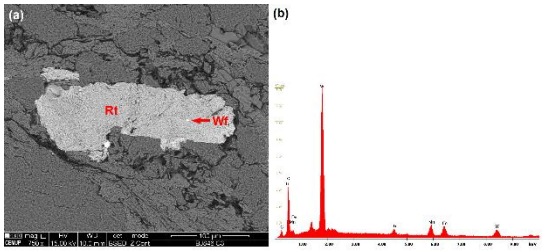


Fig. 4 – Amostra BJ846 analisada por SEM. (a) Imagem BSE de um cristal alotriomórfico de rútilo (Rt) com uma micro-inclusão de volframite (Wf). (b) Espectro EDS da micro-inclusão de volframite.

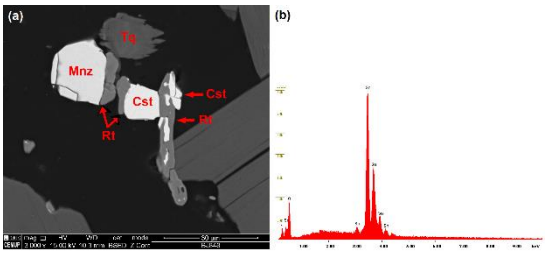


Fig. 5 – Amostra BJ848 analisada por SEM. (a) Imagem BSE onde se observam cristais de cassiterite (Cst), monazite (Mnz) e turquesa (Tq) junto a cristais de rútilo (Rt). No cristal de rútilo de maiores dimensões observam-se micro-inclusões de cassiterite. (b) Espectro EDS do cristal de cassiterite do centro da imagem (a).

4.2. Geoquímica de ETR das rochas encaixantes

Na Figura 6 apresenta-se um diagrama dos teores de ETR das rochas estudadas, que são enriquecidas em ETR leves, o que está relacionado com a presença de apatite e monazite. O grau de fraccionamento das amostras greisenizadas (La_N/Yb_N = 13.14 – 20.78) é maior que o da amostra do granito regional (La_N/Yb_N = 10.20). As amostras alteradas são empobrecidas em ETR (∑ETR = 60.49 - 65.32 ppm) relativamente ao granito regional (∑ETR = 68.68 ppm).

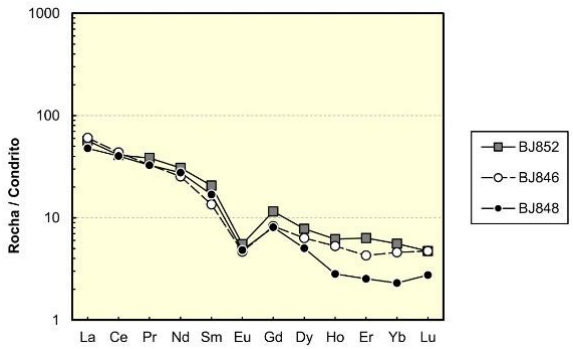


Fig. 6 – Padrões de terras raras das amostras estudadas, normalizados em relação ao condrito de Evensen et al. (1978).

Estes factos indicam mobilização destes elementos traço (especialmente de ETR pesados) durante os processos de alteração hidrotermal.

4.3. Estudo da mineralização filoniana

As amostras de filões de quartzo são constituídas por quartzo leitoso a fumado, com arsenopirite, esfalerite, calcopirite, pirite e volframite como minerais metálicos principais. À semelhança de outros jazigos primários de Sn-W portugueses (*e.g.* Panasqueira), a volframite e a cassiterite precedem os sulfuretos na paragénese dos filões. Ocorrem também os seguintes minerais supergénicos: torbernite, escorodite, turquesa e óxidos de ferro. Existe uma segunda geração de calcopirite, que ocorre como inclusões na esfalerite (Fig. 8), as quais se dispõem segundo direcções cristalográficas preferenciais da esfalerite. A esfalerite e a calcopirite I encontram-se alteradas para covelite (Fig. 8).

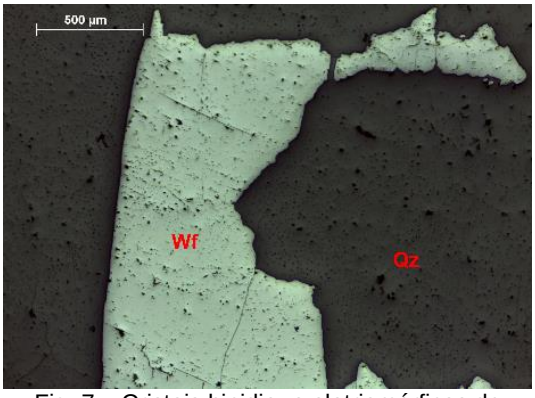


Fig. 7 – Cristais hipidio- a alotriomórficos de volframite (Wf) no seio da ganga quartzosa (Qz).

A análise das superfícies polidas por SEM-EDS permitiu detectar a presença de apatite, cassiterite (Fig. 9), galena, bismutinite, bismuto nativo e sulfossais de Bi-Ag. Nos bordos e nas fracturas dos cristais de esfalerite verificou-se a presença de um sulfureto de cádmio (hawleyite ou greenockite).

5. Conclusões

A instalação das estruturas mineralizadas da mina da Bejanca foi acompanhada pela greisenização das rochas encaixantes. A paragénese hipogénica compreende volframite, cassiterite, arsenopirite, pirite, esfalerite, calcopirite, galena, bismutinite, bismuto nativo e sulfossais de Bi-Ag. A escorodite, turquesa, covelite, hawleyite/greenockite e os óxidos de ferro integram a paragénese secundária. A torbernite representa um episódio supergénico tardio.

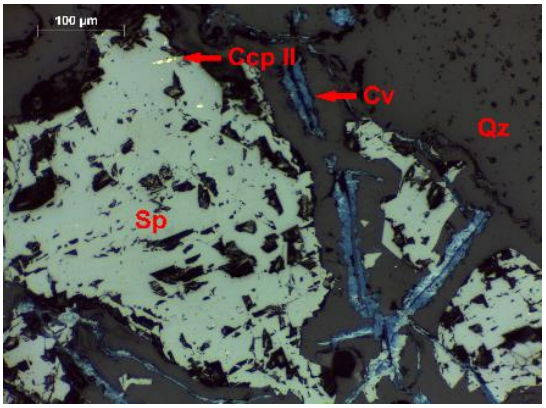


Fig. 8 – Cristais alotriomórficos de esfalerite (Sp) parcialmente substituídos por covelite (Cv) dispersos no quartzo (Qz). Nos cristais de esfalerite estão presentes inclusões de calcopirite (Ccp II).

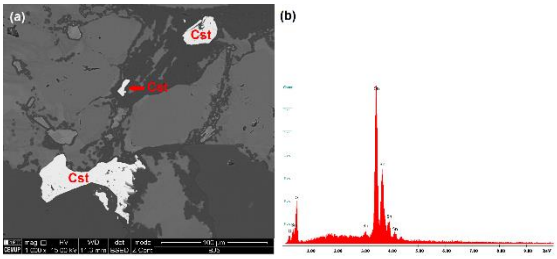


Fig.9 – (a) Imagem BSE de cristais hipidio- a alotriomórficos de cassiterite (Cst). (b) Espectro EDS do cristal de cassiterite de maiores dimensões.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Projeto ESMIMET (Ref. 0284_ESMIMET_3_E), co-financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do Programa Interreg V-A Espanha-Portugal (POCTEP). Agradecem ainda ao CEMUP pela realização das análises ao microscópio eletrónico de varrimento com microanálise por raios X e ao DGAOT-FCUP por permitirem a utilização dos laboratórios.

Referências

Azevedo, M., et al., 2005. Origin and emplacement of syn-orogenic Variscan granitoids in Iberia the Beiras massif. In: Carosi, R., et al. (Eds.), J. Virtual Explorer 19, 1-17.

Evensen, N., et al., 1978. Rare earth abundances in chondrite meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta 42, 1199-1212.

Óxidos de Titânio Aluvionares da Região de Segura (Castelo Branco, Portugal): um Guia de Prospeção para Sn e W

Alluvial TiO_2 Polymorphs From Segura (Castelo Branco, Portugal): an Exploration Tool for Sn and W

Grácio, N.[1]*, Salgueiro, R. [2], Gaspar, M. [1,3]

[1] Dep. de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, Edifício C6, 1749-016 Lisboa
[2] Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Recursos Minerais e Geofísica, Estrada da Portela, Bairro do Zambujal – Alfragide, Apart. 7586, 2610-999 Amadora, Portugal
[3] Instituto Dom Luiz, Campo Grande, 1749-016 Lisboa
* nunomscg@gmail.com

Resumo: Trabalhos recentes têm posto em evidência a incorporação de metais traço em rútilos metassomáticos/metamórficos associados a processos hidrotermais mineralizantes. Os resultados das análises geoquímicas de sedimentos de corrente do LNEG, evidenciam um halo de enriquecimento em Ti no contacto do Granito de Segura com os metassedimentos Paleozóicos. Nesta área são conhecidas mineralizações de Sn-W, Sn-Li e Pb-Ba, as duas primeiras tidas como geneticamente ligadas à intrusão de Segura. Dada a disponibilidade da coleção de concentrados de minerais pesados aluvionares desta região, no LNEG, este pareceu ser o cenário indicado para investigar o potencial da geoquímica dos HFSE nos rútilos como um guia de prospeção para Sn e W. Realizou-se a análise prévia dos minerais pesados, e a associação mineral identificada e quantificada, além de incluir rútilo e os outros polimorfos de TiO_2 (anátase e brookite), mostrou-se representativa das litologias aflorantes nas zonas de drenagem. A abundância de rútilo mostra correlação e anomalias positivas com o granito e as mineralizações de Sn-W. A anátase decresce ao longo do contacto com o granito e nas áreas mineralizadas, sugerindo a sua transformação por processos de alta temperatura e/ou metassomáticos. A distribuição da brookite não é tão evidente, mas é plausível uma ligação com intrusões tonalíticas. Este estudo revelou o seu imenso potencial como indicador de litótipos locais e de processos metamórficos/metassomáticos relacionados com a instalação de corpos intrusivos produtivos para Sn-W.

Palavras-chave: Óxidos de Titânio, aluvionar, prospeção, Sn-W, Segura

Abstract: Recent research has emphasised the incorporation of trace metals in metassomatic/ metamorphic rutile associated with mineralizing hydrothermal processes. Results from LNEG´s stream sediment geochemistry analysis, highlighted a disturbed Ti enrichment halo at the contact between the Segura Granite and the Paleozoic metasediments. This area is also known by a set of Sn-W, Sn-Li, and Pb-Ba mineralizations, the first two believed to be genetically related to the Segura granitic intrusion. Thus, owing to the availability of a LNEG´s collection of alluvial concentrates from the same region, it looked a seamless scenario to investigate the potential of rutile HFSE geochemistry as an exploration tool for Sn and W. To achieve our goal a preliminary heavy mineral analysis was performed. The mineral associations identified and quantified, including rutile and the other TiO_2 polymorphs (anatase and brookite), constitute a good proxy for the lithologies outcropping in each catchment area. Rutile abundance shows a positive correlation with the granite and anomalies linked to Sn-W mineralizations, Anatase decreases along the granite contact and the mineralized areas, suggesting its transformation by high temperature and/or metasomatic processes. Brookite is the less clear, but a connection with local tonalitic intrusives is plausible. This study revealed, by itself, its immense potential as a proxy for local lithotypes and metamorphic/metasomatic processes related with the installation of Sn-W productive intrusives.

Keywords: Titanium oxides, alluvial, exploration, Sn-W, Segura

1. Introduction

Rutile trace element geochemistry, and particularly high field strength elements (HFSE), has been widely used to monitor magmatic and metamorphic processes, or as a proxy in sedimentary provenance studies (Meinhold, 2010 and references therein). More recently, attention has been paid to rutile geochemistry as a pathfinder for hydrothermal ore deposits (e.g. Clark and William-Jones, 2004; Carocci et al., 2019; Pereira et al, 2019).

Stream sediment geochemical analysis, presented by Inverno et al. (2007), shows, for the Segura region, a Ti enriched zone, along the Segura Granite contact, locally disturbed. This pattern called our attention, suggesting the development of titaniferous phases during contact metamorphic and metasomatic processes related with the installation of the Segura Granite and local mineralizations.

To investigate the potential of alluvial rutile HFSE geochemistry as an exploration tool for Sn and W, we have undertaken a preliminary heavy mineral analysis of alluvial sample concentrates, along a 6 km stretch from the Segura granite outwards (Fig. 1). This area is known for their Sn-W, Sn-Li aplite-pegmatites, and Pb-Ba mineralizations (Antunes et al., 2013). Amazingly, not only rutile but also the other TiO_2 polymorphs, anatase and brookite, seem to unravel geological processes associated with local Sn and W mineralizations.

2. Geological Setting

The studied area is located near the village of Segura, Castelo Branco district, next to the Spanish border (Fig. 1). Segura Mine is located in the Central Iberian Zone (CIZ) and is hosted in greenschist facies metasediments from the Beiras Group, the southern portion of the ante-Ordovician Slate-Greywacke Complex (SGC). A large zoned NW-SE elliptic granitic body, that extends for more than 70 km into Spain, tips in the Southern part of the studied area, producing a spotted-schist contact halo of about 500 m in the Beira Group (Antunes et al., 2013; Romão et al., 2010a). Several swarms of felsic and tonalitic dikes occur in the region, as well as, Li-Sn aplito-pegmatites and quartz veins, some of which are mineralized in Sn and W (Antunes et al., 2013; Romão et al., 2010a; Sequeira et al., 1999a). The area is also known for the presence of several mineralized (Pb-Ba) veins and breccias.

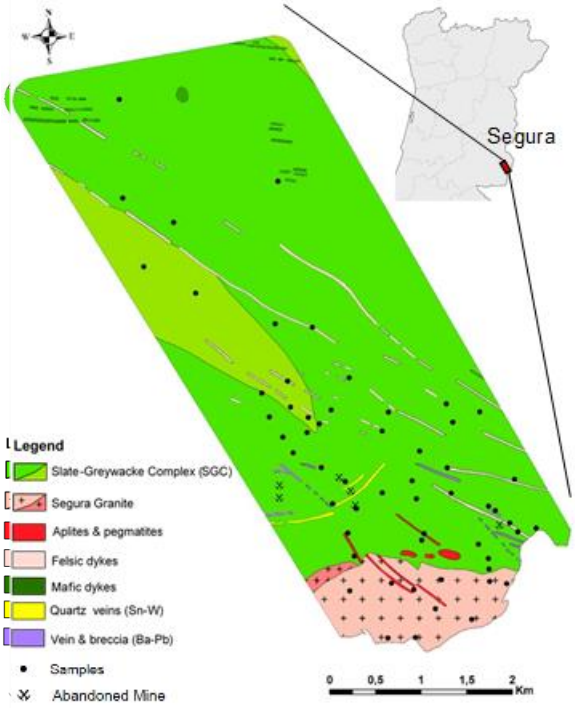


Fig. 1 – Geological setting sketch map of the study area (adapted from Romão et al., 2010b and Sequeira et al. 1999b).

3. Methodology

Fifty alluvial sample concentrates from old national exploration surveys in Segura region, currently belonging and archived by LNEG, were selected along a 6 km stretch from the Segura granite outwards, with representativeness of the outcropping lithotypes in the study area. Heavy mineral semi-quantitative analysis was performed under binocular microscope for mineral identification and quantification on each complete sample (magnetic and non-magnetic mineral fractions) using a percentual range values scale. Considering the middle values of each mineral abundance range and the volume of each mineral fraction, data was then integrated and treated in ArcGIS. To produce the abundance maps, the inverse distance weighted interpolation method was applied. Particular care was taken on non-magnetic mineral fractions, from where rutile, anatase, and brookite grains were hand-picked for further geochemical studies.

3. Results

From the heavy mineral analysis, the regional mineral associations identified, point towards a representativeness of the lithologies outcropping in each catchment area. For instance, detrital mineral contribution from granites to alluviums is marked by greatest abundance of tourmaline, biotite, apatite, garnet, and rutile (Fig. 2). In contrast, detrital mineral contribution from SGC lithotypes is characterized by greatest abundance of iron oxides/hydroxides.

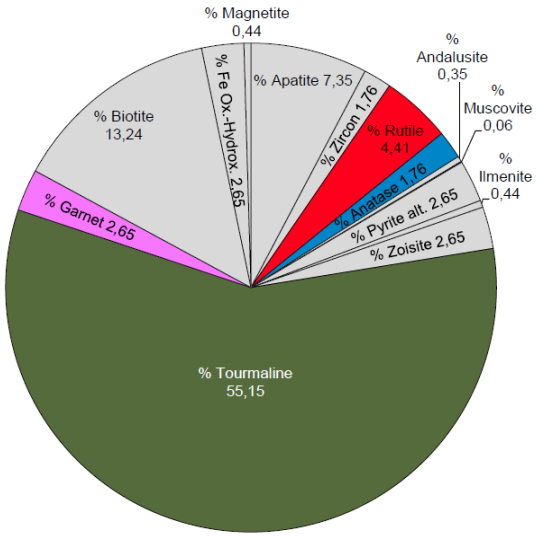


Fig. 2 – Pie diagram of an alluvial heavy mineral analysis of a sample collected inside of the Segura granite outcrop catchment area.

The TiO_2 polymorphs, rutile, anatase, and brookite data was integrated in ArcGIS according to their total abundance (%) and results are summarized in Figures 3, 4, and 5.

4. Discussion and Conclusions

Care attention of the alluvial TiO_2 polymorphs regional distribution seems to unravel geological processes associated with both Segura granite installation and local Sn and W mineralizations.

Rutile distribution (Fig. 3) shows anomalous abundance in the granite, and positive anomalies in the Sn-W mineralized quartz veins zone, and in two other areas with unknown mineralization.

Anatase was identified in almost all studied samples (Fig. 4). However, negative anatase anomalies are shown along the contact zone between Segura granite and SGC metasediments, as well as, along a NW-SE trend correlated with the Sn-W mineralized zone.

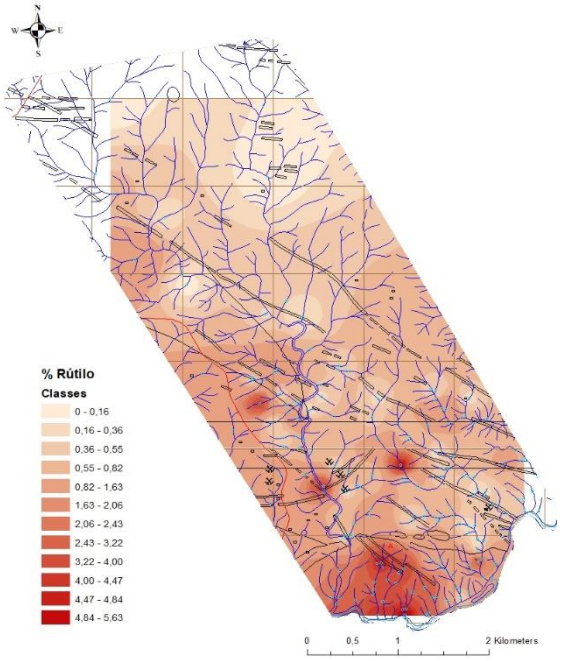


Fig. 3 – Rutile abundance map from Segura region.

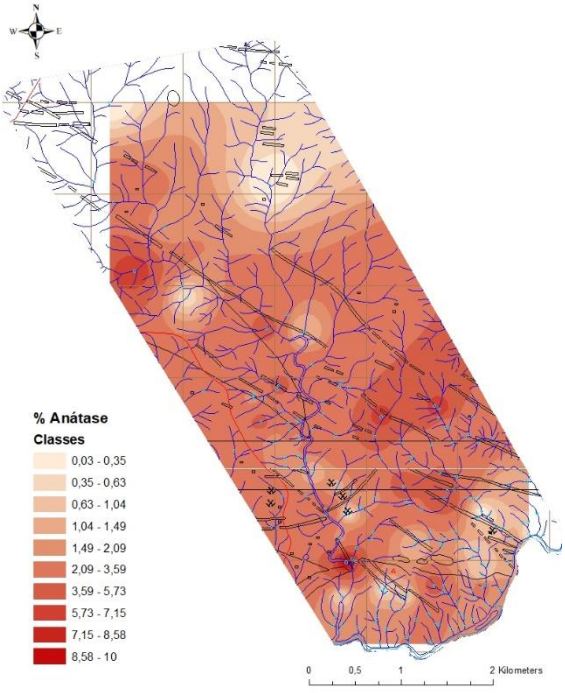


Fig. 4 – Anatase abundance map from Segura region.

The impoverishment of anatase in these zones may be related to the lower stability of anatase at high temperature when compared to rutile. At the time of granite emplacement, the higher temperature gradient could be the main mechanism for

anatase impoverishment in lithotypes that contributed with detrital minerals to alluviums, along the contact zone. Following the same line of thought, the relative anatase decrease in the alluvial samples from the Sn-W mineralized zones could reflect metassomatic processes related with the mineralized quartz veins. Nonetheless, the existence of an intrusive apophysis along that NW-SE trend is also plausible and cannot be ruled out.

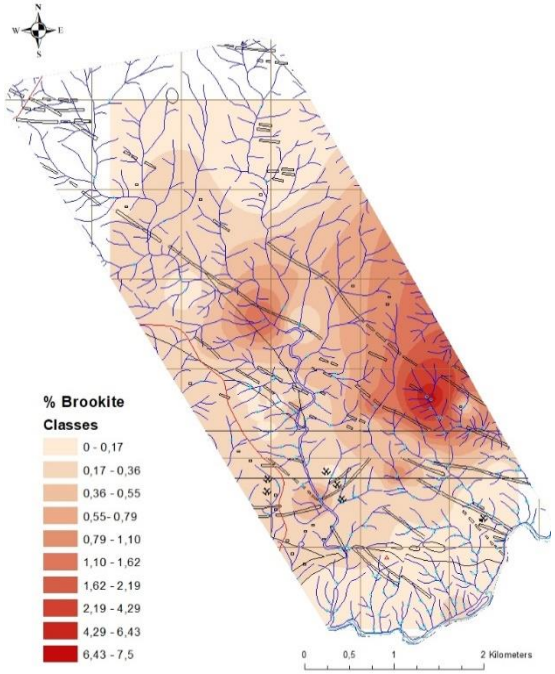


Fig. 5 – Brookite abundance map from Segura region.

Brookite was the least common TiO_2 polymorph found. Yet, it is possible to recognize an anomalous zone to the central E part of the map (Fig. 5). This anomaly could be related to the influence of the tonalitic intrusives that outcrop just NE outside of the studied area.

Acknowlledgements

This work was developed under the master's thesis of Nuno Grácio and the authors thanks to LNEG for enabling the study of alluvial samples from old national exploration surveys.

References

Antunes, I. M. H. R. Neiva, A. M. R., Ramos, J. F., Silva, P. B., Silva, M. M. V. G., Corfu, F., 2013. Petrogenetic links between lepidolite-subtype aplite-pegmatite, aplite veins and associated granites at Segura (central Portugal). Chemie der Erde - Geochemistry, 73 (3), 323-341.

Carocci, E., Marignac, C., Cathelineau, M., Truche, L., Lecomte, A., Pinto, F., 2019. Rutile from Panasqueira (Central Portugal): An Excellent Pathfinder for Wolframite Deposition. Minerals 2019,9(1),9.

Clark, J. R., Williams-Jones, A. E. 2004. Rutile as a potential indicator mineral for metamorphosed metallic ore deposits. Divex, 7(Sous-projet SC-2), 18p.

Inverno, C.M.C., Oliveira, D.P.S., Rodrigues, L. (colaboração de: Viegas, L., Matos, J., Martins, L., Salgueiro, R., Lencastre, J., Farinha, J., Rosa, D., Chichorro, M., Santana, H., Oliveira, V., Fernandes, J., Pateiro, R., 2007. Inventariação e prospecção de terras raras nas regiões fronteiriças da Beira Baixa e do Norte Alentejo: Alfragide, INETI, Relatório Interno, 2982 p.

Meinhold, G., 2010. Rutile and its applications in earth sciences. Earth-Science Reviews, 102(1–2),1–28.

Pereira I., Storey, C., Darling, J. Lana, C., Alkmim, A.R., 2019. Two billion years of evolution enclosed in hydrothermal rutile: Recycling of the São Francisco Craton Crust and constraints on gold remobilisation processes. Gondwana Research, 68, 69–92.

Romão, J., Cunha, P. P., Pereira, A., Dias, R., Cabral, J., Ribeiro, A., 2010a. Notícia Explicativa das Folhas 25-C Rosmaninhal,25-D Segura e 29-A Retorta (Sector Norte). Lisboa, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Geologia e Cartografia Geológica. 54 p.

Romão, J., Ferreira da Silva, A., Cunha, P. Proença, Pereira, A., 2010b. Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 25-C Rosmaninhal, 25-D Segura e 29-A Retorta (sector norte). Lisboa, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Geologia e Cartografia Geológica.

Sequeira, A. J. D., Cunha, P. P., Ribeiro, M. L. (1999a). Notícia Explicativa da Folha 25-B Salvaterra do Extremo. Lisboa, Instituto Geológico e Mineiro, 47p.

Sequeira, A.J.D., Cunha, P. Proença, Ribeiro, M.L., 1999b. Carta Geológica de Portugal, à escala 1/50 000, Folha 25-B (Salvaterra do Extremo). Lisboa, Instituto Geológico e Mineiro.

Condições P-T de cristalização de um quartzo contemporâneo da volframite do Jazigo de W-Sn da Panasqueira

P-T conditions of crystallization of a quartz crystal contemporaneous of wolframite from Panasqueira W-Sn deposit

Costa e Silva, S.*, Guedes, A., Noronha, F.

*Universidade do Porto, DGAOT, Faculdade de Ciências, Instituto de Ciências da Terra, Pólo Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, up201307744@fc.up.pt

Resumo: Com o objetivo de caracterizar os fluidos contemporâneos da deposição da volframite do Jazigo da Panasqueira foram realizados estudos de inclusões fluidas (IF) em duas lâminas bipolidas orientadas de um cristal euédrico de quartzo contemporâneo do tungstato. Os estudos levaram à identificação de IF primárias (P), pseudosecundárias (PS) e secundárias (S). Os dados criométricos em combinação com os de microespectrometria Raman indicam que os fluidos aprisionados nas IF_P e IF_{PS} são áquo-carbónicos com uma fase aquosa com 85,0 a 97,5 mol % de H_2O e uma fase volátil constituída essencialmente por CO_2 (5,4 a 14,1 mol%) e menores quantidades de CH_4 (< 1,1 mol %) e N_2 (<1,3 mol%). Estes fluidos apresentam uma densidade entre 0,93 e 1,12 g/cm^3 e salinidade de 2,3-3,2 wt% NaCl. Esta salinidade é contrastante com a mais elevada (~13,6 wt% eq. NaCl) dos fluidos aquosos aprisionados em IF_S. Assim, registamos dois tipos distintos de fluidos, um áquo-carbónico (H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl) aprisionado a temperaturas mínimas de 245ºC e pressões P<200 MPa e outro mais tardio salino (H_2O-NaCl).

Palavras-chave: Microtermometria, Microespectrometria Raman, Deposição da volframite, Panasqueira

Abstract: With the goal of characterizing the fluids associated with wolframite deposition in Panasqueira mine, fluid inclusions (FI) studies were performed in two wafers obtained from a euhedral quartz crystal associated with this tungstate. Studies led to the identification of primary (P), pseudosecondary (PS) and secondary (S) fluid inclusions. Cryometric data, together with Raman microspectrometry results, suggest that trapped fluids in P and PS FI are aqueous-carbonic with 85.0 to 97.5 % mol of H_2O and a volatile phase composed by CO_2 (5.4 to 14.1 %mol) and smaller amounts of CH4 (< 1.1 %mol) and N_2 (<1.3 %mol). These fluids show densities and salinities between 0.93-1.12 g/cm^3 and 2.3-3.2 wt% NaCl, respectively. The salinity is contrasting with higher the salinities of aqueous fluids trapped in S FI. Therefore, two different types of fluids are present in wolframite associated quartz, however the contemporary fluids of the deposition of tungstate are aqueous-carbonic, represented by the H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl system, trapped at minimum temperatures of 260 ºC and pressures <200 MPa and a late high salinity aqueous fluid (H_2O-NaCl).

Keywords: Microthermometry, Raman Microspectrometry, Wolframite deposition, Panasqueira

1. Introdução

O Jazigo da Panasqueira constitui um dos mais importantes jazigos de tungsténio filoniano do mundo, em exploração na atualidade. Com este trabalho pretende-se efetuar a caracterização dos fluidos aprisionados em inclusões fluidas primárias (P) de um cristal de quartzo associado à volframite, por estas representarem as condições P-T-X contemporâneas da fase mineral hospedeira, contribuindo assim com mais dados que auxiliem na compreensão dos fluidos envolvidos na concentração e deposição da volframite neste jazigo.

2. Contexto Geológico

O Jazigo da Panasqueira localiza-se na da Beira Baixa, a aproximadamente a 30Km a WSW da cidade da Covilhã, enquadrando-se na Zona Centro-Ibérica (ZCI), (Fig. 1). Este jazigo é constituído por um vasto número de filões sub-horizontais de expressão regional, encaixados em rochas metassedimentares (grauvaques, xistos argilosos e xistos com matéria orgânica) pertencentes ao Grupo das Beiras do Complexo Xisto-Grauváquico (CXG) de idade Pré-Cambrica superior. Os trabalhos subterrâneos cortaram uma cúpula de *greisen* que corresponde à parte superior da intrusão do granito pós-D3 da Panasqueira (Kelly e Rye, 1979).

3. Materiais e Métodos

A partir de um cristal de quartzo euédrico associado a volframite, foram obtidas duas lâminas bipolidas segundo as direções paralela e perpendicular ao eixo-*c* do cristal, nas quais foi realizado o estudo petrográfico das inclusões fluidas, a fim da sua caracterização e mapeamento utilizando um microscópio ótico de luz refletida Nikon Eclipse LV100N POL. Seguiram-se os estudos de criometria utilizando uma platina Chaixmeca, para determinação das temperaturas de fusão do CO_2 (Tf_{CO2}), de fusão do gelo (Tm_{ice}), de fusão dos clatratos de CO_2 (Tf_{Cl}) e de homogeneização do CO_2 (Th_{CO2}). O estudo de termometria foi efetuado com recurso à platina de aquecimento PS 600 da Linkam a fim de observar as temperaturas de homogeneização global (Th). Seguiu-se a análise da fase volátil por microespectrometria Raman, recorrendo a um espectrómetro Horiba Jobin-Yvon LabRaman, equipado com um laser He-Ne de 632,8nm acoplado a um microscópio Olympus, seguindo os procedimentos descritos por Prieto *et al.* (2012). Na totalidade foram estudadas 91 inclusões fluidas.

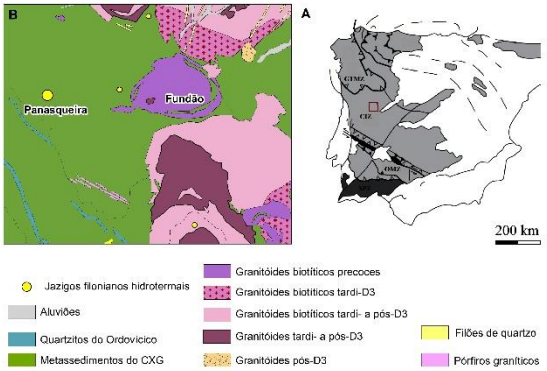


Fig.1 – Enquadramento geológico do jazigo da Panasqueira.

4. Resultados e Discussão

4.1. Petrografia

Da análise petrográfica foi possível constatar uma abundância de IF, dispersas irregularmente no quartzo. Segundo os critérios de Roedder (1974) estas inclusões fluidas foram classificadas geneticamente em:

Primárias (P) – Grupo de maior abundância em número e dimensão (dos 120µm a <1µm), frequentemente com forma de cristal negativo e com Flw variando entre 0,5 a 0,9. São inclusões do tipo Lc-w ou Lc-w-s (Fig. 2) pertencentes ao sistema H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl. À temperatura ambiente são sobretudo bifásicas (L + V) (Fig. 2)

Pseudosecundárias (PS) – Tipologia menos abundante, surgindo em alinhamentos intracristalinos de extensão variável. São de dimensões inferiores às primárias isoladas, mas também com forma em cristal negativo e Flw variando entre 0,6 e 0,8 (Fig. 3). A distribuição irregular desta tipologia de IF foi interpretada como podendo demarcar zonas de crescimento pelo que as inclusões classificadas neste trabalho como pseudosecundárias podem na realidade ser primárias.

Fig.2 – Exemplo de inclusão fluida primária em forma de cristal negativo com uma fase sólida (S)

Secundárias (S) – Organizadas em alinhamentos que correspondem a fraturas tardias cicatrizadas no quartzo (Fig. 4). Apresentam dimensões muito reduzidas (1-2 µm), ocasionalmente (20-40 µm), em geometrias muito irregulares e com Flw no intervalo de 0,9 a 0,95. São do tipo Lw, apresentando-se a bifásicas (L+V) a trifásicas (L+V+S). Quando trifásicas, as fases sólidas inclusas são cubos de halite. Os fluidos nestas inclusões são representados pelo sistema H_2O-NaCl.

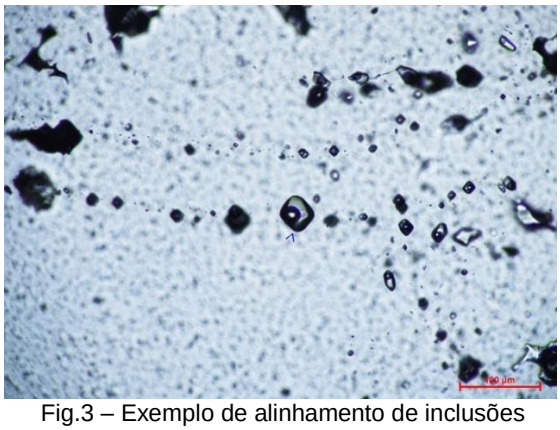


Fig.3 – Exemplo de alinhamento de inclusões fluidas pseudosecundárias com forma cristal negativo.

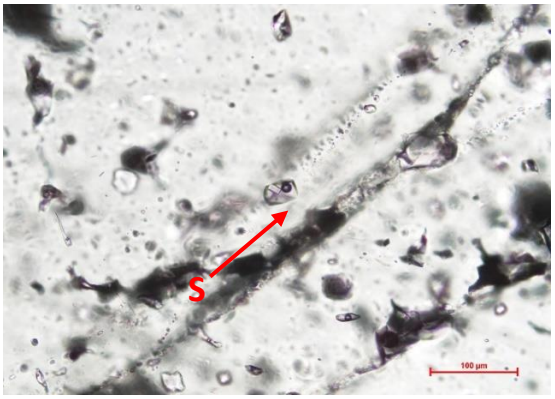


Fig. 4 – Exemplo de uma inclusão fluida secundária de maior dimensão exibindo uma fase sólida (S) de halite.

4.2. Microtermometria

Na Tabela 1 encontram-se expressos os resultados microtermométricos.

Tab. 1 – Síntese dos resultados microtermométricos das diferentes tipologias de IF estudadas (foram estudadas 50 IF_P, 43 IFP_S e 16 IF_S), apresentados sobre a forma de min./máx.

IF	Fluido	$TfCO_2$ (°C)	Tm_{ice} (°C)	TfCl (°C)	$ThCO_2$ (°C)	Th (°C)
P	Lc-w/ Lc-w-s	-62,0/ -58,4	-6,6/-4,1	4,0 /10,3	11,5/21.5	245 / 275
PS	Lc-w/ Lc-w-s	-60,8/ -56,6	-8,6 e -4,1	4,0 /10,3	11,5 e 21,5	245 / 250
S	Lw	-	-19,8 /-9,7	-	-	226 / 229

5. Microespectrometria Raman

Foram realizadas análises de microespectrometria Raman nas IF P e PS. Os dados obtidos foram processados utilizando os programas informáticos do pacote FLUIDS. A fase volátil destas inclusões é essencialmente dominada pelo CO_2 (63,5 a 92,7 mol%) e pequenas quantidades de CH_4 (2,1 a 21,0 mol %) e N_2 (4,1 a 15,5 mol%). As inclusões estudadas são dominadas pela presença de H_2O (82,0 a 90,1 mol%) e as espécies voláteis presentes correspondem 5,4 a 14,1 mol% (CO_2), < 1,1 mol % (CH_4) e <1,3 mol % (N_2). A salinidade destas inclusões foi determinada entre os 7,97 e 10,99 wt% eq. NaCl. No que toca à densidade esta verificou-se uma variação entre 0,96 e 1,12 g/cm^3, com média de 1,2 g/cm^3 e moda no intervalo de 1,00 a 1,05 g/cm^3.

6. Determinação das condições P-T

A determinação das condições P-T de aprisionamento dos fluidos contidos nas inclusões analisadas foi deduzida a partir do conjunto de isócoras calculadas (utilizando o programa ISOC do pacote FLUIDS (Bakker Programs)), tendo as condições P-T mínimas estabelecidas com base na temperatura de homogeneização global (Th). A delimitação destas condições utilizou como referência as condições de P-T máximas o metamorfismo de contato com xistos moqueados com biotite-cordierite (P < 200 MPa e T <550°C) (Nelson, 2006). As condições de aprisionamento dos fluidos nas inclusões primárias foram estimadas a temperaturas

mínimas de 245ºC e pressões P<200 MPa (Fig. 5).

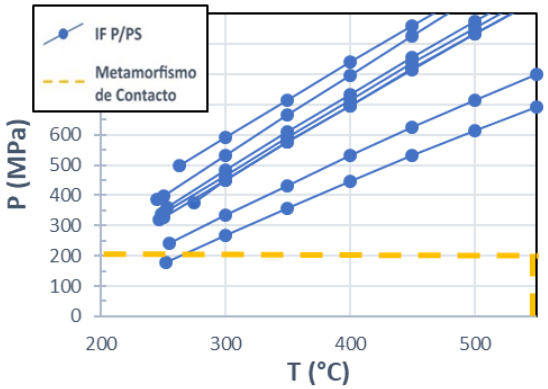


Fig. 5 – Projeção das isócoras e do campo do metamorfismo de contacto para os fluidos aquo-carbónicos.

7. Conclusões

No quartzo euédrico contemporâneo da volframite foram registados dois tipos distintos de fluidos, sendo que os contemporâneos da deposição deste mineral são aquo-carbónicos pertencentes ao sistema H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl que foram aprisionados a temperaturas mínimas de 245ºC e pressões P<200 MPa.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto (Ref.0284_Esminet-3-E) cofinanciado pela ERDF através do programa INTERREG Espanha-Portugal (POCTEP).

Referências

Bakker, R.J., 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. Chemical Geology, 194, 3-23.

Kelly, W.C., Rye, R.O., 1979. Geologic, Fluid Inclusion, and Stable Isotope Studies of the Tin-Tungsten Deposits of Panasqueira, Portugal. Economic Geology, 74, 8: 1721-1822.

Nelson, S.A., 2006. Metamorphic Reactions, Isograds, and Reaction Mechanisms: Types of Metamorphic Reactions. Tulane University.

Prieto, A.C., Guedes, A., Dória, A., Noronha, F., Jiménez, J., 2012. Quantitative determination of gaseous phase compositions in fluid inclusions by Raman microspectrometry. Spectroscopy Letters, 45, pp. 156-160.

Roedder, E., 1984. Fluid Inclusions. Mineral Society of America, Reviews in Mineralogy, 12, 644 pp

Bacias de drenagem de sedimentos de corrente aplicadas à prospeção de ouro e antimónio no Distrito Dúrico Beirão; uma proposta de metodologia

Stream Sediments Basins applied to gold and antimony prospecting in the Dúrico Beirão District; a methodological path proposal

Batista, A.[1,2]*, Lima, A. [2,3], Sant'Ovaia, H. [2,3]

[1] Centro de Ciência Viva de Estremoz
[2] Instituto Ciências da Terra (ICT)
[3] Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
* abatista@estremoz.cienciaviva.pt

Resumo: O presente trabalho tem como objetivo principal propor um procedimento metodológico simples e de baixo custo, utilizando as ferramentas de um Sistema Informação Geográfica, nomeadamente através do *Software* ArcGis 10.5, para seleção de áreas de prospeção. O procedimento propõe a criação de um conjunto de bacias de drenagem, tendo como base o cruzamento entre os dados da rede de drenagem e geomorfológicos com os dados geoquímicos de sedimentos de corrente. Como objeto de estudo utilizou-se o Distrito Dúrico Beirão, caracterizado pela ocorrência de áreas potenciais para exploração de Au e Sb, e onde inclusive já houve explorações em épocas antigas.
Os dados geoquímicos de sedimentos de corrente foram adquiridos através de campanhas de amostragem elaboradas pelo consórcio BRGM/EDM de 1988 a 1990. Nas várias campanhas de sedimentos de corrente descritas foram colhidas 1673 amostras, tendo sido analisados 35 elementos, entre os quais ouro e antimónio. Com estes dados de geoquímica de sedimentos de corrente foram criadas um conjunto bacias de drenagem de acordo com o procedimento proposto. Após a aplicação de todo o processamento, foram contabilizadas 42 bacias com uma concentração de ouro acima dos 200 ppb e de 13 bacias com teores de antimónio superior aos 300 ppb. Parte destas bacias foram zonas de antigas explorações de ouro, o que mostra a fiabilidade do método proposto. A metodologia proposta poderá ser muito útil na descoberta de novas áreas de prospeção mineral, destacando o facto de ser um método rápido e que não envolve custos elevados.

Palavras-chave: Bacias de drenagem, Geoquímica de sedimentos de corrente, Prospeção mineral, Sistemas de Informação Geográfica

Abstract: The main goal of the present work is to propose a simple and low-cost methodological path, using the tools of the Geographic Information System (ArcGis 10.5 Software), in order to select areas for exploration. The procedure proposes the creation of a set of drainage basins, based on the interaction between drainage network and geomorphological data with geochemical data of stream sediments. The DúricoBeirão District was used as the study object, being characterized by the occurrence of potential areas for Au and Sb exploration, and where ancient exploitation activities occured.
The geochemical data of stream sediments were acquired through sampling campaigns developed by the BRGM / EDM consortium from 1988 to 1990. In the sediment sampling campaigns, 1673 samples were collected, and 35 elements were analyzed, including gold and antimony. With the geochemistry data, a set of drainage basins were created according to the proposed methodological path. After the application of all the processing, 42 basins with a gold content above 200 ppb and 11 basins with antimony contents above 300 ppb were generated. Part of these areas were ancient gold mines, which shows the reliability of the proposed method. The proposed methodology can be very useful in new areas discovering, highlighting the fact that it is a fast method and does not involve high costs.

Keywords: Dranaige basins, Geochemistry of stream sediments, Mineral Exploitation, Geographic Information System

1. Introdução

O território nacional apresenta importantes recursos minerais metálicos e a sua diversidade geológica tem suportado atividades de prospecção e exploração de minerais, de norte a sul do país.

Embora não seja uma prática comum atualmente a análise dos sedimentos de corrente constitui uma mais valia para a prospeção geológica, uma vez que é permitido realizar um estudo regional para investigar áreas extensas e pouco conhecidas, com custos relativamente baixos.

No presente trabalho apresenta-se a análise dos dados geoquímicos de sedimentos de corrente obtidos em bacias de drenagem para validar a localização de antigas explorações de Sb e Au no Sulco Dúrico Beirão e delimitar zonas com teores anómalos e, como tal, com interesse em prospeção mineral.

2. Enquadramento Geológico

A área de estudo encontra-se na ZCI, no distrito auri-antimonífero Dúrico Beirão com uma extensão de cerca de 90 km, desde a Lagoa Negra a NW (distrito de Braga, concelho de Barcelos freguesia de Barqueiros) até Gafanhão a SE (distrito de Viseu, concelho de Castro Daire).

A área de estudo desenvolve-se no Anticlinal de Valongo, que se trata de uma antiforma anticlinal assimétrica (Fig. 1), com direção NW-SE, seguindo a direção regional, e cujo eixo mergulha 5º a 15º para NW, com um plano axial inclinado 60º para NE (Dias et al. 2013). Este anticlinal estende-se por mais de 90 km, entre Esposende e Castro Daire, e representa o bordo meridional de uma estrutura em flor, enraizada na zona de cisalhamento Malpica-Lamego (Moreira et al., 2010; Dias et al., 2013). O flanco normal apresenta uma extensão de 20 km e uma inclinação em torno dos 35º para NE, o flanco inverso é sub-vertical, por vezes invertido, prolongando-se 50 km para sul (Couto, 1993).

Nesta região, os filões de Sb-Au-quartzo apresentam-se brechificados e as suas espessuras podem variar de alguns centímetros a 3,6 m, com as seguintes orientações NE-SW, NNW-SSE e ENE-WSW. Estes veios encontram-se hospedados em filitos, metagravaques com intercalações de metaconglomerados e metarenitos de idade paleozóica que afloram em ambos os flancos do Anticlinal (Gumiel & Arribas, 1987; Couto, 1993;). De acordo com Pereira et al (1993) estas mineralizações parecem estar condicionadas pela componente de cisalhamento esquerdo que controla fortemente a estruturação D_1/D_3 na região, e que tem o seu expoente máximo no desenvolvimento das zonas de cisalhamento de Recarei-Bougado, a este, e o Sulco Carbonífero, a oeste. As mineralizações desenvolvem-se quer associadas às estruturas NW-SE esquerdas, quer em estruturas secundárias relacionadas com cisalhamentos de 1ª ordem (Pereira et al., 1993).

Para além das mineralizações de Sb-Au, reporta-se ainda a presença de mineralizações de Pb-Zn-(Ag) e Sn-W, Pb–Zn-Ag, Sn-W no distrito referido anteriormente (Pereira et al., 1993).

Fig. 1 – Geologia da área de estudo.

3. Metodologia e Processamento

3.1 Aquisição de dados

Os dados geoquímicos resultantes da amostragem de sedimentos de corrente, fornecidos em formato papel, foram adquiridos através de campanhas de amostragem de sedimentos de corrente e concentrados de bateia elaborados pelo consórcio BRGM/EDM de 1988 a 1990, no Norte de Portugal. Nas várias campanhas de sedimentos de corrente descritas em relatórios fornecidos, foram colhidas 1673 amostras (Fig. 2), tendo sido analisados 35 elementos. A área de análise incluiu as seguintes zonas: A (São Romão do

Coronado) A (Rates), B e C.
Os resultados desta campanha foram convertidos para um formato digital e a tabela foi importada para o software de análise espacial (ArcGis 10.5), sendo os locais de amostragem projetados sob a forma de pontos.

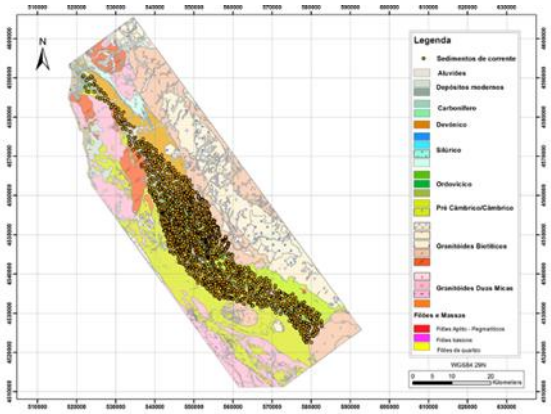


Fig. 2 – Distribuição espacial dos sedimentos de corrente (1673 pontos).

3.2 Processamento de dados

Para a geração das bacias de drenagem foi necessário um conjunto de etapas para que o resultado fosse fiável, tendo estas sido criadas através de pontos de onde foram colhidas amostras de sedimentos de corrente. Inicialmente, foram projectados os pontos de amostragem (formato vetorial) dos sedimentos de corrente e as linhas de água (formato raster).
Para aferir o sentido do fluxo de drenagem das linhas de água utilizou-se a ferramenta *Flow Direction* (Fig. 3-1) que utiliza a superfície de um modelo digital de terreno (MDT), permitindo assim perceber o sentido de fluxo de material sedimentar. O modelo digital de escoamento (MDE) de 25 m foi concedido pelo Sistema Nacional de Informação de Ambiente da Agência Portuguesa do Ambiente (disponível em http://sniamb.apambiente.pt/).
Seguidamente, foi necessário criar um mapa em formato raster que contivesse os locais de maior acumulação da rede de drenagem (Fig. 3-2). Através da ferramenta *Flow Accumulation* calculou-se o fluxo de água acumulado em cada célula, tendo por base o MDE obtido previamente.
Para realizar uma análise conjunta entre os dados vetoriais (pontos de amostragem) e os dados em formato raster foi necessário garantir que cada ponto correspondia a um pixel localizado na linha de água. A maior parte dos pontos de amostragem estavam deslocados em relação às linhas de água onde foram colhidos. Assim sendo, todos os pontos que não se encontravam corretamente projectados sobre as linhas de água foram manualmente corrigidos, utilizando-se os mapas da campanha de amostragem de sedimentos de corrente, para relocalizar os pontos de amostragem e obter a melhor exatidão possível.
Após este procedimento foi essencial a conversão dos dados de formato vetorial para o formato raster, limitando assim qualquer erro proveniente da correção manual dos pontos.
Em seguida, realizou-se a análise das bacias através da ferramenta *Watershed,* que identifica áreas de captação com bases em locais especificados, nomeadamente, sedimentos de corrente.
Para facilitar o seu uso, as bacias foram convertidas em ficheiros de formato vetorial, nomeadamente sob a forma de polígonos (Fig. 3-4). Após a conversão foram criados polígonos sem significado resultante do processamento automático de dados, sendo que para a sua resolução usou-se a função *Dissolve*, para que as pequenos polígonos sem significado fossem incorporados nas bacias a que pertencem.

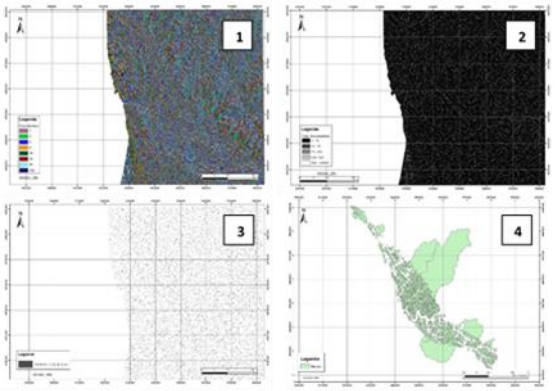


Fig. 3 – Procedimento para obtenção das bacias de drenagem dos sedimentos de corrente: 1 – Modelo digital de escoamento, 2 – Modelo de Acumulação de fluxo, 3 – Linhas de água, 4 – Bacias em formato vetorial.

Para garantir que essa incorporação era efetuada no polígono correto, na mesma ferramenta foi indicado que a dissolução seria entre polígonos com o mesmo código, presente na tabela de atributos.

Finalmente, com a ferramenta *Spatial Join*, foi adicionada ao ficheiro vetorial de polígonos a informação da geoquímica dos sedimentos de corrente, retirada quando do processamento que origina o ficheiro de formato raster que delimita as bacias. As bacias foram posteriormente categorizadas por teores de Sb e Au. As bacias com área maior ou igual a 4 km^2 foram eliminadas, uma vez que representam linhas de água principais, onde a concentração dos minérios se encontra diluída.

4. Resultados e considerações finais

Com esta proposta de procedimento metodológico foi possível a identificação de 53 bacias com valores anómalos (superiores aos teores médios crustais) de antimónio (> 300 ppb) e ouro (>200 ppb). Delimitaram-se assim (1) 42 bacias que apresentavam uma concentração de ouro entre 200 a 1000 ppb (Fig. 4-1), (2) 13 bacias que apresentavam teores de antimónio entre 355-9583 ppb (Fig. 4-2). Desta forma, foi possivel concluir que a proposta de procedimento metodologico proposto pode apresentar-se como uma ferramenta bastante útil na prospecção mineral, utilizando por base os dados geoquímicos dos sedimentos de corrente.

Na sua maioria, as bacias anómalas geradas incluem ocorrências minerais conhecidas ou antigas explorações, demonstrando a fiabilidade dos resultados obtidos. Porém, uma parte das bacias geradas não inclui nenhuma ocorrência ou exploração conhecida, podendo ser indicadora do potencial da presença de novas ocorrências de antimónio e ouro na região.

Conclui-se assim que este método permite investigar áreas extensas, pouco conhecidas com custos relativamente baixos, o que poderá ser essencial na prospeção de novos recursos.

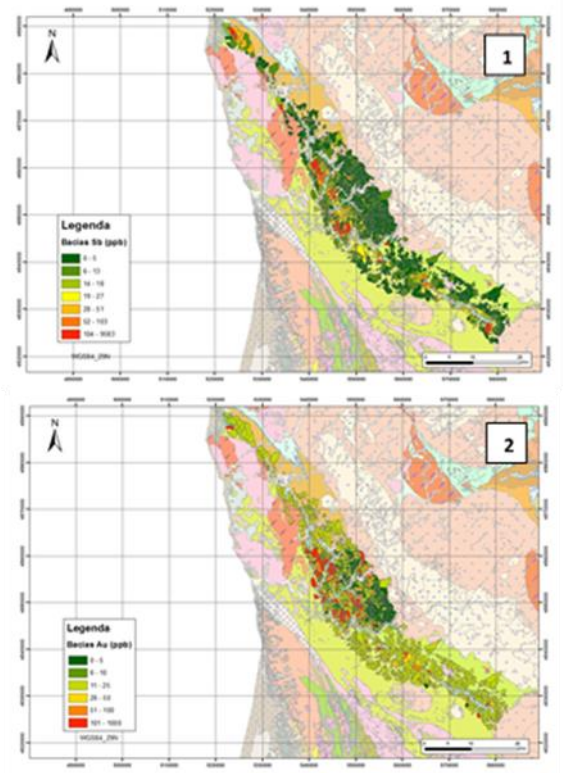


Fig. 4 – Bacias de drenagem dos sedimentos de corrente em formato vetorial: 1 – Com os teores de antimónio, 2 – Com os teores de ouro.

Referências

Couto, H.,1993. As mineralizações de Sb-Au da região Dúrico-Beirã. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 607 p.

Dias, R., Ribeiro, A., Coke, C., Pereira, E., Rodrigues, J., Castro, P., Moreira, N., Rebelo, J., 2013. Evolução Estrutural dos sectores setentrionais do Autóctone da Zona Centro-Ibérica. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. (Eds.), Geologia de Portugal, Vol. 1, Escolar Editora, 73-147.

Gumiel, P., & Arribas, A, 1987, Antimony deposits in the Iberian Peninsula: Economic Geology, 82, 1453- 1463.

Moreira, N., Dias, R., Coke, C., Búrcio, M., 2010. Partição da deformação Varisca nos sectores de Peso da Régua e Vila Nova de Foz Côa (Autóctone da Zona Centro Ibérica); Implicações Geodinâmicas. Comunicações Geológicas, 97, 147-162.

Pereira, E., Ribeiro, A., Meireles, C., 1993. Cisalhamentos hercínicos e controlo das mineralizações de Sn-W, Au e U na Zona Centro-Ibérica em Portugal. Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe, Coruña 18, 89-119.

O filão de Au-Ag de Escádia Grande: mineralogia e inclusões fluidas

The Escádia Grande Au-Ag quartz vein: mineralogy and fluid inclusions

Gomes, E. [1], Marcelo, J.[2], Carvalho, P.C.S. [3*], Moura, A.[4]

[1] CITEUC, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal
[2] Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal
[3] MARE – Marine and Environmental Science Centre, University of Coimbra, Coimbra, Portugal
[4] Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, FCUP / Inst. Ciências da Terra
* correspondente: ajmoura@fc.up.pt

Resumo: O filão de quartzo aurífero de Escádia Grande ocorre numa zona de cisalhamento, perpendicular à estratificação dos metassedimentos do Grupo das Beiras, e tem orientação N30ºW,50ºSW. Os minerais principais são a arsenopirite, pirite, esfalerite, galena e electrum. O estudo das inclusões fluídas de quartzo do minério revelou a existência de dois tipos de fluidos, um aquoso e outro aquocarbónico, ambos de baixa salinidade e com temperaturas de homogeneização médias de 227 ºC e 208 ºC, respetivamente. Os fluidos foram aprisionados a uma profundidade de, pelo menos, 2,4 km. Contrariamente a vários outros jazigos auríferos no Varisco português, este jazigo não mostra evidência de se ter formado a partir de fluidos gerados no metamorfismo orogénico. Uma possibilidade apoiada pelo presente estudo é a mineralização ter precipitado em resultado da mistura de um fluido quente ascendente (magmático-hidrotermal?) com águas meteóricas, frias e descendentes. A remobilização de ouro dos metassedimentos câmbrico-ordovícicos por estes fluidos hidrotermais, a baixa pressão e temperatura, constitui outra hipótese considerada para a génese desta mineralização.

Palavras-chave: zona de cisalhamento, filão, electrum, fluidos

Abstract: The auriferous quartz vein from Escádia Grande occurs in a shear zone that cuts perpendicularly the metasediments of the Beiras Group. The vein trends N30ºW and dips 50ºSW. The main minerals are arsenopyrite, pyrite, sphalerite, galena and electrum. The study of the fluid inclusions in the quartz revealed two types of fluids, one of them aqueous and the other aquocarbonic. They have both low salinity and average homogenization temperatures of 227 ºC and 208 ºC, respectively. The fluids were trapped at a depth of at least 2.4 km. Contrasting to several other gold deposits in the Portuguese Variscan terranes, this deposit does not show evidence of having been formed from fluids produced by the orogenic metamorphism. One possibility, supported by the present study, is that mineralization has precipitated as a result of the mixing of an ascending magmatic-hydrothermal (?) fluid with meteoric cold and descending waters. The remobilization of gold from Cambrian-Ordovician metasediments by these low pressure and low temperature hydrothermal fluids is another hypothesis considered for the genesis of this mineralization.

Keywords: shear zone, vein, electrum, fluids

1. Introdução

A antiga mina de Escádia Grande localiza-se a cerca de 11 km a sul de Góis, distrito de Coimbra. A mina foi explorada pelos romanos e, de 1940 a 1952, para Au e Ag, em 7 pisos. De 1940 a 1951, extraíram-se 42100 t de minério e no ano de maior produção (1951) 9412 t, das quais foram obtidas 159,8 t de concentrados contendo 82,4 kg de Au e 350,6 kg de Ag (Carvalho, 1986). Os teores médios de Au foram de 8 g/t e de Ag de 33 g/t.

São escassos os trabalhos sobre a geologia deste jazigo. Os mais relevantes são os de Cerveira (1947) e de Carvalho (1986). Recentemente, Marcelo (2016) apresentou tese de mestrado sobre a metalogénese do jazigo.

Este é um estudo preliminar que tem como principais objetivos caracterizar a mineralogia e os fluidos mineralizantes do filão de Escádia Grande.

2. Geologia regional

A mina abandonada de Au-Ag de Escádia Grande localiza-se na Zona Centro Ibérica, a cerca de 10 km a sudeste da Falha Lousã-Seia e 20 km a nordeste da Faixa de Cisalhamento Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo. As unidades geológicas que afloram na área incluem: filitos e metagrauvaques do Grupo das Beiras (GB), do Neoproterozoico (Pereira *et al.,* 2012), quartzitos do Ordovícico, assentes em discordância sobre o GB, e o granito ante-varisco de Coentral, 6 km a sudoeste da área mineira.

3. Geologia na área do filão

O filão aurífero de Escádia Grande ocorre numa zona de cisalhamento esquerda NW-SE que inclui, para além de Escádia Grande, as mineralizações de Au-Ag de Roda Cimeira, Roda Fundeira e Fonte Limpa (Cerveira, 1947; Parra & Dias, 2000, Manuel *et al*., 2017). O filão tem forma lenticular, direção N30°W, inclinação média de 50°SW, espessura média de 80 cm, podendo atingir 3 m, e é perpendicular à estratificação dos metassedimentos encaixantes (Cerveira, 1947). A mineralização ocorre em zonas de cisalhamento, caracterizadas por bandas milimétricas paralelas à direção do filão, a que se associam fragmentos micáceos do encaixante (Fig. 1).

Fig. 1 - Amostra do filão mineralizado de Escádia Grande constituída por bandas com arsenopirite dominante. Amostra da coleção da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

4. Metodologias

A petrografia foi realizada com base na observação de lâminas polidas, em luz refletida e em luz transmitida, e de imagens de eletrões retrodifundidos. Foram também realizadas análises químicas dos sulfuretos e de electrum, no Laboratório Nacional de Energia e Geologia, em S. Mamede de Infesta, por Microssonda Eletrónica Hyperbole Jeol JXA-8500, com as seguintes condições de trabalho: voltagem de 15 kV, corrente de emissão de 20 nA e diâmetro do feixe 1 μm. Os resultados foram corrigidos pelo método XPP. O estudo microtermométrico de inclusões fluidas foi efetuado no laboratório do DGAOT da FCUP utilizando-se as platinas Linkam THMSG 600 e Chaixmeca. A calibração das platinas foi efetuada recorrendo-se a amostras-padrão existentes no laboratório.

5. Mineralogia do filão

O filão mineralizado de Escádia Grande é constituído por quartzo, moscovite, carbonatos de Fe-Mg, pirrotite rara, arsenopirite dominante, pirite, esfalerite, calcopirite rara, galena, boulangerite, freibergite, pirargirite e electrum. Identificam-se três tipos de quartzo: 1) quartzo leitoso, de dimensão variável, com grande abundância de inclusões fluidas de pequena dimensão e muitas vezes decrepitadas; este quartzo apresenta extinção ondulante, bandas de deformação e subgranulação, podendo apresentar fraturas preenchidas por quartzo de outras gerações; 2) quartzo límpido, muitas vezes fraturado, disposto em bandas que cortam

o quartzo leitoso; 3) quartzo hialino, não deformado, que ocorre em filonetes, preenchendo as fraturas do quartzo do tipo 1 e 2. A arsenopirite é o sulfureto dominante e ocorre em cristais euédricos a subédricos, de maiores dimensões, ou em agregados de cristais mais finos, associados ao quartzo do tipo 3. Os cristais maiores de arsenopirite e pirite podem apresentar franjas de pressão, compostas por quartzo ou carbonatos de Fe-Mg, enquanto os agregados de cristais mais finos demarcam os planos de cisalhamento. A pirrotite é rara e ocorre inclusa na arsenopirite. A arsenopirite está inclusa na pirite, esfalerite, galena, boulangerite e pirargirite. Possui fraturas preenchidas por quartzo, moscovite, esfalerite, galena, boulangerite e electrum. Os teores de Au da arsenopirite são inferiores a 0,06 % e a maioria dos cristais mostra teores abaixo do limite de deteção deste elemento. Por vezes, a esfalerite apresenta-se zonada, sendo o núcleo mais rico em Fe. Os teores de Fe na esfalerite variam de 8,9 a 0,9 %. A galena preenche fraturas na arsenopirite. O electrum ocorre nos espaços intergranulares de cristais de quartzo, de pirite, de arsenopirite em contacto com pirite (Fig. 2a) e arsenopirite em contacto com esfalerite. Preenche fraturas da arsenopirite, em associação com a galena (Fig. 2b). A percentagem de Ag no electrum varia de 33,8 a 59,6. Os teores mais elevados ocorrem no electrum incluso em pirargirite. Por vezes, o electrum apresenta zonamento químico, com teores mais elevados em Au na zona central.

6. Inclusões fluidas

Nos quartzos dos tipos 1 e 2 de Escádia Grande podem observar-se, em grupos ou alinhamentos intragranulares, dois tipos de inclusões fluidas: inclusões aquosas (Lw) e inclusões aquocarbónicas (Lw-c), ambas de baixa salinidade (Fig. 3). A razão líquido/volume total nas inclusões (parâmetro descrito como *Flw*) oscila, em ambos os tipos, entre 0,70 e 0,95; excecionalmente, verificam-se inclusões com Flw ~0,50, tendo sido interpretadas como resultante de *leakage* (fuga de fluido). Foram medidas as temperaturas de fusão (do último cristal) do gelo, Tm_{ice}, e a temperatura de homogeneização final, TH, em ambos os tipos de inclusões, e a temperatura de fusão dos clatratos (hidratos gasosos que se formam durante a criometria, Tm_{Cl}) nas inclusões Lw-c.

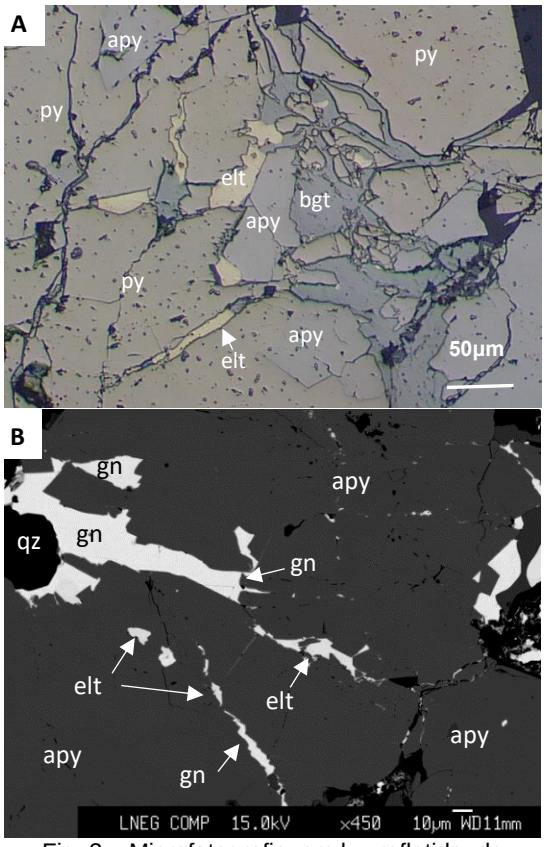


Fig. 2 – Microfotografia, em luz refletida, de electrum (elt) e boulangerite (bgt) a preencher fraturas na pirite (py) e no espaço intergranular de arsenopirite (apy) e pirite (em A) e imagem de eletrões retrodifundidos de cristal de arsenopirite com fraturas preenchidas por galena (gn) e electrum (em B), do filão de Escádia Grande.

As temperaturas Tm_{ice} das IF do tipo Lw variam entre -6,6 °C e -0,4 °C (média -2,9 °C). As temperaturas TH, todas em fase líquida, variam entre 124 °C e 356 °C (média 227 °C). As IF aquocarbónicas apresentam Tm_{ice} entre -1,3 e -3,2 ºC (média de -2,2 °C), Tm_{Cl} entre 7,8 °C e 11,8 °C (média de 9,0 °C) e TH entre 124 °C e 294 °C (média de 208 °C). As inclusões (Lw) apresentam salinidades variando entre 0,5 e 10,9% em massa de eq. NaCl, sendo a média de 4,9% em massa de eq. NaCl. A salinidade das IF aquocarbónicas, determinada com o gráfico de Collins (1979), indica uma salinidade média deste fluido de 2,7% em massa de equivalente NaCl, e valores sempre < 4,3% em massa de eq. NaCl.

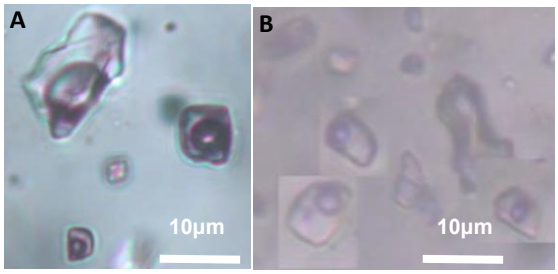


Fig. 3 - Inclusões fluidas aquocarbónicas (em A) e aquosas, em diferentes planos de observação (em B), em quartzo do filão de Escádia Grande.

7. Discussão e conclusões

As relações texturais observadas permitem reconhecer um primeiro episódio de cristalização de sulfuretos, principalmente arsenopirite e pirite, e quartzo I. Uma primeira fase de deformação dúctil afeta estes minerais, sendo que os sulfuretos constituem minerais mais competentes e, por isso, mostram franjas de pressão constituídas por quartzo e carbonatos. Um segundo episódio inclui a cristalização de arsenopirite e pirite de menor dimensão, esfalerite, galena e electrum. Uma segunda fase de deformação frágil é responsável pela fraturação das fases minerais precoces, principalmente arsenopirite e pirite. Assim, a precipitação do ouro será contemporânea a tardia relativamente a esta fase, e traduz-se no preenchimento destas fraturas, frequentemente em associação com a galena.

Contrariamente ao que se verifica noutros jazigos auríferos em Portugal, e.g., Castromil (Vallance *et al*., 2003), Limarinho (Fuertes-Fuente *et al*., 2016), Penedono (Neiva *et al*., 2019), em Escádia Grande não se observam fluidos aquocarbónicos densos. De acordo com o traçado das isócoras e as temperaturas de homogeneização, os fluidos existentes terão sido aprisionados a pressões e profundidades relativamente baixas (25 MPa, ou 2,5 km a pressões hidrostáticas). Este facto sugere que os metais não terão sido remobilizados por fluidos do metamorfismo orogénico. Uma hipótese metalogénica, suportada pelas observações (fluidos aquosos dominantes, baixas pressões e elevados gradientes térmicos), será a de um depósito hidrotermal cujo conteúdo metálico poderá ter origem num remanescente hidrotermal de origem magmática, tendo a mineralização precipitado devido a desestabilização química ocasionada pela mistura com fluidos meteóricos. Uma hipótese alternativa considera a possibilidade destes fluidos hidrotermais-magmáticos terem sido responsáveis pela remobilização de ouro de metassedimentos câmbrico-ordovícicos, a baixa pressão e temperatura, uma hipótese considerada recentemente por outros autores em jazigos de idade análoga (Romer & Kromer, 2018).

Referências bibliográficas

Carvalho, A.D., 1986. Mina de Ouro da Escádia Grande. DGGM-SFM, 26 p.

Cerveira, A., 1947. Notas sobre as minas de Au da serra da Louzã. Bol. Soc. Geol. Portugal 6, 245-265.

Collins P., 1979. Gas hydrates in CO_2-bearing fluid incluisions and the use of freezing data for estimation of salinity. Econ. Geol. 74: 1435-1444.

Fuertes-Fuente, M., Cepedal, A., Lima, A., Dória, A., Ribeiro, M.A. and Guedes, A. 2016. The Au-bearing vein system of the Limarinho deposit (northern Portugal): Genetic constraints from Bi-chalcogenides and Bi–Pb–Ag sulfosalts, fluid inclusions and stable isotopes. Ore Geology,72, 213–231.

Marcelo, J.M.V., 2016. Metalogénese do filão de ouro de Escádia Grande, Góis, Coimbra. Dissertação de mestrado não publicada. Universidade de Coimbra, Coimbra, 96 p.

Manuel, R., Brito, M.G., Chichorro, M., Rosa, C., 2017. Remote sensing for mineral exploration in central Portugal. Minerals 7, 184.

Neiva, A.M.R., Moura, A., Leal Gomes, C., Pereira, M.F., Corfu, F., 2019. The granite hosted Variscan gold deposit from Santo António mine in the Iberian Massif (Penedono, NW Portugal): constraints from mineral chemistry, fluid inclusions, sulfur and noble gases isotopes. Journal of Iberian Geology. https://doi.org/ 10.1007/s41513-019- 00103-1

Parra, A., Dias, M., 2000. SIORMINP. Faixa auro-argentífera de Escádia Grande 824AuAg. http://geoportal.lneg.pt/index.php?option=com_content&id=69&lg=pt (Acedido em 15/5/2019).

Pereira, M.F., Linnemann, U., Hofmann, M., Chichorro, M., Solá A.R., Medina J., Silva J.B. (2012). The provenance of Late Ediacaran and Early Ordovician siliciclastic rocks in the Southwest Central Iberian Zone: constraints from detrital zircon data on northern Gondwana margin evolution during the late Neoproterozoic. Precambrian Research 192–195,166–189.

Romer, R.L., Kroner, U., 2018. Paleozoic gold in the Appalachians and Variscides. Ore Geology Reviews 92, 475-505.

Vallance, J., Cathelineau, M., Boiron, M. C., Fourcade, S., Shepherd, T. J., & Naden, J., 2003. Fluid–rock interactions and the role of late Hercynian aplite intrusion in the genesis of the Castromil gold deposit, northern Portugal. Chemical Geology 194, 201–224.

Química mineral de fases minerais de As, Bi e Au presentes nos depósitos auríferos de Montemor-o-Novo (Zona de Ossa-Morena, Portugal)

Mineral chemistry of As, Bi and Ag mineral phases in the Montemor-o-Novo gold deposits (Ossa-Morena Zone, Portugal)

São Pedro, D.[1]*, Mendes, P. [1], Pedro, J. [1,2], Nogueira, P. [1,2]

[1] Departamento de Geociências da Universidade de Évora; CLAV, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671 Évora
[2] Instituto de Ciências da Terra (ICT), Polo de Évora; CLAV, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671 Évora
* diogo_rm_sp@hotmail.com

Resumo: A concessão de Montemor/Boa-Fé compreende um conjunto de ocorrências auríferas alvo de várias campanhas de prospeção desde os anos 70. Estas localizam-se nas unidades do Neoproterozóico afetadas pelo cisalhamento de Montemor-o-Novo, nas proximidades do Maciço de Évora (Zona de Ossa-Morena). As mineralizações estão relacionadas com eventos hidrotermais traduzidos pela presença de veios de quartzo e feldspato. A mineralização inclui arsenopirite, loellingite, pirite, calcopirite, maldonite e hedleyite, normalmente associadas a bismuto e ouro nativos. Neste trabalho, ainda preliminar, apresentam-se as análises químicas das fases minerais representativas da mineralização em quatro localizações da concessão Montemor/Boa-Fé: Monfurado, Casas Novas, Chaminé e Braços, descrevendo e distinguindo o quimismo das fases minerais portadoras de As, Bi e Au. Os resultados obtidos são compatíveis com os dados bibliográficos existentes, concordante com o descrito para depósitos "jazigos de ouro orogénico".

Palavras-chave: Montemor-o-Novo, química mineral, As-Bi-Au, MEV-EDS

Abstract: The Montemor/Boa-Fé concession comprises numerous gold occurrences that have been the subject of several exploration campaigns since the 1970s. These occurrences are located in the Montemor-o-Novo shear zone, spatially associated with the Évora Massif (Ossa-Morena Zone).
The mineralization is related to hydrothermal events characterized by the presence of quartz and feldspar veins. The ore bearing phases include arsenopyrite, loellingite, pyrite, chalcopyrite, maldonite and hedleyite, commonly associated with bismuth and native gold.
This preliminary work presents the chemical analysis of samples representative of four ore occurrences on the Montemor/Boa-Fe region: Monfurado, Casas Novas, Chaminé and Braços, describing and distinguishing the chemistry of the As, Bi and Au mineral phases. The results obtained are consistent with existing bibliographical datal and plausible with the "orogenic gold deposit".

Keywords: Montemor-o-Novo, mineral chemistry, As-Bi-Au, SEM-EDS

1. Enquadramento Geológico

A área Montemor/Boa-Fé localiza-se no sector português da Zona de Ossa-Morena (ZOM), e inclui uma série de unidades litológicas inseridas na zona de cisalhamento de Montemor-o-Novo (ZCMN) nas proximidades do Maciço de Évora (Carvalhosa & Zbyszewski, 1994; Chichorro, 2006). As principais formações metassedimentares, do topo para a base, são (cf. Fig. 1):

- Formação de Cabrela e Formação da Pedreira da Engenharia, de idade Devónica a Carbónica;
- Formação Carbonatada de Monfurado, Formação do Carvalhal e Formação dos Xistos de Moura, do Paleozóico inferior;
---Formação do Escoural (Série Negra), do Neoproterozóico.

As ocorrências com Au localizam-se essencialmente na Formação do Escoural (Série Negra da Fig. 1), constituída por metapelitos, chertes negros e unidades vulcano-sedimentares, intercaladas por metavulcanitos félsicos e máficos (Ribeiro, 1996). Ocasionalmente, encontram-se intercaladas rochas calcossilicatadas.

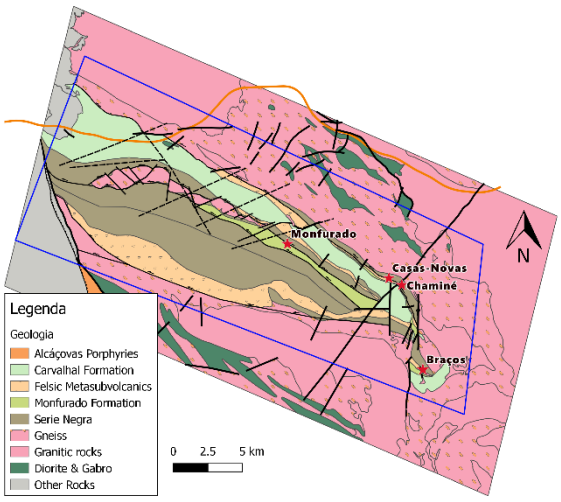


Fig. 1 – Cartografia geológica das unidades presentes no setor de Montemor-o-Novo/Boa-Fé. Adaptado de SRK Consulting (2012).

Estudos anteriores (e.g. Ribeiro, 1993; Inverno, 2011; Mateus et al., 2013) concluiram que as ocorrências auríferas da ZCMN reuniam as características geológicas e os constrangimentos estruturais e mineralógicos compatíveis com um modelo de "jazigos de ouro orogénico".

2. Amostragem e métodos analíticos

As amostras foram selecionadas a partir de cinco sondagens das seguintes localizações (Fig. 1): Braços (n = 1); Chaminé (n = 2); Monfurado (n = 1); Casas Novas (n = 1).

Os estudos petrográficos que permitem a definição das associações minerais e respectiva paragénese foram realizados com recurso a 35 lâminas polidas de amostras selecionadas.

Foram escolhidas dez amostras para estudos metalográficos por microscopia ótica de luz refletida e microscopia eletrónica com análise por MEV-EDS.

3. Petrografia

Os litótipos representativos das zonas mineralizadas exibem uma associação mineral constituída essencialmente por quartzo, feldspato potássico e plagioclase. As amostras por vezes apresentam sinais de alteração hidrotermal caracterizada pela presença de sericite, clorite e caulinite.

A associação mineral sulfuretada inclui arsenopirite, loellingite, pirite e calcopirite, normalmente relacionados com maldonite, hedleyite, bismuto e ouro nativos (Fig. 2).

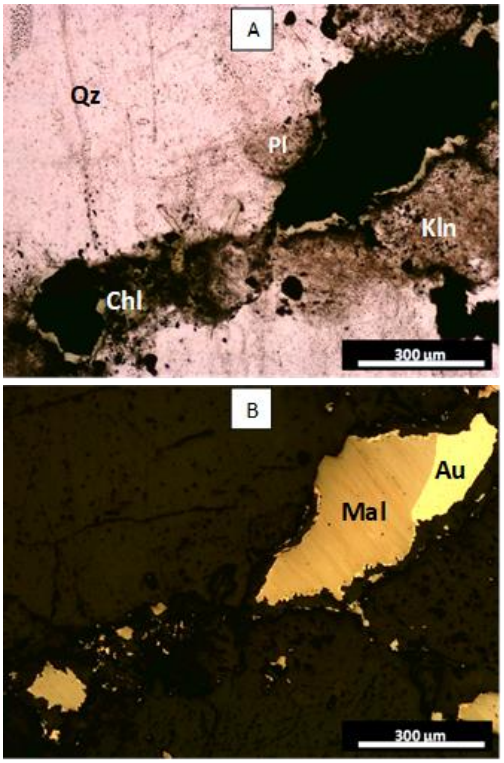


Fig. 2 – Exemplo de uma amostra mineralizada em microscopia de luz transmitida (A) e de luz refletida (B); Qz-quartzo, Pl-plagioclase, Kln-caulinite, Chl-clorite, Mal-maldonite, Au- ouro.

4. Química mineral

4.1 Fases com As

A arsenopirite é, pela sua abundância, um dos minerais metálicos mais importantes dos depósitos em estudo, ocorrendo em estreita associação com a loellingite.

Foram realizadas 31 análises pontuais (MEV-EDS) em cristais de arsenopirite dos quatro locais de estudo e 11 em cristais de loellingite de Casas Novas e de Chaminé (*ibidem*).

O diagrama da Fig. 3 evidencía que as loellingites de Casas Novas e de Chaminé caem no mesmo grupo. As arsenopirites apresentam um pequeno aumento do arsénio no depósito de Casas Novas comparativamente aos restantes depósitos.

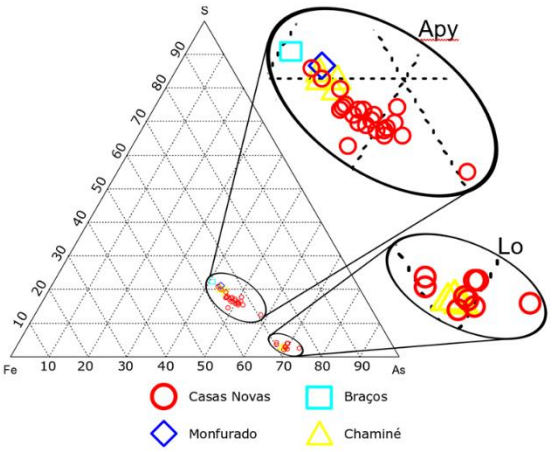


Fig. 3– Projeção das análises de arsenopirites (Apy) e loellingite (Lo) no diagrama ternário Fe-S-As.

O enriquecimento em As nas arsenopirites é indicativo de uma deposição a temperaturas mais elevadas (*cf.* Kretschmar & Scott, 1976).

4.2 Fases com Au

O ouro ocorre em três formas: i) liga de Au(-Ag), ii) ouro nativo e iii) maldonite (Au-Bi). O ouro nativo normalmente ocorre associado a maldonite (Fig. 2B).

Foram feitas 65 análises pontuais (MEV-EDS) em grãos que contêm ouro na sua composição. A Fig. 4 apresenta as variações composicionais de Au, Ag e Bi nos minerais auríferos e a sua associação com cada local estudado.

No caso das análises às ligas de Au(-Ag) verificam-se os seguintes intervalos composicionais: Casas Novas: 0.0 – 7.2 wt% Ag; Braços: 8.8 – 14.3 wt% Ag; e Monfurado: 32.5 – 33.0 wt% Ag. Chaminé apresenta dois grupos distintos: 8.3 – 9.5 wt% Ag e 26.5 – 33.8 wt% Ag (Fig. 4).

Em Casas Novas foi encontrado um grão que é essencialmente de bismuto mas que contém algum ouro na sua composição (Fig. 4).

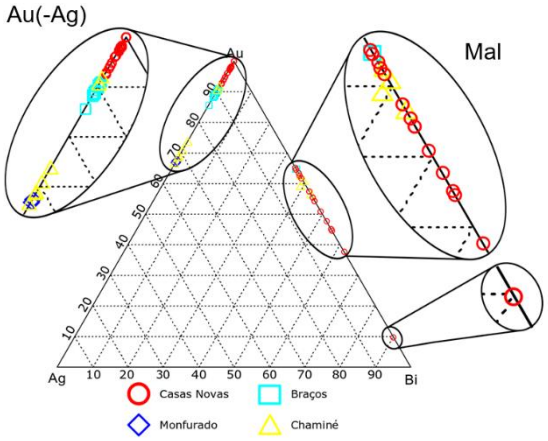


Fig. 4 – Projeção das análises de maldonite (Mal) e ligas de Au(-Ag) no diagrama Ag-Au-Bi.

5. Conclusões

As análises pontuais nas fases sulfuretadas mostram que a generalidade das arsenopirites de Casas Novas se distingue por apresentar valores de arsénio mais elevados do que nas restantes localizações. Foram apenas encontradas loellingites em Casas Novas e Chaminé, com pouca variabilidade composicional entre as duas localizações.

As análises das amostras que contêm Au(-Ag) revelam diferenças composicionais características de cada grupo: i) Casas Novas e Braços contém uma componente aurífera mais elevada, enquanto ii) Monfurado e Chaminé apresentam valores mais significativos em Ag.

As ocorrências de minerais de bismuto (maioritariamente maldonites) são quimicamente semelhantes, embora se observe gradientes químicos pontuais em Bi em Casas Novas.

Estas diferenças composicionais sugerem: 1) diferentes estádios evolutivos característicos desta tipologia de jazigos; e/ou 2) diferentes pulsos mineralizantes mesmo em depósitos que se encontram

relativamente próximos (como é o caso de Chaminé e Casas Novas).

6. Considerações Finais

Não obstante as diferenças químicas e mineralógicas entre as várias fases minerais portadoras de As, Bi e Au, é imprescindível caracterizar os controlos mineralógico e petrográfico (principais características texturais e químicas), de modo a distinguir as principais parageneses minerais de cada etapa bem como a sua distribuição espacial na zona de cisalhamento de Montemor-o-Novo.

Tendo em consideração a tipologia das mineralizações de Au considerada para esta zona “ouro do tipo orogénico”, é expectável que os estudos de química mineral apontem para uma relação entre os minerais com As e a mobilidade-reconcentração do Au.

Este estudo deverá também criar guias de prospeção baseados em mineralogia, diferenciando os subtipos de depósitos de Au na zona de cisalhamento de Montemor-o-Novo.

Agradecimentos

Ao Laboratório Hercules da Universidade de Évora, pelo apoio e uso do microscópio eletrónico de varrimento

Este trabalho é financiado pela União Europeia através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, enquadrado no Programa ALENTEJO 2020 (Programa Operacional Regional do Alentejo) através do projeto "Modelos metalogénicos 3D da zona de Ossa Morena valorização dos recursos minerais do Alentejo", com a referência ALT20-03-0145-FEDER-000028.

Referências

Carvalhosa, A. & Zbyszewski, G. (1994). Carta Geológica de Portugal 1:50.000-Notícia explicativa da folha35-D, Montemor-o-Novo. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, 86pp.

Chichorro, M., (2006) - Estrutura do Sudoeste da Zona de Ossa-Morena: Área de Santiago de Escoural — Cabrela (Zona de Cisalhamento de Montemor-o-Novo, Maciço de Évora). Unpubl. Ph.D. dissertation, Universidade de Évora, Portugal, 502pp.

Inverno, C. (2011). Comparação de jazigos de ouro do tipo orogénico (mesotermais) e os jazigos de ouro associados a intrusão. Algumas extrapolações para Portugal. Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe. Coruña, 36: 99-156. ISSN: 0213-4497.

Mateus, A., Munhá, J., Inverno, C., Matos, J., Martins, L., Oliveira, D., Jesus, A., Salgueiro, R. (2013). Mineralizações no sector português da Zona de Ossa-Morena. In: R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, J.C. Kullberg (Eds), Geologia de

Portugal, vol. 1, Escolar Editora, 577-619.

Kretschmar, U & Scott, S (1976). Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. The Canadian Mineralogist; 14 (3): 364–386.

Ribeiro, C. (1996). Estudo metalogenético da mineralização aurífera do Escoural (Évora). PAPCC apresentadas à Universidade de Évora. 136pp.

SRK Consulting , Inc . (2012), NI 43 - 101 Technical Report Boa Fé/Montemor Gold Project Alentejo Region of Southern Portugal.

Fases minerais portadoras de Nb no Complexo Carbonatítico do Bailundo (Angola): metalogenia e implicações para prospeção mineral

Nb-bearing mineral phases in the Bailundo Carbonatitic Complex (Angola): metallogenesis and implications for mineral exploration

Roseiro, J.[1]*, Ribeiro da Costa, I. [2], Figueiras, J. [2], Rodrigues, P. [2], Mateus, A. [2,3]

[1] ICT - Institute of Earth Sciences (ICT), Évora Pole; CLAV, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671 Évora

[2]Dept. Geology, Faculty of Sciences, University of Lisbon, Ed. C6, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal.
[3]IDL – Instituto Dom Luiz, Ed. C1, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal.
*ze.roseiro@gmail.com

Resumo: Os minerais do grupo do pirocloro são fases minerais acessórias comuns em complexos alcalino-carbonatíticos, e o minério de Nb com maior expressão a nível mundial. A sua capacidade de incorporar uma vasta gama composicional pode fornecer informações úteis em relação aos processos de ocorrência e acumulação de Nb.
No Complexo Carbonatítico do Bailundo (CCB, Angola), dois grupos principais de pirocloros podem ser distinguidos: (1) pirocloros magmáticos/metassomáticos em rochas carbonatíticas frescas (em profundidade), que exibem frequentemente texturas difusas que obliteram zonamentos primários, e valores de Nb_2O_5 relativamente baixos (média = 50 wt%), assim como baixa concentração noutros componentes principais (Ta, U, Na); e (2) pirocloros supergénicos localizados no perfil de meteorização, com marcas de corrosão e lixiviação em torno de fracturas (com relíquias de pirocloro magmático), que revelam teores altos em Nb_2O_5 (até 73 wt%), Ba e Pb.
As variações composicionais e texturais registadas nas características cristaloquímicas dos pirocloros ilustram os eventos geodinâmicos que ocorreram no CCB, e que contribuíram para a elevada concentração de Nb nos perfis de meteorização, tornando-se assim ferramentas utéis na distinção de diferentes tipos de depósitos e na pesquisa de mineralizações de Nb.

Palavras-chave: Mineralização de Nb; Minerais do Grupo do Pirocloro, Complexo Carbonatítico do Bailundo

Abstract: Pyrochlore group minerals are common accessory phases in alkaline-carbonatitic complexes, and the most important Nb ore worldwide. Its capacity to embody a wide range of compositions can often provide useful insights in Nb occurrence and concentration processes.
In the Bailundo Carbonatitic Complex (BCC, Angola), two major sets of pyrochlore can be distinguished: (1) magmatic/metasomatic pyrochlore in deep carbonatitic rocks, often displaying diffuse textures obliterating primary zoning, with slightly low contents in Nb_2O_5 (average 50 wt%), and in other chemical components (Ta, U, Na); and (2) supergene pyrochlore in the weathering profile, displaying corroded and bleached patches along microfractures (in some cases, with relics of magmatic pyrochlore), that show higher contents in Nb_2O_5 (up to 73 wt%), Ba and Pb.
Compositional and textural variations recorded in pyrochlore crystals illustrate the geodynamic events that took place in the BCC and contributed to high Nb concentration in the weathering profile, thus being quite useful to distinguish different mineralization types and as Nb-exploration tools.

Keywords: Nb Mineralization; Pyrochlore Group Minerals, Bailundo Carbonatitic Complex

1. Introduction

Niobium (Nb) is a rare metal mainly used to manufacture high-strength low-alloy steels and piezoelectric compounds with wide application in numerous industries (e.g. Mitchell, 2015).

Currently, Nb mining activity is quite restricted, with Brazil accounting for more than 90% of the global production, at the Araxá and Catalão-I mines (e.g. Gunn, 2014; Mitchell, 2015). Likewise, the risks of supply disruption are significantly high, which has led the European Union to consider Nb a critical raw-material for its economy.

As the world demand for Nb is expected to increase, alternative sources should be considered for detailed study.

Pyrochlore group minerals and their weathered products are the major economically exploitable Nb-bearing mineral phases, most of them occurring in alkaline-carbonatitic complexes. The main deposit types are i) primary carbonatitic intrusions, and ii) secondary enriched residual deposits developed through supergene alteration of primary Nb-bearing carbonatitic rocks (e.g. Guilbert & Park, 1989).

Many important deposits are distributed in the Brasil-Angola Carbonatite Mega-Province (Lapido Loureiro, 1995), which assembles numerous alkaline-carbonatitic complexes, presumably derived from the Cretaceous Peri-Atlantic Alkaline Pulse (PAAP; Matton & Jébrak, 2009). In the Angolan sector, several carbonatitic complexes are recognized (Fig. 1) and are known to host significant contents of pyrochlore (e.g. Lapido Loureiro, 1995: Roseiro, 2017), which could be of great interest for the future Nb world supply.

1.1. The Bailundo Carbonatitic Complex

The Bailundo Carbonatitic Complex (BCC) is located ~11 km NE from the Bailundo village (Huambo province) and consists of an intrusive ring-shaped structure emplaced during intracontinental rifting of Proterozoic granitoids of the Congo Craton (Lapido Loureiro, 1995). The BCC comprises a central Fe-carbonatite core with a peripheral Ca-carbonatite aureole, and occasional deep-seated glimmerite veins. The intrusion is surrounded by a ring of fenites, developed by carbonatite-related metasomatism. Colluvial-elluvial deposits, derived from BCC supergene alteration, partially cover the outcropping rocks (Fig. 2).

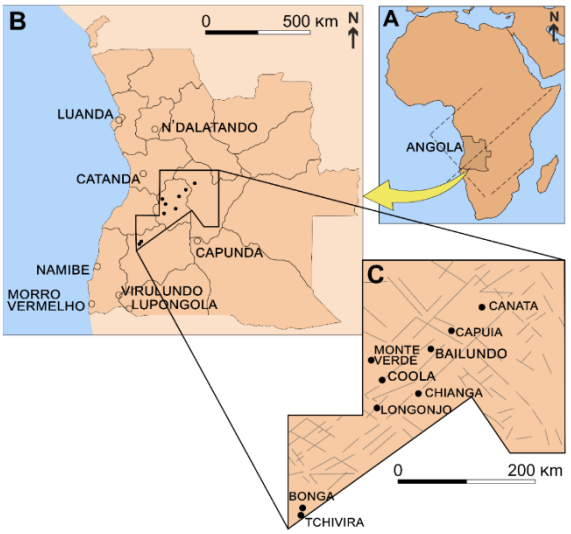


Fig. 1 – Distribution of the main carbonatitic complexes (including the BCC) in the Angolan sector of the Brasil-Angola Carbonatite Mega-Province, adapted from Issa Filho et al. (1991).

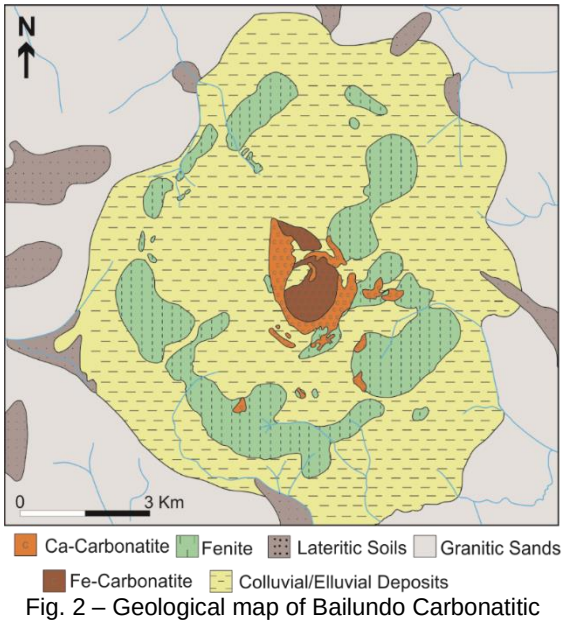


Fig. 2 – Geological map of Bailundo Carbonatitic Complex (Angola), adapted from Lapido Loureiro (1995).

2. Methods

A large set of pyrochlores from different BCC lithotypes (identified in both outcrop and drill-core samples) were selected for textural and electron microprobe analyses (carried out on a JEOL-JXA8200 EPMA at the University of Lisbon; analytical conditions in Roseiro, 2017).

Structural formulae of pyrochlore group minerals was calculated on a basis of 2 atoms in the 6-coordinated cation site and classified according to Atencio et al. (2010) systematics.

3. Pyrochlore textural and compositional features

Two main different sets of pyrochlore were distinguished in order to provide a detailed insight into their chemical variability during magmatic/metasomatic processes [1] and supergene alteration [2].

[1] In fresh carbonatitic and glimmeritic rocks (deep drill-core samples), fluor-calciopyrochlores and hydroxy-calciopyrochlores are dominant and show similar compositional features between both lithotypes. Though some crystals display euhedral contours with concentric zonation, most exhibit corrosion and irregular alteration patches, acting as reaction fronts marking the progress of alteration fluids through the primary crystals (Fig. 3). These pyrochlores display slightly low contents in Nb (median Nb_2O_5 = 50 wt%), Ta_2O_5 (4 - 8 wt.%), UO_2 (2 - 6 wt%) and Na_2O (< 0.5 wt%).

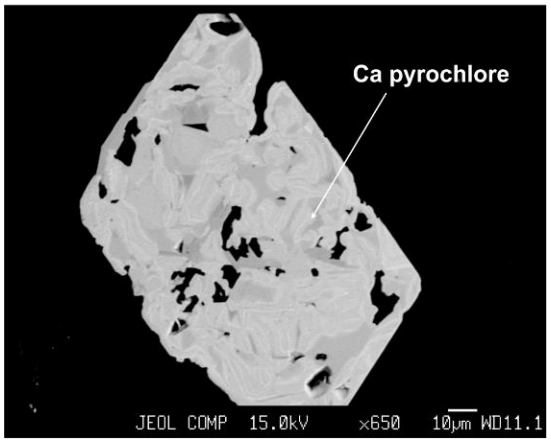


Fig. 3 – Backscattered electron images of diffuse textures on euhedral metasomatic hydroxy-calciopyrochlore from the fresh carbonatite rocks.

[2] In the BBC weathering profile (outcrop samples), supergene hydroxy-calciopyroclores are the main Nb-bearing phases, followed by hydroxy-bariopyrochlores. Crystals are usually very fractured and display some particular features, such as bleached or corroded patches along microfractures or around the rim (Fig. 4A); in some cases, relics of the previous pyrochlore phases are observed (Fig. 4B). The most significant chemical features are extreme depletion in most major components (Ta, Ti, Zr, U, Th, Ca and Na), and relative concentration of Nb (up to 73 wt% Nb_2O_5), Ba (15 - 39 wt% BaO) and, to a lesser extent, Pb (up to 2 wt% PbO) and REE (up to 3 wt%).

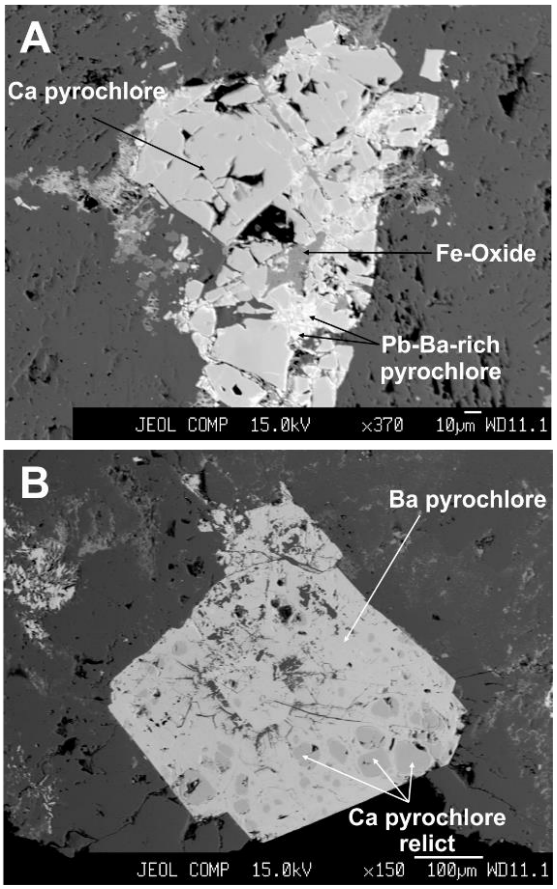


Fig. 4 – Backscattered electron images of supergene hydroxy-calciopyrochlore, with Pb- and Ba-rich patches along microfractures (A), and hydroxy-bariopyrochlore with magmatic pyrochlore relics (B).

4. Metallogenesis and implications for mineral exploration

Chemical variations observed in the BCC pyrochlores show that the alteration events that took place in this complex were responsible for both relative Nb enrichment in pyrochlore composition and accumulation of Nb-rich pyrochlore in the weathering profiles. In comparison with pyrochlores from deep-seated carbonatite samples, weathered pyrochlores show significant Nb enrichment, whereas other B-site metals are nearly absent. Recent studies (e.g. Mitchell, 2015; Timofeev et al., 2015, Elliot et al., 2018) propose that Nb

mobility towards the upper levels of carbonatitic intrusions might be enhanced by bonding with ligands, such as F^-, precipitating when the mobilizing fluid interacts with the carbonate rocks or with other fluids, achieving neutral pH (Timofeev et al., 2015). In the BCC, hydrothermal/fenitizing fluids may have been enriched in F^-, as suggested by the presence of F-rich minerals such as fluorcarbonates and F-rich pyrochlores (e.g. Santos, 2010; Roseiro, 2017), which indicate high HF activity in the fluid, thus favouring Nb complexation and mobilization to shallower levels. By reacting with ground waters and/or with carbonatite rocks, Nb tends to precipitate, thus increasing its concentration in the weathering profile (Timofeev et al., 2015). Moreover, supergene processes may also act as natural accumulation, comminution and ore refinement mechanisms, hence promoting secondary Nb deposits in the weathering profile, particularly in confined structures with a limited drainage system, in conformity with carbonatite ore-forming models (e.g. Lapido Loureiro, 1995).

5. Final remarks

The geodynamic events and alteration processes affecting the BCC have been recorded in the chemistry of different pyrochlore sets and are emphysized by their irregular zonation and alteration patches. Also, distinctive chemical features in the surface pyrochlores may help predict changes in mineralization type, as element leaching, solubilization and replacement influence the economic value of the Nb-ore deposit (e.g. Mitchell, 2015), and so it might be used as exploration vectors.

Nonetheless, further work is needed in order to better constrain and characterize the compositional evolution of pyrochlore, as well as the processes responsible for some of the chemical features observed.

The importance of Angolan carbonatites as potential sources of Nb (and of other metals of economic relevance, such as the REE) should be highlighted, as they exhibit the features typical of profitable ore-bearing carbonatites; however, ore-related literature on these Angolan occurrences is still very scarce.

References

Atencio, D., Andrade, M., Christy, A., Gieré, R., Kartashov, P., 2010. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. Canadian Mineralogist, 48(3), 673-698.

Elliott, H.A.L., Wall, F., Chakhmouradian, A.R., Siegfried, P.R., Dahlgren, S., Weatherley, S., Finch, A.A., Marks, M.A.W., Dowman, E., Deady, E., 2018. Fenites associated with carbonatite complexes: A review, Ore Geology Reviews, 93, 38-59.

Guilbert, J.M. & Park, C.F., 2007. The Geology of Ore deposits. Waveland Press, 985 pp.

Gunn, G., 2014. Critical Metals Handbook, John Wiley & Sons, UK, 454 pp.

Issa Filho, A., Dos Santos, A., Riffel, B.F., Lapido Loureiro, F.E.V., McReath, I., 1991. Aspects of the geology, petrology and chemistry of some Angolan carbonatites. J. Geochem. Expl. 40(1-3), 205-226.

Lapido Loureiro, F.E.V., 1995. A mega-província carbonatítica Brasil-Angola e os seus recursos minerais; geologia, petrografia, geoquímica, geologia económica. Universidade de Lisboa, PhD Thesis, 191 pp.

Matton, G., & Jébrak, M., 2009. The Cretaceous Peri-Atlantic Alkaline Pulse (PAAP): deep mantle plume origin or shallow lithospheric break-up? Tectonophysics, 469(1-4), 1-12.

Mitchell, R.H., 2015. Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites. Ore Geology Reviews, 64, 626-641.

Roseiro, J., 2017. Química-mineral de pirocloros associados a formações carbonatíticas do Bailundo (Angola): sua utilização como possíveis indicadores petrogenéticos e metalogenéticos. Universidade de Lisboa, MSc. Thesis, 71 pp.

Santos, P., 2010. Características mineralógicas, petrográficas e geoquímicas do complexo carbonatítico de Bailundo (Mungo, Angola) e a sua relevância na avaliação de recursos potenciais. Universidade de Lisboa, MSc. Thesis, 93 pp.

Timofeev, A., Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E., 2015. An experimental study of the solubility and speciation of niobium in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature. Geochimica et Cosmochimica Acta, 158, 103-111.

Hidrogeoquímica e Geotermia

Hidrogeoquímica y Geotermia

Apresentações Orais | Presentaciones Orales

Emissão de CO_2 na Lagoa das Sete Cidades (São Miguel, Açores)

CO_2 emission from Sete Cidades Lake (São Miguel Island, Azores)

Andrade, C. [1,2]*, Cruz, J.V. [1,3], Viveiros, F. [1,3], Coutinho, R. [1,3]

[1] Instituto de Investigação em Vulcanologia e Avaliação de Riscos, Universidade dos Açores, Rua da Mãe de Deus, 9500-801 – Ponta Delgada
[2] Centro de Informação e Vigilância Sismovulcânica dos Açores, Universidade dos Açores, Rua da Mãe de Deus, 9500-801 – Ponta Delgada
[3] Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade dos Açores, Rua da Mãe de Deus, 9500-801 – Ponta Delgada
* cesar.cc.andrade@azores.gov.pt

Resumo: A Lagoa das Sete Cidades situa-se no interior da caldeira do Vulcão das Sete Cidades, na ilha de São Miguel, a maior ilha do arquipélago dos Açores. Com dois lagos conectados, a Lagoa Azul e a Lagoa Verde, é o maior lago vulcânico dos Açores com uma área total de 4,41 km^2. Em cada um dos lagos selecionados foram efetuados perfis hidrogeoquímicos em diferentes locais de amostragem. As águas são frias (14,0ºC), pouco mineralizadas (116 µS/cm) e com pH neutro (7,7).
No que concerne ao fluxo de CO_2 foi realizada uma amostragem, tendo os valores variado entre 0,3 e 17,2 g m^{-2} d^{-1} (Lagoa Azul) e 2,1 e 17,9 g m^{-2} d^{-1} (Lagoa Verde). As áreas de desgaseificação mais significativas estão associadas às zonas onde existe a presença massiva de florescências algais e macrófitas. Os valores medidos parecem estar relacionados com uma única fonte de CO_2, a qual deverá representar uma origem biogénica. O valor estimado total de emissão de CO_2 dos lagos estudados variou entre 5,8 t d^{-1} (Lagoa Verde) e 25,0 t d^{-1} (Lagoa Azul).

Palavras-chave: Lagoa das Sete Cidades, Ilha de São Miguel, desgaseificação, estratificação, origem biogénica

Abstract: Sete Cidades Lake is located in the Sete Cidades volcano caldera, São Miguel Island, the biggest of the Azores archipelago. This lake is the biggest volcanic lake of the Azores, with a total area of 4.41 km^2, and it is composed by two connected lakes, Lagoa Azul and Lagoa Verde. Hydrogeochemical profiles were carried out in both lakes in different sampling sites. Waters are cold (mean=14.0 ºC), weakly mineralized (mean=116 µS/cm) and with neutral pH (mean=7.7).
In what concerns the CO_2 fluxes at the surface of the lakes a survey was carried out and values are in the range of 0.3 to 17.2 g m^{-2} d^{-1} (Lagoa Azul) and 2.1 to 17.9 g m^{-2} d^{-1} (Lagoa Verde). The most significative degassing areas are found associated to the massive presence of macrophytes and algal blooms. The measured values seem to be correlated with one single CO_2 source, which is probably of biogenic nature. The estimated total CO_2 emission varied between 5.8 t d^{-1} (Lagoa Verde) and 25.0 t d^{-1} (Lagoa Azul).

Keywords: Sete Cidades Lake, São Miguel Island, degassing, stratification, biogenic origin

1. Introdução

O arquipélago dos Açores localiza-se no Oceano Atlântico Norte (Fig. 1), a aproximadamente 1600 km de Portugal Continental. O complexo enquadramento estrutural da região dos Açores reflete-se numa importante atividade sísmica e vulcânica.

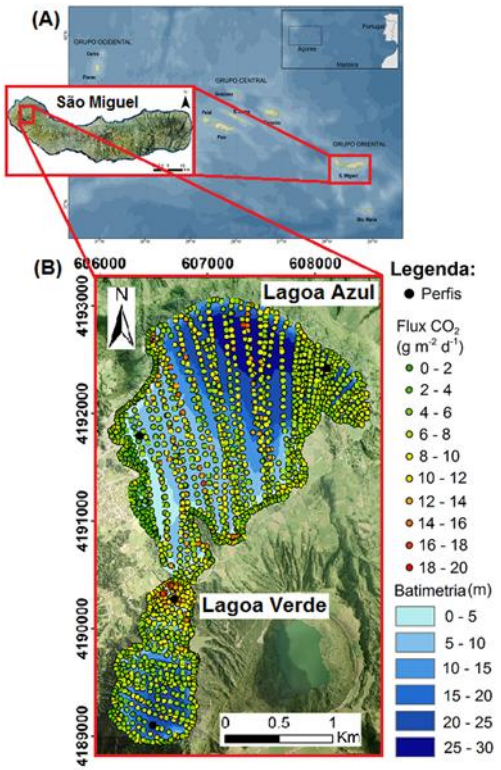


Fig. 1 – (A) Localização geográfica do arquipélago dos Açores e (B) da Lagoa das Sete Cidades.

O estudo decorreu na ilha de São Miguel, a maior ilha dos Açores. A geologia da ilha é dominada por três vulcões centrais ativos (Sete Cidades, Fogo e Furnas), ligados por sistemas vulcânicos fissurais (sistemas fissurais dos Picos e do Congro); a parte mais oriental da ilha é formada pelo Vulcão da Povoação e pelo Complexo Vulcânico do Nordeste, que é o mais antigo de São Miguel (Gaspar *et al.*, 2015).

O Vulcão das Sete Cidades está localizado no extremo oeste da ilha, e apresenta um volume subaéreo de 45 km^3. O topo deste Vulcão é dominado por uma caldeira com cerca de 5 km de diâmetro máximo, que resultou de três fases principais de colapso, no interior da qual se encontra a Lagoa das Sete Cidades.

A Lagoa das Sete Cidades está situada a uma cota aproximada de 261 m, e é constituída por dois troços: (1) a denominada Lagoa Azul, com uma área de 3,6 km^2 e um comprimento de 2600 m por 2100 m de largura máxima, a que corresponde um volume de água armazenado de 47,3x10^6 m^3 e, (2) a Lagoa Verde, com 0,81 km^2 de área, 1540 m de comprimento e 770 m de largura máxima, e um volume da ordem de 10,7x10^6 m^3. A profundidade máxima varia entre 24,5 e 29,5 m, respetivamente Lagoa Verde e Azul. Esta massa de água apresenta um carácter monomítico, com estratificação da coluna de água bem marcada no período de Verão e apresentando em determinadas áreas da mesma, massas densas de macrofitas e algas, caracterizando assim o processo de eutrofização.

2. Metodologia

2.1. Amostragem

No decurso do mês de janeiro de 2017 foi realizada uma campanha de amostragem na Lagoa das Sete Cidades, com recolha de amostras de água ao longo de quatro perfis verticais. Dois perfis foram efetuados nas zonas mais profundas de cada troço, enquanto a localização dos outros dois foi projetada tendo em atenção, no caso particular da Lagoa Verde, a ocorrência de uma densa zona de macrófitas (Fig. 1). Neste contexto, recolheram-se amostras a cada metro ao longo da coluna de água, perfazendo um total de 33 amostras (18 na Lagoa Azul; 15 na Lagoa Verde).

As determinações de alguns parâmetros físico-químicos, nomeadamente a temperatura, a condutividade elétrica (CE), o pH e a concentração de CO_2 livre foram efetuadas no local, imediatamente após a recolha das amostras de água. Paralelamente à realização dos perfis hidrogeoquímicos, foram efetuadas medições do fluxo de CO_2 à superfície da massa de água. Ao longo desta tarefa foram realizadas 468 e 1292 medições de fluxo, respetivamente, nas lagoas Verde e Azul. Em cada ponto de medição foi registada a profundidade, utilizando para esse efeito uma sonda batimétrica Garmim ECHOTM 500c, cobrindo uma área total de aproximadamente 4,39 km^2 (Fig. 1).

As medições de fluxo de CO_2 foram realizadas recorrendo ao método da câmara de acumulação modificado

(Chiodini *et al*., 1998), procedimento já testado e validado em trabalhos anteriores desenvolvidos nos Açores (Andrade *et al*., 2016; 2019a; 2019b; 2019c; Melián *et al*., 2016).

2.2. Tratamento Estatístico

Aos dados de fluxo de CO_2 foram aplicadas duas análises estatísticas: a abordagem estatística através de representação gráfica (GSA) e a simulação sequencial Gaussiana (sGs) (Cardellini *et al*., 2003). A abordagem estatística GSA baseia-se em gráficos de probabilidade acumulada, que possibilitam a identificação da presença de diferentes populações nos dados obtidos (Sinclair, 1974) e, consequentemente, a identificação de diferentes origens para o CO_2. Através do método sGs foram efetuadas 100 realizações de cada uma das variáveis em análise. Com base no mapa final obtido foi estimada a emissão de CO_2 em ambos os lagos amostrados.

3. Discussão dos Resultados

A temperatura da água na Lagoa Azul variou entre 13,4-14,2ºC, o pH entre 7,47-8,27 e os valores de CE variaram entre 104-107 µS/cm (Fig. 2).

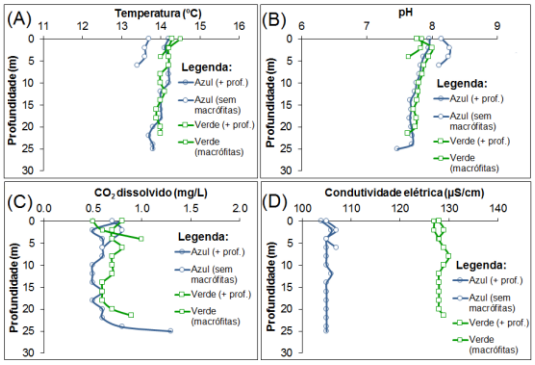


Fig. 2 – Variação da temperatura (A), pH (B), dióxido de carbono dissolvido (C) e da condutividade elétrica (D) nas lagoas Azul e Verde ao longo da coluna de água.

Na Lagoa Verde os valores registados foram ligeiramente diferentes, variando a temperatura da água entre 13,9-14,5ºC, o pH entre 7,63-8,00 e a CE entre 127-130 µS/cm. A temperatura média da água foi de 14,0ºC, inferior à temperatura ambiente do ar, e as águas amostradas podem assim ser classificadas como frias, predominantemente neutras (média pH = 7,7) e pouco mineralizadas (média CE = 116 µS/cm).

No que diz respeito ao fluxo de CO_2 é possível observar oscilações entre 2,1 e 17,9 g m^{-2} d^{-1}, e de 0,3 a 17,2 g m^{-2} d^{-1}, respetivamente, para a Lagoa Verde e a Lagoa Azul.

Os gráficos de probabilidade foram utilizados para identificar as diferentes populações existentes nos diferentes lagos amostrados (Fig. 3), como é proposto por Sinclair (1974). Assim, foram detetadas duas populações em cada lago sugerindo diferentes fontes e/ou processos para o surgimento do CO_2, como por exemplo estar associado (1) a locais que apresentam massas densas de macrófitas e algas (Lagoa Verde) ou (2) áreas, nomeadamente nas margens, onde se encontram grandes quantidades de areia (Lagoa Azul).

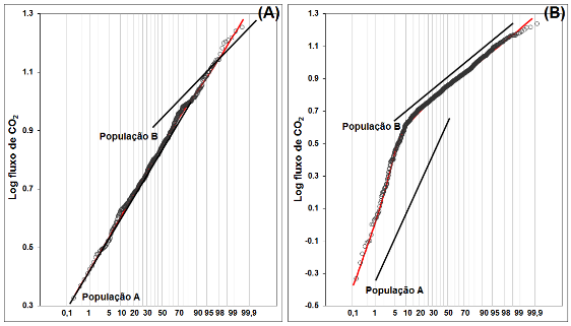


Fig. 3 – Gráficos de probabilidade acumulada referentes à (A) Lagoa Verde e (B) Lagoa Azul.

No primeiro caso a presença de massas vegetais poderá explicar os valores de fluxo mais elevados e que correspondem à zona eutrofizada, já no segundo caso está relacionado com os valores mais baixos, que deverá provavelmente ser explicado pela presença de material e sedimentos finos que presumivelmente resulta na ausência de decomposição de matéria orgânica nestes locais (Fig. 4). Todas as populações apresentam, contudo, valores muito baixos de fluxo de gás e devem, por isso, representar uma origem biogénica.

Foi com este intuito que se procedeu a análises em profundidade de $\delta^{13}C$ dissolvido na água (-19,62 a -14,30‰), verificando que o valor se encontrava dentro do intervalo para CO_2 biogénico.

A emissão total de CO_2 varia entre 5,8 t d^{-1} (Lagoa Verde) e 25,0 t d^{-1} (Lagoa Azul).

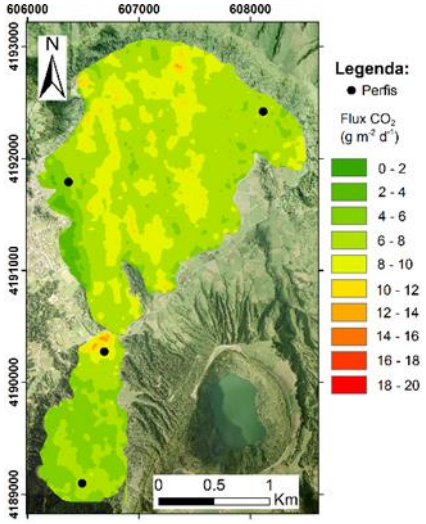


Fig. 4 – Mapa de fluxo de CO_2 na Lagoa das Sete Cidades (tamanho da célula = 6 x 6 m).

Para efeitos de comparação, a emissão de CO_2 por área associada à Lagoa Verde (7,2 t km^{-2} d^{-1}) apresenta valor ligeiramente superior ao estimado para a Lagoa Azul (6,9 t km^{-2} d^{-1}). Estes valores são significativamente superiores ao calculado por Melián *et al*. (2016) (0,61 t d^{-1}). As diferenças significativas na emissão de CO_2 observadas nos dois trabalhos podem ser associadas não só a eventuais variações temporais do fluxo de CO_2, mas essencialmente às diferenças na densidade de pontos amostrados que foi consideravelmente superior no presente trabalho.

4. Conclusões

As emissões de CO_2 nos lagos estudados parecem estar essencialmente associadas a uma fonte biogénica. Os valores mais elevados de fluxo de CO_2 estão essencialmente relacionados com massas densas de macrófitas e algas, visíveis à superfície dos lagos, em especial na Lagoa Verde.

A influência da estratificação da coluna de água já foi demonstrada anteriormente através de outros estudos (Andrade et al., 2019a; 2019c). Contudo, tendo em conta que os lagos não se encontravam estratificados no decurso da campanha de amostragem, não se terá verificado o aprisionamento de CO_2 em profundidade, podendo ascender até à superfície.

O valor estimado total de emissão de CO_2 da Lagoa das Sete Cidades foi de ~31 t d^{-1}, que corresponde a um valor aproximado de 7 t km^{-2} d^{-1}.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Direção Regional do Ambiente pela cedência da embarcação, bem como todas as facilidades concedidas ao longo do trabalho. César Andrade foi suportado por uma bolsa de Doutoramento da Fundação para a Ciência e Tecnologia (Referência SFRH/BD/101962/2014).

Referências

Andrade, C., Cruz, J.V., Viveiros, F., Branco, R., Coutinho, R. 2019c. CO_2 degassing from Pico Island (Azores, Portugal) volcanic lakes. Limnologica, 76, 72-81.

Andrade, C., Cruz, J.V., Viveiros, F., Coutinho, R. 2019b. CO_2 Flux from Volcanic Lakes in the Western Group of the Azores Archipelago (Portugal). Water, 11, 599.

Andrade, C., Viveiros, F., Cruz, J.V., Branco, R., Moreno, L., Silva, C., Coutinho, R., Pacheco. J. 2019a. Diffuse CO_2 flux emission in two maar crater lakes from São Miguel (Azores, Portugal). J. Volcanol. Geotherm. Res. 369, 188–202.

Andrade, C., Viveiros, F., Cruz, J.V., Coutinho, R., Silva, C. 2016. Estimation of the CO_2 flux from Furnas Volcanic Lake (São Miguel, Azores). J. Volcanol. Geotherm. Res. 315: 51-64.

Cardellini, C., Chiodini, G., Frondini, F. 2003. Application of stochastic simulation to CO_2 flux from soil. Mapping and quantification of gas release. J. Geophys. Res. Solid Earth, 108 (B9), 2425.

Carmo, R., Madeira, J., Ferreira, T., Queiroz, G., Hipólito, A. 2015. Volcano-tectonic structures of São Miguel island, Azores. In: Gaspar, J. L., Guest, J. E., Duncan, A. M., Barriga, F.J.A.S., Chester, D.K. (Eds). Volcanic Geology of São Miguel Island (Azores Archipelago). Geological Society of London Memoirs. 44, 65–86.

Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., Raco, B., Marini, L., 1998. Soil CO_2 flux measurements in volcanic and geothermal areas. Appl. Geochem. 13, 543–552.

Gaspar, J.L., Guest, J.E., Queiroz, G., Pacheco, J., Pimentel, A., Gomes, A., Marques, R., Felpeto, A., Ferreira, T., Wallenstein, N. 2015. Eruptive frequency and volcanic hazards zonation In: São Miguel Island, Azores. In: Gaspar J.L., Guest, J.E., Duncan, A.M., Barriga, F.J.A.S., Chester, D.K. (Eds.). Volcanic Geology of São Miguel Island (Azores Archipelago), Geological Society of London Memoir, 44, 155-166.

Melián G., Somoza L., Padrón, E., Pérez, N.M., Hernández, P.A., Sunino, H., Forjaz, V.H., França, Z. 2016. Surface CO_2 emission and rising bubble plumes from degassing of crater lakes in São Miguel Island, Azores. Geological Society, London, Special Publications, 437.

Sinclair, A.J. 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. J. Geochem.l Expl. 3, 129–149.

Influencia de los acuíferos fisurados en la presencia de elementos traza en acuíferos detríticos asociados: dos casos de estudio en el este y centro de España

Influence of fissured hard rock aquifers in the occurrence of trace elements in associated detritic aquifers. two cases of study in eastern and central Spain)

Giménez-Forcada, E. [1*], **Luque-Espinar, A.** [2]

[1] Instituto Geológico y Minero de España, IGME, Unidad de Salamanca. Plaza de la Constitución, 1-3ª Salamanca 37001, Spain. e.gimenez@igme.es
[2] Instituto Geológico y Minero de España, IGME, Unidad de Granada. Urb. Alcázar del Genil, 4-Edif. Zulema, Bajo. 18006, Granada, Spain. ja.luque@igme.es

Resumen: La geología médica estudia la relación entre los materiales y procesos geológicos y la salud humana, con el fin de comprender los efectos del entorno geológico en la distribución geográfica de patrones de salud. Una de las líneas de investigación que se desarrollan en este nuevo campo interdisciplinar e integrativo es el análisis de la HidroGeoToxicidad por Elementos Traza Geogénicos Potencialmente Tóxico (ETGPTs). El origen primario de estos elementos traza presentes en las aguas subterráneas de acuíferos detríticos en cuencas sedimentarias, se asocia con un entorno de rocas duras fisuradas (FHR) que conforman a su vez el basamento de estas cuencas. Se presentan dos ejemplos en España de depresiones detríticas que presentan problemas de calidad del agua debidos a la presencia de As y otros ETGPTs. Los dos casos corresponden a áreas geográfica y geológicamente muy diferentes entre sí pero con una característica común: en ambas áreas, los acuíferos fisurados (FHA) se identifican como fuente potencial de ETGPTs y hay además un control, estructural en la distribución ETGPTs en las areas sedimentarias asociadas a rocas duras fisuradas (FHR).

Palabras clave: Aguas subterránea, Elementos Traza Geogénicos Potencialmetne Tóxicos, Arsénico, Acuíferos Fisurados

Abstract: Medical geology studies the relationship between geological materials and processes and human health, in order to understand the effects of the geological environment on the geographic distribution of health patterns. One of the lines of research that are developed in this new interdisciplinary and integrative field is the analysis of the HydroGeoToxicity by Potentially Toxic Geogenic Trace Elements (PTGTEs). The primary origin of these trace elements present in the groundwater of detritic aquifers in sedimentary basins, could be associated with an environment of fissured hard rocks (FHR) that in turn form the basement of these basins. Two examples are presented in Spain of detrital depressions that present water quality problems due to the presence of As and other PTGTEs. The two cases correspond to geographically and geologically very different areas from each other but with a common characteristic: in both areas, fissured aquifers (FHA) are identified as a potential source of PTGTEs and there are also an estructural control on the PTGTEs distribution in the sedimentary areas associated to fissured hard rocks (FHR).

Keywords: Groundwater, Potentially Toxic Geogenic Trace Element (PTGTEs), Arsenic, Fissured aquifers

1. Introduction

Medical Geology shows that the Earth defines and controls the basis of quality of life. It tries to explain that certain health problems in a population can be related to the geological environment that it inhabits, since the geology of an area is the foundation of the natural environment, including human beings. In some sedimentary areas, the groundwater is of poor quality due to high concentrations of Potentially Toxic Geogenic Trace Elements (PTGTE) that restrict its use as potable water. These basins are associated with Fissured Hard Rock Aquifers (FHRA), which feed the basins laterally as well as through their basement.

HydroGeoToxicity (HGT) is a term that was first defined as an index that assesses, in terms of health risk, the concentration of certain PTGTEs in groundwater. As such, it is defined as the quotient between the concentration of a particular PTGTE in a water sample and its upper limit value in drinking water as defined by the World Health Organisation (WHO):

$$HGT_{PTGTE} = [PTGTE_{water}] / [PTGTE_{WHO}]$$

It is understood that values of $HGT_{PTGTE} > 1$ indicate that the concentration exceeds the admissible limit for drinking water.

We present two examples in Spain of detritic depressions that present water quality problems due to As and other Potentially Toxic Geogenic Trace Elements (PTGTEs). The two are in areas that are very different geographically and geologically to each other but with a common feature: in both cases FHRAs are identified as the likely source of the PTGTEs and there are also an estructural control on the PTGTEs distribution in the sedimentary areas associated. The first case analyzed (**case a**) is located on the Mediterranean coast, along the contact between the Castellón-Sagunto Coastal Plain System (CSCPS) and the Calderona-Espadán Triassic Domain (CETD) (Fig. 1a); the second one (**case b**) is a localized area in the centre of Spain, corresponding to the contact between the south-eastern angle of the Cenozoic Duero Basin (CDB) with the Spanish Central System (SCS) (Fig. 1b). The coastal detritic system formed by the south of the Plana de Castellón and the Plana de Sagunto (CSCPS) (**case a**) is characterized by marked salinization due to seawater intrusion and also by sulphate waters coming from the ECTD where, in addition to gypsums and other evaporitic salts, there is a known presence of metallic mineralizations. This salinization is related to the intensive exploitation of water resources to satisfy agricultural, urban and industrial demand, (Fig. 1a). Many boreholes in the CSCPS yield low-quality water due to the high concentrations of Cl, NO3 and/or SO4, but also due to the presence of metall(oid)s like As. In the SE angle of the CDB (**case b**), along the contact zone with the SCS (igneous and metasedimentary rocks from the Precambrian-Mesozoic) (Fig. 1b), there are known problems of groundwater quality that are related to high concentrations of NO_3 and, especially, As and other PTGTEs. The distribution of these trace elements in the CDB is variable and patchy. The main hypotheses of the numerous studies undertaken until now relate the high As concentrations in the groundwater with water-rock interactions in sedimentary aquifer.

In both zones, more recent studies have highlighted that a significant proportion of the PTGTEs in groundwater in sedimentary areas must be attributed to the influence of the FHRAs associated with them (Giménez-Forcada & Smedley, 2014; Giménez-Forcada & Vega, 2015; Giménez-Forcada et al., 2017). In this article, we present a joint analysis of the results of these studies, taking a new perspective that aims to direct attention towards the FHRAs as the principal primary sources of PTGTEs in groundwaters in the sedimentary catchments associated with them.

2. Methodology

In February 2011 and December 2013, 39 groundwater samples were collected in the ECTD and in its extension below the Plioquaternary sediments in the CSCPS (Giménez-Forcada & Vega, 2015). On the other hand, from 2012 to 2014, 116 groundwaters were sampled from springs and boreholes in the south of the Cenozoic Duero Basin (CDB) (Giménez-Forcada et al., 2017).

In both cases, water samples were collected into polyethylene bottles. For cation analysis, samples were acidified to 1% v/v with Suprapur© HNO3 (65%). Water temperature, pH, electrical conductivity (EC 25°C), and ORP were recorded in situ.

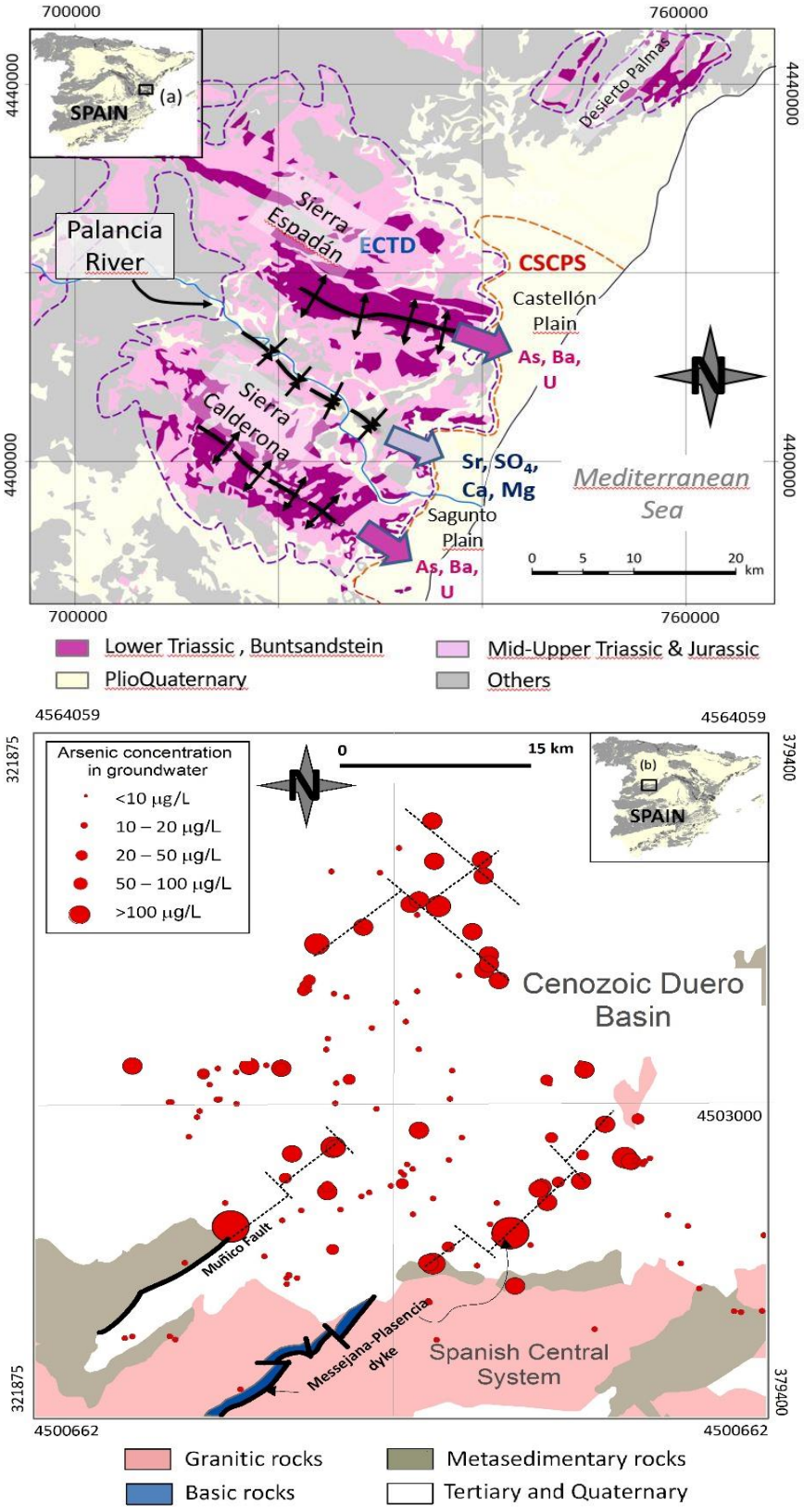


Fig. 1 – Location of the study areas: (case a) CSCPS-ECTD and (case b) CDB-SCS showing the main geographical and tectonic features, as well as As concentration in groundwaters from CDB (b).

The ORP measurements were corrected for temperature and referenced to the potential of the Standard Hydrogen Electrode (SHE). Bicarbonate ions were determined in situ by acid–base titrimetry. Chemical analyses were carried out in the IGME laboratories. Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+} and Mg^{2+} were determined by UV–vis-CFA. Na^+ and K^+ were carried out by AES. NO_3 was determined by IC. Trace metals were analyzed by ICP-MS. Electrical charge imbalances were, in all cases, less than 3%.

3. Results and Discussion

The mountains areas that recharge both these sedimentary series are characterized by being geotectonic zones that are fully or partly comprised by fissured aquifers containing metall(oid) mineralizations; this feature highlights their potential as primary sources of PTGTEs downstream.

The CSCPS receives lateral inflows from the ECTD (**case a**), but with differing chemical characteristics depending on the lithology of the aquifers and the structure of the folding within the folded series of the ECTD. The Mid-Upper Triassic and Jurassic strata occupy the core of the syncline of the ECTD and it is from these areas that the CSCPS receives inflows of water that are rich in SO_4, Ca, Mg and Sr. In turn, the FHR formed by Buntsandstein sandstones (from the Lower Triassic) and containing significant metallic mineralizations, occupy the two anticline cores of the Sierras Calderona and Espadán, and these feed the coastal plains with low conductivity bicarbonate waters that are enriched in PTGTE, like As, Ba and U.

In the second area (**case b**) the igneous and metasedimentary rocks that form the SCS comprise important FHR with significant metallic mineral deposits of hydrothermal origin. The highest concentrations are associated with low-conductivity waters (350 μs/cm), that are markedly alkaline (pH>9), with a moderately oxidizing redox potential and high concentrations of As, V, Cr, sometimes U, and also F, B and Mo. A hydrothermal component is attributed to these flows, which originates from fractures in the basement. These have a marked influence on the water chemistry of the deep levels of the Tertiary detritic aquifer, which rests directly over the basement. The exploitation of these levels is the main cause of elevated As concentrations in the groundwaters of the Tertiary detritic aquifer series of the CDB, were are recorded values of HGT_{As}>1.

4. Conclusion

The main primary sources of PTGTEs should be sought in the FHRA associated with the sedimentary basins and plains. In the two case studied, the water quality problems caused by high concentrations of PTGTEs in the detritic aquifers must be attributed to primary sources that are linked to the associated FHRAs. Water-sediment reactions occurring in the catchment itself can regulate the concentrations in the groundwater but the primary sources must primarily and necessarily be related to the FHRAs. Structural control of the fissured hard rock basement is also fundamental in the control of the distribution of PTGTEs in groundwater exploited in related detritic aquifers.

Acknowledgements

This work was supported by HidroGeoTox Research Project, IGME-2303 and European GeoERA-HOVER Project (2018-2021).

References

Giménez-Forcada, E., Smedley, P.L., (2014). Geological factors controlling occurrence and distribution of arsenic in groundwaters from the southern margin of the Duero Basin, Spain, Environ. Geochem. Health 36: 1029-1047.

Giménez-Forcada, E., Vega-Alegre, M. (2015). Arsenic, barium, strontium and uranium geochemistry and their utility as tracers to characterize groundwaters from the Espadán–Calderona Triassic Domain, Spain (2015). Science of the Total Environment 512–513: 599–612.

Giménez-Forcada. E.; Vega-Alegre, M.; Timón-Sánchez, S. (2017). Characterization of regional cold-hydrothermal inflows enriched in arsenic and associated trace-elements in the southern part of the Duero Basin (Spain), by multivariate statistical analysis. Science of the Total Environment 593: 211-226.

Caracterização hidrogeoquímica de efluentes da mina de carvão de São Pedro da Cova (Gondomar)

Hydrogeochemical characterization of effluents from São Pedro da Cova coal mine (Gondomar)

Rocha, J.[1]*, Santos, P.[1,2], Ribeiro, J.[2,3], Espinha Marques, J.[1,2], Mansilha, C.[4,5], Flores, D.[1,2]

[1] Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
[2] Instituto de Ciências da Terra – Pólo do Porto
[3] Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
[4] Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge
[5] REQUIMTE. Universidade do Porto.
* jorocha@fc.up.pt

Resumo: A mina de São Pedro da Cova, localizada no Norte de Portugal, é uma mina de carvão abandonada, que esteve em atividade durante mais de 200 anos. As galerias de drenagem continuam, ainda hoje, a conduzir a água para o exterior, produzindo um sedimento de cor ocre. Este estudo tem como objetivo a caracterização hidrogeoquímica dos efluentes da mina de São Pedro da Cova através da análise de amostras de água (com influência e sem influência da drenagem mineira). As amostras foram caracterizadas *in situ*, através da medição de pH, condutividade elétrica e temperatura, e no laboratório, através da determinação da concentração de iões maiores e metais pesados. Os resultados obtidos indicam que as águas de drenagem mineira apresentam pH neutro ou aproximadamente neutro, condutividade elétrica alta e alta concentração em metais, sendo que o Fe e o Mn apresentam as concentrações mais elevadas. As águas de drenagem mineira apresentam fácies SO_4-Mg. A elevada concentração de metais e a fácies hidrogeoquímica destes efluentes permitem confirmar a presença de contaminação de origem mineira nas linhas de águas recetoras da drenagem.

Palavras-chave: exploração de carvão, drenagem mineira, parâmetros físico-químicos, diagrama de Piper

Abstract: São Pedro da Cova mine, located in Northern Portugal, is an abandoned coal mine that operated for more than 200 years. Nowadays the water is still drained to the outside of the mine, producing an ocher-colored sediment. This study presents the hydrogeochemical characterization of the São Pedro da Cova mine efluents through the analysis of water samples (under the influence and out of influence of mine drainage). Samples were characterized *in situ* throught pH, electrical conductivity and temperature determination. The concentration of major ions and heavy metals was determined in the laboratory. The results indicate that the mine drainage waters present neutral to nearly neutral pH, high electrical conductivity and high concentration of metals, with Fe and Mn having the highest concentrations. The mine drainage waters present SO_4-Mg facies. The high concentration of metals and the hydrogeochemical facies of these effluents confirm the contamination of streams by mine effluents.

Keywords: coal mining, acid mine drainage, physico-chemical parameters, piper diagram

1. Introdução

As minas de carvão podem expor sulfuretos a agentes que promovem a sua oxidação (água, oxigénio e vida microbiológica), promovendo ambientes de baixo pH e concentrações elevadas de metais e metalóides dissolvidos (Brend, 2007). Estes processos podem conduzir à formação de drenagem mineira ácida. Os efluentes provenientes e afetados por minas de carvão caracterizam-se, frequentemente, por apresentarem elevadas quantidades de sulfatos, metais e metalóides dissolvidos, e elevada acidez (Johnson, 2003). O contacto da água de origem mineira com linhas de água naturais pode levar à alteração da sua turbidez, aumento dos sólidos suspensos e dissolvidos, da composição química e da temperatura, podendo tornar as águas tóxicas para os ecossistemas. O abandono desregulado de zonas de exploração de carvão apresenta vários riscos de impacto ambiental, o qual é, na maioria das vezes, difícil de controlar.

Durante grande parte da sua atividade, a Mina de São Pedro da Cova (Fig. 1) foi a maior mina de carvão de Portugal, localizando-se no concelho de Gondomar (NW de Portugal).

Fig. 1 – Localização da mina de São Pedro da Cova e escombreira de resíduos mineiros.

Geologicamente, a região é parte integrante da Zona Centro Ibérica (ZCI), do Maciço Ibérico (Ribeiro, 1979). Na área em estudo, a estrutura geológica dominante é o Anticlinal de Valongo, estrutura em antiforma assimétrica, de direção NW-SE, cujo eixo mergulha 5 a 15º para NW, com plano axial inclinado 60º para NE. A envolvente do flanco normal, tem inclinação de 35º para NE, prolongando-se cerca de 20 km, de Valongo a Castelo de Paiva. O flanco inverso é mais inclinado, encontrando-se sub-verticalizado prolongando-se para sul por 50 km, até Castro Daire (Couto, 1993). Estratigraficamente são observadas formações com idades compreendidas entre Precâmbrico e/ou Câmbrico?, Ordovícico, Silúrico, Devónico e Carbonífero. O Carbonífero, que inclui as camadas de carvão exploradas, apresenta-se depositado em bacias límnicas, ao longo do flanco oeste do Anticlinal de Valongo, iniciando-se por uma brecha de base, seguida de xistos fossilíferos, siltitos e arenitos, encontrando-se ao longo desta sequência intercalados conglomerados e camadas de carvão (Medeiros et al., 1981).

A Bacia Carbonífera do Douro, com comprimento de 53 km e uma espessura entre 30 m e 250 m, constitui o maior afloramento terrestre de depósitos de carvão do Carbonífero em Portugal (Pinto de Jesus, 2001).

A classificação climática de Köppen - Geiger é Csb (clima temperado com verão seco e suave (Kottek et al., 2006).

Este trabalho tem como objetivo a caracterização geoquímica dos efluentes mineiros da mina de São Pedro da Cova, onde o carvão da Bacia Carbonífera do Douro foi explorado entre 1795 e 1972, bem como da linha de água para a qual drenam.

2. Metodologia

2.1. Plano de Amostragem

A amostragem incluiu a recolha de amostras de água em cinco locais: dois na Ribeira de Silveirinhos, a montante (A1) e a jusante (A4) do local de descarga dos efluentes mineiros; dois nas galerias de drenagem mineira (A2 e A3) e numa nascente fora da influência mineira (A5) (Fig. 2).

O plano de amostragem compreendeu a recolha de amostras em duas campanhas nos cinco locais definidos (novembro de 2018 e fevereiro de 2019).

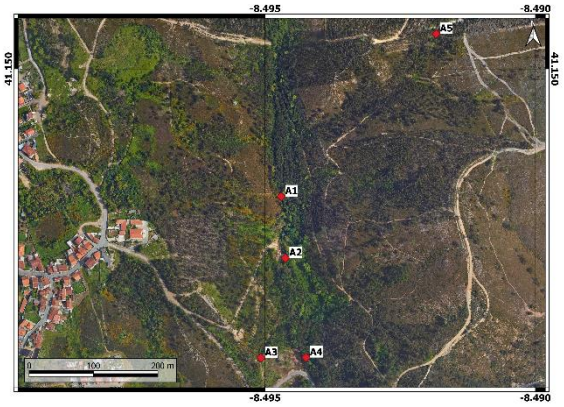


Fig. 2 – Localização dos pontos de amostragem de água. A1 – a montante da descarga; A2 e A3 – galerias de drenagem mineira; A4 – a jusante da descarga; A5 – nascente sem influência mineira.

2.2. Análises "in situ"

A determinação da temperatura, pH e condutividade elétrica das águas foi realizada no campo através do equipamento da marca *Hanna Instruments,* modelo *HI 991300.* As amostras de água foram recolhidas utilizando recipientes apropriados, de acordo com a norma ISO 5667-3 (2018).

2.3. Análises de laboratório

A concentração dos iões maiores (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Cl^-, NO_3^-, F^- e SO_4^{2-}) foi determinada por cromatografia iónica, com recurso ao equipamento *Dionex™ Ion chromatography System DX-120/ICS-1000.* A determinação da concentração dos metais pesados Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd e Pb foi realizada através de espectrometria de absorção atómica, com o equipamento *Varian AA240*. A concentração dos constituientes Al, Fe, NO_2^-, NH_4^+ e SiO_2, foi obtida através do equipamento de fluxo contínuo segmentado *San-Plus Scalar*.

3. Resultados

As amostras de água recolhidas nas galerias de drenagem mineira (A2 e A3) apresentam características químicas que refletem a lixiviação de sulfuretos. O pH destas águas varia entre 6.0 e 6.3, apresentando-se ligeiramente ácido. Segundo a classificação proposta por Morin & Hutt (2001), situa-se na classe de águas de quase neutras a neutras (pH entre 6 e 9 a 10). Esta classificação compreende situações nas quais a influência dos minerais geradores de acidez é menor e não consegue ultrapassar a influência dos minerais geradores de condições neutralizadoras de acidez, ou a própria alcalinidade da água (Morin & Hutt, 2001). Esta classificação refere, ainda, que, nestas condições, a concentração de metais em solução pode exceder valores de toxicidade. Quanto à condutividade elétrica os valores medidos nestas águas (A2 e A3) variam entre 907 µS/cm e 1300 µS/cm.

Quanto aos metais pesados, as águas de drenagem mineira apresentam concentrações muito superiores quando comparadas com as amostras sem influência mineira (Fig. 3).

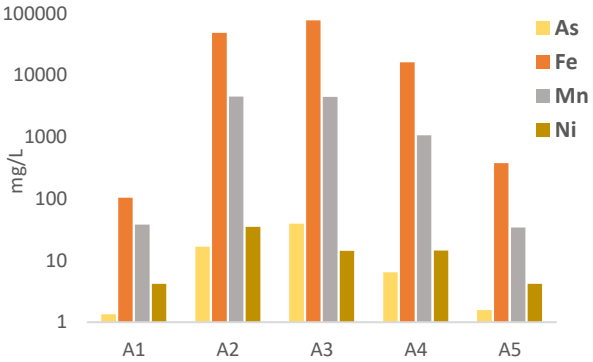


Fig. 3 – Concentração dos elementos As, Fe, Mn e Ni nas amostras estudadas.

De acordo com a classificação de Piper, a fácies hidrogeoquimica das amostras de água, pode ser avaliada considerando as espécies iónicas comummente presentes em águas (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, HCO_3^- e SO_4^{2-}). Após a projeção dos dados obtidos no diagrama de Piper (Fig. 4), verificou-se que as amostras recolhidas nos pontos de drenagem mineira (A2 e A3) apresentam fácies sulfatada-magnésica. A água da ribeira de Silveirinhos a jusante da descarga do efluente mineiro (A4), apresenta fácies sulfatada/bicarbonatada-magnésica. A água da nascente sem influência mineira (A5) classifica-se como cloretada-sódica, enquanto a água a montante das descargas (A1) se classifica como cloretada-sódica (Fig. 4).

4. Considerações Finais

Os resultados obtidos permitem concluir que a drenagem da mina de São Pedro da Cova, embora ligeiramente ácida,

classifica-se como neutra a quase neutra quanto ao pH. Caracteriza-se, ainda, por ter elevada condutividade elétrica e concentrações elevadas de metais e metalóides (Fe, Mn, As e Ni), que eventualmente ocorrem associados a sulfuretos. A elevada concentração destes elementos, principalmente do Fe, justifica a presença de depósitos de cor ocre nas linhas de água afetadas pela drenagem. Os valores de concentração de metais e metalóides nestas águas é muito superior aos valores registados nas linhas de água sem influência da mina. A fácies hidrogeoquímica das águas estudadas reflete a influência mineira, quer na água subterrânea, quer na água superficial. A caraterização hidrogeoquímica realizada permitiu identificar a influência mineira na água subterrânea e superficial da região.

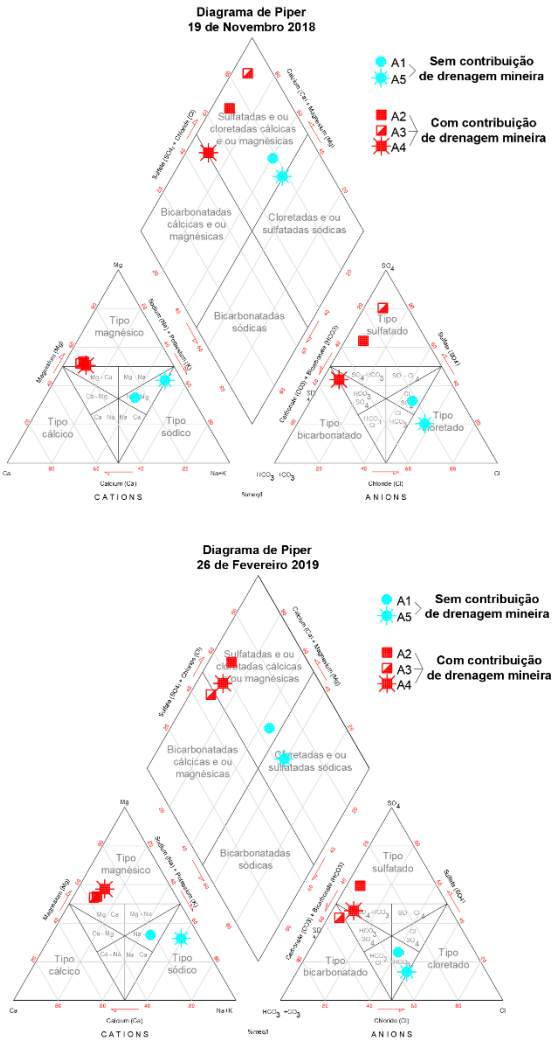


Fig. 4 – Classificação da fácies hidrogeoquímica das amostras de água no diagrama de Piper.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, através do projeto CoalMine POCI-01-0145-FEDER-030138, 02-SAICT-2017 e por financiamento FEDER através do programa COMPETE 2020.

Referências

Brend, L.G., 2007. Mine Wastes, Environmental Impacts. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 400 p.

Couto, H., 1993. As mineralizações de Sb-Au da região Dúrico-Beirã Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2, 607 p.

Custodio, E., Llamas, M., 2001. Hidrología Subterránea. Ediciones Omega, Barcelona (Espanha), 2350 p.

ISO 5667-3:2018 – Water quality – Sampling – Part 3: Preservation and handling of water samples.

Johnson, D.B., 2003. Chemical and Microbiological Characteristics of Mineral Spoils and Drainage Waters at Abandoned Coal and Metal Mines In: Water, Air and Soil Pollution: Focus 3 (1). Kluwer Academic Publishers, 47-66.

Kottek, M., Grieser, J., Beck, C., Rudolf, B., Rubel, F., 2006. World Map of the Koppen-Geiger climate classification updated. Meteorologische Zeitschrift 15 (3), 256-263.

Medeiros, A., Pereira, E., Moreira, A., 1981. Notícia explicative da folha 9-D (Penafiel) da carta geológica de Portugal à escala 1: 50 000. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 47 p.

Morin, K.A., Hutt, N.M., 2001. Environmental geochemistry of minesite drainage: Practical theory and case studies. Digital edition. Minesite Drainage Assessment Group, 61-82.

Pinto de Jesus, A., 2001. A Génese e evolução da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal); um modelo. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Tese de Doutoramento), 232 p.

Ribeiro, A., 1979. Essai de reconstituition paléogéographique par cycles orogéniques. Le cycle Hercynien. Introduction à la géologie Générale du Portugal, 31-45.

Identificação de Processos Hidrogeoquímicos no Sistema Aquífero Estremoz - Cano

Identification of Hydrogeochemical Processes in the Estremoz - Cano Aquifer System

Almeida, C.[1]*, Midões, C. [2], Fernandes, J. [2], Duarte, P.[3]

[1] Departamento de Geologia da Universidade de Lisboa, Campo Grande,1749-016 Lisboa, Portugal
[2] LNEG, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Estrada da Portela, Alfragide, 2610-999 Amadora, Portugal
[3] Rua do Mar do Norte, nº6, 1990-148 Lisboa, Portugal
* calmeida96@gmail.com

Resumo: O Sistema Aquífero Estremoz – Cano é o sistema mais importante que ocorre em rochas cristalinas de Portugal, contribuindo para o abastecimento de diversos concelhos do Alentejo e para a agricultura. As rochas que suportam este sistema são dolomítos, calcários dolomíticos e mármores calcíticos do Paleozóico e tufos e travertinos quaternários. As águas provenientes deste sistema exibem algumas características particulares, pouco comuns em águas de aquíferos carbonatados, destacando-se: a elevada razão Mg/Ca e a predominância da sobressaturação em dolomite. Com o objectivo de compreender melhor os processos que explicam o quimismo das águas do sistema, foi feito um estudo mais aprofundado recorrendo à modelação hidrogeoquímica directa e inversa que permitiu concluir que em mais de 80% dos casos, a quantidade de dolomite dissolvida é superior à da calcite, facto também este pouco frequente. Para obter uma boa concordância entre os valores calculados e os obtidos por modelação foi necessário considerar que parte do Ca e/ou Mg teve origem por troca iónica inversa com Na e/ou K. O tipo de modelo que se revelou mais adequado é o de dissolução em sistema aberto, embora não se possa descartar a ocorrência de dissolução em sistema misto. Verificou-se também que a pressão parcial do CO_2 é quase sempre superior ao que seria de esperar para a temperatura média regional.

Palavras-chave: Sistema Aquífero Estremoz – Cano, Modelação Hidrogeoquímica, Dissolução de carbonatos, Razão Mg/Ca

Abstract: The aquifer system Estremoz – Cano is the most importante source of water for both domestic and agriculture uses, among the aquifer systems occurring in cristaline rocks of Portugal. The aquifer is supported by Paleozoic formations, namely dolostones, dolomitic limestone and calcitic marbles. In the NW termination of the aquifer, quaternary tuffs and travertines support a small aquifer supposedly in hydraulic connection with the main aquifer. The chemistry of the waters of the system presents some features uncommon in carbonate aquifers. Regarding the equilibrium with respect to carbonates (calcite and dolomite), in most aquifers referred in the literature the undersaturation in respect to dolomite is more frequent, contrasting with this system where most of the samples are at equilibrium, or oversaturated, in respect to those two minerals. Furthermore the ratio Mg/Ca is higher than what could be expected. In order to identify the processes that can explain the observed chemistry, hydrogeochemical modeling was used. The results show that in more than 80% of the cases the quantity of dolomite dissolved was superior to the calcite. During the modeling exercise, to get a better agreement between the model results and the observed values, it was assumed that a fraction of Ca and Mg were originated, not from dissolution of carbonates, but from reverse cation exchange with Na and K which permit a significant improvement of the results, namely regarding the DIC and pH. The best results were observed by considering the dissolution of carbonates in open system but dissolution in a mixed system cannot be discarded. It was verified that the partial pressure of CO_2 was somewhat higher than the expected values for the regional mean temperature.

Keywords: Estremoz - Cano Aquifer System, Hydrogeochemical Modeling, Dissolution of Carbonates, Mg/Ca ratio

1. Introdução

Alguns estudos realizados no sistema aquífero Estremoz – Cano mostraram que a composição química das suas águas exibe características particulares, quando comparada com águas de aquíferos semelhantes, nomeadamente, uma razão Mg/Ca mais elevada e frequente sobressaturação em dolomite. O objetivo deste trabalho é identificar e caracterizar os principais processos responsáveis por essas características.

2. Área de Estudo

O sistema aquífero Estremoz – Cano (Fig. 1) é composto principalmente por dolomitos e calcários dolomíticos, separados, nalgumas áreas, de mármores calcíticos, mais modernos, por uma fina camada interpretada como uma lacuna sedimentar. Na parte noroeste do sistema está presente outro pequeno aquífero composto por depósitos recentes de carbonato (tufos e travertinos) provavelmente originados por antigas descargas do aquífero principal. Supõe-se que este pequeno aquífero seja recarregado pelo fluxo subterrâneo do aquífero principal (Cupeto, 1991; Midões, 1999), sendo indiscerníveis as características hidroquímicas de ambos.

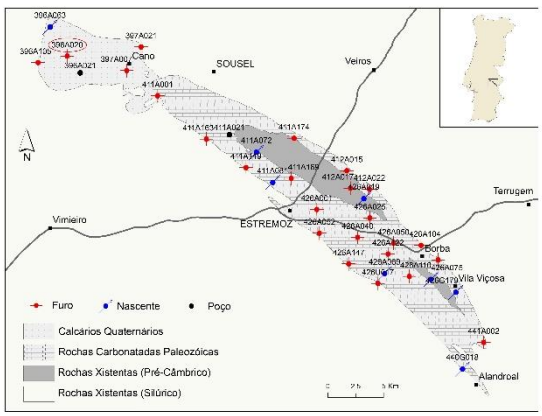


Fig. 1 – Localização do Sistema Aquífero Estremoz – Cano, tipos de rochas e distribuição espacial das águas subterrâneas estudadas.

3. Materiais e métodos

Seleccionaram-se 33 análises de água subterrânea referentes à campanha do ERHSA de 1997, cobrindo espacialmente o sistema aquífero (Fig. 1) e com erro de balanço $\leq$ 5%. Os aniões e catiões foram determinados por cromatografia iónica. A temperatura, condutividade eléctrica e pH foram determinados no campo com sonda multiparamétrica.

Os cálculos de especiação e equilíbrio mineral das soluções foram realizados usando o software PHREEQC (Parkhurst *et al.* 1980) com a base de dados minteqv.4. Os índices de saturação foram calculados considerando as seguintes constantes de equilíbrio: $10^{-17,09}$ dolomite ordenada, $10^{-16,54}$ dolomite desordenada, $10^{-8,48}$ para a calcite e $10^{-8,30}$ para a aragonite.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização estatística

Os quartis e média aritmética dos parâmetros físico-químicos, aniões e catiões principais, indices de saturação (SI) em relação à aragonite, calcite e dolomite ordenada, a pCO_2 e *r*Mg/Ca encontram-se na Tabela 1.

Tab. 1 – Quartis e média aritmética de parâmetros físico-químicos, indices de saturação, pCO_2 e *r*Mg/Ca.

	1º Q	*Mediana*	*3º Q*	*Média*
Temp_Camp (°C)	17,05	17,75	18,35	17,5
pH_Camp	7,1	7,2	7,4	7,2
Bicarbonat (mg/L)	358,7	398,9	457,5	400,2
Sílica (mg/L)	8,4	11,6	16,5	13,7
Cálcio (mg/L)	80,2	89,0	101,	88,6
Sódio (mg/L)	9,0	13,5	21,5	18,9
Potássio (mg/L)	0,66	0,98	2.00	2,00
Magnésio (mg/L)	37,8	40,0	45,8	40,0
Nitrato (mg/L)	19,6	29,4	48,10	36,4
Nitrito (mg/L)	0,003	0,003	0,01	0,010
Cloreto (mg/L)	18,0	25,0	37,0	35,0
Sulfato (mg/L)	12,0	16,0	24,0	19,1
SI aragonite	-0,06	0,03	0,09	0,00
SI calcite	0,09	0,19	0,23	0,20
SI dolomite o	0,11	0,24	0,40	0,30
pCO_2(bar)	$10^{-1,89}$	$10^{-1,71}$	$10^{-1,52}$	$10^{-1,8}$
rMg/Ca	0,70	0,77	0,82	0,83

4.2. Especiação e cálculo de equilíbrios

A partir da especiação, determinaram-se valores da pressão de CO_2 no solo, ligeiramente superiores ao esperado para a temperatura média da região (para a temperatura = 18ºC a pCO_2(bar)=$10^{-1.98}$).

Verifica-se que a *r*Mg/Ca é mais elevada do que o normal para os aquíferos carbonatados que, em geral, estão subsaturados em dolomite. No caso de Estremoz-Cano, o sistema está sobres-saturado em dolomite em 60% das águas e em equilíbrio em 33%. Quanto à calcite, 67% das águas estão sobressaturadas e 30% em equilíbrio. Em aragonite, 27% estão sobressaturadas e 67% em equilíbrio.

4.3. Modelação Hidrogeoquímica

As principais reacções de dissolução de carbonatos (aragonite, calcite e dolomite) podem ser resumidas como: dissolução de CO_2 em água, hidratação desse gás formando ácido carbónico - H_2CO_3, e dissociação do mesmo contribuindo com protões para a solução. De forma simplificada, a dissolução de calcite e dolomite pode ser descrita pelo conjunto de reacções:

Dissolução da Calcite

$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Dissolução da Dolomite

$$CaMg(CO_3)_2 + 2H_2CO_3 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^-$$

Em ambos os casos, o carbono inorgânico dobra o somatório dos catiões. Essas reacções mostram que o principal factor na dissolução de carbonatos é o teor de H_2CO_3, que está relacionado com a pressão parcial de CO_2 na atmosfera do solo durante a infiltração. No entanto, intervêm outros fatores como a temperatura, o tempo de contacto entre a água e a rocha, o tipo de dissolução (sistema aberto ou sistema fechado), ordem de encontro com os dois minerais carbonatados, presença do efeito de iões comuns, etc. Para calcular o estado de equilíbrio em relação aos minerais, foi considerado mais significativo a formação dos seguintes pares de iões e complexos: $CaHCO_3^+$; $MgHCO_3^+$, $NaHCO_3^0$, $CaCO_3^0$, $MgCO_3^0$, $CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$.

A dissolução de carbonatos pode ser feita por uma água em equilíbrio com a pressão parcial de CO_2 específica da zona vadosa, com a reposição do gás consumido nas reacções de dissolução (sistema aberto). Quando, após a água equilibrar com o gás, a dissolução se dá em condições isoladas da atmosfera, o gás é consumido sem reabastecimento (sistema fechado). Neste caso, para dissolver a mesma quantidade de mineral é necessária uma pressão inicial de CO_2 mais elevada. Provavelmente, na natureza, a combinação dos dois sistemas será o mais comum (dissolução em sistema aberto de alguma quantidade de mineral e o equilíbrio é alcançado em sistema fechado).

Para avaliar a contribuição de cada um dos principais minerais carbonatados na composição observada, utilizou-se uma combinação de balanço de massa e modelação direta. Assumindo que a única fonte de Mg foi a dissolução da dolomite, a quantidade de calcite dissolvida foi estimada pela diferença Mg-Ca. Como solução inicial utilizou-se a composição de cada água, retirando a alcalinidade, Ca e Mg. Significa que neste 1º exercício de modelação foram consideradas, apenas, as espécies características dos aquíferos carbonatados.

Os resultados mostram que o carbono inorgânico dissolvido (CID) modelado é sempre superior ao observado, embora o pendor da regressão não seja muito diferente da real (Fig. 2).

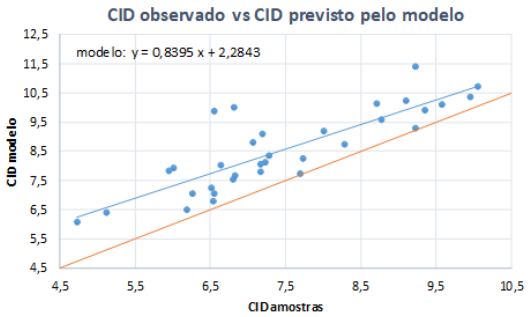


Fig. 2 – Projecção do CID observado e calculado pela modelação hidrogeoquímica.

Este facto parece indicar que uma quantidade de Ca e ou Mg não provirá da dissolução de carbonatos, mas terá outra origem, como seja, troca catiónica com Na e K. A diferença entre aniões (sulfato, cloreto e nitrato) e catiões (Na e K), exteriores ao sistema, em meq/L, evidencia um défice de Na+K, o que corrobora aquela hipótese. Neste caso Ca+Mg passam para a solução e Na+K ficam adsorvidos e retirados da solução.

Em conformidade, num 2º exercício de modelação subtraiu-se a componente Ca+Mg proveniente da troca catiónica (Fig. 3). As concentrações de carbono inorgânico dissolvido (CID) modelado são praticamente iguais às observadas.
Agora, o pendor da regressão é muito mais próximo de um e a dispersão é menor (Fig. 3).

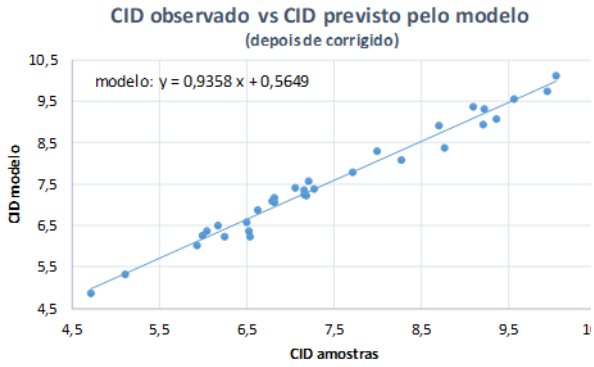


Fig. 3 – Projecção do CID observado e modelado subtraindo a componente proveniente da troca de Na+K por Ca+Mg.

O erro médio entre os valores calculados e os valores observados de CID é de cerca de -1,6%. Existe concordância entre os valores modelados e observados de pH, CID e índices de saturação.
As simulações mostram que uma dissolução em sistema aberto fornece uma melhor concordância entre os valores reais e as concentrações previstas de Ca, Mg, CID e pH. É, ainda, possível obter resultados semelhantes num sistema misto, isto é, uma fracção dos minerais dissolvidos é feita num sistema aberto e o equilíbrio final é atingido num sistema fechado. No entanto, neste caso, a pressão parcial de CO_2 inicial tem de ser muito maior. Como exemplo, foi feita uma simulação para o ponto 396A20 dissolvendo 0,43 mmol de dolomite em sistema aberto sob $pCO_2=10^{-1,05}$ bar mais 1,0 mmol de dolomite e 0,73 mmol de calcite em sistema fechado. O resultado é aproximadamente o mesmo que dissolver a quantidade total dos dois minerais num sistema aberto em equilíbrio com uma $pCO_2 = 10^{-1,56}$ bar. Como não existem dados sobre a pCO_2 no solo na área de estudo, é impossível saber que quantidade de cada mineral é dissolvida em sistema aberto e fechado. No entanto, os valores da pressão parcial de CO_2 no sistema aberto (mais baixas) parecem mais realistas face à temperatura média da região.
Constata-se que existe uma sequência na dissolução dos carbonatos. A água contacta em primeiro lugar com a dolomite e, só depois, com a calcite. Se a água contactasse com a dolomite e calcite em simultâneo, dissolveria calcite mais rapidamente que dolomite, dado que a cinética da dissolução da calcite é mais rápida e as águas não apresentariam tanto magnésio na sua composição.

5. Conclusões

Ao comparar o equilíbrio das águas em relação aos carbonatos (calcite e dolomite) do SA Estremoz – Cano com outros aquíferos carbonatados, referidos na literatura, onde a subsaturação em relação à dolomite é mais frequente, verifica-se que neste sistema a maioria das amostras está sobressaturada ou em equilíbrio com aqueles dois minerais. A modelação hidrogeoquímica mostra que, na maioria das águas subterrâneas, a composição resulta da dissolução de uma quantidade maior de dolomite em comparação com a calcite, um resultado que também é invulgar em ambientes similares.

Referências

Carvalho, S., Midões, C., Duarte, P., Orlando, M., Quina, A. P., Duarte, R. S., Cupeto, C., Almeida, C., Silva, M. O., 1998. Sistemas aquíferos de Estremoz-Cano e Elvas-Vila Boim - Estudo dos recursos hídricos subterrâneos do Alentejo, 4º Congresso da Água, 16 p.

Cupeto, C. A., 1991. Contribuição para o Conhecimento Hidrogeológico do Maciço Calcário de Estremoz (Cano-Sousel). Dissertação de Mestrado. F. C. U. L, Departamento de Geologia, 180 p.

Midões, C., 1999. Contribuição para o Conhecimento Hidrogeológico das Formações Carbonatadas Paleozoicas do Anticlinal de Estremoz. Dissertação apresentada à Univ. de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Geologia Económica e Aplicada, 155 p.

Parkhurst, D.L., 1995. User's guide to PHREEQC: A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations.

Estudo hidrogeoquímico nos lagos vulcânicos dos Açores

Hydrogeochemistry study in volcanic lakes of Azores

Andrade, C. [1,2]*, Cruz, J.V. [1,3], Viveiros, F. [1,3], Coutinho, R. [1,3]

[1] Instituito de Investigação em Vulcanologia e Avaliação de Riscos, Universidade dos Açores – Rua da Mãe de Deus, 9500-801 – Ponta Delgada
[2] Centro de Informação e Vigilância Sismovulcânica dos Açores, Universidade dos Açores – Rua da Mãe de Deus, 9500-801 – Ponta Delgada
[2] Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade dos Açores – Rua da Mãe de Deus, 9500-801 – Ponta Delgada
* cesar.cc.andrade@azores.gov.pt

Resumo: No arquipélago dos Açores existe um grande número de lagos vulcânicos, distribuídos por algumas ilhas do arquipélago. Com o intuito de se caracterizar a dinâmica e os processos hidrogeoquímicos que ocorrem nestas massas de água efetuaram-se amostragens ao longo da coluna de água, em perfis verticais levados a cabo em 44 sistemas lacustres selecionados no âmbito do presente trabalho. Os resultados das medições realizadas permitiram verificar que alguns lagos apresentam um carácter monomítico, onde é patente a estratificação da coluna de água no verão, enquanto outros, de pequena profundidade, caracterizam-se por mistura contínua ao longo do ano. As águas são frias, pouco mineralizadas e predominantemente cloretadas sódicas devido ao enriquecimento em sais de origem marinha. O bicarbonato é outro anião que está presente em concentrações significativas em alguns lagos devido à absorção de voláteis vulcânicos, à contaminação por fluidos de origem vulcânica e à interação água-rocha. Em grande parte dos lagos, principalmente nos de pequena dimensão existentes na ilha de São Miguel, o dióxido de carbono na água está relacionado com as trocas gasosas que se processam à superfície da água ou com a decomposição da matéria orgânica, incrementada pelo processo de eutrofização em curso em algumas massas de água. Os resultados obtidos permitem definir a linha de base geoquímica, aspeto crucial para a monitorização sismovulcânica em curso nos Açores.

Palavras-chave: Lagos Vulcânicos, Açores, perfis hidrogeoquímicos, hidrogeoquímica, estratificação térmica

Abstract: In the Azores archipelago there is a significant number of volcanic lakes, distributed along some islands of the archipelago. Thus, in order to better characterize the dynamics and hydrogeochemical processes occurring in these water bodies, samples were collected along the water column, according to vertical profiles carried out 44 lakes selected for the present study. Results shown that some lakes present a monomictic character, with the water column stratified during summer, while the remaining, usually of low depth, present permanent mixture along the year. Waters are mainly cold, low mineralized and are mainly of the Na-Cl type due to the deposition of salts of marine origin. Bicarbonate is another anion that is present in a significant content in some lakes due to the absorption of volcanic volatiles, contamination by fluids of volcanic origin, and water-rock interaction. In a large number of studied lakes, especially in the small lakes occurring in São Miguel island, dissolved carbon dioxide is associated to the gas exchanges that occur on the surface of the water bodies and to the decomposition of organic matter, enhanced by the ongoing eutrophication process. The main findings of the present research enable the definition of the lake geochemical baseline, which is of interest for the ongoing sismo-volcanic monitoring in the Azores.

Keywords: Volcanic lakes, Azores, hydrogeochemical profiles, hydrogeochemisty, thermal stratification

1. Introdução

Dos 714 vulcões inventariados desde o holocénio cerca de 16% possuem lagos no interior das suas crateras (Delmelle *et al.*, 2015), mais concentrados, em particular, nas zonas onde existem arcos vulcânicos acima de zonas de subducção (Sigurdsson, 2015).

O arquipélago dos Açores localiza-se no Oceano Atlântico Norte, entre as latitudes 37º e 40º N e as longitudes 25º e 31º W, e é constituído por nove ilhas e diversos ilhéus de natureza vulcânica. O complexo enquadramento geodinâmico do arquipélago dos Açores reflete-se através de uma importante atividade sísmica e vulcânica, testemunhada historicamente desde a descoberta e povoamento no século XV.

Um levantamento exaustivo dos lagos nos Açores permitiu contabilizar 88 massas de água deste tipo, distribuídas pelas ilhas de São Miguel, Terceira, Graciosa, Pico, Flores e Corvo (DROTRH-INAG, 2001).

O presente estudo hidrogeoquímico incidiu sobre 44 sistemas lacustres, localizados nas ilhas de São Miguel (24), Terceira (4), Pico (6), Graciosa (1), Flores (7) e Corvo (2), e visa identificar e caracterizar os principais processos geoquímicos responsáveis pela modificação da composição química da água.

2. Metodologia de Amostragem

Nos lagos estudados efetuaram-se recolhas de amostras de água ao longo da coluna de água, através da realização de perfis verticais, com recurso a uma garrafa amostradora com 1 L de capacidade. As amostragens decorreram entre os meses de outubro de 2013 a junho de 2017, e na maioria dos lagos estudados foram realizadas duas campanhas, uma no período de inverno e outra no período de verão.

A seleção dos períodos de amostragem teve em atenção o carácter monomíctico dos lagos mais profundos, que denotam a ocorrência de um único período de estratificação sazonal no verão, enquanto no período mais frio se observa mistura total ao longo da coluna de água, comportamento que pode influenciar a composição da água.

Neste contexto, recolheram-se 477 amostras de água. Contudo, no presente trabalho apenas são apresentados os resultados relativos às amostras recolhidas à superfície, meio e fundo em cada lago (186 amostras).

Imediatamente após a colheita das amostras de água foram determinados o pH, a temperatura e a condutividade elétrica, e por titulação o CO_2 dissolvido e a alcalinidade. Posteriormente, as concentrações de catiões e de aniões foram determinadas, respetivamente por espetrometria de absorção atómica e por cromatografia iónica, no laboratório da unidade científica de hidrogeologia e geologia ambiental do Instituto de Investigação em Vulcanologia e Avaliação de Riscos da Universidade dos Açores.

Os resultados obtidos através dos diferentes métodos analíticos foram processados utilizando o *software* AQUACHEM v.3.7 (Waterloo Hydrogeologic, 1998-1999).

3. Resultados e discussão

De uma forma geral as águas destes sistemas lacustres são consideradas frias (média = 16,2ºC), com variações em alguns casos entre superfície e fundo no verão por volta dos 10,0ºC. As amostras correspondem, igualmente, a águas com pH neutro (média = 7,1) e pouco mineralizadas (média = 107 µS/cm).

O carácter monomíctico de alguns lagos estudados permite, explicar o aumento da concentração do CO_2 livre determinado em profundidade no período de verão, em que devido à estratificação da coluna de água fica aprisionado no fundo. Ao invés, nos restantes períodos do ano observa-se homogeneização dos valores, fruto da mistura ao longo de toda a coluna de água.

A fácies hidrogeoquímica predominante é a cloretada sódica. Um grupo menos representativo de amostras é do tipo bicarbonatada sódica, enquanto algumas águas são projectadas nos campos intermédios entre estes tipos principais (Fig. 1). Os sistemas lacustres que pertencem à tipologia dominante correspondem a alguns lagos situados na ilha de São Miguel, Terceira e Flores, assim como os sistemas lacustres das ilhas do Pico e do Corvo. Os restantes lagos da

ilha de São Miguel, Flores e Terceira pertencem ao tipo bicarbonatada sódica. No que se refere às amostras recolhidas na ilha Graciosa esta é do tipo bicarbonatada magnesiana.

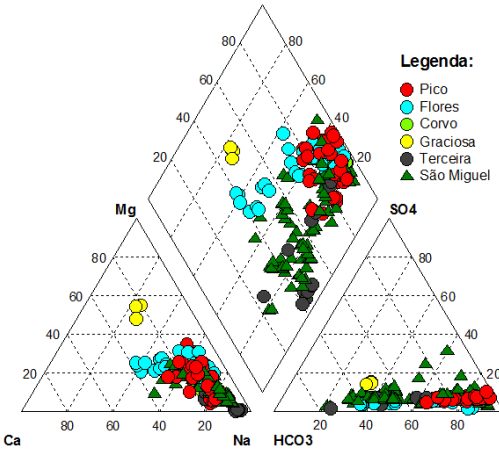


Fig. 1 – Diagrama de Piper relativo à composição da água dos lagos amostrados.

Um aspeto importante a ter em conta é o facto dos lagos estudados se situarem, em alguns casos, mais próximos de regiões costeiras, recebendo frequentemente entradas significativas de sais marinhos, como por exemplo o cloreto. A relação entre o sódio e o teor em cloreto (Fig. 2), permite dividir os lagos estudados em dois grupos distintos: (1) lagos que evidenciam que o cloreto controla parcialmente a composição da água, o que se justifica pela influência marinha, como se infere da relação linear entre estas duas grandezas, assim como do facto da maioria das amostras estarem projetadas sobre a linha que caracteriza a composição relativa da água do mar; (2) lagos que, sofrem um enriquecimento em sódio independente do cloreto. Apesar destes últimos estarem sujeitos à mesma influência atmosférica que os restantes, denotam um maior enriquecimento em sódio, o que sugere a influência de outros processos sobre a concentração deste catião, nomeadamente, os processos de interação água-rocha, não se excluindo um contributo de origem vulcânica.

Outro anião representativo é o bicarbonato, devendo-se a sua ocorrência à interação água-rocha e à entrada de água subterrânea e emanações gasosas ricas em CO_2.

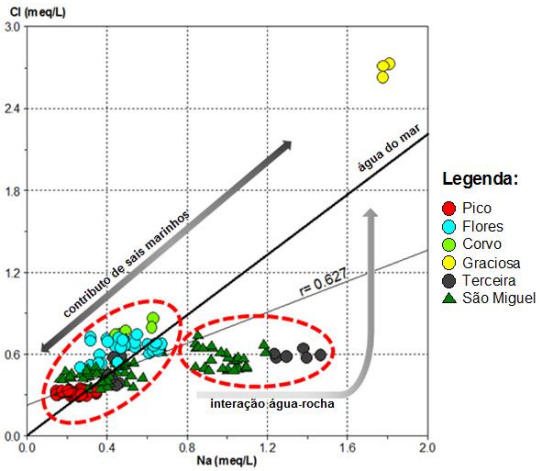


Fig. 2 – Relação entre Na (em meq/L) e Cl (em meq/L) nos lagos amostrados. Dados para a composição da água do mar de Cruz (1997).

Observa-se uma relação linear muito expressiva (r= 0,925) entre o teor de HCO_3^- e a condutividade elétrica para as amostras dos lagos estudados, existindo dois grupos com relações diferentes (Fig. 3): (1) um grupo para o qual o enriquecimento de HCO_3^- é acompanhado de um acréscimo sensivelmente proporcional de condutividade, o que se explica pela absorção de voláteis vulcânicos, com predomínio de CO_2, e pelo contributo da interação água-rocha, neste último caso facilitado por um tempo de residência relativamente longo;

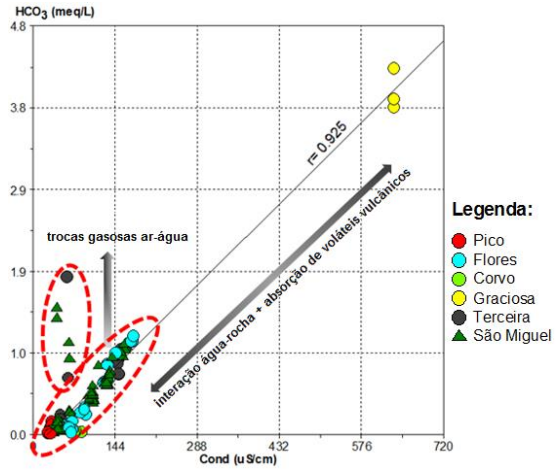


Fig. 3 – Relação entre a condutividade elétrica (em µS/cm) e HCO_3^- (em meq/L) nos lagos amostrados.

(2) águas que exibem uma tendência no aumento da concentração do bicarbonato, independentemente do aumento do valor da condutividade. Estas últimas amostras sugerem que a origem do bicarbonato

nestes lagos está relacionada com o dióxido de carbono proveniente das trocas gasosas à superfície da água.
Relacionando graficamente os metais alcalinos (Na+K) com o anião bicarbonato observa-se uma relação linear entre estas espécies (r= 0,752), sendo possível verificar diferentes grupos de amostras (Fig. 4): (1) lagos projetados próximo da origem e do eixo das ordenadas, que no seu conjunto demonstram uma tendência no enriquecimento dos metais alcalinos, independentemente da variação da concentração do bicarbonato, em que a contaminação por sais de origem marinha controla o quimismo destes sistemas lacustres e o dióxido de carbono na água está relacionado unicamente com as trocas gasosas que se processam à superfície da água e a decomposição da matéria orgânica; (2) lagos que apresentam uma relação linear entre as variáveis em questão, o que reflete a influência dos processos de interação água-rocha, como principal mecanismo de evolução geoquímica. Não obstante, esta relação linear também poderá refletir mistura com água subterrânea ou fluidos de origem vulcânica, como no caso da Furna do Enxofre e da Lagoa das Furnas;

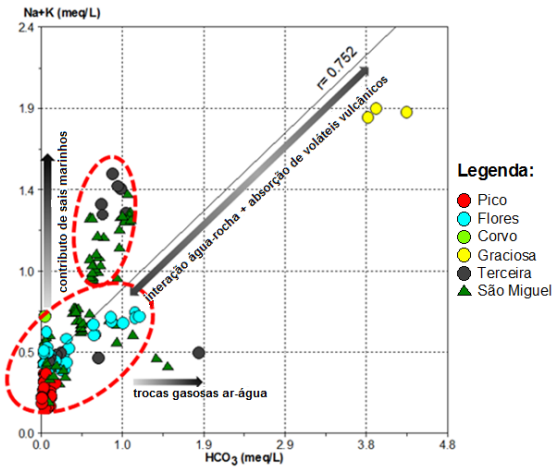


Fig. 4 – Relação entre HCO_3^- (em meq/L) e Na+K (em meq/L) nos lagos amostrados.

(3) amostras de água de diferentes sistemas lacustres que denotam uma tendência no aumento do bicarbonato independente do aumento da concentração em Na+K, e que na sua generalidade correspondem a lagos pouco profundos, em particular as amostras de superfície onde o teor em bicarbonato é controlado por trocas gasosas ar-água.

4. Considerações finais

A composição química nalguns dos lagos vulcânicos estudados refletem a influência de fenómenos com origem profunda, associada ao vulcanismo ativo. Desta forma, a monitorização destas massas de água é de enorme interesse devido ao potencial de perigosidade que representam para as populações que habitam nas áreas próximas dos vulcões onde se localizam.
O presente estudo, ao permitir delinear a vulgarmente designada linha de base, revela-se de grande utilidade para a identificação de eventuais modificações composicionais, passíveis de serem atribuídas à ocorrência de eventos vulcânicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Direção Regional do Ambiente pela cedência da embarcação, bem como todas as facilidades concedidas ao longo do trabalho. César Andrade foi suportado por uma bolsa de Doutoramento da Fundação para a Ciência e Tecnologia (Referência SFRH/BD/101962/2014).

Referências

Cruz, J.V., 1997. Estudo Hidrogeológico da Ilha do Pico (Açores - Portugal). Tese de Doutoramento no ramo da Geologia, especialidade de Hidrogeologia, Universidade dos Açores, Ponta Delgada, 433p.

Delmelle, P., Henley, R.W., Opfergelf, S., Detienne, M., 2015. Summit Acid Crater Lakes and Flank Instability in composite volcanoes. In: Rouwet, D., Christenson, B., Tassi, F., Vandemeulebrouck, J. (Eds.), Volcanic Lakes, Advances in Volcanology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 289-305.

DROTRH–INAG., 2001. Plano Regional da Água. Relatório técnico, DROTRH–INAG, Ponta Delgada, 575p.

Sigurdsson, H., 2015. Introduction. In: Sigurdsson, H. (Ed.), Encyclopedia of Volcanoes, 2nd edition Academic Press, 1–12.

Waterloo Hydrogeologic, 1998–1999. AquaChem V.3.7 for Windows 95/98/NT aqueous Geochemical Analysis, Plotting and Modeling.

Hidrogeoquímica e Geotermia

Hidrogeoquímica y Geotermia

Apresentações Poster | Presentaciones Póster

Razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ em águas superficiais e sedimentos de linhas de água da região do Caramulo (centro de Portugal)

$^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratios for surface waters and stream sediments from the Caramulo region (central Portugal)

Ferreira, L.[1]*, Azevedo, M.R. [1,2], Durães, N. [1,2], Ribeiro, S. [1,2]

[1] Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, Campus Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[2] Unidade de Investigação GeoBioTec (UID/GEO/04035/2019), Campus Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
* lrf@ua.pt

Resumo: Os dados geoquímicos e isotópicos ($^{87}Sr/^{86}Sr$) obtidos em sedimentos e águas de escorrência da região do Caramulo mostram que as suas composições foram fortemente influenciadas pela natureza do substrato geológico (granitos e metassedimentos). Enquanto as assinaturas químicas e isotópicas dos sedimentos de linhas de água podem ser atribuídas à mistura, em diferentes proporções, de materiais provenientes da erosão dos granitos do Caramulo e dos metassedimentos do Complexo Xisto-Grauváquico, as das águas superficiais parecem ter sido dominantemente controladas por reacções de hidrólise da plagioclase.

Palavras-chave: Plutonito do Caramulo, sedimentos de linhas de água, águas superficiais, razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$

Abstract: The geochemical and $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic data for stream sediments and surface waters from the Caramulo region reveal that their compositions reflect (to a large extent) the type of underlying bedrock (granites and metasediments). While the geochemical and isotopic signatures of the stream sediments can well be accounted for by mixing, in different proportions, between sediments derived from the Caramulo granite and the Schist and Greywacke Complex, those of the surface waters appear to have been dominantly controlled by plagioclase hydrolysis.

Keywords: Caramulo pluton, stream sediments, surface waters, $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratios

1. Enquadramento Geológico

A região do Caramulo está localizada no Centro de Portugal e insere-se, do ponto de vista geológico, na Zona Centro Ibérica (ZCI). É uma área dominantemente constituída por rochas metassedimentares do Ediacarano - Câmbrico (pertencentes ao Grupo das Beiras do Complexo Xisto-Grauváquico) e por intrusões graníticas de idade varisca (e.g. Godinho, 1980).

O principal maciço granítico que aflora na região, designado na literatura por plutonito do Caramulo (Fig. 1), é composto por quatro fácies distintas (Caramulo, Paredes, Almijofa e Macieira de Alcoba) e inclui-se no grupo dos granitóides de duas micas, sin-cinemáticos com o último evento de deformação varisco (sin-D_3) (Godinho, 1980).

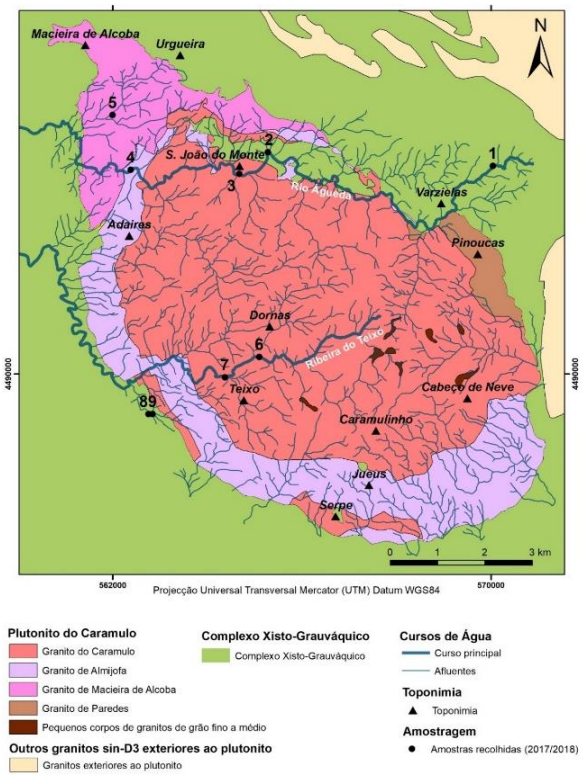


Fig. 1 – Mapa geológico simplificado do plutonito do Caramulo (adaptado de Godinho, 1980), mostrando a localização dos pontos de amostragem.

O presente trabalho teve como principal objectivo comparar as assinaturas geoquímicas e isotópicas de amostras de dois cursos de água que drenam o Maciço do Caramulo (Rio Águeda e Ribeira do Teixo) e sedimentos associados (Fig. 1).

2. Amostragem

A colheita de amostras de águas superficiais e de sedimentos de linhas de água incidiu em nove pontos de amostragem, distribuídos ao longo do Rio Águeda e da Ribeira do Teixo e seus tributários (Fig. 1).

O Rio Águeda nasce a NE de Varzielas, numa área em que os metassedimentos do Complexo Xisto-Grauváquico (CXG) são a litologia dominante, tem uma grande parte do seu percurso no contacto entre o CXG e o granito do Caramulo e só depois atravessa o plutonito (fácies do Caramulo, Almijofa e Macieira de Alcoba) (Fig. 1).

Já a Ribeira do Teixo nasce no interior do maciço granítico (granito do Caramulo) e circula através deste granito e do granito de Almijofa antes de cruzar o limite oeste da intrusão (Fig. 1).

3. Métodos analíticos

As composições em elementos maiores e traço das amostras de sedimentos (fracção inferior a 2 mm) foram determinadas por FRX no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (DG-UA), havendo quatro dessas amostras, que também foram analisadas por ICP-AES e ICP-MS no ACTLABS, Canadá.

As análises químicas das amostras de água foram efectuadas no Laboratório de Hidroquímica do DG-UA, usando as técnicas de titulação (HCO_3^-), cromatografia iónica (restantes aniões) e ICP-MS (catiões).

As razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ foram obtidas por TIMS no Laboratório de Geologia Isotópica da UA (LGI-UA).

4. Geoquímica dos sedimentos

Das nove amostras de sedimentos analisadas, oito apresentam conteúdos bastante elevados em SiO_2, K_2O e Rb (SiO_2 > 77 %; K_2O > 3,6 %; Rb > 196 ppm), teores baixos em MgO, Fe_2O_{3T}, CaO e Sr (MgO < 0,4 %; Fe_2O_{3T} < 2,4 %; CaO < 0,3 %; Sr < 35 ppm) e valores intermédios e algo variáveis de Al_2O_3, Na_2O e Ba.

As características geoquímicas são típicas de sedimentos derivados de protólitos ígneos muito diferenciados, contendo quartzo, feldspato potássico, plagioclase sódica e moscovite como constituintes essenciais, proporções mais baixas de

biotite (clorite) e quantidades vestigiais de apatite, zircão e opacos. Admite-se, por isso, que os granitos do Caramulo representam a principal fonte destes sedimentos.

No entanto, é importante realçar que os sedimentos associados ao Rio Águeda exibem teores em Al_2O_3, MgO e Fe_2O_{3T} tendencialmente mais elevados do que os da Ribeira do Teixo, sugerindo que os materiais do CXG (ricos em clorite/biotite) poderão ter tido algum contributo na sua composição.

Verifica-se ainda que a única amostra do Rio Águeda, colhida em ambiente metamórfico (CSed1; Fig.1), se distingue claramente das restantes pelas suas baixas concentrações em SiO_2 (SiO_2 = 56%) e marcado enriquecimento em Al_2O_3, MgO, Fe_2O_{3T}, Ba e ETR, o que é revelador de uma derivação a partir de protólitos de origem metassedimentar.

5. Razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos sedimentos

Na Figura 2, ilustra-se a distribuição das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ em três amostras de sedimentos do Rio Águeda (CSed1; CSed2; CSed4) e duas da Ribeira do Teixo (CSed7; CSed9). Para efeitos de comparação, projetaram-se na mesma figura os intervalos de valores $^{87}Sr/^{86}Sr$ encontrados nos granitos do Caramulo e no encaixante metamórfico (Tassinari *et al.*, 1996).

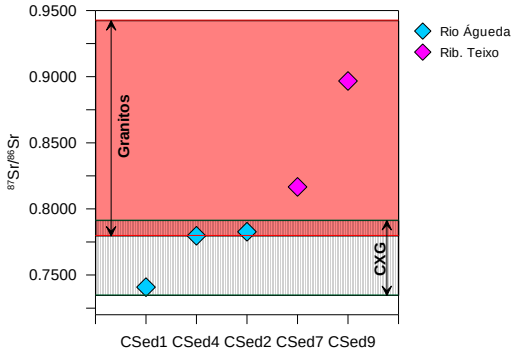


Fig. 2 – Razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ das amostras de sedimentos.

Como se pode observar na Figura 2, as assinaturas isotópicas dos sedimentos da Ribeira do Teixo são semelhantes às dos granitos do Caramulo e significativamente mais radiogénicas do que as das amostras do Rio Águeda (projetadas na transição entre o campo dos granitos e o das formações do CXG).

Tendo em conta que a Ribeira do Teixo nasce no interior do plutonito e circula através da intrusão durante grande parte do seu percurso, enquanto o Rio Águeda atravessa as formações do CXG antes de cruzar o contacto com o maciço, é provável que o carácter menos radiogénico dos sedimentos do Rio Águeda resulte da participação das rochas do CXG na sua formação.

Deste modo, a variabilidade das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ nos sedimentos amostrados parece ter resultado da mistura, em diferentes proporções, de materiais provenientes de dois tipos de áreas-fonte: granitóides e metassedimentos.

6. Geoquímica das águas

Todas as amostras de águas superficiais possuem mineralizações muito baixas (TDS = 9 - 151 ppm), valores de pH entre 5,61 e 7,25 e composições cloretadas-sódicas (Cl = 4,1 - 12,8 mg/L; Na = 3,52 - 7,96 mg/L).

O seu enriquecimento relativo em iões Na^+ e Cl^- sugere que os sais de cloreto de sódio possam ter uma origem dominantemente marinha (aerossóis), pois as drenagens amostradas estão situadas na vertente ocidental da Serra do Caramulo (que recebe uma influência directa dos ventos provenientes da costa atlântica).

O facto das águas superficiais analisadas se projetarem próximo da linha de diluição da água do mar no gráfico Na *vs.* Cl vem corroborar esta hipótese (Fig. 3).

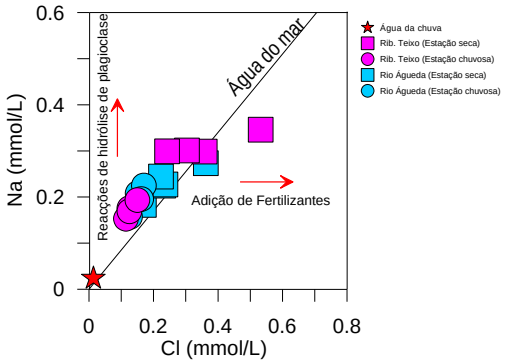


Fig. 3 – Projecção das amostras de águas no diagrama Na *vs.* Cl (Bestland *et al*., 2017).

Nota-se, contudo, que grande parte das amostras de águas se situa ligeiramente

acima da linha de referência (Fig. 3), o que poderá ser atribuído à interacção entre as águas meteóricas e os minerais ricos em sódio do substrato rochoso.
Sendo a plagioclase sódica um dos principais constituintes minerais dos granitos do Caramulo e uma das fases mais facilmente hidrolisável, é possível que a sua dissolução tenha controlado, em grande medida, o comportamento do sódio nas águas de escorrência.
Por outro lado, a ocorrência de algumas amostras colhidas na estação seca posicionadas à direita da linha de referência (Fig. 3) poderá estar relacionada com causas antropogénicas (adição de compostos agroquímicos na exploração agrícola (Oren *et al.*, 2004).
Quando se descartam as amostras de água colhidas na estação seca, cujas composições parecem ter sido perturbadas por processos de evapotranspiração e/ou adição de fertilizantes, verifica-se que as drenagens associadas ao Rio Águeda apresentam teores ligeiramente mais altos em K, Mg, Ba e Rb do que as da Ribeira do Teixo e razões Ca/Na e Sr/Na também mais elevadas.
As diferenças encontradas parecem indiciar que o Rio Águeda e os seus tributários sofreram uma influência mais vincada do substrato metassedimentar (rico em biotite/clorite e com plagioclase ligeiramente mais cálcica).
De qualquer modo, a ausência de pronunciados contrastes composicionais entre as águas que drenam apenas rochas graníticas e as que circulam em metassedimentos do CXG sugere que os processos de meteorização química envolvendo plagioclase tiveram um papel dominante nas suas assinaturas químicas.

4. Razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ nas águas

Além de exibirem um espectro reduzido de razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,71661-0,72147), as águas superficiais analisadas têm composições isotópicas nitidamente mais radiogénicas do que a água da chuva ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,70931; Fig. 4), o que constitui uma forte evidência da sua interacção com o substrato mineralógico.
É de sublinhar, contudo, que os valores $^{87}Sr/^{86}Sr$ obtidos nas amostras de águas são claramente inferiores aos dos granitos do plutonito do Caramulo e do encaixante metamórfico ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,74866-0,84739), demonstrando que o equilíbrio isotópico água-rocha total não foi atingido.

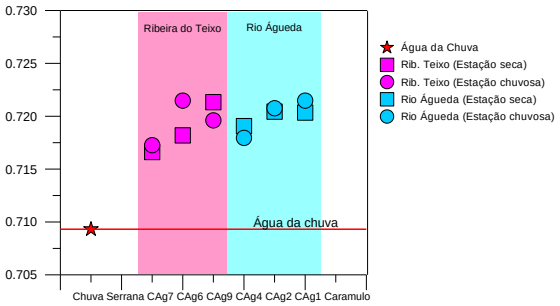


Fig. 4 – Composições isotópicas das amostras de águas estudadas.

Entre os principais minerais presentes nas rochas da região, a plagioclase é a fase que mostra razões Rb/Sr e $^{87}Sr/^{86}Sr$ mais baixas e mais compatíveis com as composições isotópicas das águas (e.g. Marques *et al*., 2012), o que revela que a sua dissolução dominou os processos de interacção água-rocha na região.

7. Conclusões

Os dados geoquímicos e isotópicos ($^{87}Sr/^{86}Sr$) obtidos em sedimentos e águas de escorrência da região do Caramulo mostram que as suas composições foram fortemente influenciadas pela natureza do substrato geológico e, no caso das águas, pelas reacções de hidrólise da plagioclase.

Referências

Bestland, E., George, A., Green, G., Oliven, V., Mackay, D., Whallen, M., 2017. Groundwater dependent pools in seasonal and permanent streams in the Clare Valley of south Australia J. Hydrol. Reg. Stud. 9, 216–235.

Godinho, M.M., 1980. O plutonito do Caramulo. Mem. Not., Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra 89-90, 269 p.

Marques, J.M., Carreira, P.M.M., Goff, F., Eggenkamp, H.G.M., Silva, M.A., 2012. Input of $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios and Sr geochemical signatures to update knowledge on thermal and mineral waters flow paths in fractured rocks (N Portugal). Appl. Geochem. 27(8), 1471–1481.

Oren, O., Yechieli, Y., Bohlke, J.K., Dody, A., 2014. Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel. J. Hydro. 290, 312–328.

Tassinari, C., Medina, J., Pinto, M.S., 1996. Rb-Sr and Sm-Nd geochronology and isotope geochemistry of Central Iberian metasedimentary rocks. Geol. Mijnbouw 75, 69–79.

Indicadores de qualidade da água em bacias hidrográficas – caso de estudo no Rio Vizela (N Portugal)

Water quality indicators in river basins – Study case in Rio Vizela (N Portugal)

Brás, A.[1]; Antunes, M.[2]*,

[1] ICT, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710 - 057 Braga, Portugal
[2] ICT, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710 - 057 Braga, Portugal
* imantunes@dct.uminho.pt

Resumo: O objetivo deste trabalho é a identificação dos principais focos de contaminação e os seus potenciais efeitos na qualidade da água da bacia hidrográfica do rio Vizela. Para tal, procedeu-se à recolha de amostras de água em cinco pontos, nos meses de julho, setembro e outubro de 2018, nos quais foram analisados os parâmetros físico-químicos: temperatura, pH, Sólidos Totais Dissolvidos (TDS), condutividade elétrica (CE) e potencial redox (Eh), bem como, os teores de cloreto, fluoreto, brometo, nitrito, nitrato, sulfato e fosfato. Os parâmetros microbiológicos *Escherichia coli* e *enterococos* intestinais foram monitorizados ao longo do tempo pela Câmara Municipal de Vizela. Os resultados obtidos indicam que os pontos de água localizados a maior distância da nascente do rio Vizela são os mais contaminados, apesar de se ter vindo a registar uma melhoria da qualidade da água ao longo do tempo. Os parâmetros microbiológicos *Escherichia coli* e *enterococos* intestinais mostram valores sempre acima dos valores paramétricos definidos na legislação portuguesa para as águas destinadas ao consumo humano e, muitas vezes, acima dos indicados para águas balneares. Como medida de prevenção e monitorização da qualidade da água recomenda-se a continuação da determinação dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos, ao longo de intervalos de tempo regulares.

Palavras-chave: água superficial, atividade industrial, nitritos, contaminação, monitorização

Abstract: The objective of this work is the identification of the main contamination sources in the Vizela river watershed and the potential effects on water quality. The following physical and chemical parameters were analyzed: temperature, pH, Total Dissolved Solids (TDS), electrical conductivity (EC), redox potential (Eh), and chloride, fluoride, bromide, nitrite, nitrate, sulfate and phosphate water contents, in five water samples, collected during July, September and October of 2018. The microbiological parameters *Escherichia coli* and intestinal *enterococci* were monitored over the time. The obtained results indicate that the water located downstream Vizela river are the most contaminated, although there has been an improvement in water quality over time. The microbiological parameters *Escherichia coli* and intestinal *enterococci* contents are higher than parametric Portuguese values defined for human consumption, and often also the parametric values defined for recreation water activities. As a preventive and monitoring measure, it is recommended to monitor the various physico-chemical and microbiological parameters in selected locations along a regular time interval.

Keywords: surface water, industrial activity, nitrites, contamination, monitoring

1. Introdução

A qualidade da água em bacias hidrográficas é um dos temas de maior relevância para o planeamento e gestão de recursos hídricos, incluindo a interação com o ordenamento do território. O aumento da população, ao longo das últimas décadas, assim como, a ocorrência de áreas em *stress hídrico*, particularmente em regiões densamente povoadas, constitui um importante foco de contaminação, em águas superficiais e subterrâneas.

A qualidade da água de uma bacia hidrográfica é controlada por um conjunto de atividades antrópicas e processos naturais, que podem ser direta ou indiretamente influenciados pelas atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica (e.g., Pratt e Chang, 2012; Ai et al., 2015; Antunes et al., 2018).

A forte concentração industrial no Vale do Ave e a proliferação de unidades de produção de energia, relacionadas com o aproveitamento hidroelétrico, têm vindo a intensificar as fontes de contaminação, essencialmente industrial e doméstica. Numa tentativa de recuperação das condições naturais do rio Ave foi criado, em 1999, o sistema de "despoluição" do Vale do Ave (SDIVA). Contudo, com a aplicação deste projeto, o estado ecológico do rio não passou da classificação de "*medíocre*", de acordo com a Agência Portuguesa do Ambiente (Vasconcelos, 2015).

Com este trabalho pretende-se identificar os principais focos de contaminação difusa e pontual que ocorrem ao longo do rio Vizela, tendo por objetivo uma melhoria da qualidade da água do rio, e consequentemente do rio Ave, devido à influência que o primeiro exerce neste último curso de água.

2. Bacia hidrográfica do rio Vizela

O rio Ave situa-se no Norte de Portugal, está inserido na Região Hidrográfica - RH2 - do Cávado, Ave e Leça, e tem cerca de 98 km de cumprimento (APA, 2015). Tem como principais afluentes o rio Este – na sua margem direita – e o rio Vizela – na margem esquerda – ocupando uma área com cerca de 240 km^2 (Soares et al., 1999).

A indústria têxtil, fortemente enraizada no Vale do Ave, com o início da atividade sobretudo na segunda metade do século XX, e o desenvolvimento de atividades agrícolas, sem aplicação de medidas de preservação ambiental, comprometeu a qualidade dos recursos hídricos da região (Silva, 2004).

Na bacia hidrográfica do rio Ave predominam as zonas artificializadas, agrícolas, de floresta e seminaturais e de corpos de água (Fig. 1).

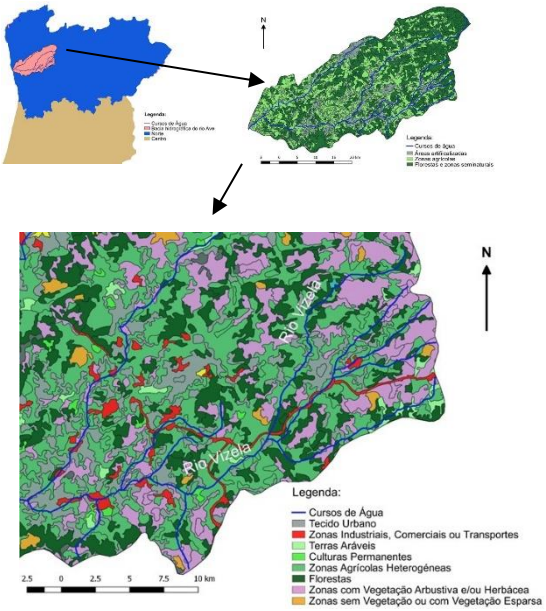


Fig. 1 – Localização geográfica e mapa de uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica do rio Vizela (Brás, 2018)

A característica climatológica mais relevante na área de estudo é a ocorrência de elevada precipitação, que se deve à frequente passagem de superfícies frontais, conjugadas com o efeito das montanhas, localizadas muito próximo do litoral. Nesta região, a precipitação total anual é superior a 1400mm. No ano hidrológico de 2018, a temperatura mais elevada ocorreu no mês de junho (19,9 ºC) e o menor valor foi registado no mês de novembro (11,5 ºC).

3. Metodologia

Para a monitorização espacial e temporal da qualidade da água na Bacia hidrográfica do Rio Vizela foram selecionados e amostrados, ao longo dos meses de julho, setembro e outubro de 2018, cinco pontos de amostragem de água. Estes pontos de

amostragem distribuem-se desde uma localização próxima da nascente (ponto V5) até ao ponto a montante da confluência com o rio Ave (ponto V1; Fig. 2). Os parâmetros físico-químicos condutividade elétrica (CE), temperatura, pH, Eh e Sólidos Totais Dissolvidos (STD) foram determinados "*in situ*", com os equipamentos marca HANNA INSTRUMENTS – modelos HI 98129 e HI 98120. Os aniões foram determinados por cromatografia iónica no Laboratório de Águas do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho.

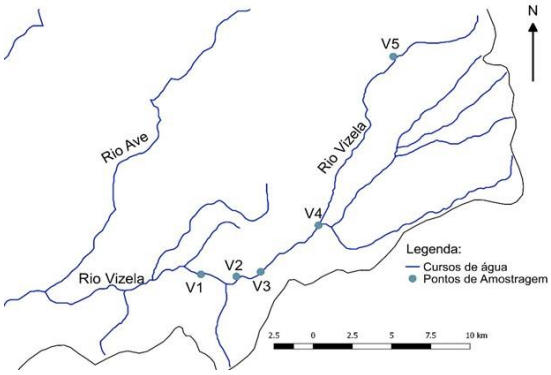


Fig. 2 – Localização dos pontos de amostragem de água na bacia hidrográfica do rio Vizela (Brás, 2018)

Na avaliação da qualidade da água foram utilizados os parâmetros microbiológicos *Escherichia coli* e *enterococos intestinais*, obtidos no intervalo temporal entre 2012-2017 (Camara Municipal de Vizela, 2018).

4. Indicadores de qualidade da água

A temperatura da água é um parâmetro indicador de qualidade pois afeta outros parâmetros, como o oxigénio dissolvido e o pH. Os valores mais elevados de temperatura foram registados no mês de setembro (V1 = 22º C) e os menos elevados em outubro 2018 (V5 = 18,2º C). O valor de pH da água varia entre 6,91 – 7,93, sem variações significativas nos meses analisados.

Os sólidos totais dissolvidos variam entre 423 mg/L (ponto V1) e 18 mg/L (ponto V5), com variação semelhante à condutividade elétrica (Fig. 3). O mês de outubro foi o que apresentou os valores mais elevados de STD e CE. Os teores mais elevados de cloreto foram registados no mês de outubro, apesar de nos pontos de água V4 e V5 não se observar uma variação temporal significativa. A água do ponto V1 regista um teor máximo de 160,1mg/L Cl^-, sendo o ponto em que as variações sazonais se fazem sentir com maior intensidade (Fig. 3).

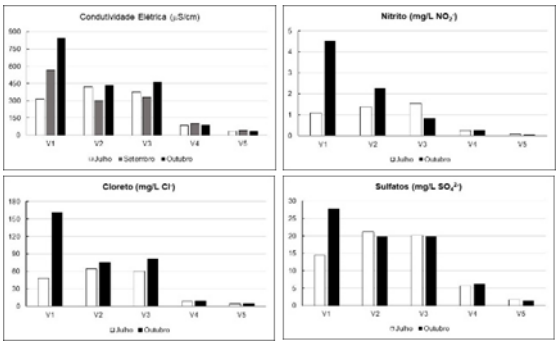


Fig. 3 – Variação sazonal da água na bacia hidrográfica do rio Vizela

O teor de nitrito nas águas colhidas no mês de outubro é superior ao observado no mês de julho, com a exceção do ponto de amostragem V5, sem variação significativa. Os teores variam entre o máximo de 4,5 mg/L NO_2^- (V1) e o mínimo de 0,050 mg/L NO_2^- (V5). O ponto V1 apresenta também a maior diferença de valores entre as duas campanhas de amostragem (Fig. 3). As águas dos pontos V1, V2 e V3, estão contaminadas em nitrito pois ultrapassam o valor paramétrico de 0,5 mg/L definido para águas de consumo humano (Diário da República, 2007).

Apenas os pontos de água V1 e V4 apresentaram concentrações de sulfato mais elevadas no mês de outubro, tendo o primeiro registado um teor máximo de 27,8 mg/L SO_4^{2-}. Os pontos de água V2 e V3 registaram teores semelhantes entre si, enquanto os teores mínimos ocorrem no ponto de água V5 (Fig. 3).

Na monitorização dos parâmetros microbiológicos realizada pela Câmara Municipal de Vizela, os teores máximos definidos para a presença de *Escherichia coli* estão acima do valor limite definido para águas de uso balnear (Diário da República, 2012).

5. Conclusões

Os resultados obtidos indicam que os pontos de água localizados a maior distância da nascente do rio Vizela são os mais contaminados, apesar de se ter registado uma melhoria da qualidade da

água na bacia hidrográfica, ao longo do tempo, principalmente a partir da criação do Sistema de Despoluição do Vale do Ave, em 1999. Por sua vez, a água do ponto de amostragem V5, apresenta as menores concentrações para a maioria dos parâmetros analisados, o que pode ser justificado por ser o ponto localizado mais próximo da nascente do rio Vizela. Com o aumento da distância à nascente do rio Vizela, a água tende a estar mais contaminada.

Os parâmetros microbiológicos *Escherichia coli* e *enterococos intestinais* mostram valores sempre acima do previsto na legislação portuguesa para as águas destinadas ao consumo humano, e, muitas vezes também, acima dos valores paramétricos definidos para águas balneares.

Como medida de prevenção e monitorização, recomenda-se a determinação de parâmetros físico-químicos e microbiológicos nas estações de qualidade da água, em intervalos de tempo regulares.

Agradecimentos

Este trabalho é desenvolvido no âmbito do ICT, Pólo da Universidade do Minho (Braga, Portugal). Os autores agradecem à Câmara Municipal de Vizela a disponibilização de dados e informações diversas no âmbito do projeto de Mestrado da autora A. Brás.

Referências

Ai, L., Shi, Z.H., Yin, W., Huang, X., 2015. Spatial and seasonal patterns in stream water contamination across mountainous watersheds: Linkage with landscape characteristics. J. Hydrol. 523, 398-408.

Antunes, I.M.H.R., Albuquerque, M.T.D., Oliveira, S.F., Sánz, G., 2018. Predictive scenarios for surface water quality simulation – a watershed case study. Catena 170, 283-289.

APA - Agência Portuguesa do Ambiente, 2015. Plano de Gestão da Região Hidrografica do Cávado, Ave e Leça (RH2), Parte 2 - Caracterização e diagnóstico da região hidrográfica, 273 p.

Brás, A.F.S., 2018. Avaliação dos riscos ambientais e qualidade da água numa bacia hidrográfica – caso de estudo no rio Vizela (Norte de Portugal). Unpublished M Sc Thesis, Mestrado em Tecnologias do Ambiente, Universidade do Minho, 62 p.

Câmara Municipal de Vizela, 2018. Análises microbiológicas de 2012 a 2017 de Escherichia coli e enterococos intestinais. Relatórios não publicados.

Diário da República, 2007. Decreto-Lei n.º 306/2007 - Estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Série I, 5747 - 5765

Diário da República, 2012. Decreto-Lei n.º 113/2012 - Estabelece o regime de identificação, gestão, monitorização e classificação da qualidade das águas balneares. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Série I, 2715 – 2726.

Pratt, B., Chang, H. 2012. Effects of land cover, topography, and built structure on seasonal water quality at multiple spatial scales. J. Haz. Mat. 209–210, 48-58.

Silva, P.J., 2004. A Gestão de águas subterrâneas num SIG. Unpublished M Sc Thesis, Mestrado em Tecnologias do Ambiente, Universidade do Porto, 85 p.

Soares, H., Boaventura, R., Machado, A., Esteves da Silva, J., 1999. Sediments as monitors of heavy metal contamination on the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. Environm. Pol. 105, 311-323.

Vasconcelos, A.S., 2015. Estudo da qualidade da água do Rio Ave: relevância da relação entre indicadores mircrobiológicos, macroinvertebrados e parâmetros físico-químicos. Unpublished M Sc Thesis, Mestrado em Biologia e Gestão da Qualidade de Água, Universidade do Porto, 162 p.

Calidad de las aguas de los acuíferos carbonatados de España

Groundwater quality of carbonated aquifers of Spain

Luque, J.A.[1]*, Giménez-Forcada, E.[2], Pardo, E.[3], Jiménez, J.[1], Grima, J.[4]

[1] Instituto Geológico y Minero de España. Urb. Alcázar del Genil 4, edf. Zulema bajo. 18006 Granada, España.
[2] Instituto Geológico y Minero de España. Plaza de la Constitución, 1 - Planta 3ª. 37001 Salamanca, España.
[3] Instituto Geológico y Minero de España. Ríos Rosas 23. 28003 Madrid, España.
[4] Instituto Geológico y Minero de España. C/ Cirilo Amorós, 42 – Entreplanta. 46004 Valencia, España.
* ja.luque@igme.es

Resumen: En general, los acuíferos carbonatos en España muestran mucho menos los efectos de las actividades antrópicas que los detríticos. En este sentido, la calidad del agua es mejor, por lo que muchas embotelladoras de agua, y por supuesto puntos de suministro de agua potable, se encuentran en estos acuíferos. Casi el 30% de los puntos de abastecimiento y uso como agua mineral se localiza en en estos acuíferos. En este trabajo se muestra los contenidos de un grupo de elementos traza (As, B, Cd, Mn y Pb) en suelos y aguas subterráneas. Cada uno de ellos supera en un 9%, 1%, 12%, 13% y 72%, respectivamente, el valor parámetrico que establece el RD2003 para las aguas de consumo. Las MASb con abastecimientos de la Cuenca del Duero y sureste son las más afectadas, en este orden, por los elementos estudiados. No obstante, se debe destacar que las redes de observación para los elementos traza son insuficientes. En este sentido, el trabajo presentado no es suficientemente representativo.

Palabras clave: aguas subterráneas, calidad, elementos traza, suelos

Abstract: The carbonated aquifers of Spain show a low level of anthropogenic activity. In this sense, the groundwater quality is better than detritic aquifers. For this reason, a lot of water bottling plants and drinking waters points are located in these aquifers, 30% at least of this kind of facilities. This study show the concentrations of a group of trace elements (As, B, Cd, Mn and Pb) in soil and groundwater. The parametric value for drinking water of these elements is surpassed in 9%, 1%, 12%, 13% and 72% of samples used, respectively, according the RD2003. The groundwater bodies located in Duero basin and sudeast of Spain show the highest concentrations of the trace elements studied. However, it should be noted that the control network is insufficient because there are a lot of point without information about trace elements.

Keywords: Groundwater, quality, trace elements, soil

1. Introducción

Los oligoelementos se encuentran en pequeñas cantidades en el organismo y son indispensables para la vida aunque en algunos casos se desconoce la función de los mismos. Tanto el exceso como la carencia puede producir graves trastornos en nuestro organismo y, en algunos casos, también se comportan como peligrosos contaminantes. En este trabajo se estudia la presencia de As, B, Cd, Mn y Pb en las masas de agua (MASb) carbonáticas de España peninsular (Fig. 1). Mitchel et al. (2011) analizan los efectos de la exposición de algunos oligoelementos y elementos traza.

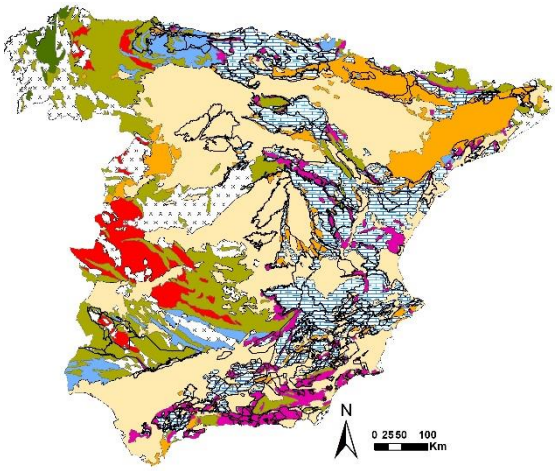


Fig. 1 – Geología simplificada y Masas de Agua Subterráneas de naturaleza carbonatada (modificado de IGME, 2015).

En nuestro organismo hay cerca de 15 mg de **As**, indispensable en la síntesis de los aminoácidos; sin embargo, en su forma inorgánica el As es muy tóxico. La exposición prolongada al arsénico inorgánico, principalmente a través del consumo de agua contaminada o comida preparada con ésta y cultivos alimentarios regados con agua rica en arsénico puede causar intoxicación crónica. Los efectos más característicos son la aparición de lesiones cutáneas y cáncer de piel (WHO, 2018). El **B** tiene propiedades anti-infecciosas e interviene en el metabolismo del calcio. El **Cd** es muy tóxico y está presente en el aire, agua y algunos alimentos. El **Mn** está ligado a la actividad mitocondrial. La carencia afecta al crecimiento y algunas funciones metabólicas, mientras que el exceso produce alteraciones en el sistema nervioso, reproductor, etc. El **Pb** es venenoso y la intoxicación puede generar problemas neuro-psíquicos. Está ligado a la contaminación de diferentes procesos industriales. Puede generar diferentes problemas en la salud (Magesh et al, 2017; Kumar et al, 2017, entre otros).

2. Caso de estudio y metogoloía

Se ha utilizado la base de datos geoquímica de España (Locutura-Rupérez et al. 2012) y la base de datos de calidad de aguas subterráneas del MAGRAMA desde el año 2000 al 2013. La Tabla 1 muestra la estadística de los valores estimados en mg/kg mediante métodos geoestadísticos (Goovaerts, 1999; Chilè and Delfiner, 1999), 28979 bloques de estimación de 2km x 2km. La Tabla 2 muestra los estadísticos de los datos de calidad de las muestras de aguas subterráneas expresados en mg/L.

Tab. 1 – Estadísticos de los valores estimados en el suelo (mg/kg).

	As	B	Cd	Mn	Pb
Min	0.11	0.95	0.01	15.99	2.49
Max	268.84	164.63	4.76	5026.90	2050.22
Media	7.47	10.73	0.15	365.00	20.58
Mediana	7.03	13.25	0.15	359.19	19.82

Tab. 2 – Estadísticos de las muestras de aguas subterráneas (mg/L).

	As	B	Cd	Mn	Pb
ND	1684	2104	781	2105	1080
Min	0.0001	0.0001	0.00001	0.0001	0.0001
Max	140	200	1.99	741	114
Media	0.20	0.62	0.008	1.48	0.25
Median	0.002	0.05	0.001	0.01	0.005

La estimación de los elementos en el suelo se ha realizado mediante métodos geoestadísticos, en concreto, krigeaje ordinario en soporte bloque de 2km por 2km y se ha extraído la información correspondiente a las masas de aguas subterráneas estudiadas mediante las herramientas que ofrece ArcGis. Todos los variogramas teóricos ajustados ha sido esféricos compuestos por tres modelos superpuestos. Se ha utilizado la información original sobre calidad de las masas subterráneas de agua estudiadas.

3. Resultados y discusión

Los mayores contenidos de As en el suelo se concentran en terrenos carboníferos del norte y permo-triásicos del sur (Fig. 2). También se observan en el Cámbrico de Sierra Morena y materiales neógenos de la Cuenca del Duero. Por contra, la mayor parte de los valores de As por encima del valor paramétrico (0.01 mg/L) en el agua, se encuantran en acuíferos con valores intermedios o bajos de As en el suelo de edad Jurásico-Cretácico y Neógeno. Los indicios mineros presentan relación espacial con algunas anomalías obervadas en suelos y aguas del norte, centro y oeste.

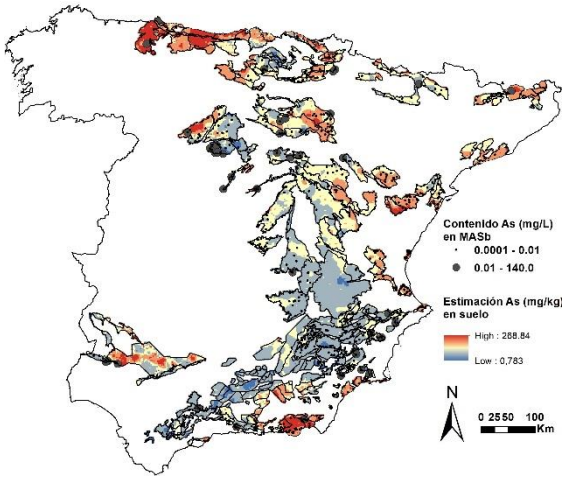


Fig. 2 – Presencia de As en suelo y agua.

Los mayores contenidos de B (Fig. 3) en el suelo se observan en relación con materiales evaporíticos del Trías o carbonatados del Jurásico en contacto con los anteriores. No obstante, los contenidos en B por encima del valor paramétrico (1 mg/L) se sitúan en el sureste y sector central de la Cuenca del Duero, donde los valores de este elemento en el suelo son moderados o bajos. En este caso los terrenos son permotriásicos.

El Cd (Fig. 4) del suelo se concentra en el norte (Cámbrico-Devónico y Carbonífero) y de forma más dispersa en el resto de la zona de trabajo (Jurásico-Cretácico), con excepción de la masa de agua de Sierra Gorda-Zafarraya, que presenta una importante anomalía. También destaca la anomalía de este elemento en los terrenos volcánicos existentes al sur del Campo de Cartagena. En todos los casos, salvo en la MASb Sierra Gorda – Zafarralla, no hay relación entre los contenidos por encima del valor paramétrico del Cd (0.005 mg/L) y las anomalías del suelo pues no se localizan en la misma MASb. Las anomalías en las aguas subterráneas se concentran en la Cuenca del Duero y sureste, principalmente. Sólo hay dos indicios mineros de Cd y no están relacionados con los acuíferos carbonáticos.

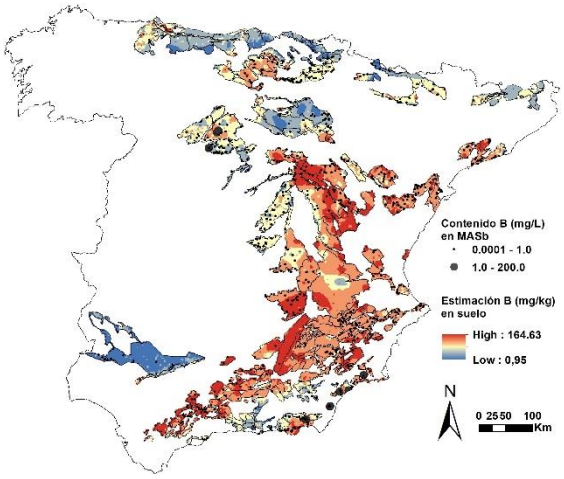


Fig. 3 – Presencia de B en suelo y agua.

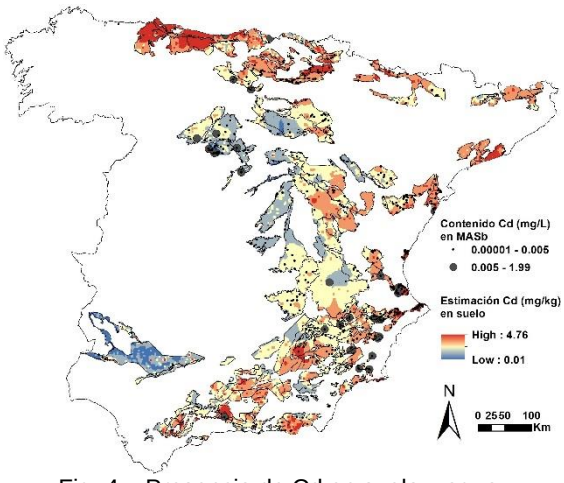


Fig. 4 – Presencia de Cd en suelo y agua.

Las anomalías de Mn (Fig. 5) en el suelo se observan en el norte y oeste y en algunos otros puntos de la zona de trabajo. Todas las masas de agua que muestran concetraciones de Mn por el encima del valor paramétrico (0.05 mg/L), presentan contenidos elevados de este elemento en el suelo pero hay bastante MASb con anomalías de Mn en el agua que sólo muestran contenidos en el suelos moderados o bajos. En conjunto, hay numerosas MASb con anomalías de Mn en el agua. En general, la relación espacial

entre indicios mineros de este elemento y las anomalías observadas es modera-baja, salvo en el norte. Por último, las anomalías de Pb (Fig. 6) en el suelo se concentran, principalmente, en la mitad sur (carbonatdos del Trías) y, en menor medida, en el norte. En todos los casos anteriores se encuentran valores de Pb en el agua por encima del valor paramétrico (0.001 mg/L). No obstante, hay gran cantidad de anomalías en el agua en la mitad este y la zona central de la Cuenca del Duero que los contenidos de Pb en el suelo son bajos y tampoco existen indicios mineros próximos.

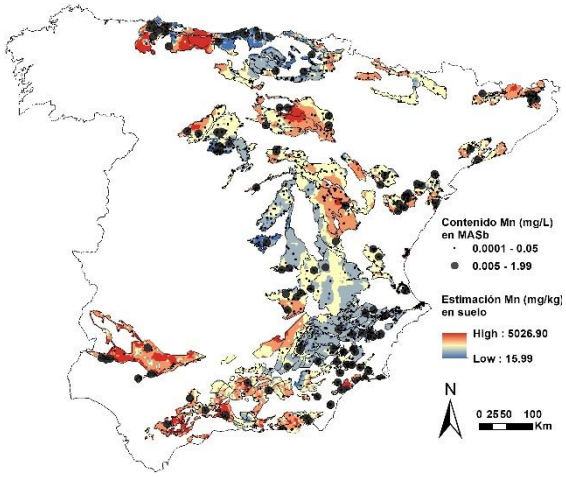


Fig. 5 – Presencia de Mn en suelo y agua.

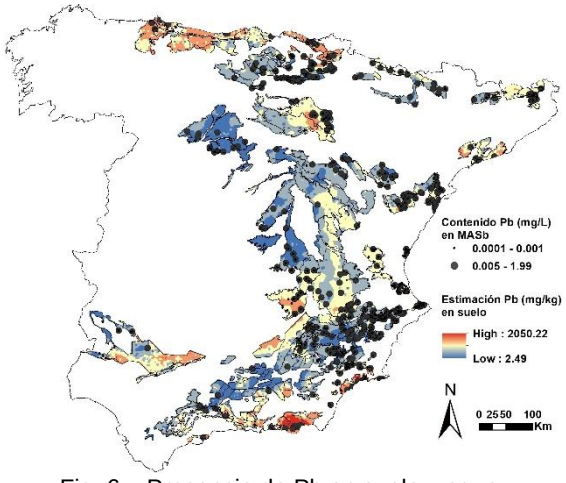


Fig. 6 – Presencia de Pb en suelo y agua.

4. Conclusiones

Un buen conocimiento de la composición de los suelos y los recursos hídricos debe ser prioritario para prevenir la aparición o conocer problemas relacionados con la salud humana. Para ello se deberían extender las redes de control de las aguas subterráneas haciendo especial énfasis en aquellos elementos conocidos y necesarios para el funcionamiento de las funciones del organismo.

Debe analizarse con mayor detalle el impacto de la minería y la influencia de los flujos de agua que circulan a mayor profundidad en los acuíferos. Igualmente, la profundidad a la que se capta el agua puede favorecer la presencia de concentraciones elevadas de algunos elementos traza.

Los volúmenes explotados tanto en los acuíferos estudiadas como en los detríticos conectados con los primeros, deben tenerse en cuenta por la afección diferida que pueden ocasionar.

La combinación entre métodos geoestadísticos y las herramientas de proceso y análisis que ofrecen los SIG, es muy adecuada en el contexto de este tipo de estudios.

Agradecimentos

Este trabajo fue financiado por el proyecto SOILWATER del Instituto Geológico y Mineros de España y con el apoyo del proyecto KARSTCLIMA CGL2015-71510-R (Ministerio de Economía, Industria y Competitividad of Spain). España (IGME). También ha sido apoyado por el proyecto HOVER.

Referencias

Chilès, J.P., Delfiner P., 1999. Geostatistics: modeling spatial uncertainty. John Wiley and Sons. Toronto, 720 p.

Goovaerts, P., 1999. Geoestatistics in soil science: state of the art and perspectives. Geoderma 89–1: 1–45.

IGME, 2015. http://info.igme.es/cartografia/, Oct 2015.

Kumar, M., Ramanathan, A.L., Tripathi, R., Farswan, S., Kumar, D., Bhattacharya, P., 2017. A study of trace element contamination using multivariate statisticaltechniques and health risk assessment in groundwater of Chhaprola industrial area, Gautam Buddha Nagar, Uttar Pradesh, India. Chemosphere 166, 135-145.

Mitchel, E., Friebie, S., Sarkar, B. 2011. Exposure to multiple metals from groundwater-a global crisis: Geology, climate change, health effects, testing, and mitigation. Metallomics 3 (9), 874-908.

Locutura Rupérez, J., Bel-lan Ballester, A., García-Cortés, A. y Martínez Romero, S., 2012. Atlas Geoquímico de España. Madrid, 592 pp.

World Health Organization (2018). https://www.who.int/topics/arsenic/es/ (Consultado 10/5/2019).

Biometalurgia: biolixiviación de cobre de escorias pirometalúrgicas mediante consorcios de bacterias quimiolitotrofas hiperacidófilas

Biometallurgy: biolixiviation of copper from pyrometallurgical slag by hiperacidophilic, quimiolithotrophic bacteria.

Borrego, P.[1], Bacedoni, M.[2], Moreno-Ventas, I.B.[2], Córdoba, F.[1*]

[1] Department of Integrated Sciences. Faculty of Experimental Sciences. University of Huelva, 21071 Huelva (España)
[2] Department of Earth Sciences, Faculty of Experimental Sciences. University of Huelva, 21071 Huelva (España).
* fcordoba@uhu.es

Resumen: Los procesos industriales de obtención de cobre a partir de sulfuros metálicos generan un residuo, considerado como inerte, de escorias pirometalúrgicas. La escoria de cobre está formada por una matriz de fayalita y magnetita en los que quedan encapsulados restos de sulfuros metálicos. Aunque de difícil tratamiento, las escorias pirometalúrgicas representan una fuente potencial para la recuperación de cobre usando métodos no convencionales. Para estos casos, el uso de consorcios de bacterias quimiolitotrofas, aerobias, oxidantes de hierro, aisladas de ríos afectados por AMD de la falja pirítica ibérica, es un procedimiento relativamente sencillo, y de bajo coste, para recuperar en solución el cobre contenido en las escorias. En esta comunicación se muestra que en un medio líquido que contiene escorias y que se inocula con bacterias oxidantes de hierro, la actividad bacteriana genera la liberación de cobre al medio a la vez que se produce la degradación de las escorias.

Palabras clave: Biometalurgia, Escorias pirometalúrgicas, Drenaje Ácido de Minas, Faja Pirítica Ibérica, Bacterias quimiolitotrofas

Abstract: The industrial processes for obtaining copper from metal sulphides generate a waste, considered as inert, of pyrometallurgical slag. The copper slag is formed by a matrix of fayalite and magnetite in which metal sulfides remain encapsulated. Although difficult to treat, pyrometallurgical slag represents a potential source for copper recovery using unconventional methods. For these cases, the use of consortia of chemolithotrophic, aerobic, iron oxidizing bacteria, isolated from rivers affected by AMD from the Iberian Pyrite Belt, is a relatively simple and low cost method to recover the copper contained in the slag. In this communication a liquid medium containing pyrometallurgical slag was inoculated with iron oxidizing bacteria. After, 14-28 d of incubarion, the bacterial activity generates the release of copper into the medium while the degradation of the slag occurs.

Keywords: Biometallurgy, Pyrometallurgical slag, Acid Mine Drainage, Iberian Pyritic Belt, Quimiolithotrophic bacteria

1. Introducción

La Faja Pirítica Ibérica representa la mayor concentración de sulfuros polimetálicos de la Tierra. Durante milenios los minerales de la faja se han extraído y tratado esencialmente para obtener cobre y otros metales de interés. Lamentablemente, las labores mineras tradicionales han generado un extraordinario problema ambiental derivado de la oxidación natural de la pirita y otros sulfuros metálicos presentes en las numerosas escombreras y balsas de lodos en el sudoeste de la península ibérica. Este problema ambiental, denominado Drenaje Ácido de Minas (AMD), es el resultado de complejos procesos de oxidación del Fe(II) y del S, con la consiguiente generación de H^+, cuando los sulfuros se ponen en contacto con el oxígeno atmosférico y el agua de lluvia. El resultado es la presencia de numerosos ríos afectados por AMD, que se caracterizan por sus aguas muy ácidas (pH ≈ 2) de color rojizo, debido a la presencia de Fe(III) y de una variedad de metales, algunos tóxicos, que son transportados hacia la desembocadura de los ríos afectados por procesos de oxidación y lixiviación (Borrego et al., 1999; Nieto et al., 2007) (Fig. 1).

Fig. 1 – Aspecto típico de un río afectado por AMD (Ribera de Agustín, Huelva)

Sin embargo, la comprensión de estos fenómenos puede representar una oportunidad cuando se trata de recuperar metales de restos derivados de la actividad industrial. En efecto, el AMD es causado por oxidación de sulfuros metálicos donde el catalizador principal es el hierro férrico que se genera esencialmente por la actividad de un grupo de bacterias extremófilas cuyo metabolismo se basa en la reducción del CO_2 y N_2 fijados mediante procesos biológicos, utilizando como poder reductor los electrones procedentes de los sulfuros metálicos. Se trata por tanto de bacterias quimioautodiazolitotrofas, muy abudantes en los ríos ácidos de la faja pirítica.

En la actualidad, la actividad industrial derivada de la extracción de sulfuros metálicos procedentes de la Faja Pirítica con objeto de obtener cobre y otros metales ha sufrido una profunda transformación, siendo más eficaz en términos de productividad, reducción de costes e impacto ambiental. Sin embargo, es irremediable que una pequeña fracción residual, denominada escoria, se produzca como resultado de los procesos pirometalúrgicos. La escoria de cobre contiene principalmente óxidos de hierro, silicio y aluminio; a nivel mineralógico está formada por una matriz vítrea de fayalita y magnetita en las que quedan encapsulados restos de sulfuros metálicos, de difícil recuperación pero estimables por la presencia significativa de metales de interés comercial (Gorai et al., 2003; Nowinska et al., 2014)

En esta comunicación se muestra que estas escorias pueden ser tratadas en el laboratorio con consorcios bacterianos obtenidos de aguas ácidas, lo que permite recuperar un porcentaje significativo del cobre que contienen.

2. Materiales y Métodos

Se han empleado escorias de cobre, cedidas por la compañía Atlantic Copper S.L.U. Las escorias recuperadas a la salida del horno flash están formadas por fayalita y magnetita (en proporciones variables que dependen de la presión parcial de oxígeno del proceso). Además contienen pequeños gránulos esféricos de sulfuro de cobre y sulfuro de hierro. Las escorias constituyen un residuo del proceso y su contenido de cobre es considerado como pérdida metalúrgica. El aspecto y la composición de las escorias se muestra en la Figura 2.

En el laboratorio, las escorias se utilizaron como fuente de hierro de consorcios bacterianos obtenidos de la Ribera de Agustín (Fig. 1; 37°32'48.6" N, 7°04'55.8"

O), un río afectado por AMD, procedente del filón norte de las minas de Tharsis (Huelva, España). Los consorcios se obtuvieron de la superficie de las aguas cuyas características fueron: pH 2,1; conductividad 4441 μS/cm; TDS 2221 mg/l y potencial redox de 468. Las especies bacterianas predominantes son presumiblemente *Acidithiobacillus ferro-oxidans* y *Leptopirillum ferrooxidans*, bacterias quimiolitrotrofas aerobias oxidantes de hierro y/o azufre.

Cu	Fe	Fe_3O_4	SiO_2	Al	Ca	K	Mg	Na
1,30	44,93	13,63	29,58	1,68	0,94	0,48	0,40	0,07

Fig. 2 – Composición química y aspecto de las escorias de cobre empleadas en este trabajo

En medio liquido 9K se cultivaron con agitación permanente, a 30ºC, los inóculos bacterianos (proporción 10% v/v) usando como fuente de hierro exclusivamente las escorias (2% p/v). En algunos casos, el medio se suplementó con azufre elemental (S). El pH inicial se fijó en 2,5. Las bacterias habían sido adaptadas previamente mediante su cultivo en medio líquido suplementado con hierro (II), comprobándose su capacidad oxidante (Fig. 3).

A lo largo de 14-28 días se monitorizaron los cambios de pH, conductividad, potencial redox (usando un analizador multi-paramétrico Hanna) y la proporción Fe(II)/Fe(III) mediante el método de la ortofenantrolina. Finalmente, en el medio líquido se analizaron el hierro y el cobre, entre otros elementos. Mediante ICP-OES y se observó el aspecto de las escorias usando SEM y EPMA. Como control se utilizaron inoculados esterilizados mediante filtración (poro 0,2 μm).

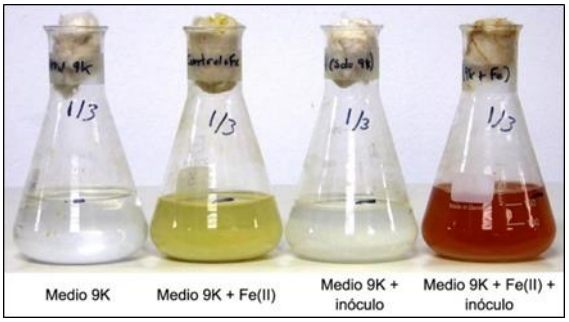


Fig. 3 – Aspecto de los cultivos en medio 9K ± hierro (II) inoculados con consorcios bacterianos tras 5 días de cultivo a 30ºC con agitación permanente

3. Resultados

Tras el periodo de incubación, se registraron unos cambios notables en el medio de cultivo y en las propias escorias. En primer lugar, el valor de pH descendió, como cabe esperar durante el proceso de oxidación catalizado por bacterias quimiolitotrofas. Simultáneamente la conductividad aumentó a medida que se fue produciendo la lixiviación. Y el potencial redox se hizo más oxidante, al ir oxidándose el hierro. Entre tanto el cobre y el hierro, procedente de las escorias, aumentaron su concentración en el medio de cultivo (Tab. 1).

Es notable el extraordinario cambio de la proporción el Fe^{2+}/Fe^{3+} lo que demuestra que las bacterias han causado la oxidación del hierro contenido en las escorias (Fig. 4).

Tab. 1 – Concentración de hierro y cobre, y variación del pH, conductividad y potencial redox en cultivos líquidos de escorias en presencia de inóculos bacterianos de aguas ácidas

Parámetros	Control	Inoculado	Δ%
Cobre	2,8	43,3	1446
Hierro	168,0	735,5	338
pH	4,02	2,09	-48
Conductividad	8,24	11,17	36
Potencial Redox	207	633	206

Por otra parte, y dado que las escorias son la única fuente de hierro y cobre, es evidente que los metales medidos en el medio proceden de las escorias (el inóculo de las muestras sólo aportó 0,02 mg/l de hierro). Por tanto, cabía esperar que las escorias hubieran disminuido su tamaño y que estuvieran erosionadas por acción de las bacterias, como se pudo comprobar mediante análisis microscópico (Fig. 5).

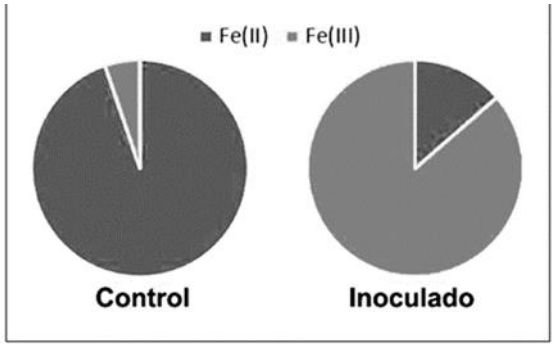


Fig. 4 – Cambios en la proporción Fe(II)/Fe(III) tras 14 días de cultivo líquido de escorias en presencia o ausencia de bacerias quimiolitotrofas.

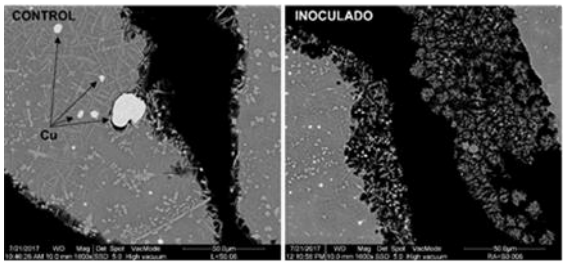


Fig. 5 – Imagen de SEM de las escorias tratadas en medio liquido sin bacterias (control) o con bacterias (inoculado)

4. Conclusiones

El consorcio de bacterias quimilitótrofas acidófilas, obtenidas de la Ribera de Agustín, un río afectado por AMD en la provincia de Huelva, posee la capacidad de lixiviar los metales de las escorias de cobre. En este trabajo se ha obtenido un porcentaje de lixiviación del cobre de hasta el 27%, lo que aún no supone un rendimiento óptimo pero si la constatación de las posibilidades de la microbiota de los ecosistemas de aguas ácidas, que en la Faja Pirítica se desarrollan de forma natural.

Hay que hacer especial hincapié en la capacidad que han demostrado estos organismos para desarrollarse directamente sobre la escoria sin necesidad de ningún otro compuesto que sirva como fuente de energía. En otro sentido, este procedimiento evidencia la importancia de tratar la escoria de cobre (u otros materiales residuales) para eliminar los metales pesados que contiene antes de exponer estos materiales al medio ambiente. En cualquiera de los dos sentidos, el procedimiento empleado se incluye entre aquéllos que contribuyen al desarrollo de la llamada economía circular, en tanto un residuo industrial representa una fuente potencial de recuperación de metales de interés comercial.

Referencias

Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L., Grande, J.A., 2002. Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). Environ. Geol. 41, 785–796.

Gorai B, Jana RK, Premchand. (2003) Characteristics and utilization of copper slag--a review. *Resources, Conservation and Recycling*. 39: 299-313.

Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J., Delvalls, T.A., 2007. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel Rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva estuary. Environ. Int. 33, 445–455.

Nowinska, K., Adamczyk, Z., Melaniuk-Wolny, E. (2014). Pyrometallurgical slags as a potential source of selected metals recovery. Metabk 53, 577-580.

Aplicación de las redes neuronales a la clasificacion hidroquimica de aguas residuales de una depuradora

Application of neural networks to the hydrochemical classification of wastewater from a sewage treatment plant

Anes Garcia, N.[1]*, Marqués Sierra, A.L. [2]

[1] Elmac Ingeniería Ap correos 6076. 33203 Gijón. España. ORCID: 0000-0002-9075-1603
[2] Escuela de Ingenieria de Minas, Energia y Materiales de Oviedo. C/ Independencia 13, 332004 Oviedo. España. ORCID: 0000-0003-4665-4491
* noeanes@gmail.com

Resumen: Las nuevas técnicas de machine learnig permiten a las ingenierias ahorrar horas de trabajo para mejorar los procesos de diseño con un bajo coste. En este trabajo se explora el potencial de las redes neuranales de Kohonen para el prediseño de plantas de tratamiento de aguas residuales compactas, partiendo de datos de una planta en funcionamiento en la que se han ido realizando análisis de los datos del influente y se pretende estimar los datos del elfuente de las nuevas plantas a partir de esta red.

Palavras-chave: machine learning, aguas residuales, red neuronal

Abstract: The new techniques of machine learnig allow engineers to save hours of work to improve design processes at a low cost. This paper explores the potential of Kohonen neural networks for the design of compact wastewater treatment plants, based on data from an operating plant in which influent data analysis has been carried out and it is intended to estimate the data of the elfuente of the new plants from this network.

Keywords: machine learning, waste watewr, neural network

1. Introduccion

A la hora de diseñar un proceso de depuración este se basa en los resultados analíticos de una muestra de agua estándar para la población en estudio, pero una muestra puntual no permite predecir el resultado que obtendremos con el proceso diseñado. Esto es importante dado que con los procesos de depuración de aguas residuales tratamos de logran que el efluente obtenido este por debajo de los valores marcados por la legislación el mayor numero de días posibles.

Para estudiar adecuadamente la eficiencia del proceso una herramienta si se dispone de datos suficientes de plantas de tratamiento en funcionamiento para poblaciones similares es el uso de técnicas de machine learning.

En este trabajo exploraremos el potencial de estas técnicas para el agrupamiento previo de los resultados de una planta de tratamiento en funcionamiento para obtener una red neuronal entrenada para el dieño de otras plantas en el futuro.

2. Redes neuronales de Kohonen

La clasificación de la hidroquímica inicial de las aguas residuales a la entrada de una depurado es un factor importante a la hora de poder comparar la eficiencia en el rendimiento de los procesos de depuración en la misma. Partiendo de los datos hidroquímicos en una depuradora para 20.000 habitantes equivalentes para el periodo 2004-2016, en la tabla 1 se muestran los valores medios de los datos usados en este trabajo, se ha realizado un análisis mediante redes neuronales para la clasificación de las aguas; el objetivo buscado es obtener una red neuronal entrenada que nos permita estimar los posibles valores hidroquímicos de cara a diseñar nuevos procesos de depuración para poblaciones equivalentes. Para conseguir el obtetivo propuesto se ha optado por la realización de una red neural de Kohonen.

Una red de Kohonen o Self Organizing Maps (SOM) es una técnica de agrupación y visualización de datos basada en redes neuronales (Kohonen, 2001). SOM es, por lo tanto, un tipo de red neuronal artificial (ANN) que se entrena mediante técnicas de aprendizaje no supervisado generando como salida una representación discreta de baja dimensión (típicamente bidimensional) del espacio de entrada de las muestras. Se trata de un método para la reducción de dimensionalidad. Los mapas autoorganizados difieren de otras redes neuronales artificiales, ya que aplican el aprendizaje competitivo en oposición al aprendizaje de corrección de errores, y en el sentido de que usan una función de vecindad para preservar las propiedades topológicas del espacio de entrada (Kohonen, 2001).

Los pasos en un SOM comienzan con la inicialización de los vectores de peso y a partir de ahí, se selecciona el vector de una muestra al azar y se busca en el mapa de vectores de peso para encontrar qué peso representa mejor esa muestra. Al igual que con otros tipos de agrupamiento basado en centroides, el objetivo es encontrar un conjunto de centroides (vector principal) y asignar a cada objeto del conjunto de datos el centroide que proporciona la mejor aproximación de ese objeto. En la terminología de redes neuronales, hay una neurona asociada con cada centroide (Tan et al, 2005).

Tab. 1 – Valores medios de la serie 2004-2016

COLOR	TURBIDEZ	TDS
30.616	29.192	70
T	PH	CE
21.255	7.769	90.975
ALCALINIDAD	DUREZA	INDICE SAT
42.006	41.413	-0.8039
Na	Ca	Mg
6.168	8.839	4.697
K	Fe	HCO3
1.454	1620.8403	50.3
CO3	Cl	SO4
4.5	12.445	1.671
NO3	NO2	F
1.438	0.0279	0.0899
As		
3.382		

Al igual que con K-means, los datos se procesan de uno en uno y se actualiza el centroide más cercano. A diferencia de K-means, SOM impone un orden topográfico en los centroides y los centroides cercanos

también se actualizan. El procesamiento de puntos continúa hasta que se alcanza un límite predeterminado o los centroides no cambian mucho. El resultado final de la técnica SOM es un conjunto de centroides que definen de manera implícita los grupos. Cada grupo consta de los puntos más cercanos a un centroide particular (Tan et al, 2005).

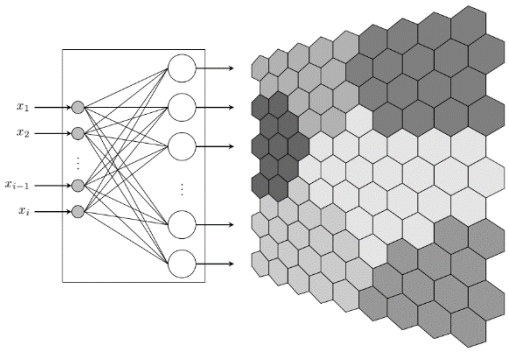


Fig. 1 – Red neuronal de Kohonen (SOM) (Tan et al, 2005).

El número de neuronas optimo se determina de acuerdo con la formula propuesta por Tian et al (2014):

$$N=5M^{1/2}$$

Donde M es el número de muestras y N el numero de Neuroras.

SOM es una técnica de agrupación en clúster que impone relaciones de vecindad en los centroides agrupados resultantes, ver Figura 1. Debido a esto, los grupos que son vecinos están más relacionados entre sí que los grupos que no lo son. Tales relaciones facilitan la interpretación y visualización de los resultados del agrupamiento. De hecho, este aspecto de SOM se ha explotado en muchas áreas (Tan et al, 2005). Estas predicciones son la base para el estudio de los posibles usos del agua depurada o el diseño de los tratamientos necesarios para su posterior vertido.

Para la realización de la red neuronal de Kohonen se ha usado el paquete R con la librería SOM; El diseño de la red neuronal se compone de 2x4 neuronas hexagonales. Se ha partido de un entrenamiento de la red neuronal de 10.000 iteraciones hasta lograr que la red aprenda adecuadamente. El resultado es un mapa de ocho neuronas donde cada neurona contiene el número de muestras que poseen las características que definen el centride de dicha neurona. Las representaciones graficas que podemos realizar con el paquete SOM son varias, desde la U-Matrix (unified distance matrix) donde se representa el "agrupamiento visual" de las muestras en estudio, hasta el Mapa de componentes del SOM donde se representan los vectores propios de cada neurona.

En la Figura 2 se muestra el mapa de calor resultante para cada elemento en estudio y la U-Matrix. Se aprecia que los tonos más fríos (azules) muestran mayor proximidad entre las variables en estudio, es decir las muestras que entran en esas neuronas son mucho mas parecidas entre si que las que forman parte de las neuronas con colores mas cálidos (Rojos y naranjas).

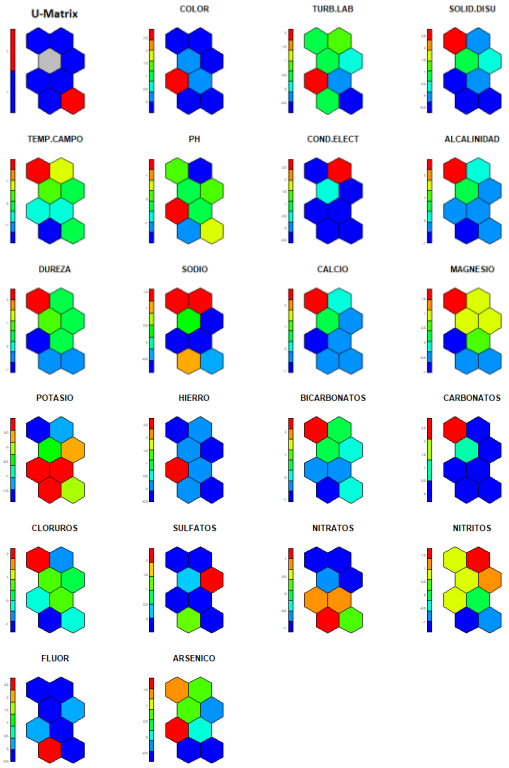


Fig. 2 – Mapa de calor de las muestras de la base de datos.

Dicho de otra forma, podemos ver tres regiones, una de color azul que se corresponde con valores bajos en el U-Matrix y, por lo tanto, a agrupaciones muy cercanas en los datos. Estas regiones están separadas por colores más claros hasta el rojo brillante, que corresponden a separaciones entre los grupos, es decir las muestras en estas neuronas están muy distantes entre ellas y por tanto no son tan

similares entre ellas como las que se encuentran en las neuronas mas frias.
La representaciond de cada uno de los elementos en estudio (pH, color, etc.) muestra patrones caracteristicos para cada uno de ellos. Fluor, sulfatos y carbonatos muestran patrones análogos donde se aprecian regiones mas frias amplias que nos indica que las muestras en estas regiones están muy próximas entre si (patrones similares en cuanto a las características químicas); de modo similar se aprecian similitudes entre la dureza y el magnesio donde los patrones son análogos.
Después de realizar este análisis exploratorio de las variables en estudio se ha procedido a un agrupamiento cluster, se han agrupado en tres familias de características similares asigando el corte en grupos en función de la distancia Ward. El resultado obtenido se muestra en la Figura 3.

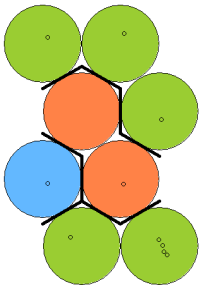


Fig. 3 – Clustering de la red neuronal de Kohonen

Se puede apreciar que el agrupamiento clusrter coincide con la distribución del agrupamiento del factor color en el análisis de el agua residual al inicio del tratamiento. Esto es debido a que un factor importante a la hora de definir el color es el contenido en materia organica y nutrientes, junto con lo solidos disuelto. Se trata pues de un componente agrupado, y nos permite validar el comportamiento del agrupamiento.

3. Conclusión

Esta red neuronal de Kohonen estrenada puede ser usada para predecir los reultados que se obtendrá en el efluente. Para ello se debera ingresar los datos hidroquímicos de la nueva planta dentro de la red neuronal y analizando la neurona que corresponde a cada una de las muestras nuevas ingresadas en la red se podrá estimar la calidad del efluente.

Referencias

Kohonen, T. (2001). Self-Organizing Maps. Spinger. 243 p.

Tan, Pang-Ning, Steinbach, Michael and Vipin Kumar, 2005. Introduction to Data Mining. Addison Wesley, 298 p.

Tian, J., Azarian, M. H. and Pecht, M., 2014. Anomaly Detection Using Self-Organizing Maps-Based K-Nearest Neighbor Algorithm. In European Conference of the Prognostics and Health Management Society 2014, Pp 1-9.

Geoquímica e Reabilitação Ambiental

Geoquímica y Rehabilitación Ambiental

Apresentações Orais | Presentaciones Orales

El problema ambiental del manejo de carbón y materiales relacionados durante más de 150 años en la costa asturiana (NO de España): El caso de la Playa de San Lorenzo.

The environmental problem of handling coal and related materials for more than 150 years on the Asturian Coast (NW Spain): The San Lorenzo Beach case.

Tomillo, P.[1], Suárez-Ruiz, I. *[1], Díaz-Somoano, M.[1], Ribeiro, J.[2], Luis, D.

[1] Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC). Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, Spain.
[2] Instituto de Ciências de Terra – Polo do Porto e Dpto. Ciências da Terra, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal.
* isruiz@incar.csic.es

Resumen: El manejo de grandes volúmenes de carbón y otros materiales relacionados durante más de 150 años han generado un alto nivel de contaminación, como es el caso de algunas áreas de Asturias (NO España). Este trabajo es un estudio petrográfico y geoquímico de las manchas negras que aparecen periódicamente en la playa de San Lorenzo (Gijón, España). Se muestrearon esas manchas negras entre abril y mayo de 2018 y abril de 2019. La petrografía orgánica permitió cuantificar los diferentes tipos de partículas orgánicas (carbón, coque de carbón, coque de petróleo, inquemados de carbón, partículas alteradas térmicamente y grafito) y el rango de los carbones presentes en las muestras. Los elementos mayoritarios y trazas de interés fueron determinados por Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-ES/MS). Los resultados obtenidos mostraron que elementos como el As, Cu, Hg, Li, Pb, Sb, Se, Sr, V, Y y Zn están presentes en concentraciones más altas por comparación con las concentraciones descritas para los carbones bituminosos y antracitas, e incluso con respecto a las concentraciones descritas para la corteza continental en el caso del Re e Y (Tomillo, 2019). Teniendo en cuenta que la ciudad de Gijón y sus playas están rodeadas por una mina de carbón, una empresa siderúrgica, una central eléctrica de carbón, un parque de carbones,etc., y de El Musel (mayor puerto granelero de España) se sugieren como origen de los materiales que conforman las manchas negras todas las actividades industriales desarrolladas en estas instalaciones.

Palabras clave: España, Gijón, Playa San Lorenzo, Manchas negras, Carbón, Petrografía orgánica, Geoquímica inorgánica, Impacto ambiental

Abstract: Activities related with the management of coal and other related materials for more than 150 years have generated a high level of pollution in some areas of the Asturias (NW Spain). This work contains a petrographic and inorganic geochemical study of the periodic occurrence of black stains on the San Lorenzo beach (Gijon, Spain). With this aim, a set of samples were taken from the occurrences of black stains among April-May 2018, and April 2019. Organic petrography techniques allowed the different types of organic particles (coal, coal coke, pet coke, chars, thermally altered particles and graphite) to be quantified and the rank of the coals present in the samples to be established. Major and trace elements of interest were determined by Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-ES/MS) for ultratrace element analysis . The results obtained showed that some elements such as As, Cu, Hg, Li, Pb, Sb, Se, Sr, V, Y, and Zn are present in the black stains in higher concentrations than those described for the Worldwide hard coals (WCC), and the upper continental crust (UCC) in the case of Re and Y (Tomillo, 2019). Taking into account that Gijon town and its beaches are surrounded by a coal mine, a steel company, a coal power plant, a coal park, etc., and El Musel, which is the largest bulk seaport in Spain, it is probable that these are the sources for the materials that form the black stains resulting from the continuous industrial activity carried out at those facilities.

Keywords: Spain, Gijon, San Lorenzo beach, Black stains, Coal, Organic Petrography, Inorganic geochemistry, Environmental impact

1. Introduction

The extensive activity of coal management (involving mining, transport, storage and conversion processes such as combustion and carbonization) and other related materials have generated a high level of pollution of all kinds and left behind natural environments (soils, rivers, seas, beaches, etc...) highly contaminated by organic particulates, mainly coal. This is the case of some areas of Asturias (NW Spain) in which activities related to coal started more than 150 years ago.

Accordingly, the present work provides a petrological and geochemical research study of the continuous occurrences of black stains (Fig. 1) commonly assigned to coal in the San Lorenzo Beach in Gijon. The town of Gijon and its beaches are surrounded by a coal mine, a steel company, a coal power plant, a coal park, a cement plant, and El Musel which is the largest bulk seaport in Spain managing over ~10 million tons of coal and other related products per year (Port Authority of Gijon 2018, 2019).

Fig. 1 – Dust storms and black stains at the San Lorenzo Beach in Gijon (NW Spain).

2. Methodology

Twenty-seven samples were taken from the black stains on San Lorenzo Beach. The samples were cleaned and dried and then dry sieved using sieves with mesh openings of 3.15, 2.0, 1.0 and 0.5 mm in diameter. The samples were prepared for petrographic analyses (vitrinite reflectance measurements, reflectance distributions and point counting analysis) in accordance with the corresponding ISO standards. For the inorganic geochemical analysis all the black particles were manually separated from the beach sand (which was discarded). The major and trace elements contents were determined by ICP-ES/MS at the laboratories of Bureau Veritas Minerals Analysis Lab. (Vancouver, Canada).

3. Results and Conclusions

The granulometric fractions obtained after the sieving of the samples show that the organic particles (mostly coal) tend to be concentrated in the Ø>0.5 mm and the 2> Ø >1 mm fractions. This is consistent for most of the samples. Moreover, coal fragments of greater size (Ø > 3 cm) were also found.

3.1 Organic Petrography:

Several groups of organic particles, in different percentages, were identified, namely coal, coke from coal, petroleum coke, chars, thermally altered particles and graphite. Coal is the predominant component ranging from 90% to 100%. The coal particles in most cases are a blend of coals in which the predominating coal rank is high volatile bituminous coal, in percentages ranging from 21 to 98%, vol., followed by low volatile bituminous coal in percentages from 9 to 57%, vol. of the total coal sample. These fractions are followed by coals in the rank of medium volatile bituminous coal (in percentages of up to 29%, vol.). Anthracites are also present but in low percentages, ranging from traces up to 4%, vol. while sub-bituminous A coals in transition to bituminous coals are very scarce. These different coal percentages show that the coal particles found in the stains on the San Lorenzo beach form a heterogeneous mix of coals with different ranks and petrographic compositions reflecting their different sources and provenance. In terms of coal rank, these blends of coals point to the final destination of the coal supplies: combustion and carbonization both, conversion processes developed in the region.

In addition to coal, the black stains are also made up of coke from coal which may account for ~ 10%, vol. of the total sample being inexistent in others, thermally altered particles in amounts lower than 2%, vol., pet coke (< 1%, vol.) and only in some samples, chars (< 0.5%, vol.) and traces of graphite. The thermally altered particles and chars are probably airborne particles that have been transported over long distances from their sources (e.g., coke ovens and the coal power plant) and deposited in the sea and/or on the beach while the other identified particles can, in

most cases, be related to the activities carried out at the El Musel seaport, the coal park close to the beach, and other related industries in the Gijon area.

3.2 Inorganic Geochemistry:

Taking into consideration the nature of the samples from the black stains and the potential sources of pollution, the inorganic elements (major and trace elements) were determined on some selected samples. The results obtained were compared to the content in these elements in the upper continental crust (UCC) (Rudnik and Gao, 2014), and also compared with the concentrations described for worldwide hard coals (WCC) (Ketris and Yudovich, 2009).

As can be seen in Table 1, when comparing the results obtained in this work with the values for the WCC, some elements display higher concentrations. In other cases, the concentration in some elements is depleted with respect to the same standards. If the comparison is made using the values for the Upper Continental Crust (UCC), the samples are enriched in Mo and Re (Tomillo, 2019).

It is well known that coal can contain trace elements in origin and that the modes of occurrence of these trace elements vary. For the most part, the elements appear as sulphides (Sb, As, Hg, Zn) and mineral accessories like clays (Li, V, Cu). Some are organically bound, like V, As and Sr, while others are inorganically bound to mineral matter, like Mo and Sr. Selenium, may appear in several modes. It can be organically associated or occur inorganically in the form of minerals.

However, even if these trace elements occur naturally in coals, the fact that the samples from the beach display enrichment in elements like Re (which are almost non-existent in nature) and Y and high values in other cases like Hg suggests that the coal present in the black stains on the beach and that has been a long time at sea, might act as a sorbent, concentrating some of these elements through adsorption. On the other hand, depletion in some elements could be due to a leaching process, although proof of this is not available at the moment.

Tab. 1 – Concentration Coefficient (CC) calculated using the ratio between the concentration in the samples and the value for the Worldwide hard coals (WCC).

Elements	**M17**	**M18**	**M19**	**M25**	**M38**
As	1.5	1.3	1.0	0.5	0.9
Cu	1.1	1.2	1.0	0.6	0.7
Hg	2.1	1.2	2.0	1.5	2.8
Li	1.2	1.2	1.0	0.4	0.7
Pb	1.7	1.4	1.3	1.9	1.3
Sb	1.2	1.4	1.1	1.2	1.4
Se	1.1	0.9	0.7	0.8	0.8
Sr	1.1	1.2	1.0	1.7	1.2
V	1.2	1.1	0.9	0.6	0.9
Y	1.0	1.1	0.9	0.8	0.9
Zn	0.9	0.9	1.0	0.6	1.1

According to the Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality (Persaud et al., 1993; Fletcher et al., 2008), some of the samples exceed the Low Effect Level for As, Cu and Hg. These samples fall within the category of clean-to-marginally polluted by these metals.

Akcnowledgements

This work was carried out within the framework of the INCAR-CSIC and the University of Oviedo (Spain) agreement for the practical training of students. The authors acknowledge the funding provided to Institute of Earth Sciences through the contracts UID/GEO/04683/2013 with FCT and COMPETE POCI-01-0145-FEDER-007690.

Some images in Figure 1 were taken with permission from El Comercio newspaper.

References

Fletcher, R., Welsh, P., Fletcher, T., 2008. Guidelines for Identifying, Assessing and Managing Contaminated Sediments in Ontario. Ontario Ministry of the Environment.

Ketris, M.P., Yudovich, Y.E., 2009. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace elements in black shales and coals. Int. J. Coal Geol. 78, 135-148.

Persaud, D., Jaagumagi, R., Hayton, A., 1993. Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario, Ministry of Environment and Energy, Ontario, Canada. 27 pp.

Port authority of Gijon, 2018, 2019. https://www.puertogijon.es/en/port/ (Accessed April 2019).

Rudnick, R.L., Gao, S., 2014. Composition of the Continental Crust. In: Holland, H. and Turekian K. (Eds), Treatise on Geochemistry, 2nd ed., vol 4, pp 1-51.

Tomillo, P., 2019. The Environmental Problem of Coal in the coast of Asturias (NW Spain). Trabajo Fin de Grado. Universidad de Oviedo, Junio 2019, 20 pp.

Evaluación de la contaminación por Hg y As en los suelos del entorno de la mina de La Soterraña (Asturias): Aproximación mediante geoquímica e imágenes dron multiespectrales

Mercury and arsenic soil pollution assessment in the surroundings of La Soterraña mine (Asturias): A geochemical and multispectral imagery camera drone approach.

Boente, C.[1]*, Salgado, L.[1], Colina, A.[1], García, N.[1], Matanzas, N.[1], Forján, R.[1], Baragaño, D.[1], Rodríguez-Valdés, E.[1], Rodríguez Gallego, J.L.[1]

[1] INDUROT and Environmental Technology, Biotechnology and Geochemistry Group, Campus de Mieres, Universidad de Oviedo, 33600, Mieres, Spain
* boentecarlos@uniovi.es

Resumen: La riqueza mineral de mercurio en Asturias ha ocasionado la aparición de varios distritos mineros dedicados a la explotación de este elemento a lo largo de toda la región, cuya extracción fue especialmente intensa durante el período comprendido entre 1940 y 1970. Entonces, la carencia de tecnología extractiva moderna, sumada a la ausencia de legislación medioambiental que obligara a llevar a cabo tanto una extracción y procesamiento de mena sostenible como un plan de restauración, ocasionaron un severo daño en el entorno de estas instalaciones que, hoy en día, aún persiste.
En este trabajo se estudia el entorno de los suelos de la explotación de mercurio de la Soterraña, la segunda más importante de todo el Norte de España. Para ello, se han tomado 92 muestras de suelo elegidas aleatoriamente dentro de un radio de un kilómetro de la instalación. Los análisis multielementales han permitido distinguir Hg y As como principales contaminantes y, mediante krigeado ordinario, se ha podido determinar la distribución de los mismos en todo el área de estudio. La zona más expuesta a la degradación, asociada a una escombrera, se ha estudiado mediante cámara multiespectral aerotransportada. Así, mediante índices de vegetación se han determinado las zonas de mayor estrés vegetal y se ha establecido una correlación con los datos geoquímicos.

Palabras clave: suelo, mercurio, geoestadística, análisis multiespectral, dron

Abstract: Asturian Hg wealth has caused the emergence of different mining districts dedicated to the exploitation of this element across the region, which extraction was especially intense during the period between 1940 and 1970. Thereupon, the absence of modern extraction technology and environmental regulations caused harmful effects on the environment around these factilities that persisting nowadays. Here we studied the surroundings soils of the mercury mine of La Soterraña, the second most important Hg-mine of the North of Spain. To do this, 92 soil samples were gathered randomly within a 1-km radius from the centroid of the facility. Multielemental analysis revealed Hg and As as the principal pollutants and their distribution was determined through ordinary krigiging. Finally, the most exposed area to the degradation of waste stockpiles was studied through airbone multispectral camera. Thus, the areas that suffer more vegetal stress were determined through vegetation indices and it was possible to establish a correlation between these and the geochemical data.

Keywords: soil, mercury, geostatistics, multispectral analysis, drone

1. Introducción

El mercurio es un elemento extremadamente perjudicial para la salud y el medio ambiente. No sólo por su elevada toxicidad incluso a concentraciones muy bajas (sobre todo en su especiación orgánica; metil-/etil-Hg), sino porque, además, tiende a biogmagnificarse y bioacumularse dentro de la cadena alimenticia. Por ello, con la celebración de la Convención de Minamata, en el año 2017, se pretende que el mercurio tenga la consideración que un contaminante tan peligroso merece, y que recobre cierta importancia dentro de los estudios geoquímicos.

Es en respuesta a este llamamiento la razón por la que los entornos de las minas de mercurio asturianas se han comenzado a estudiar exhaustivamente en los últimos últimos años. Tal es el caso de las explotaciones de El Terronal (González-Fernández et al., 2018) o de Caunedo (Boente et al., 2019). Si bien para La Soterraña existen referencias a las que acudir (Loredo et al., 2006), el carácter semivolátil del Hg y la amplia degradación de las instalaciones con el paso del tiempo requieren una actualización de éstas, caracterización que resulta oportuna pues en la parcela se están llevando a cabo en la actualidad acciones de remediación dentro del ámbito del proyecto europeo SUBproducts4LIFE (https://www.unioviedo.es/SUBproducts4LIFE/), y recientemente se han desarrollado también ensayos de fitorremediación (Matanzas et al., 2017).

Además, dada la elevada contaminación del emplazamiento, los procedimientos geoquímicos clásicos para la identificación de la contaminación pueden contrastarse con tecnologías cuyo potencial aún está por descubrir, como es el caso de la teledetección con datos procedentes de drones. Así, este estudio presenta los siguientes objetivos:

a) Conocer el contenido en elementos potencialmente tóxicos en los suelos de la Soterraña y delimitar su extensión y distribución en el radio de un kilómetro mediante krigeado ordinario.

b) Utilizar algoritmos de teledetección para correlacionar los resultados analíticos con el nivel de estrés al que están sometidas las plantas debido a la contaminación.

2. Materiales y métodos

2.1 Area de estudio

Durante su tiempo de operación, las intalaciones de la Soterraña contaban con un doble propósito: El primero, el de la explotación de Hg mediante cámaras y pilares. El depósito es de tipo hidrotermal de baja temperatura, en el que la paragénesis mineral comprende cinabrio, rejalgar y oropimente, con mineralizaciones importantes de arsenopirita, marcasita y pirita alojadas en calizas fracturadas y lutitas (Loredo et al., 2006). La segunda actividad consistía en el tratamiento mineralúrgico tanto de la mena de la propia mina de la Soterraña, como de otras menores situadas en los alrededores (Fig.1).

Los estériles que ambas operaciones generaban eran vertidos de manera indiscriminada en una escombrera. La dispersión mecánica de ésta es, en la actualidad, la principal causa de la distribución de los contaminantes en los alrededores, además de los procesos de oxidación y lixiviación que se generan a partir de la escoria metalúrgica que alberga.

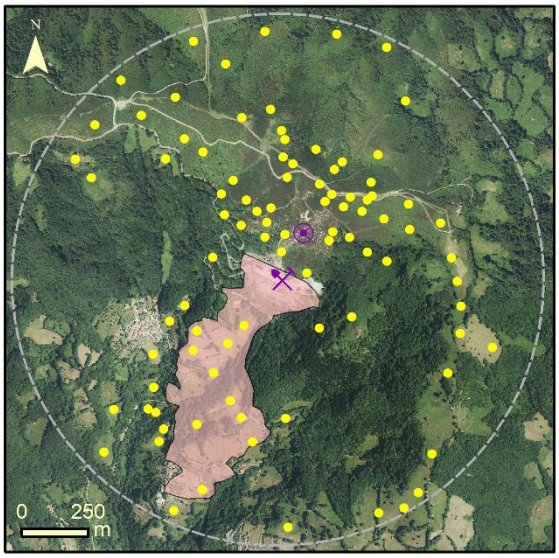


Fig. 1 – Puntos de muestreo (amarillo), mina y chimenea (morado) y zona de vuelo drone (rojo).

2.2 Muestreo, preparación de muestras y determinaciones químicas

Se diseñó un muestreo compuesto por un total de 92 muestras de ubicación aleatoria

dentro de un radio de 1 km desde el centroide de la parcela de la mina, cada una compuesta de cinco fracciones de los primeros 20-25 cm del suelo mediante sonda holandesa Edelman.
El proceso de preparación es el mismo para todas las muestras. Primero, se realizó un tamizado en campo a 20 mm para eliminar la fracción grava. A continuación, fueron secadas a 30ºC en laboratorio para evitar la evaporación de Hg, y cuarteadas para conservar la representatividad. Finalmente, por cada muestra se molió 1 g en mortero de ágata a < 100 µm y se envió a un laboratorio acreditado por la norma ISO 9002 (Actlabs Vancouver), donde mediante ICP-MS se determinaron las concentraciones de Hg, As, Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sr, Te, Th, Ti, Tl, V, W y Zn.

2.3 Análisis geoestadísticos y multiespectrales.

La distribución de Hg y As en los suelos se interpoló mediante krigeado ordinario sobre malla hexagonal, previa transformación logarítmica para lograr la normalidad de los datos y eliminación de extremos por el método de Mahalanobis.
Una zona de aproximadamente 24 ha bajo la escombrera fue cubierta con un vuelo dron (Parrot Bluegrass Fields con cámara multiespectral Sequoia). La resolución espacial del vuelo fue de 0.16 m, y las bandas tomadas fueron: Verde (G), Rojo (R), Borde Rojo (R-Edge) e Infrarrojo Cercano (NIR). Los índices de vegetación CARI 2 y NDVIg permitieron calcular el estrés de las plantas. Éstos se relacionaron mediante correlación de Pearson con los análisis geoquímicos, óptimo para variables continuas.

3. Resultados y discusión

3.1 Estudio geoquímico.

Los análisis han revelado que los elementos Ba, Cu, Pb, Sb y V superaron al menos una vez el Nivel Genérico de Referencia (NGR) (BOPA 2014). Sin embargo, As y Hg destacan como principales contaminantes al superar los NGR para el uso de suelo “Otros Usos” en el 91% y 98% de las muestras del estudio respectivamente.

Además, la estadística descriptiva (Tab. 1) revela que estos dos elementos presentan una gran heterogeneidad en los suelos. Alcanzando picos de 860 ppm de Hg y 9920 de As en ubicaciones próximas a la escombrera, con otras donde ésta desciende en varios órdenes de magnitud.

Tab. 1 – Parámetros estadísticos descriptivos para As y Hg en las 92 muestras de suelo. Se incluyen también los NGR utilizados para As y Hg.

Parámetro	As	Hg
Media (ppm)	429.4	46.2
Coef. variación (%)	251	297
Rango (ppm)	22 – 9920	0.63 - 860
NGR (ppm)	40	1

La distribución de estos elementos en el área de estudio se representa en las Figuras 2 y 3. Para As (Fig. 2), la zona que mayor afección presenta es sobre la mina. Esto podría deberse a liberaciones de As procedente de la chimenea durante el tratamiento de Hg. La dirección preferencial del viento es N/NE.

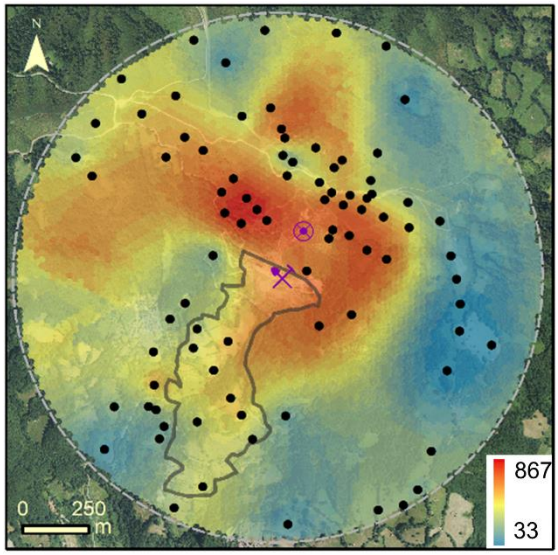


Fig. 2 – Resultados del krigeado ordinario para As (ppm).

Para Hg (Fig. 3) las mayores concentraciones se distribuyen regularmente en un radio de 400 m alrededor de la instalación. El Hg es un elemento más pesado que el As y su movilidad es menor. Por tanto, su dispersión está vinculada a la meteorización de la escombrera, bien química o física, concentrándose más en cotas inferiores a ésta.

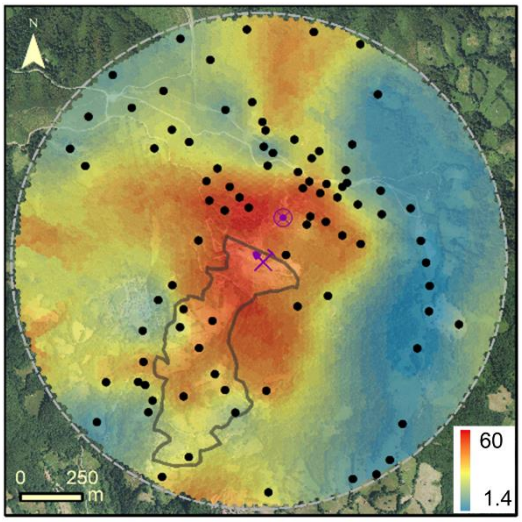


Fig. 3 – Resultados del krigeado ordinario para Hg (ppm).

3.2 Análisis multiespectral.

Para la interpretación de los índices de estrés de vegetación (Fig. 4), la escala de colores determina el nivel de vida de la planta (menor en las tonalidades más rojizas). Así, se puede determinar que las plantas se encuentran más estresadas en las zonas próximas a la escombrera, o dentro del alcance de los lixiviados o la escorrentía superficial que arrastra los contaminantes hacia cotas más inferiores del valle.

Además, se ha contrastado que el índice CARI 2 (Chlorophyll Absorption Ratio Index 2) correlaciona mejor con los valores geoquímicos para el As, manteniendo una correlación logarítmica (creciente) que alcanza una estabilización para las 200 ppm (Coeficiente de Pearson = 0,89), mientras que para el Hg la mejor correlación se obtiene para el índice NDVIg (green-Normalized Difference Vegetation Index) mediante función exponencial (decreciente) cuya estabilización se consigue a las 40 ppm (Coeficiente de Pearson = -0-67). Esto evidencia que en puntos donde la concentración de As y Hg es muy alta, los resultados de los índices de vegetación presentan una fiabilidad alta para el As y aceptable para el Hg.

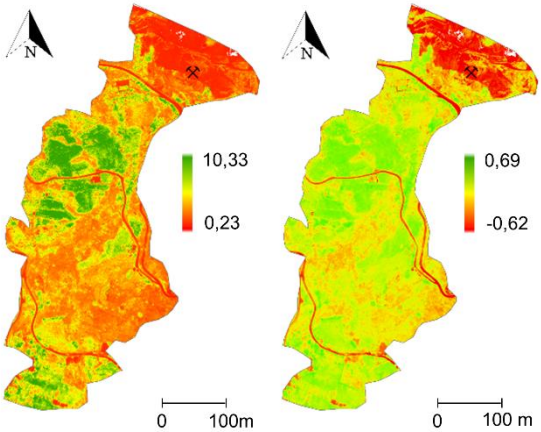


Fig. 4 – Resultados del índice de vegetación para: Izqda – CARI 2; Dcha – NDVIg

4. Conclusiones

Los alrededores de la mina de la Soterraña están extremadamente contaminados por Hg y As. Se concluye, además, que la causa de su distribución responde a factores mecánicos y de dispersión atmosférica, superando en casi todo el área los NGR.

Además, se ha constatado que estas concentraciones provocan un estrés en la vegetación que puede percibirse por teledetección. Se recomienda el uso y optimización de estas técnicas para monitorizar el desplazamiento de los contaminantes.

Referencias

Boente, C., Albuquerque, M.T.D., Gerassis, S., Rodríguez-Valdés, E., Gallego, J.R., 2019. A coupled multivariate statistics, geostatistical and machine-learning approach to address soil pollution in a prototypical Hg-mining site in a natural reserve. Chemosphere. 218, 767-777.

BOPA, Boletín Oficial del Principado de Asturias, 91, April 21, 2014. Generic Reference Levels for Heavy Metals in Soils from Principality of Asturias, Spain. https://sede.asturias.es/bopa/2014/04/21/2014-06617.pdf (Acceso agosto 2019).

González-Fernández, B., Rodríguez-Valdés, E., Boente, C., Fernández-Braña, A., Gallego, J.R., 2018. Long-term ongoing impact of arsenic contamination on the environmental compartments of a former miningmetallurgy area. Sci. Total Environ. 610-611, 820-830.

Loredo, J., Ordóñez, A., Álvarez, R. 2006. Environmental impact of toxic metals and metalloids from the Muñón Cimero mercury-mining area (Asturias, Spain). J. Hazar. Mater. 136, 455-467.

Matanzas, N., Sierra, M.J., Afif, E., Díaz, T., Gallego, J.R., Millán R., 2017. Geochemical study of a mining-metallurgy site polluted with As and Hg. J. Geochem. Explor. 182. 1-9.

Identificación de la alteración del fondo geoquímico local en sondeos realizados en un estuario afectado por 150 años de minería

Alteration of the local geochemical background in borehole cores collected in an estuary affected by 150 years of mining

García-Ordiales, E.[1]*, Roqueñí, N.[1], Flor-Blanco, G.[2]; Covelli, S.[3]; Cienfuegos, P.[1]; Fontolan, G.[3]; Loredo, J.[1]

[1] ISYMA Research Group, Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales, Universidad de Oviedo, C/Independencia 13, Oviedo, España
[2] Facultad de Geología, Universidad de Oviedo, C/Jesus Arias de Velasco s/n, Oviedo, España
[3] Department of Mathematics and Geosciences, Universidad de Trieste, Trieste, Italy.CoNISMa, Piazzale Flaminio 9, Roma, Italia
* garciaefren@uniovi.es

Resumen: Mediante 4 sondeos largos de entre 9 y 27 m, se ha estudiado el registro sedimentario del estuario del río Nalón con el fin de valorar el impacto que las actividades mineras antrópicas desarrolladas en su cuenca hidrográfica han tenido sobre la distribución geoquímica de los metales pesados atrapados en los sedimentos. Los resultados han permitido identificar dos partes bien diferenciadas en el registro. En todos los testigos, las capas de sedimento superiores han podido ser atribuidas al Antropoceno, debido a que presentaron una mineralogía y firma isotópica del Pb, correlacionables con un periodo de intensa actividad de la minería. Mientras que las capas más profundas presentaron rasgos mineralógicos y firmas isotópicas del Pb diferenciable de las anteriores, atribuyéndose las mismas al Holoceno. Dentro de la alteración geoquímica de los sedimentos, los registros del Antropoceno mostraron valores de fondo geoquímico para el As, Hg, Pb y Zn muy superiores a los del Holoceno, atribuyéndose el enriquecimiento de sus concentraciones, en los casos del Pb y Zn, a los aportes contaminantes de la minería de carbón, y en los casos del As y Hg, a la minería de Hg.

Palabras clave: Antropoceno, sedimentos, isotopos de Pb, geoquímica, estuario Nalón

Abstract: By means of 4 long boreholes, depths between 9 and 27 m, the sedimentary sequence of the Nalón River estuary has been studied in order to assess the impact of the anthropogenic mining activities developed in the Nalón watershed have had on the geochemical partition of heavy metals trapped in the sediments. The results have allowed the identification of two distinct parts in the sedimentary registry. The upper sediment layers in all the boreholes could have been attributed to the Anthropocene, because they presented a mineralogy and Pb isotopic signature correlated with the coal mining period. On the other hand, the deepest layers presented minerals and Pb isotopic signatures differentiable from the previous ones, attributing them to the natural Holocene. Within the alteration in the geochemical partition of sediments, records of the Anthropocene showed values of geochemical background for As, Hg, Pb and Zn much higher than those of the Holocene, attributing the enrichment of their concentrations in the cases of Pb and Zn to the contaminant contributions of coal mining, and in the cases of As and Hg to Hg mining.

Keywords: Anthropocene. Sediments, Pb isotopes, geochemistry, Nalón estuary

1. Introducción

El Antropoceno es período de tiempo geológico terrestre más reciente que ha sido influido por la actividad humana, basándose en evidencias globales de que los procesos del sistema terrestre atmosférico, geológico, hidrológico, biosférico y de otros tipos se encuentran alterados por las actividades de los seres humanos. De manera general, Crutzenand and Stoermer en el año 2000 establecen como partida de este periodo en diferentes partes del mundo a la revolución industrial (finales Sec. XVIII). Sin embargo, dado que no todos los países y lugares se industrializaron al mismo tiempo y de igual forma, el inicio a escala local de cada área es propio de cada país y región.

En el Principado de Asturias (Norte de España), la revolución industrial vino marcada por el descubrimiento del carbón que convertiría a la región en el mayor productor de este mineral a escala nacional. Desde principios del S. XIX se ha extraído de forma continua este mineral para uso doméstico e industrial de pequeña escala. Sin embargo, a partir de finales del Sec. XIX, la producción de este mineral se industrializó, creciendo su producción de forma exponencial hasta finales de Sec. XX, cuando se ha ido abandonando paulatinamente su extracción, hasta la actualidad, donde solamente un puñado de minas continúan operativas. Así mismo, junto con la minería de carbón, otras actividades mineras relacionadas con minerales ferrosos y no ferrosos se desarrollaron en la región, destacando la minería de Hg que estuvo en actividad entre 1850-1970, siendo el segundo productor de España.

En este marco histórico minero, la cuenca del río Nalón ha jugado un papel muy importante ya que constituye el mayor hidrosistema del norte de España, abarcado un 45% de la superficie total del Principado de Asturias (10.600 km^2). La intensa actividad minera en la cuenca ha producido continuos aportes de efluentes mineros, así como de materiales contaminantes sólidos a los cauces fluviales, los cuales, han transportado esta contaminación decenas de kilómetros desde las fuentes al ecosistema costero (Garcia-Ordiales et al., 2019). En los medios estuarinos, los registros sedimentarios han mostrado ser una herramienta útil para evaluar la influencia antrópica sobre los mismos. Debido a que los sedimentos son un sumidero natural de contaminantes, su estudio geoquímico en detalle permite reconstruir los eventos que han alterado la partición geoquímica natural de los mismos, pudiendo en algunos casos atribuirlos a fuentes o eventos determinados.

Ante esta premisa, esta investigación tiene como objetivo identificar la alteración histórica producida en los sedimentos del estuario del Nalón.

2. Materiales y métodos

Para este estudio, se han analizado sedimentos de 4 sondeos (profundidades entre 9m a 27,5m) perforados en el cauce principal del estuario del Nalón (Fig. 1). De los cuatro sondeos se tomaron un total de 87 muestras a diferentes profundidades, sobre la cuales, se realizaron análisis geoquímicos (Fig. 2).

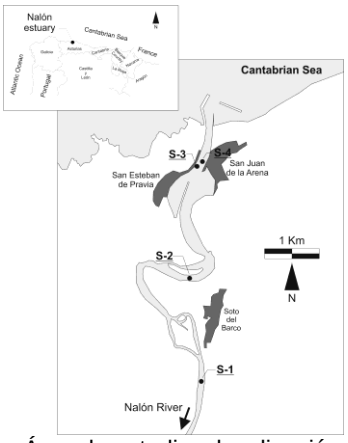


Fig. 1 – Área de estudio y localización de los sondeos realizados

Para la geoquímica, las muestras se trituraron solubilizaron en microondas mediante una solución de agua regia y HF. Los extractos se analizaron con un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y un espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). En muestras seleccionadas, se determinaron las concentraciones de isótopos de Pb mediante un espectrómetro de masas de plasma de campo de sector acoplado inductivamente (ICP-SFMS) por

la empresa Als Global Lab (Sevilla, España).

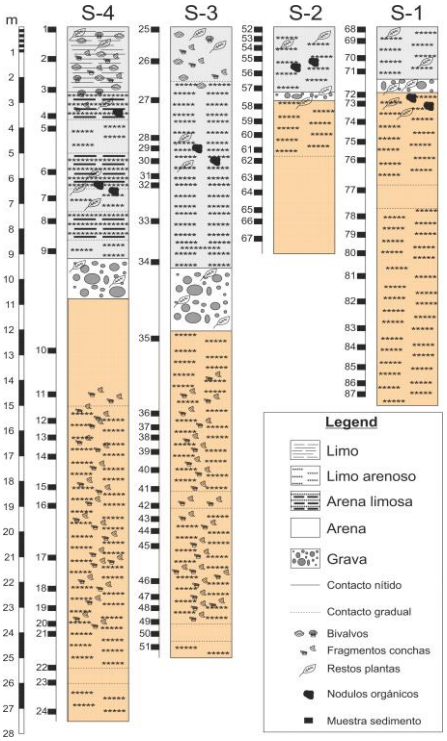


Fig. 2 – Secuencia sedimentaria de los sondeos S-1, S-2, S-3 y S-4, así como muestras de sedimentos analizadas.

3. Resultados y discusión

3.1. Descripción general de los sondeos e identificación del Antropoceno

Los sedimentos recuperados están constituidos mayoritariamente por arenas y limos, con una baja presencia de gravas. En general, en las secuencias sedimentarias se distinguieron tres capas: en la parte superior de todos los sondeos una capa oscura de arenas, limos y arcilas, una capa de transición de espesor variable compuesa por gravas fluviales, y una capa inferior de color pardo constituida por arenas, limos y arcillas. La potencia de la capa oscura varió desde los 3 m en los sondeos S-1 y S-2, a los 9 m en los sondeos S-3 y S-4. Estas secciones estaban mayoritariente constituidas por materiales primarios de cuarcita y grandes cantidades de pizarras negras relacionadas con la minería del carbón. En el caso de los sedimentos de color pardo, su composición mayoritaria fue de materiales cuarcíticos sin la presencia de pizarras. La ausencia de pizarras y la coloración de estos sedimentos sugirió que los mismos pueden atribuirse al Holoceno.

Para verificar la procedencia de los sedimentos, se emplearon las firmas isotópicas del Pb. Para ello, las firmas de diferentes muestras fueron comparadas con las de potenciales fuentes conocidas como aerosoles (Bollhöfer and Rosman, 2001), gasolinas (Hansmann and Köppel, 2000) y carbones de la región (Díaz-Somoano et al., 2007). Los resultados de esta comparativa, tal y como muestra la Fig. 3, permiten confirmar que los sedimentos oscuros de las capas más superficiales poseen una firma isotópica similar a la de los carbones de la región y por lo tanto, atribuibles al periodo de esta minería.

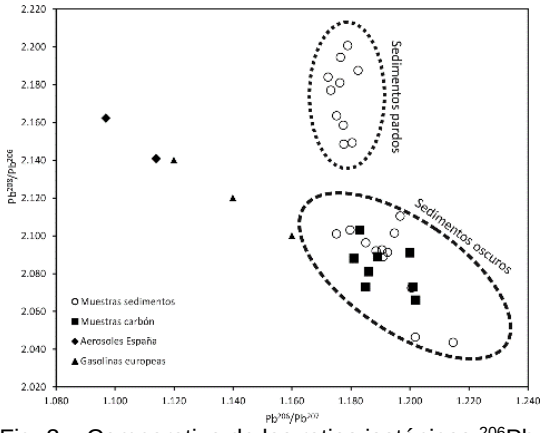


Fig. 3 – Comparativa de las ratios isotópicos ^{206}Pb / ^{207}Pb y ^{208}Pb / ^{206}Pb de las muestras de sedimentos del estuario de Nalón frente a los ratios isotópicos para aerosoles, gasolinas y carbones asturianos.

3.2. Alteración del fondo geoquímico local

De acuerdo a lo anterior, del total de muestras, 31 correspondieron a sedimentos del Antropoceno mientas que el resto se consideraron del Holoceno. Para el cálculo de los niveles de fondo geoquímico de ambos grupos de muestras, se siguió la metodología de Jiang et al. (2013). Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 1.

Tal y como se observa en la Tabla 1, todos los elementos analizados mostraron unas concentraciones de fondo geoquímico superiores en los sedimentos identificados del Antropoceno que en los del Holoceno. Para valorar correctamente este enriquecimiento, se ha calculado el cociente entre ambos valores de fondo para cada elemento. Se ha considerado que, si el cociente es inferior a 2, la

variación en la concentración del elemento considerado es naturales mientras que, si es superior es antrópica en base a las recomendaciones de Moyes et al. (1977). En los casos del Cr, Cu y Ni, la diferencia de concentraciones es atribuible a la variabilidad natural. Sin embargo, para el resto de los elementos (As, Hg, Pb y Zn), la diferencia entre los valores de fondo se puede considerar atribuible a causas antrópicas. La máxima diferencia correspondió al caso del Hg, cuyo valor de fondo en los sedimentos del Antropoceno es 13 veces superior a los del Holoceno.

Tab. 1 – Comparativa de los valores del fondo geoquímico para el As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, y Zn en sedimentos del Antropoceno y de Holoceno. Datos en $\mu g\ g^{-1}$.

	Antropoceno	Holoceno
As	26,4	6,7
Cr	16,2	10,3
Cu	29,6	15,9
Hg	0,28	0,02
Ni	31,4	22,5
Pb	32,5	4,1
Zn	108,3	34,6

Para identificar la influencia de las potenciales fuentes antrópicas, se han estudiado las correlaciones existentes entre los cuatro elementos enriquecidos. Las concentraciones de Pb y Zn muestran una fuerte correlación en los sedimentos del Antropoceno ($r=0.835$; $p<0.01$), mientras que en los del Holoceno es moderada ($r=0.591$; $p<0.05$). Esto es indicativo de que ambos elementos parecen tener un origen común, el cual puede ser atribuido a la minería de carbón en base a los resultados obtenidos. En los casos del As y el Hg, ambos elementos correlacionan fuertemente en los sedimentos del Antropoceno ($r=0.755$; $p<0.01$), mientras que esta correlación es más débil en los sedimentos del Holoceno ($r=0.520$; $p<0.05$). Ambos elementos presentan bajas correlaciones con el Pb como con el Zn, lo que sugiere una fuente de origen diferente a la minería de carbón. En este caso, una correlación similar entre ambos elementos ya ha sido reportada por Garcia-Ordiales et al. (2019), relacionando esta asociación con la minería de Hg de la cuenca hidrográfica. Por ello, la minería de Hg que ha coexistido con la minería de carbón en el tiempo, ha sido la segunda fuente que ha contribuido a modificar los valores de fondo geoquímico del estuario.

4. Conclusiones

En la columna sedimentaria del estuario del río Nalón, reproducida a partir de 4 sondeos perforados en su cauce, se puede identificar claramente tanto de visu como mediante análisis geoquímicos, la influencia antrópica histórica que ha sufrido este ecosistema. Las alteraciones observadas en los sedimentos más recientes respecto al fondo geoquímico local permiten atribuir una antigüedad superior a los 150 años al nuevo periodo geológico denominado Antropoceno. A pesar de la variedad e importante número de explotaciones mineras desarrolladas en la cuenca hidrográfica durante este periodo, las minerías de carbón y de mercurio parecen ser las que han jugado un papel más importante en la modificación de la partición geoquímica natural de los sedimentos.

Agradecimientos

Este estudio ha sido cofinanciado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad de España a través de los Proyectos de Investigación METRAMER [número de concesión MINECO-13-CGL2013-44980-R] y ECOMER [número de concesión MINECO-18-CGL2017-84268-R].

Referencias

Bollhöfer, A., & Rosman, K. J. R. (2001). Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(11), 1727-1740.

Díaz-Somoano, M., Suárez-Ruiz, I., Alonso, J. I. G., Encinar, J. R., López-Antón, M. A., & Martínez-Tarazona, M. R. (2007). Lead isotope ratios in Spanish coals of different characteristics and origin. International Journal of Coal Geology, 71(1), 28-36.

Garcia-Ordiales, E., Cienfuegos, P., Roqueñí, N., Covelli, S., Flor-Blanco, G., Fontolan, G., & Loredo, J. (2019b). Historical accumulation of potentially toxic trace elements resulting from mining activities in estuarine salt marshes sediments of the Asturias coastline (northern Spain). Environmental Science and Pollution Research, 26(4), 3115-3128.

Hansmann, W., & Köppel, V. (2000). Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. Chemical Geology, 171(1-2), 123-144.

Jiang, J., Wang, J., Liu, S., Lin, C., He, M., & Liu, X. (2013). Background, baseline, normalization, and contamination of heavy metals in the Liao River Watershed sediments of China. Journal of Asian Earth Sciences, 73, 87-94.

Moyers, J. L., Ranweiler, L. E., Hopf, S. B., & Korte, N. E. (1977). Evaluation of particulate trace species in southwest desert atmosphere. Environmental Science & Technology, 11(8), 789-795.

Modelo de distribución geoquímica de metales pesados y metaloides en sedimentos de playas asturianas

Geochemical distribution model of heavy metals and metalloids in sediments of asturian beaches

Sanz-Prada, L.[1]; García-Ordiales, E.[1]; Loredo, J.[1]; Roqueñí, N.[1]*

[1] ISYMA Research Group, Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales, Universidad de Oviedo, C/Independencia 13, Oviedo, España
*nievesr@uniovi.es

Resumen: Se han analizado sedimentos provenientes de treinta y siete arenales de la costa de Asturias (Norte de España) con el fin de estudiar la distribución de las concentraciones de metales pesados en el litoral. La clasificación de las muestras mediante un analisis cluster basado en sus firmas geoquímicas, pone de manifiesto la existencia de tres grupos claramente diferenciados: los correspondientes a la zona de materiales mayoritariamente detríticos del Precambrico- Ordovícico del occidente de Asturias; los arenales próximos a los núcleos industriales más importantes de la región; y los arenales más orientales ubicados en una región geológica predominantemente carbonatada con materiales de edad Carbonífero a Jurasico. En general existe una coincidencia entre las concentraciones de los metales analizados en las playas y los valores de fondo geoquímico excepto para aquellas zonas altamente influenciadas por actividades humanas.

Palabras clave: arenales, metales pesados, sedimentos, geoquímica, costa asturiana

Abstract: Sediments of thirty-seven coastal areas of Asturias (North of Spain) were investigated to evaluate the distribution of heavy metals concentrations. Clustering of samples, base on the geochemical footprint shows three different groups: those corresponding to the area of mostly detrital materials of the Precambrian-Ordovician region of western Asturias; the beaches which are close to the most important industries of the region; and the most eastern sandy areas located in a predominantly carbonated geological region with materials from Carboniferous to Jurassic age. Overall, the metal concentration of the samples and the geochemical background are similar except for those areas highly influenced by human activities.

Keywords: beaches, heavy metals, sediments, geochemistry, Asturian coast

1. Introducción

Una de las características que definen la región de Asturias es su metalogénesis, la cual ha sido el motor para el desarrollo de diversas actividades industriales y mineras a lo largo de los años. Como consecuencia de estas actividades la región cuenta con numerosos emplazamientos de pasivos ambientales que presentan suelos con elevadas concentraciones de metales pesados (García-Ordiales et al., 2017). La transferencia de materiales de estas áreas a las cuencas fluviales trae como consecuencia la dispersión de estos potenciales contaminates desde las fuentes a zonas más alejadas, pudiendo alcanzar la desembocadura de los ríos afectando entonces a los ecosistemas costeros. Así mismo, la presencia de instalaciones industriales en áreas próximas a la costa ha influido en el aumento de las concentraciones de metales sobre el litoral cercano.

En este escenario, esta investigación tiene como objetivos estudiar la distribución de las concentraciones de metales pesados en sedimentos de diferentes playas del litoral asturiano, y evaluar de una forma preliminar si en base a estas concentraciones se puede realizar un modelo de discriminación geogénica o antropogénica de la proveniencia de estos metales pesados.

2. Diseño de investigación

Para este estudio, se recogieron muestras de 37 arenales distintos a lo largo de unos 400 km en la costa asturiana (Fig. 1). Las muestras fueron compuestas de diferentes alicuotas para hacerlas representativas de cada arenal estuadiado, estas fueron tomadas mediante paleta de plástico y almacenadas en bolsas individuales de cierre hermético. El secado de las muestras se realizó al aire sobre bandejas individuales de plástico. Posteriormente, las muestras fueron tamizadas a 2mm para descartar la fracción grava, siendo la fracción inferior a 2mm el objeto de los analisis. Las granulometrias se realizaron por medio de un equipo láser Fritsch. En el caso de los análisis químicos, estos se llevaron a cabo mediante digestión ácida de las muestras y medición de As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, y Zn con un equipo ICP-MS.

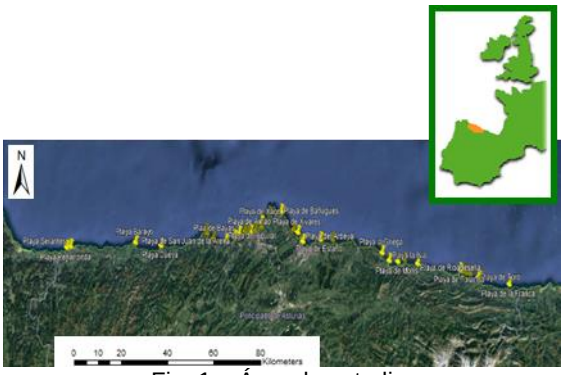


Fig. 1 – Área de estudio.

3. Resultados

3.1. Características generales de la muestra

Las muestras presentan principalmente distribuciones granulométricas unimodales y bimodales (Fig. 2). Los análisis granulométricos indican que el rango intercuartílico del D_{50} está comprendido entre 361 µm y 454 µm, por lo que la mayor parte de las muestras está compuesta por tamaños de arenas medias. El porcentaje de finos (<63µm) oscila entre 7.45% y 22.25%, donde los valores anormalmente altos se corresponden con las playas de El Arbeyal (49.9%), La Ñora (47.3%) y Verdicio (54.7%).

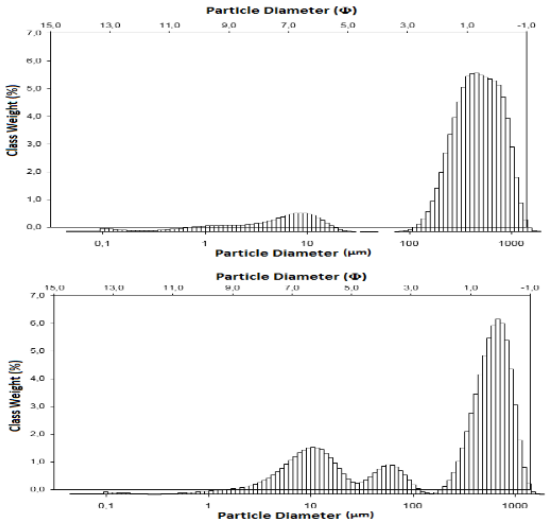


Fig. 2 – Distribuciones granulométricas

Los metales pesados muestran dos tipos de agrupaciones tal y como se ilustra en la Tab. 1. Por un lado, se aprecian las relaciones existentes entre los elementos As, Cr, Cu, Fe y Ni. Por otro lado, el Cd, Pb

y Zn tienen una alta correlación entre sí pero no con los elementos anteriores, alcanzando un valor de correlación de 0.97 en el caso del Pb y Zn.

Tab. 1 – Matriz de correlaciones entre los metales pesados

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn	Mud
As		0.36	0.52	**0.85**	**0.84**	0.37	**0.72**	0.44	0.27	0.14
Cd	0.36		0.11	0.23	0.20	0.10	0.17	**0.66**	**0.67**	0.00
Cr	0.52	0.11		**0.63**	**0.82**	0.01	**0.74**	0.37	0.34	0.45
Cu	0.85	0.23	0.63		**0.89**	0.21	**0.90**	0.51	0.35	0.11
Fe	0.84	0.20	0.82	0.89		0.14	**0.93**	0.47	0.34	0.23
Hg	0.37	0.10	0.01	0.21	0.14		0.00	0.00	-0.08	-0.18
Ni	0.72	0.17	0.74	0.90	0.93	0.00		0.48	0.35	0.12
Pb	0.44	0.66	0.37	0.51	0.47	0.00	0.48		**0.97**	0.05
Zn	0.27	0.67	0.34	0.35	0.34	-0.08	0.35	0.97		0.08
Mud	0.14	0.00	0.45	0.11	0.23	-0.18	0.12	0.05	0.08	

3.2. Clasificación de los arenales

En el análisis clúster de las muestras realizado mediante el método de Ward, se observa que las playas del litoral asturiano se clasifican en tres grupos bien diferenciados, G1, G2 y G3 (Fig. 4). En el caso del grupo G2, este incluye a la totalidad de las playas del occidente asturiano, mientras que el G3 está formado por arenales situados al este de Cabo Peñas (Fig. 5). Aparte, destaca el grupo G1 compuesto solamente por dos playas: Salinas y Xagó. En este caso, ambos arenales se encuentran situados a ambos márgenes de la ría de Avilés, que supone un espacio industrial fuertemente antropizado. Por ello, esta última agrupación puede atribuirse a una cierta influencia antropica debido a que los sedimentos de estas playas presentan concentraciones más altas que las del resto de arenales analizados en casi todos los metales.

Las agrupaciones G2 y G3, obtenidas mediante el análisis clúster, se pueden explicar en base a la geología de la zona (Fig. 5), ya que resulta ser un factor determinante en las concentraciones geoquímicas de metales pesados. Las principales formaciones geológicas que afloran en la costa en la zona occidental, correspondiente al grupo G2, datan desde el Precámbrico hasta el Ordovícico inferior, donde destacan las cuarcitas, pizarras y areniscas, siendo todos ellos materiales detríticos.

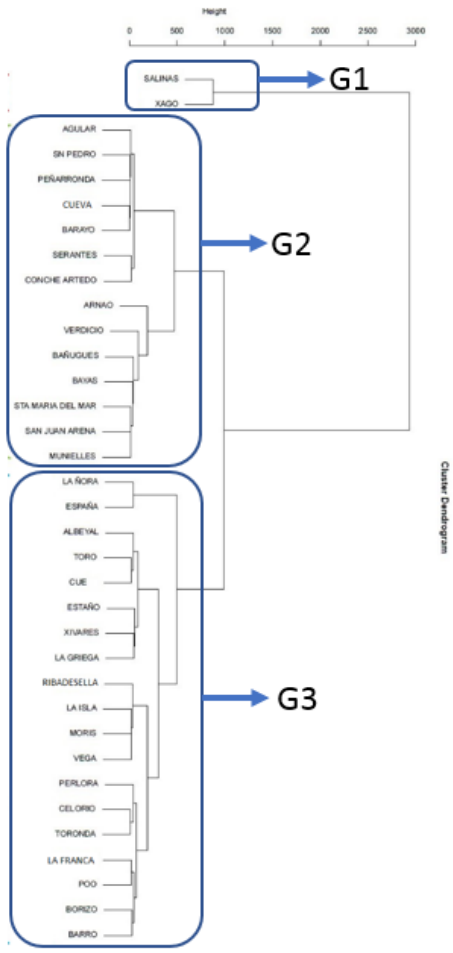


Fig. 4 – Agrupación de los arenales en base a sus concentraciones de metales pesados.

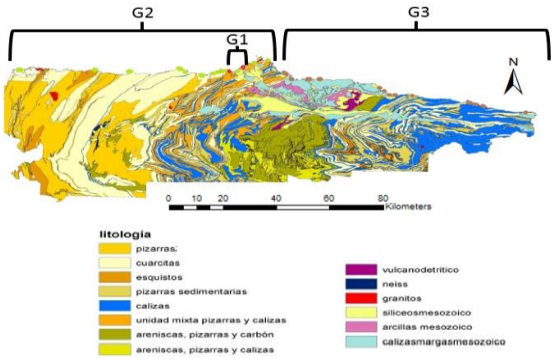


Fig. 5 – Mapa litológico del Principado de Asturias.Fuente: INDUROT (2008)

La zona oriental, donde se encuentran los arenales clasificados en el grupo G3, está compuesta por materiales carbonatados como las calizas, dolomías, conglomerados y margas, formadas entre el Carbonífero inferior y Jurasico. Sin embargo, la zona central del litoral astuariano, correspondiente al Cabo Peñas, presenta arenales de ambos grupos (G2 y G3), debido a que la geología de este área intercala los materiales

detríticos y carbonatados que caracterízan la zona occidental y oriental respectivamente.

3.3. Anomalías antrópicas y geológicas

Las concentraciones medias de metales pesados como el As y Hg (Tab. 2Tab.) superan los valores de fondo nacionales y los límites, determinados por la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration of USA), de concentración química que puede ingerir un organismo sin verse afectado perjudicialmente o *Threshold Effect Level* (TEL). Sin embargo, el promedio de Cd en las tres agrupaciones supera el fondo natural español aunque no alcanza el valor establecido por el TEL. Estos valores pueden estar asociados a la metalogénesis de la región y a las actividades mineras e industriales que la han caracterizado durante años. En el caso del Cd esta última sería la explicación más plausible puesto que el Cd es un elemento intimamente ligado a la industría y con una presencia geológica muy escasa.

Tab. 2 – Comparativa de la concentración promedio de metales pesados en los arenales con el índice TEL y el Fondo geoquimico natural de España.Fuente: [1]Buchman, M. F. (1999); [2]IGME (2012)

	G1	G2	G3	TEL[1]	Fondo[2]
As	15,00	17,33	12,26	7,24	14,10
Cd	0,53	0,18	0,18	0,68	0,10
Cr	0,60	0,90	0,19	52,30	55,00
Cu	0,33	0,28	0,10	18,70	16,70
Hg	0,27	0,41	0,65	0,13	0,02
Ni	0,60	0,97	0,17	15,90	25,20
Pb	4,52	1,05	0,42	30,24	25,10
Zn	13,60	2,23	0,40	124,00	55,40

La agrupación G1, compuesta por los arenales de Xagó y Salinas, presenta concentraciones más elevadas para los elementos asociados a la industria como Cd, Cu, Pb y Zn. Si se analizan las concentraciones promedio obtenidas en la zona occidental y oriental de la costa, se observa que las concentraciones de metales pesados, en general, parecen ser más abundantes en los sedimentos derivados de materiales detríticos metamórficos del occidente de la región (G2). En el caso particular del Hg, los sedimentos que resultan de la alteración de materiales carbonatados en la zona oriental de Asturias parecen ser los que presentan mayores concentraciones de este elemento.

4. Conclusiones

Las concentraciones de metales pesados presentes en los sedimentos del litoral asturiano están fuertemente relacionadas con la litología de los materiales geológicos mayoritarios en la zona y con la influencia de actividades antrópicas que producen aportes de materiales enriquecidos con estos elementos. Esto ha determinado que los arenales de la región se clasifiquen en tres grupos bien diferenciados en función de su firma geoquímica: arenales con mayor presencia de As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn correspondientes a la zona detrítica, arenales con mayor contenido en Hg en la zona carbonatada, y arenales con mayor contenido en metales fuertemente ligados a actividades antrópicas. El estudio de la concentración de metales pesados y metaloides en los sedimentos presentes en el litoral permite ajustar un nivel de fondo geoquímico costero capaz de identificar anomalías en estas áreas.

Agradecimentos

Este estudio ha sido cofinanciado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad de España a través de los Proyectos de Investigación METRAMER [MINECO-13-CGL2013-44980-R] y ECOMER [MINECO-18-CGL2017-84268-R]. Asi mismo, Lorena Sanz-Prada quiere agradecer a la Universidad de Oviedo la financiación para la realización de este estudio [Ref: 237 de 11-X-2018]

Referencias

Buchman, M. F. (1999). NOAA screening quick reference tables.

Garcia-Ordiales, E., et al. (2017). Análisis geoquímico de los arenales de la región central de Asturias (norte de España). Libro de actas del XII Congreso Nacional y XI Ibérico de Geoquímica, Jaén (España), 76-81.

IGME, (2012). Atlas Geoquímico de España.

INDUROT. (2008). Asistencia científico técnica para la caraterización de los niveles genéricos de referencia de metales pesados en los suelos del Principado de Asturias.

Avaliação da qualidade das águas subterrâneas do aquífero superficial de Estarreja (Aveiro)

Assessement of groundwater quality from Estarreja shallow aquifer (Aveiro)

Marques, A.C.P.[1]*, Ferreira da Silva, E.A.[1], Carvalho, M.R.[2]

[1]Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193, Aveiro, Portugal
[2]Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande 016, 1749-016 Lisboa, Portugal
*acarolinapm@ua.pt

Resumo: Desde os anos 30 que a agricultura e a indústria são atividades de maior importância no município de Estarreja, havendo uma simbiose perfeita entre ambas. No século XX, nomeadamente na década de 50, ocorreu a instalação do Complexo Químico de Estarreja (CQE) com a indústria química a ter uma grande expansão e um grande investimento na produção de amoníaco para o fabrico de adubos nitro-amoniacais utilizados na agricultura. Apesar da relevância do sector agrícola e industrial nesta região, não se pode deixar de mencionar que estas atividades industriais associadas à produção de matérias-primas e produtos finais tiveram um grande impacto na zona envolvente ao CQE devido à grande vulnerabilidade do aquífero superficial que se traduziu na contaminação das águas superficiais e águas subterrâneas. O presente trabalho tem como principal objetivo a avaliação da qualidade da água subterrânea do aquífero superficial de Estarreja e a identificação de fontes poluidoras. Foi observada a presença de concentrações elevadas em Cl, NO_3, SO_4, Na e ainda em Al, Mn, Fe, As, evidenciando claramente a influência da componente agrícola e industrial, bem como o fenómeno de salinização nas zonas mais marginais da Ria de Aveiro.

Palavras-chave: Estarreja, Águas subterrâneas, Contaminação agrícola, Contaminação industrial, Salinização

Abstract: Since 30s, agriculture and industry are major activities in the Estarreja municipality, with a perfect symbiosis between them. In the XX century, particularly in the 50's, the installation of the Estarreja Chemical Complex (CQE) took place with a huge investment in the chemical industry mainly in the production of ammonia for the manufacture of nitro-ammoniacal fertilizers used in agriculture. Despite the relevance of the agricultural and industrial sector in this region, it should be pointed out that these industrial activities associated with the production of raw materials and final products had a big impact on the CQE surroundings due to the great vulnerability of the shallow aquifer in terms of surface and groundwater contamination. In the present work, the main goal is the assessment of groundwater quality from Estarreja shallow aquifer and the identification of pollution sources. Results indicate the presence of high concentrations in Cl, NO_3, SO_4, Na as also in Al, Mn, Fe, As, clearly showing the influence of the agricultural and industrial activities, but also the phenomenon of salinization in the most marginal areas of the Ria de Aveiro.

Keywords: Estarreja, Groundwater, Farming contamination, Industrial contamination, Salinization

1. Introdução

A agricultura constituí uma fonte de poluição difusa, sendo responsável pela poluição de extensas áreas. Os contaminantes mais significativos são essencialmente os fertilizantes e os pesticidas. Relativamente aos fertilizantes inorgânicos, tais como o amoníaco, o sulfato de amónio, o nitrato de amónio e o carbonato de amónio, assim como os fertilizantes orgânicos, com particular destaque para a ureia, estes são os grandes responsáveis pelo incremento da concentração de NO_3, NO_2 e NH_4 nas águas subterrâneas. Para além do uso de fertilizantes nitrogenados, o aumento da concentração de SO_4, Cl e P nas águas subterrâneas encontra-se relacionado com a aplicação de fertilizantes ricos em sulfato de amónio, cloreto de potássio, carbonato de potássio e compostos fosforados. A contaminação dos aquíferos ocorre quando a quantidade de fertilizantes aplicada nos solos é superior à quantidade necessária para o desenvolvimento das plantas. O lançamento indiscriminado de resíduos animais no solo em zonas susceptíveis à contaminação constitui também um grave problema de poluição da água subterrânea. A indústria apresenta um carácter de poluição tipicamente pontual, estando relacionada com a deposição no passado de resíduos de produção industriais em solos não protegidos e o lançamento de efluentes líquidos em valas de drenagem. A poluição urbana é traduzida pela descarga de efluentes domésticos, assim como a deposição de resíduos de fossas sépticas nos solos.

O objetivo do presente estudo foi caracterizar e definir a tipologia da contaminação das águas do aquífero superficial de Estarreja.

2. Área de estudo

A zona está inserida na Zona Vulnerável de Murtosa-Estarreja, no distrito de Aveiro, representada na Folha 163 – Estarreja da Carta Militar de Portugal do Instituto Geográfico do Exército (IGeoE) na escala 1:25000. A nível geológico, a área de estudo é caracterizada pela ocorrência de depósitos sedimentares detríticos de idade Holocénica e Plio-Plistocénica (Teixeira, 1962). Os depósitos assentam de forma discordante sobre um substrato composto por formações argilo-gresosas do Cretácico Inferior ou por xistos do Complexo Xisto-Grauváquico (CXG). Pertence à Bacia Hidrográfica do Vouga, perfazendo uma área total aproximada de 931 km^2 (Almeida *et al.*, 2000). Esta área compreende dois sistemas aquíferos (Marques da Silva, 1990): (a) o Sistema Multiaquífero do Cretácico de Aveiro (SMCA) e (b) o Sistema Aquífero do Quaternário de Aveiro (SAQA) constituído essencialmente por três unidades aquíferas principais, tendo em conta as suas características hidrogeológicas e hidráulicas (Ordens, 2007). O aquífero superior, freático encontra-se instalado em depósitos modernos (Holocénico) que compreendem as formações dunares ou areias de duna e as aluviões (Almeida *et al.*, 2000). O aquífero correspondente à segunda unidade aquífera, semi-confinado está instalado na base do Quaternário (Ordens, 2007). O aquífero correspondente à terceira unidade aquífera, é constituído pelas camadas de Grés e Argilas do Cretácico (Camada 1) e pelos Xistos do Complexo Xisto-Grauváquico do Pré-Câmbrico (anteriores a 540 M.a), que constituem o substrato do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (Ordens, 2007).

3. Amostragem e Métodos Analíticos

No presente estudo, efectuaram-se duas campanhas de amostragem de águas subterrâneas, em poços e furos de pequeno diâmetro, uma no final da época húmida (4/5 maio 2018), e outra no final da época seca, (14/15 setembro 2018). Na 1ª campanha foram recolhidas 37 amostras de água e 35 na 2ª campanha. Efectuou-se, *in situ*, a determinação dos seguintes parâmetros físico-químicos: pH, temperatura (T), condutividade elétrica (CE), potencial redox (ORP) e oxigénio dissolvido (OD). Para o efeito foi utilizada uma sonda multisensor HI769828 acoplada a um medidor multiparâmetro HI9828 da HANNA Instruments®. A alcalinidade total (AT) foi determinada por titulação ácida no campo. Para a análise dos aniões e compostos aniónicos (Cl,

NO_3 e SO_4), recorreu-se à técnica de Cromatografia iónica (Cromatógrafo DIONEX 2000i), e para a análise dos catiões e metais (Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, V e Zn), utilizou-se a técnica de Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente ou ICP-MS (Agilent Technologies 7700 Series ICP-MS). Os resultados foram interpretados com o recurso a técnicas de análise estatística univariada, bivariada e multivariada.

4. Resultados

4.1. Estatística Univariada e Bivariada

A Estatística Univariada revela que todas as variáveis apresentam uma distribuição do tipo assimétrica positiva, à exceção da variável pH que apresenta uma distribuição do tipo assimétrica negativa.

No que diz respeito à Estatística Bivariada, verifica-se que Cl apresenta uma correlação muito forte com Na, assim como correlação forte com V. Por outro lado, Na apresenta correlação forte com V. É importante mencionar ainda que a variável P tem correlação forte com V, assim como a existência de correlação forte entre as variáveis Mg/Ca. Há também correlação muito forte e forte entre as variáveis Fe/Co, na 1ª campanha e 2ª campanha, respetivamente.

4.2. Legislação Comunitária e Nacional

Nas águas amostradas na 1ª campanha, as maiores concentrações foram registadas para as variáveis Cl (567 mg/L), SO_4 (434 mg/L), Na (398 mg/L). Algumas amostras apresentaram concentrações em NO_3 na ordem dos 140 mg/L. Na 2ª campanha, as concentrações mais elevadas foram registadas para a variável Cl (1206 mg/L), e as concentrações em NO_3 não ultrapassaram 160 mg/L. Analisando a qualidade da água subterrânea de acordo com o Decreto-Lei n.º 152/2017 de 7 de dezembro, verifica-se que as águas amostradas ultrapassam os valores paramétricos estabelecidos de 250 mg/L para Cl e SO_4, e 200 mg/L para o Na relativamente à qualidade da água destinada ao consumo humano.

De acordo com a Diretiva de Nitratos, Diretiva 91/676/CEE de 12 de dezembro de 1991, transposta pelo Decreto-Lei n.º 235/97 de 3 de setembro, e alterado peloDecreto-Lei n.º 68/99 de 11 de março, as águas superficiais ou subterrâneas são consideradas poluídas por nitratos de origem agrícola, caso contenham ou apresentem risco de conter uma concentração de nitratos superior a 50 mg/L. A zona em estudo apresenta uma concentração máxima de nitrato que ronda 140 mg/L, constatando-se que 50% das amostras analisadas apresentam concentrações acima do valor da mediana, excedendo 50 mg/L como seria expectável dado que esta área se integra na Zona Vulnerável Estarreja-Murtosa. Relativamente aos elementos vestigiais, comprova-se que, nas duas campanhas, as variáveis Al, Mn, Fe, As, apresentam concentrações acima de 500 µg/L, sendo os valores estabelecidos pelo Decreto-Lei n.º 152/2017 de 7 de dezembro os seguintes: 200 µg/L para o Al, 50 µg/L para o Mn, 200 µg/L para o Fe e 10 µg/L para o As.

4.3. Análise em Componentes Principais

Para identificar as diferentes associações de variáveis e concomitantemente as tipologias de contaminação das águas subterrâneas recorreu-se à Análise em Componentes Principais (ACP).

Para a 1ª campanha retiveram-se 4 fatores (3 planos fatoriais – Figs. 1a1, 1a2 e 1a3), e na 2ª campanha retiveram-se 3 fatores (2 planos fatoriais – Figs. 1b1 e 1b2).

O 1º plano fatorial (a1) explica 45,37% da variância, sendo que o fator 1 explica as variáveis Cl, Na, C.E, SO_4, Ni, Cr, As, Co, V, Zn e Cu, enquanto o fator 2 explica as variáveis Ca, Mg, Li, K, HCO_3 em oposição ao Al. O 2º plano fatorial (a2) explica 38,46% da variância, sendo que neste plano, o eixo 3 representa a associação V, P, As (e Cu). O 3º plano fatorial (a3) explica 36,69% da variância, sendo que o eixo 4 representa a associação NO_3, Ba e Zn.

Para a 2ª campanha, o 1º plano fatorial (b1) explica 44,08% da variância. O fator 1 explica as variáveis C.E, P, Na, Ca, Cl, V,

Mg, Ni, Cr, SO_4 e Fe, ao passo que o fator 2 explica as variáveis HCO_3 e Li, em oposição ao Co e As. O 2º plano fatorial (b2) explica 41,84% da variância, constatando-se que o eixo 3 explica as variáveis Cu e pH.

5. Conclusão

Em suma, os resultados permitem verificar a existência de essencialmente três componentes explicativas: uma componente de salinização das águas, manifestada nos poços e furos situados na proximidade dos canais da Ria de Aveiro; uma componente industrial, caraterizada por águas bastante mineralizadas e com concentrações altas em elementos vestigiais, assim como uma componente agrícola, representada pela presença de concentrações elevadas em nitratos.

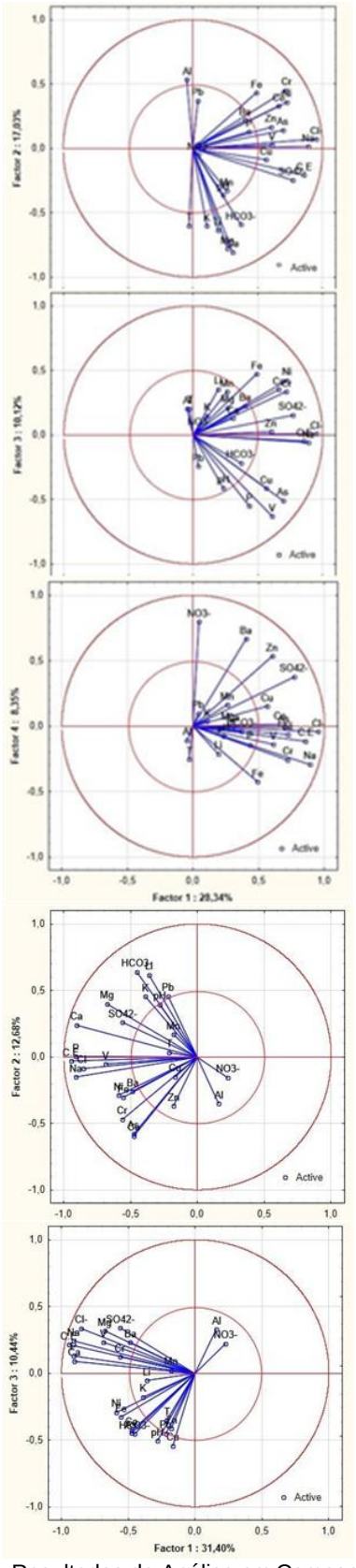


Fig. 1 – Resultados da Análise em Componentes Principais [1ª campanha: 3 planos factoriais – a1, a2 e a3; 2ª campanha: 2 planos factoriais – b1 e b2]

Referências

Almeida, C., Mendonça, J.J.L., Jesus, M.R., Gomes, A.J., 2000. Sistemas Aquíferos de Portugal Continental. INAG, Lisboa.

Decreto-Lei n.º 235/97 de 3 de setembro. Diário da República nº 203, 3-9-1997 – I Série A. Lisboa: Ministério do Ambiente

Decreto-Lei n.º 68/99 de 11 de março. Diário da República nº 59, 11-3-1999 – I Série A. Lisboa: Ministério do Ambiente

Decreto-Lei n.º 152/2017 de 7 de dezembro. Diário da República, 1ª série – Nº 235 – 7 de dezembro de 2017. Lisboa: Ambiente

DIRECTIVA DO CONSELHO de 12 de Dezembro de 1991 – protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola (91/676/CEE)

Diretiva 98/83/CE do CONSELHO de 3 de Novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano

DIRETIVA (UE) 2015/1787 DA COMISSÃO de 6 de outubro de 2015 que altera os anexos II e III 98/83/CE do Conselho relativa à qualidade da água destinada ao consume humano

Marques da Silva, M.A., 1990. Hidrogeología del sistema multiacuífero Cretácico del Bajo Vouga – Aveiro (Portugal). Dissertação de doutoramento. Universidade de Barcelona. Barcelona.

Ordens, C.M., 2007. Estudo da contaminação do aquífero superior na região de Estarreja. Coimbra, Universidade de Coimbra. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Departamento de Ciências da Terra, 150 p. Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Geociências, ramo Ambiente e Ordenamento do Território.

Teixeira, C., 1962. Carta Geológica de Portugal 1/50000. Notícia explicativa da Folha 13-C (Ovar). Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

Geoquímica, mineralogia e biodisponibilidade oral de chumbo, zinco e antimónio em poeiras domésticas recolhidas em habitações da cidade de Estarreja

Geochemistry, mineralogy and oral bioaccessibility of lead, zin and antimony in house dust collected from households in the city of Estarreja

Marinho Reis, P.[1]*, Valente, T. [1], Sequeira Braga, A.[1] Noack, Y.[2], Cave, M. [3], Wragg, J.[3], Costa, C.[4], Rocha, F. [4]

[1] Instituto de Ciências da Terra, Polo da Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal
[2] Aix Marseille Université, CNRS, IRD, INRA, Coll France, CEREGE, Aix-en-Provence, France
[3] British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, NG12 5GG, United Kingdom
[4] GEOBIOTEC, Departmento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
* pmarinho@dct.uminho.pt

Resumo: Um estudo focado em elementos potencialmente tóxicos (EPTs) em poeiras recolhidas em dezanove habitações da cidade industrial de Estarreja, foi realizado para fins de estudos de avaliação da exposição humana. Este trabalho em particular tem como objetivo investigar a influência da mineralogia e geoquímica da poeira na bioacessibilidade oral de EPTs selecionados, estimada pelo Unified BARGE Method. Concentrações pseudo-totais e bioacessíveis de elementos maiores e traços foram determinadas por ICP – MS. A composição mineral das amostras de poeira interior e exterior foi determinada por difração de raios X. Os resultados mostram que a composição química das poeiras discrimina completamente entre as amostras de poeira interior e exterior. O modelo de análise discriminante indica que sódio, magnésio, cádmio e ferro são as variáveis mais importantes na discriminação. A mineralogia é dominada por um conjunto de minerais que ocorre na maioria das amostras: calcite, quartzo e fesdspatos, com micas em menor quantidade. Minerais do grupo da serpentina, como a lizardite, sais e óxidos-hidróxidos ocorrem nalgumas amostras, frequentemente em quantidades vestigiais. Os fatores de enriquecimento indicam que o zinco e o antimónio são os EPTs de maior preocupação. No entanto, algumas concentrações anómalas em amostras de poeira doméstica contribuíram para que o chumbo fosse também incluído no estudo. Os resultados dos testes de bioacessibilidade variam entre EPTs. Enquanto o chumbo e o zinco ocorrem em formas marcadamente bioacessíveis, o antimónio ocorre principalmente em formas insolúveis, o que pode ser explicado pela diferente distribuição da fase sólida dos três elementos. Embora a poeira interior seja muito enriquecida em antimónio, uma possível exposição através da ingestão de poeira é significativamente reduzida pela baixa biodisponibilidade oral mostrada pelo EPT.

Palavras-chave: poeira doméstica, biogeoquimica, mineralogia, elementos potencialmente tóxicos, exposição humana.

Abstract: A pilot survey, focusing on potentially toxic elements (PTE) in house dust collected from nineteen households from the industrial city of Estarreja, was carried out for purposes of human exposure assessment studies. This study aims at investigating the influence of the dust mineralogy and geochemistry on the oral bioaccessibility of chosen PTEs, as estimated by the Unified BARGE method Pseudo-total and bioaccessible concentrations of major and trace elements were determined by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS). The mineral composition of indoor and paired outdoor dust samples was determined by means of X-ray diffraction analysis. The results show that the chemical composition of the dust samples discriminates completely between indoor and outdoor dust samples. The stepwise multiple discriminant analysis model obtained indicates that sodium, magnesium, cadmium, and iron are the most important variables in the discrimination. The mineralogy is dominated by calcite, quartz, and feldspars, with minor phyllosilicates, comprising a set of phases that occur in most samples. Minerals of the serpentine group (e.g., lizardite), soluble salts and oxides-hydroxides were identified in some samples, usually in trace amounts. The Enrichment Factors indicate that zinc and antimony are the PTEs of the greatest concern. However, due to a few anomalous concentrations found in some house dust samples, lead was further included in the study. The results of the bioaccessibility testing vary between PTEs. While lead and zinc are markedly bioaccessible, antimony mostly occurs in insoluble forms, which can be explained by the distinct solid phase distribution of the three elements. Although Sb is highly enriched in the indoor dust, a potential exposure through dust ingestion is significantly decreased by the low oral bioaccessibility shown by the PTE.

Keywords: house dust, biogeochemistry, mineralogy, potentially toxic elements, human exposure

1. Introduction

An increasing number of associations are being reported between air particulates at the home environment and a broad number of adverse health outcomes. There is, therefore, a necessity to identify and characterise the hazards associated with indoor dust to develop ways of reducing the associated risks and make our homes safer. This paper follows on from earlier research undertaken to assess indoor dust ingestion as a potential exposure pathway to potentially toxic elements (PTEs) in the home environment.

2. Methods

2.1. The study area

Estarreja is a coastal municipality located in the centre of Portugal that extends over an area of 108.2 km^2 and has an estimated resident population of 26 997 inhabitants (CCDR 2011). The climate is Mediterranean temperate (type Csb according to the Köppen–Geiger climate classification system), characterised by dry and warm summers, with average annual temperatures of 14.9ºC and an average annual rainfall of 1048 mm. Main wind directions are N–NW, driven by humid tropical air masses moving to the east, especially in the summer, and E–SE during winter (Figueiredo et al. 2013). The municipality encompasses one of the most important industrial complexes of the country, known as the chemical complex of Estarreja (CCE). Since the 1950s, the complex has produced a variety of organic and inorganic compounds, such as fertilizers from sulphide ores, nitric acid, aniline, nitrobenzene, chlorate compounds from rock salt, polyurethanes and others.

Data available for the study area from the QualAr database, the Portuguese online database for air quality monitoring, show that during sample collection, only PM_{10} levels (daily average) were occasionally above the 50 µg m^{-3} limit value established by the European Commission (EC) 2008/50 Framework Directive for air quality parameters and pollutants. Other monitored air pollutants such as sulphur dioxide (SO_2) and nitrogen dioxide (NO_2) were below the legislated limits.

2.2. Household dust sampling

In this study, the term household dust encompasses dust samples collected from indoor and outdoor areas of the house (henceforth identifed as indoor dust and outdoor dust, respectively). Although indoor dust ingestion was the exposure pathway of interest, both indoor and outdoor areas were sampled to assess differences in the geochemistry of the paired dust samples, which can provide relevant information for a better understanding of sources, mobility, and fate of the PTEs. A composite indoor dust sample was collected in each home using a vacuum sampler as earlier described (Reis et al. 2015). Outdoor dust was collected from different areas outside the house such as patios, garden paths and driveways, using a small dust pan and a broom. The <150 mm particle size fraction of the dust was obtained by dry sieving. Although the <250 µm particle size fraction is usually recommended for the ingestion route, several studies have been indicating that above 150 µm the indoor dust is composed mainly of exterior soil (Bierkens et al. 2011). However, since humans are most likely to ingest PTEs that are adhered to soil particles 34–40 µm in diameter (Siciliano et al., 2010), a sub-set of indoor dust samples were dry sieved into the <38 µm to assess potential differences in the mineralogy of the dust.

2.3. Chemical and mineralogical determinations

A subset of dust samples (n= 8) was subjected to the Unified BARGE Method to estimate the oral bioaccessibility of the PTEs in the indoor dust (Wragg et al., 2011). Dust samples were digested with aqua regia at 90ºC in a microprocessor controlled digestion block for 2 h, and the analysis of 34 chemical elements, including lead (Pb), antimony (Sb) and zinc (Zn), was carried out by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). Each sample batch prepared for ICP-MS analysis included dust samples, duplicates, blanks and standard reference materials, for quality assurance and quality control (QC/QA) procedures. The standard reference materials GRX-1, GRX-4, GRX-6 and SAR-M (United States Geological

Survey) were selected to represent a wide range of total elemental concentrations. Results of method blanks were always below detection limits. Values for precision were typically less than 15% for all elements. The mineral composition of indoor and paired outdoor dust samples was determined by means of X-ray diffraction analysis using an Philips X'Pert MPD, equipped with an automatic divergence slit, a CuKa (k = 1.5405 A˚) radiation (20 mA and 40 kV), and a Ni filter.

2.4. Statistical Techniques

Univariate and bivariate statistics, as well as distribution plots, were examined for all variables. Differences between groups were tested using the Mann–Whitney U, being the results interpreted based either on rank differences or group median differences. A probability of 0.05 or lower was regarded as significant in testing the null hypothesis of no differences in concentrations/mineralogy across the home environments. Boxplots and the Shapiro–Wilk test were used to check whether the variables under study had a normal distribution. The results indicated that most variables were not normally distributed, within a 95% significance level. Hence, the chemical data were log-transformed prior to the multivariate analysis. Stepwise linear discriminant analysis was applied to the chemical dataset to identify the elements providing the best separation between indoor and outdoor dust samples. Linear discriminant analysis (LDA) is a multivariate technique of data analysis used to determine how well two or more groups of samples can be classified into pre-defined groups based on a particular characteristic. In this study, the characteristic of interest was the location (indoor *versus* outdoor).

3. Results and discussion

3.1. Geochemistry and mineralogy of the household dust

Elements such as lithium (Li), beryllium (Be), aluminium (Al), scandium (Sc), vanadium (V), manganese (Mn), iron (Fe), gallium (Ga), arsenic (As), rubidium (Rb), yttrium (Y), cesium (Cs), thalium (Tl), thorium (Th), and uranium (U) have significantly higher concentrations outdoors. These elements were associated with natural sources in an earlier study (Reis et al., 2018). As opposite, tungsten (W), Sb, tin (Sn), cadmium (Cd), Zn, copper (Cu), nickel (Ni), chromium (Cr), bismuth (Bi), potassium (K), sodium (Na), and boron (B) have significantly higher concentrations in the indoor dust, indicating potential indoor sources for some of the PTEs. A stepwise MDA model was used to classify samples as IN (indoor) or OUT (outdoor) based on each sample's chemical composition. The number of discriminant functions estimated is one less than the number of groups being classified (Davis 1986). For the analysis of two groups of dust, IN and OUT, one discriminant function was estimated. The Wilks' lambda test ($p < 0.005$) and leave-one-out cross-validation were the methods used to evaluate the ability of the stepwise MDA model to classify samples into the two dust categories. The results show that all samples were correctly classified as In or OUT. Hence, the chemical composition of the dust samples discriminates absolutely between indoor and outdoor dust samples. The stepwise MDA model obtained indicates that Na, Mg, Cd and Fe are the more important variables in the discrimination. Identified minerals include calcite, quartz, feldspars, and phyllosilicates (mainly micas). Calcite is the dominant phase, with an average relative abundance of 40%, followed by quartz that shows abundances of approximately 20%. Both are ubiquitous in indoor and outdoor samples. It is noteworthy the occurrence of minerals of the serpentine group, such as lizardite, brucite and chrysotile. However, these minerals, as well as Fe-oxyhydroxides (e.g., goethite, lepidocrocite), gibbsite, and soluble salts are rare and some of them occur in trace amounts. Nevertheless, such minor phases could have a key role for discriminating indoor and outdoor dust. Moreover, the serpentine group deserves further detailed research, due to potential health risk associated with its fibrous habit.

3.2. Assessment of potential exposure through indoor dust ingestion

In this study, the enrichment factor (EF) was used as screening tool to identify PTEs of most concern for the health of the inhabitants. EFs > 10 are usually deemed indicators of a non-crustal source for the elements (unnaturally enriched in the sample media), while elements of crustal origin have EFs < 10 (natural geochemical background). Li et al. (2016) further specify that an EF > 100 indicates an anomalous enrichment of the element in the sampled media. The calculated enrichment factor shows that elements such as B, Bi, calcium (Ca), Cu, As, selenium (Se), molybdenum (Mo), Cd, Sn, W, Pb, and mercury (Hg) are enriched (10 < EF < 100), while Zn and Sb are anomalously enriched in the household dust (EF > 100). Hence, Zn and Sb were considered the PTEs of the greatest concern, and the elements were studied with further detail. However, due to a few anomalous concentrations found in some house dust samples, Pb was further included in the study. Table 1 shows some summary statistics for PTEs concentrations in the indoor dust collected from the Estarreja residences. Concentrations of Pb, Zn, and Sb are about two times higher in indoor dust than in outdoor dust samples. However, differences in concentrations are statistically significant only for Zn (U= 90, p= 0.014) and Sb (U= 70, p= 0.002).

Tab. 1 – Summary statistics of Pb, Zn, and Sb concentrations (mg kg^{-1}) in indoor dust samples (n= 19) and the ratio between indoor and outdoor concentrations.

Element	Ratio	Mean	Range
Pb	1.6	174	53-1180
Zn	1.9	1349	582-5210
Sb	2.0	6.9	1.2 – 8.9

On average, 84% of total Zn, 60% of total Pb, and 13% of total Sb contents in indoor dust samples were extracted by the gastric solutions of the UBM procedure. This result suggests that, while Zn and Pb are mostly associated with labile fractions of the dust, Sb occurs in insoluble dust phases. Furthermore, although Sb is highly enriched in the indoor dust, a potential exposure through dust ingestion is significantly decreased by the low oral bioaccessibility shown by the PTE. Interesting, is that, on a previous study from the authors (Reis et al. 2018) that has investigated relationships between the chemical composition of the dust and PTE concentrations in toenails of the residents, the performed MDA model shows that indoor dust Zn and Sb contents are good predictors of toenail Zn.

4. Conclusions

The results suggest that both the chemistry and mineralogy of the household dust represent a potential hazard to human health.

Acknowledgments

This work was funded by the Labex DRIIHM, French programme "Investissements d'Avenir" (ANR-11-LABX-0010) which is managed by the ANR, and co-funded by the European Union through the European Regional Development Fund, based on COMPETE 2020 (Programa Operacional da Competitividade e Internacionalização), project ICT (UID/GEO/04683/2019) with reference POCI-01-0145-FEDER-007690, project GeoBioTec (UID/GEO/04035/2019) and national funds provided by Fundação para a Ciência e Tecnologia.

References

Bierkens, J., Van Holderbeke, M., Cornelis C., and Torfs, R. 2011. Exposure through soil and dust ingestion, In: Swartjes, F.A. (Ed.) Dealing with contaminated sites, Springer, Berlin, 261–286. DOI: 10.1007/978-90-481-9757-6_6.

CCDR, 2011. DATACENTRO, Informação para a região, http://datacentro.ccdrc.pt/, accessed in January 2017.

Davis, J.C., 1986. Statistics and data analysis in geology, 2nd edn. Wiley, New York, 620 p.

Figueiredo, M.L., Monteiro, A., Lopes, M., Ferreira, J., and Borrego, C. 2013. Air quality assessment of Estarreja, an urban industrialized area, in a coastal region of Portugal, Environ. Monit. Assess., 185(7), 5847–5860.

Marinho Reis AP, Cave M, Sousa AJ, Wragg J, Rangel MJ, Oliveira AR, et al. Lead and zinc concentrations in household dust and toenails of the residents (Estarreja, Portugal): a source-pathway-fate model. Environ Sci Process Impacts. 2018;20(9):1210–24.

Reis, A.P., Costa, S., Santos, I,. Patinha, C., Noack, Y., Wragg, J., et al., 2015. Investigating relationships between biomarkers of exposure and environmental copper and manganese levels in house dusts from a Portuguese industrial city, Environ. Geochem. Health, 37, 725–744. DOI: 10.1007/s10653- 015-9724-x

Wragg, J., Cave, M., Basta, N., Brandon, E., Casteel, S., Denys, S., et al. 2011. An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. STOTEN, 409, 4016–4030.

Li, H., Wang, Q., Yang, M., Li, F., Wang, J., Sun, Y., et al., Chemical characterization and source apportionment of PM2.5 aerosols in a megacity of Southeast China, Atmos. Res., 2016, 181, 288–299.

Índices de polución y krigeado de la indicatriz aplicados a la construcción de mapas de isoprobabilidad para la identificación de clusters de elementos potencialmente tóxicos en suelos

Using SPI and indicator kriging for the construction of Isoprobablity maps for the recognition of potentially toxic element clusters in soils

Boente, C.[1*], Martín-Méndez, I.[2], Albuquerque, T.[3], Bel-Lán, A.[2], Rodríguez Gallego, J.L.[1],

[1]INDUROT and Environmental Technology, Biotechnology and Geochemistry Group, Campus de Mieres, Universidad de Oviedo, 33600, Mieres, Spain
[2]Instituto Geológico y Minero de España, Ríos Rosas,23, 28003, Madrid, Spain
[3] Instituto Politécnico de Castelo Branco, CERNAS, QRural e ICT-Universidade de Évora, Av. Pedro Álvares Cabral, nº 12, 6000-084 Castelo Branco
* boentecarlos@uniovi.es

Resumen: La monitorización de la distribución de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) es una de las mayores preocupaciones en ciencias medioambientales debido al daño que éstos pueden provocar a los organismos cuando alcanzan determinadas concentraciones. Por su naturaleza, estos elementos pueden aparecer de manera natural especialmente en regiones con tradición minera. En este trabajo se propone una metodología sencilla que permite identificar zonas con altas cargas de EPTs y discernir si son de origen geogénico o no, así como determinar qué contaminantes tienen mayor influencia en cargas altas. Para ello se utiliza un índice de contaminación (SPI) ya contrastado en otros estudios que analiza globalmente el nivel de contaminantes en un suelo, y que además tiene en consideración la legislación en materia de suelos contaminados. A partir de este índice, se construyeron dos valores indicatrices. El primero, I1, considera el primer cuartil del SPI (Q1) como valor umbral (0,2949), y la probabilidad de no excederlo desvela núcleos de bajo valor de SPI, y por tanto baja contaminación dentro del área de estudio. Y al contrario, la indicatriz I2 utiliza el valor del tercer cuartil (Q3) como valor umbral (0,5055) y la probabilidad de excederlo revela núcleos con alta probabilidad de presentar valores altos de SPI. De esta manera, se definen áreas de mayor y menor riesgo para la salud. La metodología fue aplicada con éxito a los suelos de la región de Cantabria. El área Norte muestra la mayor probabilidad de superar el Q3, y la zona sur la mayor probabilidad de no exceder el Q1. Finalmente, se utilizaron factores de enriquecimiento para determinar qué elementos están más enriquecidos en los suelos, así como para identificar los orígenes de la contaminación.

Palabras clave: Elementos Potencialmente Tóxicos; Contaminación de suelos; Factores de enriquecimiento; Krigeado de la indicatriz; Mapas de isorpobabilidad

Abstract: The monitoring of the distribution of Potentially Toxic Elements is one of the major concerns in environmental science. A long exposure to high concentrations may cause multiple damage to human, animal or plant health. Regarding this, soils are very exposed to the entrance of these hazardous elements through diffuse pollution, giving rise to areas where the concentrations of pollutants may be alarming. On the other hand, many of these enrichments appear due to geogenic factors, especially in regions with historical mining legacy. Here, a contrasted Soil Pollution Index (SPI) is used to analyze the degree of pollution in soils globally, considering the pollution laws (Risk-Based Soil Screening Levels or RBSSL). Based on this index two Indicator variables were constructed. The first one, I1, considers the first quartile (Q1) as a threshold (0,2949), and the probability of not being exceeded reveals cores of low SPI values within the study area. On the other hand, I2, uses the third quartile value (Q3) as limit (0.5055) and the probability of being exceeded revealing high SPI values and, therefore, defining patterns of hazardous clusters within the study area. The methodology was successfully applied to soils of the region of Cantabria. The northern area showed the highest probability for SPI values over Q3 and the southern zone the highest probability of not exceed Q1. Finally, Enrichment factors were used to determine which elements are more enriched in soils and to ascertain the origins of pollution.

Keywords: Potentially Toxic Element; Soil pollution; Enrichment factor; Indicator Kriging; Isoprobability mapping

1. Introduction

Soil is a witness of pollution over time. Among the multiple agents that may jeopardize its quality, the Potentially Toxic Elements (PTEs), belong the group of the most hazardous substances for the soils. Thus, the identification of PTE sources, which can be divided into geogenic or anthropogenic, is one of the most important issues currently in geochemical characterization, especially with the increase of anthropogenic factors as a result of the growth of cities or the industrial or mining activities during the last centuries (Boente et al., 2019).

Sometimes, it results difficult to interpret which is the source of a high concentration point if an inventory of potential emitters is not available, or whether geological fieldwork has not been carried out. To solve this problem, researchers have developed soil pollution indices, enrichment factors, stochastic indicators, and statistical approaches (e.g. compositional data), which supports the determination of areas of highest risk for health (Antunes et al., 2013).

In this work, a methodology for the identification of areas of higher and lower concentration of PTEs was developed on the basis of a Soil Pollution Index (Boente et al., 2019) and indicator kriging, together with a fast identification of possible sources supported on field knowledge. A geochemical database covering all the region of Cantabria (Spain) was used.

2. Materials and methods

2.1 Study area, Soil Pollution Index and kriging indicator

Data from to the first 20-25 cm of the topsoils for a bunch of 384 randomly distributed samples was used. Three samples were excluded through the percentile 99 of the Mahalanobis distance after outlier's addressing.

The Soil Pollution Index was chosen for this study, given that its utility was stated in previous studies (Boente et al., 2019). It is defined as follows:

$$SPI_i = \frac{\sum_j \frac{C_j^i}{RBSSL_j}}{N}$$

where i = location; j = pollutant; C_j^i = the j pollutant concentration at point i; $RBSSL_j$ = Risk-Based Soil Screening Level for the pollutant j; and N = number of pollutants considered.

This index requires a previous identification of the elements affecting the soils. The large advantage of SPI in comparison with other geochemical parameters such as the enrichment factors is that it allows using multivariable information; i.e. considering all the elements. For Cantabria, the following elements were previously identified as those having the largest presence in the region: values in parentheses refer to RBSSL (ppm): As (38), Cd (1), Cu (34), Hg (0.2), Ni (52), Pb (58), Sb (3) y Zn (272) (Gob Cant, 2019).

To assess SPI high-low classes two indicator variables were constructed. The first indicator (I1), considers the first quartile (Q1) as a threshold (0.2949), and the probability of not being exceeded reveals the probability of low SPI values within the study area. The second indicator (I2), uses the third quartile value (Q3) as a limit (0.5055) and the probability of being exceeded declares high SPI values and, therefore, defining patterns of hazardous classes, within the study area. The probability evaluation of high-low SPI classes occurrence, caused by the proximity to abandoned mineralized deposits, are keen for PTE' dissemination evaluation and, thus, to characterize the impact of anthropogenic activities (Antunes et al., 2013).

Indicator kriging (IK) is a non-parametric geostatistical method for estimating the probability of exceeding (or not exceeding) a specific threshold value, z_k, at a given location. In indicator kriging, the stochastic variable, Z(u), is transformed into an indicator variable with a binary distribution, as follows (Goovaerts, 1997):

$$I(u; z_k)\begin{cases}1, & if\ Z(u) \le z_k, K = 1,2,\dots,m \\ 0, & Otherwise\end{cases}$$

2.2 Cross validation

In a cross-validation or "leave-one-out" procedure, measured data are dropped one at a time and re-estimated from the remaining neighbouring data. Observed and estimated indicators are then compared using the kriging mean error (KME), which should be close to zero

(Isaaks and Srivastava, 1989; Journel and Huijbregts, 1978):

$$KME = \frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N}\left[i^*(U_\alpha; Z_k) - i(U_\alpha; Z_k)\right]$$

where $i^*(u_\alpha;z_k)$ and $i(u_\alpha;z_k)$ are the estimated and measured indicator values at the u_α^{th} location, respectively and N is the number of measured points.

2.3 Enrichment factors

Enrichment factors were calculated by using Ti as a normalizing element that defines the litosphere's component and which is immobile. The enrichment factor is defined as follows:

$$EF = \frac{\left[\frac{C_j}{C_{ie}}\right]_S}{\left[\frac{C_j}{C_{ie}}\right]_{RB}}$$

Where C_j is the concentration of the j element in the studied simple (S) and in the reference background (RB), calculated as the 5% of the trimmed mean of the elements since data present normality; and C_{ie} is the concentration of the normalizing element (Ti was selected for this study).

3. Results and Discussion

The use of indicator geostatistics allowed the mapping of the probability for attribute values to exceed or nor exceed a certain cut-off value. These isoprobability maps are very useful for decision makers, because of their easy interpretation and the ability to produce as many maps as thresholds of interest.

In the present application, the two cut-off values (Q1=0.2949 and Q3=0.5055) allowed the construction of two new indicator variables, I1 and I2 correspondingly. The higher values of I1 reveal the clusters with the highest probability of the Q1 is not being exceeded and, therefore, corresponding to the classes of low enrichment (southern area). The high values of I2 reveal the highest probability of the Q3 being exceed and, therefore, corresponding to the classes of high enrichment (northern area).

The two indicator variables underwent a spatial structural study and the following models were fitted to the experimental omnidirectional variograms (Tab. 1): The cross-validation shows values for KME close to zero (Tab. 1), indicating a fair fitted model (Gringarten and Deutsch, 2001).

Tab. 1 – Variogram parameters and cross-validation statistics

Indicators	Nugget (C0)	Sill (C1)	Range (A)	KME
I1 - Spherical	0.089	0.095	20000 (m)	0,33
I2 - Exponential	0.100	0.100	16000 (m)	0,31

The isoprobability maps, obtained through IK, allow to define high-low classes for the probability of SPI not exceed the Q1 value (I1) and the probability of SPI to exceed the Q3 (I2) value (Fig.1 and 2). It must be remarked that the southern area is contrasting with the northern zone, where the probability of SPI hot classes is high.

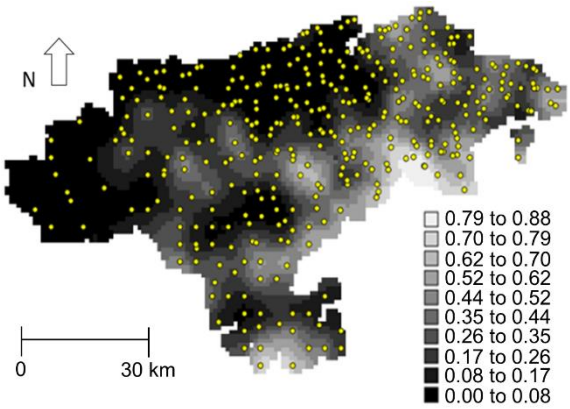


Fig.1 – I1 Isoprobability map. The highest probability of not exceeding the Q1 value is observed in the southern area.

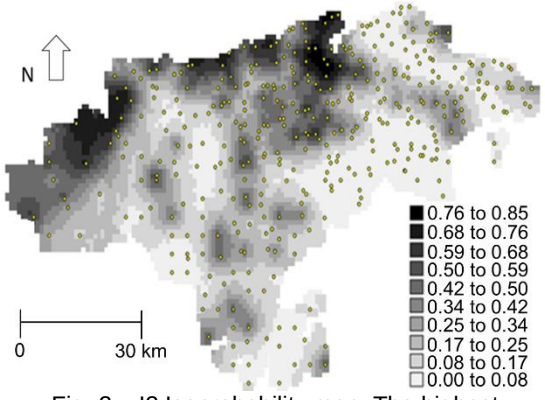


Fig. 2 – I2 Isoprobability map. The highest probability of exceeding the Q3 value is observed in the northern area.

The mining activity and city areas are likely to be the main cause for this spatial SPI patterns (Fig. 2). It should be highlighted that Cantabria has more than 200 mining works. Most mineral deposits are of Zn-Pb, Fe and Ba, but there is also evidence of Cu, Hg and Sb, PTEs included in the SPI. The location of these mines is mainly in the North of the province (Reocín, Cabárceno and Bilbao districts), where, in addition, the principal cities and industries (Santander/Torrelavega) are located. Thus, the highest potential pollution in this area is consistent with the presence of anthropic sources

Another concerning core is located in the western domain, near Picos de Europa national park. Here, soils are strongly represented by Hercynian geology. Although this area does not have mineralizations of great importance, several Pb, Zn and Ba deposits are reported (Áliva district) which causes a natural enrichment.

Enrichment factors were also calculated for the 8 PTEs. Maximum enrichment was found for Cd (43), Hg (45), Pb (21) and Zn (43) in single areas. Cd concentration is not of concern due to their low concentrations, and its capacity for intrusion in karstic rocks or substituting Zn ores. In contrast, Hg, Pb and Zn presented nucleous of high enrichment, coinciding with areas of high probability of surpassing Q3; one of these positive anomalies was clearly associated with the mining area of Reocín, but the rest are linked to cities.

4. Conclusions

This study proposes a non-parametric geostatistical method – Indicator Kriging - for the probability estimation of two indicator variables. The method was applied to a soil dataset of Cantabria (384 samples, 26 elements), a region of Spain with a strong history of mining and industrial activity, through the construction of the SPI index.

High probability for the occurrence of high values of the SPI index are observed in the northern area as low values for the SPI index are expected in the southern zone. The reason of this is the location of cities, industrial activity and mines.

High enrichments were found for Cd, Hg, Pb and Zn. Only the last three might be associated to pollution; other concerning elements (As, Cu, Ni and Sb) presented minor enrichment factors. All things considered, it would be advisable to perform bioavailability assessments and determination of toxic species to determine the reach of the affection to living organisms.

Acknowledgements

This research was carried out with data obtained by the Geochemistry Unit of the Instituto Geológico de España (IGME) and the Department of Environment of the Cantabrian Administration.

References

Antunes, I.M.H.R., Albuquerque, M.T.D, 2013. Using indicator kriging for the evaluation of arsenic potential contamination in an abandoned mining area (Portugal), Scien. Total Environ., 442, 545-552, doi:10.1016/j.scitotenv.2012.10.010.

Boente, C., Gerassis, S., Albuquerque, M.T.D., Taboada, J., Gallego, J.R., 2019. Local versus Regional Soil Screening Levels to Identify Potentially Polluted Areas. Math. Geosc. https://doi.org/10.1007/s11004-019-09792-x

Goovaerts, P., 1997. Geostatistics for Natural Resources Evaluation. University Press, New York, Oxford, 483 p.

Gringarten, E., Deutsch, C.V., 2001. Teacher's aide variogram interpretation and modeling. Math. Geol.33, 507-534.

Isaaks EH, Srivastava RM. An introduction to applied geostatistics. New York: Oxford, University Press; 1989. p. 278–322.

Journel, A.G., Huijbregts, C.J., 1978. Mining Geostatistics. Academic Press, San Diego, 600 p.

Gobierno de Cantabria, Consejería de Medioambiente, Ordenación del Territorio y Urbanismo, 2012. Proyecto de Decreto por el que se regula el régimen jurídico de los suelos contaminados en la Comunidad Autónoma de Cantabria y se crea el Inventario de Suelos Contaminados. http://www.medioambientecantabria.es/documentos_contenidos/63550_1.proyectodecretosuelos contaminados.pdf

Caracterización geoquímica de la Cuenca de El Hito (Cuenca, España central)

Geochemical characterization of El Hito Basin (Cuenca, central Spain)

Sánchez-Palencia, Y.[1]*, Llamas, J.F. [1], Ortiz, J.E. [1], Torres, T.[1]

[1] Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular, E.T.S.I. Minas y Energía, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid 28003, España.
* Yolanda.sanchezpalencia@upm.es

Resumen: Este trabajo recoge los resultados del análisis de agrupaciones realizado a partir de las concentraciones de elementos presentes en los suelos y sedimentos de la Cuenca de El Hito, así como la interpretación en base a los posibles mecanismos físico-químicos que controlaron su presencia y concentración. A partir del análisis factorial se interpreta la existencia de cinco grupos relacionados con la geología y litología, solubilidad, transporte eólico y contaminación antrópica. Se descarta afección debido a vehículos y/o combustión al no observarse correlación con los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs).

Palabras clave: elementos traza, Cuenca de El Hito, suelos, análisis factorial

Abstract: This work collects the results of the analysis of groups that are interpreted from the element concentrations presented in the soils and sediments of El Hito Basin, as well as their interpretation based on the possible physico-chemical mechanisms that controlled their presence and concentration. The factorial analysis reveals the existence of five groups related to geology and lithology, solubility, wind transport and anthropic contamination. Environmental impact due to vehicles and / or combustion is ruled out since there is no correlation with aromatic polycyclic hydrocarbons (PAHs).

Keywords: trace elements, El Hito Basin, soils, factorial analysis

1. Introducción

La distribución de elementos en suelos permite obtener información sobre procesos físico-químicos naturales o antrópicos que influyen en su origen. De esta manera son numerosos los estudios de elementos traza y en concreto de metales pesados para identificar una posible contaminación (Barrio-Parra et al., 2019; López-Pérez et al., 2017).

Los sedimentos de los suelos provienen de la meteorización de los materiales del área fuente, de forma que el análisis de su distribución constituye una herramienta importante para caracterizar su origen y los procesos sedimentarios subsiguientes (Zhang et al., 1998). Ese es el objetivo de este estudio llevado a cabo en los suelos de la Cuenca de El Hito (CH).

1.1. Situación geográfica y geológica

La Laguna de El Hito (LH) (350 ha) se encuentra en los municipios de Montalbo y El Hito (Cuenca). Es un humedal salino y efímero que puede alcanzar 60 cm de lámina de agua (Fig. 1). Se declaró Reserva de la Biosfera de la Mancha Húmeda por la UNESCO en 1981. Su cuenca de recepción es de 47 km^2.

La laguna y su cuenca, que se desarrollan sobre materiales del Terciario, ocupan un sinclinal (Torres y Zapata, 1986).

2. Material y métodos

El muestreo de suelos de la CH se realizó según cuadrículas de 1 km^2. En cada una se tomaron cuatro submuestras en cruz separadas 300 m, homogeneizadas y con dos cuarteos en campo. Se empleó una cuchara Edelman, recogiéndose en total 47 muestras de suelos y 3 desedimentos de la laguna, cada una de 3 kg que se tamizaron a <0.25 mm (Sánchez-Palencia et al, 2017).

Se sometieron a una digestión total con HCl, HNO_3, $HClO_4$ y HF. El análisis multi-elemental se realizó mediante ICP-MS en ACTLABS, con límites de detección en el orden de 0,01 mg/kg. Las concentraciones se normalizaron respecto al Li (Loring, 1990). Para el tratamiento de los datos se llevó a cabo un análisis factorial con rotación Varimax realizado con Minitab®. Se realizaron mapas de distribución de las agrupaciones con el software Surfer 10 utilizando el método kriging de interpolación.

Fig. 1 – Vista de la laguna desde el N en la época húmeda.

3. Resultados y discusión

Se utilizaron los valores de 48 elementos; el Li que se utilizó en la normalización y aquellos que estaban mayoritariamente por debajo del límite de detección del método (LD) se descartaron. El análisis factorial identifica 5 factores que explican un 80.5 % de la varianza total.

El factor 1, que explica el 49,5%, agrupa: Ce, Pr, La, Nd, Dy, Y, Gd, Er, Al, Th, Eu, Rb, Sm, Fe, Cs, Co, Yb, Be, Ni, con un coeficiente β >0,9 más Ga, Mn, K, Pb (β >0,7). Comprende los elementos detríticos vinculados con la litología del área fuente con origen similar. En la Fig. 2 se aprecia que este factor aparece más diluído en la zona de la laguna, que se interpreta ligado a la abundancia de yeso y minerales solubles en los sedimentos lacustres.

El factor 2 (13,3%) agrupa: Nb, W, Ta, Sb (β >0,9) y V, Hf y Zr con β > 0.63. Este factor se presenta formando un halo en torno al N, W y SW de la laguna (Fig. 3). Podría tratarse de materiales del Paleógeno reciclados formando parte constituyente de los yesos y limos yesíferos del Neógeno; también podría tratarse de partículas de granulometría muy fina, de la misma mineralogía que define el factor 1 acumuladas por la acción del viento, que forma remolinos visibles en la actualidad.

En apoyo de la segunda hipótesis está el hecho de que, si se agrupan las muestras situadas en el halo frente a las restantes, la relación W/Nb se mantiene prácticamente idéntica en los dos grupos. La relación

Ta/Nb en las muestras situadas fuera del halo no puede estudiarse ya que el contenido en Ta está por debajo del LD.

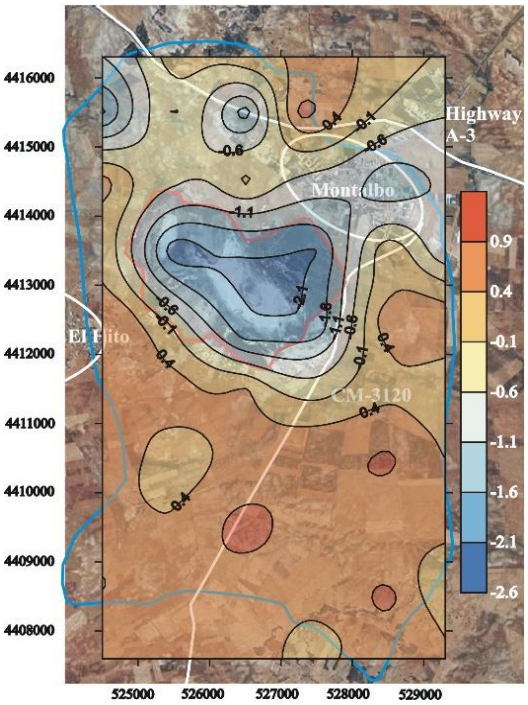


Fig. 2 – Mapa de distribución del factor 1. (La línea roja delimita la laguna y la azul la cuenca).

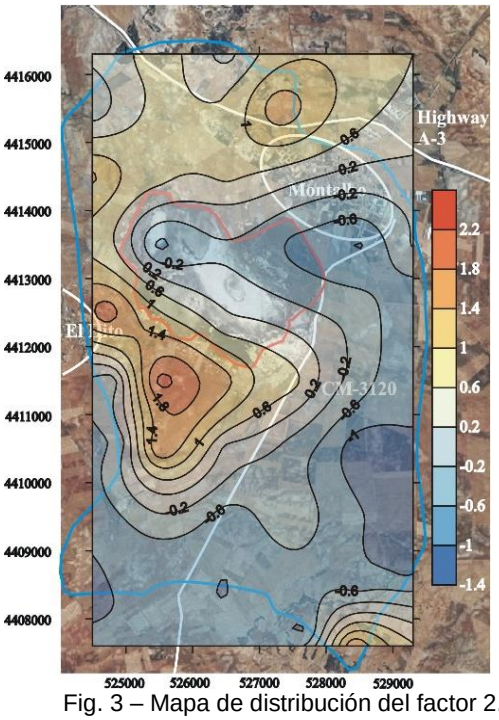


Fig. 3 – Mapa de distribución del factor 2.

En el factor 3 (7%) aparecen el Re, Na y U. Este último, al oxidarse (U^4, insoluble, a U^6, soluble) se moviliza y se transporta a la laguna donde se reduce por la presencia de materia orgánica quedando atrapado. Este comportamiento explica su segregación en relación con el Th y el resto de elementos asociados del primer factor. El Na y Re también pueden formar compuestos solubles que se concentran en la laguna (Fig. 4).

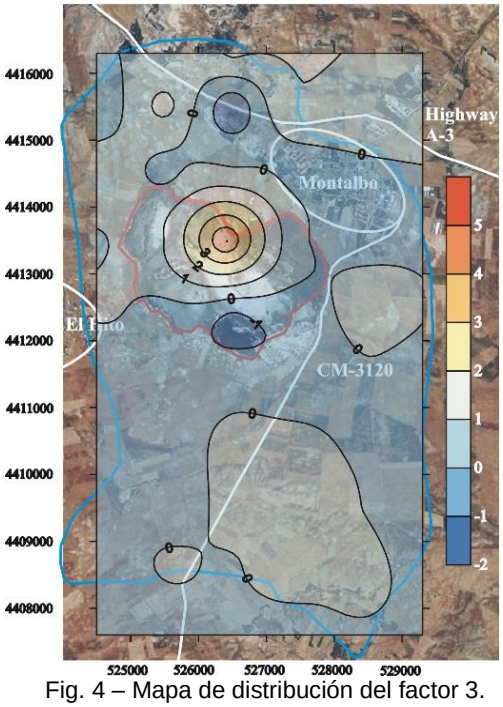


Fig. 4 – Mapa de distribución del factor 3.

El factor 4 (6%) agrupa: Ba, Ca y B. Este factor (Fig. 5) marca las características de la zona norte en la que afloran yesos.

El factor 5 (4,7%) agrupa Ag y Hg, posibles indicadores de contaminación antrópica ya que sus valores máximos (Fig. 6) se sitúan sobre el vertedero ilegal de Montalbo y la zona industrial, con talleres metálicos, mecánicos y agrícolas. La ausencia de otros elementos ligados a la contaminación antrópica puede deberse a que se trata de elementos presentes en el factor 1 (vinculado a la litología), que es el dominante en la zona.

La asociación de V y Ni, típica en combustibles (Barwise, 1990), presenta una correlación significativa (0.622), sobre todo en las zonas más próximas a las poblaciones y las vías de tráfico (0,806); por ello, se estudió si podría existir otro factor ligado a ese tipo de contaminación. Se determinaron las concentraciones de los PAHs diferenciándo según su número de anillos (Sánchez-Palencia et al, 2015). Al no existir ninguna correlación significativa entre ellos, se descartó la

existencia de otro factor asociado a la combustión.

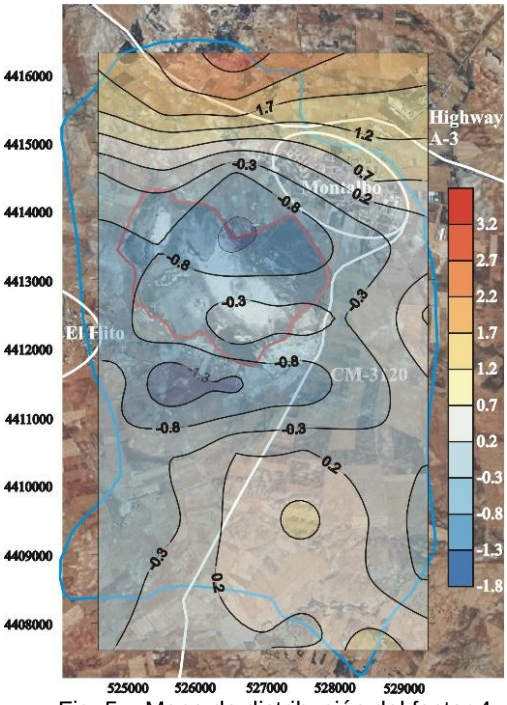


Fig. 5 – Mapa de distribución del factor 4.

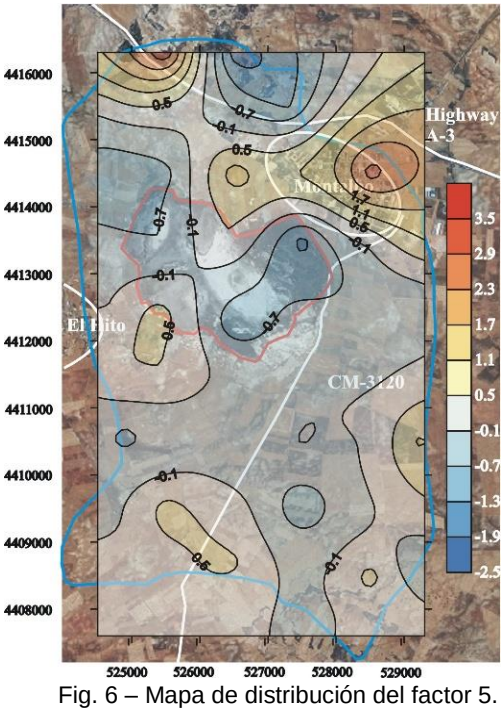


Fig. 6 – Mapa de distribución del factor 5.

4. Conclusiones

Del análisis multivariante de los elementos de la Cuenca de El Hito se obtienen las asociaciones:

El Factor 1 está relacionado con la litología y agrupó la mayoría de los elementos. Las concentraciones más elevadas se sitúan en la parte externa de la laguna sobre las áreas de cultivo.

El Factor 2 forma un halo en torno a la laguna. Podría reflejar el reciclado de materiales del Paleógeno hasta formar parte de los yesos del Neógeno o a partículas de granulometría muy fina, movidas por el viento.

El Factor 3 se relaciona con la solubilidad, maximizándose en la laguna.

El factor 4 refleja el material neógeno de la zona norte constituído por yesos.

El factor 5 indica contaminación antrópica, maximizando sobre el vertedero y la población de Montalbo.

No hay evidencias de contaminación por combustión al no existir correlación entre elementos y PAHs.

Agradecimentos

Este trabajo se ha financiado por el Proyecto de ENRESA P0079000214.

Referencias

Barrio-Parra, F., Izquierdo-Díaz, M., Dominguez-Castillo, A., Medina, R., & De Miguel, E. (2019). Human-health probabilistic risk assessment: the role of exposure factors in an urban garden scenario. Landscape Urban Plan. 185, 191-199.

Barwise, A. J. G. 1990. Role of nickel and vanadium in petroleum classification. Energy & Fuels, 4(6), 647-652.

López-Pérez, M. E., Rincón-Castro, M. C. D., Muñoz-Torres, C., Ruiz-Aguilar, G. M., Solís-Valdez, S., y Zanor, G. A. 2017. Evaluación de la contaminación por elementos traza en suelos agrícolas del suroeste de Guanajuato, México. Acta universitaria, 27(6), 10-21.

Loring, D. H., 1990. Lithium—a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. Mar. Chem. 29, 155-168.

Sánchez-Palencia, Y., Ortiz, J. E., Torres, T., Llamas, J. 2015. Origen y distribución de los hidrocarburos policíclicos aromáticos en sedimentos actuales de la Cuenca de El Hito (Cuenca, España central). Livro de resumos do X Congresso Ibérico de Geoquímica, Lisboa (Portugal), 272-275.

Sánchez-Palencia, Y., Ortiz, J. E., Torres, T., Llamas, J. 2017. Organochlorine pesticides in protected areas: El Hito Lake (Cuenca, Central Spain). J. Iber. Geol. 43, 539-557.

Torres, T. y Zapata, J.L. 1986. Evolución cenozoica de la depresión Intermedia (Cuenca-Guadalajara). Act. Geol. Hisp. 21-22, 437-442.

Zhang, C., Wang, L., Zhang, S. & Li, X. 1998. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. Appl. Geochem. 13, 451-462.

Evaluación geoquímico-ambiental de pasivos de minería de uranio en Peña Blanca, México

Geochemical and environmental assessment of uranium mining liabilities in Peña Blanca, Mexico

Guzmán-Martínez, F.[1,2], Arranz-González, J.C. [3], García Martínez, M.J.[1]*.

[1] Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía. Calle Ríos Rosas, 21. 28003. Madrid. España.
[2] Servicio Geológico Mexicano. Bulevar Felipe Ángeles Km. 93.50-4, Venta Prieta, 42083. Pachuca, Hidalgo, México.
[3] Instituto Geológico y Minero de España. Calle Ríos Rosas, 23. 28003. Madrid. España.
*mj.garcia@upm.es

Resumen: Cierto tipo de pasivos ambientales mineros pueden suponer un riesgo inaceptable para la salud humana y para el medio ambiente debido a su capacidad de generación de drenaje ácido de mina y su toxicidad. Este trabajo caracteriza la geoquímica ambiental asociada a los pasivos ambientales de la localidad uranífera Peña Blanca, México. Para ello, se realizó un muestreo sistemático superficial y se evaluó la capacidad de generación de drenaje ácido. Las especies minerales fueron identificadas por difracción de rayos-x y se cuantificaron los elementos mediante espectrometría de emisión óptica de plasma. Se determinaron los niveles de fondo para cada unidad litológica y se evaluó el denominado índice de contaminación. Se determinó que 26 de las 60 muestras son potencialmente generadoras de drenaje ácido de mina, encontrándose relación entre éstas y la litología uranífera. Los resultados indican que la calcita tiene un rol determinante en la neutralización de la acidez. Exceptuando al As, los niveles de fondo por unidad litológica fueron significativamente más bajos que las concentraciones de referencia de la normativa mexicana. Respecto a la contaminación potencial, los valores del índice de contaminación fueron bajos (1.30-7.95) lo cual implica baja toxicidad potencial.

Palabras clave: Drenaje ácido de minas, Índice de contaminación, Niveles de fondo, Elementos potencialmente tóxicos

Abstract: Some mining environmental liabilities poses an unacceptable risk to the environment and human health due to acid mine drainage and its toxicity. This paper assesses the geochemical and environmental characterization of uranium mining liabilities in Peña Blanca, Mexico. Systematic and superficial grid sampling was taken. The mineralogy was identified by x-ray diffraction technique and, inductively coupled plasma optical emission spectrometry technique was used to determine the concentration of the elements. Background levels were determined for each lithology, and a contamination index was assessed. Results indicate that 26-sampled tested have acid mine drainage potential, and those samples were associated with the uranium lithology. The results suggest that calcite plays a key role in neutralization. Apart from arsenic, the background levels of potentially toxic elements were lower than those specified in the Mexican environmental regulations. Concerning potential contamination, the low contamination index values (1.30-7.95) suggest a low toxicity potential.

Keywords: Acid mine drainage, Index of contamination, Background levels, Potentially toxic elements

1. Introducción

Los elementos potencialmente tóxicos (EPTs) presentes en los pasivos ambientales mineros (PAM) pueden presentar un riesgo inaceptable para la salud humana y para el medio ambiente debido a su toxicidad. Una manera preliminar y eficiente de evaluar la contaminación generada por los PAM, es a través del llamado índice de contaminación, que considera las concentraciones totales de los EPTs presentes en residuos mineros y superficies afectadas por la minería y los comparan con los niveles de fondo de los suelos del entorno de los emplazamientos (Arranz-González *et al*., 2019). Asimismo, determinar el potencial de generación de drenaje ácido de minas (DAM) permite conocer si los EPTs pueden movilizarse al medio ambiente.

El DAM, se produce principalmente por la oxidación de materiales con sulfuros. Sus principales efectos son la acidificación del medio, la precipitación del Fe^{3+}, la movilización de EPTs y la liberación de sulfatos (Lottermoser, 2016). El DAM también puede producirse por la oxidación de los sulfuros que provienen de la roca madre y quedan expuestos al aire libre después del minado y abandono del sitio.

El objetivo de este trabajo es valorar la geoquímica ambiental de la asignación minera Peña Blanca a través de la evaluación del potencial de generación de drenaje ácido y de la aplicación de un Índice de Contaminación, tomando en consideración los niveles de fondo del sitio.

2. Materiales y métodos

2.1. Área de estudio

La asignación minera Peña Blanca se localiza en la porción central del estado de Chihuahua, México. Existen tres yacimientos de especial interés dentro de la asignación (Nopal I, Margaritas y Puerto III). Estos yacimientos fueron explotados hasta 1983, por la entonces empresa paraestatal URAMEX, dejando abandonadas *in situ* obras mineras, escombreras, huecos mineros, una obra minera subterránea (Puerto III), lastre y escombros.

El área tiene una superficie de 1,125 ha, se localiza en la zona Centro de la Provincia Geológica Chihuahuense (Ortega-Gutiérrez *et al*., 1992) y en las inmediaciones del Terreno Tectonoestratigráfico Chihuahua (Campa y Coney, 1982), consiste de siete unidades litológicas que van desde el Cretácico Inferior hasta el Cuaternario Holoceno (Fig. 1). En el área existe evidencia de mineralización uranífera. Ésta se encuentra rellenando fracturas, remplazando feldespatos, ocupando cavidades o bien, de manera diseminada en ignimbritas y brechas, principalmente en las Formaciones Nopal superior (TeNs Ig-R) e inferior (TeNi Ig-R) y Escuadra (Te E Ig-TR; Fig. 1). La mineralización de uranio se asocia a minerales de fluorita, powellita, calcita negra, trazas de molibdenita, calcopirita, pirita, galena, esfalerita, alunita, jarosita y óxidos de fierro (Leroy, 1985; Angiboust *et al*., 2012).

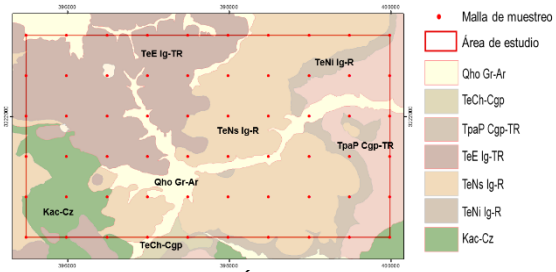


Fig. 1 – Área de estudio.

2.2. Toma de muestras

Se realizó muestreo superficial de suelos y residuos mineros abandonados. El muestreo se llevó a cabo de acuerdo a la Norma NMX-AA-132-SCFI-2006. Se definieron 60 puntos, su distribución se realizó de manera sistemática, basada en el patrón geométrico del área de estudio y realizando una malla de muestreo a intervalos regulares de 500 m (Fig. 1).

2.3. Procedimientos analíticos

Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, homogeneizadas y tamizadas para eliminar la fracción superior a 2 mm.

- Potencial de neutralización (NP) y Potencial de acidez (AP)

Se obtuvo el NP (kg $CaCO_3$/t) mediante el método de Sobek *et al*. (1978), para obtener el AP se utilizó el procedimiento

estático de generación neta de ácido (kg H_2SO_4/t; Miller *et al*., 1997).

- Mineralogía y análisis cuantitativo
Las especies minerales fueron identificadas por la técnica de Difractometría de Rayos X (DRX), en combinación con observaciones realizadas con microscopios estereoscópico y óptico polarizante con luz transmitida y reflejada. El difractómetro de rayos X empleado fue Bruker, modelo D8 Advance Da Vinci (Serie 205491); se usó el procedimiento de difracción en polvos, en el cual las muestras presentaban una granulometría de 10 a 30 µm y se realizó un barrido de 3 a 80º. La cuantificación de los elementos presentes en las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES; Perkin Elmer, modelo Óptima 7300).

- Determinación de los Niveles de Fondo
Se realizaron para cada unidad litológica de acuerdo al método de la CEPA (1998) y EPA (1989), para ello, se utilizaron las muestras tomadas aguas arriba y que no presentaban evidencia de estar influenciadas por las actividades mineras (Fig. 1.).

3. Resultados y discusión

Se determinó el potencial de generación de DAM mediante la relación:

$$\mathrm{NP/AP}$$

Los resultados se clasificaron de acuerdo a la Norma NOM-157-SEMARNAT-2009, que establece que un residuo minero cuyo ratio NP/AP sea ≤3 será considerado generador de DAM. De esta manera se determinó que 26 de las 60 muestras presentan potencial para la generación de DAM, encontrándose relación entre la generación de DAM y las unidades litológicas que albergan la mineralización de uranio (Fig. 2). Del análisis de DRX se encontraron un total de 34 especies minerales (silicatos, óxidos, carbonatos, sulfatos y sulfuros). Los resultados muestran que la presencia de calcita tiene un papel determinante en la neutralización de la acidez, pues ninguna de las muestras en las está presente resulta potencialmente generadora de drenaje ácido, inclusive en presencia de sulfuros, por lo que se infiere que sería capaz de neutralizar toda la acidez potencial producida.

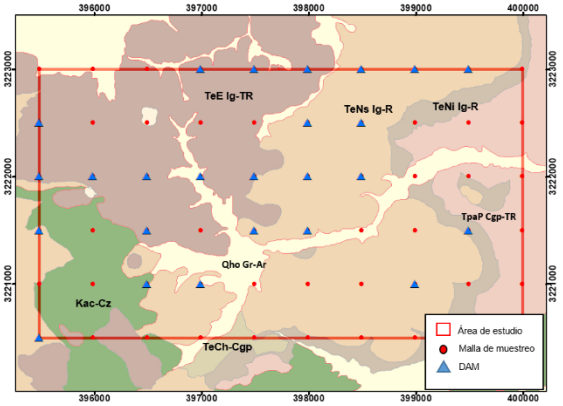


Fig. 2 – Sobreposición cartográfica entre la litología y la generación de DAM.

Los elementos de interés fueron As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y V, debido a que sus contenidos en suelos están regulados por la Norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (NOM-147) y son considerados EPTs. De las 60 muestras, se encontró que únicamente el As (44 muestras) y V (5 muestras) superan la NOM-147 (Fig. 3).

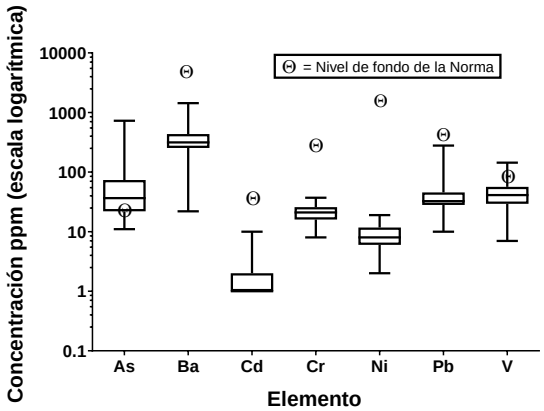


Fig. 3 – Concentraciones totales de los EPTs en las muestras analizadas.

En cuanto a los niveles de fondo por unidad litológica, a excepción del As, estos mostraron valores significativamente más bajos con respecto a la concentración de referencia de la NOM-147 (Tab. 1).
Se aplicó el Índice de Contaminación (IC; Arranz-González *et al*., 2019):

$$\mathrm{IC} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} [\mathrm{X}]/\mathrm{NF}_x$$

Dónde $[X]_i$ es la concentración del i-ésimo elemento en la muestra, NF_x es el nivel de fondo regional para el elemento X, y n es el

número de fracciones de elementos que dan un resultado mayor que uno.

Tab. 1 – Concentración de referencia y niveles de fondo para el área de estudio (mg/kg).

CR/NF	As	Ba	Cd	Cr	Ni	Pb	V
CR	22	5400	37	280	1600	400	78
Fm.N	23	342	1	23	8	34	45
Fm.E	36	270	1	20	6	29	29

Nota: CR, Concentración de referencia de la NOM-147; NF, Nivel de Fondo de Fm. N (Formación Nopal) y Fm. E, Formación Escuadra.

Los IC fueron obtenidos para las muestras que se localizaron sobre los pasivos ambientales (Tab. 2) y se calificaron de acuerdo con la gráfica para la interpretación en términos cualitativos del valor del IC (Arranz-González *et al*., 2019).

Tab. 2 – Indices de contaminación.

Muestra	PAM	IC	Calificación	DAM
DAM-043	Escombrera	7.95	Medio	NO
DAM-044	Camino	2.69	Muy bajo	NO
DAM-032	Hueco minero	2.36	Muy bajo	SI
DAM-025	Sondajes	1.36	Muy bajo	SI
DAM-042	Hueco minero	1.81	Muy bajo	NO
DAM-041	Hueco minero	1.67	Muy bajo	SI
DAM-008	Camino	1.60	Muy bajo	NO
DAM-017	Campamento	1.53	Muy bajo	NO
DAM-018	Camino	1.34	Muy bajo	SI
DAM-016	Patio	1.30	Muy bajo	NO

Nota: PAM, Pasivo Ambiental Minero; IC, Índice de Contaminación; DAM, potencial para la generación de Drenaje Ácido de Mina.

Se encontró qué de 10 muestras, nueve presentan un valor muy bajo (inferior a 3) y una alcanza el valor de 7.95, que se considera medio (Tab. 2; Arranz-González *et al*., 2019). Esto supone un bajo potencial de contaminación de suelos y sedimentos en el área de estudio. Sin embargo, las muestras con potencial de generación de DAM podrían liberar EPTs a las aguas superficiales.

4. Conclusión

En los PAM estudiados, la generación de DAM puede ser mínima e incluso despreciable, debido a que la presencia de calcita tiene un rol clave en la neutralización de la acidez. Del análisis de las muestras, se determinó que la concentración de los EPTs está por debajo de concentraciones de referencia establecidas en la legislación ambiental mexicana. Los resultados de los valores de IC, clasifican a las muestras con un muy bajo potencial de contaminación. El empleo de los IC es útil para evaluar preliminarmente la toxicidad de los PAM. La evaluación del DAM permite intuir que algunos EPT podrían ser movilizados en algunas muestras, por lo que podría ser interesante estudiar la movilidad de dichos elementos.

Agradecimientos

Al Servicio Geológico Mexicano por la financiación del proyecto.

Referencias

Angiboust, S., Mostafa, F., Power I., Camacho A., Calas G., Gordon S., 2012. Structural and biological control of the Cenozoic epithermal uranium concentrations from the Sierra Peña Blanca, Mexico. Miner Deposita. 47, 859-874.

Arranz-González, J., Rodríguez, V., Rodríguez, R., Fernández, F., Vadillo, L., Alberruche, E., 2019. Guía para la rehabilitación de instalaciones abandonadas de residuos mineros. Ministerio para la Transición Ecológica España, Instituto Geológico y Minero de España.

Campa U., Coney, P.J., 1982. Tectono-stratigraphic terranes and mineral resources distributions in Mexico. Deparment of Geosciences, University of Arizona, Tucson. 1040-1051.

CEPA., 1998. Abandonded mine lands preliminary assessment handbook. California Environmental Protection Agency.

EPA., 1989. Human health evaluation manual (Part A). Volume I. In: Risk assessment guidance for superfund. Office of emergency and remedial response. Environmental Protection Agency. Washington, D.C., EPA-54011-891043.

Leroy, J., 1985. The reduced uraniferous mineralizations associated with the volcanic rocks of the Sierra Pena Blanca (Chihuahua, Mexico). *American Mineralogist*. 70, 1290-1297.

Lottermoser, B., 2016. Environmental indicators in metal mining. Springer. Germany, 413 p.

Miller, S., Robertson, A. and Donahue, T., 1997. Advances in acid drainage prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test, Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 0533-549.

Ortega-Gutiérrez, F., Mitre-Salazar, L. M., Roldan-Quintana, J., Aranda-Gómez, J. J., Morán-Zenteno, D. J., Alaniz-Álvarez, S. A., Nieto-Samaniego, A. F., 1992. Carta geológica de la República Mexicana escala 1:2,000,000. Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México. Consejo de Recursos Minerales, 74 p.

Sobek, A., Schuller, A., Freeman, W., Smith, J. 1978. Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils.

Caracterización hidrogeoquímica de un río en los Andes Peruanos

Hydrogeochemical characterization of a river in the Peruvian Andes

Fortes, J.C. [1,2] *, **Dávila, J.M.** [1,2], **Santisteban, M.** [1,2], **Sarmiento, A.M.**[1,2], **Grande, J.A.** [1,2], **Córdoba, F.** [3], **Luís, A.T.** [2,4]

[1]Sustainable Mining Engineering Research Group. Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering. Higher Technical School of Engineering, University of Huelva. 21819. Palos de la Frontera, Huelva, Spain.
[2]Department of Water, Mining and Environment, Scientific and Technological Center of Huelva, University of Huelva, 21004 Huelva, Spain
[3]Dpto. Ciencias Integradas. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. 21071 Huelva (España)
[4]GeoBioTec Research Unit – Department of Geosciences, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
* jcfortes@uhu.es

Resumen: Perú es el segundo productor de cobre a nivel mundial. En los Andes Peruanos hay un río que muestra, desde hace varias décadas, un progresivo deterioro de la calidad de sus aguas, hasta entonces de calidad piscícola y afectadas por altos valores de acidez. Esto puede deberse a tres procesos diferentes: a) La retracción glaciar que expone cantidades masivas de minerales de sulfro a las condiciones atmosféricas (ARD). b) Presencia potencial de cuerpos masivos de sulfuro subterráneos y bioxidación superficial de los mismos. c) Existencia de una conexión subterránea entre la mina cercana y la fuente del río contaminado (AMD). La caracterización fisicoquímica de las aguas y eltratamiento gráfico estadístico permite concluir que la contaminación se debe a procesos geológicos (ARD).

Palabras clave: Andes peruanos, AMD, ARD, Caracterización Hidrogeoquímica

Abstract: Peru is the second largest country in the world when it refers to copper production. In the Peruvian Andes there is a river that shows, for several decades, a progressive deterioration of the quality of its waters, until then of fish quality and affected by high values of acidity. This may be due to three different processes: a) Glacial retraction that exposes massive amounts of sulfur minerals to atmospheric conditions (ARD). b) Potential presence of massive subterranean sulphide bodies and surface bioxidation thereof. c) Existence of an underground connection between the nearby mine and the polluted river source (AMD). The physicochemical characterization of the waters and the statistical graphical treatment allows to conclude that the contamination is due to geological processes (ARD)

Keywords: Peruvian Andes, AMD, ARD, Hydrogeochemical characterization

1. Introducción

La minería de sulfuros polimetálicos, y más concretamente los sulfuros de Fe, generan un lixiviado ácido con una elevada concentración de sulfatos y metales disueltos llamado drenaje ácido de mina (AMD). El pH puede llegar incluso a valores negativos (Sarmiento et al. 2018), como indicador elemental de la agresividad del medio, y representa un problema a escala mundial, no solo por la contaminación que produce y que afecta directamente al medio hídrico, sino por la cantidad de problemas indirectos que genera. Este proceso también se produce de forma natural en la parte de los yacimientos de sulfuros que afloran en la superficie, denominándose en este caso drenaje ácido de rocas (ARD). Además, estos lixiviados presentan una elevada cantidad de microorganismos, como son las bacterias quimiolitótrofas, que aceleran la velocidad de oxidación de los sulfuros de hierro (Nordstrom and Alpers, 1999), por lo que los drenajes ácidos de mina tienen un elevado carácter oxidante. El AMD es un problema muy complejo que promueve efectos interactivos químicos, físicos, biológicos y ecológicos sobre el medio ambiente y afecta a las regiones mineras a nivel mundial. Los países más afectados son Estados Unidos y Canadá, aunque este problema también se presenta en muchas regiones de América del Sur, África, Europa (SW España) y Australia, siempre que haya explotaciones de depósitos de sulfuro.

Las tendencias actuales orientadas a hacer compatible el desarrollo minero con el respeto a la normativa ambiental, es una constante en los proyectos de apertura o reapertura de explotaciones mineras desde un horizonte de Minería Circular, orientado a la reintroducción en los ciclos de producción de antiguas escombreras y residuos, que fueron abandonados antes de la entrada en vigor de normativas reguladoras y que actualmente, presentan un doble interés desde el punto de vista de su reciclado: Por una parte, transformar un pasivo ambiental en un activo económico, y por otra, la consecución de las autorizaciones ambientales y técnicas necesarias para los permisos de explotación (Grande et al., 2018)

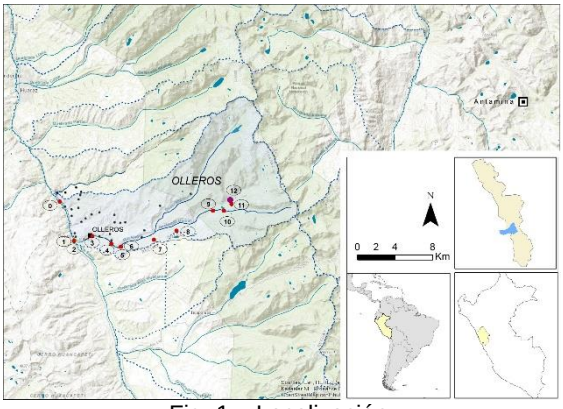


Fig. 1 – Localización.

2. Zona de estudio

En la región centro-norte de Perú (región Ancash), la Cordillera de los Andes comprende dos cordilleras paralelas, la Cordillera Blanca, muy glaciarizada, y la Cordillera Negra, que corre a lo largo del río Santa (Fig. 1). Este es el sistema más importante de la cuenca del Pacífico, que fluye hacia el noroeste a lo largo de 300 km y drena un área total de 12.200 km^2. La Cordillera Blanca contiene el 70% de los glaciares tropicales del mundo. El derretimiento de los glaciares proporciona del 10 al 20% de la descarga anual total del río Santa, con más del 40% durante la temporada seca. Por el contrario, la Cordillera Negra tiene un impacto mínimo en el caudal de la base del río Santa. Esta región muestra un clima tropical típico.

3. Objetivo

El objetivo de este trabajo es la caracterización hidrogeoquímica del Río Negro a lo largo de su recorrido, hasta ahora por hacer, y la propuesta de un modelo de funcionamiento del proceso contaminante estableciendo potenciales relaciones causa-efecto entre calidad del agua, geología (ARD), minería (AMD) y marco tectónico como vector de transmisión de acidez, metales y sulfatos.

4. Materiales y métodos

Para el logro del objetivo definido, de manera general se aborda un análisis comparativo de diferentes escenarios con tratamiento gráfico y estadístico. Los escenarios elegidos son representativos de procesos AMD/ARD a nivel global en distintos medios de los que se dispone de indicadores de afección.

Tras la revisión de antecedentes bibliográficos, cartográficos y geológicos, se diseñó una red de muestreo a lo largo del Río Negro desde su nacimiento cerca del nevado hasta su desembocadura en el Río Santa (Fig. 1) y la unión de ambos cauces en los que se observa con claridad la pluma de mezcla tras la confluencia (Fig. 2), así como la presencia de precipitados característicos de aguas afectadas por AMD/ARD.

Fig. 2 – Confluencia de los ríos Negro (izquierda) y Santa (derecha).

Se seleccionaron 13 puntos (Fig. 1), por ser representativos del todo el curso del Río Negro.

5. Resultados y discusión

El escenario en estudio muestra un cauce muy contaminado respecto al fondo regional no afectado. El nacimiento del Río Negro presenta características físico-químicas con concentraciones de sulfatos, pH, Eh y conductividad que aparecen en la tabla 1 y que pueden ser compatibles con tres procesos diferentes y potencialmente implicados en la contaminación del medio hídrico. Estos tres procesos se someten a discusión en este apartado y son:

a) El retroceso reciente de los glaciares en áreas próximas de la Cordillera Blanca ya descritos por otros autores, lo que ha dejado cantidades masivas de materiales sulfurosos expuestos a las condiciones atmosféricas y se oxidan de forma natural (Santofimia 2017), estaríamos en este caso ante un proceso ARD en sentido estricto, es decir, oxidación directa de sulfuros aflorantes en la parte alta del río con generación de sulfatos, liberación de hidrogeniones y ya en medio ácido disolución de los metales presentes en el medio.

Table 1
Statistical summary of the 24 variables analysed in the 13 sampling sites.

Physico-chemicals	Mean	Standard deviation	Coefficient of variation (%)	Range
pH	4.405	1.679	38.13	3.2–7.7
Eh (mV)	198.460	99.939	50.36	24–482
EC (μS/cm)	505.115	342.513	67.81	27–1200
SO_4^{2-} (mg/L)	224.231	156.927	69.98	19–552
Al (mg/L)	4.007	2.966	74.02	0.119–8.130
Ca (mg/L)	25.013	9.797	39.17	3.275–46.990
Fe (mg/L)	27.304	44.372	162.51	0.195–159.036
K (mg/L)	1.400	0.989	70.67	0–3.137
Mg (mg/L)	15.564	10.192	65.48	0.555–37.077
Mn (mg/L)	0.946	0.604	63.83	0–1.991
Na (mg/L)	7.131	6.307	88.46	3.245–19.017
Sr (mg/L)	0.078	0.0533	68.43	0–0.167
S (mg/L)	72.552	54.763	75.48	1.516–199.367
Mo (mg/L)	0.231	0.564	244.33	0–1.560
Zn (mg/L)	0.261	0.157	60.12	0.563
As (mg/L)	0.005	0.010	208.23	0–0.027
Cr (mg/L)	0	0	0	0
Cu (mg/L)	0.0038	0.002	41.14	0.001–0.007
Ni (mg/L)	0.075	0.006	75.48	0–0.160
P (mg/L)	0.008	0.028	360.55	0–0.100
Pb (mg/L)	0.001	0.001	158.37	0–0.002
Ti (mg/L)	0	0	0	0
V (mg/L)	0	0	0	0
Bi (mg/L)	0	0	0	0

b) Potencial presencia de cuerpos sulfurosos subterráneos y biooxidación subsuperficial de los minerales sulfurosos por quimiolitotrofía descritos en otros ambientes geotectónicos que guardan cierta similitud con los del área de trabajo, con lo que las bacterias serían la causa primera de la acidez en el Río Negro, o a masas de sulfuros próximas a la superficie y por tanto susceptibles a oxidación, originándose ARD y provocando una contaminación de origen natural. Lecomte et al (2017) describen un caso parecido en el Río Amarillo (Argentina), cuyo nacimiento posee una contaminación por ARD con características hidroquímicas similares a las de este estudio. Otro caso es el aportado por (Gómez-Ortiz et al. 2014) en el nacimiento del Río Tinto (España), donde indican que la mayor parte de la contaminación existente es provocada por ARD.

c) Existencia de conexión subterránea entre la explotación minera Antamina y la surgencia que provoca el nacimiento del Río Negro a favor de grandes fracturas típicas de esta región y diferencias de cota. Esta tercera hipótesis invoca la existencia de familias de fracturas y grandes cabalgamientos que por gravedad desplazarían las aguas afectadas por contaminación de origen minero a través del subsuelo desde el área de Antamina (el fondo de corta o las balsas de recogida de lixiviados finales de proceso), hasta el punto de surgencia contaminante en el Rio Negro a cota muy inferior, estarían

produciendo esa descarga de un caudal notable y altamente contaminante de aguas procedentes de la explotación minera. En este caso, estaríamos ante un mecanismo AMD modificado posteriormente por el tránsito de las aguas de mina a través de fracturas subterráneas hasta el punto de surgencia del Río Negro.

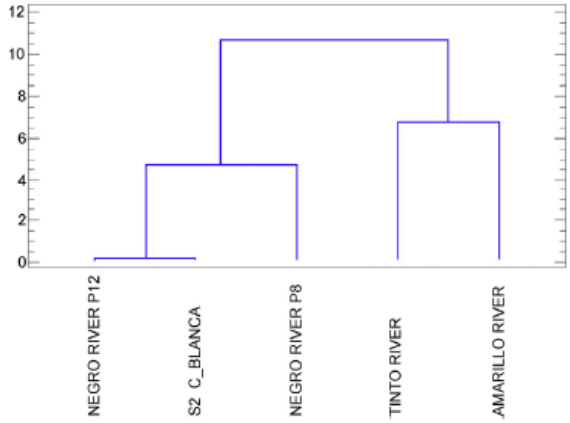


Fig. 3 – Dendrograma resultante del grupo de variables fisicoquímicas de los 4 escenarios en estudio que muestra la relación entre las aguas del Río Negro y la Cordillera Blanca

6. Conclusiones

La caracterización fisicoquímica de las aguas del Río Negro permite la propuesta de un modelo de funcionamiento de los procesos responsables de la contaminación a partir de las relaciones causa-efecto entre calidad del agua, geología, actividad minera y entramado tectónico como potencial vector de transmisión de sulfatos y metales (Fig. 3).

El cauce muestra un muy alto grado de contaminación por sulfatos y metales en relación con el fondo regional.

El corte geológico desde la explotación Antamina hasta el punto de surgencia y nacimiento del Río Negro, podría hacer compatible la transmisión de aguas de mina a través de fallas implicadas en la circulación preferente de fluidos. Esta hipótesis queda finalmente descartada por las muy bajas concentraciones de Cu y Mo y por la total ausencia de Bismuto (principales menas explotadas en la mina).

Finalmente se concluye que el proceso contaminante que afecta al Río Negro desde la propia surgencia, es el resultado de la retracción glaciar en las partes más altas del nevado (Cordillera Blanca), donde están presentes grandes superficies de yacimientos de sulfuros expuestos a las condiciones atmosféricas, ello provoca la oxidación natural de las aguas de lluvia y deshielo que a través de las fracturas presentes se infiltran, y por gravedad, descienden hasta el punto de surgencia.

Agradecimentos

The authors are grateful to the financing programmes: Ayudas de Estrategia de Política Científica de la Universidad de Huelva “Proyectos Puente”. 2016 and USAID, through the PEER project: “Agua-Andes: Eco-logical infrastructure strategies for enhancing water sustainability in the semi-arid Andes” (PGA 174194).

Referencias

Gómez-Ortiz, D., Fernández-Remolar, D., Granda, A., Quesada, C., Granda, T., Prieto- Ballesteros, O., Molina, A., Amils, R., 2014. Identification of the subsurface sulfide bod-ies responsible for acidity in Río Tinto source water, Spain. Earth Plant. Sci. Lett. 391, 36–41.

Grande, J.A., Santisteban, M.L., de la Torre, Fortes,J.C., de Miguel, E., Curiel, J., Dávila, J.M., Biosca, B. 2018. The paradigm of Circular Mining in the world: the Iberian Pyrite Belt as a potential scenario of interaction. Environmetal Hearth Sciences, 77, 391.

Lecomte, K.L., Maza, S.N., Collo, G., Sarmiento, A.M., Depetris, P.J., 2017. Geochemical be-havior of an acid drainage system: the case of the Amarillo River, Famatina (La Rioja, Argentina). Environ. Sci. Pollut. Res. 24, 1630–1647.

Nordstrom, D.K. & Alpers, C.N. 1999. Geochemistry of acid mine waters. In Plumlee GS and Logsdon MJ (eds.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A. Processes, Techniques, and Health Issues: Society of Economic Geologists. Rev Econ Geo, 6A, 133-156.

Santofimia, E., Lopez-Pamo, E., Palomino, E.J., González-Toril, E., Aguilera, A., 2017. Acidrock drainage in Nevado Pastoruri glacier area (Huascarán National Park, Perú): hydrochemical and mineralogical characterization and associated environmental im-plications. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 24 (32), 25243–25259.

Sarmiento, A.M., Grande, J.A., Luís, A.T., Dávila, J.M., Fortes, J.C., Santisteban, M., Curiel, J., de la Torre, M.L., da Silva, E.F. 2018. Negative pH values in an open-air radical environment affected by acid mine drainage. Characterization and proposal of a hydrogeochemical model. Sci. Total Environ. 644, 244-1253.

Mobilidade de elementos maiores e traço em resíduos de exploração mineira de carvão na Bacia Carbonífera do Douro (Portugal)

Mobility of major and trace elements in residues from coal mining in Douro Coalfield (Portugal)

Ribeiro, J.[1,2]*, Flores, D.[1,3]

[1] Instituto de Ciências da Terra – Polo da Universidade do Porto. Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal.
[2] Departamento de Ciências da Terra, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Rua Sílvio Lima, Pólo II da Universidade de Coimbra, 3030-790 Coimbra, Portugal.
[3] Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal.
* joanaribeiro@fc.up.pt

Resumo: Os rejeitados de exploração mineira de carvão na Bacia Carbonífera do Douro estão depositados em várias escombreiras localizadas perto das antigas áreas mineiras, causando impactos ambientais significativos. O principal objetivo deste estudo é contribuir para a investigação sobre os impactos ambientais causados pela deposição de resíduos mineiros da exploração de carvão na Bacia Carbonífera do Douro. Amostras de carvão e de 2 sondagens mecânicas realizados na escombreira de S. Pedro da Cova foram selecionadas para a caracterização geoquímica do material da escombeira e dos lixiviados obtidos a partir desse material. Os resultados demonstram que os lixiviados provenientes do material da escombeira possuem pH e condutividade elétrica (CE) que variam entre 3,8 e 5,4 e 55 µS/cm e 211 µS/cm, respectivamente. Os elementos com maior percentagem de lixiviação são Ca, Cd Co, Mg, Mn, Na, Ni, S e Zn, indicando que estes elementos são mais facilmente lixiviados e acessíveis para percolação e mobilização na escombreira de S. Pedro da Cova. A CE e as percentagens de lixiviação tendem a aumentar das amostras mais superficiais para as mais profundas, o que pode estar relacionado com o aumento dos iões em solução, devido à percolação de água meteórica na escombreira de S. Pedro da Cova.

Palavras-chave: exploração de carvão, escombreiras, impactes ambientais, compostos solúveis em água, mobilização de elementos

Abstract: The rejects and overburdened material from past coal mining in Douro Coalfield are disposed in many coal waste piles nearby the mining areas, causing significant environmental impacts. The main objective of this study is to contribute for the investigation about the environmental impacts caused by the disposal of coal mining residues in Douro Coalfield. Samples from coal and from 2 boreholes performed in S. Pedro da Cova waste pile were selected for the geochemical characterization of the waste material and the water leachable fraction obtained from that material. The results demonstrate that the leachates from coal waste material have pH and electrical conductivity (EC) varying from 3.8 to 5.4 and from 55 µS/cm and 211 µS/cm, respectively. The elements with higher leached percentage are Ca, Cd Co, Mg, Mn, Na, Ni, S, and Zn, indicating that these elements are the most easily leached and accessible for percolation and mobilization in S. Pedro da Cova waste pile. The EC and the leached percentages tend to increase from the more superficial to the deeper samples which may be related with the increase of ions in solution because of the meteoric water percolation in S. Pedro da Cova waste pile.

Keywords: coal mining, waste piles, environmental impacts, water soluble compounds, elements mobilization

1. Introduction and objectives

The Douro Coalfield is the most significant terrestrial Carboniferous (Upper Pennsylvanian [Lower Stephanian C]) coal basin in Portugal. The coal-bearing deposits of anthracite A were exploited since 1795 until 1994, and the rejects and overburdened material are disposed in many coal waste piles nearby the mining areas, causing significant environmental impacts (Ribeiro *et al.,* 2010a, b, 2011). The material that is disposed in these coal waste piles is a mixture of carbonaceous shales and lithic arenites with variable amounts of dissiminated coal.

The S. Pedro da Cova waste pile is located near to an habitacional area and social infrastructures, has an eloganted form and occupies an area of approximately 28 000 m^2. This coal waste is spontaneously burning since 2005, adding further to environmental and human health impacts, principally due the atmospheric emission of volatile organic compounds (Ribeiro *et al.,* 2010a). Figure 1 shows a view of S. Pedro da Cova waste pile where is possible to observe the gaseous emissions from combustion, the burned vegetation and the precipitation of sulfur in the surface.

Fig. 1 - S. Pedro da Cova waste pile.

This study aims to contribute for the investigation about the environmental impacts caused by the disposal of coal mining residues in S. Pedro da Cova waste pile through the determination of the chemical composition of waste material and of the water leachable fraction produced from those materials. The results will give information about the leachates that may be produced within the coal waste pile and the mobility of toxic elements in the subjacent and surrounding areas.

2. Materials and metholodogies

In previous studies for the comprehensive characterization of S. Pedro da Cova waste pile, specifically for the determination of its volumetry, 8 drilling boreholes with 9 to 15 m depth were performed along the top of the waste pile. For this study, samples from 2 of those boreholes (F3 and F8) were selected for the geochemical characterization of the waste material and the leachates obtained from that material. From borehole F3, 3 samples were analysed (collected at 3, 6 and 9 m depth) and from borehole F8, 5 samples were analysed (collected at 3, 6, 9, 12, and 15 m depth). In adition, a coal sample from S. Pedro da Cova mine (the W sector of the basin) was selected for this study.

The samples were homogenized, quartered and crushed for geochemical analysis. For the determination of their chemical composition, the samples were analysed using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). In order to determine the elements readily accessible for leaching in the coal waste material and that could be mobilized into the environment, a single batch leaching test at liquid to solid ratio 10:1 with 2h of agitation and deionised water as leachant was performed. The leaching test was also performed in the coal sample. The leachates were then also analysed by ICP-MS. The ICP-MS analysis were performed by Bureau Veritas Mineral Laboratories (Canada). The pH and electrical conductivity (EC) of the leachates were also measured.

3. Results and discussion

The geochemical composition of the waste material is generally in good agreement with values reported in previous studies for waste material collected close to the surface in S. Pedro da Cova waste pile and in other coal waste piles from Douro Coalfield (Ribeiro *et al.*, 2010a, b, 2011). Moreover, the chemical composition of the studied coal waste material is within the chemical composition of coal and overlain lithology's from Douro Coalfield (Ribeiro *et al.*, 2011). When considering the global ranges for worldwide hard coals and the background of black shales chemical compositions, the studied samples ranges within the reference data (Ketris and Yudovich, 2009). This is in accordance with the expected since the

studied samples are a mixture of coal, carbonaceous shales and lithic arenites.
The leachates from coal waste material have pH and EC varying from 3.8 to 5.4 and from 55 µS/cm and 211 µS/cm, respectively (Tab. 1). The pH values are relatively homogenous in coal waste samples. The EC tends to increase from the more superficial to the deeper samples which may be related with the increse of ions in solution because of the meteoric water percolation in the coal waste pile.

Tab.1 – pH and EC of leachates from coal and coal waste material.

Samples	pH	EC (µS/cm)
Coal SP	3.6	607
F3-1 (3 m)	3.8	78
F3-2 (6 m)	4.4	65
F3-3 (9 m)	5.4	134
F8-1 (3 m)	4.6	55
F8-2 (6 m)	4.4	88
F8-3 (9 m)	4.6	92
F8-4 (12 m)	4.5	145
F8-5 (15 m)	4.2	211

The major elements and a significant number of trace elements were detected in the leachates, which indicates that are partly associated with water soluble compounds. The leached percentage was calculated for each element based on their concentration in leachates and the total concentration in the bulk samples. The leached percentage of the elements is, generally, less than 1%. The elements with leached percentage higher than 1% are: Ca, Cd Co, Mg, Mn, Na, Ni, S, and Zn. Figures 2, 3 and 4 show the leached percentage of these elements in coal sample, in samples from borehole F3 and from borehole F8, respectively.

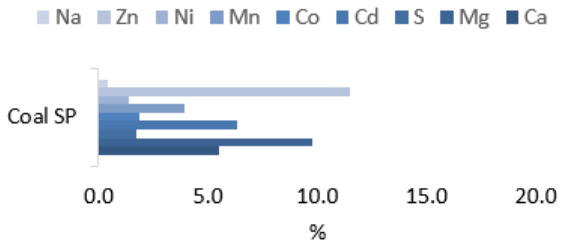


Fig. 2 – Leached percentage of selected elements in coal sample.

Figure 2 indicates that Zn, Cd, Mg, and Ca have leached percentage higher than 5% and therefore are the elements readily accessible for water leaching and mobilization from coal.
Figures 3 and 4 evidence that Ca, S, and Mn present higher leached percentages indicating that these elements are the most easily leached and accessible for mobilization in the coal waste pile.

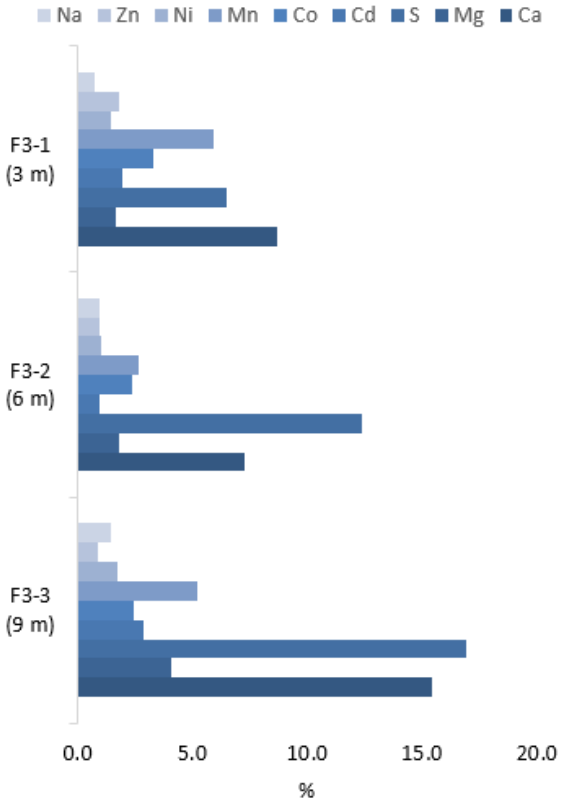


Fig. 3 – Leached percentage of selected elements in coal waste material from borehole F3.

Figures 3 and 4 also show higher leached percentages from the more superficial to the more depth samples, which evidence the percolation and mobilization of these elements within the coal waste pile. This is consistent with the increase of the EC.
Previous studies about S. Pedro da Cova waste pile and other coal waste piles from Douro Coalfield also demonstrated that the detectable trace elements with the extraction levels in the leachates included Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, and Zn (Ribeiro *et al*., 2010b, 2011).
The compostion of the water leachable fraction of the studied samples is dependent on the mode of occurrence of elements in coal from Douro Coalfield. The literature reports possible inorganic and organic association of the trace elements in coal and

therefore in the leachates (Finkelman *et al*., 2018). As already noticed by other authors (Querol *et al.,* 1996), the elements associated with sulphides, sulphates and organic matter have the highest water leachable rates.

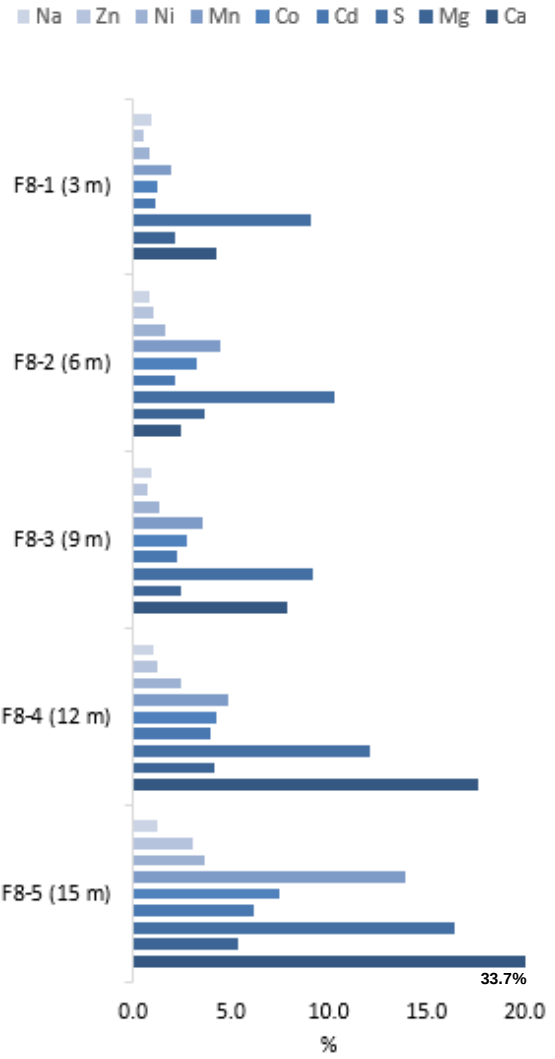


Fig. 4 – Leached percentage of selected elements in coal waste material from borehole F3.

4. Conclusions

The results demonstrate that the elements with higher water leachable percentage are Ca, Cd Co, Mg, Mn, Na, Ni, S, and Zn, indicating that these elements are partly associated with water soluble compounds and that are the most easily leached and accessible for percolation and mobilization.

The EC and the leached percentages tend to increase from the more superficial to the deeper samples. This is related with the increase of ions in solution because of the meteoric water percolation in the coal waste pile.

The elements associated with sulphides, sulphates and organic matter have the highest water leachable rates. Therefore, the mode of occurrence of elements is important to determine the environmental risk of hazardous trace elements.

Agradecimentos

The authors acknowledge the funding provided to Institute of Earth Sciences through the contracts UID/GEO/04683/2013 with FCT and COMPETE POCI-01-0145-FEDER-007690.

References

Finkelman, R.B., Palmer, C.A., Wang, P., 2018. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. Int. J. Coal Geol. 185, 138-160.

Ketris, M.P., Yudovich, Y.E., 2009. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace elements in black shales and coals. Int. J. Coal Geol. 78, 135-148.

Querol, X., Juan, R., Lopez-Soler, A., Fernandez-Turiel, J.L., Ruiz, C.R., 1996. Mobility of trace elements from coal and combustion wastes. Fuel 75, 821-838.

Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Flores, D., 2010a. Burning of coal waste piles from Douro Coalfield (Portugal): petrological, geochemical and mineralogical characterization. Int. J. Coal Geol. 81, 359-372.

Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Li, Z., Ward, C., Flores D., 2010b. Petrographic, mineralogical and geochemical characterization of the Serrinha coal waste pile (Douro Coalfield, Portugal) and the potential environmental impacts on soil, sediments and surface waters. Int. J. Coal Geol. 83, 456-466.

Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Pinto de Jesus, A., Flores, D., 2011. Petrographic and geochemical characterization of coal waste piles from Douro Coalfield. Int. J. Coal Geol. 87, 226-236.

Contaminación por metales pesados y evaluación del riesgo ecológico en el campo minero Ponce Enríquez (Ecuador)

Heavy metals contamination and ecological risk assessment in the Ponce Enríquez mining area (Ecuador)

Jiménez, S.[1]*, García Martínez, M.J. [1], Coello, X.[2], Ortega, M.[1], Romero, P.[2]

[1] Departamento de Energía y Combustibles, Universidad Politécnica de Madrid, Alenza 4, 28003 Madrid, España.
[2] Facultad de Ciencias de la Tierra, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Km 30.5 vía Perimetral, Guayaquil, Ecuador.
* samantha.jimenez.oyola@alumnos.upm.es

Resumen: La minería aurífera en Ponce Enríquez ha provocado una extensa degradación ambiental. El grado de contaminación y el riesgo ecológico de los sedimentos de río se evaluó a partir de las concentraciones de As, Cd, Cu, Hg, Pb, y Zn en 187 muestras procedentes de las cuencas Río Siete y Río Tenguel. Estas concentraciones fueron comparadas con los valores de calidad de los sedimentos: TEL (Concentración con efecto limite) y PEL (Concentración con efecto probable). Además, se calculó el Índice de Geo-acumulación (I_{geo}) y el Índice de Riesgo Ecológico Potencial (IR). Los resultados evidencian que los sedimentos de río en el campo minero están altamente contaminados, constituyendo un riesgo toxicológico potencial para la biota. Las concentraciones de As, Cu y Hg superan el PEL en el 94%, 85% y 63% de los emplazamientos, respectivamente. Con respecto al I_{geo}, la contaminación es extremadamente alta por As en la cuenca del Río Siete y por Hg en la cuenca del Río Tenguel, mientras que el IR arrojó valores inaceptables de riesgo ecológico por Hg y As, y riesgo ecológico considerable para Cd. Por otro lado, el Cu, Pb y Zn, presentan un bajo riesgo ecológico.

Palabras clave: minería aurífera, metales pesados, contaminación ambiental, riesgo ecológico

Abstract: The artisanal gold mining in the Ponce Enríquez district has caused extensive environmental degradation. To assess the level of contamination and the ecological risk of sediments in the basins of Río Siete and Río Tenguel, the concentrations of As, Cd, Cu, Hg, Pb, and Zn was evaluated in 187 sediment samples. The concentration of each metal was compared with the sediment quality values: TEL (Concentration with limit effect) and PEL (Concentration with probable effect). Also, the analysis of sediment quality was made by calculating the Geoaccumulation Index (I_{geo}) and the Potential Ecological Risk Index (IR) in each site. As a result, sediments from the mining district are highly contaminated with As, Cu and Hg, which exceed the PEL limit in 94%, 85% and 63% of the sites, respectively. This shows that these elements represent a potential toxicological risk for biota in river sediments. Regarding the I_{geo}, the pollution is extremely high for As in River Siete basin, and for Hg in Tenguel River basin, while, the IR values showed unacceptable ecological risk for Hg and As, and considerable risk for Cd. On the other hand, Cu, Pb and Zn sowed a low ecological risk.

Keywords: gold mining, heavy metals, environmental pollution, ecological risk

1. Introducción

Ecuador tiene una larga tradición de minería artesanal y de pequeña escala (MAPE), principalmente asociada con impactos ecológicos y conflictos socio ambientales (Sánchez-Vázquez et al., 2016). La MAPE, proporciona ingresos para muchas comunidades empobrecidas, sin embargo, está relacionada con numerosos impactos negativos que se presentan de diversas formas: contaminación causada por la escorrentía de relaveras y escombreras; vertido ilegal de desechos mineros en ríos; infiltración de contaminantes en el subsuelo, alteración del uso de suelo, entre otros (Adler et al., 2013).

Ponce Enríquez (P.E.) es uno de los campos mineros auríferos más importantes de Ecuador. Inició su explotación en la década de los 80s, y desde entonces, el impacto de la minería en la calidad ambiental de la zona ha sido objeto de un considerable debate (Bundschuh et al., 2012).

A los largo de los años, las minas y plantas de beneficio mineral ubicadas en las cuencas del Río Siete y Río Tenguel han generado residuos con altos contenidos de cobre (calcopirita) y arsénico (arsenopita) (Peña- carpio and Menéndez-aguado, 2016; Velásquez-López et al., 2010)**.** Estos residuos han sido descargados directamente a los ríos o depositados en las inmediaciones de las áreas mineras (Carling et al., 2013). Debido a esto, se han encontrado elevadas concentraciones de metales pesados en ríos, suelos y sedimentos (Morrison-Saunders et al., 2015; Ramírez et al., 2003; Appleton et al., 2001).

Muchos de los metales liberados de las actividades de extracción de oro y beneficio mineral son tóxicos y tienen la capacidad de bioacumularse, presentando riesgos para la salud de los seres humanos, animales y ecosistemas (Ngole-jeme, 2018). En P.E, el agua de los ríos es utilizada intensivamente para el riego de las parcelas agrícolas y huertos residenciales. Además, en la zona baja de las cuencas Río Tenguel y Río Siete se ubican importantes industrias bananeras, cacaoteras y camaroneras, lo que constituye un riesgo potencial para la salud de los consumidores (Williams et al., 2000) (Appleton et al., 2001).

Este trabajo tiene como objetivo a) evaluar las concentraciones de As, Cd, Cu, Hg, Pb y Zn en los sedimentos de río, y b) cuantificar el grado de contaminación y el riesgo ecológico potencial en las cuencas Río Tenguel y Río Siete.

1.1. Área de estudio

El área de estudio se sitúa al sur de Ecuador, en el campo minero Ponce Enríquez. Comprende las cuencas del Río Siete y Río Tenguel (Fig. 1). La zona se caracteriza por la presencia de concesiones mineras y pequeñas plantas de procesamiento mineral a lo largo de los ríos (Velásquez-López et al., 2010).

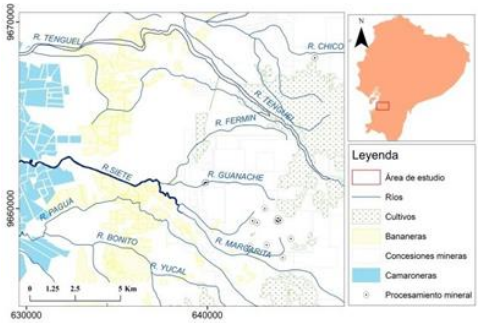


Fig. 1 – Ubicación de la zona de estudio.

1.2. Análisis de datos

Los datos de concentración de metales en los sedimentos de la cuenca del Río Siete y Río Tenguel fueron tomados de: Aguilar et al., 2019; ESPOL, 2017; INIGEMM, 2013; MAE-PRAS, 2015. El trabajo consistió en el análisis de las concentraciones de As, Cd, Cu, Hg, Pb y Zn para 187 muestras de sedimento.

El análisis estadístico de los datos se realizó en STATGRAPHICS18, mientras que el análisis espacial de la información se realizó en ArcGIS 9.3. El grado de contaminación de los sedimentos se evaluó comparando los resultados analíticos con los niveles de efecto umbral (TEL) y niveles de efecto probable (PEL) propuestos por Macdonald et al., 2000 (Tab. 1).

Tab. 1 – Valores TEL y PEL (mg Kg^{-1})

	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
TEL	9.79	0.99	31.6	0.18	35.8	121
PEL	33	5	149	1.06	128	459

Los TEL y los PEL se utilizaron para identificar los siguientes efectos biológicos:

a) concentraciones < TEL: rango dentro del cual los efectos adversos rara vez ocurren; b) entre TEL y PEL: rango dentro del cual ocasionalmente ocurren efectos adversos; y c) > PEL: rango dentro del cual los efectos adversos ocurren frecuentemente.

El nivel de contaminación de los sedimentos se cuantificó con el Índice de Geoacumulación (I_{geo}) y el Índice de Riesgo Ecológico Potencial (IR).

El I_{geo} (Eq.1) compara los valores analíticos con los valores de fondo geoquímico del área de estudio (Wang et al., 2017).

$$\mathrm{I}geo = \log 2[\frac{Ci}{1.5 \times Bi}] \quad (\text{Eq. 1})$$

Dónde: C_i (mgL^{-1}) es la concentración del elemento *i*, B_i (mgL^{-1}) es el valor de fondo geoquímico del elemento *i*. La constante 1.5 se utiliza debido a posibles variaciones en los datos de referencia (Li et al., 2014). Los B_i utilizados para P.E. fueron: As (7.7), Cd (0.17), Cu (60), Hg (0.048), Pb (5.4), Zn (64) (SES,1998).

Por otro lado, el IR (Eq.2) determina el nivel de contaminación de los sedimentos de acuerdo con su toxicidad, quedando clasificado como: baja toxicidad (IR≤150), toxicidad moderada (150<IR<300), toxicidad considerable (300<IR<600) y muy alta toxicidad (≥ 600). El IR se calcula a partir del factor individual de contaminación (E_{ri}) (Eq.3) (Beata et al., 2018).

$$\mathrm{IR} = \sum_{i=1}^{n} E_{ri} \quad (\text{Eq.2})$$

$$E_{ri} = Cf_i \times T_{ri} \quad (\text{Eq.3})$$

Donde: (Cf_i) es el factor de contaminación, que resulta del cociente entre la concentración media del metal en el sedimento y el valor de fondo geoquímico. T_{ri} es el factor de respuesta tóxica para cada elemento: As (10), Cd (30), Cu (5), Hg (40), Pb (5), y Zn (1) (Hakanson L, 1980; Wang et al., 2017). El factor individual de contaminación (E_{ri}) y el índice riesgo ecológico (IR) se realizó para p50, media y p95.

2. Resultados

El valor medio de la concentración de metales pesados en los sedimentos analizados sigue un orden decreciente: As>Cu>Zn>Hg>Pb>Cd (Tab. 2).

La comparación de los valores analíticos con los valores PEL y TEL evidencia que el As supera el PEL en el 94% de los emplazamientos analizados, seguido del Cu (85%) y Hg (63%) (Fig. 2), esto indica la alta posibilidad de que ocurran efectos adversos en los emplazamientos estudiados. Por otro lado, los contenidos de Cd, Pb y Zn están por debajo del TEL en el 93%, 95% y 60% de los emplazamientos respectivamente, lo que supone que es poco probable que ocurran efectos adversos.

Tab. 2 – Resumen estadístico de la concentración de metales en sedimento.

	As	CdCu		Hg	Pb	Zn
n	187	187	187	16	187	179
Min	0.05	0.01	19	0.02	1.12	44
p50	293	0.5	427	3.96	18	114
Media	477	0.62	466	39.46	19.65	124
p95	1152	1.07	821	169	34	191
Max	9890	9.3	5638	192	311	724
SD	1.61	0.53	1.04	4.17	0.74	0.50

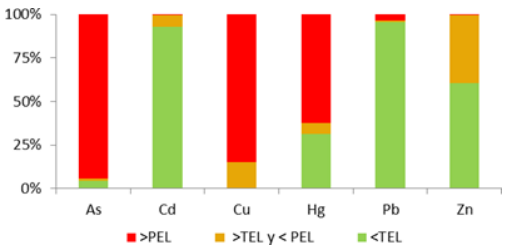


Fig. 2 – Porcentaje de muestras > PEL y < TEL.

Del mismo modo, el I_{geo} evidencia que los principales contaminantes son As y Cu (Fig. 3). La contaminación está en el rango de severa a extremadamente alta en el 85% de emplazamientos para As, y en el 3% para Cu. Para estos elementos, la contaminación está focalizada en el Río Siete y sus principales tributarios: Guanache, Fermín y Villa. En el caso del Hg, el 60% de los emplazamientos en la cuenca del Río Tenguel presentan niveles de contaminación extremadamente alta (Igeo>5). El Cd, Pb y Zn presentan valores contaminación ligera a moderada en ambas cuencas.

Tab. 3 – Valores de E_{ri} y IR

E_{ri}	p50	media	p95
As	381	619	1496
Cd	94	116	201
Cu	36	39	68
Hg	3300	32883	140833
Pb	17	18	31
Zn	2	2	3
HI	3828	33678	142633

Los resultados arrojan valores inadmisibles de de E_{ri} e IR (Tab. 3), superando el límite de

muy alta toxicidad (IR>600). El Hg es el principal elemento contribuyente del riesgo, con un aporte del 97.64% al riesgo ecológico total, mientras que el As y Cd aportan el 1.84% y 0.35% del riesgo, respectivamente. Se debe tener en cuenta que la contaminación por Hg corresponde exclusivamente a la cuenca del Río Tenguel, mientras que el As es el principal contribuyente del riesgo ecológico en la cuenca del Río Siete.

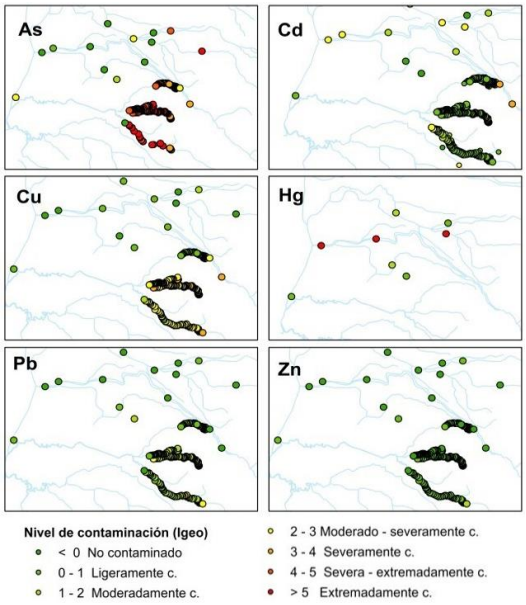


Fig. 3 – Distribución espacial del nivel de contaminación (I_{geo}) por elemento.

3. Conclusiones

El uso de indicadores de riesgo ambiental y toxicológico permitió evaluar los niveles de contaminación de los sedimentos, e identificar los elementos que contribuyen mayoritariamente al riesgo ecológico. Los resultados indican que la cuenca del Río Tenguel está severamente contaminada con Hg, mientras que en la cuenca del Río Siete la contaminación se da por la presencia de As y Cu. Con el fin de mejorar la calidad ambiental del campo minero P.E, se debe tomar acciones que minimicen la contaminación, haciendo hincapié en las adecuadas prácticas mineras auríferas y en el estricto cumplimiento de la normativa ambiental.

Bibliografía

Adler, S.E., Niquen, W., Guimarães, J.R.D et al., 2013. Challenges to measuring, monitoring, and addressing the cumulative impacts of artisanal and small-scale gold mining in Ecuador. Resour. Policy 38, 713–722.

Aguilar, A., Vitvar, T., Peña-carpio, E., 2019. A Multi-Index Analysis Approach to Heavy Metal.

Appleton, J.D., Williams, T.M., Orbea, H., et al., 2001. Fluvial contamination associated with artisanal gold mining in the Ponce Enríquez, Portovelo-Zaruma and Nambija areas, Ecuador. Water. Air. Soil Pollut. 131, 19–39.

Beata, J., Ryszard, K., Michał, M., 2018. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination – A review 0123456789, 2395–2420.

Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., et al. 2012. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. Sci. Total Environ. 429, 2–35 .

Carling, G.T., Diaz, X., Ponce, M., et al. 2013. Particulate and dissolved trace element concentrations in three southern ecuador rivers impacted by artisanal gold mining. Water. Air. Soil Pollut. 224.

ESPOL, 2017. Escuela Superior Politécnica del Litoral. Proyecto de investigación: Caracterización Ambiental y Remediación de Efluentes Mineros, mediante la implementación de una planta piloto sostenible basada en el aprovechamiento de residuos industriales.

Hakanson L, 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. Water Res. 14, 975–1001.

INIGEMM, 2013. Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero Metalúrgico. Proyecto: Mejoramiento de las Condiciones de Trabajo de la Pequeña Minería y Minería Artesanal.

Li, Z., Ma, Z., Jan, T., et al., 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China : Pollution and health risk assessment. Sci. Total Environ. 468–469, 843–853.

Macdonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. E nvironmental C ontamination a n d T Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems 31, 20–31.

MAE-PRAS, 2015. Reparación Ambiental Y Social. Morrison-Saunders, A., McHenry, M.P., Wessels, J.A., Sequeira, A.R., Mtegha, H., Doepel, D., 2015. Planning for artisanal and small-scale mining during EIA: Exploring the potential. Extr. Ind. Soc. 2, 813–819.

Ngole-Jeme VM, Fantke P (2017) Ecological and human health risks associated with abandoned gold mine tailings contaminated soil. PLoS ONE 12(2): e0172517.

Peña-carpio, E., Menéndez-aguado, J.M., 2016. Environmental study of gold mining tailings in the Ponce Enriquez mining area (Ecuador), 237–245. ttps://doi.org/10.15446/dyna.v83n195.41745

Ramírez, M.E., Ramos, J.F.F., Angélica, R.S., et al., 2003. Assessment of Hg contamination in soils and streams sediments in the mineral district of Nambija, Ecuadorian Amazon. Appl. Geochemistry 18, 371–381.

Sánchez-Vázquez, L., Espinosa-Quezada, M.G., Eguiguren-Riofrío, M.B., 2016. “Golden reality” or the “reality of gold”: Artisanal mining and socio- environmental conflict in Chinapintza, Ecuador. Extr. Ind. Soc. 3, 124–128.

SES, 1998. Swedish Enviromental Systems (SES), 1996-1998. Monitoreo Ambiental de las áreas mineras en el sur del Ecuador.

Velásquez-López, P.C., Veiga, M.M., Hall, K., 2010. Mercury balance in amalgamation in artisanal and small- scale gold mining: identifying strategies for reducing environmental pollution in Portovelo-Zaruma, Ecuador. J. Clean. Prod. 18, 226–232.

Wang, Y., Wang, R., Fan, L., et al., 2017. Assessment of multiple exposure to chemical elements and health risks among residents near Huodehong lead-zinc mining area in Yunnan, Southwest China. Chemosphere 174, 613–627.

Williams, T.M., Dunkley, P.N., Cruz, E., et al., 2000. Regional geochemical reconnaissance of the Cordillera Occidental of Ecuador: economic and environmental applications. Appl. Geochemistry 15, 531–550.

Los estromalitos singulares del río Tintillo (Huelva, España) como resultado de la interacción entre microorganismos extremófilos y los materiales propios de un río afectado por AMD (Huelva, España)

Singular stromatolites from Tintillo river (Huelva, España) as resulted from interaction between extremophile microorganisms and materials from an AMD-polluted river.

Chacón-Baca, E.[1], Santos, A.[2], Santisteban, M.[3], Dávila, J.M.[3], Sarmiento, A.M.[3], Fortes, J.C.[3], Córdoba, F.[4*], Curiel, J.[5], Luís, A.T.[6], Grande, J.A.[3]

1 Universidad Autónoma de Nuevo Léon, (UANL), Facultad de Ciencias de la Tierra. Carretera Cierro Prieto Km 8, Linares, Nuevo León, México 67700, México
[2] Department of Apply Geosciences, CCTH - Science and Technology Research Centre, University of Huelva, Av. Fuerzas Armadas SN, 21071 Huelva, Spain
[3] Sustainable Mining Engineering Research Group. Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering. Higher Technical School of Engineering, University of Huelva. 21819 Palos de la Frontera, Huelva, Spain.
[4] Cellular Responses to Environmental Stress Research Group, Department of Integrated Sciences. Faculty of Experimental Sciences. University of Huelva, 21071 Huelva (España)
[5] Environmental Geochemical and Engineering Laboratory (LI2GA), Polytechnic University of Madrid, c/Alenza 4, 28003 Madrid, Spain
[6] GeoBioTec Research Unit – Department of Geosciences, University of Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
* fcordoba@uhu.es

Resumen: El río Tintillo nace en el entorno minero de Riotinto en la Faja Pirítica Ibérica. Es un río afectado por el Drenaje Ácido de Mina que se origina por los lixiviados ácidos de las escombreras de la mina. El río contiene formaciones sedimentarias aterrazadas o estromatolitos de hierro. Su origen y evolución resultan de un elevado interés biogeoquímico y también astrobiológico, dada su similitud con superficies extraterrestres de origen potencialmente biológico. En esta comunicación mostramos que la laminación de estas formaciones aterrazadas de hierro se explica por su distribución granulométrica y que existe una zonación biológica con presencia de diatomeas, algas y cianobacterias filamentosas. Demostramos además que existe una interacción entre la matriz extracelular microbiana (EPS) y minerales precipitados, especialmente schwertmannita, y que se producen precipitados autigénicos de sulfuros entre los filamentos de cianobacterias.

Palabras clave: Estromatolitos de hierro, Faja Pirítica Ibérica, Drenaje Ácido de Mina, diatomeas, cianobacterias, matriz extracelular microbiana (EPS)

Abstract: The Tintillo River originates in the mining environment of Riotinto in the Iberian Pyrite Belt. This river is polluted by the Acid Mine Drainage that is caused by the acid leachate from the tailings of the mine. The river contains terraced sedimentary formations or iron stromatolites. Its origin and evolution have a high biogeochemical interest and also a source of knowledge for astrobiology, given its similarity with extraterrestrial surfaces of potentially biological origin. In this communication we show that the lamination of these terraced iron formations is explained by their granulometric distribution and that there is a biological zonation with the presence of diatoms, filamentous algae and cyanobacteria. We also show the interaction between the extracellular microbial matrix (EPS) and precipitated minerals, especially schwermanite and jarosite, and that autigenic precipitates of sulfides are produced between the filaments of cyanobacteria.

Keywords: Iron stromatolite, Iberian Pyritic Belt, Acid Mine Drainage, diatoms, cyanobacteria, extracellular microbial matrix (EPS)

1. Introducción

Las escombreras y balsas de lodos de las minas de Riotinto, en el sudoeste español, generan aguas extremadamente ácidas con abundantes metales en solución, un fenómeno conocido como Drenaje Ácido de Mina (AMD) (Borrego et al., 2002; Nieto et al., 2007). En sus proximidades se origina el río Tintillo (Fig. 1), el cual contiene una singulares estructuras sedimentarias de forma aterrazada, ricas en hierro. Estas estructuras no son sino estromatolitos de hierro. Los estroma-tolitos se originan por la interacción entre diversos microbios y los elementos químicos presentes y se distinguen por su laminación alternada, constituyendo el más antiguo y conspicuo registro fósil. Su característica alternancia de láminas se debe a la interacción entre el aporte de sedimentos y los cambios biológicos de las comunidades microbianas derivados de factores ambientales periódicos.

Aunque la mayoria de estromatolitos fósiles o en formación están constituido por carbonato de calcio, hay ejemplos de estromatolitos de silicio, fosfatos, hierro, manganeso y sulfatos, lo cual depende de la composición de las aguas que fluyen (Nofke and Awramik, 2013). Las actividades antropogénicas derivadas de la minería proporcionan un excelente modelo biogeoquímico para explicar la formación de estromatolitos de hierro. En esta comunicación se describe la microestructura de los estromatolitos de hierro de un río efectado por AMD y cuyo aporte de agua ácida y de una variedad de elementos químicos proporciona las condiciones adecuadas para el crecimiento de una variedad de microorganismos extremófilos que al interaccionar con la materia inorgánica da lugar a estas singulares formaciones sedimentarias.

2. Materiales y Métodos

Los trabajos de campo se realizaron en el río Tintillo, que se localiza junto a la mina de Riotinto al sudoeste de España (37º43´0´´ N; 6º38´37´´ O). El rio está contaminado a consecuencia del AMD y sometido al régimen pluviométrico derivado del clima continental mediterráneo de la zona. Esta zona se eligió por la presencia de formaciones aterrazadas de hierro (Sánchez-España et al., 2005) que sirvieron como fuente de muestras en nuestro estudio.

Fig. 1 – El río Tintillo. Arriba, su situación en la Península Ibérica. Abajo, su curso próximo a corta Atalaya en la minas de Riotinto (capturas de Google Maps).

Biofilms de microalgas fueron obtenidas de las superficie de las terrazas y almacenadas en una solución preservante de formaldehido. Además se realizaron análisis químicos y mineralógicos mediante SEM-EDX tanto del material recogido de las terrazas como de las aguas, cuyos parámetros físicos (temperatura, pH, conductividad y potencial redox) se registraron *in situ* mediante un medidor multiparamétrico Crison.

La concentración de elementos en el agua se determinó mediante análisis por ICP-MS en las instalaciones del CIDERTA de la Universidad de Huelva.

En el laboratorio, las muestras se observaron y analizaron mediante un microscopio petrográfico usando luz transmitida y mediante microanálisis usando un microscopio JEOL JXA-8200 Electron Probe Microanalyzer.

3. Resultados y Discusión

Los parámetros físico-químicos registrados se encuentran en el rango de las aguas afectadas por AMD, con una elevada conductividad y potencial redox, así como una elevada concentración de sulfatos (Tab. 1). El pH de las muestras del río Tintillo osciló entre 2,6 y 2,9, aunque se mantuvo relativamente uniforme a lo largo del curso del río hasta su desembocadura en el río Odiel. Las formaciones más conspicuas son las terrazas marrón-rojizas de hierro que se extienden a ambos lados de la corriente y que muestran superficies rugosas de fina granulometría. Además de estas terrazas elevadas, existen otras sumergidas de color verdoso debido a la presencia de comunidades algales (Figs. 2A y 2B).

Tab. 1 – Parámetros físico-químicos de las aguas del río Tintillo que circundan las terrazas laminadas de hierro. La conductividad (EC) se expresa en μS/cm, el potencial redox (Eh) en mV, y la concentración de elementos y sulfato en mg/l. DLA: Límite de detección del ICP-MS.

RÍO TINTILLO	
pH	2,6
Eh	538
EC	12410
Al	1596
As	<DLA
Ca	422
Cr	<DLA
Cu	98
Fe	852
Mg	2017
Mn	246
Ni	3750
P	<DLA
Pb	<DLA
Si	15
Zn	324
$SO_4^=$	19132

Masas de microbios bénticos se distribuyen en los márgenes de las terrazas; éstas son frágiles y fácilmente destruidas. Se destacan las variaciones de textura en pocos decímetros o metros: desde poblaciones filamentosas amarillas a otras de color verde (Fig. 2C). Además pueden observarse masas de algas no filamentosas, hongos, etc.

Las facies rugosas de las terrazas de hierro muestran una orientación horizontal de textura reticulada y una laminación vertical claramente distinguible en muestras desecadas por los cambios de color, donde se sucede una delgada capa verdosa en la superficie (1-2 cm de grosor) superpuesta a una capa rojiza de 2-4 cm. En la zona inferior se puede observar una suave coloración marrón. El análisis de los primeros centímetros de las terrazas de hierro muestra poblaciones filamentosas de algas y cianobacterias, estando éstas últimas en menor proporción.

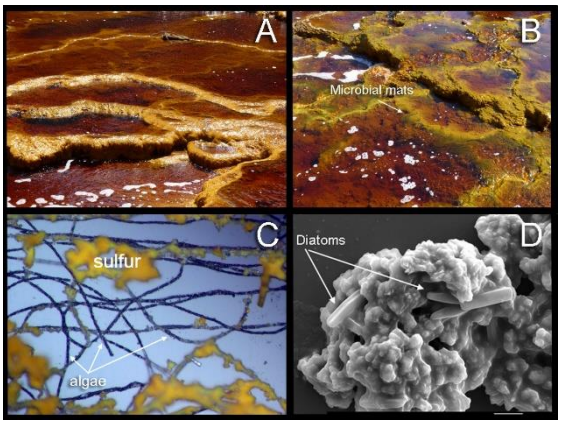


Fig. 2 – Terrazas laminadas de hierro del río Tintillo (A); Filamentos algales superficiales (B); Filamentos algales bajo microscopía de campo claro (C); Diatomeas incrustadas en la matriz mineral observadas mediante SEM (D)

La laminación de los sedimentos de hierro muestra cuatro capas discontinuas que contienen comunidades microbianas monotípicas, aunque con una clara zonación lateral. Las agujas de los pinos circundantes son componentes esenciales de estos "tapetes" microbianos. Se observan además células similares a la cianobascteria *Pseudoanabaena* y una fina capa mucilaginosa que permite su adherencia al material circundante. Una observación habitual es la presencia de posibles precipitados de azufre elemental entre poblaciones de algas filamentosas. El hallazgo de filamentos negros enredados muestra que los precipitados de azufre pueden estar cubiertos por otros precipitados de azufre, gruesos e irregulares, con la presencia ocasional de diatomeas, que son abundantes en las zonas más bajas de los estromatolitos de hierro. Las diatomeas identificadas son *Stauroneis kriegeri, Pinnularia aljustrelica,* y *Nitzschia aurariae*. Estas diatomeas se

alinean preferentemente sobre el perímetro de la matriz mineral (Fig. 2D).

Las frústulas de estas diatomeas están en estrecha asociación con los precipitados del río, y las sustancias extracelulares poliméricas (EPS) son claramente visibles, observándose una matriz mineral compuesta de esférulas radiales con material orgánico donde las diatomeas están embebidas. La matriz mineral más común es una extensa precipitación de cristales esferoidales identificados individualmente como schwertmannita que se conectan mediane delgados films orgánicos derivados de las frustulas de las diatomeas.

La ocurrencia de terrazas laminadas de hierro de origen sedimentario, que se explican por la interacción entre los microrganismos y los materiales inorgánicos del entorno, es singular y poco habitual. El río Tintillo es, al respecto, un ejemplo extraordinario de la formación de estos singulares estromatolitos de hierro (Sánchez-España et al., 2007). Dado que éstos se forman en un contexto sedimentario deben ser incluidos como un caso particular de estructuras sedimentarias inducidas microbiológicamente (Noffke y Awramik, 2013).

En este trabajo se proporcionan pruebas de la interacción entre algunas especies de diatomeas y otros microorganismos y las sustancias extracelulares (EPS) que se generan y que conducen a la precipitación de schwertmannita, un mineral característico de los ambientes extremadamente ácidos como los afectados por AMD. La matriz extracelular no sólo representa un mecanismo de adhesión o bioabsorción sino que en su seno se desarrollan reacciones de índole química pero también bioquímica que permiten la precipitación de una variedad de minerales. De hecho la ocurrencia de diatomeas en asociacion con la schwertmannita sugiere un factor biológico que cataliza la precipitación de este mineral de forma más rápida y masiva.

En este trabajo también se han observado filamentos negros que apuntan a una bioabsorción de minerales por algunas especies de algas y cianobacterias lo que explicaría la formación, por biorreducción de hierro (III) y de sulfatos, de sulfuros metálicos autigénicos y de azufre elemental. Esta observación puede ser importante en tanto sugiere un mecanismo natural de atenuación o de biorremediacion de aguas contaminada por el drenaje ácido de mina. Por último, las observaciones realizadas en este trabajo son de utilidad para comprender la morfología macroscópica de los materiales sedimentarios inducidos microbiológicamente, un objetivo prioritario en astrobiología.

Referencias

Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L., Grande, J.A., 2002. Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). Environ. Geol. 41, 785–796.

Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J., Delvalls, T.A., 2007. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel Rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva estuary. Environ. Int. 33, 445–455.

Noffke N., Awramik S., 2013. Stromatolites and MISS: differences between relatives. GSA Today 23, 4–9.

Sánchez España, F.J., López Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Martín Rubí, J.A. 2005. The Tintillo acidic river (Rio Tinto mines, Huelva, Spain): an example of extreme environmental impact of pyritic mine wastes on the environment or an exceptional site to study acid-sulphate mine drainage systems? Proceedings Volume of the Securing the Future International Conference on Mining, Metals and the Environment, Skellefteä, Sweden, Vol I, 278–287.

Sánchez España, F.J., Santofimia, E., López Pamo, E. 2007. Iron terraces in acid mine drainage systems: A discussion about the organic and inorganic factors involved in their formation through observations from the Tintillo acidic river (Riotinto mine, Huelva, Spain). Geosphere 3, 133–151.

El extremo del medio extremo: Hallazgo excepcional de un agua con valor de pH negativo en un cauce afectado por AMD en la Faja Pirítica Ibérica.

The end of the extreme environment: Exceptional finding of a water with a negative pH value in a channel affected by AMD in the Iberian Pyrite Belt

Grande, J.A. [1,2*], Sarmiento, A.M. [1,2], Luís, A.T. [3,4], Dávila, J.M. [1,2], Fortes, J.C. [1,2], Santisteban, M.[1,2], Curiel, J.[5], Leiva, M.[2], Ferreira da Silva, E.A. [3]

[1] Department of Water, Mining and Environment, Scientific and Technological Center of Huelva, University of Huelva, 21004 Huelva, Spain
[2] Sustainable Mining Engineering Research Group, Department of Mining,Mechanic, Energetic and Construction Engineering, Higher Technical School of Engineering, University of Huelva, 21819 Palos de la Frontera, Huelva, Spain
[3] GeoBioTec Research Unit, Department of Geosciences, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[4] CESAM Associated Lab, Department of Biology, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[5] Environmental Geochemical and Engineering Laboratory (LI2GA), Polytechnic University of Madrid, c/Alenza 4, 28003 Madrid, Spain

Resumen: En este trabajo se presenta un hallazgo único en la literatura científica en el medio natural. Se trata de un pH negativo de -1.56, nunca antes encontrado en ambientes al aire libre contaminados por Drenaje Acido de Mina.
En el mismo escenario encontramos valores extremos de 59 g / L de Fe, 2.4 g / L de Al, 740 mg / L de As, 4.3 mg / L de Co, 5.3 mg / L de Ge, 4.8 mg / L de Sb. Los principales objetivos del presente trabajo son la caracterización fisicoquímica y la evaluación de la toxicidad de estas aguas radicales contaminadas. Además, se propone un modelo hidrogeoquímico del sistema, que justifique el valor de pH extremo y las concentraciones extraordinariamente altas de elementos tóxicos, incluso para ambientes de Drenaje Acido de Mina. La acidez extrema y las concentraciones de metales y sulfatos en este ambiente radical se deben a varios procesos de diferente naturaleza, principalmente impulsados por la geoquímica de los minerales presentes y en el carácter endorreico de la cuenca.

Palabras clave: pH negativo, Faja Pirítica Ibérica, Drenaje Acido de Mina

Abstract: In this work is showed a excepcional find in the scientific literature in the natural environment, a negative pH of −1.56, never found before in open-air environments contaminated by acid mine drainage.
This sample point also show extreme values of 59 g/L of Fe, 2.4 g/L of Al, 740 mg/L of As, 4.3 mg/L of Co, 5.3 mg/L of Ge, 4.8 mg/L of Sb, inter alia, can be found dissolved in these polluted waters. The main aims of the present work are the physicochemical characterization and the toxicity assessment of these radical polluted waters. In addition, a hydrogeochemical model of the system will be proposed, which justifies the extreme pH value and the extraordinarily high concentrations of toxic elements, even for acid mine drainage polluted environments. Extreme acidity and metal and sulphate concentrations in the Radical Environment are due to several processes of different nature, mainly driven by the geochemistry of the minerals presents in the endorheic character of the basin.

Keywords: Negative pH values, Iberian Pyrite Belt, Acid Mine Drainage

1. Introduction

Acid Mine Drainage (AMD) is one of the most serious problems of fluvial pollution worldwide, a global problem affecting the five continent swithout a generic solution to be applicable to the different scenarios. Although precise scale quantification of this pollution is difficult, Johnson and Hallberg (2005) estimated that, in 1989, approximately
19,300 km of rivers and 72,000 ha of lakes and reservoirs throughout the world were severely affected by mining effluents.

The acid water load from sulphide minerals mining operations, and occasionally from coal, to the river networks is the main factor responsible for themodification of the physical-chemical characteristics of the waters, increasing the acidity of them as well as heavy metals and sulphates contents coming from the oxidation of sulphides, reaching extreme values (USEPA, 1994).

One of the main implications of pollution through the oxidation of sulphides is the low pH of the affected waters. Table 1 lists some of the environment contaminated by heavy metals where the lowest pH values found in the scientific literature have been measured. The lowest described values (pH 0.9) belong to the Iberian Pyrite Belt (IPB, SW of Europe, Fig. 1), or are related to volcanic environments (Russo et al., 2008). Note that the negative pH values measured by Nordstrom et al. (2000) belong to the dripping of melanterite stalactites and other sulphates found inside an underground mine. From our knowledge, lower pH values have not yet been found in open-air environments.

This paper presents the finding of a singular environment, regulated by particular conditions, thus the analysed values can be considered as extreme, not only because of the high concentrations of toxic elements, but also due to the extreme low pH, reaching a negative pH value never found before, in contaminated environments by AMD.

In recent times, studies in metal/acid-polluted streams have addressed the diatoms as important bioindicators in the water quality assessment (Luis et al., 2009, 2011), due to their short generation time, ubiquity and easiness of collection. Diatoms respond to these toxic effects not only at the community level through shifts in dominant taxa (Hirst et al., 2004), but also through changes in diversity (Luis et al., 2009, 2016), normally decreasing in contaminated sites, thus less diatom species in affected sites.

Themain aims of the present work are the physicochemical characterization and the toxicity assessment of these AMD polluted waters which present the most extreme and radical pH value found in an open air mine environment. In addition, a hydrogeochemical model of the system will be proposed, which justifies the extreme pH value and the extraordinarily high concentrations of toxic elements, even for AMD polluted environments.

2. Site description

To diagnose the processes that regulate this unusual situation, a description the different AMD- scenarios that the Iberian Pyrite Belt presents is necessary. These scenarios could be classified as regional background area (Tinto and Odiel Basins, Fig. 1) and local background area (Cobica Basin, Fig. 1).

Regional background area: Tinto and Odiel Basins Throughout the Regional Background Affected by AMD, 4000 ha. Of land are occupied by tailings from 88 old sulphide mines (Grande, 2016). The intensive mining activity carried out over the course of 4500 years in the IBP (Fig. 1) has caused an almost countless number of mines to appear, scattered throughout the area. The environmental regulations were previously absent and less restrictive (Grande, 2011, Grande Ed. 2016).

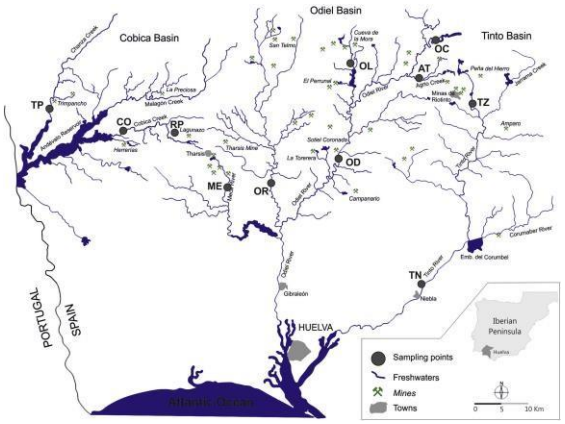


Fig. 1 – River networks location map indicating sampling points.

Local background area: The Cobica River basin (Fig. 1) collects AMD-pollutedwaters coming from Lagunazo Mine and Herrerias Mine (Grande et al., 2005) after flowing along the wastes of abandoned mine operations. The importance of these processes is that their leachates, carried by the Cobica River, flow into the Andevalo Dam which will supply the water for irrigation and human consumption to an area of 20,000 km2. Themain contribution to this damis made by the Malagon River, of high hydrological relevance, with a watershed of 405 km2 and towhich the Cobica River is a tributary (Fig. 1). The waters presenting a radical pH value and extreme concentrations of toxic elements, and ubject of this study, belong to this basin. This Radical Point collects acid lixiviates from Lagunazo Mine. Iberian Pyrite Belt has a special relevance
by the magnitude and extension of the AMD problem, being the Tinto and Odiel rivers the best known cases,which arewidely described in the scientific literature by a large number of authors (De la Torre et al., 2009; Davis Jr et al., 2000; Elbaz-Poulichet et al., 1999, 2000, 2001;Gonzalez et al., 2012; Grande et al., 2005; Jiménez et al., 2009; Leblanc et al., 2000; Sainz et al., 2005; Sánchez-España et al., 2005; Sarmiento et al., 2009a, 2009b; Grande et al., 2005, 2014, 2017; Jiménez et al., 2009; Nieto et al., 2007; inter alia).

Annual rainfall was 613 mm for the hydrological year 2016/2017, 75% of which occurred between November and March.

The Radical Point studied is part of an endorheic basin defined by the natural topographic limits in the highest areas (Fig. 2). The lower zone of the basin is affected by the presence of an anthropic closure for the storage of acid water. This polluted water was destined to the irrigation of openair “teleras”, and the later current of the acidwater through channel systems, some of them still present in the working area. In fact, the existence of remnants of “teleras” and channel systems indicates that the mine could be at least 130 years old (previous to 1888). In addition to the “teleras” waste (Grande, 2016 Ed.) in the radical watershed, considerable surface area occupied by other mining waste with very high contaminating capacity can be found. It is due to its low granulometry and high weathering degree.

.

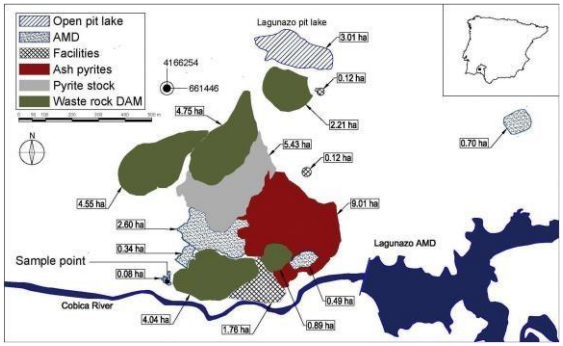


Fig. 2 – Leachate collection basin location. Modified from Grande (2016).

3. Conclusions

This paper presents the finding of a singular environment, regulated by particular conditions, and polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. This radical environment has been compared with others polluted scenarios in the same area. The obtained results can be considered as extreme values, due to the low pH, reaching an average negative pH of −1.56, never found before in open-air environments contaminated by acid mine drainage. Dissolved concentrations up to 59 g/L of Fe, 2.4 g/L of Al, 187 g/L of SO^{2-}, 740 mg/L of As, 4.3 mg/L of Co, 5.3 mg/L of Ge, 4.8 mg/L of Sb, inter alia, can be found in these polluted waters, considered as Ultra-acid and extreme- metal water. Extreme acidity and metal and sulphate concentrations in the Radical Environment is due to several processes of different nature, mainly driven by the geochemistry of the material wastes presents in the endorheic character of the basin:

The present study could open up an important line of research in extreme environments, hitherto unknown in the open air. The absence of typical diatoms in environments contaminated by acid mine draining does not eliminate the possibility of finding new organisms not described until now, as well as hydrogeochemical processes that may expand new knowledge in this subject.

References

Davis Jr., R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. Environ. Geol. 39 (10), 1107–1116.

De la Torre, M.L., Grande, J.A., Jiménez, A., Borrego, J., Díaz Curiel, J.M., 2009. Time evolution of an AMD-affected river chemical makeup. Water Resour. Manag. 23 (7), 1275–1289.

Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., 1999. Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river-estuarine system, the Ria of Huelva (south-west Spain). Sci. Total Environ. 227 (1):73–83.

Grande, J.A., Beltrán, R., Sáinz, A., Santos, J.C., de la Torre, M.L., Borrego, J., 2005. Acid mine drainage and acid rock drainage processes in the environment of HerreríasMine (Iberian Pyrite Belt, Huelva, Spain) and impact on the Andévalo Dam. Environ. Geol. 47 (2), 185–196.

Grande, J.A., 2016. Drenaje Ácido de Mina en la Faja Pirítica Ibérica: Técnicas de estudio e inventario de explotaciones. Servicio Publicaciones UHU, Huelva

Grande, J.A., Valente, T., de la Torre, M., Santisteban, M., Cerón, J.C., Perez-Ostale, E., 2014. Characterization of acid mine drainage sources in the Iberian Pyrite Belt: base methodology for quantifying affected areas and for environmental management. Environ. Earth Sci. 71 (6):2729–2738.

Grande, J.A., Santisteban, M., Valente, T., Torre, M.L., Gomes, P., 2017. Hydrochemical characterization of a river affected by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt.Water Sci. Technol. 75, 2499–2507.

Hirst, H., Chaud, F., Delabie, C., Juttner, I., Ormerod, S.J., 2004. Assessing the short-term response of stream diatoms to acidity using inter- basin transplantation and chemical diffusing substrates. Freshw. Biol. 49 (8):1072–1088.

Jiménez, A., Aroba, J., de la Torre, M.L., Andújar, J.M., Grande, J.A., 2009. Model of behavior of conductivity versus pH in acid mine drainage water, based on fuzzy logic and data mining techniques. J. Hydroinf. 11 (2):147–153.

Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. Sci. Total Environ. 338:3–14

Leblanc, M.,Morales, J.M., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, F., 2000. 4,500 year-old mining pollutionin Southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. Econ. Geol. 95 (3):655–662.

Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2000. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. Environ. Sci. Technol. 34 (2): 254–258.
https://doi.org/10.1021/es990646v.

Luis, A.T., Teixeira, P., Almeida, S.F.P., Ector, L., Matos, J.X., Ferreira da Silva, E.A., 2009. Impact of acid mine drainage (AMD) onwater quality, stream sediments and periphytic diatom communities in the surrounding streams of Aljustrel mining area (Portugal). Water Air Soil Pollut. 200 (1–4):147–167.

Luis, A.T., Teixeira, P., Almeida, S.F.P.,Matos, J.X., Ferreira da Silva, E., 2011. Environmental impact of mining activities in the Lousal area (Portugal): chemical and diatom characterization of metal-contaminated stream sediments and surface water of Corona stream. Sci. Total Environ. 409 (20):4312–4325. Scitotenv.2011.06.052.

Luis, A.T., Durães, N., Almeida, S.F.P., Ferreira da Silva, E., 2016. Integrating geochemical (surface waters, stream sediments) and biological (diatoms) approaches to assess environmental impact in a pyriticmining area: Aljustrel (Alentejo, Portugal). J. Environ.Sci. 42:215–226..

Russo, G., Libkind, D., Sampaio, J.P., van Broock,M.R., 2008. Yeast diversity in the acidic Rio Agrio-Lake Caviahue volcanic environment (Patagonia, Argentina). FEMS Microbiol. Ecol. 65 (3):415–424. 941.2008.00514.x.

Sainz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2005. Application of a systemic approach to the study of pollution of the Tinto and Odiel rivers (Spain). Environ. Monit. Assess. 102: 435–445.

Sarmiento, A.M., DelValls, A., Nieto, J.M., Salamanca, M.J., Caravallo, M.A., 2011. Toxicity and potential risk assessment of a river polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). Sci. Total Environ. 409 (22):4763–4771.

Sarmiento, A.M., Bonnail, E., Nieto, J.M., DelValls, A., 2016. Bioavailability and toxicity of metals from a contaminated sediment by acid mine drainage: linking exposure response relationships of the freshwater bivalve Corbicula fluminea to contaminated sediment. Environ. Sci. Pollut. Res. 23 (22):22957–22967.

USEPA, 1994. Acid Mine Drainage Prediction. U.S. Environmental Protection Agency Office.

Caracterización biogequímica de embalses afectado por drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica española mediante técnicas de Fuzzy Logic

Biogeochemical characterization of dams affected by Acid Mine Drainage in the Spanish Iberian Pyrite Belt through techniques of Fuzzy Logic

Santisteban, M. [1,2]*, Grande, J.A. [1,2], Dávila, J.M. [1,2], Sarmiento, A.M.[1,2], Fortes, J.C. [1,2], Córdoba, F. [3], Luís, A.T. [2,4]

[1]Sustainable Mining Engineering Research Group. Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering. Higher Technical School of Engineering, University of Huelva. 21819. Palos de la Frontera, Huelva, Spain.
[2]Department of Water, Mining and Environment, Scientific and Technological Center of Huelva, University of Huelva, 21004 Huelva, Spain
[3]Dpto. Ciencias Integradas. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. 21071 Huelva (España)
[4]GeoBioTec Research Unit – Department of Geosciences, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
* maria.santisteban@dimme.uhu.es

Resumen: El Drenaje Ácido de Minas (AMD) es el principal problema asociado a la minería, especialmente causados por la explotación de sulfuros, que produce altos impactos, en muchos casos, irreversibles, siendo el agua uno de los medios más afectados. El diagnóstico del nivel de contaminación por AMD a través del uso de diatomeas ha demostrado ser una herramienta ecológica efectiva para evaluar el impacto y seleccionar las medidas preventivas y correctoras más adecuadas para tratar estos sitios afectados. En el presente trabajo, se estudiarán las relaciones existentes entre los indicadores biológicos y fisicoquímicos de los procesos de drenaje ácido de minas (AMD) en todos los embalses afectados por AMD en la Faja Pirítica Española (IPB) mediante el uso de técnicas de Fuzzy Logic, en contraste con los tratamientos de estadística clásica. Estas técnicas mejoran considerablemente el trabajo y facilitan el conocimiento de los procesos involucrados, lo que permite una mejor discriminación de las respuestas de las diatomeas a los estímulos causados por los cambios hidroquímicos impuestos por los procesos que afectan la calidad del agua

Palabras clave: Drenaje de ácido de mina, Faja Pirítica Ibérica; diatomeas, indicadores ecológicos, metales

Abstract: Acid Mine Drainage (AMD) is the main problem associated with mining, especially caused by the exploitation of mining sulfides, which produces high impacts, in many cases, irreversible, being waters one of the most affected media. The diagnosis of AMD contamination level through the use of diatoms has been proven to be an effective ecological tool to assess the impact and select the most appropriate preventive and corrective measures to treat these affected sites. In the present work, the existing relationships between the biological and physicochemical indicators of acid mine drainage (AMD) processes will be studied in all dams affected by AMD in the Spanish Pyrite Belt (IPB) through the use of Fuzzy Logic techniques, in contrast to the treatments of classical statistics. These techniques considerably improve the work and facilitate the knowledge of the processes involved, which allows a better discrimination of the responses of the diatoms to the stimuli caused by the hydrochemical changes imposed by the processes that affect the quality of the water.

Keywords: Acid Mine Drainage, Iberian Pyrite Belt, diatoms, ecological indicators, metals

1. Introducción

Repartidos por toda la Faja Pirítica Ibéria española se encuentran numerosos embalses destinados a usos industriales, agrícolas o recreativos. Muchos de estos embalses se ubican en cauces afectados por procesos de drenaje ácido de mina. La llegada de aguas contaminades por procesos AMD a estos embalses, provocan el deterioro sus aguas y una périda en la calidad de éstas, lo que hace inviable su uso. Se sabe por la literatura científica que la AMD produce ecosistemas estructuralmente simples dominados por organismos acidófilos y tolerantes a los ácidos, procariotas o eucariotas. (e.g., Nixdorf et al. 2001).

El diagnóstico del nivel de contaminación de AMD a través del uso de diatomeas ha demostrado ser la herramienta más efectiva de indicadores ecológicos para las medidas preventivas y correctivas en estos sitios.

En el presente trabajo, se propone el estudio de las relaciones existenes entre los indicadores biológicos y los indicadores fisicoquímicos de los procesos de drenaje ácido de mina en la totalidad de los embalses afectados por AMD en la FPI española, ya definidos previamente por Santisteban et al., 2015, ampliándose el estudio a una totalidad de 23 embalses. Estos embalses se encuentran repartidos principalmente a lo largo de las cuencas hidrográficas de los ríos Tinto y Odiel que son los principales cauces afectados por AMD, y la cuenca hidrográfica del Chanza y del Guadiamar, afectadas en menor medida.

En el presente estudio se han empleado técnicas de Fuzzy Logic y data mining y, en concreto, la herramienta informática PreFuRGe, que adquiere una dimensión de notable eficacia para el diagnóstico cualitativo de la situación, pudiéndo ser aplicada también para el establecimiento de relaciones causa-efecto que, en contraste con los tratamientos estadísticos clásicos, mejora el trabajo considerablemente y hace que el conocimiento de los procesos involucrados sea más fácil.

2. Metodología

La toma de muestras de agua se llevó a cabo en marzo de 2012, coincidiendo con el período de lluvia que es cuando el agua fluye en los cursos de agua y cuando se dan las condiciones más favorables para el crecimiento y la diversidad de las diatomeas El presente trabajo muestra los resultados de un punto de muestreo ubicado en la entrada del agua en el reservorio, cerca de su límite de capacidad máxima.

In situ, se llevó a cabo la determinación de pH, temperatura, conductividad, sólidos disueltos totales, así como la concentración de sulfatos. Tras las mediciones de campo, se tomó en cada punto definido una muestra de agua para la determinación de metales pesados y metaloides en laboratorio, a la que se le añadió ácido nítrico hasta conseguir un pH<2 a fin de evitar la precipitación de los metales durante el transporte hasta el laboratorio El muestreo de diatomeas se realizó de acuerdo con los estándares europeos (Prygiel y Coste, 2000).

Las muestras de diatomeas de sedimento superior se recogieron con una jeringa. Después de la recolección, las muestras se colocaron en botellas protegidas contra la luz, se homogeneizaron y se fijaron con formaldehído (4% v) en el campo y luego se transportaron al laboratorio en condiciones de refrigeración. En el laboratorio, las muestras se sometieron a una digestión ácida con ácido nítrico al 65% y dicromato de potasio (para acelerar la oxidación) durante 24 h, y luego se realizaron varias centrifugaciones a 1500 rpm para lavar el exceso de ácido. Los portaobjetos con las muestras secas se montaron con la resina de alta refracción Naphrax®. Luego, se observaron e identificaron diatomeas hasta el rango taxonómico más bajo posible, utilizando el microscopio de luz (Olympus CH30, 100 × objetivo.

Los datos de los análisis, así como los parámetros medidos en el campo, fueron sometidos a tratamiento gráfico-estadístico.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se puede observar como a medida que el pH aumenta sus valores, el número de especies (nº Sp) observados en la totalidad de los embalses, van aumentando, llegando a tomar valores extremos alto, cuando el pH también toma valores extremo alto. Por el contrario, el porcentaje de Pinnularia (% Pin) presenta un comportamiento inverso al del pH, tomando

valores extremo-bajo cuando el pH muestra valores extremo-altos. En cuanto al comportamiento presentado por la carga metálica y de sulfatos, podemos ver como la mayoría de estas variables pueden llegar a tomar cualquier valor de su universo de discurso cuando el pH toma valores extremo-bajo, excepto el Cd, As, Sb y Al, que presentan valores muy marcados. Conforme, el pH va aumentando su valor la carga metálica disminuye llegando a tomar la mayoría valores extremo-bajo para pH extremo-alto, con excepción del Sb, y Al que pueden llegar a tomar valores que van de extremo-bajo a medio.

En la figura 2 podemos observar como conforme el porcentaje del sumatorio de Pinnularias (% ∑Pin) aumenta sus valores, tanto el pH como el número de especies presentan un comportamiento inverso, disminuyendo sus valores. De este modo, cuando el % ∑Pin toma valores extremo-alto, el número de especies y el pH toman valores extremo-bajos. Sin embargo, para valores extremo-bajo del % ∑ Pin, el número de especies y el pH pueden tomar prácticamente cualquier valor de su universo de discurso. Respecto al comportamiento presentado por la carga metálica y de sulfatos, podemos ver como la mayoría de estas variables presentan valores extremo-bajo a bajo cuando el % ∑Pin toma valores extremo-bajo, con excepción del Sb, Pb y Al que pueden tomar valores mas amplios de sus universos de discursos. Por el contrario, para valores del % ∑Pin extremo-alto, la mayoría de las variables presentan un mayor universo de discurso, excepto el Cd, As, Sb y Al, que presentan valores extremo-bajo a bajos mucho mas definidos.

En la figura 3 podemos observar como el pH presenta un comportamiento similar al del ∑ nº species, de modo que conforme el ∑ nº species aumenta sus valores, el pH lo hace del mismo modo, sin embargo, el % ∑ Pin presentan un comportamiento inverso, disminuyendo sus valores conforme el ∑ nº species aumenta. En cuanto al comportamiento presentado por la carga metálica y de sulfatos, podemos observar como la mayoría de las variables también presentan un comportamiento inverso ∑ nº species, disminuyendo sus valores conforme el ∑ nº species aumenta. Se puede ver como la mayoría de las variables pueden tomar un amplio rango de sus universos de discursos para valores extremo-bajo del ∑ nº species, con excepción del Cd, As, Sb y Al que presentan valores extremo-bajo a bajo mucho mas definidos.

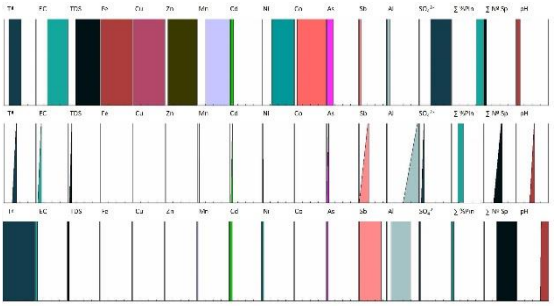


Fig.1 – Reglas difusas que toman el pH como consecuente y el resto de las variables como antecedentes.

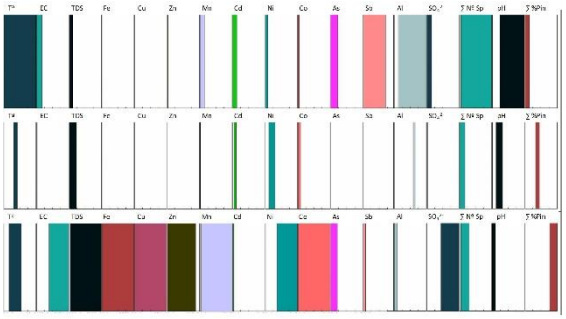


Fig. 2 – Reglas difusas que toman el % ∑ Pin como consecuente y el resto de las variables como antecedentes.

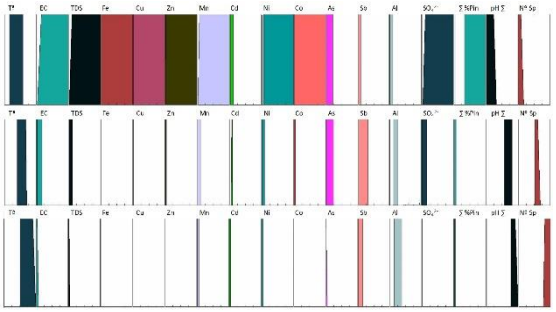


Fig. 3 – Reglas difusas que toman el ∑ nº especies como consecuente y el resto de las variables como antecedentes.

1. Conclusiones

Este estudio demuestra que todos los embalses presentan valores de sus indicadores físico-químico-biológicos característicos de medios afectados por procesos AMD. Las fuzzy rules evidencian la relación existente entre los indicadores

biológicos y los indicadores físico-químicos donde existe una correlación perfecta en todos los casos, de modo que el número de especies y el pH presentan el mismo comportamiento, e inverso al presentado por el porcentaje de Pinnularis y de la carga metálica y de sulfatos. La existencia de bajos valores de número de especies, coindicen con bajos valores de pH, y con altos valores del porcentaje de Pinnularia y de carga metálica y de sulfatos, acorde con los medios afectados por procesos AMD. El hecho de que las Pinnularias sea el género dominante en estos medios tan extremos, siendo en la mayoría de los casos, la única especie presente, así como el hecho de que el pH sea el principal regulador del número de especies, y de la presencia o ausencia de algunas de ellas, queda contrastada por estudios previos (Luís et al., 2009).

El patrón de comportamiento diferenciado que presentan el Al, As, Sb y Cd puede deberse a diversos motivos. Por un lado, el Al no se encuentra en la paragénesis mineral de los sulfuros, si no que procede de las pizarras de la roca encajante (Santisteban et al, 2015). Por otro lado, el As y Sb presentan un comportamiento diferente al resto de metales típicos de AMD (Fe, Cu, Zn, etc), siendo mucho mas estables en forma de materia disuelta hasta valores de pH mas altos que el resto de metales, dependiendo su presencia de la existencia de arsenopirita y estibina en la paragénesis mineral (Grande et al., 2005). En cuanto al Cd, el diferente patrón de comportamiento que presenta respecto al resto de metales puede ser debido a la respuesta de los índices de saturación de las aguas en estudio, y del factor de precipitación de este metal. Esencialmente, el patrón de comportamiento del Cd denota como la presencia de este metal hace disminuir el número de especies en el ecosistema hídrico, consecuencia muy probable de su marcado carácter ecotoxicológico.

La herramienta PREFURGE, ya implementada en otros medios AMD, se muestra como una herramienta eficaz para el diagnóstico de este tipo de medios and allow us to validate some of the previous conclusions obtained with classic statistical tests, as well as to better understand the qualitative behaviour of biological and physicochemical parameters.

References

Grande J.A., Andújar, J.M., Aroba, J., de la Torre, M.L & Beltrán, R.2005. Precipitation, pH and metal load in AMD river basins: an application of fuzzy clustering algorithms to the process charcaterization. Journal of Environmental Monitoring 7. 325-334

Luís A.T., Teixeira P., Almeida S.F.P., Ector L., Matos J.X. & Ferreira da Silva, E.A.. 2009: Impact of acid mine drainage (AMD) on water quality, stream sediments and periphytic diatom communities in the surrounding streams of Aljustrel mining area (Portugal). Water Air Soil Pollut. 200: 147–167.

Nixdorf B, Fyson A & Krumbeck H. 2001. Review: plant life in extremely acidic waters. Environ Exp Bot 46:203–211.

Prygiel J & Coste, M. 2000. Guide Méthodologique pour la mise en oeuvre de l'Indice Biologique Diatomées. NF T 90-354, France. pp. 134.

Santisteban, M. (2015). Incidencia de procesos AMD en la hidroquinona de embalses afectados en la Faja Pirítica Ibérica. PhD Tesis doctoral, Universidad de Huelva.

Diatomeas de la cuenca del río Odiel: su distribución en función del grado de polución por el Drenaje Ácido de Mina

Diatoms of the Odiel river basin: distribution according to the degree of pollution by Acid Mine Drainage.

Leiva, M.[1], Bryka, K.[1], Romero, S.[1], Santisteban, M. [3], Dávila, J.M. [3], Sarmiento, A.M.[3], Fortes, J.C.[3], Luís, A.T. [2], Grande, J.A.[3], Córdoba, F.[1]*

[1] Cellular Responses to Environmental Stress Research Group, Department of Integrated Sciences. Faculty of Experimental Sciences. University of Huelva, 21071 Huelva (España)
[2] GeoBioTec Research Unit – Department of Geosciences, University of Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[3] Sustainable Mining Engineering Research Group. Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering. Higher Technical School of Engineering, University of Huelva. 21819 Palos de la Frontera, Huelva, Spain.
* fcordoba@uhu.es

Resumen: La cuenca del río Odiel, en el sudoeste de España, es de una gran complejidad debido al aporte de aguas no contaminadas y de aguas altamente polucionadas debido al drenaje ácido de minas. La variedad de cursos fluviales y su heterogeneidad convierten a la cuenca en un recurso óptimo para analizar la influencia de diversos factores físico-químicos sobre las poblaciones de seres vivos que habitan sus aguas. En esta comunicación se muestran los resultados parciales de la distribución de diatomeas epipsámicas en 15 cursos de agua diferenciados, dado que las diatomeas se han mostrado en numerosas ocasiones como bioindicadores de la calidad de las aguas continentales. Los resultados muestran que las comunidades de diatomeas de la cuenca del río Odiel se distribuyen esencialmente en función del pH, conductividad y potencial redox, aunque cada curso de agua analizado muestra variaciones que dependen de factores locales (estacionalidad, insolación, metales contenidos, etc.).

Palabras clave: Drenaje de ácido de minas, Faja Pirítica Ibérica, diatomeas, bioindicadores, metales.

Abstract: The Odiel river basin, in southwestern Spain, is of great complexity due to the contribution of unpolluted waters and highly polluted waters due to acid mine drainage. The variety of river courses and their heterogeneity make the basin an optimal resource to analyze the influence of various physical-chemical factors on the populations of living beings that inhabit their waters. This communication shows the partial results of the distribution of epipsammic diatoms in 15 different water courses, given that diatoms have been shown on numerous occasions as bioindicators of the quality of continental waters. The results show that the diatom communities of the Odiel river basin are distributed essentially according to pH, conductivity and redox potential, although each water course analyzed shows variations that depend on local factors (seasonality, insolation, contained metals, etc.)..

Keywords: Acid Mine Drainage, Iberian Pyritic Belt, diatoms, bioindicators, metals

1. Introducción

La cuenca del río Odiel (en el sudoeste de España) está formada por numerosos cursos de agua muy heterogéneos. Por razones climáticas, muchos de estos ríos son estacionales. En otros casos, los ríos se caracterizan por su extrema acidez y por el transporte de cantidades ingentes de metales derivados del drenaje acido de minas localizadas en la Faja Pirítica Iberica. La magnitud de la contaminacion de las aguas del río Odiel ha sido reflejada en varias ocasiones (ej. Grande et al., 2005; Nieto et al., 2007).

Del mismo modo que el drenaje ácido de mina (AMD) no puede ser explicado sin la intervención de una variedad de microorganismos, sus efectos se ven reflejados en las comunidades de seres vivos extremófilos que habitan dichas aguas o se ven influidas por éstas. Al respecto, las diatomeas se han mostrado en numerosas ocasiones como bioindicadores muy sensibles de la calidad de las aguas, dado su breve tiempo de generación y su sensibilidad frente a la presencia de diversos agentes contaminantes, inorgánicos y orgánicos (Luis et al., 2009).

En este trabajo, se han seleccionado 15 puntos de muestreo de la cuenca del río Odiel, seleccionados sobre la base de su calidad aparente, nivel de afectación por el drenaje ácido de mina (AMD), y por su situación en el transcurso del río hacia su desembocadura en el océano Atlántico. Dichos puntos de muestreo se han caracterizado físico-químicamente y biológicamente en función de las poblaciones de diatomeas de la superficie de sus sedimentos.

2. Métodos

Se han seleccionado 15 puntos de muestreo de la cuenca del Odiel. De ellos, los puntos 1, 2, 4, 8 y 10 pertenecen al curso principal del río; los puntos 3, 5, 6 y 9 son efluentes de minas (Mina Concepción, Lomero-Poyatos, San Telmo y Tharsis), los puntos 11-15 representan afluentes del río poco afectados por el AMD y el punto 7 es un pequeño embalse de agua no contaminada que actúa como fondo regional. En cada uno de los puntos de muestreo se midieron *in situ* el pH, conductividad (EC), sólidos totales, potencial redox (EH) y temperatura; además se recogieron muestras para el análisis de elementos mediante ICP-MS en el CIDERTA de la Universidad de Huelva.

Las muestras para el análisis, identificación y cuantificación de diatomeas se recolectaron de la superficie de sedimentos de poca profundidad y se preservaron con 4% formaldehido. En el laboratorio, las muestras fueron centrifugadas, resuspendidas en agua destilada y tratadas con peróxido de hidrogeno (90ºC, 150 min) y unas gotas de HCl. Tras varios lavados por centrifugación, se hicieron preparaciones permanentes de las muestras de diatomeas usando resina Melmount (IR 1,74) para su observación microscópica (x400 y x1000) en campo claro y contraste de fase.

Con los datos obtenidos se construyeron hojas de cálculo con Microsoft Excel. Dichas hojas se trasladaron y analizaron estadísticamente con el programa Minitab 18. Además se calcularon varios de índices de biodiversidad y de equitabilidad (Margalef, Berger-Parker, Shannon, Simpson y Pielou) que se usaron como parámetros indicadores de la abundancia y diversidad de las poblaciones de diatomeas.

A efectos de esta comunicación, los datos más relevantes del análisis de elementos químicos se resumen mediante la concentración de sulfatos ($SO_4^{=}$) y el sumatorio de Ficklin (FS) que agrupa las concentraciones de Cd+Co+Cu+Ni+Pb+Zn.

3. Resultados

En la tabla 1 se muestra el resumen de los resultados globales derivados del análisis de las muestras. Como puede observarse, la mayor biodiversidad (número de especies > 30) se correspondió en general con aguas de pH neutro a moderadamente ácido; conductividad comprendida entre 266-1065 μS/cm y potencial redox en torno a 250 mV. Por el contrario el menor número de especies (< 15) y los valores más bajos de los índices de biodiversidad se obtuvieron en muestras de pH muy ácidos, alta conductividad y potencial redox muy oxidante. Sin embargo, sobre estas reglas generales se pueden apreciar una variedad de excepciones como, por ejemplo, las muestras 7 y la 15, que con un pH neutro

tienen valores de biodiversidad relativamente bajos.

Tab. 1 – Resumen de datos de las muestras analizadas.

	FISICO-QUIMICA						DIVERSIDAD					
PUNTO	pH	EC (µS/cm)	EH (mV)	TDS	$SO_4^=$	FICKLIN	N° Sp	I_M	I_{B-P}	I_{Sd}	$I_S(H')$	I_P
1	7,2	285	237	182	17,7	0,1	42	6,79	0,17	0,93	3,1	0,58
2	7,0	266	141	170	40,5	0,2	36	5,79	0,35	0,85	2,6	0,5
3	2,9	1926	366	1233	1360,8	11,6	13	2,01	0,66	0,54	1,34	0,36
4	4,0	1276	365	817	878,1	13,3	36	5,83	0,38	0,83	2,56	0,5
5	3,0	4230	477	2710	3471	21,1	4	0,33	0,94	0,11	0,27	0,13
6	2,6	6430	452	4120	8004,9	152,6	14	2,39	0,49	0,7	1,6	0,42
7	6,9	243	195	155	64,2	0	13	1,17	0,66	0,53	1,11	0,37
8	4,4	1065	213	682	588,9	8,1	34	5,49	0,17	0,91	2,79	0,55
9	2,8	15540	439	9950	30706,8	741,6	5	0,99	0,37	0,73	1,43	0,62
10	4,0	735	308	471	347,4	4,5	43	7	0,29	0,86	2,53	0,47
11	5,6	1395	180	831	302,1	0,6	13	2	0,8	0,35	0,87	0,24
12	4,7	1882	303	1292	853,5	8	6	0,81	0,68	0,48	0,86	0,33
13	7,7	484	42	306	30	0	37	5,98	0,2	0,91	2,91	0,56
14	4,9	947	219	602	309	2,4	17	3,72	0,35	0,83	2,29	0,56
15	7,1	694	60	443	60,9	0	17	2,67	0,6	0,61	1,53	0,37

En un análisis de conglomerados basado en la similitud de los coeficientes de correlacion de Pearson quedan patentes (Fig. 1) las agrupaciones que pueden detectarse en función de los datos físico-químicos y de los índices de biodiversidad.

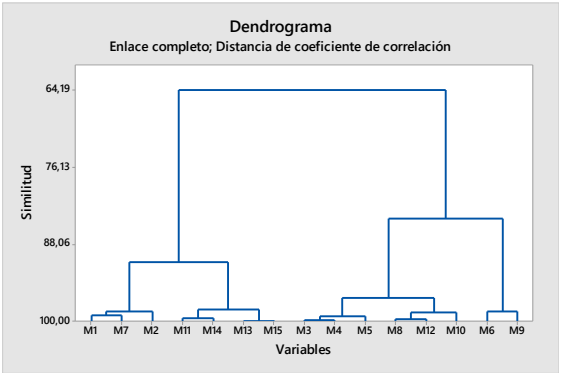


Fig. 1 – Análisis de conglomerados de las muestras recolectadas en función de los parámetros físico-químicos y de los índices de biodiversidad.

Como se observa, las muestras se pueden agrupar en 4 *clusters*. El primero agrupa a las muestras 1, 2 y 7, con pH neutro y valores de conductividad comprendidos entre 243 y 285. El segundo cluster incluye las muestras 11, 13, 14 y 15, con pH moderamante ácidos a neutros y valores de conductividad más elevados (484-1395). Un tercer cluster, que se divide en dos subclusters, incluye las muestras 3,4 y 5 y las muestras 8, 10 y 12, con valores de pH entre 2,9 y 4, las primeras y 4 a 4,7 las segundas. Por último, se manifiesta un cuarto cluster (muestras 6 y 9) que incluye a las muestras con mayores valores de conductividad y elevado poder oxidante. El análisis suscinto realizado sobre los conglomerados se ha basado esencialmente en las mediciones de pH, conductividad (EC) y potencial redox (EH), ya que muestran una correlación, directa (pH) o inversa (conductividad y potencial redox), con la biodiversidad de las poblaciones de diatomeas, como se muestra en la figura 2, aunque el valor de r^2 es relativamente bajo, indicando que otros factores son determinantes para entender la distribución de las especies de diatomeas identificadas.

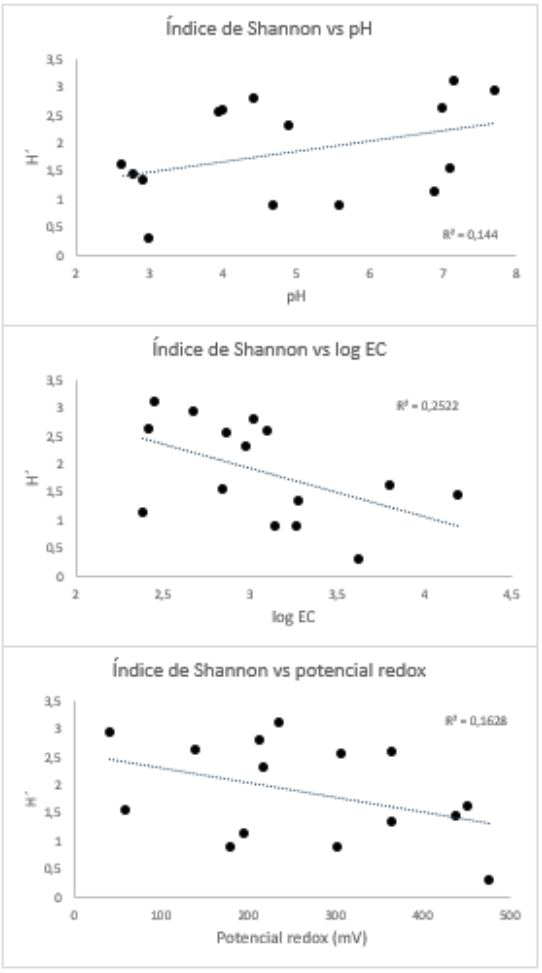


Fig. 2 – Correlación del índice de biodiversidad de Shannon (H´) con el pH, conductividad (expresada como log) y potencial redox.

De hecho, el análisis de los valores de correlación de Pearson indica valores positivos o negativos pero no significativos entre las variables físico-químicas y los datos de biodiversidad. A la vez que se observan correlaciones muy significativas ($p< 0,001$) entre el pH y el potencial redox, y entre la conductividad y la concentración de sólidos totales, de sulfato y del sumatorio de

Ficklin (FS); por otra parte, la mayor parte de los índices de biodiversidad se correlacionan entre sí (Tab. 2).

Tab. 2 – Coeficientes de correlación de Pearson entre las variables analizadas. En negrita se muestran los valores de r muy significativos (p<0,001).

	pH	EC	EH	TDS	SO_4^{2-}	Ficklin	Nº Sp	I M	I B-P	1-λ	H´
pH											
EC	-0,59										
EH	**-0,90**	0,61									
TDS	-0,59	**1,00**	0,62								
SO_4^{2-}	-0,48	**0,98**	0,51	**0,98**							
Ficklin	-0,43	**0,96**	0,45	**0,96**	**1,00**						
Nº Sp	0,43	-0,50	-0,41	-0,51	-0,41	-0,37					
I M	0,38	-0,46	-0,39	-0,46	-0,38	-0,33	**0,99**				
I B-P	-0,26	0,06	0,29	0,06	-0,05	-0,10	**-0,78**	**-0,83**			
1-λ	0,29	-0,13	-0,34	-0,13	-0,01	0,05	**0,78**	**0,83**	**-0,98**		
H´	0,38	-0,32	-0,40	-0,32	-0,21	-0,16	**0,91**	**0,94**	**-0,95**	**0,95**	
I P	0,19	0,16	-0,21	0,16	-0,28	0,34	0,57	0,63	**-0,94**	**0,93**	**0,83**

En el conjunto de las 15 muestras se han analizado un total de 5.314 frústulos, habiéndose identificado 102 especies de diatomeas, siendo las especies más frecuentes *Achnanthidium minutissimum* y *Navicula veneta* (en aguas neutras o de baja acidez) y *Pinnularia aljustrelica, P. subcapitata y Eunotia exigua* (en aguas muy acidas) Por lo que respecta a la distribución de las especies de diatomeas en las muestras recolectadas, se observa una gran heterogeneidad, donde los factores físico-químicos determinan la presencia de géneros considerados tradicionalmente como hiperacidófilos y tolerantes a metales, con otros propios de medios neutros, y en algún caso se superponen especies neutrofilas y acidofilas (punto de muestro num. 10 probablemente debido a la infuencia mareal). Pero también otros factores influyen en dicha distribución como el grado de insolación (el punto num. 15 recibe sol exclusivamente al mediodía), presencia de metales poco habituales (el punto num. 7 tiene una elevada concentración de bario) o relación geográfica entre los puntos de muestreo, sea con las minas de las que parten ciertos efluentes, sea por el curso de las aguas a lo largo del río Odiel. Esta heterogeneidad se manifiesta en la figura 3, que muestra un dendrograma derivado del análisis de conglomerados, basado en la presencia/ausencia de especies de diatomeas en los 15 puntos muestreados.

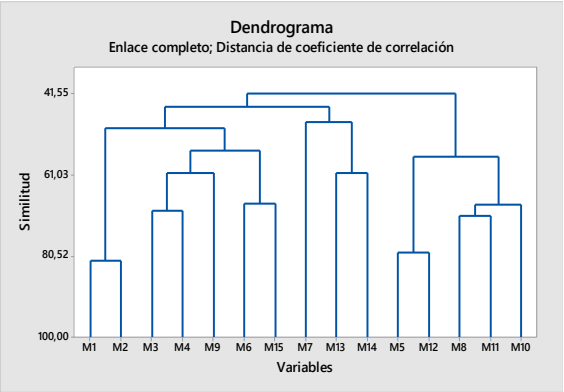


Fig. 3 – Análisis de conglomerados de las muestras recolectadas en función de la presencia/ausencia de las especies de diatomeas identificadas

4. Conclusiones

La heterogeneidad de la cuenca del río Odiel establece una distribución peculiar de las poblaciones de diatomeas, las cuales parecen depender directamente del pH, conductividad y potencial redox, pero a su vez son afectadas por otros factores como pueden ser la concentración de ciertos metales, el grado de insolación, la estacionalidad del curso de agua investigado o la influencia mareal.

Referencias

Grande J.A., Andújar, J.M., Aroba, J., de la Torre, M.L & Beltrán, R. (2005). Precipitation, pH and metal load in AMD river basins: an application of fuzzy clustering algorithms to the process charcaterization. Journal of Environmental Monitoring 7. 325-334

Luís A.T., Teixeira P., Almeida S.F.P., Ector L., Matos J.X. & Ferreira da Silva, E.A. (2009): Impact of acid mine drainage (AMD) on water quality, stream sediments and periphytic diatom communities in the surrounding streams of Aljustrel mining area (Portugal). Water Air Soil Pollut. 200: 147–167

Nieto J.M., Sarmiento A.M., Olías M., Cánovas C.R., Riba I., Kalman J. & DelValls T.A. (2007): Acid Mine Drainage Pollution In The Tinto And Odiel Rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) And Bioavailability Of The Transported Metals To The Huelva Estuary. Environ. Int. 33: 445-455.

Fraccionamiento de U y metales pesados en la fracción coloidal en condiciones de drenaje acido de mina del área del Río Tinto (España SO)

Fractionation of U and heavy metals into the colloidal fraction in acid mine drainage conditions in the Río Tinto area (SW Spain)

Curcio, A.C.[1]*, Barbero, L.[1], Casas-Ruiz, M.[2], López-Ramírez, J.A.[3]

[1] Dpt Ciencias de la Tierra, Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR), Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real (Cádiz), España
[2] Dpt. Física Aplicada, Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR), Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real (Cádiz), España
[3] Dpt. Tecnologías del Medio Ambiente, Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR), Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real (Cádiz), España
* andreaceleste.curcio@alum.uca.es

Resumen: El trabajo se centra en el estudio de la abundancia y fraccionamiento de U y ciertos metales pesados en la fase disuelta y diferentes fracciones coloidales en condiciones de drenaje ácido de mina en el área de Río Tinto, en el suroeste de España. Se implementó la técnica de ultrafiltración por membranas de diferentes cortes de peso molecular, incluyendo 50, 10 y 3 kDa, y se aplicó un modelo de permeación para cuantificar el coeficiente de permeación, y la abundancia coloidal de U y los metales seleccionados en las diversas fracciones de tamaño molecular. Las concentraciones de los metales en el área de drenaje ácido de mina resultaron mucho más elevadas con respecto a las aguas naturales. En las muestras se observaron elevadas relaciones isotópicas de $^{234}U/^{238}U$. Se detectó una baja cantidad de metales coloidales en la fracción de tamaño entre 3 y 10 kDa, probablemente debida a las condiciones fuertemente ácidas. Además, la concentración de U coloidal es muy baja en el área de estudio, ya que hay pequeñas diferencias en las concentraciones de U entre la fracción filtrada y la ultrafiltrada.

Palabras clave: Coloides, Uranio, Metales pesados, Ultrafiltración, Modelo de permeación

Abstract: The work deals with the examination of the abundance and partitioning of U and selected heavy metals in dissolved and different colloidal fractions in acid mine drainage conditions in the Río Tinto area, SW Spain. Ultrafiltration with different molecular weight cut-offs, including 50, 10 and 3 kDa, was used and a permeation model to quantify the permeation coefficient, and thus the colloidal abundance, of U and selected metals in different molecular size fractions was applied. Metal concentrations in the acid mine drainage area were found much higher than those in natural waters. In addition, high uranium isotopic ratios (234/238) were observed in the water samples. The authors observed little colloidal metals in the size fraction between 3 kDa-10 kDa, likely due to the strong acidic conditions. In addition, concentrations of colloidal U are low in the study area since there are little differences in U concentrations between filtrates and ultrafiltrates.

Keywords: Colloidal particles, Uranium, Heavy metals, Ultrafiltration, Permeation model

1. Introducción

Está ampliamente constatado que los coloides representan ligandos que afectan a la especiación, retirada, transporte, biodisponibilidad y toxicidad de los elementos trazas en sistemas acuáticos (Doucet et al., 2007). Sin embargo, su presencia es en muchas ocasiones ignorada ya que su estudio es complejo dada su inestabilidad, su pequeño tamaño, su baja concentración, su composición heterogénea, su tendencia a formar complejos carbonatados o asociarse con minerales de la arcilla y por su íntima asociación con la materia orgánica (Lead & Wilkinson, 2006).

El Río Tinto nace en Peña de Hierro, yacimiento mineral de sulfuros masivos ubicado en la Faja Pirítica Iberíca. El distrito minero de Río Tinto se explota desde hace 4500 años, durante los cuales la exposición de esos sulfuros a meteorización condujo a su oxidación con consiguiente liberación de acidez (H^+) y sulfatos (SO_4^{2-}), metales pesados como Cd, Cu, Pb, Zn, etc., algunos extremamente tóxicos, y una caída del pH hasta valores <2, favoreciendo la mobilización de metales pesados y radionucleidos en agua y sedimentos (Borrego et al., 2001; Sanchez España et al., 2005; Hierro et al., 2012; Ketterer et al., 2011). Bacterias extremófilas catalizan esas reacciones aumentando su tasa de un factor 10^6.

Las condiciones reinantes en las aguas del Río Tinto hacen de éste un lugar ideal para el estudio del papel de los coloides en el transporte y la remediación natural de esta agua altamente contaminada por que: 1) La formación de coloides está íntimamente ligada a la neutralización del pH de las aguas fuertemente contaminadas cuando estas entran en contacto con aguas limpias procedentes de precipitaciones o tributarios no contaminados; esto provoca que los coloides estén dominados fundamentalmente por complejos sulfatados o disulfatados férrico y/o alumínicos. 2) Su concentración en estas condiciones suele ser muy abundante dada la alta concentración de ligandos en las aguas contaminadas. 3) La presencia de carbonato o bicarbonato disuelto en las aguas ácidas de la cuenca se puede considerar prácticamente nula. 4) En las condiciones de bajo pH del río considerado la cantidad de materia orgánica se puede considerar despreciable.

Todos estos factores hacen que este lugar con unas condiciones tan particulares pueda ser ideal para evaluar el papel de los coloides en el transporte de una cantidad importante de metales pesados y radionucleidos y para evaluar su papel en el proceso de remediación natural del sistema.

El objetivo general de trabajo se centra pues en el estudio del papel de los coloides para concentrar determinados metales pesados y radionucleidos y su influencia en el transporte de dichos elementos y radionucleidos hacía el estuario de la Ría de Huelva.

2. Materiales y métodos

Se recogieron muestras de agua en la cabecera del Río Tinto (Fig. 1) el 27 de marzo 2017. El pH, potencial red-ox y conductividad se mediron *in situ*. Las muestras se transportaron al laboratorio de la Universidad de Cádiz para empezar con los experimentos de ultrafiltración y análisis isotópicos el día siguiente.

Se procedió a filtrar las muestras en primer lugar a 0.45 µm y 0.20 µm, para retirar la fracción más gruesa. Se implementaron entonces experimentos de ultrafiltración tangencial (CFUF - *crossflow ultrafiltration*) sobre las aguas obtenidas por membranas que tienen un MWCO (*molecular weight cut-off*, es decir la dimensión esférica equivalente a las macromoléculas que pueden ser retenidas por una membrana especifica) que representan distintos tamaños de coloides: 50 kDa, 10 kDa y 3 kDa. Esta técnica separa los coloides de la solución en un tiempo relativamente breve y hace que el flujo pase tangencialmente a la superficie del filtro, evitando la formación de residuos de filtración en la membrana gracias al continuo lavado de las sustancias retenidas por el filtro.

Se filtraron volúmenes de agua necesarios, previamente calculados para distintos factores de concentración (CF = ratio entre el volumen inicial y el volumen de solución retenida), para conseguir una solución de permeado y una solución de retentado por cada factor de concentración de cada experimento por las diferentes membranas. Cada muestra se analizó su contenido en U

y los siguientes metales pesados: Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn. Los metales en trazas se analizaron por ICP-AES, mientras que se utilizó ICP-MS para determinar la composición isotópica y la actividad de los radionucleidos; del recuento obtenido por ICP-MS y de los resultados de la dilución isotópica se derivó la concentración de U.

Con los datos de concentración obtenidos, se elaborarán modelos de permeación para todos los elementos objeto de estudio, según la relación lineal $lnC_p = ln(P_c \times C_f^0) + (1-P_c) \times ln(CF)$, donde P_c es el coeficiente de permeación de las moléculas que pasan a través de la membrana, definido por el ratio C_p/C_f (concentración en la solución alimentadora) en cualquier punto dado de la ultrafiltración, y C_f^0 es la concentración inicial de la especie permeable en la solución inicial.

Fig. 1 – Área de estudio y ubicación de la cabecera del Río Tinto.

3. Resultados y discusión

El agua resulta tener Eh de 637 mV, 19.13 mS/cm de conductividad y pH ácido con un valor de 2.09.

Las muestras filtradas a 0.45 µm y 0.2 µm revelan altos valores de concentración: Al, Co, Cu, Fe y Zn filtrados a 0.45 µm son de 1741 mg/L, 13.92 mg/L, 7.07 mg/L, 12,810 mg/L y 9.16 mg/L, respectivamente, mientras que los mismos elementos filtrados a 0.20 µm resultan 1549 mg/L, 12.22 mg/L, 5.89 mg/L, 11,370 mg/L y 7.80 mg/L, respectivamente. El porcentaje de esos elementos asociado a la fracción 0.45-0.2 µm es entonces de 11% para Al y Fe, 12% para Co, 14% para Zn y 16% para Cu. Cd, Cr y Ni resultaron inferiores a los límites de detección.

Las concentraciones de las muestras resultantes de la ultrafiltración varían en un rango muy amplio, siendo Fe el que muestra el valor más elevado con 7043–12,500 mg/L en el permeado y 8488–14,570 mg/L en el retentado. Sigue Al con 945-1719 mg/L en el permeado y 1198-2060 mg/L en el retentado. Los demás metales tienen valores de 3 órdenes de magnitud inferiores: 7.58–13.32 mg/L para Co permeado y 9.29–16.64 mg/L para Co retenido, 5.34–8.93 mg/L para Zn permeado y 6.55–10.88 mg/L para Zn retenido, 3.63–6.42 mg/L para Cu permeado y 4.46–7.93 mg/L para Cu retenido.

La concentración de U en las muestras filtradas a 0.45 µm y 0.2 µm resulta 36.45 µg/L y 34.52 µg/L, traduciéndose en 5% de U asociado a la fracción 0.45-0.2 µm. 17.37–40.73 µg/L es el rango de valores de concentración de U en las aguas ultrafiltradas.

El valor de la relación isotópica $^{234}U/^{238}U$ en las muestras es de 2.29-2.53.

La actividad de los isotopos de U varía entre 0.01–1.25 Bq/L, presentando ^{234}U los valores más altos.

Tab. 1 – Resultados de los experimentos de ultrafiltración. (C_i es la concentración inicial estimada, F.C. la fracción coloidal estimada).

MWCO	elemento	P_c	C_i		F.C.
50 kDa	Al	0.9	mg/L	1,440.5	0.0
	Co	0.9	mg/L	11.3	0.0
	Cu	0.9	mg/L	5.4	0.0
	Fe	0.9	mg/L	10,417.	0.0
	Zn	0.9	mg/L	7.6	0.0
	U	0.9	µg/L	31.65	0.0
10 kDa	Al	0.8	mg/L	1,250.6	0.1
	Co	0.8	mg/L	9.7	0.2
	Cu	0.8	mg/L	4.6	0.2
	Fe	0.8	mg/L	9,031.9	0.2
	Zn	0.8	mg/L	6.7	0.1
	U	0.8	µg/L	27.5	0.1
3 kDa	Al	0.8	mg/L	1,243.9	0.2
	Co	0.8	mg/L	10.3	0.1
	Cu	0.8	mg/L	4.8	0.1
	Fe	0.8	mg/L	9,159.3	0.1
	Zn	0.8	mg/L	6.8	0.1
	U	0.8	µg/L	25.5	0.2

3.1. Modelos de permeación

Un modelo de permeación describe la relación entre la concentración del elemento en la solución permeada y el CF, así que si hay permeación constante resultará una relación lineal entre concentración y CF.

Esta relación se puede utilizar para predecir el comportamiento del elemento en esas condiciones peculiares de drenaje ácido. Se obtuvieron entonces los coeficientes de permeación P_c para todos los elementos analizados, se estimó la concentración inicial de cada elemento y se calculó el porcentaje de elemento asociado a la materia coloidal. Se reportan los resultados en la tabla 1. Aplicando el modelo a ^{234}U, ^{235}U y ^{238}U, los resultados son similares a los obtenidos para U (Tab. 2.).

Tab. 2 – Resultados de los experimentos de ultrafiltración para los isótopos de U.

MWCO	elemento	P_c	F.C.
50 kDa	^{234}U	0.97	0.04
	^{235}U	0.95	0.05
	^{238}U	0.95	0.05
10 kDa	^{234}U	0.87	0.16
	^{235}U	0.86	0.19
	^{238}U	0.86	0.17
3 kDa	^{234}U	0.79	0.25
	^{235}U	0.80	0.23
	^{238}U	0.80	0.23

4. Conclusiones

En las aguas del Río Tinto las concentraciones de los metales en solución resulta de hasta 3 órdenes de magnitud mayor que las de metales disuelto en aguas naturales. Esto es debido a la naturaleza del drenaje ácido del área, acelerado por la explotación minera. U deriva de la disolución de Al-silicatos contenidos en las rocas volcánicas de la zona, su correlación con los otros elementos lo comprueba. El desequilibrio isotópico entre ^{234}U y ^{238}U está relacionado con el proceso de recoil, que libera en solución de manera preferencial ^{234}U, producto de la desintegración de ^{238}U. Pese a las condiciones tan ácidas, los modelos de permeación estiman presencia de una fracción significativa de elementos asociados a la materia coloidal, que aumenta con la disminución del tamaño del coloide, aunque la cantidad de metales coloidales en la fracción de tamaño entre 3 y 10 kDa es pequeña, probablemente debido a las condiciones fuertemente ácidas. Se detecta hasta un 23% de U coloidal, sin embargo, hay pequeñas diferencias en su concentración entre la fracción filtrada y la ultrafiltrada, resultando en una baja concentración de U coloidal. Los resultados de los modelos para ^{234}U, ^{235}U y ^{238}U demuestran que la UF no afecta al fraccionamiento de los isotopos.

Agradecimientos

El trabajo se incluye en los objetivos de investigación del grupo RNM-160 “Radioactividad y Medio Ambiente” de la Junta de Andalucía y “Plan Propio de Investigación” de la Universidad de Cádiz.

Referencias

Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L., Grande, J.A., 2001. Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel rivers estuary (SW Spain). Environ. Geol. 41, 785–796.

Doucet, F.J., Lead, J.R., Santschi, P.H., 2007. Colloid-trace element interactions in aquatic systems. In: Wilkinson, K.J., Lead, J.R. (Eds.), Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation. John Willey and Sons, England, 95–157.

Hierro, A., Bolivar, J.P., Vaca, F., Borrego, J., 2012. Behaviour of natural radionuclides in surficial sediments from an estuary impacted by acid mine discharge and industrial effluents in Southwest Spain. J. Environ. Radioact. 110, 13–23.

Ketterer, M., Hierro, A., Barbero, L., Olias, M., Bolivar, J.P., Casas-Ruiz, M., Baskaran, M., 2011. 230Th-^{234}U- ^{238}U disequilibria along the river catchments from the Iberian Belt (Spain) affected by acid mine drainage (AMD). In: Mineralogical Abstracts. Goldschmidt 2011. Prague Czech Republic.

Lead, J.R., Wilkinson, K.J., 2006. Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends. Environ. Chem. 3, 159–171.

Sanchez Espana, F.J., Lopez-Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Barettino, D.A., 2005. Acid mine drainage in the Iberian pyrite belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry mineralogy and environmental implications. Appl. Geochem. 12, 269–298.

Caracterização biogeoquímica de um local afectado por Drenagem Ácida de Mina (DAM): Resposta dos biofilmes algais aos estímulos provocados pela acidez e a carga metálica das águas superficiais

Biogeochemical characterization of a site affected by Acid Mine Drainage (AMD): Response of algal biofilms to the stimuli caused by acidity and metallic load of surface waters

Luís, A.T.[1,5]*, Teixeira, M.[3], Durães, N.[1], Almeida, S.F.P.[4], Figueira, E.[2,3], Grande, J.A.[5], Davila, J.M.[5], Sarmiento, A.M.[5], Fortes, J.C.[5], Córdoba, F.[5], Santisteban, M.[5], Diáz-Curiel, J.[6], Ferreira da Silva, E.A.

[1]GeoBioTec Research Unit – Department of Geosciences, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[2]CESAM Associated Lab – Department of Biology, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[3]Department of Biology, University of Aveiro, Campus de Santiago, 3810–193, Aveiro, Portugal
[4] GeoBioTec Research Unit and Biology Department, University of Aveiro, Campus de Santiago, 3810–193, Aveiro, Portugal
[5]Sustainable Mining Engineering Research Group. Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering. Higher Technical School of Engineering, University of Huelva. 21819. Palos de la Frontera, Huelva, Spain
[6]Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Ríos Rosas 21, Madrid, Spain
* anatluis@ua.pt

Resumo: O papel dos biofilmes como indicadores do grau de contaminação de águas superficiais é um fato amplamente descrito na literatura científica, assim, podem ser estabelecidas relações de causa e efeito entre as variáveis hidrogeoquímicas típicas de ambientes com grau extremo de contaminação e os mecanismos de adaptação dos biofilmes presentes em áreas mineiras. Neste caso, a Mina de São Domingos (S.E. Portugal) foi escolhida por ter sido uma das explorações de sulfuretos mais representativa da parte portuguesa da Faixa Piritosa Ibérica (FPI).
O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o efeito da acidez e metais sobre os biofilmes amostrados em dois pontos (Lagoa Ácida (AP) e Ribeira Ácida (AS) afetados por Drenagem Ácida de Mina (DAM), tendo como fundo regional/controlo (C), um local não contaminado com pH quase neutro. Os resultados mostraram as condições típicas de água contaminada por DAM dos pontos AS e AP (pH <3 e altas concentrações de Al, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn), responsáveis pela diminuição da: biomassa, biodiversidade, quantidade de proteínas, pigmentos fotossintéticos e aumento da atividade das enzimas de biotransformação e das enzimas antioxidantes.

Palavras-chave: Biofilmes; metais pesados; acidez; atividade enzimática; pigmentos fotossintéticos

Abstract: The role of biofilms as indicators of the contamination degree of water is a fact widely described in the scientific literature. Thus, it is possible to define the cause-effect relationships between the hydrogeochemical variables typical of extreme contamination environments and the adaptation mechanisms of biofilms in mining areas. In this case, São Domingos Mine (S.E. Portugal) was chosen as it was one of the most representative exploitations of sulphides from the portuguese part of the Iberian Pyrite Belt (IPB).
Therefore, the objective of this study was to evaluate the effect of acidity and metals in biofilms collected in two sites (a lentic permanent acid pond (AP) and a temporary acid stream (AS)] affected by Acid Mine Drainage (AMD), and taking as control (C), an uncontaminated site with circumneutral pH. The results showed typical conditions of AMD-contaminated waters of sites AS and AP (pH<3 and high concentrations of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn), which are responsible for a substantial decrease in: biomass, biodiversity, amount of proteins and photosynthetic pigments, and increase of antioxidant and biotransformation enzymes activity.

Keywords: Biofilms; heavy metals; acidity; enzymatic activity; photosynthetic pigments

1. Introduction

Very acidic environments are generally associated to volcanic and mining activities and considered extreme for Sarmiento et al., 2018). It is the case of water courses/ponds of S. Domingos mine located in Iberian Pyrite Belt (IPB), SW Portugal. Acid Mine Drainage (AMD), originated in sulfidic mines as S. Domingos, is the result of sulfides' oxidation that occurs when these minerals are exposed to air and water at the surface, which is largely promoted by mining activities. During this process, sulfuric acid is generated accelerating mineral dissolution and release of heavy metals such as Al, As, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn to the waters (e.g. Abreu et al., 2010; Durães et al., 2017; Grande et al., 2018).

Due to their capacity of growing and reproducing in very acidic sites, these organisms are called acidobionts (optimum pH < 5.5), according to Van Dam (1994), as it is the case of the diatoms *Pinnularia aljustrelica* and *Eunotia exigua*. *P. aljustrelica* was found in AMD contaminated waters (pH~2) from Aljustrel streams (Luís et al., 2012, 2016). *E. exigua* is one of the most widespread species reported in European streams (Luís et al., 2009, 2016, 2018) and lakes receiving AMD. Thus, the impact of AMD contamination can though be assessed through the monitoring of diatom communities (Bacillariophyceae) (Luís et al., 2012; Luís et al., 2016; Luís et al., 2018), a successful microalgal group with more than 62,000 diatom genera, species and taxa at infraspecific ranks (Fourtanier and Kociolek, 1999).

Biofilms are known as complex and organized biological communities in which microorganisms form an aggregate and grow adherent to a surface, producing extracellular polymers in a heterogeneous layer form (Costerton et al., 2011). When microorganisms are aggregated into biofilms they acquire different behavior, physiology and also grow in a more protected way, allowing them to survive in the most hostile environments. Most of the eukaryotic microorganisms found in extremely acid environments live aggregated in biofilms, composed mainly by microalgae (Aguilera et al., 2007).

The harmful AMD conditions have negative consequences for organisms that compose biofilms by putting them in a stressful situation, which drives to the production of reactive oxygen species (ROS) (Luís et al., 2014).

Therefore, the present study had as general purpose to evaluate how acid pH and high metal concentrations restrict the survival strategies of organisms in these environments and affect biofilm composition. For this, a temporary stream and a permanent pond receiving AMD were used as test sites; a third site nearby, not receiving AMD, was also included for comparison.

2. Study Area

S. Domingos mine is located in the southest of Portugal, at Mértola municipality (Fig. 1). This ore deposit belongs to the Iberian Pyrite Belt (IPB), one of the most emblematic metallogenic provinces hosting volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits in the world (Tornos, 2006)

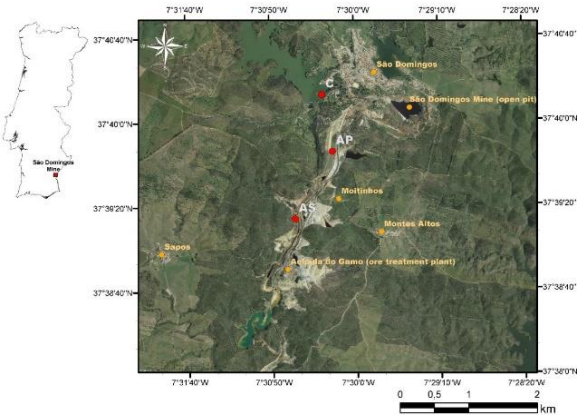


Fig. 1 – S. Domingos mining area and location of the sampling sites (C – Control Site; AP – Acid Pond; AS – Acid Stream)

This ore deposit was intermittently exploited since pre-Roman times until 1966 when the production definitively ceased due to the reserves' exhaustion. However, the sulfides' exploitation led to the production of high amounts of tailings that still remain nowadays, occupying large areas in the mine's surrounding.

3. Methodology

Water, diatom and biofilms sampling, as well as water's chemical analyses, diatom taxonomy and analysis of photosynthetic pigments, proteins, enzymatic and non-enzymatic activities are the same already

described in: Luís et al. (2009), (2011), (2012), (2013), (2014), (2016) and (2018).
The statistical treatment was done with PRIMERv6) with the add-on PERMANOVA+.

Fig. 2 – Biofilms colonizing in the field.

4. Results and Discussion

The physico-chemical parameters determined in the field and in the laboratory are presented in Table 1.

Tab. 1 – Values of the physico-chemical parameters for each sampling site (C – Control; AP – Acid Pond; AS – Acid Stream)

Field parameters	Sites		
	C	AP	AS
pH	7.42	2.62	2.78
Electrical conductivity (µS cm^{-1})	292.0	3806	2814
Dissolved O_2 (%)	76	92	83
Temperature (°C)	16.2	15.3	15.6
Major Cations	mg L^{-1}		
Ca	14.8	61.4	56.2
K	4.72	1.11	4.18
Mg	10.6	58.4	54.6
Na	37.7	36.9	53.1
Heavy Metals	mg L^{-1}		
Al	2.15 x 10^{-2}	0.206	0.120
As	8.20 x 10^{-4}	0.296	0.163
Cd	7.50 x 10^{-4}	0.104	4.60 x 10^{-2}
Cu	3.15 x 10^{-3}	18.5	12.2
Fe	1.90 x 10^{-2}	126	110
Mn	0.213	11.3	6.88
Ni	3.06 x 10^{-3}	0.415	0.207
Pb	1.64 x 10^{-3}	0.261	1.88
Zn	5.86 x 10^{-3}	21.4	12.8
Major Anions	mg L^{-1}		
NO_3^-	1.10	112	1.08
SO_4^{2-}	4.900	719.9	1687

Through statistical PERMANOVA test, it was found that biochemical and physiological parameters were significantly different ($p \leq 0.05$) between site C and the two acidic sites, but not between the two acidic sites (AP and AS). Thus, acid conditions affected the amount of photosynthetic pigments, as well as increased the oxidative status, the organism's damage, the activity of antioxidant enzymes and the peroxidation of membrane lipids, compared to site C.
A small number of diatom taxa is present in both acidic sites (AP – 4 sps., AS – 1 sps.) compared to control site (C – 16 sps.). Also, the diversity (Shannon-Wiener index – H') in acidic sites is low (AP – H'=1.37; AS – H'=0.04) when compared to control site (C – H'=4.08). In site C, *Achnanthidium minutissimum* (ADMI) (32%) was the most abundant species, while *Pinnularia aljustrelica* (PALJ) was the only species present in AS and the most abundant (representing 57%) diatom species identified in AP. As expected, AP, with its lentic characteristics, was able to develop planktonic taxa with a special emphasis on *Cyclotella ocellata* (COCE), which attained an abundance of 10%.

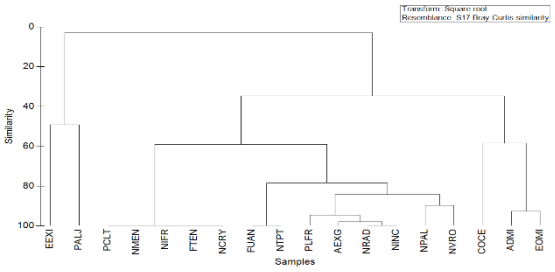


Fig. 3 – Dendrogram from Bray-Curtis cluster analysis of diatom species abundances

In Figure 2, site AP is discriminated on the left part of the dendrogram by *Eunotia exigua* (EEXI) and PALJ. On the other hand, site C appears defined by two big groups of species on the center and right side of the dendrogram, dominated by ADMI and *Eolimna minima* (EOMI). Site AS is just composed by PALJ, so it comes together with AP.

5. Conclusions

The water samples collected at sites AP and AS showed acid pH, high electrical conductivities and very high concentrations of sulfate and heavy metals (especially Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn), which are characteristic of AMD contaminated waters. Both acid pH and metals influenced the biological communities, causing a shift for more tolerant and acidobiontic species, especially *P. aljustrelica* and *E. exigua,* the dominant diatom species in the biofilms of AMD contaminated waters.
It can be assumed that cells in site AS evidenced higher capacity to cope with the

negative effects of the toxicants due to the highest positive correlation of this site's biofilm with GSTs, CAT and SOD, which act as mechanisms to protect cells from oxidative stress. Therefore, the highest toxicity evidenced by waters from site AS must be due to dissolved Pb^{2+}, which is more available to organisms in such acidic conditions. On the other hand, biofilm from site AP was more correlated with chlorophyll *c* (indicator of diatoms dominance) and LPO-M. If LPO-M was higher in this site, it means that cell membranes of biofilm components are more damaged than those of AS.

However, in AS and AP, biofilms growth was lower when compared to control site (C), which was reflected by low photosynthetic pigments (chlorophylls *a*, *b*, *c* and carotenoids) and by the increase in antioxidant enzymes activity (CAT, SOD, GSTs) and lipid peroxidation (LPO). The response of biofilm's communities to high metals concentrations and acid pH reveals the ability of these communities to invoke antioxidant processes to cope with the particular harsh conditions of AMD affected sites. The ROS scavenging activity of antioxidant and biotransformation enzymes proved to be an effective strategy to cope with acidity and high metal concentrations found in these environments.

References

Aguilera, A., Souza-Egipsy, V., Gómez, F., et al., 2007. Development and structure of eukaryotic biofilms in an extreme acidic environment, Río Tinto (SW, Spain). Microbial Ecology, 53(2): 294–305.

Abreu, M.M., Batista, M.J., Magalhães, et al., 2010. Acid mine drainage in the Portuguese Iberian Pyrite Belt. In: B.C. Robinson (Ed.), Mine Drainage and Related Problems, Nova Science Publishers, Inc., New York, pp. 71-118.

Costerton, A.J.W., Stewart, P.S., Greenberg, E.P. 2011. Bacterial bioflims: a common cause of persistent infection. Science, 284(5418): 1318–1322.

Durães, N., Bobos, I., Ferreira da Silva, E. 2017. Speciation and precipitation of heavy metals in high-metal and high-acid mine waters from the Iberian Pyrite Belt (Portugal). Environmental Science and Pollution Research, 24(5): 4562-4576.

Fourtanier, E., Kociolek, J.P. 1999. Catalogue of the diatom genera. Diatom Research, 14(1): 1-190.

Grande, J.A., Santisteban, M., de la Torre, M.L., et al., 2018. Map of impact by acid mine drainage in the river network of the Iberian Pyrite Belt (Sw Spain). Chemosphere, 199:269–277.

Luís, A.T., Teixeira, P., Almeida, S.F.P., Ector, L., et al., 2009. Impact of acid mine drainage (AMD) on water quality, stream sediments and periphytic diatom communities in the surrounding streams of Aljustrel mining area (Portugal). Water, Air and Soil Pollution, 200: 147–167.

Luís, A.T., Teixeira, P., Almeida, S.F.P., et al., 2011. Environmental impact of mining activities in the Lousal area (Portugal): chemical and diatom characterization of metal-contaminated stream sediments and surface water of Corona stream. Science of the Total Environment, 409: 4312–4325.

Luís, A.T., Novais, M.H., van de Vijver, B., et al., (2012) Pinnularia aljustrelica sp. nov. (Bacillariophyceae), a new diatom species found in acidic waters in the Aljustrel mining area (Portugal) and further observations on the taxonomy and ecology of P. acidophila Hofmann et Krammer and P. acoricola Hustedt. Fottea, 12(1): 27–40.

Luís, A.T., Coelho H., Almeida S.F.P., et al., 2013 Photosynthetic activity and ecology of benthic diatom communities from streams affected by Acid Mine Drainage (AMD) in pyritic mines. Fundamemtal and Applied Limnology, 182(1): 47-59.

Luís, A.T., Bonet, B., Corcoll, N., et al., 2014 Experimental evaluation of the contribution of acidic pH and Fe concentration to the structure, function and tolerance to metals (Cu and Zn) exposure in fluvial biofilms. Ecotoxicology, 23(7): 1270–1282. https://doi.org/10.1007/s10646-014-1270-2.

Luís, A.T., Durães, N., Almeida, S.F.P., et al., 2016 Integrating geochemical (surface waters, stream sediments) and biological (diatoms) approaches to assess AMD environmental impact in a pyritic mining area: Aljustrel (Alentejo, Portugal). Journal of Environmental Sciences, 42: 215–226.

Luís, A.T., Grande, J.A., Davila, et al., 2018 Application of fuzzy logic tools for the biogeochemical characterisation of (un)contaminated waters from Aljustrel mining area (South Portugal). Chemosphere, 211: 736-744.

Sarmiento, A.M., Grande, J.A., Luís, A.T., et al.. 2018. Negative pH values in an open-air radical environment affected by acid mine drainage. Characterization and proposal of a hydrogeochemical model. Science of the Total Environment, 644: 1244-1253.

Tornos, F. 2006. Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. Ore Geology Reviews, 28: 259–307.

Van Dam, H., Mertens, A., Sinkeldam, J. 1994. A coded checklist and ecological indicator values of freshwater diatoms from The Netherlands. Netherlands Journal of Aquatic Ecology 28: 117 – 133.

Avaliação da contaminação associada às escombreiras das minas de Rio de Frades – Arouca

Evaluation of the contamination associated with the tailings of the Rio de Frades mine - Arouca

Fonseca, B.[1]*, Durães, N.[2], Patinha, C.[2], Guerner Dias, A.[1]

[1] Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal
[2] GEOBIOTEC – Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
* up201402957@fc.up.pt

Resumo: Este trabalho aborda a problemática da contaminação associada a antigas explorações mineiras abandonadas, focando-se no exemplo da mina de Rio de Frades (Arouca), onde foram explorados concentrados de W e Sn e cujo encerramento ocorreu há aproximadamente 60 anos.
Os resultados obtidos indicam que os solos na envolvente à antiga área mineira estão enriquecidos em diversos metais/metalóides (As, Cd, Cr, Mn, Mo, Sb, Sn e W), sendo de destacar os elevados teores de As e W, que ultrapassam, de forma generalizada, os valores de fundo geoquímico da região e os valores típicos para solos não contaminados. Apesar destas concentrações elevadas, os teores extraídos da fração biodisponível são baixos, sendo o Mn aquele que se apresenta numa fase mais móvel. A capacidade de mobilização destes elementos potencialmente tóxicos (EPT) a partir da fração biodisponível do solo para as folhas da planta nativa da região, *Erica umbellata*, é significativa, mas apenas o As e o Mn apresentam concentrações elevadas nas folhas. Neste sentido, a capacidade de atenuação da contaminação de As (um dos principais contaminantes do solo nesta área) por esta planta deve ser considerada e objeto de estudos mais específicos nesta temática.

Palavras-chave: Rio de Frades, escombreiras, solos, plantas, biodisponibilidade

Abstract: This work deals with the problem of contamination in abandoned mining areas, focusing on the example of the Rio de Frades mine (Arouca), closed to approximately 60 years, and where W and Sn concentrates were exploited.
Soils surrounding the old mining area are enriched in several metal(loid)s (As, Cd, Cr, Mn, Mo, Sb, Sn and W), being of note the high levels of As and W that exceed, in general, the geochemical background values of the region, and the typical values for uncontaminated soils. Despite these high concentrations, the amounts extracted from the bioavailable fraction are low. Manganese is presented in a more mobile phase. The ability to mobilize these potential toxic elements (PTE) from the bioavailable fraction of the soil to the leaves of the native plant of the region, *Erica umbellata*, is significant, but only As and Mn show high concentrations in the leaves. In this sense, the ability to attenuate contamination of As (one of the main soil contaminants in this area) by this plant should be considered and object of more focused studies.

Keywords: Rio de Frades, tailings, soils, plants, bioavailability

1. Introdução

Um pouco por todo o mundo, a indústria mineira deixou passivos ambientais significativos que perduram no tempo, em grande parte, devido ao carácter não-degradável da maioria dos contaminantes associados (metais/metaloides, também designados por elementos potencialmente tóxicos – EPT) e à inexistência de medidas de proteção ambiental eficazes aquando da exploração mineira.

Atualmente, as minas operam de acordo com normativas ambientais muito exigentes, nomeadamente em países desenvolvidos, o que tem reduzido, de forma bastante significativa, os impactes ambientais causados pelas mesmas. No passado, tal não sucedia, sendo os diversos resíduos mineiros depositados e deixados à superfície, sem qualquer confinamento e expostos aos agentes atmosféricos, permitindo, deste modo, a dispersão e mobilização dos contaminantes para os vários compartimentos ambientais.

A mina de Rio de Frades, localizada no concelho de Arouca, é um dos exemplos de minas abandonadas em Portugal, que explorou concentrados de W e Sn desde os primórdios do século XX até ao início da década de 60 do mesmo século, tendo tido o seu pico máximo de atividade durante o período da II Guerra Mundial devido à importância do tungsténio na produção de material bélico.

Considerando que esta mina não foi ainda alvo de nenhum projeto de reabilitação ambiental, e que decorreu já um longo período desde o seu encerramento, interessa avaliar a magnitude e a extensão da contaminação causada pela mina e a existência de possíveis mecanismos de atenuação natural.

Por conseguinte, o objetivo deste trabalho consistiu em: avaliar o grau e dispersão de diversos EPT nos solos na envolvente à área mineira e estimar a sua biodisponibilidade, assim como, averiguar a capacidade de bioacumulação desses EPT numa das espécies vegetais mais abundantes na região.

2. Enquadramento da área de estudo

A antiga área mineira de Rio de Frades localiza-se nas freguesias de Cabreiros e Albergaria da Serra, no concelho de Arouca. Esta área é caracterizada por relevos acidentados e declives acentuados. As antigas instalações mineiras, assim como diversas escombreiras, ocorrem distribuídas nos terrenos declivosos em ambas as margens do rio de Frades.

Em termos geológicos, este jazigo mineral é do tipo filoniano e encontra-se encaixado em rochas metassedimentares ante-ordovícicas, pertencentes ao Grupo das Beiras (Super Grupo Dúrico-Beirão) (Fig. 1), maioritariamente constituídas por turbiditos clássicos, compreendendo xistos argilosos, xistos grauvacoides e quartzitos cinzentos (Pereira et al., 2007).

Os filões de quartzo, enriquecidos em W e Sn, encontram-se a preencher fraturas nas rochas metassedimentares e estão geneticamente relacionados com o granito de Regoufe (Sluijk, 1963), localizado a noreste desta mina (Fig. 1).

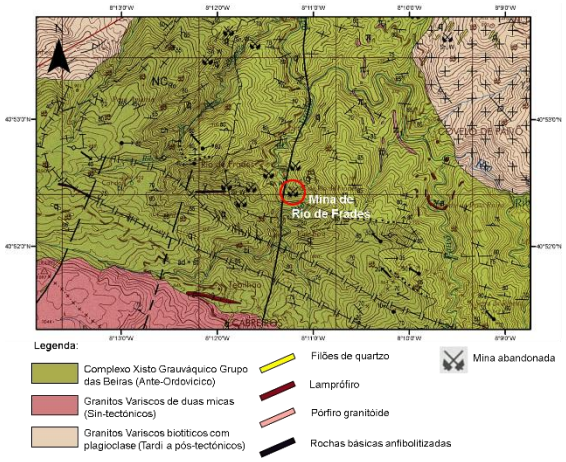


Fig. 1 – Excerto da Folha 13-D Oliveira de Azeméis da Carta Geológica de Portugal na escala 1:50000 (Pereira et al., 2007) e localização da área de estudo.

O principal minério que ocorre nos filões mineralizados deste jazigo é a volframite, à qual se associa a cassiterite e diversos sulfuretos, nomeadamente, a arsenopirite (o sulfureto mais abundante), pirite, esfalerite, marcassite, pirrotite e estanite (Sluijk, 1963). Os minerais constituintes da ganga são o quartzo (mineral dominante), a moscovite e a turmalina.

3. Materiais e métodos

3.1. Amostragem

Um total de 12 amostras de solos e 12 amostras de plantas foram colhidas na envolvente à área mineira de Rio de Frades, numa malha dispersa mas com incidência em pontos localizados ao longo das margens do rio e nas proximidades da antiga lavaria da mina. Mais afastado da influência da mina, houve a recolha de uma amostra compósita de solo e de planta (colhidas na mesma litologia e com carateristicas similares às anteriores), tendo sido consideradas como representativas do fundo (bio)geoquímico da região.

As amostras de plantas correspondem todas à mesma espécie (*Erica umbellata* Loefl. ex L.), a qual foi selecionada devido à sua elevada representatividade na região. Apenas foi colhida a parte aérea da planta, sendo cada amostra compósita por 3 a 5 exemplares ocorrentes numa área com cerca de 1 m^2.

As amostras de solo foram colhidas na mesma área onde se colheram as plantas. Como estes solos se encontravam sob influência dos sistemas radiculares das plantas podem ser considerados amostras da rizosfera.

3.2. Processamento e análise das amostras

As amostras de plantas foram lavadas em água destilada e secas numa estufa a 40 °C, durante 48h. Posteriormente, uma porção de cada amostra foi digerida numa mistura aquecida de H_2O_2 e HNO_3 e a análise foi efetuada por ICP-MS.

As amostras de solo foram também secas numa estufa a 40 °C, durante 48h, e, de seguida, peneiradas a uma fração inferior a 2 mm. Depois de homogeneizadas e quarteadas, para obtenção de frações representativas, foram determinados alguns parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica e matéria orgânica), e determinada a concentração, por ICP-MS, dos principais EPT associados à mineralização, quer na fração *quasi* total, quer na fração biodisponível.

O pH foi determinado por elétrodo, numa mistura de solo com uma solução de $CaCl_2$ 0,01M, numa proporção 1_{solo}:$5_{solução}$, após agitação de 5 min e repouso de 24h. A condutividade elétrica (CE) foi obtida através de um condutivímetro, numa mistura de solo com água destilada (1_{solo}:$2_{água}$) após agitação por um período de 2 h. A matéria orgânica (MO) foi determinada por perda ao rubro a 430°C, durante 16 h.

Para determinação da fração *quasi* total foi efetuada a digestão das amostras de solo em água régia num micro-ondas. A fração biodisponível do solo foi obtida através de extração com uma solução de $CaCl_2$ 0,01M (proporção 1_{solo}:$10_{solução}$) durante 2 h de agitação, seguida de centrifugação e análise do sobrenadante.

No controle analítico das análises foram usados materiais de referência, brancos e duplicados de amostras.

4. Resultados e discussão

4.1. Solos

As amostras de solo apresentam valores de pH ácidos a muito ácidos, variando entre 3,4 a 4,8, cerca 1,4 vezes mais baixos que o solo colhido fora da influência da mina, facto que pode promover a mobilização dos EPT das fases de troca. Este aspeto é corroborado pelos baixos valores de CE (valor médio de 63 µS cm^{-1}). Os valores de MO são bastante variáveis (3,3 a 25,3 %), sendo o seu conteúdo considerado médio a muito alto, provavelmente em resultado da deposição de resíduos das plantas nestes solos, que não são sujeitos a remobilização há várias décadas.

Dos vários EPT analisados, aqueles que apresentam enriquecimento nos solos, quer em relação aos valores de fundo geoquímico local, quer em relação aos teores médios de solos no mundo (Reimann & de Caritat, 1998), são o As, Cd, Cr, Mn, Mo, Sb, Sn e W. Para o Cd, Cr, Mn, Mo, Sb e Sn, apenas são ultrapassados estes valores de referência em algumas amostras e de forma moderada, no entanto, no caso do As e do W, os teores em todas as amostras de solo são muito elevados, ultrapassando em várias ordens de magnitude os valores de referência estabelecidos na literatura. Estes dois elementos traduzem, inequivocamente, os contributos mineiros, visto que são constituintes de dois dos minerais mais abundantes da paragénese

da mineralização, ou seja, da arsenopirite e da volframite, respetivamente.
Os teores de arsénio determinados nas amostras de solo ultrapassam, em média, os valores de fundo geoquímico da região em mais de 50 vezes e os valores típicos para os solos no mundo em mais de 350 vezes (Fig. 2).

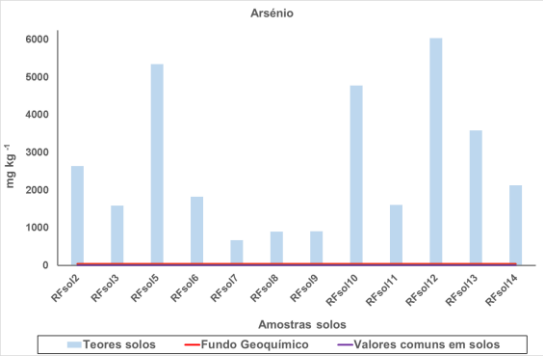


Fig. 2 – Concentração de As nas amostras de solos e valores de referência.

Em contrapartida, os teores de tungsténio ultrapassam, em média, os valores de fundo geoquímico da região em mais de 80 vezes e os valores típicos para os solos no mundo em mais de 200 vezes (Fig. 3).

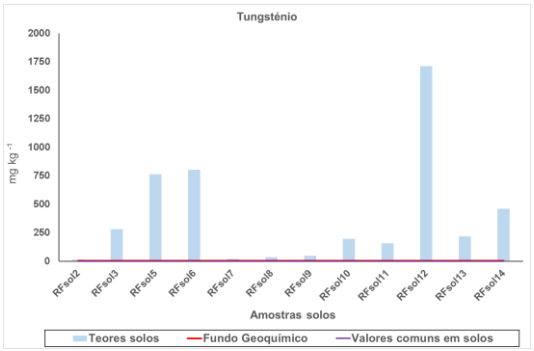


Fig. 3 – Concentração de W nas amostras de solos e valores de referência.

Apesar do enriquecimento verificado nos solos para os EPT anteriormente referidos, as concentrações obtidas por extração com a solução de cloreto de cálcio são significativamente baixas e nenhum destes apresenta uma correlação clara entre os teores *quasi* totais e as quantidades extraídas na fração biodisponivel. As concentrações mais altas, assim como as maiores percentagens de extração, foram obtidas para o Mn. O Cd apresenta a segunda maior percentagem de extração (entre 1,3 e 21 %), mas baixos teores biodisponíveis, contrariamente ao As onde as percentagens de extração são muito baixas, mas os teores são mais altos do que para o Cd.
O facto de existir uma fraca correlação entre os teores *quasi* totais com os valores dos parâmetros físico-químicos e com as concentrações na fase biodisponível, podem ser explicadas pelos declives acentuados da área que facilitam a lixiviação dos elementos mais disponíveis das amostras localizadas a cotas mais altas (ex.: RFsol2) e a sua acumulação nas zonas de depressão (ex.: RFsol 5).

4.2. Plantas

Nas folhas da *E. umbellata*, os teores mais altos dos EPT foram determinados para o Mn (138 – 583 mg kg^{-1}) e o As (0,7 – 185 mg kg^{-1}), estando em concordância com os teores extraídos da fração biodisponível (também mais elevados para estes EPT, em particular para o Mn).
Os valores do factor de bioacumulação, isto é, a razão entre a concentração do EPT nas folhas e a respetiva concentração na fração biodisponível (Stoltz & Greger, 2002), são bastante variáveis (entre 1 a 3695 para o As e entre 8 a 188 para o W). Contudo, atendendo aos elevados valores deste índice e às concentrações destes EPT nas folhas, a *E. umbellata* evidencia capacidade para a acumulação e translocação destes EPT para as partes aéreas, o que deve ser objecto de estudo mais detalhado.

Agradecimentos
Ao GEOBIOTEC (UID/GEO/04035/2019) pelo apoio na realização das análises. Ao DGAOT pelo apoio à realização do trabalho de campo.

Referências

Pereira E., Rodrigues, J., Gonçalves, L.S.M., Moreira, A., Silva, A.F., 2007. Carta Geológica de Portugal na escala 1/50000, Folha 13-D Oliveira de Azeméis e Notícia explicativa. INETI, 83 p.

Reimann, C., de Caritat, P., 1998. Chemical elements in the environment - Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag, Berlin, 398 p.

Sluijk, D., 1963. Geology and tin-tungsten deposits of the Regoufe area, Northern Portugal. PhD Thesis, Geologisch Instituut, Mededeling No. 286, Universiteit van Amesterdam, 123 p.

Stoltz, E., Greger, M., 2002. Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. Environ. Exp. Bot. 47, 271-280.

Poderá a *Lablab purpureus* (L.) Sweet ser uma cultura fitoestabilizadora de solos contaminados?

Can Lablab purpureus (L.) Sweet be a phytostabilizing crop of contaminated soils?

Vidigal, P.[1], Monteiro, F.[2], Abreu, M.M. [1]*

[1] Linking Landscape, Environment, Agriculture and Food (LEAF), Instituto Superior de Agronomia (ISA), Universidade de Lisboa, 1349-017 Lisboa, Portugal
[2] Forest Research Centre (CEF), Instituto Superior de Agronomia (ISA), Universidade de Lisboa, 1349-017 Lisboa, Portugal
* manuelaabreu@isa.ulisboa.pt

Resumo: As atividades mineiras originam degradação e contaminação dos solos e destabilização dos ecossistemas. Embora alguns destes solos degradados possam ser colonizados naturalmente por vegetação esta faz-se em regra de forma lenta. Porém, as propriedades destes solos e a presença de teores elevados de elementos potencialmente tóxicos são condições adversas para a atividade agrícola. Para reabilitar estes solos e rentabilizar estas áreas para a atividade agrícola, a construção de Tecnossolos a partir da adição de resíduos orgânicos/inorgânicos e o cultivo de uma espécie agrícola irá representar a melhoria das propriedades destes solos e oferecer uma opção viável com impacto económico, respectivamente. Os resultados obtidos no presente estudo, demonstram que a leguminosa multifuncional *Lablab purpureus* (L.) Sweet tem potencial como planta fitoestabilizadora e quando produzida em Tecnossolos (*Gossan* da área mineira de São Domingos com resíduos orgânicos e inorgânicos) é uma solução sustentável e rentável para a reabilitação destas áreas marginais, promovendo ainda a economia circular.

Palavras-chave: Tecnossolos, fitoestabilização, *Lablab purpureus*, leguminosas

Abstract: Mining activities result in soil degradation and contamination as well as ecosystem disruption. In some cases, these degraded soils are naturally colonized by vegetation, but very slowly. However, the properties of these soils and the presence of potentially hazardous elements are adverse for agriculture. Our results show that the multifunctional legume *Lablab purpureus* (L.) Sweet has the potential to be a phytostabilizing crop specially when produced in Technosols made with the addition of organic/inorganic wastes, thus representing a possible rehabilitation formula to potentiate an economic return from these marginal areas, while contributing to the circular economy.

Keywords: Technosols, soil rehabilitation, *Lablab purpureus*, legumes

1. Introdução

As atividades mineiras têm impactos diretos na paisagem, traduzindo-se por perdas de solo, contaminação do solo e da água, e perda de biodiversidade. Os efeitos desta atividade dependem da natureza do minério extraído assim como do método de extração e das tecnologias associadas. A extração mineira poderá ser subterrânea ou a céu aberto, mas é esta última que conduz a um maior impacto no ecossistema (Clemente et al., 2004; Wong, 2003). Durante a atividade mineira o solo é, em regra, degradado resultando na perda imediata de matéria orgânica e destruição da estrutura do solo levando a alterações dos regimes hídricos que podem conduzir à ocorrência de erosão e, dependendo do material extraído, a contaminação por elementos potencialmente tóxicos (EPT) e alteração do valor do pH (Santos et al., 2019). A extração e processamento dos materiais extraídos gera quantidades significativas de resíduos que dependendo das suas características físico-químicas poderão ter impactos negativos consideráveis no ecossistema. Durante o processo extrativo o abandono de áreas já extraídas, representa a longo prazo sérios riscos de erosão hídrica e eólica, com consequente dispersão de contaminantes. Áreas abandonadas provenientes da extração de carvão ou minério contêm geralmente minerais reativos, por exemplo sulfuretos, que geram lixiviados com valores de pH muito baixos (pH <3, drenagem ácida) e concentrações elevadas de EPT. Nas áreas mineiras da Faixa Piritosa Ibérica, como RioTinto, São Domingos, Aljustrel, Lousal, ocorrem alguns tipos de escombreiras que são particularmente ricas em sulfuretos com consequente geração de drenagem ácida (DA). Nos verões mais quentes formam-se a partir das soluções da DA várias fases sólidas secundárias ricas em EPT, as quais são dissolvidas no período chuvoso libertando esses elementos e contribuindo para a sua dispersão (Abreu et al., 2010).

1.1. Tecnossolos

Como os EPT não podem ser degradados, as técnicas de remediação e reabilitação das áreas degradadas centram-se em processos de engenharia ou de fitorremediação. Algumas tecnologias (por exemplo, remoção de materiais e despejo em aterros, lavagem do solo, escavação e substituição com material alóctone) são insustentáveis devido a altos custos ou por resultarem em perda total do solo ou a alteração irreversível das características do solo como por exemplo, a estrutura, a perda de matéria orgânica, a fertilidade e a comunidade microbiana (Santos et al., 2016, 2018). Contudo, têm sido desenvolvidas estratégias de reabilitação baseadas na sustentabilidade ambiental e na economia circular. Os Tecnossolos são uma ecotecnologia de reabilitação com base em pedo-engenharia em que se constroem solos a partir de resíduos orgânicos/inorgânicos. A composição do Tecnossolo permite criar/estimular vários processos biogeoquímicos e pedogenéticos devido aos efeitos complementares de cada resíduo orgânico/inorgânico, resultando numa reabilitação sustentável a médio e longo prazo (Santos et al., 2016, 2018). A eficácia dos Tecnossolos na melhoria das características físico-químicas dos resíduos mineiros e na redução dos seus lixiviados, tem sido amplamente estudada (Santos et al., 2016). Recentemente, Santos et al. (2019) demonstraram a eficácia a longo prazo do uso de Tecnossolos no desenvolvimento de plantas autóctones, permitindo uma reabilitação paisagista e ambiental das zonas mineiras.

1.2. A leguminosa Lablab

A *Lablab purpureus* (L.) Sweet, doravante designada por Lablab, é uma leguminosa multifuncional (forragem, ornamental, grão e vagem para consumo humano) rica em proteína (Murphy e Colucci, 1999) e ácidos gordos (Vidigal et al., 2018a) o que juntamente com a sua versatilidade de aplicações representa uma potencial mais-valia para poder obter rendimento em terrenos que de outra forma seriam considerados sem interesse económico (Vidigal et al., 2018b). Acresce que a Lablab se destaca pela sua elevada tolerância a stresses bióticos e abióticos e com um elevado potencial de fitoestabilização (Souza et al., 2017). Estas características da Lablab levam a crer que esta leguminosa multifuncional poderá ser uma solução sustentável em combinação com

Tecnossolos para rentabilizar zonas mineiras através da produção de forragem. Assim, o presente estudo teve por objectivo desenvolver uma fórmula de reabilitação de uma área mineira por via da utilização de dois Tecnossolos juntamente com o cultivo de uma leguminosa multifuncional, a Lablab.

2. Material e Métodos

Para este trabalho foram colhidos na área mineira de São Domingos materiais de *Gossan* (GS). Esta área mineira está localizada na Faixa Piritosa Ibérica, onde se encontra um dos maiores depósitos de sulfuretos maciços de origem vulcânica a nível mundial. Assim esta região mineira pode ser considerada um modelo de referência para a recuperação de minas de sulfuretos.

O ensaio consistiu em quatro tratamentos, com seis repetições cada (vasos de aproximadamente 10 dm^3). Os tratamentos realizados foram: i) substrato (SUB) (Projar, Portugal) com perlite (4:1), controlo negativo; ii) *Gossan*, controlo positivo (GS); iii) Tecnossolo 50 (TC50) constituído por *Gossan* e uma mistura de resíduos orgânicos e inorgânicos na proporção de 50 g/kg de *Gossan*; iv) Tecnossolo 75 (TC75) constituído por *Gossan* e uma mistura de resíduos orgânicos e inorgânicos na proporção de 75 g/kg de *Gossan* (Fig. 1). Os resíduos orgânicos e inorgânicos usados para a construção dos Tecnossolos foram os seguintes: podas de biomassa, calcário (Ø <5 mm), borras de café, lamas de ETAR e de *keiselguhr* provenientes da indústria cervejeira. As misturas foram feitas manualmente nas propoções de 25:20:20:25:10. Após 30 dias de incubação foram semeadas quatro sementes de *L. purpureus*, *cv*. Rongai, por vaso que foi mantido a 75% da capacidade máxima de retenção de água. Os ensaios foram conduzidos em estufa de condições controladas. A análise química multi-elementar por ICP –MS após disgestão em água régia (Activation Laboratories Ltd., Canadá, ISO 9001:2008 e ISSO 17025) do *Gossan* e a caracterização química e determinação de nutrientes no *Gossan* e Tecnossolos (fração < 2 mm) foram realizados de acordo com metodologia de Póvoas e Barral (1992).

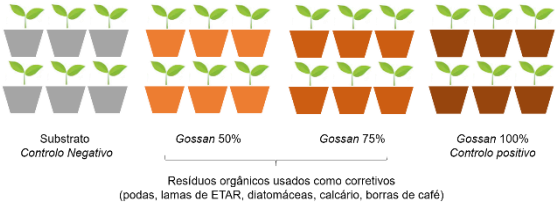


Fig. 1 – Desenho experimental seguido durante o ensaio.

3. Resultados e Discussão

A análise multi-elementar do GS revelou concentrações de cobre, zinco, arsénio, chumbo e mercúrio de 0.22, 0.08, 9.13, 29.63 e 0.03 g/kg, respectivamente. Os resíduos orgânicos e inorgânicos usados na construção dos Tecnossolos TC50 e TC75 determinaram uma melhoria das propriedades do GS: estrutura, concentração de nutrientes e valor do pH. O carbono orgânico do GS aumentou em 23% no TC50 e 17% no TC75. Em comparação com o SUB, os dois Tecnossolos têm menos 5% de carbono orgânico. Contudo, os Tecnossolos têm aproximadamente mais 30% de fósforo disponível em comparação com SUB. O nitrogénio disponível nos dois Tecnossolos aumentou em média mais 22% em relação ao GS. O tempo e percentagem de germinação da Lablab foi diferente em todos os tratamentos. As sementes no SUB foram as primeiras a germinar, seguindo-se as sementes nos Tecnossolos (uma semana depois), e no GS (duas semanas depois).

Fig. 2 – Desenvolvimento da *Lablab purpureus* (L.) Sweet *cv.* Rongai em substracto, Tecnossolo e *Gossan,* cinco e 12 semanas após sementeira (s.a.s).

A Lablab necessita de substratos com uma estrutura mais porosa para vingar (NRC, 2006), o que explica as diferenças observadas nas datas de germinação, pois os Tecnossolos e especialmente o GS têm menor porosidade em comparação com o SUB. Muito embora a germinação nos Tecnossolos tenha ocorrido uma semana

mais tarde do que no SUB, estes tratamentos apresentaram maior percentagem de germinação e também um maior vigor vegetativo (Fig. 2). Estas diferenças devem-se possivelmente a um conteúdo em fósforo disponível superior nos Tecnossolos, pois a Lablab é uma planta exigente em fósforo (NRC, 2006). O pH do GS era de 3,6 enquanto nos dois Tecnossolos atingiu o valor de 7, sendo favorável para o crescimento da Lablab que se adapta a solos com pH de 4,4 a 7,8 (NRC, 2006).

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que a construção/aplicação de Tecnossolo em áreas mineiras em conjunto com o cultivo de Lablab como cultura fitoestabilizadora, constitui uma potencial solução para a reabilitação destas zonas contribuindo para a economia circular. Se a espécie não translocar para a parte aérea concentrações de EPT (dados em análise) que representem risco para a saúde humana/animal, esta cultura poderá ser uma solução para a rentabilização de áreas mineiras através da produção agrícola.

Agradecimentos

O trabalho foi financiado pelo Programa de Desenvolvimento Rural Português (PDR2020) para o Grupo Operacional STEnCIL - Iniciativa 27 [PDR2020-1.0.1-FEADER-031465] apoiada pelo Fundo Europeu Agrícola para o Desenvolvimento Rural e pela Fundação para a Ciência e Tecnologia ao LEAF [UID/AGR/04129/2013] e ao CEF [UID/AGR/00239/2019].

Referências

Abreu, M., Batista, M.J., Magalhães, M.C.F., Matos, J.X., 2010. Acid Mine Drainage in the Portuguese Iberian Pyrite Belt, In: Robison, B.C. (Ed.), Mine Drainage and Related Problems. Nova Science Publishers, NY, USA, pp. 71–118.

Clemente, A.S., Werner, C., Maguas, C., Cabral, M.S., Martins-Loucao, M.A., Correia, O., 2004. Restoration of a Limestone Quarry: Effect of Soil Amendments on the Establishment of Native Mediterranean Sclerophyllous Shrubs. Restor. Ecol. 12, 20–28.

Murphy, A.M., Colucci, P.E., 1999. A tropical forage solution to poor quality ruminant diets: A review of Lablab purpureus. Livest. Res. Rural Dev. 11, 96–113.

NRC, 2006. Lost Crops of Africa, Lost Crops of Africa. National Academies Press, Washington, D.C.

Póvoas, I., Barral, M.F., 1992. Métodos de Análise de Solos. Comunicações do Instituto de Investigação Científica Tropical., In: Série de Ciências Agrárias. Instituto de Investigação Científica Tropical, Lisbon.

Santos, E.S., Abreu, M.M., Macías, F., 2019. Rehabilitation of mining areas through integrated biotechnological approach: Technosols derived from organic/inorganic wastes and autochthonous plant development. Chemosphere 224, 765–775.

Santos, E.S., Arán, D., Abreu, M.M., de Varennes, A., 2016. Engineered Soils Using Amendments for In Situ Rehabilitation of Mine Lands, In: Bio-Geotechnologies for Mine Site Rehabilitation. Elsevier, pp. 131–146.

Souza, L.A., Piotto, F.A., Dourado, M.N., Schmidt, D., Franco, M.R., Boaretto, L.F., Tezotto, T., Ferreira, R.R., Azevedo, R.A., 2017. Physiological and biochemical responses of Dolichos lablab L. to cadmium support its potential as a cadmium phytoremediator. J. Soils Sediments 17, 1413–1426.

Vidigal, P., Duarte, B., Cavaco, A.R., Caçador, I., Figueiredo, A., Matos, A.R., Viegas, W., Monteiro, F., 2018a. Preliminary diversity assessment of an undervalued tropical bean (Lablab purpureus (L.) Sweet) through fatty acid profiling. Plant Physiol. Biochem. 132, 508–514.

Vidigal, P., Monteiro, F., Maass, B.L., Viegas, W., 2018b. Exploring the potential of an underutilized legume [Lablab purpureus (L.) Sweet] for Mediterranean agroforestry., in: Conference Natural Resources Green Technology & Sustainable Development/3. Zagreb, Croatia.

Wong, M.., 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. Chemosphere 50, 775–780.

Avaliação do potencial do maciço de Morais para a fitomineração de níquel

Assessment of the Morais massif's potential for nickel phytomining

Alves, A.R.A.[1*], **Ferreira da Silva, E.A.**[1], **Novo, L.A.B.**[1]

[1]Laboratório de Fitotecnologias Experimentais e Aplicadas (LEAPH), GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal
*ana.rita.alves@ua.pt

Resumo: As áreas ultramáficas são cruciais para a fitomineração de níquel (Ni) devido às altas concentrações deste elemento nos seus solos e ao elevado número de plantas hiperacumuladoras que nelas se encontram. Este estudo teve como objetivo avaliar o potencial do maciço de Morais, uma área ultramáfica em Portugal, para a fitomineração de Ni com a espécie hiperacumuladora *Alyssum serpyllifolium* subsp. *lusitanicum*. Foram selecionados quatro pontos de amostragem ao longo do maciço e recolhidas amostras de solo e exemplares de *A. serpyllifolium* para cada ponto. Posteriormente, foi determinada a concentração de Ni nas amostras. Os resultados demonstram que as concentrações de Ni no solo são significativamente superiores ($p<0.05$) no ponto de amostragem 1 e 2, com concentrações médias de 1918 e 2092 mg kg^{-1}, respetivamente. As plantas que exibem uma acumulação do metal significativamente maior nas suas partes aéreas foram recolhidas no ponto 1, 2 e 4, apresentando um valor médio de quantidade coletável de Ni por planta de 88.36, 93.80 e 95.56 mg, respetivamente. Estes resultados sugerem que os locais com maior potencial para a fitomineração correspondem aos pontos 1, 2 e 4, e que neste último a biodisponibilidade de Ni é superior. A implementação de um sistema de fitomineração de níquel em Morais pode representar um rendimento adicional para agricultores locais, uma vez que os solos ultramáficos apresentam uma baixa produtividade agrícola.

Palavras-chave: fitomineração, níquel, *Alyssum serpyllifolium*, Morais, solos serpentiníticos

Abstract: Ultramafic areas are critical for nickel (Ni) phytomining due to the high concentration of this element in their soils and the number of hyperaccumulators they harbor. The aim of the present study was to evaluate the potential of the Morais massif, an ultramafic area in Portugal, for phytomining using the hyperaccumulator species *Alyssum serpyllifolium* subsp. *lusitanicum*. Soil samples and *A. serpyllifolium* specimens were collected in four locations of the Morais massif. After determination of Ni concentrations in the samples, the results show that soil Ni concentrations in sites 1 and 2 are significantly higher ($p<0.05$), with 1918 and 2092 mg kg^{-1}, respectively. Nickel accumulation is significantly greater in the aerial parts of plants collected at sites 1, 2 and 4, presenting Ni harvestable amount means of 88.36, 93.80 and 95.56 mg per plant, respectively. These results suggest that the sites with highest potential for phytomining are sites 1, 2 and 4, and that in the latter Ni bioavailability is greater. A nickel phytomining system in Morais could represent an additional source of income to local farmers, since ultramafic soils have low productivity for agriculture and crop production.

Keywords: phytomining, nickel, *Alyssum serpyllifolium*, Morais, serpentine soils

1. Introdução

O maciço de Morais apresenta uma geologia característica, sendo constituído por solos ultramáficos (serpentiníticos), os quais são pouco propícios ao crescimento de plantas, ocorrendo nestes locais flora especializada (Alves et al. 2011). Em Portugal, a planta *Alyssum serpyllifolium* subsp. *lusitanicum*, endémica aos solos serpentiníticos de Trás-os-Montes, apresenta a particularidade de hiperacumular Ni (Díez Lázaro et al. 2006). As hiperacumuladoras são plantas que desenvolveram mecanismos que lhes permitem acumular grandes concentrações de metais nas suas partes aéreas, permanecendo saudáveis o suficiente, de forma a manter uma população autossustentável (van der Ent et al. 2013). O limiar mínimo que define uma hiperacumuladora de Ni é uma concentração deste elemento de 1000 mg kg^{-1} nas partes aéreas (van der Ent et al. 2013).

A fitomineração é uma fitotecnologia que se baseia no uso de hiperacumuladoras para recuperação de quantidades economicamente rentáveis de metais valiosos, de solos mineralizados ou poluídos (Novo et al. 2017). O processo de fitomineração de Ni consiste em (i) selecionar uma área serpentinítica com elevadas concentrações de Ni biodisponível no solo; (ii) cultivar essa área com uma espécie hiperacumuladora (preferencialmente nativa), que será colhida quando as plantas atingirem a maturidade (biomassa máxima); e (iii) recuperação do Ni após incineração e processamento químico da biomassa colhida (Kidd et al. 2018). O desenvolvimento desta fitotecnologia tem sido muito impulsionado nos últimos anos por ser um método sustentável, pouco impactante e de baixo custo (Kidd et al. 2018).

Neste trabalho, foi realizada a prospeção biogeoquímica de Ni no solo e plantas da espécie *A. serpyllifolium* em quatro pontos distintos do maciço de Morais, com o objetivo de avaliar o seu potencial para a fitomineração de Ni.

1.1. Enquadramento geográfico e geológico

O maciço de Morais está localizado no nordeste de Portugal e pertence ao distrito de Bragança, estando maioritariamente inserido no município de Macedo de Cavaleiros.

Do ponto de vista geológico, integra-se na Zona Galiza Trás os Montes (ZGTM) do Maciço Ibérico. As sequências que compõem a ZGTM são, o complexo parautóctone (domínio xistoso), o complexo alóctone inferior (metassedimentos, metavulcanitos ácidos e básicos e gneisses), complexo alóctone médio (complexo ofiolítico) e o complexo alóctone superior (Ribeiro et al. 1990). Em Morais, o complexo ofiolítico é constituído por rochas ofiolíticas como por exemplo, anfibolitos, peridotitos serpentinizados e gabros e o complexo alóctone superior essencialmente por rochas de alto grau metamórfico, por exemplo, paragneisses, eclogitos, granulitos máficos e peridotitos (Fig. 1) (Santos et al. 2006).

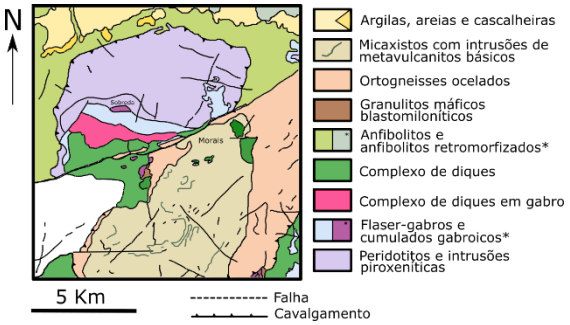


Fig. 1 – Mapa geológico do maciço de Morais.

1.2. Geoquímica dos solos ultramáficos

Os solos ultramáficos são originados pela meteorização de rochas ultramáficas, que se caracterizam pela sua constituição rica em minerais ferromagnesianos (pelo menos 70%), como minerais do grupo das olivinas e piroxenas e por apresentarem um baixo teor em sílica (menos de 45% de SiO_2) (Kruckeberg 2004). Os solos apresentam altas concentrações de ferro (Fe) e magnésio (Mg), uma baixa razão cálcio-magnésio (Ca:Mg) e elevadas concentrações de metais traço, tais como cobalto (Co), crómio (Cr) e Ni (Kidd et al. 2018). As concentrações de Ni podem variar entre os 700 a 8000 mg kg^{-1}, enquanto que nos solos normais esse valor está entre os 7 e 500 mg kg^{-1} (Reeves 1992).

1.3. Espécie Alyssum serpyllifolium

A planta *A. serpyllifolium* subsp. *lusitanicum* T. R. Dudley & P. Silva (ou *Alyssum pintodasilvae*) pertence à família Brassicaceae, é classificada como uma planta herbácea e perene, e apresenta um caule ramificado que pode atingir 10 a 30 cm e flor amarela (Dudley 1967; Pinto da Silva 1970). A sua ocorrência está limitada aos solos ultramáficos de Trás-os-Montes e pode acumular mais de 8000 mg kg^{-1} (peso seco) de Ni (Díez Lázaro et al. 2006).

2. Materiais e métodos

Foram selecionados 4 pontos de amostragem no maciço de Morais com as seguintes coordenadas:
1) 41°31'10.54"N, 6°49'7.03"W;
2) 41°31'14.56"N, 6°48'50.58"W;
3) 41°29'38.47"N, 6°47'26.68"W;
4) 41°30'33.60"N, 6°45'23.74"W.

Foram recolhidas em cada ponto 3 amostras de solo e 3 exemplares da espécie *A. serpyllifolium*. A amostragem foi realizada no final de maio e as plantas encontravam-se na fase adulta, tendo-se procedido à separação das diferentes partes (raiz, caule, folhas e flores).

As amostras foram secas a 50ºC e o peso seco das diferentes partes das plantas foi determinado. Posteriormente, as amostras foram sujeitas a digestão ácida e o seu conteúdo em Ni foi determinado através de espectrometria de massa (ICP-MS). As concentrações de Ni biodisponível no solo foram ainda avaliadas através de extração com acetato de amónio. A análise estatística foi realizada com base em 3 réplicas, e os valores apresentados correspondem à média ± desvio padrão. Diferenças significativas foram determinadas através de análise de variância (ANOVA), com o programa SPSS (ver. 25.0, IBM Corp., Armonk, New York, USA).

3. Resultados e discussão

Os solos recolhidos nos pontos de amostragem 1 e 2 apresentam uma concentração de Ni significativamente superior ($p<0.05$) em relação aos recolhidos no ponto 3 e 4 (Fig. 2).

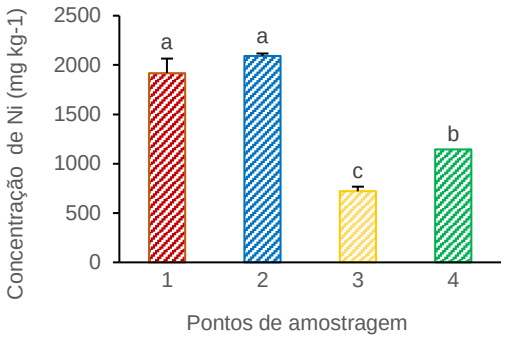


Fig. 2 – Concentrações pseudo-totais de Ni nos solos dos diferentes pontos de amostragem. Letras diferentes indicam diferenças significativas, $p<0.05$.

As concentrações de Ni nas folhas e flores são significativamente superiores às da raiz e caule. Nos pontos 1, 3 e 4, os teores de Ni nas folhas são significativamente superiores às das flores, enquanto que no ponto 2 não se observam diferenças significativas entre estas partes. No ponto 3 as concentrações de Ni nas folhas e flores são significativamente inferiores, com exceção dos pontos 1 e 2 para flores e folhas, respetivamente. Entre os pontos 1, 2 e 4 não existem diferenças significativas entre o Ni acumulado nas folhas, contudo, este é significativamente inferior nas flores do ponto 1(Fig. 3).

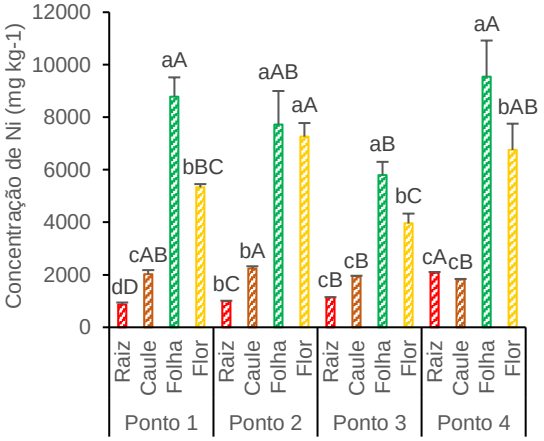


Fig. 3 – Concentrações de Ni nas diferentes partes das plantas. Letras minúsculas diferentes indicam diferenças significativas entre as partes da planta para cada ponto de amostragem; letras maiúsculas diferentes indicam diferenças significativas entre os pontos de amostragem para a mesma parte da planta, $p<0.05$.

A quantidade coletável (QC) de Ni, que corresponde à quantidade de Ni nas partes aéreas de cada planta, é significativamente

superior nos pontos 1, 2 e 4. O fator de translocação (FT) indica a eficiência da planta em transportar o metal da raiz para as partes aéreas e é calculado de acordo com a equação (1), em que $Cpartes\ aéreas$ corresponde à concentração do metal nas partes aéreas e $Craiz$ à concentração do metal na raiz (mg kg^{-1}). Este fator é significativamente superior no ponto 1 e 2. O fator de bioconcentração (FBC) revela a eficiência da planta em absorver o metal do solo e é calculado de acordo com a equação (2), sendo que $Cplanta$ corresponde à concentração do metal na planta e $Csolo$ à concentração no solo (mg kg^{-1}). O FBC é significativamente superior nos pontos 3 e 4 (Tab. 1).

$$FT = \frac{Cpartes\ aéreas}{Craiz} \quad (\mathbf{1})$$

$$FBC = \frac{Cplanta}{Csolo} \quad (\mathbf{2})$$

Tab. 1 – QC, FT e FBC obtidos nas plantas em cada ponto de amostragem. Letras diferentes indicam diferenças significativas, p<0.05.

Pontos	QC (mg)	FT	FBC
1	88.36±4.62a	4.91±0.22a	2.05±0.34b
2	93.80±8.64a	4.53±0.35a	1.98±0.21b
3	67.44±1.05b	2.84±0.05b	4.18±0.20a
4	95.56±5.43a	2.21±0.11c	3.77±0.18a

Dado que as concentrações pseudo-totais de Ni no solo do ponto 4 são significativamente inferiores às dos pontos 1 e 2, mas as concentrações nos tecidos da planta e QC são estatisticamente iguais às obtidas nesses pontos, podemos sugerir que a biodisponibilidade deste metal é maior no ponto 4 (resultados da biodisponibilidade do Ni no solo não disponíveis à data de submissão do artigo).

4. Conclusão

Com este trabalho foi possível concluir que os pontos que evidenciam maior potencial para a fitomineração de Ni são o 1, 2 e 4, uma vez que as quantidades coletáveis de Ni e consequentemente o potencial retorno económico são superiores nestes locais. É importante considerar que a biomassa produzida e a concentração de Ni nas partes aéreas são aspetos cruciais para a fitomineração uma vez que governam a quantidade coletável de Ni para cada planta (Novo 2015).

Futura investigação deverá incluir ensaios em laboratório e campo, a fim de inferir a viabilidade do processo e/ou optimizá-lo. Caso os resultados de estudos futuros sejam positivos, a fitomineração de Ni em Morais poderia gerar maior retorno económico para agricultores locais.

Referências

Alves, S., Trancoso, M.A., Gonçalves, M. de L.S., Correia dos Santos, M.M., 2011. A nickel availability study in serpentinised areas of Portugal. Geoderma. 164(3–4), 155–163.

Brooks, R.R., Lee, J., Reeves, R.D., Jaffre, T., 1977. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. J Geochem Explor. 7, 49–57.

Díez Lázaro, J., Kidd, P.S., Monterroso Martínez, C., 2006. A phytogeochemical study of the Trás-os-Montes region (NE Portugal): Possible species for plant-based soil remediation technologies. Sci. Total Environ. 354, 265–277.

Dudley, T.R., 1967. A new Portuguese subspecies of Alyssum serpyllifolium Desfontaines. Agron. Lusit. 28, 69–76.

Kidd, P.S., Bani, A., Benizri, E., Gonnelli, C., et al., 2018. Developing sustainable agromining systems in agricultural ultramafic soils for nickel recovery. Front. Environ. Sci. 6, 44.

Kruckeberg, A.R., 2004. Geology and Plant Life: The Effects of Landforms and Rock Types on Plants. University of Washington Press.

Novo, L.A.B., Castro, P.M.L., Alvarenga, P., da Silva, E. F. 2017. Phytomining of Rare and Valuable Metals. In: Phytoremediation Vol. 5. Springer International Publishing, 469-486

Novo, L.A.B., Mahler, C., González, L. 2015. Plants to harvest rhenium: scientific and economic viability. Environ. Chem. Lett., 439–445.

Pinto da Silva, A.R., 1970. A flora e a vegetação das áreas ultrabásicas do nordeste transmontano. Agron. Lusit. 30, 175–364.

Reeves, R.D. 1992. Hyperaccumulation of nickel by serpentine plants. In: Baker, A.J.M., Proctor, J., Reeves, R.D. (Eds). The vegetation of ultramafic (serpentine) soils. Intercept, Andover UK, 253–277.

Ribeiro, A., Quesada, C., Dallmeyer, R.D. 1990. Geodynamic evolution of the Iberian Massif. In: Pre-Mesozoic Geology of Iberia, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 397-410.

Santos, F.J., Ibarguchi, J.I.G., Pin, C., Paquette, J.L., 2006. Composite origin of an early Variscan transported suture : Ophiolitic units of the Morais Nappe Complex (north Portugal). Tectonics. 25, 1–19.

van der Ent, A., Baker, A.J.M., Reeves, R.D., Pollard, A.J., Schat, H., 2013. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction. Plant Soil. 362(1–2), 319–334.

Geoquímica e Reabilitação Ambiental

Geoquímica y Rehabilitación Ambiental

Apresentações Poster | Presentaciones Póster

Modelizaciones geoquímicas de la influencia del ZnO en la activación de residuos de carbón con base de caolinita

Geochemistry simulations of the influence of ZnO on the activation of kaolinite-based coal waste

De Soto, I.S.[1], Sánchez, I. [2], Casas, M. [3], Vigil de la Villa, R. [3], García-Giménez, R. [3*]

[1] Departamento de Ciencias. E.T.S. Ingenieros Agrónomos. Universidad Pública de Navarra. Campus Arrosadia s/n. 31006. Pamplona (Navarra), España
[2] Facultad de Ciencias. Departamento de Ciencias Analíticas. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Paseo Senda del Rey, 9, 28040 Madrid, España
[3] Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. C/Francisco Tomás y Valiente, 7, 28049 Madrid, España
* rosario.garcia@uam.es

Resumen: Se está fomentando la utilización de materias primas procedentes de la valorización de residuos y subproductos industriales en el sector de la construcción. El presente trabajo evalua la influencia de un activador químico (ZnO) en el proceso de mejora de la reactividad de un estéril de carbón activado térmicamente. Al esteril de carbón (residuo minero), constituido por caolinita, mica (tipo moscovita), calcita y cuarzo, se adiciona 1.00% de ZnO y se activa mediante calcinación a 600ºC/2 horas. El residuo de carbón activado se somete a reacción puzolánica en un sistema residuo de carbón activado/$Ca(OH)_2$ a diferentes tiempos de reacción. La eficacia del activador químico se compara con los resultados obtenidos en el mismo proceso sin la adición de ZnO mediante DRX, SEM/EDX y se estudia la evolución de las fases minerales mediante simulaciones. C-S-H gel junto a láminas de monosulfoaluminato hidratado, stratlingita, aluminato tetracálcico hidratado y compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) son los productos de la reacción puzolánica. El incremento del tiempo de reacción favorece la formación de stratlingita. La adición del ZnO como activador químico, inhibe la formación de geles C-S-H esponjosos y compuestos laminares, observándose la presencia de fibras largas aisladas o en grupo.

Palabras clave: LDH (filosilicato/carbonato), C-S-H gel, monosulfoaluminato hidratado, stratlingita, aluminato tetracálcico hidratado, simulaciones geoquímicas.

Abstract: It is promoting the use of raw materials from the recovery of industrial waste, in the construction sector. Therefore, this paper evaluates the influence of a chemical activator (ZnO) as a process of improving the reactivity of a sterile thermally activated coal. The composition of coal waste is kaolinite, mica (muscovite type), calcite and quartz. The addition of 1.00% ZnO at the system is studied by calcination at 600°/2 hours. The pozzolanic reaction is followied in an activated coal waste/$Ca(OH)_2$ system at different reaction times. The effectiveness of the chemical activator is compared with the results obtained in the same process without the addition of ZnO by XRD, SEM/EDX and the study of the evolution of the mineral phases with simulations. C-S-H gel intergrown with sheets of hydrated monosulfoaluminate, stratlingite, hydrated tetracalcium aluminate and LDH type compounds (phyllosilicate/carbonate) are the products of the pozzolanic reaction. The reaction time favors the formation of stratlingite. The addition of ZnO as a chemical activator inhibits the formation of C-S-H gels and laminar compounds, observing the presence of long fibers isolated or in groups.

Keywords: LDH (phyllosilicate/carbonate), C-S-H gel, hydrated monosulphoaluminate, stratlingite, hydrated tetracalcium aluminate, geochemical simulations

1. Introducción

En la actualidad, se está fomentando un crecimiento económico impulsado por estrategias dirigidas a incrementar la eficiencia energética y de los recursos. Una de estas estrategias es la utilización de materias primas procedentes de la valorización de residuos y subproductos industriales procedentes del sector de la construcción. Las investigaciones se dirigen hacia la utilización de nuevas adiciones que permitan valorizar los residuos y los subproductos industriales y contribuir a la economía de CO_2. Ante esto es necesario establecer las bases científico-técnicas de utilización de estos nuevos materiales con propiedades cementantes (Asensio et al., 2016). Estudios realizados previamente han demostrado que la reactividad química de la caolinita natural se puede mejorar con la adición de ZnO (Taylor-Lange et al., 2012). La activación de productos inertes procedentes de estériles de carbón, puede transformar estos residuos en materiales puzolánicos (Alujas et al., 2015; García et al., 2018; Liu et al., 2017; Vigil de la Villa et al., 2017). Ante esto, el objetivo del presente trabajo es evaluar la influencia de un activador químico (ZnO) en el proceso de la reactividad de un estéril de carbón activado térmicamente, mediante una caracteización completa de la muestra y el estudio de la evolución de las diferentes fases minerales formadas en la reacción puzolánica a través de simulaciones geoquímicas.

2. Materiales y métodos

Se ha utilizado un esteril de carbón, constituido por caolinita (14%), mica (tipo moscovita, 25%), calcita (24%) y cuarzo (37%), al que se le ha añadido 1,00% de ZnO. Posteriormente, este material se ha activado por calcinación a 600ºC/2 horas.

El residuo de carbón activado se somete a reacción puzolánica en un sistema residuo de carbón activado/$Ca(OH)_2$ a diferentes tiempos de reacción: 1, 7, 28, 90 y 360 días. Además, se ha seguido el mismo proceso con el esteril de carbón sin adición de ZnO, con el fin de estudiar la influencia de este activador químico a través de la comparación de resultados.

2.1. Caracterización de la fase sólida

La caracterización mineralógica de la fase sólida se ha realizado mediante Difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro Siemens D-5000 con ánodo de Cu trabajando a 30 mA y 40 kV con rendijas de divergencia y recepción de 2 y 0,6 mm, respectivamente. La cuantificación de la muestra se ha llevado a cabo mediante el método Rietveld (Rietveld, 1969). Un estudio morfológico de la muestra se ha llevado a cabo por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) mediante un Inspect FEI Company Electron Microscopy con fuente de W, analizador DX4i y detector Si/Li. La composición química de fue obtenida mediante un promedio de diez análisis para cada muestra. Estos análisis fueron realizados en superficies limpias para evitar las fuentes de contaminación.

2.2. Caracterización de la fase líquida

El análisis de la fase acuosa obtenida durante la reacción puzolánica en un sistema residuo de carbón activado/$Ca(OH)_2$ a diferentes tiempos de reacción: 1, 7, 28, 90 y 360 días, se ha determinado mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP/MS) usando un espectrómetro ICP-MS Perkin Elmer NexION 300XX.

2.3. Simulaciones numéricas

El segumiento de la evolución de las fases minerales generadas en las reacciones estudiadas se lleva a cabo utilizando una simulación numérica con el código geoquímico PHREEQ-C versión 3 (pH-REdox-Equilibrium C) (Parkhurst y Appelo, 1999) y la base de datos termodinámica LLNL (Lawrence Livermore National Laboratorio) (Wolery, 1992). Los minerales hidratados cristalinos no incluidos en LLNL se agregaron de la base de datos THERMODDEM (Blanc et al., 2007).

Como dato de partida se uliizaron las concentraciones de las especies acuosas y el pH de las fases líquidas obtenidas en la reacción puzolánica a los diferentes tiempos de reacción: 1, 7, 28, 90 y 360 días. Mediante las simulaciones numéricas, se consideró el equilibrio químico entre la solución y las fases minerales presentes en la muestras y las formadas en la reacción puzolánica. De tal forma que el programa de

modelización permite estudiar la estabilidad de los productos de la reacción en función del tiempo, al facilitar los indices de saturación (IS) de los minerales a los diferentes tiempos de reacción, por lo que se puede seguir la evolución mineral durante la reacción puzolánica. Para ello, se debe tener en cuenta que, un IS positivo sugiere la precipitación del mineral correspondiente; un IS negativo hacer pensar en la disolución del mineral mencionado y un valor cero significa que el mineral está en equilibrio químico con la solución (Parkhurst y Appelo,1999).

3. Resultados

3.1. Caracterización de la muestra

La calcinación del residuo de carbón durante 2 horas/600ºC produjo la deshidroxilación de la caolinita transformándose en metacaolinita, que es la puzolana reactiva (Fig. 1, izquierda). Mediante SEM/EDX se observó el proceso de deshidroxilación de los agregados mediante el aspecto esponjoso y las superficies escamadas, llenas de oquedades (Fig. 1, izquierda).

En la mezcla del residuo de carbón con 1,00% de óxido de zinc no se produjo reacción de este activador con los componentes del residuo de carbón. El óxido de zinc se encuentra recubriendo las superficies y, rellenando vacios de las estructuras existentes en los agregados que saturan las cargas superficiales (Fig. 1, derecha).

Los productos de la reacción identificados en el residuo de carbón a las diferentes edades de reacción son geles C-S-H (silicatos cálcicos hidratados) de aspecto esponjoso (Fig. 2, izquierda) intercrecido con láminas de stratlingita ($Ca_2Al_2SiO_7$ $8H_2O$), monosulfoaluminato de calcio hidratado, aluminato tetracálcico hidratado y compuestos tipo LDH (hidróxidos dobles filosilicato/carbonato en capas) que forman agregados, todos ellos compuestos característicos del cementos. Cuando se mezcla con 1,00% de ZnO se inhibe la formación de estos compuestos, excepto a 360 días, observándose la presencia de fibras alargadas aisladas o en grupo (Fig. 2, derecha). Después de 360 se recupera la actividad puzolánica siendo el aluminato tetracálcico hidratado la fase más abundante (Tab. 1).

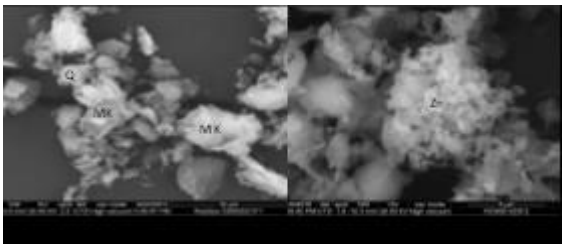


Fig. 1 – Izquierda: muestra calcinada sin activador. Derecha: muestar calcinada con 1,00% de ZnO (Q: cuarzo; MK: metakaolinita; Zn: depósitos de cinc).

Tab. 1 – Resultados mineralógicos obtenidos por DRX

Tiempo reacción (días)	Cal (%)	Qrz (%)	Mica (%)	LDH (%)	Mo (%)	St (%)	C_4AH_{13} (%)	Amorfos (%)
Residuo de carbón activado térmicamente								
0	5	30	16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	49
1	6	28	9	5	8	n.d.	2	42
7	7	33	15	2	n.d.	6	4	33
28	8	34	12	3	n.d.	10	4	29
90	6	34	11	2	n.d.	8	n.d.	39
360	6	35	10	Trz	n.d.	6	n.d.	43
Residuo de carbón activado térmicamente con 1,00% de ZnO								
0	5	30	16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	49
1	6	29	17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	48
7	5	36	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	39
28	6	35	26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	33
90	5	35	28	2	n.d.	n.d.	n.d.	30
360	6	35	12	Trz	n.d.	6	13	28

Cal: calcita, Qrz: cuarzo, Mo: Monosulfoaluminato; St; stratlingita; Trz: trazas; n.d.: no detectado

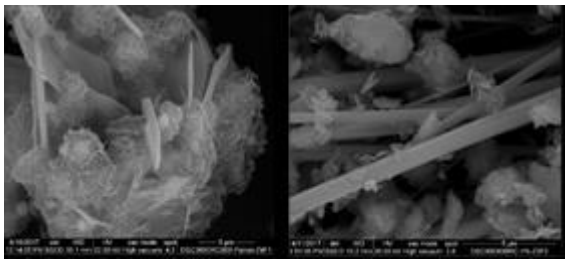


Fig. 2 – izquierda) Residuo de carbón activado térmicamente. derecha) ídem + ZnO

3.2. Resultados de las simulaciones numéricas

Como se puede apreciar en las figuras 3 y 4 los resultados de las simulaciones numéricas, concuerdan con los obtenidos en la caracterización de los materiales (Tab. 1). Las simulaciones del residuo carbón activado a 600ºC/2 horas (Fig. 3), muestran índices de saturación positivos para stratlingita, los compuestos tipo LDH y los geles. Por otro lado, las simulaciones del residuo de carbón activado con 1,00% de ZnO (Fig. 4), muestran índices de saturación positivos para stratlingita, aluminato tetracálcico hidratado, compuestos tipo LDH y geles.

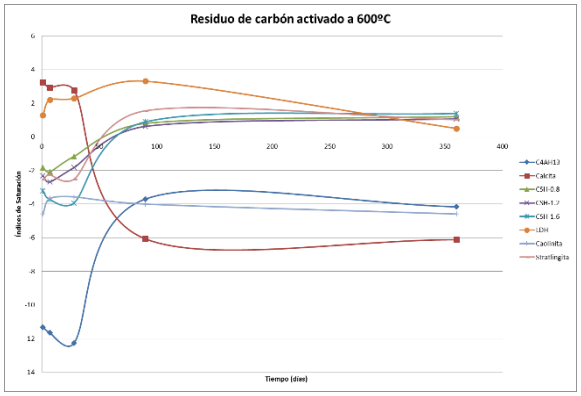


Fig. 3 – Resultado de las simulaciones numéricas del residuo de carbón activado a 600ºC/2 horas

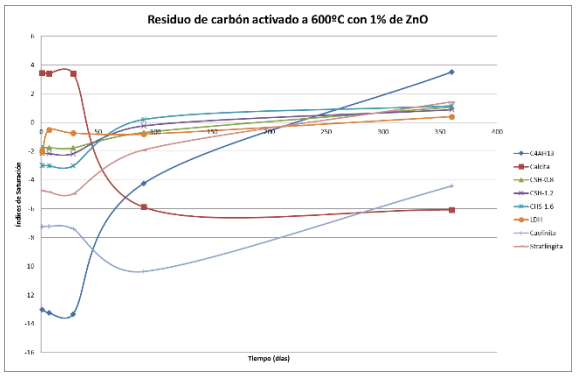


Fig. 4 – Resultado de las simulaciones numéricas del residuo de carbón activado a 600ºC/2 horas con 1,00% de ZnO

4. Conclusiones

La calcinación del residuo de carbón de composición caolinita, mica, calcita y cuarzo, durante 600ºC/2horas origina, la formación de metacaolinita y la deshidroxilación parcial de las micas, generando una puzolana activa. El óxido de zinc recubre las superficies y rellena espacios vacíos de los agregados, saturando las cargas superficiales. Los geles C-S-H de aspecto esponjoso crecen junto a láminas de stratlingita, aluminato tetracálcico hidratado y compuestos tipo LDH (filosilicato/carbonato) que son los productos de la reacción puzolánica. El tiempo de reacción favorece la formación de stratlingita y de compuestos LDH. La adición de ZnO como activador químico inhibe, en función del tiempo de reacción, la formación de geles C-S-H esponjosos y compuestos laminares, observándose la presencia de geles C-S-H fibrosos aislados o en grupo. Después de 360 dias se reanuda la actividad puzolánica siendo el aluminato tetracálcico el producto de reacción más abundante.

Referencias

Alujas, A., Fernández, R., Quintana, R., Scivener, K. L., Martirena, F. 2015. Pozzolanic reactivity of low-grade kaolinite clays: influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. Apl. Clay. Science 108, 94-101

Asensio, E., Medina, C., Frías, M., Sánchez Rojas, M. I. 2016. Characterization of ceramic-based construction and demolition waste: use as pozzolanic in cements. J. A,. Ceram. Soc. 99, 4121-4127

Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Burnol, A., 2007. Thermoddem: A Database Devoted to Waste Minerals. BRGM, Orléans, France

García, R., Vigil de la Villa, R., Martínez-Ramírez, M., Fernández-Carrasco, L. 2018. Influence of ZnO on the activation of kaolinite-based coal waste: pozzolanic activity and mineralogy in the pozzolan/lime system. Appl. Clay. Sci. 156, 202-2012.

Liu, Y., Lei, S., Lin, M., Li, Y., Ye, Z., Fan, Y. 2017. Assesment of pozzolanicx activity of calcinated coal-series kaolin. Appl. Clay. Sci. 143, 159-167.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2). A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations, Amsterdam.

Rietveld, H. M. 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic strcutures. J. Appl. Crystallogr. 2, 65-71

Taylor-Lange, S., Riding, K., Juenger, M. 2012. Analitycal study of pure and extended Portland cement pastes. I. Pure Portland cement pastes. J. Am. Ceram. Soc. 68 (12), 680-685

Vigil de la Villa, R., García, R., Martínez-Ramírez, S., Frías, M. 2017. Effects of calcination temperature and the addition of ZnO on coal waste activation: A mineralogical and morphological evolution. Applied Clay Science 150, 1-9

Wolery, T.J., 1992. EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: package overview and installation guide (version 7.0).

Avaliação do uso de compostos orgânicos na sorção de Cd: Influência das condições de compostagem

Assessment of the use of organic composts for the Cd sorption: Influence of composting conditions

Lima, J.Z.[1, 2]*, Ferreira da Silva, E.A.[2], Patinha, C.[2], Rodrigues, V.G.S.[1]

[1] Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – EESC/USP, 13566-590, São Carlos - SP, Brasil.
[2] Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193, Aveiro, Portugal.
* jacqueline.zanin.lima@ua.pt

Resumo: A compostagem é uma alternativa viável para a gestão eficiente e integrada de resíduos sólidos municipais (RSM) produzidos diariamente em todo o mundo. Embora o conhecimento do efeito do composto no aumento da fertilidade de solos agrícolas já esteja consolidado, pouco se sabe sobre o comportamento desse na sorção de elementos potencialmente tóxicos. O objetivo deste estudo foi avaliar e comparar a capacidade de sorção de cádmio (Cd) por compostos tropicais (Brasil) derivados da fração orgânica de RSM, compostados pelo método windrow, com interferências externas de iluminação e precipitação (composto windrow externo - CWE) e sem estas interferências (composto windrow interno - CWI). A sorção de Cd para razões sólido/líquido 1/10; 1/25 e 1/50 foi superior a 68% para o CWI e a 95% para o CWE. A capacidade de remoção de Cd variou de 2,616 a 9,775 mg g^{-1} para o CWI e de 2,990 a 13,801 mg g^{-1} para o CWE. Os resultados indicaram que o uso destes compostos pode ser promissor na estabilização de Cd em solos contaminados. Como são materiais ecologicamente amigáveis e de baixo custo, os compostos podem ser uma alternativa viável, especialmente nos países em desenvolvimento.

Palavras-chave: contaminação, elementos potencialmente tóxicos (EPT), fração orgânica de resíduos sólidos municipais, ensaio de equilíbrio em lote

Abstract: Composting is an alternative for efficient and integrated management of municipal solid waste (MSW) produced daily around the world. Although the effects of the use of composts on agricultural soils have already been consolidated, little is known about them in the sorption behavior of potentially toxic elements. The study objective was to assess and compare the Cd sorption capacity by tropical composts (Brazil) derived from the organic fraction of MSW, composted by the windrow method with external interferences of illumination and precipitation (external windrow compost - EWC) and without these interferences (internal windrow compost - IWC). The Cd sorption for liquid-to-solid ratios (1/10, 1/25 and 1/50), is higher than 68% for the IWC and 95% for the EWC. Cadmium removal capacity ranged from 2.616 to 9.775 mg g^{-1} for the IWC and from 2.990 to 13.801 mg g^{-1} for the EWC. Results showed that the use of these composts might be promising in the Cd stabilization of contaminated soil. Being environmentally friendly and cost-effective materials, they are a remediation alternative especially in developing countries.

Keywords: contamination, potentially toxic elements (PTE), organic fraction of municipal solid waste, batch equilibrium test

1. Introdução

Desde a revolução industrial, os contaminantes de origem antrópica são lançados em ambientes naturais, a um ritmo cada vez mais alarmante. Nesse cenário de contaminação, os solos destacam-se por exercerem não somente a função de "dreno" para os contaminantes, como também de tampão natural, diretamente associado ao transporte destes elementos para a atmosfera, hidrosfera e biota (Kabata-Pendias, 2011). É plausível supor que o solo apresenta uma capacidade limitada para retenção destes contaminantes. Além disso, é importante entender qual a mobilidade desses elementos, ou seja, quão forte são suas ligações com as partículas sólidas do solo (Yong et al., 1992).

O cádmio (Cd) é um elemento potencialmente tóxico que, comparado com outros metais como o chumbo (Pb) e o cobre (Cu), tende a ser mais móvel em solos e, consequentemente, mais disponível para as plantas (Alloway, 1995). Estudos têm revelado que a exposição aguda ao Cd pode causar a morte de seres humanos e animais, sendo que os pincipais alvos sensíveis à toxicidade são rins, ossos e pulmões (ATSDR, 2012). A concentração geogênica de Cd em solos, depende das características geológica locais, sendo que as concentrações médias variam entre 0,07 e 1,10 mg kg^{-1}. Desse modo, a ocorrência de concentrações elevadas está possivelmente associada ao impacto antropogênico em horizontes superficiais do solo (Kabata-Pendias, 2011). Merece referência especial que o Cd se associa fortemente com a matéria orgânica (MO), o que contribui, muitas vezes, para imobilizar esse elemento na porção superficial do solo (ATSDR, 2012).

Devido ao elevado grau de toxicidade do Cd no meio ambiente, é necessário a realização de estudos que visem a imobilização deste metal no solo e consequentemente evitem a sua migração para a água. Nesse cenário, o emprego de materiais reativos orgânicos de baixo custo tem merecido destaque a nível mundial. O composto derivado da compostagem da porção orgânica de resíduos sólidos municipais (RSM) pode ser uma alternativa na imobilização de contaminantes, como o Cd. A investigação desse uso é aliciante, pois vai além do já consolidado emprego do composto em áreas agrícolas para a melhoria da fertilidade do solo.

Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi caracterizar duas amostras de compostos resultantes da compostagem da fração orgânica de RSM provenientes de restaurantes do município de São Carlos (Brasil), a fim de avaliar a possibilidade de utilização destes materiais, dotados de elevado conteúdo orgânico, na retenção de Cd.

2. Materiais e Métodos

Os compostos foram produzidos a partir do método de compostagem windrow (em pequena escala), sendo testadas duas situações distintas: (a) com interferências externas, de iluminação e precipitação, através da realização da compostagem em ambiente aberto (composto windrow externo - CWE) e (b) sem estas interferências, com a promoção do processo de compostagem em ambiente fechado e coberto (composto windrow interno - CWI). Os compostos, uma vez estabilizados, foram secos em estufa a 65°C, homogeneizados, peneirados (malha de 2 mm) e quarteados.

2.1. Caracterização dos compostos

Os compostos foram caracterizados, em duplicado, através da determinação dos respectivos valores de pH($CaCl_2$) (determinação potenciométrica em solução de $CaCl_2$ 0,01 M; Brasil, 2014), CE - condutividade elétrica (EMBRAPA, 2011), conteúdo de MO - matéria orgânica (combustão em mufla a 550°C; Brasil, 2014) e CTC - capacidade de troca catiônica (titulometria; Brasil, 2014).

2.2. Experimentos de sorção de Cd

As amostras CWE e CWI foram colocadas em contato com uma solução de Cd preparada a partir de $CdCl_2$ monoidratado (concentração teórica de 400 mg L^{-1}). Nos ensaios foram utilizadas diferentes razões sólido-líquido (1/10, 1/25 e 1/50), mantendo-se sempre o volume final de 100 mL. Estas amostras permaneceram em agitação a 140 rpm durante um período de 24 h a temperatura ambiente (cerca de 25°C). Decorrido o tempo de contato, as

fases sólida e líquida foram separadas por centrifugação a 1500 rpm durante 6 minutos. Os sobrenadantes, foram filtrados e armazenados sob refrigeração até serem analisados. A análise das concentrações de Cd foi realizada por Espectrofotometria de Absorção Atômica (PinAAcle 900F, PerkinElmer). Foram determinados os parâmetros físico-químicos: pH e condutividade elétrica (CE) das amostras antes do contato com a solução de Cd e após sorção (tempo de 24 horas). Este ensaio batch test seguiu os pressupostos de ASTM D4646 - 16.

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização dos compostos

Segundo os resultados de caracterização (Tab. 1), os compostos apresentam características similares, em relação a pH, MO e CTC, e que, no geral, favorecem os mecanimos de sorção de Cd.

Tab. 1 – Parâmetros de caracterização referentes aos compostos windrow externo (CWE) e interno (CWI).

Parâmetros	CWE	CWI
pH $CaCl_2$	8,7± 0,1	9,1 ± 0,1
CE (mS cm^{-1})	4,316 ± 0,055	8,671 ± 0,173
MO (g kg^{-1})	744,1 ± 4,8	732,5 ± 4,9
CTC ($mmol_c$ kg^{-1})	920 ± 14	1015 ± 21

CE: condutividade elétrica; MO: matéria orgânica; CTC: capacidade de troca catiônica.

O pH é o parâmetro determinante da mobilidade, uma vez que afeta os mecanismos de sorção e especiação de elementos em solução, sendo que em materiais alcalinos (como os compostos estudados) o Cd é praticamente imóvel (Alloway, 1995; Kabata-Pendias, 2011). Os teores elevados de MO também propiciam a ocorrência de fortes ligações com o Cd (ATSDR, 2012). A MO contribui ainda para o aumento da CTC, sendo que quanto maior for o grau de humificação da MO, maior será a CTC. Este comportamento justifica-se uma vez que a fração orgânica apresenta partículas com superfícies carregadas negativamente, atraindo os cátions presentes na solução. Essa carga negativa surge devido à ionização de grupos COOH e também há contribuição de grupos OH e NH fenólicos (Stevenson, 1982).

A diferença mais significativa se encontra associada ao parâmetro CE (Tab. 1). É plausível supor que os valores mais baixos, associados ao CWE, se devem a lixiviação de sais em virtude do contato direto deste material com os eventos de precipitação ao longo da compostagem.

3.2. Capacidade de sorção de Cd

Os valores de pH ao longo do ensaio variaram entre entre 4,0 e 7,7 (CWE) e 4,9 e 8,4 (CWI) (Fig. 1). Em termos gerais, para ambos os compostos e para todas as razões sólido-líquido, houve uma subida dos valores de pH e de CE, entre o momento inicial (imediatamente após o contato do composto com a solução de Cd) e o momento final (após 24 horas de contato) (Fig. 1). Este comportamento pode estar associado aos mecanismos atuantes de sorção. Em estudos similares, Sharma e Forster (1993) associaram o aumento do pH à possibilidade de que à medida que um maior número de iões metálicos vai sendo adsorvido, mais iões hidroxila vão sendo libertados pelo adsorvente. Outra hipótese será o facto de que o adsorvente pode, ao mesmo tempo que retira íões metálicos da solução, pode remover íões de hidrogênio. Quanto a aumento dos valores de CE, pode estar associado a um mecanismo inerente da sorção chamado troca catiônica, havendo a libertação de catiões anteriormente sorvidos e á posterior ligação do Cd presente na solução sintética.

Quanto à eficiência de remoção de Cd, de forma geral, o CWE apresentou maiores porcentagens de sorção de Cd, quando comparado o CWI (Fig. 2). Nas diferentes razões sólido-líquido, a capacidade de remoção de Cd variou de 2,990 a 13,801 mg g^{-1} para CWE e de 2,616 a 9,775 mg g^{-1} para o CWI. Estes resultados revelam que os compostos orgânicos podem ser considerados materiais promissores e alternativos na sorção de Cd presente em solos contaminados, principalmente devido ao seu elevado conteúdo de MO e CTC, corroborando as conclusões de estudos anteriores (Paradelo; Barral, 2012; Simantiraki; Gidarakos, 2015).

4. Conclusão

A comparação dos resultados dos ensaios realizados nos compostos estudados indica pequenas variações entre eles. As características intrínsecas dos materiais indicam que estes apresentam pH alcalino,

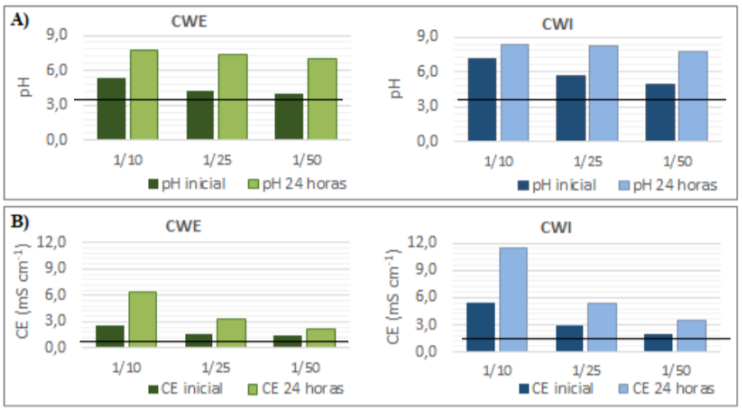


Fig. 1 – Variação de pH (A) e condutividade elétrica - CE (B) antes e após sorção de Cd pelos compostos windrow externo (CWE) e interno (CWI). As linhas pontilhadas indicam valores dos brancos da solução.

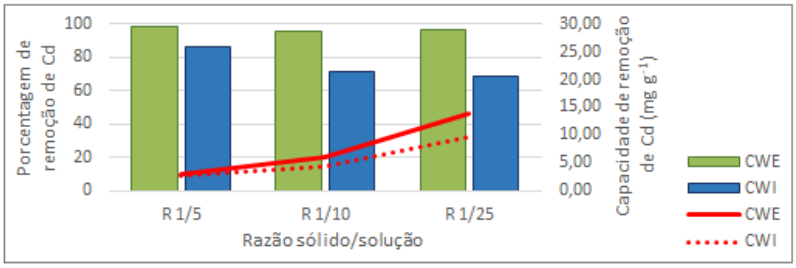


Fig. 2 – Variação quanto a porcentagem de remoção (barras) e a capacidade de remoção de Cd (linhas) pelos compostos windrow externo (CWE) e interno (CWI).

e elevado conteúdo orgânico total, refletindo-se em consideráveis valores de CTC. A capacidade de sorção de Cd por ambos os materiais foi similar, no entanto, o CWE apresentou uma percentagem de remoção ligeiramente superior. Estes resultados estão em conformidade com estudos anteriores, atestando que os compostos podem ser potenciais sorventes na remediação de solos contaminados por Cd. Por se tratar de materiais de baixo custo, esta utilização é atrativa para países em desenvolvimento, como o Brasil. Contudo, são necessários estudos complementares a fim de se avaliar, a longo prazo, a estabilidade e mobilidade do Cd retido nestes compostos, garantindo o equilíbrio ecossistêmico e holístico em possíveis aplicações a contaminações reais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAFESP pela Bolsa de Doutorado (n° Processo: 2017/16961-0) e pela Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior - BEPE (n° Processo: 2019/00275-6) concecidas a primeira autora.

Referências

ATSDR, 2012. Toxicological profile for cadmium. Atlanta, 487p.

Alloway, B.J., 1995. Cadmium. In: Alloway, B. J., Heavy Metals in Soils. 2nd edition. London: Blackie Academic and Professional.

ASTM, 2016. D4646: Standard Test Method for 24-h Batch - Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments.

EMBRAPA, 2011. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2nd edition. Rio de Janeiro, RJ, 230p.

Kabata-Pendias, A., 2011. Trace Elements in Soils and Plants. 4th edition, Boca Raton, 505p.

Brasil, 2014. MAPA: Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos. Brasília.

Paradelo, R., Barral, M.T., 2012. Evaluation of the potential capacity as biosorbents of two MSW composts with different Cu, Pb and Zn concentrations. Bioresour. Technol. 102, 810-813.

Sharma, D.C., Forster, C.F., 1993. Removal of hexavalente chromium using sphagnum moss peat. Water Res. 27, 1201-1208,

Simantiraki, F., Gidarakos, E., 2015. Comparative assessment of compost and zeolite utilisation for the simultaneous removal of BTEX, Cd and Zn from the aqueous phase: Batch and continuos flow study. J. Environ. Manage. 159, 218-226.

Stevenson, F.J., 1982. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley and Sons, 496p.

Yong, R.N., Mohamed, A.M.O., Warkentin, B.P., 1992. Principles of contaminant transport in soils. Elsevier, 327p.

Autómata celular para caracterizar la transferencia de contaminantes entre compartimentos ambientales

Cellular automaton to characterize the transfer of pollutants between environmental compartments

Barrio-Parra, F.[1]*, Izquierdo-Díaz, M.[1], Fernández-Gutierrez del Álamo, L.[1], Medina, R.[1], Diáz-Curiel, J. [1], Biosca, B.[1], Arévalo-Lomas, L.[1], Mazadiego, L.[1], Ordoñez, A.[2], Álvarez, R.[2], De Miguel, E.[1]

[1] Grupo de Investigación en Prospección y Medio Ambiente (PROMEDIAM). Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Superior de Ingenieros de Minas y Energía. c/ Alenza 4, 28003, Madrid (España).
[2] Universidad de Oviedo. Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales. c/Independencia, 13. 33004 Oviedo, Asturias
* fernando.barrio@upm.es

Resumen: Los pasivos mineros pueden incorporar al medio ambiente concentraciones de metales pesados que pueden suponer un riesgo para la salud humana y los ecosistemas. Especialmente en escenarios de minería abandonada en zonas rurales, es fundamental comprender y predecir la transferencia de dichos metales, a través de la escorrentía superficial, desde sus zonas fuente hasta los puntos de exposición de potenciales receptores. En este trabajo, se presenta un autómata celular que permite predecir la trayectoria del suelo erosionado durante episodios de lluvia desde escombreras y bocaminas en una explotación abandonada de metales pesados. Los resultados de este modelo son validados a través de datos experimentales en diferentes matrices: suelo, agua superficial y sedimentos.

Palabras clave: Minería abandonada, Metales pesados, Modelización, Índices de Contaminación

Abstract: Mine wastes may introduce in the environment concentrations of heavy metals that can pose a risk to human and ecosystems health. Especially in abandoned mining scenarios in rural areas, it is essential to understand and predict the transfer of these metals, through surface runoff, from their source areas to the points of exposure of potential receptors. In this work, a cellular automaton is presented that allows to predict the trajectory of the eroded soil during episodes of rain from waste piles and pitheads in an abandoned exploitation of heavy metals. The results of this model are validated through experimental data in different matrices: soil, surface water and sediments.

Keywords: Abandoned Mining, Heavy Metals, Modelling, Pollution Indexes

1. Introducción

La minería es una de las principales fuentes contaminantes del medio natural. Sus efectos no se circunscriben únicamente al periodo de explotación del yacimiento, sino que los pasivos (i.e. escombreras o balsas) suponen un impacto continuo sobre el medio ambiente y un riesgo a largo plazo, incluso una vez que ha cesado la actividad (Camizuli et al. 2018).

Para poder gestionar adecuadamente los emplazamientos mineros abandonados, resulta imprescindible conocer cómo los contaminantes se pueden movilizar y transportar, existiendo un interés creciente en la caracterización de su transferencia entre compartimentos ambientales.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo, aplicación y validación de un modelo de predicción de transferencia de elementos traza procedentes de zonas contaminadas hacia aguas superficiales.

2. Materiales y métodos

2.1. Área de estudio

La zona de estudio está localizada en el municipio asturiano de Carreña de Cabrales, próxima al Parque Nacional de los Picos de Europa (Fig. 1). El núcleo urbano está situado en el fondo de un valle por el que transcurre el arroyo *La Ría*, tributario del río Casaño. En la ladera de la montaña se sitúan al menos tres bocaminas y tres escombreras correspondientes a una antigua explotación minera para la extracción de Co-Cu-Ni. Esta permaneció activa desde mediados del siglo XIX y fue abandonada a finales de la década de los 60. La paragénesis mineral tiene asociada, además de los elementos de interés, otros tóxicos como el As, Pb o Sb, por lo que en la actualidad, los suelos se encuentran enriquecidos en todos ellos como consecuencia de las actividades mineras (Gutiérrez Claverol y Luque Cabal 2000; Martínez Morán 2017). El desnivel existente entre las zonas fuente de los residuos, potencialmente peligrosos para la salud humana y los ecosistemas, es de aproximadamente el 50 %. La zona se caracteriza climáticamente por precipitaciones abundantes (808 mm/año) y temperaturas suaves (13.2 ºC de media anual). Tanto la pendiente como la abundante precipitación, facilitan que las partículas de suelo (con elementos traza adsorbidos sobre su superficie) puedan ser arrastradas hacia el arroyo y, dependiendo de su naturaleza, provoquen la alteración de los parámetros de calidad ambiental del mismo.

2.2. Descripción del autómata celular

Los autómatas celulares son algoritmos que permiten el estudio del comportamiento de sistemas naturales (discretizados en celdas), a través de reglas de interacción entre los elementos que lo conforman. Por ejemplo, estos modelos se han empleado en la modelización de la dinámica geomorfológica de sistemas dunares (Barrio-Parra and Rodríguez-Santalla 2014, 2016). De forma análoga al módulo de avalancha aplicado a la dinámica de dunas, el modelo aquí empleado (Contaminant Mass Transfer Cellular Automaton: CMTCA) calcula las pendientes alrededor de una celda evaluada en un Modelo Digital de Elevaciones (MDE) para predecir las posibles rutas de migración de suelo arrastrado por la lluvia hasta una corriente de agua superficial. Por tanto, el modelo puede ser de utilidad para explicar el transporte de contaminantes desde suelos afectados por antiguas actividades mineras.

El modelo (CMTCA) emplea matrices de datos en formato ASCII que pueden ser generados a través de Sistemas de Información Geográfica (SIG). Los datos de entrada que se consideran son: (1) MDE (2) zonas fuente (i.e. escombreras o bocaminas), (3) barreras (edificios, muros) y (4) sumideros (ríos y arroyos).

Partiendo de las “celdas foco”, el algoritmo calcula las pendientes de las ocho vecinas más próximas, excluyendo las celdas clasificadas como barrera y aquellas que tengan cota igual o superior a la central. El modelo selecciona una de ellas aleatoriamente con una probabilidad proporcional a la pendiente calculada. A la celda seleccionada se le suma +1 en la matriz de resultados y se repite el análisis

alrededor de dicha celda. Este proceso se repite hasta que la celda seleccionada está clasificada como río o arroyo. Tras esto, se vuelve a repetir el proceso *n* veces y se calcula la probabilidad de que sobre cada celda se transporte suelo procedente de las zonas fuente. El resultado del modelo puede permitir identificar tanto la ruta como el punto de vertido al arroyo de material enriquecido en elementos traza. Para validar los resultados del mismo, se procedió a la toma de muestras y análisis de la zona de estudio.

2.3. Toma de muestras y análisis

Durante julio de 2018, se realizó una campaña de campo, consistente en la recolección de 19 muestras de suelos de los alrededores de la mina y en el núcleo urbano, así como de 8 muestras de aguas superficiales y 7 de sedimentos a lo largo del arroyo *La Ría* y en su confluencia con el Río Casaño. Espacialmente, el muestreo tuvo lugar a contracorriente, desde aguas abajo a aguas arriba para evitar la perturbación de las muestras.

Los suelos se muestrearon mediante una barrena tipo Edelman, tomando en cada punto 3 incrementos de los 20 cm superficiales. Por otra parte, las muestras de agua se filtraron para eliminar los sólidos en suspensión y se les adicionó HNO_3 concentrado hasta alcanzar un pH entre 1.5-2 para su correcta conservación. Asimismo, en cada uno de los puntos se midieron los principales parámetros fisicoquímicos in-situ (conductividad, pH, temperatura y potencial redox) y se tomaron muestras de sedimento. Ambos conjuntos de muestras fueron almacenados en recipientes de vidrio y se mantuvieron refrigerados durante su transporte. En el laboratorio, los suelos y sedimentos se secaron a 105 ºC durante 48 horas y posteriormente se digirieron con agua regia según el protocolo experimental ISO 11466:1995. Todas las muestras (junto con blancos de método y un material de referencia para el control de calidad), fueron analizadas mediante ICP-MS para la determinación de las concentraciones de metales y metaloides.

2.4. Validación del modelo

La verificación de los resultados del modelo se llevó a cabo a partir de la representación espacial de los Índices de Contaminación (PI o Pollution Index) para cada una de las muestras (Ecuaciones 1 y 2).

$$\boldsymbol{C_f^i = \frac{C^i}{C_{Ref}}} \quad \text{(Ec.1)}$$

$$\boldsymbol{PI = \left(\prod_{i=1}^{m} C_f^i\right)^{1/m}} \quad \text{(Ec.2)}$$

Dónde $\boldsymbol{C_f^i}$ es el Factor de Concentración del metal i en la muestra, $\boldsymbol{C^i}$ es la concentración obtenida para el metal i en la muestra, $\boldsymbol{C_{Ref}}$ es la concentración de referencia para dicho metal en la correspondiente matriz y *m* es el número de metales. Los niveles de referencia considerados para las matrices agua y sedimentos son los recogidos por Suter y Tsao (1996), mientras que para suelos se emplearon los Niveles Genéricos de Referencia para metales pesados del Principado de Asturias (BOPA, 2014) para el tipo de suelo “Otros Usos”, dado el carácter agrícola, ganadero y forestal de la zona de estudio.

3. Resultados y discusión

Los resultados de este trabajo se resumen en la Figura 1. Los PI que aquí se representan fueron clasificados según el criterio establecido por Thambavani Sarala y Sabitha (2012). En el caso de las muestras de suelo, los resultados de PI se refieren a los elementos asociados a la paragénesis mineral. En el caso de los sedimentos se consideró el Pb, As y Cu, mientras que en del agua el Pb, dado que estos elementos presentaron los C_f más altos. En la Figura 1 puede verse la trayectoria predicha (y su probabilidad de ocurrencia) del material arrastrado por agua de lluvia en el área de estudio desde las zonas fuente (escombreras). Atendiendo a las muestras de suelo, puede observarse una relación entre la probabilidad de afección y la distancia a las fuentes con los PI. Puede resaltarse la ocurrencia de muestras no contaminadas fuera de las áreas de arrastre predichas. En cuanto a las aguas se observó un aumento del $\boldsymbol{C_f^{Pb}}$ al paso por la zona de

contacto de las aguas de lluvia con el arroyo seguida de una dilución hasta la desembocadura al Río Casaño. En los sedimentos, puede observarse un aumento del PI aguas abajo, alcanzando niveles de "Contaminación Extrema". Por ello, parece que el sedimento podría estar actuando como un sumidero de los metales procedentes de las escombreras.

4. Conclusiones

La aplicación del modelo CMTCA en el área de estudio ha permitido relacionar la disminución y acumulación de la carga contaminante desde las zonas fuente (escombreras) hasta los sumideros ambientales (aguas superficiales y sedimentos) a través de las áreas de probabilidad predichas por el modelo.

Por tanto, en el caso de estudio aquí presentado, se ha mostrado como la aplicación de un autómata celular puede resultar de utilidad a la hora de describir la transferencia de metales desde los suelos a aguas superficiales y sus sedimentos en un escenario de minería abandonada.

Agradecimentos

Los autores agradecen la financiación de este trabajo por el programa de investigación CARESOIL-CM (P2018/EMT-4317) de la Comunidad de Madrid.

Referencias

Barrio-Parra, F., Rodríguez-Santalla, I., 2014. A free cellular model of dune dynamics: Application to El Fangar spit dune system (Ebro Delta, Spain). Comput. Geosci. 62,187–197

Barrio-Parra, F., Rodríguez-Santalla, I., 2016. Cellular automata to understand the behaviour of beach-dune systems: Application to El Fangar Spit active dune system (Ebro delta, Spain). Comput. Geosci. 93,55–62.

BOPA (2014). Resolución de 20 de marzo de 2014, de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, por la que se establecen los Niveles Genéricos de Referencia para metales pesados en Suelos del Principado de Asturias (https://www.asturias.es/).

Camizuli, E., Scheifler, R., Garnier, S., Monna, F., Losno, R., Gourault, C., Hamm, G., Lachiche, C., Delivet, G., Chateau, C., Alibert, P., 2018. Trace metals from historical mining sites and past metallurgical activity remain bioavailable to wildlife today. Sci. Rep. 8, 3436.

Gutiérrez Claverol, M., Luque Cabal, C., 2000. La minería en los Picos de Europa. Ediciones Trea, 303 p.

Martínez Morán, P., 2017. Estudio de la afección ambiental en suelos derivada de las actividades mineras en el sector Norte de Carreña de Cabrales (Mina La Sierre). Trabajo fín de Máster. Universidad de Oviedo. (http://hdl.handle.net/10651/43570)

Suter, G.W., Tsao, C.L., 1996. Toxicological Benchmarks for Screening Potential Contaminants of Concern for Effects on Aquatic Biota : 1996 Revision. Tennessee

Thambavani, S., Sabitha, M.A., 2012. Calculating Integrated Pollution Indices for Heavy Metals in Ecological Geochemistry Assessment Near Sugar Mill. J. Res. Biol. 2 (5), 489-498.

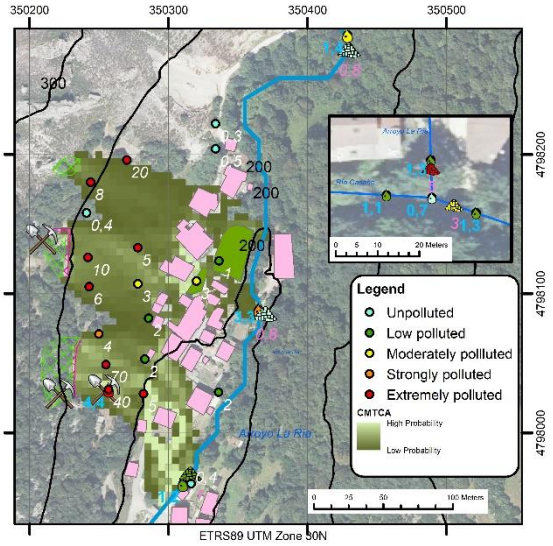


Fig. 1 – Resultado del modelo, e Índices de Contaminación (PI) para las muestras de Suelo, Agua y Sedimento.

Impacto ambiental de residuos con sulfuros rehabilitados con Tecnosol: ensayo de lixiviación simulada

Environmental impact of sulfide mine wastes rehabilitated with designed Technosol: assay of simulated leaching

Arán, D.[1,2*], Santos, E.S.[3], Abreu, M.M.[3], Antelo, J.[2], Macías, F.[2]

[1] Inproyen Consulting, C/Lugo 18, 15840 Santa Comba, A Coruña, España
[2] Instituto de Investigaciones Tecnológicas. Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España
[3] Universidade de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Linking Landscape, Environment, Agriculture and Food Research Centre, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal
*diegoaran@inproyen.com

Resumen: Este trabajo tuvo como objetivo evaluar, a largo plazo y mediante el análisis de la concentración multielemental en lixiviados, el riesgo ambiental de materiales de escombrera con sulfuros (Mina Fé, España) tras la aplicación superficial de un Tecnosol diseñado con propiedades ándicas y eutróficas. Tras 20 meses de su aplicación, muestras de Tecnosol, escombrera recuperada y sin recuperar fueron recogidas y usadas para obtener lixiviados simulados (extracción DIN). Los materiales se caracterizaron quimicamente.
Los materiales de escombrera tuvieron elevado riesgo ambiental debido a sus características quimicas (3<pH<4, contaminación multielemental) y capacidad de generación de lixiviados ricos en contaminantes. La aplicación del Tecnosol generó alteraciones significativas en los materiales de escombrera que promovieron la disminución de ≈25 % de los sulfatos y >50 % de varios elementos (ej. Al, Cr, Mn) en los lixiviados. Esto representa una reducción significativa de la dispersión de la contaminación y del riesgo ambiental. El diseño y aplicación del Tecnosol fue eficiente en la recuperación a largo plazo de este tipo de materiales y sus lixiviados.

Palabras clave: Lixiviados similados, Extracción DIN, Elementos potencialmente peligrosos, Tecnologia verde

Abstract: The aim of this work was to evaluated, at long term and through multielementar concentration of simulated leachates analysis, the potential environmental risk of the tailing materials containing sulfides (Mina Fé, Spain) after superficial application of a designed Technosol with andic and eutrophic properties. After 20 months of application, samples of Technosol, tailing materials and recovered tailing were collected and used to obtain simulated leachates (DIN extraction). All materials were characterized chemically.
The tailing materials had high environmenal risk due to their chemical characteristics (3<pH<4, multielemental contamination) and capacity to generate leachates rich in contaminants. The Technosol application contributed to significant modifications in the tailing materials which promote the decreasing of ≈25 % of the sulfates and >50 % of several elements (e.g. Al, Cr, Mn) in the leachates. This fact represents a significant decrease of the contamination spreading and environmental risk. The application of the designed Technosol was efficient, at long term, in the rehabilitation of this type of tailings and their leachates.

Keywords: Simulated leachates, DIN extraction, Potentially hazardous elements, Green technology

1. Introducción

Una de las mayores preocupaciones ambientales de la industria minera, principalmente en el post cierre, es la generación de drenaje ácido rico en elementos potencialmente tóxicos (EPT) a partir de sus residuos. El tratamiento de este drenaje se realiza de forma contínua en plantas de tratamiento, por lo general, mediante procesos químicos que representan un gasto muy significativo a las empresas mineras.

La rehabilitación ambiental de áreas mineras con sulfuros se logra minimizando los procesos de oxidación mediante la mejora de las características químicas de los resíduos de mina (Lottermoser, 2010). En consecuencia, se minimiza la lixiviación de elementos potencialmente tóxicos y el riesgo ambiental de estos materiales.

La aplicación superficial de Tecnosoles diseñados especificamente a recuperar cada tipo de resíduo minero se considera una tecnología prometedora y sostenible, ya que pueden mejorar in situ las caracteristicas fisico-quimicas y biológicas de los materiales generadores y sus lixiviados (Arán et al., 2016; Asensio et al., 2013a,b, Macías et al., 2011; Monterroso et al., 1998; Santos et al., 2016, 2017). Esto promueve, consecuentemente, el establecimiento de la vegetación que estimulan los procesos biogeoquímicos y, la sostenibilidad de los servicios ecosistémicos, generando una mejora integral del sistema y una disminución del riesgo ambiental (Arán et al., 2017, 2018; Asensio et al., 2013a,b; Rodríguez-Vila et al., 2016; Santos et al., 2014, 2019).

Este trabajo tuvo como objetivo evaluar, a largo plazo y mediante el análisis de las concentraciones elementales en lixiviados simulados, el potencial riesgo ambiental de materiales de escombrera con sulfuros (mina Fé, España) tras la aplicación superficial de un Tecnosol diseñado y elaborado con propiedades ándicas y eutróficas a partir de residuos.

2. Material y métodos

La mina Fé (Ciudad Rodrigo, España) desarrolló actividades de extracción y concentración de U, por la empresa ENUSA, entre 1975 y 2000. En este yacimiento la mineralización de U contiene sulfuros metálicos, lo que conlleva a que sus residuos generen drenaje ácido rico en EPT (Arán et al., 2016).

En una de las escombreras de la mina se implementó un ensayo piloto con 625 m^2, en el que se aplicó una capa superficial de 20 cm de Tecnosol con propiedades ándicas y eutróficas. El diseño de este Tecnosol se realizó en base a las características fisico-quimicas y mineralógicas de los materiales a recuperar, siendo elaborado a partir del aprovechamiento de diferentes resíduos.

Tras 20 meses de aplicación, se recogieron muestras compuestas del Tecnosol y Escombrera sin recuperar (profundidad: <20 cm) así como escombrera recuperada localizada abajo del Tecnosol (profundidad: 20 – 40 cm). Estos materiales (fracción <2 mm) fueron caracterizados químicamente (pH en H_2O y KCl, capacidad de intercambio catiónico y concentración multielemental en la fracción pseudo-total tras extracción con *aqua regia*). También se emplearon para la obtención de lixiviados simulados (DIN 38414-S4, 1984), en los cuales se determinó: pH, conductividad eléctrica (CE) y concentración multielemental.

La comparación entre los parámetros de la escombrera (Control) y Escombrera recuperada se realizó mediante el test no-paramétrico Kruskal–Wallis (SPSS v18.0).

3. Resultados y Discusión

Los materiales de escombrera son moderadamente ácidos, con una ligera tendencia a la acidificación, y baja capacidad de intercambio iónico (Tab. 1). Las concentraciones pseudo-totales de varios EPT (Tab. 1) son elevadas y exceden a los valores de referencia establecidos para los diferentes usos y protección de los ecosistemas de los suelos de Galicia, valores comparables dado el origen y formación de los materiales geológicos (DOGA, 2009).

Tras 20 meses, el Tecnosol continua presentando características químicas favorables a los procesos biogeoquímicos (ej. Neutralización de ácidos, retención de contaminantes y bajas concentraciones de EPT en la fracción pseudo-total que la

escombrera) que contribuyen a la recuperación integral del sistema (Tab. 1).

Tab. 1 – Características químicas de los materiales (media±DP; n=3).

	Esc	EscR	TEC
$pH_{(H2O)}$	4,3±0,01*	4,5±0,02*	7,7±0,01
$pH_{(KCl)}$	3,4±0,02*	4,1±0,02*	7,6±0,01
CIC ($cmol_c^+/kg$)	14,2±6,7*	26,1±3,8*	41,0± 2,3
C_{Org} (g/kg)	<LD*	3,3±0,7*	40,4±1,2
Concentraciones en la fracción pseudo-total (mg/kg)			
Al	(46±10)x10^3	(43±0.5)x10^3	(46±1.3)x10^3
As	23±1.0	26±3.0	12±1.9
Ca	(1.1±0.2)x10^3*	(3.8±0.4)x10^3*	(25±0.5)x10^3
Cd	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Co	30±3.5*	20±1.9*	11±2.8
Cr	61±9.9	50±3.8	29±1.4
Cu	47±3.1*	67±8.5*	116±1.5
Fe	(63±2.0)x10^3	(61±2.0)x10^3	(25±1.0)x10^3
K	(4.2±2.9)x10^3	(4.6±0.1)x10^3	(2.9±0.2)x10^3
Mg	(18±0.3)x10^3*	(13±0.3)x10^3*	(6.8±1.2)x10^3
Mn	1349±145*	620±58.2*	663±138
Ni	103±11*	59±4.3*	34±3.6
P	392±13*	1063±7.6*	7230±373
Pb	17±2.1*	12±0.6*	14±1.6
S	(3.0±0.1)x10^3	(3.2±0.3)x10^3	(3.0±0.4)x10^3
Zn	202±9.2*	224±5.3*	280±77

Esc: escombrera; EscR: escombrera recuperada; TEC: Tecnosol; CIC: Capacidad de intercambio catiónico; C_{Org}: Carbono orgánico; LD: Limite de detección. Valor (*) diferencias significativas (p< 0,05)

Los lixiviados de los materiales de escombrera presentaron una reacción moderadamente ácida, con elevadas concentraciones de sulfatos y de diversos EPT (Tab. 2). Estas condiciones conllevan a la necesidad de tratamiento de los lixiviados y evitar su potencial dispersión de contaminación a las áreas adyacentes.

La aplicación del Tecnosol generó en la escombrera importantes alteraciones en las caracteristicas químicas de los materiales (Tab. 1), favoreciendo no sólo la mejora de la calidad química de las águas de escorrentia (Arán et al., 2016), sino también en sus lixiviados (Tab. 2).

Pese a que el pH de los lixiviados de la escombrera sólo aumentó ligeramente por el efecto del Tecnosol, se observó una disminuición significativa de la concentración de varios EPT, como Al, Cd, Co, Cr, Mn, Ni y Zn (entre 50 y 83 % relativamente al control y dependiendo del elemento), así como de los sulfatos (≈25 %). Además, aumentaron los contenidos de algunos nutrientes (Ca, Fe, N y P), lo que puede contribuir a la estimulación de la actividad microbiana y al desarrollo del biota (comunidad vegetal, fúngica y microbiana).

Tab. 2 – Características químicas de los lixiviados simulados (media±DP; n=4).

	Esc	EscR
pH	4.7 ± 0.4	5.0 ± 0.3
CE (mS/cm)	1.5 ± 0.3	1.4 ± 0.2
Concentraciones de los elementos (mg/kg)		
Al	4.8 ± 0.1*	0.8 ± 0.1*
As	< 0.1	< 0.1
Ca	695 ± 46.8*	2987 ± 89.0*
Cd	(12.7 ± 0.6) x 10^{-2}*	(4.0 ± 1.0) x 10^{-2}*
Co	3.9 ± 0.1*	0.3 ± 0.01*
Cr	(4.3 ± 0.6) x 10^{-2}*	(2.7 ± 0.6) x 10^{-2}*
Cu	(14.0 ± 4.6) x 10^{-2}	(14.3 ± 1.5) x 10^{-2}
Fe	< 1.0 x 10^{-2}*	(20.3 ± 16.2) x10^{-2}*
K	35.9 ± 15.6*	191 ± 8.6*
Mg	1105 ± 24.1*	613 ± 11.6*
Mn	167 ± 5.2*	30.1 ± 0.7*
Ni	7.3 ± 0.2*	1.8 ± 0.1*
NO_3	17.2 ± 6.1*	446 ± 36.6*
Pb	< 0.1	< 0.1
PO_4	< 0.5	0.5 ± 0.4
SO_4	(8.1 ± 0.7) x10^3*	(6.1 ± 0.3) x10^3*
Zn	4.0 ± 0.2*	0.8 ± 0.03*

Esc: escombrera; EscR: escombrera recuperada; CE: Conductividad eléctrica. Valor (*) diferencias significativas (p< 0,05)

4. Conclusiones

Las características químicas de los materiales de escombrera y sus lixiviados indican un significativo riesgo ambiental y la necesidad urgente de recuperación. La aplicación del Tecnosol diseñado con propiedades ándicas y eutróficas sobre la escombrera provocó una mejora significativa en la calidad química de los lixiviados y, consecuentemente, de su riesgo ambiental *in situ*, minimizando la dispersión de la contaminación.

Agradecimentos

A la empresa ENUSA por la colaboración técnica y área de estudio; Carmen Pérez y David Romero por el soporte técnico; Fundação para a Ciência e Tecnologia por la financiación del Linking Landscape, Environment, Agriculture and Food Research Centre (UID/AGR/04129/2013); y Xunta

de Galicia por la financiación del Grupo de Excelencia Competitiva AMBISOL (GRC2014/003).

Referencias

Arán, D., Antelo, J., Macías, F. 2016. Uso de Tecnosuelos para la mejora en la calidad química de aguas de escorrentía de la mina Fé (Cuidad Rodrigo, Salamanca). Livro de Actas do VII Congresso Ibérico de Ciências do Solo, 337–340.

Arán, D., Santos, E.S., Abreu, M.M., Macías, F. 2017. Chemical and ecotoxicity evaluation of tailings rehabilitated using Technosol. Geophysical Research Abstracts Vol. 19, EGU2017-17270.

Arán, D., Santos, E.S., Abreu, M.M., Macías, F. 2018. Uso de Tecnosoles para la mejora de la calidad química y biológica de escombreras de sulfuros de la mina Fé (Ciudad Rodrigo, España). Libro de Abstracts VIII Congreso Ibérico de las Ciencias del Suelo, 429-432.

Asensio, V., Veja, F.A., Andrade, M.L., Covelo, E.F. 2013a. Technosols made of wastes to improve physico-chemical characteristics of a copper mine soil. *Pedosphere* 23(1), 1-9.

Asensio, V., Vega, F.A., Andrade, M.L., Covelo, E.F. 2013b. Tree vegetation and waste amendments to improve the physical condition of copper mine soils. *Chemosphere* 90, 603-610.

DIN 38414-S4, 1984. Schlamm und Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung.

DOGA, 2009. Decreto 60/2009, do 26 de Febreiro, sobre solos potencialmente contaminados e procedemento para a declaración de solos contaminados. Diario Oficial de Galicia. 57: 59205936.

Lottermoser, B.G. 2010. Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts. Springer, Berlin Heidelberg.

Macías, F., Macías-García, F., Nieto, C., Verde, J.R., Pérez, C., Bao, M., Camps-Arbestain, M., 2011. Gestión de residuos y cambio climático. In: Mosquera, M.E.L., Osés, M.J.S. (Eds.), Gestión de residuos orgánicos de uso agrícola. Servizo de Publicacións e Intercambio Científico de la Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 11-24.

Monterroso, C., Macías, F., Gil Bueno, A., Val Caballero, C. 1998. Evaluation of the land reclamation project at the As Pontes Mine (NW Spain) in relation to the suitability of the soil for plant growth. *Land Degrad. Develop.* 9, 441-451.

Rodríguez-Vila, A., Asensio, V., Forján, R., Covelo, E.F. 2016. Assessing the influence of Technosol and biochar amendments combined with *Brassica juncea* L. on the fractionation of Cu, Ni, Pb and Zn in a polluted mine soil. *J. Soil Sediment* 16(2), 339-348.

Santos, E.S., Abreu, M.M., Macías, F., de Varennes, A. 2014. Improvement of chemical and biological properties of *gossan* mine wastes following application of amendments and growth of *Cistus ladanifer* L.. *J Geochem Explor* 147, 173-181.

Santos, E.S., Abreu, M.M., Macías, F., de Varennes, A. 2016. Chemical quality of leachates and enzimatic activities in Technosols with *gossan* and sulfide wastes from the São Domingos mine. *J. Soil Sediment* 16(4), 1366-1382.

Santos, E.S-, Abreu, M.M., Macías, F., Magalhães, M.C.F. 2017. Potential environmental impact of Technosols composed of *gossan* and sulfide-rich wastes from São Domingos mine: assay of simulated leaching. *J. Soil Sediment* 17(5), 1369-1383.

Santos, E.S., Abreu, M.M., Macías, F. 2019. Rehabilitation of mining areas through integrated biotechnological approach: Technosols derived from organic/inorganic wastes and autochthonous plant development. *Chemosphere* 224, 765-775.

SPSS Inc. Released 2009. PASW Statistics for Windows, Version 18.0. Chicago: SPSS Inc.

Uso de Tecnossolos na conservação de populações de *Limonium daveaui* em declínio

Technosols approach to restore declining populations of Limonium daveaui Erben due to anthropogenic environmental problems

Cortinhas, A. [1]*, Ferreira, T.C.[1], Monteiro, F.[2], Caperta, A.[1], Abreu, M.M.[1]

[1] Linking Landscape, Environment, Agriculture and Food (LEAF), Instituto Superior de Agronomia (ISA), Universidade de Lisboa, 1349-017 Lisboa, Portugal
[2]Forest Research Centre (CEF), Instituto Superior de Agronomia (ISA), Universidade de Lisboa, 1349-017 Lisboa, Portugal
* anacortinhas@isa.ulisboa.pt

Resumo: A espécie endémica portuguesa *Limonium daveaui* Erben é uma halófita (tolerante a sal) que antigamente era encontrada em salinas e dunas na costa Oeste Portuguesa. Porém, estes habitats são frequentemente utilizados como depósito de resíduos de atividades humanas, levando à degradação do solo. Atualmente, *L. daveaui* encontra-se severamente ameaçada. A técnicas de reabibiltação com base em fitotecnologias são uma boa aposta para a recuperação de áreas degradadas. Este estudo centra-se no aproveitamento dessas áreas através da construção de Tecnossolos e rega com água salina para otimizar o cultivo de *L. daveaui* e reintroduzi-lo na área do sapal de Vila Franca de Xira (estuário do rio Tejo). Os sedimentos e a água salobra foram colhidos na área de estudo e as suas propriedades químicas analisadas. Para produzir o Tecnossolo, foram usados estes sedimentos e uma mistura de resíduos orgânicos/inorgânicos. Foi analisado o crescimento da espécie em sedimento, substrato comercial e Tecnossolo irrigado com água salina. A reintrodução desta espécie nos sedimentos do estuário do Tejo é favorecida se for realizada em Tecnossolos.

Palavras-chave: Sedimentos, Tecnossolo, Rega Salina, Resíduos, Halófitas

Abstract: The Portuguese endemic species *Limonium daveau*i Erben is a halophyte (salt tolerant) found in saltmarshes or in sandy soils in ancient times in the Portuguese west coast. However, these habitats are frequently used as deposit of the wastes of several human activities leading to soil degradation. Nowadays, *L. daveau*i is severely threatened. Rehabilitation techniques based in phytotechnologies can contribute to the recovery of degraded areas. This study focuses on harnessing these degraded areas through Technosols construction and saline water irrigation to optimize the *L. daveaui* cultivation, in order to conserve this species and to reintroduce it in the Vila Franca de Xira saltmarsh area (Tagus river estuary). The sediments and brackish water were collected in study area and their chemical proprieties analysed. To produce the Technosol, these sediments and a mixture of organic/inorganic wastes were used. The growth of this species in sediment, commercial substrate, and Technosol irrigated with saline water, was analyzed. The reintroduction of this species is favored if it is carried out in Technosols.

Keywords: Sediment, Technosols, Salty Irrigation, Wastes, Halophytes

1. Introduction

Soil salinization is a major soil degradation issue worldwide and likely influenced by climate change (Beltran and Manzur, 2005; Yensen, 2008). In Portugal, main salinized areas are a result of natural salinization as it occurs along the coastline in salt marshes, or due to secondary salinization met by incorrect agricultural practices and deficient drainage (Gonçalves et al., 2015). Although salinized soils are unsuitable for growing most conventional crops, they are appropriated for cultivating salt-tolerant plants (halophytes). Technosols, which are mainly characterized for containing significant amounts of anthropogenic material, can be constructed to improve the proprieties of salinized soils, being their properties and pedogenesis a result of their technical origin (IUSS Working Group, 2014).

The highly threatened halophyte, Lusitanian endemic species *Limonium daveaui* Erben found in saltmarshes or in sandy soils in ancient times in the west coast of Portugal, has a restricted distribution and low population effectives in the Tagus estuary (Caperta et al., *unpublished*), because of human activities such as industry, aquaculture, navigation, and waste deposition leading to soil degradation (e.g., compaction and contamination) (Peres et al., 2016; Santos et al., 2017). There are several cases where populations or even species are already extinct in nature and there is a need for reintroduction measures, important for their recovery (Godefroid et al., 2011). Reintroduction aim at placing plant material in a natural area, to increase its survival (Godefroid et al., 2011). The context of occurrence of *L. daveaui* is the major determinant of its susceptibility, joining diverse factors responsible for increasing the threat to this species, namely the fact that it is an endemism, the decline of its habitat (salt marshes) and its localized distribution. Thus, a study associated with the reintroduction of this species purposes to increase its vegetative and reproductive success, so that its conservation in the natural environment is reached and its distribution extended.

This study focuses on harnessing underused soils through Technosols construction and saline water irrigation to restore *L. daveaui* declining populations that face natural and anthropogenic environmental problems. Specific goals were to a) determine the nutrient availability of the salt marsh sediment; b) evaluate levels of salinity of local water sources; and (4) perform a small-scale evaluation of the growth and development of this species in different substrates: local sediment (SED), commercial substrate (SUB) and Technosol (TEC) irrigated with saline water.

2. Materials and Methods

The study area is located in Sobralinho, Alverca do Ribatejo, Vila Franca de Xira Municipal area, on the right bank of the river Tagus. Adjacent to the site are several evidences of human activity, surrounded by industrial complexes. As materials for this study, SED was collected in the area, air-dried and sieved (< 5 mm). To produce a TEC these sediments and a mixture of low value organic/inorganic wastes as amendments were used: sludge from treatment of brewery wastewater (15%), waste kieselguhr from breweries (5%), sand (30%), limestone (2 mm < Ø < 5mm; 20%) and residual biomass obtained from pruning (30%). For SED, SUB, TEC and sludges, the pH, electrical conductivity (EC), total N (Kjeldahl), extractable P and K, and macro and micronutrients were analysed (Póvoas and Barral,1992). The substrates were kept at 70% of their maximum water retention capacity for 28 days. Water from the Tagus River (in Vila Franca de Xira), which periodically floods the study area, was collected in a well located in the place, which connects to the river subjected to the influence of high and low tides, and analyzed for chlorides, hydrogenocarbonates, macronutrients, pH and EC. Seeds of *L. daveaui* were collected in Samouco salterns complex and germinated in Petri dishes containing filter paper saturated with distilled water, and exposed in a controlled chamber (Rumed), under 20 – 25 ºC with a 16 h light and 8 h dark photoperiod. The seedlings were transplanted to the different substrates irrigated with distilled water and with water collected in Vila de Franca de Xira Estuary (Fig.1). In these same individuals, indexes such as PRI (Photochemical Reflectance

Index) and NDVI (Normalized Difference Vegetation Index) with portable chlorophyll meters (PSI) were evaluated in three representative leaves as indicators of photosynthetic activity. Four measurements of these indices corresponding to a reference measurement of individuals' representative of the transplanted individuals (T0), after 10 days (T1), 28 days (T2) and 67 days (T3) of the beginning of the different irrigations tests were performed. Morphometric parameters were also determined for all individuals, namely number of leaves, leaf length and leaf width. Data were analyzed with Rstudio 3.6.0 software, using ANOVA tests followed by Tukey tests, considering a level of significance of 0.05.

Fig. 1 – Schematic representation of microcosm with three substrates: SUB (commercial substrate), SED (local sediment), and TEC (Technosol) irrigated with deionised water or salty water (Vila Franca de Xira water) after the seedlings transplantation.

3. Results

Results showed that the TEC contributed to improve the structure and proprieties of sediments. The SED and TEC presented similar values of pH (~8) and EC (~6 dS/m) but TEC showed an increase of 39% C, 46% N, 100% P and 90% K when compared with sediment. The SUB showed the value of C (35%), N (196%) and K (40%) even higher than TEC but a low P concentration (42% of TEC). This justifies the results obtained in plants growth parameters, where a pronounced difference between the plants of the Technosol and the sediment was found.

The estuarine water showed a pH~8, CE~26,82 dS/m and richness of Na, Mg, Ca with a NaCl concentration equivalent to approximately 90 mM. The growth and development assay in microcosms revealed that in general, the plants grown in the Technosol presented higher values of NDVI and PRI ($P < 0.001$) over time as well as a greater uniformity between values obtained in the groups of individuals submitted to different irrigation waters. By contrast, the commercial substrate showed the lowest values, reflecting a poorer physiological state of the individuals cultivated under these conditions. Considering all values of the growth parameters evaluated, they varied during the experiments ($P < 0.001$) except leaf length ($P < 0.1$). The number of leaves was significantly different between individuals of different substrates ($P < 0.001$). Within each substrate, significant values different between irrigations were only detected in the Technossol. For the parameters measured, the highest values obtained corresponded to the growth in the Technosol, namely the number of leaves and leaf length.

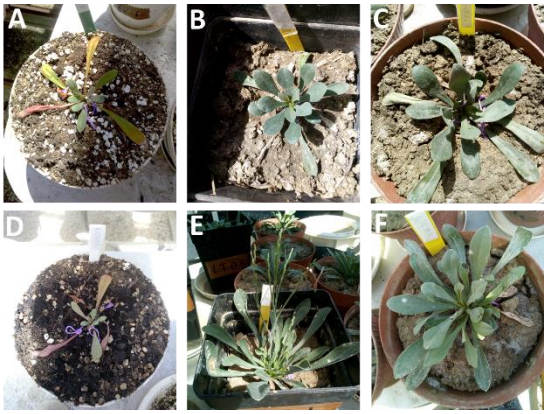


Fig. 2 – The *L. daveaui* species three months after the transplantation in: A – commercial substrate irrigated with salty water, B- Tecnosolo irrigated with salty water, C-Sediment irrigated with salty water, D-commercial substrate irrigated with deionised water, E- Tecnosolo irrigated with deionised water, F-Sediment irrigated with deionised water

It can be concluded that *L. daveaui* prefers substrates associated with sediment and Technosol, although it had a more

pronounced growth in Technosols. Regarding its preference for the type of irrigation water, this species is facultative as it was able to achieve a uniform growth level on any substrate irrigated with deionised water or salty water from Vila Franca de Xira estuary (Fig. 2).

In this way, the reintroduction of this species in Tagus estuary sediments is favoured if it is carried out in Technosols constructed from the sediment and organic and inorganic residues that allow improving the characteristics of the sediment.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (www.fct.pt/) através do projecto PTDC/AGRPRO/4285/2014, e das bolsas BPD/UID/AGR/04129/2013 e SFRH/BD/130256/2017 atribuidas a Ana D. Caperta e Ana Cortinhas, respectvamente. Este projecto teve ainda o apoio da Camâra Municipal de Vila Franca de Xira e da Central de Cervejas e Bebidas, S. A. (SCC), Portugal

References

Beltran, J. M., Manzur, C. L., 2005. Overview of salinity problems in the world and FAO strategies to address the problem. Proceedings of the International Salinity Forum. 2005:311–313.

Godefroid, S., Piazza, C., Rossi, G., Buord, S., Stevens, A. D., Aguraiuja, R., and Johnson, I, 2011. How successful are plant species reintroductions?. Biol. Conserv. 144(2), 672-682.

Gonçalves, M. C., Martins, J. C., and Ramos, T. B. (2015). A salinização do solo em Portugal: Causas, extensão e soluções [Soil salinization in Portugal: Causes, extension and solutions]. Revista de Ciências Agrárias, 38(4): 574-586.

IUSS Working Group, 2014. World reference base for soil resources 2014 international soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. FAO, Rome.

Peres, S., Magalhães, M. C. F., Abreu, M. M., Leitão, S., Santos, A., and Cerejeira, M. J., 2016. Interaction of contaminated sediment from a salt marsh with estuarine water: evaluation by leaching and ecotoxicity assays and salts from leachate evaporation. J Soils Sediments 16(5): 1612-1624.

Póvoas, I., Barral, M.F., 1992. Métodos de Análise de Solos. Comunicações do Instituto de Investigação Científica Tropical., in: Série de Ciências Agrárias. Instituto de Investigação Científica Tropical, Lisbon.

Santos, E. S., Salazar, M., Mendes, S., Lopes, M., Pacheco, J., and Marques, D., 2017. Rehabilitation of abandoned areas from a Mediterranean nature reserve by Salicornia crop: Influence of the salinity and shading. Arid Land Research and Management, 31(1): 29-45

Yensen, N.P., 2008. Halophyte uses for the twenty-first century. In: Khan MA, Weber DJ, (Eds). Ecophysiology of high salinity tolerant plants, 367-396.

Caracterização da contaminação dos solos da envolvente da escombreira da antiga mina de carvão de São Pedro da Cova

Characterization of soil contamination surrounding the old São Pedro da Cova coal mine wastepile

Santos, P.[1]*, Espinha Marques, J.[1,2], Ribeiro, J.[2,3], Rocha, J.[1], Flores, D.[1,2]

[1] Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
[2] Instituto de Ciências da Terra – Pólo do Porto
[3] Departamento de Ciências da Terra, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra
* patricia.santos@fc.up.pt

Resumo: A mina de carvão de São Pedro da Cova laborou entre 1795 e 1972, tendo produzido como parte do seu passivo ambiental uma escombreira com cerca de 28 000 m^2, que tem sofrido fenómenos de autocombustão de modo continuado desde 2005. A autocombustão poderá contribuir para a disseminação de material particulado por acção do vento, que a somar à lixiviação dos materiais da escombreira por exposição aos fatores atmosféricos, poderá contribuir para o agravamento da contaminação na sua envolvente. Com vista à caracterização da contaminação dos solos nas imediações da escombreira, foram recolhidas 50 amostras de solo, ao longo de uma malha regular, tendo-se procedido a análises geoquímicas multielementares por ICP-MS e posterior comparação com os valores de referência para solos de uso agricola sugeridos pela Agência Portuguesa do Ambiente. Verificou-se que os solos próximos da escombreira, em grande percentagem superam os valores limite previstos para alguns elementos, de destacar o Sb, Ba, U, As, V, Be, Cr, Mo, Pb e Se, quer a montante, quer a jusante da escombreira, indicando uma forte contaminação antropogénica, possivelmente potenciada pela disseminação de contaminantes a partir da escombreira de carvão adjacente, quer por lixiviação, quer por via aérea.

Palavras-chave: Solo, Contaminação, Escombreira, Carvão

Abstract: São Pedro da Cova Coal Mine was active between 1795 and 1972, having produced a wastepile with approximately 28 000 m^2, that has been suffering from continuous autocombustion phenomena since 2005. Autocombustion may leed to the dissemination of particulate material by wind action, that adding up to the leaching of the wastepile materials due to atmospheric influence, may contribute to the increasing contamination on its surroundings. In order to characterize the soil contamination near the wastepile, 50 soil samples were collected along a regular mesh. Multi-elemental geochemical analyzes were performed by ICP-MS and were subsequently compared with the reference values for agricultural soils use, as per suggested by Agência Portuguesa do Ambiente (the Portuguese Environmental Agency). This study shows that several elements, with particular emphasis Sb, Ba, U, As, V, Be, Cr, Mo, Pb and Se, from the soils collected around the wastepile exceeded the threshold values proposed, both upstream and downstream of the wastepile, indicating a strong anthropogenic contamination, possibly enhanced by leaching and aereal contaminants dispersion from the adjacent coal wastepile.

Keywords: Soil, Contamination, Waste Pile, Coal

1. Introdução

A escombreira da antiga mina de carvão de São Pedro da Cova localiza-se em Gondomar (Porto). Ocupa uma área aproximada de 28 000 m^2 e está situada próximo do centro urbano de São Pedro da Cova, apenas a escassos metros de infraestruturas sociais. Esta escombreira entrou em autocombustão em 2005, após um incêndio que se propagou sobre a sua superfície e permitu a ignição, mantendo-se activa até aos dias de hoje, sendo visível a degradação da vegetação, erosão e transporte dos materiais depositados, bem como a libertação de gases.

Os fogos associados a depósitos de carvão constituem um sério problema ambiental e uma ameaça à saúde humana, para além do consumo do recurso energético, podendo causar subsidência, emissão de gases de efeito estufa e de compostos orgânicos voláteis, incluindo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; assim como gerar minerais de neoformação e a emissão de matéria particulada para a atmosfera (Bell *et al*. 2001; Finkelman 2004).

A autocombustão de escombreiras resultantes da exploração de carvão constitui uma fonte de poluentes que podem ser emitidos e lixiviados para o meio ambiente. Os fenómenos de autocombustão em escombreiras, nomeadamente na Bacia Carbonífera do Douro têm sido alvo de estudos (Ribeiro *et al*. 2010, 2011, 2012, 2015) com vista à caracterização não só dos materiais depositados não afectados por combustão, mas também dos materiais da escombreira que arderam.

1.1. Enquadramento Geológico

A área de estudo encontra-se sobre a Bacia Carbonífera do Douro, possuí um claro alinhamento NW-SE, acompanhando o rebordo do flanco ocidental do Anticlinal de Valongo. Possuí um comprimento aproximado de 53 km e uma espessura variável entre os 30 a 250 m (Pinto de Jesus, 2001).

Estratigraficamente afloram formações com idades compreendidas entre o Precâmbrico e/ou Câmbrico, Ordovícico, Silúrico, Devónico e Carbonífero (Fig. 1). O Carbonífero apresenta-se depositado em bacias límnicas, iniciando-se por uma brecha de base, seguidos de xistos fossilíferos, siltitos e arenitos, encontrando-se ao longo desta sequência intercalações de conglomerados e carvões (Medeiros et al, 1981).

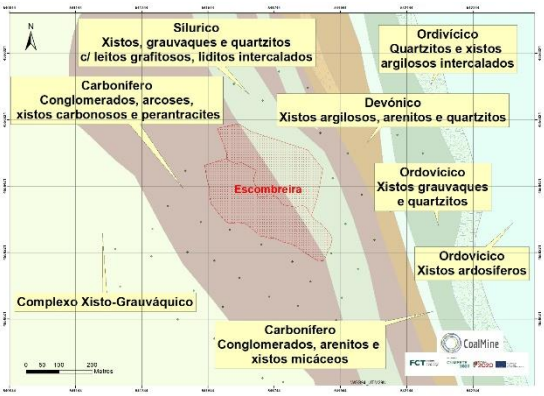


Fig. 1 – Enquadramento geológico da área de estudo.

2. Amostragem e Metodologias

Foram recolhidas 50 amostras de solo ao longo de uma malha regular, com espaçamento de 100 m entre amostras, cobrindo uma área com cerca de 480 000 m^2. A amostragem foi orientada NE-SW de acordo com o desenvolvimento da principal bacia de drenagem, a sudoeste da escombreira e considerando a orientação preferencial do vento (nordeste). Incidiu sobre os solos da envolvente da escombreira, de acordo com a disposição representada na Figura 2.

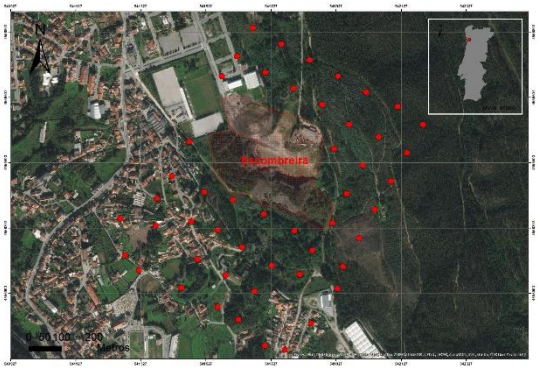


Fig. 2 – Localização dos pontos de amostragem de solos.

Foram realizadas análises químicas por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS), em laboratório

acreditado, a fim de determinar a composição geoquímica dos solos estudados com a finalidade de caracterizar a sua contaminação.
Os resultados analíticos foram comparados com os valores de referência para solos contaminados em locais ambientalmente sensíveis (uma vez que a área se localiza ao longo do limite da Rede Natura 2000) disponibilizados pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA, 2019).

3. Resultados e Discussão

Os principais resultados encontram-se resumidos na tabela 1, onde se comparam os resultados analíticos máximos e mínimos para 17 elementos com os respectivos valores limite propostos pela APA para solos agrícolas.

Tab. 1 – Valores máximos e mínimos (mg/kg) dos elementos com concentração acima dos valores de referênica da APA nos solos analisados.

	Valor de Referência APA (uso agrícola)	Min	Máx
Sb	1,00	1,23	46,67
As	11,00	6,30	62,80
Ba	210,00	256,00	1489,00
Be	2,50	1,00	8,00
Cd	1,00	0,01	0,56
Pb	45,00	18,10	163,79
Co	19,00	0,60	32,60
Cu	62,00	11,20	351,60
Cr	67,00	15,00	209,00
Mo	2,00	0,49	6,03
Ni	37,00	6,60	114,60
Ag	0,50	0,01	1,45
Se	1,20	0,15	2,50
Ta	1,00	0,20	1,60
U	1,90	2,20	11,00
V	86,00	22,00	165,00
Zn	290,00	19,10	303,10

A área de estudo possuí uma ocupação essencialmente florestal e agrícola. A Figura 3 representa a percentagem de amostras de solo que ultrapassam os limites propostos pela APA para uso agrícola e que estarão, portanto, contaminadas nos elementos referidos. Da análise da figura é possível constatar que existe uma grande percentagem de amostras com teores acima dos valores de referência previstos.
Todas as amostras de solo apresentaram contaminação em Sb, podendo variar entre 1,23 mg/kg e 46,67 mg/kg (concentração máxima 46 vezes superior ao limite), em Ba, com teores que variam entre 256,00 mg/kg e 1489,00 mg/kg (concentração máxima 7 vezes superior ao limite) e em U, com teores que variam entre 2,20 mg/kg e 11,00 mg/kg (concentração máxima 7 vezes superior ao limite). Deve-se salientar ainda que 94% das amostras apresentaram contaminação em As, com valores que podem atingir os 62,80 mg/kg (concentração máxima 6 vezes superior ao limite). Ainda de acordo com os valores de referência da APA, 74% das amostras apresentam contaminação em V, 68% em Be, 62% em Cr e 42% em Mo e Pb e 30% das amostras apresentam-se acima dos valores de referência para o Se.

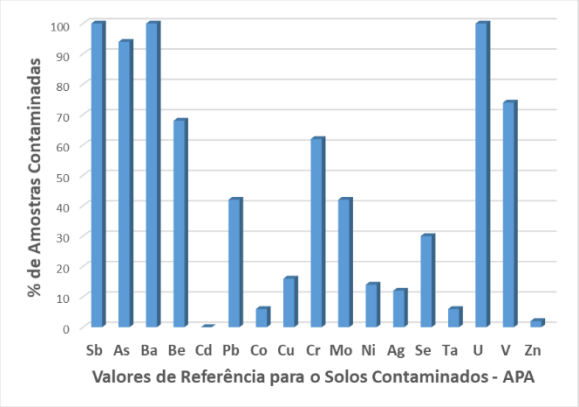


Fig. 3 – Percentagem de amostras de solo contaminado na envolvência da escombreira da Mina de São Pedro da Cova.

Apenas 2% das amostras apresentaram contaminação em Zn, 6% em Co e Ta, 12% em Ag, 14% em Ni e 16% em Cu. Não houve registo de teores de Cd acima dos valores de referência previstos pela APA.
Foram realizadas análises de *clusters* com a finalidade de identificar os grupos de variáveis com características semelhantes, utilizando-se para isso uma análise de *clusters* (modo R), por método de Ward e utilizando como medida de similaridade a relação 1 - Pearson r, para as 17 variáveis analisadas que constam da tabela de valores de referência da APA (acrescentando o Fe e o Al).

A Figura 4 representa o dendograma obtido para análise hierárquica de *clusters*, sendo notório um agrupamento das variavéis em dois clusters principais.

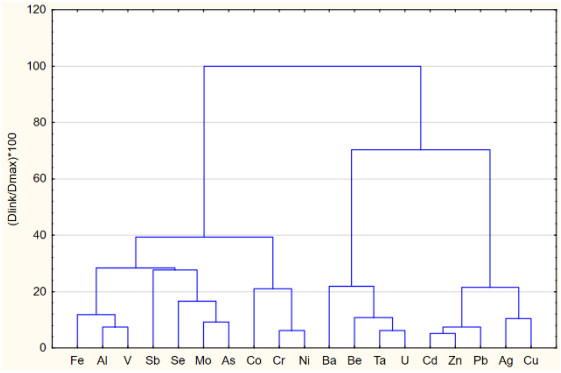


Fig. 4 – Dendograma obtido para análise hierárquica de *clusters*.

Um primeiro cluster, possivelmente associado à fracção residual detrítica, onde se incluem os aluminosilicatos, incluí as variáveis Fe, Al, V, Sb, Se, Mo, As, Co, Cr, Ni. O As e o Sb apresentam um comportamento semelhante a elementos tipicamente associados à facção detrítica, separando-se de outros elementos calcófilos como o Cu, Pb, Zn, Cd e Ag, que se encontram agrupados no segundo *cluster*. Julga-se que este facto possa dever-se a uma tendência de background regional mais elevada em As e Sb, uma vez que o Anticlinal de Valongo (onde se insere a área de estudo) é reconhecido pela ocorrência e mineração de ouro (associado à pirite e arsenopirite) e de antimónio. O segundo *cluster* inclui as variáveis Ba, Be, Ta, U, Cd, Zn, Pb, Ag e Cu. Neste *cluster* é visível uma fração correspondente a sulfuretos composta por Cd, Zn, Pb, Ag e Cu, possivelmente provenientes de pequenos veios e filonetes, ricos em galena e esfalerite, previamente existentes.

4. Considerações Finais

A análise preliminar dos resultados analíticos dos solos recolhidos na envolvente da escombreira da Mina de São Pedro da Cova permitiu perceber que estes se encontram contaminados em vários elementos, incluindo metais pesados, o que poderá implicar riscos para a saúde pública. A análise hierárquica de *clusters* permitiu identificar dois *clusters* principais, que poderão representar a fração detrítica, bem como uma segunda fração onde se incluem alguns metais como o Cd, Zn, Pb, Ag e Cu. Estão em curso estudos com vista à análise da distribuição espacial dos diferentes elementos.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, através do projeto CoalMine POCI-01-0145-FEDER-030138, 02-SAICT-2017 e por financiamento FEDER através do programa COMPETE 2020.

Referencias

APA, 2019. Solos Contaminados – Guia Técnico, Valores de Referência para o Solo. Agência Portuguesa do Ambiente, 73 pp.

Bell, F.G., Bullock, S.E.T., Halbich, T.F.J., Lindsay, P., 2001. Environmental Impacts associated with an abandoned mine in the Witbank Coalfield, South Africa. International Journal of Coal Geology 45, 195-216.

Finkelman, R.B., 2004. Potential health impacts of burning coal beds and waste banks. International Journal of Coal Geology 51, 19-24.

Medeiros, A., Pereira, E., Moreira, A., 1980. Notícia explicative da folha 9-D (Penafiel) da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 47 pp.

Pinto de Jesus, A., 2001. A Génese e evolução da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal); um modelo. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 232 pp.

Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Flores D., 2010. Burning of coal waste piles from Douro Coalfield (Portugal): Petrological, geochemical and mineralogical characterization. International Journal of Coal Geology 81, 359-372.

Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Pinto de Jesus, A., Flores, D., 2011. Petrographic and geochemical characterization of coal waste piles from Douro Coalfield. International Journal of Coal Geology 87, 226-236

Ribeiro, J., Silva, T.F., Mendonça Filho, J.G., Flores, D., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in burning and non-burning coal waste material. Journal of Hazardous Materials 199-200, 105-110.

Ribeiro, J., Sant'Ovaia, H., Gomes, C., Ward, C., Flores, D., 2015. Mineralogy and magnetic parameters of materials resulting from mining and consumption of coal from Douro Coalfield (NW Portugal). In: Stracher, G. B., Prakash, A., Sokol E.V. (Eds.), Coal and Peat Fires: A Global Perspective. Elsevier. Volume 3: Case Studies - Coal Fires, pp. 493-507.

Deposição atmosférica de poeira e níveis de elementos traço numa cidade industrial com clima Mediterrânico

Atmospheric dust deposition and levels of trace elements in an industrial city with a Mediterranean climate

Oliveira, R.[1], Rangel, M.J. [1], Noack, Y. [2], Gomes, E. [3], Costa, J.J. [4], Cabral Pinto, M. [1,5], Rocha, F. [1,5], Santos, J.F. [1,5], Antunes, M. [6], Marinho Reis, P. [5,6]*

[1] Departmento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[2] Aix Marseille Université, CNRS, IRD, INRA, Coll France, CEREGE, Aix-en-Provence, France
[3] Centro de Investigação da Terra e do Espaço da Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, 3030-790 Coimbra, Portugal
[4] ADAI-LAETA, Department of Mechanical Engineering, University of Coimbra, Rua Luis Reis Santos, 3030-788 Coimbra, Portugal
[5] GEOBIOTEC, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[6] Instituto de Ciências da Terra, Polo da Universidade do Minho, Departamento de Ciências da Terra, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal
* pmarinho@dct.uminho.pt

Resumo: Este estudo foi realizado para examinar a influência de um complexo industrial, e o elevado volume de tráfego associado, na deposição de poeira atmosférica numa cidade com clima mediterrâneo. O dispositivo comumente utilizado para recolher a deposição atmosférica total consiste num sistema composto por um funil ligado a uma garrafa coletora. Dois sistemas foram colocados nas áreas exteriores de duas escolas (Escola Básica Visconde de Salreu e Escola Secundária de Estarreja) localizadas poucos quilómetros a sul do complexo industrial de Estarreja. A recolha de amostras foi realizada mensalmente de maio de 2018 a setembro de 2018. Nas amostras solúveis não tratadas foi determinada a condutividade elétrica bem como a concentração de alguns aniões por cromatografia iónica. O teor de elementos traço nas frações solúvel e insolúvel da deposição atmosférica de poeiras foi determinado por ICP-MS. Os resultados sugerem padrões de variação temporal semelhantes para o fluxo de deposição de cobre e zinco solúvel, e um padrão de variação distinto para fluxo de deposição do zinco insolúvel.

Palavras-chave: poeira atmosférica, deposição atmosférica, elementos potencialmente tóxicos, fracção solúvel, fracção insolúvel

Abstract: This study was performed to examine the influence of an industrial complex, and the high traffic volume associated with it, on the atmospheric dust deposition in a Mediterranean setting. The most frequently used device for collecting total atmospheric wet and dry deposition consists of a funnel connected to a receiving bottle. Two deposition collectors were placed in exterior areas of two schools (Escola Básica Visconde de Salreu and Escola Secundária de Estarreja) located a few km south from the industrial complex of Estarreja. Sample collection was performed from May 2018 to September 2018 on a monthly basis. Soluble untreated samples were analysed for electrical conductivity and anions by ion chromatography.The pseudo-total trace elements content in soluble and insoluble fractions of atmospheric dust deposition were determined by inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP-MS). The results obtained suggest similar temporal variation patterns for the deposition flux of soluble copper and zinc and a distinct variation pattern for the atmospheric deposition of insoluble zinc.

Keywords: airborne dust, atmospheric deposition, potentially toxic elements, soluble fraction, insoluble fraction

1. Introduction

Metal(loid) transfer through the atmosphere is a significant part of the biogeochemical cycle of these elements. There are different host sources of components that strongly affect the composition of airborne dust in the Mediterranean area. There are natural (marine, terrigenous, biological) and anthropogenic sources (industrial, traffic, burning of fossil fuels and biomass, agricultural and mining activities). However, the levels and host sources are difficult to distinguish (Bisquert et al. 2017).Atmospheric elemental pollutants are transported over long distances in very small particles. These particles when aggregated or washed out by rain are called atmospheric deposition, both dry and wet. Dry particle deposition occurs by direct impact or by gravitational settling on land or water surfaces. In wet deposition, ions, aerosols and gases are dissolved or suspended in water droplets or ice crystals. Besides such long-range transportation processes, considerable dry and wet depositions also occur locally. Since metal(loid)s usually present high toxicity and high lability in atmospheric particulate matter, their monitoring is important. This study was performed to examine the influence of an industrial complex, and the high traffic volume associated with it, on the atmospheric dust deposition in a Mediterranean setting.

2. Methods

2.1. The study area

Estarreja is a coastal municipality located in the centre of Portugal that extends over an area of 108.2 km^2 and has an estimated resident population of 26997 inhabitants (CCDR 2011).The climate is Mediterranean temperate (type Csb according to the Koppen–Geiger climate classification system), characterised by dry and warm summers, with an average annual temperature of 15.5ºC and an average annual relative humidity of 78%. In 2018, the wind has blown predominantly from NW, with an average velocity of 0.2 to 0.4 m s^{-1}. The geology is characterised by the predominance of Quaternary sands and clays deposited in dune, beach and lagoon environments. The municipality encompasses one of the most important industrial complexes of the country, known as the chemical complex of Estarreja (CCE). Since the 1950s, the complex has produced a variety of organic and inorganic compounds, such as fertilizers from sulphide ores, nitric acid, aniline, nitrobenzene, chlorate compounds from rock salt, polyurethanes and others (Marinho Reis et al. 2018). Data available for the study area from the QualAr database, the Portuguese online database for air quality monitoring, show that during sample collection, only NOx, levels (daily average) were occasionally above the 25 µg m^{-3} limit value established by the European Commission (EC) 2008/50 Framework Directive for air quality parameters and pollutants. Other monitored air pollutants such as sulphur dioxide (SO_2) and nitrogen dioxide (NO_2), ozone (O_3), PM_{10} and $PM_{2.5}$ were below the legislated limits.

2.2. Sampling

The most frequently used device for collecting total atmospheric wet and dry deposition consists of a funnel connected to a receiving bottle. When aerosol deposition settles on the funnel wall, they adhere easily and accumulate on its walls and are then transferred to the bottle during a rain event or by rinsing the funnel at the end of each collection period (Azimi et al., 2003).Two deposition collectors (a and b, Fig. 1) were placed in exterior areas of two schools (Escola Básica Visconde de Salreu and Escola Secundária de Estarreja) located a few km south from the industrial complex of Estarreja. The two sites were selected specifically to assess the impact of anthropogenic activities on this urban area. Sample collection was performed from May 2018 to September 2018 on a monthly basis.

2.3. Samples processing and analysis

After one month in place, the sampling systems were replaced with new ones and later transported to the laboratory for processing. Soluble untreated samples were analysed for electrical conductivity (dS/m) and anions (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) by ion chromatography. The pseudo-total trace elements content in the insoluble fraction was determined through an acid digestion in

a hot plate. One blank sample was prepared using the same agents and quantities in each batch. In the case of the soluble fraction, trace elements assessment was made directly from the acidified aliquot. Concentrations of Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Zn, and Zr were determined by inductively coupled plasma - mass spectrometry (Perkin Elmer Nexlon 300 X). The data used in this study report to the average values obtained from the two bottles used in the sampling system.

Fig. 1 – Sampling system composed of a funnel connected to a bottle (systems a and b), used to collect total atmospheric wet and dry deposition.

3. Results and discussion

3.1. Total dust deposition

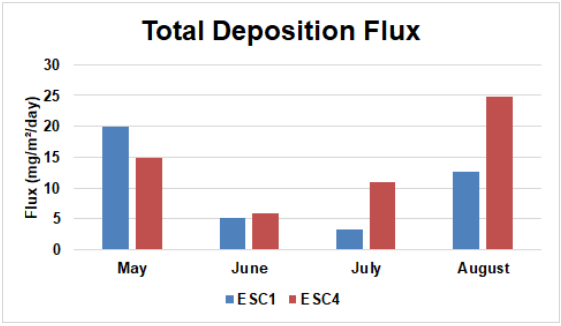


Fig. 2 – Variation in total dust deposition in the study area from May to August of 2018.

The flux of particle deposition registered in the study area ranged from 3.33 to 24.87 mg m^{-2} day^{-1}. The sampling station that registered greater deposition flux from May to August 2018 was Escola Básica Visconde de Salreu, in August (24.84 mg m^{-2} day^{-1}). The lowest deposition flux occurred in Escola Secundária de Estarreja, in July. During the monitoring period, both schools showed a similar trend, with a marked decrease in the deposition flux during the months of June and July (Fig. 2).

3.2. Trace elements deposition

Table 1 shows summary statistics for concentrations of total atmospheric deposition for the elements under study.

Tab. 1 – Descriptive statistics for total atmospheric deposition of the chemical elements under study, expressed as µg m^{-2} day^{-1}.

	mimum	median	maximum	mean	std
Al	43.616	87.277	483.397	127.210	147.234
As	0.085	0.210	0.392	0.218	0.117
Cd	0.002	0.006	0.016	0.007	0.005
Co	0.018	0.063	0.165	0.071	0.051
Cr	0.167	0.263	0.765	0.357	0.219
Cu	2.577	7.233	17.141	8.379	5.317
Fe	9.878	69.105	389.047	100.087	121.063
Ga	0.007	0.022	0.148	0.039	0.045
Mn	1.334	2.265	7.096	3.271	2.223
Mo	0.029	0.063	0.084	0.056	0.021
Ni	0.895	2.314	7.069	2.986	2.213
Pb	0.208	0.420	0.859	0.442	0.206
Sb	0.046	0.093	0.195	0.101	0.056
Sn	0.039	0.091	0.493	0.148	0.148
Ti	0.207	1.842	6.114	2.236	1.970
V	0.117	0.208	0.765	0.289	0.207
Zn	5.858	13.214	40.195	17.039	12.074

From the major elements, Al shows the higher and Ti the lower concentration of atmospheric deposition. For trace elements, Zn and Cu are the potentially toxic elements (PTEs) with more elevated deposition fluxes. Elements that were found mainly in insoluble phases include Al, Fe, Ga, Pb, Sn, and Ti. Trace elements such as As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Sb, V, and Zn, are in the dust mainly associated with soluble phases. Given that Zn and Cu have elevated deposition fluxes, and that the most important contribution comes from soluble phases, it was decided to study these two PTEs with further detail.The flux of particle deposition is higher for Zn (0.99 - 34.48 µg m^{-2} day^{-1}) than for Cu (0.03 – 11.98 µg m^{-2} day^{-1}), both in insoluble and soluble phases. These PTEs are mainly associated with the soluble phase, except in May for Zn and August for Cu. This variation is similar in both study areas, suggesting some mobility for these trace elements.

The soluble fraction deposition variation pattern during the monitoring period is similar for the two PTEs, showing a marked decrease in June followed by a slight increase in the months of July and August. A

distinct result was obtained for the insoluble fraction of the two elements. Insoluble Cu shows a higher deposition flux in May, which is in agreement with a higher deposition flux of soluble Cu (Fig. 3) and an elevated total dust deposition flux in both schools (Fig. 2). This result suggests that the event associated with a more elevated total dust deposition in May was characterised by elevated Zn and Cu deposition, in both soluble and insoluble forms. However, the event associated with a more elevated total dust deposition in August, especially in Esc 4 (Escola Básica Visconde de Salreu), was characterised by an elevated deposition flux of insoluble Zn (Fig. 4) and soluble Cu (Fig.3).

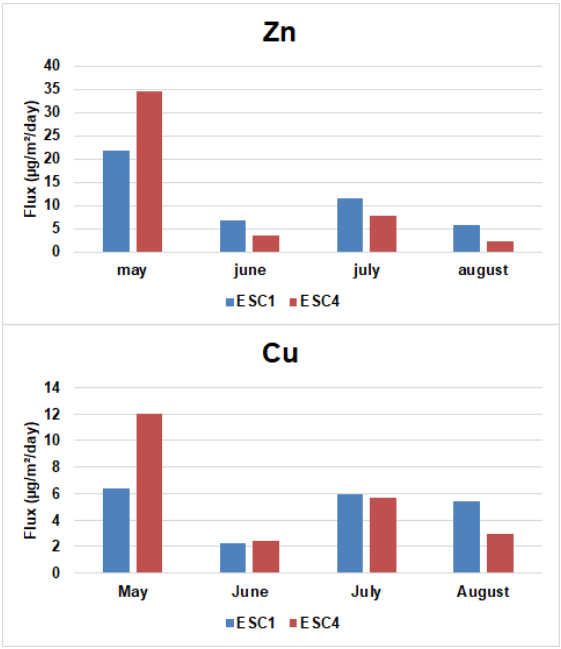


Fig. 3 – Variation is soluble Zn and Cu deposition in the study area from May to August 2018.

4. Conclusions

The results suggest that total dust deposition in May was more influenced by atmospheric aerosols while in August it seems associated mostly with atmospheric dust.

Acknowledgments

This work is co-funded by the European Union through the European Regional Development Fund, based on COMPETE 2020 (Programa Operacional da Competitividade e Internacionalização), project ICT (UID/GEO/04683/2019) with reference POCI-01-0145-FEDER-007690, project GeoBioTec (UID/GEO/04035/2019) and national funds provided by Fundação para a Ciência e Tecnologia

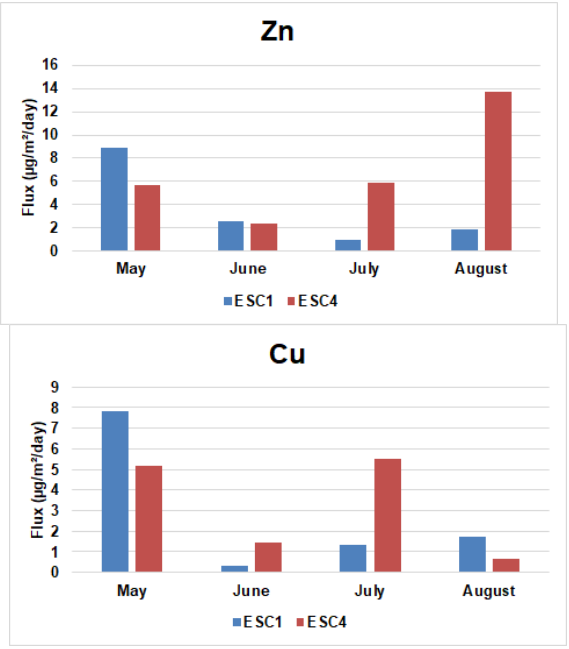


Fig. 4 – Variation is insoluble Zn and Cu deposition in the study area from May to August 2018.

References

Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R., Colin, J.L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. Sci Total Environ. 308(1–3), 247–56.

Bisquert, D.S., Castejon, J.M.P., Fernández, G.G., 2017. The Impact of atmospheric dust deposition and trace elements levels on the villages surrounding the former mining areas in a semi-arid environment (SE Spain). Atmos Environ.;152, 256–69.

CCDR, 2011, DATACENTRO, Informação para a região, http://datacentro.ccdrc.pt/, accessed on January 2019.

Figueiredo, M.L., Monteiro, A., Lopes, M., Ferreira, J., and Borrego, C. 2013. Air quality assessment of Estarreja, an urban industrialized area, in a coastal region of Portugal, Environ. Monit. Assess., 185(7), 5847–5860.

Marinho Reis, A.P., Cave, M., Sousa, A.J., Wragg, J., Rangel, M.J., Oliveira, A.R., et al. 2018. Lead and zinc concentrations in household dust and toenails of the residents (Estarreja, Portugal): a source-pathway-fate model. Environ Sci Process Impacts, 20(9),1210–24.

Análisis de la contaminación por metal(oid)es en los sedimentos del río Grande (embalse del Rumblar, Jaén)

Assesment of metal(loid) pollution in sediments of the Grande River (Rumblar reservoir, Jaen)

Mendoza, R.[1], Campos, M.J. [1], Hidalgo, M.C.[1]*, De la Torre, M.J. [1], Martínez, J. [2], Rey, J.[1]

[1] Departamento de Geología, Universidad de Jaén. Campus Científico-Tecnológico de Linares, Avenida de la Universidad s/n, 23700 Linares (España)
[2] Departamento de Ingeniería Mecánica y Minera, Universidad de Jaén. Campus Científico-Tecnológico de Linares, Avenida de la Universidad s/n, 23700 Linares (España)
* chidalgo@ujaen.es

Resumen: El distrito metalogénico de La Carolina (Jaén) se caracteriza por la presencia de mineralizaciones filonianas de galena, acompañada de esfalerita, calcopirita y barita. Los drenajes mineros, las escombreras y las presas de lodos asociadas a las minas abandonadas son fuentes potenciales de contaminación por metal(oid)es. Esta zona minera se localiza en la cabecera del embalse del Rumblar, en las subcuencas de los ríos Grande y Renegadero. Se han seleccionado 32 puntos de muestreo distribuidos a lo largo de estos cauces para analizar elementos traza en sedimentos del lecho vivo y de la llanura de inundación. Los contenidos más elevados en estos sedimentos de cauce corresponden a Fe (31,855-60,090 mg kg^{-1}), Ba (375-12,480 mg kg^{-1}), Pb (250-11,195 mg kg^{-1}) y Zn (115-2,440 mg kg^{-1}). También aparecen altas concentraciones en As (hasta 440 mg kg^{-1}), que se asocian a los drenajes mineros que vierten en la cuenca alta. Según la normativa vigente en Andalucía, la mayoría de los sedimentos presentan contenidos en As, V y Pb que superan los niveles de referencia para suelos no contaminados.

Palabras clave: metal(oid)es, sedimentos, minería de sulfuros, embalse del Rumblar

Abstract: The metallogenic district of La Carolina (Jaen) consists of vein deposits of galena, accompanied by sphalerite, chalcopyrite and barite. Mine drainages, spoil heaps and tailings impoundments, associated to the abandoned mines, constitute potential sources of pollution by metal(loid)s. This mining area is located in the watershed of the Rumblar reservoir, in the sub-basins of the Grande and Renegadero Rivers. Channel and flood plain sediments collected in 32 sites along both rivers were analyzed for trace elements. Results indicated that Fe (31,855-60,090 mg kg^{-1}), Ba (375-12,480 mg kg^{-1}), Pb (250-11,195 mg kg^{-1}), and Zn (115-2,440 mg kg^{-1}) are dominant within the stream sediments. High concentrations of As (up to 440 mg kg^{-1}) were also identified, which were associated with mine adits discharging in the catchment area. According to the guidelines established by the Andalusian government, most of the samples present As, V, and Pb contents higher than the reference levels for non-polluted soils.

Keywords: metal(loid)s, stream sediments, sulphide mining, Rumblar reservoir

1. Introducción

En el distrito minero de La Carolina (Jaén) se ha desarrollado durante siglos una intensa actividad minera asociada a la presencia de yacimientos filonianos de sulfuros de plomo y cobre. Tanto el laboreo mediante minería subterránea como el tratamiento mineralúrgico por gravimetría y flotación producían diferentes rechazos (escombreras de gruesos y finos) que eran depositados en las inmediaciones de las instalaciones sobre los suelos sin ningún tipo de adecuación del emplazamiento y frecuentemente a favor de la ladera (Martínez et al. 2007, 2012; Rey et al. 2013).

La orografía de este sector, de valles y colinas a veces con pendientes pronunciadas y con una red hidrográfica bien desarrollada, favorece la movilización de los rechazos mineros con alto contenido en metales y metaloides hacia las zonas de depósito de la red de drenaje (De la Torre et al. 2010; 2012).

Además, este distrito minero también se caracteriza por la existencia de aguas de mina ligadas a las explotaciones abandonadas de sulfuros polimetálicos. Estas aguas de mina presentan en algunos casos un carácter netamente ácido, con pH de 3.5 a 4, con contenidos en Fe y Mn de varias decenas de mg/L y concentraciones en As, Cd y Mn en las aguas de vertido a cauces que sobrepasan la normativa ambiental vigente (Hidalgo et al. 2010; 2011).

El embalse de abastecimiento del Rumblar (Jaén) recibe las aguas del río Grande y sus afluentes del Renegadero y La Campana, que son los cauces que recogen las aguas del distrito minero de La Carolina. Actualmente, no se dispone de información en cuanto a contenido en metales y semimetales de los sedimentos aportados por los cauces que drenan este distrito minero y que llegan hasta el sector de cola del embalse. Por ello, en este trabajo se ha llevado a cabo un estudio a lo largo de la cuenca del río Grande y de su afluente principal, en dos ambientes geoquímicos, en el lecho vivo y en la llanura de inundación, a fin de cuantificar y caracterizar los contenidos en elementos traza presentes en dichos sedimentos.

2. Material y métodos

Para el estudio se seleccionaron 32 puntos de muestreo, distribuidos a lo largo del cauce del río Grande (muestras 1 a 19, numeradas consecutivamente aguas abajo hasta la cola del embalse) y de su afluente, el río Renegadero (muestras 21 a 33). En cada punto se tomaron dos muestras, una en el lecho del canal y otra en la llanura de inundación, con el fin de comparar la distribución de la contaminación en ambos ambientes sedimentarios. También se incluyó una muestra de sedimento de la orilla del Rumblar, en una localización intermedia entre la cola y la cortina del embalse. En total se obtuvieron 65 muestras en los primeros 20 centímetros de sedimento.

Una vez en laboratorio, se procedió al secado, homogeneizado, cuarteo, tamizado y molienda. Los valores de pH en los sedimentos, así como la granulometría y el contenido en materia orgánica fueron analizados según las normas UNE 10390:2012, UNE 103101:1995 y UNE 103204:1993, respectivamente. Para la determinación de metales totales, las muestras se clasificaron utilizando tamices de PVC con una luz de 2 milímetros. La fracción inferior a dicho tamaño, tras ser molida en mortero de ágata, se analizó mediante fluorescencia portátil de rayos X. Se hicieron tres mediciones de 60 segundos para cada una de las muestras y se calculó el valor medio (US EPA, 1998).

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en los análisis físico-químicos de los sedimentos se presentan resumidos en la Tabla 1. Predominan las sedimentos con pH alcalino y, en general, todas las muestras se caracterizan por un contenido en materia orgánica importante. De los metal(oid)es analizados, Fe (31,855-60,090 mg kg^{-1}), Ba (375-12,480 mg kg^{-1}), Pb (250-11,195 mg kg^{-1}) y Zn (115-2,440 mg kg^{-1}) son los que aparecen en concentraciones más elevadas, tanto en los sedimentos de lecho vivo como en la llanura de inundación, con máximos absolutos asociados a los depósitos de esta última. La Tabla 1 incluye además

Tab. 1 – Resultados obtenidos en los sedimentos estudiados: elementos traza expresados en mg kg^{-1}; CE, conductividad eléctrica en □S cm^{-1}; MO, materia orgánica en %; valores máximo (Max) y mínimo (Min), media (Av), mediana (Med), desviación típica (Dt) y curtosis (C).

	Llanura de inundación					
	Max	Min	Av	Med	Dt	C
As	**440**	<5	**70**	**70**	91	8
Ba	**12480**	475	2723	1820	2325	9
Cr	70	200	130	125	28	1
Cu	**605**	45	106	80	97	24
Fe	60090	36795	44955	44125	4408	3
Pb	**11195**	**1885**	**5832**	**5278**	2166	0
Rb	110	90	98	100	7	-1
Sr	230	40	82	70	38	7
V	**215**	**60**	**169**	**170**	27	8
Zn	2440	730	1182	1120	370	5
CE	801	208	413	346	173	0
pH	7,8	6,0	6,9	6,9	0,4	0
MO	12,7	0,3	3,6	2,7	3,3	2

	Lecho					
	Max	Min	Av	Med	Dt	C
As	**135**	<5	**45**	**60**	45	-1
Ba	**11115**	375	1682	805	2352	11
Cr	245	100	137	132	26	8
Cu	470	0	78	60	76	23
Fe	57710	31855	44973	45255	6725	-1
Pb	**9840**	250	**4560**	**4310**	1901	2
Rb	105	80	94	100	8	-1
Sr	245	40	69	55	45	10
V	**270**	**125**	**169**	**160**	30	3
Zn	2020	115	1000	955	393	1
CE	1968	250	520	406	356	8
pH	7,5	6,0	6,8	6,9	0,4	0
MO	18,1	0,0	3,2	2,2	3,4	11

otros elementos traza para los que la legislación andaluza establece niveles genéricos de referencia (N.G.R., Junta de Andalucía, RD 18/2015), referidos a la concentración que no conlleva riesgo para la salud humana o de los ecosistemas. Se destacan en negrita aquellos contenidos que superan el valor de referencia. Como puede observarse, todos las muestras analizadas presentan concentraciones de Pb y V superiores al N.G.R., con valores por lo general más altos en los sedimentos de llanura de inundación que en los del lecho del cauce. Destaca también el arsénico, ya que se supera la concentración máxima en 36 de las 65 muestras analizadas, con contenidos medios que duplican el N.G.R. en los dos ambientes sedimentarios. En la Figura 1 se presenta la variación del contenido en Pb total de los sedimentos. En los dos cauces aparecen las concentraciones máximas de Pb en sectores de cabecera en los que existen explotaciones mineras

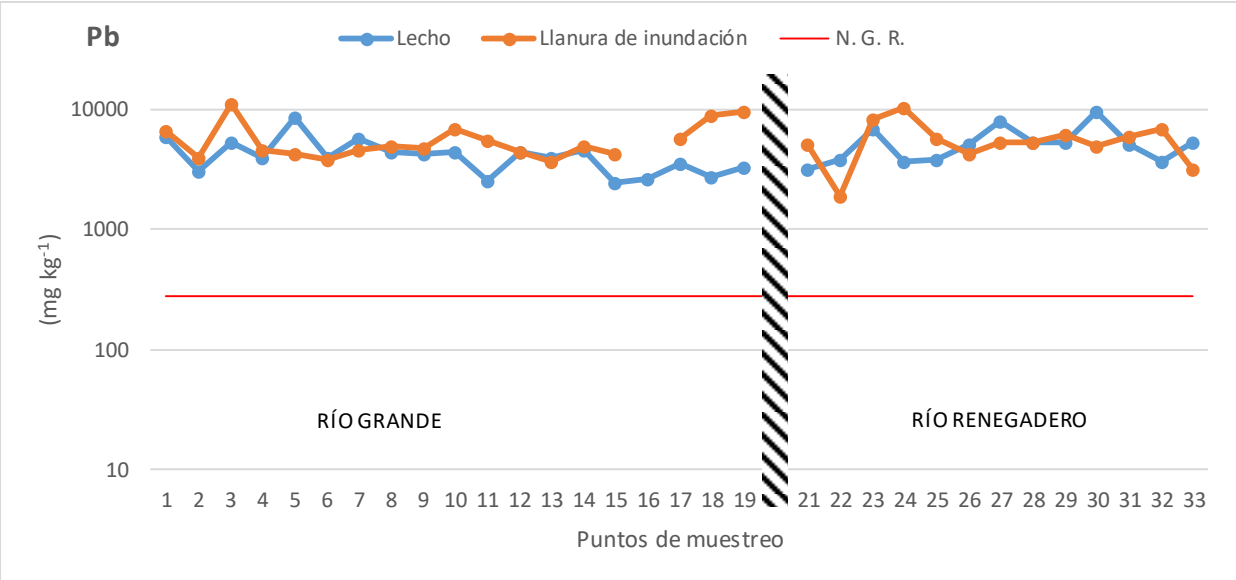


Fig. 1 – Variación del contenido en plomo en los sedimentos de los cauces. N.G.R.: nivel genérico de referencia para suelos (Junta de Andalucía, 2015).

abandonadas. Aunque los valores se mantienen elevados en todo el cauce, se aprecia una ligera tendencia decreciente en el tramo medio del río Grande, aguas abajo de la confluencia del Renegadero. Sin embargo, aparece un aumento muy importante del contenido en Pb de la llanura de inundación (en torno a 10,000 mg kg^{-1}) en el último tramo del cauce principal (puntos 18 y 19), en la zona de depósito que corresponde a la cola del embalse del Rumblar.

Los contenidos en As muestran una distribución similar (Fig. 2).

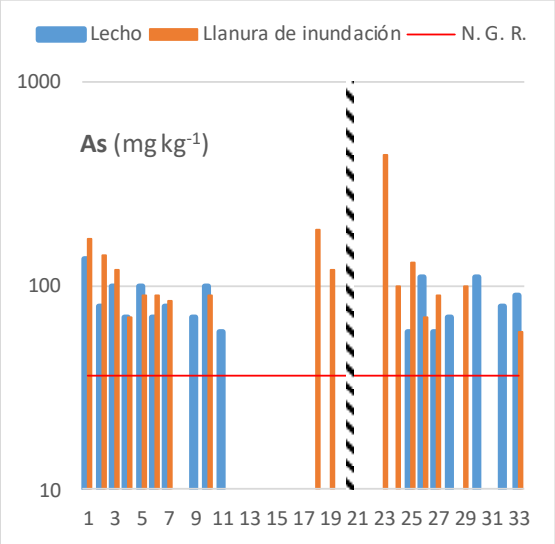


Fig. 2 – Contenido en arsénico en los sedimentos de los ríos Grande (1-19) y Renegadero (21-33).

El nivel de referencia se supera en los tramos aguas arriba de la confluencia de los dos cauces. No se detectan contenidos significativos en As en el tramo medio del cauce principal, pero se obtienen concentraciones superiores a 100 mg kg^{-1} en el tramo bajo del río. Aguas abajo, en los sedimentos muestreados en la orilla del embalse, se obtuvieron valores de 60 mg kg^{-1} para As y 260 mg kg^{-1} para V, por lo que ambos elementos también superan en este punto el nivel de referencia.

4. Conclusiones

Los elementos traza que aparecen en concentraciones más elevadas en los sedimentos de los cauces (Fe, Ba, Pb y Zn) son aquellos asociados a la parágenesis mineral característica del área de estudio. Resulta especialmente significativo el contenido en Pb, con concentraciones que superan el N.G.R. en todas las muestras analizadas. También aparecen contenidos elevados en As (hasta 440 mg kg^{-1}), que se asocian a los drenajes y residuos mineros que se localizan en la cuenca alta. En general, las concentraciones son algo mayores en la llanura de inundación que en los sedimentos del lecho vivo. Según la normativa vigente en Andalucía, la mayoría de los sedimentos presentan contenidos en arsénico, vanadio y plomo que superan los niveles de referencia para suelos no contaminados. Esta afección a la calidad ambiental por concentraciones elevadas en As y V también se identifica en sedimentos del borde del embalse.

Agradecimentos

Este trabajo se ha desarrollado en el marco de un proyecto de investigación financiado por el Instituto de Estudios Giennenses (Convocatoria 2018).

Referencias

De la Torre, M.J., Campos, M.J., Hidalgo, M.C., 2010. Mineralogía de los residuos y precipitados en escombreras del distrito minero de La Carolina. *Macla.* 13, 213-214.

De la Torre, M.J., Hidalgo, M.C., Rey, J., Martínez, J., 2012. Mineralogical characterization of tailing dams: incidence of abandoned mining works on soil pollution (Linares, Jaen). *Geophysical Research Abstracts*.14, 13357-13357.

Hidalgo, M.C., Rey, J., Benavente, J., Martínez, J., 2010. Hydrogechemistry of abandoned Pb sulphide mines: the mining district of La Carolina (southern Spain). *Environ. Earth Sc.* 61, 37-46.

Hidalgo, M.C., Rey, J., Martínez, J., Benavente, J., 2011. Impact of abandoned mining works on surface water quality (the Linares-La Carolina district, Spain). SGEM. 2, 903-910.

Junta de Andalucía, 2015. Decreto 18/2015.

Martínez, J., Llamas, F., De Miguel, E., Rey, J., Hidalgo, M.C. 2007. Determination of the geochemical background in a metal mining site: example of the mining district of Linares (South Spain). *J. Geochem. Exploration.* 94, 19-29.

Martínez, J., Rey, J., Hidalgo, M.C., Benavente, J. 2012. Characterizing abandoned mining dams by geophysical (ERI) and geochemical methods: the Linares-La Carolina District (southern Spain). *Water, Air, & Soil Pollution*. 223, 2955-2968.

Rey, J., Martínez, J., Hidalgo, M.C., Rojas, D., 2013. Heavy metal pollution in the Quaternary Garza basin: a multidisciplinary study of the environmental risks posed by mining (Linares, southern Spain). *Catena*. 110, 234-242.

US EPA, 1998. Method 6200, Field Portable X-ray Fluorescence Analyzer.

Evaluación del grado de afección de las cuencas vertientes receptoras de AMD en la Faja Pirítica Ibérica Española

Evaluation of the degree of affection in watercourses affected by Acid Mine Drainage in the Spanish Iberian Pyrite Belt

Santisteban, M. [1,2*], Grande, J.A. [1,2], Fortes, J.C. [1,2], Dávila, J.M. [1,2], Sarmiento, A.M.[1,2], Córdoba, F.[3], Luís, A.T. [2,4]

[1]Sustainable Mining Engineering Research Group. Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering. Higher Technical School of Engineering, University of Huelva. 21819. Palos de la Frontera, Huelva, Spain.
[2]Department of Water, Mining and Environment, Scientific and Technological Center of Huelva, University of Huelva, 21004 Huelva, Spain
[3]Dpto. Ciencias Integradas. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. 21071 Huelva (España)
[4]GeoBioTec Research Unit – Department of Geosciences, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
* maria.santisteban@dimme.uhu.es

Abstract: The Iberian Pyrite Belt (IPB), in the southwest of Europe, is characterized by high levels of contamination by acid mine drainage (AMD) in a large extent of its river network. In this scenario, it is necessary to characterize the degree of pollution of the mining leachates in the AMD-generating sources as well as of the main receiving watercourses. A map of impact of each basin was developed, based on the model proposed by Grande (2011) and the European Directive 98/83/EC that defines the quality standards for drinking water. The results indicate that practically all the mining leachates exceeded the maximum concentrations established by Directive 98/83/CE of Fe and Cd, almost 90% exceeded the limit of Mn and 82% of Al. Likewise, Fe, Cd and Mn caused 'extremely high' degradation in most sampled leachates. Similarly, these metals, in addition to Pb, produce more pollution in watercourses located downstream of exploitations.

Keywords: Acid Mine Drainage, Iberian Pyrite Belt; waste dumps; map of impact; metals

Resumen: La Faja Pirita Ibérica (IPB), en el suroeste de Europa, se caracteriza por altos niveles de contaminación por Drenaje Ácido de Mina (AMD) en gran parte de su red fluvial. En este escenario, es necesario caracterizar el grado de contaminación de los lixiviados mineros en las fuentes generadoras de AMD, así como de los principales cursos de agua receptores. Se desarrolló un mapa de impacto de cada cuenca hidrográfica de la FPI española, basado en el modelo propuesto por Grande (2011) y la Directiva Europea 98/83 / EC que define los estándares de calidad para el agua potable.
Los resultados indican que prácticamente todos los lixiviados mineros superaron las concentraciones máximas establecidas por la Directiva 98/83 / CE para el Fe y Cd, casi el 90% excedió el límite impuesto para el Mn y el 82% el lúimite del Al. Del mismo modo, el Fe, Cd y Mn causaron una degradación "extremadamente alta" en la mayoría de los lixiviados muestreados. De manera similar, estos metales, además de Pb, producen más contaminación en los cursos de agua ubicados aguas abajo de las explotaciones.

Palabras clave: Drenaje de ácido de mina; Faja Pirítica Ibérica; escombreras; mapa de impacto; metales

1. Introduction

Waste dumps constitute the main source of contamination by AMD, when they are abandoned or improperly closed (Loredo and Pendás 2005). Mining leachates burden the fluvial network of the IPB, with metals, arsenic and sulfates, such as the Guadiamar River, a tributary to the Guadalquivir, Cobica and Chanza rivers, tributaries to the Guadiana river and Tinto and Odiel rivers.

The seriousness of the pollution caused by trace metals is based on three fundamental reasons. First, they are not biodegradable, accordingly they remain in the environment indefinitely, unless transported to other environments. Second, they can be retained by organic tissues through bioaccumulation and then transmitted to other species at a higher level of the trophic chain, thus causing biomagnification (Nebel and Wright 1999).

In this region, 23 reservoirs have been built stretched along the Tinto, Odiel, Chanza and Guadiamar river basins, which receive AMD-affected waters and exceed the maximum concentrations established by the Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998, on water quality (Grande et al. 2013). This regulation defines the quality standards of drinking water of all member countries of the European Union. However, this regulation allows lower-quality water to be used in exceptional circumstances, that is, when suitable treatment, including blending, is used to improve the water quality.

In this scenario, it is necessary to characterize the degree of pollution of the mining leachates in the AMD-generating sources as well as of the main receiving watercourses. Therefore, a map of impact of each basin was developed by using the model proposed by Grande (2011). "The proposed model is as a powerful tool to access and manage the impact of AMD in a regional scale of all IPB, and, has provided easy access as well as visualization tools for land management, which are made available for potential *users.*

2. Methodology

A sampling campaign was performed during the hydrological year 2012/2013, in the rainy season, particularly in March 2013. This sampling period was defined in order to assure the existence of leachate in all the mining areas, including at small waste dumps where leaching occurs only briefly after rain.

The pH, temperature (T), electrical conductivity (EC) and total dissolved solids (TDS) were measured in situ. At each point, two water samples were taken To determine the concentration of sulfates and metals.

In order to characterize the degree of contamination of the different effluents affected by AMD, the model proposed by Grande (2011) was used as a classification method based on the degree of involvement applied to a channel affected by AMD in the IPB. It may also be used as a reference for other channels that collect water from mines. This classification model (Tab. 1) confirms the level of contamination suffered by channel concerning each pollutant, based on in situ measurement of pH. After reading the mean values of each pollutant for that particular pH in the table's Gray (1996), a weighted concentration value is defined for each concentration, corresponding to the number of times that the parameter exceeds the limit set by Directive 98/83/EC is defined (Tab. 2). Radar charts were developed for each mine and river basin, in order to appreciate more clearly the range of excess values. For each parameter, the weighted value assigned depending on the excess is indicated.

Tab.1 – Parametric and weighted values for pollution (Grande, 2011).

POLLUTION	PARAMETRIC VALUE	WEIGHTED VALUE
None	Not detected	0
Slight	Below legal limit	1
Moderate	Between 1 and 2 times the límit	2
Average	Between 2 and 10 times the límit	3
High	Between 10 and 50 times the límit	4
Extremely high	Over 50 times the límit	5

3. Results and disscusion

The results obtained for 80 mining leachates and the nine defined watercourses of the IPB highlight the diversity of situations in terms of the level of mining pollution. With respect to the total sampled exploitations of the IPB, all miningeffluents and receiving watercourses exceeded, in all parameters, the limits established by the Directive 98/83/EC. Also,

they obtained classification, according to the model Grande (2011), of a minimum global impact of 2, placing them in 'moderate' level. In addition, the percentage of mining leachates whose parameters exceeded the limits established has been studied. According to Fig. 1, 98% of them surpassed the allowed value of Cd and Fe, followed by Mn (89%), Al (82%), and Ni (72%). The EC is achieved by only 23% of the effluents.

Tab. 2 – Highest parametric values admissible by the Directive 98/83/CE for drinking water.

DIRECTIVE 98/83/EC	
Parameter	Value
Antimony (Sb)	0.005 mg/L
Arsenic (As)	0.01 mg/L
Aluminum (Al)	0.2 mg/L
Cadmium (Cd)	0.005 mg/L
Copper (Cu)	2 mg/L
Iron (Faith)	0.2 mg/L
Manganese (Mn)	0.05 mg/L
Nickel (Ni)	0.02 mg/L
Lead (Pb)	0.01 mg/L
Conductivity (EC)	2500 µS/cm to 20 °C
Sulfates	250 mg/L

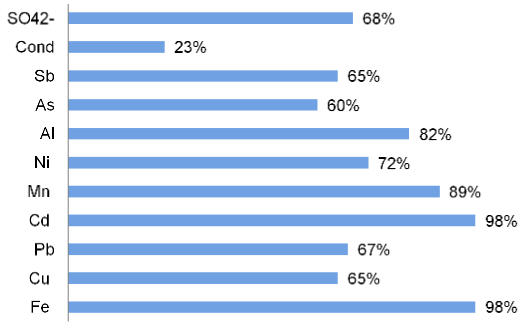


Fig. 1 – Percentage of mining leachates exceeding legal limits in the IPB.

The nine receiving watercourses were recorded according to the degree of impact presented for each parameter (Fig. 2). Regarding metal concentration, Fe caused 'extremely high' pollution in four basins (Trimpancho, Cobica, Meca and Tinto) while the remaining metal yielded 'none' or 'slight' contamination. Cu presented maximum values in the same basins most affected by Fe, but with value of 3, corresponding to an 'average' pollution. All watercourses appeared with 'high' pollution by Pb, except Trimpancho with value of 3. Cd reached the maximum value of 5 in Guadiamar basin, while it was not detected in Olivargas basin. Six of the effluents showed signs of 'extremely high' or 'high' pollution by Mn, except in Oraque and Guadiamar with 'moderate' and Malagon with 'slight' contamination. The maximum limits of Ni were not exceeded in five of the rivers, hence the impact caused by this metal is 'slight'. Al yields in all cases 'average' or 'moderate' contamination, unlike As, which only exceeded the limit in a sampling point in the Tinto River. For three of the basins, there were no signs of impact causes by Sb. The EC did not exceed the permitted values in any of the channels studied, while sulfates surpassed the limits in four basins and the remaining reached maximum levels of 3.

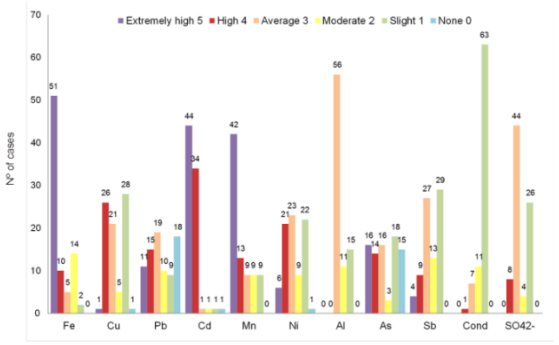


Fig. 2 – Degree of pollution of each parameter for mining leachates based on Grande's model (2011).

Therefore, Fig. 3 shows the 13 radial charts obtained for each mining leachate and one for the sampling point in the Tinto River, downstream of the mines. Each radial chart presents several parameters regulated by the Directive 98/83, which have been assigned a value from 0 to 5. This value indicates the number of times the con centration of each parameter exceeds legal limits. Furthermore, a symbol with the value of global impact is represented for each sampled point corresponding to the exploitation or receiving watercourse.

4. Conclusions

The results indicate that in the case of mining leachates, practically all exceeded the maximum concentrations established by the Directive 98/83/CE for Fe and Cd, almost 90% surpassed the limit for Mn and 82% for Al. Between 60% and 70% of the leachates exceeded the tolerable concentrations of sulfates, Sb, As, Ni, Pb, and Cu. Only 23% of the leachates were incompatible with the regulations regarding electrical conductivity.

Fe, Cd and Mn caused ‘extremely high’ degradation in most of the sampled leachates. Similarly, these metals, in addition to Pb, produced more pollution in watercourses downstream of exploitations.

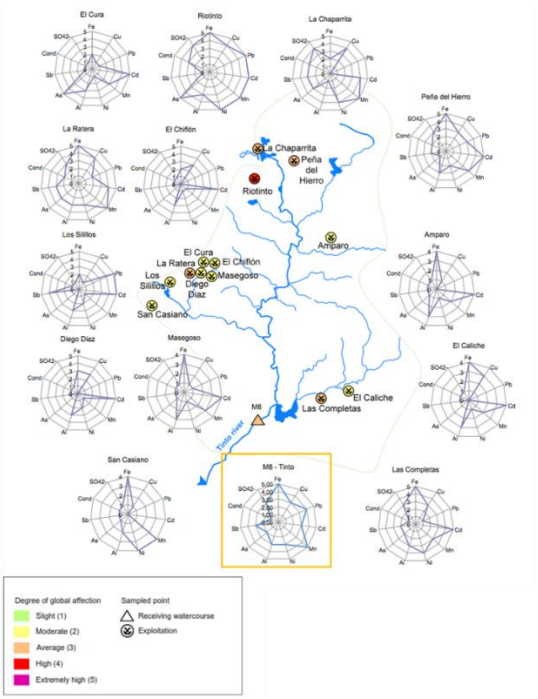


Fig. 3 – Degree of global impact in receiving watercourses.

On an individual level, according to the model proposed by Grande (2011), each mining leachate or watercourse presented a different range of pollution, due to the great heterogeneity and geographic dispersion of the studied mines. In relation to the global pollution, all mining effluents and receiving watercourses exceeded the limits established by the Directive 98/83/EC for all parameters. Furthermore, the minimum value of overall pollution was of 2, corresponding to ‘moderate’ pollution. The most affected channels correspond to Trimpancho, Cobica, Meca, Odiel and Tinto rivers, with an overall contamination level of ‘average’. The used methodology allows for defining the degree of pollution of the mining leachates and the main receiving watercourses downstream of exploitations. In addition, the developed study led to a map of impact, at the scale of each mining group, of the global river network of the IPB. This is the first global synthesis ever done on the impact of AMD of all the pyrite Belt, one of the most important metallogenic provinces in the word.

References

Fernandez-Rubio. IGME, Madrid, pp. 535– 544.Nebel, B.J., Wrigth, R.T., 1999. Ciencias ambientales. Ecología y desarrollo. Grande, J.A. (2011) Impact of AMD processes on the public water supply: hydrochemical variations and application of a classification model to a river in the Iberian Pyritic Belt S.W. Spain. Hydrology Research 42 (6), 472–478.

Grande, J. A., Santisteban, M., de la Torre, M. L., Valente, T., and Pérez- Ostalé, E. (2013) Characterisation of AMD Pollution in the Reservoirs of the Iberian Pyrite Belt. Mine Water and the Environment 32, 321-330.

Hall, México.Loredo, J. and Pendás, F. (2005) Implicaciones de la Directiva Marco en la gestión de aguas de minas. In López-Geta, J. A., Pulido Bosch, A., Baquero Úbeda, J.C. (Eds.), Agua, minería y medio ambiente. Libro homenaje al profesor Fernández-Rubio. IGME, Madrid, pp. 535-544.

Loredo, J., Pendas, F., 2005. Implicaciones de la Directiva Marco en la gestion de aguas de minas. In: Lopez-Geta, J.A., Pulido Bosch, A., Baquero Ubeda, J.C. (Eds.), Agua, mineria y medio ambiente. Libro homenaje al profesor.

Evaluación del grado de afección por drenajes ácidos de mina (AMD) en materiales mecánicos de las instalaciones mineras de la Faja Pirítica Ibérica (FPI).

Affection degree assessment by acid mine drainage in mechanical materials of mining installation from the Iberian Pyrite Belt.

Sarmiento, A.M.[1,2], Fortes, J.C. [1,2] *, Davila, J.M. [1,2], Grande, J.A. [1,2], Córdoba, F. [3], Santisteban, M.[1,2], Luís, A.T. [2,4]

[1]Sustainable Mining Engineering Research Group. Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering. Higher Technical School of Engineering, University of Huelva. 21819. Palos de la Frontera, Huelva, Spain.
[2]Department of Water, Mining and Environment, Scientific and Technological Center of Huelva, University of Huelva, 21004 Huelva, Spain
[3]Dpto. Ciencias Integradas. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. 21071 Huelva (España)
[4]GeoBioTec Research Unit – Department of Geosciences, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
* jcfortes@uhu.es

Resumen: Los aceros son utilizados en los materiales mecánicos de todo el mundo, no obstante sufren deterioro debido fundamentalmente a procesos de oxidación. En ambientes ácidos y con gran actividad bacteriana, como es el caso de los ambientes contaminados por drenajes ácidos de mina, estos procesos se ven fuertemetne acelerados, provocando altos costes a las empresas mineras y a la seguridad del empleado. En este trabajo se han tomado muestras de dos aceros de una misma instalación minera activa, uno en contacto directo con lodos piríticos y otro sin contacto directo. Los resultados obtenidos muestran una alteración visualmente sin diferencias, no obstante, en el primer caso, se observa un compuesto oxidado de Fe complejo, con presencia de azufre y metales tales como Cu, Zn, Al, Pb, etc., mientras que en la muestra de acero sin exposición directa a los lodos, los óxidos observados son de estequiometría simple. Esto nos hacer pensar en la posibilidad de dos procesos diferentes en la oxidación del acero, uno puramente química y la otra con una posible actividad bacteriana, produciendo óxidos de estequiometría compleja como los observados en ambientes AMD

Palabras clave: corrosión metálica, drenaje ácido de minas, actividad bacteriana

Abstract: Steels are used in mechanical materials all over the world, however they deteriorate mainly due to oxidation processes. In acidic environments with high bacterial activity, such as those contaminated by acid mine drains, these processes are strongly accelerated, causing high costs to mining companies and employee safety. In this work, samples have been taken from two steels from the same active mining installation, one in direct contact with pyrithic sludge and the other without direct contact. The results obtained show an alteration visually without differences, however, in the first case, an oxidized compound of complex Fe is observed, with presence of sulphur and metals such as Cu, Zn, Al, Pb, etc., whereas in the steel sample without direct exposure to the sludge, the oxides observed are of simple stoichiometry. This makes us think of the possibility of two different processes in the oxidation of steel, one purely chemical and the other with a possible bacterial activity, producing oxides of complex stoichiometry such as those observed in AMD environments.

Keywords: metal corrosion, acid mine drainage, bacterial activity

1. Introducción

Entre los materiales habituales en elementos estructurales y de máquinas, el acero es el preferido por su versatilidad y adaptación. Es bien conocido que este tipo de materiales puede ser dañado por ambientes agresivos, entre los que se encuentra el drenaje ácido de mina (AMD), debido a que los materiales metálicos sufren procesos de corrosión que son fuertemente acelerados en ambientes ácidos y con una gran actividad bacteriana (Javaherdashti y Nikraz, 2010).

Desde hace unos años, y debido a la subida del precio del cobre y otros elementos de interés económico, vuelven a explotarse los sulfuros polimetálicos de la Faja Pirítica Ibérica (FPI). Esta zona es una de las más famosas regiones de sulfuros polimetálicos del mundo, conteniendo reservas originales del orden de 1.700 Mt en más de 50 depósitos de sulfuros. En la FPI el problema de las aguas ácidas de mina se ve amplificado por los siglos de historia minera que han dejado a su paso toneladas de residuos activos generadores de contaminación evaluados en más de 4.800 hectáreas (Grande et al., 2016), y gran cantidad de instalaciones diseminadas en toda la zona para el aprovechamiento de los sulfuros polimetálicos, antes de la entrada en vigor de las actuales normativas ambientales. La gran cantidad de residuos activos provocan elevadas cargas contaminantes con grandes cantidades de metales, sulfatos en disolución y valores de pH que pueden ser incluso negativos (Sarmiento et al., 2018).

1.1. Drenaje ácido de minas

El drenaje ácido de mina se produce cuando el sulfuro de hierro se pone en contacto con la humedad y el oxígeno, dando lugar a la oxidación del sulfuro (principalmente pirita). A su vez, se produce la oxidación de otros sulfuros metálicos asociados (arsenopirita, esfalerita, etc.), generando como resultado un lixiviado fuertemente ácido que contiene en disolución grandes cantidades de sulfatos, Fe^{2+}, Fe^{3+} y otros elementos como Zn^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, entre otros.

1.2. Corrosión

Se conoce como corrosión el deterioro de un material, usualmente un metal, que resulta de la reacción con su ambiente, entendiendo por ambiente los alrededores o condiciones (físicas, químicas o mecánicas) en los cuales un material existe.

La corrosión es un proceso electroquímico que consiste en una reacción anódica, la cual comprende la oxidación del metal, y una reacción catódica que consiste en la reducción de especies químicas. Los drenajes ácidos de mina, crean un proceso destructivo en los materiales de carácter continuo, y debido a su concentración salina, el bajo pH y la alta actividad bacteriana, este proceso se ve fuertemente acelerado. Este fenómeno que todos conocemos como corrosión, genera pérdidas millonarias, en todo el mundo por la destrucción de los equipos, en horas de trabajo y en pérdidas de producción por la reparación del daño (Fig. 1). La magnitud de los daños por corrosión es directamente proporcional a la acción del medio ambiente al cual están expuestos los materiales, siendo muy notables en ambientes agresivos.

Fig. 1 – Alteración del material usado en el ascensor de bajada en mina de sulfuros.

Los elementos metálicos de las máquinas en contacto con AMD sufren fisuración y agrietamiento de los elementos que las componen. Los metales sumergidos en el agua tienden a corroerse debido a su inestabilidad termodinámica.

Hay varias causas de corrosión originadas al

contacto con AMD: corrosión química, donde el contenido en oxígeno y el bajo pH provocan la corrosión acelerada de los metales, y corrosión microbiológica, en la que los organismos biológicos (ej. bacterias del tipo acidithiobacillus ferrooxidans) son la causa o actúan como aceleradores del proceso corrosivo.

El objetivo general de este trabajo es estudiar el efecto que las aguas ácidas de mina provocan sobre la interfase metal/AMD.

2. Metodología

En mayo de 2018 se tomaron dos muestras de acero visiblemente afectadas de diferente procedencia en la mina de Aguas Teñidas S.A. (MATSA). La muestra A, procedente de un equipo en contacto directo con lodos piríticos, y la muestra B, procedente de una valla de separación y que durante su utilidad no ha tenido contacto directo con los drenajes ácidos de mina. Las muestras tomadas fueron transportadas en bolsas de plástico para tomas de muestras sólidas hasta los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. Se realizó un corte transversal de cada muestra y la parte seleccionada fue preparada en probetas pulidas para su estudio mediante microsonda de electrones marca JEOL JXA8200. Se trabajó a 15 KV de aceleración y a 20 nA de corriente de sonda.

Se obtuvieron imágenes de superficie y se realizó un análisis cuantitativo de los diferentes elementos, tanto procedentes de la composición del acero (Fe, Mn, C, S, Cr) como los típicos de los drenajes ácidos de mina (Al, Si, Pb, As, Cu, Zn, etc.), además del oxígeno. Estos elementos fueron medidos con la muestra metalizada y sin metalizar para poder determinar el contenido en carbono del acero. Todos los elementos analizados han sido previamente calibrados con materiales de referencia certificados.

3. Resultados y discusión

Las Figuras 2 y 3 muestran las imágenes de superficie del corte transversal de las dos muestras de acero A y B (ambas con un 0.5% en carbono), respectivamente.

En ambas figuras se han situado los puntos de análisis donde se ha realizado el estudio composicional desde el interior del material (puntos 1) hacia el exterior, donde la alteración del material es más evidente (puntos 5). En la muestra A se observa inclusiones de material oxidado hacia el interior del acero (puntos A4 y A2), mientras que en la muestra B estas inclusiones no son tan evidentes.

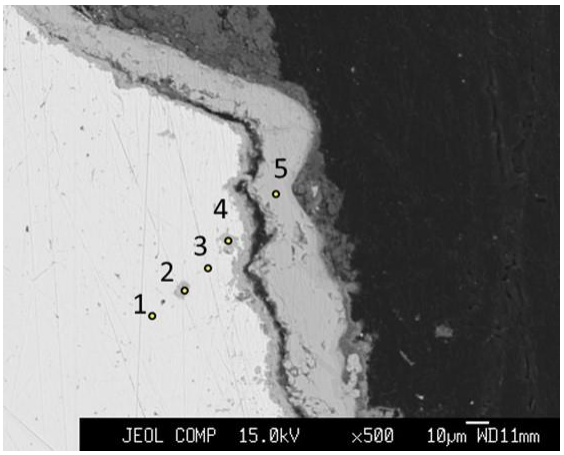


Fig. 2 – Imágenes de superficie con los puntos del análisis composicional de la muestra A.

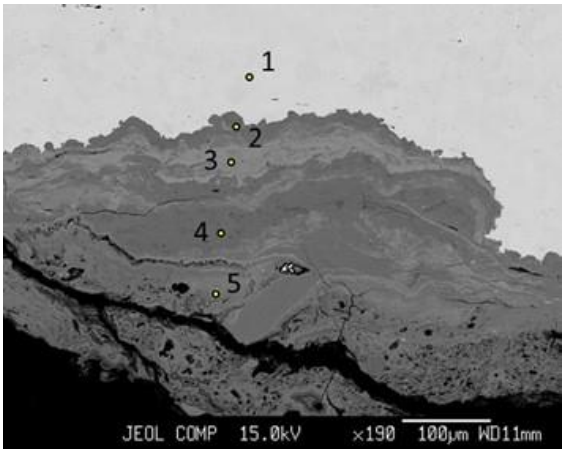


Fig. 3 – Imágenes de superficie con los puntos del análisis composicional de la muestra B.

Estas inclusiones son previsiblemente de material oxidado dado el aumento en el contenido en oxígeno (38.7% y 39.5% para los puntos A2 y A4, respectivamente, Tabla 1) y la disminución en el contenido en Fe (56.1% y 56.7%, respectivamente, Tab. 1) y Mn (0.25% y 0.22%, respectivamente, Tab. 1). No obstante, también se observa un aumento en estos puntos en el contenido en azufre (0.2% y 0.3%, respectivamente, Tab. 1), lo que nos lleva a pensar en la formación de un oxihidrosisulfato de Fe (ejm.

Shwermanita, $Fe_8O_8(OH)6(SO4)$, muy típica en ambientes afectados por AMD), no obstante, para poder confirmar esta posibilidad habría que utilizar técnicas más específicas.

Tab. 1 – Análisis composicional de las muestras estudiadas (<ld: por debajo del límite de detección).

Muestra A	A1	A2	A3	A4	A5
O	0.12	38.7	32.9	39.5	35.8
Si	0.08	0.06	0.06	0.11	0.56
Fe	97.9	56.1	65.5	56.7	47.5
C	0.53	-	-	-	-
Pb	<ld	0.04	<ld	<ld	0.03
Mn	0.6	0.25	0.31	0.22	0.51
As	0.04	<ld	0.01	<ld	<ld
S	<ld	0.17	0.04	0.31	0.16
Cu	0.18	0.26	0.21	0.21	12.2
Al	0.03	0.01	0.03	0.05	0.52
Zn	0.06	<ld	<ld	<ld	0.08
Cr	0.03	0.02	0.02	0.08	0.01
Total	99.6	95.6	99	97.2	97.3
Muestra B	B1	B2	B3	B4	B5
O	0.11	22.1	0.53	20.4	21.6
Si	0.18	0.21	0.16	0.04	0
Fe	99.5	72.8	96.8	71.1	74.1
C	0.50	-	-	-	-
Pb	<ld	0.05	<ld	<ld	0.06
Mn	0.75	1.6	0.76	2.56	0.61
As	0.03	0.04	<ld	0.03	0.03
S	<ld	0.02	0.03	<ld	<ld
Cu	0.62	0.02	0.78	0.07	0.04
Al	<ld	0.01	<ld	0.02	<ld
Zn	<ld	0.11	0.03	0.02	<ld
Cr	0.07	0.14	0.09	0.19	0.02
Total	102	97.1	99.2	94.5	96.5

La aparición en las intrusiones (punto A2) de elementos inexistentes en el acero inicial, como por ejemplo el Pb (Tab. 1), alimentaría la teoría de la formación de este tipo de oxihidroxisulfatos de Fe, ya que estos elementos son fácilmente adsorbidos o coprecipitados con estos minerales. Además, si se confirma la presencia de la formación de estos minerales, se podría confirmar la existencia de actividad bacteriana en el proceso de alteración del material metálico, puesto que la formación de estos hidroxisulfatos está íntimamente relacionada con dicha actividad.

Sin tener en cuenta las intrusiones observadas en la muestra A (Fig. 2), se observa una disminución en el contenido en Fe y Mn a medida que el material está más en contacto con el ambiente ácido, así como un aumento en el contenido en oxígeno, proceso que, evidentemente, está relacionado con una oxidación del material. No obstante, en las capas más superficiales del material estudiado (punto A5) se observa un aumento en el contenido de otros elementos, especialmente en el contenido en Cu (12%) y Al (0.5%).

En la muestra B (Fig. 3 y Tab. 1) no se observa un especial aumento en ninguno de los elementos anteriormente descritos (como Pb, Cu, Al, etc.) ni la presencia de azufre en los óxidos formados de la alteración.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos podrían diferenciar dos procesos diferentes en el proceso de alteración de un acero en medios contaminados por AMD, dependiendo del entorno en donde han sido expuestos. La muestra de acero procedente de las piezas de una maquinaria en contacto directo con lodos piríticos y con los lixiviados ácidos, presenta un aumento en el contenido de azufre, oxígeno, plomo, cobre, aluminio y zinc, observándose óxidos de estequiometría compleja, posiblemente debido a la actividad bacteriana, ampliamente conocida en estos ambientes. Por el contrario, en la muestra correspondiente a un acero tomado en la propia instalación minera sin contacto directo con los sulfuros metálicos, solo se observa un aumento en el contenido en oxígeno, de manera que la alteración producida parece únicamente originada por el ambiente ácido que caracteriza la atmósfera de un entorno minero.

Referencias

Grande, J.A., 2016. Drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica. Técnicas de estudio e inventario de explotaciones. Ed. Universidad de Huelva, Spain. pp. 345.

Javaherdashti, R., Nikraz, H., 2010. A global warning on corrosions and environment: A new lool at existing technical and managerial strategies and tactics. VDM, Germany

Sarmiento, A.M., Grande, J.A., Luís, A.T., Dávila, J.M., Fortes, J.C., Santisteban, M., Curiel, J., de la Torre, M.L., Ferreira, E., 2018. Negative pH values in an open-air radical environment affected by acid mine drainage. Characterization and proposal of a hydrogeochemical. Sci Total Environ, 644, 1244-1253.

Un estuario altamente contaminado por drenaje ácido de mina. Reserva Nacional Marismas del Odiel (SW Spain)

A highly polluted stuary by acid mine dreinage. Marismas del Odiel National Reserve (SW Spain)

Davila, J.M.[1,2], Sarmiento, A.M.[1,2], Santisteban, M. [1,2], Luís, A.T.[3], Fortes, J.C.[1,2 *], Córdoba, F., Valbuena, C.[4], Grande, J.A.[1,2]

[1] Department of Water, Mining and Environment. Scientific and Technological Center of Huelva, University of Huelva, 21004 Huelva, Spain.
[2] Sustainable Mining Engineering Research Group. Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering. Higher Technical School of Engineering, University of Huelva, 21007 Huelva, Spain
[3] GeoBioTecResearch Unit-Department of Geosciences, University of Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
[4] Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering. Higher Technical School of Engineering, University of Huelva, 21007 Huelva, Spain
[*]email: jcfortes@uhu.es

Resumen: Durante la segunda mitad el siglo 19 y hasta su abandono en 1982 se explotaron diversas instalaciones mineras, produciendo la afección por DAM (drenaje ácido de mina) en el rio Odiel. El mineral procedente de estas instalaciones era transportado por ferrocarril hasta el muelle del Odiel situado en la localidad de Corrales, depositando multitud de residuos mineros procedentes de la activiad mineralúrgica a orrillas del estuario situado en el Paraje Natural Marismas del Odiel. En este trabajo se ha analizado el problema que suponen esos residuos, determinando las concentraciones de los principales metales, encontrándose valores de pH mínimos de 1.66, por lo que se puede considerar el problema semejante a las de cualquier escombrera de las localizadas a lo largo del Rio Odiel. Este valor tan bajo de pH, junto a las altas concentraciones de As y Fe (incluso superiores a las de otras explotaciones mineras de la misma cuenca fluvial) permiten afirmar que el Paraje Natural presenta una situación altamente contaminada.

Palabras clave: drenaje ácido de mina, estuario, contaminación metálica, Rio Odiel

Abstract: During the second half of the 19th century and until its abandonment in 1982, several mining facilities were exploited, producing the affection for AMD (acid mine drainage) in the Odiel river. The minerals from these facilities was transported by rail to the Odiel wharf located in the town of Corrales, depositing a multitude of mining waste from the mineral activity at the side of the estuary located in the Marismas del Odiel Natural Site. In this work the problem of these residues has been analyzed, determining the concentrations of the main metals, finding a minimum pH value of 1.66, so that the problem can be considered similar to those of any waste dump located along the Odiel River. This low pH value, together with the high concentrations of As and Fe (even higher than those of other mining facilities in the same river basin) make it possible to affirm that the Natural Site presents a highly contaminated situation.

Keywords: acid mine drainage, estuary, metal pollution, Odiel River

1. Introdución

El proceso de extracción de los minerales sulfurosos (de los que el más común es la pirita - FeS_2) conlleva un tipo de contaminación hidrogeo-química definida como Drenaje Acido de Mina o A.M.D. (*Acid Mine Drainage*). Este proceso aparece cuando se combina un mineral sulfuroso con oxígeno en presencia de humedad, lo que a su vez produce una reducción del pH del agua, llegando a unos valores cercanos 2, un aumento de los sulfafos y un crecimiento del contenido en metales pesados y otros elementos nocivos (Lyew et al, 2001 y Grande, 2016).
La producción de lixiviados ácidos tiene lugar en dos fases (Grande, 2016): una de corta duración debida a las escorrentías rápidas, seguida de otra de duración variable debida a las escorrentías lentas. Así, podemos afirmar que la contaminación producida por los lixiviados es el resultado de la acción combinada de un mecanismo generador de contaminantes y otro encargado del transporte de éstos hacia el exterior de la escombrera o acopio de mineral (Sáinz et al, 2002)
Los drenajes ácidos de antiguas minas de carbón y minería metálica son una de las principales fuentes de contami-nación de las aguas superficiales y subterráneas en el mundo. Estos drenajes son tóxicos en diversos grados para los seres vivos, ya que contienen metales disueltos.

2. Materiales y métodos

2.1. Localización

En la segunda mitad del siglo XIX se reabren diversas explotaciones mineras de la cuenca del Odiel, como Tharsis y La Zarza (Faja Pirítica Ibérica o F.P.I.) encontrándose esta última en terrenos cercanos a la desembocadura del río, que era utilizado inicialmente como vía de transporte, y en el que se estableció en 1861 un pequeño muelle de carga entre las poblaciones de Gibraleón y Corrales (Huelva).
El transporte del mineral se realizaba por la línea ferroviaria y se descargaba en el área de Corrales situada frente a la central térmica, para posteriormente, y con vagones de menor tonelaje ser transportado hasta el embarcadero. Es en esa zona por tanto, donde se generan las escombreras con el acopio del material procedente de las minas y se focaliza el área de este trabajo.
Una vez abandonados los residuos tras el cierre de las instalaciones en su actual ubicación durante los años 90, éstos funcionan desde el punto de vista hidrogeoquímico como una escombrera de sulfuros. Los residuos contaminantes se extienden a lo largo de una superficie aproximada de 12.600 m^2 y permanecen hoy en el área de referencia expuestos a la lluvia y a los ascensos del nivel del río durante las mareas vivas.
Las aguas provenientes del drenaje ácido de mina alteran de manera sustancial los ríos a los que vierten y los acuíferos que atraviesan. Esto produce en la mayoría de los casos un cambio en la flora y fauna del entorno, con la desaparición de multitud de especies autóctonas y la incorporación de otras originariamente extrañas al medio.

2.2 Red de muestreo

Con el propósito de obtener una caracterización físico-química y un adecuado diagnóstico de la afección provocada por los residuos mineros en el Paraje Natural se planteó una red de muestreo, teniendo en cuenta para ello la estadística de coeficiente mareal junto con datos de la estación meteorológica de Gibraleón.

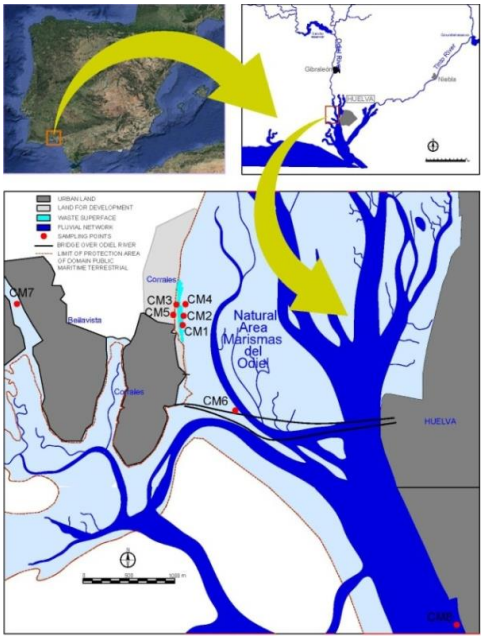


Fig. 1 – Localización y red de muestreo.

Cada uno de los puntos fue georreferenciado mediante GPS. La red de muestreo contó con 8 puntos, tal como se muestra en la Figura 1.

El conjunto de muestras obtenidas fue sometido a un análisis de distintos parámetros físico-químicos, cuya evolución, así como sus valores, permite dar una idea general del grado de afección en la zona de estudio por los residuos mineros. Además se determinó la presencia de los metales característicos de afecciones por AMD.

3. Resultados y análisis

En la tabla 1 se presentan el resumen estadístico de los parámetros físicos-químicos más significativos.

Tab. 1 – Resumen estadístico de principales parámetros físico-químicos.

Variables	Average	Standard Desviation	%Variance	Minimun	Maximun
Al (mg/L)	476.34	726.36	152.49	0.59	2,157.00
As (mg/L)	19.50	39.93	204.78	0.01	117.00
Cd (μg/L)	222.00	0.29	129.61	0.00	850.00
Cu (mg/L)	59.05	78.94	133.69	0.07	213.13
Fe (mg/L)	4,587.27	8,092.19	176.41	0.42	23,889.43
Pb (μg/L)	539.00	0.66	121.94	0.00	1,800.00
pH	3.71	2.59	69.84	1.66	7.99
SO_4^{2-} (mg/L)	11,807.00	15,337.20	129.90	0.00	45,500.90
Cond. (mS/cm)	14.07	8.86	62.92	0.30	28.10
T.D.S. (g/L)	9.02	5.63	62.41	0.20	17.96
Redox (mV)	393	139.09	35.39	165.00	518.00

En los cinco primeros puntos de muestreo (zona de acopio de residuos y área más cercana) destacan valores muy bajos de pH, con un mínimo de 1.66, junto con valores elevados de los otros parámetros, destacando entre ellos el punto CM2 (Eh, 28.1 mS/cm - indicativo de un alto grado de mineralización -; TDS, 17.96 g/L y Redox 440). Los valores de pH en los puntos CM6 y CM8 son compatibles con la precipitación del Fe y otros metales y son incluso más bajos que los encontrados en otros trabajos (Hierro, 2014) en los estuarios del Tinto y el Odiel, con valores mínimos de 2.6 y 3.9 respectivamente, teniendo en cuenta que los puntos de muestreo M1 a M5 se encuentran den-tro del límite de influencia mareal.

Es de destacar la gran diferencia entre los valores del punto CM7 (fondo regional no afectado) frente al resto, sobre todo en el valor mucho más elevado del pH (por encima de 7). En cuanto a los puntos de muestreo 6 y 8, se aprecia una tendencia creciente en los parámetros físicos de conductividad y TDS, acorde a la influencia del agua de mar.

Se observan valores muy elevados de algunos metales, como Fe, Al, Cd, Cu, As y del contenido en sulfatos, especialmente significativos en los valores máximos.

Para finalizar el análisis, se han comparado los resultados obtenidos con los de otras situaciones que son de interés, como son los de explotaciones mineras de la misma cuenca (en particular de minas de Tharsis) y con otros estuarios que se pueden considerar en situaciones similares, al venir sus aguas afectadas también por explotaciones de la F.P.I. (Tinto y Guadiana).

Se comienza este análisis comparando los parámetros físicos obtenidos en las cuatro muestras situadas más cerca de los residuos mineros (puntos CM1 a CM4) con los de minas de Tharsis (filones norte, centro y sur), observándose valores de pH similares a los obtenidos por Valente et al (2013). Deteniéndonos en los parámetros químicos, apreciamos valores muy superiores en las concentraciones de la gran parte de los metales, con un máximo de 23,889.00 mg/L en el punto CM2 frente al máximo de Filón Norte que alcanza un

valor de 2,715.00 mg/L en concentración de Fe; 213 mg/L de Cu frente a 87 mg/L; 1.80 mg/L de Pb frente a 0.28 mg/L y 117.00 mg/L de As frente a 3.54 mg/L, entre otros (en valores máximos). Todo esto indica claramente que esta zona tiene características similares a las de una escombrera de cualquier explotación de la F.P.I.

Se comparan ahora los parámetros con los determinados por (Delgado et al, 2009) en la desembocadura del Guadiana, frente a los que se han obtenido en las cuatro muestras ya señaladas en el párrafo anterior, observándose valores de pH mucho más bajos en la zona de Corrales (valor mínimo de 1.66 frente al mínimo de 7.49 en el estuario del Guadiana). Los valores de conductividad se encuentran comprendidos entre el mínimo y máximo del Guadiana. Para los parámetros químicos encontramos lo siguiente: todas las concentraciones de elementos metálicos analizados son superiores a los del Guadiana, en particular, un máximo de 23,889.00 mg/L en el punto CM2 frente al máximo en el área del Guadiana que alcanza un valor de 2.00 mg/L en concentración de Fe; 213 mg/L de Cu frente a 0.00 (d.l.-*below detection limited*); 1.80 mg/L de Pb frente a 0.01 mg/L y 117.00 mg/L de As frente a 0.12 mg/L, entre otros. Todos estos resultados no indican claramente un situación totalmente anómala y diferenciada frente a la desembocadura del Guadiana, cuando se podría pensar que ambas se encuentran en situaciones similares, afectadas por A.M.D y ubicadas en la F.P.I.

Estos autores (Hierro et al, 2014) también analizaron el estuario del rio Tinto, encontrándose, de forma resumida frente a las muestras M1 a M4 lo que sigue: máximo de 23,889.00 mg/L de Fe frente 59; 1.80 mg/L de Pb comparado con 0.1 mg/L y 117.00 mg/L de As frente a 0.08 mg/L, con valores superiores en el resto de concentraciones. El valor mínimo de pH encontrado en el estuario del Tinto es de 2.6, comparado con 1.66 determinado en el punto de muestreo CM2.

4. Conclusiones

La presencia de los residuos mineros dentro del espacio comprendido por el Parque Natural Marismas del Odiel, supone una contaminación directa de las aguas a las que se vierten los lixiviados, teniendo en cuenta que los residuos se encuentran dentro de los límites de influencia mareal. Estos contaminantes significan un alto riesgo para la biota y, de forma particular, para algunas especies en peligro de extinción.

Los parámetros físico-químicos encontrados en el área de Corrales, dentro del Paraje Natural Marismas del Odiel, son comparables con los de escombreras de explotaciones mineras de la F.P.I., incluso muchos de ellos más desfavorables (valores de pH y muchas concentraciones metálicas).

Se han comparado los parámetros físico-químicos del Parque Natural Marismas del Odiel con varios estuarios de ríos afectados por AMD, encontrándose en todos los casos valores de pH inferiores y mayores cocentraciones metálicas: Fe, Pb, As, etc.

Referencias

Delgado, L., Sarmiento, A.M., Condesso, M.T., Nieto, J.M., 2009. Environmental Impact of Mining Activities in the Southern Sector of the Guadiana Basin (SW of the Iberian Peninsula). Water Air Soil Pollut. 199, 323-341.

Grande, J.A. (Ed.), 2016. Drenaje acido de mina en la faja pirítica ibérica. Técnicas de estudio e inventario de explotaciones. Universidad de Huelva. Huelva.

Hierro, A., Olías. M., Ketterer, M.E., Vaca, F., Borrego, J., Canovas, C.R., Bolivar, J.P., 2014. Geochemical behavior of metals and metalloids in an estuary affected by acid mine drainage (AMD). Environmental Sciences Pollution Ressearch. 21, 2611–2627.

Lyew, D., Sheppard, J., 2001. Use of conductivity to monitor the treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria. Water Research. 25, 2081-2086.

Sáinz, A.; Grande, J.A.; de la Torre, M.L.; Sánchez-Rodas, D. (2002). Characterization of sequential leachate discharges of mining waste rock dumps in the Tinto and Odiel rivers. Journal of Environmental Management 64: 345-353.

Valente, T., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2013. Mineralogy and environmental relevance of AMD-precipitates from the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt (SW, Spain). Applied Geochemistry. 39, 11-25.

Riscos ambientais decorrentes da presença de elementos metálicos em área de exploração de petróleo na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil

Environmental riks arising from the presence of metal elements in a petroleum exploration area in Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil

Santos, M.V.S.[1,2*], Silva Júnior, J.B.[1], Souza, K.H.S.[2], Queiroz, A.F.S.[1], Oliveira, O.M.C.[1], Oliveira, P.T.M.[3], Melo, V.M.M.[4]

[1] Universidade Federal da Bahia, Av. Adhemar de Barros, s/n, Campus de Ondina, Salvador-BA, Brasil.
[2] Instituto Federal da Bahia, Travessa São José, s/n, Campus Santo Amaro, Santo Amaro-BA, Brasil.
[3] Universidade Federal do Piauí. Rua Cícero Duarte, 905, Picos-PI, Brasil.
[4] Universidade Federal do Ceará. Avenida da Universidade, 2852, Fortaleza-CE, Brasil.
* marcus_vinicius@ifba.edu.br

Resumo: O presente traballho teve como objetivo determinar as concentrações de elementos químicos (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn) em sedimentos superficiais e os riscos, prováveis à biota em dois sítios próximos a refinaria Landulpho Alves (RLAM) na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. Os sedimentos foram coletados em novembro de 2018, sendo liofilizados e submetidos a extração parcial ácida para determinação dos metais por meio de ICP-OES. Utilizou-se valores guia internacionais para determinação da qualidade dos sedimentos. O Ba foi o único metal cuja maior concentração foi encontrada em próximo a RLAM, já o Cd esteve abaixo do limite de detecção em todos os pontos. Os elementos químicos As, Cr, Pb e Zn foram detectados, mas em concentrações que provavelmente não oferecem riscos à biota. Os metais Cr, Cu e Ni foram encontrados em concentrações que possivelmente oferecem riscos moderados e o Fe, apesar de não apresentar valor guia de referência esteve três vezes mais elevado que a média mundial para sedimentos costeiros.

Palavras-chave: Elementos Potencialmente Tóxicos, Baía de Todos os Santos, Petróleo, Manguezal

Abstract: The present work aimed to determine the concentration of chemical elements (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V and Zn) in surface sediments and possible risks to biota in two sites near the Landulpho Alves refinery (RLAM) in Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. The sediments were collected in November 2018, being lyophilized and subjected to parcial acid extraction for metal determination by ICP-OES. International guide values were used to determine sediment quality. Ba was the only metal whose highest concentration was found near RLAM, while Cd was below the detection limit at all points. The chemical elements As, Cr, Pb and Zn were detected, but at concentrations that are unlikedy to pose a risk to biota. Cr, Cu and Ni metals were found at concentration that may pose a moderate risk and the Fe, despite not having a guide reference value, was three times higher than the world average for coastal sediments.

Keywords: Potentially Toxic Elements, Todos os Santos Bay, Petroleum, Mangrove

1. Introdução

A Baía de Todos os Santos (BTS) é a maior baía do Brasil, sendo 152 km^2 do seu entorno ocupados por manguezal (Manso et al., 2008). A BTS é circundada por uma área urbana do município de Salvador, com extensa área industrial onde está situado o maior complexo petroquímico da América do Sul (Cirano, 2007).

A exploração de petróleo na BTS tem sido responsável por impactos constantes no manguezal, o qual recebe metais e hidrocarbonetos, com potencial risco de biomagnificação na cadeia alimentar (Moreira, 2011). Parte dos metais liberados na BTS são provenientes do rio Subaé, o qual atravessa o município de Santo Amaro da Purificação, mundialmente conhecido pela contaminação de chumbo e cádmio (SILVA JÚNIOR et al., 2016).

Os manguezais constituem um complexo ecossistema e de elevada produtividade, servindo de abrigo a várias espécies animais (Mann, 1982), e fonte de sustento para famílias ribeirinhas (Rezende et al., 2015). No Brasil, ocorrem do estado do Amapá até Santa Catarina (Cury et al., 2002), sendo o estado do Maranhão o de maior área da região Nordeste do país (ICMBio, 2018).

Devido a importância ecológica dos manguezais e a proximidade deste com a RLAM, o governo do Estado da Bahia criou a Área de Proteção Ambiental (APA) na BTS em 1999. Em 2001 foi criado a Rede Cooperativa em Recuperação de Áreas Contaminadas por Atividades Petrolíferas – RECUPETRO, a qual envolveu direfentes instituições, para mitigar impactos no manguezal (Veiga, 2003).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar as concentrações dos elementos químicos Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V, e Zn em sedimentos superficiais e os riscos oferecidos a biota em dois sítios de manguezal próximos a área de exploração petroquímica na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.

2. Materiais e métodos

Foram selecionados dois sítios, onde realizaram-se coletas em quatro pontos, sendo estes denominados RLAM-1 (12º42’39”S 038º32’58”W) e RLAM-2 (12º42’49”S 038º32’47”W), próximo a área da refinaria Landulpho Alves Mataripe, e CAB-1 (12º44’07”S 038º30’38”W) e CAB-2 (12º43’45”S 038º29’50”W), próximo a praia do Caboto, em Candeias-BA. Os sedimentos foram coletados em novembro de 2018 a partir da camada superficial (0-15 cm) com auxílio de uma pá plástica previamente descontaminada. As amostras foram acondicionadas em caixa térmica com gelo para transporte ao Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) da Universidade Federal da Bahia, onde foram peneiradas (<2 mm) e em seguida liofilizadas. Para a determinação dos metais, 1 g de sedimento liofilizado foi transferido para tubos de teflon com 5 mL de HNO_3 concentrado e água ultrapura, sendo fechados após 30 minutos. As amostras foram transferidas ao forno micro-ondas Mars X-press para digestão a 160 ºC e tempo de espera (Hold) de 20 minutos. Logo após, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL, filtradas com papel Whattman e avolumadas com água ultrapura. Brancos analíticos foram preparados para verificar possibilidade de contaminação das amostras. A quantificação dos metais foi feira através de Espectrofotometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICO-OES). Para a determinação da qualidade dos sedimentos para os metais analisados foi utilizado, quando disponível, os valores-guia de TEL, PEL e SEL estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME).

3. Resultados e discussão

Para os principais metais de preocupação ambiental, a CCME determina os índices de TEL, PEL e SEL para avaliar a qualidade dos sedimentos. O TEL (*Threshold effects level*) é o valor abaixo do qual é improvável que ocorram efeitos adversos à Biota; PEL (*Probable effects level*) é o limiar acima do qual prováveis efeitos são esperados; SEL (*Several effecs level)* sinaliza que concentrações acima deste limiar é esperado severos efeitos ambientais. Conforme a Tabela 1, os elementos Cr, Cu e Ni apresentaram concentrações entre TEL e PEL, enquanto

o SEL não foi extrapolado por nenhum metal.

Em linhas gerais, o Ba foi o único metal em que a maior concentração foi no sítio RLAM, ao passo que a exceção do Cd, que esteve abaixo do limite de detecção (LQM) em todos os pontos, todos os demais exibiram maior concentração no sítio CAB. O Al perfaz cerca de 8% da composição da crosta terrestre, sendo o terceiro elemento mais abundante (Woundon, 2006), apresentando-se normalmente combinado com oxigênio na fórmula Al_2O_3 (Santos, 2016). Normalmente não exerce grandes riscos, embora existam indícios de que elevadas concentrações ingeridas de Al estejam relacionadas com agravos do mal de Alzheimer (Baird e Cann, 2011). A presença do As no ambiente pode ter origens naturais, como intemperismo de rochas e atividades antropogênicas, incluindo aí a queima de combustíveis fósseis, fundição de metais e refino de petróleo (Santos et al., 2003). Apesar de reconhecidamente perigoso, o teor total de As não reflete sua toxicidade, dependendo da especiação na forma inorgânica ou orgânica (Alkim Filho, 2011), contudo, exposições prolongadas em humanos pode conduzir a diferentes doenças, tais como as cardiovasculares, distúrbios do sistema nervoso e cânceres (EFSA, 2009). As concentrações máximas para o Ba no presente estudo foram quase cinco vezes os valores encontrados por Santos (2016) (102 mg kg^{-1}) na Baía de Todos os Santos. A distribuição espacial deste elemento sugere como fonte a exploração do petróleo, uma vez que costuma ser utilizado durante o processo de perfuração (Gray e Darley, 1981). O Cd esteve abaixo do limite de detecção, enquanto as concentrações de Cr foram todas abaixo do limiar do TEL. O Cu esteve entre os limiares de TEL e PEL em CAB. O risco deste elemento no ambiente inclui a mortalidade de moluscos, crustáceos e anfípodas, que servem como fonte energética para peixes (Torres, 2009).

A concentração máxima de Fe foi o triplo da média mundial para sedimentos consteiros, e embora não existam valores guia para qualidade de ferro em sedimentos, o mesmo apesar de essencial para biota, é capaz de provocar a mortalidade de peixes quando na forma de hidróxidos (Alexandre et al., 2012). O Mn esteve bem abaixo da concentração média para sedimentos costeiros, e abaixo do valor encontrado na BTS por Santos (2016) (1024 mg kg^{-1}). Pb e Zn exibiram concentrações abaixo de TEL, não representando riscos à biota na área de estudo. A concentração de Ni em CAB esteve entre os limiares de TEL e PEL, sendo que em concentrações elevadas implica em estresse em animais, culminando na morte de tecidos (Quinaglia, 2006). As concentrações de Ti e do V foram abaixo da média mundial para sedimentos costeiros, além de que não existem limiares estabelecidos pelo CCME para estes metais.

Tab. 1 – Concentrações de metais na Baía de Todos os Santos em mg.kg^{-1}

	Al*	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe*	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
RLAM 1	9.36	<5.0	469.4	<0.25	14.3	12.7	8.24	46	5.77	5.59	125.4	21.7	21.9
RLAM 2	10.37	<5.0	471.3	<0.25	15.9	2.9	8.47	48.3	5.28	2.7	127.4	23.2	22
CAB 1	21.54	8.9	67.3	<0.25	43.7	82	18.66	196	15.7	19.47	142.6	53.6	64.4
CAB 2	2.7	10	98.5	<0.25	64.5	87.5	19.65	195	40.9	21.2	134.7	126.2	66.4
TEL	nd	8.2	Nd	1.2	81	34	Nd	nd	20.9	46.7	nd	nd	150
PEL	nd	70	Nd	9.6	370	270	Nd	Nd	51.6	218	nd	nd	410
LQM		5	5	0.25	0.25	0.25	5	0.25	0.25	2	2	2	0.25
Sed Costeiro	8.4	nd	nd	Nd	60	56	6.5	850	35	22	500	145	92

*Concentração em g.kg^{-1}

4. Considerações finais

Diferentemente do que se esperava, as maiores concentrações de metais foram verificados em Caboto, cerca de 10 km distante da planta de exploração de petróleo da Refinaria Landulpho Alves. Tal fato pode estar relacionado com as correntes marítimas que transportam os metais adsorvidos a particulas de sedimentos com facilidade, já que trata-se de uma região de estuário com sedimento predominantemente fino. Deve-se

observar ainda que em Caboto é maior o fluxe de embarcações da população do entorno, que navegam diariamente para realizar transporte de pessoas e atividades de pesca, podendo contribuir assim com o aporte de metais nessa área. Quanto a qualidade dos sedimentos, sugere-se atenção especial aos metais Cr, Cu, Ni e Fe devido a toxicidade que podem representar para a biota da área de estudo.

Agradecimentos

Agradecemos a Pro-reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA) pelo apoio durante a realização e divulgação dessa pesquisa, ao Complexo de laboratórios LEPETRO – Excelência em Geoquímica, ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia, e à CAPES pela bolsa PNPD oferecida ao Dr. Jucelino Balbino da Silva Júnior.

Referências

Alexandre, J. R.; Oliveira, M. L. F.; Santos, T. C.; Canton, G. C.; Conceição, J. M.; Eutropio, F. J.; Cruz, Z. M. A.; Dobbss, l. B.; Ramos, A. C. 2012 Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes do solo. Natureza on line, VilaVelha, v.10, n.1, p.23-28, 2012.

Alkim Filho, J. B. 2011. Ocorrência de Arsênio, Cádmio e Chumbo em tecidos de aves, suínos, bovinos de corte e equinos no Brasil. 2011. 146 f. Tese (Doutorado em Ciência Animal) Programa de Pósgraduação em Ciência Animal, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

Baird, C., Cann, M. 2011. Química Ambiental. 4. ed. – Porto Alegre: Bookman.

Cirano, M.; Lessa, G. C. Braz. J. 2007. Geophys. 25, 363.

Celino, J. J., Queiroz, A. F. S. 2006. Fonte e grau de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 59(3): 265-270, jul. set.

Cury, J. C., Torrado, P. V., Lambais, M. R. 2002. Impacto da poluição por petróleo na diversidade genética e funcional da microbiota de solos de mangue. Anais do Simpósio de Química e Meio Ambiente. v. 1, 29-29 p.

EFSA. 2009. European Food Safety Authority.

Gray, G. R.; Darley, H. C. H. 1981. Composition and properties of oil well drilling fluids. Gulf Publishing Co., Houston, Texas.

Instituto Chico Mendes da Conservação e Biodiversidade (ICMBio). 2018. Atlas dos manguezais do Brasil. Brasília 176 p.

Manso, C. L. C., Orane, F. S. A, Martins, l. R. Echinodermata da Baía de Todos os Santos e da Baía de Aratu (Bahia, Brasil). Biota Neotrop., vol. 8, n. 3, Jul./Set. 2008.

Moreira, I. T. A. 2011. Avaliação da eficiência de modelos de remediação aplicados em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas. 163 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia. 2011.

Quináglia, G. A. 2006. Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da baixada santista. Monografia, Instituto de química da universidade de São Paulo (UPS).

Rezende, C. E., Kahn, J. R., Passareli, L., Vásquez, W. F. 2015. An economic valuation of mangrove restoration in Brazil. Ecological Economics 120 (2015) 296-302

Santos E. C. O., Jesus, I. M., Brabo, E. S., Fayal, K. F., Sá Filho, C. G., Lima, M. O., Miranda, A. M. M., Mascarenhas, A. S., Canto De Sá, L., Silva, A. P., Câmara, V. M. 2003. Exposição ao mercúrio e ao arsênio em Estadps da Amazônia: síntese dos estudos de Instituto Evandro Chagas/FUNASA. Revista Brasileira Epidemiologia. 6(2): 171-85.

Santos, M. A. S. P. 2016. Distribuição de metais em sedimentos superficiais coletados na Baía de Todos os Santos – BA – Brasil. 46 f. Monografia (Graduação em Oceanografias. Universidade Federal da Bahia. Savador.

Silva Júnior, J.B.; Oliva, S.T.; Beretta, M. Biodisponibilidade de metais tóxicos em sedimentos do Rio Subaé, Bahia, Brasil. Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais, v. 4, p. 181, 2016.

Torres, R. F. 2009. Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura. Dissertação de mestrado. Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará.

Veiga, I. G. 2003. Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da baía de Todos os Santos/Bahia. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, Rio de Janeiro, 224 p.

Woudon, J. 2006. Os elementos mais comuns na crosta terrestre depois do oxigênio. Disponível em: http://www.ehow.com.br/elementos-comuns-crosta-terrestredepois-oxigenio-info_245552

Fronteiras da Geoquímica

Fronteras de la Geoquímica

Apresentações Orais | Presentaciones Orales

La Red Ibérica de Astrobiología: una plataforma científica, educativa y de divulgación para el desarrollo de la cosmogeoquímica en el ámbito Ibérico e Iberoamericano

Iberian Astrobiology Network: a scientific, educational and public outreach platform for the development of cosmogeochemistry in the Iberian and Iberoamerican framework

Martins, Z.[1], Martínez-Frías, J.[2*], Matias Lopes, J.A. [3,4]

[1] Centro de Química-Física Molecular-Institute of Nanoscience and Nanotechnology (CQFM-IN), and Institute for Bioengineering and Biosciences (iBB), Instituto Superior Técnico, Avenida Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal.
[2] Instituto de Geociencias, IGEO (CSIC-UCM), c/ Doctor Severo Ochoa 7. Edificio Entrepabellones 7 y 8, planta 4ª. 28040 Madrid, España
[3] LIBPhys, Departamento de Física, Rua Larga, Universidade de Coimbra, 3004-516 Coimbra, Portugal
[4] Coimbra Polytechnic - ISEC, Rua Pedro Nunes, 3030-199, Coimbra, Portugal
* j.m.frias@igeo.ucm-csic.es

Resumen: La Cosmogeoquímica ha demostrado ser una disciplina fundamental en el marco de la Astrobiología, en temas muy diversos (estudio de compuestos inorgánicos y orgánicos en meteoritos, desarrollo de instrumentación para misiones espaciales, la exploración y búsqueda de vida en Marte y en otros cuerpos planetarios, la caracterización de análogos terrestres, etc). En esta contribución, se propone el establecimiento de la Red Ibérica de Astrobiología. Esta Red favorecerá el desarrollo de la Cosmogeoquímica en sus aspectos educativos, científicos y de divulgación y comunicación en ambos países y fomentará el desarrollo de relaciones inter-institucionales, tanto a nivel ibérico como iberoamericano.

Palabras clave: Red, Astrobiología, Cosmogeoquímica, Iberia, Iberoamérica,

Abstract: Cosmogeochemistry has shown to be a crucial discipline in the framework of Astrobiology, in a great variety of subjects (study of inorganic and organic compounds in meteorites, development of instrumentation for space missions, exploration and search for life on Mars and other planetary bodies, characterization of terrestrial analogues, etc.). In this contribution, it is proposed to create the Iberian Astrobiology Network. The Network will favour the development of Cosmogeochemistry in both countries, in the context of science, education and public outreach activities, fostering inter-institutional partnership in the Iberian and Iberoamerican scenarios.

Keywords: Network, Astrobiology, Cosmogeochemistry, Iberia, Iberoamerica

1. Introducción

Una de las principales características de la Astrobiología es su naturaleza inter y transdisciplinar, abordando los aspectos sobre el origen, evolución, distribución y futuro de la vida en el universo, desde una aproximación conceptual y metodológica que requiere la colaboración transversal de distintas disciplinas. En esta contribución, este concepto constituye la base fundamental para proponer, en el marco del XII Congreso Ibérico de Geoquímica, el establecimiento de la Red Ibérica de Astrobiología, que favorecerá el desarrollo de estas temáticas tanto a nivel ibérico como iberoamericano.

2. Astrobiología: de sus inicios a la situación actual en España y Portugal

Desde la fundación del NASA Astrobiology Institute, hace más de 20 años, en España se vienen impulsando y desarrollando activamente iniciativas astrobiológicas, tales como el Centro de Astrobiología (centro mixto CSIC-INTA), la Red Española de Planetología y Astrobiología, REDESPA, la European Astrobiology Network Association (EANA), la Red Iberoamericana de Astrobiología hasta el momento constituida por miembros de Argentina, Brasil, Chile, Colombia, Cuba, Ecuador, España, Paraguay y Perú, y el European Astrobiology Institute. Desde Portugal, también se vienen realizando relevantes actividades multidisciplinares sobre astrobiología, tanto a nivel científico y educativo individual, como en el marco del European Astrobiology Campus y EANA.

3. Astrobiología.

La Astrobiología ha demostrado ser una disciplina fundamental, incorporando, entre otros, aspectos que integran la investigación de la materia primigenia, por ejemplo a través del estudio de los meteoritos (principalmente condritas carbonáceas), el estudio de los eventos y las estructuras de impacto (desde anomalías geoquímicas hasta el desarrollo de polimorfos de alta presión o el estudio de eventos de extinción), el estudio de ambientes biogeoquímicos extremos y la caracterización de materiales lunares y planetarios en misiones espaciales, entre otros.

4. Propuesta de la Red Ibérica de Astrobiología

La Astrobiología constituye, sin duda, un revulsivo para el desarrollo científico multidisciplinar, para su difusión en los ámbitos educativos y de divulgación y para establecer vínculos inter-institucionales en el marco ibérico e iberoamericano. Algunos de estos aspectos ya se expusieron en la conferencia invitada sobre Astrobiología impartida en el VII Congreso Ibérico de Geoquímica. A un nivel exclusivamente ibérico, han sido varias las colaboraciones entre Portugal y España en el ámbito de las Ciencias Planetarias con un enfoque directa e indirectamente astrobiológico. Por destacar solo algunas de ellas: 1) la organización de eventos como I Congreso Ibérico de Meteoritos y Geología Planetaria celebrado en el Museo de las Ciencias de Castilla-La Mancha (Cuenca), o el evento sobre Ciencias del Espacio que tuvo lugar en Castelo Branco, co- organizados por la Sociedad Planetaria de Portugal; 2) la incorporación de uno de los autores de la presente contribución (JAML) como experto portugués al Comité Internacional de la Red Española de Planetología y Astrobiología (REDESPA), o la activa colaboración científica en temas relacionados a distintos niveles con la astrobiología sobre instrumentación planetaria o análogos terrestres.

Por ello, el establecimiento de la Red Ibérica de Astrobiología sería altamente beneficioso para alcanzar de manera coordinada estos objetivos, a fin de que se integren en ella, de manera abierta y versátil, todos aquellos expertos de ambos paises interesados en su desarrollo desde el punto de vista de la ciencia, educación o divulgación y comunicación científicas.

Agradecimentos

JMF agradece el apoyo institucional del ICOG para el mantenimiento de la web de REDESPA y la amable invitación de los organizadores para formar parte del Comité Científico del CIG2019.

Avaliação dos fatores de controle do potencial de produção de radão de rochas sedimentares do Jurássico Inferior e Médio da Bacia Lusitânica, Portugal

Evaluation of the control factors of the radon production potential of sedimentary rocks in the Lower and Middle Jurassic of the Lusitanian Basin, Portugal

Sêco, S.L.R.[1]*, Domingos, F.[2], Pereira, A.J.S.C[2], Duarte, L.V.[1]

[1] MARE – Marine and Environmental Sciences Centre, Department of Earth Sciences, University of Coimbra, Portugal
[2] CITEUC – Center for Earth and Space Research, Department of Earth Sciences, University of Coimbra, Portugal
* osergioseco@gmail.com

Resumo: As sucessões do Jurássico Inferior e Médio da Bacia Lusitânica compreendem várias unidades sedimentares com grande diversidade litológica e que varia desde sedimentos siliciclásticos de origem continental distal a carbonatos de origem marinha. O objetivo do presente estudo centra-se na identificação dos fatores determinantes para estimar a variabilidade de produção de gás radão nas rochas sedimentares do intervalo acima definido. Para o efeito, recolheram-se 190 amostras representativas em 16 perfis de referência da bacia para análise de ^{226}Ra e taxa de produção de radão (P_{Rn}).
A variabilidade do conjunto de dados obtido está ligada à litologia e que, por seu lado, é controlada pelos diferentes ambientes deposicionais. A produção de radão calculada varia entre 1,7 e 241,1 Bq.m^{-3}.h^{-1},os valores mais baixos foram medidos em amostras provenientes de ambientes marinhos proximais e os mais elevados nas de sedimentos associados a deposição continental. No primeiro caso será a fração detrítica a controlar a variabilidade no P_{Rn} enquanto que no caso das margas e *black shales* o incremento no potencial está ligado a uma maior contribuição de minerais argilosos e à presença de matéria orgânica.

Palavras-chave: Produção de radão, Atividade ^{226}Ra, Rochas sedimentares, Jurássico Inferior e Médio, Bacia Lusitânica

Abstract: Lower and Middle Jurassic sucessions of the Lusitanian Basin comprise several sedimentary units with large lithological diversity varying from siliciclastic sediments of continental origin distal to carbonates of marine origin. The goal of this study was to identify the factors constraning the variability of the production of radon gas in the range of sedimentary rocks defined above. For this purpose, 190 representative samples were collected in 16 reference sections of the basin and analysed for ^{226}Ra and the radon production rate (P_{Rn}).
The dataset variability is linked to lithology and, in turn, is controlled by the different depositional environments. The calculated radon production ranges from 1,7 to 241,1 Bq.m^{-3}.h^{-1}, the lowest values were measured in samples from proximal marine environments and the higher in the sediment associated with continental deposition. In the first case will be the detrital fraction to control the variability in P_{Rn}, while in the case of marls and black shales the increase in potencial is related to a higher contribution of clay minerals and the presence of organic matter.

Keywords: Radon production, ^{226}Ra activity, Sedimentary rocks, Lower-Middle Jurassic, Lusitanian Basin

1. Introdução

A exposição do radão em edifícios é o principal contribuinte para a dose coletiva efetiva recebida pela população. O risco associado ao radão pode ser estimado por medição direta do gás ou indireta, neste último caso, por exemplo, através do potencial de radão do solo e/ou rocha (*e.g.* Ball and Miles, 1993; Pereira *et al*., 2017). Os fatores geológicos desempenham um papel crucial na estimativa do potencial do radão, com suporte no qual são estabelecidas posteriormente as diretrizes para a classificação e regionalização do risco de exposição ao radão. Observa-se comummente um alto potencial de radão em granitos, rochas metamórficas uraníferas, rochas fosfáticas enriquecidas em urânio (U), entre outros tipos de rochas sedimentares.

Em Portugal, Pereira *et al*. (2017) estimaram a taxa de produção de radão (P_{Rn}) em rochas graníticas e avaliaram as implicações para a construção de mapas geogénicos. A este trabalho sucederam-se estudos em várias litologias sedimentares aflorantes da Bacia Lusitânica (BL; Sêco *et al.*, 2016, 2018), onde foram obtidos alguns dados sobre o coeficiente de emanação (E) e a P_{Rn} em alguns litótipos sedimentares. Destes trabalhos, concluiu-se que a variabilidade litológica exigia algumas alterações na metodologia de avaliação do potencial do radão que deveria ter em conta também a evolução sedimentar da BL, na medida em que a influência dos processos sedimentares no comportamento do gás é decisiva para estimar, modelar e desenvolver mapas de risco.

Estudos estratigráficos realizados em afloramento (Fig. 1) permitiram uma definição da litostratigrafia de alta resolução das unidades do Jurássico Inferior e Médio da BL. Neste trabalho investigamos o potencial de radão de rochas sedimentares depositadas em ambientes que variam desde continental distal a marinho (incluindo hemipelágico) nas várias seções de referência da bacia (topo das formações de Dagorda, Pereiros, Coimbra, São Miguel, Água de Madeiros, Vale das Fontes, Lemede, São Gião, Cabo Carvoeiro, Póvoa da Lomba, Ançã e Cabo Mondego; Zbyszewski, 1959; Duarte & Soares, 2002; Azerêdo *et al*., 2003; Soares *et al.*, 2012).

Fig. 1 – Carta geológica simplificada com a localização dos perfis estudados: 1) Castelo Viegas; 2) Lamas; 3) Monte Real; 4) Vila Seca; 5) Penela; 6) Cabanas; 7) Rabaçal; 8) Montemor-o-Velho; 9) São Pedro de Moel; 10) Peniche; 11) Coimbra; 12) Alcabideque; 13) Brasfemes; 14) Contanhede; 15) Ançã; 16) Cabo Mondego.

2. Materiais e Métodos

A partir da análise estratigráfica e radiométrica de campo efetuada em 16 perfis de referência (Fig. 1), foi selecionado um conjunto de 190 amostras consideradas representativas das unidades aflorantes. As unidades estudadas (acima referenciadas) e que representam um desenvolvimento regional de litologia altamente variável e maioritariamente carbonatada incluem: arenitos (**A**), lutitos (**L**), dolomitos (**D**), calcários dolomíticos (**CD**), calcários (**C**), calcários margosos (**CM**), margas calcárias (**MC**), margas (**M**) e *black shales* (**BS**). As amostras foram processadas para análise radiológica no Laboratório de Radioatividade Natural da Univ. de Coimbra (laboratório acreditado pelo IPAC com a licença L0724 de acordo com os requisitos da NP EN ISO/IEC 17025 de 2005). A atividade do ^{226}Ra foi determinada por técnicas de espectrometria de raios gama utilizando um detetor de NaI (3”x3”, Ortec). O coeficiente de E foi determinado pelo método da acumulação e após determinação da atividade em ^{226}Ra ($Bq.kg^{-1}$) (Pereira *et al*., 2017). A capacidade de produção de radão (P_{Rn} - $Bq.m^{-3}.h^{-1}$) foi calculada através da equação (Eq. 1): $P_{Rn} = E \times A_{Ra} \times \rho \times \lambda$

em que: A_{Ra} - atividade da massa do ^{226}Ra ($Bq.kg^{-1}$); ρ - densidade aparente ($kg.m^{-3}$) (estimada para cada amostra como a massa volumétrica dos beakers Marinelli); λ - taxa de decaimento do ^{222}Rn.

3. Resultados e discussão

Na Tabela 1 e Figura 2 apresentam-se os resultados obtidos do ^{226}Ra, ^{222}Rn, *E*, P_{Rn} e densidade aparente de acordo com a sequência litológica de um enchimento típico da bacia, variando de continental distal a hemipelágico. A distribuição da atividade do ^{226}Ra nas amostras acompanha a diversidade litológica que, por seu lado, reflete diferentes ambientes deposicionais (Fig. 2A). A atividade do ^{226}Ra diminui desde o **A** (mediana de 74,6 $Bq.kg^{-1}$) para o **C** (mediana de 10,8 $Bq.kg^{-1}$), enquanto que um aumento moderado da atividade de ^{226}Ra é observado desde o **CM** para o **BS**. A distribuição do ^{226}Ra está relacionada com as mudanças no paleoambientes e pelas flutuações na contribuição da sedimentação siliciclástica continental. O aumento da atividade de ^{226}Ra em depósitos de origem continental sugere que a principal fonte de ^{226}Ra é ^{226}Ra detrítico. Um aumento na atividade de ^{226}Ra também é observado nas **M** & **BS** devido a uma maior contribuição de minerais argilosos e ainda a associada ao U adsorvido por diferentes tipos de matéria orgânica; esta, está frequentemente ligada a intervalos de máxima inundação marinha, e aos limites redox na interface sedimento-água. O mesmo padrão é observado na atividade de massa ^{222}Rn (Fig. 2B). A variação da *E* segue uma tendência similar, que é caracterizada por uma acentuada diminuição do coeficiente de *E*, em acordo com evolução similar na relação siliciclástica/carbonato. A distribuição do coeficiente de *E* é, no entanto, semelhante entre **MC**, **M** e **BS** (Fig. 2C).

O P_{Rn} para os diferentes grupos de litologias que afloram na BL foi calculado segundo a equação (Eq. 1). Os resultados da densidade aparente estimada e P_{Rn} são apresentados na Tabela 1 e Figs. 2D-F.

A P_{Rn} mostra uma assimetria positiva e uma distribuição do tipo lognormal com a maioria das amostras concentradas nos valores mais baixos (Fig. 2D). A P_{Rn} varia entre 1,7 e 241,1 $Bq.m^{-3}.h^{-1}$ (Tab.1) e é inferior a 40 $Bq.m^{-3}.h^{-1}$ em cerca de 53% das amostras. A mediana da P_{Rn} é substancialmente mais baixa no conjunto de dados marinhos proximais, nomeadamente nos **CD**, **C** & **MC,** variando entre 10,3 e 17,8 $Bq.m^{-3}.h^{-1}$ (Fig. 2E). Em contraste, o conjunto de dados ligados à deposição continental, que inclui as litologias **A** & **L**, apresentam valores medianos mais elevados, atingindo 170 $Bq.m^{-3}.h^{-1}$ nos **A** e 89,4 $Bq.m^{-3}.h^{-1}$ nos **L**. As densidades medianas mais elevadas são registadas em **CD**, **C** & **CM** com valores acima de 1700 $kg.m^{-3}$ (Tab. 1), enquanto que o valor mediano mais baixo de 1348 $kg.m^{-3}$ é observado nos **BS**. A variação da densidade aparente contrasta com a distribuição da P_{Rn}. Esta relação negativa parece ser mais perceptível a partir das amostras do grupo marinho proximal para o mais profundo (entre **D** & **BS**) e menos evidente nos depósitos continentais (**A** & **L**). No caso dos ambientes deposicionais de natureza calcária (**CD**, **C** & **CM**) é observada tendência similar, com os valores de densidade aparente a correlacionarem-se negativamente com os valores da P_{Rn}. Espera-se que o aumento da proporção modal das partículas resulte numa menor porosidade, com menor eficiência de libertação de radão.

4. Considerações finais

A P_{Rn} é muito variável no contexto estudado. Esta variabilidade está ligada à influência dos diferentes processos deposicionais que resultam em assinaturas radiológicas distintas.

O ambiente litológico e deposicional é responsável por mudanças importantes no potencial de produção do gás radão de rochas sedimentares e, por esta razão, deve ser considerado como uma das suas principais fontes de variabilidade.

Agradecimentos

Os autores reconhecem o apoio financeiro e técnico prestado pelo LRN da Univ. de Coimbra (Portugal) e o Projecto ReNATURE-Valorização dos Recursos Naturais Endógenos da Região Centro (Centro 2020, Centro-01-0145-FEDER-000007, Portugal).

Referências

Azerêdo, A.C., Duarte, L.V., Henriques, M.H., Manuppella, G., 2003. Da dinâmica continental no Triásico aos mares do Jurássico Inferior e

Médio. Cad. Geol. Portugal, Inst. Geol. e Min., 43 p.

Ball, T.K., Miles, J.C.H., 1993. Geological and geochemical factors affecting the radon concentration in homes in Cornwall and Devon, UK. Environ. Geochem. Health, 15 (1), 27-36.

Duarte, L.V., Soares, A.F., 2002. Litostratigrafia das séries margo-calcárias do Jurássico inferior da Bacia Lusitânica (Portugal). Com. Inst. Geol. e Min., 89, 135-154.

Pereira, A., Lamas, R., Miranda, M., Domingos, F., Neves, L., Ferreira, N., Costa, L., 2017. Estimation of the radon production rate in granite rocks and evaluation of the implications for geogenic radon potential maps: A case study in Central Portugal. J. Environ. Radioact., 166, 270-277.

Sêco, S.L.R., Domingos, F., Pereira, A.C., Duarte, L.V., 2016. Radon emanation of sedimentary rocks: a case study in the Lusitanian Basin (western Portugal). In: Václav Štepán (Eds.), Book of abstracts, 8th Radon Conference/13th GARRM, Prague, Czech Republic, p. 138.

Sêco, S.L.R., Domingos, F., Pereira, A.J.S.C., Duarte, L.V., 2018. Distribuição de parâmetros radioativos em fácies ricas em matéria orgânica do Sinemuriano-Pliensbaquiano da Bacia Lusitânica (Portugal). Livro de Atas, XIV CGPLP, Vila Real, Portugal, 179-182.

Soares, A.F., Kullberg, J.C., Marques, J.F., Bordalo da Rocha, R., Callapez, P.M., 2012. Tectono-sedimentary model for the evolution of the Silves Group (Triassic, Lusitanian basin, Portugal). B. Soc. Géol. Fr., 183 (3), 203-216.

Zbyszewski, G., 1959. Étude Structurale de L' Aire Typhonique de Caldas da Rainha. Serv. Geol. Portugal, Memórias 3, 182 p.

Tab. 1 – Estatística descritiva do ^{226}Ra, ^{222}Rn, *E*, P_{Rn} e densidade aparente.

		^{226}Ra (Bq.kg^{-1})		**^{222}Rn (Bq.kg^{-1})**		***E* (%)**		**P_{Rn} (Bq.m^{-3}.h^{-1})**		**Densidade aparente (kg.m^{-3})**	
Lit.	n	Med	Mín-Máx	Med	Mín-Máx	Med	Mín-Máx	Med	Mín-Máx	Med	Mín-Máx
A	3	74,6	59,8-78,5	14,1	5,1-19,6	23,6	6,5-26,2	170,0	62,7-241,1	1633	1595-1638
L	24	53,5	28,0-98,0	8,0	0,4-17,2	14,6	1,5-27,3	89,4	4,9-187,5	1458	1309-1742
D	7	33,3	24,7-51,0	2,5	0,4-5,9	8,3	1,6-17,1	32,3	5,9-76,2	1686	1532-1956
CD	10	14,1	6,3-27,3	0,9	0,1-2,5	6,5	2,0-17,5	12,7	1,7-36,0	1811	1552-1972
C	17	10,8	2,8-54,6	0,8	0,3-3,2	8,8	2,7-33,0	10,3	4,0-37,0	1747	1515-1974
CM	16	11,5	4,9-35,6	1,5	0,3-6,4	9,7	2,9-38,8	17,8	4,6-78,0	1739	1313-2104
MC	9	16,6	11,4-46,3	3,3	0,6-8,1	17,0	4,3-36,8	34,2	7,6-93,3	1638	1364-1706
M	77	21,6	7,4-119,6	3,3	0,7-17,7	15,2	1,6-52,5	40,5	8,5-196,5	1571	1143-1800
BS	27	30,9	14,1-87,4	5,0	0,8-14,0	13,6	5,4-50,7	50,6	10,6-142,8	1348	1077-1795

Lit. – Litologia; n – Número de amostras; Med – Mediana; Mín – Mínimo; Máx – Máximo.

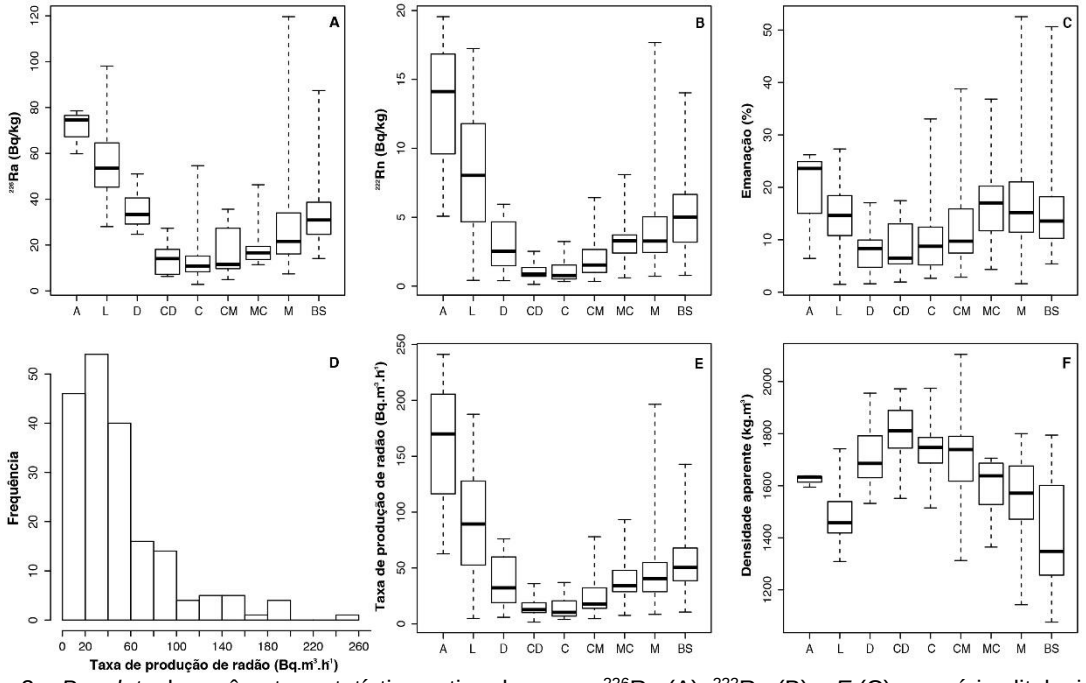


Fig. 2 – *Boxplots* do parâmetro estatístico estimado para o ^{226}Ra (A), ^{222}Rn (B) e *E* (C) nas várias litologias. Histograma com a distribuição dos valores da P_{Rn} no conjunto das litologias (D) e variação dos valores de parâmetros estatísticos calculados para as diversas litologias (E); neste último caso também para a densidade aparente (F).

Potencial de radão em setores da Zona de Ossa Morena

Radon potential in different sectors of the Ossa Morena Zone

Domingos, F.[1], Pereira, A.J.S.C.,[1]*, Lopes, J.C. [2], Lopes, L.[3]

[1] CITEUC, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, Rua Sílvio Lima, 3030-790 Coimbra
[2] Departamento de Geociências, Universidade de Évora, Colégio Luís Verney, Rua Romão Ramalho, 59, 7002-554 Évora, Portugal (carrilho@uevora.pt)
[3] Departamento de Geociências, Universidade de Évora, & Instituto de Ciências da Terra, Colégio Luís Verney, Rua Romão Ramalho, 59, 7002-554 Évora, Portugal (lopes@uevora.pt)
[3] apereira@dct.uc.pt

Resumo: O radão é considerado a maior fonte de exposição a radiação ionizante dentro de habitações, motivo pelo qual é essencial conhecer a sua distribuição espacial. Este trabalho tem como objetivo o estudo do potencial de radão de rochas aflorantes na Zona de Ossa Morena (ZOM). Para tal, foram colhidas 132 amostras nos principais setores da ZOM. Os resultados obtidos demonstram a enorme variabilidade das propriedades radiológicas e físicas nas litologias analisadas. As atividades de ^{226}Ra e de radão são, em média, inferiores nas rochas calco-silicatadas e rochas ígneas básicas e ultrabásicas e superiores nas rochas graníticas e sienitos. Os metassedimentos, rochas de alto grau metamórfico, granodioritos, dioritos e tonalitos apresentam atividades de ^{226}Ra e de radão intermédias e similares entre si. A porosidade, que determina a capacidade de migração de radão no meio, é superior nos metassedimentos e inferior nas rochas ígneas, independentemente do seu caráter.

Palavras-chave: Zona de Ossa Morena; Potencial Radão; Coeficiente de emanação; Radionuclídeos

Abstract: Radon is considered the largest source of exposure to ionizing radiation within dwellings, which is why it is essential to know its spatial distribution. This work aims to study the radon production potential of rocks outcropping in the Ossa Morena Zone (ZOM). To this end, 132 samples were collected in different ZOM sectors. The results obtained demonstrate the enormous variability of the radiological and physical properties in the analyzed lithologies. The activity of ^{226}Ra and radon exhalation rate are, on average, lower in calcsilicate rocks, basic and ultrabasic rocks, and higher in granitic rocks and syenites. The metasediments, high-grade metamorphic rocks, granodiorites, diorites and tonalites present a similar ^{226}Ra activity and exhalation rate. The porosity, which determines the ability of radon to migrate, is higher in the metasediments and lower in the igneous rocks, regardless of their character.

Keywords: Ossa Morena zone; Radon; Exhalation rate; Emanation coefficient; Radionuclides

1. Introdução

O radão é considerado a maior fonte de exposição a radiação ionizante dentro de habitações. De facto, a United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) estima que a dose anual média de exposição a radiação devido à inalação e ingestão de radionuclídeos seja de 1.55 mSv, o que constitui cerca de 65% da dose anual total média de exposição a radiação (UNSCEAR, 2010). Por este motivo, torna-se essencial determinar os fatores que controlam a sua distribuição espácio-temporal, e que podem levar, localmente, ao incremento da sua atividade. Este estudo tem como objetivo avaliar a taxa de produção de radão em rochas aflorantes na Zona de Ossa Morena (ZOM).

2. Enquadramento geológico

A ZOM enquadra-se no bordo Sul do Terreno Autóctone Ibérico (TAI), sendo complexa do ponto de vista litoestratigráfico, metamórfico e estrutural (Ribeiro et al. 2007, 2009 *in* Moreira et al. 2014). Após a colisão da ZOM e TAI durante o ciclo Cadomiano (Neoproterozoico-Câmbrico), a evolução da ZOM foi condicionada pelo processo de extensão crustal do bordo norte da Gondwana que resulta na formação de diversos depocentros onde terá ocorrido sedimentação detrítica ou carbonatada (determinada pela profundidade do depocentro), acompanhada pela intrusão de diversos corpos ígneos (Mata e Munhá, 1990 *in* Moreira et al. 2014). Dada a elevada variabilidade litológica e complexidade, foram selecionados diversos locais de amostragem localizados nos principais setores da ZOM, nomeadamente na Faixa Blastomilonítica, Setor de Alter do Chão-Elvas, Setor de Estremoz-Barrancos e Sector de Montemor-Ficalho; no total, foram colhidas 132 amostras (Fig. 1).

3. Materiais e métodos

Procedeu-se à determinação da porosidade e densidade em amostras de mão representativas de acordo com a NP EN 1936 (2008). As amostras foram então objeto de moagem a uma granulometria não superior a 2 mm com vista à determinação da atividade de ^{226}Ra (Bq/kg), coeficiente de emanação (adimensional) e taxa de exalação mássica de radão (Bq/kg). A atividade de ^{40}K, ^{226}Ra e ^{232}Th foi determinada por espectrometria de raios gama de baixa resolução com um detetor de NaI (3"x3", Ortec) assumindo equilíbrio nas séries de decaimento respetivas. A taxa de exalação de radão foi determinada com base no método de acumulação descrito em Pereira *et al.* (2017).

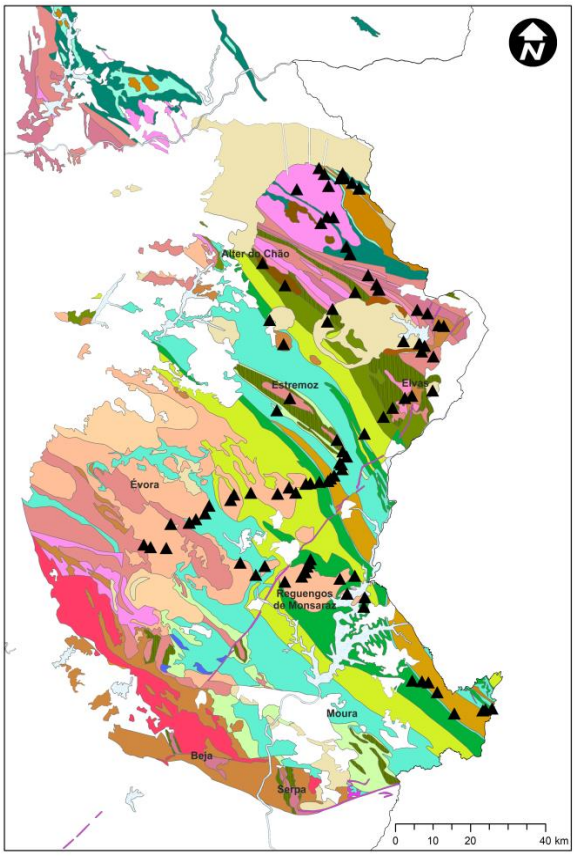


Fig. 1 – Extrato da Carta Geológica de Portugal à escala 1:1 000 000 (LNEG, 2010). Localização das amostras colhidas.

4. Resultados

Os resultados obtidos para o conjunto de amostras analisado apresentam-se na

Tabela 1. Salienta-se a elevada variabilidade da atividade de radionuclídeos, cuja variação pode atingir duas ordens de magnitude (Tab. 1). A distribuição de ^{40}K, densidade aparente e densidade das partículas sólidas é aproximadamente normal, contudo, a distribuição de ^{226}Ra, ^{232}Th, taxa de exalação de radão, coeficiente de emanação e porosidade, apresentam uma distribuição lognormal.

Na Fig. 2 representam-se os diagramas de Box-plot & Whiskers da atividade de ^{226}Ra, e de radão, coeficiente de emanação e porosidade por litologia. A atividade de ^{226}Ra e de radão (Figs. 2a e 2b) são inferiores, em média, nas rochas calcossilicatadas (1) e rochas ígneas básicas e ultrabásicas (12), e superiores nas rochas graníticas (8) e sienitos (9). Os metassedimentos, rochas de alto grau metamórfico, granodioritos, dioritos e tonalitos apresentam atividades de ^{226}Ra e de radão intermédias e similares entre si. Observa-se uma ligeira tendência para o aumento nestas duas últimas variáveis em função da diminuição do tamanho de grão em metassedimentos (2-4). O coeficiente de emanação (Fig. 2c) é superior nas rochas vulcânicas ácidas (7), e inferior nas rochas calcossilicatadas (1) e rochas ígneas básicas e ultrabásicas (12). No geral, a porosidade (Fig. 2d) é superior nos metassedimentos (2-5) e rochas vulcânicas ácidas (6) e inferior nas rochas calcossilicatadas (1) e rochas ígneas, independentemente do seu caráter (8-12). As rochas de alto grau metamórfico possuem porosidade inferior aos metassedimentos, mas superior, em termos gerais, às restantes litologias analisadas.

5. Considerações finais

Este trabalho revela a diversidade da atividade de radionuclídeos na ZOM, bem como a variabilidade do potencial de radão inerente, que depende, não só da atividade dos radionuclídeos estudados, mas também da porosidade e permeabilidade do meio. Os resultados obtidos mostram que as rochas ígneas ácidas apresentam uma atividade média de ^{226}Ra e de ^{222}Rn superiores, em média, quando comparadas com as rochas calcossilicatadas e com as rochas ígneas básicas/ultrabásicas. Deve ter-se em atenção a maior porosidade dos metassedimentos, fator promotor da migração de radão, conduzindo previsivelmente a uma maior concentração de radão em edifícios localizados sobre essas unidades.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro e técnico do Laboratório de Radioatividade Natural do Departamento de Ciências da Terra (Universidade de Coimbra) e do Projeto ReNATURE Valorização dos Recursos Naturais Endógenos da Região Centro (Centro 2020, Centro -01-0145- FEDER-000007, Portugal).

References

IPQ (Instituto Português da Qualidade), 2008. NP EN 1936: Natural Stone Test Methods: Determination of Real Density and Apparent Density, and of Total and Open Porosity, 13 p.

LNEG, Laboratório Nacional de Energia e Geologia (2010). Carta Geológica de Portugal, na escala 1:1 000 000, Lisboa.

Moreira, N., Araújo, A., Pedro, J., Dias, R. 2014. Evolução geodinâmica da Zona de Ossa-Morena no contexto do SW Ibérico durante o Ciclo Varisco. Comun. Geol., 101, Especial I, 275-278.

Pereira, A., Lamas, R., Miranda, M., Domingos, F., Neves, L., Ferreira, N., Costa, L., 2017. Estimation of the radon production rate in granite rocks and evaluation of the implications for geogenic radon potential maps: A case study in Central Portugal. J. Environ. Radioact., 166, 270-277.

UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 2010. Source and effects of ionizing radiation. UNSCEAR 2008, report to the general assembly with scientific annexes, I, 463 p.

Tab. 1 – Descrição sumária dos resultados obtidos.

	^{40}K (Bq/kg)	^{226}Ra (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{222}Rn (Bq/kg)	Coef. de Emanação	Porosidade (%)	Densidade aparente (kg/m^3)	Densidade (kg/m^3)
Número de amostras	132	132	132	129	129	118	118	118
Mínimo	25	2	2	0.00	0.00	0%	2010	2576
1º Quartil	392	17	24	0.01	0.10	2%	2492	2692
Média	779	37	52	0.05	0.25	7%	2601	2772
Mediana	767	26	43	0.02	0.20	4%	2609	2750
3º Quartil	1104	37	70	0.05	0.35	11%	2728	2844
Máximo	2412	588	331	2.19	0.83	32%	3114	3125
Desvio-Padrão	471	60	47	0.19	0.20	7%	192	110
Coef. de Variação (%)	60	162	91	375	81	103	7	4
Assimetria	0.2	7.1	2.9	10.7	1.0	1.4	-0.2	0.7
Curtose	-0.1	59.0	12.1	119.3	0.3	1.3	0.2	0.4

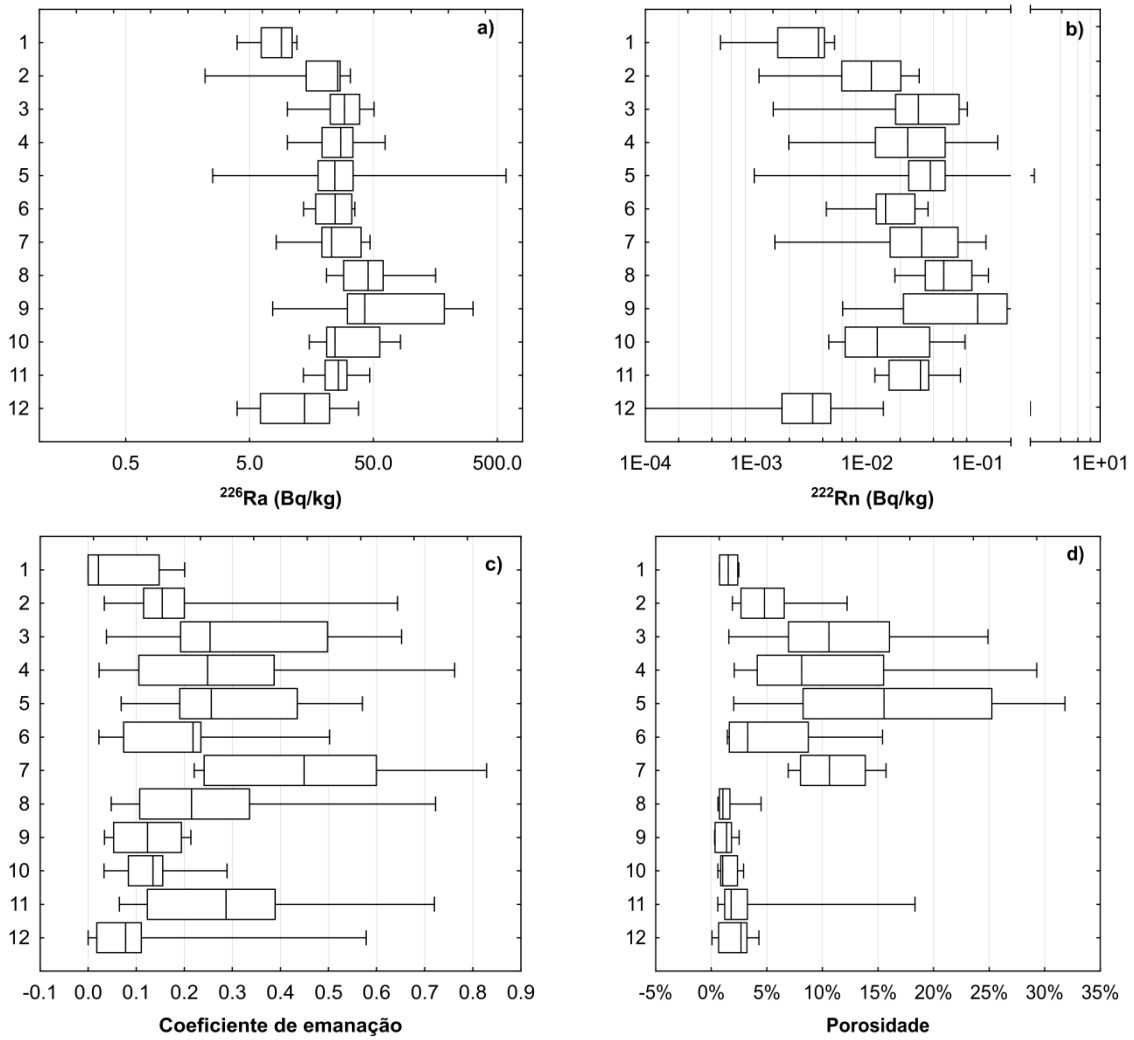


Fig. 2 – Diagrama de Box-Plot & Whiskers da atividade de a) 226Ra (Bq/kg), b) 222Rn (Bq/kg), c) Coeficiente de emanação e d) Porosidade por litologia. 1 – Rochas calcossilicatadas; 2 – Rochas conglomeráticas e quartzitos; 3 – Arenitos, arcoses e grauvaques; 4 - Xistos, micaxistos e filitos; 5 – Xistos e grauvaques negros, e liditos; 6 – Rochas de alto grau metamórfico (ex. gneisses, migmatitos, anfibolitos); 7 – Rochas vulcânicas ácidas; 8 – Rochas granitoides; 9 – Sienitos; 10 – Granodioritos e Dioritos; 11 – Tonalitos; 12 – Rochas ígneas básicas e ultrabásicas.

A carsificação como fator potenciador de risco de radão: o caso das grutas da Moeda (Fátima – Portugal central) e região envolvente

The karst as inductive factor of radon risk: the case of the Moeda caves (Fátima – central Portugal) and surrounding area

Jorge, M.P. [1]*, Pereira, A.J.S.C. [2], Simões, N. [2]

[1*]Grutas da Moeda e Fátima Lda. *micael.jorge@grutasmoeda.com
[2]CITEUC, Departamento de Ciências da Terra, Laboratório de Radioatividade Natural, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal

Resumo: No presente estudo mediram-se as concentrações de radão no interior de espaços confinados localizados no maciço calcário Estremenho, em especial nas Grutas da Moeda e região envolvente. A concentração de ^{222}Rn foi medida, em diferentes períodos, entre junho de 2018 e abril de 2019, com detetores passivos, no interior das grutas, nas estruturas de apoio às atividades situadas na sua superfície e ainda em habitações, distribuídas maioritariamente no maciço calcário Estremenho. No interior da gruta, os valores médios registados oscilam entre os 1550 $Bq.m^{-3}$ (inverno) e os 2850 $Bq.m^{-3}$ (verão), indicando, assim, ocorrência de significativa variação sazonal. Concentrações superiores a 300 $Bq.m^{-3}$, foram medidas em algumas das estruturas de apoio às grutas mas também em habitações situadas no maciço calcário, mostrando que a carsificação é um fator que aumenta significativamente a permeabilidade da rocha calcária ao radão e, em consequência potencia o risco ambiental associado à inalação deste gás.

Palavras chave: Radão, Rochas carbonatadas, Grutas, Qualidade do ar, Carsificação

Abstract: This study measured radon concentrations (^{222}Rn) in confined spaces located on the Estremenho limestone massif, particularly at the Grutas da Moeda (Moeda Caves) and its surrounding region. The concentration of ^{222}Rn was measured in different periods between June 2018 and April 2019, using passive detectors inside the caves, in support structures for tourist activities located on its surface, as well as in dwellings mostly located on the Estremenho limestone massif. On the inside of the cave, the mean values recorded vary between 1550 $Bq.m^{-3}$ in the winter and 2850 $Bq.m^{-3}$ in the summer, which suggests a significant seasonal variation. Concentrations higher than 300 $Bq.m^{-3}$ were measured in some of the tourism support structures, but also in dwellings located on the limestone massif, showing that karst is a factor which significantly increases limestone permeability to radon and, consequently, the environmental risk associated with the inhalation of this gas.

Keywords: Radon, Limestones, Caves, Air quality, Karstification

1. Introdução

O radão (^{222}Rn) é um gás inerte com génese na série de decaimento do urânio (^{238}U e que está classificado como carcinogénico do grupo 1 pela Organização Mundial de Saúde (WHO-IARC, 1998; WHO, 2009); é considerado o maior contribuinte na dosagem radioativa à qual está exposta a população, sendo frequentemente associado à indução de cancro pulmonar. Tendo em conta esta problemática, e com base nas recomendações da *Internacional Comission on Radiological Protection* (ICRP, 2007) foi publicada uma diretiva europeia em 2013 (Euroatom 2013/59) transposta para decreto lei nacional 108/2018, que obriga a monitorização radão em espaços subterrâneos, onde se incluem as grutas turísticas.

Dados obtidos no território continental português têm vindo a mostrar que, com alguma frequência, as concentrações do gás radão em espaços confinados podem atingir valores muito elevados, por vezes com alguns milhares de $Bq.m^{-3}$ (Pereira & Neves, 2010; Pereira *et al*. 2010, 2012) e, por consequência, este terá que ser um fator importante a considerar na avaliação da qualidade do ar. A maior parte dos estudos acerca das concentrações de radão em Portugal incidiram em habitações, especialmente as implantadas em rochas graníticas uma vez que estas rochas possuem geralmente teores superiores de urânio em relação às restantes. Contudo, as rochas sedimentares podem também gerar quantidades não desprezáveis de radão, em particular naquelas onde a permeabilidade é elevada, como é o caso dos calcários carsificados. O radão em grutas foi amplamente abordado em vários trabalhos (ver, por exemplo, Jovanovic, 1996; Dueñas *et al*., 1998; Dimitru *et al*., 2015), todavia, é um assunto pouco estudado nas grutas portuguesas. Como tal, pretende-se com o presente trabalho dar seguimento à investigação iniciada em 2017 (Jorge & Pereira, 2017), apresentando novos dados do interior da gruta mas também de habitações situadas na sua superfície mas também noutros pontos no Maciço Calcário Estremenho.

2. Enquadramento Geológico

As grutas da Moeda (Centro de Portugal, 39°37'26.83"N; 8°42'18.49"W) localizam-se no Maciço Calcário Estremenho, uma zona cársica de idade essencialmente jurássica. Os calcários onde se formaram as grutas da Moeda pertencem à Formação de Serra d'Aire, datada como Jurássico Médio (Bathoniano) e pertencentes à Bacia Lusitânica. Sobre estes calcários ocorre ainda uma cobertura argilitica e arenosa pós-jurássica, resultante da meteorização química e física de granitos, xistos, quartzitos e gnaisses do soco hercinico, bem como produtos da dissolução dos próprios calcários (terra rossa). Observam-se à superfície os alinhamentos N35ºW, N150ºE, N75ºE e N100ºE coincidentes com o desenvolvimento das galerias da gruta. Tem um desenvolvimento relativamente pouco profundo, atingindo um máximo de 45 m.

3. Métodos e técnicas

Em todos os casos as medições de gás radão efetuadas com suporte em detetores passivos do tipo CR39, num total de 83. No caso das grutas foram colocados 2 detetores em cada local, um protegido com uma estrutura de acrílico, outro com saco de plástico selado. Pretendia-se desta forma controlar a possível interferência da humidade na permeabilidade do radão no contentor. Os detetores estiveram expostos em diferentes períodos: 25 junho a 15 de agosto e 8 novembro a 29 de dezembro de 2018 e entre 14 fevereiro e 23 abril de 2019. Nesta última campanha foram também colocados 11 detetores nos edifícios correspondentes às estruturas de apoio das grutas.

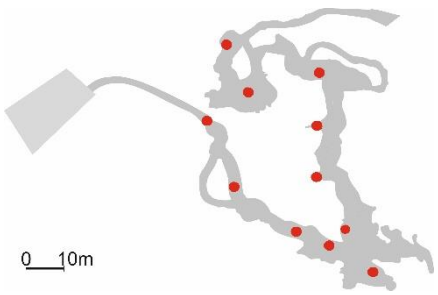


Fig. 1 – Localização dos 11 pontos monitorizados no interior da gruta.

Foram ainda distribuídos detetores por 18 habitações da região, com o objetivo de comparar as concentrações na região no mesmo intervalo de tempo. Os detetores foram colocados nas habitações, em divisões assentes diretamente sobre o substrato, onde permaneceram cerca de 3 meses. À semelhança da gruta, o substrato rochoso é similar ao observado nas grutas (calcários do Jurássico médio).

4. Resultados e discussão

Os resultados obtidos na gruta ilustram-se na tabela 1 mostram uma concentração mais elevada em meses de verão, e mais baixa nos meses de inverno. Estas variações da concentração de radão poderão dever-se, pelo menos em parte, às amplitudes térmicas entre o ar da gruta e o ar exterior que podem potenciar a ventilação durante o inverno, ou limitá-la, durante o verão. Estas observações estão em acordo com resultados anteriores obtidos na mesma gruta (Jorge & Pereira, 2017), bem como noutras grutas (ver, por exemplo, Bourges et al., 2006; Dumitru et al., 2015). A variação espacial das concentrações de radão na gruta não mostra qualquer tendência espacial. A elevada humidade no ar existente neste tipo de espaços é um fator a ter em conta uma vez que, por vezes, foram detetadas diferenças com algum significado nas concentrações de radão entre o par de detetores com a mesma localização.

Tab. 1 – Concentração média de gás radão (em $Bq.m^{-3}$) medidas nos 11 diferentes locais da gruta.

Sala	8 Nov - 29 Dez 2018	25 Jun - 15 Ago 2018	14 Fev - 23 Abr 2019
Algar	1878	2640	1833
Caminho Imperfeita - Abobada	951	2771	1192
Capela imperfeita	1049	2741	1247
Cascata	1954	2739	1790
Cúpula Vermelha	1101	3334	1356
Fonte das Lágrimas	908	3043	1085
Lago da Felicidade	1022	3194	1226
Nicho da Virgem	2546	3232	1598
Pastor	1854	2396	1705
Presépio	1913	2583	1700
Recanto das Comparações	1838	2724	1734
Valores médios	**1547**	**2854**	**1497**

Relativamente aos detetores colocados nos edifícios sobrejacentes às grutas os resultados mostram uma elevada variabilidade, com valores a situarem-se entre os 47 $Bq.m^{-3}$ e os 927 $Bq.m^{-3}$. Todos os casos com valores superiores a 300 $Bq.m^{-3}$ encontram-se associados aos edifícios assentes sobre a gruta principal ou outro algar conhecido no recinto das grutas. Os mais baixos referem-se a espaços muito ventilados (bar, loja) ou localizados em divisões superiores (escritórios).

Tab. 2 – Concentração média de gás radão (em $Bq.m^{-3}$) medidas nos edifícios na envolvente das grutas.

Local	A ($Bq.m^{-3}$)
Arrumos Casa dos Guias	927
Oficina	814
Casa dos Guias	695
Cica (sala 1)	568
WC	351
Cica (sala2)	147
Bar	73
Loja	70
Escritório 1	64
Escritório 2	47

Os valores registados nas habitações da região envolvente às grutas apresentam-se na tabela 3. É observada também significativa variabilidade com os valores a variarem entre <50 $Bq.m^{-3}$ e *ca*. 1600 $Bq.m^{-3}$.

Tab. 3 – Concentrações de radão nas habitações analisadas.

Local	A ($Bq.m^{-3}$)
Boleiros, Fátima	1616
Casais S. Mamede, Batalha	813
Giesteira	752
S. Mamede, Batalha	444
Cortes, Leiria	310
Lomba d'égua, Fátima	291
Casal Velho, S. Mamede	182
Fátima	157
Moita, Fátima	145
S. Bento, Porto de Mós	120
S. Mamede, Batalha	113
Fontes, Leiria	109
Prado, Tomar	81
Casal dos Lobos, Batalha	73
Chainça, Sta. Catarina da Serra	56
Alcaria, Alvados	28
Reguengo do Fetal	18
Lapa Furada, S. Mamede	11

No caso dos Casais de S. Mamede (813 $Bq.m^{-3}$) e Bairro (1616 $Bq.m^{-3}$), os proprietários afirmam ter conhecimento da ocorrência de algares por baixo das suas

habitações, sustentando a teoria que a carsificação poderá ter um papel muito importante no controlo da distribuição de radão nas zonas calcárias.

As fontes do gás radão podem ser várias. O soco hercínico, de idade Paleozoica, pode ser uma delas ascendendo o gás ao longo das falhas a que se associam também os fenómenos de carsificação. Outra hipótese, são as fácies ricas em matéria orgânica tipicamente presentes no Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica, tendencialmente acumuladoras de elementos radioativos como o urânio (Correia et al. 2012), ou as argilas provenientes da dissolução do calcário (*terra rossa)*, resultado da acumulação da fase insolúvel da dissolução dos calcários.

5. Considerações Finais

No presente trabalho foram detetadas concentrações de gás radão superiores ao expectável para regiões calcárias no interior da gruta da Moeda mas também nas estruturas de apoio sobrejacentes e ainda em algumas habitações situadas em contexto geológico similar. Em todos os casos as rochas do substrato são de natureza calcária, de idade jurássica (Jurássico médio) mas onde ocorrem fenómenos de carsificação posteriores à deposição dos sedimentos. Com alguma frequência, os valores medidos são superiores a 300 $Bq.m^{-3}$, e tendo em conta o exposto na legislação (e.g. decreto lei 108/2018), os trabalhadores que fazem a visitação ao interior da gruta, deverão ser monitorizados de forma a garantir a sua segurança em termos radiológicos (esta avaliação irá decorrer durante os meses do próximo verão com apoio em instrumentação adequada).

Em função dos dados expostos no presente trabalho é expectável a ocorrência de situações similares em todo o Maciço Calcário Estremenho, bem como noutros, como na Arrábida e Sicó, por exemplo. A carsificação será, assim, um fator a ter em conta na elaboração de mapas de risco nestas regiões.

A origem do radão pode estar associada a diversas fontes e mecanismos de circulação nas rochas. A conjugação com dados de CO_2 poderá ajudar a compreender aqueles fenómenos.

Referências

Bourges, F., Genthon, P., Mangin, A. & d'Hulst, D. 2006. Microclimates of l'Aven d'Orgnac and other French limestone caves (Chauvet, Esparros, Marsoulas). Int. J. Climatol 26 (12), 1651-1670.

Dumitru, O.A., Onac, B.P., Fornós, J.J., Cosma, C., Ginés, A., Ginés, J., Merino, A. 2015. Radon survey in caves from Mallorca Island, Spain. Science of the Total Environment 526, 196-203.

Correia, G., Duarte, L. V., Pereira, A., Silva, R. L., 2012. Outcrop Gamma-Ray Spectrometry: Applications to the Sinemurian-Pliensbachian organic-rich facies of the Lusitanian Basin (Portugal). Journal of Iberian Geology 38, 373-388.

Dueñas, C., Fernández, M.C., Canñete, S., Carretero, J., & Liger, E. 1998. 222Rn concentrations, natural flow rate and the radiation exposure levels in the Nerja Cave. Atmospheric Environment 33, 501–510.

Euroatom, 2014. 2013/59 - Council Directive on basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation, and repealing Directives 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/ Euratom, 97/43/Euratom and 2003/122/Euratom. Off. J. Eur. Union L13/1 (17 January).

ICRP (International Commission on Radiological Protection), 2007. Recommendations of the international commission on radiological Protection ICRP publication 103. Ann. ICRP 37 (2-4).

Jorge, M. P., Pereira, A. J. S. C 2017. Radão em grutas turísticas: o caso das Grutas da Moeda (dados preliminares). XI Congresso Ibérico de Geoquímica, Linares (Espanha), p. 148-151.

Jovanovič, P. 1996. Radon measurements in karst caves in Slovenia Environment International 22, (1), 429-432.

Pereira, A. J. S. C, Godinho, M. M & Neves, L. J. P. F., 2010. "On the influence of faulting on small-scale soil-gas radon variability: a case study in the Iberian Uranium Province", Journal of Environmental Radioactivity 101 (10), 875 - 882.

Pereira, A.J.S.C. & Neves, L.J.P.F., 2010 - Geogenic controls of indoor radon in Western Iberia. Proceedings of the 10th International Workshop on the Geological Aspects of Radon Risk Mapping, Prague, 205-210.

Pereira, A.J.S.C. & Neves, L.J.P.F., 2012. "Estimation of the radiological background and dose assessment in areas with naturally occurring uranium geochemical anomalies—a case study in the Iberian Massif (Central Portugal)", Journal of Environmental Radioactivity 112, 96-107.

WHO, 2009. WHO handbook on indoor radon – a public health perspective. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 110p.

WHO-IARC 1998. Man-made Mineral Fibres and Radon. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 43, 9p.

O uso da geoquímica na determinação da proveniência e processo de manufactura de vidro produzido pelo Homem

Determining the provenance and tecnhology of man-made glass – a geochemical approach

Costa, M.[1,2]*, Vandenabeele, P. [2,3], Mirão, J. [1,4]

[1] HERCULES Laboratory, University of Évora, Palácio do Vimioso, Largo Marquês de Marialva 8, 7000-554 Évora, Portugal.
[2] Archaeometry Research Group, Department of Archaeology, Ghent University, Sint-Pietersnieuwstraat 35, B-9000 Ghent, Belgium.
[3] Raman Spectroscopy Research Group, Department of Chemistry, Ghent University, S-12, Krijgslaan 281, B-9000 Ghent, Belgium.
[4] Department of Geosciences, School of Science and Technology, University of Évora, Colégio Luís António Verney, R. Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora, Portugal.
* mcosta@uevora.pt

Resumo: As Ciências da Terra têm-se tornado cada vez mais importantes para conhecimento das sociedades antigas. Os conceitos de geoquímica são usados para determinar a natureza e proveniência das matérias-primas utilizadas na produção de objectos arqueológicos, para compreender a sua técnica de manufactura e para atribuir a sua produção a um artista, a uma oficina ou a uma região geográfica.
A importância da utilização de uma abordagem geoquímica para determinar a proveniência e tecnologia de fabrico de vidro produzido pelo Homem será evidenciada em três estudos de caso: 1) as contas de vidro Europeias (séculos XVII-XX) encontradas nos túmulos de Kulumbimbi (Mbanza Kongo, Angola); 2) as contas de vidro Fenício-Púnicas encontradas na necrópole de Vinha das Caliças (Beja, Portugal); 3) os escaravelhos da necrópole de Vinha das Caliças.

Palavras-chave: Geoquímica, vidro, Mbanza Kongo, escaravelhos, Fenício-Púnico

Abstract: Earth Sciences have become increasingly important to understand past societies. Geochemical concepts are used to determine the nature and provenance of the raw materials used in the manufacture of archaeological objects, to comprehend their manufacturing technique and to attribute their production to a specific artist, workshop or region.
The importance of the use of a geochemical approach to determine the provenance and manufacture technology of man-made glass will be evidenced in three case studies: 1) the European glass beads (17^{th}-20^{th} century) recovered from the tombs of Kulumbimbi (Mbanza Kongo, Angola); 2) the Phoenician–Punic glass beads found in the necropolis of Vinha das Caliças (Beja, Portugal); 3) the scarabs of the necropolis of Vinha das Caliças.

Keywords: Geochemistry, glass, Mbanza Kongo, scarabs, Phoenician-Punic

1. Introduction

Earth Sciences have become increasingly important in archaeological studies since the 19th century (e.g. Lyell, 1863). The choice of raw materials used throughout time, only identifiable by geochemical analysis, can show how human societies change and interact with the environment. Society preferences and choices can be linked with changes in artefact style, symbolism and usage, whereas changes in manufacture technique and raw materials availability are connected to diffusion of knowledge and existence of trade or exchange routes between different societies. In fact, provenance studies provide data that is essential to reconstruct trade/exchange routes and population mobility, while the technological skills of each society can be expressed in the practices of raw materials use.

Man-made glass artefacts are some of the most common materials found in archaeological contexts. First developed in western Asia in the 3rd millennium B.C., glass composition has changed throughout time. While silicate glass remained the most prevalent glass from ancient to historic times, the fluxing agents, glass stabilizers and (de)coloring agents used in glass manufacture changed according to raw material availability and fashion and market preference.

In order to produce silicate glass, ore sands or other silica sources, such as crushed quartz pebbles, were mixed with alkaline or alkaline-earth oxides, known as glass modifiers or fluxing agents. The cations of the fluxing agents penetrate the silicate atomic lattice and induce the breakdown of the siloxane bands (Fig. 1), creating a weakness in the structure and lowering its melting temperature (Goffer, 2007; Moretti & Hreglich, 2013). The incorporation of alumina and/or alkaline-earth cations, known as glass stabilizers, counteracts the breakdown of the siloxane bands (Fig. 1) making the glass more resistant to deterioration (Goffer, 2007; Moretti & Hreglich, 2013).

While, early man-made glass was usually colored due to impurities present in the raw materials, technical innovation enabled the production of both colored and colorless glass, which is heavily dependent on the cooling regime and the furnace redox conditions applied during the manufacturing process.

The color of man-made glass is linked to the presence of small amounts of transition metal ions or metallic particles within the glass structure (known as (de)coloring agents), while glass opacity is dependent on the presence of opacifying agents – particles dispersed within the glass matrix which have a different refractive index than the glass (Goffer, 2007; Biron & Chopinet, 2013). Geochemical fingerprinting of different metallic ores has been successfully applied to determine the provenance of (de)coloring and opacifying agents used in the production of man-made glass (Gratuze & Janssens, 2004; Shortland et al., 2006; Lobo et al., 2012; Lobo et al., 2014).

The composition of man-made glass is, therefore, dependent on the raw materials used (and their purity) and the melting conditions present at the time of manufacture.

The importance of the use of a geochemical approach to determine the provenance and manufacture technology of man-made glass will be evidenced in three case studies: 1) the European glass beads (17th-20th century) recovered from the tombs of Kulumbimbi (Mbanza Kongo, Angola) (Costa et al. 2019a); 2) the Phoenician–Punic glass beads found in the necropolis of Vinha das Caliças (Beja, Portugal) (Costa et al., 2019b); 3) the scarabs of the necropolis of Vinha das Caliças (Costa et al., 2019b).

2. Case Studies

2.1. The European trade beads of Kulumbimbi (Mbanza Kongo, Angola)

Archaeological excavations carried out in the capital of the Kongo Kingdom – Mbanza Kongo – in 2014 allowed the recovery of large assemblages of glass beads thought to be the product of the commercial interactions, taking place in the 16th-20th century, between the Kongo Kingdom, and the European merchants.

The glass beads found in the ruins of the Kulumbimbi (also known as the Church of São Salvador) were initially subdivided based on typological criteria. A probable origin was also assigned to each glass

bead type by comparison with historic sample cards, museum collections, and archaeological specimens. The glass beads were then analyzed by means of a multi-analytical minimally invasive methodology, which included handheld X-ray fluorescence (hXRF), variable pressure scanning electron microscope coupled with energy dispersive X-ray spectrometry (VP-SEM-EDS), micro-Raman spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) (Costa et al. 2019a).
Trace element analysis, and rare earth element pattern analysis in particular, was found to be essential to establish the provenance of the European trade beads in this study (Costa et al. 2019a).

2.2. The Phoenician-Punic glass beads of the necropolis of Vinha das Caliças (Beja, Portugal)

Vinha das Caliças 4, an Iron Age necropolis dated to the 6th century B.C., was discovered in 2008. The excavation of almost 50 graves revealed a very diverse and rich assortment of grave goods, including pottery, clothing, weapons, furniture and glass artefacts. The typological analysis of the grave goods allowed it to be attributed to a Phoenician–Punic community.
A small collection of glass beads was selected to test a newly proposed non-destructive methodology that combines micro-Raman spectroscopy and micro-X-ray diffraction (μ-XRD), complemented by variable pressure scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectrometry (VP-SEM-EDS), to determine the composition of glass artefacts and the manufacturing techniques employed in their production (Costa et al. 2019b).

2.3. The scarabs of the necropolis of Vinha das Caliças (Beja, Portugal)

A multi-analytical, non-destructive methodology was used to determine the chemical composition and microstructural aspects of five scarabs and one scaraboid (Fig. 1) found in a female grave of the Iron Age necropolis of Vinha das Caliças 4 (Beja, Portugal). These six vitreous artifacts, thought to be made of faience, were analyzed using handheld X-ray fluorescence (h-XRF), variable pressure scanning electron microscope coupled with energy dispersive X-ray spectrometry (VP-SEM-EDS) and micro X-ray diffraction (μ-XRD). The results shed light on their manufacture and provided insights into their probable provenance (Costa et al. 2019c).

Fig. 1 – The five scarabs and one scaraboid found in Vinha das Caliças 4 (Arruda et al., 2017).

3. Final Remarks

Geological and geochemical studies are crucial to provide information about ancient societies, regarding raw material sources, as well as the manufacturing techniques employed to produce man-made objects. The Earth Sciences community should, therefore, feel obliged to participate in multi-disciplinary projects dedicated to understanding the history of Humankind and to preserve and highlight the importance of Cultural Heritage.
The three case studies presented clearly demonstrate the importance of the use of a geochemical approach to fully characterize man-made glass. The multi-analytical methodology employed in each case study enabled the determination of the chemical and mineralogical composition of each object and provided insights into their provenance and manufacture technology.

Acknowledgements
The authors would like to thank the Angolan Government for funding the archaeological excavations carried out in the city of Mbanza Kongo during 2014 and the archaeological laboratory work conducted in 2015. The financial support provided by a Concerted Research Action (GOA) of Ghent University, by Starting Grant No. 284126 of the European Research Council awarded to Koen Bostoen and by the Special Research Fund of Ghent University is also acknowledged.

The authors would also like to thank the Museum of Luz (Mourão, Portugal) and ArqueoHoje for providing the archaeological artefacts from the necropolis of Vinha das Caliças.
This work has also been financially supported by Fundação para a Ciência e Tecnologia's (FCT) project UID/Multi/04449/2013 and by the European Regional Development Fund through the COMPETE 2020 project POCI-01-0145-FEDER-007649. M. Costa also acknowledges FCT for a Ph.D. Fellowship (SFRH/BD/128889/2017) co-funded by the European Social Fund (ESF) and national funds.

References

Arruda, A.M., Barbosa, R., Gomes, F., de Sousa, E., 2017. A Necrópole de Vinha das Caliças (Beja, Portugal). In: Jiménez Ávila, J. (Ed.), Sidereum Ana III – El río Guadiana y Tartessos [actas de la reunión científica], Mérida: Corsorcio de la Ciudad Monimental, Histórico-Artística y Arqueológica, Mérida, 187-225.

Biron, I., Chopinet, M.-H., 2013. Colouring, Decolouring and Opacifying of Glass. In: Janssens, K. (Ed.), Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, Volume I, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 49-65.

Costa, M., Barrulas, P., Dias, L., da Conceição Lopes, M., Barreira, J., Clist, B., Karklins, K., da Piedade de Jesus, M., da Silva Domingos, S., Vandenabeele, P., Mirão, J., 2019. Multi-analytical approach to the study of the European glass beads found in the tombs of Kulumbimbi (Mbanza Kongo, Angola). Microchem. J. 149, 103990.

Costa, M., Arruda, A.M., Dias, L., Barbosa, R., Mirão, J., Vandenabeele, P., 2019. The combined use of Raman and micro-X-ray diffraction analysis in the study of archaeological glass beads. J Raman Spectrosc. 50, 250-261.

Costa, M., Arruda, A.M., Barbosa, R., Barrulas, P., Vandenabeele, P., Mirão, J., 2019. A Micro-Analytical Study of the Scarabs of the Necropolis of Vinha das Caliças (Portugal). Microsc Microanal. 25, 214-220.

Gratuze, B., Janssens, K., 2004. Provenance analysis of glass artefacts. In: Janssens, K., Van Grieken, R. (Eds.), Compreehensive Analytical Chemistry – Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials, Elsevier Science, 663–712.

Goffer, Z., 2007. Archaeological Chemistry, John Wiley & Sons, Hoboken, 623 p.

Lobo, L., Devulder, V., Degryse, P., Vanhaecke, F., 2012. Investigation of natural isotopic variation of Sb in stibnite ores via multi-collector ICP-mass spectrometry – perspectives for Sb isotopic analysis of Roman glass. J. Anal. At. Spectrom. 27: 1304-1310.

Lobo, L., Degryse, P., Shortland, A., Eremin, K., Vanhaecke, F., 2014. Copper and antimony isotopic analysis via multi-collector ICP-mass spectrometry for provenancing ancient glass. J. Anal. At. Spectrom. 29, 58-64

Lyell, C., 1863. The Geological Evidences of the Antiquity of Man: With Remarks on Theories of the Origin of Species by Variation. John Murray, London, 520 p.

Moretti, C., Hreglich, S., 2013. Raw materials, recipes and procedures used for glass Making. In: Janssens, K. (Ed.), Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, Volume I, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 23–47.

Shortland, A.J., Tite, M.S., Ewart, I., 2006. Ancient Exploitation and Use of Cobalt Alums from the Western Oases of Egypt. Archaeometry 48, 153–168.

Mármores da Zona de Ossa-Morena utilizados na Antiguidade Clássica: síntese e discussão dos dados isotópicos publicados

The Ossa-Morena Marbles used in Classic Antiquity: synthesis and discussion of published isotopic data

Moreira, N.[1,2,*], Pedro, J.[1], Lopes, L.[1], Carneiro, A.[3], Mourinha, N.[2], Araújo, A.[1], Santos, J.F.[4], Dias, R.[1]

[1] Instituto de Ciências da Terra, Pólo de Évora (ICT); Departamento do Geociências da Universidade de Évora, Colégio Luís António Verney, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671 Évora.
[2] CIDADE - Cidadãos pela Defesa do Património de Estremoz; Rua Bento de Jesus Caraça 2, 7100-104 Estremoz.
[3] Centro de História da Arte e Investigação Artística (CHAIA); Departamento de História da Universidade de Évora, Palácio do Vimioso, Largo Marquês de Marialva 8, 7000-809 Évora
[4] GeoBioTec, Departamento de Geociências e Laboratório de Geologia Isotópica, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal;
* nmoreira@estremoz.cienciaviva.pt

Resumo: A utilização de mármores na Antiguidade Clássica, nomeadamente durante a Época Romana, é uma prática comum e ampliada durante o século I. Durante este período histórico, a *Hispania* (Península Ibérica) não foi exceção e várias foram os locais onde estas rochas foram exploradas com fins ornamentais ou arquitetónicos, nomeadamente no Anticlinal de Estremoz, na região de Viana do Alentejo, em Trigaches-São Brissos, em Alconera e em Almadén de la Plata. Em todos estes locais foram encontradas evidências de exploração remota, atribuídas à Época Romana. No presente trabalho caracterizam-se petrograficamente todos estes mármores e os dados isotópicos publicados, nomeadamente o par $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ e a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$, interpretando e discutindo os dados existentes no contexto dos processos geológicos atuantes e da sua aplicação ao estudo das proveniências de materiais em época romana. Os dados mostram que a aplicação destes estudos isotópicos e o cruzamento com os dados petrográficos permitem distinguir entre si os diversos mármores da Zona de Ossa-Morena, o que permite a atribuição de proveniências prováveis para os mármores desta zona paleogeográfica.

Palavras-chave: Mármores, Zona de Ossa-Morena, Antiguidade Clássica, Geologia Isotópica, Petrografia

Abstract: The use of marbles during the Classical Antiquity, namely during the Roman Era, was a common practice, being extended during the first century. During this historical era, *Hispania* (Iberian Peninsula) was not an exception and they are several places where marbles were exploited with ornamental or architectonic goal. In places like the Estremoz Anticlinal, Viana do Alentejo region, Trigaches-São Brissos, Alconera and Almadén de la Plata, evidence of ancient exploitation, attributed to the Roman Era, was recognized. In the present work, these marbles are petrographically characterized and the published isotope data, namely the $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ couple and the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio, are analyzed and discussed in the context of the geological processes and their application to the provenance studies of materials during Roman Era. The data show that the application of both isotopic and petrographic studies allow distinguish the several marbles of the Ossa-Morena Zone from each other, allowing to ascribe a probable provenance for the classical marbles of this paleogeographic zone.

Keywords: Marbles, Ossa-Morena Zone, Classical Antiquity, Isotope Geology, Petrography

1. Introdução

A caracterização isotópica de mármores tem sido utilizada como uma ferramenta diferenciadora dos mármores utilizados durante a Época Romana. Estas assinaturas isotópicas têm servido, em conjunto com outras metodologias, como a petrografia, geoquímica de rocha total e catodoluminescência, como uma "impressão digital" para a proveniência geográfica e geológica dos mármores clássicos. Vários foram os trabalhos em que as assinaturas de mármores em contexto geológico foram comparados com as assinaturas de mármores utilizados em peças arqueológicas ou arquitetónicas (Lapuente & Turi, 1995; Lapuente et al., 2000; Cabral et al., 2001; Morbidelli et al., 2007; Origlia et al., 2011; Taelman et al., 2013), tentando assim atribuir uma proveniência às peças. Neste trabalho pretende-se apresentar uma síntese crítica dos dados isotópicos existentes para os mármores da Zona de Ossa-Morena (ZOM) utilizados durante a Antiguidade Clássica, discutindo os processos geológicos que influenciam as assinaturas isotópicas e, como tal, a aplicação desses dados como indicadores de proveniência.

2. Caracterização petrográfica dos mármores históricos da ZOM

Entre os episódios carbonatados da ZOM, o episódio do Câmbrico inferior (Série 2) é o mais bem representado, sendo a idade constrangida pelo conteúdo fossilífero descrito nas sucessões de Alconera e de Pedroche (Gozalo et al., 2003).

Este episódio é caracterizado por uma sucessão de calcários e dolomias, com intercalações de rochas vulcânicas e siliciclásticas subordinadas. Em várias sucessões, as características primárias (texturais e fossilíferas) das rochas carbonatadas foram obliteradas pelos processos tectono-metamórficos Variscos, dando origem a unidades essencialmente compostas por mármores, sendo a idade câmbrica atribuída às sucessões com base em correlações litoestratigráficas e em dados geoquímicos (e.g. Oliveira et al., 1991; Moreira et al., 2019).

De entre os mármores câmbricos da ZOM, alguns ganham importância redobrada, devido à sua exploração em época clássica (desde o século I). Apresenta-se de seguida uma descrição sucinta de cada um destes mármores clássicos.

- Alconera

Os "Mármores de Alconera", de natureza calcítica e/ou dolomítica, apresentam cores variáveis entre os tons mais claros (branco a cinza pálido) até aos mais intensos (cinzas escuros, rosados e púrpuras). Ostentam um metamorfismo de muito baixa temperatura (López-Munguira & Nieto García, 2004), o que permite a preservação das características texturais primárias, como sejam as fácies recifais com arqueociatos e estromatólitos, mas também estruturas microbianas e algais, permitindo datar os "mármores" e corroborar a sua natureza marinha de plataforma carbonatada pouco profunda.

- Anticlinal de Estremoz

São identificadas duas unidades de mármores na sucessão de Estremoz, da base para o topo: (1) Formação Dolomítica e (2) Complexo Vulcano-Sedimentar Carbonatado de Estremoz, de onde são extraídos os Mármores de Estremoz.

Os Mármores de Estremoz apresentam variações cromáticas que variam desde o branco-creme, ao rosa e ao negro-cinza a azulado escuro (ruivina), com mais ou menos vergadas. São mármores calcíticos muito puros (calcite> 95%), sendo que a mineralogia acessória inclui quartzo, biotite, moscovite, sericite, clorite, feldspatos *s.l.*, dolomite, óxidos e pirite. Apresentam grão médio a fino (valores médios entre 0,5 a 1mm, embora o tamanho do grão possa variar entre os 0,2-4,0mm; Lapuente & Turi, 1995) e textura grano(-lepido)blástica.

- Viana do Alentejo-Alvito

Estes mármores têm granularidade média a grosseira (comummente superior a 1mm), com cores variáveis, sendo o Verde Viana a variedade comercial mais representativa. São geralmente mármores maciços, embora surjam por vezes litótipos foliados resultantes da presença de um bandado composicional. Os mármores podem ser dolomíticos ou calcíticos, com uma mineralogia acessória diversificada (e.g. Gomes & Fonseca, 2006; Moreira et

al. 2019): quartzo, olivina, serpentina, biotite, tremolite, diópsido, feldspatos s.l., clorite, epídoto, talco, granada e esfena. Pontualmente destaca-se a presença de óxidos de ferro (magnetite e hematite) e sulfuretos.

- *Trigaches-São Brissos*

Estes mármores são calcíticos, apresentam uma tonalidade cinzenta-azulada e elevada granularidade (comummente superior a 1mm). Em São Brissos, descrevem-se variedades impuras de grão grosseiro, com a presença de olivina, bem como de outros minerais ferromagnesianos (Ferreira et al, 2013). Outra particularidade é o odor fétido que libertam quando percutidos.

- *Almadén de la Plata*

São mármores grosseiros (dimensão dos cristais superiores a 1mm) geralmente vergados, com variedades brancas, cinzentas, rosas a esverdeadas (Puelles et al., 2018). Geralmente de composição calcítica (80-97%), existem também variedades maioritariamente dolomíticas, por vezes com mais do que uma geração de carbonatos (Puelles et al., 2018). Estes mármores apresentam uma mineralogia acessória diversificada (raramente superior a 5%), principalmente nas variedades bandadas verdes e cinzentas, contendo quartzo, olivina, diópsido, biotite, espinela, titanite, moscovite, serpentina, feldspatos s.l, tremolite, talco, óxidos de ferro e clorite (Puelles et al., 2018).

3. Dados Isotópicos nos mármores da ZOM

Dois conjuntos de dados isotópicos foram obtidos nos mármores da ZOM: (1) dados de isótopos estáveis ($\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$) e (2) razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$. De referir a inexistência de dados para Trigaches.

A análise dos dados referentes ao par $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ mostra uma sobreposição quase total dos dados do Anticlinal de Estremoz, com os dados obtidos nos mármores de Viana do Alentejo e Almadén de la Plata. Exceção é feita para Alconera que apresenta uma assinatura ligeiramente distinta, com valores de $\delta^{18}O$ geralmente mais baixos que os restantes mármores clássicos da ZOM (Fig. 1A).

No que se refere à razão $^{87}Sr/^{86}Sr$, é considerada "estável" ao longo do tempo, refletindo a assinatura da água do mar aquando da génese dos calcários. Assim, esta assinatura isotópica deverá ser idêntica para todos os carbonatos com mesma idade. A análise das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ (Morbidelli et al., 2007; Taelman et al., 2013; Moreira et al., 2019) mostra que as razões são consistentemente mais elevadas nos mármores de Almadén de la Plata e de Viana do Alentejo, quando comparados com os obtidos nos Mármores de Estremoz, onde a assinatura isotópica apresenta uma baixa variação (Fig. 1B); o limite de sobreposição entre os dados é relativamente baixo (apenas cerca de 25% dos dados). No caso dos Mármores de Almadén de la Plata, a análise do conjunto amostral, indica ainda a presença de dois *outliers*.

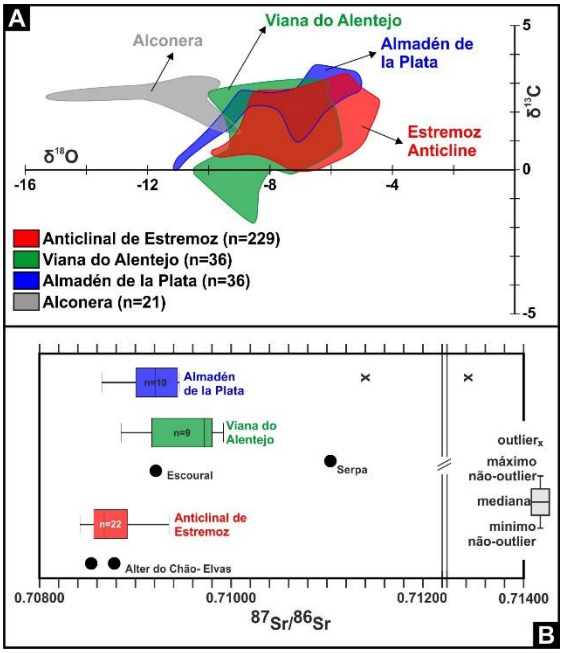


Fig. 1 – Caracterização isotópica dos mármores da ZOM: (A) $\delta^{13}C$ vs $\delta^{18}O$ (Lapuente & Turi, 1995; Perez et al., 1998; Lapuente et al., 2000; Cabral et al., 2001; Morbidelli et al., 2007; Origlia et al., 2011); (B) diagrama de bigodes com a razão isotópica $^{87}Sr/^{86}Sr$ (Morbidelli et al., 2007; Taelman et al., 2013; Moreira et al., 2019).

4. Discussão e conclusões

A homogeneidade dos valores de $\delta^{13}C$ e de $\delta^{18}O$ obtidos para os mármores de Estremoz, Viana do Alentejo e Almadén de la Plata poderá resultar dos processos metamórficos, explicando-se assim a discriminação dos Mármores de Alconera,

com muito baixo grau metamórfico, relativamente aos restantes mármores clássicos.

No que respeita à razão $^{87}Sr/^{86}Sr$, os mármores de Estremoz diferenciam-se dos mármores de Viana do Alentejo e Almadén de la Plata, apresentando razões mais baixas. Os mármores de Viana do Alentejo e Almadén de la Plata (e de Trigaches?), localizados nos domínios meridionais da ZOM, têm características texturais e mineralógicas que resultam do metamorfismo de alta temperatura (Gomes & Fonseca, 2006; Ferreira et al., 2013; Puelles et al., 2018; Moreira et al., 2019). Este processo seria responsável pelo incremento da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$, por interação dos mármores com fluidos metamórficos de origem crustal, alterando a assinatura primária (Moreira et al., 2019). Resultados semelhantes foram obtidos em outros mármores dos domínios meridionais da ZOM (e.g. Serpa e Escoural; Fig. 1B).

Assim, é de supor que os Mármores de Estremoz apresentem uma razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ próxima da primária, o que é apoiado pela semelhança isotópica com os calcários de Alter do Chão-Elvas (Fm. Carbonatada de Elvas; Fig.1B) que se correlacionam com os mármores de Alconera (Moreira et al., 2019). Apesar da inexistência de dados de $^{87}Sr/^{86}Sr$ para os mármores de Alconera, será de esperar que estes apresentem uma razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ semelhante à obtida para os Mármores de Estremoz. Contudo, as características petrográficas destes mármores são distintivas dos demais.

Enfatiza-se que os estudos isotópicos para caracterização da proveniência dos mármores clássicos só têm real relevância quando cruzados com outras tipologias de estudos como a petrografia, uma vez que só com um controlo cuidado das características texturais e mineralógicas dos mármores, se poderá interpretar corretamente os dados isotópicos.

Agradecimentos

Este trabalho é um contributo para o projeto ALT20-03-0145-FEDER-000028, financiado pelo Alentejo 2020 através do FEDER / FSE / FEEI. Os autores agradecem o financiamento da FCT ao GeoBioTec (UID/GEO/04035/2013) e ao ICT (UID/GEO/04683/2013), bem como ao COMPETE POCI-01-0145-FEDER-007690.

Referências

Cabral, J. M. P., Maciel, M. J., Lopes, L., et al. (2001). Petrographic and isotopic characterization of marble from the Estremoz Anticline: its application in identifying the sources of Roman works of art, Journal of Iberian Archaeology. 3, pp. 121-128.

Ferreira, P., Caldeira, R., Piçarra, J., et al. (2013), Cartografia geológica sistemática para a edição da Folha 43-A, Cuba – Ponto da situação. Actas 9ª Conferencia Anual do GGET-SGP, Estremoz, 55-58.

Gomes, E.M.C., Fonseca, P.E. (2006). Eventos metamórfico/metassomáticos tardi-variscos na região de Alvito (Alentejo, sul de Portugal). Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe, 31, 67 - 85.

Gozalo, R., Liñán, E., Palacios, T., et al. (2003). The Cambrian of the Iberian Peninsula: an overview. Geologica Acta. 1, pp. 103–112.

Lapuente, M.P., Turi, B. (1995). Marbles from Portugal: petrographic and isotopic characterization. Science and Technology for Cultural Heritage. 4, pp. 33-42

Lapuente, P., Turi, B., Blanc, P. (2000). Marbles from Roman Hispania: stable isotope and cathodoluminescence characterization. Applied Geochemistry. 15, pp. 1469-1493

López-Munguira, A. & Nieto García, F. (2004). Low-Grade Metamorphism in the Central Sector of the Ossa-Morena Zone. J. Iber. Geol., 30, pp. 109-118.

Morbidelli P, Tucci P, Imperatori C, et al. (2007). Roman quarries of the Iberian peninsula: “Anasol” and “Anasol”-type. Eur J Mineral. 19, pp. 125-135.

Moreira, N., Pedro, J., Santos, J.F., et al (2019). 87Sr/86Sr applied to age discrimination of the Palaeozoic carbonates of the Ossa-Morena Zone (SW Iberia Variscides). Int. J. Earth. Sci., 108(3), 963–987.

Oliveira, J.T., Oliveira, V., Piçarra, J.M. (1991). Traços gerais da evolução tectono-estratigráfica da Zona de Ossa Morena, em Portugal: síntese crítica do estado actual dos conhecimentos. Comun. Serv. Geol. Port. 77, pp. 3-26.

Origlia, F., Gliozzo, E., Meccheri, M., et al. (2011). Mineralogical, petrographic and geochemical characterisation of white and coloured Iberian marbles in the context of the provenancing of some artefacts from Thamusida (Kenitra, Morocco). Eur. J. Mineral. 23, pp. 857-869.

Perez, A.A., Olivé, M.M., Llanza, I.R., (1998). La Aplicación del Metodo de Isotopos Estables a Mármoles Explotados en Época Romana en la mitad sur de la Península Ibérica. AEspA, 71, 103-112.

Puelles, P., Ábalos, B., Gil Ibarguchi, et al. (2018). Petrofabric of forsterite marbles and related rocks from a low-pressure metamorphic terrain (Almadén de la Plata massif, Ossa-Morena Zone, SW Spain) and its kinematic interpretation. J. Struct. Geol., 117, 58-80.

Taelman, D., Elburg, M., Smet, I., et al. (2013). Roman marble from Lusitania: petrographic and geochemical characterization. J. Archaeol. Sci., 40, pp. 2227-2236.

Fronteiras da Geoquímica

Fronteras de la Geoquímica

Apresentações Poster | Presentaciones Póster

Indicadores geoquímicos dos campaniforme dos sítios arqueológicos Cardim 6 e Porto Torrão, Ferreira do Alentejo, Portugal

Geochemical fingerprinting of bell beakers from Cardim 6 and Porto Torrão archaeological sites, Ferreira do Alentejo, Portugal

Rodrigues, A.L.[1]*, Marques, R.[1,2], Dias, M.I.[1,2], Prudêncio, M.I.[1,2], Valera, A.C.[3,4], Gméling, K.[5]

[1] Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C2TN), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, E.N. 10 (km 139,7) 2695-066 Bobadela, Portugal
[2] Departamento de Engenharia e Ciências Nucleares (DECN), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, E.N. 10 (km 139,7) 2695-066 Bobadela, Portugal
[3] ERA Arqueologia S.A., Calçada de Santa Catarina, 9C, 1495-705 Cruz Quebrada – Dafundo, Portugal
[4] Interdisciplinary Center for Archaeology and Evolution of Human Behavior (ICArHEB), Universidade do Algarve, Campo de Gambelas, Faro, Portugal
[5] Nuclear Analysis and Radiography Department, MTA Centre for Energy Research, H 1525 Budapest P. O. Box 49., Hungary
* alsr@ctn.tecnico.ulisboa.pt

Resumo: Este trabalho pretende contribuir para a discussão do fenómeno campaniforme, i.e., questões de proveniência, recorrendo ao estabelecimento de indicadores geoquímicos em campaniformes do sul da Península Ibérica. Os dados químicos existentes para os campaniformes do Porto Torrão serão complementados com novos dados obtidos para campaniformes do sítio do Cardim 6 que se encontra na sua periferia. Adicionalmente, prevê-se uma melhor compreensão da relação entre os dois sítios, permitindo revelar a similaridade ou dissimilaridade das produções campaniformes. A composição química das cerâmicas e argilas foi obtida recorrendo à análise por ativação neutrónica. Os teores em Fe, Sc, Cr, Co, Ba e elementos terras raras (ETR) foram considerados os indicadores geoquímicos adequados para caracterizar as produções de campaniformes de ambos os sítios arqueológicos, permitindo confirmar a produção local das cerâmicas. A maioria dos campaniformes estudados foi produzida com argilas derivadas da alteração de gabros e dioritos, e apenas uma parte delas com argilas terciárias. Os diferentes teores em ETR e as diferenças nas anomalias de Eu permitiram distinguir estas matérias-primas e dois grupos composicionais de campaniformes. As produções de campaniformes definidas corroboram a noção de circulação da "ideia" e confirmam a existência de uma relação entre os dois sítios, reforçando a interpretação de Cardim 6 como fazendo parte dos núcleos de estruturas funerárias que circundam o complexo funerário de Porto Torrão.

Palavras-chave: campaniformes, indicadores geoquímicos, Porto Torrão, Cardim 6, argilas

Abstract: This work intends to contribute for the bell beakers phenomena discussion, i.e. provenance issues, by using geochemical fingerprints of bell beakers from southern Iberia. The existing chemical data from Porto Torrão bell beakers will be complemented with new data from the neighbour Cardim 6 site. Also, a better understanding of the connection between both sites is foreseen, in a view to reveal similar or dissimilar bell beakers productions. The chemical composition of ceramics and clays was obtained by using neutron activation analyses. Chemical contents of Fe, Sc, Cr, Co, Ba and rare earth elements (REE) are considered the adequate geochemical fingerprints to establish the bell beakers productions from both sites and enabled to confirm that they were produced locally. Most of the bell beakers from both sites were produced with local clays derived by weathering from gabbros and diorites, and some of them with local tertiary clays. The different amounts of REE and the different Eu anomalies clearly distinguish these clay raw materials and two compositional groups of bell beakers. The bell beakers productions defined supports the notion of the circulation of the "idea", and confirm the existence of relationships between both sites, reinforcing Cardim 6 as part of the clusters of funerary structures that surround the funerary complex of Porto Torrão.

Keywords: bell beakers, geochemical fingerprints, Porto Torrão, Cardim 6, clay raw materials

1. Introduction

The bell beaker typology occurs all over Europe and North Africa, associated to the Final Copper Age, or the Early Bronze Age chronologies (Fokkens and Nicolis, 2012; Kristiansen, 2011; Linden, 2004; Salanova, 2004). The archaeological studies and the compositional data have provided significant results in the bell beaker framework, particularly production technology, raw materials exploitation strategies, provenance and distribution networks (Dias et al., 2017, 2002; Hejcman et al., 2013; Lantes-Suárez et al., 2015; Prieto Martínez & Salanova, 2015). A key note is that compositional characterization points mostly to local productions, even some exogenous bell beakers exist, pointing chiefly to the circulation of the "Idea", but also of the "prototypes" (Dias et al., 2017).

In the present work, the study of bell beakers from southern Iberia sites is retaken, adding to the Porto Torrão bell beakers compositional data, new data from Cardim 6 archaeological site. Cardim 6 has been interpreted as part of one of the clusters of funerary structures that surround Porto Torrão (Valera et al., 2019).

This work intends to contribute to the discussion of the bell beakers phenomena, by establishing the provenance of bell beakers from Porto Torrão and neighbour Cardim 6 site, using geochemical fingerprints. This will also contribute for the study of potential relationships between Porto Torrão and the Cardim 6 site. To attaing these goals, bell beakers and potential raw materials are analysed by instrumentral neutron activation analyses, a well established method to obtain trace elements with very good precision and accuracy (Dias et al., 2013, 2010; Marques et al., 2011; Prudêncio et al., 2006, 2007), being the most suitable ones for a better compositional differentiation (Dias and Prudencio, 2007).

2. Archaeological contexts and materials

The Porto Torrão archaeological site corresponds to a complex set of ditched enclosures located in Ferreira do Alentejo municipality, Beja district, Alentejo, South Portugal, with chronologies from the Late Neolithic to the Chalcolithic (Arnaud, 1993; Valera, 2010; Valera et al., 2010, 2019), with the presence of bell beakers (Valera, 2010), that have been previously analysed (Cabral et al., 1988; Dias et al., 2017).

Recently, other ditches, several necropolis of tholoi and hypogea were identified around the enclosure, like the Cardim 6 site, pointing to Porto Torrão as a large complex and one of the biggest of Iberia (Reis et al., 2019; Valera, 2010; Valera et al., 2010, 2019).

The Cardim 6 archaeological site revealed an assemblage of funerary structures (Valera et al., 2019, 2010), with a large set of votive materials, including decorated bell beakers. Radiocarbon dates situate the use of the site in the third / transition to the fourth quarter of the 3rd millennium BC (2500-2150) (Valera et al., 2019).

A total of 33 bell beakers from both sites together with 11 local clays were selected for compositional characterization. Two types of clays were sampled comprising the local material derived by weathering from gabbros and diorites and from Paleogene-Miocene and Pliocene sediments (Cabral et al., 1988; Dias et al., 2017).

3. Methodology

The chemical composition of the ceramics paste and clays was obtained by Neutron Activation Analyses (NAA). Porto Torrão samples (ceramics and clays) were irradiated at the Portuguese Research Reactor as described in (Dias and Prudencio, 2007).

Ceramic samples from Cardim 6 were irradiated at the Budapest Research Reactor from BNC as described in (Gméling et al., 2014; Szentmiklósi et al., 2016). In both cases, the elemental concentration of samples was determined by using gamma-ray spectrometers consisting of HPGe detectors. The following elements were used for geochemical interpretation with the add of statistical tools (Dell Inc., 2016): Na, K, Fe, Sc, Cr, Co, Rb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb Lu, Hf and Th.

4. Results and discussion

The different contents of Fe, Sc, Cr, Co, Ba and rare earth elements (REE) observed in the Porto Torrão and Cardim 6 bell beakers allowed to discriminate compositional groups, comprising bell beakers from both sites. By applying the k-means clustering method three groups of ceramics were defined. Cluster 1 gathers bell beakers from both sites and Tertiary clays, with the highest contents of K, Rb, Cs, Ba, REE, Hf, Th and the lowest contents of Na, Fe, Sc, Cr, Co. Cluster 2 includes most of the studied bell beakers from both sites and clays derived by weathering from gabbros and diorites. Samples from this cluster have the lowest contents of middle and heavy REE and the highest content of Cr. Cluster 3 comprises bell beakers from Porto Torrão and has the higest contents of Na, Fe, Sc and Co and the lowest content of Ba. Subtle differences were found between clusters 2 and 3. Indeed, these two clusters have, in general, the same geochemical behaviour, with higher amounts of chemical elements related to Fe-Mg oxides and they are correlated to clays derived by weathering from gabbros and diorites. In addition to the elements from the first transition row, REE are the most suitable geochemical fingerprints to define the bell beakers productions of Porto Torrão and Cardim 6, as clearly enhanced by the REE profiles (Fig. 1), with the definition of two main groups of bell beakers, together with their potential clay raw materials: (i) a group, which comprises samples from previously described Cluster 1, that has higher contents of REE, negative Eu anomalies ($0.55 < Eu/Eu^* < 0.70$) and correlated with local Tertiary clays; and

(ii) a group which comprises most of the studied samples from both sites that has lower REE contents, positive Eu anomalies and correlated with the local clays derived by weathering from the gabbros and diorites.

5. Conclusions

Previous studies of ceramics from Porto Torrão, already point to a local production of bell beakers, with the resource to local clay materials. This study reveals that the bell beakers from neighbour site Cardim 6, also have been produced locally and, like for Porto Torrão, with the resource to two main types of raw materials. A larger group of bell beakers is related with the local clays derived by weathering from gabbros and diorites, and a smaller group with the local tertiary clays.

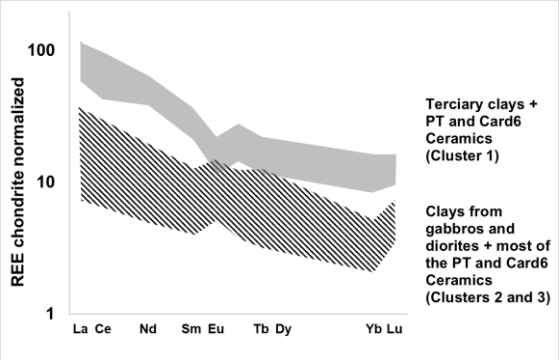


Fig. 1 – REE profiles (range of minimum and maximum values) of local clays and bell beakers from Cardim 6 and Porto Torrão, displayng the presence of two groups differentiation based on REE contents and Eu anomalies. (Chondrite values obtained from (Korotev, 1996a, 1996b): Cluster 1 – grey; Cluster 2 and 3 - striped pattern

This study contributes, on one hand to the bell beakers phenomena discussion, reinforcing the paradigma of the circulation of the “Idea”, and on the other hand contributes to a broader understand of the relationships between the funerary complex of Porto Torrão and Cardim 6, especially considering the bell beakers phenomena, reinforcing the notion that Cardim 6 is part of the clusters of funerary structures that surround Porto Torrão.

Acknowledgments

Authors gratefully acknowledge the FCT support through the UID/Multi/04349/2013 and the first author post-doctoral grant SFRH/BPD/114986/2016.

This studied was also supported by IPERION CH Project H2020: VISUAL (FIXLAB PLATFORM B, Budapest Neutron Centre with the proposal number BRR_563 (2018).

We also greatly recognize the archaeological excavation works performed by ERA Arqueologia SA.

References

Arnaud, J.M., 1993. O povoado calcolítico de porto torrão (Ferreira do alentejo): Síntese das investigações realizadas. Vipasca 2, 41–60.

Cabral, J.M.P., Prudêncio, M.I., Gouveia, M.A., Morais Arnaud, J.E., 1988. Chemical and mineralogical characterization of pre-Beaker and Beaker pottery from Ferreira do Alentejo (Beja, Portugal). Proc. 26th Int. Archaeom. Symp. 172–178.

Dell Inc., 2016. Dell Statistica (data analysis software system). version 13. software.dell. com.

Dias, M.I., Prudencio, M.I., 2007. Neutron Activation Analysis of Archaeological Materials: An Overview of the ITN NAA Laboratory, Portugal. Archaeometry 49, 383–393.

Dias, M.I., Prudêncio, M.I., Valera, A.C., Sequeira Braga, M.A. Gouveia, M.A., 2002. Provenance and technology of pre-historic pottery from Fornos de Algodres (Portugal): the Fraga da Pena archaeological site., in: Kilikoglou, V., Hein, A., Manniatis, Y. (Eds.), Modern Trends in Scientific Studies on Ancient Ceramics. British Archaeologica.

Dias, M.I., Prudêncio, M.I., Gouveia, M.A., Trindade, M.J., Marques, R., Franco, D., Raposo, J., Fabião, C.S., Guerra, A., 2010. Chemical tracers of Lusitanian amphorae kilns from the Tagus estuary (Portugal). J. Archaeol. Sci. 37, 784–798. https://doi.org/10.1016/j.jas.2009.11.008

Dias, M.I., Prudêncio, M.I., Pinto De Matos, M.A., Rodrigues, A.L., 2013. Tracing the origin of blue and white Chinese Porcelain ordered for the Portuguese market during the Ming dynasty using INAA. J. Archaeol. Sci. 40, 3046–3057. https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.03.007

Dias, M.I., Prudêncio, M.I., Valera, A.C., 2017. Provenance and circulation of Bell Beakers from Western European societies of the 3rd millennium BC: The contribution of clays and pottery analyses. Appl. Clay Sci. 146, 334–342.

Fokkens, H., Nicolis, F., 2012. Background to Beakers: Inquiries in Regional Cultural Backgrounds of the Bell Beaker Complex. Sidestone Press.

Gméling, K., Simonits, A., Sziklai László, I., Párkányi, D., 2014. Comparative PGAA and NAA results of geological samples and standards. J. Radioanal. Nucl. Chem. 300, 507–516.

Hejcman, M., Součková, K., Krištuf, P., Peška, J., 2013. What questions can be answered by chemical analysis of recent and paleosols from the Bell Beaker barrow (2500-2200BC), Central Moravia, Czech Republic? Quat. Int. 316, 179-189.

Korotev, R.L., 1996a. On the relationship between the Apollo 16 ancient regolith breccias and feldspathic fragmental breccias, and the composition of the prebasin crust in the Central Highlands of the Moon. Meteorit. Planet. Sci. 31, 403–412.

Korotev, R.L., 1996b. A self-consistent compilation of elemental concentration data for 93 geochemical reference samples. Geostand. Newsl. 20, 217–245.

Kristiansen, K., 2011. Constructing Social and Cultural Identities in the Bronze Age, in: Investigating Archaeological Cultures. Springer New York, New York, NY, pp. 201–210.

Lantes-Suárez, Ó., Prieto, B., Prieto-Martínez, M.P., Ferro-Vázquez, C., Martínez-Cortizas, A., 2015. The colour of ceramics from Bell Beaker contexts in NW Spain: relation to elemental composition and mineralogy. J. Archaeol. Sci. 54, 99–109.

Linden, M. V., 2004. Polythetic networks, coherent people. A new historical hy- pothesis for the bell beaker phenomenon., in: Czebreszuk, J. (Ed.), Similar but Different. Bell Beakers in Europe. Adam Mickiewicz University, Poznań, pp. 33–60.

Marques, R., Dias, M.I., Isabel Prudêncio, M., Rocha, F., 2011. Upper cretaceous clayey levels from western Portugal (Aveiro and Taveiro regions): Clay mineral and trace-element distribution. Clays Clay Miner. 59, 315–327.

Prieto Martínez, M.P. Salanova, L., 2015. The Bell Beaker Transition In Europe. Mobility and Local Evolution during the 3rd Millennium Bc. Oxbow Books, Oxford.

Prudêncio, M.I., Sequeira Braga, M.A., Oliveira, F., Dias, M.I., Delgado, M., Martins, M., 2006. Raw Material Sources for the Roman Bracarense Ceramics (NW Iberian Peninsula). Clays Clay Miner. 54, 638–649.

Prudêncio, M.I., Gonzalez, M.I., Dias, M.I., Galan, E., Ruiz, F., 2007. Geochemistry of sediments from El Melah lagoon (NE Tunisia): A contribution for the evaluation of anthropogenic inputs. J. Arid Environ. 69, 285–298.

Reis, H., Gonçalves, C., Santos, H., Valera, A.C., 2019. Monte do Carrascal 2 (southern Portugal): Insights into lithic technology and intra-site spatial analysis of a Late Mesolithic hunting camp. J. Archaeol. Sci. Reports 23, 674–686.

Salanova, L., 2004. Frontiers inside the western Bell Beaker block., in: Czebreszuk, J. (Ed.), Similar but Different. Bell Beakers in Europe. Adam Mickiewicz University, Poznań, pp. 63–75.

Szentmiklósi, L., Párkányi, D., Sziklai-László, I., 2016. Upgrade of the Budapest neutron activation analysis laboratory. J. Radioanal. Nucl. Chem. 309, 91–99.

Valera, A.C., 2010. Gestão da morte no 3° milénio AC no Porto Torrão (Ferreira do Alentejo): Um primeiro contributo para a sua espacialidade. Apontamentos Arqueol. e Património 5, 57–62.

Valera, A.C., Santos, H., Figueiredo, M., Granja, R., 2010. Contextos Funerários na Periferia do Porto Torrão: Cardim 6 e Carrascal 2. Memórias D'Odiana, 2a Série Memórias D, 83–95.

Valera, A.C., Figueiredo, M., Lourenço, M., Evangelista, L.S., Basílio, A.C., Wood, R., 2019. O Tholos de Cardim 6- Porto Torrão, Ferreira do Alentejo (Beja), ERA Monográfica (3). Lisboa.

Avaliação de riscos para a saúde humana pela exposição a solos e produtos hortícolas numa área industrial no NW de Portugal

Assessment of human health risk from exposure to soils and agricultural products in an industrial area in NW of Portugal

Inácio, M.[1*]; Neves, O.[2]; Cabral Pinto, M.[1]; Almeida, A.[3]; Pinto, E. [3]; Ferreira da Silva, E.A.[1]; Pereira, V.[1]

[1] Geobiotec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal;
[2] Cerena, DECivil, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Portugal;
[3] LAQV/REQUIMTE, Departamento de Química, Laboratório de Química Aplicada, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Portugal;
* autor correspondente: minacio@ua.pt

Resumo: Este trabalho integra dados químicos de elementos potencialmente perigosos (EPPs) tais como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn nos meios ambientais estudados (solo e produtos hortícolas) e no cabelo humano (de crianças entre os 4 e 8 anos e adultos >55 anos). Este trabalho tem por objetivo avaliar eventuais riscos para a saúde humana por diferentes vias de exposição e averiguar uma eventual relação entre dados ambientais e os dados de biomonitorização. A análise dos solos recolhidos em hortas particulares na envolvente do Complexo Químico de Estarreja (CQE) e a estimativa dos riscos cancerígenos e não cancerígenos (outras doenças tais como cardiovasculares, diabetes, etc.) evidenciaram a possibilidade de risco para saúde para a população local, devido à exposição a As e Hg. Não foi detetado risco para a saúde humana pelo consumo de tomate e batata. Contudo, a exposição ao As através do consumo de couve, ainda que poucos locais de amostragem, indicou a possibilidade de risco para os dois grupos etários. Os níveis mais elevados de As e Hg nos cabelos de crianças e adultos poderão evidenciar a ocorrência de exposição ambiental a estes elementos.

Palavras-chave: EPPs, solo, produtos agrícolas, biomonitorização com cabelos, riscos para a saúde

Abstract: This work integrate Potentially Hazardous Elements (PHEs) data (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn) from different environmental compartments (soil, agricultural products) and human hair (children 4-8 years old; elderly adults >55 years old). This study aims to evaluate the risks to human health from different exposures pathways, and to check for eventual relationship between environmental data and biomonitoring data. The analysis of the soils collected in private gardens in the surroundings of Estarreja Chemical Complex (CQE) and the estimation of carcinogenic and non-carcinogenic risks (such as cardiovascular diseases, diabetes, etc.) showed possibility for health risks for the local population, due to exposure to As and Hg. Exposure through consumption of tomatoes and potatoes does not present a health hazard, however, exposure to As through consumption of cabbages, although few sampling points, indicated the possibility of risk for both age groups. The high As and Hg concentrations in both children and adults hair may indicate environmental exposure to these elements.

Keywords: PHEs, soil, crop, hair biomonitoring, health risk

1. Introdução

Alguns metais e metaloides, com origem natural ou antrópica, são reconhecidos como elementos potencialmente perigosos (EPPs) para a saúde humana e o ambiente em geral. Estes elementos em determinadas condições podem entrar facilmente na cadeia alimentar, por exemplo pelo enriquecimento em produtos agrícolas como resultado de elevadas concentrações disponíveis em solos. Esta constatação levou a reforçar as regulamentações internacionais e a vigilância da qualidade dos alimentos. Numerosos estudos epidemiológicos estabeleceram fortes evidências que muitas doenças cancerígenas podem ser atribuídas a exposições ambientais e muitos estudos epidemiológicos usam o cabelo humano como biomarcador para detectar longos períodos de exposição.

A área deste estudo foi selecionada pela sua proximidade ao importante Complexo Químico de Estarreja (CQE), localizado a cerca de 2 km a norte da cidade de Estarreja (Figs. 1A e B). O CQE está em laboração desde a II Guerra Mundial. Em termos de implicações ambientais, o principal problema está relacionado com processos de fabrico utilizados no passado. Várias obras de reabilitação têm sido implementadas desde o início deste século. Historicamente, a população local sempre fez uso da água subterrânea e solos nas suas atividades do dia-a-dia.

O objetivo do presente trabalho foi integrar os dados relativos a EPPs de diferentes compartimentos ambientais (solo, produtos agrícolas) e cabelo humano para estimar o risco cancerígeno ou não cancerígeno para a saúde humana da comunidade local.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostragem e análise de solos e produtos agrícolas

Para este estudo foram recolhidos um total de 26 amostras compósitas de solos agrícolas em hortas particulares na zona envolvente ao CQE (Fig. 1). Os produtos agrícolas foram recolhidos nos mesmos locais e sempre que estavam disponíveis, num total de 26 couves (*Brassica oleracea* L.), 25 tomates (*Lycopersicon esculentum Mill*) e 4 batatas (*Solanum tuberosum,* L.). Os solos foram secos a 40 ºC e peneirados a <2 mm (para avaliação da qualidade do solo) e <0,063 mm (para avaliação de risco para saúde humana). Os produtos agrícolas foram cuidadosamente lavados, secos a 40 ºC e finamente moídas. O peso fresco e seco foi registado para outros cálculos de concentração (avaliação do risco para a saúde humana por ingestão de culturas). As amostras de solo e produtos agricolas foram depois submetidas a decomposição ácida com HNO_3 e água-régia e sujeitas a análise química multielementar para 35 elementos químicos por ICP/ES-MS em laboratório certificado (ACME Laboratory, Vancouver, Canada). A qualidade analítica foi avaliada recorrendo a duplicados analíticos e a dois padrões internacionais, tendo sido considerados satisfatórios para os EPPs em estudo (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn.

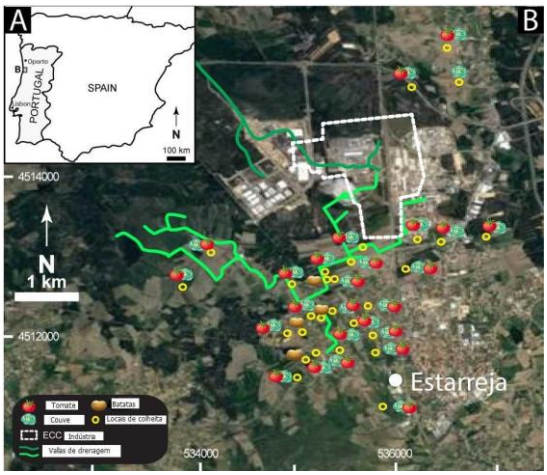


Fig. 1 – A: Localização geográfica da área em estudo; B: Locais de amostragem dos solos e produtos agrícolas.

2.2. Amostragem e análise de cabelos

O programa de biomonitorização foi realizado em 127 residentes (88 com > 55 anos e 39 entre os 4-8 anos) que viveram permanentemente em Estarreja ou na sua envolvente. Os participantes mais velhos foram recrutados através de IPSS-Instituições Particulares de Solidariedade Social de diferentes localidades do município de Estarreja. Foi obtida a aprovação do Comité Nacional de protecção de dados (Ref. Nº 11726/2017). Amostras de cabelo (100 a 300 mg) foram recolhidas perto do couro cabeludo. As amostras de cabelo foram devidamente lavadas para remover completamente a

contaminação exógena e secas a 95 ºC por 40 horas até o peso constante. O material seco (~0,1 mg) foi mineralizado através de uma digestão ácida por microondas com 1 mL de HNO_3 (>65% m/m) e 0,5 ml de H_2O_2 (30% v/v) (Bass et al., 2001). As concentrações de EPPs foram determinadas através do ICP-MS. Para o controle de qualidade analítica, utilizou-se o material de referência certificado para cabelo humano. A análise de amostras de cabelo de crianças também foi realizada por ICP-MS na Actlabs, um laboratório credenciado, após a lavagem do cabelo e digestão do cabelo de acordo com um protocolo interno.

2.3. Avaliação do risco para a saúde humana

Os riscos não cancerígenos e cancerígenos foram estimados de acordo com a metodologia proposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA 2011). A avaliação do risco para a saúde humana foi calculada assumindo que ambos os grupos de crianças (4-8 anos) e adultos (> 55 anos) estão diretamente expostos aos EPPs através do solo (fracção < 63 µm) e pelo consumo de produtos agricolas (couve, tomate e batata). As equações utilizadas para determinar a exposição a elementos tóxicos por ingestão, contato dérmico e inalação são as fornecidas pela USEPA (2011). Os valores aceitáveis para o risco cancerígeno para o ser humano proposto por USEPA (2011) variam entre $1x10^{-4}$ a $1x10^{-6}$. Os valores de risco potencial não cancerígeno acima de 1 indicam risco.

3. Resultados e Discussão

3.1. EPPs em solos e produtos agricolas

Na tabela 1 apresentam-se os teores dos EPPs nas 2 frações estudadas. Na fracção F2, verifica-se que mais de 50% das amostras apresentam concentrações em As, Cd, Cu, Hg, Pb e Zn superiores ao VRP. Nesta fracção uma elevada percentagem de amostras de solos apresentam, também, teores acima do CESQG para uso agrícola (As 50%; Cu 15%; Hg 12%; Pb 8).

No que se refere aos produtos agricolas, para as concentrações em fresco, os valores médios obtidos para As e Hg são superiores na couve > tomate > batata. No âmbito deste trabalho foram adotados os limites máximos de Cd e Pb em legumes frescos propostos pela Comissão da Europeia (Regulamento nº1881/2006) e os propostos pelo Ministério da Saúde da República Popular da China (GB 2762-2005) que estabelece os teores máximos de contaminantes nos alimentos para As, Cr e Hg. Considerando estes valores de referência, verificou-se que somente as amostras de folhas da couve (4%) apresentavam concentrações de As, Cd e Hg acima dos limites para o consumo humano. Esses resultados indicam que, quando consumidos, não se espera que o tomate e a batata causem riscos à saúde.

Tab. 1 – Média aritmética, mediana e máximo das concentrações (mg kg-1) em EPPs nos solos agrícolas de Estarreja e alguns dados comparativos. (F1=Fracção <63 µm; F2=Fracção <2 mm; VRP-Valores de Referência para Solos Portugueses (Inácio et al, 2008); CESQG-Valores de Intervenção para solos agrícolas no Canadá (CCME, 2011)

	Parametro	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	Média	120	0.7	25	122	4.4	16	115	302
F1	Mediana	32	0.5	23	83	0.5	14	77	235
	Máximo	1077	2.6	50	417	42	44	388	1295
	Média	43	0.2	8	33	1.50	5	33	84
F2	Mediana	11	0.2	8	23	0.15	5	23	67
	Máximo	532	0.6	17	103	13.7	8	109	199
	VRP	11	0.1	21	16	0.05	16	21	55
	CESQG	12	1.4	64	63	6.6	45	70	250

Em termos de riscos para a saúde humana devido à exposição ao solo, os resultados obtidos sugerem que o Cd, Cr, Cu, Ni e Zn não representam risco não- cancerígeno para as crianças e adultos. No que diz respeito ao As, para ambos os grupos, e ao Hg para as crianças, os resultados indicam possibilidade de risco potencial não cancerígeno.

Os valores de risco para a exposição a EPPs classificados como cancerígenos a possivelmente cancerígenos para o ser humano (IARC, 2017) indicaram que, para o As no solo, o risco foi superior ao valor de aceitável de $1x10^{-4}$ (USEPA, 2011) em 19% e 15% dos locais de amostragem para crianças e adultos, respectivamente.

A avaliação de risco para a saúde de ambos os grupos etários devido ao consumo da couve, tomate e batata confirmaram que as concentrações de

EPPs nas espécies vegetais tomate e batata não constituem risco para a saúde. No entanto, para a couve, os resultados mostraram que para o As em 4% dos locais de amostragem a sua ingestão pode ser susceptível de representar risco não cancerígeno. Para os demais elementos estudados e para ambos os grupos etários, a exposição por ingestão dessa cultura indicou não representar risco não cancerígeno. Os valores de risco cancerígeno devido ao teor de As na couve, não se enquadrou nos valores considerados aceitáveis, para crianças e adultos, em 4% e 8% dos locais amostrados, respectivamente.

3.2. EPPs em cabelos

Em geral, os teores médios em EPPs nas amostras de cabelos em adultos obtidos neste estudo estavam dentro da faixa de valores relatados para pessoas não expostas, exceto para o Hg e As. Algumas amostras de cabelo apresentaram níveis de As e Hg acima dos teores reportados para populações não expostas (28% das crianças e 19% dos adultos para As; 87% das crianças e 81% dos adultos no caso de Hg). Com exceção do As e Zn, os testes estatísticos não mostraram diferenças significativas nos níveis de EPPs no cabelo entre as duas faixas etárias. Considerando que os teores em As e Hg em cabelo humano tem sido sugerido como um biomarcador eficaz de exposição ambiental (por exemplo, Bencko 1995), os níveis mais elevados observados nos residentes de Estarreja podem ser uma evidência da exposição ambiental local.

4. Conclusões

Os solos agrícolas na zona envolvente ao CQE apresentaram altas concentrações de As, Cu, Hg e Pb.

A avaliação dos riscos para a saúde de crianças e adultos da área em estudo, através da exposição ao solo, mostrou que o As e Hg são os elementos que em vários locais poderão representar risco cancerígeno como não cancerígeno. A exposição através da ingestão de espécies vegetais cultivadas nos solos em estudo, designadamente, tomate e batata não indicou risco para a saúde humana. No entanto, a exposição ao As através do consumo de couve indicou a possibilidade de riscos cancerígenos e não cancerígenos para as duas faixas etárias avaliadas, ainda que num número reduzido de locais amostrais.

Estes resultados devem no entanto ser interpretados com prudência, pois as estimativas dos fatores de exposição e os dados de toxicidade são afetados por um grau de incerteza, e porque não foram avaliadas nos locais em estudo outras potenciais exposições, como a ingestão de água subterrânea ou o consumo de outras culturas locais. Os níveis mais elevados de As e Hg detetados nas amostras de cabelos de crianças e adultos poderão indicar a ocorrência de exposição ambiental a estes elementos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro dos Projetos SFRH/BPD/71030/2010 eProjeto UID/GEO/04035/2013, GeoBioTec; Labex DRIIHM e OHMI-Estarreja. Agradecem também aos voluntários e às instituições privadas locais de solidariedade social pela colaboração.

Referencias

Bass, D.A, Hickok, D., Quig, D., Urek, K., 2001. Trace element analysis in hair: factors determining accuracy, precision, and reliability. Alternative Medicine Review 6(5), 472-481.

Bencko, V., 1995. Use of human hair as a biomarker in the assessment of exposure to pollutants in occupational and environmental settings. Toxicology 101(1-2): 29-39.

CCME 2011. Canadian Soil Quality Guidelines for the protection of environmental and human health. Winnipeg, Canada Council of Ministers of the Environment (updated 1999, 2001, 2011).

IARC 2017. International Agency for Research on Cancer. List of classifications 1-123: https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/. Last update: 25 March 2019

Inácio, M., Pereira, V., Pinto, M., 2008. The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications. J. of Geochemical Exploration 98 (1-2):.22-33.

USEPA 2011. United States Environmental Protection Agency. Exposure factors handbook 2011 edition (Final).

Wu, S., Powers, S,. Zhu, W., Hannun, Y., 2016. Substantial contribution of extrinsic risk factors to cancer development. Nature 529(7584): 43.

Aplicación de la metodología *Design Thinking* en asignaturas de geoquímica

Application of the Design Thinking methodology to geochemistry subjects

Sánchez-Palencia, Y.[1*], Llamas, J.F. [1], Llamas Borrajo, J. [2], Ortiz, J.E. [2], Torres, T. [2], Callaba, A. [1]

[1] Departamento Energía y Combustibles, E.T.S.I. Minas y Energía, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid 28003, España.
[2] Departamento Ingeniería Geológica y Minera, E.T.S.I. Minas y Energía, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid 28003, España.
* Yolanda.sanchezpalencia@upm.es

Resumen: Preferentemente en estudios de máster, debe considerarse la aplicación de nuevas herramientas de aprendizaje enfocadas en la realización de proyectos y resolución de problemas de ingeniería, donde los estudiantes desarrollen su creatividad y trabajo en equipo a la vez que se fomente el aprendizaje. Por ello se ha desarrollado la aplicación de la metodología *Design Thinking* en la asignatura de Prospección Geoquímica del Máster Universitario en Ingeniería Geológica. Se propuso a los estudiantes desarrollar un proyecto geoquímico/ambiental partiendo de un área de estudio determinada, teniendo que realizar desde el diseño de la campaña de muestreo o técnicas de análisis a utilizar, hasta la recogida de muestras en campo y análisis estadístico final. Los resultados han sido muy satisfactorios tanto en el trabajo en equipo como en el nivel de aprendizaje: los alumnos han llevado a cabo un proyecto real manejando un presupuesto, lo que les ha hecho conscientes de la dificultad de tener que combinar las distintas técnicas para obtener el resultado más óptimo.

Palabras clave: Design Thinking, creatividad, trabajo en equipo, proyecto geoquímico, máster

Abstract: Preferably in master studies, the application of new learning tools focused on the realization of projects and solving engineering problems should be considered, where students develop their creativity and teamwork while encouraging learning. For this reason, the application of the Design Thinking methodology has been developed in the subject of Geochemical Prospecting of the Master's Degree in Geological Engineering. It was proposed to the students to develop a geochemical / environmental project starting from a specific study area, having to carry out from the design of the sampling campaign or analysis techniques to be used, to the collection of samples in the field and final statistical analysis. The results have been very satisfactory both in the teamwork and in the level of learning: the students have carried out a real project managing a budget, which has made them aware of the difficulty of having to combine the different techniques to obtain the most optimal result.

Keywords: Design Thinking, creativity, teamwork, geochemical project, Master's degree

1. Introducción

La metodología *Design Thinking* (DT) se ha aplicado en la asignatura Prospección Geoquímica del Máster de Ingeniería Geológica de la Escuela de Minas y Energía de Madrid. Esta metodología se diseñó para la planificación y desarrollo de proyectos de forma ágil mediante un proceso iterativo.

Una primera fase de un proyecto consiste en la generación de ideas, objetivos, diseño y financiación. Es aquí donde se requiere una mayor creatividad y búsqueda de soluciones innovadoras que generen una propuesta de valor (Fig. 1).

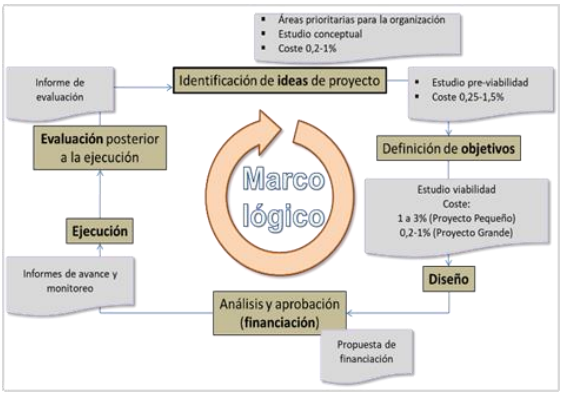


Fig. 1 – Marco lógico de un proyecto (Storch et al., 2018).

Una segunda fase de desarrollo, está compuesta por iteraciones. Éstas, en proyectos relacionados con la Geoquímica o la Ingeniería no siempre generarán un producto valorable (Llamas et al., en prensa).

El DT es un método de innovación y resolución de problemas centrado en el usuario que implica una gran comunicación e interacción con el usuario- cliente (Tschimmel, 2012; Castillo-Vergara et al, 2014). Son las personas quienes eligen el producto o servicio y la solución, al contrario de cómo ocurriría en las formas de diseño tradicional. El proceso colaborativo ayuda a estructurar las interacciones en equipo fomentando una mayor inclusión, creatividad y empatía a la vez que centra a los integrantes en torno a objetivos y resultados concretos (Llamas et al., en prensa).

Aunque existen diferentes escuelas de pensamiento respecto al DT, coinciden en realizar un pensamiento divergente (explorar el problema), seguido de otro convergente (consensuar en equipo la solución) (Llamas et al., en prensa). Principalmente se diferencian cinco etapas (Mootee, 2014): empatizar, definir, idear, crear (desarrollar) y ensayar, pudiendo iterarse tantas veces como se desee refinar el resultado (Fig. 2).

Fig. 2 – Etapas del Design-Thinking (Llamas et al., en prensa).

Las dos primeras que se centran en empatizar con el cliente y la definición del problema no se han llevado a cabo con los estudiantes este curso, siendo los propios profesores quienes definieron el problema a resolver por los equipos de estudiantes. Esto es debido a que era el primer año que se planteaba una metodología así en asignaturas del área y se prefirió analizar los resultados previamente para llevarlo a cabo en cursos siguientes. De esta manera, serían los propios alumnos quienes identificarán y definirán el problema, actuando los profesores como usuario-cliente.

En las tres últimas etapas es en las que se propone la solución y se realiza, siendo “el cliente” quien “probará” y evaluará la solución.

2. Metodología

Se dividió a los alumnos en grupos de tres y se les planteó un proyecto geoquímico/ambiental en el que se quería conocer el estado cero de un área determinada previo a la construcción de un almacén de residuos radiactivos. Para ello se daban los siguientes datos:

- Zona de estudio: Una cuenca de recepción de una laguna protegida.

- Compuestos orgánicos y elementos a determinar.
- Presupuesto aproximado.

Teniendo en cuenta las tres etapas centradas en la solución del problema del método DT, los equipos tuvieron que:

(1) Planificar la campaña de muestreo mediante el diseño, la toma de muestras en campo con el equipamiento adecuado y la conservación de las muestras.

(2) Elegir las técnicas de análisis más apropiadas para el objeto del proyecto teniendo en cuenta el presupuesto. Para ello debían visitar las páginas webs de los distintos laboratorios internacionales.

Los estudiantes emplearon la metodología del Brainstorming (Constantine, 1993) para idear la solución al problema. Debido a su facilidad de aplicación la convierte en la más adecuada para este fin. Seguidamente, los equipos propusieron una solución (prototipado) que fue evaluada por los profesores (cliente-usuario) mediante entrega de un primer trabajo (ensayar).

Posteriormente, se llevó a los alumnos al laboratorio de preparación de muestras para seleccionar el material y equipamiento adecuado (toma de muestras y conservación) para la salida de campo. Una vez in situ realizaron ellos mismos un muestreo tanto de aguas como de sedimentos y se conservaron las muestras adecuadamente hasta su llegada al laboratorio (Figs. 3 y 4).

Fig. 3 – Toma de muestras de agua en piezómetro por los alumnos.

Una última iteración del trabajo consistió en tratar estadísticamente los resultados de los análisis ya que, previamente, se disponía de ellos. En esta entrega tenían que añadir además un G*raphical Abstract* como resumen del proyecto (Fig. 5).

Fig. 4 – Los alumnos tomando muestras de suelo.

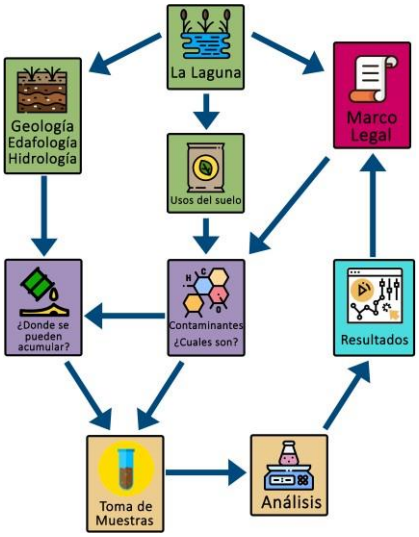


Fig. 5 – Graphical abstract realizado por el alumno Daniel García de La Torre.

Tanto las técnicas de análisis (FRX, ICP…) como de muestreo (sondas manuales, bombas…) y conservación (recipientes de vidrio, nevera…) fueron explicadas en clase por los profesores, además del tipo de tratamiento estadístico de los datos.

3. Resultados

Durante el desarrollo de la primera parte del trabajo se realizaron tutorías conjuntas de los grupos de trabajo con el profesor, en las que se intercambiaron ideas y opiniones (ensayo de la solución propuesta con el usuario-cliente). En ellas se clarificaban dudas, retroalimentando el

proceso al iniciar una nueva iteración hacia una solución más óptima. El número de iteraciones vino definido por el tiempo. Durante la salida de campo (previamente habían entregado la primera parte del proyecto), los estudiantes se mostraron motivados y con una actitud activa, ya que conocían la zona de estudio por medio del mapa geológico, Google Earth, diversas publicaciones científicas, y otros. Pudieron comprobar si el equipamiento que habían elegido para el muestreo y conservación era el más adecuado. Se tomaron muestras de suelos y aguas para mostrarles los procedimientos.

En la segunda parte del proyecto se trataron los datos de los análisis con el software estadístico Mini Tab ®. Estos análisis fueron previamente realizados por los profesores pertenecientes al Grupo de Estudios Ambientales (GEA) de la Universidad Politécnica de Madrid. En este punto se comentaron cuáles eran las técnicas analíticas más idóneas para determinar y cuantificar los compuestos y elementos objetivo. En todo el proceso trabajaron de forma autónoma, con buena comunicación entre ellos, teniendo que aplicar los conceptos estudiados en clase. Por último, como si de un proyecto real se tratara, se evaluaron las ideas y propuestas presentadas, considerando las competencias: creatividad, comunicación, trabajo en equipo y adquisición de conocimientos. Se sustituyó de esta manera al examen final de la asignatura. Los resultados fueron satisfactorios y excelentes en algún caso, acercándose a la solución propuesta por los profesores.

De la encuesta realizada a los alumnos se extrajo: al 100% les resultó muy útil la realización del proyecto en el aprendizaje y están muy satisfechos con su contribución, además de que aplicarían la metodología en otras asignaturas. Las mayores dificultades las encontraron en la organización y el ritmo de impartición de las clases con la entrega de la primera parte del trabajo y la salida al campo, así como la información proporcionada por los distintos laboratorios analíticos que en ocasiones era escasa y confusa.

4. Conclusiones

La aplicación de la metodología Design Thinking en asignaturas de máster, fomenta en los estudiantes tanto el trabajo en equipo como la creatividad hacia soluciones innovadoras. De esta manera, se acerca al alumno al mundo profesional. El desarrollo de sucesivas iteraciones conlleva una implicación del alumno con la materia de estudio, impulsando la adquisición de conocimientos.

La aplicación de la metodología DT en el campo de la geoquímica permite evolucionar en la caracterización y toma de muestras, diseñando y aplicando tecnologías disponibles en función de las necesidades del cliente. Estas necesidades son definidas, ampliadas o especificadas en cada una de las iteraciones de la metodología DT.

Agradecimentos

A la Universidad Politécnica de Madrid por la financiación en el Proyecto de Innovación Educativa IE1819.0603 *MINENERGYDESIGN:*
aplicación de la metodología Design-Thinking a la resolución de problemas de ingeniería relacionados con la energía y recursos naturales.
A los estudiantes de la asignatura Prospección Geoquímica del Máster Universitario en Ingeniería Geológica.

Referencias

Castillo-Vergara, M., Alvarez-Marin, A., Cabana-Villca, R., 2014. Design thinking: how to guide students and business entrepreneurs in the application. Universidad de La Serena. Chile: Ingeniería Industrial. ISSN 1815-5936, Vol. XXXV, No. 3, 301-311.

Constantine, L. L., 1993. Work organization: paradigms for project management and organization. Communications of the ACM, 36(10), 35-43.

Llamas, B., Ortega, M. F., Barrio-Parra, F., García-Martínez, M. J., Bolonio, D., Sanchez-Palencia, Y., Izquierdo, M., Cámara, A., (en prensa). Proyecto MINENERGYDESIGN: aplicación de la metodología Design Thinking para fortalecer el aprendizaje en la gestión de proyectos de ingeniería.

Mootee, I., 2014. Design Thinking for Strategic Innovation- What They Can´t Teach You at Business or Design School. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Storch, M.D., Moya, D., Llamas, B., 2018. Multicriteria methodology and hierarchical innovation in the energy sector. Management Decision, 57(5): 1286-1303.

Tschimmel, K., 2012. Design Thinking as an effective Toolkit for Innovation. In ISPIM Conference Proceedings (p. 1). The International Society for Professional Innovation Management (ISPIM).

Índice de Autores

Índice de Autores

Casos

Abrantes, F. 61
Abreu Marques, R. 161
Abreu, M.M. 427, 449, 453
Adánez Sanjuán, P. 27
Afonso, P. 79
Albardeiro, L. 87, 269
Albuquerque, T. 57, 375
Almeida, A. 515
Almeida, C. 319
Almeida, S.F.P. 419
Álvarez, R. 445
Alves, A.R.A. 431
Andrade, C. 307, 323
Anes Garcia, N. 345
Antelo, J. 449
António, A. 65
Antunes, M. 133, 333, 461
Arán, D. 449
Araújo, A. 35, 39, 57, 153, 505
Araújo, J. 35, 39, 57
Araújo, R. 203
Araújo, V. 269
Arévalo-Lomas, L. 445
Arranz-González, J.C. 383
Azevedo, M.R. 61, 99, 125, 129, 329
Bacedoni, M. 341
Baragaño, D. 355
Barbero, L. 415
Barrio-Parra, F. 445
Barrulas, P. 217, 259
Batista, A. 289
Batista, M.J. 79, 269
Bel-Lán, A. 265, 375
Benavente, D. 53
Benoit, M. 103
Bento dos Santos, T. 71, 83, 95, 103, 107, 149
Berrezueta, E. 217
Biosca, B. 445
Blanco-Quintero, I.F. 53
Blázquez, A. 31, 43
Bobos, I. 145, 277
Boente, C. 355, 375
Borrego, P. 341
Brás, A. 333
Bryka, K. 411
Cabral Pinto, M. 461, 515
Cachapuz, P. 71, 83
Callaba, A. 519
Campos, M.J. 465
Caperta, A. 453
Cardoso-Fernandes, J. 273
Carneiro, A. 505
Carneiro, J. 217
Carnero, F. 199
Carvalho, C. 161, 277
Carvalho, D.R. 71, 83, 149
Carvalho, M.R. 367
Carvalho, P.C.S. 65, 293
Casas, M. 437
Casas-Ruiz, M. 415
Cavalcanti, D.E. 169
Cave, M. 371
Cerqueira, Â. 23
Chacón-Baca, E. 399
Chichorro, M. 83, 149
Cienfuegos, P. 359
Coello, X. 395
Colina, A. 355
Córdoba, F. 341, 387, 399, 407, 411, 419, 469, 473, 477
Corfu, F. 129
Cortinhas, A. 453
Costa e Silva, S. 285
Costa, C. 23, 371
Costa, J.J. 461
Costa, M. 501
Costa, M.M. 129
Cotrim, B. 103
Coutinho, R. 307, 323
Covelli, S. 359
Cruz, J.V. 307, 323
Cunha, P.P. 191
Curcio, A.C. 415
Curiel, J. 403
Davila, J.M. 419, 473, 477
Dávila, J.M. 387, 399, 403, 407, 411, 469
De la Torre, M.J. 465
De Miguel, E. 445
De Oliveira, D. 255, 269
De Soto, I.S. 437
Dias, M. 231
Dias, M.I. 511
Dias, R. 75, 157, 505

Diáz-Curiel, J. 419, 445
Díaz-Somoano, M......351
Díez-Montes, A. 87
Domingos, F......489, 493
Duarte, B......161
Duarte, L.V......179, 183, 195, 489
Duarte, P. 319
Durães, N. 329, 419, 423
Eguilior, S......213
Esperancinha, S......141
Espinha Marques, J. 315, 457
Faria, T.G. 165
Fatela, F......49
Fernandes, J......319
Fernández-Gutierrez del Álamo, L. 445
Ferreira da Silva, E.A......23, 367, 403, 419, 431, 441, 515
Ferreira Gomes, J......1
Ferreira, J.A. 95, 107
Ferreira, L......329
Ferreira, S.L.M 161
Ferreira, T.C. 453
Figueira, E. 419
Figueiras, J......235, 301
Filipe P......239
Flor-Blanco, G. 359
Flores, D..... 175, 187, 191, 203, 315, 391, 457
Fonseca, B. 423
Fonseca, C. 195
Fonseca, R. 35, 39, 57
Fontolan, G......359
Forján, R. 355
Fortes, J.C......387, 399, 403, 407, 411, 419, 469, 473, 477
Francisco, P......223
Freitas, M......61
Galacho, C......217
Galán, L.A......31, 43
García de Madinabeitia, S. 7
García- del-Cura, M.A. 53
García Martínez, M.J. 383, 395
García, N. 355
García-Giménez, R. 437
García-Ordiales, E. 359, 363
Gaspar, M. 223, 227, 281
Gil Ibarguchi, J.I......7
Giménez-Forcada, E. 311, 337
Gméling, K......511
Gomes, A.S...... 49
Gomes, E...... 141, 293, 461
Gomes, M.E. 99
Gonçalves, A...... 243
Gonçalves, M.A. 11, 259
Gonçalves, P. A...... 175
Grácio, N. 281
Grande, J.A......387, 399, 403, 407, 411, 419, 469, 473, 477
Grima, J. 337
Guedes, A. 145, 209, 285
Guerner Dias, A...... 423
Guimarães, F...... 255
Guise, L. 49
Guzmán, M...... 199
Guzmán-Martínez, F. 383
Hidalgo, M.C...... 465
Hurtado, A...... 213
Inácio, M...... 515
Izquierdo-Díaz, M. 445
Jesus, A.P...... 103
Jiménez, J...... 337
Jiménez, S. 395
Jordt-Evangelista, H. 165
Jorge, M.P...... 497
Laranjeira, V...... 187
Leal, S. 239, 247
Leiva, M. 403, 411
Lézin, C...... 195
Lima, A...... 247, 273, 289
Lima, J. 273
Lima, J.Z...... 441
Lima, L...... 111
Lima, M.N. 169
Llamas Borrajo, J...... 27, 213, 519
Llamas, J.F. 379, 519
Lobarinhas, D. 227
Locutura, J...... 265
Lopes, J.C...... 493
Lopes, L...... 493, 505
Lòpez, P.I. 199
López-Cilla, I. 31, 43
López-Ramírez, J.A. 415
Loredo, J. 359, 363
Luís, A.C.M. 65
Luís, A.T. ..387, 399, 403, 407, 411, 419, 469, 473, 477
Luis, D...... 351

Luque, J.A. 337
Luque-Espinar, A.....311
Ma, L.....213
Macías, F.....449
Madureira, P.....259
Magalhães, J.....91
Magalhães, V. 61
Maia, M. 79, 153, 251
Mansilha, C.....315
Manteca, I. 31, 43
Marcelo, J. 293
Marinho Reis, P.....371, 461
Marinho, M.....91
Marques de Sá, C. 277
Marqués Sierra, A.L. 345
Marques, A.C.P. 367
Marques, M.M. 191
Marques, R. 23, 511
Marques, R.A. 165
Márquez, G. 199
Martínez, J. 465
Martínez-Frías, J. 19, 487
Martín-Méndez, I. 265, 375
Martins, F.....99
Martins, H.C.B. 115
Martins, I. 227, 235
Martins, Z.....487
Massimo B.....217
Mata, J. 95, 103, 107, 119
Matanzas, N.....355
Mateus, A.....231, 235, 301
Matias Lopes, J.A 487
Matos, J.X.....79, 87, 251, 269
Mazadiego, L.....445
Medeiros-Junior, E.B.....91, 161, 165
Medina, J.....125, 129
Medina, R.....445
Melo, V.M.M.....481
Mendes, P.....297
Mendonça Filho, J.G.....175, 183, 187, 195
Mendoza, R.....465
Midões, C.....319
Miguel, C.....217
Milisse, D. 203
Mirão, J.....217, 259, 269, 501
Moita, P. 217, 259
Monteiro, F. 427, 453
Morais, I.....87, 269
Moreira, K..... 209
Moreira, N.....75, 149, 153, 157, 187, 505
Moreno, F. 49
Moreno, J. 49
Moreno-Ventas, I.B. 341
Moura, A. 293
Moura, H. 191
Mourinha, N. 505
Muñoz, P..... 31, 43
Navarro, F. 31, 43
Neves, F..... 255
Neves, O..... 515
Nhamutole, N. 203
Noack, Y. 371, 461
Nogueira Neto, J.A. 99, 169
Nogueira, P......35, 39, 57, 79, 153, 187, 251, 297
Nolan, J..... 129
Noronha, F. 75, 111, 137, 145, 239, 243, 247, 285
Novo, L.A.B. 431
Oliveira, A. 115
Oliveira, O.M.C..... 481
Oliveira, P.T.M..... 481
Oliveira, R. 461
Ordoñez, A..... 445
Ordóñez, S..... 53
Ortega, M..... 395
Ortiz, J.E.....31, 43, 379, 519
Pacheco, N..... 269
Pardo, E..... 337
Patinha, C..... 423, 441
Paula, D. 91, 161, 165
Pedro, J. 75, 153, 157, 217, 297, 505
Pereira, A.J.S.C. 141, 179, 493, 497
Pereira, A.R. 259
Pereira, I. 95, 107
Pereira, V..... 515
Pinheiro, L. 61
Pinho, C..... 35, 39, 57
Pinto Ribeiro, L..... 119
Pinto, E. 515
Pinto, F. 235
Portela, L..... 125
Prudêncio, M.I..... 23, 511
Queiroz, A.F.S..... 481
Ramallo, S..... 31, 43
Ramos, V..... 137, 239

Rangel, M.J......461
Reiser, F......255
Rey, J......465
Ribeiro da Costa, I......301
Ribeiro, A......75, 157
Ribeiro, J......187, 191, 315, 351, 391, 457
Ribeiro, S......125, 329
Rocha, F......23, 371, 461
Rocha, J......315, 457
Roda-Robles, E......273
Rodrigues, A.L......511
Rodrigues, B......183
Rodrigues, M......49, 145
Rodrigues, P......235, 301
Rodrigues, V.G.S......441
Rodríguez Estrella, T......31, 43
Rodríguez Gallego, J.L......355, 375
Rodríguez-Valdés, E......355
Romão, J......71, 75, 149, 157
Romero, P......395
Romero, S......411
Roqueñí, N......359, 363
Ros, M......31, 43
Rosa, A.R......71, 119
Rosado, L......269
Roseiro, J......79, 153, 251, 301
Russo, D......23
Salgado, L......355
Salgueiro, E......61
Salgueiro, R......87, 281
Sánchez, I......437
Sánchez-Palencia, Y......31, 43, 379, 519
Sant'Ovaia, H......115, 243, 289
Santiago , C.S......169
Santillana, E......3
Santisteban, M......387, 399, 403, 407, 411, 419, 469, 473, 477
Santos, A......399
Santos, A.C......209
Santos, E.S......449
Santos, J.F......461, 505
Santos, M.V.S......481
Santos, P......223, 231, 315, 457
Sanz-Prada, L......363
São Pedro, D......79, 297
Sarmiento, A.M......387, 399, 403, 407, 411, 419, 469, 473, 477
Sêco, S.L.R......179, 489
Sequeira Braga, A......371
Silva Júnior, J.B......481
Silva, M.M.V.G......65
Silva, R.L......179, 183
Silva, T.P......255
Simões, N......497
Solá, A.R......71, 83, 87, 149
Sousa, M......75
Souza, B.C.C......165
Souza, K.H.S......481
Suárez-Ruiz, I......191, 203, 351
Tassinari, C......99
Teixeira, M......419
Teixeira, T......125
Teodoro, A.C......273
Tomillo, P......351
Torres, T......31, 43, 379, 519
Valbuena, C......477
Valente, T......15, 49, 371
Valentim, B......209
Valera, A.C......511
Valladares, C......161
Valle Aguado, B......99, 129
Valverde Vaquero, P......71
Vandenabeele, P......501
Velasco, T.C......165
Vicente, S......251
Vidigal, P......427
Vieira, C......49
Vigil de la Villa, R......437
Viveiros, F......307, 323
Wach, G......179
Watson, N......179
Wragg, J......371
Zhang, R......239

ORGANIZAÇÃO | ORGANIZACIÓN

SOCIEDADE GEOLÓGICA DE PORTUGAL 1940

UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ICT
Instituto de Ciências da Terra

Consejo Superior de Colegios de Ingenieros de Minas

Colegio Oficial Químicos de Madrid

ILUSTRE COLEGIO OFICIAL DE GEÓLOG@S
1978-2018
40 AÑOS DEFENDIENDO LA PROFESIÓN

Asociación de Químicos e Ingenieros Químicos de Madrid

LABORATORIO HERCULES
HERANÇA CULTURAL, ESTUDOS E SALVAGUARDA

ZVM-3D
Modelos Metalogénicos 3D da Zona de Ossa-Morena
Valorização dos Recursos Minerais do Alentejo