

Estudos multidisciplinares das associações minerais do jazigo de ferro de Vila Cova (Serra do Marão)

Joana Mafalda Lopes Dias

Mestrado em Geologia

Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
2023

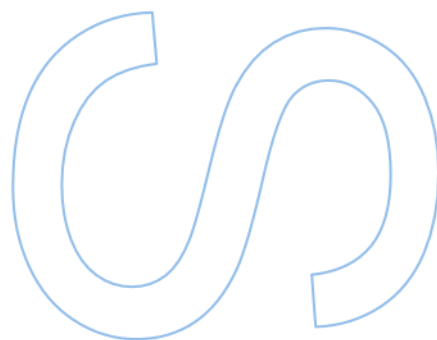
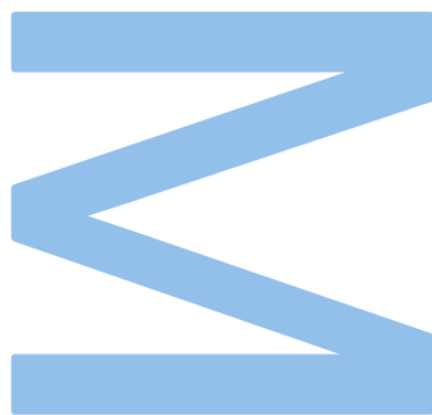
Orientador

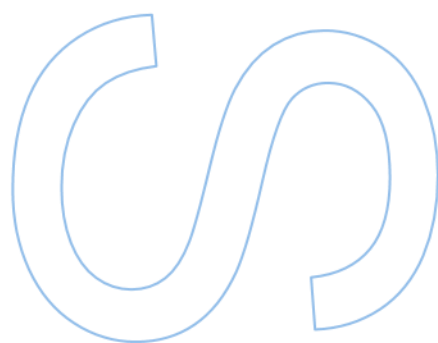
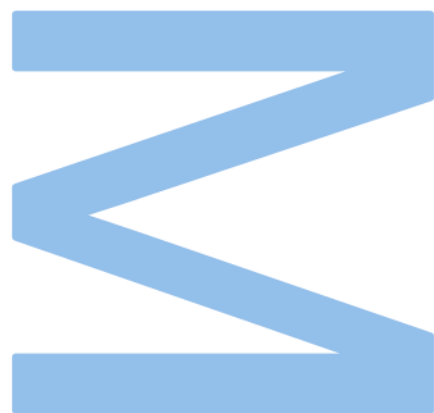
Helena Maria Sant'Ovaia Mendes da Silva, Professora Associada,
FCUP

Coorientador

Maria Alexandra de Mascarenhas Guedes, Professora Auxiliar,
FCUP

Cláudia da Conceição Ferreira Cruz, Doutorada de Nível Inicial,
FCUP





“O importante é não parar de questionar”.

Albert Einstein

Declaração de Honra

Eu, Joana Mafalda Lopes Dias, inscrita 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.

Joana Mafalda Lopes Dias

Porto, 30 de junho de 2023

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Helena Sant’Ovaia, e coorientadoras, Professora Alexandra Guedes e Doutora Cláudia Cruz, por me terem proporcionado esta experiência e dedicado parte do seu tempo ao meu crescimento nesta fase académica. Não esqueço também a presença da Doutora Joana Ferreira neste percurso, pois sempre se demonstrou disponível para ajudar e esclarecer qualquer dúvida que tivesse ao longo de todo este tempo.

Agradeço também pela oportunidade que me foi dada de participar no projeto “Development of Sustainable Materials for Water Splitting: an integrated study from cradle to grave”, que financiou este trabalho¹, possibilitando a realização dos estudos geoquímicos e petrofísicos e o acesso a um microscópio eletrónico de varrimento, além de me ter proporcionado um conjunto de enriquecedoras experiências fora do meio estudantil.

Gostaria ainda de agradecer ao Professor Fernando Noronha, que com as suas observações sobre este trabalho, me foi motivando a pensar de uma forma mais arrojada, mais desafiante e ativa. Assim como ao Professor Eric Font, que sempre me recebeu da melhor forma na Universidade de Coimbra, oferecendo de bom grado auxílio e prestando a sua orientação durante o estudo de magnetismo.

Agradeço também ao Doutor Gonçalo Oliveira pela sua disponibilidade durante a elaboração do estudo de DRX. E aos Doutores Bruno Vieira e João Waerenborgh pela minuciosa análise dos dados de espectroscopia Mössbauer.

Um obrigada a todos os meus amigos que sempre se preocuparam com o meu bem-estar e tentaram proporcionar-me momentos de lazer, tão importantes para que eu recuperasse forças e conseguisse prosseguir a minha caminhada. Merece aqui especial referência o Ricardo Vianez que foi desenvolvendo este trabalho a par comigo, tornando-o mais leve, mesmo nos momentos mais stressantes.

Quero expressar também a minha maior gratidão aos meus pais, que me incentivaram a evoluir e a dar o meu melhor, além de me proporcionarem tudo o que podiam para esse efeito.

Por fim, o meu especial agradecimento à minha irmã, que sempre foi para mim um exemplo a seguir.

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

Resumo

O estudo de recursos metálicos, como o ferro, é cada vez mais necessário para o fabrico de materiais que proporcionem a obtenção de energia verde. Assim, neste trabalho é estudada a antiga mina de ferro de Vila Cova, localizada no Norte de Portugal. Trabalhos antigos foram complementados com técnicas microscópicas, geoquímicas e magnéticas mais avançadas, aumentando o conhecimento dos recursos nacionais. Amostras da camada mineralizada, da rocha encaixante e do contacto entre as duas foram analisadas, tendo sido feitos estudos de rocha total, e de duas frações granulométricas do minério. A área de estudo pertence à Zona Centro-Ibérica e trata-se de um jazigo do tipo *ironstone*, que sofreu metamorfismo de baixo grau e se encaixa em quartzitos e xistos da Formação do Marão (Ordovícico Inferior). Com base nos estudos efetuados, confirmou-se que o protólito das amostras mineralizadas e de encaixante é um quartzo-arenito. A projeção dos resultados de isótopos de ^{18}O para o minério total coincide com depósitos metamórficos, mas também com depósitos ígneos, uma vez que sendo um jazigo sedimentar contém minerais de origem magmática, como apatite herdada. Os minerais essenciais dos níveis mineralizados são magnetite, quartzo e clorite, o que justifica teores altos de Si, Al e Fe. O Fe presente nas amostras é proveniente da magnetite, da clorite e da biotite. Assim, no encaixante, 66% do Fe provém da magnetite e 34% das fases paramagnéticas. Em relação ao minério, na fração granulométrica $<90\text{ }\mu\text{m}$, 69% do Fe advém da magnetite e 30% das fases paramagnéticas, enquanto na fração $>125\text{ }\mu\text{m}$, 93% deve-se à magnetite e 7% às fases paramagnéticas. No encaixante, a magnetite aparece com cerca de $10\times$ menos quantidade. Segundo os estudos magnéticos, a magnetite apresenta uma quantidade $<10\%$, de grãos superparamagnéticos (dimensão $<0,03\text{ }\mu\text{m}$), contendo grãos com monodomínio (dimensão $<0,2\text{ }\mu\text{m}$) e multidomínio (MD - diâmetro $>\sim 110\text{ }\mu\text{m}$) a interagir entre si. A amostra de minério tem mais partículas MD do que a amostra de rocha encaixante. Além dos minerais referidos, foram encontrados outros minerais, alguns com elementos terras raras (ETR), entre eles a fluorapatite, que além de apresentar inclusões de minerais ricos em ETR (monazite, xenótimo) chega a apresentar ETR na sua composição. A maior quantidade de fosfatos no encaixante, leva a uma maior incidência de ETR (aproximadamente o dobro), sendo a maior parte correspondente a pesados. Este enriquecimento também é observado quando as amostras são comparadas com a crosta continental superior e com a média dos shales Neoproterozóicos da Ibéria. Na zona de contacto entre o encaixante e os níveis mineralizados existe um aumento da quantidade de apatite, o que pode influenciar a presença de ETR nesta zona.

Palavras-chave: magnetite, *ironstone*, minério de ferro, mineralogia, geoquímica, magnetismo, espectroscopia.

Abstract

The study of metallic resources, such as iron, is increasingly necessary for manufacturing materials that provide green energy production. Therefore, this work focuses on the investigation of a non-active iron mine of Vila Cova, located in the North of Portugal. Previous studies are supplemented with more advanced microscopic, geochemical, and magnetic techniques, improving the knowledge of national resources. Samples from the mineralized layer, host rock, and their contact were analyzed, studying both whole rock and two ore granulometric fractions. The study area belongs to the Centro-Iberian Zone and represents an ironstone-type deposit, which underwent low-grade metamorphism and is hosted in quartzites and schists of the Marão Formation (Lower Ordovician). Based on the conducted studies, it has been confirmed that the protolith of the mineralized and host samples is a quartz-sandstone. Oxygen isotope results for the total ore align with metamorphic deposits but also with igneous deposits, as being a sedimentary deposit, it contains minerals of magmatic origin, such as inherited apatite. The essential minerals found in the mineralized levels are magnetite, quartz, and chlorite, which account for high levels of Si, Al, and Fe. The iron in the samples comes from magnetite, chlorite, and biotite. In the host rock, 66% of the Fe comes from magnetite, and 34% from paramagnetic phases. Concerning the ore, in the $<90\text{ }\mu\text{m}$ grain-size fraction, 69% of the Fe comes from magnetite, and 30% from paramagnetic phases, whereas in the $>125\text{ }\mu\text{m}$ fraction, 93% is attributed to magnetite and 7% to paramagnetic phases. The magnetite content in the host rock is about 10 times less than in the ore samples. According to magnetic studies, magnetite appears with a quantity of less than 10%, with superparamagnetic grains (size $<0.03\text{ }\mu\text{m}$) interacting with monodomain (size $<0.2\text{ }\mu\text{m}$) and multidomain (MD - diameter $>\sim 110\text{ }\mu\text{m}$) grains. The ore sample has more MD particles than the host rock sample. Besides the mentioned minerals, other minerals were found, some containing rare earth elements (REE), including fluorapatite, which not only presents inclusions of REE-rich minerals (monazite, xenotime) but also contains REE in its composition. The higher amount of phosphates in the host rock leads to a higher incidence of REE (approximately double), with most of them being heavy REE. This enrichment is also observed when comparing the samples with the upper continental crust and the average Neoproterozoic shales of Iberia. In the contact zone between the host rock and the mineralized levels, there is an increase in apatite content, which may influence the presence of REEs in this zone.

Keywords: magnetite, ironstone, iron ore, mineralogy, geochemistry, magnetism, spectroscopy.

Índice

Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras	xii
Lista de Equações	xix
Lista de Abreviaturas	xx
Introdução.....	1
Objetivo.....	2
Estrutura do Trabalho.....	3
Estado da Arte	4
1. Enquadramento Geográfico e Geológico	5
1.1. Enquadramento Geográfico.....	5
1.2. Enquadramento Geológico Regional	6
1.3. Enquadramento Geológico Local.....	9
2. Metodologias	12
2.1. Preparação das Amostras	15
2.1.1. Corte e Moagem.....	15
2.1.2. Preparação de cubos para os estudos magnéticos	16
2.2. Estudos Petrográficos e Metalográficos.....	19
2.2.1. Conceitos teóricos	19
2.2.2. Análise petrográfica e metalográfica.....	20
2.3. Estudo de Catodoluminescência.....	21
2.3.1. Conceitos teóricos	21
2.3.2. Análises por Catodoluminescência	23
2.4. Estudos de Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Dispersão de Energias (MEV-EDE).....	24
2.4.1. Conceitos teóricos	24
2.4.2. Análise por MEV-EDE	25
2.5. Estudos de Microespectroscopia Raman.....	26

2.5.1.	Conceitos teóricos	26
2.5.2.	Análise por Microespectroscopia Raman.....	28
2.6.	Determinações Mineralógicas por Difração de raios-X (DRX).....	29
2.6.1.	Conceitos teóricos	29
2.6.2.	Análises por DRX	30
2.7.	Análise química por Fluorescência de raios-X (FRX).....	31
2.7.1.	Conceitos teóricos	31
2.7.2.	Análises por FRX.....	32
2.8.	Análise química por Espetrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS).....	33
2.8.1.	Conceitos teóricos	33
2.8.2.	Análise por ICP-MS	34
2.9.	Estudos isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$	35
2.9.1.	Conceitos teóricos	35
2.9.2.	Análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$	36
2.10.	Estudos por Espetroscopia Mössbauer	37
2.10.1.	Conceitos teóricos.....	37
2.10.2.	Análise por espectroscopia Mössbauer.....	39
2.11.	Estudos magnéticos (χ , K, $\chi_{\text{fD}}\%$, MRI e Cisowski)	40
2.11.1.	Conceitos teóricos gerais	40
2.11.2.	Conceitos teóricos sobre $\chi_{\text{fD}}\%$	44
2.11.3.	Conceitos teóricos sobre MRI e teste de Cisowski	45
2.11.4.	Medições de Suscetibilidade magnética (χ , K)	48
2.11.5.	Medições de Suscetibilidade Dependente da Frequência ($\chi_{\text{fD}}\%$)	50
2.11.6.	Análise de Magnetização Remanescente Isotérmica (MRI) e Testes de Cisowski.....	51
3.	Resultados e Discussão	52
3.1.	Análises Microscópicas e de Difração de Raios-X	52
3.1.1.	Petrografia e Catodoluminescência	52

3.1.2.	Metalografia.....	59
3.1.3.	Microespectroscopia Raman	61
3.1.4.	Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Dispersão de Energias (MEV-EDE).....	63
3.1.5.	Difração de raios-X (DRX)	76
3.1.6.	Discussão sobre Estudos Microscópicos e de DRX.....	78
3.2.	Análises geoquímicas.....	81
3.2.1.	Dados de Fluorescência de raios-X (FRX).....	81
3.2.2.	Espetrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS).....	83
3.2.3.	Análise isotópica de $\delta^{18}\text{O}$	90
3.2.4.	Espetroscopia Mössbauer	91
3.2.5.	Discussão sobre as Análises de Geoquímica	94
3.3.	Estudos Magnéticos	98
3.3.1.	Suscetibilidade magnética (χ).....	98
3.3.2.	Suscetibilidade Dependente da Frequência ($\chi_f D\%$).....	100
3.3.3.	Magnetização Remanescente Isotérmica (MRI)	101
3.3.4.	Testes de Cisowski.....	105
3.3.5.	Discussão sobre os Estudos Magnéticos.....	106
	Conclusão.....	108
	Referências Bibliográficas e Webgráficas	111
	Anexos	124
	Anexo 1 – Difração de Raios-X	124
	Anexo 2 – Fluorescência de Raios-X	126
	Anexo 3 - Suscetibilidade Magnética.....	129
	Anexo 4 – Suscetibilidade Dependente da Frequência	132

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Identificação das amostras e respetiva massa.	18
Tabela 2 – Interpretação dos valores de $\chi_f D\%$ para obtenção de uma estimativa da concentração de grãos SP (adaptada de Dearing et al. (1996)).	44
Tabela 3 – Resultados da análise quantitativa de cada fase mineral para a rocha encaixante e para o minério com frações granulométricas $<90 \mu\text{m}$ e $>125 \mu\text{m}$. A fórmula química diz respeito à definida pela base de dados para o mineral em questão.	77
Tabela 4 – Resultados da análise de ICP-MS para a amostra de minério (Marao) e de rocha encaixante (MaraoE). LOI corresponde à perda na ignição; T a total; e wt (%) corresponde ao peso percentual.	83
Tabela 5 – Parâmetros estimados dos espectros de Mössbauer. IS: deslocamento da isómera em relação a $\alpha\text{-Fe}$ metálico a uma temperatura de 298 K; QS: separação do quadruplo (mm/s); $\epsilon = (e^2 Q V_{zz} / 4) (3 \cos 2\theta - 1)$ deslocamento estimado do quadruplo para dupletos e sextetos magnéticos, respetivamente; B_{hf} : campo magnético hiperfino (T); I: área relativa (intensidade); CN: número de coordenação. Os erros estimados para “IS”, “ ϵ ” e “I” são $\leq 0,02$ mm/s, para “ B_{hf} ” é $< 0,3$ T e para “I” é $< 2\%$	93
Tabela 6 – Valores de χ para amostras de encaixante e minério total e para as frações granulométricas de minério <90 e $>125 \mu\text{m}$	98
Tabela 7 – Valores de suscetibilidade de cada banda/nível por ponto de amostragem (ID) e respetivos quartis, moda e desvio padrão.	99
Tabela 8 – Valores de $\chi_f D$ para amostras de encaixante e minério total e para as frações granulométricas de minério <90 e $>125 \mu\text{m}$	100
Tabela 9 – Resultado do tratamento das curvas de magnetização remanescente isotérmica, que permitiu identificar os parâmetros de: SIRM – saturação da magnetização remanescente isotérmica; B_h – coercividade ($\log(B_{1/2})$); $B_{1/2}$ – valor do campo onde metade da SIRM foi alcançada; DP – dispersão; S – assimetria; OC – contribuição observada; EC – contribuição extrapolada; e S-ratio para 300 mT (IRM300 mT/IRM1000 mT). n.a. – valor não atribuído.	104
Tabela 10 – Resultados de XRF para as frações granulométricas $>125 \mu\text{m}$ e $<90 \mu\text{m}$ nos modos “Light Elements” (LE), “Soil to Condition” (S2C) e “Mining” (MM) para os elementos Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca e Ti.	126
Tabela 11 – Resultados de XRF para as frações granulométricas $>125 \mu\text{m}$ e $<90 \mu\text{m}$ nos modos “Light Elements” (LE), “Soil to Condition” (S2C) e “Mining” (MM) para os elementos V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb e Sr.	127

Tabela 12 – Resultados de XRF para as frações granulométricas >125 µm e <90 µm nos modos “Light Elements” (LE), “Soil to Condition” (S2C) e “Mining” (MM) para os elementos Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba e Pb.....	128
Tabela 13 – Medições de K na amostra com níveis mineralizados intercalados na rocha encaixante e respetivas coordenadas em centímetros. As coordenadas são medidas de cima para baixo e da esquerda para a direita.	129
Tabela 14 – 1ª e 2ª medição de χ em baixa e alta frequência.....	132
Tabela 15 – 3ª medição de χ em baixa e alta frequência e resultado da análise de χ fD.	132

Lista de Figuras

Figura 1 – Minas de Vila Cova em 1956 (retirado de Pinto & Carvalho (2019)).....	1
Figura 2 – Enquadramento geográfico das minas de ferro de Vila Cova.....	5
Figura 3 – Zonas geotectónicas de Portugal e localização da área de estudo na ZCI (adaptado de Farias et al. (1987)).....	7
Figura 4 – (a) Enquadramento geológico e geográfico das minas de ferro de Vila Cova (adaptado de Pereira (1987) e de Serviço de Fomento Mineiro (1952)); (b) Coluna estratigráfica, onde “Pa” corresponde à Formação de Pardelhas, “Qa” à formação do quartzito Armoricano, “Q1” aos quartzitos com intercalações conglomeráticas, “La” ao conglomerado de Lapedro e Alto da Cota e “De” à Formação de Desejosa (adaptado de Pereira (1987)).....	10
Figura 5 – Modelo para a formação de minérios oolíticos de <i>ironstone</i> num ambiente litoral fluvio-deltaico. O modelo invoca o enriquecimento inicial de Fe e a formação de ooides pedogénicos em solos lateríticos no continente. A transferência do “proto-minério” para um ambiente marginal marinho com subsequente abrasão mecânica e rearranjo/concentração de ooides está também representada (adaptado de Robb (2005)).....	11
Figura 6 – Amostras de Vila Cova (Marão): (a) amostra de mão com níveis de ferro (minério) intercalados com o encaixante; (b) amostra de mão mineralizada; (c) amostras moídas.....	12
Figura 7 – Lâminas delgadas VC1, VC2 e VC3 à esquerda e lâminas delgadas polidas VC-M, VC-ME e VC-E à direita, com os seus respetivos tacos.....	13
Figura 8 – Blocos polidos CV1, VC_Marão, VC2015_1 e VC2015_2.....	13
Figura 9 – Esquema representativo dos estudos efetuados em rocha moída e respetivas amostras.....	14
Figura 10 – Processo de serragem da amostra de mão com níveis de ferro intercalados no encaixante.....	15
Figura 11 – a) Moinho de almofariz RM 200 da Retsch; b) Interior do moinho; c) Almofariz em baixo e pilão em cima.....	15
Figura 12 – Cubos para os estudos magnéticos: (a) à esquerda o cubo 3 com a fração granulométrica >125 µm e à direita o cubo 4 com a fração granulométrica <90 µm; (b) cubo preenchido apenas com resina, corresponde à amostra de controlo dos cubos 3 e 4; (c) à esquerda dois cubos com minério total, VCM1 e VCM2, e à direita dois cubos preenchidos com encaixante total, VCE1 e VCE2; (d) cubo correspondente à amostra de controlo dos cubos VCM1, VCM2, VCE1 e VCE2.....	16

Figura 13 – Utensílios usados para a preparação dos cubos: (a) à esquerda o endurecedor, à direita a resina; (b) copo utilizado para a realização do preparado.....	17
Figura 14 – À esquerda o cubo MarãoE, completamente preenchido por rocha encaixante total moída. Ao centro e à direita repetitivamente, os cubos Marão1-2.5 e Marão1-1.5, preenchidos com minério e película aderente.....	17
Figura 15 – Balança de precisão Mettler AE 240.	18
Figura 16 – Microscópio petrográfico Leica DM2500 P.	20
Figura 17 – Representação esquemática dos diferentes componentes da radiação causada pela indução de um feixe de eletrões numa superfície, evidenciando a catodoluminescência (CEMUP, 2023).	21
Figura 18 – Espectro eletromagnético (retirado de Dornelles (2008)).	22
Figura 19 – Características óticas da catodoluminescência de alguns minerais (em inglês) (retirado de Wise and Brown (2019)).	22
Figura 20 – Equipamento de catodoluminescência: (a) bomba de vácuo; (b) à esquerda microscópio ótico e à direita fonte de alimentação.	23
Figura 21 – Representação esquemática dos diferentes componentes da radiação causada pela indução de um feixe de eletrões numa superfície, evidenciando os eletrões secundários, os retrodifundidos e os raios-X (CEMUP, 2023).....	25
Figura 22 – Parâmetros Raman.	27
Figura 23 – (a) Espectrómetro LabRam Horiba Jobin Yvon; (b) Espectrómetro XploRA™.	28
Figura 24 – Difratómetro de raio-X de alta resolução Rigaku SmartLab.....	30
Figura 25 – Funcionamento da FRX (em inglês) (Nummi, 2015).	31
Figura 26 – Equipamento de FRX - X-MET7500 da Oxford Instruments.	32
Figura 27 – Esquema do funcionamento de um espectrómetro Mössbauer (adaptado de Dyar (2007)).	37
Figura 28 – Momentos magnéticos num material com determinado volume (Lowrie, 2007).	41
Figura 29 – Comportamentos magnéticos de um determinado material, onde M corresponde à magnetização, H ao campo induzido, M_s à magnetização de saturação, M_r à magnetização remanescente, M_{rs} à magnetização remanescente isotérmica, H_c é a coercividade e H_{cr} é coercividade remanescente (adaptado de Lowrie (2007) e de Nédélec and Bouchez (2015)). (a) Representação esquemática do comportamento diamagnético, paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético. (b) Curva de histerese típica de um comportamento ferromagnético.	41

Figura 30 – Representação esquemática do alinhamento dos momentos magnéticos num material com comportamento ferromagnético (Lowrie, 2007).....	43
Figura 31 – Representação esquemática do alinhamento dos momentos magnéticos num material com comportamento antiferromagnético (Lowrie, 2007).	43
Figura 32 – Curvas de aquisição da MRI e de desmagnetização com campo alternado da MRI para uma amostra de (a) plagioclase com fraca interação; (b) magnetite com forte interação; (c) basalto com titanomagnetites homogéneas de grão grosseiro (retirado de Cisowski (1981)).	47
Figura 33 – Balança de suscetibilidade KLY-4S Kappabridge da Agico (Czech Republic).	48
Figura 34 – Suscetibilímetro manual KT-10.	49
Figura 35 – (a) Amostra com níveis de ferro intercalados na rocha encaixante e (b) respetivos pontos de amostragem.	49
Figura 36 – Equipamento de suscetibilidade depende da frequência - Bartington MS2 System.....	50
Figura 37 – (a) Desmagnetizador em campo alternado (Molspin); (b) À esquerda o magnetizador de campo forte (IM-10, ASC Scientific) e à direita o magnetómetro JR-6 Spinner da AGICO.....	51
Figura 38 – Contacto entre minério e encaixante (lâmina VC-ME). (a) e (b) fotografias em microscópico petrográfico com: (a) nicóis paralelos e (b) nicóis cruzados. (c) e (d) fotografias em microscópio de catodoluminescência com: (a) nicóis paralelos e (b) catodoluminescência. Nas fotografias (a) e (b) é possível ver à esquerda, na zona de contacto, a apatite (Ap) com alguns grãos de quartzo (Qz) conferem à rocha uma textura granoblástica heterogranular e à direita, no minério, os grãos de minerais opacos com dimensões relativamente grandes e de Qz não orientados, juntamente com a clorite (Chl) alinhada, conferem à rocha a textura grano-lepidoblástica referida. Nas fotografias (c) e (d) é possível ver com clareza a presença da apatite através da sua luminescência amarela e de um pequeno cristal de fluorapatite através da sua luminescência forte de cor azul.	53
Figura 39 – Fotografias da lâmina delgada VC-E em microscópio de catodoluminescência com: (a) nicóis paralelos e (b) catodoluminescência, onde se vê a apatite (Ap) a amarelo e a fluorapatite (Fap) a azul.	54
Figura 40 – Fotografias da lâmina delgada VC-M em microscópio de catodoluminescência com: (a) nicóis paralelos e (b) catodoluminescência, onde se vê a apatite a amarelo.	54

Figura 41 – Fotografia tirada num microscópio petrográfico de um cristal de apatite euédrica (Ap) incluído no quartzo (Qz) na lâmina de minério VC1 em: (a) nicóis paralelos e (b) nicóis cruzados. “Chl” corresponde a clorite.	55
Figura 42 – Veios de quartzo (Qz) nas lâminas: (a) VC1 em nicóis paralelos, (b) VC1 em nicóis cruzados, (c) VC-ME em nicóis paralelos e (d) VC-ME em nicóis cruzados. “Ap” corresponde a apatite.	55
Figura 43 – (a) Duas gerações de clorite (Chl) na lâmina de minério VC2, sendo que a Chl1 corresponde à clorite formada por alteração da biotite e Chl2 corresponde à clorite concêntrica, em nicóis paralelos e em (b) nicóis cruzados; (c) arqueamento das clivagens da Chl na lâmina de minério VC1 em nicóis paralelos e em (d) nicóis cruzados; e) aspeto da clorite (1ª geração) na lâmina VC-E com padrão entrecruzado no centro, em nicóis paralelos e (f) em nicóis cruzados. “Qz” corresponde a quartzo.	57
Figura 44 – Fosfato na lâmina de minério VC1 em (a): nicóis paralelos; (b) nicóis cruzados. “Qz” corresponde a quartzo.	57
Figura 45 – Zircão (Zrn) incluído na clorite na lâmina de minério VC2 em (a): nicóis paralelos; (b) nicóis cruzados. “Chl” corresponde a clorite e “Qz” corresponde a quartzo.	58
Figura 46 – Plagioclase (Pl) em nicóis cruzados nas lâminas de minério: (a) VC1 e (b) VC-M. “Chl” corresponde a clorite.	58
Figura 47 – Cristais de magnetite na lâmina VC-M com grão de tamanho aproximado a: (a) 844 µm; (b) 10 µm.	59
Figura 48 – Cristais de magnetite na lâmina VC-E com grão de tamanho aproximado a: (a) 161 µm à esquerda e 80 µm à direita; (b) 2 µm.	59
Figura 49 – (a) Cristal de pirite (Py) hexagonal, no bloco VC2015_2, em nicóis paralelos e em (b) nicóis cruzados; (c) calcopirite (Ccp), no bloco CV1, em nicóis paralelos; (d) rútilo (Rt) no bloco VC2015_2, em nicóis paralelos.	60
Figura 50 – (a) Microfotografia com ponto do espectro Raman marcado a vermelho; (b) Comparação entre espectro Raman de quartzo do bloco polido VC-Marão, obtido com um laser de 632,8 nm (escala vertical da esquerda), com quartzo da base de dados RRUFF (2023d) de Lafuente et al. (2015), obtido com um laser de 532 nm (escala vertical da direita).	61
Figura 51 – Comparação entre espectros Raman de cristais de magnetite da lâmina VC1 e do bloco polido CV1 (Eixo vertical da esquerda), obtidos com um laser de 632,8 nm, com um cristal de magnetite (eixo vertical da direita) da base de dados RRUFF (2023b) de Lafuente et al. (2015), obtido com um laser de 532 nm.	62

Figura 52 – (a) e (b) Microfotografias com ponto do espectro Raman marcado a verde, (a) tem uma ampliação de 10x e (b) de 100x; (c) Comparação entre Espectro Raman de um fosfato da lâmina VC-E (eixo vertical da esquerda), com um cristal de monazite-(Ce) (eixo vertical da direita) e com uma fluorapatite (eixo vertical da esquerda), ambos da base de dados RRUFF (2023a, 2023c) de Lafuente et al. (2015). Todos os espectros foram obtidos com um laser de 532 nm.	62
Figura 53 – (a) e (b) Imagens do bloco polido CV1 obtidas por MEV-EDE no modo de elétrons retrodifundidos com pontos para EDE marcados de Z1 a Z10 e respetivos espectros: (c) Z1 – xenótimo; (d) Z2 – monazite; (e) Z3 – almandina; (f) Z4 – monazite; (g) Z5 – monazite; (h) Z6 – fluorapatite; (i) Z7 – fluorapatite; (j) Z8 – albite; (k) Z9 – quartzo; (l) Z10 – óxidos de ferro.	67
Figura 54 – (a) Imagens do bloco polido VC2015_1 obtidas através do microscópio petrográfico e obtidas por (b), (c) e (d) MEV-EDE no modo de elétrons retrodifundidos e no (e) modo de elétrons secundários. Pontos para EDE marcados de Z1 a Z3 e de Z5 a Z7 e respetivos espectros: (f) Z1 e Z2 – pirite; (g) Z3 – anortite; (h) Z5 – anortite; (i) Z6 – chamosite; (j) Z7 – rútilo.	69
Figura 55 – (a), (b) e (c) Imagens do bloco polido VC obtidas por MEV-EDE no modo de elétrons retrodifundidos com pontos para EDE marcados de Z1 a Z3 e respetivos espectros: (d) Z1 – apatite; (e) Z2 – hyalophane; (f) Z3 – hyalophane.....	71
Figura 56 – (a) Imagem do bloco polido VC obtidas por MEV-EDE no modo de elétrons retrodifundidos com pontos para EDE marcados de Z1 a Z3 e respetivos espectros: (b) Z1 – monazite; (c) Z2 – xenótimo; (d) Z3 – fluorapatite.....	72
Figura 57 – (a) e (b) Imagens do bloco polido VC2015_1 obtidas através do microscópio petrográfico e obtidas por (c) MEV-EDE no modo de elétrons retrodifundidos com pontos para EDE marcados de Z1 a Z3 e respetivos espectros: (c) Z1 – pirite; (d) Z2 – rútilo; (e) Z3 – anortite.	73
Figura 58 – (a) e (b) Imagens do bloco polido CV1 obtidas por MEV-EDE no modo de elétrons retrodifundidos com pontos para EDE marcados de Z12 a Z14 e respetivos espectros: (c) Z12 – tetradimite; (d) Z13 e Z14 – galena.	74
Figura 59 – (a) Imagens do bloco polido VC2015_1 obtidas através do microscópio petrográfico e por (c) MEV-EDE no modo de elétrons retrodifundidos com ponto marcado para EDE: (c) arsenopirite.....	75
Figura 60 – Difractogramas obtidos para o encaixante, com intensidade até 65000 unidades arbitrárias, e para as frações <90 µm e >125 µm do minério, com intensidades até 15000 unidades arbitrárias.....	76

Figura 61 – Projeção gráfica das quantidades percentuais de cada fase mineral para a rocha encaixante e para o minério com frações granulométricas <90 e >125 µm.	77
Figura 62 – Resultados de FRX para a fração granulométrica do minério <90 µm.	82
Figura 63 – Resultados de FRX para a fração granulométrica do minério >125 µm.	82
Figura 64 – Projeção das amostras de minério (círculo rosa) e de encaixante (triângulo preto) num diagrama ACF-A'KF, onde A corresponde a Al ₂ O ₃ , C a CaO, K a K ₂ O e F a FeO+MgO (adaptado de Winkler (1976)).	84
Figura 65 – Projeção das amostras de minério (círculo rosa) e de encaixante (triângulo preto) com base na classificação geoquímica de (Herron, 1988).	85
Figura 66 – Projeção das amostras de minério (círculo rosa) e de encaixante (triângulo preto) num diagrama multi-elementos em relação à UCC (Rudnick & Gao, 2014).	86
Figura 67 – Projeção das amostras de minério (bola rosa) e de encaixante (triângulo preto) num diagrama multi-elementos em relação ao NIBAS (Ugidos et al., 2010).	87
Figura 68 – Projeção dos ETR das amostras de minério (círculo rosa) e de encaixante (triângulo preto) em relação à UCC (Rudnick & Gao, 2014).	88
Figura 69 – Projeção dos ETR das amostras de minério (círculo rosa) e de encaixante (triângulo preto) em relação ao NIBAS (Ugidos et al., 2010).	89
Figura 70 – Valores de δ ¹⁸ O (‰) de reservatórios geológicos (a cinzento) e projeção do valor de δ ¹⁸ O do nível mineralizado (linha verde) (adaptado de Rollinson (1993)).	90
Figura 71 – Espectros de Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente (~300 K) para as amostras (a) Marão E, (b) Marão >125µm (c) Marão <90µm. As linhas sobre os pontos experimentais são a soma de dois sextetos, típicos da magnetite, e de dupletos correspondentes a átomos de Fe em diferentes ambientes e estados de oxidação.	91
Figura 72 – Valores de δ ¹⁸ O obtidos de magnetites (retirado de: (a) Jonsson et al. (2013) e (b) Troll et al. (2019)).	97
Figura 73 – Variação da suscetibilidade magnética numa amostra de mão do jazigo de ferro de Vila Cova, onde é possível observar os níveis de ferro intercalados na rocha encaixante delimitados pela linha vermelha tracejada.	99
Figura 74 – Curvas de aquisição da MRI das amostras: (a) MarãoE; (b) MarãoM1_1.5; (c) VCM1.	101
Figura 75 – Tratamento das curvas de MRI através da função CLG, tendo sido feito o ajuste das curvas <i>versus</i> o logaritmo do campo aplicado a uma escala linear (LAP), a uma escala de probabilidade (SAP) e expressa como um gradiente (GAP). Os gráficos: (a), (b) e (c) correspondem à amostra MarãoE; (d), (e) e (f) correspondem à MarãoM1_1.5; (g), (h) e (i) correspondem à amostra VCM1.	101

Figura 76 – Ajuste da curva de MRI através do software MAX UnMix para as amostras: (a) MarãoE; (b) MarãoM1-1.5; e (c) VCM1. A linha amarela representa a distribuição da coercividade da amostra e a sua espessura representa o desvio padrão do erro estimado.

..... 103

Figura 77 – Curvas de aquisição e desmagnetização por campo alternado da MRI para as amostras (a) MarãoE e (b) MarãoM1_1.5. R corresponde ao ponto de interseção entre as duas curvas, projetado no eixo das ordenadas e H_{cr} corresponde ao ponto projetado no eixo das abcissas. 105

Figura 78 – Difratoograma obtido para a amostra de rocha encaixante. 124

Figura 79 – Difratoograma obtido para a fração granulométrica de minério <90 μm . .. 125

Figura 80 – Difratoograma obtido para a fração granulométrica de minério >125 μm . 125

Lista de Equações

Equação 1. Lei de Brag.	29
Equação 2 – Definição de $\delta^{18}\text{O}$	35
Equação 3 – Energia de emissão de raios- γ , onde $E_{\text{raios}} - \gamma$ corresponde à energia do raio- γ emitido, $E_{\text{transição}}$ corresponde à energia da transição nuclear e ER à energia do movimento.	37
Equação 4 – Magnetização induzida diretamente proporcional ao campo magnético.	40
Equação 5 – Magnetização corresponde ao momento magnético por unidade de volume.	41

Lista de Abreviaturas

AF	CAMPO ALTERNADO
B_{hf}	CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO
CN	NÚMERO DE COORDENAÇÃO
DP	DISPERSÃO
E	ENERGIA
EC	CONTRIBUIÇÃO EXTRAPOLADA
E_R	ENERGIA DO MOVIMENTO
$E_{\text{raios-}\gamma}$	ENERGIA DO RAIO- γ EMITIDO
$E_{\text{transição}}$	ENERGIA DA TRANSIÇÃO NUCLEAR
GAP	GRADIENT ACQUISITION PLOT
H	CAMPO MAGNÉTICO
H_C ou B_h	COERCIVIDADE
H_{CR}	COERCIVIDADE REMANESCENTE
I	INTENSIDADE
ID	IDENTIDADE
IDW	PONDERAÇÃO DO INVERSO DA DISTÂNCIA
IS	DESLOCAMENTO DA ISÓMERA
LAP	LINEAR ACQUISITION PLOT
LE	LIGHT ELEMENTS MODE
LGC	FUNÇÃO LOG-GAUSS DO TIPO CUMULATIVO
LOI	PERDA NA IGNIÇÃO
M	MAGNETIZAÇÃO INDUZIDA
m	MOMENTOS MAGNÉTICOS ATÓMICOS
MD	MULTIDOMÍNIO
MM	MINING MODE
M_r	MAGNETIZAÇÃO REMANESCENTE
M_s	MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO
n.a.	NÃO ATRIBUÍDO
OC	CONTRIBUIÇÃO OBSERVADA
QS	SEPARAÇÃO DO QUADRUPLA
S	ASSIMETRIA
s.s.	SENTIDO ESTRITO
S2C	SOIL TO CONDITION MODE
SAP	STANDARDIZED ACQUISITION PLOT

SD	MONODOMÍNIO
SGG	SKEWED GENERALIZED FUNCTION
SIRM	SATURAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO REMANESCENTE ISOTÉRMICA
SP	SUPERPARAMAGNÉTICOS
T _v	TEMPERATURA DE VERWEY
V	VOLUME
χ_{lf}	SUSCETIBILIDADE COM BAIXA FREQUÊNCIA
χ_{hf}	SUSCETIBILIDADE COM ALTA FREQUÊNCIA

Características Geoquímicas

UCC	CRUSTA CONTINENTAL SUPERIOR
ETR	ELEMENTOS TERRAS RARAS
NIBAS	MÉDIA DOS SHALES NEOPROTEROZOICOS DA IBÉRIA

Domínios tectonoestratigráficos

ZAL	ZONA OESTE ASTÚRICO-LEONESA
ZC	ZONA CANTÁBRICA
ZCI	ZONA CENTRO IBÉRICA
ZGTM	ZONA GALIZA-TRÁS-OS-MONTES
ZOM	ZONA OSSA MORENA
ZSP	ZONA LUSO MERIDIONAL OU SUL PORTUGUESA

Fases Minerais

Ap	APATITE
Ccp	CALCOPIRITE
Chl	CLORITE
Fap	FLUORAPATITE
Mag	MAGNETITE
Pl	PLAGIÓCLASE
Py	PIRITE
Qz	QUARTZO

Rt	RÚTILO
Zrn	ZIRCÃO

Organizações

CEMUP	CENTRO DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
DCT	DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DA TERRA
DGAOT	DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, AMBIENTE E ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO
FCUP	FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
UC	UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Pontos Cardeais

ESE	ESTE–SUDESTE
N	NORTE
NE	NORDESTE
NNE	NOR-NORDESTE
NW	NOROESTE
SSW	SUL-SUDOESTE
W	OESTE
WNW	OESTE-NOROESTE

Técnicas Analíticas

CL	CATODOLUMINESCÊNCIA
DRX	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X
FRX	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X
ICP-MS	ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE
K	SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (OBTIDA POR VOLUME)
MEV-EDE	MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO COM ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIAS
MRI ou M _{RS}	MAGNETIZAÇÃO REMANESCENTE ISOTÉRMICA
χ	SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (OBTIDA POR MASSA)

$\chi_{fD}\%$ SUSCETIBILIDADE DEPENDENTE DA FREQUÊNCIA
(OBTIDA POR MASSA)

Unidades de Medida

μm	MICRÓMETROS
A	AMPÉRE
cm	CENTÍMETRO
K	KELVIN
km	QUILÓMETRO
kV	QUILOVOLTS
Ma	MILHÕES DE ANOS
m	METRO
mm	MILÍMETRO
mT	MILITESLA
nm	NANÓMETROS
ppm	PARTES POR MILHÃO
s	SEGUNDOS
SI	SISTEMA INTERNACIONAL
T	TESLA
u.a.	UNIDADES ARBITRÁRIAS
W	WATTS

Unidades Litoestratigráficas

De	FORMAÇÃO DE DESEJOSA
La	LAPEDRO E ALTO DA COTA
Pa	FORMAÇÃO DE PARDELHAS
Q1	QUARTZITOS COM INTERCALAÇÕES CONGLOMERÁTICAS
Qa	FORMAÇÃO DO QUARTZITO ARMORICANO

Introdução

A exploração do minério de ferro é conhecida, em Portugal, desde o século XII (Cotelo Neiva, 1949; Fortunato de Almeida, 1922). No entanto, no Campo Mineiro de Vila Cova do Marão (Figura 1), que começou por ser uma concessão para chumbo, o ferro só foi extraído entre 1949 e 1970 pela Sociedade das Minas de Vila Cova, Lda. e durante a 2ª Guerra Mundial, até 1979, pela empresa Vicominas, Lda. (Serviço de Fomento Mineiro, 1952).

Cotelo Neiva (1949) afirmou conhecer pelo menos três complexos de formações magnetíticas no jazigo de Vila Cova. Cada complexo é composto por várias camadas de 3 a 35 cm, que alternam entre xistos cloríticos e quartzitos. Através dos trabalhos mineiros e da prospeção geofísica, o autor calculou que existem cerca de 6 000 000 de toneladas de reservas certas e prováveis num dos complexos de camadas magnetíticas presente no Campo Mineiro de Vila Cova do Marão. No entanto, também estimou que, para o conjunto dos complexos, devem ser admitidas cerca de 16 000 000 de toneladas para as reservas prováveis e algumas dezenas de milhões de toneladas para as reservas possíveis.

Mais tarde, o Instituto Nacional de Estatística (1954) declarou que as reservas de Vila Cova do Marão foram avaliadas em 36 000 000 de toneladas, com teores de ferro entre 43% e 55% e de sílica entre 16% e 30%. Acrescentou ainda que o minério, depois de purificado por via magnética, dá origem a concentrados com 59% de ferro e 20% de sílica.

Atualmente, esta área pertence à Assembleia de Compartes dos Baldios de Mascozelo, não existindo licenças de prospeção, nem de exploração.

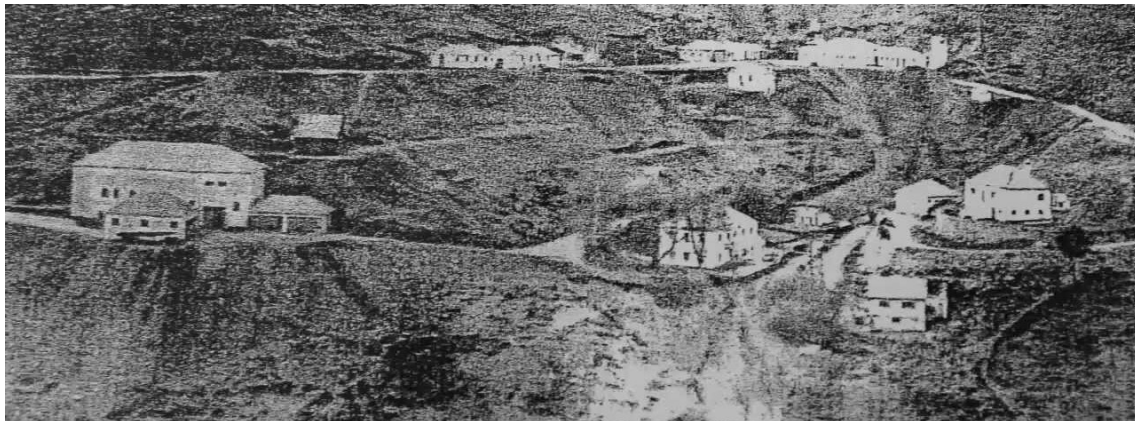


Figura 1 – Minas de Vila Cova em 1956 (retirado de Pinto & Carvalho (2019)).

Objetivo

Este trabalho tem como propósito caracterizar o minério de ferro de Vila Cova através de um estudo multidisciplinar das associações minerais presentes no jazigo, estudo esse que se encontra integrado no projeto “Development of Sustainable Materials for Water Splitting: an integrated study from cradle to grave” com referência NORTE-01-0145-FEDER-000076. Assim, irá contribuir para a avaliação dos recursos minerais nacionais, cujo interesse resulta da necessidade de fabricar materiais capazes de separar hidrogénio a partir da eletrólise da água, com baixo impacto económico e ambiental.

De modo a concretizar este objetivo, além da recolha de dados bibliográficos, diversas técnicas foram aplicadas na caracterização do minério de ferro.

Uma vez que é de interesse a atualização dos dados já existentes, além dos métodos tradicionais foram utilizados outros mais avançados de forma a completar os estudos já existentes. Com estes, são possíveis a recolha e o tratamento de dados petrográficos e petrofísicos, assim como a integração destes últimos com dados de geoquímica. As técnicas utilizadas foram as seguintes:

1. Petrografia;
2. Metalografia;
3. Catodoluminescência;
4. Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Dispersão de Energias (MEV-EDE);
5. Microespectroscopia Raman;
6. Difração de raios-X (DRX);
7. Fluorescência de raios-X (FRX);
8. Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS);
9. Análise Isotópica de $\delta^{18}\text{O}$;
10. Espectroscopia Mössbauer;
11. Suscetibilidade Magnética (χ , K);
12. Suscetibilidade Dependente da Frequência ($\chi'fD\%$);
13. Magnetização Remanescente Isotérmica (MRI) e Testes de Cisowski.

Estrutura do Trabalho

A presente dissertação está dividida em três capítulos principais: o capítulo 1, relativo ao enquadramento do jazigo, tanto a nível geográfico como geológico; o capítulo 2, onde se pode encontrar a descrição das metodologias utilizadas em cada técnica de trabalho; e o capítulo 3, onde são apresentados os resultados e feitas as discussões. Depois destes são apresentadas as conclusões do trabalho.

O capítulo 2 é composto por 11 subcapítulos que dizem respeito a cada técnica utilizada. Cada subcapítulo divide-se ainda em dois, que correspondem a alguns conceitos teóricos e à descrição da metodologia respetivamente utilizada. No entanto, as técnicas de suscetibilidade magnética, suscetibilidade dependente da frequência, magnetização remanescente isotérmica (MRI) e os testes de Cisowski foram agrupados num subcapítulo designado por “Estudos Magnéticos”.

Ao contrário do capítulo 2, que apresenta quase todas as técnicas individualizadas, no capítulo 3 estas foram agrupadas segundo o tipo de resultados obtidos. Com isto pretendeu-se obter uma pequena discussão para grupos de técnicas que se relacionem de forma mais direta. Assim, neste capítulo podem ser encontrados três subcapítulos:

1. Análises Microscópicas e de Difração de Raios-X, onde foram introduzidos os resultados e a discussão das técnicas de petrografia, catodoluminescência, metalografia, MEV-EDE, microespectroscopia Raman e DRX. Neste capítulo são utilizadas algumas abreviaturas referentes aos minerais encontrados que estão de acordo com a lista de símbolos dos minerais – IMA-CNMNC (Warr, 2021);

2. Análises Geoquímicas, onde estão presentes os resultados e a discussão das técnicas de FRX, ICP-MS, isótopos de oxigénio em rocha total e espectroscopia Mössbauer.

3. Estudos Magnéticos, onde se encontram os resultados e a discussão das técnicas de suscetibilidade magnética, suscetibilidade dependente da frequência, MRI e dos testes de Cisowski;

Além destes capítulos, existe o registo de todas as referências bibliográficas e webgráficas presentes ao longo da dissertação e ainda uma secção, onde estão presentes todos os dados mais completos e extensos, que houve necessidade de se anexar.

Estado da Arte

Cotelo Neiva (1946) realizou diversos estudos sobre o minério de ferro de Vila Cova (Serra do Marão), entre eles o estudo ótico das lâminas delgadas e dos minerais opacos em superfície polida. Este estudo, além de identificar e caracterizar os minerais presentes, também permitiu dividir o minério em três tipos distintos, tendo em consideração a percentagem média de magnetite presente. Assim, foi classificado como: (i) tipo 1, o minério com percentagens de magnetite e ganga correspondentes respetivamente a 62% e 38%, (ii) tipo 2, o minério com percentagens de 47% de magnetite e 53% de ganga e (iii) tipo 3, o minério com 35% de magnetite e 65% de ganga. O mesmo autor relacionou a rara presença de bismuto com um veio pegmatítico que atravessa o jazigo.

Cotelo Neiva (1946) também estudou algumas análises químicas do minério que se encontravam no arquivo do Serviço do Fomento Mineiro, outras que foram fornecidas pelo concessionário e ainda uma realizada pelo próprio, tendo efetuado considerações sobre os elementos: ferro, alumínio, magnésio, cálcio, silício, manganês, titânio, crómio, vanádio, cobre, chumbo, zinco, molibdénio, tungsténio, arsénio, bismuto, enxofre e fósforo. Assim, concluiu que este minério tinha qualidade suficiente para ser explorado economicamente e que o minério podia até ser melhorado através da eliminação de elementos penalizantes.

O estudo granulométrico também foi efetuado pelo autor acima referido, tendo permitido concluir que, para uma preparação e concentração mais eficiente do minério de ferro, é necessário reduzi-lo a um granulado bastante fino de forma a eliminar a sílica, a clorite e grande parte da apatite. Foram ainda efetuados outros ensaios de separação gravimétrica, concentração e separação magnética.

Pela concessionária, foram realizados trabalhos de prospeção, pesquisa e reconhecimento da área mineira. O Serviço de Fomento Mineiro (1952) apresentou um mapa de prospeção magnética, onde se pode verificar que as anomalias magnéticas positivas se concentram maioritariamente nas minas Monte das Rosárias, Alto do Sião e Ciadoiro.

Em relação ao jazigo de Vila Cova, Cotelo Neiva (1946) chegou até a afirmar que “este jazigo é de largo interesse para a economia nacional pela boa situação geográfica que tem, pela grande extensão que ocupa, pelas importantes reservas que possui e pela natureza do seu minério”.

1. Enquadramento Geográfico e Geológico

1.1. Enquadramento Geográfico

O jazigo de ferro de Vila Cova (Figuras 2, 3 e 4a) é, neste momento, uma das várias explorações não ativas em Portugal. Este, localiza-se no norte de Portugal, na zona extrema nordeste (NE) da Serra do Marão, no distrito de Vila Real.

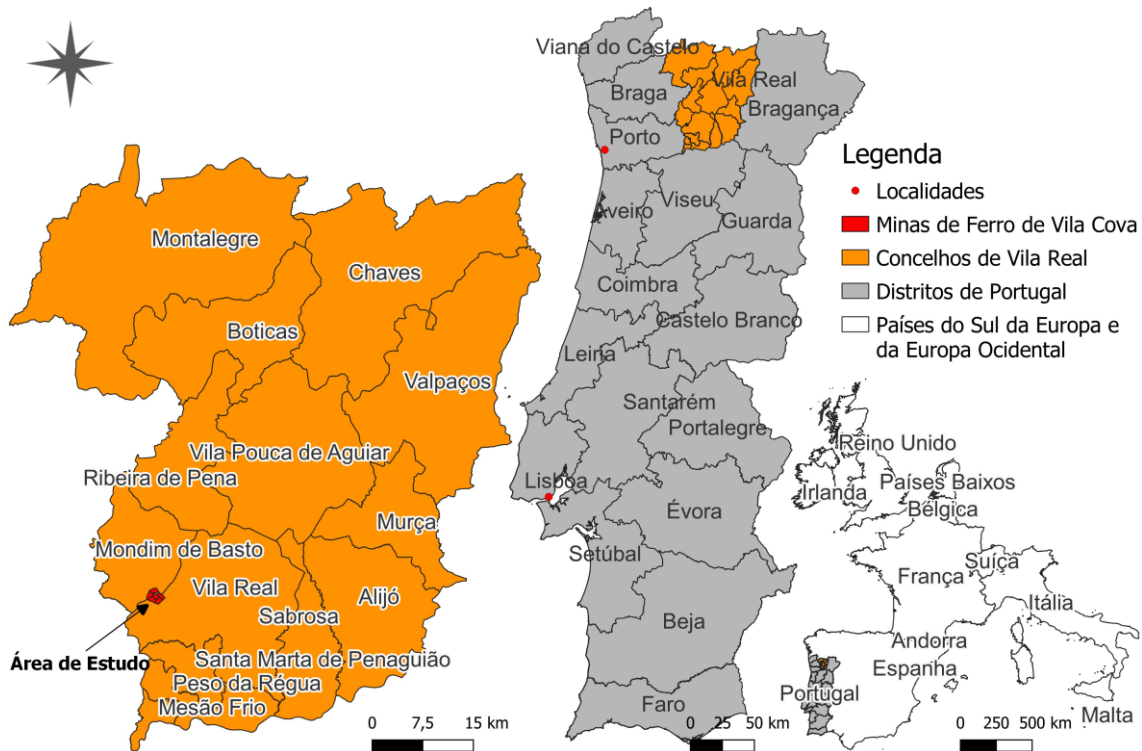


Figura 2 – Enquadramento geográfico das minas de ferro de Vila Cova.

Segundo o Serviço de Fomento Mineiro (1952), o jazigo de Vila Cova encontra-se dividido em seis minas diferentes – Ciadoiro, Fonte do Salgueiral, Alto do Simão, Monte das Rosárias, Mascozelo e Alto da Lebre (Figura 4a). Tal como visível nas Figuras 2 e 4a, estas minas estendem-se por uma área que abrange os concelhos de Vila Real e de Mondim de Basto. Os principais trabalhos mineiros encontravam-se a pouco mais de 300 m de Vila Cova (Figura 4a) (Cotelo Neiva, 1946).

1.2. Enquadramento Geológico Regional

O Maciço Ibérico, também conhecido por Maciço Hespérico, corresponde à parte mais ocidental da “Cadeia Varisca”. Este é parte de uma estrutura arqueada da Cadeia Varisca Europeia que se estende por mais de 3 000 km, desde a República Checa até à costa este da América do Norte e norte de África (Crespo-Blanc, 1989; Matte, 1986; Matte & Ribeiro, 1975; Ribeiro et al., 2007).

No Maciço Ibérico, a orogenia mais marcada é a orogenia Varisca, que resultou da colisão oblíqua entre os supercontinentes *Laurussia* e *Gondwana* durante o Devónico Inferior e a maior parte do Carbonífero, fechando o oceano *Rheic* (Kroner et al., 2016; Martínez Catalán et al., 2009; Matte, 1986; Nance et al., 2010; Ribeiro et al., 1983; Ribeiro et al., 1990).

No NW da Península Ibérica foram descritas três fases principais de deformação dúctil (D_1 , D_2 e D_3), com idades de 360-337 Ma, 337-320 Ma e 320-310 Ma, respetivamente. Posteriormente a D_3 , as fases de deformação são frágeis (Dias & Ribeiro, 1995; Noronha et al., 1979; Pereira et al., 1993; Ribeiro, 1974; Ribeiro et al., 1979; Ribeiro et al., 1983; Ribeiro et al., 1990).

O Maciço Ibérico foi subdividido por Lotze (1945) em seis zonas geotectónicas baseadas nas suas características estratigráficas, estruturais, metamórficas e magmáticas. Mais tarde, Julivert et al. (1974) dividiu este maciço em cinco zonas geotectónicas com diferentes características geológicas: Zona Cantábrica (ZC), Zona Oeste Astúrico-Leonesa (ZAL), Zona Centro-Ibérica (ZCI), Zona Ossa Morena (ZOM) e Zona Luso Meridional ou Sul Portuguesa (ZSP). Posteriormente, Farias et al. (1987) incluiu as unidades alóctones e parautóctones da ZCI numa zona designada por Galiza-Trás-os-Montes (ZGTM).

O Maciço Ibérico pode, também, ser dividido em dois ramos: o Setentrional e o Meridional (Julivert & Martínez, 1983). Em Portugal (Figura 3) o Setentrional contém a ZGTM e a ZCI e o Meridional contém a ZOM e a ZSP.

A ZGTM corresponde a terrenos parautoctones e alóctones que foram carregados durante a colisão continental. O limite entre esta zona e a ZCI é feito por um carregamento maior que põe a ZGTM sobre a ZCI. Os terrenos parautoctones correspondem a antigos terrenos autóctones do *Gondwana* sendo essencialmente compostos por rochas metassedimentares. Os terrenos alóctones correspondem a terrenos oceânicos constituídos por rochas ultramáficas, que foram carregados e desenraizados.

A ZCI corresponde às rochas autóctones do *Gondwana* e é essencialmente composta por rochas metassedimentares e granitoides.

A ZOM é separada da ZCI pela falha Porto-Tomar-Badajoz-Córdoba e da ZSP pela falha Ferreira do Alentejo-Vila Verde de Ficalho.

Todas estas zonas encontram-se separadas por acidentes tectónicos, manifestando-se um controlo da zonalidade por falhas profundas que separam compartimentos crustais de natureza diferente.

A ZSP é caracterizada por ter uma vasta área de rochas sedimentares e é típica de uma zona externa do orógeno. Já as restantes zonas têm características internas, ou seja, apresentam importantes deformações acompanhadas por metamorfismo regional e atividade ígnea.

A área de estudo localiza-se na ZCI, perto da fronteira com a ZGTM (Figura 3). Esta região foi afetada por metamorfismo regional nas condições da zona da clorite (fácies dos xistos verdes). A intrusão na região dos granitos Variscos, sin-D₃, de duas micas,



Figura 3 – Zonas geotectónicas de Portugal e localização da área de estudo na ZCI (adaptado de Farias et al. (1987)).

induziu metamorfismo de contacto nas formações ordovícicas com zonas de metamorfismo de contacto progressivo, tais como a zona da biotite, da andaluzite-cordierite e da quiastolite-cordierite. É exemplo destes granitos o granito de Vila Real a seguir referido (Cotelo Neiva, 1946).

As dobras, provocadas pela orogenia Varisca, são frequentes na região e aparecem bem marcadas. Apresentam, em conjunto com os xistos, uma orientação geral N45°W, com pendor dos eixos das dobras entre 10° a 30° para NW (Cotelo Neiva, 1946; Serviço de Fomento Mineiro, 1952). Posteriormente, os movimentos alpinos originaram dois sistemas de falhas orientadas WNW-ESE e NNE-SSW (Cotelo Neiva et al., 1957).

1.3. Enquadramento Geológico Local

O jazigo de Vila Cova faz parte da área visível na Folha 10-A (Celorico de Basto) da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000.

Através da Figura 4a é possível observar que a área mineira abrange as seguintes formações e litologias, depositadas do topo para a base (Figura 4b) (Pereira, 1987):

- Formação de Pardelhas (Pa), do Ordovícico Médio, composta por xistos filito-grafíticos e xistos ardosíferos, xistos quiastolíticos e filitos cinzentos com raros níveis de metassiltitos.

- Formação do Quartzito Armoricano (Qa) (Pereira, 1987), correlacionada com a Formação do Marão, de idade Ordovícico Inferior a Médio (Sá et al., 2005). É caracterizada por uma alternância de quartzitos, metassiltitos e filitos cinzento-negro com níveis de ferro (Fe) intercalados, sendo nestes onde ocorre o minério rico em Fe. A espessura destas camadas magnetíticas varia entre 3 e 35 cm (Cotelo Neiva, 1946, 1949). Os quartzitos podem apresentar-se maciços, finos, impuros espessos, ou impuros pouco espessos. A Formação do Marão está dividida em três membros da base para o topo (Balsa & Teixeira, 2018):

1. Membro Ermida, cujos quartzitos não apresentam a camada rica em Fe, são impuros e compactos. Apresentam, por vezes, conglomerados na base, com estreitas intercalações pelíticas, cada vez mais frequentes em direção ao topo. Neste membro é comum a presença de icnofósseis Skolithos e fósseis de conchas. Possui cerca de 130 m de espessura.

2. Membro Malhada, apresenta uma alternância de bancadas de quartzitos puros com bancadas de quartzitos com níveis de xistos, psamitos e filitos negros ricos em Fe. Esta camada também pode chegar aos 130 m de espessura.

3. Membro Fragas da Ermida, onde predominam litologias com uma granulometria fina como metassiltitos e filitos. Neste membro também ocorrem camadas ricas em ferro. Apresenta cerca de 100 m de espessura.

- Quartzitos com intercalações conglomeráticas (Q1), do Ordovícico Inferior, sendo o conglomerado de matriz metarenítica.

- Formação de Desejosa (De), do Câmbrico Médio ao Superior, pertence ao Grupo do Douro do Supergrupo Dúrico-Beirão. É composta por uma alternância de filitos cinzentos e negros, com níveis de metassiltitos e metagrauques, e níveis esparsos

de metagrauvaques carbonatados. Apresenta ainda unidades metamórficas indiferenciadas (Pereira, 1987).

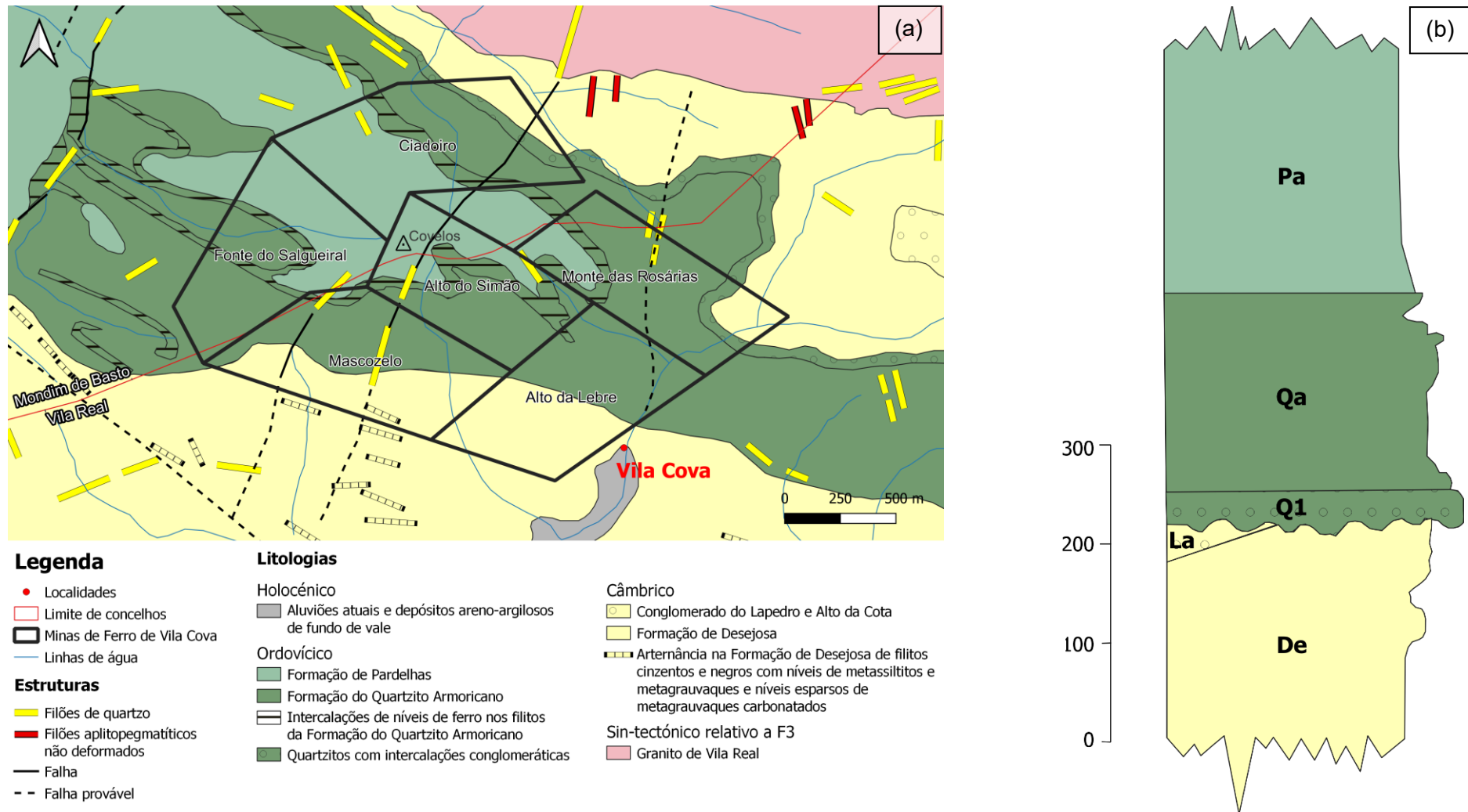


Figura 4 – (a) Enquadramento geológico e geográfico das minas de ferro de Vila Cova (adaptado de Pereira (1987) e de Serviço de Fomento Mineiro (1952)); (b) Coluna estratigráfica, onde “Pa” corresponde à Formação de Pardelhas, “Qa” à formação do quartzito Armoricano, “Q1” aos quartzitos com intercalações conglomeráticas, “La” ao conglomerado de Lapedro e Alto da Cota e “De” à Formação de Desejosa (adaptado de Pereira (1987)).

Ainda na área mineira é possível encontrar frequentemente filões de quartzo. Nos arredores, também é possível encontrar filões aplito-pegmatíticos e hidrotermais mineralizados por cassiterite e volframite ou por sulfuretos. Perto da zona mineira, o granito de Vila Real aflora, sendo este de duas micas, com grão médio a grosseiro e esparsos megacristais. Também é possível encontrar o conglomerado de Lapedro e Alto da Cota (La), do Câmbrio Médio a Superior, caracterizado por ser fino a grosseiro com uma matriz filítica (Cotelo Neiva, 1946; Pereira, 1987).

Apesar de atualmente se conhecer o encaixante do jazigo como tendo idade ordovícica, Freire (1946) chegou a admitir que o encaixante era sedimentar de idade silúrica, e que a sua génese e fases evolutivas terão sido influenciadas pelo maciço granítico e pelos filões de sulfuretos de chumbo (Pb), ferro (Fe) e cobre (Cu) e de quartzo com volframite presentes nas proximidades, assim como pelo substrato antecâmbrico. Também assumiu que, por estar interestratificado com quartzito e xisto, poderá ter sofrido uma deposição singenética.

Sabe-se, portanto, que este é um jazigo do tipo *ironstone*, uma vez que é um depósito sedimentar de origem detrítica com espessura reduzida e o seu teor em ferro encontra-se entre 30 e 44% de Fe (Moura, 2010).

Em teoria, depósitos deste tipo formam-se em plataformas marinhas pouco profundas ou em estuários, estando relacionado com períodos de deriva continental e nível do mar elevado. O seu enriquecimento em Fe deve-se, provavelmente, a um proto-minério presente num continente próximo, podendo ser transportado em solução, na forma de Fe^{2+} , ou como um coloide, por um sistema fluvial (Figura 5) (Moura, 2010; Robb, 2005).

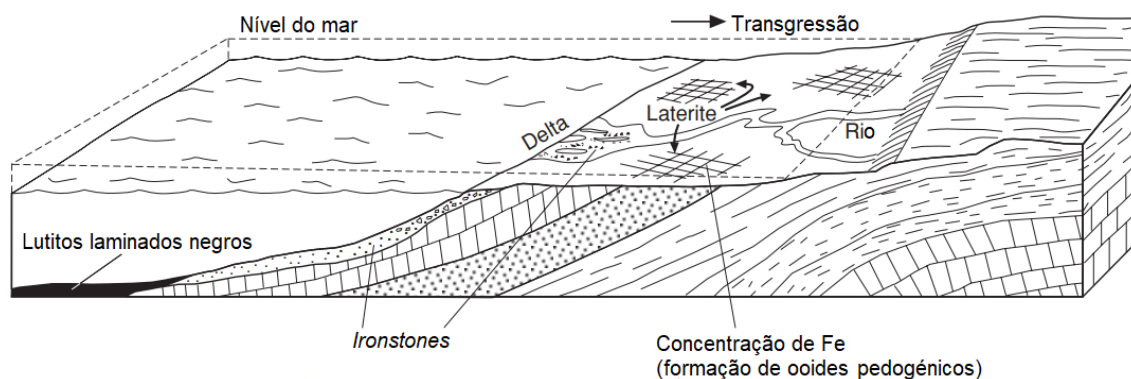


Figura 5 – Modelo para a formação de minérios oolíticos de *ironstone* num ambiente litoral fluvio-deltaico. O modelo invoca o enriquecimento inicial de Fe e a formação de ooides pedogénicos em solos lateríticos no continente. A transferência do “proto-minério” para um ambiente marginal marinho com subsequente abrasão mecânica e rearranjo/concentração de ooides está também representada (adaptado de Robb (2005)).

2. Metodologias

Duas amostras de Vila Cova (Figuras 6a e 6b) foram cedidas para o desenvolvimento deste trabalho. A aplicação de algumas das técnicas utilizadas exigiu uma preparação prévia de amostras, que consistiu no corte, britagem e por fim moagem dessas amostras.

Duas frações granulométricas de minério, <90 e >125 μm , foram previamente preparadas a partir da amostra de mão mineralizada (Figura 6c) e também fornecidas para o corrente trabalho. A escolha destas frações deveu-se à necessidade de usar a fração intermédia noutros estudos realizados no âmbito do projeto referido anteriormente.

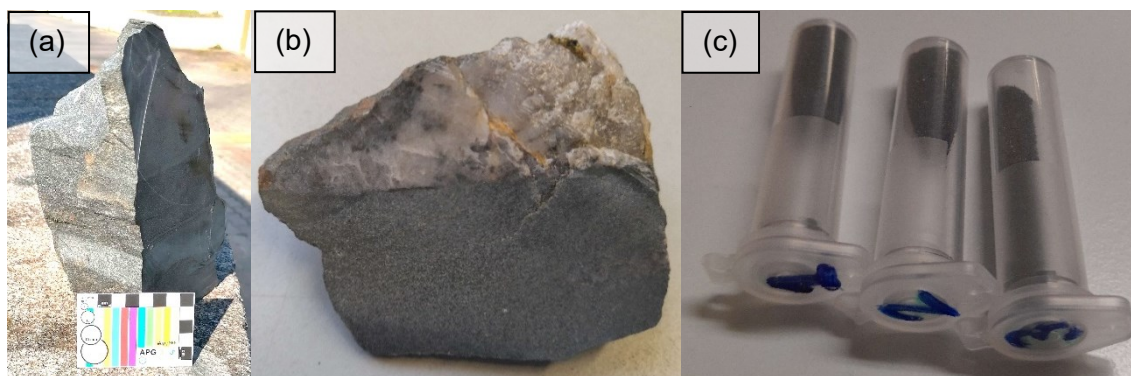


Figura 6 – Amostras de Vila Cova (Marão): (a) amostra de mão com níveis de ferro (minério) intercalados com o encaixante; (b) amostra de mão mineralizada; (c) amostras moídas.

Uma das amostras de mão (Figura 6a) apresenta níveis mineralizados (níveis de ferro) intercalados com níveis não mineralizados (rocha encaixante), tendo sido, portanto, usada para a obtenção de amostras moídas que representam a rocha encaixante e o minério. A partir desta amostra de mão também foram feitas três lâminas delgadas polidas para o estudo petrográfico e metalográfico. Assim, foi obtida uma lâmina do nível mineralizado (VC-M), uma da rocha encaixante (VC-E) e outra que apresenta o contacto entre o nível mineralizado e o seu encaixante (VC-ME). Outras três lâminas delgadas (VC1, VC2 e VC3) e mais quatro blocos polidos, (CV1, VC_Marão, VC2015_1 e VC2015_2), do minério do jazigo de Vila Cova, foram disponibilizados para os estudos petrográfico e metalográfico (Figuras 7e 8).

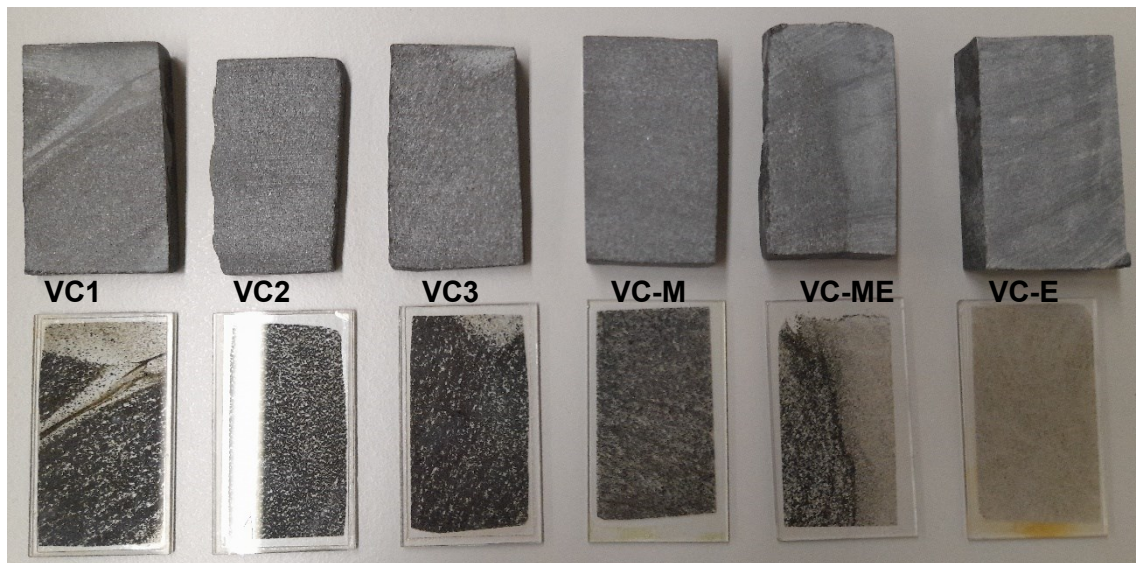


Figura 7 – Lâminas delgadas VC1, VC2 e VC3 à esquerda e lâminas delgadas polidas VC-M, VC-ME e VC-E à direita, com os seus respetivos tacos.

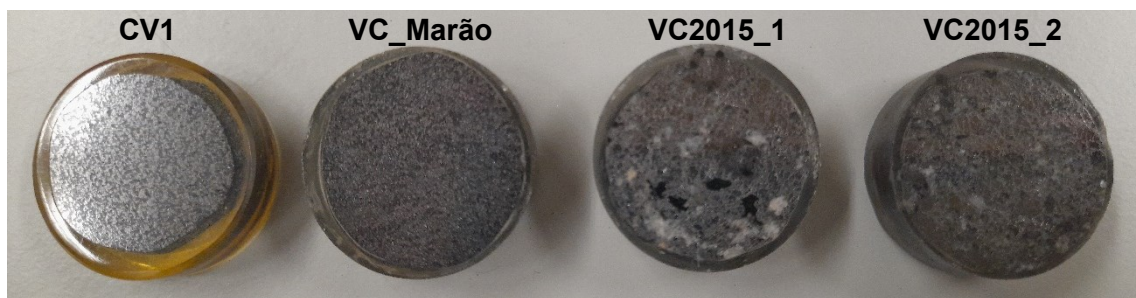


Figura 8 – Blocos polidos CV1, VC_Marão, VC2015_1 e VC2015_2.

A outra amostra de mão (Figura 6b) apresenta apenas um nível mineralizado, tendo sido usada apenas para a obtenção de amostras de minério moído.

A rocha moída foi usada também na montagem de cubos para os estudos magnéticos.

No esquema da Figura 9 é possível observar quais as amostras de rocha moída que foram utilizadas em cada estudo.

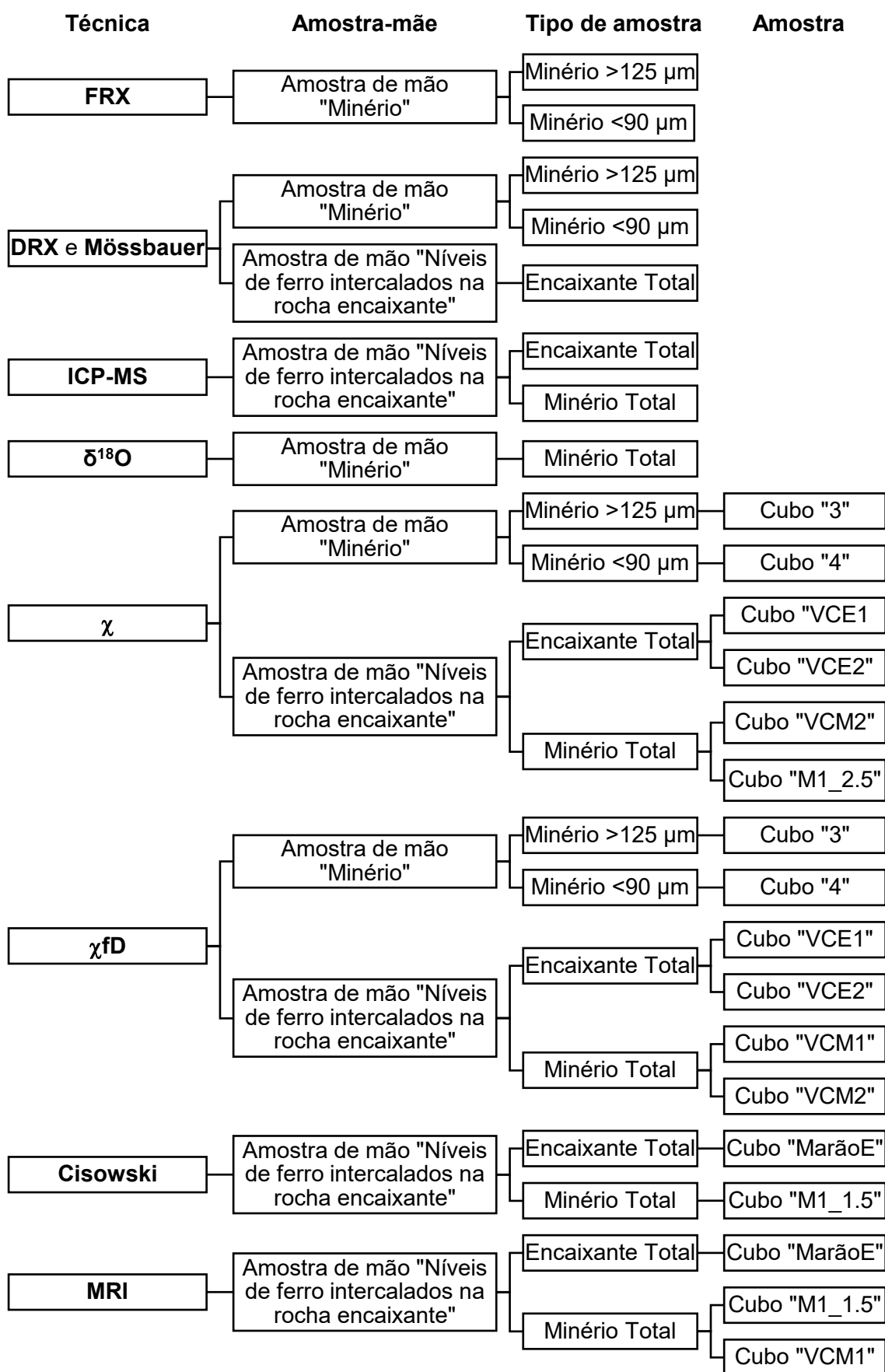


Figura 9 – Esquema representativo dos estudos efetuados em rocha moída e respetivas amostras.

2.1. Preparação das Amostras

2.1.1. Corte e Moagem

No sentido de se obter uma fração granulométrica suficientemente fina para as análises petrofísicas, geoquímicas e espectroscópicas (Figura 9) houve necessidade de recorrer à moagem das duas amostras de mão do jazigo de Vila Cova (Marão) (Figuras 6a e 6b).

Para isso, começou-se por serrar (Figura 10) a amostra de Vila Cova com níveis de ferro intercalados na rocha encaixante (Figura 6a), uma vez que esta apresenta dimensões relativamente grandes (21 cm de altura e 14 cm de largura).



Figura 10 – Processo de serragem da amostra de mão com níveis de ferro intercalados no encaixante.

Posteriormente, as amostras foram partidas com um martelo de geólogo até terem uma fração adequada para serem colocadas no moinho de ágata Retsch RM 200, visível na Figura 11. Cada moagem decorreu durante 30 minutos, a uma pressão cujo valor foi ajustado para 4 numa escala de 0 a 8 do pilão.

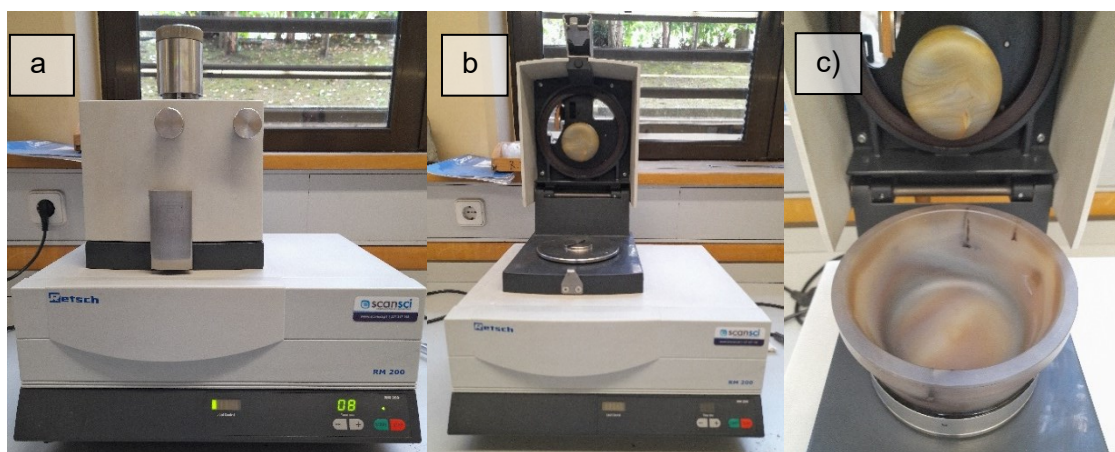


Figura 11 – a) Moinho de almofariz RM 200 da Retsch; b) Interior do moinho; c) Almofariz em baixo e pilão em cima.

Entre cada moagem foi efetuada a limpeza do aparelho com ar comprimido e álcool. No fim, foi utilizada uma granulometria fina de quartzo para efetuar uma limpeza mais rigorosa. Este esteve a ser moído durante 30 minutos.

2.1.2. Preparação de cubos para os estudos magnéticos

Para os estudos magnéticos foram montados seis cubos, com um volume conhecido de 8 cm³ e com aproximadamente 0,5 g de amostra (Tabela 1), completados com resina até total preenchimento. Destes, um contém a fração granulométrica >125 µm (cubo 3) e outro a fração <90 µm (cubo 4) (Figura 12a). A amostra total de minério (não sujeita a nenhum tipo de separação), foi colocada nos cubos VCM1 e VCM2 (Figura 12c). Por último, noutros dois cubos (VCE1 e VCE2) foi colocado material da rocha encaixante (Figura 12c).

No sentido de se obter uma amostra de controlo (“branco”) para as análises realizadas, foram preparados mais dois cubos. Estes foram apenas preenchidos com a resina usada na preparação de cada conjunto de cubos, sendo que o cubo identificado pela letra B (Figura 12b) corresponde aos cubos 3 e 4 e o cubo B2 (Figura 12d) aos cubos VCM1, VCM2, VCE1 e VCE2.

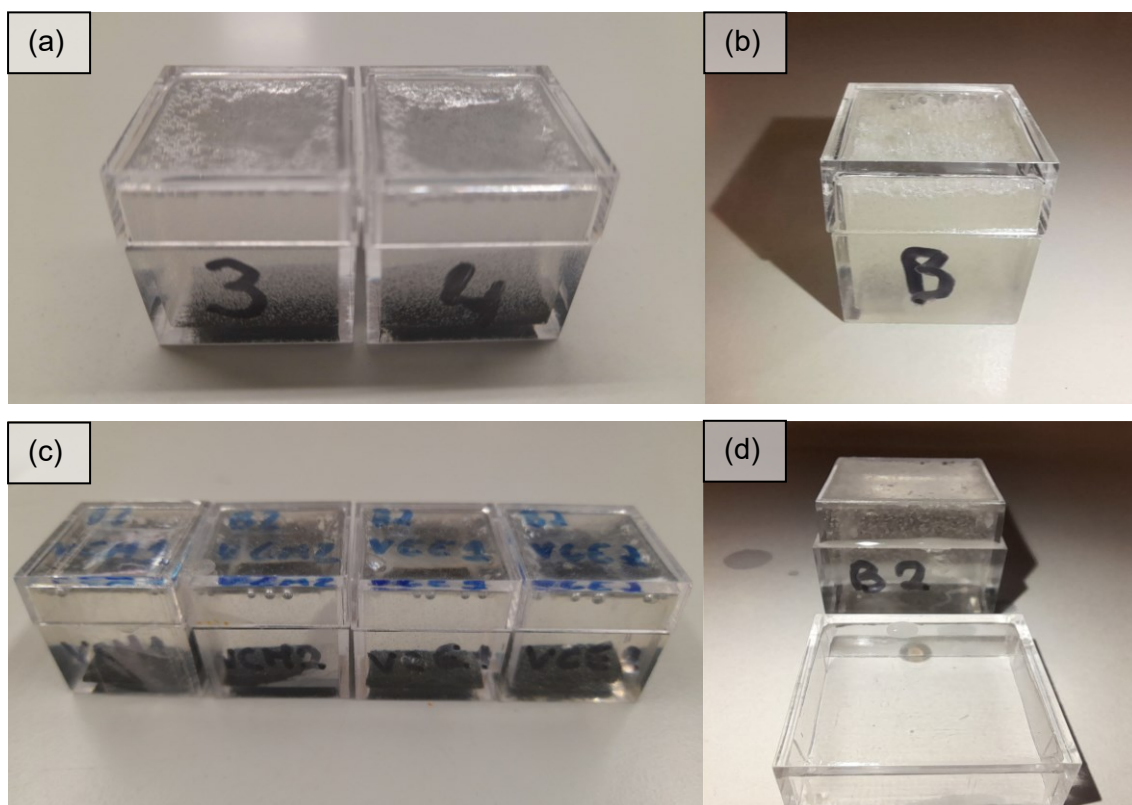


Figura 12 – Cubos para os estudos magnéticos: (a) à esquerda o cubo 3 com a fração granulométrica >125 µm e à direita o cubo 4 com a fração granulométrica <90 µm; (b) cubo preenchido apenas com resina, corresponde à amostra de controlo dos cubos 3 e 4; (c) à esquerda dois cubos com minério total, VCM1 e VCM2, e à direita dois cubos preenchidos com encaixante total, VCE1 e VCE2; (d) cubo correspondente à amostra de controlo dos cubos VCM1, VCM2, VCE1 e VCE2.

Foi utilizada uma proporção de 25 partes de resina para cada 3 partes de endurecedor e cerca de 0,5 g de amostra (Figura 13). As preparações curaram nos cubos durante 24h até solidificarem por completo.

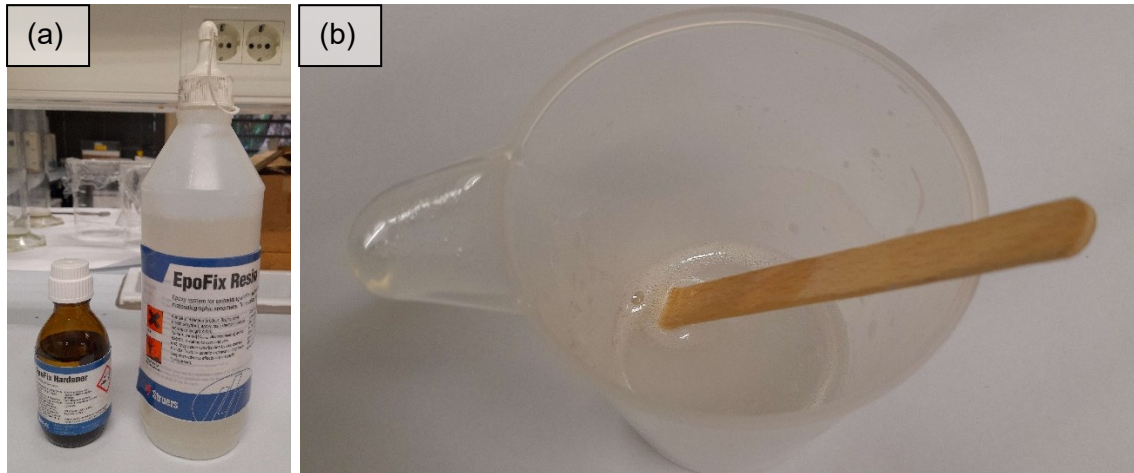


Figura 13 – Utensílios usados para a preparação dos cubos: (a) à esquerda o endurecedor, à direita a resina; (b) copo utilizado para a realização do preparado.

Adicionalmente, foram montados outros três cubos com o mesmo volume (Figura 14 e Tabela 1). O primeiro é designado por MarãoE e está completamente preenchido com rocha encaixante moída. O segundo e o terceiro, designados por MarãoM1-1.5 e MarãoM1-2.5, respetivamente, têm apenas metade preenchida com minério moído, ambos tendo sido completados com película aderente.

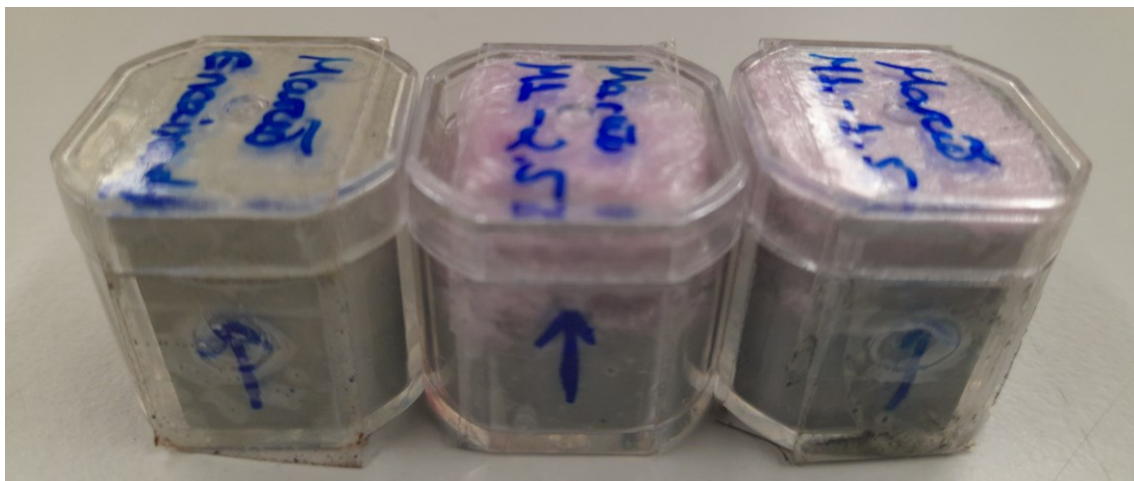


Figura 14 – À esquerda o cubo MarãoE, completamente preenchido por rocha encaixante total moída. Ao centro e à direita repsetivamente, os cubos Marão1-2.5 e Marão1-1.5, preenchidos com minério e película aderente.

Todo o material foi pesado numa balança de precisão Mettler AE 240 (Fig. 15), estando a massa de amostra presente em cada cubo registada na Tabela 1.

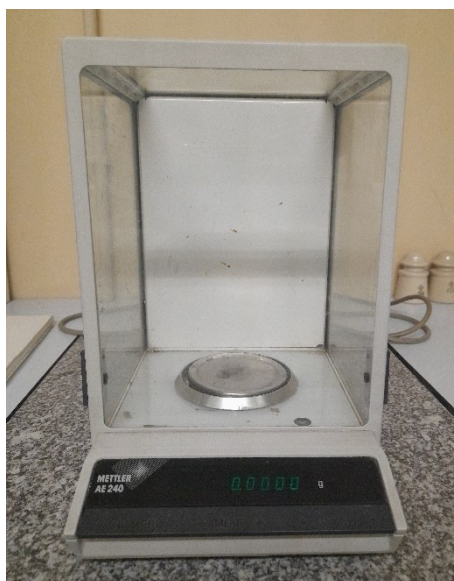


Figura 15 – Balança de precisão Mettler AE 240.

Tabela 1 – Identificação das amostras e respetiva massa.

Tipo de Amostra	Fração Granulométrica	Nome	Massa de Amostra (g)
Encaixante	Total	VCE1	0,5029
		VCE2	0,4998
		MarãoE	11,3090
Minério	<90 μm	4	0,5143
	>125 μm	3	0,5077
	Total	VCM1	0,5030
		VCM2	0,4999
		M1_1.5	4,8840
		M1_2.5	5,0160

2.2. Estudos Petrográficos e Metalográficos

2.2.1. Conceitos teóricos

A petrografia e metalografia são utilizadas para estudar, respetivamente, os minerais transparentes, com luz transmitida e os opacos, com luz refletida. Assim, é possível proceder à identificação mineralógica através de, por exemplo, cor, pleocroísmo, índice de refração, birrefringência, textura, dureza, morfologia, clivagens e presença de maclas, a última sendo mais útil no caso de feldspatos. Através destas técnicas também é possível caracterizar a textura das amostras, observar fenómenos de inclusão, intercrescimento e de alteração dos minerais e proceder ao estudo dos modos de contacto entre minerais.

As propriedades óticas, sendo elas a cor, o pleocroísmo, o índice de refração e a birrefringência, resultam da absorção ou da refração da luz, sendo estas umas das primeiras propriedades a ser usada na identificação mineralógica.

A morfologia, ou seja, o tamanho, a forma e a simetria dos grãos, fornece informações sobre as condições de crescimento dos minerais e está interligada com o hábito e a forma cristalina de cada mineral.

A clivagem ajuda na identificação mineralógica providenciando informações sobre o número de planos presente e o ângulo que estes fazem entre si e também sobre a orientação dos grãos ao longo da lâmina delgada.

A presença de maclas deve-se ao intercrescimento de duas ou mais partes de um cristal, segundo uma simetria bem definida, sendo muitas vezes importante para a distinção entre espécies minerais.

Quanto aos fenómenos de inclusão, intercrescimento e alteração, estes são úteis para a determinação das condições de formação de um cristal e consequentemente para a sua identificação (Lima, 2015; Raith et al., 2012).

A dureza demonstra a resistência de cada mineral em relação ao polimento da lâmina, podendo-se determinar a dureza relativa de um mineral (Craig & Vaughan, 1994; Lima, 2015).

Através da textura é possível identificar o tipo de paragénese de um depósito mineral (Dória & Marques, 2008; Lima, 2015).

2.2.2. Análise petrográfica e metalográfica

O estudo petrográfico e metalográfico foi efetuado no Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (DGAOT-FCUP), com recurso a um microscópio petrográfico de polarização modular, Leica DM2500 P (Figura 16), com luz refletida e transmitida. A obtenção de imagens foi a partir do software Leica Application Suite (LAS X 5.0.2).

Assim, visando-se obter conhecimento mineralógico para ser usado como base para outras técnicas mais avançadas e perceber quais as condições de formação do jazigo, este estudo incidiu sobre:

- Três lâminas delgadas (VC1, VC2 e VC3), usadas para estudar a rocha encaixante;
- Três lâminas delgadas polidas (MarãoE, MarãoM e MarãoM/E) empregues para estudar a rocha encaixante, o minério e o contacto entre o minério e o seu encaixante, respetivamente;
- Cinco blocos polidos (CV, CV1, VC, VC2015_1 e VC2015_2) utilizados no estudo do minério.



Figura 16 – Microscópio petrográfico Leica DM2500 P.

2.3. Estudo de Catodoluminescência

2.3.1. Conceitos teóricos

A catodoluminescência (CL) pode ser efetuada a frio ou a quente e é uma técnica qualitativa que permite que sejam visíveis características não observáveis através de microscopia ótica ou por imagens de eletrões retrodifundidos. Deste modo, pode contribuir para a identificação de minerais e também revelar texturas que resultam da interação fluido-mineral, permitindo o conhecimento da génese e distinção de diferentes gerações de um mesmo mineral. Permite também evidenciar zonamentos de crescimento, alterações e cristalizações secundárias, fraturas e cicatrizações ou até mesmo a existência de diferentes gerações de um mesmo mineral (Santos, 2013; Wise & Brown, 2019).

A CL pode ser intrínseca quando está relacionada com características da estrutura cristalina, ou extrínseca quando relacionada com as impurezas presentes na estrutura cristalina (elementos ativadores).

O estudo de CL funciona através da indução de um feixe de eletrões acelerados no vazio que, ao atingir a superfície de um material, penetra a sua microestrutura e interage com os seus átomos. Essa interação, além de provocar outros fenómenos usados noutras técnicas (Figura 17), provoca também a excitação dos centros luminescentes (elementos de transição ou defeitos cristalinos), o que leva a que o eletrão periférico salte para um nível de maior energia. Assim, a emissão luminosa é obtida pelo retorno do eletrão ao seu estado inicial através da libertação de energia sobre a forma de fotões. O sinal de CL é constituído por fotões de três regiões do espectro eletromagnético (ultravioleta, visível e infravermelho) (Santos, 2013).

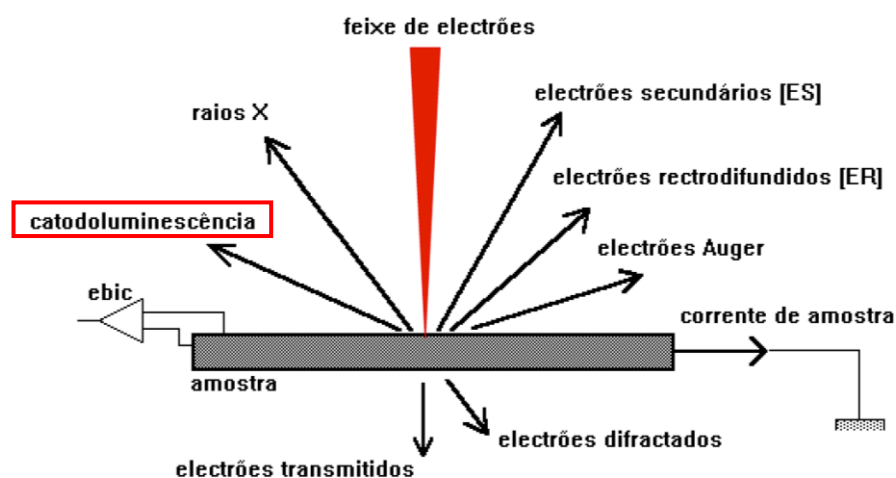


Figura 17 – Representação esquemática dos diferentes componentes da radiação causada pela indução de um feixe de eletrões numa superfície, evidenciando a catodoluminescência (CEMUP, 2023).

O sinal de CL é composto por fótons pelas regiões do espectro eletromagnético, ultravioleta, visível e infravermelho (Figura 18). Alguns iões como o Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{3+} suprimem a luminescência nas regiões do visível e perto do ultravioleta, mas as emissões na região do infravermelho não são praticamente afetadas (Santos, 2013).

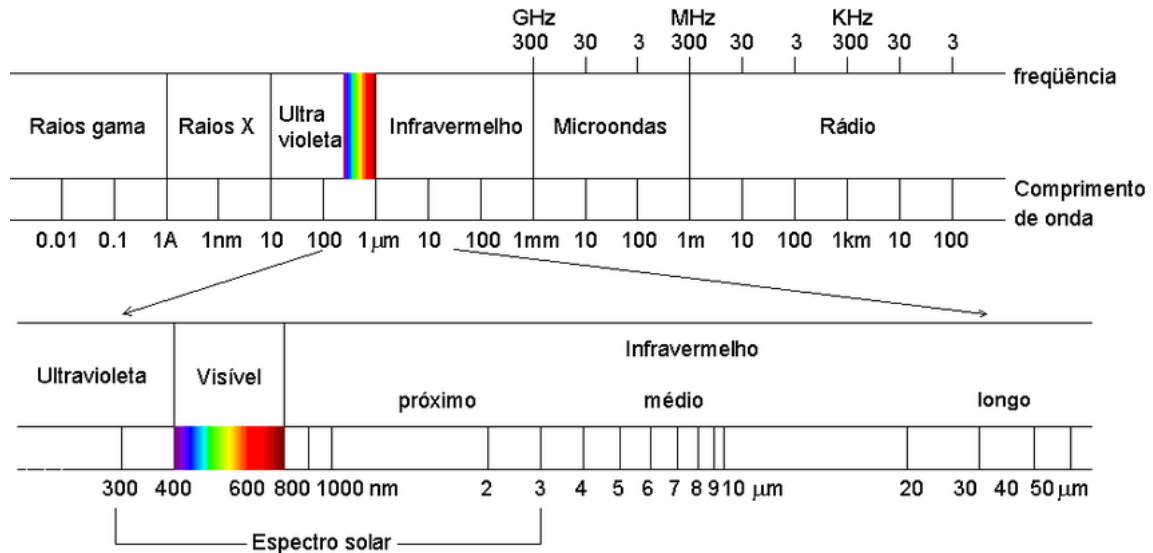


Figura 18 – Espectro eletromagnético (retirado de Dornelles (2008)).

Esta técnica não pode ser aplicada em minerais opacos, uma vez que eles não emitem CL, mas pode ser aplicada no estudo de vários minerais, não condutores ou semicondutores (Figura 19), entre eles: silicatos (quartzo, feldspato, zircão, caulinite); carbonatos (calcite, aragonite, dolomite, magnesite); fosfatos (apatite); haloides (fluorite, halite); sulfatos (anidrite); sulfuretos (blenda); óxidos (cassiterite, corindo); elementos nativos (diamante); Minerais sintéticos (cerâmicas, vidros, tintas etc.).

Nonluminescent			Limited CL Color		Variable CL Color	
Allanite	Jeremejevite	Tantalite	Opal (Hyalite)	Brazilianite	Albite	
Almandine	Lazulite	Tapiolite	Zoisite	Montebrasite	Apatite	
Beusite	Liddicoatite	Triphylite	Calcite	Petalite	Beryl	
Biotite	Lithiophilite	Triplite	Chrysoberyl	Phenakite	Fluorite	
Cassiterite	Magnetite	Wodginite	Gryolite	Prosopite	Microcline	
Columbite	Monazite	Zinnwaldite	Pollucite	Topaz	Microlite	
Elbaite	Muscovite		Spodumene	Zircon	Quartz	
Epidote	Schorl			Simpsonite		
Gahnite	Spessartine			Stilbite		
Graftonite	Stibiotantalite		Lepidolite			

Figura 19 – Características óticas da catodoluminescência de alguns minerais (em inglês) (retirado de Wise and Brown (2019)).

2.3.2. Análises por Catodoluminescência

O estudo de catodoluminescência a frio foi efetuado no DGAOT-FCUP, com recurso a um microscópio de catodoluminescência com uma bomba de eletrões frios CitlMk 4, acoplado a um microscópio ótico de polarização Nikon OPTIPHOT-POL (Figura 20).

Este estudo foi realizado para se verificar a presença de minerais luminescentes, nomeadamente da apatite, e o seu modo de ocorrência. Assim, incidiu sobre três lâminas delgadas polidas (VC-E, VC-M e VC-M/E) empregues para melhor estudar a rocha encaixante, o minério e o contacto entre o minério e o seu encaixante, respetivamente. Na observação de apatites é suficiente uma voltagem de 5 kV para ver a sua luminescência.

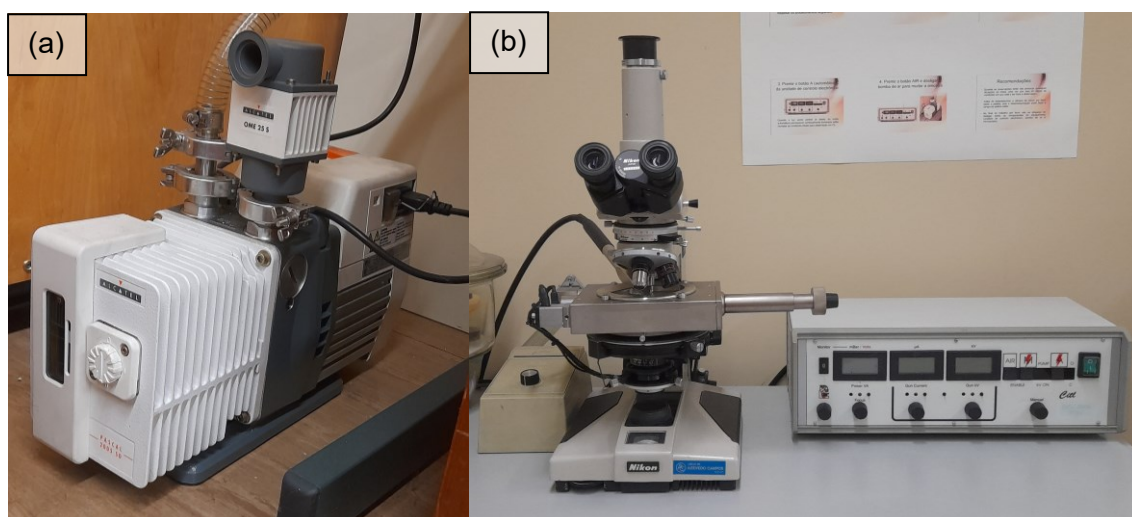


Figura 20 – Equipamento de catodoluminescência: (a) bomba de vácuo; (b) à esquerda microscópio ótico e à direita fonte de alimentação.

2.4. Estudos de Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Dispersão de Energias (MEV-EDE)

2.4.1. Conceitos teóricos

A MEV é usada para a caracterização morfológica, microanalítica e microestrutural de materiais. Esta é uma técnica de elevada resolução espacial, que funciona através da variedade das radiações emitidas na interação de um feixe de eletrões com a superfície de um sólido. Deste modo, o feixe de eletrões, designado por eletrões primários, é projetado na amostra, varrendo sequencialmente a sua superfície (CEMUP, 2023).

A interação entre o feixe e a superfície provoca uma radiação que é detetada em cada ponto da amostra, criando uma imagem visível. A radiação é composta por vários elementos, visíveis na Figura 21, dos quais se deve realçar os eletrões secundários e os retrodifundidos. Assim, existem vários modos de observação: (i) topografia, com base nos eletrões secundários; (ii) número atómico, a partir dos eletrões retrodifundidos; (iii) composição elementar, a partir de raios-X; entre outros. Este último método também permite, por exemplo, a criação de mapas de raios-X, permitindo ver a distribuição elementar numa área da superfície.

A microanálise por raios-X ou espectroscopia de dispersão de energias (EDE) é uma análise qualitativa, semi-quantitativa e quantitativa, que consiste na deteção de raios-X característicos de cada elemento, emitidos após ionização dos átomos da superfície por feixe de eletrões. Esta técnica permite a análise elementar [B / Be, U], com limite de deteção da ordem de 0,1% (EDE). A sua resolução lateral é tipicamente da ordem de 0,5 a 1 μm e depende do diâmetro e energia do feixe primário e da amostra. Já a resolução em espessura depende das energias do feixe primário, da radiação característica e da composição da amostra e é tipicamente da ordem de 0,5 a 5 μm (CEMUP, 2023; RTI Laboratories, 2015).

A MEV pode ser utilizada em baixo ou alto vácuo consoante o tipo de amostra. A análise em alto vácuo utiliza-se para materiais sólidos até dimensões de alguns centímetros e necessita de condutividade elétrica superficial. Por este motivo, para os materiais que não apresentam condutividade elétrica superficial, pode-se revestir a amostra com material condutor que não altere a sua topografia nem a sua composição. A análise em baixo vácuo tem menor resolução e utiliza-se em amostras não condutoras ou que contêm líquidos (CEMUP, 2023).

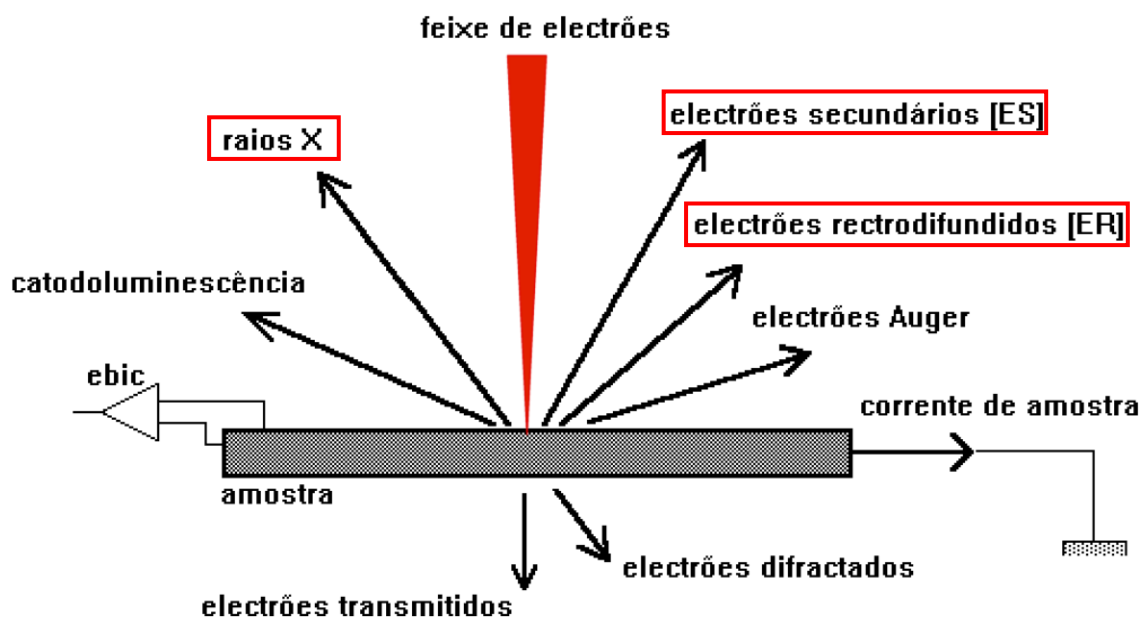


Figura 21 – Representação esquemática dos diferentes componentes da radiação causada pela indução de um feixe de elétrons numa superfície, evidenciando os elétrons secundários, os retrodifundidos e os raios-X (CEMUP, 2023).

2.4.2. Análise por MEV-EDE

Para efetuar a análise elementar semi-quantitativa das amostras e, deste modo, proceder à identificação dos minerais presentes nas mesmas, utilizou-se o Microscópio Eletrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (*Schottky*), com Microanálise por raios-X e Análise por Elétrons Retrodifundidos Quanta 400FEG ESEM / EDAX *Genesis X4M*, presente no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

Neste equipamento foram observados em alto vácuo, três blocos polidos (CV, VC e VC2015_1), que foram previamente cobertos, por vaporização, com um filme fino de carbono. Este processo foi feito utilizando o equipamento JEOL JEE – 4X *Vacuum Evaporator*.

2.5. Estudos de Microespectroscopia Raman

2.5.1. Conceitos teóricos

A microespectroscopia Raman (espectrometria molecular ótica vibracional), funciona através da indução de um laser, que permite acesso à energia de transição entre dois níveis moleculares de uma molécula por difusão inelástica da luz. Como cada grupo molecular possui estados de energia específicos, é possível proceder à identificação dos materiais, uma vez que cada espectro Raman é único e característico do material analisado (Jimenez-Sandoval, 2000).

Esta é uma técnica de carácter não-destrutivo e minimamente invasivo. No entanto, a utilização de um filtro para diminuir a potência do laser pode ser necessária para não se alterar o material, como, por exemplo, oxidar minerais magnéticos. Nas concentrações de minerais opacos é mais difícil obter um espectro porque absorve muita radiação e difunde muito pouco.

As análises podem ser qualitativas e quantitativas, uma vez que é possível identificar compostos através dos picos Raman e que a intensidade dos picos é proporcional ao número de moléculas de volume excitado, permitindo assim a quantificação das espécies moleculares presentes.

Os picos/bandas do espectro são comparados com bases de dados referenciadas, apesar de ser possível, em alguns casos, calcular ou prever as posições dos picos de uma substância específica.

A intensidade das bandas Raman pode ainda ser utilizada para distinguir diferentes graus de cristalinidade de materiais geológicos, no estudo de transições de fases entre materiais amorfos e cristalinos, e também na análise das suas variações estruturais (Ingrid De, 1996).

A dispersão ou efeito Raman corresponde ao fenómeno de dispersão da luz, que resulta da variação de frequência de onda que acompanha a difusão da luz quando efetuada através de um meio material. A dispersão da luz é a interação entre a luz incidente e o modo vibracional de um composto molecular, que provoca perdas e ganhos de energia no feixe. A dispersão inelástica é a energia transferida entre a luz incidida e as vibrações moleculares (Jimenez-Sandoval, 2000).

Os vários compostos moleculares podem apresentar diferentes modos de vibração. Os tipos básicos são a distensão ou contração, que resulta da variação do comprimento da

ligação, C-H ou C-C, e a flexão, provocada pela variação do ângulo de ligação, tais como o ângulo H-C-H num grupo metileno. No entanto, existem mais seis modos de vibração que são comumente encontrados em compostos orgânicos (Sato & Martinho, 2018).

Existem diversos parâmetros Raman (Figura 22) que devem ser tidos em conta para a utilização desta técnica, sendo eles:

- ω (cm^{-1}): número de onda e picos Raman. 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. Permite realizar estudos quantitativos e determinar concentrações relativas;
- FWHM: largura a meia-altura. Fornece informação relativa à anarmonicidade das bandas e ao grau de cristalinidade do material;
- G/L: perfil de banda e sua decomposição. Atende ao caráter Gaussiano-Lorentziano, que fornece informação sobre a cristalinidade das fases e permite desenvolver modelos experimentais de estruturas químicas dinâmicas.

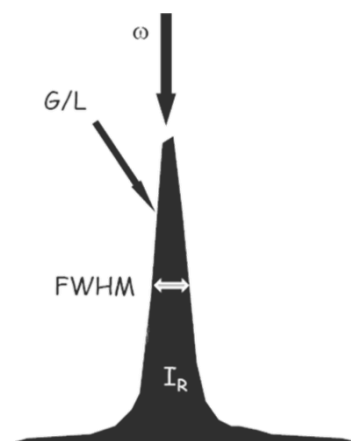


Figura 22 – Parâmetros Raman.

2.5.2. Análise por Microespectroscopia Raman

A análise por Microespectroscopia Raman foi efetuada nas lâminas delgadas e nos blocos polidos, no sentido de se identificar as fases minerais presentes. Esta análise foi feita na gama dos 100 aos 1500 cm^{-1} , com recurso a dois equipamentos, ambos localizados no DGAOT-FCUP:

1. Espectrómetro LabRam Horiba Jobin Yvon (Figura 23a) equipado com um laser monocromático vermelho de hélio-néon com comprimento de onda de 632,8 nm e intensidade de 20 mW. Um microscópio ótico Olympus com uma lente objetiva de 100× foi usado para focar no ponto de aquisição do espetro.

2. Espectrómetro XploRA™ Horiba (Figura 23b), equipado com um laser verde de Nd:YAG com comprimento de onda de 532 nm e intensidade de 25 mW. Apresenta também lentes objetivas de 50× e 100×.

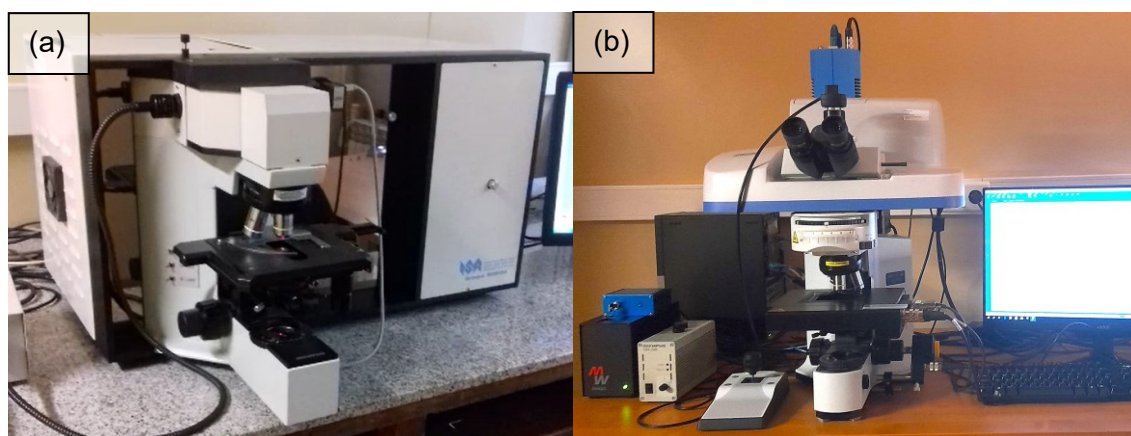


Figura 23 – (a) Espectrómetro LabRam Horiba Jobin Yvon; (b) Espectrómetro XploRA™.

Ambos os equipamentos apresentam um dispositivo de carga acoplada e a obtenção dos espetros Raman foi feita entre 5 e 20 s por entre 5 e 10 repetições. Para evitar a oxidação da magnetite foi ainda usado um filtro de densidade no laser de 25%.

Os pontos de aquisição foram escolhidos com base na representatividade e homogeneidade do cristal. A aquisição dos espetros foi feita com recurso ao software LabSpec 6 da HORIBA.

A identificação das fases minerais presentes foi feita por comparação dos espetros Raman obtidos com os presentes na base de dados RRUFF (Lafuente et al., 2015).

2.6. Determinações Mineralógicas por Difração de raios-X (DRX)

2.6.1. Conceitos teóricos

A técnica de difração de raios-X (DRX) é usada para determinar a estrutura de um cristal, através da incidência de raios-X numa superfície. Este método tem em consideração a Lei de Bragg (Equação 1), em que, ao incidir um feixe de raios-X, com comprimento de onda λ , num material cristalino com camadas interplanares que distam entre si d , segundo um ângulo de incidência θ , vai ocorrer a difração desses raios, assim como uma reflexão de ordem n (Birkholz, 2005).

Equação 1. Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Esta técnica permite também a identificação de minerais, uma vez que pode ser feita a conversão dos picos de difração com o espaçamento d , característico de cada mineral. Este é um método comparativo, pois a identificação dos minerais é feita com recurso a uma base de dados.

Os difratómetros de raios-X são formados por um porta-amostras, um emissor e um detetor de raios-X. Assim, os raios-X são gerados através de uma fonte de eletrões, onde é aplicada uma voltagem de alta aceleração. Este processo leva, portanto, à produção e ao aceleração dos eletrões, que vão bombardear a amostra (Cullity, 1978).

O feixe de raios-X emitido pode ser difratado pelos átomos presentes na amostra, sem alterar o seu comprimento de onda. Uma vez que os raios-X têm comprimentos de onda comparáveis com o espaço interplanar de um cristal, entre 0,2 e 10 nm, os raios-X são difratados em direções previstas pela lei de Bragg (Selva et al., 2023).

À medida que a amostra e o detetor giram no equipamento, a intensidade destes raios vai sendo registada. Assim, quando a rotação da amostra permite que os raios induzidos na amostra satisfaçam a Lei de Bragg, ocorre um pico de intensidade. Este pico é registado e processado pelo detetor, quantificando a intensidade do sinal obtido (Dutrow & Clark, 2023).

2.6.2. Análises por DRX

O estudo por DRX foi realizado para proceder à identificação e quantificação das fases minerais presentes em:

- Duas frações de amostra moída do minério de ferro, uma com granulometria $<90\ \mu\text{m}$ e outra com $>125\ \mu\text{m}$;
- Uma amostra moída de rocha encaixante.

As análises foram feitas à temperatura ambiente, através do difratómetro de raios-X de alta resolução, Rigaku SmartLab (Figura 24), do Departamento de Física e Astronomia da FCUP. Este equipamento possui um detetor de cobre ($K\alpha_{1,2}$ radiação $\lambda = 1,54059$ e $1,54441\ \text{\AA}$).

Foi feita uma configuração geométrica Bragg-Brentano, onde o movimento da fonte e do detetor (D-tex ultra 250) são acoplados e o porta-amostras é fixo. As amostras foram varridas usando um modo $\theta/2\theta$, entre 10° a 90° a cada $0,005$ graus e a uma velocidade de 5 graus por minuto. Durante a análise, a dispersão da radiação de raios-X no ar foi removida e foi utilizado um filtro de cobre para reduzir/remover a radiação $K\beta$ da fonte. Para criar uma superfície iluminada na amostra de aproximadamente 2×2 , foram usadas duas janelas de confinamento, sendo uma horizontal e outra vertical.

Para o tratamento de dados usou-se o software PDXL 2 da Rigaku e para a identificação dos minerais a base de dados “Crystallography Open Database” (Downs & Hall-Wallac, 2003; Gražulis et al., 2009; Gražulis et al., 2011; Gražulis et al., 2015; Merkys et al., 2016; Merkys et al., 2023; Quirós et al., 2018; Vaitkus et al., 2021).



Figura 24 – Difratómetro de raio-X de alta resolução Rigaku SmartLab.

2.7. Análise química por Fluorescência de raios-X (FRX)

2.7.1. Conceitos teóricos

A fluorescência de raios-X portátil é uma técnica analítica não destrutiva que analisa a superfície de um material de forma rápida, sem precisar de preparação das amostras ou precisando apenas de uma rápida preparação. Esta técnica permite determinar a composição química elementar dos materiais em concentrações que variam desde partes por milhão até à percentagem (Streli et al., 1999).

A FRX funciona através da indução de raios-X na amostra causando uma reação e perturbando o seu equilíbrio, levando à libertação de um eletrão do nível de energia mais baixo (Figura 25). É, deste modo, criada uma valência que torna o átomo instável e para que se restaure o equilíbrio, um eletrão de um nível de energia mais alto ocupa esta valência. Isto causa libertação de energia sob a forma de raios-X secundários, que são colhidos e processados no detetor, gerando um espetro que mostra a intensidade das linhas de emissão de raios-X versus a sua energia (Potts, 1987).

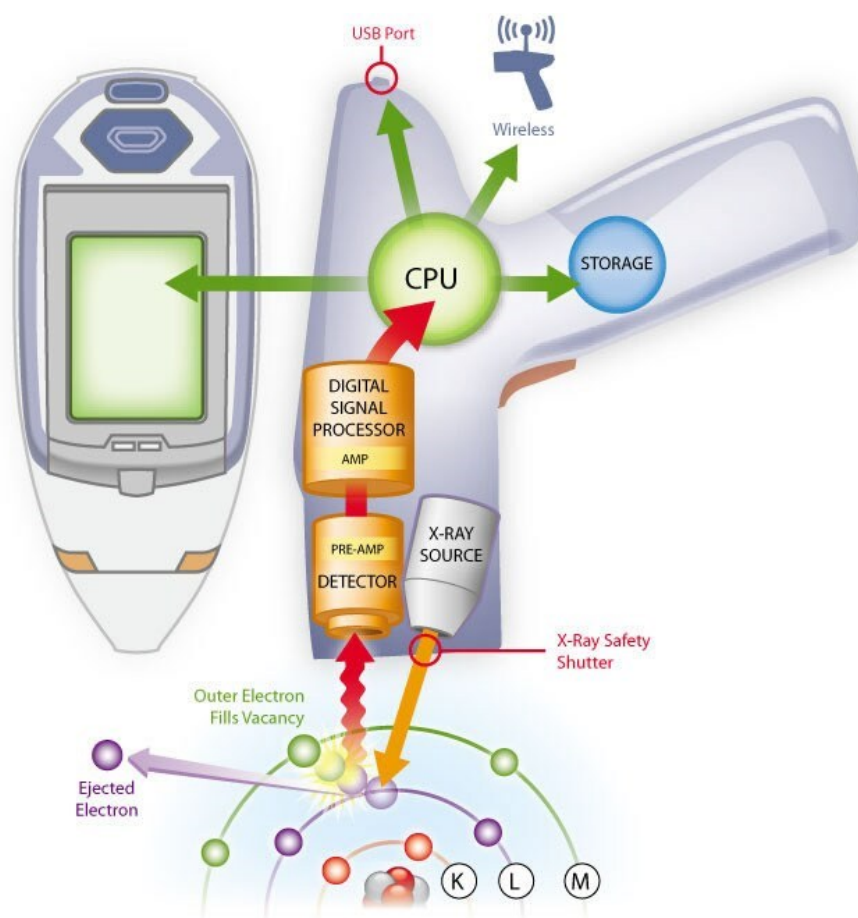


Figura 25 – Funcionamento da FRX (em inglês) (Nummi, 2015).

A energia dos raios-X emitida é característica de cada elemento, o que significa que esta análise permite a avaliação qualitativa da amostra analisada. No entanto, esta técnica também permite análises quantitativas (Streli et al., 1999).

Quanto maior for o número atômico, mais elevada é a energia dos raios-X. O número de picos também aumenta com o aumento do número atômico, porque estão disponíveis mais eletrões.

2.7.2. Análises por FRX

Para determinar a composição química elementar dos materiais, as amostras de minério moído de Vila Cova (Marão) foram analisadas através da Fluorescência de raios-X (FRX), no DGAOT-FCUP. Esta análise foi feita com recurso ao equipamento X-MET7500 da Oxford Instruments (Figura 26).

Concretamente, foram usados três modos em duas frações de minério de ferro com granulometrias diferentes, $<90\ \mu\text{m}$ e $>125\ \mu\text{m}$, sendo eles o LIGHT ELEMENTS mode (LE), o MINING mode (MM) e o SOIL TO CONDITION mode (S2C). Para a fração $>125\ \mu\text{m}$ foram feitas duas medições em cada modo, enquanto para a fração $<90\ \mu\text{m}$ foram feitas três medições. De seguida foi efetuada a média das medições em cada modo e efetuada a análise dos dados.



Figura 26 – Equipamento de FRX - X-MET7500 da Oxford Instruments.

2.8. Análise química por Espetrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)

2.8.1. Conceitos teóricos

O Plasma Acoplado Indutivamente (ICP) é a fonte comum de iões de alta temperatura usado em Espetrometria de Massa por Plasma. Esta técnica pode atingir temperaturas de 5500°C, sendo assim o atomizador e ionizador mais versátil disponível. Este equipamento é capaz de quebrar todas as ligações químicas e os dados por ele adquiridos correspondem, por isso, ao conteúdo total de elementos da amostra (Ammann, 2007).

As amostras, previamente preparadas, são introduzidas num plasma de árgon, que separa as moléculas e remove um eletrão dos componentes. Desta forma são formados iões de carga única, que são direcionados para um dispositivo de filtragem de massa conhecido como espectrómetro de massa (MS).

A maioria dos sistemas ICP-MS utiliza um espectrómetro de massa quadrupolo que varre de forma rápida a faixa de massa. Em qualquer momento, apenas uma relação de massa-carga previamente determinada será permitida passar pelo espectrómetro de massa desde a entrada até à saída.

Ao sair do espectrómetro de massa, os iões atingem o primeiro dínodo de um multiplicador de eletrões, que serve como detetor. O impacto dos iões causa uma cascata de eletrões, que são amplificados até se tornarem um pulso mensurável.

Para determinar a concentração de um elemento, o software compara as intensidades dos pulsos medidos com os valores padrão que compõem a curva de calibração.

O ICP-MS pode ser usado para medir os isótopos individuais de cada elemento, uma vez que a razão dos isótopos é fixa na natureza (PerkinElmer, 2011). Há que notar que, para amostras com concentrações altas de bário (Ba) (> 5%), a determinação do elemento európio (Eu) é apenas semi-quantitativa.

2.8.2. Análise por ICP-MS

No sentido de se analisar a composição do minério de ferro de Vila Cova, foram feitas duas análises de ICP-MS no Laboratório Activation Lab (Actlabs) em Ontário, Canadá. Esta foi realizada para a determinação de elementos maiores, menores e vestigiais, tendo sido escolhido o pacote 4Litho.

Assim, foi feita uma fusão das amostras com metaborato/tetraborato de lítio para que estas sejam diluídas e posteriormente dissolvidas com ácido nítrico, de modo a serem analisadas pelo equipamento Perkin Elmer Sciex ELAN 6000, 6100 ou 9000 ICP/MS. É este tratamento que permite que os principais óxidos (como SiO_2), minerais refratários (como zircão, esfena, monazite, cromite), elementos terras raras (ETR) e outros elementos de alta resistência de campo sejam colocados na solução a ser analisada (Actlabs, 2023).

Para maior precisão, são analisados por grupo de amostras, três brancos e cinco amostras de controlo. Das amostras de controlo, três são analisadas antes do grupo de amostras fornecidas e duas depois. A recalibração do equipamento é feita a cada 40 amostras.

Como técnica adicional de controlo ainda é feito o balanço mássico de cada análise, sendo que o total dos óxidos e dos elementos deve ser entre 98 e 101%.

Para a projeção dos dados de ICP-MS em gráficos binários, ternários e de multi-elementos foi utilizado o software CGDkit (Janoušek et al., 2006).

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

2.9.1. Conceitos teóricos

Um isótopo são variantes diferentes de um dado elemento químico. Estes são átomos que têm o número atómico (número de protões) igual, mas um número de massa diferente. Uma vez que o número de massa é o conjunto do número de protões e de neutrões existentes num átomo, o que distingue um isótopo é o número de neutrões (van Grieken & de Bruin, 1994).

Os isótopos estáveis têm núcleos que não decaem para outros isótopos na escala de tempo geológico. No entanto, estes podem ser produzidos pelo decaimento de isótopos radioativos (instáveis) (Clark & Fritz, 1997; Kendall & McDonnell, 1998).

O oxigénio pode ter três isótopos, sendo eles o ^{16}O , o ^{17}O e o ^{18}O . Na natureza, o isótopo de oxigénio mais comum é o ^{16}O (Stewart, 2009). A razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ permite obter informação sobre a fonte dos fluidos envolvidos no transporte dos minérios e ajuda a restringir os processos de fracionamento impostos pelas interações fluído-rocha (Maia et al., 2023). Esta razão recebe a designação $\delta^{18}\text{O}$ e pode ser traduzida pela Equação 2.

Equação 2 – Definição de $\delta^{18}\text{O}$.

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{amostra}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{padrão}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰}$$

2.9.2. Análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$

No sentido de se obter informações sobre a fonte dos fluídos envolvidos no transporte dos minérios foram realizadas análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ a 2 mg de uma amostra de minério total do Jazigo de Vila Cova. Estas análises foram feitas no Laboratório Nucleus (Servicio de Análisis de Isótopos Estables) da Universidade de Salamanca, em Espanha.

Assim, para determinar a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, as amostras foram analisadas por fluoração a laser com um espectrómetro de massa VG-Isotech SIRA-II. Este processo utiliza um laser de CO_2 de SYNRAD, modelo J48-2W-6721 com 75 W de potência máxima, como fonte de calor (acima de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (Sharp, 1990)), para que haja uma reação total da amostra com excesso de ClF_3 (Borthwick & Harmon, 1982). Esta reação liberta O_2 , que é convertido em CO_2 por reação com grafite quente (Clayton & Mayeda, 1963), sendo assim analisado através do espectrómetro referido.

Com base em análises repetidas de padrões internos e externos durante o processamento das amostras, foi verificado que a reprodutibilidade foi melhor que $\pm 0,3\text{ }‰$ (1σ).

2.10. Estudos por Espectroscopia Mössbauer

2.10.1. Conceitos teóricos

A espectroscopia Mössbauer é utilizada para examinar o estado de valência do ferro, encontrado na natureza como Fe^0 , Fe^{2+} e Fe^{3+} (Tomyn et al., 2017), bem como o tipo de poliedro de coordenação ocupado pelos átomos de ferro (trigonal, tetraédrico, octaédrico, entre outros). A espectroscopia Mössbauer também é usada na identificação de fases de óxidos de Fe com base nas suas propriedades magnéticas (Burns & Solberg, 1990; Dyar, 2022).

O espectrómetro Mössbauer é constituído por uma fonte de ^{57}Co , um detetor e um disco Mössbauer. Este disco é o que move a fonte para perto ou para longe da amostra, variando a velocidade linearmente com o tempo. Também é possível deixar a fonte estacionária e oscilar apenas a amostra (Figura 27) (Dyar, 2022).

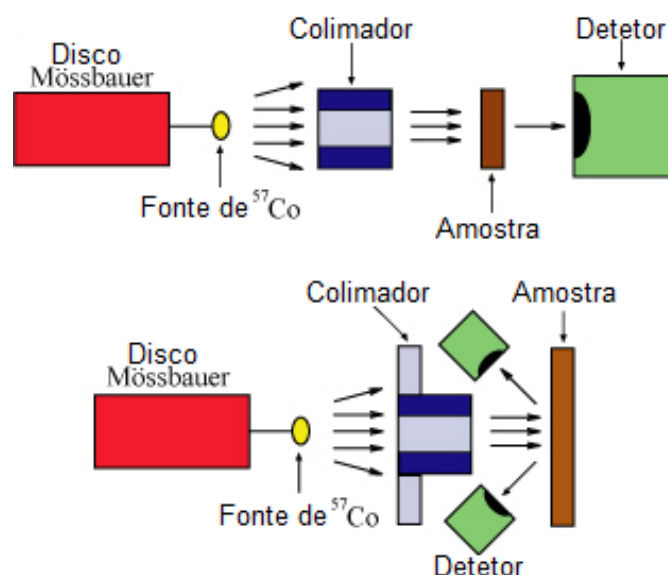


Figura 27 – Esquema do funcionamento de um espectrómetro Mössbauer (adaptado de Dyar (2007)).

O efeito Mössbauer depende da emissão de um raio gama (raio- γ), provocado pelo decaimento de ^{57}Fe , que é um produto do decaimento do ^{57}Co (May, 1971).

Se um núcleo emite radiação, neste caso, na forma de um raio- γ , o núcleo deve mover-se com um momento igual, no sentido oposto, de forma a preservar a sua energia (E). Este processo pode descrever-se pela Equação 2 (Dyar et al., 2006):

Equação 3 – Energia de emissão de raios- γ , onde $E_{\text{raios-}\gamma}$ corresponde à energia do raio- γ emitido, $E_{\text{transição}}$ corresponde à energia da transição nuclear e E_R à energia do movimento.

$$E_{\text{raios-}\gamma} = E_{\text{transição}} - E_R$$

A espectroscopia Mössbauer assenta no facto de o núcleo poder absorver a energia do raio- γ e não sofrer algum movimento, pois toda a sua estrutura, e não apenas o núcleo, absorve a energia. A variável f indica a probabilidade de acontecer este processo.

Nos sólidos, o efeito Mössbauer ocorre porque o valor de f é alto o suficiente para que a absorção sem movimento seja possível. Deste modo, ocorre o decaimento e a emissão de um raio- γ que pode ser absorvido por um ^{57}Fe próximo caso o átomo de Co em decomposição esteja rodeado pelos mesmos átomos que o Fe absorvente.

No entanto, não ocorre absorção se os átomos recetores de Fe estiverem numa matriz diferente daquela onde está o emissor. Neste caso os níveis de energia nuclear entre o emissor e os recetores são diferentes (May, 1971).

Se os eletrões ao redor do átomo de Fe criarem um campo magnético, como no caso da magnetite, os níveis de energia no núcleo de Fe dividem-se para permitir seis possíveis transições nucleares. Este processo leva à criação de um espectro com seis picos. As posições destes picos definem o que se chama de divisão hiperfina dos níveis de energia nuclear.

Átomos de ferro em diferentes ambientes ou com diferentes estados de oxidação, absorvem diferentes energias. Um espectro Mössbauer típico consiste num conjunto de picos, geralmente dupletos e sextetos, onde cada conjunto corresponde a um núcleo de ferro num ambiente específico da amostra. Diferentes conjuntos de picos aparecem conforme o seu ambiente, o que depende de vários fatores. Estes incluem o número de eletrões (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}), o número de aniões de coordenação, a simetria do local e a presença ou ausência de ordenamento magnético (Dyar et al., 2006; Dyar, 2022).

2.10.2. Análise por espectroscopia Mössbauer

Para se identificar as diferentes fases de óxidos de Fe presentes, foi feita a análise por Espetroscopia Mössbauer em:

- Duas frações de amostra moída do minério de ferro, uma com granulometria $<90\ \mu\text{m}$ e outra com $>125\ \mu\text{m}$;
- Uma amostra moída de rocha encaixante.

As amostras foram analisadas no Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, com recurso a um espectrómetro convencional de aceleração constante e uma fonte de ^{57}Co de 25 mCi numa matriz Rh.

Os espectros Mössbauer das amostras foram obtidos no modo de transmissão e a escala de velocidade foi calibrada usando uma película de $\alpha\text{-Fe}$. Os deslocamentos das isómeras (IS), são obtidos tendo essa película como base.

Por fim, os espectros foram ajustados a linhas Lorentzianas usando o método não-linear dos mínimos quadrados (Waerenborgh et al., 2000).

2.11. Estudos magnéticos (χ , K, $\chi_f D\%$, MRI e Cisowski)

2.11.1. Conceitos teóricos gerais

Os estudos magnéticos dependem da presença de minerais portadores de ferro magnético como os minerais de ferro e níquel, os óxidos de ferro (ex.: magnetite e hematite), os hidróxidos de ferro (ex.: goethite) e os sulfuretos de ferro (ex.: pirrotite e pirite). Assim, como o ferro é o elemento de transição mais abundante do sistema solar, os estudos magnéticos são uma ferramenta bastante utilizada para diversos fins (Butler, 1992; Tauxe et al., 2018).

O magnetismo de rocha, por exemplo, tem aplicações na correlação estratigráfica (magnetoestratigrafia), na datação relativa e na reconstrução dos movimentos da litosfera (paleomagnetismo). Isto porque a forma pela qual uma rocha adquiriu uma magnetização remanescente dá-nos informações sobre o comportamento do Campo Magnético Terrestre aquando da formação da rocha. Outra aplicação é o magnetismo ambiental, que representa um método de baixo custo para identificação de certos poluentes ambientais.

Neste caso, os estudos que vamos efetuar são apenas para caracterização do minério. No entanto, também poderia ser feito um mapeamento de subsuperfície através de prospeção magnética, com interpretações sobre profundidade, tamanho, mineralogia magnética, concentração de material magnético e inferências sobre a litologia das rochas em profundidade. A prospeção magnética é útil para a interpretação de estruturas geológicas de subsuperfície, litologias e depósitos minerais.

O estudo do magnetismo de rocha consiste, portanto, em estudar os minerais magnéticos nessas rochas. As propriedades magnéticas não requerem a presença de um campo magnético e dependem de fatores como o tamanho do grão e a forma dos minerais magnéticos.

Ao expor um mineral ou uma rocha a um campo magnético (H) este adquire uma magnetização induzida (M). A magnetização induzida e o campo magnético relacionam-se diretamente através da suscetibilidade magnética (χ ou K) que se traduz a partir da seguinte fórmula matemática (Tarling & Hrouda, 1993):

Equação 4 – Magnetização induzida diretamente proporcional ao campo magnético.

$$M = \chi \cdot H$$

A suscetibilidade magnética pode ser designada por “ χ ” ou por “K” conforme se utilizam valores de massa ou de volume na sua medição.

Tal como se pode ver na equação 5, a magnetização (M), que se expressa em A/m, é dada pela soma dos momentos magnéticos atômicos (m), sobre a unidade de volume (V) de um dado material (Figura 28) (Lowrie, 2007).

Equação 5 – Magnetização corresponde ao momento magnético por unidade de volume.

$$M = \sum \frac{m}{V}$$

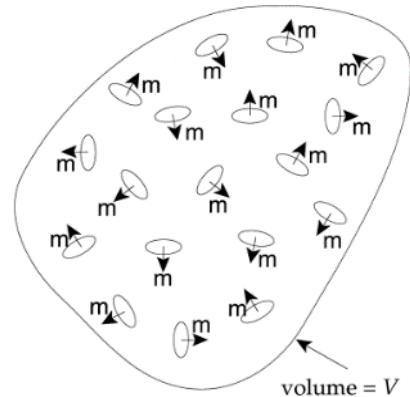


Figura 28 – Momentos magnéticos num material com determinado volume (Lowrie, 2007).

Sabendo que as rochas são constituídas por minerais cujo comportamento magnético é variável (Nédélec & Bouchez, 2015) e que a intensidade de χ resulta da contribuição das suscetibilidades magnéticas de todos os minerais constituintes do material em estudo, o comportamento magnético (Figura 29) das rochas pode ser diamagnético, paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético.

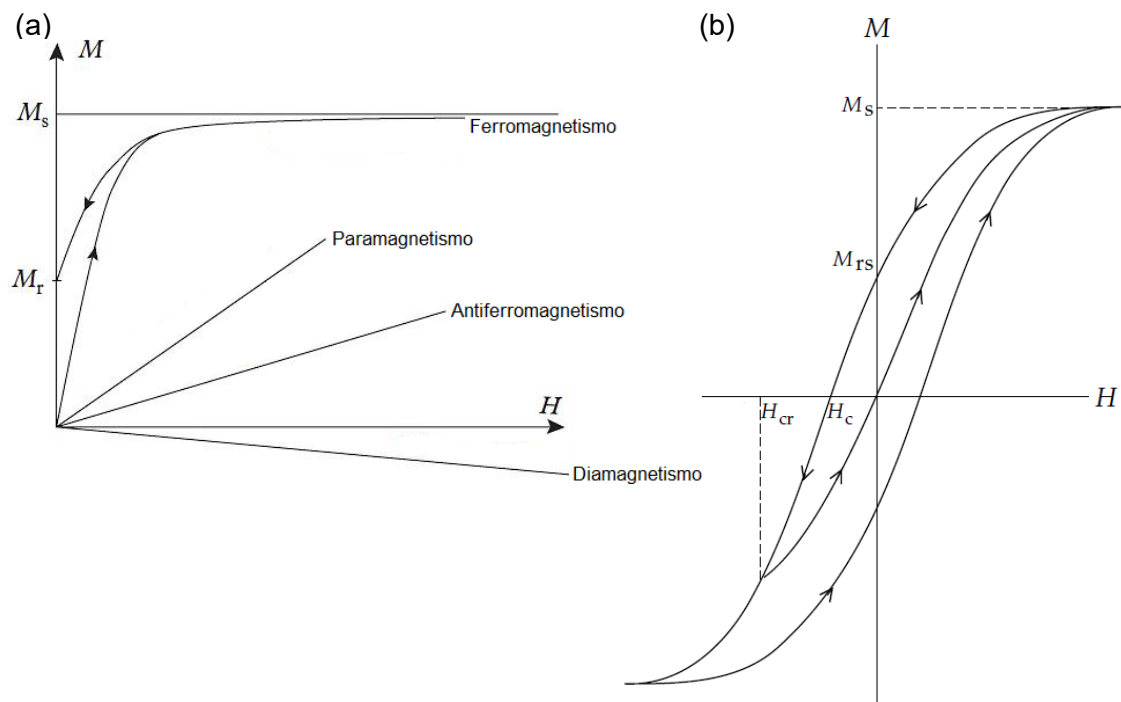


Figura 29 – Comportamentos magnéticos de um determinado material, onde M corresponde à magnetização, H ao campo induzido, M_s à magnetização de saturação, M_r à magnetização remanescente, M_{rs} à magnetização remanescente isotérmica, H_c é a coercividade e H_{cr} é coercividade remanescente (adaptado de Lowrie (2007) e de Nédélec and Bouchez (2015)). (a) Representação esquemática do comportamento diamagnético, paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético. (b) Curva de histerese típica de um comportamento ferromagnético.

Diamagnetismo:

Ocorre em minerais magneticamente neutros, ou seja, sem ferro, como é o caso do quartzo e de feldspatos. Estes minerais adquirem uma magnetização antiparalela ao campo magnético indutor e como a magnetização depende linearmente do campo aplicado, esta reduz-se a zero quando o campo é removido. A suscetibilidade magnética é negativa e na ordem de -10^{-6} (SI).

Paramagnetismo:

Ocorre em minerais que possuem momentos magnéticos inerentes, como por exemplo a biotite e a pirite. Neste caso, se o campo magnético for retirado, a soma dos momentos magnéticos volta a zero. A suscetibilidade magnética é positiva com ordem de grandeza entre 10^{-5} e 10^{-3} (SI).

Ferromagnetismo:

É caracterizado pela curva de histerese, visível na Figura 29b. Ocorre em minerais que apresentam uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo externo. Os seus domínios magnéticos encontram-se alinhados com a mesma direção e sentido que os do campo (Figura 30). Quando o campo induzido volta a zero, uma magnetização residual é guardada, chamada magnetização remanescente. No sentido amplo o ferromagnetismo inclui:

- Ferromagnetismo (sentido estrito (s.s.)) – Materiais, como por exemplo o ferro, apresentam valores de suscetibilidade altos à temperatura ambiente e para um campo magnético inferior a 1 T. Os seus momentos magnéticos são paralelos ao campo aplicado.
- Ferromagnetismo parasitário ou antiferromagnetismo inclinado – Materiais como a hematite, apresentam “momentos de defeito” fracos que podem resultar de imperfeições da rede. Estas imperfeições podem ser causadas por defeitos, lacunas ou impurezas no cristal magnético. Também pode ocorrer se os spins não são totalmente antiparalelos, tendo inclinações com pequenos ângulos, o que leva a que não se anulem completamente.
- Ferrimagnético – Surge em minerais como a magnetite, a maghemite, ou a pirrotite monoclinica, devido à magnetização desigual que ocorre nas duas sub-redes de um mineral. Esta desigualdade faz com que a variação da magnetização com a

temperatura tenha um comportamento ligeiramente diferente do ferromagnetismo s.s. Os momentos magnéticos são antiparalelos e mostram uma intensidade diferente.

Antiferromagnético

Ocorre em minerais, como por exemplo a goethite, que apresentam domínios magnéticos alinhados com a mesma direção do campo, mas em sentidos contrários (Figura 31). Ao retirar esse campo a magnetização volta a zero, apresentando valores positivos de suscetibilidade magnética (Borradaile, 1988; Cruz, 2020).

Ferromagnetismo

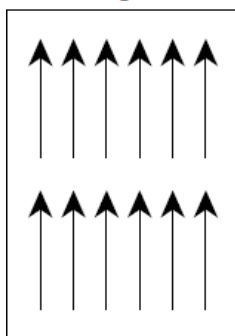


Figura 30 – Representação esquemática do alinhamento dos momentos magnéticos num material com comportamento ferromagnético (Lowrie, 2007).

Antiferromagnetismo

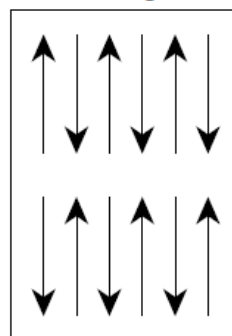


Figura 31 – Representação esquemática do alinhamento dos momentos magnéticos num material com comportamento antiferromagnético (Lowrie, 2007).

2.11.2. Conceitos teóricos sobre $\chi_{fD}\%$

A suscetibilidade dependente da frequência ($\chi_{fD}\%$) é um indicador da presença de grãos ferrimagnéticos. Esta técnica permite identificar e determinar a concentração de grãos superparamagnéticos (SP) caracterizados por terem uma dimensão inferior a 0,03 μm (Tabela 2). Amostras com estas partículas dão valores de suscetibilidade ligeiramente mais baixos quando medidos em alta frequência. Por outro lado, amostras onde estas partículas estão ausentes têm valores de suscetibilidade magnética idênticos tanto em alta como em baixa frequência (Cruz, 2020; Dearing et al., 1996). A razão M_{rs}/χ é outro indicador do tamanho do grão de cristais ferrimagnéticos (Sandgren & Thompson, 1990; Thompson & Oldfield, 1986).

Tabela 2 – Interpretação dos valores de $\chi_{fD}\%$ para obtenção de uma estimativa da concentração de grãos SP (adaptada de Dearing et al. (1996)).

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

2.11.3. Conceitos teóricos sobre MRI e teste de Cisowski

A magnetização remanescente isotérmica (MRI ou M_{rs}), utilizada para a identificação dos minerais ferromagnéticos presentes, refere-se à magnetização residual que provém da indução de um campo magnético forte (H), à temperatura ambiente (Robertson & France, 1994). Quanto maior for o valor de H atingido, maior será o valor da MRI (Figura 13b). Quando a indução de H cessa, a magnetização remanescente diminui exponencialmente ao longo do tempo, o que demonstra a sua instabilidade. No entanto, este é um processo considerado vantajoso, pois é de rápida execução e preserva a amostra, apesar de esta ficar permanentemente magnetizada (Jelinek, 1981; Sant'Ovaia et al., 2014).

A curva de histerese é obtida, portanto, quando um material de comportamento ferromagnético está inicialmente desmagnetizado e lhe é induzido um campo magnético que vai aumentado gradualmente (Lowrie, 2007).

A partir das curvas de aquisição de MRI é possível obter as seguintes características dos minerais (Butler, 1992):

- MRI de saturação (M_s): é o valor máximo da magnetização obtido da indução de H referida anteriormente. Para cada substância ferromagnética e a cada temperatura existe um valor de M_s . A magnetização de saturação diminui quando a temperatura absoluta aumenta, anulando-se na temperatura de Curie característica do material ferromagnético.
- Coercividade remanescente, H_{cr} . A coercividade é o valor do campo induzido no sentido contrário ao daquele em que a MRI se anula e depende do tipo de minerais existentes. Ou seja, é o valor do campo que se tem de induzir para chegar a metade da saturação. A coercividade é tanto maior quanto a magnetização (Butler, 1992).

As curvas de aquisição de MRI podem ser representadas por uma função Log-Gauss do tipo cumulativo (LGC) (Robertson & France, 1994). Através da decomposição da curva MRI em diferentes curvas LGC, que são função da M_s , da coercividade média e do índice de dispersão, é possível proceder à identificação dos minerais ferromagnéticos presentes, assim como obter a sua concentração relativa (Butler, 1992). Este processo é feito através de dois métodos estatísticos desenvolvidos por Kruiver et al. (2001) e Maxbauer et al. (2016). O tratamento das curvas de magnetização remanescente isotérmica permite identificar os parâmetros de:

- SIRM – saturação da magnetização remanescente isotérmica – é diretamente proporcional à quantidade de cada componente;
- $B1/2$ – valor do campo onde metade da SIRM foi alcançada;
- B_h – coercividade ($\log(B1/2)$) – corresponde à coercividade média de cada componente;
- DP – dispersão – fornece informações sobre a distribuição do tamanho dos grãos magnéticos;
- S – assimetria;
- OC – contribuição observada;
- EC – contribuição extrapolada;
- S-ratio para 300 mT (IRM300 mT/IRM1000 mT) – dá informações sobre a coercividade presente na totalidade da amostra, calculando a razão entre as componentes de baixa coercividade e as de alta coercividade.

O teste de Cisowski consiste na projeção da curva de aquisição da MRI vs. a curva de desmagnetização num mesmo gráfico, de modo que se obtenha o ponto de interseção entre as duas curvas. Quando este ponto é projetado no eixo das ordenadas, obtém-se o valor de R, quando é projetado no eixo das abcissas, obtém-se o valor do campo para a força remanescente coerciva (H_{cr}). Se $R = x$, podemos concluir que:

- No valor de H_{RC} , $x\%$ da remanescência está realinhada na direção provida pelo campo induzido nesse ponto;
- $x\%$ não está afetada pelo campo induzido e retém a sua direção de saturação remanescente;
- $y\%$ (obtido pela equação: $100 - 2R\%$) dos grãos magnéticos têm uma magnetização não coerente ou aleatória.

Este teste é feito para perceber se existe interação entre os campos magnéticos de partículas monodomínio (SD), grãos com dimensão inferior a $0,2 \mu m$. Em caso negativo, as duas curvas serão simétricas (Figura 32a). Em caso positivo, as curvas serão assimétricas, com a curva de aquisição mais inclinada nos valores de campo mais altos e a curva de desmagnetização mais inclinada nos valores de campo baixos (Figura 32b). No caso de amostras dominadas por partículas multidomínio (MD), partículas com

diâmetro superior a $\sim 110 \mu\text{m}$, as curvas também são assimétricas, porém a curva de aquisição da MRI apresenta uma maior inclinação nos valores de campo mais baixos (Figura 32c) (Cisowski, 1981).

Cisowski (1981) afirmou que o facto de partículas com um forte sinal magnético, misturadas numa matriz não magnética tenderem a agrupar-se, demonstra que a baixa estabilidade quando expostas a um campo alternado moderado está relacionada com a forte interação entre os campos das partículas magnéticas. No entanto, o mesmo não se verifica em partículas menos magnéticas, como no caso da titanomagnetite. Outro facto que demonstra a existência de uma forte interação entre os campos é se uma magnetização feita entre 100 e 1000 mT é essencialmente apagada por uma desmagnetização até 100 mT.

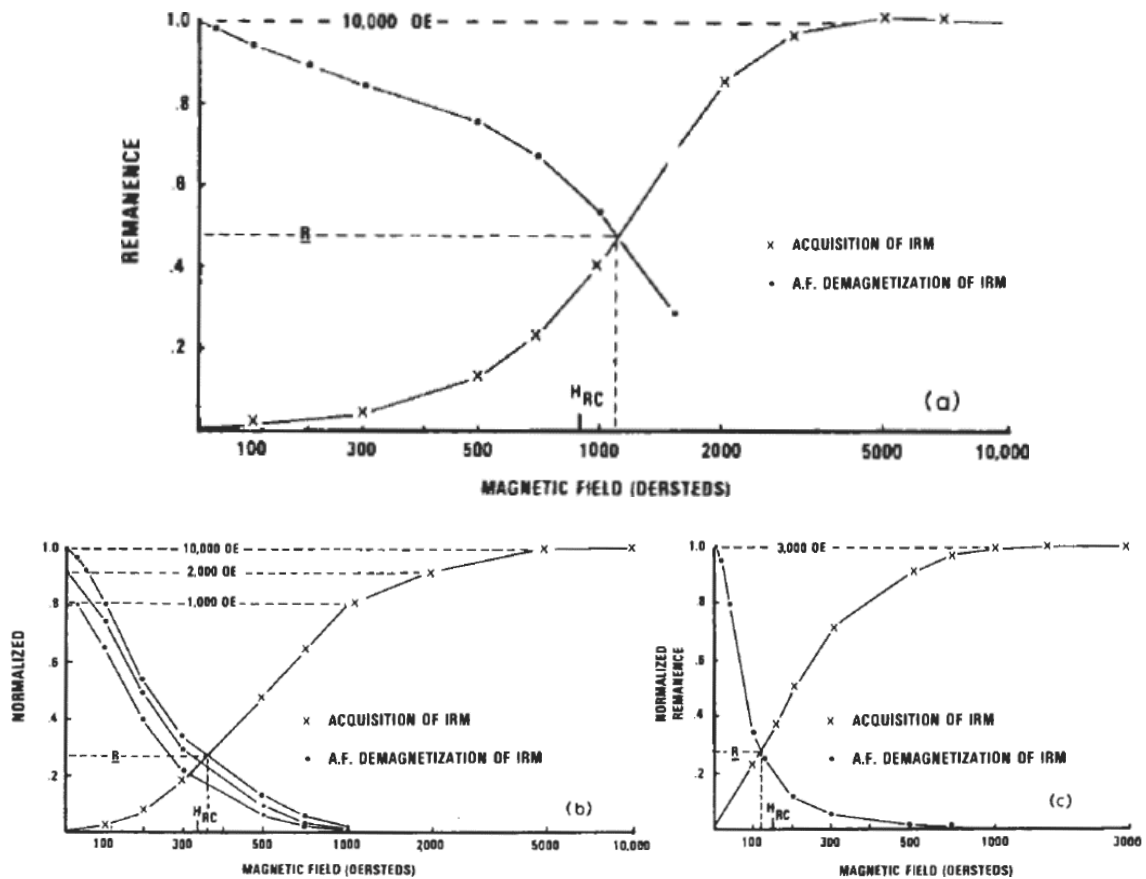


Figura 32 – Curvas de aquisição da MRI e de desmagnetização com campo alternado da MRI para uma amostra de (a) plagioclase com fraca interação; (b) magnetite com forte interação; (c) basalto com titanomagnetites homogêneas de grão grosseiro (retirado de Cisowski (1981)).

2.11.4. Medições de Suscetibilidade magnética (χ , K)

As medições de suscetibilidade magnética tiveram lugar no Instituto de Ciências da Terra – Pólo do Porto, situado no DGAOT-FCUP.

Assim, para obter informações sobre o sinal magnético presente, utilizou-se uma balança de suscetibilidade KLY-4S Kappabridge da Agico (Czech Republic) (Figura 33) e recorreu-se ao software SUMEAN para efetuar as medições de suscetibilidade magnética (χ) a cinco cubos, sendo eles o cubo:

- “3” – contém a fração granulométrica de minério >125 μm ;
- “4” – contém a fração granulométrica de minério <90 μm ;
- “VCE1” e “VCE2” – contêm a rocha encaixante moída total;
- “VCM2” e “M1_2.5” – contém o minério moído total.



Figura 33 – Balança de suscetibilidade KLY-4S Kappabridge da Agico (Czech Republic).

O suscetibilímetro manual KT-10 (Figura 34) foi utilizado para analisar a variação de suscetibilidade magnética (K) numa amostra com cerca de 21 cm de altura e 14 cm de largura (Figura 35a), tendo-se utilizado 55 pontos de amostragem (Figura 35b) e realizado 3 medições em cada ponto para obtenção de um valor de K médio (Anexo 3 - Tabela 13).



Figura 34 – Suscetibilímetro manual KT-10.

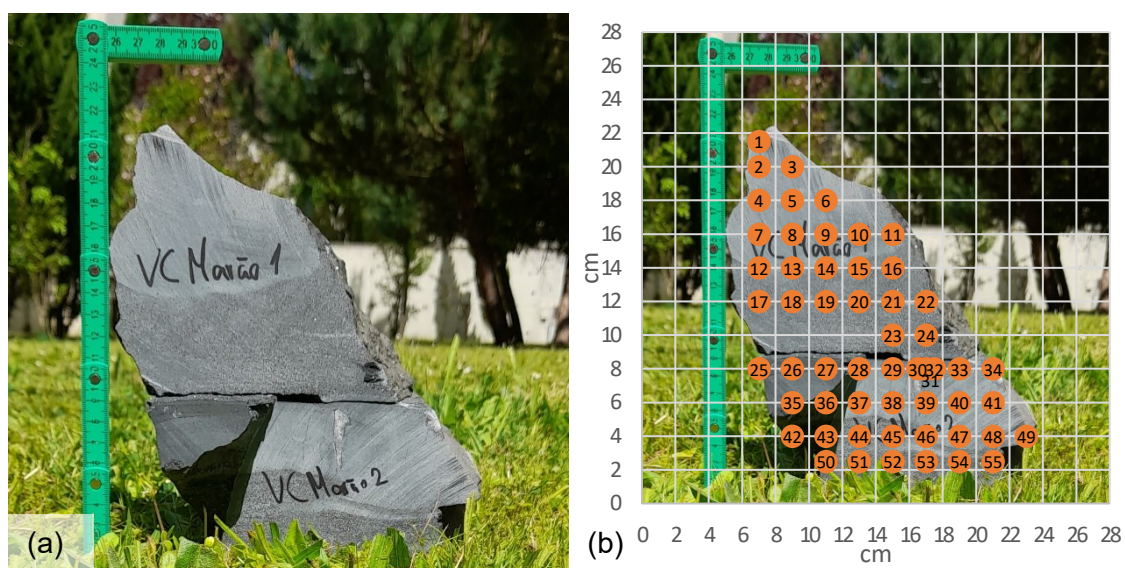


Figura 35 – (a) Amostra com níveis de ferro intercalados na rocha encaixante e (b) respetivos pontos de amostragem.

Posteriormente foi feito o tratamento estatístico dos dados obtidos e utilizado o software QGIS para a realização de um mapa de suscetibilidade, utilizando o método de interpolação pela ponderação do inverso das distâncias (IDW). O tratamento estatístico foi feito no software Excel, de modo a obter uma distribuição de classes representativa para a criação do mapa. Assim, separou-se os valores de suscetibilidade de cada banda e calculou-se os respetivos quartis, obtendo-se um total de 16 classes. A média e o desvio padrão também foram calculados (Tabela 7).

2.11.5. Medições de Suscetibilidade Dependente da Frequência ($\chi_{fD}\%$)

As medições de suscetibilidade dependente da frequência foram obtidas com recurso a uma Bartington MS2 System (Figura 36), no Laboratório de Paleomagnetismo do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra (DCT-UC).

Este equipamento induz sobre a amostra dois campos magnéticos, um com baixa frequência ($\chi_{lf} = 0,46$ kHz) e outro com alta frequência alta ($\chi_{hf} = 46,0$ kHz). As medições foram todas efetuadas primeiro em χ_{lf} e depois χ_{hf} .

Assim, no sentido de se identificar e determinar a concentração de grãos SP, a $\chi_{fD}\%$ foi medida, com uma sensibilidade de 1,0, nos cubos:

- 3 – contém a fração granulométrica de minério >125 μm ;
- 4 – contém a fração granulométrica de minério <90 μm ;
- VCE1 e VCE2 – contêm a rocha encaixante total;
- VCM1 e VCM2 – contêm o minério moído total.



Figura 36 – Equipamento de suscetibilidade depende da frequência - Bartington MS2 System.

2.11.6. Análise de Magnetização Remanescente Isotérmica (MRI) e Testes de Cisowski

A MRI pode ser induzida na natureza, ou em laboratório através da aplicação de campos magnéticos. Neste caso, foi induzida num ambiente magneticamente estável, no Laboratório de Paleomagnetismo do DCT-UC.

Assim, para a análise de MRI o cubo “MarãoE”, com rocha encaixante, e os cubos M1_2.5 e VCM1, com minério, começaram por ser desmagnetizados através do desmagnetizador em campo alternado (Molspin) (Figura 37a). Este processo consistiu na indução, nas amostras, de um campo alternado (AF), comparável a uma senoide, cuja magnitude decresce ao longo do tempo. Cada passo de desmagnetização foi medido até atingir 100 mT, usando um magnetómetro JR-6 Spinner da AGICO (Figura 37b). De seguida, o campo magnético (H) foi aplicado em cada amostra, sempre na mesma direção, até 1,2 T, usando um magnetizador de campo forte (IM-10, ASC Scientific) (Figura 37b), para obtenção de curva de aquisição da MRI. A remanescência resultante foi medida a cada passo de indução até atingir a saturação, usando o magnetómetro referido anteriormente.

Os dados foram obtidos com recurso ao software REMA 6 e tratados através da função log-Gauss cumulativa (CLG) no programa Excel (Kruiver et al., 2001) e da função “Skewed Generalized Function” (SGG) a partir do software MAX UnMIX (Maxbauer et al., 2016). Estes programas permitem identificar cada componente magnético e determinar qual a contribuição de cada um. No software MAX UnMIX ainda foi usado um parâmetro de suavização, tendo-se utilizado 0,5 para as amostras MarãoE e VCM1 e 0,6 para a amostra MarãoM1_1.5.

Para efetuar os testes de Cisowski, os cubos MarãoE e VCM1, foram novamente sujeitos ao mesmo processo de desmagnetização e posterior magnetização. No entanto, a magnetização foi apenas efetuada até 0,1 T. Este teste permite avaliar o tipo de interação entre partículas SD ou/e MD (Cisowski, 1981).



Figura 37 – (a) Desmagnetizador em campo alternado (Molspin); (b) À esquerda o magnetizador de campo forte (IM-10, ASC Scientific) e à direita o magnetómetro JR-6 Spinner da AGICO.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análises Microscópicas e de Difração de Raios-X

3.1.1. Petrografia e Catodoluminescência

A partir das lâminas delgadas do jazigo de Vila Cova VC1, VC2, VC3, VC-M e VC-E observou-se que as amostras mineralizadas e de rocha encaixante apresentam uma textura grano-lepidoblástica, uma vez que têm uma intercalação de grãos de quartzo não orientados com filossilicatos alinhados. No entanto, na lâmina VC-ME que apresenta o contacto entre o minério e o seu encaixante, o alinhamento dos filossilicatos presente no nível mineralizado deixa de ser notório, a sua quantidade diminui e a textura torna-se granoblástica heterogranular (Figura 38). Esta textura é o resultado da diminuição de filossilicatos, da presença de quartzo e da presença de apatite em alta quantidade, que aparece com fluorescência amarela na Figura 38d. Esta aparência revela uma assinatura magmática, sendo mais fraca e de cor castanha quando possui Mn e Fe, na forma de cristais isométricos (Wise & Brown, 2019).

Apesar de ser muito frequente na zona do contacto, a apatite é um mineral que ocorre esporadicamente tanto no encaixante (Figura 39) como no minério (Figura 40), embora neste último com menos frequência. Este mineral aparece euédrico (Figura 41) a anédrico, e pode ocorrer isoladamente ou incluso no quartzo. Alguns cristais apresentam inclusões de fosfatos ricos em elementos terras raras (presente no capítulo 3.1.4 – MEV-EDE).

Fluorapatites também são visíveis através da catodoluminescência, uma vez que têm uma luminescência azul forte (Figura 39) (Decrée et al., 2016). Estas aparecem anédricas no minério e no encaixante. A sua ocorrência é rara e apresentam dimensões inferiores no minério.

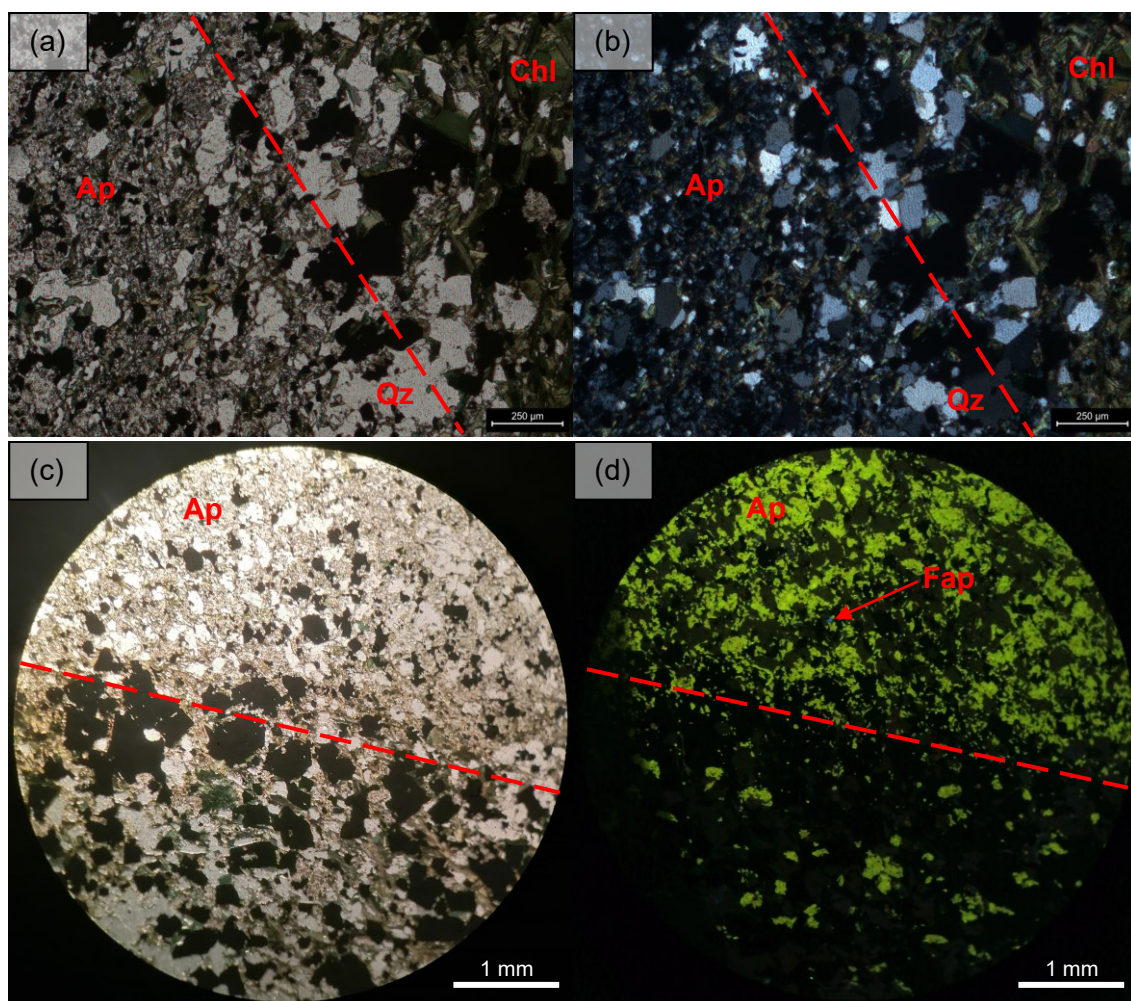


Figura 38 – Contacto entre minério e encaixante (lâmina VC-ME). (a) e (b) fotografias em microscópio petrográfico com: (a) nicóis paralelos e (b) nicóis cruzados. (c) e (d) fotografias em microscópio de catodoluminescência com: (a) nicóis paralelos e (b) catodoluminescência. Nas fotografias (a) e (b) é possível ver à esquerda, na zona de contacto, a apatite (Ap) com alguns grãos de quartzo (Qz) conferem à rocha uma textura granoblástica heterogranular e à direita, no minério, os grãos de minerais opacos com dimensões relativamente grandes e de Qz não orientados, juntamente com a clorite (Chl) alinhada, conferem à rocha a textura grano-lepidoblástica referida. Nas fotografias (c) e (d) é possível ver com clareza a presença da apatite através da sua luminescência amarela e de um pequeno cristal de fluorapatite através da sua luminescência forte de cor azul.

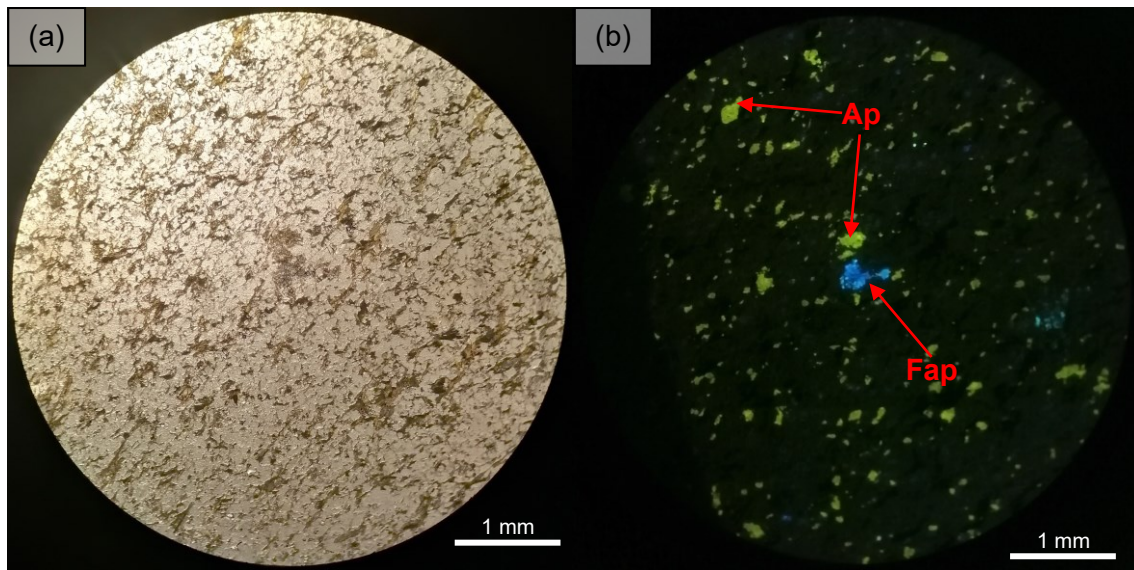


Figura 39 – Fotografias da lâmina delgada VC-E em microscópio de catodoluminescência com: (a) nicóis paralelos e (b) catodoluminescência, onde se vê a apatite (Ap) a amarelo e a fluorapatite (Fap) a azul.

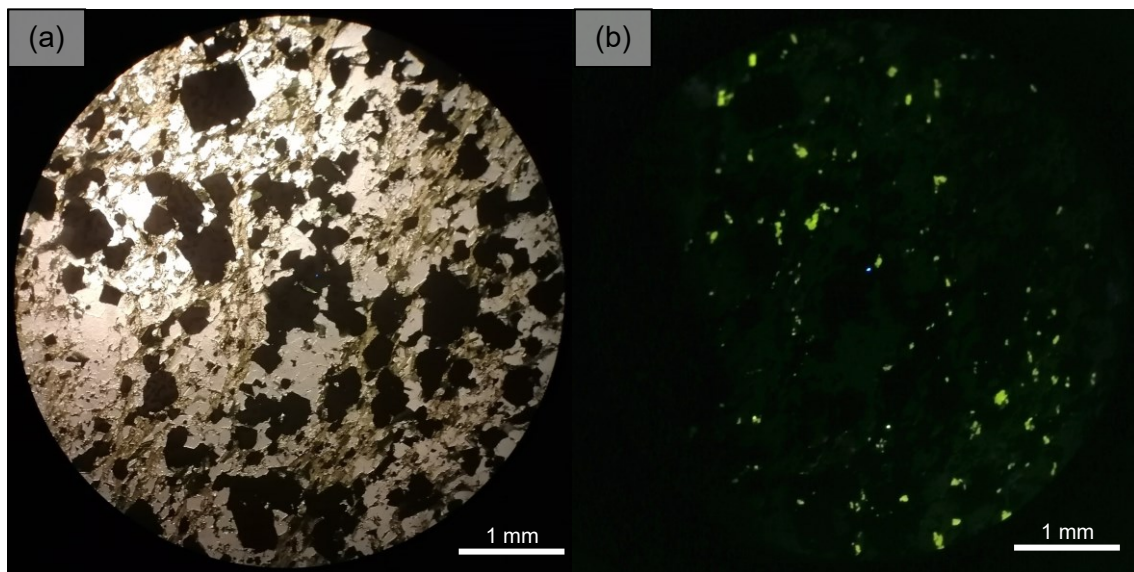


Figura 40 – Fotografias da lâmina delgada VC-M em microscópio de catodoluminescência com: (a) nicóis paralelos e (b) catodoluminescência, onde se vê a apatite a amarelo.

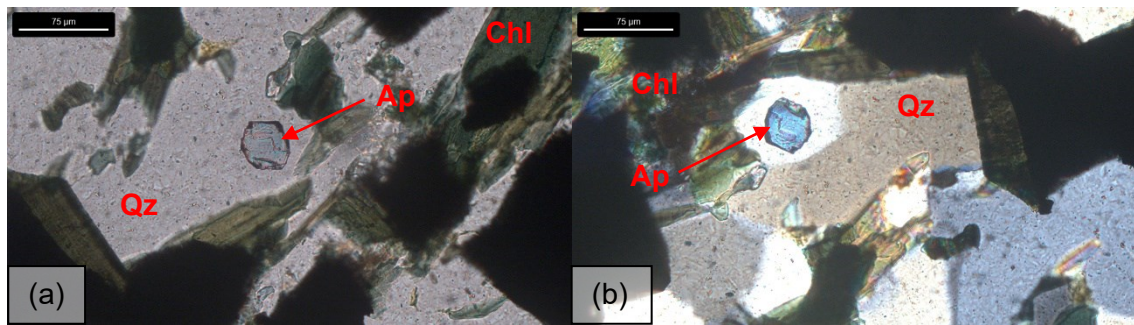


Figura 41 – Fotografia tirada num microscópio petrográfico de um cristal de apatite euédrica (Ap) incluído no quartzo (Qz) na lâmina de minério VC1 em: (a) nicóis paralelos e (b) nicóis cruzados. “Chl” corresponde a clorite.

No minério (lâmina VC1) e no encaixante (lâmina VC-ME), é possível observar alguns veios de quartzo a cortar a amostra. Grãos de minerais opacos (comprovados como sendo magnetite através de estudos posteriores), podem aparecer nos veios, mas com dimensões inferiores àqueles encontrados no minério (Figura 42).

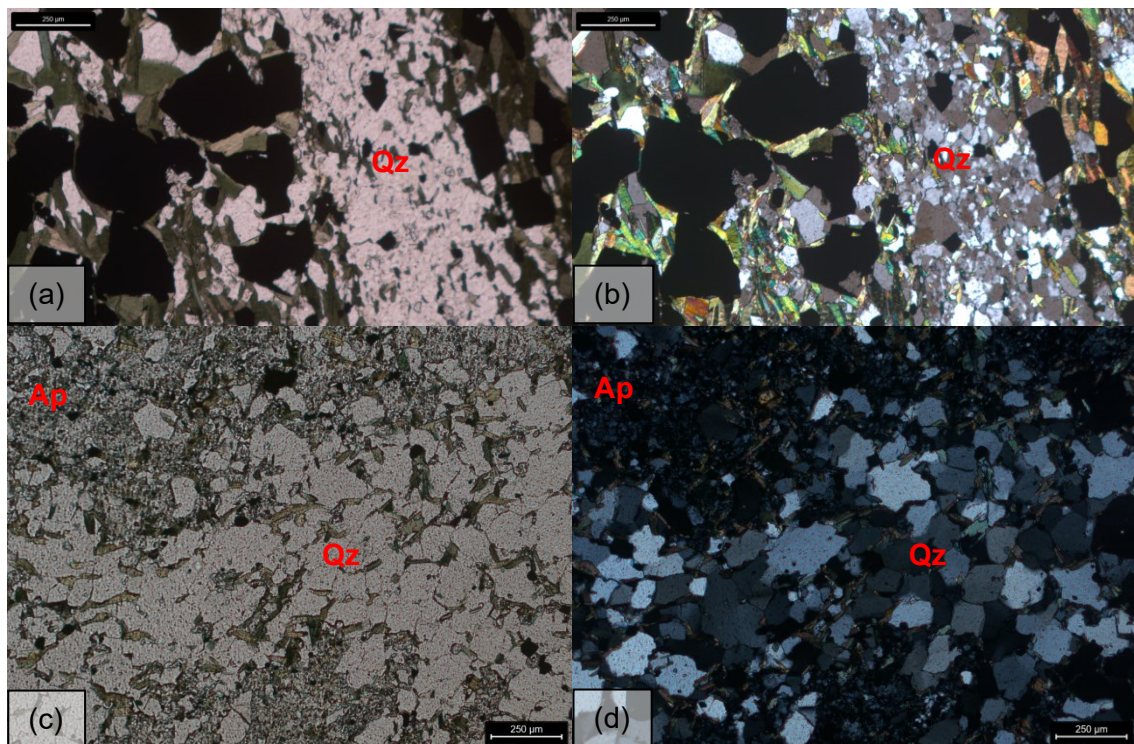


Figura 42 – Veios de quartzo (Qz) nas lâminas: (a) VC1 em nicóis paralelos, (b) VC1 em nicóis cruzados, (c) VC-ME em nicóis paralelos e (d) VC-ME em nicóis cruzados. “Ap” corresponde a apatite.

Através da observação em luz transmitida e no microscópio petrográfico, de todas as lâminas delgadas de minério e de encaixante, também é possível encontrar:

- Minerais opacos (descrição mais detalhada no sub-subcapítulo seguinte);

- Quartzo recristalizado, anédrico a subédrico (Figura 42, 43, 44 e 46), apresenta pontualmente extinção ondulante;
- 2 gerações de clorite (Figura 43):
 - Chl1, que provavelmente resulta da alteração da biotite (cloritização). Esta aparece sob a forma de palhetas alongadas, em agregados de grãos subédricos com padrão entrecruzado (Figuras 43e e 43f). Alguns cristais apresentam também um ligeiro sinal de deformação, evidenciado pelo esporádico arqueamento das clivagens (Figuras 43c e 43d);
 - Chl2, (Fig. 43a e 43b) que aparece com uma forma mais concêntrica e uma cor de pleocroísmo verde mais intensa, podendo ter origem na recristalização da Chl1.
- Monazite e xenótimo (Fig. 44), anédricos a subédricos (distinguidos a partir de MEV-EDE – capítulo 4.1.4).
- Zircão (Fig. 45), pode aparecer isolado ou incluso na clorite (com halos pleocróicos).
- Feldspatos (Fig. 46), evidenciados pelas maclas polissintéticas e de Carlsbad (raramente encontradas).

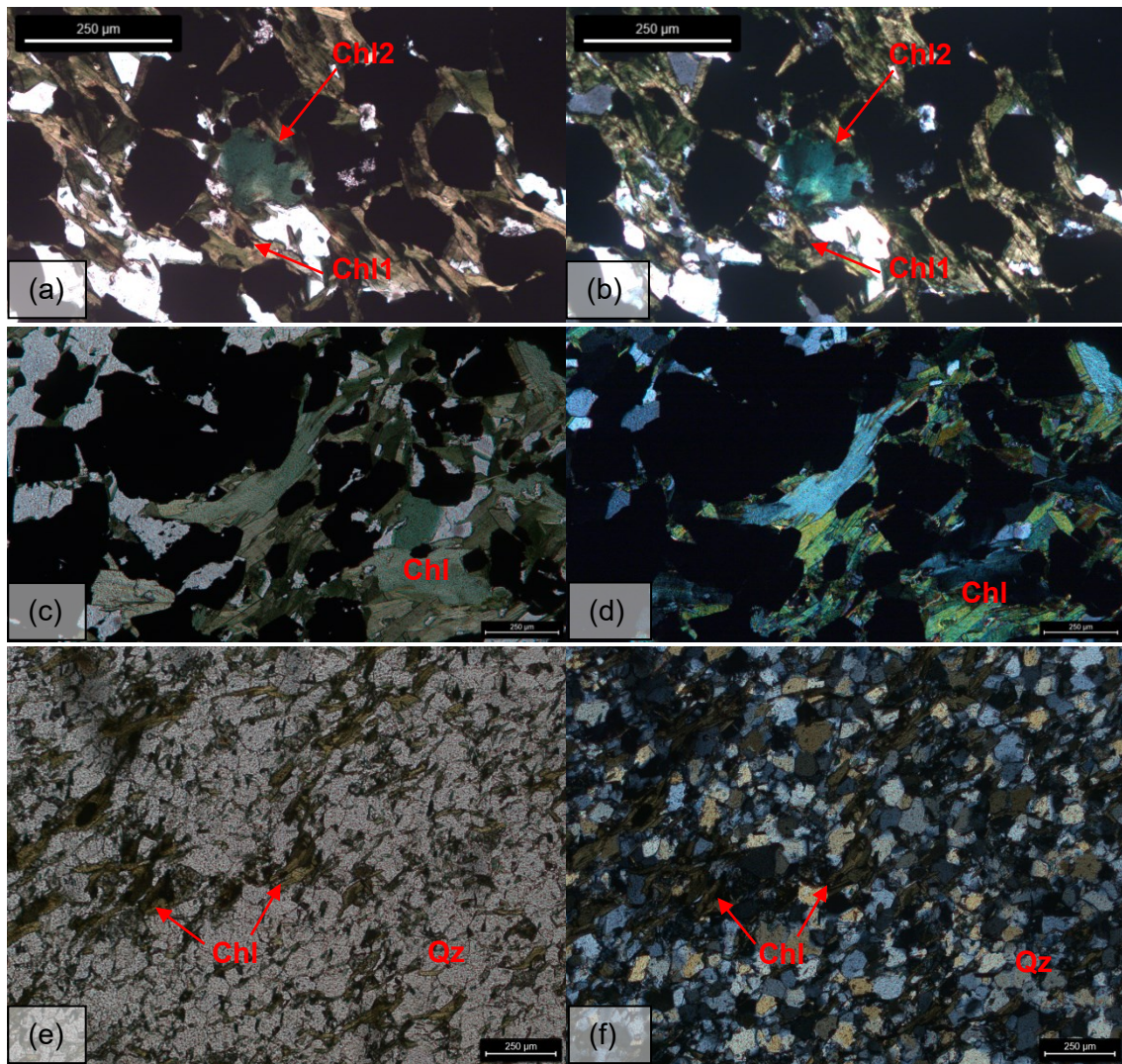


Figura 43 – (a) Duas gerações de clorite (Chl) na lâmina de minério VC2, sendo que a Chl1 corresponde à clorite formada por alteração da biotite e Chl2 corresponde à clorite concêntrica, em nicóis paralelos e em (b) nicóis cruzados; (c) arqueamento das clivagens da Chl na lâmina de minério VC1 em nicóis paralelos e em (d) nicóis cruzados; e) aspeto da clorite (1ª geração) na lâmina VC-E com padrão entrecruzado no centro, em nicóis paralelos e (f) em nicóis cruzados. “Qz” corresponde a quartzo.

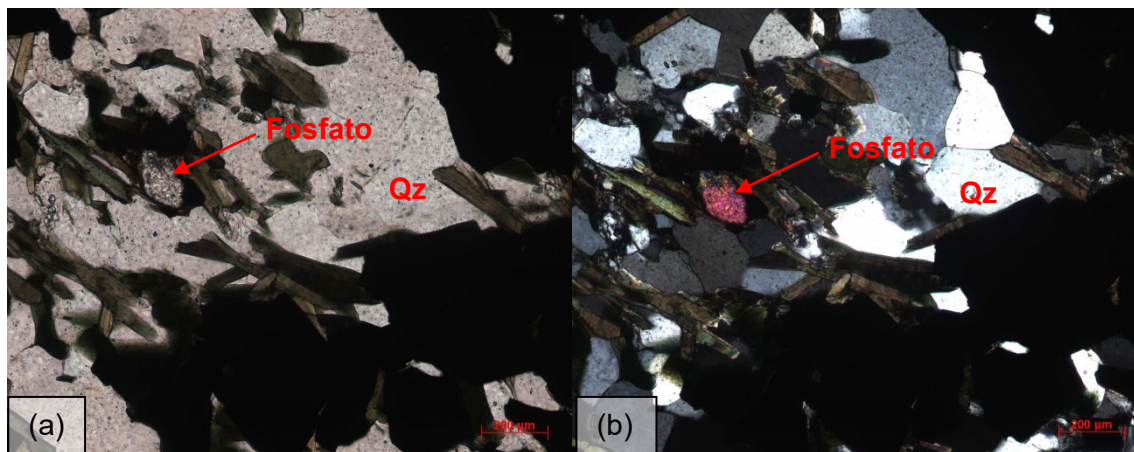


Figura 44 – Fosfato na lâmina de minério VC1 em (a): nicóis paralelos; (b) nicóis cruzados. “Qz” corresponde a quartzo.

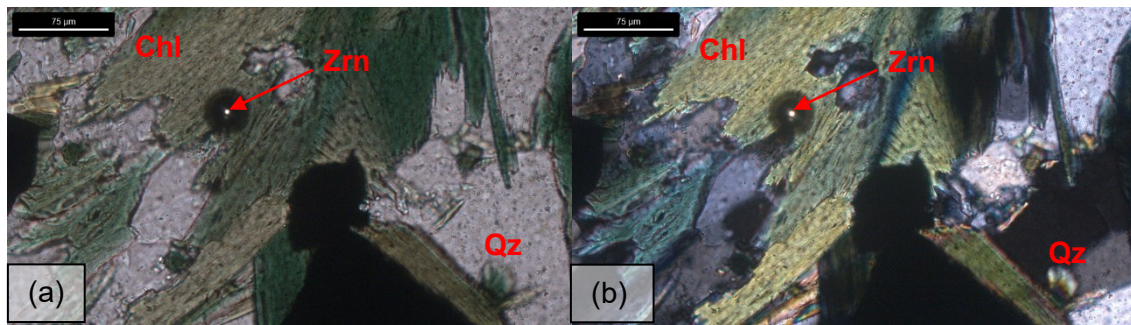


Figura 45 – Zircão (Zrn) incluído na clorite na lâmina de minério VC2 em (a): nicóis paralelos; (b) nicóis cruzados. “Chl” corresponde a clorite e “Qz” corresponde a quartzo.

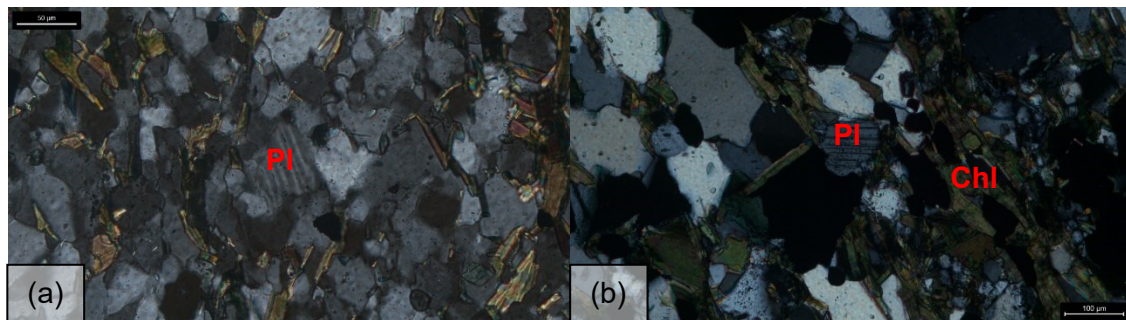


Figura 46 – Plagioclase (Pl) em nicóis cruzados nas lâminas de minério: (a) VC1 e (b) VC-M. “Chl” corresponde a clorite.

3.1.2. Metalografia

Através da observação, em luz refletida, das lâminas delgadas polidas e dos blocos polidos foi possível inferir que o mineral opaco principal é a magnetite. No entanto, no encaixante, a magnetite deixa de ser um mineral tão frequente, havendo menos quantidade de cristais e com um tamanho muito inferior. Enquanto no nível mineralizado o tamanho do grão varia entre 844 μm e 10 μm (Figura 47), com um tamanho médio aproximado de 400 μm . No encaixante encontram-se grãos entre 161 μm e 2 μm (Figura 48), com um tamanho médio aproximado é de 80 μm .

Existe também uma variação da forma da magnetite entre o nível mineralizado e o seu encaixante, sendo que, no minério, ocorre principalmente subédrica, observando-se pontualmente alguns cristais euédricos, enquanto no encaixante surge principalmente anédrica.

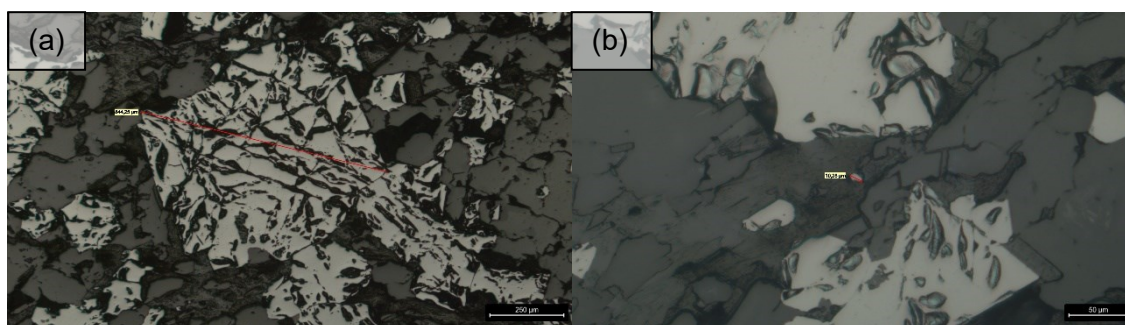


Figura 47 – Cristais de magnetite na lâmina VC-M com grão de tamanho aproximado a: (a) 844 μm ; (b) 10 μm .

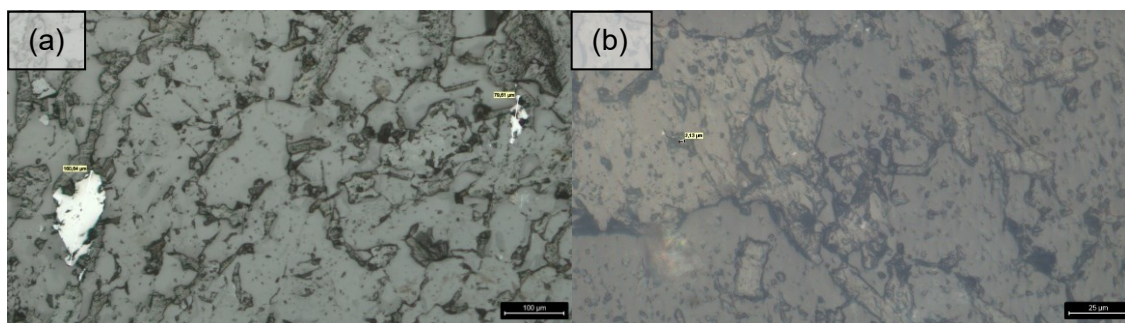


Figura 48 – Cristais de magnetite na lâmina VC-E com grão de tamanho aproximado a: (a) 161 μm à esquerda e 80 μm à direita; (b) 2 μm .

No estudo dos blocos polidos, além de ter sido possível observar magnetite foi também possível encontrar:

- Pirite (Figura 49a e b), euédrica a subédrica (Junussov & Umarbekova, 2018), é encontrada com tamanhos variáveis entre ~50 μm e ~300 μm , aparece associada ao quartzo e à arsenopirite.
- Calcopirite (Figura 49c), subédrica, tem dimensões entre ~5 μm e ~100 μm e aparece associada ao quartzo.
- Arsenopirite (encontrada através de MEV-EDE – sub-subcapítulo seguinte), apresenta dimensões muito reduzidas (~5 μm) e aparece associada à pirite.
- Rútilo (Figura 49d), aparece acicular associado a um mineral transparente.
- Galena (encontrada através de MEV-EDE – sub-subcapítulo seguinte), euédrica a subédrica, aparece associada ao quartzo.
- Tetradimite (encontrada através de MEV-EDE – sub-subcapítulo seguinte), euédrica, aparece associada ao quartzo.

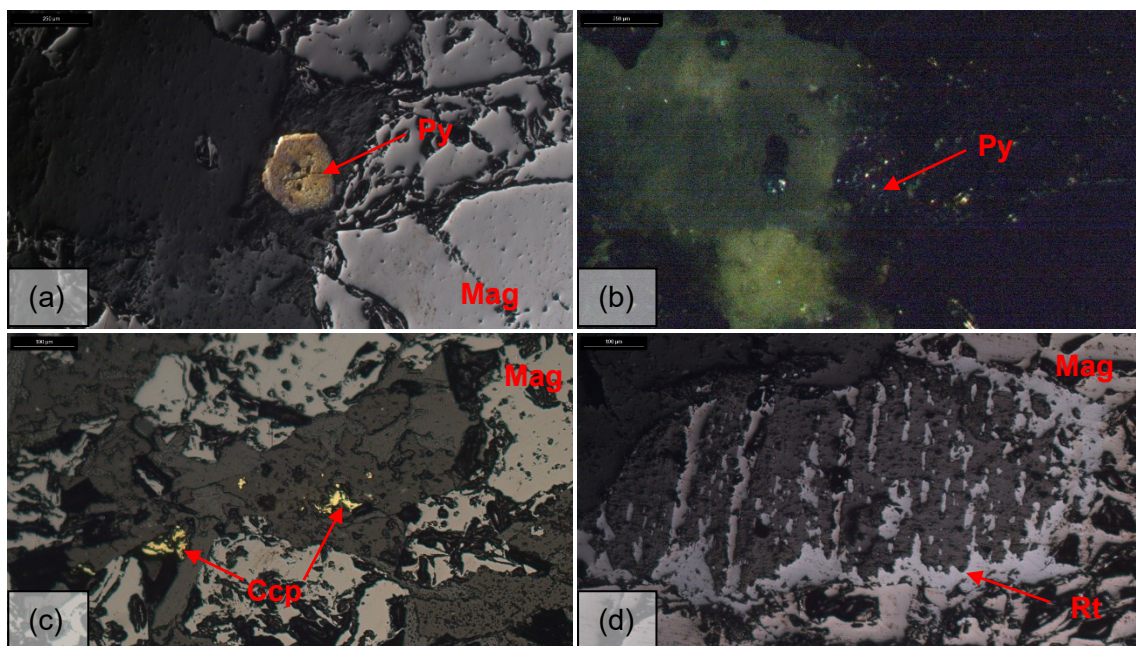


Figura 49 – (a) Cristal de pirite (Py) hexagonal, no bloco VC2015_2, em nicóis paralelos e em (b) nicóis cruzados; (c) calcopirite (Ccp), no bloco CV1, em nicóis paralelos; (d) rútilo (Rt) no bloco VC2015_2, em nicóis paralelos.

3.1.3. Microespectroscopia Raman

Para complementar a identificação mineralógica e apurar a presença de diferentes espécies minerais, foi efetuado o estudo de microespectroscopia Raman em diferentes cristais. Espectros Raman de quartzo (Figura 50), magnetite (Figura 51), fosfato (Figura 52), clorite e pirite foram obtidos, sendo que os espectros relativos aos três primeiros minerais podem ser observados nas páginas seguintes. No entanto, para a clorite e para a pirite os resultados obtidos foram inconclusivos. Quanto ao fosfato analisado não foi possível distinguir qual a espécie mineral em questão, tendo-se obtido apenas uma assinatura da sua classe mineral.

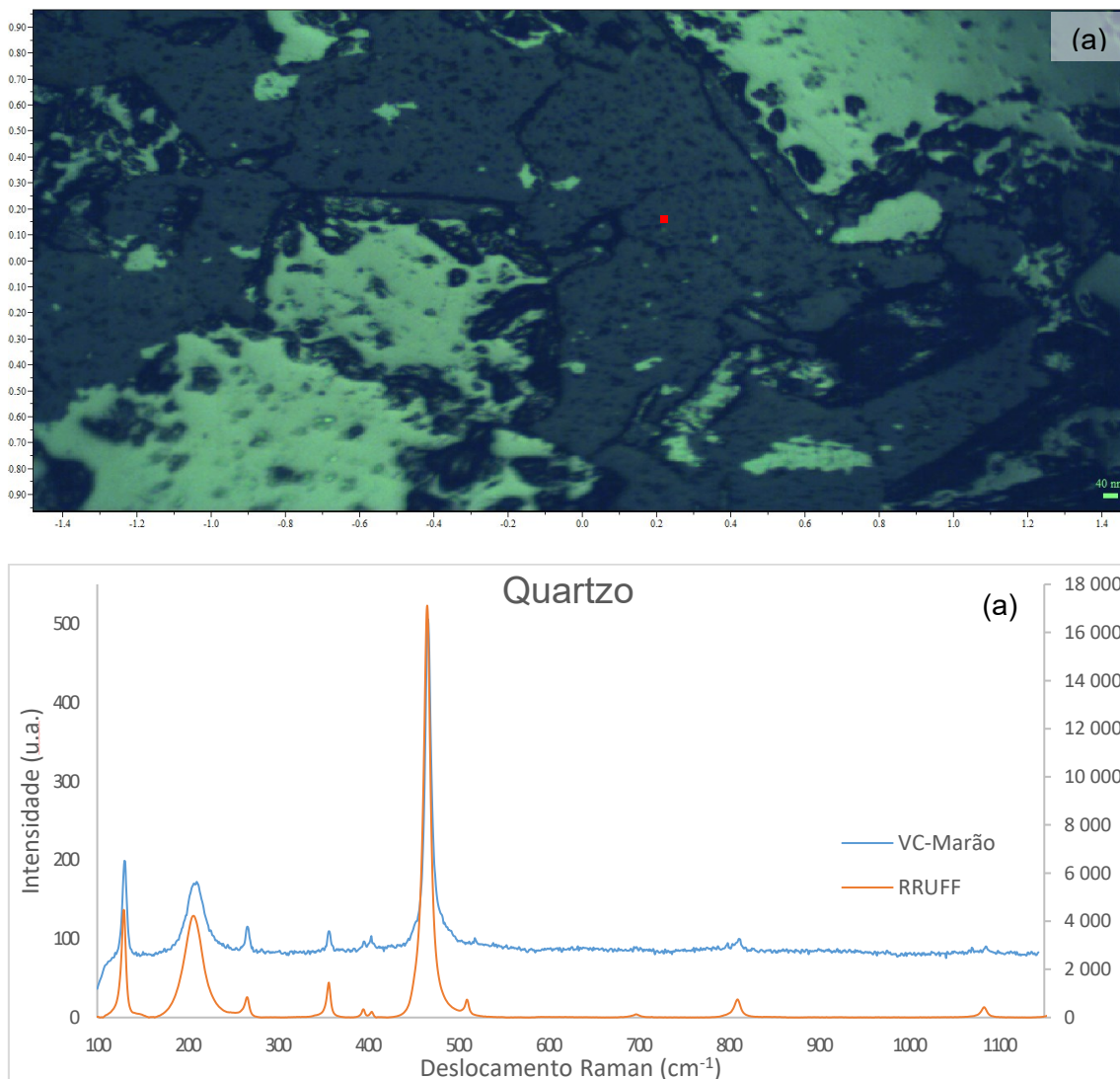


Figura 50 – (a) Microfotografia com ponto do espectro Raman marcado a vermelho; (b) Comparação entre espectro Raman de quartzo do bloco polido VC-Marão, obtido com um laser de 632,8 nm (escala vertical da esquerda), com quartzo da base de dados RRUFF (2023d) de Lafuente et al. (2015), obtido com um laser de 532 nm (escala vertical da direita).

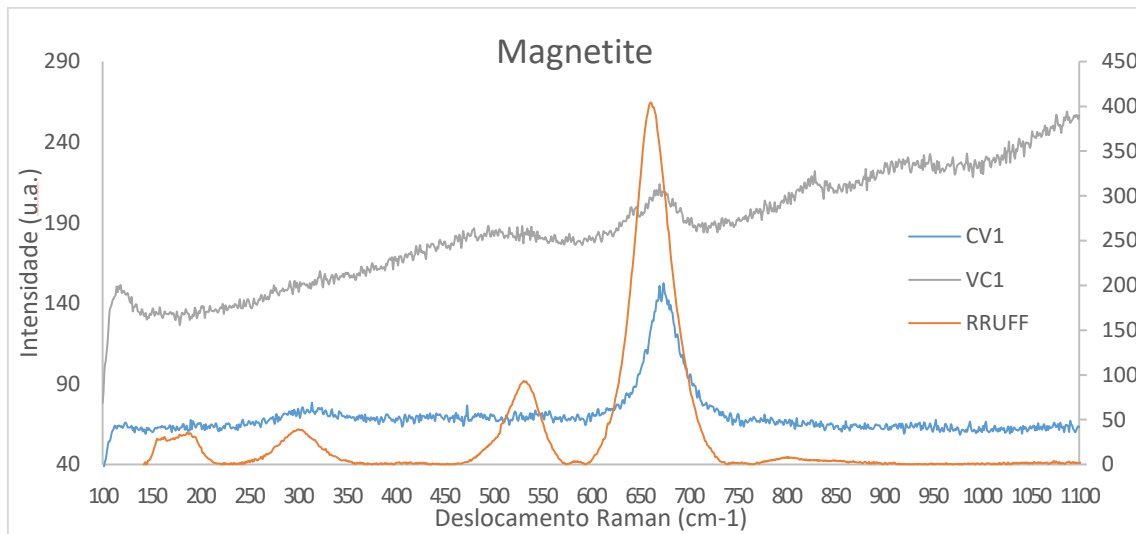


Figura 51 – Comparação entre espectros Raman de cristais de magnetite da lâmina VC1 e do bloco polido CV1 (Eixo vertical da esquerda), obtidos com um laser de 632,8 nm, com um cristal de magnetite (eixo vertical da direita) da base de dados RRUFF (2023b) de Lafuente et al. (2015), obtido com um laser de 532 nm.

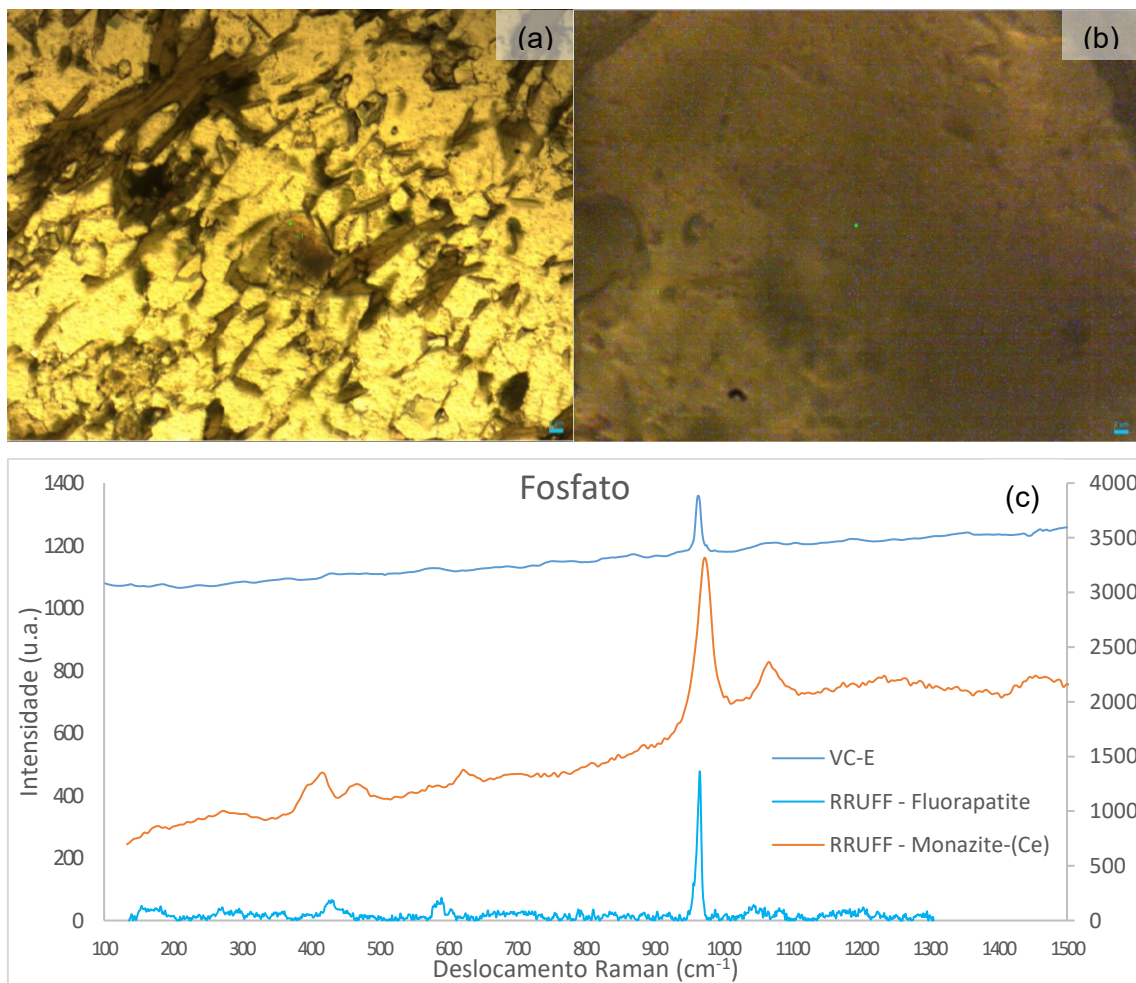


Figura 52 – (a) e (b) Microfotografias com ponto do espectro Raman marcado a verde, (a) tem uma ampliação de 10x e (b) de 100x; (c) Comparação entre Espectro Raman de um fosfato da lâmina VC-E (eixo vertical da esquerda), com um cristal de monazite-(Ce) (eixo vertical da direita) e com uma fluorapatite (eixo vertical da esquerda), ambos da base de dados RRUFF (2023a, 2023c) de Lafuente et al. (2015). Todos os espectros foram obtidos com um laser de 532 nm.

3.1.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Dispersão de Energias (MEV-EDE)

Através do estudo de MEV-EDE, efetuado em três blocos polidos, confirmou-se a presença e o modo de ocorrência de diversos minerais transparentes e opacos, sendo os valores obtidos semi-quantitativos.

Dos minerais transparentes encontraram-se:

- Quartzo (Figura 53k), sendo que tem um valor de silício (Si) igual a ~58 wt.(%) e de oxigénio (O) igual a ~42 wt.(%).
- Clorite, aparenta ser formada pela cloritização da biotite uma vez que ainda tem elementos, provavelmente, provenientes da biotite que a originou (Figura 53e). Apresenta valores de 32 wt. (%) de ferro (Fe), 10 wt. (%) de alumínio (Al), 16 wt. (%) de Si, 28 de O, 1,59 wt. (%) de magnésio (Mg), 7,08 wt. (%) de potássio (K) e 0,62 wt. (%) de titânio (Ti).
 - Chamosite (Figura 54i), encontrada no bloco polido VC2015_1, contém 32 wt. (%) de Fe, 7 wt. (%) de Mg, 11 wt. (%) de Al, 17 wt. (%) de Si e 33 wt. (%) de O.
- Apatite (Figura 55d) com um valor de cálcio (Ca) igual a ~46 wt.(%), de fósforo (P) a ~22 wt.(%) e de O a ~21 wt.(%). Este cristal apresenta também 1,31 wt.(%) de Fe na sua composição.
- Fluorapatite, encontrada em dois blocos diferentes com inclusões de monazite e de xenótimo. Estas apresentam valores de Ca entre ~34 e ~45 wt.(%), de P entre ~20 e ~21 wt.(%), de O entre ~23 e ~30 wt.(%) e de flúor (F) entre ~0,79 e ~1,49 wt.(%) (Figuras 53h, 53i e 56d). Duas das fluorapatites encontradas apresentam também impurezas de Fe (1,82 e 3,12 wt.(%)) e uma apresenta elementos terras raras (Figura 53i).
- Xenótimo, uma vez que tem valores entre ~34 e ~26 wt.(%) de ítrio (Y), ~17 e ~18 wt.(%) de P e entre ~20 e ~24 wt.(%) de O. Este mineral é encontrado em duas amostras distintas, sendo que:
 - No bloco CV1 este também apresenta gadolínio (Gd) (~6 wt.(%)) e disprósio (Dy) (~17 wt.(%)) (Figura 53c);

- No bloco VC foi encontrado incluso numa fluorapatite e, além de todos os elementos descritos, é também encontrado Ca (~4 wt.(%)), érbio (Er) (~7 wt.(%)) e itérbio (Yr) (~8 wt.(%)) na sua composição (Figura 56c).

- Monazite (Figura 56b), com valores entre 24 e 34 wt.(%) de cério (Ce), 13 e 24 wt.(%) de neodímio (Nd), 5 e 12 wt.(%) de lantânio (La), 15 e 21 wt.(%) de P e entre 18 e 23 wt.(%) de O. Este mineral foi encontrado em duas amostras distintas, de origem detrítica ou incluso em fluorapatite. No bloco CV1 (CV1 - Figura 53d, f e g) foram encontrados três cristais numa área de 800 µm. Outros elementos como Fe, Gd, Dy, tório (Th) e urânio (U) foram também detetados.

- Albite (Figura 53j) com um valor de sódio (Na) igual a 6 wt. (%), de Al a 11 wt. (%), de Si a 43 wt. (%) e de O igual a 40 wt. (%).

- Anortite (Figuras 54g e h e 57f), os cristais apresentam Ca entre 11 e 13 wt. (%), (Na) não presente ou até 0,64 wt. (%), Al entre 11 e 30 wt. (%), Si entre 17 e 18 wt. (%) e O entre 29 e 40 wt. (%). Um dos três espetros EDE apresenta 1 wt. (%) de Fe (Figura 54g). Outro dos espetros contém 12 wt. (%) de Fe, 7 wt. (%) de La e 8 wt. (%) de Ce (Figura 57f).

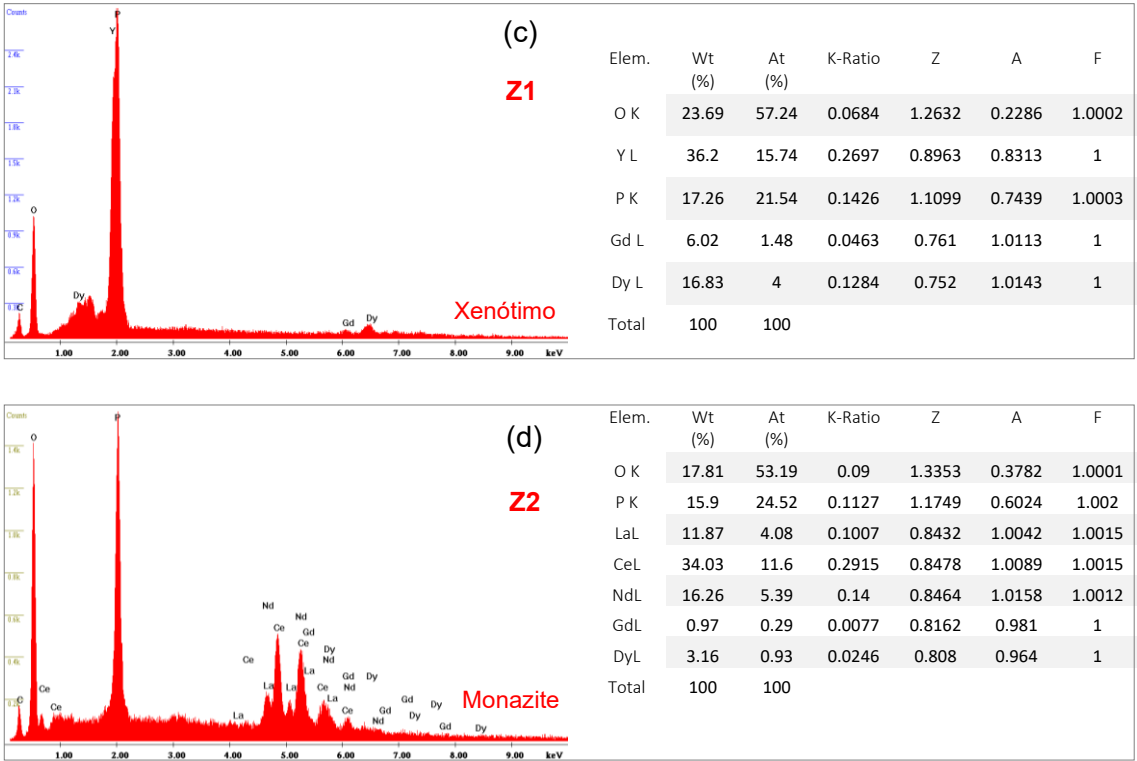
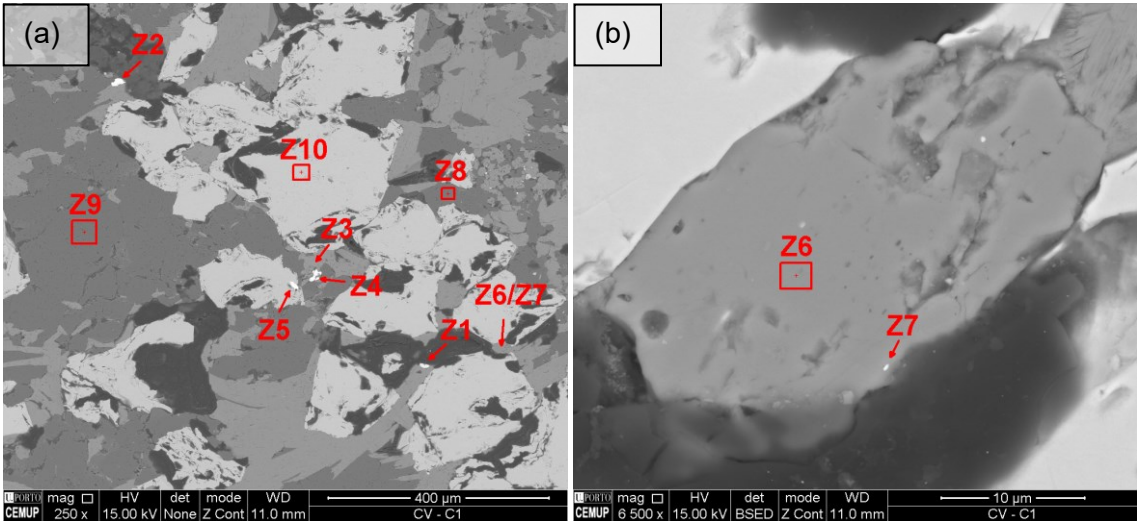
- Hyalophane (Figura 55e e f), sendo que apresenta bário (Ba) entre 6 e 12 wt. (%), potássio (K) igual a 9 wt. (%), Na entre 1 e 2 wt. (%), Al entre 11 e 13 wt. (%), Si entre 28 e 30 wt. (%) e O entre 30 e 35 wt. (%). Também se detetou 1 wt. (%) de Fe como impureza no espetro EDE (Figura 55e).

Dos minerais opacos encontraram-se:

- Óxidos de ferro (Figura 53l) com ~17 wt.(%) de O e ~83 wt.(%) de Fe.
- Galena (Figura 58d), apresenta valores de chumbo (Pb) igual a 84 wt. (%) e de S a 14 wt. (%). Tem também 2 wt. (%) de Fe.
- Pirite (Figuras 57d; 54f), observada com valores de Fe entre 46 e 48 wt. (%) e de S entre 50 e 52 wt. (%).
- Arsenopirite (Figura 59c), tem 4 wt. (%) de Fe, 38 wt. (%) de arsénio (As) e 23 wt. (%) de S. Apresenta também 28 wt. (%) de cobalto (Co).
- Rútilo (Figuras 54j e 57e), apresenta valores de titânio (Ti) de aproximadamente 68 wt. (%) e de O entre 31 e 32 wt. (%). Um dos dois espetros EDE obtidos, detetou também 2 wt. (%) de Fe (Figura 54j).

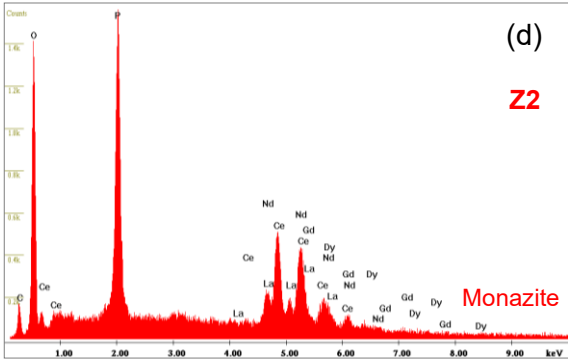
- Tetradimite (Figura 58c), com 47 wt. (%) de bismuto (Bi), 25 wt. (%) de telúrio (Te) e 7 wt. (%) de enxofre (S). Apresenta também 7 wt. (%) de O, 2 wt. (%) de Al, 6 wt. (%) de Si, 2 wt. (%) de K e 2 wt. (%) de Fe.

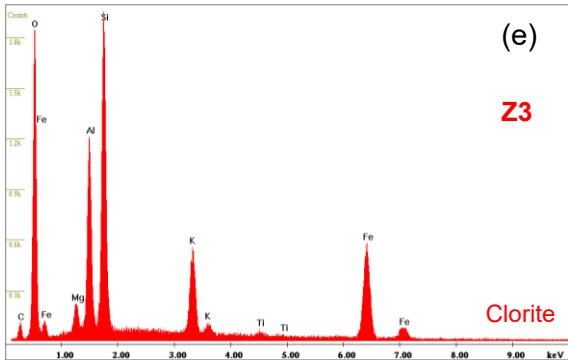
Alguns espectros EDE detetam carbono (C) na composição do mineral, mas este não pode ser avaliado uma vez que se pode dever à cobertura de C que os blocos polidos têm.



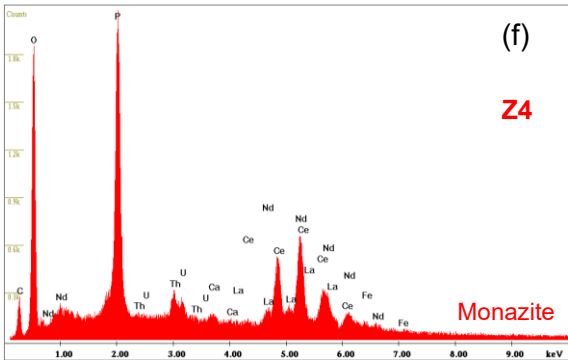
(d)

Z2

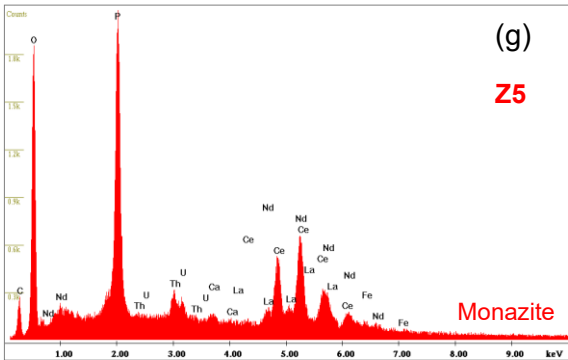




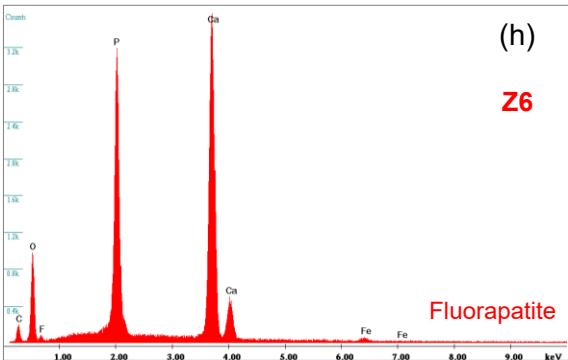
Elem.	Wt (%)	At (%)	K-Ratio	Z	A	F
C K	3.99	8.54	0.0074	1.1901	0.1551	1.0004
O K	28.37	45.64	0.1157	1.1229	0.3628	1.0011
Mg K	1.59	1.68	0.0083	1.0339	0.5053	1.0039
Al K	9.78	9.33	0.0617	0.9972	0.6298	1.0045
Si K	16.28	14.92	0.1136	1.0207	0.6831	1.0011
K K	7.08	4.66	0.0632	0.9536	0.9288	1.0074
Ti K	0.62	0.33	0.0055	0.8816	0.9693	1.031
Fe K	32.3	14.89	0.279	0.8658	0.9974	1
Total	100	100				



Elem.	Wt (%)	At (%)	K-Ratio	Z	A	F
C K	4.39	14.71	0.0114	1.3747	0.1895	1.0002
O K	19.11	48.11	0.0832	1.296	0.3358	1.0001
P K	14.65	19.05	0.1053	1.1408	0.6289	1.0016
Th M	5.05	0.88	0.0381	0.7653	0.9868	1.0004
U M	1.4	0.24	0.0107	0.7632	1.002	1.0005
Ca K	0.61	0.62	0.0063	1.1427	0.8779	1.022
La L	5.18	1.5	0.0422	0.8177	0.9961	1.001
Ce L	23.65	6.8	0.1947	0.8221	1.0005	1.0011
Nd L	24.05	6.71	0.1992	0.8204	1.0087	1.0012
Fe K	1.91	1.38	0.0186	1.0423	0.9307	1
Total	100	100				



Elem.	Wt (%)	At (%)	K-Ratio	Z	A	F
C K	4.24	14.31	0.0107	1.3741	0.1834	1.0002
O K	18.72	47.39	0.0856	1.2953	0.3528	1.0002
P K	14.57	19.06	0.1041	1.1399	0.6257	1.0017
Th M	2.78	0.49	0.021	0.7645	0.9853	1.0004
U M	0.6	0.1	0.0046	0.7624	1.0007	1.0005
Ca K	0.34	0.34	0.0035	1.1414	0.8851	1.0248
La L	5.13	1.49	0.0421	0.8164	1.0037	1.0019
Ce L	27.05	7.82	0.2242	0.8207	1.0079	1.002
Nd L	23.12	6.49	0.1925	0.8189	1.0147	1.0022
Total	100	100				



Elem.	Wt (%)	At (%)	K-Ratio	Z	A	F
O K	29.88	49.11	0.0492	1.1054	0.1489	1.0002
F K	1.49	2.07	0.0027	1.0246	0.1748	1.0004
P K	21.43	18.19	0.1856	0.9663	0.8881	1.0092
Ca K	45.38	29.77	0.4197	0.956	0.967	1.0005
Fe K	1.82	0.86	0.0151	0.8509	0.9726	1
Total	100	100				

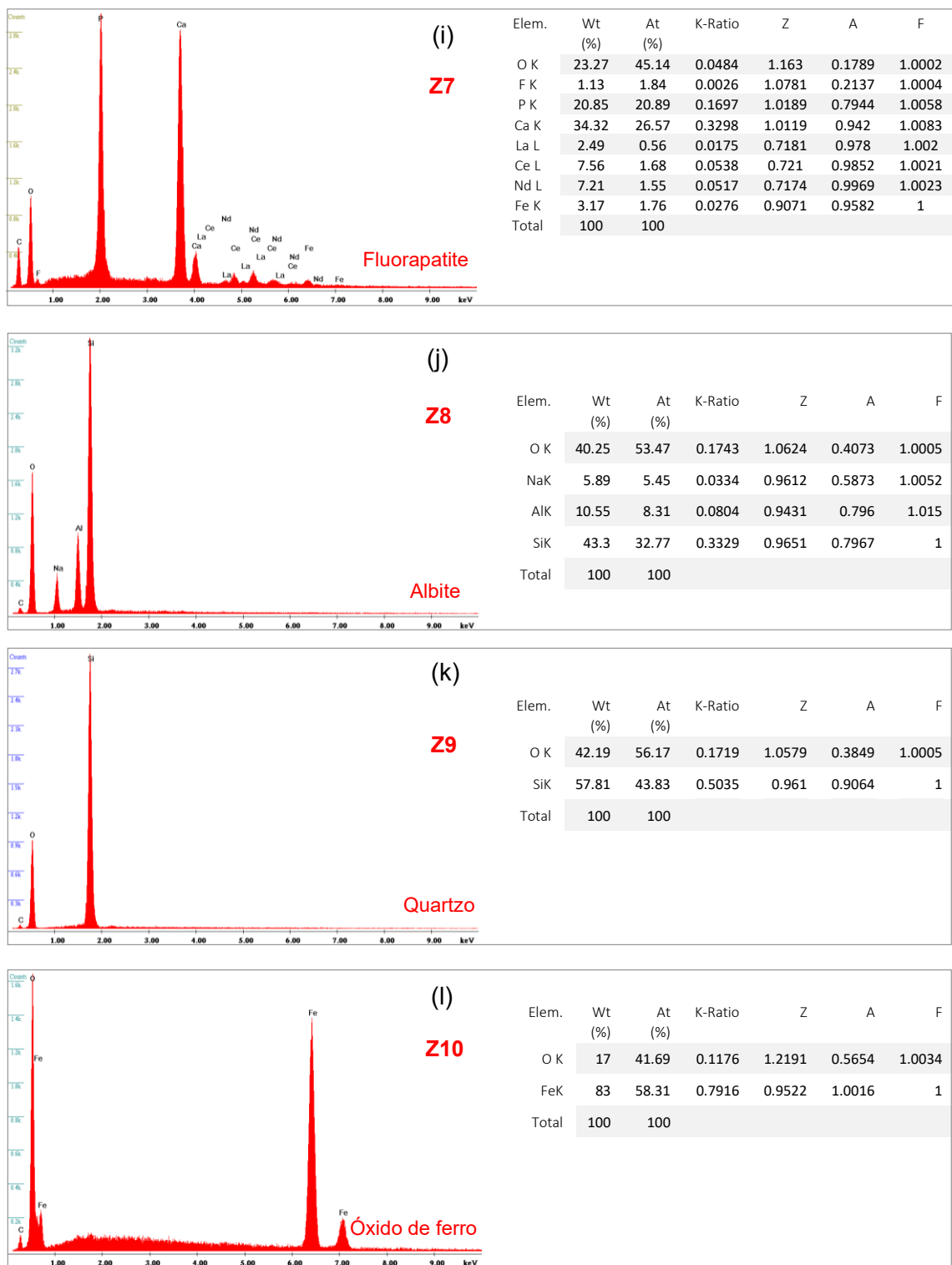
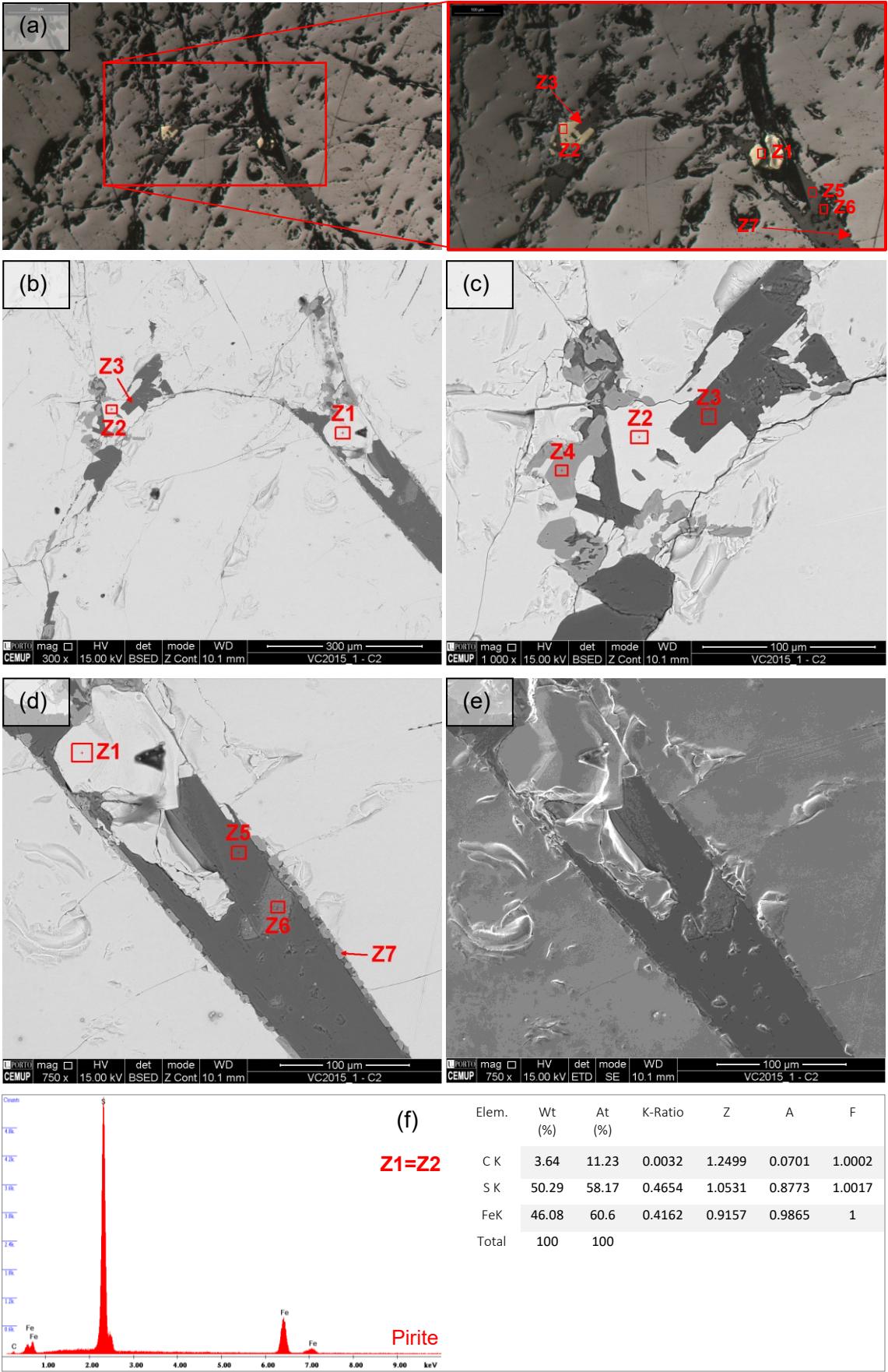


Figura 53 – (a) e (b) Imagens do bloco polido CV1 obtidas por MEV-EDE no modo de elétrons retrodifundidos com pontos para EDE marcados de Z1 a Z10 e respectivos espectros: (c) Z1 – xenótimo; (d) Z2 – monazite; (e) Z3 – almandina; (f) Z4 – monazite; (g) Z5 – monazite; (h) Z6 – fluorapatite; (i) Z7 – fluorapatite; (j) Z8 – albite; (k) Z9 – quartzo; (l) Z10 – óxidos de ferro.



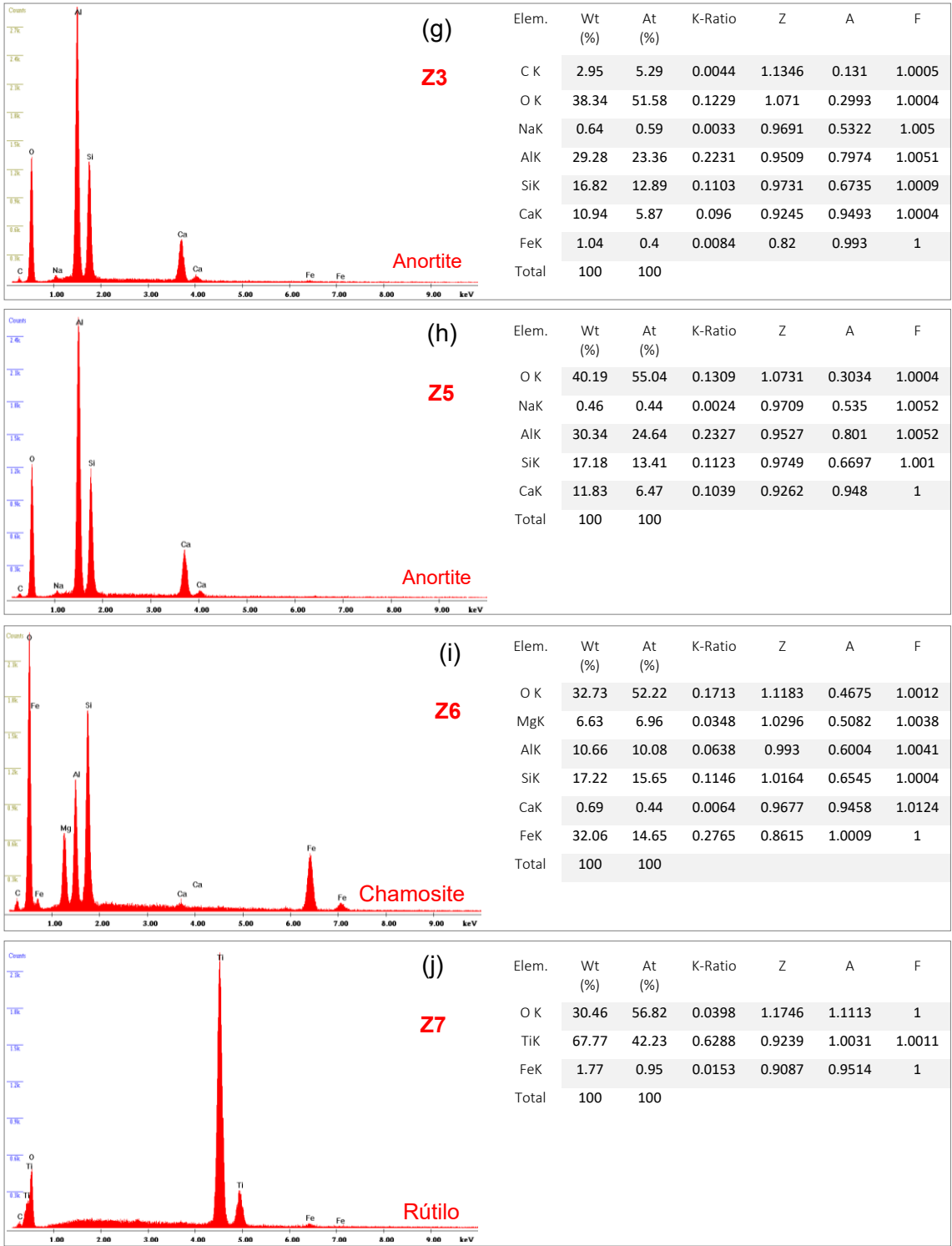
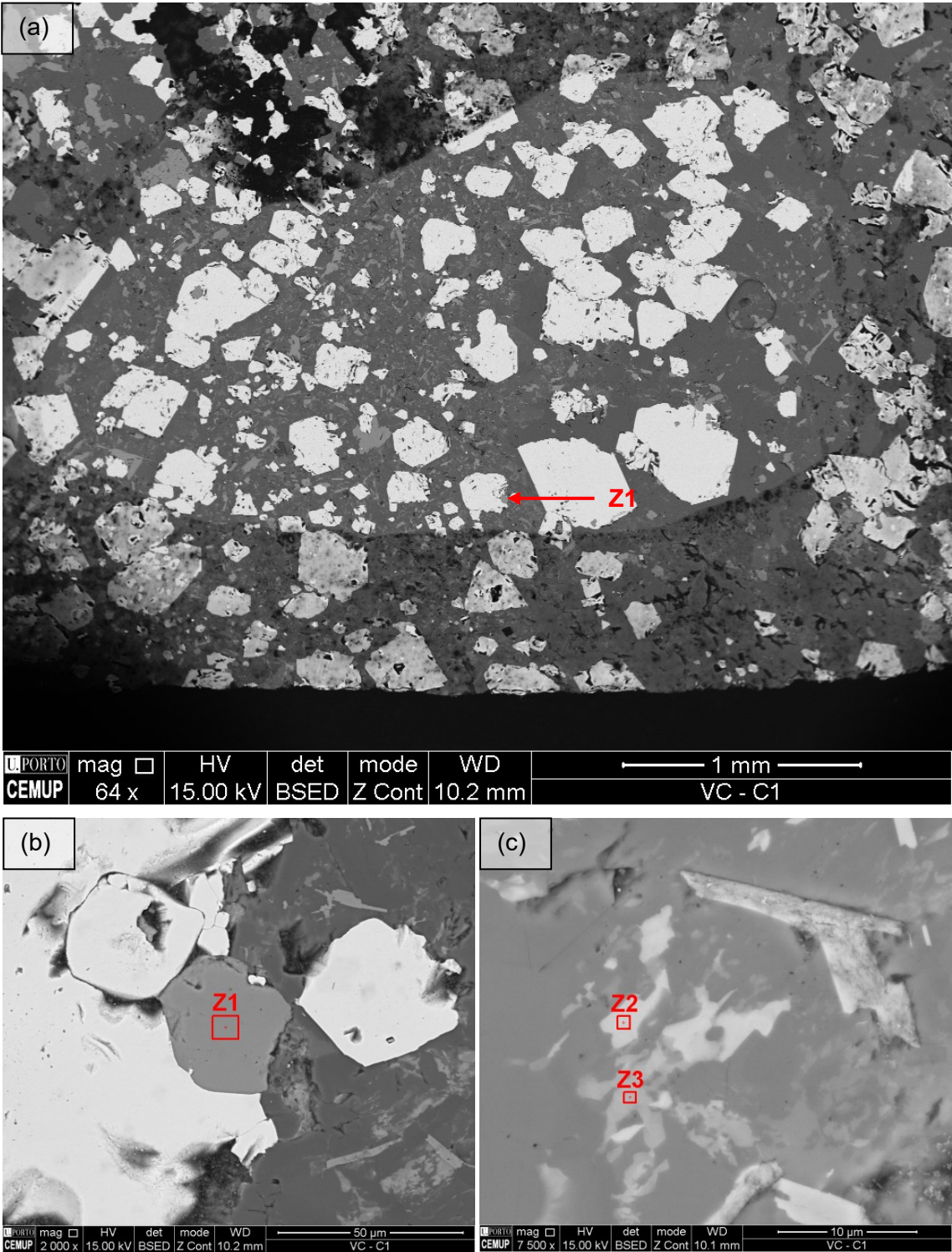


Figura 54 – (a) Imagens do bloco polido VC2015_1 obtidas através do microscópio petrográfico e obtidas por (b), (c) e (d) MEV-EDE no modo de elétrons retrodifundidos e no (e) modo de elétrons secundários. Pontos para EDE marcados de Z1 a Z3 e de Z5 a Z7 e respetivos espetros: (f) Z1 e Z2 – pirite; (g) Z3 – anortite; (h) Z5 – anortite; (i) Z6 – chamosite; (j) Z7 – rutilo.



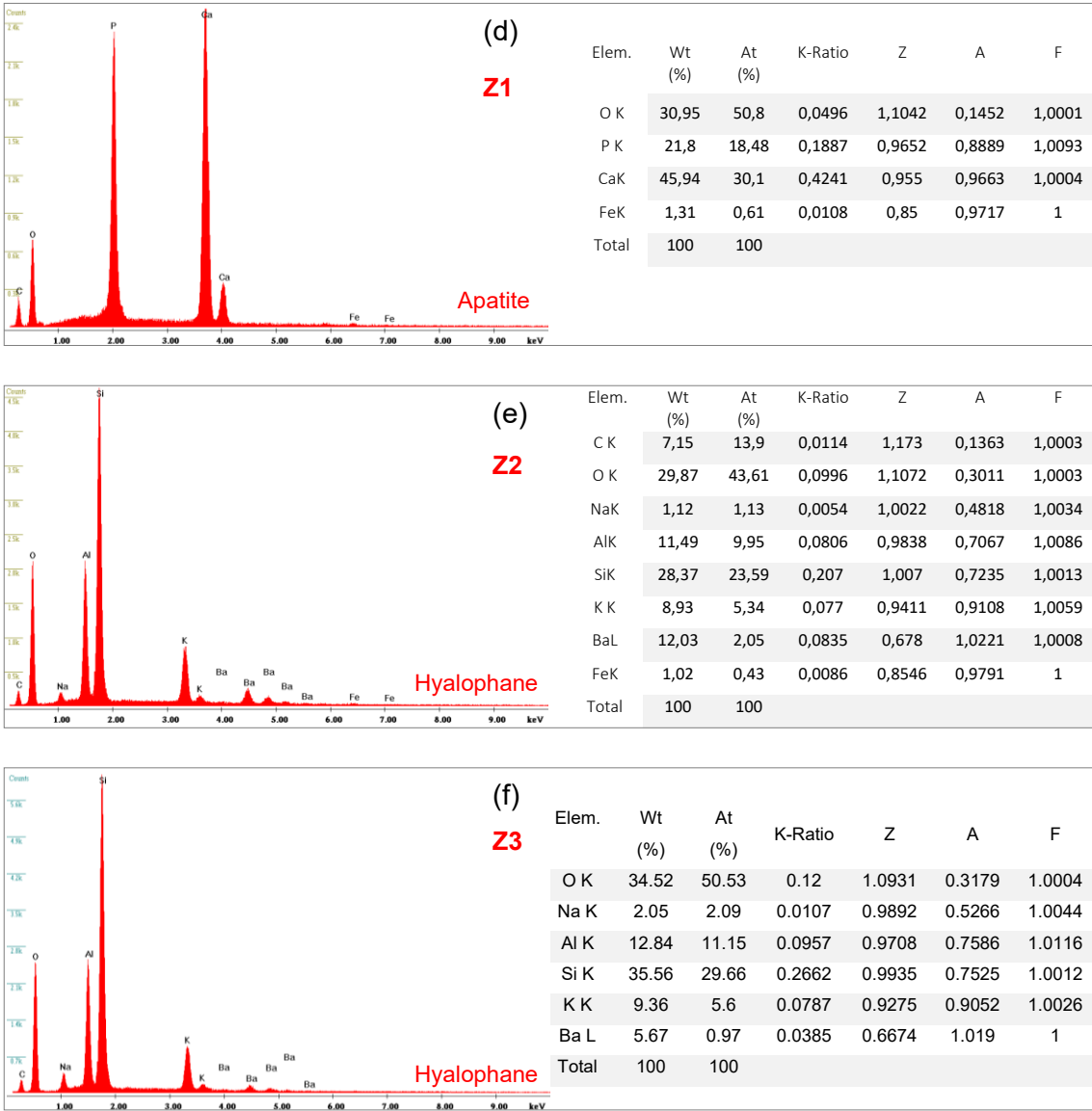
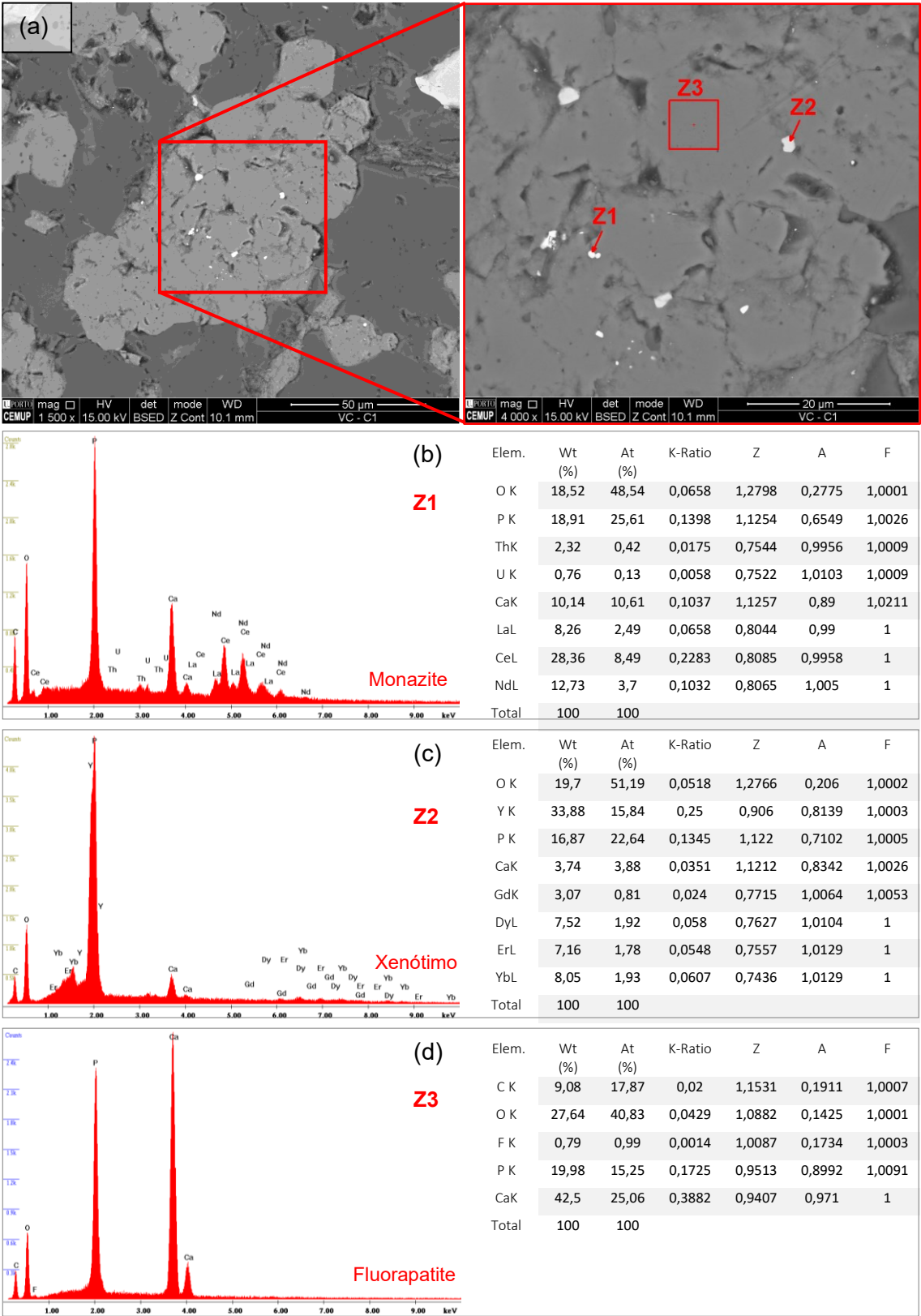


Figura 55 – (a), (b) e (c) Imagens do bloco polido VC obtidas por MEV-EDE no modo de elétrons retrodifundidos com pontos para EDE marcados de Z1 a Z3 e respectivos espectros: (d) Z1 – apatite; (e) Z2 – hyalophane; (f) Z3 – hyalophane.



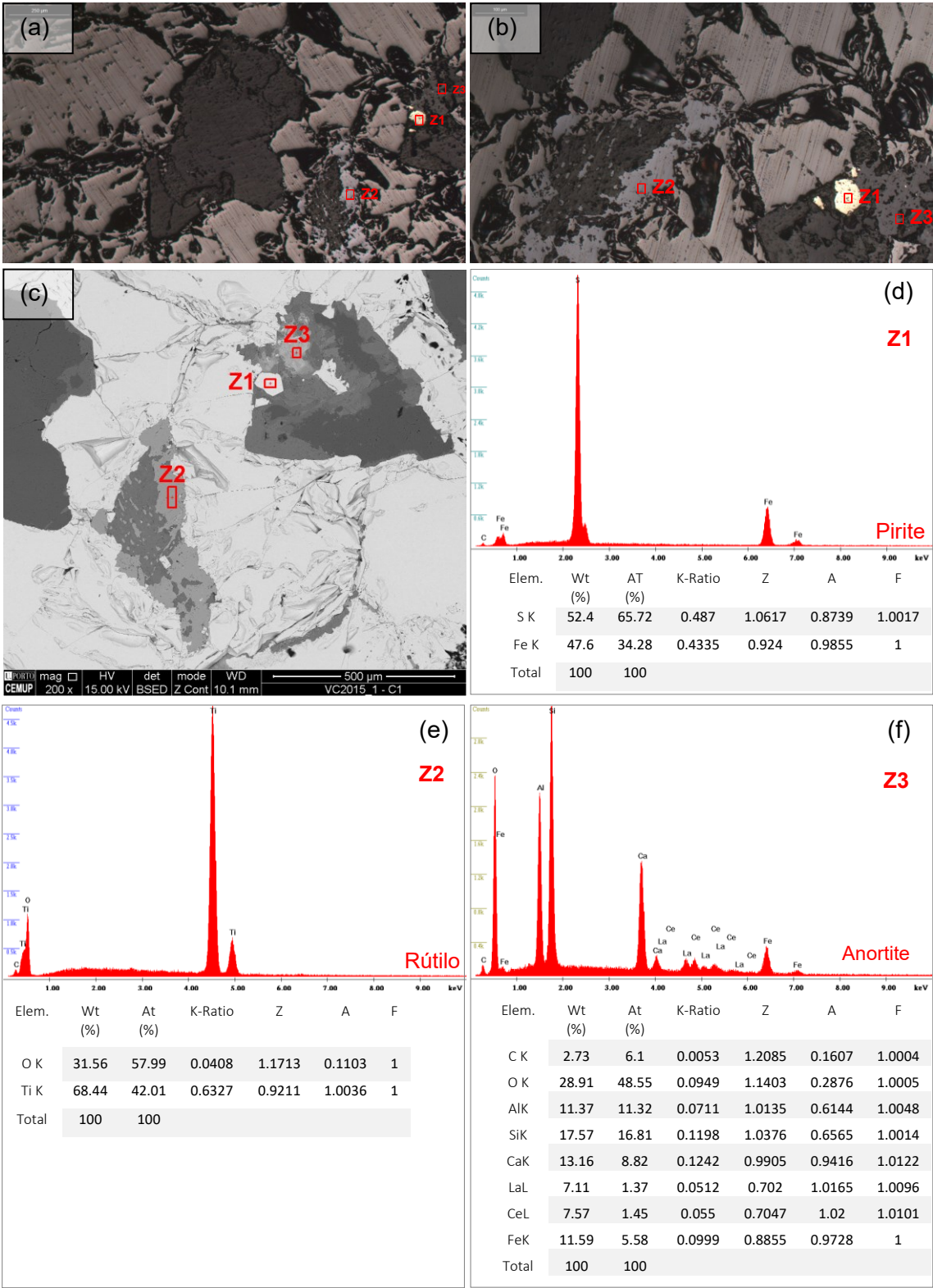


Figura 57 – (a) e (b) Imagens do bloco polido VC2015_1 obtidas através do microscópio petrográfico e obtidas por (c) MEV-EDE no modo de eletrões retrodifundidos com pontos para EDE marcados de Z1 a Z3 e respetivos espetros: (c) Z1 – pirite; (d) Z2 – rútilo; (e) Z3 – anortite.

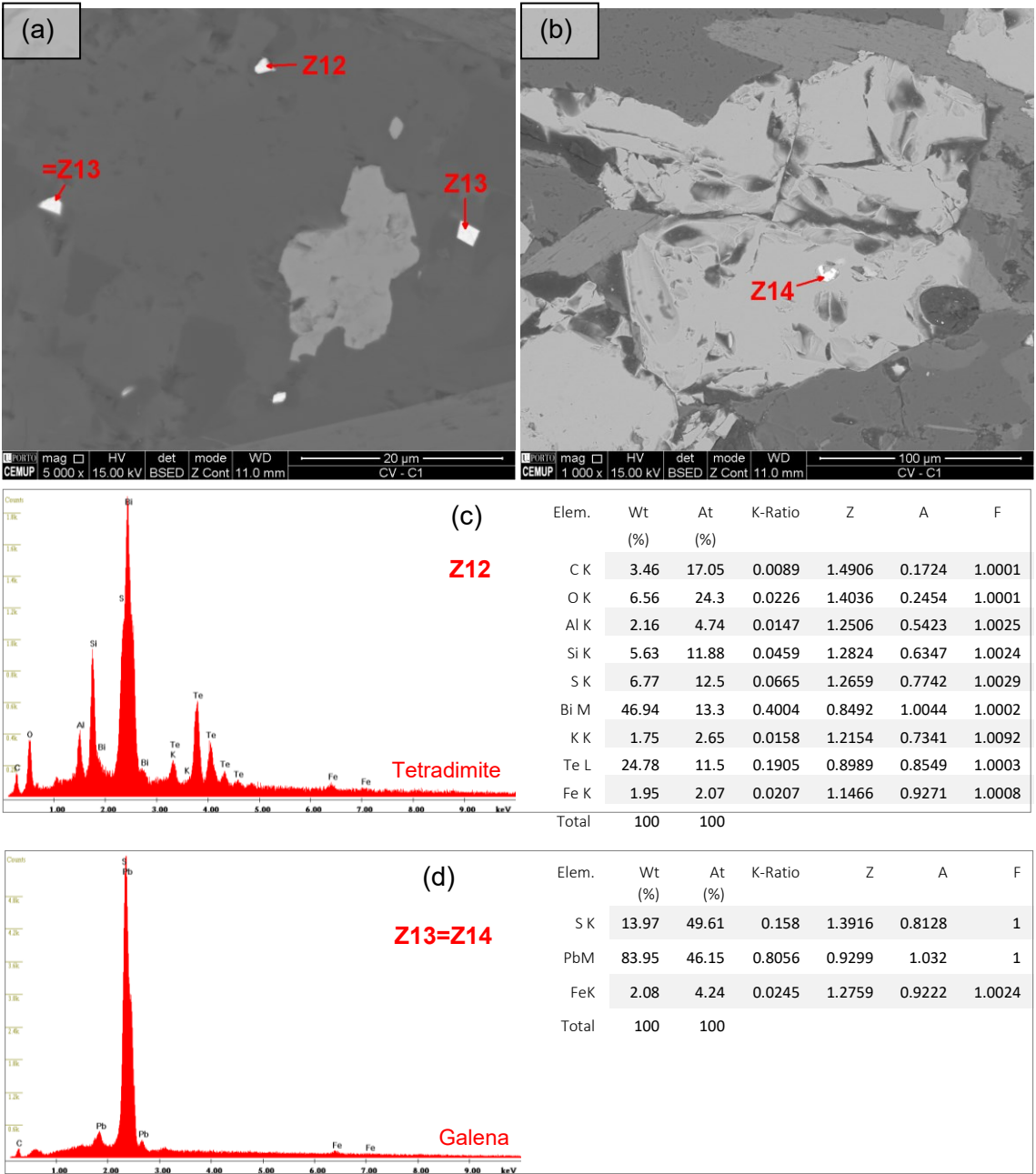


Figura 58 – (a) e (b) Imagens do bloco polido CV1 obtidas por MEV-EDE no modo de elétrons retrodifundidos com pontos para EDE marcados de Z12 a Z14 e respetivos espetros: (c) Z12 – tetradimite; (d) Z13 e Z14 – galena.

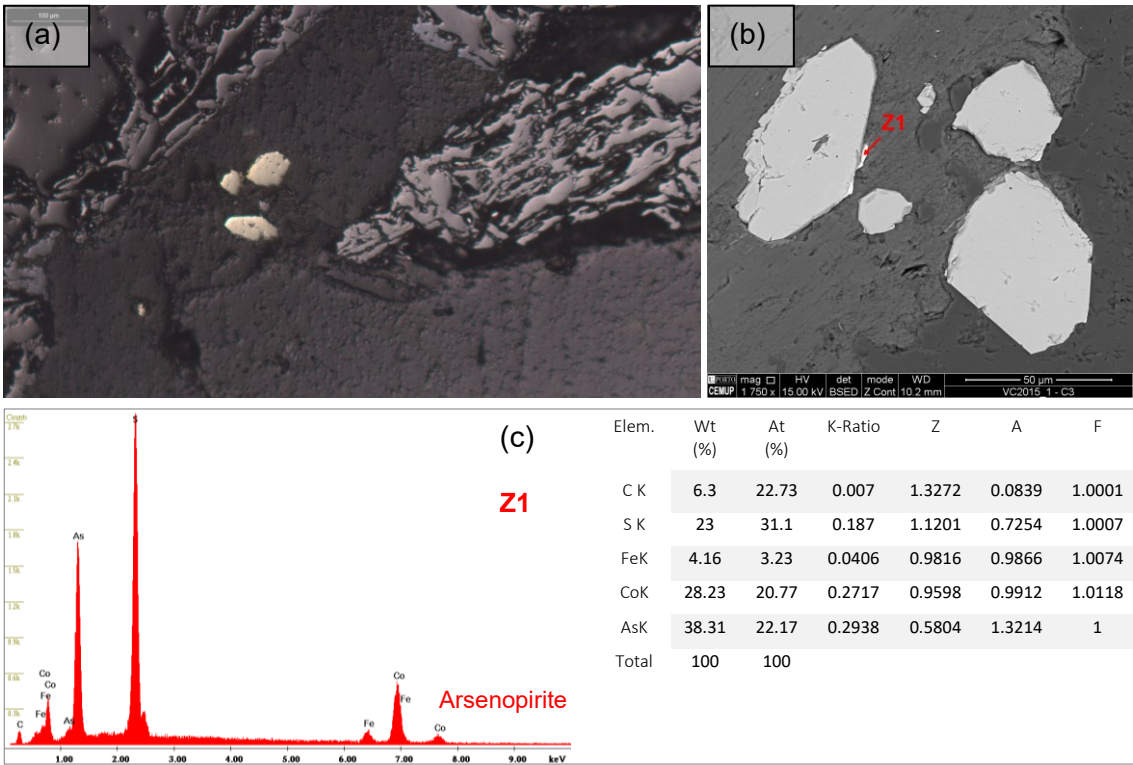


Figura 59 – (a) Imagens do bloco polido VC2015_1 obtidas através do microscópio petrográfico e por (c) MEV-EDE no modo de elétrons retrodifundidos com ponto marcado para EDE: (c) arsenopirite.

3.1.5. Difração de raios-X (DRX)

Através da DRX foram obtidos difratogramas para as amostras de rocha encaixante (Anexo 1 - Figura 78) e das frações de minério <90 (Anexo 1 - Figura 79) e >125 µm (Anexo 1 - Figura 80). Numa primeira análise, através da Figura 60, é possível comparar o difratograma de cada amostra e verificar que vários picos das amostras se sobrepõem. Este fator demonstra que existem várias fases minerais comuns para as três amostras.

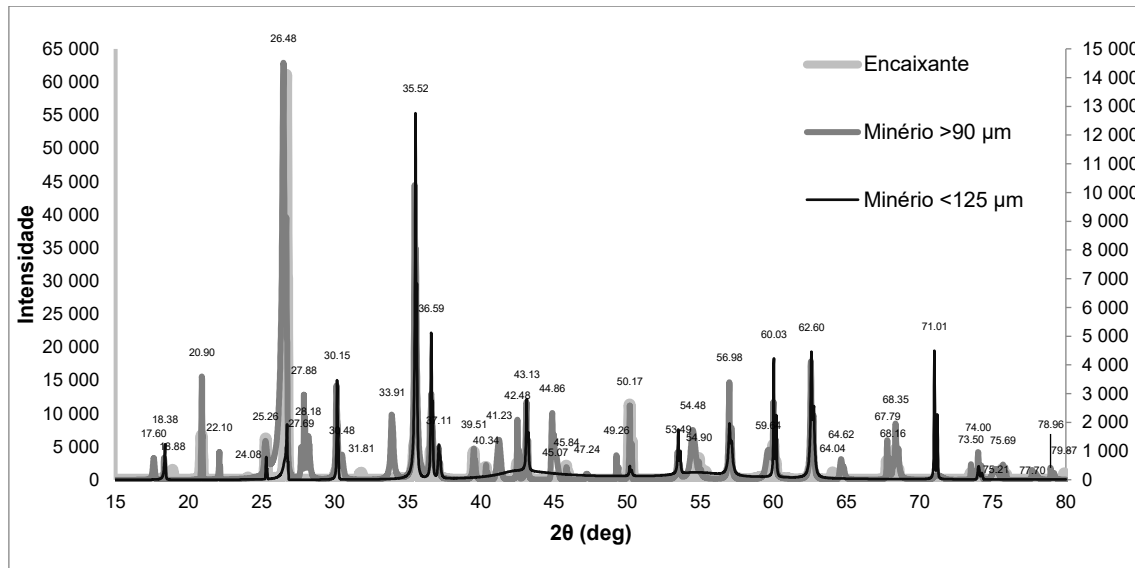


Figura 60 – Difratogramas obtidos para o encaixante, com intensidade até 65000 unidades arbitrárias, e para as frações <90 µm e >125 µm do minério, com intensidades até 15000 unidades arbitrárias.

Posteriormente, foi feito o tratamento dos difratogramas através do software PDXL 2 da Rigaku e da base de dados Crystallography Open Database, o que permitiu identificar 14 fases minerais diferentes e estimar a quantidade percentual de cada uma (Figura 61 e Tabela 3).

Assim, é possível observar que a rocha encaixante é principalmente constituída por quartzo (~53%) e clorite (~30%). Apenas ~2% da sua composição corresponde a fosfatos e ~8% correspondem a minerais opacos, dos quais somente ~3% correspondem a magnetite (mineral essencial do jazigo de ferro).

Em relação ao minério de ferro, o quartzo e a magnetite são os minerais mais abundantes em ambas as frações granulométricas. No entanto, são notáveis algumas diferenças na composição destas duas frações. A magnetite representa ~57% da fração >125 µm, enquanto na fração <90 µm apenas corresponde a ~21% da amostra. A clorite encontra-se principalmente na fração <90 µm, correspondendo a ~18%, enquanto na fração >125 µm diz respeito apenas a ~6% da amostra.

A granada, a biotite e a albite encontram-se principalmente nos níveis mineralizados, ainda que em baixas quantidades. Os outros minerais, em quantidades vestigiais, encontram-se relativamente bem distribuídos pelas três amostras. No entanto, o xenótimo apenas é detetado na fração de minério <90 µm e a calcopirite não é detetada na fração >125 µm. Já a arsenopirite apenas é identificada no minério e não no encaixante.

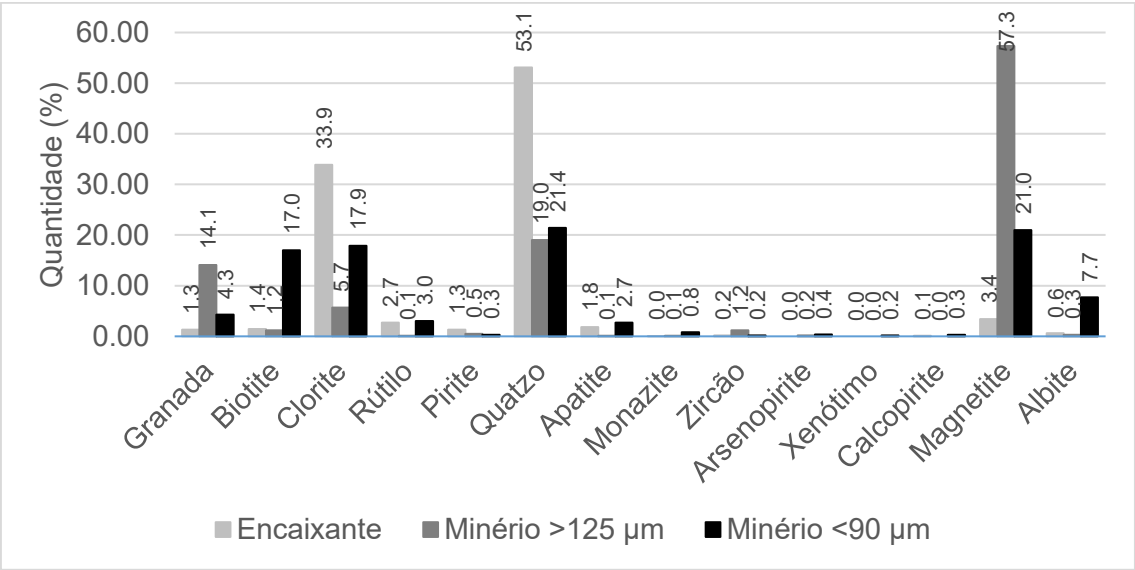


Figura 61 – Projeção gráfica das quantidades percentuais de cada fase mineral para a rocha encaixante e para o minério com frações granulométricas <90 e >125 µm.

Tabela 3 – Resultados da análise quantitativa de cada fase mineral para a rocha encaixante e para o minério com frações granulométricas <90 µm e >125 µm. A fórmula química diz respeito à definida pela base de dados para o mineral em questão.

Minerais	Fórmula química	Enc.	Min. >125 µm	Min. <90 µm
		Quantidade (%)		
Granada	(Ca,Mg,Fe ²⁺ ,Mn) ₃ (Al,Fe ³⁺ .Mn,Cr,Ti ⁴⁺) ₂ (SiO ₄) ₃	1,33	14,10	4,30
Biotite	K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂	1,43	1,20	17,00
Clorite	(Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .(Mg,Fe) ₃ (OH) ₆	33,90	5,70	17,90
Rútilo	TiO ₂	2,70	0,10	3,00
Pirite	FeS ₂	1,30	0,50	0,30
Quartzo	SiO ₂	53,10	19,00	21,40
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, Cl, OH)	1,80	0,10	2,70
Monazite	(Ce,La,Y,Th)PO ₄	0,04	0,10	0,80
Zircão	ZrSiO ₄	0,20	1,20	0,20
Arsenopirite	FeAsS	0,00	0,20	0,40
Xenótimo	Y(PO ₄)	0,00	0,00	0,20
Calcopirite	CuFeS ₂	0,10	0,00	0,30
Magnetite	Fe ₃ O ₄ (FeO.Fe ₂ O ₃)	3,40	57,30	21,00
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	0,60	0,30	7,70
Total		99,90	99,90	99,80

3.1.6. Discussão sobre Estudos Microscópicos e de DRX

A partir do estudo petrográfico verificou-se que tanto o minério como o seu encaixante apresentam uma textura grano-lepidoblástica, devido à quantidade e orientação dos filossilicatos. No entanto, na zona de contacto deixa-se de verificar esse alinhamento e a textura torna-se granoblástica heterogranular, uma vez que há um aumento da quantidade de apatite e uma diminuição dos restantes minerais neste local.

Existem alguns veios de quartzo que cortam o minério e outros o encaixante. Estes veios possuem pequenos grãos de magnetite com dimensões inferiores aos encontrados no minério e alguns filossilicatos. A presença destes grãos pode ser justificada pela mobilização de grãos de menor dimensão durante a instalação dos fluídos silicatados em zonas de fratura, podendo ser uma zona brechificada.

Verificou-se também que o metamorfismo existente é de baixo grau, não tendo sido identificados microscopicamente minerais de médio ou alto grau de metamorfismo e tendo a clorite como mineral índice do metamorfismo de baixo grau. Além disso, verifica-se apenas algumas ocorrências de extinção ondulante no quartzo, e de arqueamento das clivagens da clorite como resultado de alguma deformação. O quartzo e a clorite também aparentar ter sofrido alguma recristalização.

A análise conjunta dos estudos microscópicos com a técnica de DRX permitiu o desenvolvimento de uma análise mais detalhada. No entanto, verificou-se que a DRX nem sempre deteta todas as fases minerais presentes e que os seus resultados são influenciados pela qualidade da amostra analisada. Esta técnica permite obter uma análise quantitativa e semi-quantitativa que deve ser usada apenas como método comparativo entre os minerais previamente identificados por meio de análise petrográfica.

Assim, verificou-se que a magnetite, o quartzo e a clorite são os minerais essenciais presentes nos níveis mineralizados. Quanto à clorite existem duas gerações diferentes, tendo sido obtido um espectro EDE correspondente a chamosite e outro que demonstra indícios do processo de cloritização da biotite.

A magnetite, no encaixante, passa a ser pouco frequente, havendo poucos cristais e de tamanho reduzido. A sua forma, euédrica a subédrica no minério, também se torna menos definida (anédrica) no encaixante.

Através da técnica de DRX, foi possível perceber que, no minério, a magnetite se concentra na fração $>125\ \mu\text{m}$ ($\sim 57\%$), enquanto na fração $<90\ \mu\text{m}$ apenas corresponde a $\sim 21\%$ da amostra.

Já a clorite encontra-se principalmente na fração $<90\ \mu\text{m}$ ($\sim 18\%$), enquanto na fração $>125\ \mu\text{m}$ diz respeito apenas a $\sim 6\%$ da amostra. Isto pode ser explicado pelo facto da magnetite ter uma dureza de 6 na escala de mohs e pela clorite ter uma dureza entre 2 e 2,5 na mesma escala (Borges, 1994), tendo oferecido menos resistência à moagem. Adicionalmente, também terá sofrido um aumento relativo da sua concentração na fração menor, uma vez que esta apresenta menos magnetite.

Quanto à rocha encaixante, esta é principalmente constituída por quartzo ($\sim 53\%$) e clorite ($\sim 30\%$).

Em relação aos minerais acessórios presentes nos minérios, observou-se microscopicamente que pirite, rútilo, apatite (ou fluorapatite) e outros fosfatos (monazite ou xenótimo) ocorrem esporadicamente, enquanto arsenopirite, calcopirite, galena, tetradimite, zircão e feldspatos (albite, anortite e hyalophane) são raros.

Os fosfatos e o zircão, podem ocorrer isoladamente ou inclusos no quartzo e na clorite, respetivamente. A monazite e o xenótimo podem também ocorrer inclusos em fluorapatites.

Através da metalografia, verificou-se que existem amostras onde a magnetite foi o único mineral opaco encontrado, nomeadamente na amostra de rocha encaixante. Isto pode ser justificado por Coteló Neiva (1949), que afirmou que, por vezes, biotite, granada almandina, pirite, calcopirite e bismuto ocorrem somente junto ou próximo de veios pegmatíticos que atravessam o jazigo.

Em relação à rocha encaixante, a petrografia permitiu constatar que os fosfatos (apatite e monazite ou xenótimo) ocorrem frequentemente e plagioclases e zircões são raros. No entanto, segundo a DRX, apenas $\sim 2\%$ da sua composição corresponde a fosfatos e $\sim 8\%$ correspondem a minerais opacos, dos quais somente $\sim 3\%$ correspondem a magnetite (mineral essencial do jazigo de ferro). Estes resultados foram obtidos a partir de uma amostra moída, diferente da observada nas lâminas delgadas o que pode justificar as diferenças dos resultados obtidos por DRX e dos observados microscopicamente.

Em relação aos resultados obtidos por DRX para o minério e para a rocha encaixante, verificou-se que a granada, a biotite e a albite se encontram principalmente no minério,

ainda que em baixas quantidades. Os outros minerais, em quantidades vestigiais, encontram-se relativamente bem distribuídos pelas três amostras. No entanto, o xenótimo apenas é detetado na fração de minério <90 μm e a calcopirite não é detetada na fração >125 μm . Já a arsenopirite apenas é identificada no minério e não no encaixante.

Através de MEV-EDE, observou-se que muitos minerais, nomeadamente apatite, fluorapatite, monazite, anortite, hyalophane, galena, rútilo e tetradimite aparentam ter ferro como impureza.

Existem também vários minerais com elementos terras raras (ETR), entre eles a fluorapatite, que além de apresentar inclusões de minerais ricos em ETR (monazite e xenótimo) chega a apresentar ETR na sua composição, tal como uma das anortites encontradas através de MEV-EDE.

A presença de minerais com ETR, apesar de serem os tradicionais penalizantes do minério de ferro, pode influenciar positivamente a importância deste jazigo, tal como já aconteceu em outros semelhantes (ex.: mina de Kiruna, Suécia). No entanto, foram também encontrados elementos radioativos (U e Th) na composição de monazites, o que, consoante a sua quantidade, poderá prejudicar a possível exploração deste minério, ao contrário dos ETR que a beneficiam.

3.2. Análises geoquímicas

3.2.1. Dados de Fluorescência de raios-X (FRX)

Para o estudo da FRX foram usados três modos em dois tamanhos de fração do minério de ferro, <90 μm (Figura 62) e >125 μm (Figura 63): modo “Light Elements” (LE), “Mining” (MM) e “Soil to Condition” (S2C). O modo LE foi utilizado para analisar os elementos de número atômico mais baixo que não foram detetados pelos outros dois modos. Os modos MM e S2C tiveram resultados muito semelhantes entre si (Tabelas 10, 11 e 12).

Através das Figuras 62 e 63 é possível observar que para as frações <90 μm e >125 μm , os modos:

- LE, foi o único que permitiu detetar nas duas frações, alumínio (Al), silício (Si) e fósforo (P). Estes apresentam, respetivamente, as quantidades relativas de ~4,061%, ~10,960% e ~0,096% para a fração <90 μm e ~1,689%, ~5,046% e ~0,054% para a fração >125 μm , apresentando, a primeira, maior quantidade destes elementos leves;
- MM e S2C, acusaram a presença de crómio (Cr) e chumbo (Pb) para as duas frações. Estes dois modos também detetaram cobre (Cu), mas apenas para a fração <90 μm , e de estanho (Sn), somente para a fração >125 μm . Geralmente, o MM e o S2C apresentam resultados semelhantes, mas o S2C deteta sempre maior quantidade;
- MM, foi o único modo que conseguiu detetar e quantificar ítrio (Y) e molibdénio (Mo), estando o primeiro presente nas duas frações, em quantidades inferiores a 0,01%, e o segundo apenas na fração <90 μm , com uma quantidade de ~0,002%;
- S2C, foi o único a detetar antimónio (Sb), estando este apenas presente na fração >125 μm com uma quantidade igual a 0,012%.
- Todos os modos conseguiram identificar nas duas frações potássio (K), titânio (Ti), vanádio (V), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), rubídio (Rb), estrôncio (Sr) e zircónio (Zr). Quanto ao cálcio (Ca), ao zinco (Zn) e ao bário (Ba), estes também foram detetados por todos os modos na fração <90 μm , mas na fração >125 μm o Ca não foi detetado pelo MM, o Zn não foi detetado pelo LE e o Ba não foi detetado pelo S2C.
- O magnésio (Mg) e o enxofre (S) não foram detetados em nenhuma das duas frações por nenhum dos modos e o nióbio (Nb) foi detetado apenas na fração <90 μm pelos modos LE e MM, com uma quantidade de 0,001 e 0,002%, respetivamente.

Podemos observar também que elementos como K, Ti, Sr, Zn, Zr, Al, Si, Rb, Ca, Y e Mn apresentam maior concentração na fração <90 µm, mesmo em baixas quantidades, enquanto elementos como V, Co e Fe apresentam maior concentração na fração mais grosseira, >125 µm. Os demais elementos apresentaram concentração semelhantes em ambas as frações.

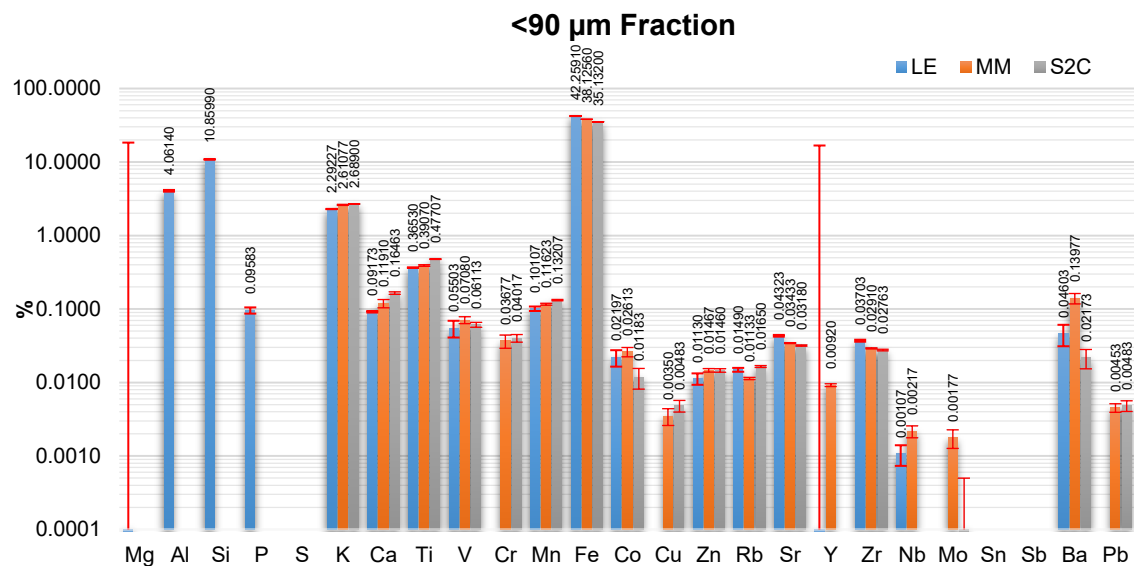


Figura 62 – Resultados de FRX para a fração granulométrica do minério <90 µm.

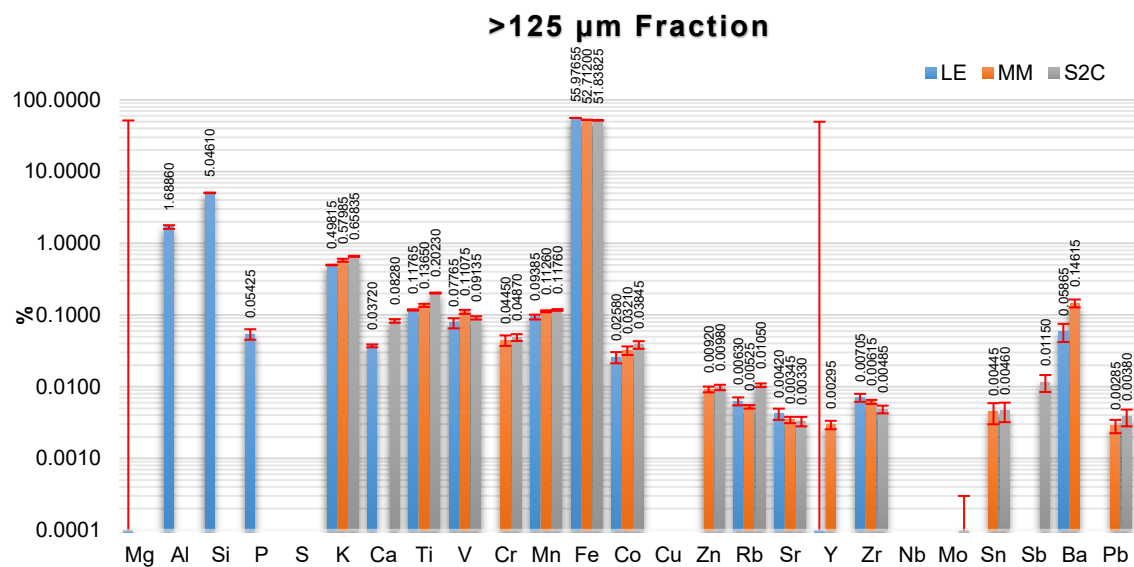


Figura 63 – Resultados de FRX para a fração granulométrica do minério >125 µm.

3.2.2. Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)

Os resultados de ICP-MS para a amostra de minério (Marao) e para a amostra do encaixante (MaraoE) estão visíveis na Tabela 4, podendo verificar-se as concentrações de elementos maiores, menores e vestigiais, assim como o respetivo limite de deteção.

Tabela 4 – Resultados da análise de ICP-MS para a amostra de minério (Marao) e de rocha encaixante (MaraoE). LOI corresponde à perda na ignição; T a total; e wt (%) corresponde ao peso percentual.

Elementos	Limite de Deteção	Marao	MaraoE	Elementos	Limite de Deteção	Marao	MaraoE
LOI wt.(%)		1,84	3,79	Nb ppm	1	6	3
SiO ₂ wt.(%)	0,01	34,33	50,14	Mo ppm	2	< 2	< 2
Al ₂ O ₃ wt.(%)	0,01	5,69	4,26	Ag ppm	0,5	< 0,5	< 0,5
Fe ₂ O ₃ (T) wt.(%)	0,01	54,06	11,27	In ppm	0,2	< 0,2	< 0,2
FeO ₂ wt.(%)	0,01	48,65	10,14	Sn ppm	1	2	< 1
MnO wt.(%)	0,005	0,02	0,027	Sb ppm	0,5	< 0,5	< 0,5
MgO wt.(%)	0,01	0,51	0,31	Cs ppm	0,5	11,5	6,8
CaO wt.(%)	0,01	0,67	16,25	La ppm	0,1	20,8	34,2
Na ₂ O wt.(%)	0,01	0,47	0,72	Ce ppm	0,1	50,7	70,4
K ₂ O wt.(%)	0,01	1,48	0,94	Pr ppm	0,05	5,99	8,06
TiO ₂ wt.(%)	0,001	0,195	0,206	Nd ppm	0,1	26,4	37,3
P ₂ O ₅ wt.(%)	0,01	0,52	12,46	Sm ppm	0,1	6,3	10,8
Total wt.(%)	0,01	99,81	100,4	Eu ppm	0,05	1,4	4,26
Sc ppm	1	20	17	Gd ppm	0,1	7,7	15,2
Be ppm	1	6	19	Tb ppm	0,1	1,4	2,8
V ppm	5	550	90	Dy ppm	0,1	9,9	20,5
Ba ppm	2	363	313	Ho ppm	0,1	2,2	5
Sr ppm	2	102	1455	Er ppm	0,1	7,1	16,9
Y ppm	1	55	183	Tm ppm	0,05	1,16	2,8
Zr ppm	2	114	72	Yb ppm	0,1	8,1	20,7
Cr ppm	20	30	< 20	Lu ppm	0,01	1,23	3,23
Co ppm	1	16	9	Hf ppm	0,2	3,5	2,6
Ni ppm	20	< 20	< 20	Ta ppm	0,1	0,4	0,3
Cu ppm	10	< 10	< 10	W ppm	1	< 1	< 1
Zn ppm	30	70	40	Tl ppm	0,1	0,3	0,2
Ga ppm	1	13	9	Pb ppm	5	17	75
Ge ppm	1	3	< 1	Bi ppm	0,4	< 0,4	0,5
As ppm	5	< 5	< 5	Th ppm	0,1	6,6	6,3
Rb ppm	2	64	40	U ppm	0,1	4,3	22,8

Elementos Maioritários:

Conforme se pode ver na Tabela 4, tanto na amostra de minério como no encaixante estão presentes SiO_2 , Al_2O_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T})$ como elementos maioritários. Apenas na amostra de minério também está presente K_2O . Na amostra de rocha encaixante estão ainda presentes CaO e P_2O_5 .

Naturalmente, a amostra de minério é principalmente constituída por óxidos de Fe, sendo que $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T})$ corresponde a 54,06% e $\text{FeO}(\text{T})$ corresponde 48,65%. A sílica (SiO_2) é o segundo composto mais abundante na amostra, correspondendo a 34,33%.

No encaixante, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T})$ passa a corresponder apenas a 11,27% e $\text{FeO}(\text{T})$ a 10,14%, sendo esta amostra maioritariamente constituída por SiO_2 (50,14%), CaO (16,25%) e P_2O_5 (12,46%).

No sentido de confirmar qual o protólito das amostras em questão, foi feita uma projeção dos dados num diagrama ACF-A'KF (Figura 64). Assim, é possível ver que, em relação a CaO tanto o minério como o encaixante entram no campo das dolomites, mas em relação a K_2O correspondem a rochas pelíticas, sendo, portanto, resultados inconclusivos.

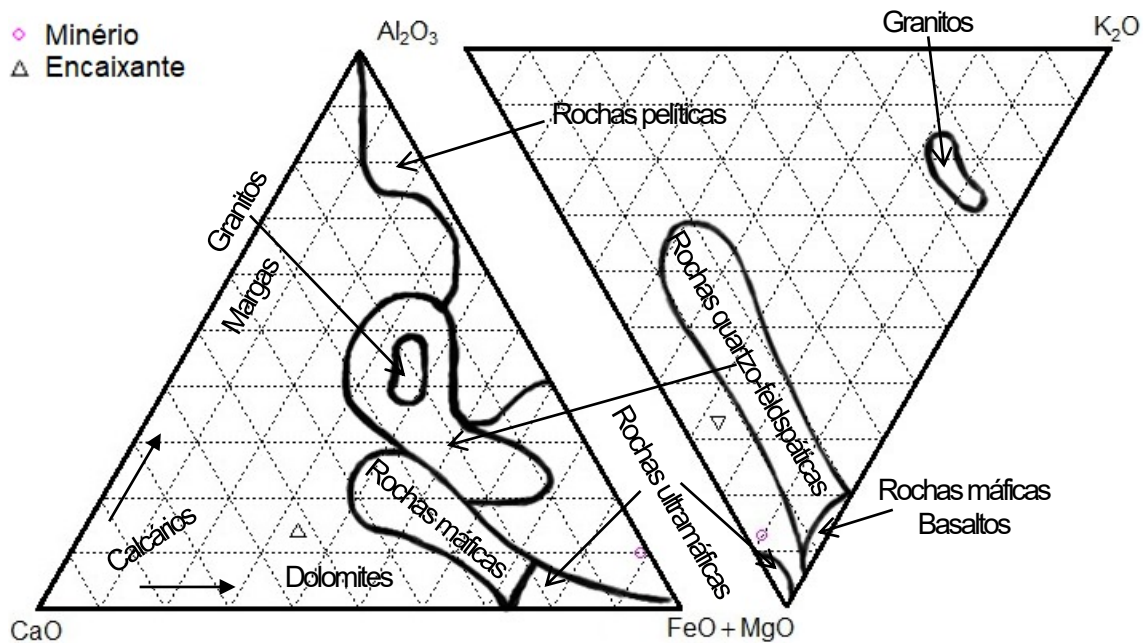


Figura 64 – Projeção das amostras de minério (círculo rosa) e de encaixante (triângulo preto) num diagrama ACF-A'KF, onde A corresponde a Al_2O_3 , C a CaO , K a K_2O e F a $\text{FeO}+\text{MgO}$ (adaptado de Winkler (1976)).

Posteriormente, tentou-se classificar o protólito das amostras com o esquema de Herron (1988). Este esquema foi desenvolvido com o intuito de classificar rochas sedimentares

com base na sua composição geoquímica, permitindo separar as mesmas em relação ao seu grau de maturidade. Assim, conforme se vê na Figura 65 foi possível classificar o protólito de ambas as amostras como sendo um quartzo-arenito.

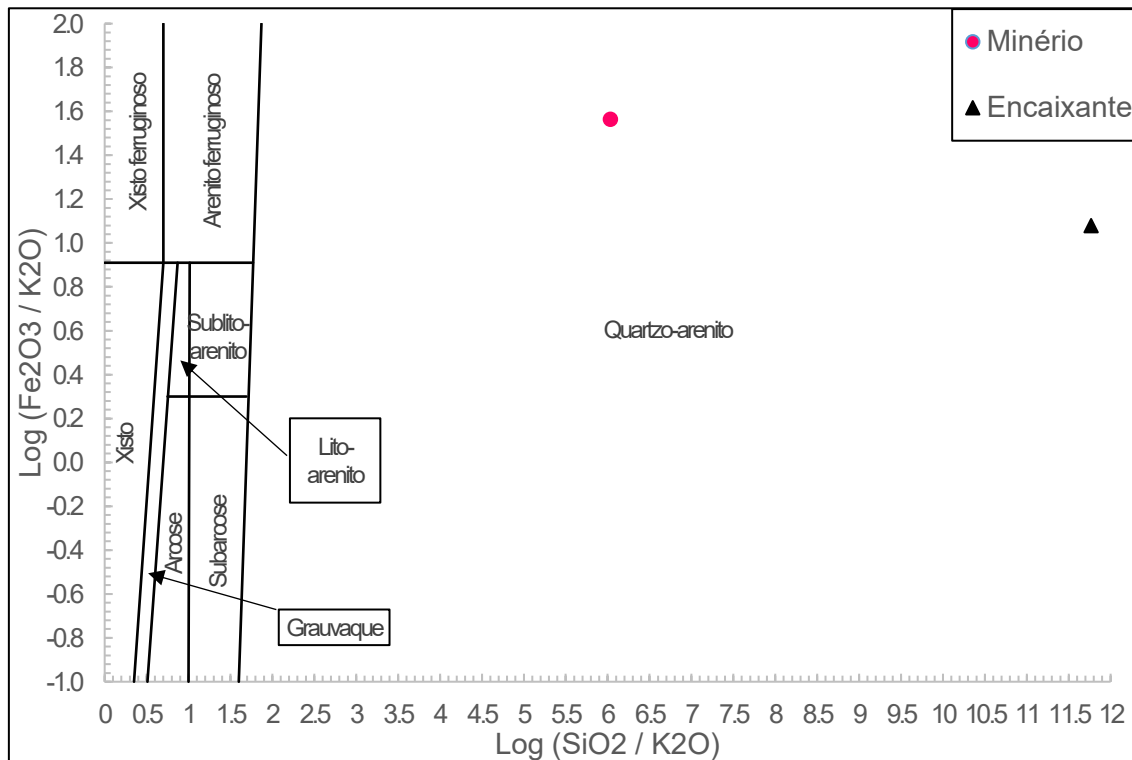


Figura 65 – Projeção das amostras de minério (círculo rosa) e de encaixante (triângulo preto) com base na classificação geoquímica de (Herron, 1988).

Elementos minoritários:

Em relação aos elementos minoritários, nas duas amostras estão presentes sob a forma de óxido Mg, Na e Ti. Somente na amostra de minério estão Ca e P, sendo estes elementos maiores na rocha encaixante. Na amostra de encaixante também está presente K, um dos elementos maiores do minério, e Sr, um elemento vestigial no minério, tendo sido detetado em ambas as amostras em partes por milhão (ppm) (Tabela 4).

Todos os restantes elementos analisados (Tabela 4) foram detetados em ppm, sendo elementos vestigiais das duas amostras (quantidades $< 0,1\%$). Os elementos Ni, Cu, As, Mo, Ag, In e Sb estão abaixo do limite de deteção em ambas as amostras, enquanto Cr e Ge estão abaixo do limite apenas na amostra de encaixante, estando no minério em quantidades iguais a 30 ppm e 3 ppm, respetivamente.

Comparando com a crosta continental superior (UCC – *Upper Continental Crust*) (Rudnick & Gao, 2014) (Figura 66) é possível ver que as duas amostras apresentam um enriquecimento de U, Sm, Eu, Y, Ho e Yb e um empobrecimento de Rb, Ba, Th, Nb, Zr, Hf, Cr Co e Ni. No encaixante, os elementos La, Ce e Pr têm um enriquecimento baixo, tendo teores semelhantes com os da UCC, mas no minério estão 2 a 4× mais empobrecimentos que a UCC. O elemento Sr aparece quase 5× mais enriquecido no encaixante, mas no minério tem um empobrecimento de 8×. Os elementos Nd e Co, no minério também têm quantidades equivalentes às da UCC, mas no encaixante apresentam respetivamente um enriquecimento e um empobrecimento.

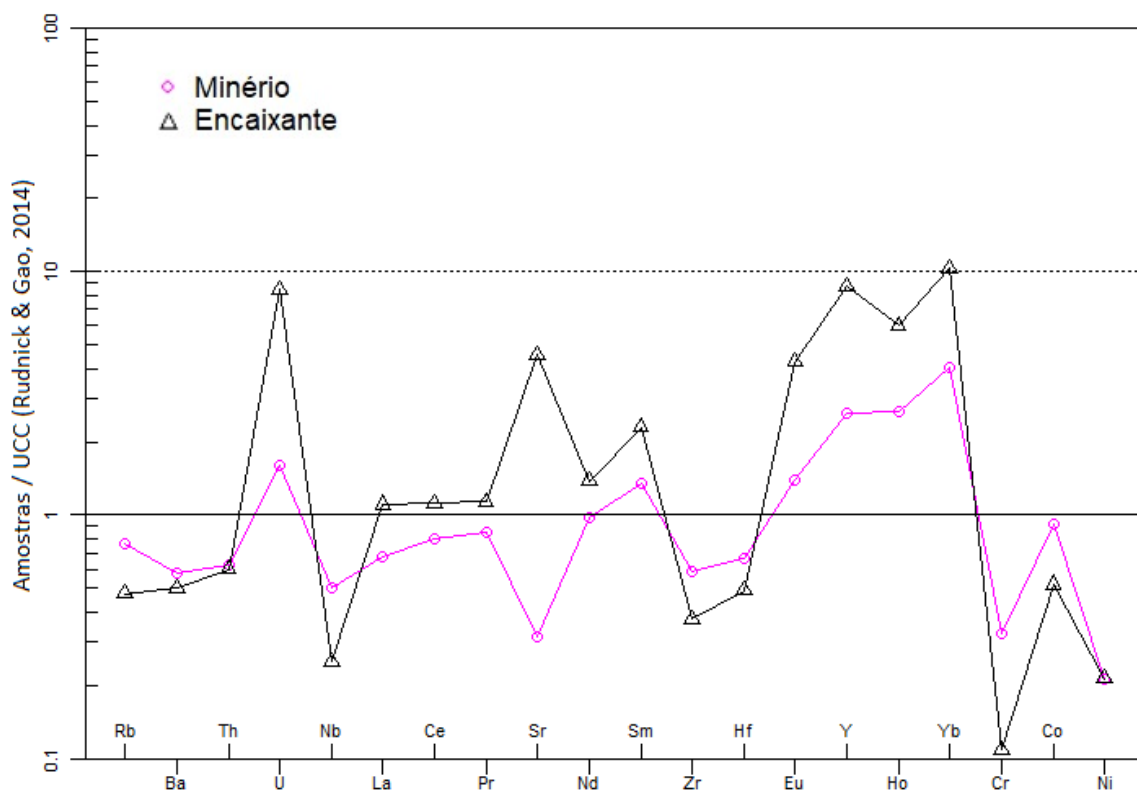


Figura 66 – Projeção das amostras de minério (círculo rosa) e de encaixante (triângulo preto) num diagrama multi-elementos em relação à UCC (Rudnick & Gao, 2014).

Em relação à média dos shales Neoproterozoicos da Ibéria (NIBAS) (Figura 67), o minério tem um teor de Co equivalente ao do NIBAS. O U e o Sr apresentam um ligeiro enriquecimento e o Y, Ho e Yb apresentam um enriquecimento entre 2 a 3×. Todos os restantes elementos aparecem empobrecidos na amostra.

No encaixante o Nb aparece em quantidades semelhantes ao NIBAS e o La, o Ce e o Pr apresentam um ligeiro empobrecimento. Os elementos U, Sr, Eu, Y, Ho e Yb

apresentam um enriquecimento entre até 11×, sendo o maior no Sr e o menor no Sm. Todos os outros elementos aparecem empobrecidos na amostra.

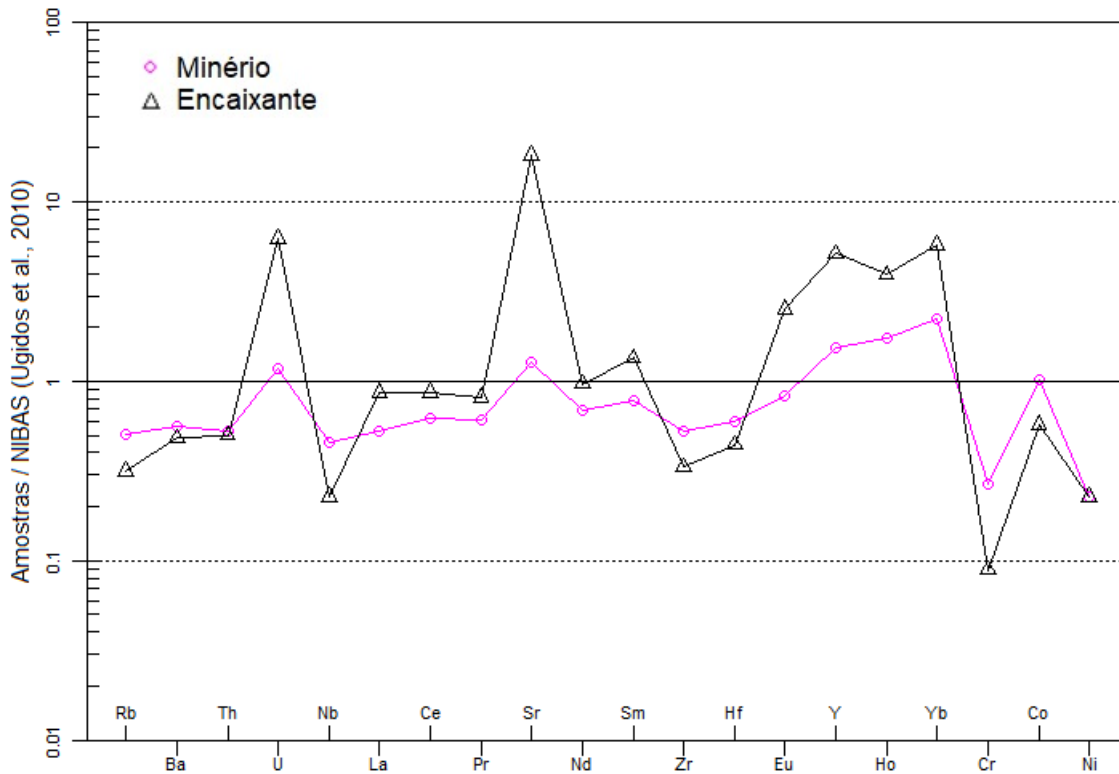


Figura 67 – Projeção das amostras de minério (bola rosa) e de encaixante (triângulo preto) num diagrama multi-elementos em relação ao NIBAS (Ugidos et al., 2010).

Os elementos terras raras (ETR) aparecem principalmente na rocha encaixante com aproximadamente o dobro da quantidade presente no minério. O escândio (Sc), no entanto, aparece com um valor ligeiramente superior no minério (20%) em relação ao encaixante (17%) (Tabela 4). Nas Figuras 68 e 69 é possível ver o comportamento semelhante entre as duas amostras, ambas com enriquecimento crescente dos ETR leves para os pesados.

Na amostra de minério existe um total de ETR equivalente a 225,38 ppm, sendo que desses, 103,89 ppm correspondem a ETR leves, 15,4 a médios e 106,09 a pesados.

Na amostra de encaixante os ETR totalizam 452,15 ppm, sendo que desses 142,96 ppm correspondem a ETR leves, 30,26 a médios e 271,93 a pesados.

Normalizando os dados à composição da UCC (Figura 68), o minério tem teores de Nb semelhantes aos da UCC. Os ETR empobrecidos são apenas o La, o Ce e o Pr, sendo o maior empobrecimento de ~3× no La. Os restantes elementos são enriquecidos, sendo o Sm o elemento menos enriquecido e o Yb o elemento mais enriquecido (~3× mais).

O encaixante apresenta um enriquecimento em todos os ETR analisados. Os elementos La, Ce, Pr e Nb apresentam um enriquecimento inferior a 2× e os elementos Yb e Lu apresentam um enriquecimento de cerca de 10×. Os restantes elementos apresentam um enriquecimento entre 2 e 10×.

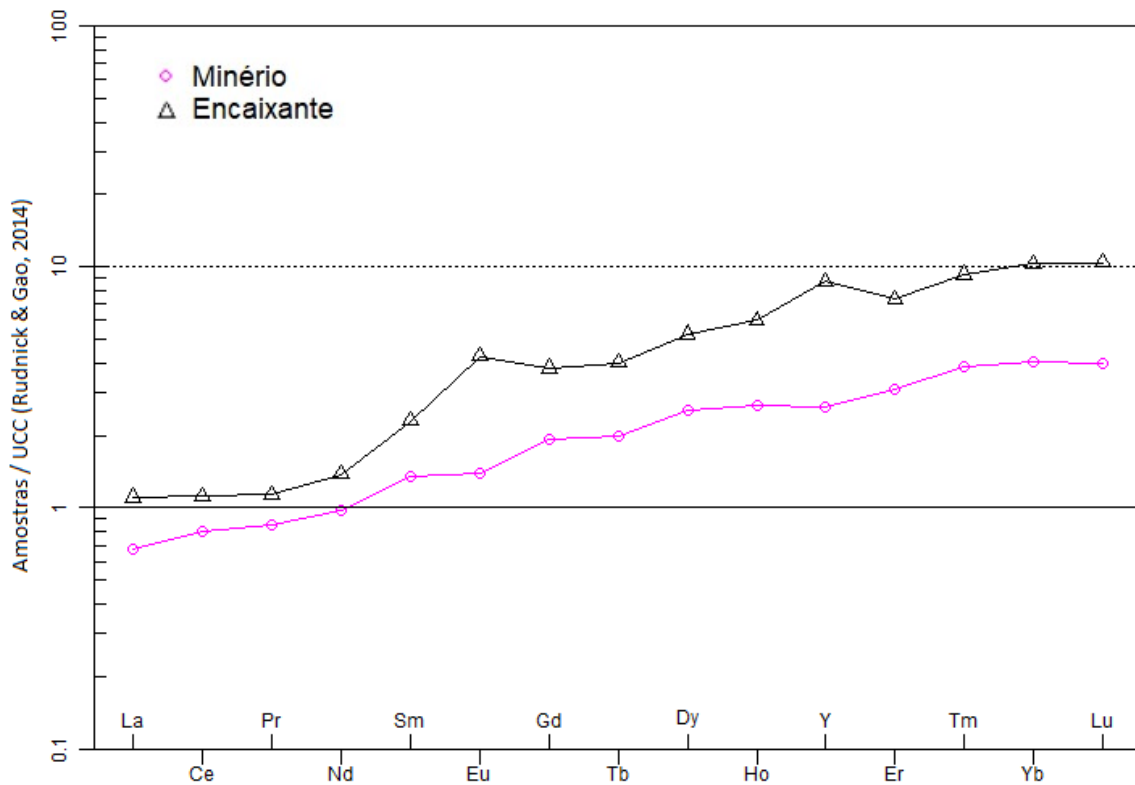


Figura 68 – Projeção dos ETR das amostras de minério (círculo rosa) e de encaixante (triângulo preto) em relação à UCC (Rudnick & Gao, 2014).

Em relação ao NIBAS (Figura 69) os ETR mais enriquecidos no minério continuam a ser principalmente os pesados: Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb e Lu, tendo um enriquecimento destes elementos até pouco mais que 2× no Lu. O empobrecimento dos ETR dá-se a nível dos ETR leves: La, Ce, Pr, Nd, Sm e do Eu, sendo o mais baixo de 5× no La e o menos empobrecido no Eu.

No encaixante, os ETR são quase todos enriquecidos, sendo esse enriquecimento até ~5× no Lu. Os ETR empobrecidos são o La, o Ce e o Pr, entre 2 e 3×. A quantidade de Nd no encaixante é equivalente à do NIBAS.

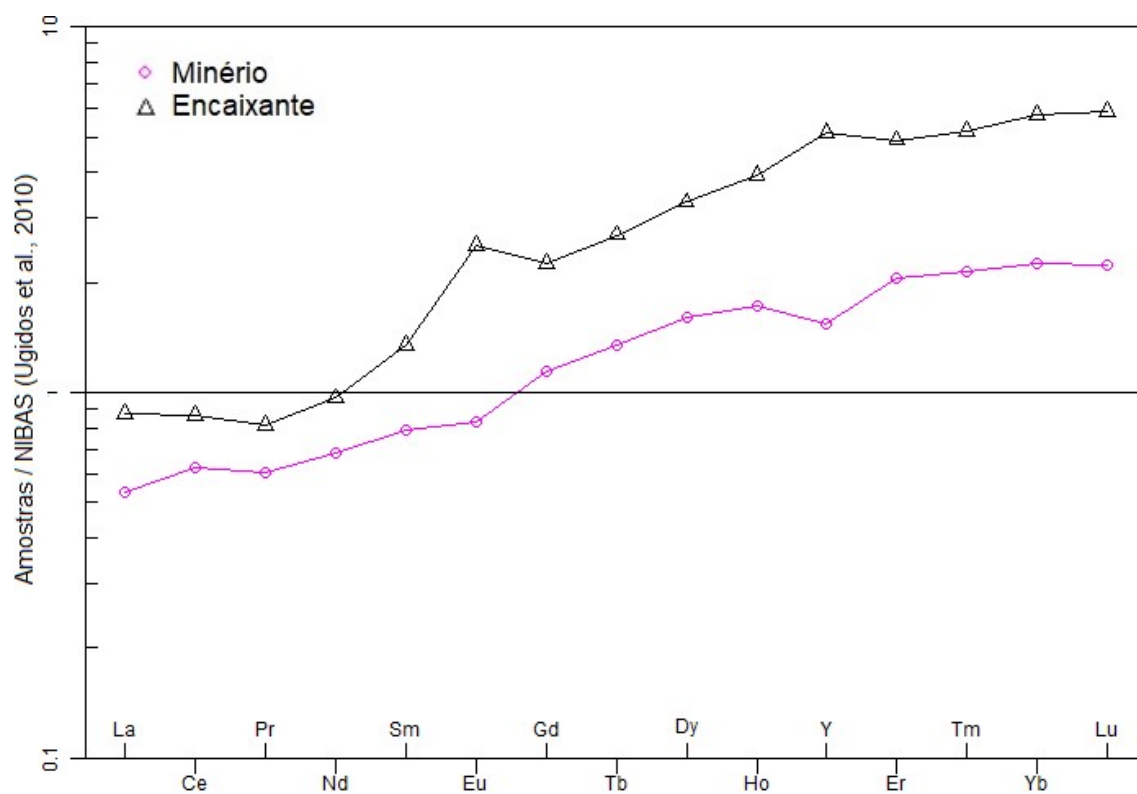


Figura 69 – Projeção dos ETR das amostras de minério (círculo rosa) e de encaixante (triângulo preto) em relação ao NIBAS (Ugidos et al., 2010).

3.2.3. Análise isotópica de $\delta^{18}\text{O}$

Os resultados da razão dos isótopos $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ para a amostra total do nível mineralizado foram obtidos sob a forma de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$. Foram feitas duas análises cujo resultado é 7,5‰ e 7,6 ‰, sendo esta uma diferença pouco significativa.

Conforme se pode ver na Figura 70 os resultados obtidos calham dentro dos valores dos depósitos ígneos e metamórficos.

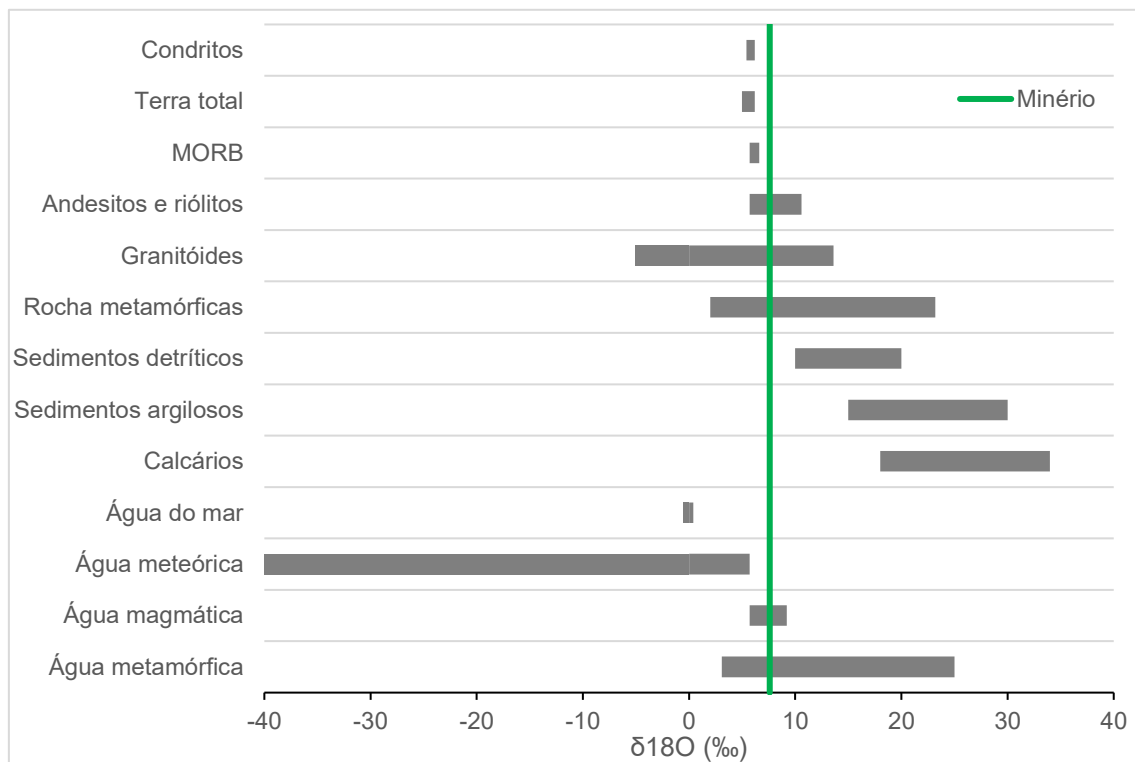


Figura 70 – Valores de $\delta^{18}\text{O}$ (‰) de reservatórios geológicos (a cinzento) e projeção do valor de $\delta^{18}\text{O}$ do nível mineralizado (linha verde) (adaptado de Rollinson (1993)).

3.2.4. Espectroscopia Mössbauer

Através da técnica de Espectroscopia Mössbauer foram obtidos os espectros (a) para a amostra de rocha encaixante (Marão E), (b) para a fração granulométrica de minério >125 μm (Marão >125 μm) e (c) para a fração granulométrica de minério <90 μm (Marão <90 μm) (Figura 71).

O tratamento destes espectros permitiu verificar que (a) e (c) resultam da combinação de dois sextetos e de dois dupletos, enquanto o espectro (b) resulta igualmente de dois sextetos, mas apenas de um duplete. Posteriormente, e a partir dos sextetos e dupletos identificados, foram obtidos os parâmetros presentes na Tabela 5.

Como um cristal de magnetite $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}^{2-}$ tem a estrutura cristalina cúbica da espinela, com catiões de ferro em dois estados de valência, Fe^{2+} e Fe^{3+} , o seu espectro Mössbauer deve consistir numa sobreposição de sextetos. Isto deve-se à contribuição dos dois estados de valência dos iões de ferro, presentes em diferentes ambientes cristalográficos (tetraédrico e octaédrico) (Widdrat et al., 2014; Winsett et al., 2019).

Assim, todos os ambientes tetraédricos (posição A) são exclusivamente ocupados por Fe^{3+} e correspondem ao sexteto exterior, enquanto os octaédricos (posição B) são preenchidos uniformemente por Fe^{2+} e Fe^{3+} e correspondem ao sexteto interior (Winsett et al., 2019; Wright et al., 2001).

A temperaturas acima da temperatura de Verwey ($T_V = 119 \text{ K}$), o Fe^{3+} e o Fe^{2+} da posição B estão no estado de troca, podendo ser considerados $\text{Fe}^{2.5+}$. Estes catiões correspondem a um sexteto com intensidade “integrada” no espectro Mössbauer da magnetite (Murad, 1998; Smit & Wijn, 1959).

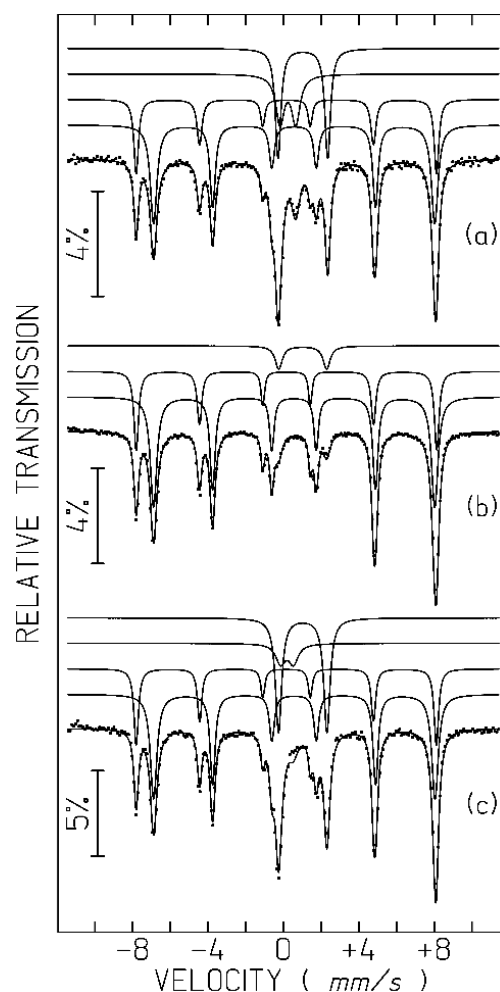


Figura 71 – Espectros de Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente (~300 K) para as amostras (a) Marão E, (b) Marão >125 μm (c) Marão <90 μm . As linhas sobre os pontos experimentais são a soma de dois sextetos, típicos da magnetite, e de dupletos correspondentes a átomos de Fe em diferentes ambientes e estados de oxidação.

Deste modo, verificou-se que os dois sextetos presentes nas três amostras são característicos da magnetite (Vandenberghe et al., 2000), uma vez que o sexteto com parâmetros:

- IS igual a 0,68 mm/s e B_{hf} entre 46,2 e 46,2 T corresponde ao sexteto interior ($Fe^{2,5+}$);
- IS entre a 0,27 e 0,28 mm/s e B_{hf} igual a 49,4 T corresponde ao sexteto exterior (Fe^{3+}).

Quanto aos dupletos, estes são característicos de fases paramagnéticas, que também contribuem para a presença de ferro nas amostras.

Assim, na amostra Marão E e na Marão <90 μ m, onde são visíveis dois dupletos, o Fe das fases paramagnéticas está presente no estado de oxidação 2+ e 3+. Quanto à amostra Marão >125 μ m, que apresenta apenas um duplete, o ferro está presente apenas no estado de oxidação 2+.

Desta forma, a fração de Fe nas fases paramagnéticas e o seu grau de oxidação aumentam ao longo da série (Marão >125 μ m) < (Marão < 90 μ m) < (Marão E).

Podemos também verificar que os parâmetros das frações paramagnéticas relativamente ao:

- Fe^{2+} estão compreendidos entre 1,15 e 1,14 para o IS e entre 2,54 e 2,62 para o QS.
- Fe^{3+} estão compreendidos entre 0,30 e 0,34 para o IS e entre 0,70 e 0,84 para o QS.

Constata-se, pois, que o Fe das amostras tem resultados semelhantes aos valores de referência das clorites (mineral paramagnético mais presente nas amostras) (De Grave et al., 1987; McCammon, 1995), cujos parâmetros a uma temperatura de 298 K, estão para o:

- Fe^{2+} compreendidos entre 1,10 e 1,17 mm/s para o IS e entre 2,35 e 2,70 mm/s para o QS;
- Fe^{3+} compreendidos entre 0,23 e 0,41 mm/s para o IS e entre 0,53 e 0,70 mm/s para o QS;

No entanto, segundo De Grave et al. (1987), as clorites apenas contêm no seu Fe total, cerca de 10% de Fe^{3+} e através da intensidade (I) podemos verificar que existe uma proporção entre Fe^{2+} e Fe^{3+} diferente daquela que seria de esperar nas amostras. Por esse motivo efetuou-se uma comparação com biotites, cujos parâmetros são relativamente semelhantes aos das clorites (Longworth et al., 1987; Rice & Williams, 1969) a uma temperatura de 300 K, estando eles para o:

- Fe^{2+} compreendidos entre 1,02 e 1,24 mm/s para o IS e entre 2,08 e 2,63 mm/s para o QS;
- Fe^{3+} compreendidos entre 0,05 e 0,58 mm/s para o IS e entre 0,24 e 1,75 mm/s para o QS. Estes valores variam conforme o estado de oxidação da biotite, podendo encontrar-se completamente oxidada com apenas Fe^{3+} na sua composição.

Através da intensidade (I) podemos verificar que, para a amostra de rocha encaixante, 66% do ferro provém da magnetite, enquanto 34% deve-se às fases paramagnéticas. Quanto ao minério, na fração granulométrica $<90 \mu\text{m}$, 69% advém da magnetite e 30% das fases paramagnéticas, enquanto na fração $>125 \mu\text{m}$, 93% deve-se à magnetite e 7% às fases paramagnéticas.

Tabela 5 – Parâmetros estimados dos espectros de Mössbauer. IS: deslocamento da isómera em relação a $\alpha\text{-Fe}$ metálico a uma temperatura de 298 K; QS: separação do quadruplo (mm/s); $\epsilon = (e^2QV_{zz}/4)(3\cos^2\theta - 1)$ deslocamento estimado do quadruplo para dupletos e sextetos magnéticos, respetivamente; B_{hf} : campo magnético hiperfino (T); I: área relativa (intensidade); CN: número de coordenação. Os erros estimados para "IS", " ϵ " e "I" são $\leq 0,02$ mm/s, para " B_{hf} " é $< 0,3$ T e para "I" é $< 2\%$.

Amostra	IS	QS, ϵ	B_{hf}	I	Espécies de Fe
Marão E	0,68	0,01	46,3	44%	$\text{Fe}^{2,5+}$ CN=6 in Fe_3O_4
	0,27	-0,01	49,4	22%	Fe^{3+} CN=4 in Fe_3O_4
	0,34	0,87	-	14%	Fe^{3+} fase paramagnética
	1,15	2,62	-	20%	Fe^{2+} fase paramagnética
Marão $<90\mu\text{m}$	0,68	0,01	46,3	46%	$\text{Fe}^{2,5+}$ CN=6 in Fe_3O_4
	0,27	-0,01	49,4	23%	Fe^{3+} CN=4 in Fe_3O_4
	0,30	0,70	-	6%	Fe^{3+} fase paramagnética
	1,14	2,57	-	24%	Fe^{2+} fase paramagnética
Marão $>125\mu\text{m}$	0,68	0,01	46,2	62%	$\text{Fe}^{2,5+}$ CN=6 in Fe_3O_4
	0,28	0,00	49,4	31%	Fe^{3+} CN=4 in Fe_3O_4
	1,14	2,54	-	7%	Fe^{2+} fase paramagnética

3.2.5. Discussão sobre as Análises de Geoquímica

Em relação à análise de FRX efetuada nas duas frações de minério, verificou-se que uma combinação dos diferentes modos de análise (LE, MM e S2C) é a melhor forma de obter resultados mais detalhados, uma vez que os três modos se complementam entre si.

A partir do estudo de ICP-MS e de FRX, verificou-se que Si, Al, Fe e K são elementos minoritários no minério, mas na fração >125 μm o K torna-se um elemento minoritário.

A presença destes elementos em elevadas quantidades pode ser explicada pela análise do capítulo anterior, uma vez que se verificou que o quartzo (SiO_2), a clorite ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), e a magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) são os minerais essenciais dos níveis mineralizados.

Assim, segundo a análise de FRX, os elementos menores, na fração >125 μm são K, Ti e Mn e na fração <90 μm são Ti, Ca, Mn e P. No entanto, o Mg e o Na não são detetados pelo FRX, tendo sido quantificados com ICP-MS e classificados como elementos minoritário. Esta técnica também indicou que o Mn é um elemento minoritário.

Estes elementos são justificados pela presença de rútilo (TiO_2), de fosfatos, pela cloritização da biotite, por plagioclases ou por outros minerais que integraram K na sua composição, tal como se pode ver por MEV-EDE. A presença de Mn pode resultar da substituição dos catiões de ferro presentes na magnetite, que, tal como outros elementos, mantêm a estrutura da espinela (Liang et al., 2013), ou de outro mineral que incorpore Mn na sua composição. A presença de V e Co pode ser justificada de forma análoga.

Como é natural, os elementos não referidos anteriormente são vestigiais, sendo que na fração >125 μm , o XRF não detetou Cu, Nb e Mo e na fração <90 μm , não detetou Sn e Sb.

Segundo a análise de FRX, Fe, V e Co têm maior concentração na fração >125 μm , enquanto os elementos Al, Si, K, Ti, Sr, Zn, Zr, Rb, Ca, Y e Mn têm maior incidência na fração <90 μm . O Cr, Ba e Pb têm concentrações relativas semelhantes em ambas as frações.

O Mg e o S não foram detetados em nenhuma das duas frações pelo FRX, mas foram detetados na análise de rocha total de ICP-MS. Os elementos Ni, Cu, As, Mo, Ag, In e Sb estão abaixo do limite de deteção do ICP-MS.

Através de ICP-MS observou-se que na amostra de minério existe um total de ETR equivalente a 225,38 ppm, sendo que desses, 103,89 ppm correspondem a ETR leves, 15,4 a médios e 106,09 a pesados.

Em relação à rocha encaixante, a sua análise geoquímica foi feita apenas por ICP-MS.

Ao contrário do que se passa com o minério, no encaixante o Fe passa a ser o elemento maior com menos importância, sendo esta amostra principalmente constituída por Si, Ca e P (os dois últimos, elementos minoritários do minério).

O aumento da presença de Ca e P deve-se ao aumento dos fosfatos (apatite e fluorapatite) visto nas análises microscópicas, o que também leva ao aumento dos ETR nesta amostra.

Quanto aos elementos menores, estão presentes o Mg, Na, Ti, K e Sr, sendo o K e Sr, respetivamente um elemento maior e um elemento vestigial do minério. Os restantes elementos analisados são vestigiais, sendo que, além dos anteriormente descritos, o Cr e Ge também estão fora do limite de deteção para esta amostra.

Na amostra de encaixante os ETR totalizam 452,15 ppm, sendo que desses 142,96 ppm correspondem a ETR leves, 30,26 ppm a médios e 271,93 ppm a pesados. Estes valores demonstram que os fosfatos presentes são mais ricos em ETR pesados.

Em relação à comparação com a composição da UCC, existe de forma geral um enriquecimento em ETR nas amostras do Marão. Quanto à comparação com o NIBAS, tanto o minério como o encaixante apresenta um enriquecimento dos ETR pesados e um empobrecimento nos ETR leves. No entanto, o encaixante apresenta maior enriquecimento em ETR do que o minério, o que poderá ser explicado pela maior presença de fosfatos com mais elementos deste tipo nas amostras em estudo do que no NIBAS.

Apesar de até aqui se ter tratado de Fe total, a técnica de espectroscopia Mössbauer permitiu verificar que existem dois tipos de ferro na amostra, o Fe^{2+} e o Fe^{3+} , que são provenientes da magnetite e de frações paramagnéticas. A quantidade destes dois estados de oxidação na amostra permitiu inferir que, em relação às frações paramagnéticas, o seu grau de oxidação aumenta ao longo da série (Marão >125 μm) < (Marão < 90 μm) < (Marão E). No entanto, não foi possível determinar o nível de oxidação da magnetite, uma vez que esta apresenta $\text{Fe}^{2.5+}$, que tanto pode corresponder a Fe^{2+} como a Fe^{3+} .

Esta técnica permitiu também perceber que no encaixante 66% do ferro provém da magnetite, enquanto 34% se deve às fases paramagnéticas. Quanto ao minério, na fração granulométrica <90 µm, 69% advém da magnetite e 30% das fases paramagnéticas, enquanto na fração >125 µm, 93% deve-se à magnetite e 7% às fases paramagnéticas.

A comparação entre os resultados de Espectroscopia Mössbauer das frações paramagnéticas com valores referenciados de clorite (De Grave et al., 1987; McCammon, 1995) e de biotite (Longworth et al., 1987; Rice & Williams, 1969), assim como a sua interligação com os estudos mineralógicos anteriormente realizados, permitiu deduzir que a clorite é a principal fração paramagnética encontrada nas três amostras estudadas (Marão E, Marão <90µm e Marão >125µm). No entanto, dado que a maior parte da clorite observada microscopicamente é formada por cloritização, podem existir ainda alguns vestígios da biotite que a originou.

Quanto à fração de minério >125 µm, não foi detetado Fe³⁺ na sua composição, o que se pode dever à baixa presença de clorite nesta fração.

Com a projecção dos resultados de ICP-MS e de isótopos de oxigénio nos diagramas e esquemas apresentados foi possível verificar que o diagrama ACF-A'KF não é representativo das amostras em estudo, uma vez que estas têm valores muito elevados de Fe e de Ca. No entanto, foi possível classificar o protólito das amostras com a classificação de Herron (1988) como sendo um quartzo-arenito.

A projecção dos resultados de isótopos ¹⁸O/¹⁶O para o minério total também permitiu verificar que as amostras estão dentro dos valores dos depósitos ígneos e metamórficos. Isto pode ser explicado pelo facto de as amostras pertencerem a um jazigo do tipo sedimentar, que sofreu metamorfismo de baixo grau (fácies dos xistos verdes), mas que contém também alguns minerais herdados de origem magmática, como é o caso da apatite (verificado por catodoluminescência).

Os valores elevados para um jazigo magnetítico devem-se ao facto desta análise ter sido feita em rocha total, havendo outros minerais que contribuem para o aumento do valor em relação à magnetite, cujos valores típicos se podem ver na Figura 72 e variam entre -5 e 6‰.

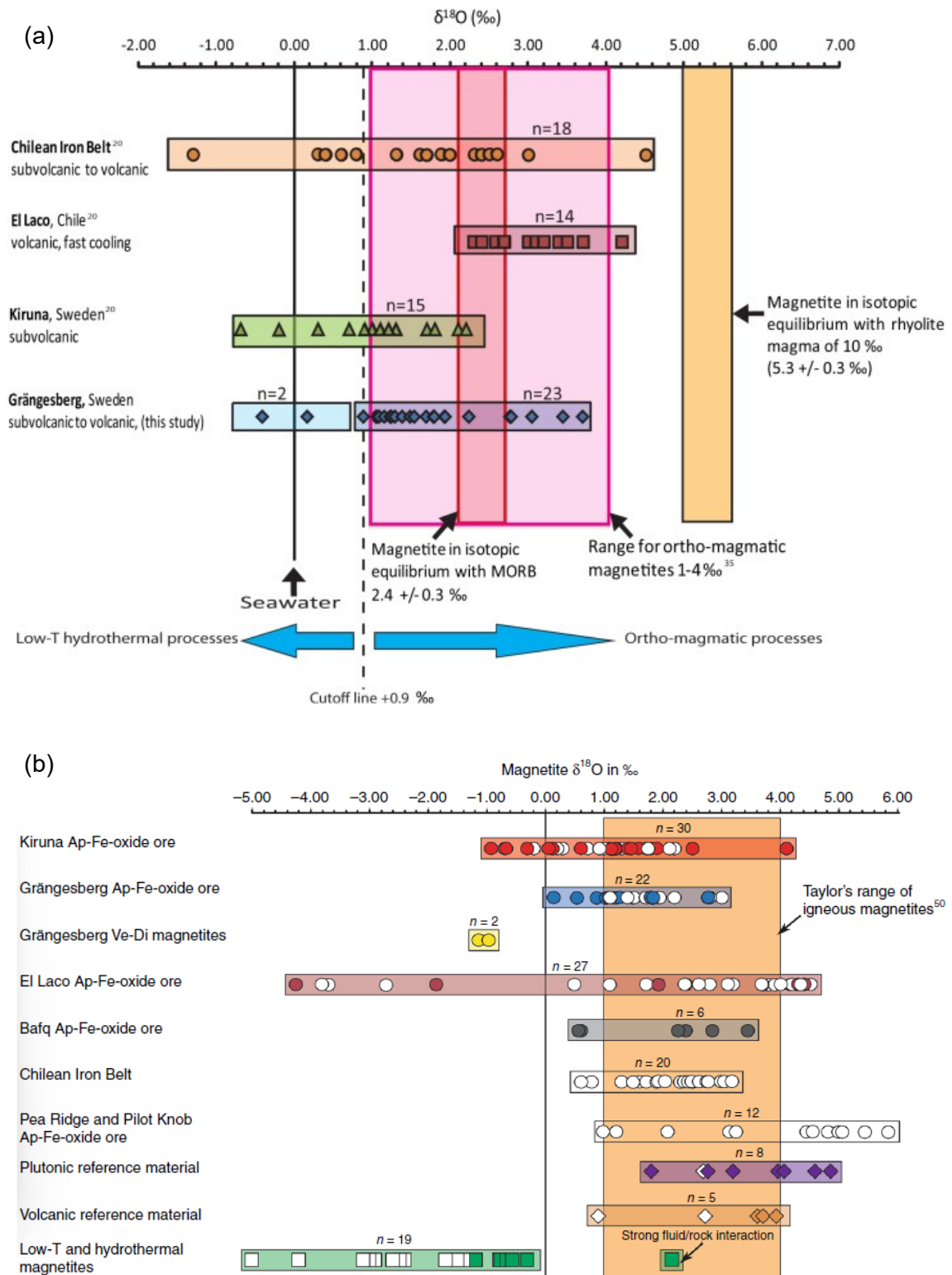


Figura 72 – Valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos de magnetites (retirado de: (a) Jonsson et al. (2013) e (b) Troll et al. (2019)).

3.3. Estudos Magnéticos

3.3.1. Suscetibilidade magnética (χ)

Conforme se vê na Tabela 6, os resultados de χ da rocha encaixante estão compreendidos, em média, entre 2442 e $2485 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Quanto ao minério, este apresenta valores quase 10x superiores, variando, em média, entre 21336 e $25842 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Há que notar que o valor mais alto se regista na fração de minério $>125 \mu\text{m}$.

Tabela 6 – Valores de χ para amostras de encaixante e minério total e para as frações granulométricas de minério <90 e $>125 \mu\text{m}$.

Tipo de Amostra	Nome	$\chi (\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1})$
Encaixante Total	VCE1	2484,947
	VCE2	2442,097
Minério $<90 \mu\text{m}$	4	21336,043
Minério $>125 \mu\text{m}$	3	25841,533
Minério Total	VCM2	19129,026
	M1_2.5	22088,254

Em relação aos valores de K, medidos na amostra com níveis de ferro intercalados na rocha encaixante, comprovou-se que os valores da rocha encaixante são consideravelmente inferiores aos do minério de ferro. Assim, os valores de K da rocha encaixante variam aproximadamente entre 4 e $666 \times 10^{-3} \text{ SI}$ (Tabela 6). Estes são valores relativos, uma vez que não foi possível efetuar uma correção geométrica adequada, o que leva a que os resultados dependam da área da amostra analisada e da sua proximidade com os níveis mineralizados ou com limites da amostra de mão.

No entanto, é possível verificar que as duas bandas de rocha encaixante não apresentam variações significativas entre si do valor de K (Figura 73). O mesmo não acontece nos níveis de ferro (minério), uma vez que o nível inferior chega a registar valores de K próximos de $2000 \times 10^{-3} \text{ SI}$, enquanto o nível de ferro superior atinge, no máximo, um valor de K igual a $1751 \times 10^{-3} \text{ SI}$ (Tabela 7 e Figura 73).

Tabela 7 – Valores de suscetibilidade de cada banda/nível por ponto de amostragem (ID) e respetivos quartis, moda e desvio padrão.

Encaixante superior		Nível de ferro superior		Encaixante inferior		Nível de ferro inferior	
ID	K	ID	K	ID	K	ID	K
1	4,263	12	575,667	25	96,900	42	164,000
2	20,917	13	877,667	26	136,733	43	300,000
3	18,467	14	1057,000	27	92,700	44	1023,333
4	56,833	15	1210,333	28	350,000	45	957,667
5	46,200	16	1061,333	29	417,333	46	1064,667
6	57,367	17	1181,667	30	455,333	47	541,000
7	340,667	18	1476,667	31	412,667	48	253,000
8	287,000	19	1649,333	32	419,333	49	163,333
9	273,000	20	1730,667	33	271,667	50	1729,000
10	271,000	21	1750,667	34	121,333	51	1987,000
11	300,333	22	1320,000	35	115,933	52	1866,000
		23	873,333	36	334,667	53	1590,667
		24	849,667	37	340,000	54	1253,000
				38	666,000	55	857,000
				39	437,000		
				40	300,333		
				41	136,667		
1º quartil	34	1º quartil	878	1º quartil	137	1º quartil	360
2º quartil	57	2º quartil	1182	2º quartil	335	2º quartil	991
3º quartil	280	3º quartil	1477	3º quartil	417	3º quartil	1506
4º quartil	341	4º quartil	1751	4º quartil	666	4º quartil	1987
Média	178	Média	1201	Média	300	Média	1045
Desvio Padrão	138	Desvio Padrão	370	Desvio Padrão	163	Desvio Padrão	621

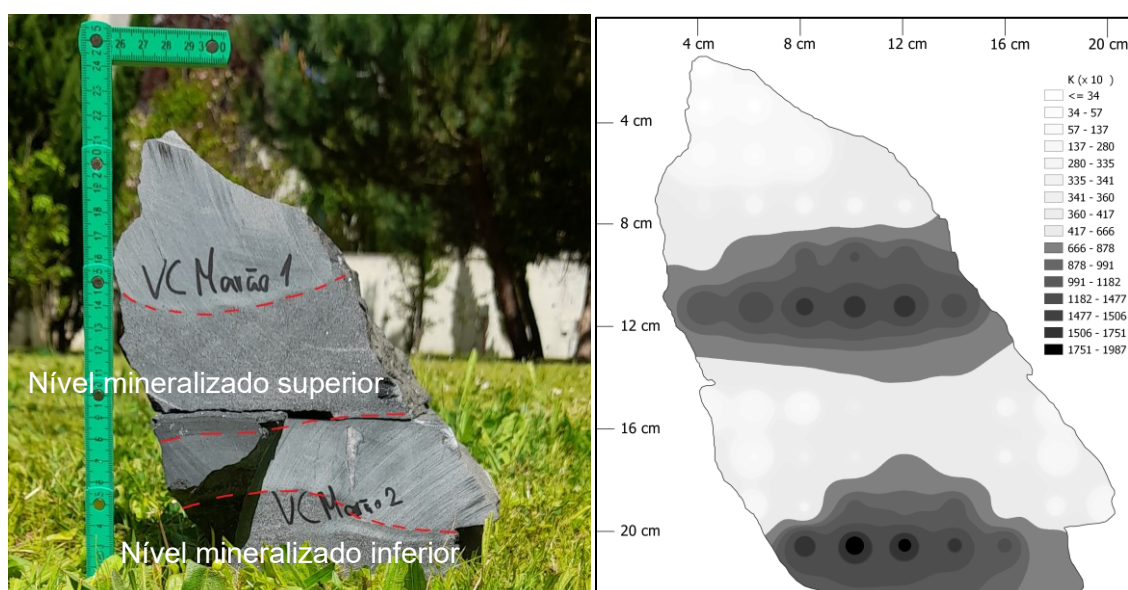


Figura 73 – Variação da suscetibilidade magnética numa amostra de mão do jazigo de ferro de Vila Cova, onde é possível observar os níveis de ferro intercalados na rocha encaixante delimitados pela linha vermelha tracejada.

3.3.2. Suscetibilidade Dependente da Frequência (χ_{fD} %)

No que respeita ao estudo de χ_{fD} (Tabela 8 e Anexo 4 - Tabelas 14 e 15), a amostra de minério do “cubo 4” (<90 μm) e a amostra “VCM2”, apresentaram valores de χ_{fD} inferiores iguais a 1,08% e 0,76%, respetivamente. Segundo Dearing et al. (1996) (Tabela 2), uma vez que estes valores são inferiores a 2% pode-se inferir que ambas as amostras não apresentam, ou apresentam quantidades inferiores a 10% de grãos superparamagnéticos (SP), grãos com diâmetro inferior a 0,03 μm . As restantes amostras tiveram resultados inconclusivos, uma vez que apresentam valores de χ_{fD} negativos.

Tabela 8 – Valores de χ_{fD} para amostras de encaixante e minério total e para as frações granulométricas de minério <90 e >125 μm .

Tipo de Amostra	Amostra	χ_{lf} médio	χ_{hf} médio	χ_{fD} (%)
Marão <90	4	19030,95	18826,12	1,08
Marão >125	3	22315,88	23185,09	-3,90
Minério Total	VCM1	15204,77	15695,16	-3,23
	VCM2	16443,29	16317,93	0,76
Encaixante Total	VCE1	2025,58	2089,22	-3,14
	VCE2	2048,82	2070,16	-1,04

3.3.3. Magnetização Remanescente Isotérmica (MRI)

As curvas de aquisição da MRI da amostra de rocha encaixante MarãoE (Figura 74a) e das amostras MarãoM1_1.5 (Figura 74b) e VCM1 (Figura 74c) foram obtidas para o estudo detalhado da mineralogia magnética.

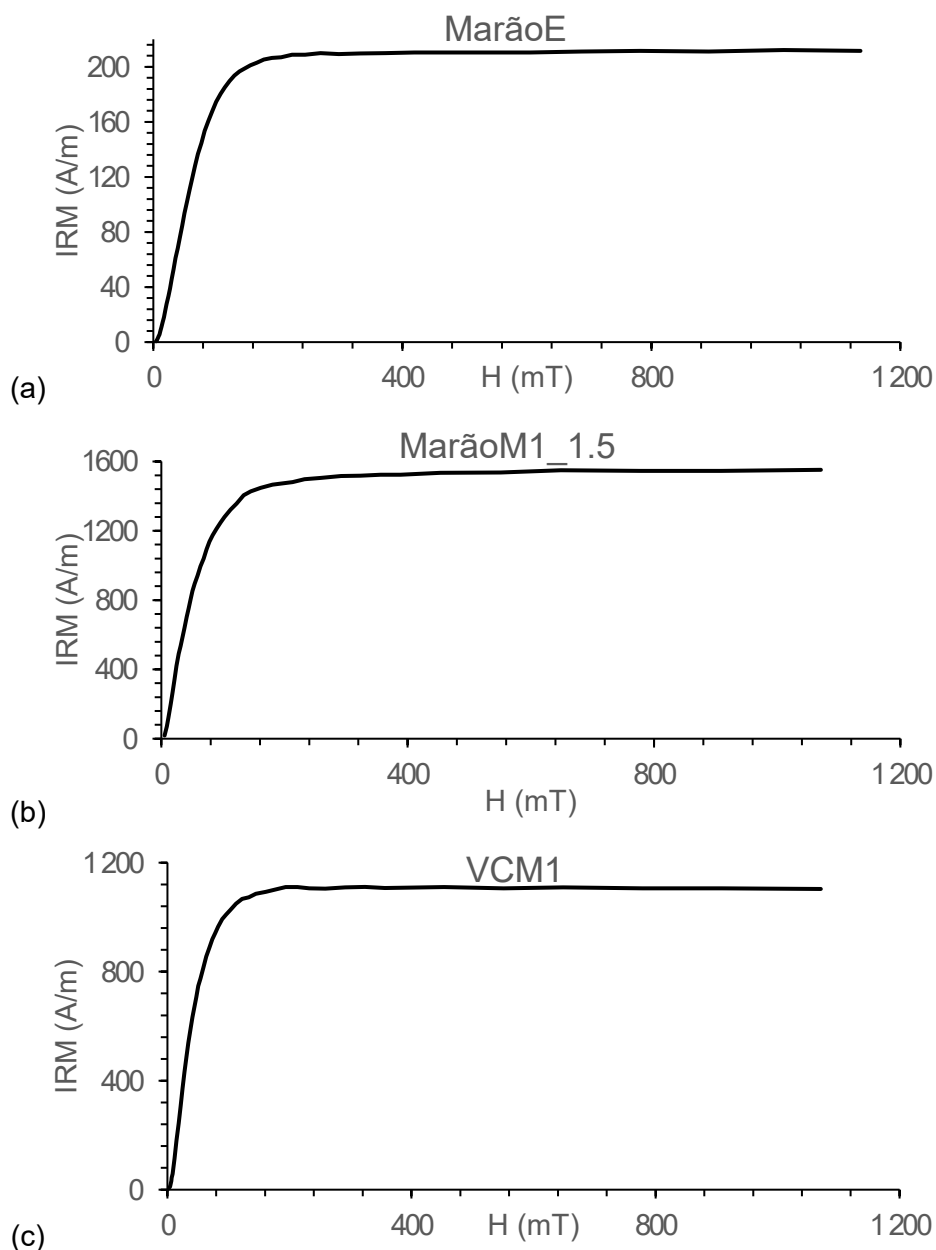


Figura 74 – Curvas de aquisição da MRI das amostras: (a) MarãoE; (b) MarãoM1_1.5; (c) VCM1.

O tratamento das curvas de MRI (Figura 74) foi feito através da função log-Gauss cumulativa (CLG) (Kruiver et al., 2001) e da função “Skewed Generalized Function” (SGG) (Maxbauer et al., 2016), tendo-se obtido os gráficos visíveis nas Figuras 75 e 76, respetivamente.

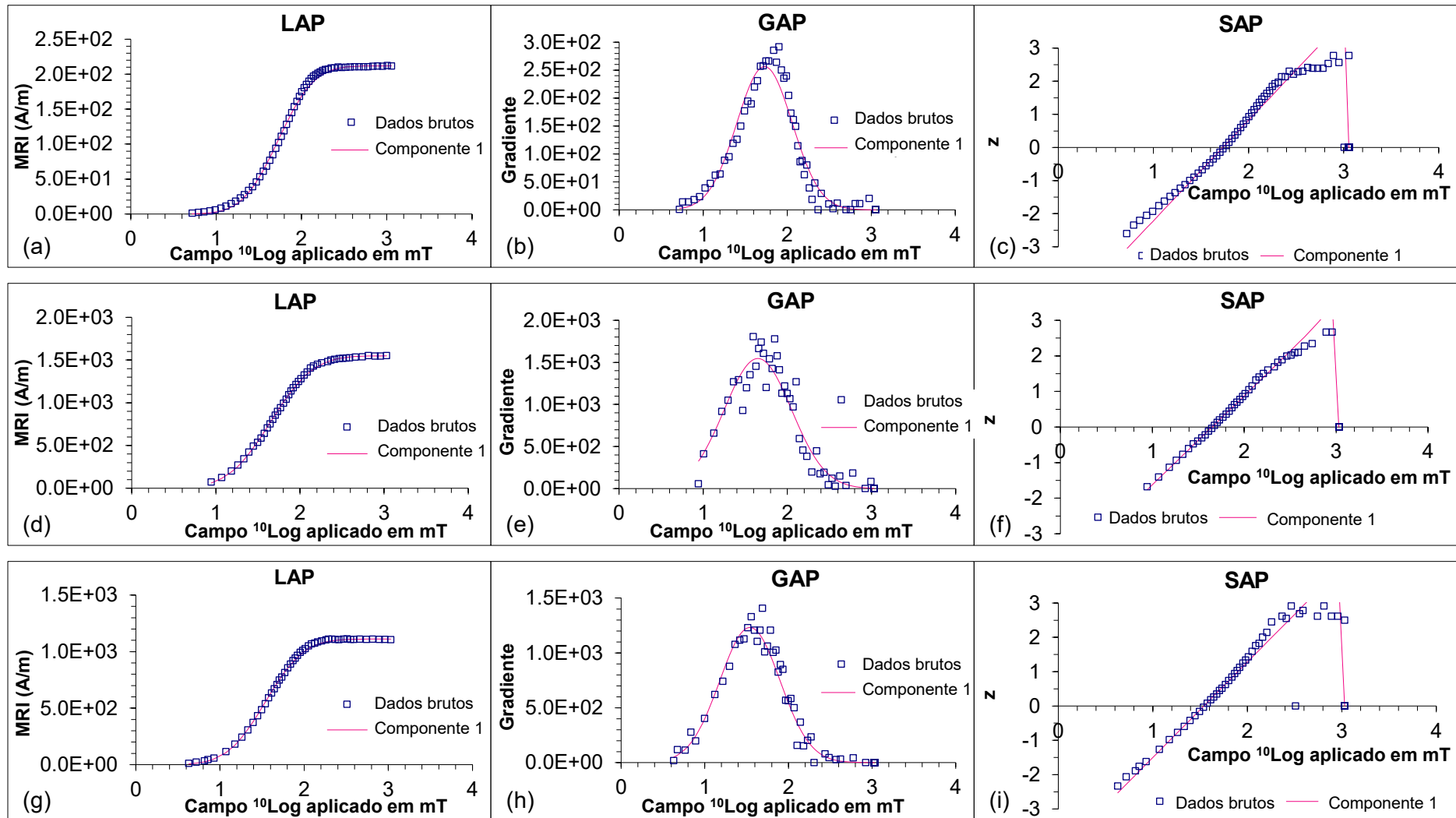


Figura 75 – Tratamento das curvas de MRI através da função CLG, tendo sido feito o ajuste das curvas *versus* o logaritmo do campo aplicado a uma escala linear (LAP), a uma escala de probabilidade (SAP) e expressa como um gradiente (GAP). Os gráficos: (a), (b) e (c) correspondem à amostra MarãoE; (d), (e) e (f) correspondem à MarãoM1_1.5; (g), (h) e (i) correspondem à amostra VCM1.

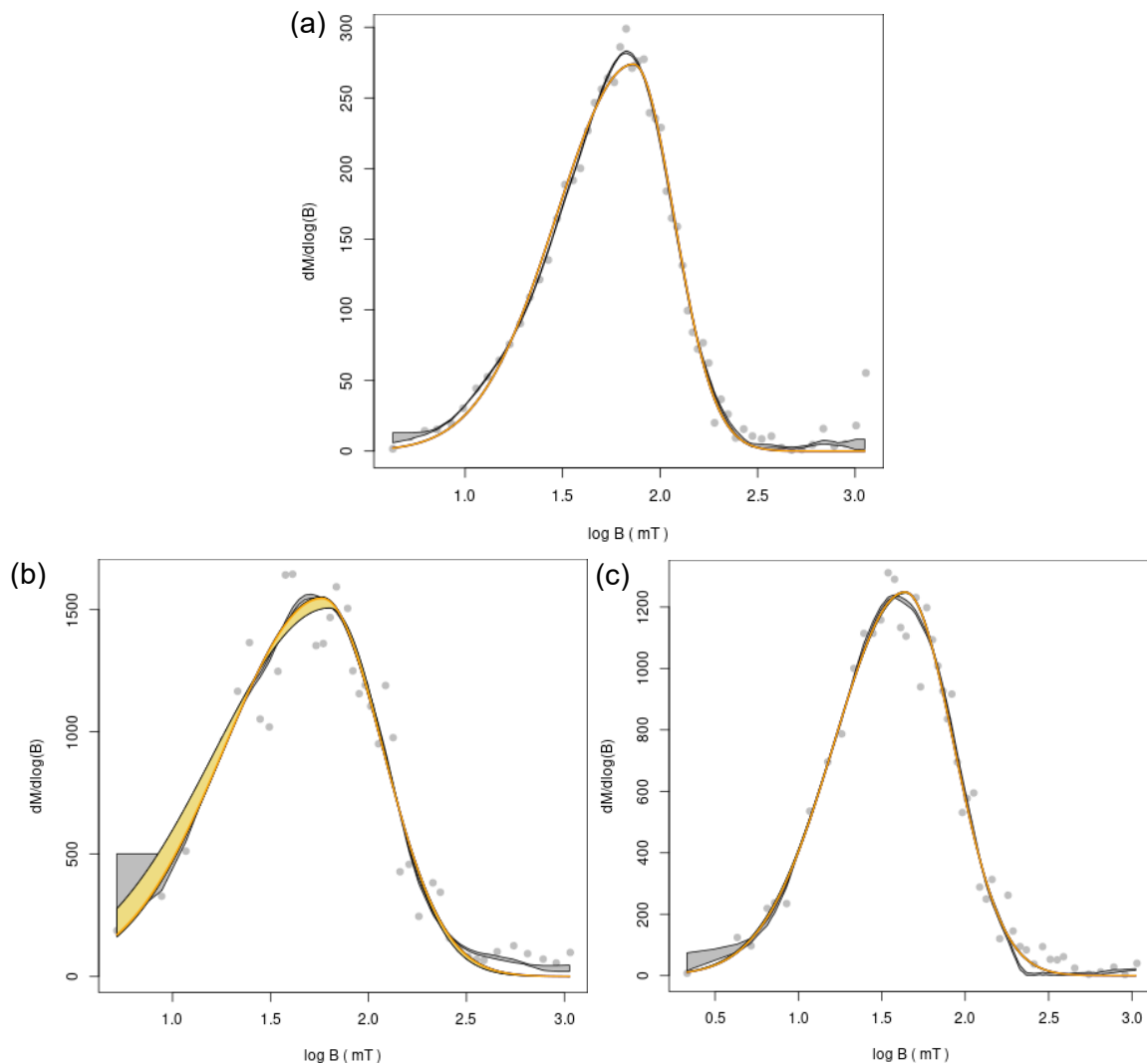


Figura 76 – Ajuste da curva de MRI através do software MAX UnMix para as amostras: (a) MarãoE; (b) MarãoM1-1.5; e (c) VCM1. A linha amarela representa a distribuição da coercividade da amostra e a sua espessura representa o desvio padrão do erro estimado.

A função CLG é uma análise combinada do ajuste da curva de MRI *versus* o logaritmo do campo aplicado a uma escala linear (Figuras 75a, d e g) e a uma escala de probabilidade (Figuras 75b, e) e h), assim como também expressa esta curva como um gradiente (Figuras 75c, f e i).

O ajuste das curvas de MRI com base numa função SGG (Figura 76) aplicada através do software MAX UnMix (Maxbauer, 2016), foi usado para complementar os ajustes da curva de MRI através da função CLG, uma vez que esta recorre a métodos de divisão de coercividade, não considerados por (Kruiver et al., 2001), que têm em conta a assimetria (S) das distribuições (Maxbauer et al., 2016).

Este tratamento é uma fase importante do estudo, uma vez que a interpretação das curvas permite estimar diversos parâmetros (Tabela 9), entre eles a coercividade dos

minerais ferromagnéticos que possam existir (Butler, 1992), o que leva à identificação e à caracterização da mineralogia magnética existente. Deste modo verificou-se que:

- Os valores de SIRM mais baixos foram obtidos na amostra de rocha encaixante (211 A/m), e os mais elevados na amostra de minério (valores entre 1111 e 1550 A/m).
- O parâmetro de coercividade (Bh) é mais alto para o encaixante (Bh entre 1,71 e 1,74) do que para o minério (Bh entre 1,53 e 1,65).
- O parâmetro de dispersão (DP) é mais baixo para o encaixante (DP entre 0,31 e 0,35) do que para o minério (DP entre 0,36 e 0,38).
- Todas as amostras apresentam curvas com assimetria, sendo esta maior para o encaixante (S igual a 0,72), do que para o minério (S entre 0,78 e 0,84).
- A contribuição observada e extrapolada é de 1 ou 100% (caso se avalie pelo método Max UnMix ou IRM-CLG, respetivamente), devido à presença de um único componente magnético;
- O parâmetro “S-Ratio” é semelhante tanto para o encaixante como para o minério, indicando para as ambas as amostras uma baixa coercividade.

Apesar da variabilidade dos resultados obtidos para estes parâmetros, todas as amostras apresentam valores típicos da magnetite, sendo este o único componente magnético presente.

Tabela 9 – Resultado do tratamento das curvas de magnetização remanescente isotérmica, que permitiu identificar os parâmetros de: SIRM – saturação da magnetização remanescente isotérmica; Bh – coercividade ($\log(B_{1/2})$); $B_{1/2}$ – valor do campo onde metade da SIRM foi alcançada; DP – dispersão; S – assimetria; OC – contribuição observada; EC – contribuição extrapolada; e S-ratio para 300 mT ($IRM_{300\text{ mT}}/IRM_{1000\text{ mT}}$). n.a. – valor não atribuído.

Componente 1 (unidades logarítmicas) - Magnetite									
Tipo de Amostra	Amostra	Método	SIRM A/m	Bh = $\log(B_{1/2})$	DP	S	OC	EC	S-ratio 300
Encaixante Total	MarãoE	Max UnMix	n.a.	1,71	0,31	0,72	1	1	n.a.
		IRM-CLG	211	1,74	0,35	n.a.	n.a.	100	0,983
Minério Total	VCM1	Max UnMix	n.a.	1,54	0,36	0,84	1	1	n.a.
		IRM-CLG	1111	1,54	0,38	n.a.	n.a.	100	0,986
	Marão M1_1.5	Max UnMix	n.a.	1,61	0,41	0,78	1	1	n.a.
		IRM-CLG	1550	1,65	0,40	n.a.	n.a.	100	0,960

3.3.4. Testes de Cisowski

Com a projeção da curva de aquisição da MRI vs. a curva de desmagnetização por campo alternado (Cisowski, 1981) é possível observar que, tanto as curvas da amostra de rocha encaixante (MarãoE) como as curvas da amostra de minério (MarãoM1_1.5), se cruzam assimetricamente (Figura 77).

No entanto, a curva de aquisição da MRI da amostra de minério (Figura 77b) tem uma inclinação mais acentuada em valores do campo mais baixos do que a amostra de rocha encaixante (Figura 77a).

Os valores de R (ponto de interseção entre as duas curvas projetado no eixo das ordenadas) para a amostra de rocha encaixante e de minério são 0,16 e 0,18 A/m, respetivamente. Quanto aos valores de H_{cr} (ponto de interseção entre as duas curvas projetado no eixo das abcissas), estes são para a amostra de rocha encaixante e para o minério, correspondentes a 21 e 18 mT.

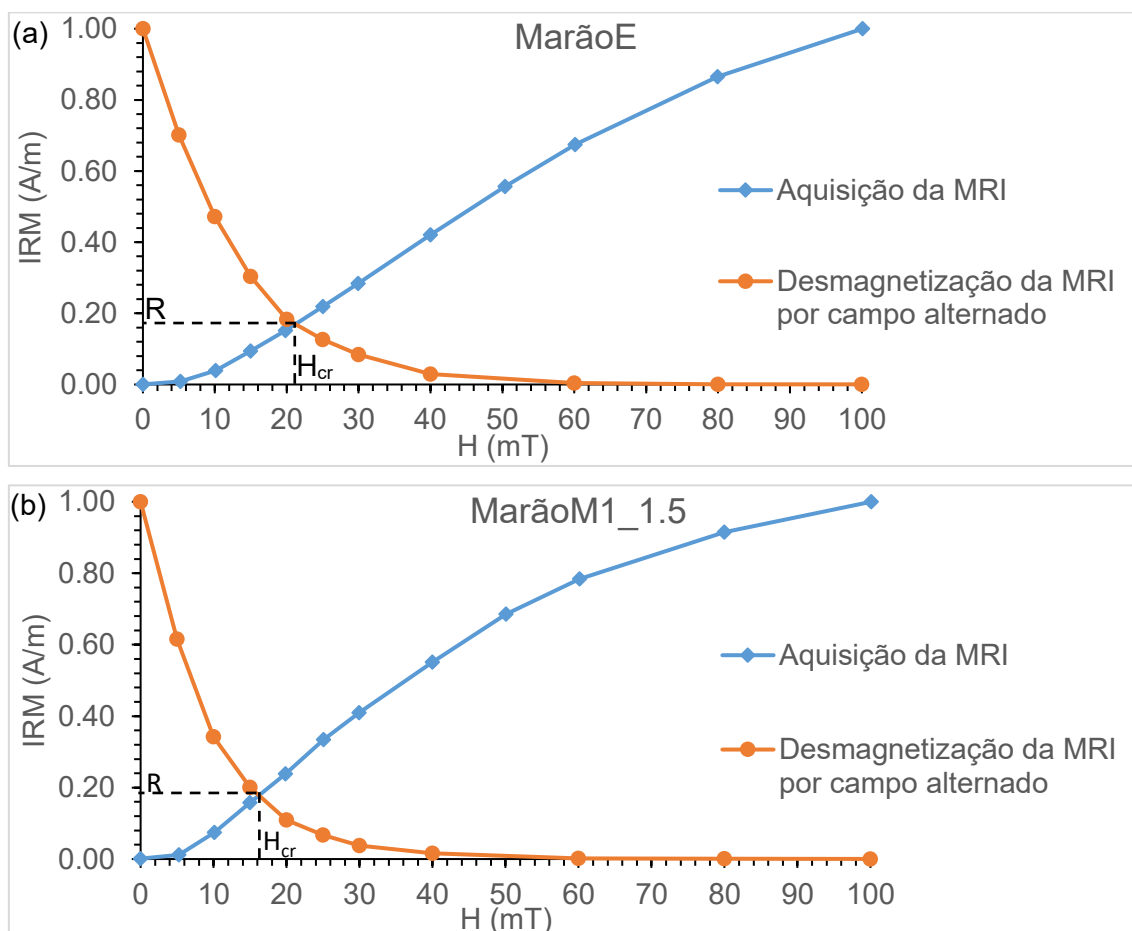


Figura 77 – Curvas de aquisição e desmagnetização por campo alternado da MRI para as amostras (a) MarãoE e (b) MarãoM1_1.5. R corresponde ao ponto de interseção entre as duas curvas, projetado no eixo das ordenadas e H_{cr} corresponde ao ponto projetado no eixo das abcissas.

3.3.5. Discussão sobre os Estudos Magnéticos

A suscetibilidade magnética das amostras de minério e do seu encaixante é compatível com uma forte presença de magnetite, com maior incidência na fração granulométrica de minério $>125\ \mu\text{m}$.

O estudo de MRI confirma a presença de magnetite, demonstrando que esta constitui o único contributo ferromagnético presente nas amostras do jazigo de Vila Cova, o que está de acordo com os resultados da Espectroscopia Mössbauer. Este estudo também confirma, através dos valores de SIRM, que a rocha encaixante também possui magnetite, embora com uma quantidade cerca de 10x inferior, tal como verificado pelo estudo de suscetibilidade magnética.

Embora os valores de Bh e de DP para todas as amostras estejam dentro dos valores de referência da magnetite (Cruz et al., 2020; Kruiver et al., 2001; Maxbauer et al., 2016; Robertson & France, 1994) estes variam em todas as amostras, o que pode significar uma heterogeneidade relativamente elevada nas amostras. Tal facto também é justificado pelo estudo efetuado nas intercalações presentes na amostra de mão, que demonstram que existem variações na composição dos diferentes níveis de ferro, sendo que estes também apresentam valores de suscetibilidade magnética diferentes.

Uma vez que o parâmetro de assimetria só é considerado pelo software MAX UnMix e que todas as curvas MRI são assimétricas, verificou-se que este é o software que melhor descreve o comportamento magnético das amostras.

O estudo de χ_{fD} indicou, para duas amostras de minério de rocha total, a inexistência, ou quantidade inferior a 10%, de grãos superparamagnéticos (SP - grãos de dimensão inferior a $0,03\ \mu\text{m}$). Nas restantes amostras os valores de χ_{fD} não permitiram inferir nenhuma informação, o que pode ser justificado pela forte interação entre partículas, verificada a partir dos testes de Cisowski (1981).

Segundo este autor, partículas com um forte sinal magnético, misturadas numa matriz não magnética tendem a agrupar-se, provocando uma baixa estabilidade quando expostas a um campo alternado moderado. Este processo está relacionado com a forte interação entre os campos das partículas magnéticas. Assim, nos testes de Cisowski, verificou-se que as curvas de aquisição da MRI da amostra de rocha encaixante e da amostra de minério têm uma inclinação mais acentuada nos valores do campo mais

altos, o que indica uma forte interação entre partículas de monodomínio (SD), grãos de dimensão inferior a $0,2\ \mu\text{m}$.

No entanto, as curvas da amostra de minério cruzam-se num valor do campo mais baixo que o da rocha encaixante ($18\ \text{mT} < 21\ \text{mT}$). Isto pode significar que a amostra de minério tem mais partículas de multidomínio (MD), grãos com diâmetro superior a $\sim 110\ \mu\text{m}$, a interagirem entre si e com as partículas SD, do que a amostra de rocha encaixante.

O valor de R da amostra de rocha encaixante igual a $0,16\ \text{A/m}$ demonstra que, quando H_{cr} é igual a $21\ \text{mT}$, 16% da remanescência está realinhada na direção provida pelo campo induzido nesse ponto, 16% não está afetada pelo campo induzido e retém a sua direção de saturação remanescente e 68% dos grãos magnéticos têm uma magnetização não coerente ou aleatória.

Quanto à amostra de minério, quando o campo induzido atinge $18\ \text{mT}$, 18 % da remanescência está realinhada, 18% não está afetada pelo campo induzido e retém a sua direção de saturação remanescente e 64% dos grãos magnéticos têm uma magnetização não coerente ou aleatória.

Conclusão

A partir do estudo multidisciplinar efetuado foi possível tirar as conclusões abaixo descritas.

O protólito das amostras mineralizadas e de encaixante foi classificado como sendo um quartzo-arenito, o que corresponde com os quartzitos observados na geologia local e que ocorrem a encaixar as camadas mineralizadas. As amostras demonstram ter sofrido metamorfismo de baixo grau.

Os níveis mineralizados e a rocha encaixante apresentam uma textura grano-lepidoblástica, mas na zona de contacto a textura é granoblástica heterogranular.

Os minerais essenciais dos níveis mineralizados são a magnetite, o quartzo e a clorite, o que leva aos teores altos de óxidos de Si, Al e Fe (elementos maioritários no minério).

A magnetite é o único mineral ferromagnético presente e é mais abundante na fração >125 µm, comparativamente com a fração < 90 µm, o que leva a que esta fração tenha uma suscetibilidade magnética mais elevada. A maior concentração deste mineral na fração >125 µm, pode dever-se à maior incidência de grãos de magnetite com dimensões superiores a 125 µm.

A clorite, no minério, encontra-se principalmente na fração <90 µm, o que pode ser explicado pelo facto da clorite ter uma dureza menos elevada que a magnetite, tendo oferecido menos resistência à moagem. Adicionalmente, também terá sofrido um aumento relativo da sua concentração na fração menor, uma vez que esta fração apresenta menos magnetite.

Os minerais acessórios presentes no minério são pirite, rútilo, apatite (ou fluorapatite) e outros fosfatos (monazite e xenótimo), que ocorrem esporadicamente, enquanto arsenopirite, calcopirite, galena, tetradimite, zircão e feldspatos (albite, anortite e hyalophane) são raros.

A magnetite, no encaixante, é pouco frequente (mineral acessório com quantidade 10× inferior ao minério), havendo poucos cristais e de tamanho reduzido. Esta apresenta uma quantidade inferior a 10%, de grãos superparamagnéticos (grãos de dimensão inferior a 0,03 µm). Também contém grãos com monodomínio (dimensão inferior a 0,2 µm) e multidomínio (MD) (diâmetro superior a ~110 µm) a interagir entre si. No entanto, a amostra de minério tem mais partículas MD do que a amostra de rocha encaixante.

A rocha encaixante é, portanto, principalmente constituída por quartzo e clorite, sendo que os fosfatos (apatite e monazite e xenótimo) também ocorrem frequentemente. Assim, os elementos maiores presentes são o Si, Ca e P, mas também o Fe com uma quantidade inferior.

O Fe^{2+} e o Fe^{3+} presente na amostra de minério e de encaixante são provenientes da magnetite e de frações paramagnéticas, que correspondem principalmente à clorite.

No encaixante as plagioclases e os zircões são mais raros, o que leva a que os elementos provenientes destes minerais sejam menores ou vestigiais.

Os fosfatos e o zircão podem ser minerais detríticos, mas também ocorrem inclusos no quartzo e na clorite, respetivamente. A monazite e o xenótimo podem também ocorrer inclusos em fluorapatites.

Na zona de contacto entre o encaixante e os níveis mineralizados existe uma intensificação da quantidade da apatite, que pode ter sido precipitada por densidade ou mobilizada por fluídos.

A projeção dos resultados de isótopos $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ para o minério total também permitiu verificar que as amostras estão dentro dos valores dos depósitos ígneos e metamórficos. Isto pode ser explicado pelo facto de as amostras pertencerem a um jazigo do tipo sedimentar, contendo também alguns minerais de origem magmática, como é o caso da apatite.

Muitos minerais, nomeadamente apatite, fluorapatite, monazite, anortite, hyalophane, galena, rútilo e tetradimite podem ter ferro como impureza.

Existem também vários minerais com elementos terras raras (ETR) na sua composição, entre eles a fluorapatite, que também pode apresentar inclusões de minerais ricos em ETR (monazite e xenótimo).

Uma vez que existe maior quantidade de fosfatos no encaixante, existe também uma maior incidência de ETR (aproximadamente o dobro), sendo que a maior parte corresponde a ETR pesados.

Comparando as amostras do Marão com a crosta continental superior e com o NIBAS existe de forma geral um enriquecimento em ETR, sendo que este é maior a nível dos ETR pesados.

Em relação aos restantes elementos, existe empobrecimento e enriquecimento de alguns elementos em relação à UCC e ao NIBAS. No entanto há que apontar para o enriquecimento de U para ambas as normalizações, sendo este um elemento radioativo.

Podemos assim concluir que o minério é principalmente magnetítico (~50%), podendo ser interessante realizar estudos *in situ* neste mineral. A análise por ICP-MS e de isótopos de ferro ou até mesmo de oxigénio, em diferentes cristais de magnetite, poderia ser feita para caracterizar com precisão o mineral em questão e perceber a sua proveniência. Adicionalmente, seria também interessante efetuar uma comparação desses resultados com amostras de locais diferentes do jazigo ou até mesmo com diferentes jazigos.

O estudo mais pormenorizado da ocorrência de apatite na zona de contacto também seria um ponto a explorar. Perceber a sua proveniência e composição poderia elevar a importância deste jazigo tanto pelo interesse académico, como pelo económico, dada a presença de ETR em inclusões nas apatites.

Por fim, penso que a compilação dos resultados obtidos com dados de campo obtidos a diferentes latitudes e profundidades poderia levar a uma caracterização mais precisa e pormenorizada deste jazigo.

Referências Bibliográficas e Webgráficas

- Actlabs. (2023). *Lithogeochemistry*. Actlabs. Ancaster. Retirado de: <https://actlabs.com/geochemistry/lithogeochemistry-and-whole-rock-analysis/lithogeochemistry/> (consultado em: 2023, 17 de junho).
- Ammann, A. A. (2007). Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *Journal of Mass Spectrometry*, 42, 419-427. <https://doi.org/10.1002/jms.1206>
- Balsa, C., & Teixeira, J. S. (2018). *Recursos geológicos de Trás-os-Montes – Passado, presente e perspectivas futuras* (286 pp.): Instituto Politécnico de Bragança. <http://hdl.handle.net/10198/15491>
- Birkholz, M. (2005). *Thin film analysis by X-ray scattering* (356 pp.): Wiley-VCH Verlag GmbH Co. <https://doi.org/10.1002/3527607595>
- Borges, F. S. (1994). *Catálogo Descritivo do Museu de Mineralogia Prof. Montenegro de Andrade* (Vol. II - Descrição dos Minerais, 114 pp.). Porto: Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- Borradaile, G. J. (1988). Magnetic susceptibility, petrofabrics and strain (review). *Tectonophysics*, 156, 1-20.
- 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)
- Burns, R. G., & Solberg, T. C. (1990). 57Fe-Bearing Oxide, Silicate, and Aluminosilicate Minerals. In *Spectroscopic Characterization of Minerals and Their Surfaces* (Vol. 415, 14, pp. 262-283). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-1990-0415.ch014>
- Butler, R. F. (1992). *Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes* (1st ed., 319 pp.). Boston: Blackwell Scientific Publication.
- CEMUP. (2023). *Centro de Materiais da Universidade do Porto*. Retirado de: www.cemup.up.pt (consultado em: 2023, 25 de janeiro).

- Cisowski, S. (1981). Interacting vs. non-interacting single domain behavior in natural and synthetic samples. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 26(1), 56-62. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0031-9201\(81\)90097-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0031-9201(81)90097-2)
- Clark, I., & Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrology* (328 pp.). New York: CRC Press.
- 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)
- Cotelo Neiva, J. M. (1946). Características e Génese do Minério Magnético de Vila Cova (Serra do Marão). In *Estudos, Notas e Trabalhos* (Vol. II, Fasc. 3/4, pp. 19-42). Ministério da Economia, Direção Geral de Minas e Serviços Geológicos.
- Cotelo Neiva, J. M. (1949). *Geologia dos minérios de ferro portugueses - Seu interesse para a siderurgia* (Vol. 26, 99 pp.). Coimbra: Museu Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra.
- Cotelo Neiva, J. M., Henriques da Silva, G., & Gonçalves Pureza, F. (1957). *Novas jazidas de magnetite na Serra do Marão e contribuição para o estudo geológico desta Serra* (Vol. 43, 99 pp.). Coimbra: Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra e do Centro de Estudos Geológicos.
- Craig, J., & Vaughan, D. (1994). *Ore Microscopy and Ore Petrography* (2nd ed., 434 pp.). New York: John Wiley & Sons. http://www.minsocam.org/msa/openaccess_publications/craig_vaughan/
- Crespo-Blanc, A. (1989). *Evolución geotectónica del contacto entre la Zona de Ossa-Morena y la Zona Surportuguesa em las sierras de Aracena y Aroche (Macizo Ibérico Meridional): um contacto mayor em la cadena hercínica europea*. [Ph.D. Thesis, Universidad de Sevilla]. Sevilla.
- 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

- Cruz, C., Sant'Ovaia, H., & Noronha, F. (2020). Magnetic mineralogy of Variscan granites from northern Portugal: an approach to their petrogenesis and metallogenic potential. *Geologica Acta*, 18, 21. <https://doi.org/10.1344/GeologicaActa2020.18.5>
- Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray diffraction* (2nd ed., 569 pp.). Massachusetts - Menlo Park, California - London - Amsterdam - Don Mills, Ontario - Sydney: Addison-Wesley Publishing Company Inc.
- De Grave, E., Vandenbruwaene, J., & Van Bockstael, M. (1987). ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopic analysis of chlorite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 15(2), 173-180. <https://doi.org/10.1007/BF00308781>
- 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>
- Decrée, S., Boulvais, P., André, L., & Baele, J.-M. (2016). Fluorapatite in carbonatite-related phosphate deposits: the case of the Matongo carbonatite (Burundi). *Mineralium Deposita*, 51. <https://doi.org/10.1007/s00126-015-0620-1>
- Dias, R., & Ribeiro, A. (1995). The Ibero-Armorican Arc: A collision effect against an irregular continent? *Tectonophysics*, 246, 113-128.
- Dória, A., & Marques, M. (2008). Microscopia de reflexão: aplicação à caracterização de materiais geológicos. *GEOlogos*, 7, 11-22.
- Dornelles, K. (2008). *Absortância solar de superfícies opacas: métodos de determinação e base de dados para tintas látex acrílica e PVA* Universidade Estadual de Campinas].
- Downs, R. T., & Hall-Wallac. (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)*. Science Education Resource Center (SERC). Montana. Retirado de: <https://serc.carleton.edu/18400> (consultado em: 2023, 04 de fevereiro).
- Dyar, M., Agresti, D., Schaefer, M., Grant, C., & Sklute, E. (2006). Mössbauer spectroscopy of Earth and planetary materials. *Annual Review of Earth and*

- Planetary Sciences*, 34, 83-125.
<https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125049>
- Dyar, M. D. (2007). *Mössbauer Spectroscopy*. Montana: Science Education Resource Center (SERC).
https://serc.carleton.edu/download/images/9093/dyar_MSschematic_fig5.jpg
- Dyar, M. D. (2022, 22 de dezembro). *Mössbauer Spectroscopy*. Science Education Resource Center (SERC). Montana. Retirado de: <https://serc.carleton.edu/18406> (consultado em: 2023, 30 de janeiro).
- 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 litoestratigrafia 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).
- Fortunato de Almeida. (1922). *História Portugal* (Vol. 1, Tomo 1, 2464 pp.). Coimbra: Academia das Sciencias de Lisboa.
- Freire, J. L. S. (1946). O Jazigo de Magnetite de Vila Cova do Marão. In *Estudos, Notas e Trabalhos* (Vol. II, Fasc. 3/4). Ministério da Economia, Direção Geral de Minas e Serviços Geológicos.
- Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., Yokochi, A. F. T., Quiros, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., & Le Bail, A. (2009). Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 42(4), 726-729.
<https://doi.org/doi:10.1107/S0021889809016690>
- Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N. R., Moeck, P., Downs, R. T., & Le Bail, A. (2011). Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research*, 40(D1), D420-D427. <https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>
- Gražulis, S., Merkys, A., Vaitkus, A., & Okulic-Kazarinas, M. (2015). Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 48(1), 85-91. <https://doi.org/doi:10.1107/S1600576714025904>

- Herron, M. M. (1988). Geochemical Classification of Terrigenous Sands and Shales from Core or Log Data. *Journal of Sedimentary Research*, 58, 820-829. <https://doi.org/10.1306/212F8E77-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Ingrid De, W. (1996). Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. *Semiconductor Science and Technology*, 11(2), 139. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/11/2/001>
- Instituto Nacional de Estatística. (1954, Novembro). Boletim Mensal. 11. Lisboa, Portugal: Bertrand (Irmãos), Lda.
- 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/egl013>
- Jelinek, V. (1981). Characterization of the magnetic fabric of rocks. *Tectonophysics*, 79, 63–67.
- Jimenez-Sandoval, S. (2000). Micro-Raman spectroscopy: a powerful technique for materials research. *Microelectronics Journal*, 31(6), 419-427. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0026-2692\(00\)00011-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0026-2692(00)00011-2)
- Jonsson, E., Troll, V. R., Högdahl, K., Harris, C., Weis, F., Nilsson, K. P., & Skelton, A. (2013). Magmatic origin of giant ‘Kiruna-type’ apatite-iron-oxide ores in Central Sweden. *Scientific Reports*, 3(1), 1644. <https://doi.org/10.1038/srep01644>
- 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.
- Julivert, M., & Martínez, F. J. (1983). Estrutura de conjunto y visión global de la Cordillera Herciniana. In J. A. Comba (Ed.), *Geología de España* (Tomo I, pp. 612-660). Instituto Geológico y Minero de España.
- Junussov, M., & Umarbekova, Z. (2018). Mineralogical And Morphological Studies Of Gold-Bearing Arsenopyrite And Pyrite Minerals Of Bakyrchik And Bolshevik Gold Black Shale Deposits (Eastern Kazakhstan). *Contemporary Trends in Geoscience*, 7(2), 153-165. <https://doi.org/10.2478/ctg-2018-0011>

- Kendall, C., & McDonnell, J. (1998). *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* (847 pp.): Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-10239-8>
- Kroner, U., Roscher, M., & Romer, R. L. (2016). Ancient plate kinematics derived from the deformation pattern of continental crust: Paleo- and Neo-Tethys opening coeval with prolonged Gondwana-Laurussia convergence. *Tectonophysics*, 681, 220-233.
- 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 of databases: the RRUFF project* (1-30 pp.). Berlin, Germany: W. De Gruyter. <https://rruff.info/about/downloads/HMC1-30.pdf>
- Liang, X., Zhong, Y., Zhu, S., He, H., Yuan, P., Zhu, J., & Jiang, Z. (2013). The valence and site occupancy of substituting metals in magnetite spinel structure $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M = Cr, Mn, Co and Ni) and their influence on thermal stability: An XANES and TG-DSC investigation. *Solid State Sciences*, 15, 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.10.005>
- Lima, L. (2015). *Contribuição para o estudo da mineralogia da brecha de Sta. Helena - Minas da Borralha* [Tese de Mestrado, Universidade do Porto]. Porto.
- Longworth, G., Townsend, M. G., Provencher, R., & Kodama, H. (1987). Magnetic interaction in biotites and oxidised biotites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 15(1), 71-77. <https://doi.org/10.1007/BF00307611>
- Lotze, F. (1945). Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotekt. Forsch*, 6, 78-92.
- Lowrie, W. (2007). *Fundamentals of Geophysics* (391 pp.). Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511807107>
- Maia, M., Barrulas, P., Nogueira, P., Mirão, J., & Noronha, F. (2023). Combining $\delta^{18}\text{O}$ isotope data and in-situ LA-ICP-MS trace element analysis of magnetite as a proxy for ore genesis: Constraints on the formation of Fe deposits from Ossa-Morena Zone (SW Iberian Peninsula). *Journal of Geochemical Exploration*, 245. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.107140>

- Martínez Catalán, J. R., Arenas, R., Abati, J., Sánchez Martínez, S., Díaz García, F., Fernández Suárez, J., González Cuadra, P., Castiñeiras, P., Gómez Barreiro, J., Díez Montes, A., González Clavijo, E., Rubio Pascual, F. J., Andonaegui, P., Jeffries, T. E., Alcock, J. E., Díez Fernández, R., & López Carmona, A. (2009). A rootless suture and the loss of the roots of a mountain chain: the Variscan belt of NW Iberia. *Comptes Rendus Geoscience*, 341(2-3), 114-126.
- Matte, P. (1986). La chaîne varisque parmi les chaînes periatlantiques: modèle d'évolution et position des grands blocs continentaux au Permo-Carbonifère. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 2, 1-24.
- Matte, P., & Ribeiro, A. (1975). Forme et orientation de l'ellipsoïde de déformation dans la virgation hercynienne de Galice. Relations avec le plissement et hypothèses sur la genèse de l'arc Ibéro-Armoricain. *C. R. hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, sér. D*, 280, 2825-2828.
- Maxbauer, D. P. (2016). MAX UnMix. In [Online application]. <http://shinyapps.its.carleton.edu/max-unmix/>
- 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>
- May, L. (1971). *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy* (203 pp.). New York: Plenum.
- McCammon, C. (1995). Mössbauer Spectroscopy of Minerals. In T. J. Ahrens (Ed.), *Mineral Physics and Crystallography: a Handbook of physical constants* (pp. 332-347). Amer. Geophys. Union. <https://doi.org/10.1029/RF002p0332>
- Merkys, A., Vaitkus, A., Butkus, J., Okulic-Kazarinas, M., Kairys, V., & Grazulis, S. (2016). COD::CIF::Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language. *Journal of Applied Crystallography*, 49(1), 292-301. <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(1), 25. <https://doi.org/10.1186/s13321-023-00692-1>

- Moura, A. (2010). *Metais e Semi-Metais de Portugal* (158 pp.). Coimbra, Portugal: Palimage.
- Murad, E. (1998). Clays and clay minerals: What can Mössbauer spectroscopy do to help understand them? *Hyperfine Interactions*, 117(1), 39-70. <https://doi.org/10.1023/A:1012635124874>
- Nance, R. D., Gutiérrez-Alonso, G., Keppie, K., & Linnemann, U. (2010). Evolution of the Rheic Ocean. *Gondwana Research*, 17, 194-222.
- Nédélec, A., & Bouchez, J. L. (2015). *Granites: Petrology, Structure, Geological Setting, and Metallogeny* (335 pp.): 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.
- Nummi, E. (2015). *Technology Focus: X-ray Fluorescence (XRF) in Mining*. <https://www.thermofisher.com>
- Pereira, E. (1987). Folha 10-A - Celorico de Basto da carta geológica de Portugal. 1:50,000. In: Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal.
- 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.
- PerkinElmer. (2011). The 30-Minute Guide to ICP-MS. In *ICP-Mass Spectrometry* (pp. 8). Waltham: PerkinElmer, Inc.
- Pinto, D., & Carvalho, F. (2019). *Minas de Vila Cova – o regresso ao passado* [Documentário]. Baldios de Vila Cova e Mascoselo, Unversidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. <https://baldiosvilacovamascoselo.pt/category/noticias/page/2/>
- Potts, P. J. (1987). X-ray fluorescence analysis: principles and practice of wavelength dispersive spectrometry. In P. J. Potts (Ed.), *A Handbook of Silicate Rock Analysis* (pp. 226-285). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-015-3988-3_8

- 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(1), 23. <https://doi.org/10.1186/s13321-018-0279-6>
- Raith, M., Raase, P., & Reinhardt, J. (2012). *Guide to thin Section Microscopy* (2nd ed., 134 pp.).
- Ribeiro, A. (1974). *Contribution à l'étude tectonique de Trás-os-Montes Oriental* (Vol. 24, 168 pp.). Lisboa: Ministério da Economia, Secretaria de Estado da Indústria e Energia, Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos, Serviços Geológicos de Portugal.
- 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* (114 pp.). Lisboa: 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., Munhá, J., Dias, R., Mateus, A., Pereira, E., Ribeiro, M. L., ..., & Pedro, J. (2007). Geodynamic evolution of SW Europe Variscides. *Tectonics*, 26, 1-24.
- Ribeiro, A., Pereira, E., & Dias, R. (1990). 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.
- Rice, C. M., & Williams, J. M. (1969). A Mössbauer study of biotite weathering. *Mineralogical Magazine*, 37(286), 210-215. <https://doi.org/10.1180/minmag.1969.037.286.08>
- Robb, L. (2005). *Introduction to Ore-Forming Processes* (386 pp.). Malden: Blackwell Publishing.
- 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)

- Rollinson, H. R. (1993). *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation* (261 pp.). Essex, England: Longman Scientific & Technical.
- RRUFF. (2023a). *Fluorapatite R060070*. Panasqueira, Portugal. Retirado de: <https://rruff.info/Apatite/R060070> (consultado em: 2023, 27 de junho).
- RRUFF. (2023b). *Magnetite R060191*. Merry Widow mine, Vancouver Island, British Columbia, Canada. Retirado de: <https://rruff.info/Magnetite/R060191> (consultado em: 2023, 17 de junho).
- RRUFF. (2023c). *Monazite-(Ce) R040106*. Angola. Retirado de: <https://rruff.info/monazite/R040106> (consultado em: 2023, 17 de junho).
- RRUFF. (2023d). *Quartz R150074*. Selvino, Bergamo, Italy. Retirado de: <https://rruff.info/Quartz/R150074> (consultado em: 2023, 17 de junho).
- RTI Laboratories. (2015). *SEM/EDS Analysis*. Retirado de: <https://rtilab.com/techniques/sem-eds-analysis/> (consultado em: 2023, 25 de janeiro).
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2014). 4.1 - Composition of the Continental Crust. In H. D. Holland & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (pp. 1-51). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Sá, A. A., Meireles, C., Coke, C., & Gutiérrez-Marco, J. C. (2005). Unidades litoestratigráficas do Ordovícico da região de Trás-os-Montes (Zona Centro-Ibérica, Portugal). *Comunicações Geológicas*, 31-74.
- Sandgren, P., & Thompson, R. (1990). Mineral magnetic characteristics of podzolic soils developed on sand dunes in the Lake Gosciuz catchment, central Poland. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 60(1), 297-313. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0031-9201\(90\)90270-8](https://doi.org/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. Porto: LNEG – Laboratório Nacional de Geologia e Energia IP. https://www.lneg.pt/wp-content/uploads/2020/03/62_3092_ART.CG14_ESPECIAL_I.pdf

- Santos, A. C. (2013). *Operacionalização da Técnica de Catodoluminescência e Aplicação ao Estudo do Quartzo* Universidade do Porto]. Porto.
- Sato, E. T., & Martinho, H. (2018). First-principles calculations of Raman vibrational modes in the fingerprint region for connective tissue. *Biomedical Optics Express*, 9(4), 1728-1734. <https://doi.org/10.1364/BOE.9.001728>
- Selva, T. M. G., Selva, J. S. G., & Prata, R. B. (2023). Sensing Materials: Diamond-Based Materials. In R. Narayan (Ed.), *Encyclopedia of Sensors and Biosensors (First Edition)* (pp. 45-72). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822548-6.00081-9>
- Serviço de Fomento Mineiro. (1952). *Catálogo das Minas de Ferro do Continente* (Vol. 19, Tomo II, 465 pp.): República Portuguesa.
- Sharp, Z. D. (1990). A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1353-1357.
- Smit, J., & Wijn, H. P. J. (1959). *Ferrites - Physical properties of ferromagnetic oxides in relation to their technical applications* (364 pp.). Eindhoven: N.V. Philips Gloeilampenfabrieken.
- Stewart, K. M. (2009). Physical Properties of Water. In G. E. Likens (Ed.), *Encyclopedia of Inland Waters* (pp. 148-154). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00007-7>
- Streli, C., Wobrauschek, P., & Kregsamer, P. (1999). X-ray Fluorescence Spectroscopy, Applications. In J. C. Lindon (Ed.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (pp. 2478-2487). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/rwsp.2000.0337>
- Tarling, D. H., & Hrouda, F. (1993). The magnetic anisotropy of rocks. In *Magnetite-series and Ilmenite-series*. Chapman & Hall.
- Tauxe, L., Banerjee, S. K., Butler, R. F., & van der Voo, R. (2018). *Essentials of Paleomagnetism, 5th Web Edition*. Scripps Institution of Oceanography. <https://earthref.org/MagIC/books/Tauxe/Essentials/>
- Thompson, R., & Oldfield, F. (1986). *Environmental Magnetism* (227 pp.). London: Allen & Unwin.

- Tomyn, S., Shylin, S. I., Bykov, D., Ksenofontov, V., Gumienna-Kontecka, E., Bon, V., & Fritsky, I. O. (2017). Indefinitely stable iron(IV) cage complexes formed in water by air oxidation. *Nat Commun*, 8, 9, Article 14099. <https://doi.org/10.1038/ncomms14099>
- Troll, V. R., Weis, F. A., Jonsson, E., Andersson, U. B., Majidi, S. A., Högdahl, K., Harris, C., Millet, M.-A., Chinnasamy, S. S., Kooijman, E., & Nilsson, K. P. (2019). Global Fe–O isotope correlation reveals magmatic origin of Kiruna-type apatite-iron-oxide ores. *Nature Communications*, 10(1), 1712. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09244-4>
- Vaitkus, A., Merkys, A., & Grazulis, S. (2021). Validation of the Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework. *Journal of Applied Crystallography*, 54(2), 661-672. <https://doi.org/10.1107/S1600576720016532>
- van Grieken, R., & de Bruin, M. (1994). Nomenclature for radioanalytical chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(12), 2513-2526. <https://doi.org/10.1351/pac199466122513>
- Vandenberghe, R. E., Barrero, C. A., da Costa, G. M., Van San, E., & De Grave, E. (2000). Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art. *Hyperfine Interactions*, 126(1), 247-259. <https://doi.org/10.1023/A:1012603603203>
- Waerenborgh, J. C., Salamakha, P., Sologub, O., Gonçalves, A. P., Cardoso, C., Sérgio, S., Godinho, M., & Almeida, M. (2000). Influence of Thermal Treatment and Crystal Growth on the Final Composition and Magnetic Properties of the YFexAl_{12-x} (4 ≤ x ≤ 4.2) Intermetallics. *Chemistry of Materials*, 12(6), 1743-1749. <https://doi.org/10.1021/cm990760c>
- Warr, L. N. (2021). IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, 85(3), 291-320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
- Widdrat, M., Kumari, M., Tompa, É., Pósfa, M., Hirt, A. M., & Faivre, D. (2014). Keeping Nanoparticles Fully Functional: Long-Term Storage and Alteration of Magnetite. *Chempluschem*, 79(8), 1225-1233. <https://doi.org/10.1002/cplu.201402032>
- Winkler, H. G. F. (1976). *Petrogenesis of Metamorphic Rocks* (pp.). New York, NY, USA: Springer.

- Winsett, J., Moilanen, A., Paudel, K., Kamali, S., Ding, K., Cribb, W., Seifu, D., & Neupane, S. (2019). Quantitative determination of magnetite and maghemite in iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy. *SN Applied Sciences*, 1(12), 1636. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1699-2>
- Wise, M. A., & Brown, C. D. (2019). Cathodoluminescence (CL) microscopy – A technique for understanding the dynamics of pegmatite crystallization. *The Canadian Mineralogist*, 57, 821-823. <https://doi.org/10.3749/canmin.AB00030>
- Wright, J. P., Attfield, J. P., & Radaelli, P. G. (2001). Long Range Charge Ordering in Magnetite Below the Verwey Transition. *Physical Review Letters*, 87(26). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.266401>

Anexos

Anexo 1 – Difração de Raios-X

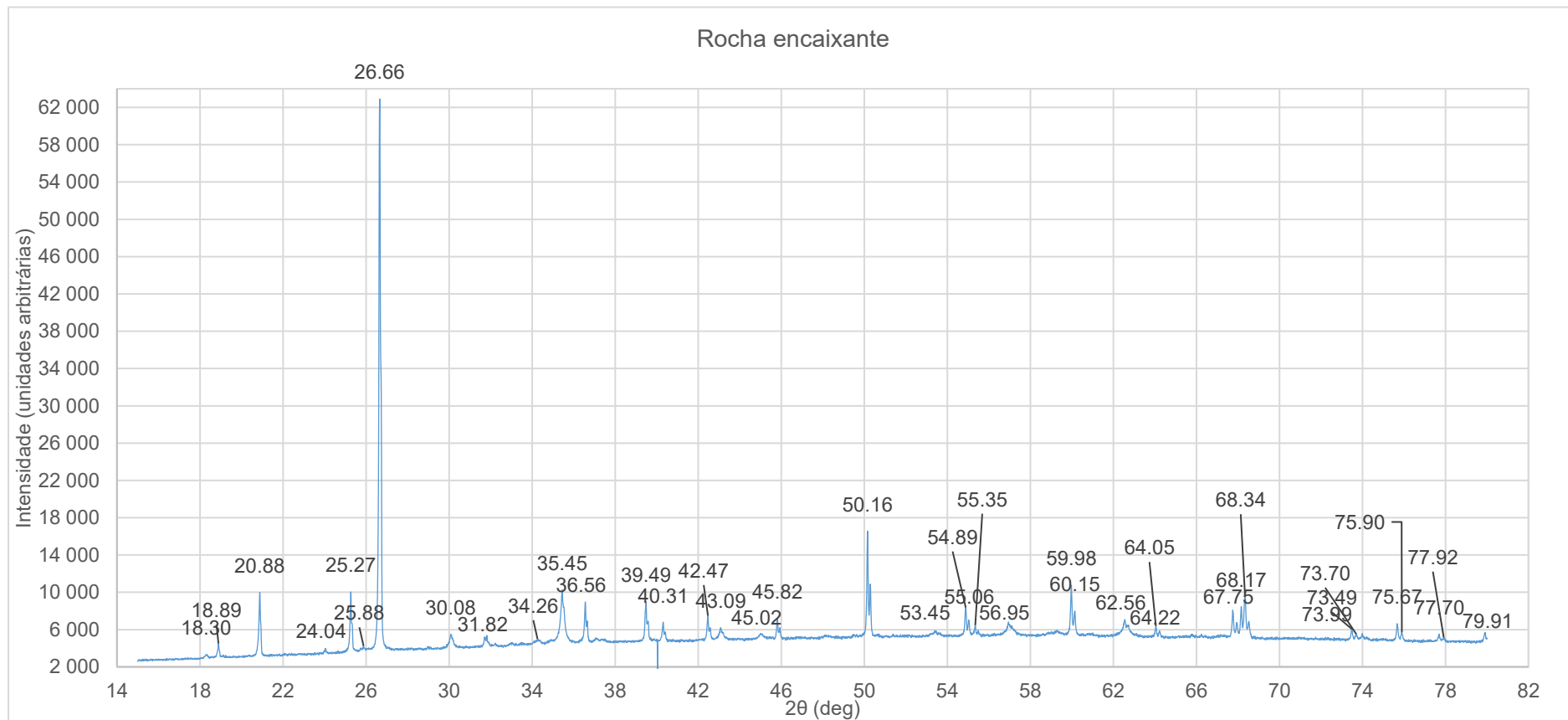


Figura 78 – Difractograma obtido para a amostra de rocha encaixante.

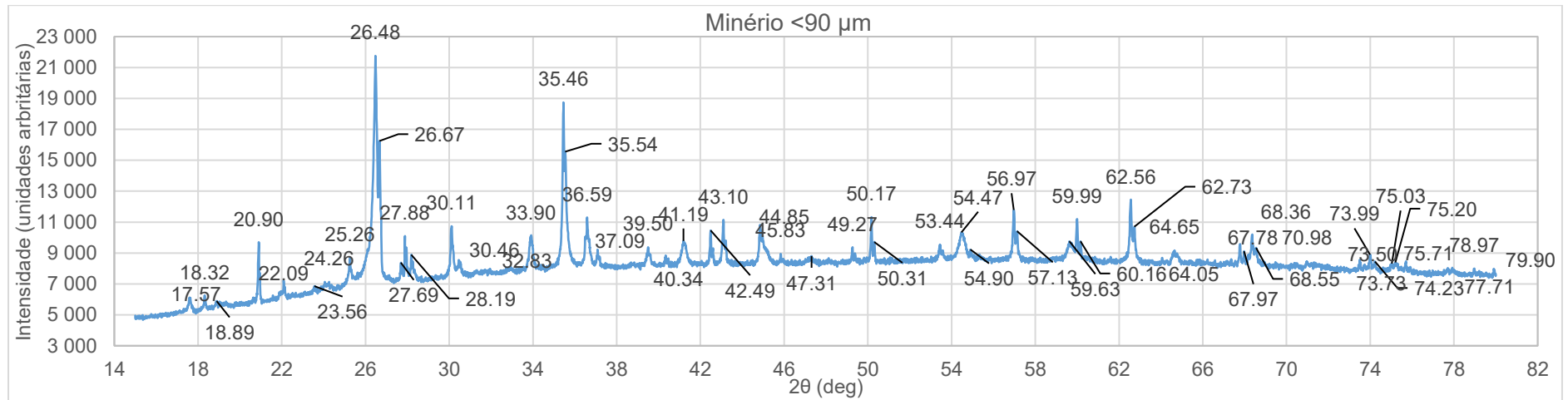


Figura 79 – Difractograma obtido para a fração granulométrica de minério <90 µm.

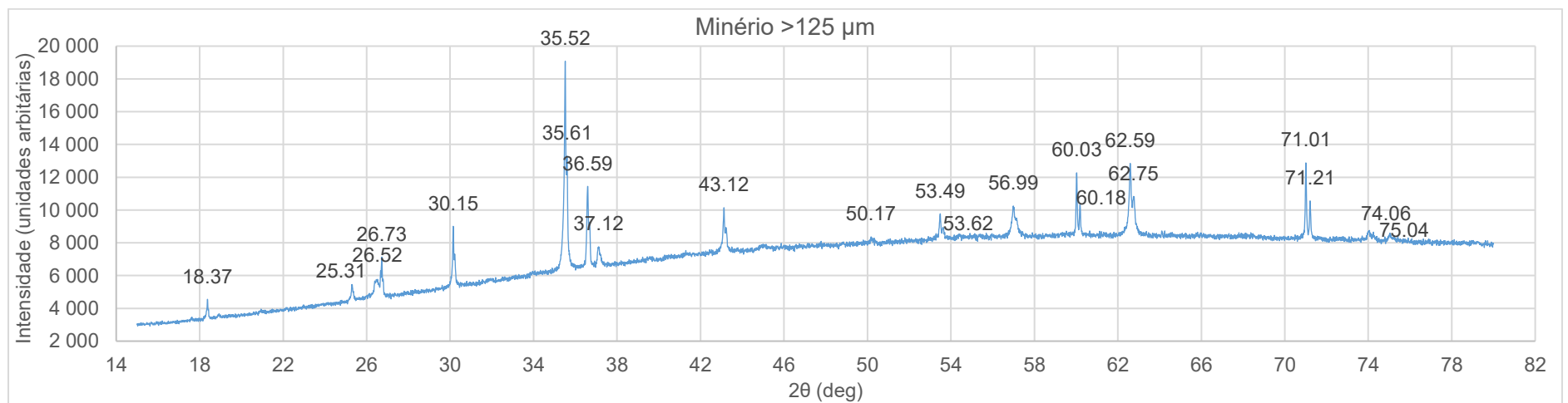


Figura 80 – Difractograma obtido para a fração granulométrica de minério >125 µm.

Anexo 2 – Fluorescência de Raios-X

Tabela 10 – Resultados de XRF para as frações granulométricas >125 µm e <90 µm nos modos “Light Elements” (LE), “Soil to Condition” (S2C) e “Mining” (MM) para os elementos Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca e Ti.

Fração	Modo	Mg	+/-	Al	+/-	Si	+/-	P	+/-	S	+/-	Cl	+/-	K	+/-	Ca	+/-	Ti	+/-
>125	LE	0,000	56,692	1,767	0,101	5,451	0,056	0,055	0,009	0,000	0,008	0,000	0,006	0,554	0,005	0,074	0,002	0,130	0,003
	LE	0,000	46,613	1,611	0,098	4,642	0,052	0,054	0,009	0,000	0,008	0,000	0,006	0,443	0,005	0,000	0,002	0,105	0,002
	MM													0,684	0,029	0,000	0,000	0,143	0,007
	MM													0,476	0,028	0,000	0,000	0,130	0,007
	S2C													0,644	0,012	0,085	0,005	0,199	0,003
	S2C													0,672	0,012	0,081	0,005	0,206	0,003
<90	LE	0,000	0,000	3,926	0,107	10,743	0,072	0,098	0,009	0,000	0,008	0,000	0,006	2,273	0,010	0,099	0,002	0,366	0,004
	LE	0,000	0,000	4,150	0,108	10,920	0,072	0,111	0,009	0,000	0,008	0,000	0,006	2,277	0,010	0,091	0,002	0,356	0,004
	LE	0,000	55,128	4,108	0,109	10,918	0,072	0,079	0,009	0,000	0,008	0,000	0,006	2,327	0,010	0,085	0,002	0,374	0,004
	MM													2,612	0,044	0,119	0,015	0,394	0,010
	MM													2,618	0,044	0,128	0,015	0,380	0,010
	MM													2,603	0,045	0,110	0,016	0,398	0,010
	S2C													2,762	0,021	0,179	0,006	0,474	0,005
	S2C													2,642	0,021	0,162	0,007	0,484	0,005
	S2C													2,663	0,021	0,152	0,006	0,473	0,005

Tabela 11 – Resultados de XRF para as frações granulométricas >125 µm e <90 µm nos modos “Light Elements” (LE), “Soil to Condition” (S2C) e “Mining” (MM) para os elementos V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb e Sr.

Fração	Modo	V	+/-	Cr	+/-	Mn	+/-	Fe	+/-	Co	+/-	Cu	+/-	Zn	+/-	Rb	+/-	Sr	+/-
>125	LE	0,085	0,013	0,000	0,000	0,099	0,007	55,176	0,075	0,052	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,001	0,006	0,001
	LE	0,070	0,012	0,000	0,000	0,088	0,007	56,777	0,074	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,001	0,003	0,001
	MM	0,112	0,007	0,046	0,008	0,115	0,004	51,161	0,036	0,034	0,004	0,000	0,000	0,011	0,001	0,005	0,000	0,004	0,000
	MM	0,110	0,007	0,043	0,007	0,110	0,004	54,263	0,037	0,030	0,005	0,000	0,000	0,008	0,001	0,005	0,000	0,003	0,000
	S2C	0,092	0,005	0,047	0,005	0,118	0,003	51,754	0,038	0,034	0,005	0,000	0,000	0,010	0,001	0,010	0,001	0,003	0,001
	S2C	0,091	0,005	0,050	0,005	0,117	0,003	51,922	0,038	0,043	0,005	0,000	0,000	0,010	0,001	0,011	0,001	0,004	0,001
<90	LE	0,064	0,015	0,000	0,000	0,099	0,008	42,636	0,068	0,031	0,008	0,000	0,000	0,012	0,002	0,015	0,001	0,045	0,001
	LE	0,049	0,014	0,000	0,000	0,101	0,007	42,113	0,067	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,002	0,014	0,001	0,042	0,001
	LE	0,053	0,014	0,000	0,000	0,103	0,007	42,028	0,067	0,035	0,008	0,000	0,000	0,012	0,002	0,016	0,001	0,043	0,001
	MM	0,074	0,008	0,035	0,007	0,117	0,003	38,217	0,032	0,026	0,004	0,003	0,001	0,015	0,001	0,011	0,000	0,034	0,001
	MM	0,075	0,008	0,038	0,008	0,113	0,004	38,273	0,032	0,026	0,004	0,003	0,001	0,015	0,001	0,012	0,000	0,035	0,001
	MM	0,063	0,008	0,038	0,008	0,119	0,004	37,887	0,032	0,026	0,004	0,005	0,001	0,014	0,001	0,012	0,000	0,034	0,001
	S2C	0,067	0,005	0,042	0,005	0,135	0,003	35,492	0,031	0,012	0,004	0,004	0,001	0,015	0,001	0,016	0,001	0,032	0,001
	S2C	0,060	0,005	0,039	0,005	0,129	0,003	35,019	0,030	0,012	0,004	0,005	0,001	0,014	0,001	0,017	0,001	0,032	0,001
	S2C	0,057	0,005	0,039	0,005	0,133	0,002	34,885	0,030	0,012	0,004	0,006	0,001	0,015	0,001	0,017	0,001	0,031	0,001

Tabela 12 – Resultados de XRF para as frações granulométricas >125 µm e <90 µm nos modos “Light Elements” (LE), “Soil to Condition” (S2C) e “Mining” (MM) para os elementos Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba e Pb.

[illegible]

Anexo 3 - Suscetibilidade Magnética

Tabela 13 – Medições de K na amostra com níveis mineralizados intercalados na rocha encaixante e respetivas coordenadas em centímetros. As coordenadas são medidas de cima para baixo e da esquerda para a direita.

ID	K				Coordenadas na amostra	
	Medições			Média	X	Y
1	3,85	4,47	4,47	4,2633	7	21,5
2	26,25	20,4	16,1	20,917	7	20
3	22	14,9	18,5	18,467	9	20
4	56,9	54	59,6	56,833	7	18
5	55,6	45,6	37,4	46,2	9	18
6	75,6	45,7	50,8	57,367	11	18
7	362	329	331	340,67	7	16
8	249	304	308	287	9	16
9	221	334	264	273	11	16
10	269	267	277	271	13	16
11	389	306	206	300,33	15	16
12	631	529	567	575,67	7	14
13	881	892	860	877,67	9	14
14	1047	1030	1094	1057	11	14
15	1342	962	1327	1210,3	13	14
16	1047	1122	1015	1061,3	15	14
17	1176	1068	1301	1181,7	7	12
18	1464	1434	1532	1476,7	9	12
19	1625	1681	1642	1649,3	11	12
20	1730	1728	1734	1730,7	13	12
21	1770	1785	1697	1750,7	15	12
22	1392	1278	1290	1320	17	12
23	1008	861	751	873,33	15	10
24	836	942	771	849,67	17	10
25	80	99,7	111	96,9	7	8
26	94,2	147	169	136,73	9	8
27	81,9	78,2	118	92,7	11	8
28	277	396	377	350	13	8

29	352	407	493	417,33	15	8
30	470	405	491	455,33	16,5	8
31	394	445	399	412,67	17	8
32	426	416	416	419,33	17,5	8
33	263	247	305	271,67	19	8
34	113	120	131	121,33	21	8
35	70,8	139	138	115,93	9	6
36	313	323	368	334,67	11	6
37	356	359	305	340	13	6
38	758	826	414	666	15	6
39	430	545	336	437	17	6
40	323	309	269	300,33	19	6
41	119	152	139	136,67	21	6
42	150	194	148	164	9	4
43	290	342	268	300	11	4
44	971	1131	968	1023,3	13	4
45	1061	938	874	957,67	15	4
46	1016	1157	1021	1064,7	17	4
47	661	499	463	541	19	4
48	259	264	236	253	21	4
49	163	160	167	163,33	23	4
50	1750	1762	1675	1729	11	2,5
51	2000	1998	1963	1987	13	2,5
52	1859	1867	1872	1866	15	2,5
53	1537	1629	1606	1590,7	17	2,5
54	1276	1227	1256	1253	19	2,5
55	800	860	911	857	21	2,5

Anexo 4 – Suscetibilidade Dependente da Frequência

Tabela 14 – 1ª e 2ª medição de χ em baixa e alta frequência.

		1.ª medição								2.ª medição							
		Baixa frequência				Alta frequência				Baixa frequência				Alta frequência			
Amostra	Nome	Ar	χ_{lf}	Ar	χ_{lf} (10^{-8} m ³ /kg)	Ar	χ_{hf}	Ar	χ_{hf} (10^{-8} m ³ /kg)	Ar	χ_{lf}	Ar	χ_{lf} (10^{-8} m ³ /kg)	Ar	χ_{hf}	Ar	χ_{hf} (10^{-8} m ³ /kg)
Marão <90	4	-5	1197,0	0	18660,18	-1	1205,0	0	18753,52	0	1208,0	-4	18823,53	-1	1206,0	-1	18776,86
Marão >125	3	-3	1440,0	-5	22751,80	0	1429,0	-1	22523,34	0	1404,0	5	22082,17	3	1496,0	2	23531,73
Minério	VCM1	0	966,0	-4	15395,63	-2	979,0	-2	15602,39	-4	949,0	-1	15133,20	-2	956,0	0	15220,68
	VCM2	0	1046,0	1	16731,35	-1	1017,0	-1	16291,26	1	1015,0	2	16219,24	-1	1019,0	-1	16323,26
Encaixante	VCE1	-1	128,0	-1	2052,10	-1	132,0	0	2107,77	-1	129,0	-2	2075,96	0	130,0	-1	2075,96
	VCE2	-2	127,0	-1	2056,82	-1	131,0	1	2096,84	-1	131,0	-3	2128,85	1	127,0	0	2024,81

Tabela 15 – 3ª medição de χ em baixa e alta frequência e resultado da análise de χ_{fD} .

		3.ª medição								Resultado		
		Baixa frequência				Alta frequência						
Amostra	Nome	Ar	χ_{lf}	Ar	χ_{lf} (10 ⁻⁸ m³/kg)	Ar	χ_{hf}	Ar	χ_{hf} (10 ⁻⁸ m³/kg)	χ_{lf} médio	χ_{hf} médio	χ_{fD} (%)
Marão <90	4	-4	1258	-1	19609,14	-1	1217,0	-1	18947,98	19030,95	18826,12	1,08
Marão >125	3	5	1408	4	22113,68	2	1494,0	3	23500,22	22315,88	23185,09	-3,90
Minério	VCM1	-1	948	0	15085,49	0	1022,0	-1	16262,43	15204,77	15695,16	-3,23
	VCM2	0	1022	-3	16379,28	-1	1020,0	-1	16339,27	16443,29	16317,93	0,76
Encaixante	VCE1	-3	121	0	1948,70	-1	130,0	-1	2083,91	2025,58	2089,22	-3,14
	VCE2	-3	121	0	1960,78	0	130,0	-1	2088,84	2048,82	2070,16	-1,04