

Estudos multidisciplinares das associações minerais do minério de ferro de Moncorvo

Ricardo Vianez Oliveira e Silva

Mestrado em Geologia

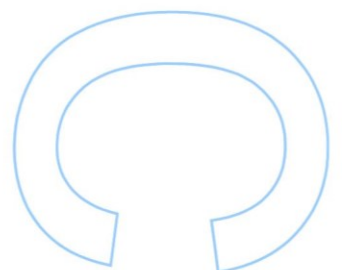
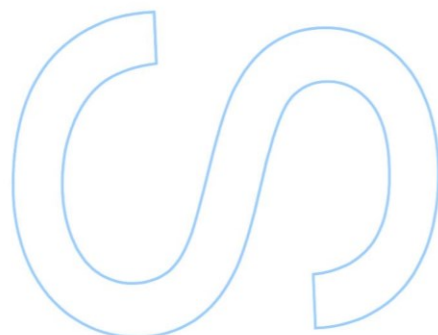
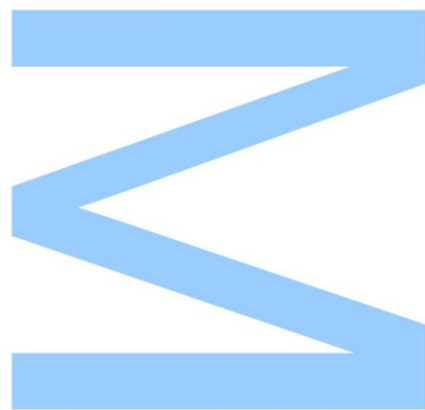
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território
2023

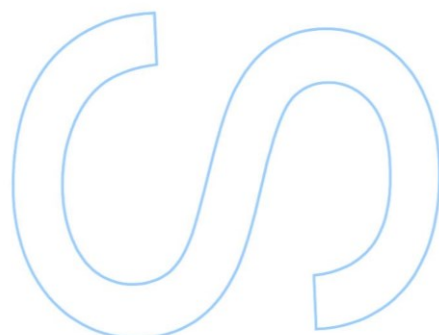
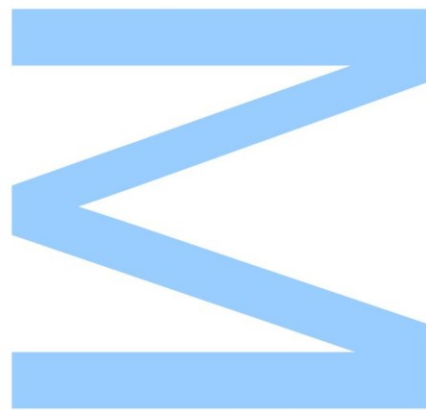
Orientador

Maria Alexandra de Mascarenhas Guedes, Professora Auxiliar, FCUP

Coorientador

Helena Maria Sant'Ovaia Mendes da Silva, Professora Associada, FCUP
Joana Alexandra dos Santos Ferreira, Doutorada de Nível Inicial, FCUP





Declaração de Honra

Eu, Ricardo Vianez Oliveira e Silva, inscrito(a) no Mestrado em Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto declaro, nos termos do disposto na alínea a) do artigo 14.º do Código Ético de Conduta Académica da U.Porto, que o conteúdo da presente dissertação reflete as perspetivas, o trabalho de investigação e as minhas interpretações no momento da sua entrega.

Ao entregar esta dissertação, declaro, ainda, que a mesma é resultado do meu próprio trabalho de investigação e contém contributos que não foram utilizados previamente noutros trabalhos apresentados a esta ou outra instituição.

Mais declaro que todas as referências a outros autores respeitam escrupulosamente as regras da atribuição, encontrando-se devidamente citadas no corpo do texto e identificadas na secção de referências bibliográficas. Não são divulgados na presente dissertação quaisquer conteúdos cuja reprodução esteja vedada por direitos de autor.

Tenho consciência de que a prática de plágio e auto-plágio constitui um ilícito académico.

Ricardo Vianez

Porto, 30 de junho de 2023

Agradecimentos

Antes do mais, gostaria por começar por agradecer ao projeto com referência NORTE-01-0145-FEDER-000076, “Development of Sustainable Materials for Water Splitting: an integrated study from cradle to grave” pela oportunidade e financiamento¹ necessários à elaboração deste trabalho.

Quero agradecer à Professora Alexandra Guedes e à Professora Helena Sant’Ovaia, por estarem sempre disponíveis para ajudar, pela supervisão de todo o trabalho feito e por proporcionarem os meios para a elaboração de todo o trabalho, sem os quais o mesmo não seria possível terminar.

Agradeço às Doutoradas Joana Ferreira e Cláudia Cruz, que ao longo deste percurso foram verdadeiras guias, ajudando sempre a seguir a melhor linha de pensamento e metodologia de trabalho, para que este ficasse o mais profissional e correto possível.

Quero agradecer ao Professor Doutor Fernando Noronha, pelo enorme contributo à geologia portuguesa, ao estudo de jazigos minerais e à elaboração deste trabalho. As revisões, o estímulo do pensamento crítico e a ajuda a arranjar amostras dos jazigos foram instrumentais para a conclusão desta dissertação.

Quero ainda agradecer ao Professor Eric Font, que acompanhou todo o estudo magnético feito em Coimbra, mostrando uma enorme disponibilidade e vontade de ajudar.

Estendo os meus agradecimentos aos meus colegas e professores pois sem eles, adquirir conhecimentos e interesse nas mais diversas áreas científicas não teria sido possível.

Agradeço ao Doutor Gonçalo Oliveira, que ajudou com a análise dos espectros de Difração de raios-X, mesmo não sendo algo que lhe competisse.

Queria também agradecer à minha família, que me providenciou todas as condições necessárias para seguir o meu percurso académico, sem que nunca me faltasse nada.

Agradeço aos meus amigos, pois mesmo tendo desaparecido um bocado quando comecei a trabalhar na minha dissertação, nunca se esqueceram de mim ou de me incluir nos seus planos.

¹Este trabalho é financiado pelo projeto com referência NORTE-01-0145-FEDER-000076

Quero, por fim, agradecer à minha colega de projeto e amiga, Joana Dias. Ao longo de toda a duração do projeto e da elaboração da dissertação esteve sempre presente, foi uma ajuda imprescindível e a maior motivadora a fazer um trabalho mais aprofundado e preciso.

¹Este trabalho é financiado pelo projeto com referência NORTE-01-0145-FEDER-000076

Resumo

Cada vez mais são preferidas energias verdes a combustíveis fósseis para a produção de energia. A necessidade crescente de usar fontes limpas para a produção de energia elétrica, atribuiu a estas fontes de energias uma elevada importância. Deste modo, a caracterização de materiais passivos de serem usados na criação de elétrodos para a eletrólise da água passou a ser o foco primário de alguns estudos.

Com o intuito de caracterizar os recursos nacionais propícios para a criação de elétrodos, foi feito o estudo dos jazigos de ferro do tipo *ironstone* do Complexo de Ferro de Moncorvo. Estes jazigos localizam-se na Zona Centro Ibérica, mais especificamente na Formação do Marão, de idade Ordovícica, que constitui o núcleo do sinclinal de Moncorvo (Sousa & Sequeira, 1989). Esta formação é essencialmente composta por alternâncias de quartzitos, finos ou grosseiros, por vezes impuros, ferruginosos, que transitam lateralmente a níveis de ferro, e xistos e filitos cinzentos a negros (Pereira, 1987; Pereira et al., 2014).

Para estudar o minério de ferro de Moncorvo recorreu-se a estudos microscópicos, geoquímicos (Espetrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente [ICP-MS], Isótopos de $\delta^{18}\text{O}$, Espetroscopia Mössbauer) e magnéticos (Suscetibilidade Magnética [χ], Suscetibilidade Dependente da Frequência [χ_f], Magnetização Remanescente Isotérmica [MRI]) para se fazer a caracterização do minério de ferro e dos seus constituintes.

Com o estudo petrográfico de lâminas delgadas, blocos polidos e lâminas delgadas polidas foi possível identificar um minério granoblástico, cujo óxido de ferro principal é a hematite, tendo ocorrências frequentes de goethite e raras de magnetite. O quartzo é o mineral prevalente das amostras, havendo ocorrências comuns de fosfatos, como a apatite e a monazite, e de mica branca com aspeto sericitizado. Existem também ocorrências raras de zircões. Com a Microscopia Eletrónica de Varrimento foi ainda possível identificar a composição de algumas das goethites e óxidos de ferro.

Ao analisar os resultados de ICP-MS, foi possível verificar que o minério tem um enriquecimento considerável de elementos terras raras pesados quando normalizado à crosta continental superior e ao “Neoproterozoic Iberian Average Shale”. Além disso pôde-se comparar os resultados de ICP-MS com resultados de Fluorescência de raios-X portátil de modo a inferir se os resultados eram semelhantes e qual a precisão do equipamento portátil. A partir dos resultados de $\delta^{18}\text{O}$, juntamente com ICP-MS, foi possível confirmar o protólito da amostra, sendo este o esperado, uma rocha quartzo-

arenítica que foi sujeita a metamorfismo. Os resultados de Espetroscopia Mössbauer indicaram que o Fe da amostra é Fe^{3+} sendo que o Fe^{2+} da magnetite pode não aparecer por estar abaixo do limite de deteção do equipamento ou por estar oxidado devido ao processo de martitização.

Foi identificado um minério com valores de χ comuns da hematite, apresentando através da MRI duas componentes magnéticas, hematite e magnetite. Os resultados de $\chi_f D\%$, entre 0 e 4, permitiram identificar o tamanho dos grãos magnéticos da amostra, sendo que esta não apresenta grãos superparamagnéticos (SP) (grãos com tamanho $<0,03 \mu\text{m}$) ou apresenta mistura de grãos SP e grãos não SP mais grosseiros ou grãos SP $<0,005 \mu\text{m}$.

Com a interligação das diferentes técnicas foi possível averiguar o caráter maioritariamente quartzo-hematítico do minério ($>80\%$), com ocorrências comuns de goethites e de fosfatos, estes últimos aparentando ser portadores de elementos terras raras.

Palavras-Chave: *Ironstone*, Hematite, Petrografia, Geoquímica de rocha total, Magnetismo

Abstract

The ever-growing preference for green energies over fossil fuels for energy production has brought about a need to use clean energy sources as a mean to supply energy to the population. As such, the characterization of materials for the production of electrodes for water electrolyze has become one of the main focuses of many works.

Looking to characterize the proper national resources for electrode fabrication, the *ironstone* deposit of the Moncorvo Iron Complex was set as a goal for this study. This deposit is located in the Central Iberian Zone, specifically in the Marão Formation, also known as the “Armorican Quartzite”, from the early Ordovician. This formation makes up the nucleus of the Moncorvo synclinal (Sousa & Sequeira, 1989). The rocks that comprise this formation are alternating fine or coarse grained quartzites, sometimes with impurities and ferruginous, that change laterally to iron levels and black to grey schists and phyllites (Pereira, 1987; Pereira et al., 2014b).

In order to study the iron ore from the Moncorvo deposit, microscopic (petrographic and Scanning Electron Microscope [SEM]), geochemistry (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy [ICP-MS], $\delta^{18}\text{O}$ Isotopes and Mössbauer Spectroscopy) and magnetic studies (Magnetic Susceptibility [χ], Frequency dependent Susceptibility [$\chi_f D$] and Isothermal Remanent Magnetization [IRM]) were carried out.

With petrography, thin sections and polished sections were analysed and the iron ore texture was identified as granoblastic. The ore is mainly composed of quartz and hematite, with frequent occurrences of goethite, white mica, with a sericitic texture, and phosphates and rare occurrences of magnetite, monazite and zircon. Hematite is by far the most frequent oxide. With SEM it was possible to analyse and better identify some of the goethites.

By analysing the ICP-MS results, it was possible to infer that the iron ore has a significant enrichment of heavy rare earth elements when normalized to the upper continental crust and the Neoproterozoic Iberian Average Shale. Furthermore, the ICP-MS results were compared with portable X-ray Fluorescence analysis, which allowed to somewhat characterize the samples homogeneity. With the $\delta^{18}\text{O}$ results, along with the ICP-MS results, it was possible to identify the precursor of the iron ore as a quartz-sandstone rock that underwent metamorphism. The Mössbauer results show that most of the iron present in the samples is Fe^{3+} . The Fe^{2+} from magnetite is either so little that it is under the detection limit or it is oxidized due to the martitization process.

The χ values for the iron ore were in line with what is described for hematite, which was to be expected of a mainly hematitic ore. As for the χ_fD results, between 0 and 4, these allowed to identify the size of the hematite and magnetite grains of the sample as either: There are not any or there are very few superparamagnetic (SP) (size under 0,03 μm) grains; There is a mixture of SP grains and either non-SP coarse grains or SP grains with size under 0,005 μm . The IRM results, showed two magnetic components in the sample, hematite and magnetite.

By inter-connecting the different techniques, it was possible to ascertain the mainly quartz-haematitic ($\approx 80\%$) aspect of the sample, with occurrences of goethite and phosphates, with the latter ones probably being carriers of rare earth elements.

Key-Words: *Ironstone*, Hematite, Petrography, Whole-rock Geochemistry, Magnetism

Índice

Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xvii
Índice de Equações	xviii
Lista de Abreviaturas	xix
1. Introdução	1
1.1. Estado da arte	1
1.2. Objetivos	4
1.3. Enquadramento Geográfico	5
1.4. Enquadramento Geológico	7
1.4.1. Geologia do Local	10
2. Metodologias	13
2.1. Preparação de Amostras	14
2.2. Estudo petrográfico e metalográfico	17
2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento com Microanálise por raios-X (MEV-EDE)	18
2.3.1. Conceitos teóricos sobre MEV-EDE	18
2.3.2. Análise por MEV-EDE	18
2.4. Microespectroscopia Raman	19
2.4.1. Conceitos Teóricos sobre Microespectroscopia Raman	19
2.4.2. Análise por Microespectroscopia Raman	19
2.5. Fluorescência de raios-X (FRX)	21
2.5.1. Conceitos teóricos de FRX	21
2.5.2. Análise por Fluorescência de raios-X	21
2.6. Difração de raios-X (DRX)	23
2.6.1. Conceitos sobre DRX	23
2.6.2. Análise por DRX	24
2.7. Espetrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)	25
2.7.1. Conceitos teóricos de ICP-MS	25
2.7.2. Análise por ICP-MS	25

2.8.	Espetroscopia Mössbauer	26
2.8.1.	Conceitos teóricos de espectroscopia Mössbauer	26
2.8.2.	Análise por Espetroscopia Mössbauer	26
2.9.	Isótopos de $\delta^{18}\text{O}$	27
2.9.1.	Análise Isotópica de $\delta^{18}\text{O}$	27
2.10.	Suscetibilidade Magnética (χ)	28
2.10.1.	Conceitos teóricos sobre χ	28
2.10.2.	Análise de χ	30
2.11.	Suscetibilidade Dependente da Frequência ($\chi_f D$)	31
2.11.1.	Conceitos teóricos da $\chi_f D$	31
2.11.2.	Análise por $\chi_f D\%$	31
2.12.	Magnetização Remanescente Isotérmica (MRI) e Teste de Cisowski	33
2.12.1.	Conceitos teóricos de MRI	33
2.12.2.	Conceitos teóricos do Teste de Cisowski	33
2.12.3.	Análise por MRI e Teste de Cisowski	34
3.	Resultados	36
3.1.	Estudo Petrográfico e Metalográfico	36
3.1.1.	Lâminas da Carvalhosa	36
3.1.2.	Amostras de proveniência desconhecida	36
3.1.3.	Conclusões gerais das amostras	36
3.1.4.	Resultados de MEV-EDE	43
3.1.5.	Resultados de espectroscopia Micro-Raman	48
3.1.6.	Discussões resultantes dos estudos petrográficos	49
3.2.	Estudo de Fluorescência e Difração de Raios-X	51
3.2.1.	Resultados de FRX	52
3.2.2.	Resultados de DRX	51
3.2.3.	Discussão sobre FRX e DRX	56
3.3.	Resultados de Geoquímica de Rocha Total	57

3.3.1.	Estudo da Espetrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente	57
3.3.2.	Estudo da Espectroscopia Mössbauer	63
3.3.3.	Estudo dos Isótopos de $\delta^{18}\text{O}$	64
3.3.4.	Discussão dos Resultados de Geoquímica	65
3.4.	Estudo das características Magnética	66
3.4.1.	Estudo da χ	66
3.4.2.	Estudo da χ_{fD}	66
3.4.3.	Estudo da MRI	67
3.4.4.	Estudo do teste de Cisowski	71
3.4.5.	Discussão dos Resultados do estudo magnético	71
4.	Discussão Geral	73
5.	Conclusões Finais	75
6.	Referências Bibliográficas e Webgráficas	76

Índice de Figuras

Figura 1 - Localização geográfica do Sinclinal de Moncorvo em Portugal (esquerda) e no distrito de Bragança (direita).	5
Figura 2 – Posicionamento geográfico da jazida de Mua em relação às restantes jazidas de Torre de Moncorvo (retirado de (MTI, 2010)).	6
Figura 3 – Divisão do Maciço Ibérico de Lotze (1945).	8
Figura 4 – Comparação entre a divisão do Maciço Ibérico de Julivert (1974) e Lotze (1945).	8
Figura 5 – Unidades alóctones, autóctones e parautóctones e respetivos domínios estruturais do norte de Portugal (Ribeiro et al., 1990a).	9
Figura 6 – Área dos jazigos de Cabeço de Mua e da Carvalhosa com base na Folha 2 da Carta Geológica de Portugal, 1:200 000 e na Folha 11-D da Carta Geológica de Portugal 1:50 000.	10
Figura 7 – Coluna litoestratigráfica representativa das unidades que compõe o Sinclinal de Moncorvo (retirada da carta 11-D 1:50 000).	11
Figura 8 – Amostra da Carvalhosa estudada. A – Amostra vista de frente; B – Amostra vista de lado.	13
Figura 9 – Esquema representativo das utilizações das diferentes amostras moídas.	14
Figura 10 – Moinho de Ágata RM-200 da RETSCH (À esquerda – fechado; No centro – aberto; À direita - vista do almofariz e pilão de ágata).	14
Figura 11 – Aspeto dos Eppendorfs com amostra total moída que foram enviados para as análises químicas e respetivas massas. À esquerda, Eppendorf 1 (Moncorvo_ICP); No centro, Eppendorf 2 (Moncorvo_O18); À direita, Eppendorf 3 (Moncorvo_MB).	15
Figura 12 – A: Aspeto dos Cubos preenchidos com amostra de rocha total moída (MM1, MM2 e MMonc1) e cubos com amostra granulometricamente separada (1, 2 e 5); B: Cubos usados para os estudos magnéticos. Os cubos B e B2 foram usados como brancos para as amostras 1, 2 e 5, e MM1 e MM2, respetivamente.	16
Figura 13 – Secção cortada da amostra da Carvalhosa para a elaboração de lâminas delgadas polidas.	16
Figura 14 – Aspeto das amostras estudadas. A - Duas lâminas delgadas polidas à esquerda (MoM1 e MoM2, respetivamente) e três lâminas delgadas à direita (Monc1, Monc2 e Monc3, respetivamente). Acima da lâmina MoM2 pode ver-se o respetivo taco; B - Cinco blocos polidos (blocos 432,438, 630, 632).	17
Figura 15 – Espectrómetros Raman utilizados no estudo: À esquerda, o Espectrómetro XploRATM; À direita, o Espectrómetro LabRAM.	20

Figura 16 – Equipamento portátil de FRX X-MET 7500.	22
Figura 17 – Lei de Bragg. ABC e A'B'C' correspondem ao percurso dos raios-X, θ ao ângulo de incidência e d à distância entre camadas atômicas de um mineral.....	23
Figura 18 – Difratómetro Rigaku SmartLab do DFA/FCUP.	24
Figura 19 – Equipamento KLY-4S Kappabridge utilizado nas análises.	30
• Figura 20 – Equipamento Bartington MS2 System usado para as análises de χ fD.	
32	
Figura 21 – Magnetómetro de tipo Spinner JR-6ª da Agico (direita) e magnetizador IM-10 da ASC Scientific (esquerda) do Laboratório de Paleomagnetismo do DCT/UC. ...	35
Figura 22 – Microfotografias petrográficas do minério. A, B e E correspondem à lâmina MoM1; C e D são da lâmina Monc2; F é da lâmina Monc1. A e B: Fosfatos, com tonalidade acastanhada, com hematite (opaca) quartzo e monazite, em Nicóis paralelos (//) e Nicóis cruzados (X), respetivamente; C e D: Mica branca(Ms) disseminada entre os grãos de hematite, em N// e em NX, respetivamente; E: Microfotografia metalográfica da lâmina MoM1. Pode ver-se o carácter maioritariamente hematítico do minério; F: Microfotografia da lâmina Monc1. Zircão, possivelmente detrítico, com quartzo e hematite à volta.	38
Figura 23 - Microfotografias do tamanho de grãos de diferentes minerais encontrados nas amostras. A e B: Hematite da lâmina MoM1; C e D: Grão de quartzo da lâmina MoM2 em N// e NX, respetivamente; E e F: Hematite e goethite do bloco 432.	39
Figura 24 – A e B: Microfotografias da lâmina Monc3 em N// e NX, respetivamente. Pode ver-se clorite (Chl) castanha com hábito radial e direção de clivagem bem definida. É também possível ver quartzo com recristalização dinâmica e fosfatos “sujos”.	40
Figura 25 – Microfotografias metalográficas. A: Hematite, especularite (Spe) e Magnetite da lâmina MoM1; B e C: Hematite e goethite do bloco 438, em N// e NX, respetivamente. É possível ver as reflexões internas típicas da goethite (Gth), que está muito presente no bloco.	41
Figura 26 – A: Microfotografia do bloco 438. No centro pode ver-se um grão de hematite com evidências de martitização, ainda com alguma magnetite; B: Microfotografia do bloco 432. É possível ver-se a hematite a ser “cortada” pela goethite que é posterior; C: Microfotografia do bloco 636. Pode ver-se o carácter maioritariamente hematítico do minério, com alguma goethite a ocorrer à volta e quase sem magnetite (acastanhada nos grãos de hematite).	42
Figura 27 – Microfotografias das zonas analisadas com recurso a MEV-EDE; A: Zona 1; B: Zona 2.	43
Figura 28 – Imagem ER da zona 1 com os pontos analisados.	44

Figura 29 – Espetros de dispersão de energia (esquerda) dos pontos Z1 e Z4 da zona 1, correspondentes a um possível Hidróxido de Fe com impurezas de Al, P e Si. Tabelas (direita) com os elementos dos respetivos espetros.....	45
Figura 30 – Espetro de dispersão de energia (esquerda) do ponto Z2 da zona 1, correspondente a um Óxido de Fe. Tabela (direita) com os elementos do respetivo espetro.....	45
Figura 31 – Espetro de dispersão de energia (esquerda) do ponto Z3 da zona 1, correspondente a um possível Óxido de Fe. Tabela (direita) com os elementos do respetivo espetro.	46
Figura 32 – Imagem ER da zona 2 com os pontos analisados.....	46
Figura 33 – Espetros de dispersão de energia (esquerda) dos pontos Z1 e Z3 da zona 2, correspondentes a um Fosfato de Fe com Na, Al e Ca. Tabelas (direita) com os elementos dos respetivos espetros.....	47
Figura 34 – Espetro de dispersão de energia (esquerda) do ponto Z2 da zona 2, correspondente a um possível Hidróxido de Fe com P, Al, Ti e Si. Tabela (direita) com os elementos dos respetivos espetros.	47
Figura 35 – Espetro de dispersão de energia (esquerda) do ponto Z4 da zona 2, correspondente a um Óxido de Fe (Hematite) com Al e Si como impurezas. Tabela (direita) com os elementos dos respetivos espetros.....	48
Figura 36 – A: Espetro obtido para a goethite recorrendo ao espectrómetro Raman; B: Comparação entre o espetro obtido (preto) e um espetro de goethite retirado da base de dados RRUFF. Ambos os espetros têm a escala vertical com unidades arbitrárias.	49
Figura 37 - Gráficos das concentrações obtidas com o modo LE do FRX portátil. A vermelho aparece o possível erro do equipamento para cada elemento (excetuando o Fe cujo erro era demasiado baixo para ser visto no gráfico). A: Elementos com concentrações superiores a 1%, mas inferiores a 20%; B: Elementos com concentrações inferiores a 1%; C: Concentração do Fe nas amostras.	53
Figura 38 – Gráficos de elementos obtidos com recurso aos modos MM e S2C do FRX portátil. A vermelho aparece o possível erro do equipamento para cada elemento (excetuando o Fe cujo erro era demasiado baixo para ser visto no gráfico). A: Elementos com concentrações inferiores a 1%, mas superiores a 0,0080%; B: Elementos com concentrações inferiores a 0,0080%; C: Concentração do Fe para as diferentes amostras.....	54
Figura 39 – Difractograma obtido para o minério de ferro de Moncorvo. Em cima de cada pico está o valor de 2θ a que o mesmo foi obtido.	51

Figura 40 – Perfis de multi-elementos (A) e de ETRs (B), normalizados ao NIBAS.	58
Figura 41 - Perfis de multi-elementos (A) e de ETRs (B), normalizados à UCC.	59
Figura 42 – Projeção da amostra analisada no diagrama $\log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}) - \log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ para classificação de rochas sedimentares detríticas de Herron (1988).	62
Figura 43 - Espectro Mössbauer obtido.	63
Figura 44 – Projeção do valor de $\delta^{18}\text{O}$ obtido e dos valores de Feng et al. (2020) no diagrama de reservatórios naturais de Isótopos de Oxigénio (retirado de Rollinson (1993)). A amarelo pode ver-se os valores típicos para rochas de origem metamórfica.	64
Figura 45 – A: Curva de aquisição da MRI da amostra MMonc1. B: Espectro de coercividade da amostra de MMonc1 após tratamento, usando a função SGG do software Max UnMix. Observa-se a presença de duas componentes (magnetite a azul e hematite a roxo) da amostra moída analisada com recurso à MRI. A linha amarela representa a distribuição da coercividade da amostra, a linha no centro de cada banda colorida representa o “fitting” feito e a sua espessura representa o desvio padrão do erro estimado.	68
Figura 46 – Tratamento das curvas de MRI através da função CLG para a amostra MMonc1. O ajuste foi feito projetando o campo aplicado contra uma escala linear (LAP), contra uma escala de gradiente (GAP) e contra uma escala de probabilidade (LAP) .	69
Figura 47 – Curvas de aquisição (azul) e de desmagnetização (laranja) da MRI por campo alternado da amostra MM2. R corresponde ao grau de interação entre as partículas de magnetite SD. HRC corresponde à coercividade média da população de magnetite.	71

Índice de Tabelas

• Tabela 1 – Valores de $\chi_{fd}\%$ para obtenção de uma estimativa da concentração de grãos SP e respetivos significados (Dearing et al., 1996).	31
Tabela 2 – Resultados obtidos com o estudo por FRX, em percentagem, de cada amostra medida. Os resultados do modo LE estão a cinzento, os resultados do modo MM estão a verde e os resultados do modo S2C estão a azul. A tonalidade mais escura de cada cor mostra o valor obtido pelo equipamento e a tonalidade mais clara o possível erro da medição. A negrito aparecem os elementos com mais de 1% de concentração e a soma da concentração de todos os elementos detetados.	55
Tabela 3 – Minerais detetados na amostra de minério com recurso ao software PDXL 2.	51
Tabela 4 – Resultados obtidos da análise de geoquímica de rocha total. A- Óxidos de elementos maiores (%). B – Elementos vestigiais (ppm).	60
Tabela 5 – Comparação dos valores obtidos para os óxidos (%) e os ETRs+Y (ppm) com os valores retirados de Urbano (2017) (verde), Oliveira (2015) (vermelho) e d'Orey (1999) (azul). Os valores dos óxidos e o limite de deteção estão em percentagem.	61
Tabela 6 – Tabela dos parâmetros Mössbauer.	63
Tabela 7 - Dados resultantes do estudo de χ	66
Tabela 8 – Parâmetros das componentes detetadas nas amostras.	70
Tabela 9 – Tabela referente às medições feitas nos cubos preparados para a obtenção do χ_{fd}	82

Índice de **E**quações

Equação 1 - Rácio de Isótopos ^{18}O	27
Equação 2 - Equação da Magnetização Induzida.	28

Lista de Abreviaturas

CEMUP	CENTRO DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
DCT	DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DA TERRA
DGAOT	DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, AMBIENTE E ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO
ETR	ELEMENTOS TERRAS RARAS
FCUP	FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
ICT	INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
LNEG	LABORATÓRIO NACIONAL DE ENERGIA E GEOLOGIA
UC	UNIVERSIDADE DE COIMBRA
UCC	CRUSTA CONTINENTAL SUPERIOR
ZCI	ZONA CENTRO IBÉRICA
ZGTM	ZONA GALIZA-TRÁS-OS-MONTES

Terminologia das Técnicas

AF	CAMPO ALTERNADO
Bh	COERCIVIDADE MÉDIA
CLG	COMULATIVE LOG-GAUSS FUNCTION
DRX	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X
DP	PARÂMETRO DE DISPERSÃO
EDE	ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIAS
ER	MODO DE ELETRÕES RETRODIFUNDIDOS
Ec	CONTRIBUIÇÃO EXTRAPOLADA
FRX	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X
GAP	GRADIENT AQUISITION PLOT
H _{RC}	COERCIVIDADE REMANESCENTE
ICP-MS	ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE
IS	DESVIO DA ISÓMERA
LAP	LINEAR AQUISITION PLOT
LE	LIGHT ELEMENTS
MEV-EDE	MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO COM MICROANÁLISE POR RAIOS-X
MD	MULTIDOMÍNIO
MM	MINING MODE
MRI	MAGNETIZAÇÃO REMANESCENTE ISOTÉRMICA
n.o.	NÃO OBTIDO
OC	CONTRIBUIÇÃO OBSERVADA
QS	SEPARAÇÃO DO QUADRUPOLO
S	ASSIMETRIA
s.l.	SENTIDO LATO
s.s.	SENTIDO ESTRITO
S2C	SOIL TO CONDITION
SAP	STANDARDIZED AQUISITION PLOT
SD	MONODOMÍNIO
SGG	SKEWED GENERALIZED FUNCTION
SP	SUPERPARAMAGNÉTICO
χ	SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA
χ_{fd}	SUSCETIBILIDADE DEPENDENTE DA FREQUÊNCIA

Nomenclatura Mineral

Chl	CLORITE
Fosf	FOSFATO
Gth	GOETHITE
Hem	HEMATITE
Mag	MAGNETITE
Mar	MARTITIZAÇÃO
Mnz	MONAZITE
MS	MICA BRANCA/MOSCOVITE
Qz	QUARTZO
Spe	ESPECULARITE
Zrn	ZIRCÃO

1.Introdução

1.1. Estado da arte

Segundo D'Orey (1999), a exploração de ferro em Moncorvo já ocorre desde a época dos romanos, tendo esta sido abandonada, devido ao elevado teor em fosfatos no apogeu do processo de Bessemer. A exploração esporádica por parte de dois sindicatos mineiros foi ocorrendo, especialmente durante e após a Segunda Guerra Mundial.

Em 2008, a empresa MTI – Ferro de Moncorvo, SA celebrou com o estado português o contrato de prospeção e pesquisa n.º 368/2008, que concedeu à empresa os direitos para a prospeção de depósitos minerais de ferro no concelho de Torre de Moncorvo, distrito de Bragança (MTI, 2014; Figueiras et al., 2015). Em novembro de 2010, a MTI apresentou uma proposta de definição de âmbito para a “Exploração das Minas de Ferro de Moncorvo - Jazida da Mua” (APA, 2019). Dois anos mais tarde, em Novembro de 2012, a MTI e o estado português assinaram um contrato que permitiu à empresa um período de exploração experimental dos depósitos de ferro de Torre de Moncorvo (MTI, 2014; APA, 2019).

O jazigo de ferro de Moncorvo é caracterizado como sendo um jazigo do tipo *ironstone* (Orey & Rebelo, 1983; Gutiérrez-Marco et al., 1984; Orey, 1999; Urbano, 2017). É de salientar que Orey (1999) defende que o jazigo de ferro de Moncorvo tem características mais próximas de um BIF do tipo Lago Superior que de um *ironstone* Fanerózoico.

Os jazigos sedimentares de ferro podem ser de dois tipos, sendo estes BIFs (Banda Iron Formations) ou *ironstones* (James, 1954; Young, 1989; Klein, 2005; Bekker et al., 2010). Os BIFs são caracterizados por serem constituídos por rochas sedimentares de origem química com quantidade de Fe em massa superior a 15%. Estas rochas apresentam alternâncias de chert e minerais de ferro com espessuras que podem variar de poucos milímetros a poucos centímetros. Já os *ironstones* são caracterizados como rochas sedimentares detríticas cujo ambiente de sedimentação principal é marinho, podendo formar-se também em ambientes lacustres, deltaicos ou fluviais. Estas rochas são marcadas por enriquecimentos em Fe sin-deposicional.

As jazidas de minério de ferro da região de Moncorvo foram descritas numa estrutura em sinclinal denominada Sinclinal de Moncorvo, que se estende da Serra do Reboredo ao Cabeço da Mua. Esta estrutura formou-se durante orogenia Varisca, onde as sequências sedimentares presentes foram sujeitas a deformação polifásica e a

metamorfismo de baixo grau (Ribeiro & Rebelo, 1971; Rebelo & Ribeiro, 1977; Urbano et al., 2015a). Neste sinclinal Urbano et al (2015b) descrevem cinco tipos principais de minérios de ferro com base na proposta de Orey (1979), sendo estes tipos:

- Magnetítico: Normalmente abaixo dos 100 m na Serra do Reboredo;
- Magnetítico-Especularítico: A diferentes profundidades da Serra do Reboredo, tornando-se mais escasso com a profundidade;
- Martítico: Entre zero e 100 m de profundidade na Serra do Reboredo e no flanco norte do Sinclinal da Mua;
- Limonítico: Ocorre tanto à superfície como em níveis muito profundos na Serra do Reboredo;
- Especularítico-Martítico: Predomina em todo o flanco Sul do Sinclinal da Mua (80% das reservas da área);

Neste jazigo, foram descritas fases fosfatadas “ferríferas ou ferroaluminíferas”, que se desenvolveram por processos diagenéticos/metamórficos. Foram também descritas relíquias corroídas de monazite detrítica em fosfatos de ferro recristalizados e apatites em fácies siliciclásticas muito finas (Figueiras et al., 2015). Os autores falam ainda de fases fosfatadas ricas em Elementos Terras Raras (ETR), que aparecem sob a forma de agregados isotrópicos de tamanho variado ou preenchendo fraturas inter e transgranulares.

Teixeira et al. (2015) descrevem nas zonas da Mua e da Carvalhosa, intercalações de quartzitos ferríferos com metassedimentos vulcanogénicos. Estes últimos são descritos como apresentando recristalização metamórfica do tipo barroviiano em condições de relativa baixa pressão e temperatura, atingindo geralmente a fácies dos xistos verdes e sendo constituídos maioritariamente por quartzo e moscovite, com ocorrências de fosfatos da série lazulite-scorzalite, zircão, turmalina, esfena, hematite, por vezes com núcleos de magnetite, e mais raramente monazite, xenótimo, rútilo, hidróxidos de Fe-Ti e clorite.

Urbano (2017) descreve para o flanco sul do Sinclinal de Mua, que se estende da Mua a Felgar, uma intercalação de xistos e quartzitos sem ferro com quartzitos finos, castanhos, ricos em óxidos de ferro. Estas rochas são, essencialmente, formadas por grãos detríticos de quartzo numa matriz de moscovite fina e óxidos de ferro. O autor fala também de sedimentos de granulometria areia grosseira, grânulos e seixos nas sequências ricas em ferro (quartzitos, quartzitos com seixos e metaconglomerados).

Com isto, o mesmo atesta quanto à possibilidade destes sedimentos serem constituídos por fragmentos líticos e quartzo, numa matriz de sedimentos mais finos.

O autor refere também que o flanco norte do Sinclinal de Moncorvo, onde se situa o jazigo da Carvalhosa, é a região que abrange a maior extensão de afloramentos de rochas com ferro.

1.2. Objetivos

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto com referência NORTE-01-0145-FEDER-000076, tendo tido como intuito e objetivo a caracterização do minério de ferro do jazigo de Cabeço de Mua e da Carvalhosa, em Torre de Moncorvo, de um ponto de vista geológico. Para que tal fosse concretizado, efetuou-se um estudo multidisciplinar sobre as associações minerais deste jazigo, que visou complementar e “aprimorar” os estudos já existentes dos recursos minerais nacionais. Estes serão testados na criação de elétrodos para a separação de hidrogénio a partir da água pelo processo de eletrólise. Neste sentido foram utilizadas técnicas tradicionais e avançadas, sendo estas:

- Petrografia e Metalografia;
- Microscopia Eletrónica de Varrimento com Microanálise por raios-X (MEV-EDE);
- Microespectroscopia Raman;
- Espetroscopia Mössbauer;
- Espetrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS);
- Fluorescência de raios-X (FRX) e Difração de raios-X (DRX);
- Análise isotópica ($\delta^{18}\text{O}$);
- Suscetibilidade Magnética (χ);
- Suscetibilidade Dependente da Frequência ($\chi_{fD}\%$);
- Magnetização Remanescente Isotérmica (MRI);
- Teste de Cisowski;

1.3. Enquadramento Geográfico

O jazigo de Cabeço da Mua e o jazigo da Carvalhosa pertencem ao Complexo de Ferro de Moncorvo, estendendo-se ao longo da Serra do Reboredo e Cabeço de Mua, nas proximidades de Torre de Moncorvo. Localiza-se no distrito de Bragança, concelho de Torre de Moncorvo (Figura 1), no nordeste português (Rebelo & Ribeiro, 1977). O Cabeço da Mua situa-se a 8400 m a este de Torre de Moncorvo, a 1600 m a sul de Felgar, a 2300 m para sudoeste de Souto da Velha e a 4940 m a este de Larinho (Figura 2).

O jazigo de Cabeço da Mua e o jazigo da Carvalhosa encontram-se cartografados na folha 11-D (Carviçais) (Pereira et al., 2009) da Carta Geológica de Portugal do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG).

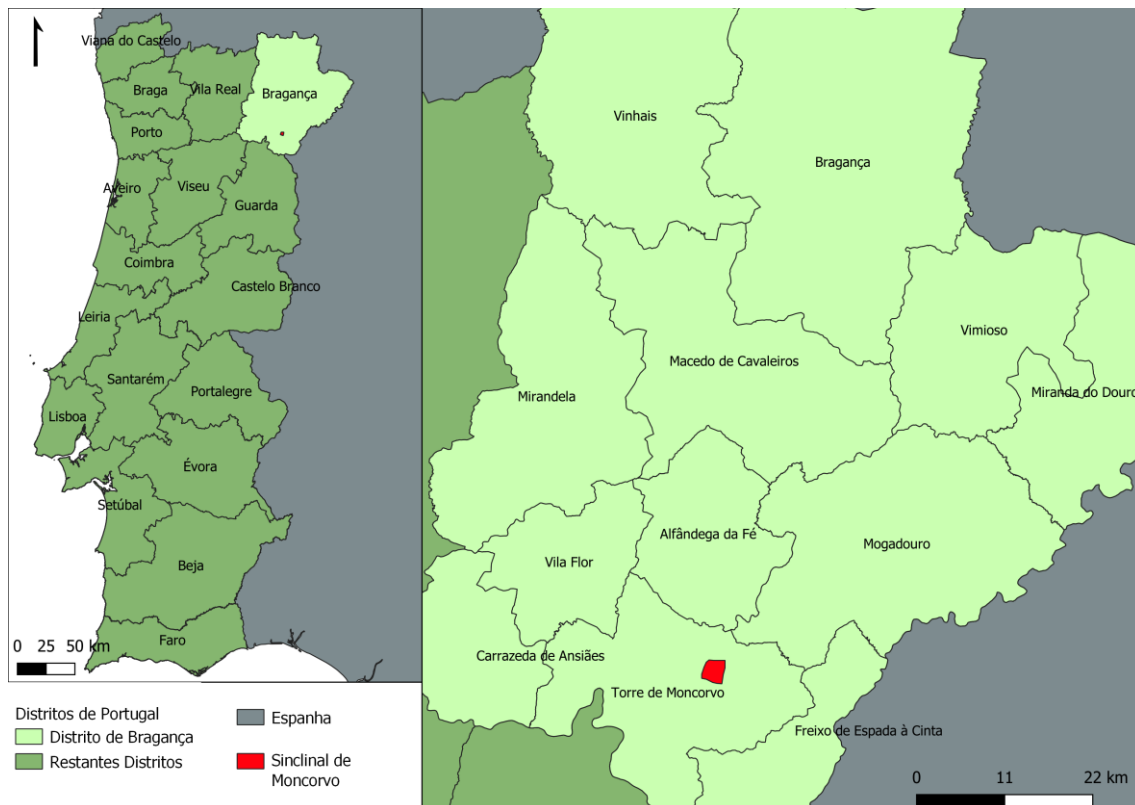


Figura 1 - Localização geográfica do Sinclinal de Moncorvo em Portugal (esquerda) e no distrito de Bragança (direita).

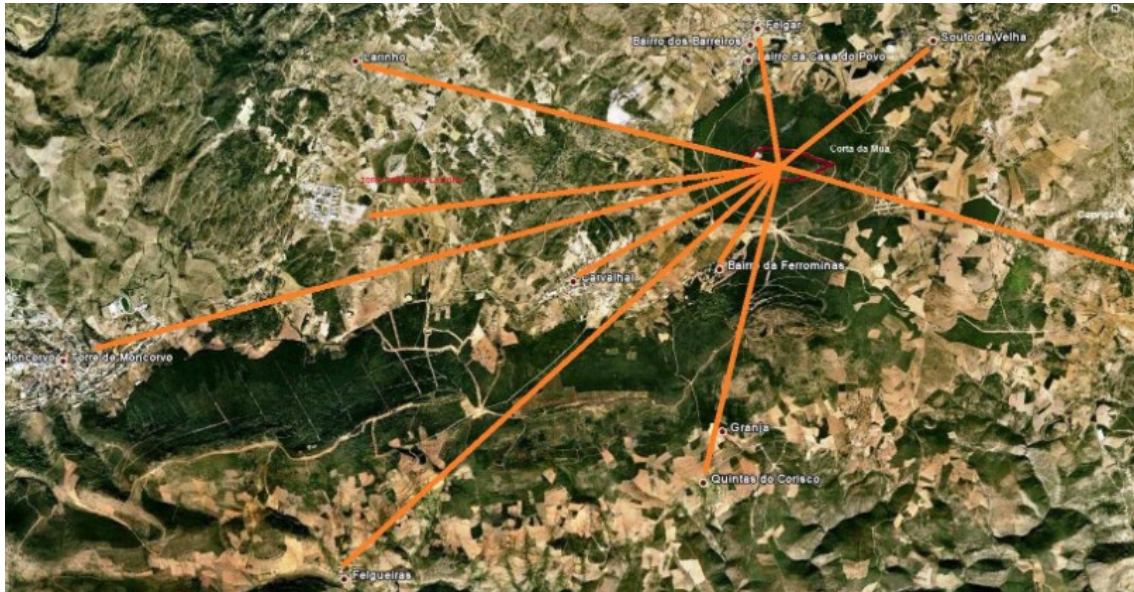


Figura 2 – Posicionamento geográfico da jazida de Muija em relação às restantes jazidas de Torre de Moncorvo (retirado de (MTI, 2010)).

1.4. Enquadramento Geológico

O ciclo Varisco é caracterizado pela colisão diacrónica entre dois supercontinentes, Laurásia e Gondwana (Matte, 1986; Matte, 2001). O orógeno Varisco abrange montanhas desde a América do Norte, de África e parte da Europa até à Ásia ocidental. Este encontra-se fortemente presente na geologia da Europa Ocidental e do Maciço Ibérico, sendo este um dos principais fragmentos variscos no território europeu (Ribeiro, 2006, 2013; Urbano, 2017) e o maior afloramento contínuo de rochas Pré-Permianas na Península Ibérica (Ribeiro et al., 1990b).

O Maciço Ibérico, que corresponde ao núcleo antigo, pré-Mesozóico da Península Ibérica, e que ocorre essencialmente no sector ocidental (Pereira et al., 2014a), foi descrito pela primeira vez como unidade tectónica por Staub (1926). Este engloba rochas dos ciclos ante-Mesozóicos, com especial importância do ciclo Varisco, havendo uma predominância das séries sedimentares e vulcano-sedimentares do Paleozóico e de granitóides variscos (Pereira et al., 2014a).

Lotze (1945) é o primeiro a dividir o maciço em seis zonas (Figura 3) com base nas características estruturais, estratigráficas, metamórficas e magmáticas de cada uma, que se tornaram na base das zonas tectonoestratigráficas hoje reconhecidas. Estas zonas são: Zona Cantábrica (ZC), Zona Ocidental Asturo-Leonesa (ZOAL), Zona Galaico-Castelhana (ZGC), Zona Lusitânia Oriental-Alcudiana (ZLOA), Zona Ossa Morena (ZOM) e Zona Sul Portuguesa (ZSP) (Lotze, 1945).

Julivert et al. (1974) propõem a junção das Zonas Galaico-Castelhana e Luso Oriental-Alcudiana da divisão de Lotze (1945) do Maciço Ibérico, dando origem à Zona Centro-Ibérica (ZCI), criando uma divisão em cinco zonas tectonoestratigráficas do Maciço Ibérico (Figura 4).

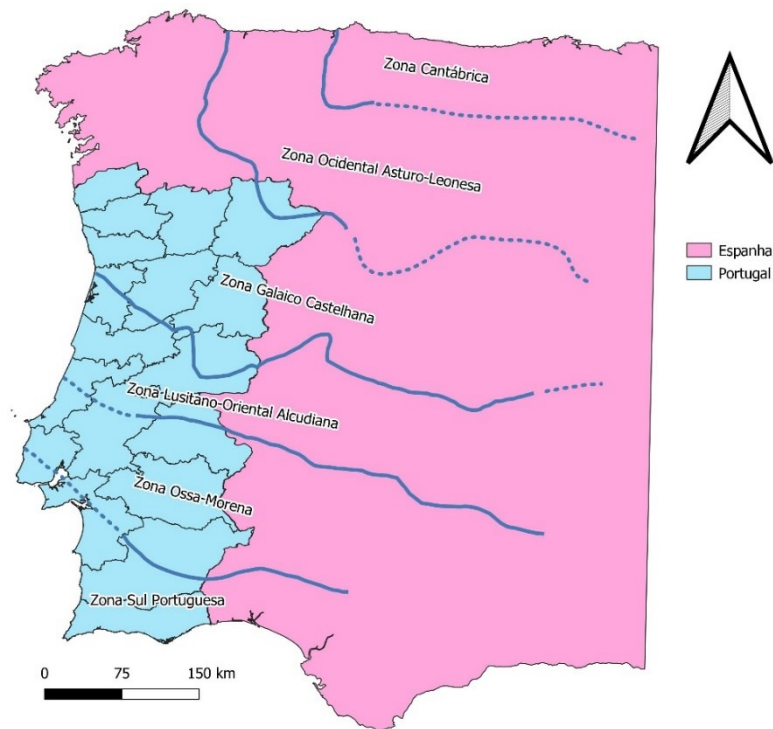


Figura 3 – Divisão do Maciço Ibérico de Lotze (1945).

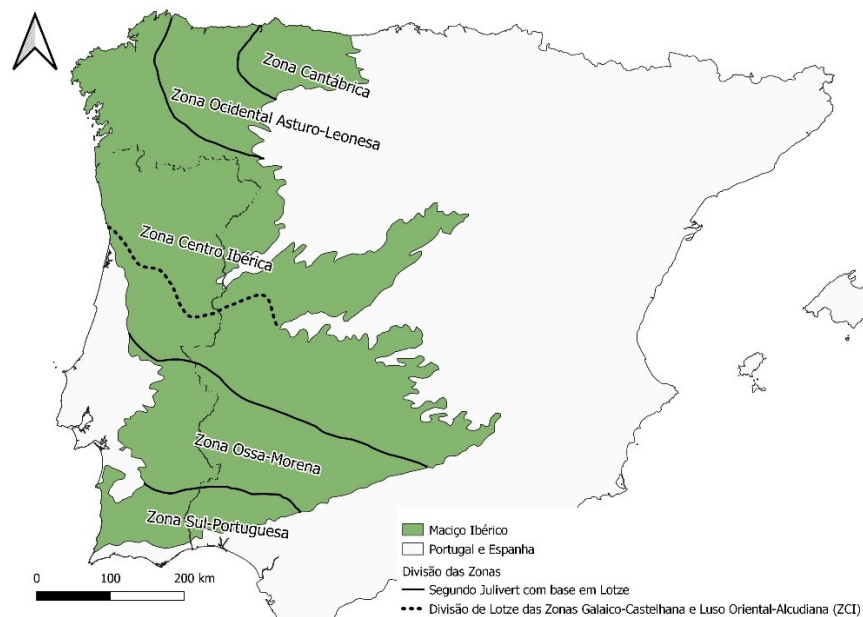


Figura 4 – Comparação entre a divisão do Maciço Ibérico de Julivert (1974) e Lotze (1945).

Farias et al. (1987) propõem a criação de uma nova zona geotectónica do orógeno Varisco, distinta da ZCI, recebendo a designação de Zona Galiza-Trás-os-Montes (ZGTM), composta por sequências parautoctones e alóctones.

Mais tarde, o Maciço Ibérico é dividido com base nas características hierárquicas das suas unidades, sendo a divisão feita em terrenos, unidades de primeira ordem, e em zonas, unidades de segunda ordem (Ribeiro, 2006).

Os terrenos são constituídos por fragmentos amalgamados de placas tectónicas, sendo que o contacto entre terrenos diferentes se dá por zonas de suturas tectónicas, fazendo com que rochas com proveniências completamente diferentes fiquem adjacentes. As zonas são partes dos terrenos que apresentam variações paleogeográficas importantes, transversais às principais estruturas, tendo variações longitudinais mínimas.

Tendo-se iniciado no Devónico, considera-se que o Maciço Ibérico sofreu três fases de deformação dúctil durante a Orogenia Varisca: D₁, D₂ e D₃ (Noronha et al., 1981; Ribeiro, 2013). Já as fases de deformação posteriores a D₃ dão-se em regime frágil (Ribeiro, 1974; Noronha et al., 1979; Ribeiro et al., 1979; Ribeiro et al., 1983; Ribeiro et al., 1990a; Pereira et al., 1993; Dias & Ribeiro, 1995).

Quanto à tectónica Varisca na ZCI, a estruturação desta zona é descrita como o resultado de deformação polifásica, com dominância da primeira fase de deformação, D₁ (Pereira et al., 2014b).

A tectónica Varisca na ZGTM, que se encontra perto da zona em estudo, é marcada pela sobreposição de terrenos alóctones e para autóctones, com individualidade estrutural, estratigráfica e metamórfica. (Arenas et al., 1988; Ribeiro et al., 1990a).

O limite entre a ZCI e a ZGTM corresponde a um carreamento maior (Figura 5).

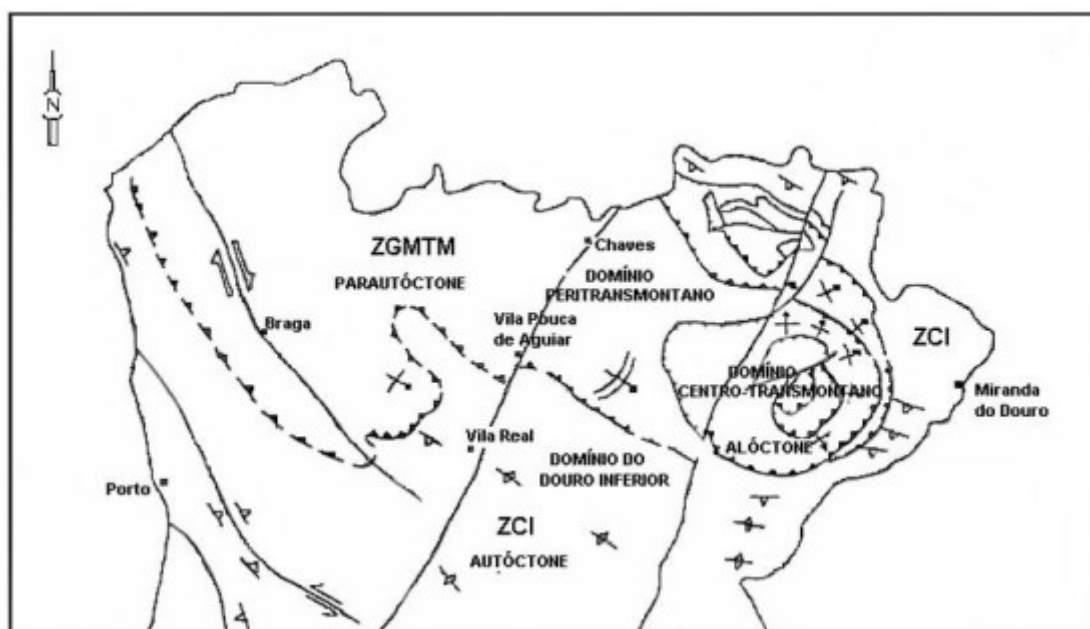


Figura 5 – Unidades alóctones, autóctones e para autóctones e respetivos domínios estruturais do norte de Portugal (Ribeiro et al., 1990a).

1.4.1. Geologia do Local

Geologicamente, os jazigos de Cabeço da Mua e da Carvalhosa pertencem à ZCI, zona tectonoestratigráfica autóctone, muito homogénea quanto à estrutura, magmatismo, metamorfismo e litoestratigrafia (Julivert et al., 1974).

A ZCI é composta, essencialmente, por rochas metassedimentares, autóctones, com afinidade ao supercontinente *Gondwana*, e granitóides de idade Varisca. As sequências metassedimentares são maioritariamente pertencentes ao “Complexo Xisto-Grauváquico” (Costa, 1950; Teixeira, 1955), também designado por Supergrupo Dúrico-Beirão (Pereira, 1987; Sousa & Sequeira, 1989), existindo também sequências metassedimentares de idade Paleozóica.

O Complexo de Ferro de Moncorvo é albergado pelo Sinclinal de Moncorvo, que é uma estrutura da Meseta Ibérica, sendo este composto por formações ordovícicas e unidades pertencentes ao Supergrupo Dúrico-Beirão, concretamente ao Grupo do Douro (Urbano, 2017) (Figura 6).

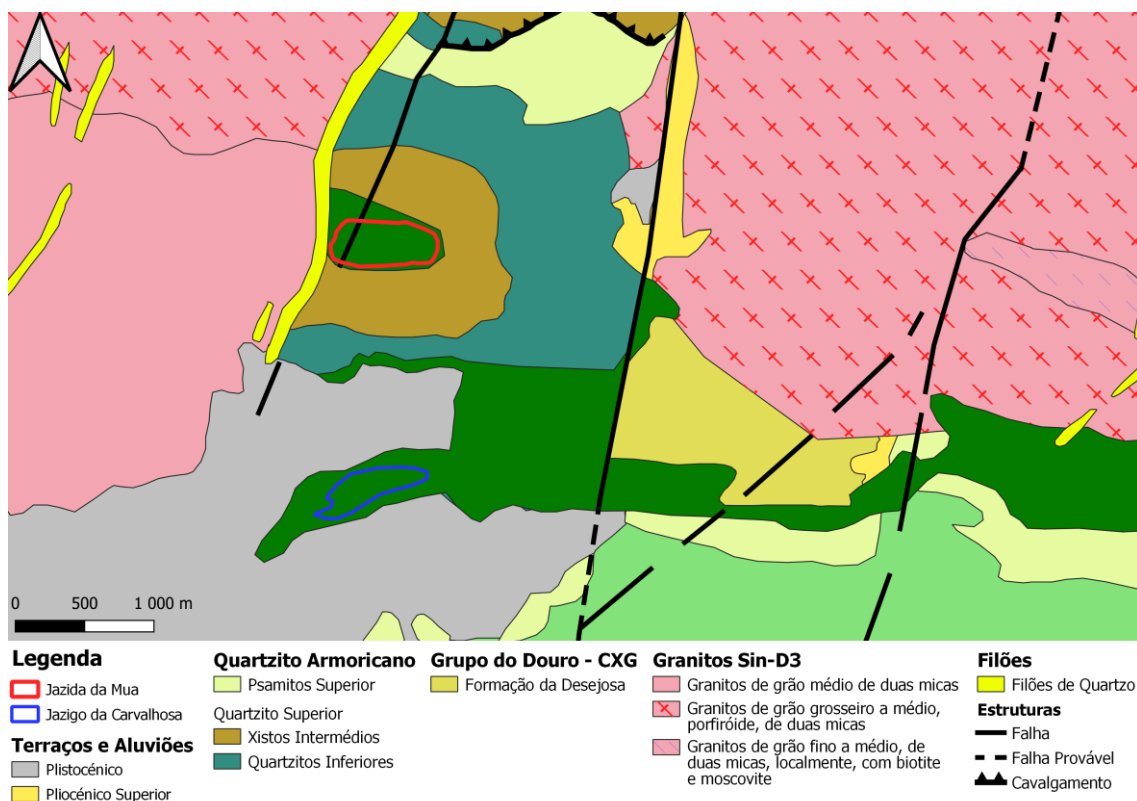


Figura 6 – Área dos jazigos de Cabeço de Mua e da Carvalhosa com base na Folha 2 da Carta Geológica de Portugal, 1:200 000 e na Folha 11-D da Carta Geológica de Portugal 1:50 000.

As formações que compõe o sinclinal (Figura 7) são da base para o topo:

- Formação do Pinhão (NC_{PI}) – Apresenta uma sequência rítmica esverdeada ainda reconhecível, composta por xistos cloríticos e metaquartzovaques decimétricos.
- Formação da Desejosa (NC_{DE}) – Caracterizada por alternâncias milimétricas a centimétricas de xistos cinzentos e metassiltitos com intercalações esporádicas de metagrauvaques. A ritmicidade sedimentar confere à unidade um aspeto listrado.
- Formação de Vale das Bojas / Quinta da Ventosa (O_{VB}) - Composta por metapelitos quartzo-sericíticos e apresenta alternâncias de leitos de conglomerados poligénicos. Os clastos são de quartzitos e metassiltitos com comprimento que varia de 5 cm a menos de 1 mm.
- Formação do Marão / “Quartzito Armoricano” – Apresenta alternâncias de quartzitos finos ou grosseiros e xistos ou filitos cinzentos a negros. Os quartzitos, por vezes impuros, ferruginosos, transitam lateralmente a níveis de ferro. A formação divide-se, da base para o topo em:
 - Quartzitos Inferiores (O_{MR}^I)
 - Xistos Intermédios (O_{MR}^{II})
 - Quartzitos Superiores (O_{MR}^{III})
 - Laminações finas de filitos cinzentos e psamitos (O_{MR}^{IV})

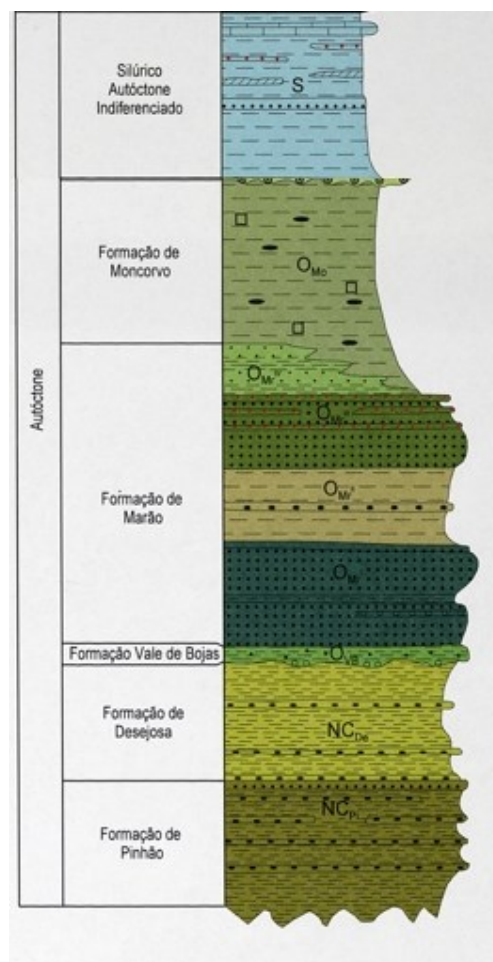


Figura 7 – Coluna litoestratigráfica representativa das unidades que compõe o Sinclinal de Moncorvo (retirada da carta 11-D 1:50 000)

- Formação de Moncorvo / Xistenta (O_{MO}) – Sobreposição-se diretamente aos níveis hematíticos dos Quartzitos Superiores e aos Psamitos. Constituída por uma sequência monótona de xistos ardosíferos, carbonosos, cinzentos a negros e azulados, às vezes alterados para xistos claros, amarelados, onde se destaca a ocorrência de pirite ou dos seus pseudomorfos limoníticos.

- Formações do “Silúrico” (S) – Xistos bandados e xistos negros, siltíticos e carbonosos, com intercalações de quartzitos próximos da base e abundantes calcários negros, na parte superior.

Nas proximidades dos jazigos da Mua e da Carvalhosa afloram ainda granitos Sin-D₃, nomeadamente o granito de grão médio de duas micas (Chaves, Serra da Cabreira, Lebução, Pinheiro Novo e Caçarelhos) e o granito de grão grosseiro a médio, porfiróide, de duas micas (Vale das Gatas, Carrazeda de Ansiães, Felgar, Urrós).

Oliveira (2015) fala de uma remobilização metassomática ou hidrotermal dos fosfatos derivada da intrusão dos granitos sin-D₃ e fraturação tardi-varisca.

2. Metodologias

Foram estudadas amostras de minério de Moncorvo, algumas provenientes do jazigo de Cabeço da Mua, outras do jazigo da Carvalhosa e ainda outras cuja proveniência não é conhecida (Figura 8).



Figura 8 – Amostra da Carvalhosa estudada. A – Amostra vista de frente; B – Amostra vista de lado.

As amostras moídas de minério são do jazigo de Cabeço da Mua. Nestas foram feitos estudos sobre a rocha total e sobre amostras granulometricamente separadas, da fração entre 90 e 125 μm (Figura 9), fração previamente fornecida no âmbito do projeto.

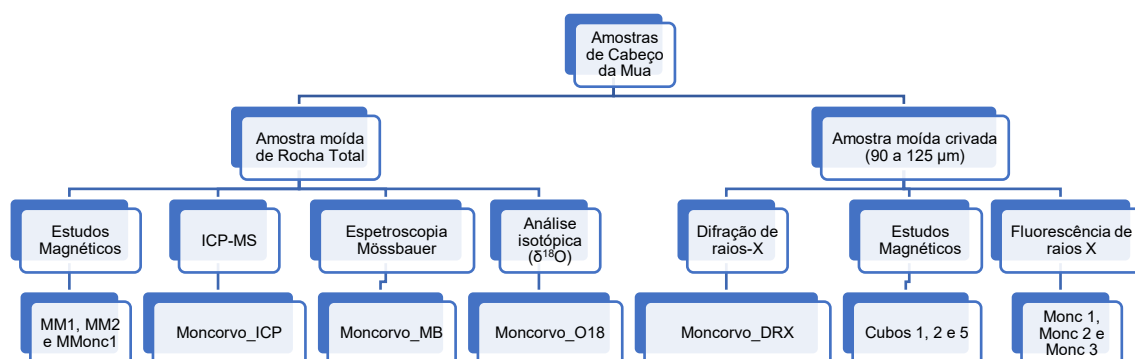


Figura 9 – Esquema representativo das utilizações das diferentes amostras moídas.

2.1. Preparação de Amostras

As amostras foram moídas (Figura 10), pesadas com recurso a uma balança de alta precisão digital Mettler Toledo AE240 e armazenadas em *ependorfs* (Figura 11) para serem analisadas pelas diferentes técnicas mencionadas nos objetivos. As amostras foram denominadas por Moncorvo seguido do nome da técnica para que foram enviadas (Moncorvo_ICP, Moncorvo_XRD, Moncorvo_O18, Moncorvo_MB).



Figura 10 – Moinho de Ágata RM-200 da RETSCH (À esquerda – fechado; No centro – aberto; À direita - vista do almofariz e pilão de ágata).



Figura 11 – Aspeto dos Eppendorfs com amostra total moída que foram enviados para as análises químicas e respetivas massas (1, 2 e 3) e aspeto da balança de precisão utilizada nas pesagens (4). 1 - Eppendorf 1 (Moncorvo_ICP); 2 - Eppendorf 2 (Moncorvo_O18); 3 - Eppendorf 3 (Moncorvo_MB); 4 – Balança digital Mettler Toledo AE240.

Além disso, foram preparados cinco cubos (Figura 12) com volume igual a 8 cm^3 de modo a serem analisados com recurso a técnicas de magnetismo. Estes cubos, denominados 1, 2, 5, MM1 e MM2, foram preenchidos com resina e 0,5 g amostra moída granulometricamente separada (entre 90 e $125 \mu\text{m}$) (1, 2 e 5) e de amostra moída de rocha total (MM1 e MM2), tendo sido pesados com recurso à balança digital Mettler Toledo AE240. Para além dos cinco cubos com 0,5 g de amostra foi ainda preparado um cubo, também de 8 cm^3 , que foi completamente cheio com amostra de rocha total moída, tendo ficado com 16,384 g de amostra. Adicionalmente, foram ainda preparados dois cubos só com resina para servirem como “Branco” para medir a suscetibilidade do recipiente e da resina.

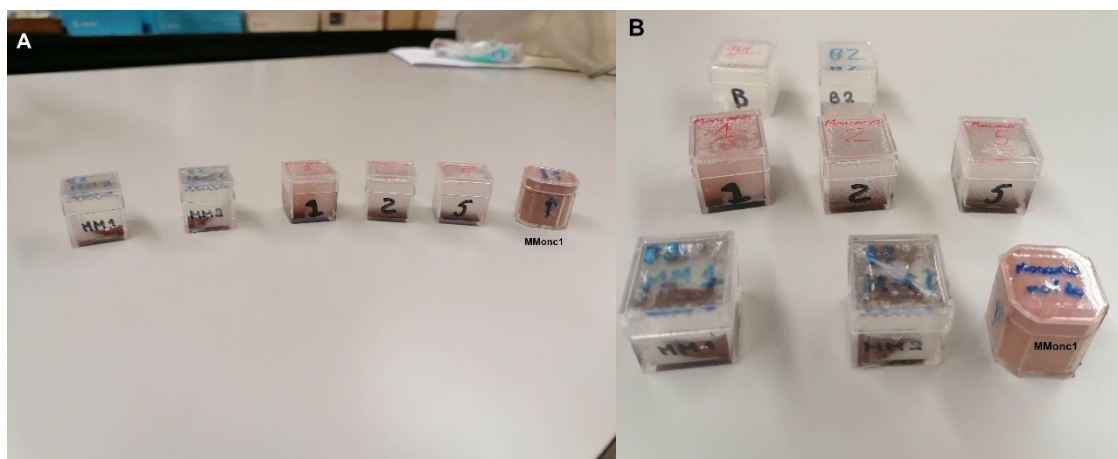


Figura 12 – A: Aspeto dos cubos preenchidos com amostra de rocha total moída (MM1, MM2 e MMonc1) e cubos com amostra granulometricamente separada (1, 2 e 5); B: Cubos usados para os estudos magnéticos. Os cubos B e B2 foram usados como brancos para as amostras 1, 2 e 5, e MM1 e MM2, respetivamente.

Foi também cortada uma amostra de minério da Mina da Carvalhosa, da qual se fizeram duas lâminas delgadas polidas, que foram usadas para o estudo petrográfico e metalográfico, sendo estas lâminas denominadas MoM1 e MoM2 (Figura 13).



Figura 13 – Secção cortada da amostra da Carvalhosa para a elaboração de lâminas delgadas polidas.

2.2. Estudo petrográfico e metalográfico

Para o estudo petrográfico e metalográfico foi utilizado um microscópio petrográfico com luz transmitida e luz refletida do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território (DGAOT) da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP). Com este estudaram-se três lâminas delgadas de minério, denominadas M1, M2 e M3, duas lâminas delgadas polidas de minério, denominadas MoM1 e MoM2, e cinco blocos polidos de minério de ferro, com os nomes bloco 432, bloco 438, bloco 630, bloco 632 e bloco 636 (Figura 14). Este estudo esteve na base de todos os outros que foram feitos, permitindo uma identificação da mineralogia constituinte das amostras bem como da sua textura. As lâminas MoM1 e MoM2 são de minério da mina da Carvalhosa. Não se conhece a proveniência das restantes lâminas e blocos polidos, sabendo apenas que se trata de minério de ferro de Moncorvo.

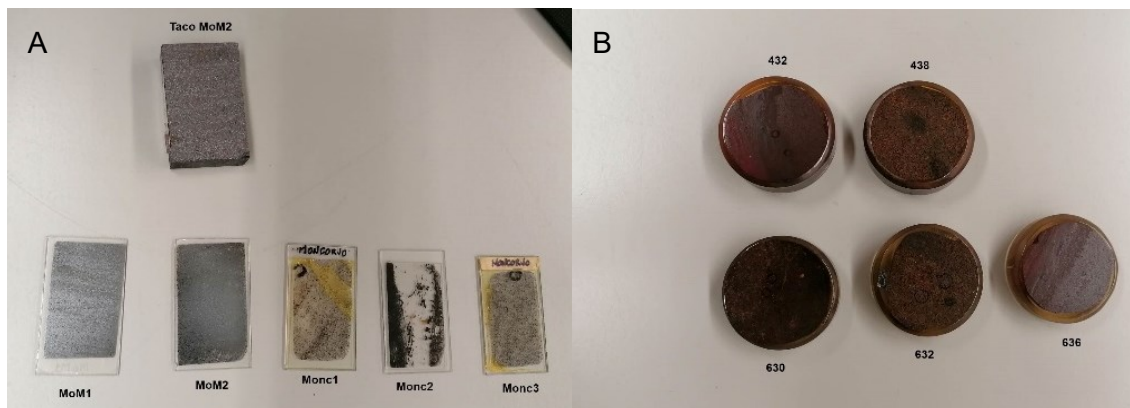


Figura 14 – Aspeto das amostras estudadas. A - Duas lâminas delgadas polidas à esquerda (MoM1 e MoM2, respetivamente) e três lâminas delgadas à direita (Monc1, Monc2 e Monc3, respetivamente). Acima da lâmina MoM2 pode ver-se o respetivo taco; B - Cinco blocos polidos (blocos 432, 438, 630, 632).

2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento com Microanálise por raios-X (MEV-EDE)

2.3.1. Conceitos teóricos sobre MEV-EDE

O MEV usa um feixe de eletrões em vários regimes de vácuo para “bombardear” a superfície a ser analisada e transforma as interações desses eletrões num sinal elétrico. Este processo dá a imagem que vemos, tendo assim muito maior resolução que um microscópio ótico.

O MEV pode ser usado em diferentes modos de utilização, sendo estes, eletrões secundários (ES), eletrões retrodifundidos (ER) e microanálise por raios-X (EDE).

A EDE é uma análise qualitativa, semi-quantitativa e quantitativa, que se baseia na deteção dos raios-X característicos de cada elemento, emitidos após ionização dos átomos da superfície das amostras através de um feixe de eletrões (CEMUP, 2023).

2.3.2. Análise por MEV-EDE

O estudo MEV-EDE foi efetuado em três dos blocos polidos, previamente estudados com recurso à petrografia. Para tal, recorreu-se ao equipamento FEI Quanta 400FEG ESEM/EDAX *Genesis X4M*, do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). Neste foram feitas Microanálise por Raios-X (EDE) e por Eletrões Retrodifundidos (ER).

O modo ER permitiu distinguir minerais com elementos de número atómico diferente e o EDE permitiu obter uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos de cada mineral.

Com estes dois modos de análise, procurou-se fazer uma identificação mais precisa dos minerais nas amostras, com base nos espetros obtidos, número atómico dos seus constituintes e na sua composição química.

2.4. Microespectroscopia Raman

2.4.1. Conceitos Teóricos sobre Microespectroscopia Raman

O espectrómetro usa um laser que interage com o material em análise por difusão inelástica da luz e permite identificar o modo vibracional dos compostos moleculares que o constituem, sendo que estes são únicos, leva à identificação do mineral.

Para a identificação devem ter-se em conta os diversos parâmetros Raman, sendo estes: w (número das onda dos picos Raman), que permite fazer a atribuição dos modos fundamentais de vibração e identificar com precisão o tipo de material e a espécie química analisada; I_r (intensidade integrada ou intensidade das bandas), que permite realizar estudos quantitativos e determinar concentrações relativas; $FWHM$ (largura a meia-altura), que fornece informação relativa à anarmonicidade das bandas e ao grau de cristalinidade do material; G/L (perfil de banda e sua decomposição), que atende ao caráter Gaussiano-Lorentziano, fornecendo informação sobre a cristalinidade das fases e permitindo desenvolver modelos experimentais de estruturas químicas dinâmicas.

2.4.2. Análise por Microespectroscopia Raman

Os blocos polidos de minério foram analisados com recurso a um Espectrómetro Raman LabRAM Horiba Jobin Yvon equipado com um laser vermelho de 632,8 nm e a um Espectrómetro XploRA™ Horiba equipado com um laser verde de 532 nm (Figura 15) do ICT/FCUP.

Esta técnica foi usada para tentar distinguir minerais cuja identificação petrográfica e metalográfica era difícil ou impossível, como o caso dos minerais não refletores ou de baixo poder refletor na metalografia ou dos minerais opacos em lâminas não polidas ou cobertas.



Figura 15 – Espectrómetros Raman utilizados no estudo: À esquerda, o Espectrómetro XploRATM; À direita, o Espectrómetro LabRAM.

2.5. Fluorescência de raios-X (FRX)

2.5.1. Conceitos teóricos de FRX

A FRX portátil é uma técnica não destrutiva, que analisa a superfície de um dado material de forma rápida, sem que seja necessário proceder-se à preparação das amostras.

O equipamento de FRX emite raios-X que interagem com os elementos da amostra e excitam e ejetam os eletrões das orbitais interiores dos mesmos. Esta posição vazia vai ser preenchida por um eletrão de uma orbital mais exterior, emitindo radiação de fluorescência igual à diferença entre as energias dos dois eletrões, sendo então característica de cada elemento e possibilitando assim a sua identificação.

2.5.2. Análise por Fluorescência de raios-X

Para a análise de FRX foi necessário utilizar-se um equipamento portátil de FRX, X-MET 7500 da Oxford Instruments (Figura 16), localizado no DGAOT/FCUP, nas amostras moídas de rocha total. Para tal, experimentaram-se três modos analíticos de análise: Modo Light Elements (LE), Modo Mining (MM), Modo Soil to Condition (S2C).

Esta análise foi usada para obter a composição química elementar das amostras analisadas com os três modos diferentes.

O modo LE serviu para se obterem os elementos de número atómico mais baixo que os outros dois modos não detetam, do Mg ao S. Os modos MM e S2C foram testados para ter uma ideia geral dos elementos com número atómico mais elevado que o S (do K ao Bi) e para comparação um com o outro de modo a discernir qual dos dois é mais apropriado para analisar este tipo de mineralização.

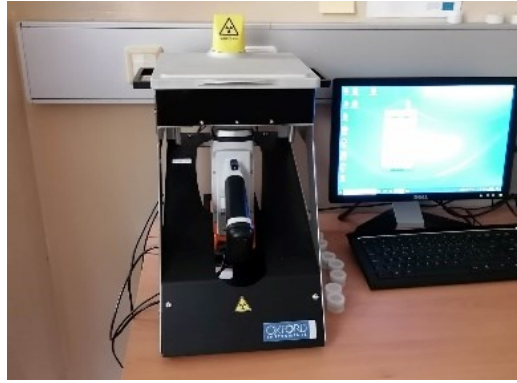


Figura 16 – Equipamento portátil de FRX X-MET 7500.

As análises foram feitas diretamente em amostra moída, crivada entre 90 e 125 μm . Para isso usou-se película aderente e cobriu-se completamente a superfície de contacto com amostra.

2.6. Difração de raios-X (DRX)

2.6.1. Conceitos sobre DRX

Os equipamentos de DRX emitem raios-X que incidem no material a ser analisado. Se o material tiver uma estrutura de átomos regular, os raios-X vão ser refletidos ou difratados pelos átomos por que passaram. Os padrões de dispersão dos raios-X vão ser capturados pelo detetor do equipamento e analisados com base na lei de Bragg (Figura 17). Assim, será possível determinar a estrutura cristalina do material.

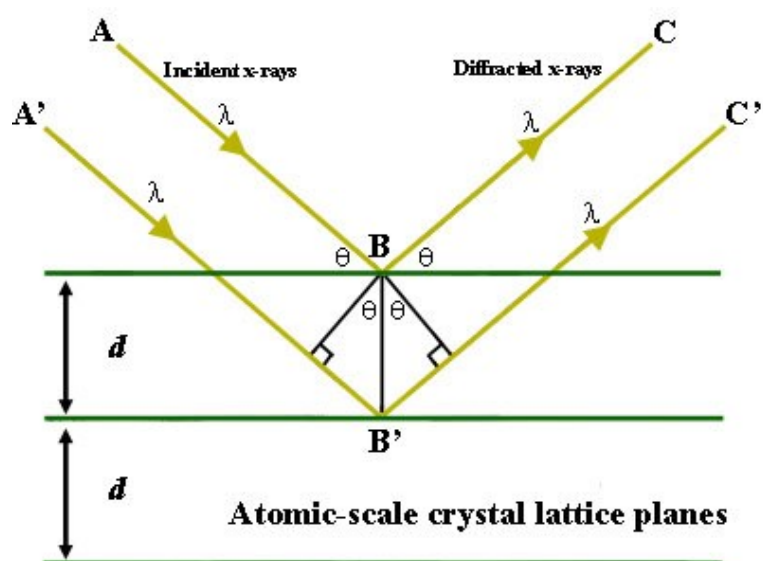


Figura 17 – Lei de Bragg. ABC e A'B'C' correspondem ao percurso dos raios-X, θ ao ângulo de incidência e d à distância entre camadas atômicas de um mineral.

Com as variáveis obtidas da lei de Bragg e através da equação $n\lambda = 2d \sin \theta$, em que λ corresponde ao comprimento de onda dos raios-X, pode-se inferir n , que corresponde à ordem de reflexão. Apenas quando n é um número inteiro é que pode ocorrer interferência construtiva dos comprimentos de onda dos raios-X, sendo que só nesses casos é que $2d \sin \theta$ é um múltiplo do comprimento de onda (Dutrow & Clark, 2023).

No caso de identificação mineralógica, d (Figura 17) é a característica principal, sendo esta a distância entre as diferentes camadas da rede cristalográfica. Com as várias reflexões e refrações dos raios-X ao incidirem nas diferentes camadas obtêm-se espectros únicos para cada mineral.

2.6.2. Análise por DRX

Foi feita uma análise por DRX de uma amostra moída do minério, granulometricamente separada, no Departamento de Física e Astronomia (DFA) da FCUP. A identificação das espécies cristalinas da amostra foi feita a partir de espectros DRX feitos a temperatura ambiente e com recurso a um difratómetro Rigaku SmartLab (Figura 18) com um tubo giratório de raios-X de ânodo de cobre ($K\alpha_{1,2}$ radiação $\lambda = 1,54059$ e $1,54441$ Å) operado a 9kW (45 kV e 200mA). O equipamento estava configurado para geometrias Bragg-Brentano, onde a fonte dos raios-X e o detetor estavam acoplados e o porta amostras estava fixo. As amostras foram analisadas usando o modo $\theta/2\theta$ de 10° a 90° com um incremento de $0,005^\circ$ por cada passo e velocidade de 5° por minuto.

Os dados obtidos sido tratados com o software PDXL 2 da Rigaku, com auxílio da base de dados “Crystallography Open Database” (Downs & Hall-Wallace, 2003; Gražulis et al., 2009; Gražulis et al., 2012; Gražulis et al., 2015; Merkys et al., 2016; Quirós et al., 2018; Vaitkus et al., 2021; Merkys et al., 2023).

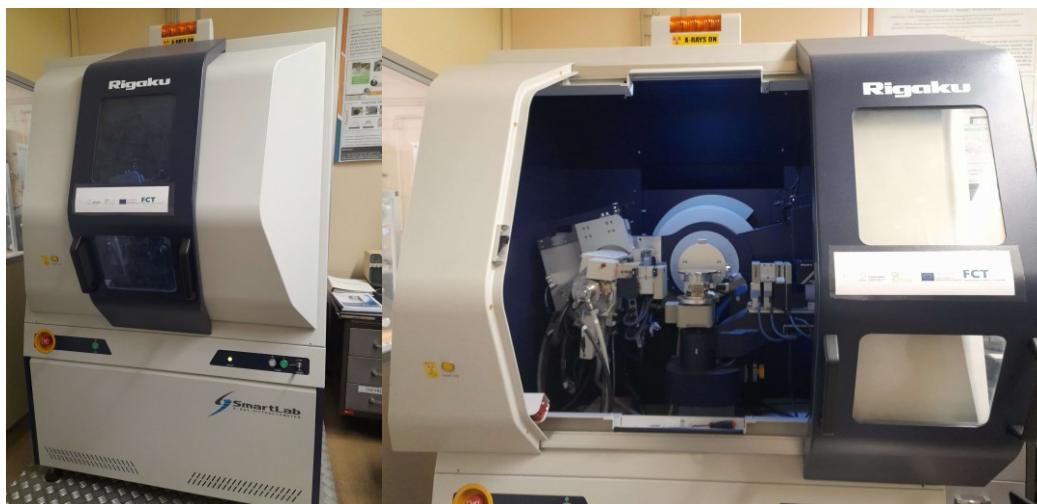


Figura 18 – Difratómetro Rigaku SmartLab do DFA/FCUP.

Com esta técnica foi possível identificar-se algumas das espécies minerais presentes nas amostras e fazer-se uma quantificação aproximada da sua incidência na amostra.

2.7. Espetrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)

2.7.1. Conceitos teóricos de ICP-MS

Os equipamentos de Espetrometria de Massa usam quase exclusivamente Plasma Acoplado Indutivamente (ICP) como fonte de iões de alta temperatura (Ammann, 2007). Através do plasma de elevada temperatura (perto de 5500 °C) e de elevada densidade (Ar^+ e e^-) todas as ligações entre átomos são quebradas, independentemente de quais sejam, sendo assim o atomizador e ionizador mais versátil disponível. Assim sendo, os resultados obtidos correspondem às quantidades totais de um determinado elemento da amostra (Ammann, 2007).

2.7.2. Análise por ICP-MS

Foi enviada a amostra moída de rocha total (Moncorvo_ICP) para o Activision Laboratories, Ontário, Canadá, para ser analisada por ICP-MS. O pacote de análise escolhido foi o 4Litho. Este pacote permite analisar os óxidos Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 e TiO_2 e os elementos vestigiais Sc, Be, V, Ba, Sr, Y, Zr, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th e U.

Os dados recebidos do laboratório foram tratados recorrendo ao software GCDKit (Janoušek et al., 2006) para se fazer a projeção dos mesmos em diagramas binários, ternários e multi-elementares.

Foi feita uma fusão das amostras com metaborato/tetraborato de lítio e foi usada uma solução de ácido nítrico fraco para digerir a amostra fundida. Esta é depois analisada com recurso a um equipamento Perkin Elmer Sciex ELAN 6000, 6100 ou 9000 ICP/MS (ActLabs, 2023).

Esta análise foi feita para que se pudesse obter a composição química precisa da amostra enviada, de modo a fazer-se uma caracterização geoquímica de rocha total.

2.8. Espetroscopia Mössbauer

2.8.1. Conceitos teóricos de espectroscopia Mössbauer

Esta técnica permite inferir a valência do Fe e o tipo de coordenação poliédrica que os átomos ocupam através do processo de decaimento de ^{57}Co . O ^{57}Fe é um produto do decaimento de ^{57}Co e o decaimento para ^{57}Fe liberta raios gama (raios- γ) e outros tipos de energia (Dyar, 2023).

Se um núcleo emitir radiação então vai ser necessário que ocorra um movimento de momento igual e sentido oposto, para que o núcleo possa preservar a sua energia.

A espectroscopia Mössbauer assenta no facto de o núcleo poder absorver a energia do raio- γ sem sofrer algum movimento, sendo esta absorvida por toda a sua estrutura, em vez de só pelo núcleo. A probabilidade de acontecer este processo pode ser definida pela variável f .

Caso o átomo de Co que está em decomposição esteja rodeado pelos mesmos átomos que um Fe absorvente próximo, então ao ocorrer o decaimento e a emissão de um raio- γ , este pode ser absorvido pelo ^{57}Fe próximo.

Átomos de ferro em diferentes ambientes ou com diferentes estados de oxidação, absorvem diferentes energias. Se o átomo de Fe tiver eletrões a criarem um campo magnético, então o espectro em vez de uma separação em quadrupolo vai apresentar uma separação em sexteto com separação de quadrupolo (QS) (Dyar, 2023).

2.8.2. Análise por Espetroscopia Mössbauer

Foi enviada para o Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares do Departamento de Engenharia e Ciências Nucleares do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa uma amostra de rocha total moída com granulometria de aproximadamente 125 μm , para ser analisada por espectroscopia Mössbauer.

2.9. Isótopos de $\delta^{18}\text{O}$

2.9.1. Análise Isotópica de $\delta^{18}\text{O}$

Foi enviada para o Serviço de Análises de Isótopos Estáveis da Universidade de Salamanca (Laboratório Nucleus) uma amostra de rocha total moída (Moncorvo_O18) para que fosse feita a análise de $\delta^{18}\text{O}$.

Através da seguinte equação é possível determinar o rácio de ^{16}O para ^{18}O :

Equação 1 - Rácio de Isótopos ^{18}O .

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right) * 1000 \text{ ‰}$$

Este rácio vai dar-nos uma indicação do ambiente em que se formou o minério.

A análise foi feita através de fluorinação por laser numa amostra representativa de rocha total moída. Para a fluorinação, faz-se reagir a amostra total com Trifluoreto de Cloro (Borthwick & Harmon, 1982) recorrendo a um laser de CO_2 SYNRAD, modelo J48-2W-6721 de 75 Watts de potência máxima, como fonte de energia (Sharp, 1990). O gás resultante da reação passa por vários filtros que permitem separar o resto dos reagentes e o excesso do flúor (bomba de mercúrio quente). O oxigénio obtido é então convertido em CO_2 através de uma reação com uma barra de grafite quente (Clayton & Mayeda, 1963), no interior de uma resistência de platina, e este CO_2 é depois analisado por um espectrómetro de massa de entrada dupla VG-Isotech SIRA-II. Análises repetidas de padrões internos e externos mostraram uma reprodutibilidade melhor que 0,2‰ (1 σ). Os espectrómetros são calibrados com o standard internacional NBS-28 e standards internos do próprio laboratório.

2.10. Suscetibilidade Magnética (χ)

2.10.1. Conceitos teóricos sobre χ

A análise de suscetibilidade magnética consiste na aplicação de um campo (H) numa amostra. A relação entre H e a magnetização induzida naturalmente (M_i) pelo campo magnético terrestre, vai-nos dar a suscetibilidade magnética (χ_{ij}) da amostra através da equação (Tarling & Hrouda, 1993):

Equação 2 - Equação da Magnetização Induzida.

$$M_i = \chi_{ij} \cdot H$$

Os minerais podem ser, com base nas suas características magnéticas, divididos em quatro tipos diferentes de minerais (Lowrie, 2007; Nédélec & Bouchez, 2015), sendo estes:

- **Diamagnéticos** – Todos os minerais apresentam diamagnetismo. Quando é aplicado um campo sobre eles, a magnetização é antiparalela ao campo aplicado. Muitos dos minerais mais frequentes pertencem a esta classe, como por exemplo o quartzo e a calcite. A suscetibilidade destes minerais é fraca, reversível e negativa, na casa de 10^{-6} em unidades SI;
- **Paramagnéticos** – Os minerais desta classe têm eletrões não emparelhados e por isso, momento magnético diferente de zero. Quando um campo magnético é aplicado, os momentos magnéticos caóticos alinham-se com o campo aplicado e a sua magnetização é paralela à direção do campo. Quando o campo é retirado, a magnetização desaparece. À temperatura ambiente, estes minerais têm suscetibilidades geralmente na casa dos 10^{-5} a 10^{-4} ;
- **Antiferromagnéticos** – Estes minerais são marcados pela troca de eletrões por parte dos iões metálicos através da “nuvem” de eletrões dos iões oxigénio. Esta troca dá origem a direções antiparalelas de momentos magnéticos adjacentes dando origem a suscetibilidade fraca e positiva. Quando acima da temperatura de Néel, estes minerais têm comportamento paramagnético;
- **Ferromagnéticos s.l.** – Ao contrário dos minerais diamagnéticos e paramagnéticos, que têm interações entre momentos magnéticos individuais nulos ou negligenciáveis, os minerais ferromagnéticos têm os átomos metálicos perto o suficiente uns dos outros para que ocorra troca de eletrões entre eles.

Esta troca gera campos que se alinham paralelamente com os momentos atômicos e produzem assim magnetização espontânea. Estes minerais retêm alguma da magnetização que lhes é aplicada, magnetização remanescente. Dentro dos minerais ferromagnéticos podem ainda ser divididos três grupos:

- **Ferromagnéticos s.s.** – Estes minerais têm suscetibilidades elevadas à temperatura ambiente e um campo magnético baixo;
- **Ferromagnéticos Parasíticos (“Canted Antiferromagnetic”)** – Quando minerais antiferromagnéticos têm defeitos, impurezas ou espaços vazios, alguns dos momentos antiparalelos ficam desemparelhados. Disto pode surgir um “momento defeituoso”. Estes minerais podem também ganhar magnetização se os momentos não forem exatamente antiparalelos, ou seja, se tiverem uma pequena diferença angular. Os minerais desta classe apresentam as características comuns de um mineral ferromagnético s.s. A hematite é um dos minerais deste grupo;
- **Ferrimagnéticos** – Quando sub-níveis diferentes da rede cristalográfica de um mineral têm magnetizações antiparalelas e diferentes, o resultado é uma magnetização espontânea chamada ferrimagnetismo. Os minerais com esta propriedade (chamados ferrites) mostram histerese magnética e magnetização remanescente quando removidos de um campo magnético. O mineral mais importante deste grupo é a magnetite;

2.10.2. Análise de χ

Para o estudo da χ foram analisados os setes cubos de 0,5 g anteriormente preparados (Cubos 1, 2, 5, MM1, MM2, B1 e B2) com equipamento KLY-4S Kappabridge da Agico (Czech Republic) (Figura 19), do Instituto de Ciências da Terra – Polo do Porto, localizado nas instalações do DGAOT/FCUP, através do software SUMEAN.

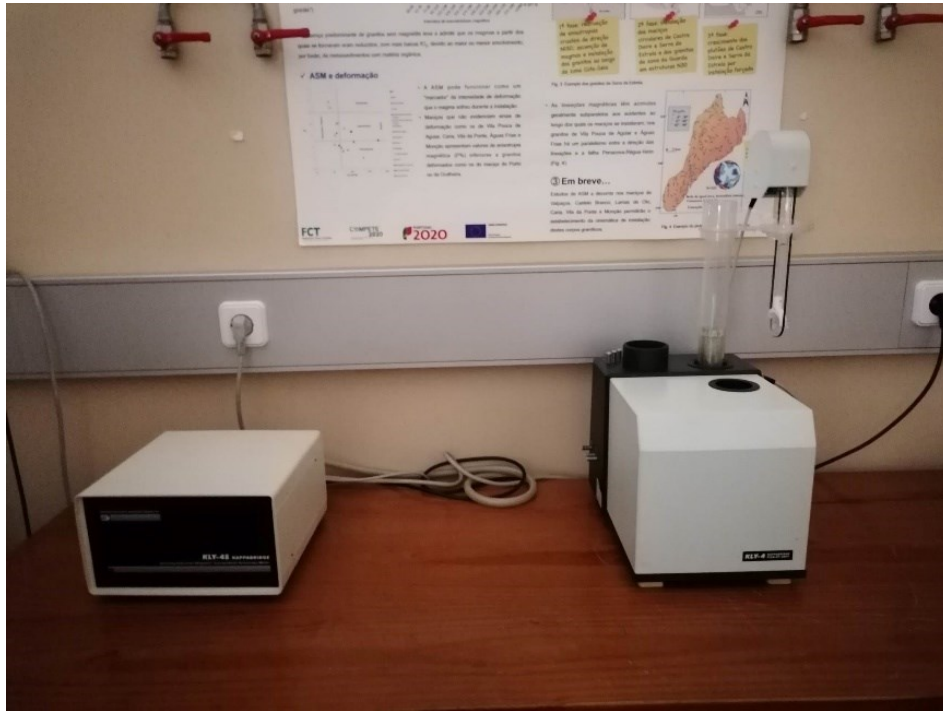


Figura 19 – Equipamento KLY-4S Kappabridge utilizado nas análises.

Foram feitas quatro medições em cada amostra para depois se calcular a média dos valores obtidos, tornando-os mais fidedignos e permitindo discernir quaisquer variabilidades que pudessem ser obtidas.

O material analisado foi devidamente pesado, de modo a obter-se o valor da suscetibilidade magnética por volume.

Com esta técnica pôde obter-se a suscetibilidade magnética da amostra.

2.11. Suscetibilidade Dependente da Frequência ($\chi_f D$)

2.11.1. Conceitos teóricos da $\chi_f D$

A $\chi_f D$ é um indicador da presença de grãos ferrimagnéticos. Com esta técnica é possível identificar e determinar a concentração de grãos superparamagnéticos (SP) (Tabela 1) na amostra, que são caracterizados por terem uma dimensão inferior a 0,03 μm , através da aplicação alternada de dois campos magnéticos diferentes, um de alta frequência e outro de baixa frequência. Amostras com partículas SP dão valores de suscetibilidade ligeiramente mais baixos quando medidos sob altas frequências. Por outro lado, amostras onde estas partículas estão ausentes têm valores de suscetibilidade magnética idênticos tanto em alta como em baixa frequência (Dearing et al., 1996; Cruz, 2020). A razão M_{rs}/χ é outro indicador do tamanho do grão de cristais ferrimagnéticos (Thompson & Oldfield, 1986; Sandgren & Thompson, 1990).

- Tabela 1 - Valores de $\chi_f D\%$ para obtenção de uma estimativa da concentração de grãos SP e respetivos significados (Dearing et al., 1996).

Designação	Valor	Significado
$\chi_f D\%$ baixo	<2,0	Teoricamente, há inexistência ou quantidade <10% de grãos SP.
$\chi_f D\%$ médio	2,0 – 10,0	Mistura de grãos SP e grãos não SP mais grosseiros ou grãos SP <0,005 μm .
$\chi_f D\%$ alto	10,0 – 14,0	Teoricamente, todos os grãos são SP ou têm quantidade >75%.
$\chi_f D\%$ muito alto	>10,0	Valores raros, medições erradas, anisotropia, amostra fraca ou contaminação.

2.11.2. Análise por $\chi_f D\%$

Para se fazer o estudo da $\chi_f D$ foram analisadas as mesmas amostras que se usaram para estudar a χ , que tinham uma face marcada de modo que as amostras estivessem sempre na mesma orientação e posição durante as diferentes medições. Utilizou-se o equipamento Bartington MS2 System (Figura 20), do Laboratório de Paleomagnetismo do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra (DCT/UC). O equipamento induz sobre as amostras campos magnéticos com diferentes frequências, uma baixa e uma alta.

Foram executadas três medições com o equipamento a emitir baixas frequências (χ_{lf} = 0,46 kHz) para cada cubo, mudando depois para o modo de altas frequências (χ_{hf} = 46,0 kHz), para se fazerem também três medições de cada frequência por cubo.

Comparando os resultados das diferentes frequências foi possível perceber que as amostras eram portadoras de grãos ferrimagnéticos, quantificar a presença de grãos superparamagnéticos nas amostras e ter uma ideia do tamanho dos grãos dos minerais ferrimagnéticos.



- Figura 20 – Equipamento Bartington MS2 System usado para as análises de $\chi_f D$.

2.12. Magnetização Remanescente Isotérmica (MRI) e Teste de Cisowski

2.12.1. Conceitos teóricos de MRI

A MRI trata-se da magnetização remanescente de uma amostra que foi exposta a um campo magnético à temperatura ambiente. Esta técnica é importante para estimar a coercividade característica dos minerais ferromagnéticos (Butler, 1992).

As curvas de aquisição de MRI podem ser representadas por uma função Log-Gauss do tipo cumulativo (LGC) (Robertson & France, 1994; Kruiver et al., 2001). A decomposição da curva MRI em diferentes curvas LGC, que são função da MRI de saturação, da coercividade média e do índice de dispersão, permite a identificação dos minerais ferromagnéticos presentes, assim como obter a sua concentração relativa (Sant'Ovaia et al., 2014). Este processo é feito através de dois métodos estatísticos desenvolvidos por Kruiver et al (2001) e Maxbauer et al (2016).

Do tratamento das curvas obtidas consegue-se determinar vários parâmetros utilizados para caracterizar as diferentes componentes magnéticas das amostras. Cada componente é caracterizada pelo parâmetro SIRM, correspondente ao valor de saturação da MRI, pelo parâmetro B_h , que corresponde à coercividade média da componente, pelo parâmetro $B_{1/2}$ (mT), valor do campo a que metade do SIRM é atingido, e pelo DP, que corresponde ao parâmetro de dispersão. O SIRM tem normalmente uma correlação direta com a quantidade de minerais magnéticos e o DP dá-nos informação sobre a distribuição do tamanho dos grãos magnéticos. O parâmetro S-ratio 300 varia de 0 a 1 e indica a contribuição relativa de uma componente de baixa coercividade (i.e., magnetite) versus uma componente de alta coercividade (i.e., hematite).

2.12.2. Conceitos teóricos do Teste de Cisowski

Com o teste de Cisowski é possível descobrir o grau de interação entre as partículas de magnetite monodomínio (SD), de dimensão inferior a $0,2 \mu\text{m}$ (Cisowski, 1981). Para o teste obtém-se uma curva de magnetização da amostra através da indução de um campo magnético até 100 mT e uma curva análoga de desmagnetização, sendo ambas as curvas projetadas juntas. A desmagnetização e a indução do campo magnético fazem-se sob o mesmo eixo da amostra, colocando a amostra sempre na mesma direção. Quando o ponto de interseção da curva de aquisição da MRI com a curva de desmagnetização da MRI (chamado parâmetro R) é 0,5 (Cisowski, 1981), significa que

não há interação entre partículas de magnetite SD. Caso o R esteja inferior a 0,5, então existe forte interação entre essas partículas.

2.12.3. Análise por MRI e Teste de Cisowski

Para complementar as análises de χ e $\chi_f D$, foi estudada a Magnetização Remanescente Isotérmica no cubo totalmente cheio anteriormente preparado (MMonc1) e feito o Teste de Cisowski num dos cubos de 0,5 g (cubo MM2). Após a utilização da MRI as amostras não puderam mais ser utilizadas para estudos magnéticos pois ficaram magnetizadas, sendo esta, por isso, a última análise de magnetismo que foi feita com cada amostra. Este estudo decorreu no Laboratório de Paleomagnetismo do DCT/UC.

A amostra foi inicialmente desmagnetizada até 100 mT usando um desmagnetizador de campo alternado (Molspin) tendo sido depois aplicado sob as amostras um campo contínuo de 1,2 T com um magnetizador IM-10 (ASC Scientific). A MRI foi medida usando um magnetómetro de tipo Spinner (JR-6A, Agico) (Figura 21).

Os resultados obtidos da MRI foram tratados com recurso à função “Cumulative Log-Gaussian” (CLG) através de um programa em Excel desenvolvido por Kruiver et al. (2001) e usando uma função “Skewed Generalized Function” (SGG) com recurso ao software MaxUnMix (Maxbauer et al., 2016) de modo a separar a contribuição de cada componente magnética.

Com esta técnica foi possível identificar os minerais ferromagnéticos com base nas suas coercividades.

O teste de Cisowski permitiu ainda, com recurso à MRI, determinar se nas amostras existem ou não interações magnéticas entre as diferentes partículas de magnetite.

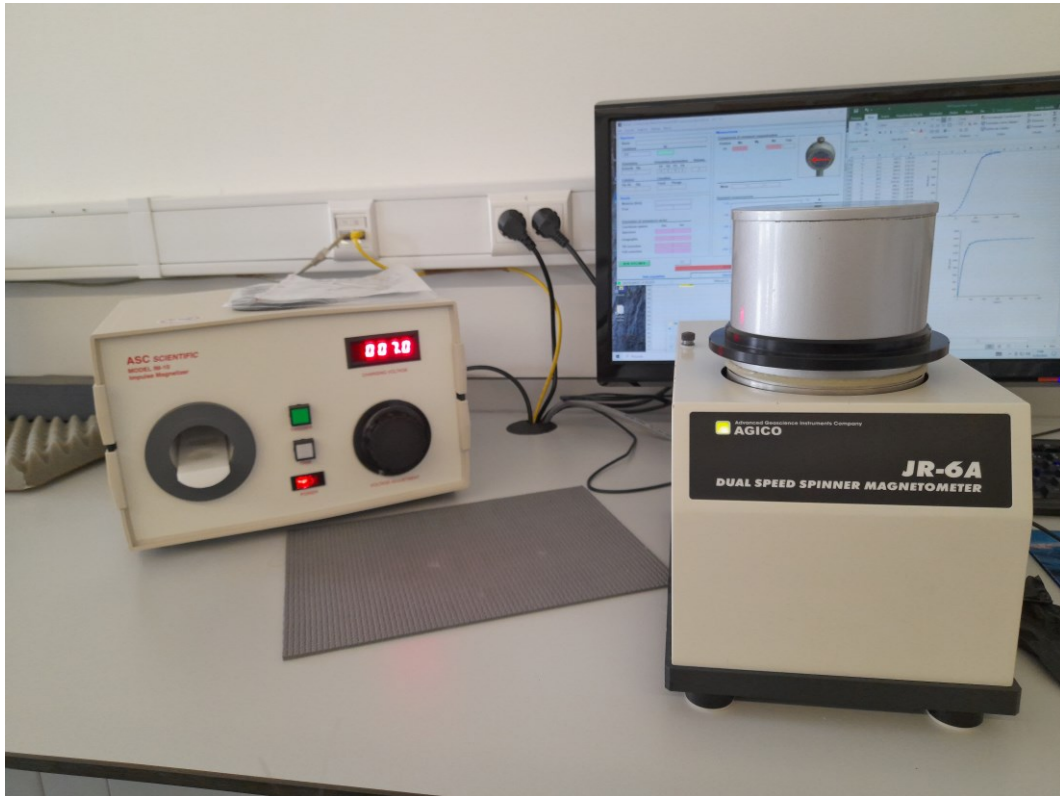


Figura 21 – Magnetómetro de tipo Spinner JR-6ª da Agico (direita) e magnetizador IM-10 da ASC Scientific (esquerda) do Laboratório de Paleomagnetismo do DCT/UC.

3. Resultados

3.1. Estudo Petrográfico e Metalográfico

3.1.1. Lâminas da Carvalhosa

O estudo petrográfico e metalográfico das lâminas MoM1 e MoM2 revelou que os minerais essenciais do minério de Moncorvo são o quartzo e a hematite. Verificaram-se também ocorrências comuns de mica branca e de fosfatos, como apatite e monazite, e raras de zircões e de magnetite (Figura 22; Figura 23).

3.1.2. Amostras de proveniência desconhecida

Nas lâminas Monc1, Monc2 e Monc3, estudadas com recurso a luz transmitida, foi possível identificar ocorrências comuns de quartzo, mica branca e fosfatos, principalmente apatite, com ocorrências raras de monazite, zircão e clorite (Figura 22-F; Figura 24).

Do estudo metalográfico dos blocos foi possível identificar a hematite como o mineral mais prevalente, com ocorrências comuns de goethite e raras de magnetite (Figura 23-A, B, E e F; Figura 25 e Figura 26,).

3.1.3. Conclusões gerais das amostras

Com a análise feita inferiu-se que:

- Nas lâminas delgadas foi possível identificar uma textura tendencialmente granoblástica;
- Todo quartzo encontrado apresenta extinção ondulante, tamanho médio entre 50 e 150 μm e tendência equigranular. Este varia entre anédrico a subédrico, apresentado também, ocasionalmente, indícios de recristalização dinâmica (Figura 22; Figura 24);
- A hematite ocorre principalmente em grãos de tamanho muito variado, podendo ter entre 20 μm a quase 1000 μm (Figura 23-A, B, E e F; Figura 25-A). As hematites encontradas nas lâminas e nos blocos 630 e 632 tendem a ser de maior tamanho, podendo chegar aos 1000 μm , sendo raros os grãos com menos de 100 μm . Já nos blocos 432, 438 e 636 a maior parte dos grãos de hematite não tem mais do que 100 μm . De um modo geral, esta aparenta variar de

anédrica a subédrica, podendo ser encontrados esporadicamente grãos com forma euédrica hexagonal, típica da magnetite (Figura 26-A);

- Para além dos grãos de hematite, pode também ser encontrada specularite (Figura 25-A) e martite (Figura 26-A), tanto nas lâminas delgadas polidas como nos blocos. A specularite ocorre com comprimento médio de 80 μm ;
- A goethite ocorre dispersa pelos blocos, cortando a hematite e formando estruturas lineares (Figura 23-F; Figura 26-B) ou massas não uniformes (Figura 26-B);
- A magnetite encontrada ocorre como núcleos preservados da alteração da magnetite para a hematite (martitização);
- A mica branca ocorre dispersa pelas amostras, em grãos principalmente de tamanho reduzido ($\sim 30 \mu\text{m}$) e associada ao quartzo (Figura 22-C e D; Figura 23-C e D; Figura 24-A e B). O tamanho reduzido da mica branca assemelha-se ao da sericite;
- Os fosfatos ocorrem dispersos pelas amostras, com as apatites a apresentarem uma aparência alterada (Figura 24-A);
- As monazites e os zircões ocorrem de modo semelhante, como grãos individuais com tamanho médio de 50 μm (Figura 22-A, B e F);
- A clorite foi o mineral menos encontrado nas lâminas e apareceu com hábito radial, direções de clivagem bem definidas e tamanho considerável ($>100 \mu\text{m}$) (Figura 24-A e B);

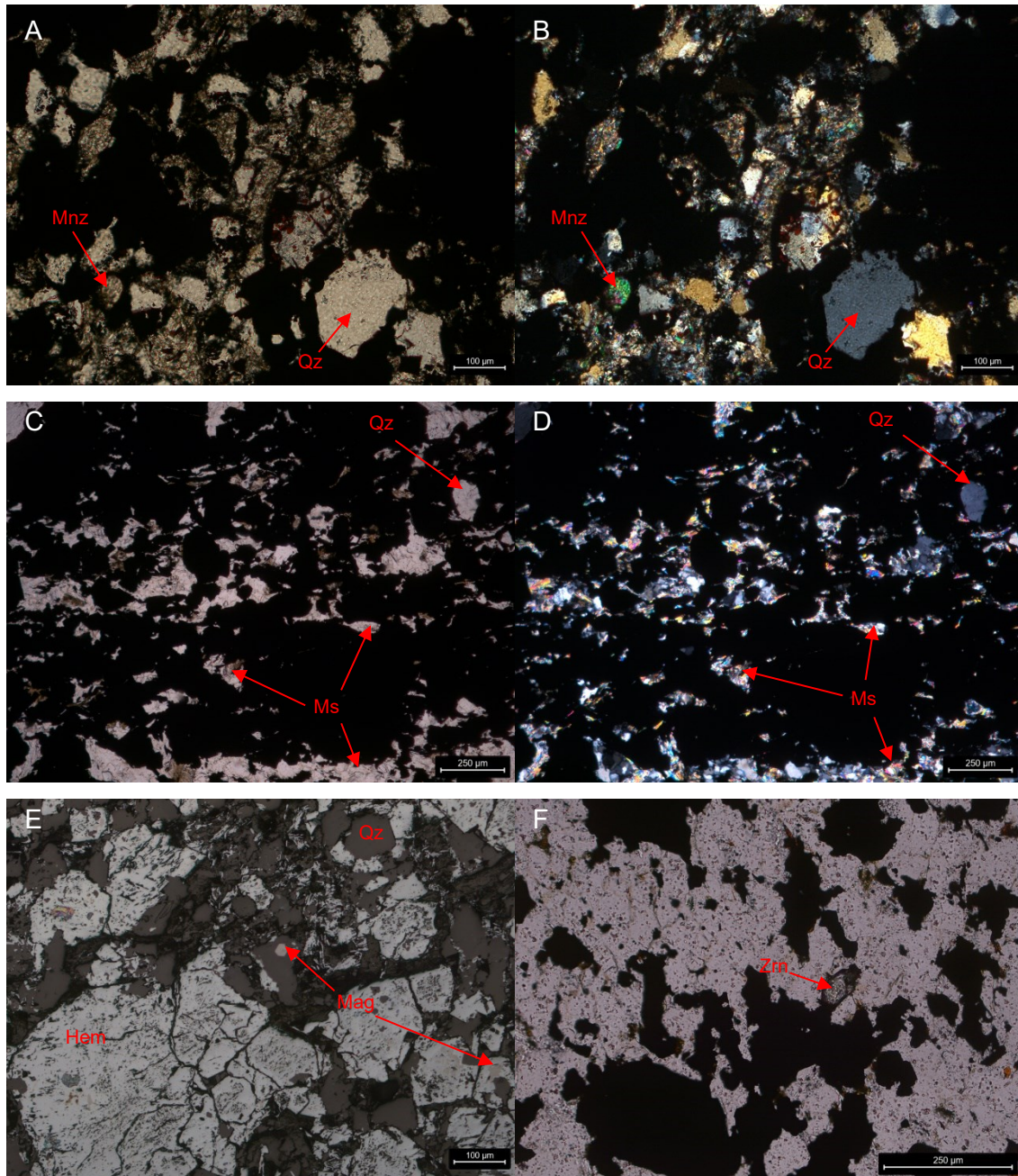


Figura 22 – Microfotografias petrográficas do minério. A, B e E correspondem à lâmina MoM1; C e D são da lâmina Monc2; F é da lâmina Monc1. A e B: Fosfatos, com tonalidade acastanhada, com hematite (opaca) quartzo e monazite, em Nicóis paralelos (//) e Nicóis cruzados (X), respetivamente; C e D: Mica branca(Ms) disseminada entre os grãos de hematite, em N// e em NX, respetivamente; E: Microfotografia metalográfica da lâmina MoM1. Pode ver-se o carácter maioritariamente hematítico do minério; F: Microfotografia da lâmina Monc1. Zircão, possivelmente detrítico, com quartzo e hematite à volta.

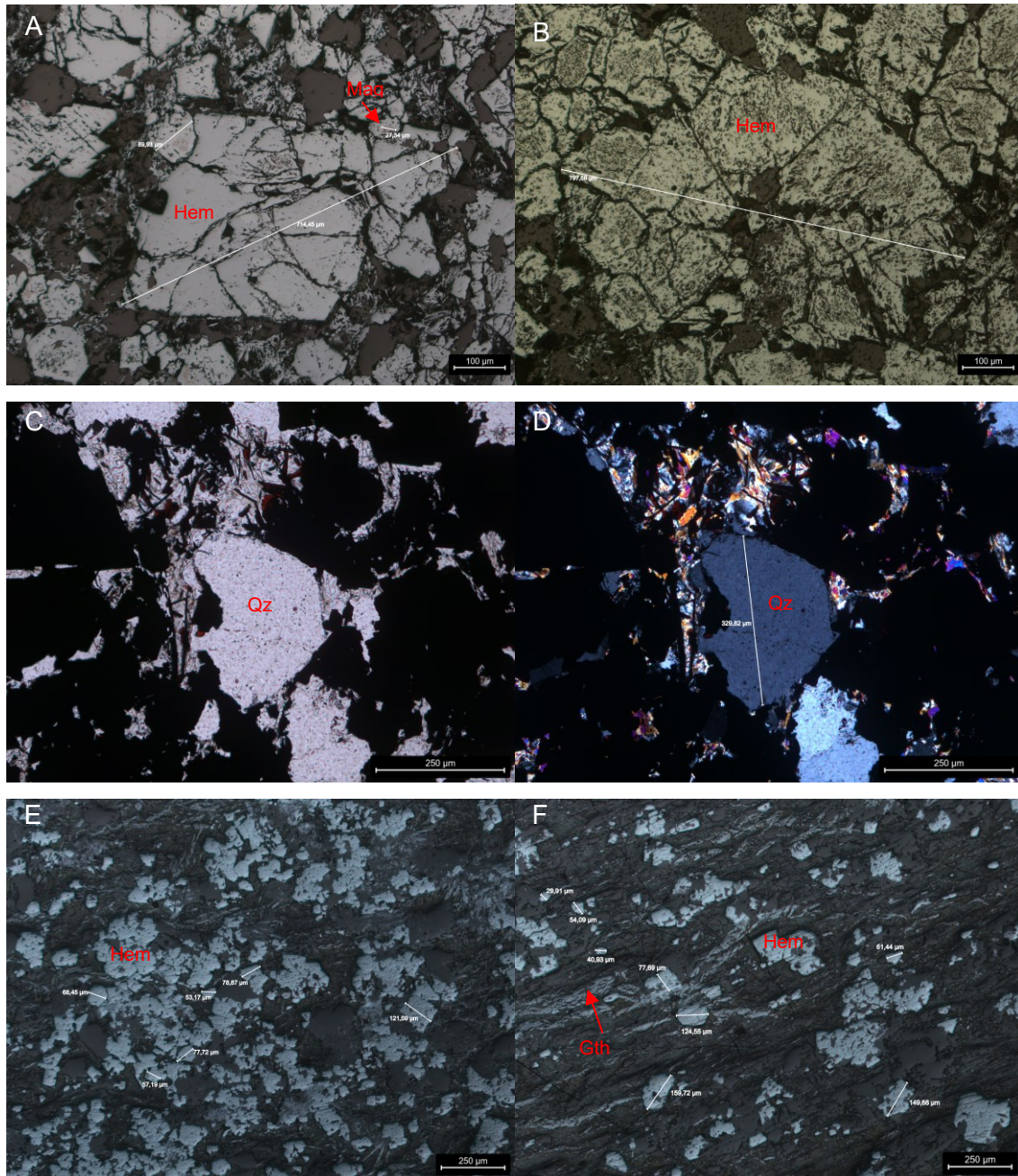


Figura 23 - Microfotografias do tamanho de grãos de diferentes minerais encontrados nas amostras. A e B: Hematite da lâmina MoM1, em N//; C e D: Grão de quartzo da lâmina MoM2 em N// e NX, respetivamente; E e F: Hematite e goethite do bloco 432, em N//.

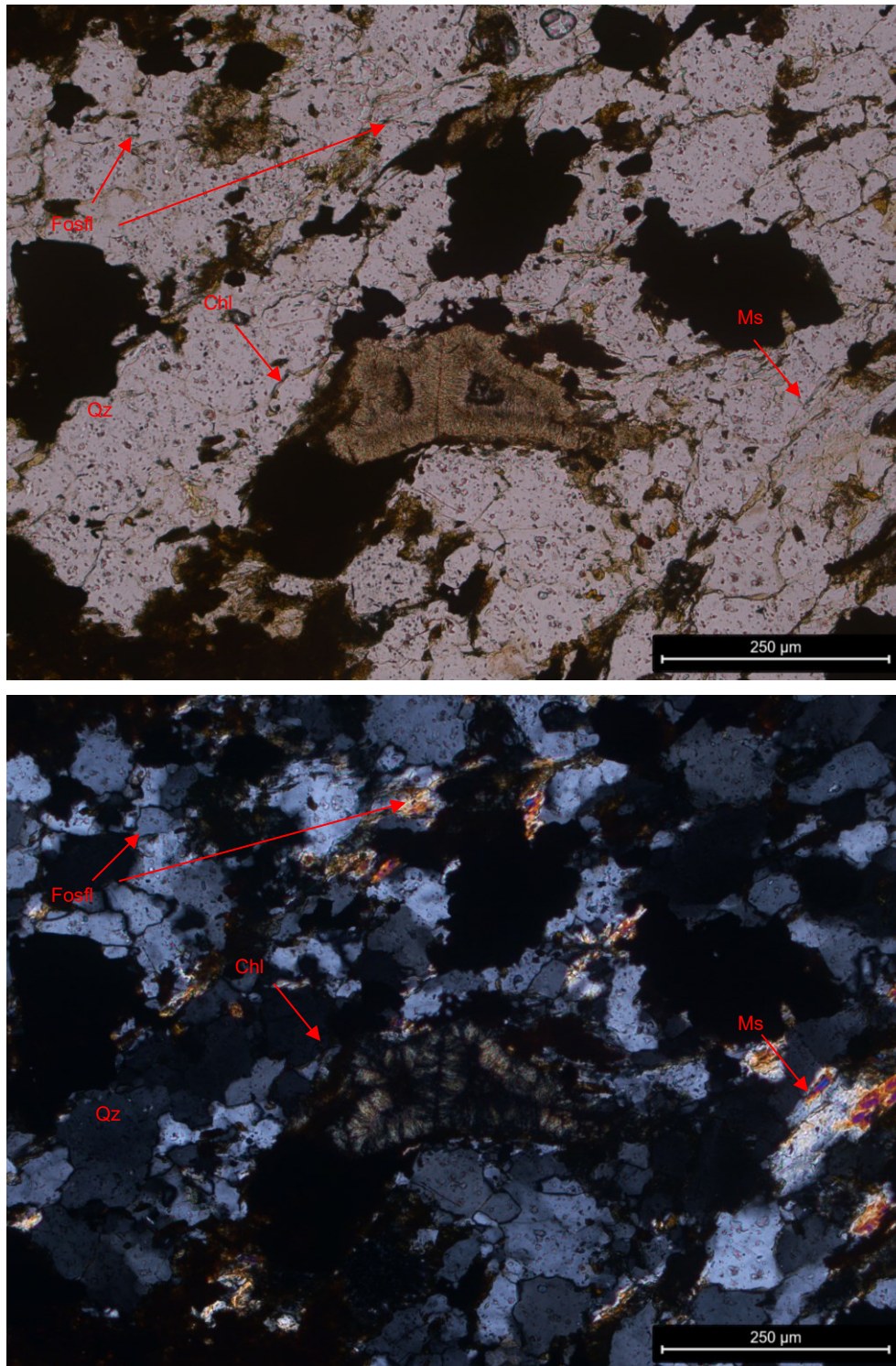


Figura 24 – A e B: Microfotografias da lâmina Monc3 em N// e NX, respetivamente. Pode ver-se clorite (Chl) castanha com hábito radial e direção de clivagem bem definida. É também possível ver quartzo com recristalização dinâmica e fosfatos “sujos”.

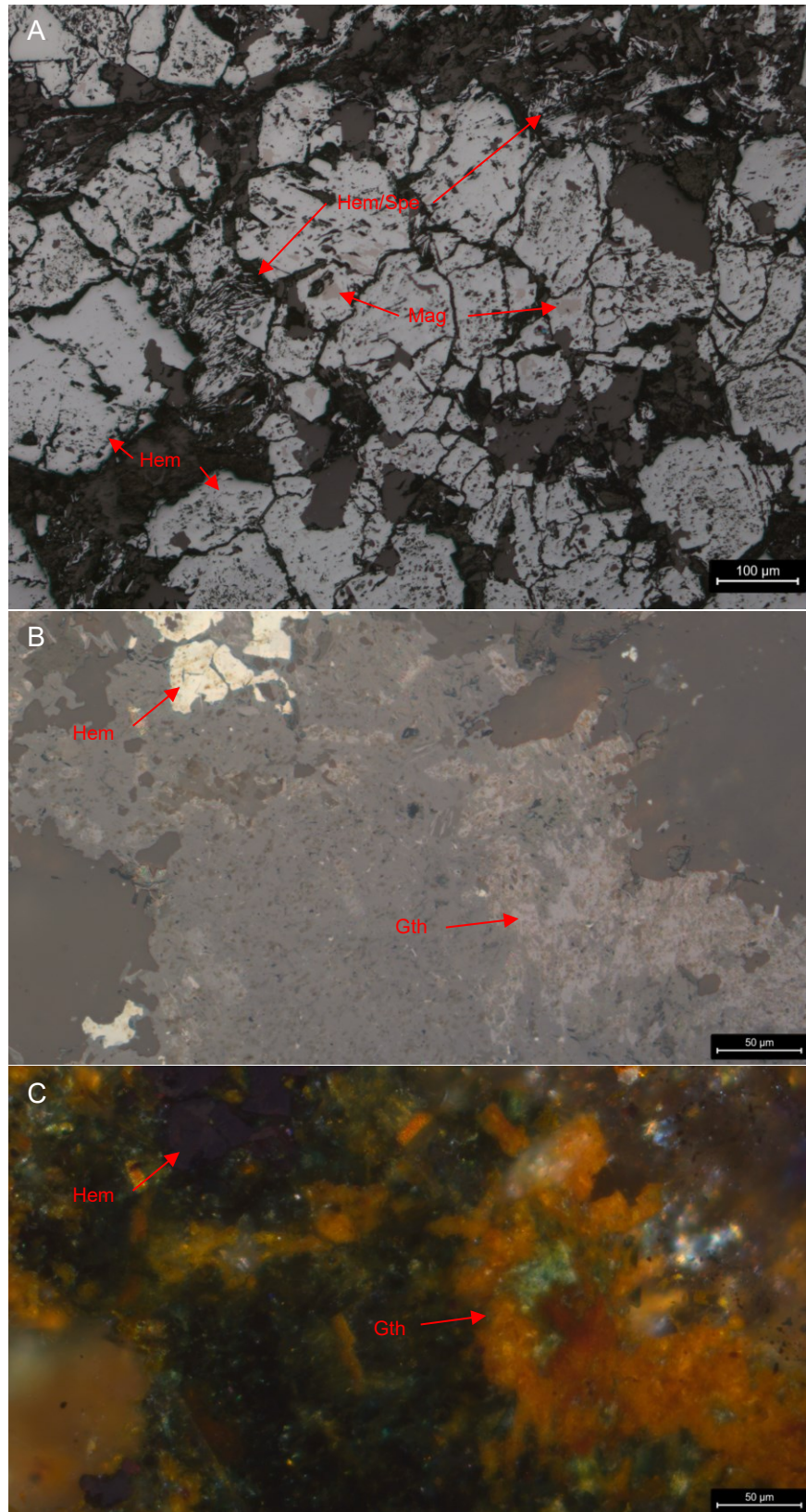


Figura 25 – Microfotografias metalográficas. A: Hematite, especularite (Spe) e Magnetite da lâmina MoM1; B e C: Hematite e goethite do bloco 438, em N// e NX, respetivamente. É possível ver as reflexões internas típicas da goethite (Gth), que está muito presente no bloco.

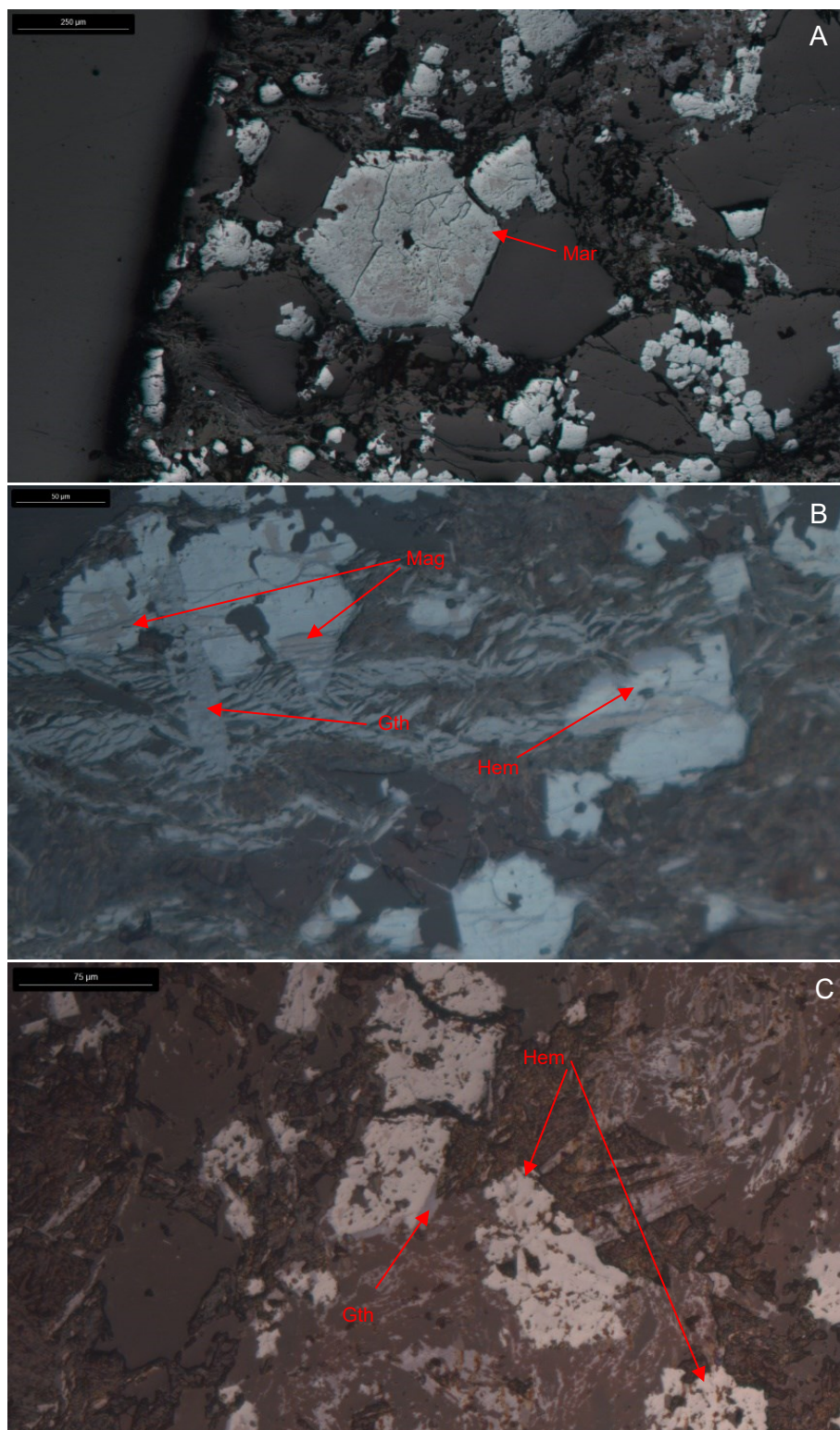


Figura 26 – A: Microfotografia do bloco 438. No centro pode ver-se um grão de hematite com evidências de martitização, ainda com alguma magnetite; B: Microfotografia do bloco 432. É possível ver-se a hematite a ser “cortada” pela goethite que é posterior; C: Microfotografia do bloco 636. Pode ver-se o carácter maioritariamente hematítico do minério, com alguma goethite a ocorrer à volta e quase sem magnetite (acastanhada nos grãos de hematite).

3.1.4. Resultados de MEV-EDE

Com recurso a MEV-EDE foi analisado o bloco 438 em duas zonas diferentes, recorrendo ao modo eletrões retrodifundidos (ER) e espectroscopia de dispersão de energia (EDE) (Figura 27). Com esta análise foi possível detetar a presença de vários minerais, cuja identificação não tinha sido possível fazer com recurso a algumas das outras técnicas.

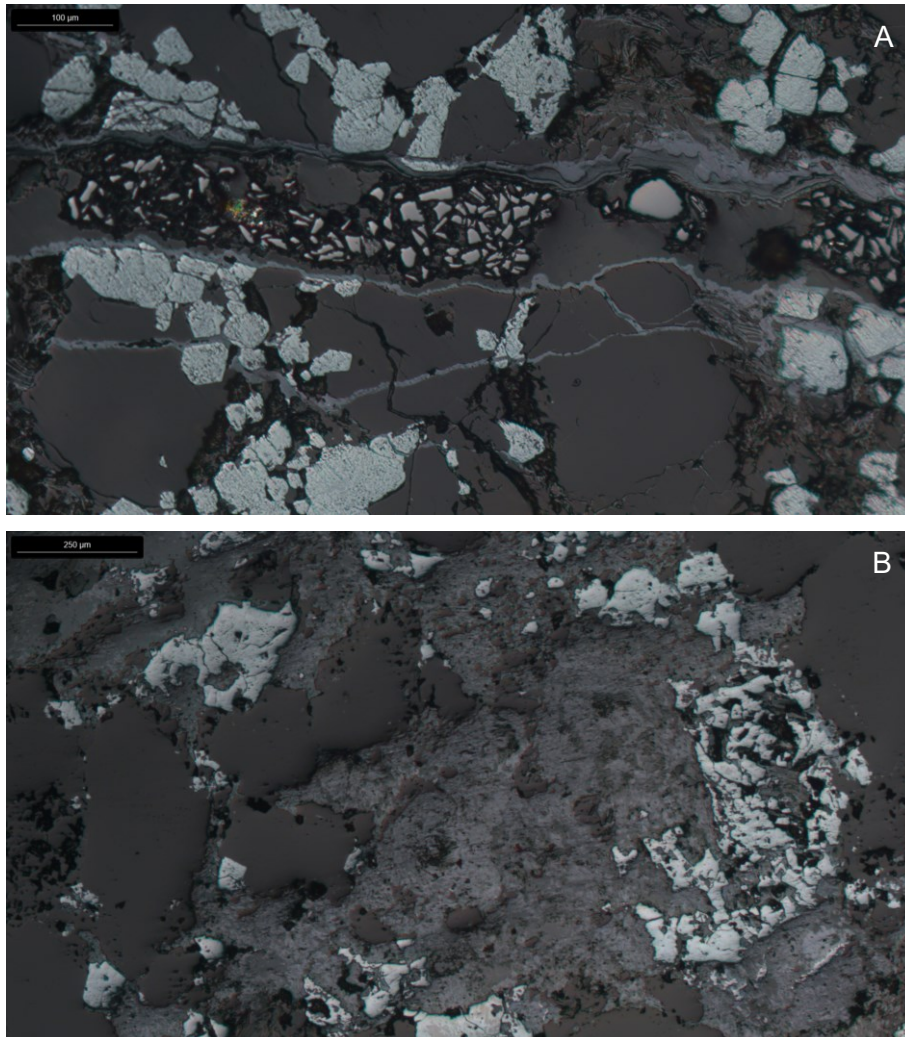


Figura 27 – Microfotografias das zonas analisadas com recurso a MEV-EDE; A: Zona 1; B: Zona 2.

Na zona 1 foram analisados quatro pontos: Z1, Z2, Z3 e Z4 (Figura 28). Z1 e Z4 foram identificados como sendo goethite (Figura 29); Z2 foi identificado como sendo óxido de ferro, que petrograficamente se viu ser hematite (Figura 30); Z3 não foi identificado com precisão, sendo um possível hidróxido de ferro (Figura 31).

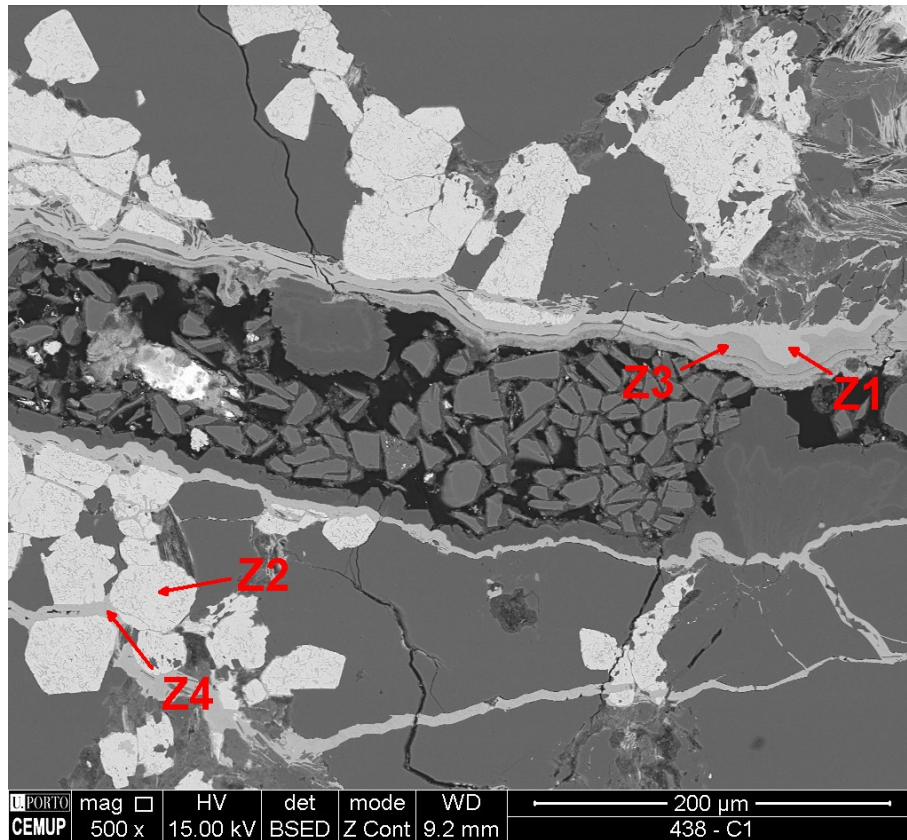


Figura 28 – Imagem ER da zona 1 com os pontos analisados.

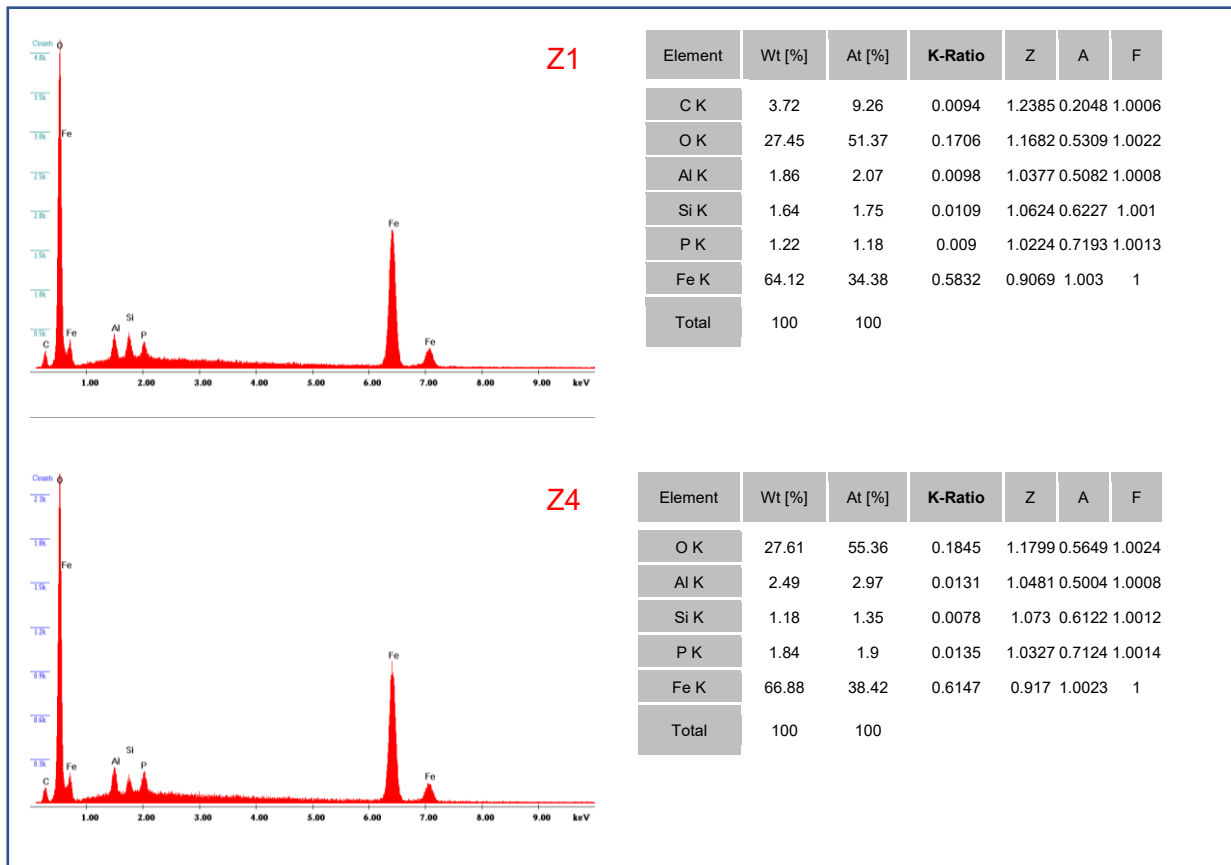


Figura 29 – Espectros de dispersão de energia (esquerda) dos pontos Z1 e Z4 da zona 1, correspondentes a um possível Hidróxido de Fe com impurezas de Al, P e Si. Tabelas (direita) com os elementos dos respetivos espectros.

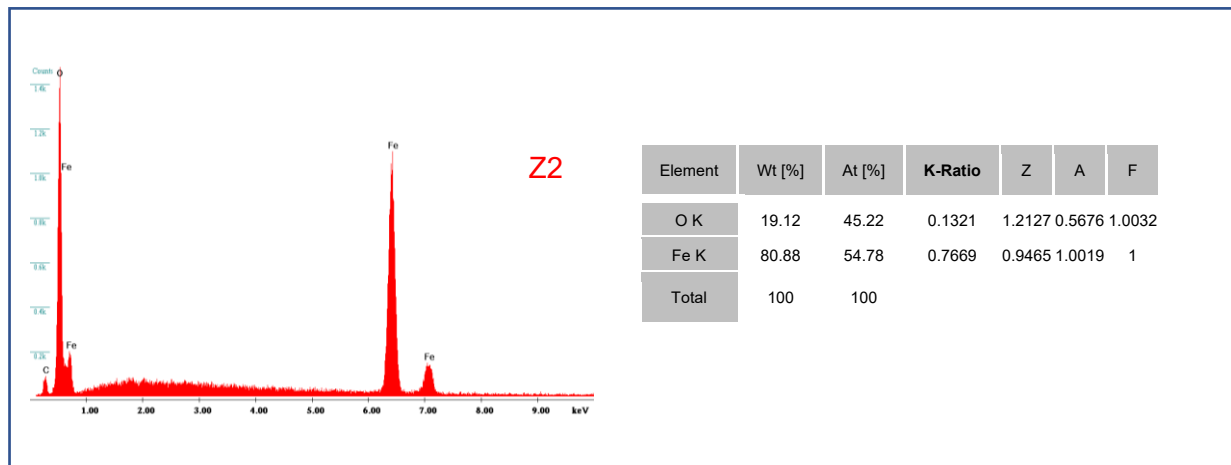


Figura 30 – Espectro de dispersão de energia (esquerda) do ponto Z2 da zona 1, correspondente a um Óxido de Fe. Tabela (direita) com os elementos do respetivo espectro.

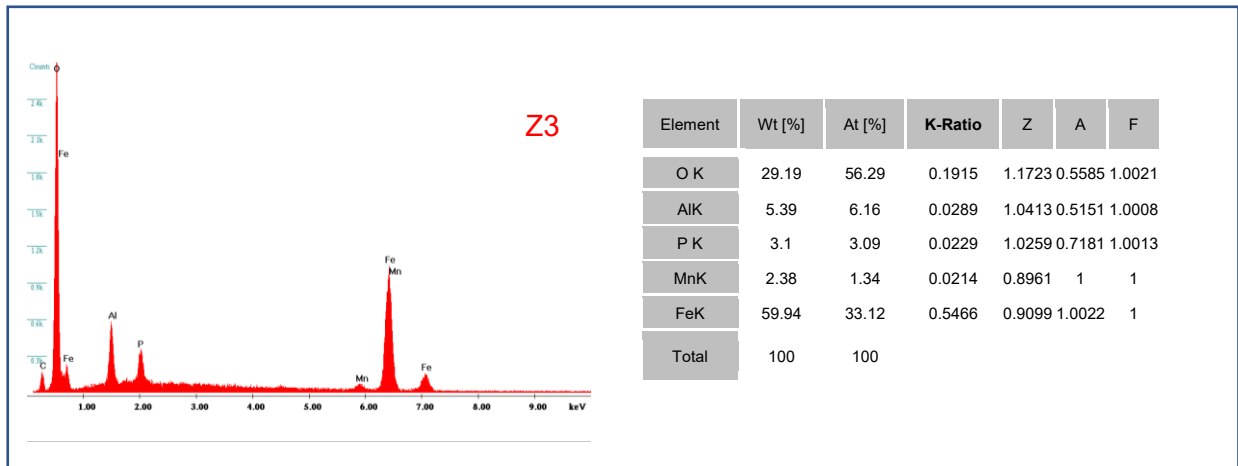


Figura 31 – Espectro de dispersão de energia (esquerda) do ponto Z3 da zona 1, correspondente a um possível Óxido de Fe. Tabela (direita) com os elementos do respetivo espectro.

Na zona 2 também foram analisados quatro pontos: Z1, Z2; Z3 e Z4 (Figura 32). Z1 e Z3 foram identificadas como fosfatos de Fe com Na, Al e Ca (Figura 33); Z2 foi identificado como sendo um hidróxido de Fe com Al, P; Ti e Si (Figura 34); Z4 foi identificada como sendo um óxido de Fe com Si e Al (Figura 35).

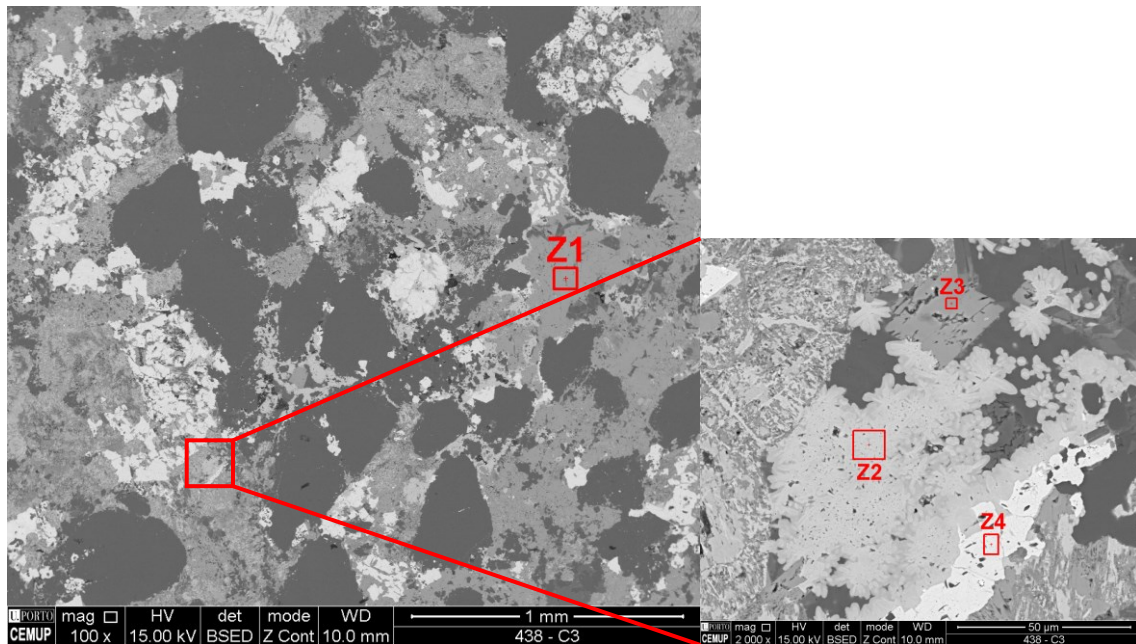


Figura 32 – Imagem ER da zona 2 com os pontos analisados.

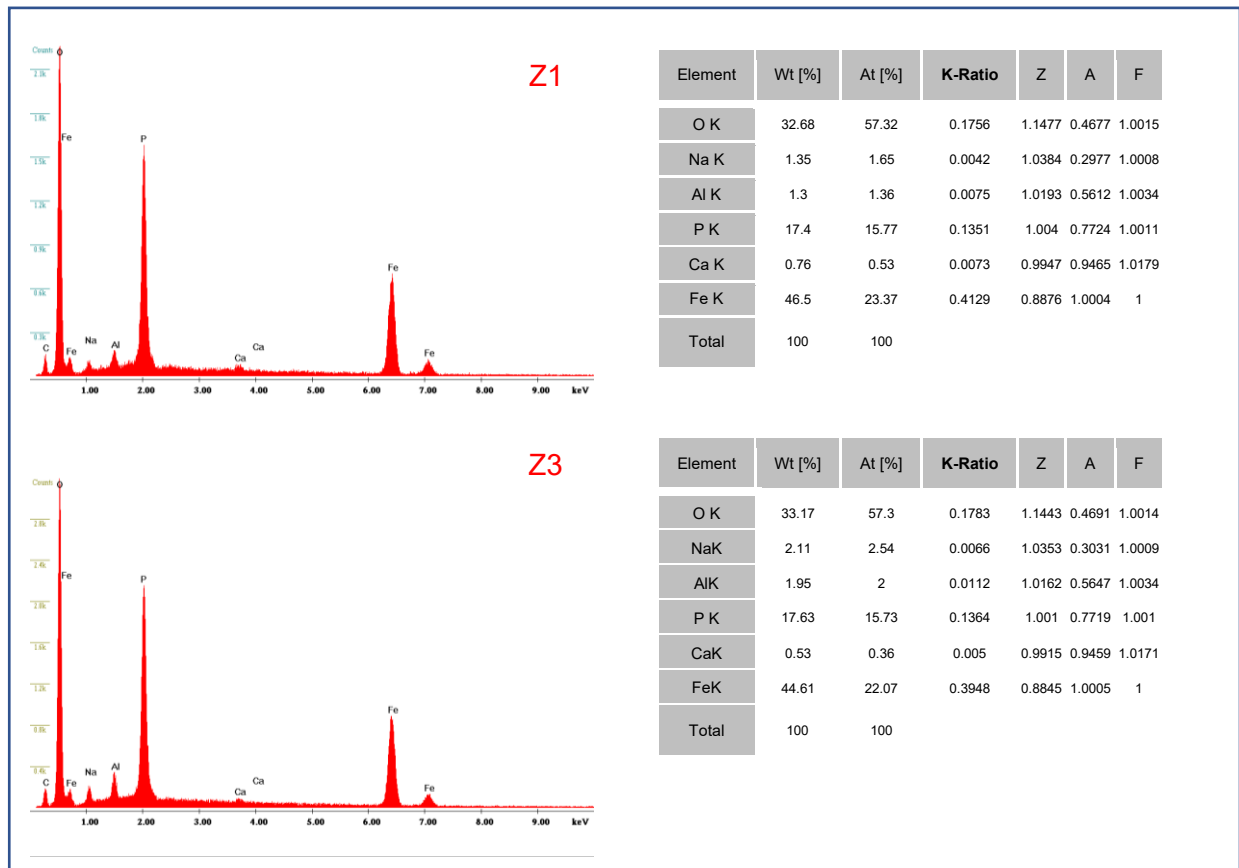


Figura 33 – Espetros de dispersão de energia (esquerda) dos pontos Z1 e Z3 da zona 2, correspondentes a um Fosfato de Fe com Na, Al e Ca. Tabelas (direita) com os elementos dos respectivos espetros.

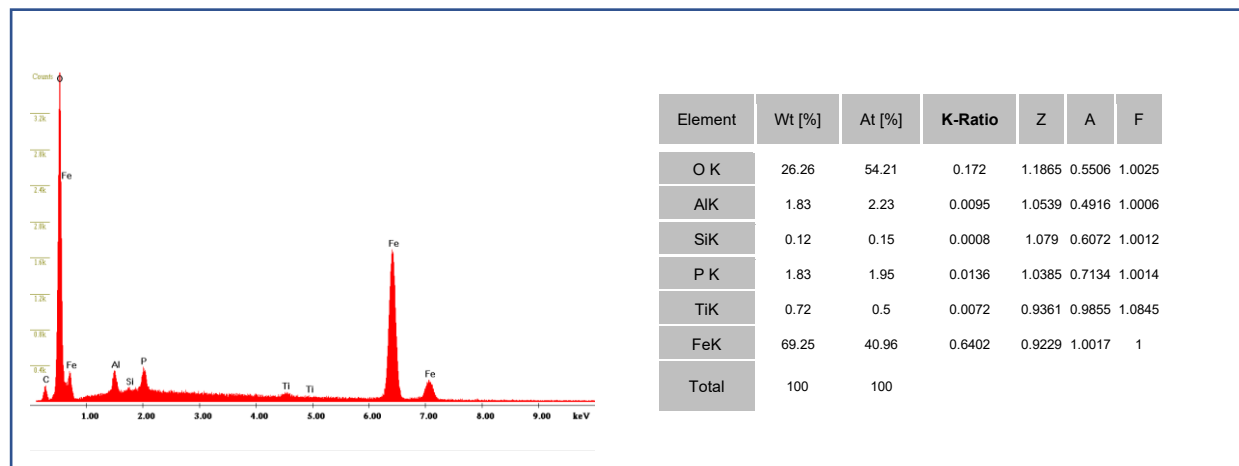


Figura 34 – Espetro de dispersão de energia (esquerda) do ponto Z2 da zona 2, correspondente a um possível Hidróxido de Fe com P, Al, Ti e Si. Tabela (direita) com os elementos dos respectivos espetros.

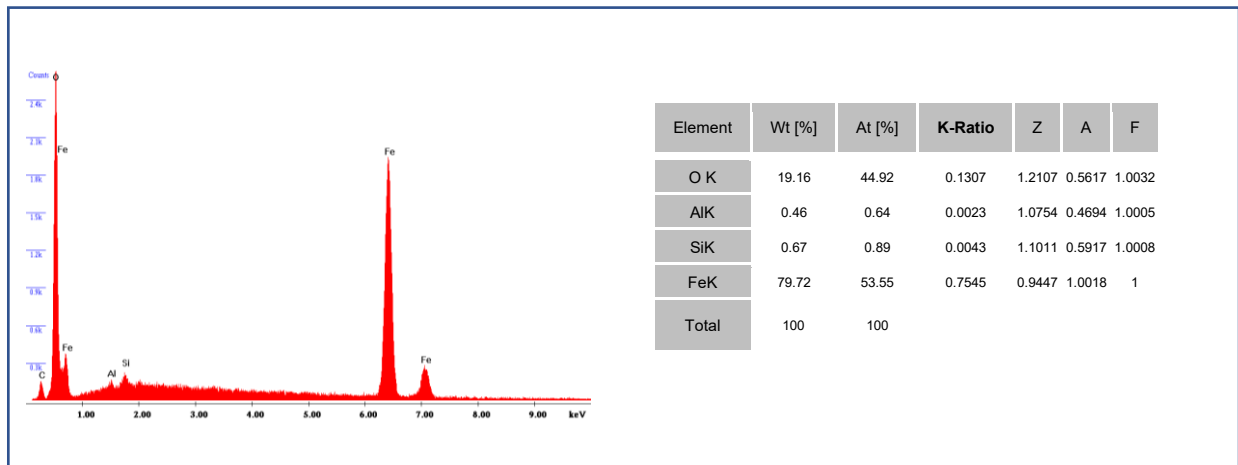


Figura 35 – Espectro de dispersão de energia (esquerda) do ponto Z4 da zona 2, correspondente a um Óxido de Fe (Hematite) com Al e Si como impurezas. Tabela (direita) com os elementos dos respetivos espectros.

3.1.5. Resultados de espectroscopia Micro-Raman

Recorreu-se ainda à espectroscopia micro-Raman para tentar identificar alguns dos minerais presentes nas amostras. Dos minerais analisados foi possível obter o seguinte espectro (Figura 36) que foi comparado com espectros da base de dados RRUFF (Lafuente et al., 2015).

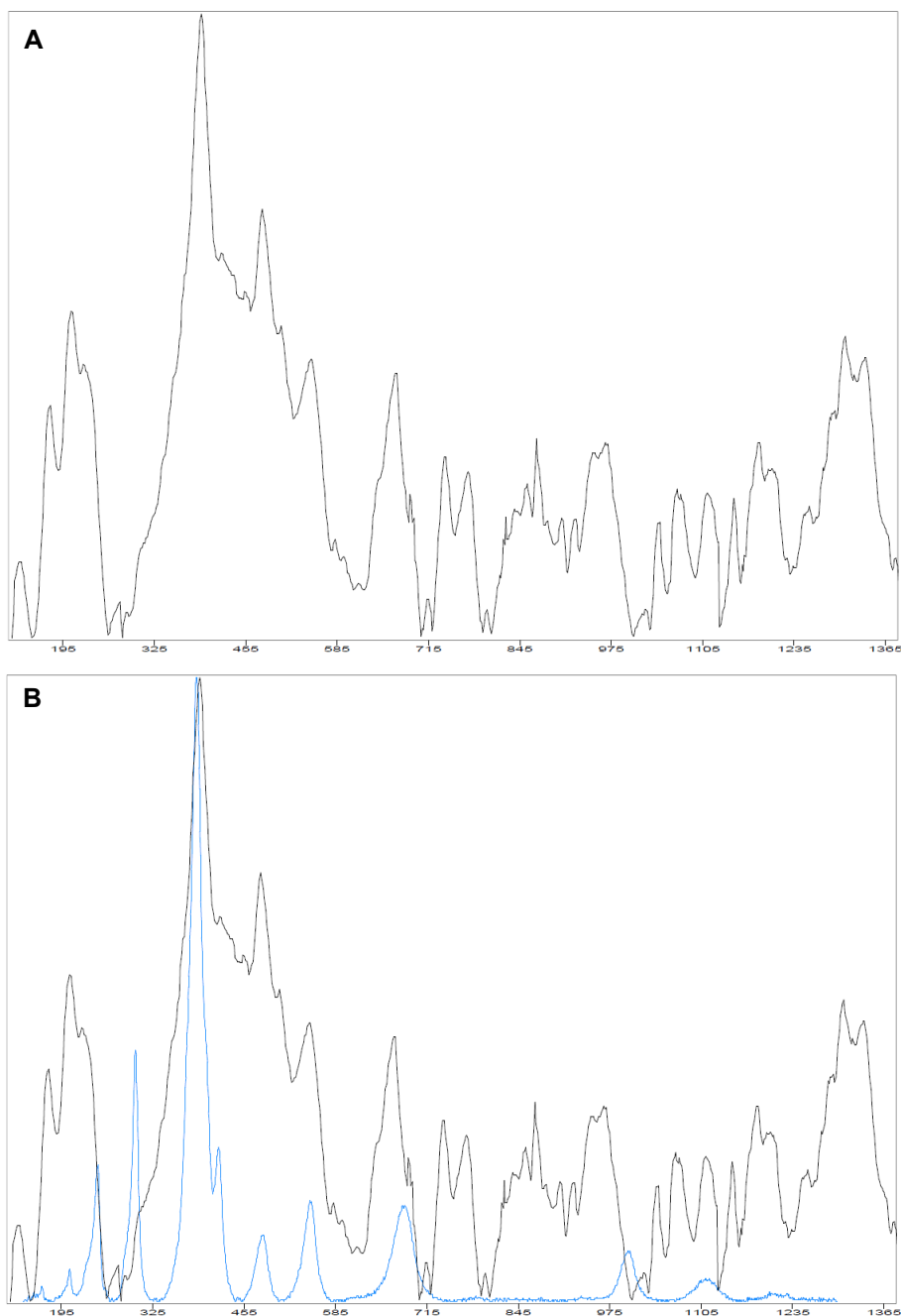


Figura 36 – A: Espectro obtido para a goethite recorrendo ao espectrómetro Raman; B: Comparação entre o espectro obtido (preto) e um espectro de goethite retirado da base de dados RRUFF. Ambos os espectros têm a escala vertical com unidades arbitrárias.

3.1.6. Discussões resultantes dos estudos petrográficos

Graças ao estudo petrográfico conseguiu-se definir o carácter maioritariamente hematítico do minério. Esta inferência é corroborada pelas outras análises efetuadas sobre o minério.

Os minerais essenciais do minério são quartzo e hematite, podendo ser encontrada goethite, fosfatos e mica branca em quantidades consideráveis e ainda magnetite e zircões em quantidades reduzidas. Porém, nas lâminas da Carvalhosa não se verificou ocorrência de goethite.

O minério apresenta uma textura granoblástica, com grãos de hematite inequigranulares e de tamanho superior aos dos restantes minerais das amostras, tendo valores médios de 400 μm . O quartzo aparece maioritariamente com tamanhos de 40 μm a 150 μm , podendo ter por vezes 500 μm . Este apresenta extinção ondulante e evidências de recristalização dinâmica. Já a mica branca e os fosfatos aparecem com tamanhos reduzidos, tendo tamanhos médios de 20 a 50 μm . A mica branca ocorre em grãos equigranulares. Devido à sua aparência e tamanho reduzido, a mica branca parece ser sericite.

A goethite aparece por vezes a cortar a hematite, atestando ao seu caráter posterior, possivelmente derivada da alteração de outros minerais, como verificado por d'Orey (1999).

Foi ainda possível encontrar clorite castanha, apesar de em quantidades mesmo muito reduzidas. Esta apresentava hábito e clivagem bem definidos, cores de interferência elevadas e tamanho considerável, entre 100 e 150 μm .

Com o MEV-EDE é ainda possível verificar composição química semi-quantitativa de alguns minerais, bem com a existência de outros cuja identificação se provou difícil de fazer, sendo talvez um bom ponto para continuar este estudo no futuro. As goethites analisadas apresentaram pequenas impurezas de Ti e P.

3.2. Estudo de Difração de Raios-X

3.2.1. Resultados de DRX

A análise do espectro obtido através de DRX (difratograma) (Figura 37) confirmou que o minério é maioritariamente hematítico e apresenta quartzo associado, contendo também pequenas quantidades de apatite e moscovite. O refinamento do difratograma permitiu a quantificação das diferentes fases mineralógicas presentes no minério de ferro: aproximadamente 49% de quartzo, 23% de hematite, 11% de moscovite e 2,6% de apatite (Tabela 2).

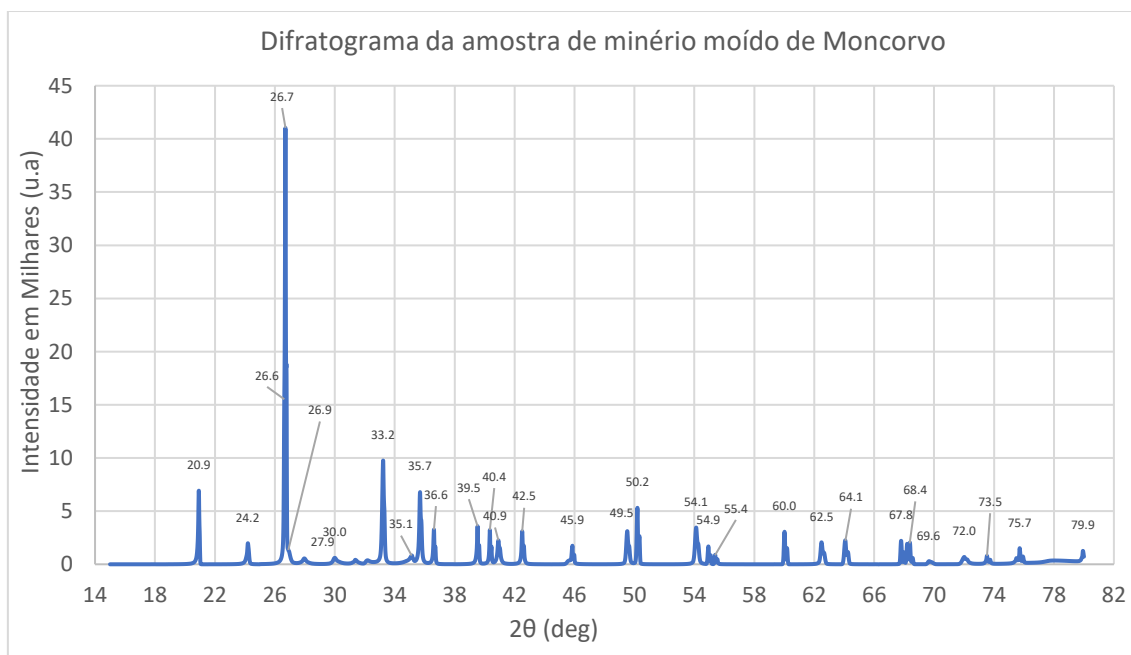


Figura 37 – Difratograma obtido para o minério de ferro de Moncorvo. Em cima de cada pico está o valor de 2θ a que o mesmo foi obtido.

Tabela 2 – Minerais detetados na amostra de minério com recurso ao software PDXL 2.

Mineral	Granada	Biotite	Rútilo	Quartzo	Apatite	Magnetite	Albite	Hematite	Moscovite	Total
Quantidade %	4	0,6	1,8	49	2,6	0,3	6,4	23	11	98,7

Deste modo foi possível, quantificar as espécies minerais presentes nas amostras, sendo, no entanto, preciso ter cuidado e espírito crítico quanto aos resultados obtidos, sendo estes importantes para fazer um estudo comparativo com o que foi observado com recurso à petrografia.

3.2.2. Discussão sobre DRX

Com DRX foi possível estimar que a hematite será no mínimo 25% da amostra o que já tinha sido evidenciado através do estudo petrográfico. É de notar que as percentagens minerais obtidas por DRX não correspondem ao que foi visto petrograficamente, uma vez que não encontramos albite, granada ou biotite.

3.3. Resultados de FRX

As amostras foram estudadas recorrendo a três modos de análise analítica distintos. O modo LE permitiu analisar elementos de número atómico mais baixo, tendo sido possível detetar nas amostras os elementos, com concentrações médias em percentagem: Al (3,4985), Si (15,3563), P (0,5439), K (0,6687), Ca (0,0454), Ti (0,1069), Mn (0,0499), Fe (37,5978), Rb (0,0040), Sr (0,0916), Zr (0,0073) e Ba (0,2098) (Tabela 3 e Figura 38).

Já os modos MM e S2C, usados para obter os valores dos elementos de número atómico superior e para comparação um com o outro, apresentaram resultados semelhantes para as diferentes amostras analisadas, detetando os elementos, com concentrações médias em percentagem: K (MM – 0,6762; S2C – 0,7703), Ca (MM – 0,0116; S2C – 0,0561), Ti (MM – 0,1278; S2C – 0,2233), V (MM – 0,0713; S2C – 0,0553), Cr (MM – 0,0221; S2C – 0,0277), Mn (MM – 0,0584; S2C – 0,0634), Fe (MM – 36,9931; S2C – 33,1161), Co (MM – 0,0167; S2C – 0,0087), Zn (MM – 0,0031; S2C – 0,0037), Rb (MM – 0,0037; S2C – 0,0073), Sr (MM – 0,0857; S2C – 0,0778), Zr (MM – 0,0063; S2C – 0,0056) e Ba (MM – 0,1998; S2C – 0,0506) (Tabela 3 e Figura 39).

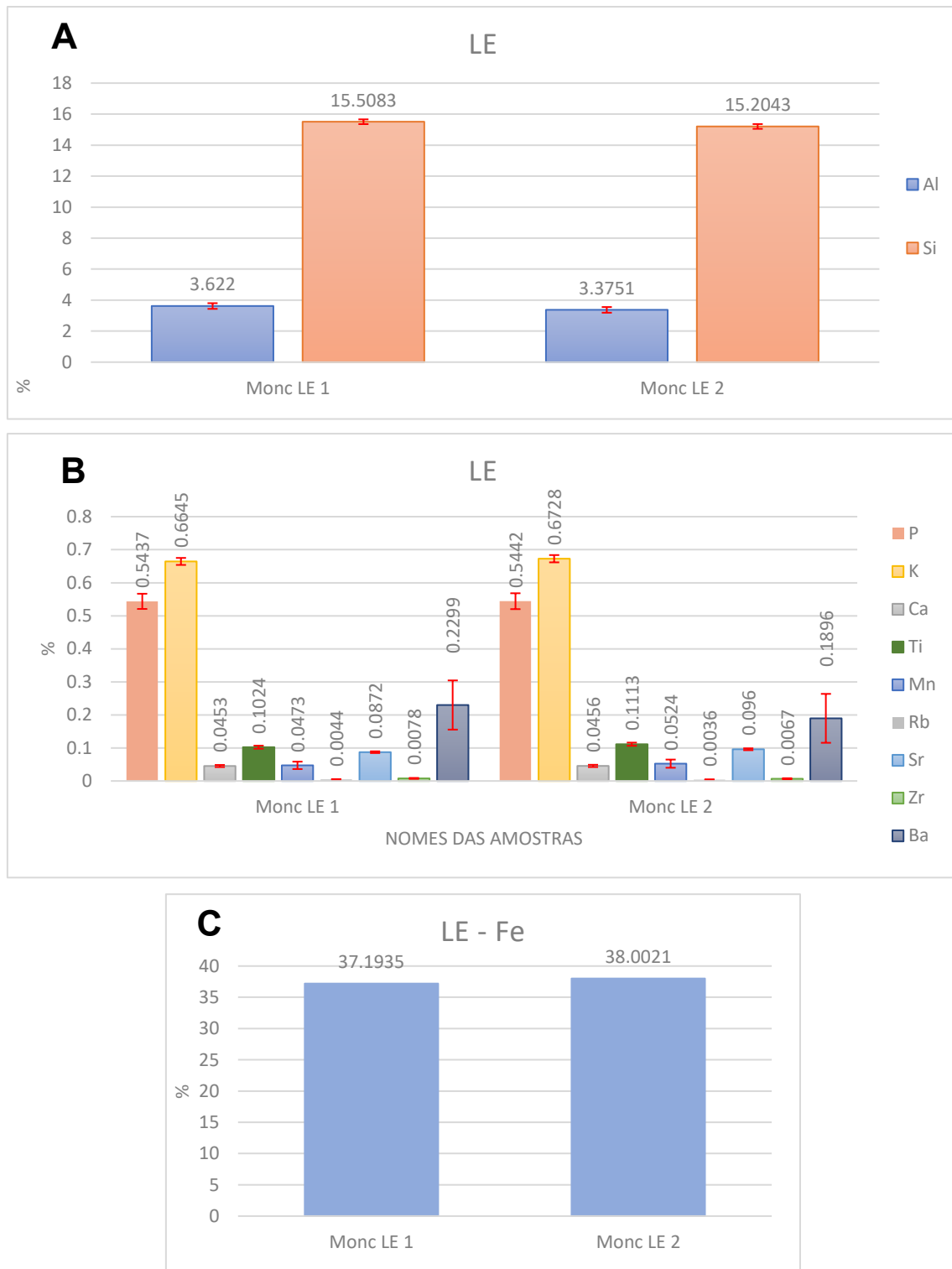


Figura 38 - Gráficos das concentrações obtidas com o modo LE do FRX portátil. A vermelho aparece o possível erro do equipamento para cada elemento (excetuando o Fe cujo erro era demasiado baixo para ser visto no gráfico). A: Elementos com concentrações superiores a 1%, mas inferiores a 20%; B: Elementos com concentrações inferiores a 1%; C: Concentração do Fe nas amostras.

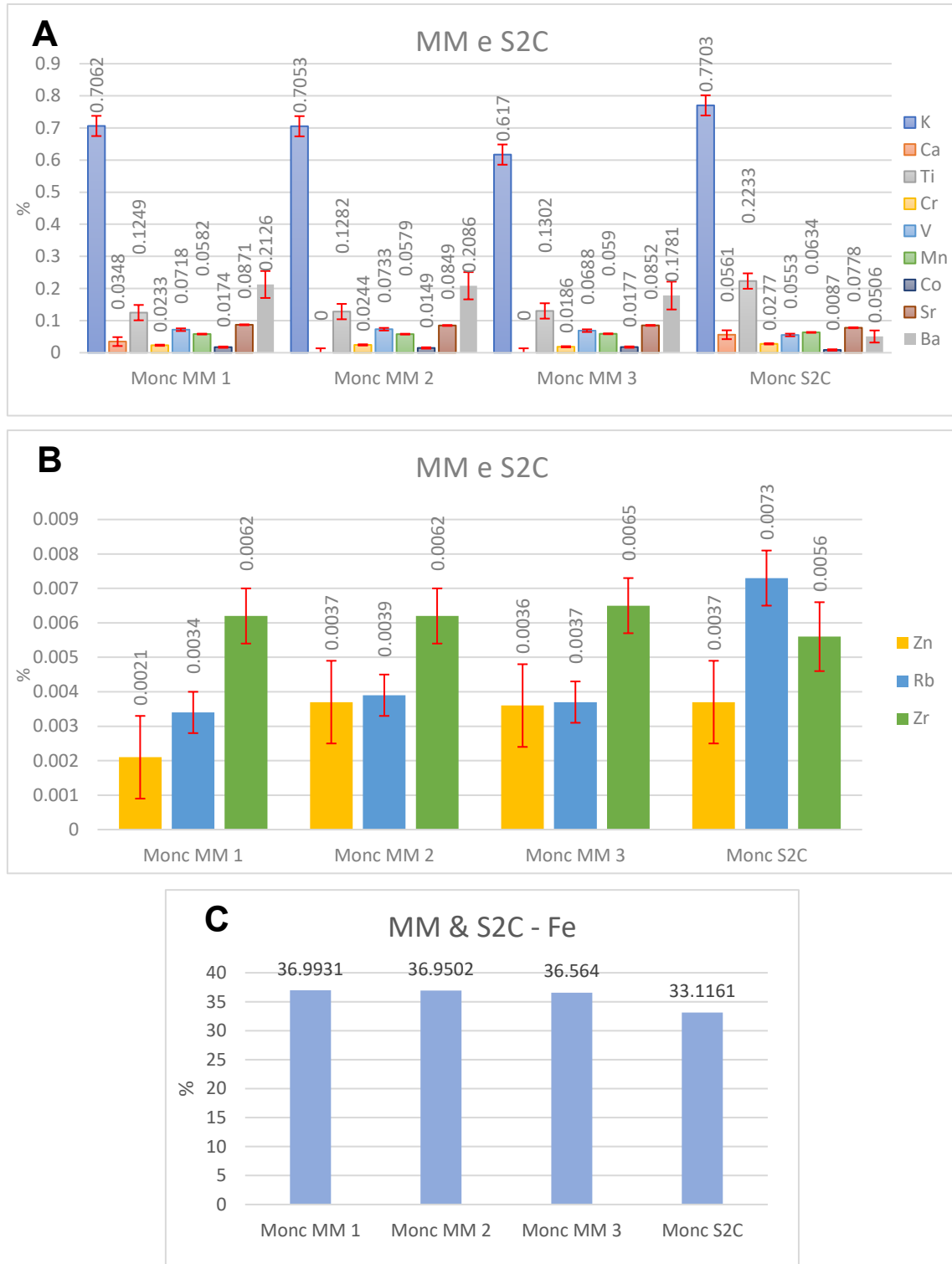


Figura 39 – Gráficos de elementos obtidos com recurso aos modos MM e S2C do FRX portátil. A vermelho aparece o possível erro do equipamento para cada elemento (excetuando o Fe cujo erro era demasiado baixo para ser visto no gráfico). A: Elementos com concentrações inferiores a 1%, mas superiores a 0,0080%; B: Elementos com concentrações inferiores a 0,0080%; C: Concentração do Fe para as diferentes amostras.

Tabela 3 – Resultados obtidos com o estudo por FRX, em percentagem, de cada amostra medida. Os resultados do modo LE estão a cinzento, os resultados do modo MM estão a verde e os resultados do modo S2C estão a azul. A tonalidade mais escura de cada cor mostra o valor obtido pelo equipamento e a tonalidade mais clara o possível erro da medição. A negrito aparecem os elementos com mais de 1% de concentração e a soma da concentração de todos os elementos detetados.

Modo LE																
Nome \ Elementos	Al	+/-	Si	+/-	P	+/-	K	+/-	Ca	+/-	Ti	+/-	V	+/-	Cr	+/-
Monc LE 1	3,622	0,0902	15,5083	0,0769	0,5437	0,0115	0,6645	0,0053	0,0453	0,0016	0,1024	0,0023	-	-	-	-
Monc LE 2	3,3751	0,093	15,2043	0,0788	0,5442	0,012	0,6728	0,0055	0,0456	0,0017	0,1113	0,0024	-	-	-	-
	Mn	+/-	Fe	+/-	Zn	+/-	Rb	+/-	Sr	+/-	Zr	+/-	Ba	+/-	Total	
Monc LE 1	0,0473	0,0056	37,1935	0,0576	-	-	0,0044	0,0006	0,0872	0,0013	0,0078	0,0007	0,2299	0,0372	58,3471	
Monc LE 2	0,0524	0,0062	38,0021	0,0602	-	-	0,0036	0,0007	0,096	0,0014	0,0067	0,0008	0,1896	0,037	58,6034	
Modo MM																
Nome \ Elementos	Al	+/-	Si	+/-	P	+/-	K	+/-	Ca	+/-	Ti	+/-	V	+/-	Cr	+/-
Monc MM1	-	-	-	-	-	-	0,7381	0,0319	0,0486	0,0138	0,1325	0,0076	0,0789	0,0071	0,0302	0,0069
Monc MM2	-	-	-	-	-	-	0,7385	0,0332	0	0	0,1359	0,0077	0,0804	0,0071	0,0314	0,007
Monc MM3	-	-	-	-	-	-	0,6507	0,0337	0	0	0,138	0,0078	0,0759	0,0071	0,025	0,0064
	Mn	+/-	Fe	+/-	Zn	+/-	Rb	+/-	Sr	+/-	Zr	+/-	Ba	+/-	Total	
Monc MM1	0,0612	0,003	37,0236	0,0305	0,0027	0,0006	0,0037	0,0003	0,0878	0,0007	0,0066	0,0004	0,2336	0,021	38,5713	
Monc MM2	0,0608	0,0029	36,9807	0,0305	0,0043	0,0006	0,0042	0,0003	0,0856	0,0007	0,0066	0,0004	0,2298	0,0212	38,4698	
Monc MM3	0,062	0,003	36,5943	0,0303	0,0042	0,0006	0,004	0,0003	0,0859	0,0007	0,0069	0,0004	0,1998	0,0217	37,9587	
Modo S2C																
Nome \ Elementos	Al	+/-	Si	+/-	P	+/-	K	+/-	Ca	+/-	Ti	+/-	V	+/-	Cr	+/-
Monc S2C	-	-	-	-	-	-	0,7834	0,0131	0,0614	0,0053	0,2268	0,0035	0,0594	0,0041	0,0319	0,0042
	Mn	+/-	Fe	+/-	Zn	+/-	Rb	+/-	Sr	+/-	Zr	+/-	Ba	+/-	Total	
Monc S2C	0,0657	0,0023	33,1446	0,0285	0,0043	0,0006	0,0077	0,0004	0,0785	0,0007	0,0061	0,0005	0,06	0,0094	34,6024	

3.3.1. Discussão sobre FRX

Com FRX foi possível perceber que os elementos principais das amostras são o Fe e o Si, atestando que o minério é maioritariamente composto por óxido de ferro (hematite) e quartzo, o que já tinha sido observado com o estudo petrográfico.

3.4. Resultados de Geoquímica de Rocha Total

3.4.1. Estudo da Espetrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente

Os resultados obtidos da análise de ICP-MS (Tabela 4) foram usados para caracterizar do ponto de vista químico a mineralização de Moncorvo e para comparar com valores de referência de outros autores. Assim, e de modo a poder inferir quais as características do minério estudado em comparação com as rochas que caracterizam o autóctone da ZCI, foram feitos diagramas do tipo “spider-plot” de multi-elementos e de ETRs+Y normalizados ao “Neoproterozoic Iberian Average Shale” (NIBAS) (Ugidos et al., 2010) (Figura 40) e à Crusta Continental Superior (UCC) (Rudnick & Gao, 2014) (Figura 41).

A amostra apresenta valores elevados de SiO_2 (30,6%) e de Fe_2O_3 (62,1%), sendo isto concordante com uma amostra dominada por quartzo e hematite. Os restantes óxidos apresentam concentrações <4%, sendo destes o mais elevado o Al_2O_3 (3,38%). É importante referir que o seguinte óxido de maior concentração é P_2O_5 com aproximadamente 1%. Os elementos vestigiais e ETRs+Y correspondem a 0,35% da amostra analisada (Tabela 5)

Os valores obtidos para os óxidos dos elementos maiores foram comparados com os valores obtidos pelos seguintes autores: Urbano (2017), para os quartzitos com ferro dos jazigos de Felgueiras, Reboredo e Mua; Oliveira (2015), para as rochas com níveis de ferro da mina da Carvalhosa; d'Orey (1999), para os *ironstones* dos jazigos de Reboredo, Pedrada e Mua (Tabela 6).

A amostra analisada tem valores de SiO_2 , Fe_2O_3 e P_2O_5 próximos daqueles obtidos por Urbano (2017) para o jazigo da Mua e correlacionáveis com os valores obtidos também pelo mesmo autor para o jazigo do Reboredo para os restantes óxidos.

Quanto ao perfil multi-elementar normalizado ao NIBAS, é importante referir o elevado enriquecimento de Ba, U, Sr, Y e ETRs (Ho, Yb), e o empobrecimento em Rb, Nb, Zr, Cr, Ni e ETRs (La e Hf) (Figura 40-A).

No perfil de ETRs+Y normalizado ao NIBAS nota-se o enriquecimento em ETRs pesados e Y e o ligeiro empobrecimento em ETRs leves (Figura 40-B).

Quanto ao perfil multi-elementos normalizado à UCC, pode ver-se que a amostra tem um enriquecimento considerável em Ba, U, Sr, Sm, Eu, Y e ETRs (Ho e Yb). Para além

do enriquecimento destes elementos, deve também mencionar-se o empobrecimento em Rb, Th, Nb, Zr, Hf, Cr, Ni e no ETR La.) (Figura 41-A).

Já quanto ao perfil de ETRs+Y normalizado à UCC, pode verificar-se um empobrecimento em La. Este empobrecimento vai diminuindo até ser nulo à medida que se vai progredindo dos ETRs leves para os ETRs pesados, passando depois a verificar-se um enriquecimento dos elementos. Este enriquecimento começa a notar-se a partir do Sm e é considerável e crescente para os ETRs pesados. (Figura 41-B).

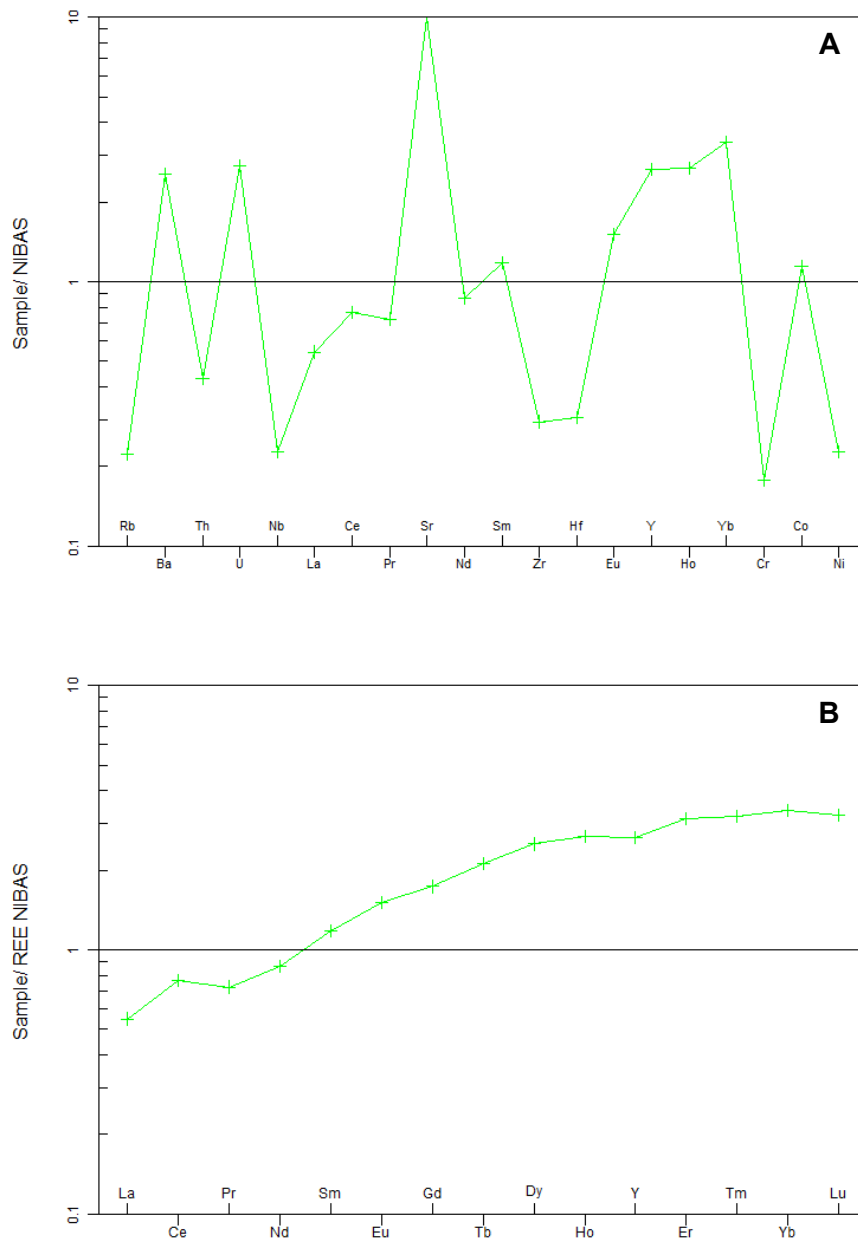


Figura 40 – Perfis de multi-elementos (A) e de ETRs (B), normalizados ao NIBAS.

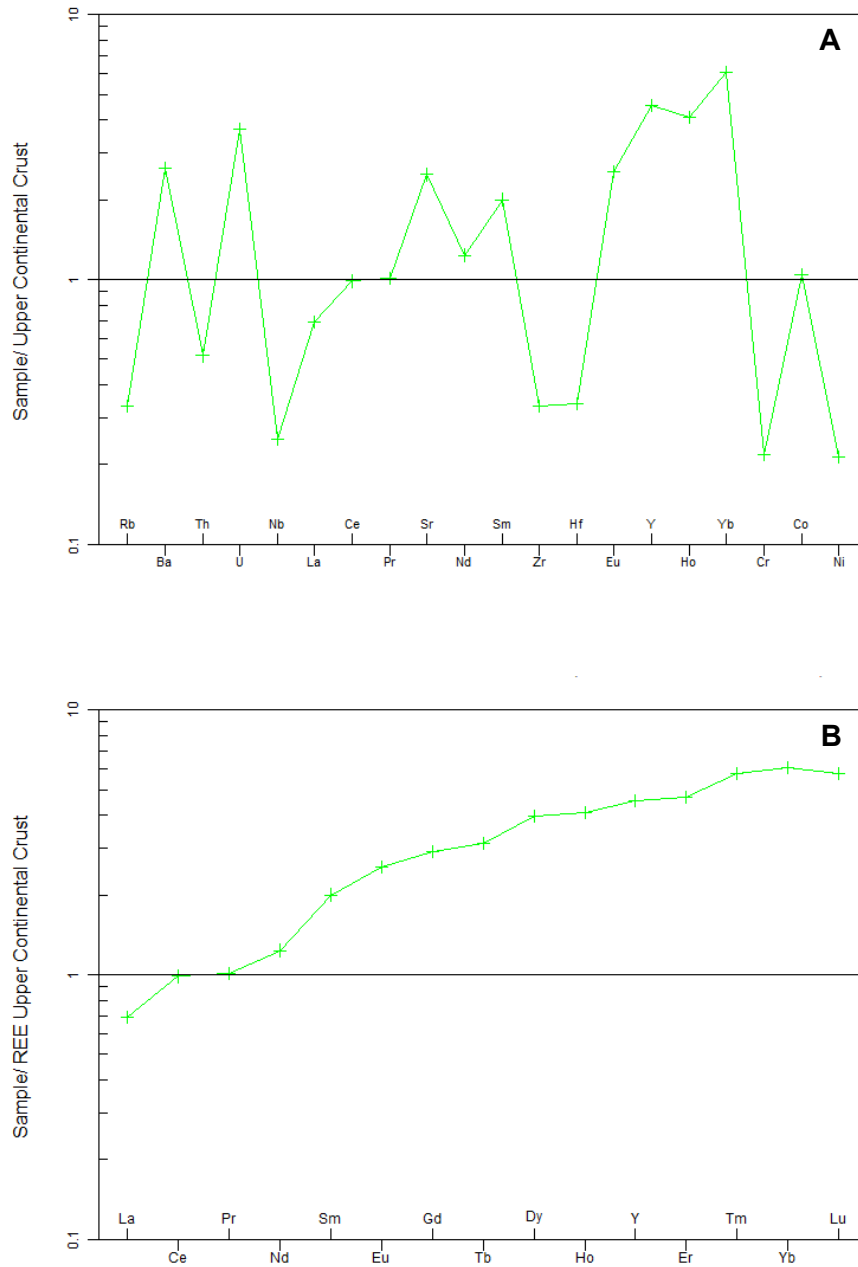


Figura 41 - Perfis de multi-elementos (A) e de ETRs (B), normalizados à UCC.

Tabela 4 – Resultados obtidos da análise de geoquímica de rocha total. A- Óxidos de elementos maiores (%). B – Elementos vestigiais (ppm).

A		Composição Química (mg/kg)											Metais Pesados (mg/kg)				Metais de Transição (mg/kg)				Total (mg/kg)			
		SiO2	Al2O3		Fe2O3(T)		MnO	MgO		CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5										
	Limite de Detecção	0,01	0,01		0,01		0,005	0,01		0,01	0,01	0,01	0,001	0,01										
	Moncorvo_ICP	30,6	3,38		62,1		0,017	0,03		0,08	0,17	0,56	0,126	0,97										

B		Composição Química (mg/kg)																							
		Sc	Be	V	Ba	Sr	Y	Zr	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Nb	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Cs	
	Limite de Detecção	1	1	5	2	2	1	2	20	1	20	10	30	1	1	5	2	1	2	0,5	0,2	1	0,5	0,5	
	Moncorvo_ICP	19	14	521	1642	795	95	64	20	18	< 20	< 10	50	16	2	8	28	3	8	< 0,5	< 0,2	1	0,7	2,5	
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U		
	Limite de Detecção	0,1	0,1	0,05	0,1	0,1	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1	0,01	0,2	0,1	1	0,1	5	0,4	0,1	0,1		
	Moncorvo_ICP	21,4	62	7,14	33,3	9,4	2,55	11,7	2,2	15,5	3,4	10,8	1,73	12,1	1,78	1,8	0,2	< 1	0,1	40	0,6	5,4	10		

Tabela 5 – Comparação dos valores obtidos para os óxidos (%) e os ETRs+Y (ppm) com os valores retirados de Urbano (2017) (verde), Oliveira (2015) (vermelho) e d'Orey (1999) (azul). Os valores dos óxidos e o limite de deteção estão em percentagem.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	ETRs+Y
	Limite de Deteção	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01	ppm
Este trabalho	Moncorvo_ICP	30,6	3,38	62,1	0,017	0,08	0,17	0,56	0,126	0,97	309
(Urbano, 2017)	Urbano - Felgueiras	41,99	6,95	42,73	-	1,56	-	1,1	0,38	1,43	303
	Urbano - Reboredo	36,65	4,06	54,94	-	0,11	-	0,94	0,16	1,02	263
	Urbano - Mua	28,52	5,58	61,22	-	0,13	-	1,22	0,26	0,92	315
(Oliveira, 2015)	Oliveira - Carvalhosa	31,1	8,36	40,43	-	0,34	-	1,76	0,31	0,65	-
(Orey, 1999)	d'Orey - Reboredo	36,7	7,3	49,6	0,1	0,4	0,2	1,1	0,4	2,4	-
	d'Orey - Pedrada	36,9	6	52,8	0,1	0,1	0,2	1	0,3	1,7	-
	d'Orey - Mua	27,5	5,7	60,9	0,1	0,4	0,2	1,2	0,3	1,3	-

Os resultados de ICP-MS foram também comparados aos resultados obtidos por FRX nos três modos analíticos diferentes (Tabela 6). Foi possível averiguar que os valores para as diferentes análises eram semelhantes, o que atesta a eficácia e precisão do equipamento de FRX portátil. As maiores diferenças entre os resultados foram no Al, Ti, K e Mn. No Al e Ti o valor de ICP-MS foi aproximadamente 50% dos valores de FRX. Já para o K e o Mn, a diferença entre o ICP-MS e o FRX passa de 50% para mais de 300%. No entanto, os valores de K e Mn não são elevados e esta diferença poderá ser causada por alguma heterogeneidade da amostra ou pelo facto das amostras de FRX serem crivadas e a de ICP-MS ser de rocha total.

Foi também feita a classificação geoquímica da rocha analisada com base na projecção no diagrama $\log (Fe_2O_3\text{total}/K_2O)\text{-}\log (SiO_2/Al_2O_3)$ de Herron (1988) (Figura 42). Segundo esta classificação, a amostra corresponde ao um Quartzito Arenito e o resultado de $\log (SiO_2/Al_2O_3)$ está muito distante de qualquer outra classe possível. Este resultado é concordante com o que já tinha sido anteriormente verificado, visto que o minério se encontra em quartzitos com níveis de ferro.

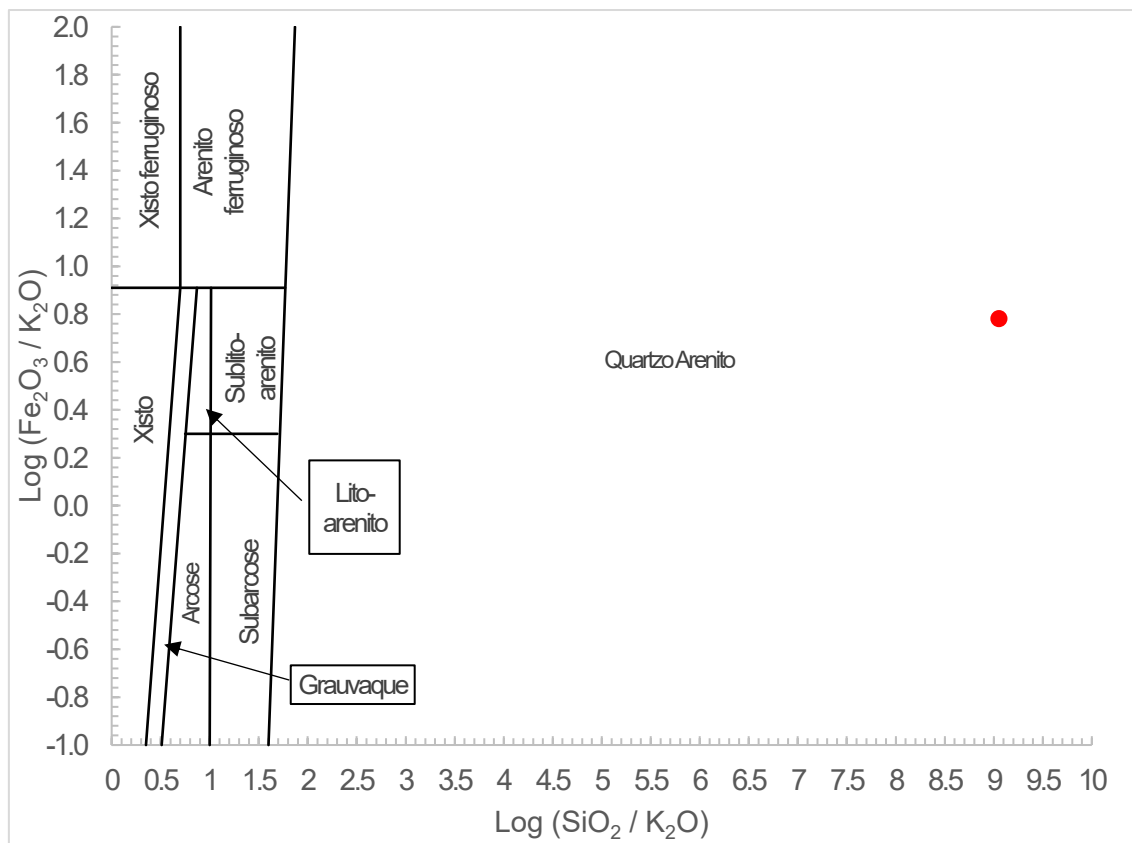


Figura 42 – Projeção da amostra analisada no diagrama $\log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}) - \log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ para classificação de rochas sedimentares detríticas de Herron (1988).

Tabela 6 – Tabela comparativa entre os resultados obtidos por ICP-MS e os resultados obtidos por FRX. Os elementos maiores estão em percentagem e os elementos vestigiais em ppm. n.o. – Não obtido.

Elementos Maiores								
Elementos %	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
FRX LE	3,499	15,356	0,544	0,669	0,045	0,107	0,050	37,598
FRX MM	n.o.	n.o.	n.o.	0,709	0,016	0,135	0,061	36,866
FRX S2C	n.o.	n.o.	n.o.	0,783	0,061	0,227	0,066	33,145
ICP-MS	1,789	14,307	0,423	0,232	0,057	0,075	0,013	43,438
Elementos Vestigiais								
Elementos ppm	V	Zn	Rb	Sr	Zr	Ba	Y	Pb
FRX LE	n.o.	n.o.	40	916	73	2098	n.o.	n.o.
FRX MM	784	37	40	864	67	2211	83	56
FRX S2C	784	37	40	864	67	2211	41	32
ICP-MS	521	50	28	795	64	1642	95	40

3.4.2. Estudo da Espectroscopia Mössbauer

Com a espectroscopia Mössbauer foi possível identificar todo o Fe das amostras enviadas como sendo Fe^{3+} . Esta conclusão é tirada através da análise dos espectros obtidos, com os quais é possível estimar os parâmetros presentes na Tabela 7.

Tabela 7 – Tabela dos parâmetros Mössbauer.

Amostra	IS	QS, ϵ	B_{hf}	I	Espécie de Fe
Moncorvo a [473]	0,38	-0,18	52,1	100%	Fe^{3+} hematite
Moncorvo b [276]	0,38	-0,18	52,1	100%	Fe^{3+} hematite

Os espectros obtidos (Figura 43) são tratados de modo que seja possível fazer a identificação dos componentes de cada amostra.

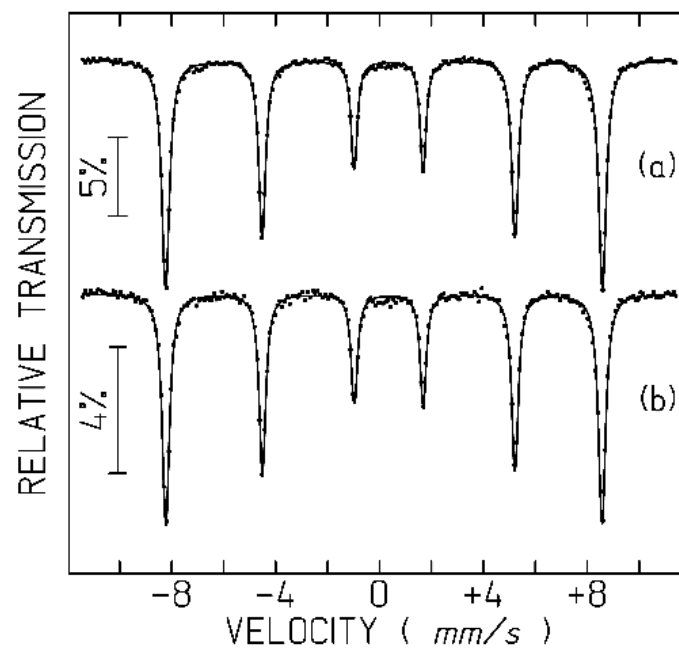


Figura 43 - Espectro Mössbauer obtido.

3.4.3. Estudo dos Isótopos de $\delta^{18}\text{O}$

O resultado de $\delta^{18}\text{O}$ obtido para a amostra enviada foi +5,8‰. Este valor foi projetado num diagrama de reservatórios naturais de Isótopos de Oxigénio (Figura 44), de modo a obter-se uma possível origem para a rocha.

Este resultado foi comparado com os estudos de $\delta^{18}\text{O}$ feitos por Feng et al. (2020) nas amostras de rocha total: GBW07825 e GBW07223a, do “China National Standards”; YSBC28740-95 e YSBC28756-2008, que foram usadas como valores de referência para elementos primários e vestigiais no passado; Harvard 92649, que foi usada como material de referência para estudos de Microsonda no passado; Chuan, da formação de Chuanlinggou no norte da China, uma amostra de ferro oolítico que o autor compara com os valores de referência (Feng et al., 2020).

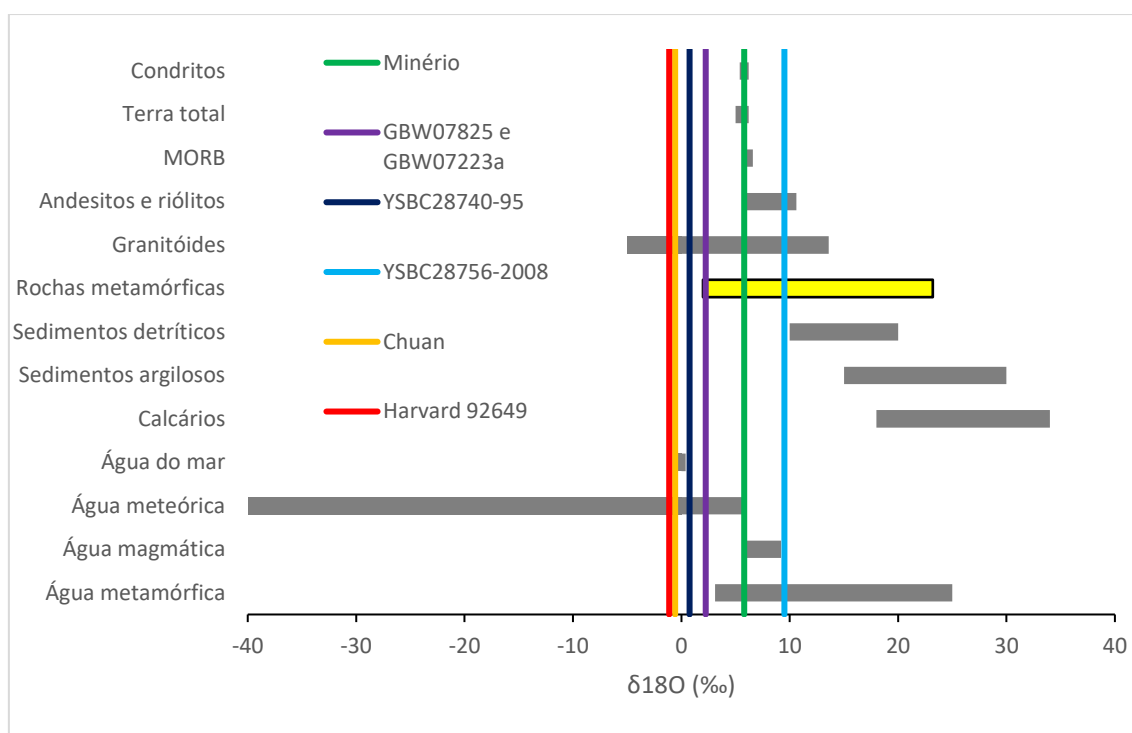


Figura 44 – Projeção do valor de $\delta^{18}\text{O}$ obtido e dos valores de Feng et al. (2020) no diagrama de reservatórios naturais de Isótopos de Oxigénio (retirado de Rollinson (1993)). A amarelo pode ver-se os valores típicos para rochas de origem metamórfica.

Na projeção é possível ver que o valor de $\delta^{18}\text{O}$ obtido pode ser encaixado em vários grupos diferentes. Com base nos resultados das restantes técnicas e nas conclusões tiradas sobre o minério é possível determinar que o minério pertence à classe das rochas metamórficas (Figura 44). É ainda possível evidenciar que o valor obtido para o minério é consideravelmente diferente dos valores de referência de Feng et al. (2020).

3.4.4. Discussão dos Resultados de Geoquímica

Os resultados de ICP-MS indicam que a rocha é maioritariamente constituída por Fe_2O_3 , atestando ao seu carácter hematítico, já verificado com as restantes técnicas. A espectroscopia Mössbauer dá-nos a informação que todo o Fe da amostra, ou pelo menos a grande maioria, é Fe^{3+} .

Os resultados de óxidos de elementos maiores obtidos por ICP-MS para a amostra são semelhantes àqueles previamente obtidos por outros autores como é possível comprovar na Tabela 6. Considerando a quantidade de TiO_2 presente na amostra, apesar de nenhum mineral portador de Ti ter sido encontrado petrograficamente, estes estão descritos em Moncorvo e com DRX foi possível identificar rútilo. Com recursos a MEV-EDE encontrou-se goethite com impurezas de Ti, algo não incomum em jazigos sedimentares de ferro e que pode explicar a presença deste óxido na amostra.

Deve-se apontar que o minério tem um elevado enriquecimento em ETRs para ambas as normalizações feitas, apesar deste ser maior comparando com a UCC do que com o NIBAS. Petrograficamente é possível encontrar vários fosfatos tipicamente portadores deste tipo de elementos, como a apatite, a monazite ou o xenótimo.

Os valores obtidos através de ICP-MS mostraram-se próximos das médias dos valores obtidos pelos diferentes modos analíticos da FRX portátil. Isto pode indicar que a amostra tem carácter homogéneo e que a reprodutibilidade das análises, bem com a sua precisão, são elevadas. A pequena diferença em alguns elementos pode dever-se ao facto das amostras estudadas com recurso a FRX serem crivadas e a amostra analisada por ICP-MS ser de rocha total.

Com as projeções da Figura 42 e da Figura 44 é ainda possível verificar o carácter metamórfico ou metassedimentar do minério. Esta inferência é feita com base na classificação de Herron (1988) em que a rocha encaixa num Quartzito Arenoso e de acordo com a classificação de Rollinson (1993) onde a amostra cai dentro dos valores das Rochas Metamórficas. Isto pode ser corroborado petrograficamente visto que se podem encontrar evidências de recristalização dinâmica e de extinção ondulante no quartzo e uma aparente sericitização.

O resultado de $\delta^{18}\text{O}$ é diferente daqueles obtidos para hematites por Feng et al. (2020), que obtém valores entre -5 e 2‰. Isto pode dever-se ao facto de se tratar de uma amostra de rocha total e não de grãos de hematite individualizados ou sujeitos a processos de dissolução dos restantes minerais.

3.5. Estudo das características Magnética

3.5.1. Estudo da χ

Os valores médios de suscetibilidade magnética, χ , dos cubos medidos, estão compreendidos entre 600,9 e 732,5 x 10⁻⁸ m³ kg⁻¹ (Tabela 8).

Tabela 8 - Dados resultantes do estudo de χ .

Amostra	Sub-amostra	Massa (g)	χ (x 10 ⁻⁸ m ³ kg ⁻¹)
Monc >90;<125	1	0,51	643,4
	2	0,50	648,2
	5	0,48	732,5
Monc	MM1	0,50	600,9

Estes valores estão próximos dos valores de referência para a hematite, indo de encontro ao caráter principalmente hematítico do minério.

3.5.2. Estudo da χ_{fD}

A χ_{fD} foi feita em cinco cubos. Das análises feitas, as Subamostras 1 e 2 deram valores de $\chi_{fD}(\%)$ positivos (0 e 4,348, respetivamente) (Anexo I - Tabela 10). Os valores positivos inferiores a 10% e os valores negativos podem indicar, segundo Dearing et al. (1996), que as amostras:

- Não têm, ou têm em quantidades reduzidas (<10%), partículas SP.
- Têm mistura de grãos SP e grãos não SP mais grosseiros ou grãos SP <0,005 μm

3.5.3. Estudo da MRI

Do tratamento das curvas com recurso aos dois softwares previamente referidos foi possível retirar os parâmetros de ambas as componentes da amostra.

Os resultados do tratamento das curvas de MRI (Figura 45-A; Figura 46) mostraram a presença de duas componentes distintas: magnetite e hematite (Figura 45). Através do tratamento destas curvas com recurso à função CLG de Kruiver et al. (2001)(Figura 46) e ao software MaxUnMix (Maxbauer et al., 2016)(Figura 45-B), foi possível obter os parâmetros de cada componente (Tabela 9). Deste modo, para a primeira componente, que foi identificada como sendo magnetite, obteve-se os parâmetros: Bh – 1,74; DP – 0,32; S – 0,94; OC – 0,54; EC – 0,51. Para a segunda componente, identificada como sendo hematite, obteve-se os parâmetros: Bh – 2,77; DP – 0,22; S – 1,2; OC – 0,46; EC – 0,49.

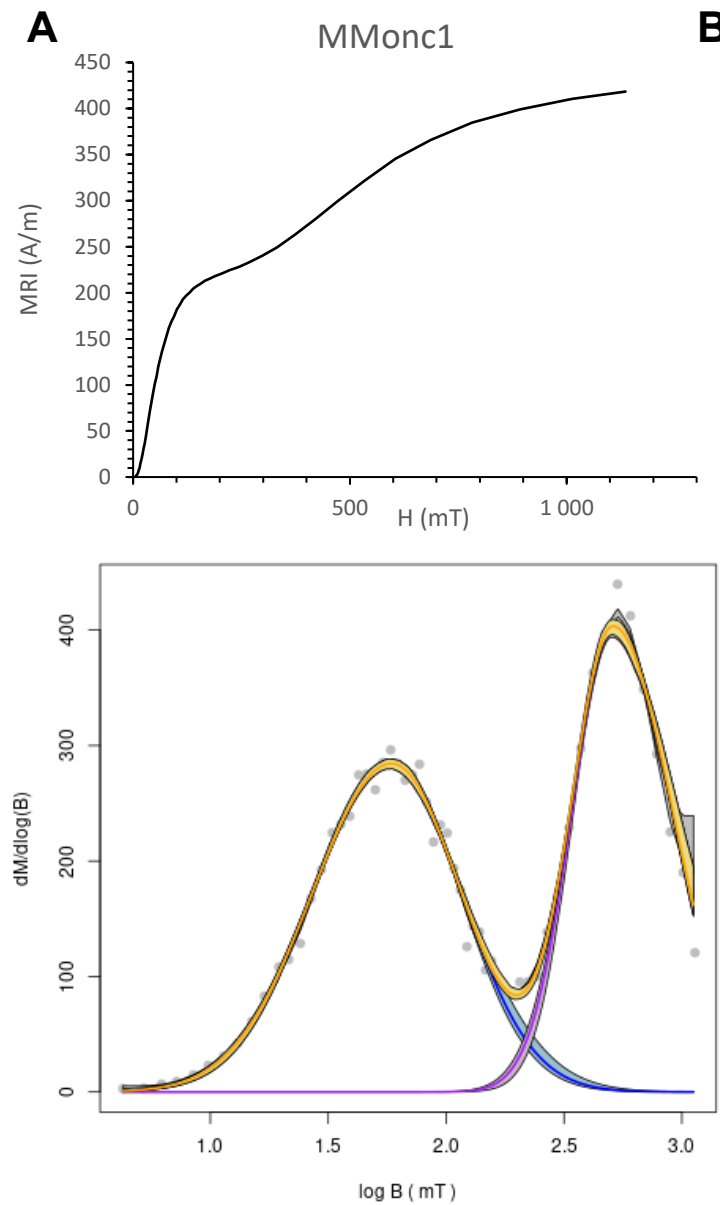


Figura 45 – A: Curva de aquisição da MRI da amostra MMonc1. B: Espectro de coercividade da amostra de MMonc1 após tratamento, usando a função SGG do software Max UnMix. Observa-se a presença de duas componentes (magnetite a azul e hematite a roxo) da amostra moída analisada com recurso à MRI. A linha amarela representa a distribuição da coercividade da amostra, a linha no centro de cada banda colorida representa o “fitting” feito e a sua espessura representa o desvio padrão do erro estimado.

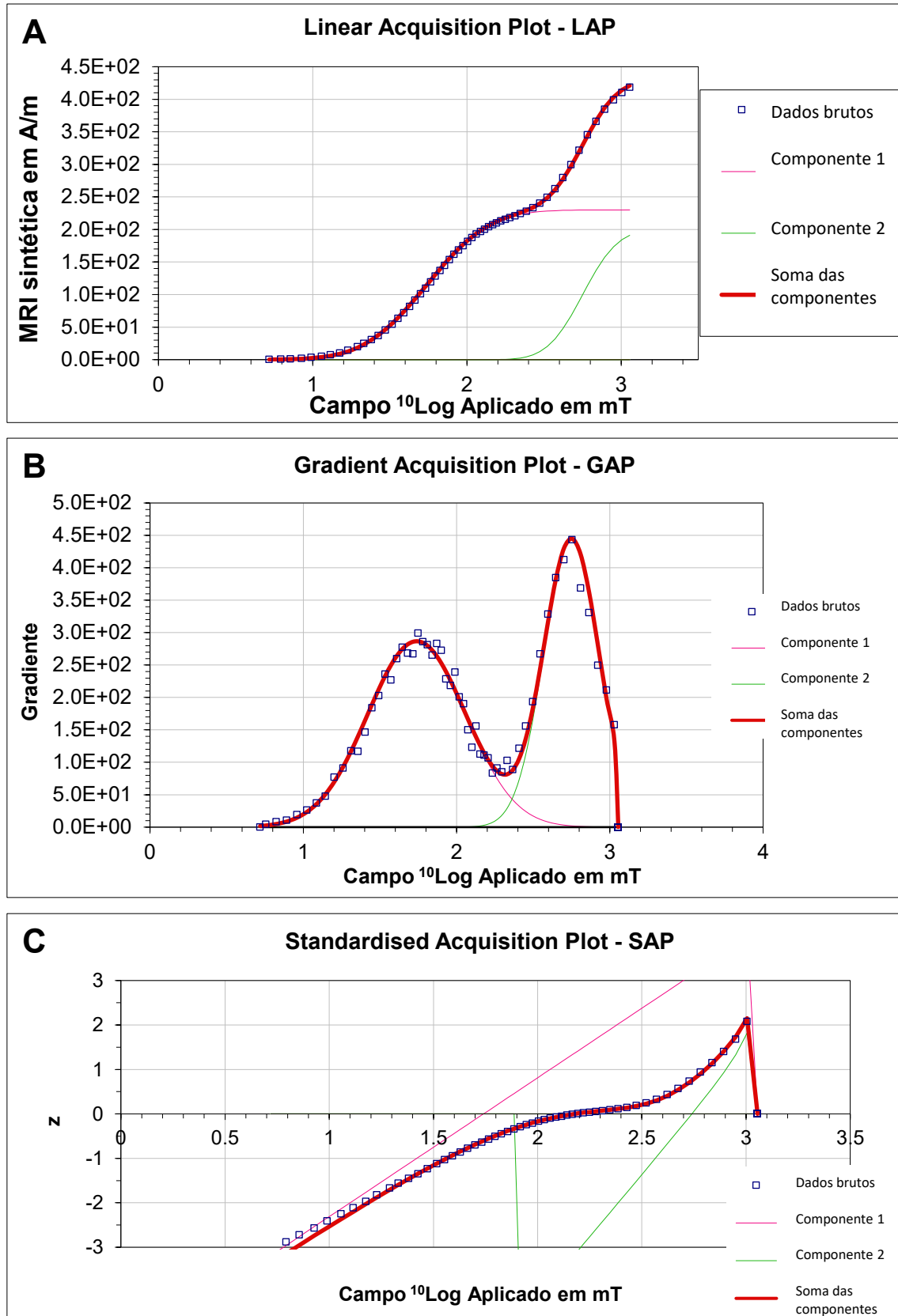


Figura 46 – Tratamento das curvas de MRI através da função CLG para a amostra MMonc1. O ajuste foi feito projetando o campo aplicado contra uma escala linear (LAP), contra uma escala de gradiente (GAP) e contra uma escala de probabilidade (LAP).

Tabela 9 – Parâmetros das componentes detetadas nas amostras calculados através do tratamento das curvas de MRI.

				Componente 1 – Magnetite							S-ratio 300
Amostra	Método	Massa (g)	Volume (cm³)	SIRM A/m	Bh =log(B1/2)	B1/2 (mT)	DP	S	OC	EC	
MMonc1	Max Un Mix	16.384	8	n.a.	1.74	54.76	0.31	0.94	0.54	0.51	
	IRM-CLG			227.00	1.73	53.70	0.33	n.a.	n.a.	50.20	0.198
				Componente 2 - Hematite							S-ratio 300
Amostra	Método	Massa (g)	Volume (cm³)	SIRM A/m	Bh =log(B1/2)	B1/2 (mT)	DP	S	OC	EC	
MMonc1	Max Un Mix	16.384	8	n.a.	2.77	588.84	0.22	1.20	0.46	0.49	
	IRM-CLG			225.00	2.79	616.60	0.24	n.a.	n.a.	49.80	0.198

3.5.4. Estudo do teste de Cisowski

Os resultados do teste de Cisowski mostraram que o R (ponto de interseção entre as duas curvas projetado no eixo das ordenadas) da amostra era 0,18 e o H_{RC} (ponto de interseção entre as duas curvas projetadas no eixo das abcissas), correspondente à coercividade média da população de magnetite, era 16 mT (Figura 47). Com este resultado foi possível concluir que as partículas de magnetite têm elevadas interações entre si.

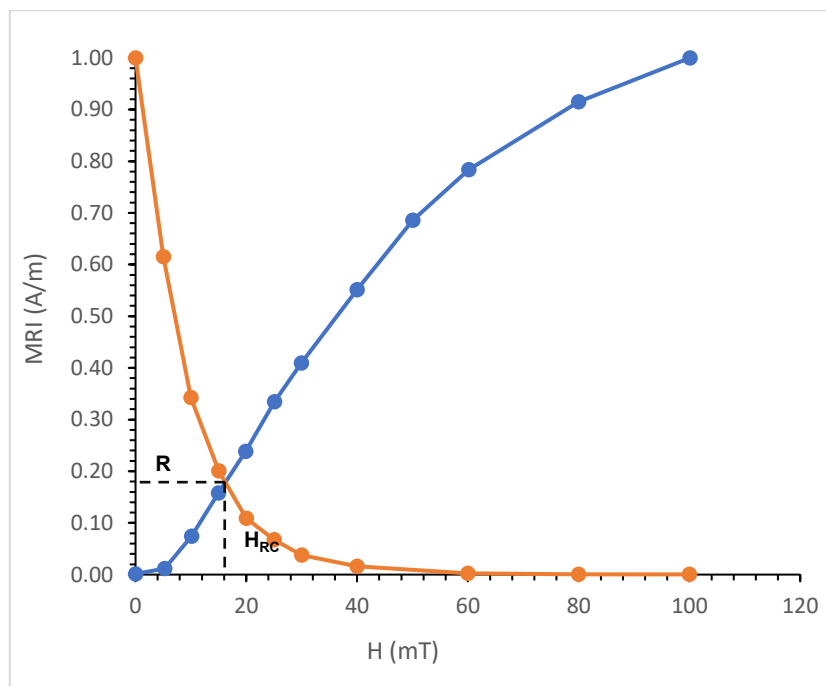


Figura 47 – Curvas de aquisição (azul) e de desmagnetização (laranja) da MRI por campo alternado da amostra MM2. R corresponde ao grau de interação entre as partículas de magnetite SD. H_{RC} corresponde à coercividade média da população de magnetite.

3.5.5. Discussão dos Resultados do estudo magnético

Os comportamentos magnéticos de cada uma das amostras apresentam semelhanças independentemente da técnica aplicada. Os valores de χ obtidos estão dentro dos valores típicos para a hematite de acordo com Dearing et al. (1996), o que indica que o minério é maioritariamente constituído por hematite, sendo a magnetite, muito menos abundante.

Os resultados de χ_{fD} (%) permitem inferir que as amostras não apresentam grãos do tipo superparamagnéticos, ou, caso apresentem, estão em quantidade reduzida. Sendo que a χ_{fD} só deteta minerais ferrimagnéticos, a magnetite foi o único mineral das amostras estudado com esta técnica.

Para as técnicas de MRI, os contributos magnéticos observados e extrapolados de cada componente indicam que a amostra MMonc1 é constituída por uma mistura de hematite e de magnetite. Apesar da magnetite apresentar um contributo magnético superior ao da hematite, a magnetite está presente em quantidades consideravelmente inferiores. Este facto foi corroborado pela petrografia e, até certo ponto, pela análise de DRX, onde a magnetite é uma fração muito pequena da amostra, enquanto a hematite é um dos minerais principais.

É preciso ter em consideração que a MRI nos dá valores de contribuição magnética. Assim, como a hematite tem valores de suscetibilidade magnética muito inferiores aos da magnetite, a sua contribuição magnética acaba por ser muito inferior à que seria esperada dada a sua quantidade no minério. Por este motivo, os valores obtidos parecem indicar que a amostra poderia ter a mesma quantidade de magnetite e de hematite, o que não acontece.

Podemos assim concluir que, para este tipo de minério, a técnica de MRI é mais apropriada para a qualificação do minério e, portanto, para a identificação dos minerais ferromagnéticos presentes, do que para a sua quantificação.

O teste de Cisowski (1981), apesar de ser utilizado para estudar magnetite, permite, até certo ponto, caracterizar o minério em estudo. Isto porque permite estudar as interações que as partículas de magnetite têm entre si, tendo os resultados indicado que os grãos deste mineral interagem muito entre si. Este facto pode ser uma explicação para os valores negativos obtidos através da $\chi_f D$ (%).

4. Discussão Geral

Os minérios de Moncorvo estudados são principalmente hematíticos e apresentam núcleos de magnetite bem preservados. Isto deve-se à hematite ser originada durante o processo de martitização, em que a magnetite passa a hematite. A goethite encontrada ocorre a cortar a hematite, revelando ser posterior e originada durante processos de alteração de outros minerais, neste caso provavelmente magnetite e hematite como descrito por d'Orey (1999) e Urbano (2017), e parece ter impurezas frequentes de Si, Al, P e, por vezes, Ti.

O quartzo, a mica branca e os fosfatos aparecem maioritariamente equigranulares entre cada espécie mineral, subédricos e dão forma à textura granoblástica da amostra. A mica branca parece apresentar alguma sericitização. A extinção ondulante e a recristalização dinâmica, evidenciadas no quartzo, atestam a que o minério tenha sofrido algum grau de metamorfismo, apesar de baixo (zona da clorite, fácies dos xistos verdes).

O MEV-EDE permitiu analisar semi-quantitativamente a composição de alguns minerais, tendo sido possível analisar algumas goethites, petrograficamente identificadas e escolhidas. Estas goethites apresentam impurezas frequentes de Si e Al, que podem ser artefactos do polimento da amostra. Também apresentam impurezas de P, que poderiam ser explicadas devido às goethites se formarem pela alteração supergénica simultânea dos óxidos de ferro e dos fosfatos. Urbano et al. (2015b) referem que nas zonas mais oxidadas a goethite é uma das portadoras de P, sendo que outra explicação pode ser a ocorrência de erros analíticos em que o detetor apanhou mais que um mineral. Além das referidas, encontraram-se também impurezas pouco frequentes de Ti, podendo isto estar relacionado com o que foi descrito por Teixeira et al. (2015) como sendo Hidróxidos de Fe-Ti. Foi ainda possível identificar zonas de ocorrência de fosfatos de ferro disseminados, que são referidos por Urbano et al. (2015b). As técnicas que analisam a composição química geral da amostra apresentaram resultados semelhantes, sendo o Fe e o Si os dois elementos principais da amostra. Isto deve-se maioritariamente à hematite ser o mineral mais presente nas amostras e o mineral principal do minério e ao quartzo ser o segundo mais presente. Apesar de ser feita esta inferência petrograficamente e ser parcialmente corroborada por ICP-MS, a DRX indica valores diferentes para os dois minerais e indica ainda haver ocorrências de minerais não encontrados petrograficamente. Isto pode dever-se a um mau “fitting” dos espectros obtidos em conjunção com uma definição errada dos parâmetros de análise. Mesmo

com isto em mente, a DRX ajudou a ter uma noção geral dos minerais possivelmente presentes e das suas quantidades respetivas.

Foi nas análises magnéticas que os núcleos de magnetite tiveram maior importância, sendo que algumas das análises seriam até incapazes de detetar a hematite, nomeadamente a χ_{fd} . Com recurso à MRI foi possível perceber que o contributo magnético da amostra se deve, em partes quase iguais, à hematite e à magnetite, o que não se traduz para as quantidades reais de cada mineral na amostra. Tendo o estudo de MRI sido apenas até 1,2T, não foi possível chegar ao ponto de coercividade onde começaria a poder identificar-se a goethite, sendo que para tal teria que se ter magnetizado a amostra até um valor mínimo de 2,5T (Kruiver et al., 2001; Font et al., 2014), não havendo então nenhuma informação sobre o possível contributo deste mineral para o magnetismo da amostra.

Quanto ao resultado obtido de $\delta^{18}\text{O}$, o valor é superior ao valor comum para uma hematite do mesmo tipo de depósito, visto que a análise foi feita em rocha total e não *in situ* em grãos de hematite. Por este motivo, pode supor-se que minerais como o quartzo que têm um valor de $\delta^{18}\text{O}$ superior ao da hematite, +9,84‰ de acordo com o valor de referência NBS-28 (Coplen et al., 1983), inflacionem o resultado obtido, impedindo que o estudo seja aprofundado ou sejam feitas comparações com outros autores, visto que o mais comum é fazer-se a análise em grãos seleccionados de minerais específicos.

5. Conclusões

O estudo petrográfico, em sintonia com MEV-EDE e microespetrometria Raman, permitiu caracterizar a amostra como sendo um quartzito ferrífero, de textura granoblástica e composto por quartzo e hematite como minerais principais, com ocorrências comuns de núcleos de magnetite preservados, mica branca, goethite e fosfatos disseminados e ocorrências raras de grãos de monazite e zircão. Foi possível detetar impurezas ou alterações na composição das goethites e alguns fosfatos cuja identificação não foi possível, sendo que este seria um ponto interessante para continuar um estudo mais aprofundado, talvez até com recurso à Microsonda Eletrónica.

Geoquimicamente, o minério estudado é composto maioritariamente por Si e Fe, consequência da ocorrência dos minerais principais da amostra. Provavelmente devido à ocorrência de fosfatos como apatite e monazite, o minério é consideravelmente enriquecido em ETRs. Isto pode vir a ser um aspeto beneficiante dos fosfatos, típicos penalizantes de jazigos do tipo *ironstone*. Seria interessante fazer análises de Laser Ablation-ICP-MS em grãos específicos ou até Microsonda Eletrónica de modo a se poder ter uma caracterização geoquímica mais detalhada do minério hematítico, que possibilitasse a comparação com outros autores ou trabalhos sobre o mesmo tipo de jazigo ou até mineralizações análogas em jazigos diferentes.

Fazendo a caracterização hematite e magnetite. Com a técnica de MRI foi possível quantificar o contributo magnético de cada um dos minerais. Em estudos futuros seria interessante aprofundar o estudo de MRI para tentar estudar a goethite, visto que não se atingiram valores de magnetização elevados o suficiente para a coercividade extremamente elevada da goethite.

Os resultados de $\delta^{18}\text{O}$ em rocha total foram usados para determinar o tipo de fonte que esteve na origem do minério. No entanto, por ter sido feita análise em rocha total e não em grãos selecionados, o estudo ficou muito aquém do que era possível, espectacular ou ideal. No futuro, será uma boa hipótese de trabalho experimentar a análise em grãos *in situ* de hematite, permitindo uma caracterização mais detalhada.

6. Referências Bibliográficas e Webgráficas

- ActLabs. (2023). *Lithogeochemistry - The most aggressive fusion technique employs a lithium metaborate/ tetraborate fusion for whole rock analysis*. <https://actlabs.com/geochemistry/lithogeochemistry-and-whole-rock-analysis/lithogeochemistry/>
- Ammann, A. A. (2007). Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): a versatile tool. *Journal of Mass Spectrometry*, 419-427.
- APA. (2019). “*Reativação das Minas de Ferro de Moncorvo, Fase Inicial (Anos 1 a 5, Eluvial da Mui)*” - Conformidade Ambiental do Projeto de Execução Parecer da Comissão de Avaliação
- Arenas, R., Farias, P., Gallastegui, G., Gil Ibarguchi, J. I., Gozalez Lodeiro, F., Klein, E., Marquinez, J., Martin Parra, L., Martinez Catalan, J., Ortega, E., Pablo Macia, J., Penado, M., & Rodriguez Fernandez, L. (1988). Características geológicas y significado de los dominios que componen la Zona de Galicia-Tras-os-Montes. In *Simposio sobre Cinturones Orogénicos* (pp. 75-84). Granada: II Congreso de Geología de Espana.
- Bekker, A., Slack, J. F., Planavsky, N., Krapež, B., Hofmann, A., Konhauser, K. O., & Rouxel, O. J. (2010). Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic, and Biospheric Processes*. *Economic Geology*, 105(3), 467-508. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.467>
- Borthwick, J., & Harmon, R. S. (1982). A note regarding CIF3 as an alternative to BrF5 for oxygen isotope analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(9), 1665-1668. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90321-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90321-0)
- Butler, R. F. (1992). *Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes* (1st ed.). Blackwell Scientific Publication.
- CEMUP. (2023). *Centro de Materiais da Universidade do Porto*. Retrieved 25 de janeiro from www.cemup.up.pt
- Cisowski, S. (1981). Interacting vs non-interacting single domain behavior in natural and synthetic samples. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 26, 56-62.
- Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. (1963). The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27(1), 43-52. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90071-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90071-1)
- Coplen, T. B., Kendall, C., & Hopple, J. (1983). Comparison of stable isotope reference samples. *Nature*, 302(5905), 236-238. <https://doi.org/10.1038/302236a0>
- Costa, J. C. d. (1950). Notícia sobre uma carta Geológica do Buçaco de Nery Delgado. *Publicação Especial das Comunicações do Serviço Geológico de Portugal*, 1-27.
- Cruz, C. (2020). *Post-tectonic Variscan magmatism from northwest Iberia. Implications for W-Mo metallogeny. Case study of Lamas de Olo Pluton* [PhD thesis, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto]. Porto. https://sigarra.up.pt/fcup/pt/pub_geral.pub_view?pi_pub_base_id=421015
- Dearing, J. A., Dann, R. J. L., Hay, K., Lees, J. A., Loveland, P. J., Maher, B. A., & O'Grady, K. (1996). Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials. *Geophysical Journal International*, 124(1), 228-240. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1996.tb06366.x>
- Dias, R., & Ribeiro, A. (1995). The Ibero-Armorican Arc: A collision effect against an irregular continent? *Tectonophysics*, 246, 113-128.
- Downs, R. T., & Hall-Wallace, M. (2003). The American Mineralogist Crystal Structure Database. *American Mineralogist*, 88, 247-250.
- Dutrow, B. L., & Clark, C. M. (2023, 03 de fevereiro). *X-ray Powder Diffraction (XRD)*. Retrieved 03 de fevereiro from <https://serc.carleton.edu/18400>

- Dyar, M. D. (2023, 16/12/2022). *Mössbauer Spectroscopy*. NSF. Retrieved 03 de fevereiro from <https://serc.carleton.edu/207648>
- Farias, P., Gallastegui, G., Francisco, G., Marquínez, J., Martín-Parra, L., Catalán, J. R., Maciá, J. G., & Rodríguez-Fernández, L. (1987). Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central. In Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, & Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico (Eds.), *IX Reunião sobre a Geologia do Oeste Peninsular* (Vol. 1, pp. 411-431).
- Feng, L., Li, H., & Li, T. (2020). Potential Reference Materials for Hematite Oxygen Isotope Analysis. *Minerals*, 10(11).
- Figueiras, J., Mateus, A., Rodrigues, P., Oliveira, M., Ribeiro, P., Meira, J., & Sobreiro, S. (2015). *Fases fosfatadas nos minérios de ferro de Moncorvo; consequências na caracterização do recurso mineral e na sua avaliação económica* Congresso Ibérico de Geoquímica,
- Font, E., Veiga-Pires, C., Pozo, M., Carvallo, C., De siqueira neto, A. c., Camps, P., Fabre, S., & Mirao, J. (2014). Magnetic fingerprint of southern Portuguese speleothems and implications for paleomagnetism and environmental magnetism. *Journal of Geophysical Research*, 119(11), 7993-8020. <https://doi.org/10.1002/2014jb011381>
- Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., Yokochi, A. T., Quirós, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., & Lebail, A. (2009). Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 726-729. <https://doi.org/10.1107/S0021889809016690>
- Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N., Moeck, P., Downs, R. T., & Lebail, A. (2012). Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research*, 40, D420-D427. <https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>
- Gražulis, S., Merkys, A., Vaitkus, A., & Okulič-Kazarinas, M. (2015). Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 48, 85-91. <https://doi.org/10.1107/S1600576714025904>
- Gutiérrez-Marco, J. C., Amorós, J. L., & Lunar, R. (1984). *Los depósitos de hierro oolítico en el Ordovícico de España* I Congreso español de geología, Segovia.
- James, H. L. (1954). Sedimentary facies of iron-formation. *Economic Geology*, 49(3), 235-293. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.49.3.235>
- Janoušek, V., Farrow, C. M., & Erban, V. (2006). Interpretation of Whole-rock Geochemical Data in Igneous Geochemistry: Introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). *Journal of Petrology*, 47(6), 1255-1259. <https://doi.org/10.1093/petrology/eqi013>
- Julivert, M., Fontboté, J. M., Ribeiro, A., & Conde, L. (1974). Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Escala 1: 1,000,000. In (pp. 113). Madrid: Instituto Geológico y Minero de España.
- Klein, C. (2005). Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins. *American Mineralogist*, 90(10), 1473-1499. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1871>
- Kruiver, P. P., Dekkers, M. J., & Heslop, D. (2001). Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetization. *Earth and Planetary Science Letters*, 189, 269-276.
- Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H., & Stone, N. (2015). The power databases: the RRUFF project. In *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T. Armbruster and R. M. Danisi (pp. 1-30).
- Lotze, F. (1945). Zur gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotektonisch Forschung*, 6.

- Lowrie, W. (2007). *Fundamentals of Geophysics*. Cambridge University Press. https://books.google.pt/books?hl=pt-PT&lr=&id=Um7CDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR9&ots=4GXq2AeMiT&sig=sO2nHvdP6a-hqW3gzKNUxKYVCC&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- Matte, P. (1986). Tectonics and plate tectonics model for the Variscan belt of Europe. *Tectonophysics*, 126(2), 329-374. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-1951\(86\)90237-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-1951(86)90237-4)
- Matte, P. (2001). The Variscan collage and orogeny (480-290 Ma) and the tectonic definition of the Armorica microplate: A review. *Terra Nova*, 13, 122-128. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.2001.00327.x>
- Maxbauer, D. P., Feinberg, J. M., & L.Fox, D. (2016). MAX UnMix: A web application for unmixing magnetic coercivity distributions. *Computers & Geosciences*, 95, 140-145. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2016.07.009>
- Merkys, A., Vaitkus, A., Butkus, J., Okulič-Kazarinas, M., Kairys, V., & Gražulis, S. (2016). COD::CIF::Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language. *Journal of Applied Crystallography*, 49. <https://doi.org/10.1107/S1600576715022396>
- Merkys, A., Vaitkus, A., Grybauskas, A., Konovalovas, A., Quirós, M., & Gražulis, S. (2023). Graph isomorphism-based algorithm for cross-checking chemical and crystallographic descriptions. *Journal of Cheminformatics*, 15(25). <https://doi.org/10.1186/s13321-023-00692-1>
- MTI. (2010). *Estudo de Impacte Ambiental do Projecto para a Exploração das Minas de Ferro de Moncorvo - Jazida da Mua*.
- MTI. (2014). *Projeto de reativação das minas de ferro de Moncorvo*.
- Nédélec, A., & Bouchez, J. L. (2015). *Granites: Petrology, Structure, Geological Setting, and Metallogeny*. Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198705611.001.0001>
- Noronha, F., Ramos, J. M. F., Rebelo, J. A., Ribeiro, A., & Ribeiro, M. L. (1979). Essai de corrélation des phases de déformation hercynienne dans le Nord-Ouest Péninsulaire. *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal*, 21(2/3), 227-237.
- Noronha, F., Ramos, J. M. F., Rebelo, J. A., Ribeiro, A., & Ribeiro, M. L. (1981). Essai de corrélation des phases de déformation hercyniennes dans le Nord-Ouest Péninsulaire. *LEIDSE GEOLOGISCHE MEDEDELINGEN*, 1, 87-91.
- Oliveira, M. (2015). *Controlos lito-estratigráficos, mineralógicos e geoquímicos da jaziga de ferro da Carvalhosa (Serra do Reboredo, Torre de Moncorvo)* Universidade de Lisboa]. Lisboa.
- Orey, F. L. C. (1979). *Report on the Mineralogy of Samples of Split cores Obtained from Boreholes Drilled at Pedrada and Reboredo Sections, Moncorvo Iron Ore Deposit*.
- Orey, F. L. C. (1999). The Detrital Origin of the Moncorvo Ordovician Ironstones. *Ciências da Terra*, 13, 131-140.
- Orey, F. L. C. d., & Rebelo, J. L. A. (1983). The nature of the refractory iron ores at Moncorvo, northeastern Portugal. *Special Publication of the Geological Society of South Africa*, 7, 253-260.
- Pereira, D. M. I., Pereira, P., Santos, L., & Silva, J. (2014a). Unidades Geomorfológicas De Portugal Continental. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, 15, 567-584.
- Pereira, E., Ribeiro, A., & Meireles, C. (1993). Variscan shear zones and control of Sn-W, Au, U mineralizations in the Central-Iberian Zone in Portugal. *Cuaderno Lab. Xeológico de Laxe*, 8, 89-119.
- Pereira, E., Rodrigues, J., Ribeiro, A., Dias, R., Rebelo, J. A., & Silva, A. F. (2014b). Notícia Explicativa da Folha 11-D (Carviçais) da Cartografia Geológica de Portugal: 1:50 000. In (pp. 65). Lisboa: LNEG.

- Pereira, E., Rodrigues, J., Ribeiro, A., Dias, R., Rebelo, J. A., & Silva, A. F. d. (2009). Folha 11-D (Carviçais) da Cartografia Geológica de Portugal. 1:50,000. In Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal.
- Pereira, E. S. (1987). *Estudo Geológico-Estrutural da região de Celorico de Basto e a sua Interpretação Geodinâmica*. [Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa]. Faculdade de Ciências.
- Quirós, M., Gražulis, S., Girdzijauskaitė, S., Merkys, A., & Vaitkus, A. (2018). Using SMILES strings for the description of chemical connectivity in the Crystallography Open Database. *Journal of Cheminformatics*, 10(23). <https://doi.org/10.1186/s13321-018-0279-6>
- Rebelo, J. L. A., & Ribeiro, A. R. (1977). *Relatório preliminar sobre a geologia do jazigo de ferro de Moncorvo* [Relatório Interno].
- Ribeiro, A. (1974). *Contribution à l'étude tectonique de Trás-os-Montes Oriental* (Vol. 24). Ministério da Economia, Secretaria de Estado da Indústria e Energia, Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos, Serviços Geológicos de Portugal.
- Ribeiro, A. (2006). A evolução geodinâmica de Portugal. In R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, & J. C. Kullberg (Eds.), *Geologia de Portugal no Contexto da Ibéria* (pp. 1-27). Universidade de Évora.
- Ribeiro, A. (2013). Evolução Geodinâmica de Portugal: Uma Introdução. In R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, & J. C. Kullberg (Eds.), *Geologia Pre-Mesozoica de Portugal* (Vol. I, pp. 11-14). Escolar Editora.
- Ribeiro, A., Antunes, M. T., Ferreira, M. P., Rocha, R. B., Soares, A. F., Zbyszewski, G., & Monteiro, J. H. (1979). *Introduction à la géologie générale du Portugal*. Serviços Geológicos de Portugal.
- Ribeiro, A., Iglésias, M., Ribeiro, M. L., & Pereira, E. (1983). Modèle géodynamique des Hercynides Ibériques. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, 69(2), 291-293.
- Ribeiro, A., Pereira, E., & Dias, R. (1990a). Structure in the northwest of the Iberian Peninsula. In R. D. Dallmeyer & E. Martínez Garcia (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (pp. 220-236). Springer-Verlag.
- Ribeiro, A., Quesada, C., & Dallmeyer, R. D. (1990b). Geodynamic Evolution of the Iberian Massif. In *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (pp. 399-409). Springer-Verlag.
- Ribeiro, A., & Rebelo, J. A. (1971). Estudo geológico da região de Moncorvo e, em especial, do seu jazigo de ferro. *I Congreso Hispano Luso-Americano de Geología Económica*, 2, 983-994.
- Robertson, D. J., & France, D. E. (1994). Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetization acquisition curves. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 84(3-4), 297-312. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(94\)90074-4](https://doi.org/10.1016/0031-9201(94)90074-4)
- Rudnick, R., & Gao, S. (2014). Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, 4, 1-51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Sandgren, P., & Thompson, R. (1990). Mineral magnetic characteristics of podzolic soils developed on sand dunes in the Lake Gosciarz catchment, central Poland. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 60(1), 297-313. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(90\)90270-8](https://doi.org/10.1016/0031-9201(90)90270-8)
- Sant'Ovaia, H., Ribeiro, M. A., Martins, H. C. B., Ferrão, F., Gomes, C., & Noronha, F. (2014). Estruturas e fabric magnético no maciço granítico de Lavadores-Madalena. *Comunicações Geológicas*, 101, 313-317. https://www.lneg.pt/wp-content/uploads/2020/03/62_3092_ART.CG14_ESPECIAL_I.pdf
- Sharp, Z. D. (1990). A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochimica et Cosmochimica*

- Acta*, 54(5), 1353-1357. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90160-M](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90160-M)
- Sousa, B., & Sequeira, A. (1989). Notícia Explicativa da Folha 10-D (Alijó) da Cartografia Geológica de Portugal: 1:50 000. In (pp. 59). Lisboa: Serviço Geológico de Portugal.
- Tarling, D. H., & Hrouda, F. (1993). The magnetic anisotropy of rocks. In *Magnetite-series and Ilmenite-series*. Chapman & Hall.
- Teixeira, C. (1955). *Notas sobre a Geologia de Portugal: O Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovícico* Porto Ed.
- Thompson, R., & Oldfield, F. (1986). *Environmental Magnetism*. Allen & Unwin.
- Ugidos, J. M., Sánchez-Santos, J. M., Barba, P., & Valladares, M. I. (2010). Upper Neoproterozoic series in the Central Iberian, Cantabrian and West Asturian Leonese Zones (Spain): Geochemical data and statistical results as evidence for a shared homogenised source area. *Precambrian Research*, 178(1), 51-58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.01.009>
- Urbano, E. (2017). *Génese do Jazigo de Ferro de Moncorvo e Avaliação do Uso de Equipamentos Portáteis de FRX e DRX para a Exploração Mineral deste Tipo de Jazigos*. [Tese de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro].
- Urbano, E., Meireles, C., Gomes, M., & Figueiredo, N. (2015a). *Estudo petrográfico comparativo entre os minérios de ferro do flanco norte e do flanco sul do Sinclinal de Moncorvo* VIII Seminário de Recursos Geológicos Ambientais e Ordenamento de Território, UTAD.
- Urbano, E. E., Meireles, C., & gomes, e. (2015b). *Guia de Campo da Excursão A Jazigo de Ferro de Torre de Moncorvo*.
- Vaitkus, A., Merkys, A., & Gražulis, S. (2021). Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework. *Journal of Applied Crystallography*, 54(2), 661-672. <https://doi.org/10.1107/S1600576720016532>
- Young, T. P. (1989). Phanerozoic ironstones: an introduction and review. *Geological Society, London, Special Publications*, 46(1), ix-xxv. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.046.01.02>

Anexo I – Resultados Magnéticos

Tabela 10 – Tabela referente às medições feitas nos cubos preparados para a obtenção do χ_{fd} .

Sensitivity = 1.0			1ª Medição							
			Baixa Frequência				Alta Frequência			
Amostra	Subamostra	Massa (g)	Ar 1	χ_{lf}	Ar 2	MS (10-8 m3/kg)	Ar 1	χ_{hf}	Ar 2	MS (10-8 m3/kg)
Monc >90;<125	MM1	0,50	-3	28,0	0	472,00	0	29,0	-1	472,00
	MM2	0,50	-1	27,0	-1	446,84	-1	30,0	0	486,73
	1	0,51124	-2	31,0	-2	516,39	0	33,0	0	516,39
	2	0,50056	-2	33,0	-3	567,36	0	32,0	0	511,43
	5	0,40075	-1	31,0	-3	658,76	-1	33,0	0	668,75
			2ª Medição							
			Baixa Frequência				Alta Frequência			
Amostra	Subamostra	Massa (g)	Ar 1	χ_{lf}	Ar 2	MS (10-8 m3/kg)	Ar 1	χ_{hf}	Ar 2	MS (10-8 m3/kg)
Monc >90;<125	MM1	0,50	0	30,0	-1	488,00	-1	29,0	0	472,00
	MM2	0,50	-1	29,0	-1	478,76	0	29,0	-1	470,78
	1	0,51124	-2	33,0	0	532,04	0	35,0	-1	555,51
	2	0,50056	-3	34,0	2	551,38	0	33,0	-1	535,40
	5	0,40075	-3	30,0	-1	638,80	0	33,0	0	658,76
			3ª Medição							
			Baixa Frequência				Alta Frequência			
Amostra	Subamostra	Massa (g)	Ar 1	χ_{lf}	Ar 2	MS (10-8 m3/kg)	Ar 1	χ_{hf}	Ar 2	MS (10-8 m3/kg)
Monc >90;<125	MM1	0,50	-1	27,0	-1	448,00	0	30,0	-1	488,00
	MM2	0,50	-1	26,0	2	406,94	-1	29,0	0	470,78
	1	0,51124	0	35,0	-2	563,34	-1	34,0	0	539,86
	2	0,50056	2	33,0	-3	535,40	-1	33,0	0	535,40
	5	0,40075	-1	33,0	-3	698,69	0	34,0	-1	688,71
			Resultado							
Amostra	Subamostra	Massa (g)	χ_{lf} Média			χ_{hf} Média			χ_{fd} (%)	
Monc >90;<125	MM1	0,50	469,3333333			477,3333333			-1,705	
	MM2	0,50	444,1784693			476,0954851			-7,186	
	1	0,51124	537,2558224			537,2558224			0	
	2	0,50056	551,3824517			527,4093016			4,348	
	5	0,40075	665,419006			672,0731961			-1	