

# **SOBRE A OCORRÊNCIA DE COPIAPITE NA ORLA MESO-CENOZÓICA OCIDENTAL DE PORTUGAL \***

**A. FERREIRA SOARES \*\***

**M. M. GODINHO \*\***

\* Trabalho realizado no âmbito do Centro de Geociências da Universidade de Coimbra.

\*\* Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico. Universidade de Coimbra, Portugal.



---

## RESUMO

*Palavras-chave: Copiapite — Paleogénico — Vale Furado*

Os autores dão notícia da ocorrência de um mineral do grupo de copiapite nas formações paleogénicas (?) de Vale Furado (a sul de S. Pedro de Muel) e apresentam dados de raios X, análise termodiferencial e análise termogravimétrica e a composição química deste mineral.

---

## RÉSUMÉ

*Mots-clés: Copiapite — Paléogène — Vale Furado*

Les auteurs citent la présence d'un mineral du groupe de la copiapite dans les formations paléogènes (?) de Vale Furado (au Sud de S. Pedro de Muel, Portugal). L'étude aux rayons X, l'analyse thermique différentielle, l'analyse thermogravimétrique et la composition chimique de ce mineral sont présentées.

---

## ABSTRACT

*Key-words: Copiapite — Paleogenic formations — Vale Furado*

The occurrence of a copiapite in the Paleogenic (?) formations of Vale Furado (South of S. Pedro de Muel, Portugal) is described. X-ray, DTA and TGA data and a chemical analysis of this mineral are presented.

---



## INTRODUÇÃO

Durante as campanhas de prospecção de urânio na orla meso-cenozóica ocidental, na área de responsabilidade da 2.<sup>a</sup> Brigada de Prospecção da então Junta de Energia Nuclear, e em cujos trabalhos tem colaborado o Centro de Geociências da Universidade de Coimbra, registou-se na arriba entre Vale de Paredes e Vale Furado (Folha 296 — Marinha Grande, esc. 1/25.000; Serv. Cart. Exército, 1947), cerca de 250 m a sul do afloramento de *Margas e calcários de Dagorda* (ZBYSZEWSKI, 1965) do lugar da Mina (Mina de Azeche), a presença de uma massa pulverulenta (em cristais de 10 a 20  $\mu$ ) localmente botrióide ou em estalactites centimétricas, de cor amarelo-esverdeada ou alaranjada (Fig. 1) e correspondente a um sulfato complexo de Fe da série da copiapite.

A amostra estudada foi colhida à superfície de grés grosseiro a muito grosseiro, conglomerático, imaturo, subarcósico a arcósico, acinzentado a esverdeado e com estrutura entrecruzada. A análise da matriz argilosa revelou, para a fracção < 2  $\mu$ , presença de illite, caulinite, clorite e interestratificados irregulares interpretados como (10-14C). Este grés, em cuja base se encontra um conglomerado bastante grosseiro, polimítico (calhaus de quartzo, quartzito e calcário), assenta em descontinuidade (1.<sup>a</sup> ordem) sobre calcários compactos esbranquiçados do Cenomaniano (Cenomaniano médio no sentido de P. BERTHOU, 1973) <sup>(1)</sup>. Inclui-se assim na base do denominado *Complexo greso-argiloso de Feligueira Grande* (ZBYSZEWSKI, 1965), na unidade inferior que M. TELLES ANTUNES (1975) designou por *Conglo-*

*merados, areias e argilas vermelhas com níveis concrecionados de Vale Furado* (CVF) e à qual atribui uma idade pré-Luteciana (Eocénico e possível Senoniano em ZBYSZEWSKI, 1965).

Os minerais do grupo da copiapite ocorrem com alguma frequência na natureza como resultado da oxidação de sulfuretos, em particular da pirite, e não raras vezes em associação com matéria carbonosa. Em todo o afloramento, especialmente para o *Grés grosseiro inferior* (Albiano, Apciano e possível Neocomiano em ZBYSZEWSKI, 1965), verificou-se a presença de sulfuretos de Fe e de impregnações betuminosas. O gesso, para além de abundante nas *Margas e calcários de Dagorda* do lugar da Mina, foi ainda detectado numa lenticula argilo-gresosa cinzenta do *Grés grosseiro inferior*.

C. PALACHE et al. (1951), entre outros, referem diversas ocorrências para os membros da série e L. FANFANI et al. (1973) tratam questões concernentes à problemática da série e estabelecem a estrutura de uma ferricopiapite de Coso Hot Spring (Califórnia).

## I — DADOS ROENTGENOGRÁFICOS

O estudo roentgenográfico da copiapite de Vale Furado foi feito a partir de três difractogramas obtidos no sentido ascendente (dois) e no descendente (um) dos ângulos de Bragg e calibrados por padrão interno de CaF<sub>2</sub>. Os reflexos observados no intervalo de 2 $\theta$  2-45° e as correspondentes intensidades relativas constam da Tabela 1 (cf. ficha ASTM A-0273). Os reflexos assinalados na referida tabela serviram de base para a determinação dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados através do programa FORTRAN IV de H. EVANS et al. (1963) <sup>(2)</sup>; esses parâmetros são dados na Tabela 2, referidos às células directa e recíproca, e são compará-

<sup>(1)</sup> P. BERTHOU (1973, p. 79) refere ser difícil, na falta de microfauna, atribuir aos calcários do afloramento entre Canto de Azeche e Vale Furado uma idade cenomaniana. A presença de *Anisocardia orientalis* (CONR.) leva-nos a pensar poderem eles corresponder ao «1.<sup>o</sup> Nível com *Pterocera incerta*» de CHOFFAT (1900) (= «Alter-nância de margas gresosas e calcários margo-gresosos com *Liostrrea ouremensis*» dos afloramentos da região do Baixo Mondego; FERREIRA SOARES, 1966).

<sup>(2)</sup> Todos os cálculos foram efectuados no Centro de Cálculo Automático da Universidade de Coimbra.

TABELA 1

## Dados de difração de raios X da copiapite de Vale Furado

hkl	d calc. (Å <sup>2</sup> )	d obs. (Å <sup>2</sup> )	I obs.	hkl	d calc. (Å <sup>2</sup> )	d obs. (Å <sup>2</sup> )	I obs.	hkl	d calc. (Å <sup>2</sup> )	d obs. (Å <sup>2</sup> )	I obs.
001	7.111			240	3.048	3.037	< 1	331	2.357	2.356 *	1
110	7.032	6.9	1	132	2.999	3.01	< 1	311	2.350		
110	6.239	6.1	10	150	2.988			242	2.348	2.348	2
021	5.872			060	2.974	2.98	< 1	330	2.344		
111	5.526	5.5	5	112	2.964	2.97	< 1	261	2.312		
111	5.355	5.36 *	3	151	2.955	2.954 *	1	222	2.300	2.300 *	1
021	5.294	5.2	< 1	221	2.947			310	2.296		
130	5.007	4.9	1	042	2.936			171	2.282	2.282 *	2
111	4.601	4.7	3	241	2.933	2.931 *	1	170	2.277		
040	4.460	4.5	1	201	2.925			202	2.270	2.271	1
131	4.235	4.4	1	202	2.855			241	2.260	2.256	1
111	4.224	4.23	< 1	061	2.853	2.846	< 1	080	2.230		
130	4.215	4.19	1	112	2.817	2.823	1	312	2.224	2.223 *	1
131	4.012			132	2.808	2.804 *	1	081	2.195		
041	3.973			222	2.763	2.736	< 1	242	2.187	2.182	1
131	3.966			241	2.686	2.689 *	2	312	2.172		
041	3.610	3.57	6	222	2.677	2.68	2	062	2.171	2.164	1
002	3.555	3.55	4	042	2.647	2.67	2	350	2.152	2.154	< 1
200	3.552	3.54	6	061	2.645			261	2.146		
220	3.516	3.52	5	221	2.638	2.635 *	1	351	2.145		
201	3.509	3.51	2	241	2.611	2.613	1	332	2.144	2.143	< 1
112	3.458	3.452 *	3	151	2.590	2.567	1	311	2.141		
150	3.437	3.44	2	240	2.570			331	2.136	2.135	1
112	3.433			170	2.543	2.530	3	262	2.118	2.121	< 1
022	3.430			260	2.504	2.516	2	331	2.115		
012	3.418			152	2.479	2.485	< 1	222	2.112	2.111	1
221	3.407	3.39	< 1	132	2.475			260	2.107	2.108	1
131	3.333	3.330 *	2	242	2.466	2.466	< 1	152	2.105		
022	3.188	3.19	1	152	2.462	2.458	< 1	330	2.080	2.082 *	1
221	3.141			311	2.440	2.439 *	2	171	2.070	2.071 *	< 1
220	3.119			261	2.415			081	2.066		
151	3.102	3.10	5	171	2.414			280	2.056	2.058	< 1
151	3.086	3.086 *	4	310	2.402	2.403 *	1	311	2.050		
132	3.049	3.057	2	171	2.376	2.378	< 1	172	2.044	2.045	< 1

\* Reflexos usados no cálculo dos parâmetros.



Fig. 1 — Aspecto da arriba no local de colheita. No primeiro plano os calcários do Cenomaniano médio (?). Sobre estes a formação em cuja base foi detectada a copiapite (manchas amareladas). Fotografia de J. A. Correia Marques



TABELA 2

Parâmetros da célula unitária da copiapite de Vale Furado  
(erros referidos à probabilidade de 0.95)

CÉLULA DIRECTA	
$a = 7.381 \pm .003 \text{ \AA}$	$\alpha = 93^\circ 58.4' \pm 4.3'$
$b = 18.169 \pm .012 \text{ \AA}$	$\beta = 102^\circ 11.1' \pm 2.3'$
$c = 7.303 \pm .006 \text{ \AA}$	$\gamma = 98^\circ 51.6' \pm 3.2'$
$V = 940.7 \pm .8 \text{ \AA}^3$	
CÉLULA RECÍPROCA	
$a^* = .14072 \pm .00005 \text{ \AA}^{-1}$	$\alpha^* = 83^\circ 57.0' \pm 4.0'$
$b^* = .05602 \pm .00003 \text{ \AA}^{-1}$	$\beta^* = 76^\circ 60.0' \pm 2.4'$
$c^* = .14087 \pm .00013 \text{ \AA}^{-1}$	$\gamma^* = 80^\circ 2.4' \pm 2.8'$

veis aos apresentados por L. FANFANI et al., para uma copiapite férrica de Coso Hot Spring (Califórnia). Da célula geometricamente dimensionada deduziram-se os reflexos esperados, impondo as condições de não extinção próprias do grupo espacial  $P\bar{1}$  (International Tables for X-ray Crystallography, 1962); a Tabela 1 contém, desses reflexos, os situados no intervalo de  $2\theta$  0-45° (cf. dados por J. JOLLY e L. FOSTER, 1967, referentes a uma aluminocopiapite do Alasca). Em conjunto, os dados da Tabela 1 poderão ser úteis na identificação do membro do grupo da copiapite que aqui descrevemos.

## 2 — ANÁLISE QUÍMICA

Depois de observada à lupa e de retiradas as impurezas visíveis, fundamentalmente grãos de quartzo, a copiapite foi analisada por métodos gravimétrico, colorimétrico e espectrofotométrico de absorção atômica: os resultados analíticos são apresentados na Tabela 3. De notar que no decurso da análise da água pelo método de Penfield se formou no tubo de ensaio um líquido ácido incolor que foi identificado como ácido sulfúrico. A análise revelou 0,52 % de  $\text{SiO}_2$ , que foi eliminado (e a análise recalculada) por se ter detectado, por raios X, a presença de quartzo no pó da copiapite.

A análise química mostra que a presente copiapite tem como metal largamente dominante o ferro e não apresenta quantitativos vultosos de metais que caracterizam algumas variedades de copiapite que têm sido observadas na natureza (Al, Cu, Zn). Por outro lado, é relativamente elevado o quantitativo de Na, que testes laboratoriais confirmaram dever estar efectivamente alojado na estrutura do mineral; a presença de alcalis, bem como de Ca, na

TABELA 3

Análise química e fórmula estrutural da copiapite de Vale Furado <sup>(1)</sup>

Análise química		Fórmula estrutural	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	27,63 %	$\text{Fe}^{3+}$	0.28
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,00 "	$\text{Fe}^{2+}$	0.29
FeO	1,70 "	$\text{Mg}^{2+}$	0.16
MnO	0,08 "	$\text{Mn}^{2+}$	0.01
MgO	0,50 "	$\text{Ca}^{2+}$	0.05
CaO	0,24 "	$\text{Na}^+$	0.14
$\text{Na}_2\text{O}$	0,34 "	$\text{K}^+$	0.01
$\text{K}_2\text{O}$	0,05 "	$\text{Zn}^{2+}$	0.00
$\text{SO}_3$	38,77 "	□	0.06
$\text{H}_2\text{O}$	30,42 "		
$\text{Cl}^-$	0,00 "		
Zn	23 ppm	$\text{Fe}^{3+}$	4.00
		$\text{Al}^{3+}$	0.00
Cu	< 5 ppm	$\text{SO}_4^-$	6.00
Pb	< 0.5 ppm		
Co	< 0.1 ppm	$\text{OH}^-$	2.01
TOTAL	99,74 %	$\text{H}_2\text{O}$	19.92

(1) Análise de: Dr. F. G. da Silva, M. S. Corés e M. Georgina Bettencourt, sob orientação do Dr. F. G. da Silva.

estrutura da copiapite, não é, de resto, caso inédito, tendo B. SREBRODOL'SKIY (1970) observado percentagens de 0,11 e 0,07 ( $\text{K}_2\text{O}$ ), 0,24 e 0,17 ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), 1,00 e 0,88 (CaO) em duas aluminocopiapites da zona de oxidação de jazigos de enxofre; M. BANDY (1938) refere valores de  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$  até 0,40 % em membros do grupo.

A fórmula estrutural apresentada na Tabela 3 foi calculada em referência à fórmula ideal  $\text{AB}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$  (cf. PALACHE et al., 1951; FANFANI et al., 1972; SÜSSE, 1972). Fe(II) e Fe(III) preenchem mais de metade das posições de coordenação 6 nos octaedros A ( $\text{H}_2\text{O}$ ), sendo provável que pelo menos algum do Fe(III) provenha da oxidação de Fe(II) presente na mesma posição estrutural; de acordo com os dados analíticos, a copiapite de Vale Furado poderia ser designada de *ferro-ferri-copiapite* (cf. PALACHE et al., 1963).

## 3 — COMPORTAMENTO TÉRMICO

A análise térmica diferencial da copiapite de Vale Furado (curva na fig. 2) mostra que durante o aquecimento até ca. 1000°C se produziram no mineral modificações que provocaram nas curvas o aparecimento de:

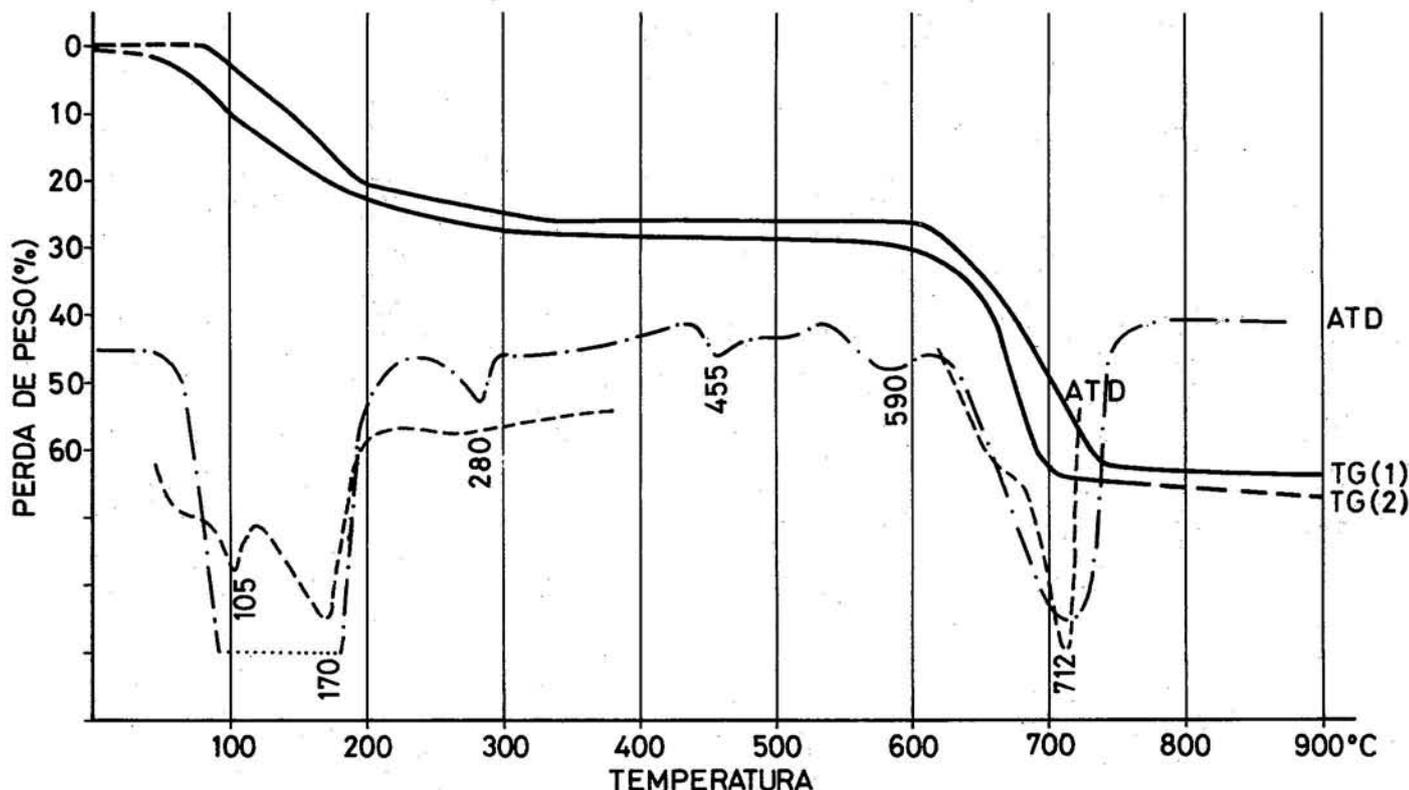


Fig. 2 — Curvas termogravimétricas (TG) e termodiferenciais (ATD) da copiapite de Vale Furado. A curva TG (2) foi obtida no LNEC pela Eng.<sup>a</sup> Maria Olinda Braga, com velocidade de aquecimento de ca. 100°C/h. As restantes curvas foram obtidas nos laboratórios do Mus. Lab. Min. Geol. da Universidade de Coimbra. Para a curva TG (1) a velocidade de aquecimento foi ca. 240°C

- 1 e 2 — uma extensa região endotérmica entre ca. 90°C e ca. 180°C, que, no pormenor, revela a presença de dois picos bem definidos a ca. 105°C (1) e ca. 170°C (2);
- 3 — um pico endotérmico bem marcado a ca. 280°C;
- 4 — um pico endotérmico mal definido a ca. 455°C;
- 5 — um pico endotérmico mal definido a ca. 590°C;
- 6 — um pico endotérmico bem definido a ca. 712°C.

Os picos referenciados 1, 2 e 6 são referidos por G. COCCO (1952) a 150, 200 e 710°C, respectivamente, para uma mistura isomorfa de copiapite e cuprocopiapite proveniente de Copiapó (Chile). L. FANFANI et al. apresentam para uma copiapite férrica de Coso Hot Spring (Califórnia) picos endotérmicos a 135, 185, 225, 360 e 730°C, muito bem definidos os três primeiros e o último: parece, pois, que, no geral, as nossas curvas de análise térmica diferencial se podem paralelizar com as dos autores citados.

A análise termogravimétrica (curvas na fig. 2) mostra que o mineral perde, por aquecimento, as seguintes proporções aproximadas do seu peso:

- até 220°C, 24 %;
- de 220 a 300°C, 25 %;
- entre 400 e 500°C, 0,5 %;
- entre 600 e 740°C, 34 %.

Identificaram-se, por raios X, os produtos de aquecimento (em atmosfera oxidante) da copiapite a 220, 300, 500 e 740°C (Tabela 4). Os dados da Tabela 4 e da Fig. 2 permitem interpretar, pelo menos em boa parte, a evolução da copiapite por aquecimento.

TABELA 4

Transformações ocorridas por aquecimento na copiapite de Vale Furado (tempo de permanência à temperatura indicada: 1/2 hora; erro das temperaturas dadas:  $\pm 20^\circ\text{C}$ )

Temperatura de aquecimento (°C)	Fases reveladas por raios X após arrefecimento
220	A maior parte dos reflexos da copiapite natural não se revela; dos que na Tabela 1 se registam com intensidade não inferior a 1 apenas se revelaram (041), (131), (022) e ( $\bar{1}$ 32).
300	Difractograma semelhante ao anterior, com os mesmos reflexos presentes, todavia menos intensos.
500	$\alpha$ — $\text{Fe}_4\text{S}_5 \text{O}_{21}$ .
640	$\alpha$ — $\text{Fe}_4\text{S}_5 \text{O}_{21}$ é a fase dominante; $\alpha$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) é fase subordinada.
740	$\alpha$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematite).

Assim, a primeira reacção endotérmica a *ca.* 105°C liberta *ca.* 6.5 moléculas de H<sub>2</sub>O da estrutura, naturalmente as que não estão directamente ligadas a catiões e se situam entre cadeias complexas que estendem na direcção [101]. Os octaedros A (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> requererão mais elevada energia para libertarem as moléculas complexantes; das *ca.* 7.6 moléculas de H<sub>2</sub>O que as curvas de ATD e TG indicam serem libertadas entre 105 e 107°C a maior parte coordenará catiões A. Entre 170 e 280°C mais *ca.* 4.5 moléculas de H<sub>2</sub>O abandonam o mineral e a 300°C este estará praticamente desidratado e a sua estrutura inicial profundamente desorganizada, como o atesta a presença de escassos, pouco intensos e algo difusos reflexos no difractograma do material aquecido a 300°C. Não obstante *ca.* 2.5 H<sub>2</sub>O (em parte provenientes de grupos OH) abandonarem ainda o sistema até os 600°C, muito provavelmente aquando da formação dos picos endotérmicos a 455 e 590°C, as modificações mais profundas produzidas entre os 300 e os 600°C serão de reorganização dos elementos remanescentes em novas estruturas (Tabela 4), sem que isso provoque substanciais trocas de matéria com o exterior. A *ca.* 600°C começam

a produzir-se no sistema profundas modificações com redução drástica no quantitativo de matéria presente, por libertação de todo (ou praticamente todo) o enxofre, sob a forma de óxido. A *ca.* 715°C o sistema está já reduzido a *ca.* 35 % do seu peso inicial e é fundamentalmente constituído por hematite (metais que não o ferro formarão óxidos em quantidades subordinadas).

#### AGRADECIMENTOS

*Os autores agradecem a colaboração no presente trabalho de:*

*Dr. J. A. Correia Marques, no trabalho de campo;*  
*Dr. F. Gomes da Silva, M. S. Cortês e Maria G. Bettencourt, nas análises químicas;*  
*Dr. M. L. Rodrigues Lapa e A. G. Gaspar, nas análises térmicas e roentgenográficas;*  
*Eng.<sup>a</sup> Maria Olinda Braga (L. N. E. C.) que obteve uma curva termogravimétrica;*  
*H. D. P. Moura que desenhou a figura 2;*  
*A. F. V. Rodrigues, que dactilografou o manuscrito.*

---

#### BIBLIOGRAFIA

- BANDY, M. C. (1938): *Mineralogy of three sulphate deposits of northern Chile*. Amer. Mineral., vol. 23, pp. 669-760.
- BERTHOU, P. Y. (1973): *Le Cénomaniens de l'Estrémadure Portugaise*. Mém. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, n.º 23 (N. Ser.).
- CHOFFAT, P. (1900): *Recueil de Monographies stratigraphiques sur le Système Crétacique du Portugal. Deuxième Étude: Le Crétacique Supérieur au Nord du Tage*. Dir. Serv. Geol. Portugal. Lisbonne.
- COCCO, G. (1952): *Analisi termica differenziale di alcuni solfati*. Per. Mineralogia, XXI, pp. 103-141.
- EVANS, H. T. Jr.; APPLEMAN, D. E. e HANDWERKER, D. S. (1963): *The least squares refinement of crystal unit cells with powder diffraction data by an automatic computer indexing method (abs.)*. Amer. Crystallogr. Ass. Ann. Meet. Program., Cambridge, pp. 42-43.
- FANFANI, L.; NUNZI, A.; ZANAZZI, P. F. e ZANZARI, A. R. (1973): *The copiapite problem. The crystal structure of a ferrian copiapite*. Amer. Mineral., vol. 58, n.ºs 3 e 4, pp. 314-322.
- FERREIRA SOARES, A. (1966): *Estudo das formações pós-Jurássicas da região de entre Sargento-Mor e Montemor-o-Velho (Margem direita do Rio Mondego)*. Rev. Fac. Ciênc. Univ. Coimbra, XL (1967).
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962): vol. III. Birmingham, Kynoch Press.
- JOLLY, J. H. e FOSTER, H. L. (1967): *X-ray diffraction data of aluminocopiapite*. Amer. Mineral., vol. 52, pp. 1220-1223.
- PALACHE, C.; BERMAN, H. e FRONDEL, C. (1951): *The System of Mineralogy*, vol. II. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- SREBRODOL'SKIY, B. I. (1970): *New minerals present in the oxidation zone of sulfur deposits*. Dokl. Acad. Sci. URSS, Earth Sci. Sect., vol. 190, pp. 129-130.
- SÜSSE, P. (1970): *The crystal structure of copiapite*. Neues Jahrb. Min., Mh., 1968, pp. 286-287.
- (1972): *Crystal structure and hydrogen bonding of copiapite*. Zeits. Krist., vol. 135, pp. 34-55.
- TELLES ANTUNES, M. (1975): *Iberosuchus, crocodile Sebecosuchien nouveau, l'Eocène ibérique au Nord de la Chaîne Centrale, et l'origine du canyon de Nazaré*. Com. Serv. Geol. Portugal, t. LIX, pp. 285-330.
- ZBYSZEWSKI, G. (1965): *Carta Geológica de Portugal. Notícia Explicativa da Folha 22-D; Marinha Grande*. Serv. Geol. Portugal, Lisboa.