

MINERALOGIA E GEOLOGIA DA JAZIDA
ESTANÍFERA DE VALE DE FIGUEIRAS
(COVELINHAS, PESO DA RÉGUA,
NE PORTUGAL)

POR

M. BERNARDO DE SOUSA ⁽¹⁾ e J. M. FARINHA RAMOS ⁽²⁾

RESUMO — Os filões mineralizados da Quinta de Vale de Figueiras (Covelinhas-Régua), evidenciados por antigas explorações abandonadas, situam-se na zona interna de metamorfismo de contacto induzido pela pequena mancha granítica de Covelinhas no Complexo Xisto-Grauváquico que constitui a unidade geológica encaixante. Estudos mineralógicos e geoquímicos revelam a presença de uma mineralização complexa caracterizada pela associação Cu, Zn, Fe, Sn, Bi, Ag, As, Pb e S. A análise paragenética sugere a sobreposição de três etapas de mineralização: 1) de temperatura mais elevada (500°-550°C) constituída por cassiterite, arsenopirite e quartzo; 2) uma fase mesothermal (= 250°C) com formação de estanita, blenda, calcopirite, enargite, pirite, galena, sulfossais de Ag, Bi, Pb e outros e ainda quartzo; 3) uma fase mais tardia, hidrotermal, de muito baixa temperatura envolvendo a deposição de hidrocassiterite (varlamoffite), covelite, quartzo e óxidos de Fe hidratados. Assinala-se a associação espacial próxima da jazida filoniana estanífera com escarnitos mineralizados em scheelite. Contudo, anota-se a ausência de volframite e scheelite nos filões de Vale de Figueiras.

ABSTRACT — Mineralogy and geology of the Vale de Figueiras tin mineral veins. The Vale de Figueiras tin deposit consist of several quartz veins that inter-

⁽¹⁾ Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, Univ. Coimbra, 3049 COIMBRA CODEX; Centro de Geociências, INIC, Univ. Coimbra.

⁽²⁾ Direcção-Geral de Geologia e Minas, Porto.

sect metamorphic rocks of the Cambrian Douro Group (known as schist-graywacke Complex), near the contact of a small leucocratic Hercynian granite intrusion (the Covelinhas granite). Skarns with scheelite exist near the deposit but wolframite and scheelite have not been found in the veins. The mineralization is complex containing the association Cu, Zn, Fe, Sn, Bi, Ag, As, Pb, S. Mineralogical and geochemical studies suggest three stages for the emplacement of mineralization: 1) a high temperature stage (500°-550°C) with crystallization of cassiterite, mispickel and quartz; 2) a mesothermal one (250°C) with stannite, sphalerite, calcopyrite, enargite, pyrite, galene, Ag-Bi-Pb-Cu sulphosalts and quartz; 3) a late hydrothermal phase involving the deposition of hydrocassiterites (varlamoffites), covellite, quartz and iron hydroxides.

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho faz parte de um projecto que os autores vêm desenvolvendo e que visa o estudo geológico, mineralógico e geoquímico de diversas ocorrências mineiras da região entre Penedono e Peso da Régua, de modo a dar suporte ao esclarecimento da sua metalogénese. Incluem-se neste sector: o alinhamento aurífero de Armamar-Penedono; os jazigos de Pb, Zn, Ag de Adorigo, Trevões e Pojares; os jazigos de Sn e W de Monte Airoso, Judeu, Ameal, Ponte do Fumo, S. Pedro das Águas, S.º Adrião e Vale de Figueiras; o filão cuprífero de S. Leonardo-Galafura.

A ocorrência da Quinta de Vale de Figueiras, evidenciada por antigas explorações abandonadas é constituída por um conjunto de quatro filões quartzosos, com direcção N-S a N20E, subverticais, encaixados no Complexo Xisto-Grauváquico do Douro (Souza, 1974). Mostram espessuras reduzidas, entre 20-40 cm, embora as escavações sugiram bolsadas lenticulares mais espessas. A ganga é constituída por quartzo branco, leitoso, bastante puro, e a mineralização aparece em concentrações dispersas no seio do quartzo. As pequenas escombrelas apresentam quartzo com considerável estannite pelo que se pensa que seria aproveitada unicamente a cassiterite. O conjunto dos filões desta ocorrência ocupa uma faixa com cerca de 100 m de largura por 150-200 m de comprimento.

2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

Os filões situam-se na zona interna de metamorfismo de contacto induzido pelo granito de Covelinhas, pequena mancha granítica de 550 por 125 m, posta em evidência pela actuação do filão-falha de S. Leonardo, com orientação NE-SW. Esta importante falha permitiu o levantamento do bloco W proporcionando, assim, níveis de erosão mais profundos atestados pelos afloramentos não só do granito de Covelinhas, como das pequenas manchas de Fontelo e de Seixo I, que na margem esquerda do Douro bordejam do lado W o referido acidente (Fig. 1).

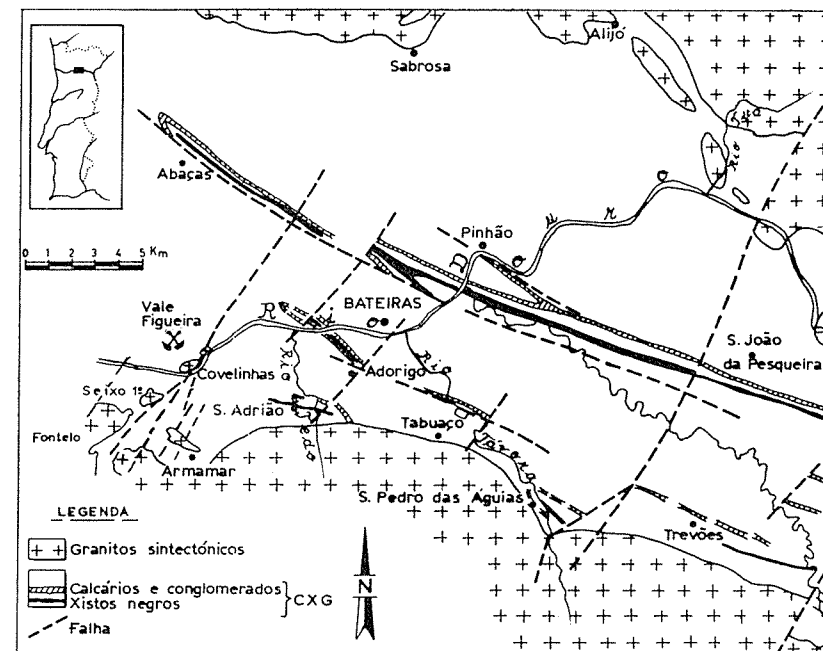


Fig. 1 — Localização da jazida da Quinta de Vale de Figueiras e enquadramento geológico regional.

O CXG está representado na zona do jazigo pela Formação de Rio Pinhão e F. Pinhão que aqui se organizam em anticlinal com

direcção NW-SE, correspondente ao eixo anticlinal de S.^{to} Adrião-S. Pedro das Águias-Tabuaço (SOUSA, 1982).

Verifica-se que a implantação do granito de Covelinhas se abriga nesta estrutura anticlinal.

O metamorfismo de contacto atingiu a fácies das corneanas hornoblêndicas registando-se num tempo tardi- F_3 (SOUSA e MACEDO, 1985). A zonografia metamórfica compreende as auréolas da andaluzite-cordierite e biotite. O metamorfismo regional atingiu o seu climax em F_3 , em associação com a implantação dos granitos sin-tectónicos (FERREIRA, *et al.*, 1985).

Atesta-se a presença de níveis de escarnitos mineralizados em scheelite nas imediações do jazigo que pressupomos corresponderem a metagrauvaques carbonatados evoluídos por acção do metamorfismo de contacto. Assinala-se, contudo, a separação do Sn e W, dado que nos filões mineralizados não se detectou volframite nem scheelite.

O granito de Covelinhas é um granito leucocrata, de grão fino a médio, moscovítico, turmalínico, com sulfuretos (arsenopirite e pirite). Representa a mesma fácies que o granito de Tabuaço e Fontelo, os quais constituem a fácies de bordadura do maciço granítico de Tabuaço que se enquadra num conjunto de granitos sintectónicos (310 a 330 M. A.) (FERREIRA, *et al.*, 1985). Trata-se de um maciço alongado, NW-SE, concordante com as estruturas hercínicas parecendo constituir uma antiforma alinhada segundo aquela direcção. Neste maciço distinguem-se três fácies definindo um zonamento mais ou menos concêntrico, que da bordadura para o interior são: o granito de Tabuaço (zona externa), granito de Sendim e granito de Arícera (zona interna). O granito de Tabuaço, ocupando posição de orla de contacto com o CXG, apresenta fenómenos de albitização e moscovitização, com turmalina e sulfuretos dispersos (arsenopirite e pirite). Esta bordadura granítica mostra características algo especializadas (teores elevados de SiO_2 , Na_2O , Al_2O_3 , baixos teores de TiO_2 , MgO e $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) com as quais se relacionam mineralizações do tipo magmatismo ácido — Sn e W (SOUSA, 1974, 1982).

A análise modal desta fácies aponta tratar-se de um granito monzonítico.

Os filões ocupam uma posição supra-cúpula granítica, sub-aflorante, a que se associam espacialmente veios aplopegmatíticos

(Fig. 2). Verifica-se moscovitização e turmalinização nas paredes dos filões.

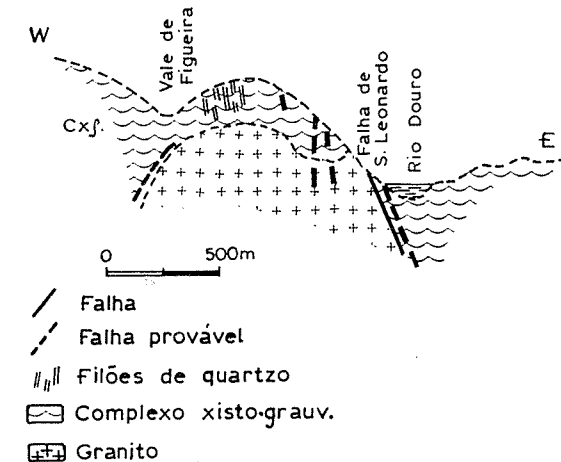


Fig. 2 — Perfil interpretativo do posicionamento dos filões.

3. MINERALOGIA DOS FILÕES

A ganga dos filões é essencialmente quartzosa e os estudos mineralógicos e geoquímicos apontam para a individualização de três paragêneses distintas:

- paragénese de alta temperatura: cassiterite + arsenopirite + quartzo;
- paragénese de temperatura intermédia: estanita + blenda + calcopirite + pirite + galena + enargite + sulfussais de prata + quartzo;
- paragénese epitermal (supergénica): hidrocassiterite (varlamofite) + covelite + óxidos de Fe hidratados + quartzo.

Uma descrição complementar dos aspectos metalográficos pode consultar-se em SOUSA (1974). Neste trabalho confere-se especial ênfase à caracterização geoquímica da mineralização. Salientaremos, contudo, algumas características mais significativas.

O mineral predominante na maioria das amostras estudadas é a estanite que ocorre em massas xenomórficas e apresenta frequentes exsoluções de calcopirite alongadas ou arredondadas, por vezes dispostas segundo as direcções cristalográficas. Exsoluções de blenda, por vezes sob a forma de estrelas, dispondo-se também alinhadas com as direcções cristalográficas, são abundantes na maioria das amostras. Ainda em exsoluções na estanite ocorrem sulfossais de Ag de cor cinzenta azulada com pleocroísmo nítido em tons cizento esverdeado, formando pequenas flâmulas ou pequenos grãos arredondados por vezes associados à calcopirite e blenda.

A blenda aparece também algumas vezes associada ao quartzo e à cassiterite preenchendo cavidades da estanite.

A galena é rara e encontra-se também em cavidades na estanite.

A arsenopirite, igualmente rara, foi observada sob a forma de cristais idiomórficos inclusos na estanite.

A hidrocassiterite ocorre em fissuras na estanite intercrescida com sulfuretos de cobre secundários do tipo covelite e com quartzo.

A enargite e cobre cinzento observam-se esporadicamente em pequenos grãos que cristalizam nas fracturas da estanite.

4. GEOQUÍMICA DOS MINERAIS

Para a caracterização geoquímica da mineralização procedeu-se ao estudo das principais fases minerais presentes utilizando a microsonda electrónica CAMEBAX da D. G. G. M. As análises foram efectuadas com as seguintes condições: excitação — 15 Kv; intensidade — 20 nA; riscas utilizadas — para o Cu, Fe, S, Zn, Mn — $K\alpha$; para Cd, Sn, Ag, As, Sb — $L\alpha$; para Pb, Bi, Au — $M\alpha$. Padrões utilizados: Cu metálico, Cd metálico, Au metálico, Ag metálico, Bi metálico, FeS_2 , ZnS, $MnTiO_3$, SnO_2 , AsGa, Sb_2S_3 .

Os minerais analisados foram: estanite, blenda, arsenopirite, calcopirite, pirite, enargite, galena, sulfossais de Ag e hidrocassiterites.

4.1 Estanite

4.1.1 Quimismo

É o sulfureto de estanho mais comum nos filões estaníferos, daí que lhe venha sendo prestada ultimamente alguma atenção no sentido de delimitar a gama composicional da estanite da de minerais similares como a körsterite, mawsonite, stanoidite, etc. Assim têm aparecido numerosos resultados experimentais envolvendo o sistema Cu-Sn-Fe-S e Cu-Sn-Fe-Zn-S, pelo que é possível ensaiar a explicação das variadas composições e texturas de exsolução que frequentemente estes minerais apresentam na natureza e que é o caso da jazida de Vale de Figueiras. Nas amostras estudadas a estanite constitui o sulfureto mais abundante e apresenta algumas características ópticas menos típicas. Revela a presença de numerosas inclusões e exsoluções de blenda, calcopirite e sulfossais de Ag.

A composição química média determinada apresenta-se no Quadro I a que corresponde a fórmula química $Cu_{2.08}(Fe, Zn)_{1.06}SnS_{4.2}$ a qual se revela bastante próxima da composição química «teórica» da estanite $Cu_2(Fe, Zn)SnS_4$.

A relação S/metal presente é de 1 : 1.01 bastante próxima do valor teórico 1 : 1.

Quadro I — Composição química da estanite de Vale de Figueiras

Elementos	Teor médio (% peso)	Teor máximo	Teor mínimo	Desvio padrão	Número de análises
Cu	29.4	30.2	27.9	0.65	23
Fe	8.7	9.5	8.1	0.38	23
S	30.0	30.6	29.6	0.28	23
Zn	5.3	8.3	4.2	1.03	23
Cd	< 0.5	—	—	—	23
Mn	< 0.5	—	—	—	23
Sn	26.4	27.5	24.9	0.67	23

Comparando a composição química média da estanite de Vale de Figueiras com estanites e körsterites de outros jazigos — Quadro II — verifica-se que o teor de Zn observado indica uma composição intermédia entre a da estanite ferrífera e a da körsterite.

Quadro II — Comparação da composição química de estanites e kórsterites de diversas proveniências com a estanita de Vale de Figueiras.

Elementos	S. José-Oruro Bolívia (% peso) (1)	Anim. Ayoc. Bolívia (% peso) (2)	Wheal Cornwall (% peso) (3)	Zinwald Bohemia (% peso) (4)	Unc. Potosi Bolívia (% peso) (5)	Vila Apac. Bolívia (% peso) (6)	Zinwald Bohemia (% peso) (*7)	Oruro Bolívia (% peso) (*8)	Vale de Figueiras Portugal (% peso) (9)
Cu	29.5	29.2	29.2	29.3	28.7	31.0	28.9	29.1	29.4
Sn	27.6	28.1	27.7	27.8	27.2	26.1	25.5	27.3	26.4
Fe	11.1	12.4	10.5	11.2	11.7	11.7	4.2	3.7	8.7
Zn	1.8	0.8	3.1	2.0	2.2	0.7	11.2	11.1	5.3
S	30.0	30.3	30.0	30.3	29.8	29.7	29.4	29.7	30.0
Σ =	100.0	100.8	100.5	100.6	99.6	99.2	99.2	100.9	99.8

Relações atómicas para um total de 8 átomos	
Cu	2.00
Fe	0.86
Zn	0.12
Sn	1.00
S	4.02
Fe + Zn	0.98
Cu	1.97
Fe	0.81
Zn	0.20
Sn	1.00
S	4.02
Fe + Zn	1.01
Cu	1.96
Fe	0.95
Zn	0.05
Sn	1.01
S	4.03
Fe + Zn	1.00
Cu	1.97
Fe	0.86
Zn	0.13
Sn	1.00
S	4.04
Fe + Zn	2.99
Cu	1.95
Fe	0.90
Zn	0.15
Sn	0.99
S	4.01
Fe + Zn	1.05
Cu	2.10
Fe	0.90
Zn	0.05
Sn	0.95
S	4.00
Fe + Zn	0.95
Cu	1.99
Fe	0.32
Zn	0.75
Sn	0.94
S	4.00
Fe + Zn	0.95
Cu	1.98
Fe	0.73
Zn	0.29
Sn	0.99
S	4.00
Fe + Zn	1.02

(*) Kórsterites.

(1) a (7) Resultados de SPRINGER (1968).

(8) Resultados de KISSIN & OWENS (1979).

Este facto leva a admitir a possibilidade de existir uma solução sólida entre um termo final ferrífero (estanite normal) e um termo final zincífero (kórsterite) já que cerca de 36 % de Fe foram substituídos por Zn. No entanto, trabalhos recentes de HALL *et al.* (1978), referem que a estanita e kórsterite são duas espécies minerais distintas, com estruturas diferentes e não serão membros finais de uma solução sólida.

4.1.2 A estanita como termómetro geológico

Como a estanita natural contém uma certa quantidade de Zn e a blenda contém, normalmente, uma certa quantidade de Fe e dado que estes conteúdos podem ser facilmente determinados com microsonda, o par estanita/blenda poderá ser utilizado como indicador da sua temperatura de formação e da fugacidade do enxofre, conforme é sugerido por SHIMIZU e SHIKAZONO (1985).

Assim, utilizando a equação de NAKAMURA e SHIMA (1982) — referido em SHIMIZU e SHIKAZONO (1985) — que relaciona o coeficiente de partição Kd com a temperatura, segundo a equação

$$-\log Kd = 2.8 \times 10^3 T^{-1} - 3.5$$

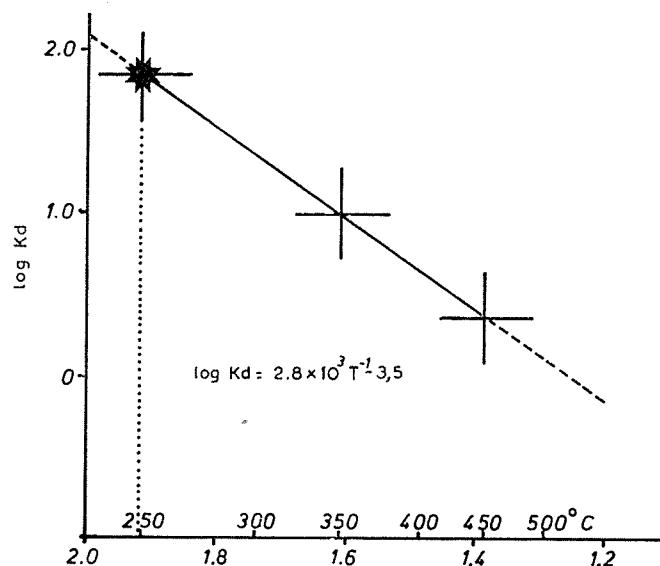
em que

$$Kd = \left(\frac{X_{Cu_2FeSnS_4}}{X_{Cu_2ZnSnS_4}} \right)_{\text{estanite}} \left/ \left(\frac{X_{FeS}}{X_{ZnS}} \right)_{\text{blenda}} \right.$$

X = fracção molar de um dado componente

para o par estanita/blenda de Vale de Figueiras foi obtida uma temperatura de deposição aproximada de 240°C (Fig. 3) a que corresponde uma fugacidade de S de 10⁻⁸.

De salientar que se considera geralmente que a presença de exsoluções de calcopirite e blenda na estanita (caso de Vale de Figueiras) significa temperatura de deposição elevada. As numerosas exsoluções de blenda na estanita apontam para um teor em Zn inicial já elevado. Este teor anómalo poderá eventualmente explicar as características ópticas observadas.



★ Coeficiente de partição para Fe e Zn na Estanita / Blenda de Vale de Figueira

Fig. 3 — Coeficiente de partição de Fe e Zn no par estanita/blenda de Vale de Figueiras (geotermómetro estanita-blenda, segundo NAKAMURA e SCHIMA, 1982).

4.2 Blenda

A blenda encontra-se geralmente em associação granular com a estanita e sob a forma de inclusões neste mineral e na calcopirite. A composição química determinada é apresentada no Quadro III.

Quadro III — Composição química da blenda de Vale de Figueiras.

Elementos	Teor médio (% peso)	Teor máximo	Teor mínimo	Desvio padrão	Número de determinações
Cu	0.5	0.9	< 0.5	0.28	15
Fe	1.6	2.2	1.3	0.32	15
S	33.8	34.3	33.4	0.33	15
Zn	63.8	65.4	61.9	0.92	15
Cd	0.5	0.7	< 0.5	0.15	15
Mn	< 0.5	< 0.5	< 0.5	—	15
Sn	< 0.5	< 0.5	< 0.5	—	15

Como aspecto mais significativo refere-se o teor de Fe relativamente baixo (= 1.6 %) o que poderá indicar também temperatura de deposição moderada estando de acordo com o valor obtido pelo coeficiente de partição Fe/Zn.

Num cristal de blenda incluso na estanita foram efectuados perfis de análise para estudar a dispersão dos elementos principais da estanita (Sn, Cu, Fe) na blenda. Verificou-se que apenas em relação ao Cu se nota um enriquecimento significativo na zona de bordadura do cristal de blenda. Em relação ao Sn e Fe não se observa dispersão destes elementos. Em especial o Sn, talvez devido ao seu raio iónico e valência não consegue penetrar na rede de blenda.

4.3 Arsenopirite

Este mineral foi apenas encontrado em pequenos cristais sub-idiomórficos inclusos na estanita e na blenda. A composição química média é apresentada no Quadro IV à qual corresponde uma fórmula química $Fe_{1.0}As_{1.12}S_{1.05}$.

É de referir como mais significativo o elevado teor de As encontrado o que poderá indicar temperatura de deposição relativamente elevada, de acordo com KRETSCHMAR e SCOTT (1977). Entrando com os valores encontrados no diagrama pseudo-binário T/% atómica de As proposto por estes autores determinou-se uma temperatura próxima dos 500-550°C.

Quadro IV — Composição química da arsenopirite de Vale de Figueiras.

Elementos	Teor médio (% peso)	Teor máximo	Teor mínimo	Desvio padrão	Número de determinações
S	19.1	20.1	17.7	0.99	6
Fe	31.6	34.5	30.1	1.46	6
Cu	< 0.5	1.4	< 0.5	—	6
As	47.6	49.8	46.1	1.18	6
Zn	< 0.5	—	—	—	6
Bi	< 0.5	—	—	—	6
Pb	< 0.5	—	—	—	6
Ag	< 0.5	—	—	—	6
Au	< 0.5	—	—	—	6
Sb	< 0.5	—	—	—	6

4.4 Calcopirite

Ocorre em pequenos cristais associados à estanite e blenda e também em exsoluções e inclusões no seio daqueles minerais. A composição química média obtida é apresentada no Quadro V. Foram igualmente analisadas as exsoluções de calcopirite inclusas na blenda e na estanite cujos resultados são igualmente expressos no Quadro V.

Salienta-se a dispersão significativa do Zn substituindo o Cu quando as exsoluções de calcopirite estão inclusas na blenda. Nas inclusões de calcopirite inclusas na estanite não se verifica dispersão significativa do Sn nem dos outros elementos principais da estanite.

Quadro V — Composição química de calcopirite de Vale de Figueiras.

Elementos	Teor médio (% peso)	Teor máximo	Teor mínimo	Desvio padrão	Núm. de análises	Exsol. na blenda	Núm. de análises	Exsol. na estanite	Núm. de análises
Cu	34.1	34.6	33.7	0.264	8	33.3	8	34.3	6
Fe	28.8	29.2	28.4	0.282	8	28.6	8	28.8	6
S	35.5	32.9	35.0	0.311	8	35.5	8	35.4	6
Zn	< 0.5	< 0.5	< 0.5	—	8	2.5	8	< 0.5	6
Cd	< 0.5	< 0.5	< 0.5	—	8	< 0.5	8	< 0.5	6
Mn	< 0.5	< 0.5	< 0.5	—	8	< 0.5	8	< 0.5	6
Sn	< 0.5	< 0.5	< 0.5	—	8	< 0.5	8	< 0.5	6

4.5 Pirite

Apenas foi analisado um cristal deste mineral que apresentou os teores estequiométricos normais.

4.6 Enargite

Ocorre em pequenos cristais nas fracturas da blenda, bordejando-a. A composição química determinada está expressa no Quadro VI a que corresponde a fórmula química média

$Ag_{0.04}Cu_{2.93}As_{1.0}S_{4.04}$. De salientar em especial a presença de Ag na rede deste mineral.

Quadro VI — Composição química da enargite.

Elementos	Teor médio (% peso)	Teor máximo	Teor mínimo	Desvio padrão	Número de análises
S	32.5	33.0	32.1	0.32	6
Ag	1.0	2.5	< 0.5	—	6
As	18.8	19.4	17.9	< 0.50	6
Fe	< 0.5	< 0.5	< 0.5	—	6
Cu	46.8	47.6	45.8	0.70	6

4.7 Sulfossais de prata

Ocorrem sobretudo em inclusões lamelares ou arredondadas no seio da estanite associados às inclusões de blenda e calcopirite. Revelam composição algo variável no que diz respeito aos teores de Ag, Pb, Bi. Facto semelhante é referido por GOUANVIC e BABYIN (1985) para a mina de W-Sn de Monteneme (NW de Espanha) onde foram detectados uma dezena de sulfossais diferentes com Bi, Pb e Ag, inclusos na calcopirite, arsenopirite, pirite e estanite.

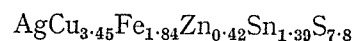
No caso da mina de Vale de Figueiras a maioria destes sulfossais têm composição química próxima da matildite ($AgBiS_2$) — Quadro VII. Contudo, outros cristais menos frequentes revelam a presença de quantidades significativas de Pb podendo corresponder à schapbachite ou a um mineral com composição intermédia entre a schapbachite e a matildite. A composição química média destes cristais é:

S	— 16.2 (% em peso)
Ag	— 23.6
Bi	— 38.5
Pb	— 18.9
Zn	— traços
Cu	— traços

a que corresponde a fórmula química $Ag_{2.02}Bi_{2.4}PbS_{5.4}$. Apenas um cristal revelou composição mais complexa com os seguintes valores percentuais (em peso):

Ag — 12.3
S — 28.5
Sn — 18.8
Cu — 25.0
Fe — 11.7
Zn — 3.1

a que poderá corresponder a fórmula química



Quadro VII — Composição química da matildite.

Elementos	Teor médio (% peso)	Teor máximo	Teor mínimo	Desvio padrão	Número de análises	Prop. molec.
S	16.8	17.0	16.4	0.20	15	2.01
Fe	< 0.5	< 0.5	< 0.5	—	15	—
Cu	0.6	1.2	0.2	0.24	15	0.04
Zn	< 0.5	< 0.5	< 0.5	—	15	—
Bi	57.2	59.0	54.1	1.24	15	1.05
Pb	< 0.5	< 0.5	< 0.5	—	15	—
Ag	25.3	26.5	23.5	0.86	15	0.90
Au	< 0.5	< 0.5	< 0.5	—	15	—
Sb	< 0.5	< 0.5	< 0.5	—	15	—

Foi ainda detectado um sulfossal de Ag, Bi, Cu e Sb cuja composição se aproxima da stilitipite com fórmula química $(Cu_{1.7}Ag_{0.9}Fe_{0.3}Zn_{0.2})SbS_{3.3}$.

4.8 Varlamoffite/hidrocassiterite

O estudo realizado permitiu identificar a presença de um mineral de Sn tardio o qual preenche as fracturas da estanite e que em alguns locais aparenta ter sido formado a partir da própria estanite (Pl. 1, Fot. a).

A composição química média determinada com a microsonda (Quadro VIII) bem como a textura e a estrutura apresentadas levam a admitir tratar-se de um mineral do tipo varlamoffites/hidrocassiterite, contendo alguns elementos como impureza/ (Si, Fe, As, S, P, Cu, etc.) a que corresponderá uma fórmula química bruta $Sn_{1.1}S_{0.3}P_{0.1}Si_{0.1}As_{0.2}Fe_{0.3}Cu_{0.3}(OH)_{5.1}$.

Quadro VIII — Composição química elementar do mineral de Sn hidratado.

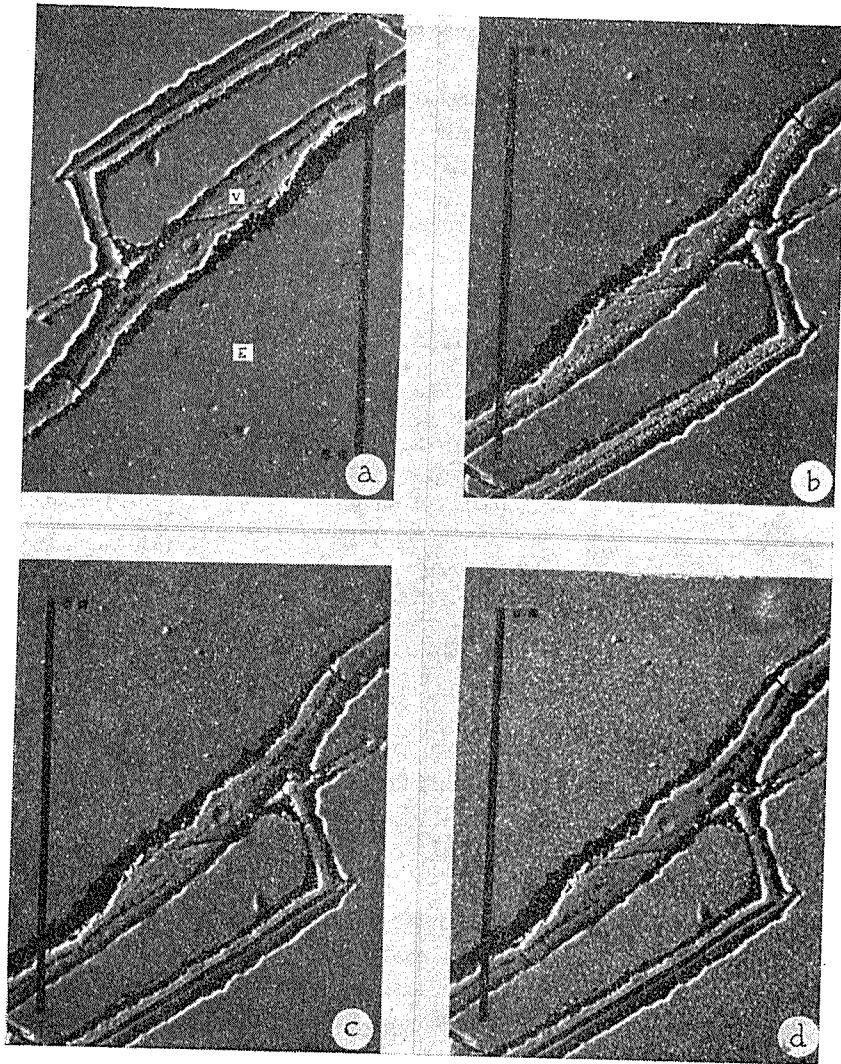
Elementos	Teor médio (% peso)	Teor máximo	Teor mínimo	Desvio padrão	Número de análises	Varlamoffite de Potosi (*) Bolívia
Sn	45.4	52.1	23.3	6.9	16	25.8
S	3.1	18.3	0.5	4.3	16	—
Ag	0.5	0.7	0.5	—	16	—
P	0.7	0.9	0.5	—	16	—
Si	1.0	2.1	0.5	—	16	SiO ₂ — 25,8
As	4.8	6.3	2.2	0.89	16	—
Fe	5.9	7.3	2.9	0.97	16	8.9
Cu	7.7	9.5	1.4	9.88	16	—
H ₂ O	N. D.	—	—	—	—	11.9

(*) Análise em RUSSEL *et al.* (1951).

A sua estrutura revela-se algo porosa e irregular com variações acentuadas dos vários elementos presentes (Pl. 2).

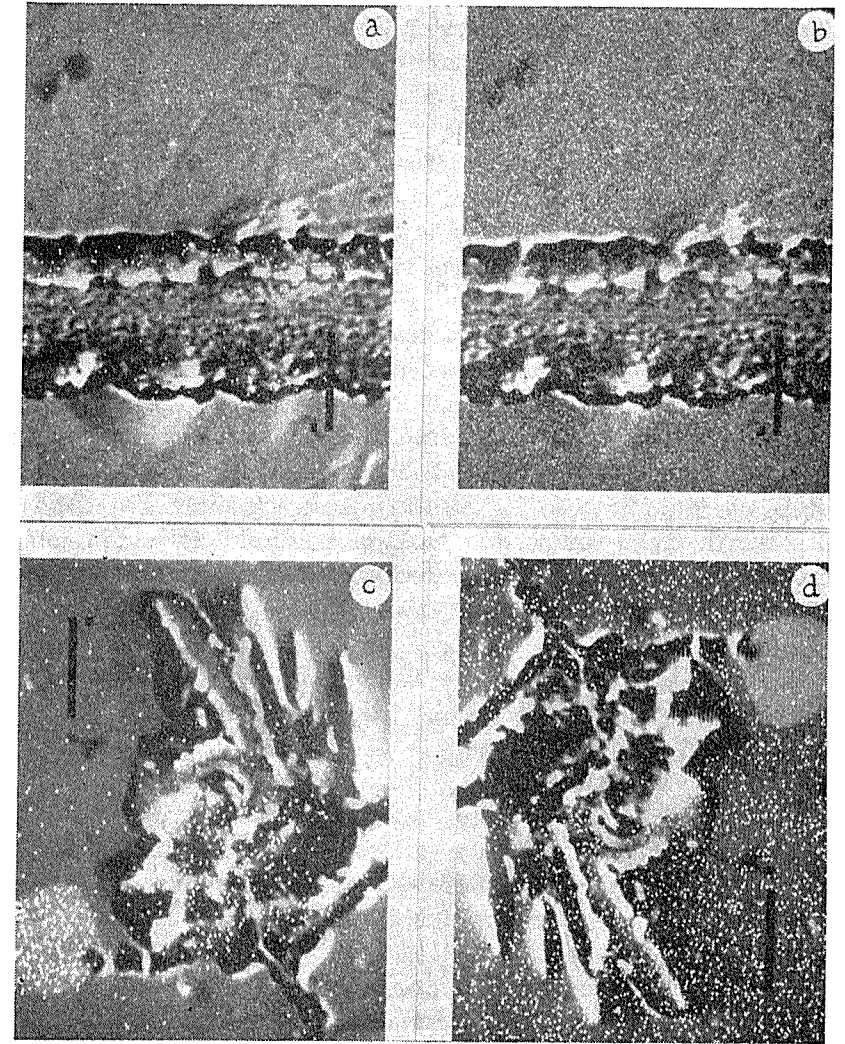
A presença de um precipitado tardio, quartzoso, foi notada muitas vezes no núcleo central do mineral dispendo-se paralelamente aos bordos da fractura (Pl. 1, Fot. b). Imagens de microscópio electrónico com distribuição de Rx permitiram confirmar estas observações bem como a existência de uma tendência para concentração preferencial do Cu, Ag na zona de bordadura (Pl. 2, Fot. a) e b). A presença de Cu na zona periférica é evidenciada pela presença de pontuações de sulfureto de cobre secundário (covelite) e que correspondem segundo MOH e HUTCHINSON (1977) a produtos intermédios da transformação esta-nite-varlamoffite.

As características observadas no mineral tardio de Sn da mina de Vale de Figueiras são semelhantes às indicadas por aqueles autores e ainda por RUSSEL *et al.* (1951) para a varlamoffite que referem tratar-se de um mineral de cor amarelo-acastanhada de aspectos terroso e algo coloidal.



Pl. 1 — Imagem de MEB: *a*) varlamoffite (V) preenchendo fracturas na estanite (E) — imagem de electrões secundários com sobreposição de imagem de Rx com distribuição do As; *b*) idem para distribuição de Si — notar a concentração preferencial do Si na parte central da fractura; *c*) idem para distribuição do Sn — não se nota diferença significativa de teores da estanite para a varlamoffite; *d*) idem para o Cu — notar o teor em Cu mais elevado na estanite e na bordadura da varlamoffite (barra = 100 μ).

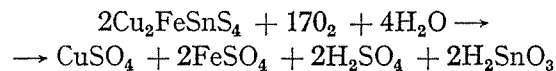
Análises químicas de RUSSEL *et al.* em material da mina Cligg (Cornualha) revelaram a presença de Sn, Fe, Cu, As, S, H₂O, Si, Mg, W, Bi e traços de Mn.



Pl. 2 — Imagem de MEB: *a*) pormenor da varlamoffite em fractura na estanite, com textura porosa — distribuição de Ag; *b*) distribuição de S; *c*) sulfossais de Ag incluídos na estanite — imagem de Rx com distribuição de Ag; *d*) idem para distribuição do Sn (barra = 10 μ)

Análises qualitativas efectuadas no mineral de estanho hidratado de Vale de Figueiras revelaram a presença de P, Cu, Ag para além do Sn, Si, S e Ag (Pl. 2). A presença de Ag poderá relacionar-se com a sua remobilização a partir dos sulfossais de prata presentes que atrás referimos. Por outro lado verifica-se a ausência de teores significativos de Ge neste mineral, ao contrário do que acontece para algumas varlamoffites (hidrocassiterites) da URSS, Austrália, etc. as quais apresentam teor deste elemento até cerca de 10.000 ppm. (MOH e HUTCHINSON, 1977). Refira-se que este facto parece coadunar-se com a opinião destes autores que consideram que uma das características importantes das províncias estaníferas Ibérica, da Tailândia e Burma é a ausência de conteúdos significativos de Ge nos minérios de Sn destas regiões.

Segundo alguns autores (MOH e HUTCHINSON, 1977) as hidrocassiterites podem formar-se por alteração da estanite ou de sulfuretos de Sn simples como a herzenbergite (SnS) ou a ottemaninite (Sn₂S₃). Estes autores conseguiram provar em experiência de alteração efectuadas à temperatura ambiente e a 50°C a possibilidade da formação de cassiterites supergénicas sintetizadas a partir daqueles compostos. Quando a estanite foi usada como material de partida a reacção parece ser semelhante à indicada por SMIRNOV (1954) (in MOH *et al.* 1977):



O ácido metaestânico coloidal inicialmente formado coagulava e convertia-se em cassiterite supergénica pela perda de água. Há uma analogia nítida entre a varlamoffite e o estanho de madeira mas deve ter-se em conta que nem todos se formam a baixa temperatura como acontece com as estalactites sub-vulcânicas exalativas do México e América do Sul.

O presente estudo permitiu assim, confirmar a existência em Portugal de minerais de Sn hidratados, tardios, cuja identificação completa não foi ainda possível fazer embora se assemelhem aos descritos por alguns autores como varlamoffites (hidrocassiterites). Este mineral deve ter-se formado a partir da estanite em condições hidrotermais de muito baixa temperatura ou mesmo supergénicas.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Deste conjunto de dados realça-se o seguinte:

- a) A presença na mina de Vale de Figueiras de uma mineralização complexa caracterizada quimicamente pela associação Cu, Zn, Fe, Sn, Bi, As, Ag, Pb, S;
- b) A análise paragenética e os dados geoquímicos parecem sugerir a sobreposição de três etapas de mineralização que seriam: uma primeira fase de temperatura elevada com cassiterite, arsenopirite e quartzo e em que a composição da arsenopirite sugere uma temperatura de formação deste mineral da ordem dos 500-550°C; uma segunda fase mesotermal constituída por estanite, blenda, calcopirite, enargite, pirite, galena, sulfossais de prata e quartzo que teria sido depositada numa gama de temperaturas da ordem dos 250°C, obtida a partir do coeficiente de partição entre o Fe e Zn na estanite e na blenda; uma fase mais tardia hidrotermal de baixa temperatura (eventualmente supergénica) que compreende a deposição de hidrocassiterites, covelite, quartzo e óxidos de ferro hidratados.
- c) Alerta-se, por isso, para a possibilidade da existência, noutras jazidas, de minerais de Sn tardios, sob a forma hidratada sobretudo em jazigos que contenham estanite-malayite e sulfuretos de Sn simples. Tais minerais poderão facilmente passar despercebidos apesar do seu possível interesse como minério de Sn;
- d) Acrescente-se que a associação As, Ag, Bi, Pb com Sn se assemelha à de outros jazigos mundiais como acontece nalguns jazigos da Bolívia. Esta mesma associação, por vezes com W, (Sb), Au poderá caracterizar numerosas minas do norte de Portugal como por exemplo Panasqueira, Ribeira, Argoselo, Vale das Gatas e Borralha.

BIBLIOGRAFIA

- FERREIRA, N. M. R., MACEDO, C. A. R., SOUSA, M. B. (1985) — Cronostratigrafia dos granitos da região de Moimenta da Beira-Tabuaço-Penedono. *Bol. Fac. Cienc. Porto* (in publ.).

- GOUANVIC, J., BABKINE, J. (1985) — Metallogenie du gisement à tungstène-étain de Monteneme (NW Galice, Espagne). *Mineral. Deposita*, 20, pp. 8-15.
- HALL, S. R., SZYMANSKI, J. T., STEWART, J. M. (1978) — Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$, and stannite, $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals. *Canad. Mineral.*, vol. 16, pp. 131-137.
- KISSIN, S. A., OWENS, D. R. (1979) — New data on stannite and related tin sulphide minerals. *Canad. Mineral.*, v. 17, pp. 125-135.
- KRETSCHMAR, U., SCOTT, S. D. (1976) — Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Canad. Mineral.*, v. 14, pp. 364-386.
- MOH, G. H., HUTCHINSON, C. S. (1977) — Hydrocassiterites. In «ore minerals» publ. in *N. Jahrb. Miner. Ab.*, Bd. 131, pp. 13-17.
- NAKAMURA, Y., SHIMA, H. (1982) — Fe and Zn partition between sphalerite and stannite (abstract). Joint meeting of Soc. Min. Geol. Japan, A-8 (1982). Referido em Shimizu e Shikazono (1985).
- RUSSEL, A., VINCENT, E. A. (1952) — On the occurrence of varlamoffite (partially hydrated stannic oxide) in Cornwall. *Min. Magaz.*, v. 29, n.º 216, pp. 817-826.
- SHIMIZU, M., SHIKAZONO, N. (1985) — Iron and zinc partitioning between coexisting stannite and sphalerite: a possible indicator of temperature and sulphur fugacity. *Mineral. Deposita*, 20, pp. 314-320.
- SOSA, M. B. (1974) — Estudo geológico e mineralógico dos filões mineralizados de S. Leonardo e Quinta de Vale de Figueiras (Covelinhas-Régua-Vila Real). *Mem. Not. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra*, n.º 78, pp. 1-28.
- (1982) — Litostratigrafia e estrutura do Complexo Xisto-Grauváquico Ante-Ordovícico — Grupo do Douro (NE Portugal). Tese Dout. Univ. Coimbra, 222 pp.
- MACEDO, C. A. R. (1985) — Relações cronológicas do metamorfismo regional versus metamorfismo de contacto na região de Tabuaço-Pinhão-S. João da Pesqueira. *Bol. Fac. Cienc. Porto* (in publ.).
- SPRINGER, G. (1968) — Electron probe analyses of stannite and related tin minerals. *Miner. Magaz.*, 36, pp. 1045-1051.