



Universidade de Aveiro
2021

Departamento de
Geociências

Miguel Ângelo
Rios Faria

Geoquímica de Pegmatitos Litíferos, e
Rochas Associadas, da zona de Montalegre



Universidade de Aveiro
2021

Departamento de
Geociências

**Miguel Ângelo
Rios Faria**

**Geoquímica de Pegmatitos Litiníferos, e
Rochas Associadas, da zona de Montalegre**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro, no âmbito do Mestrado em Engenharia Geológica da Universidade de Aveiro, sob orientação científica do Professor Doutor José Francisco Horta Pacheco dos Santos (orientador; professor associado do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro) e do Doutor António José Ferreira da Silva (co-orientador; doutor em Geociências pela Universidade de Aveiro). Trabalho desenvolvido no âmbito de um estágio curricular concedido pela empresa Lusorecursos, com apoio financeiro.

Dedico este trabalho à minha família e namorada pelo apoio.
"If you want to be successful you must respect one rule, never lie to yourself"
In Paulo Coelho

O júri

Presidente

Professora Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha

Professora auxiliar do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

Arguente

Professora Doutora Patrícia Sofia Martins Moita

Professora auxiliar do Departamento de Geociências da Universidade de Évora

Co-orientador

Doutor António José Ferreira da Silva

Doutor em Geociências pela Universidade de Aveiro.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar ao meu orientador, Prof. Dr. José Francisco dos Santos e ao meu co-orientador Dr. António Silva. Ao Prof. Dr. José Francisco dos Santos, agradeço profundamente pela dedicação e compromisso minucioso ao longo de todo o trabalho, por transmitir o seu conhecimento e partilhar a sua experiência para comigo. Ao Dr. António Silva, em primeiro lugar pela oportunidade da realização do estágio curricular em ambiente empresarial, pela co-orientação da dissertação e ainda do seu comprometimento para com a aprendizagem ao longo dos trabalhos.

À empresa Lusorecursos S.A pela oportunidade e atribuição da bolsa de estágio curricular, que permitiu o desenvolvimento do trabalho aqui apresentado.

À unidade de investigação GeoBioTec (projeto UIDB/04035/2020), pelo financiamento das despesas das atividades laboratoriais realizadas na Universidade de Aveiro.

A todas as pessoas do Departamento de Geociências que contribuíram para este trabalho. Nomeadamente, à Maria Manuela Vaz Lage Jorge, responsável pela elaboração das lâminas petrográficas, à Maria Cristina de Estrela Sequeira do laboratório de análises FRX do GeoBiotec, à Sara Ribeiro do Laboratório de Geologia Isotópica da UA, e aos responsáveis pela seção administrativa, João Paulo Julião, Cristina do Céu Silva Andrade Pereira e Paula Cristina Silva Pires da Cruz. Agradeço ainda a todos os professores, colegas e amigos que fiz durante o percurso académico e contribuíram imenso a todos os níveis.

Aos meus amigos e colegas de estágio, Pedro Dipe e Inês de Castro, que para além da amizade, foram muitas vezes um apoio pessoal não só nos trabalhos desenvolvidos, mas também fiéis companheiros que forneceram conselhos pessoais durante a vivência conjunta.

Agradeço também muito à minha família, Pai, Mãe, Irmã e sobrinhos pelo apoio incontestável durante todo o meu percurso académico.

À minha namorada, Isabela Silva, quero agradecer-lhe por todo o apoio ao longo da redação do trabalho, por ter tido a paciência e discernimento do que representava para mim, o fim de mais uma etapa na minha vida.

Obrigado por tudo.

Palavras-chaves

Zona de Galiza-Trás-os-Montes, Montalegre, Granitos, Pegmatitos LCT, Lítio, Geoquímica, Geologia Isotópica.

Resumo

A área de estudo desta dissertação localiza-se no concelho de Montalegre (norte de Portugal) e, geologicamente, situa-se no Domínio Parautóctone Superior da Zona de Galiza-Trás-os-Montes.

Foram estudadas amostras de pegmatitos numa zona de concessão para eventual exploração de lítio, bem como de litologias associadas (metassedimentos e granitos).

Os metassedimentos estudados pertencem à Formação Pelito-Grauváquica (à qual tem sido atribuída idade de deposição do Silúrico Inferior), têm composição pelítica e, no clímax térmico das condições metamórficas, atingiram condições em que se formaram granada e andaluzite. Quanto à sua composição isotópica, os valores calculados para uma idade próxima da formação dos granitos variscos variam entre 0,7227 e 0,7314, no caso da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, e entre -11,4 e -10,7, no que respeita ao ϵNd .

Os granitos instalaram-se em relação com a D3 varisca, incluem sienogranitos e monzogranitos, e todos eles têm características peraluminosas (A/CNK entre 1,21 e 1,28), magnesianas e alcali-cálcicas, revelando claramente serem do tipo S. Os valores iniciais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nestas rochas variam de 0,7164 a 0,7198, e os de ϵNd vão de -5,4 a -8,4, o que está de acordo com a assinatura de tipo S. A ausência de sobreposição com as composições isotópicas dos metassedimentos pode dever-se ou ao pequeno número de amostras de metapelitos analisadas, ou ao facto de a fonte dos magmas graníticos pertencer a outra unidade litoestratigráfica. O esclarecimento desta dúvida requer o prosseguimento de análises isotópicas em rochas desta região.

Os pegmatitos estudados pertencem à família LCT e são essencialmente constituídos por plagioclase (albite), quartzo, petalite, feldspato potássico (ortoclase) e, em menores proporções, moscovite. Acessoriamente, encontram-se biotite, apatite, montebrasite, cassiterite e esfalerite. Os pegmatitos LCT são habitualmente considerados como diferenciados extremos de magmas graníticos peraluminosos, do tipo S, instalados nas últimas etapas de orogenias. Apesar das dificuldades analíticas impostas por valores extremamente baixos das concentrações de Sr, Sm e Nd, verificou-se que: os dados isotópicos Rb-Sr apontam para uma idade de 300 ± 14 Ma (modelo 3 de Ludwig) do corpo pegmatítico que é o objeto principal de prospeção na área de Montalegre; a assinatura isotópica Sr-Nd inicial deste corpo tem valores em torno de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.718$ e de $\epsilon\text{Nd} = -8.4$. Assim, é de supor que o magma granítico parental deste corpo pegmatítico tivesse grande semelhança geoquímica com os granitos amostrados, e que ele se tivesse formado e evoluído durante episódios finais da orogenia varisca.

Keywords

Galicia Trás-os-Montes Zone, Granites, LCT Pegmatites, Lithium, Geochemistry, Isotope Geology

Abstract

The study area of this dissertation is located in the municipality of Montalegre (northern Portugal), and geologically it belongs to the Upper Parautochthonous Domain of the Galicia-Trás-os-Montes Zone.

Samples of pegmatites from a lithium prospect area, as well as samples of spatially related lithologies (metasediments and granites), were studied in the scope of this dissertation.

The studied metasediments belong to the Pelite-Greywacke Formation (which is considered to have a Lower Silurian deposition age), have pelitic compositions and display evidence that, during the thermal maximum of the Variscan metamorphism, blastesis of garnet and andalusite took place. Sr-Nd isotope compositions, calculated to an age compatible with the generation of Variscan granitic magmas, show variations of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from 0.7227 to 0.7314, and of ϵNd from -11.4 to -10.7.

The sampled granites were emplaced in relation with the Variscan D3. They are syenogranites and monzogranites and display peraluminous (A/CNK between 1.21 and 1.28), magnesian and alkali-calcic compositions, revealing that they are S-type granites. Initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and ϵNd values range from 0.7164 to 0.7198, and from -5.4 to -8.4, respectively, which are in agreement with the S-type fingerprint. However, there is no overlap with the isotopic signature of the metasediments, which may be due either to the small number of analysed metasediment samples, or to the occurrence of the anatectic processes in a different lithostratigraphic unit. Additional isotopic analyses in future works will be necessary to solve this uncertainty.

Pegmatite samples are clearly of the LCT family, being formed of plagioclase (albite), quartz, petalite, K-feldspar (orthoclase) and minor amounts of muscovite. Accessory minerals include biotite, apatite, montebrasite, cassiterite and sphalerite. LCT pegmatites are usually considered as extreme differentiates from peraluminous S-type granitic magmas, emplaced during late stages of orogenies. Despite the analytical difficulties resulting from extremely low concentrations of Sr, Sm and Nd, some conclusions based on isotopic information are: Rb-Sr data point to an age of 300 ± 14 Ma (Ludwig's age model 3) to the emplacement of the pegmatite body which is the main target of the exploration campaign in the Montalegre area; the initial Sr-Nd isotopic signature of this body has values around $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.718$ and $\epsilon\text{Nd} = -8.4$. Therefore, the available evidence suggests that this pegmatite had a parental granitic magma with a strong geochemical resemblance to the sampled granites, and that this magma formed and evolved during late stages of the Variscan orogeny.

Índice

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	1
I. INTRODUÇÃO	3
I.1-Objetivo do trabalho	3
I.2-Estrutura da Tese	5
CAPÍTULO II: Enquadramento da área de estudo	7
II. ENQUADRAMENTO DA ÁREA DE ESTUDO	9
II.1-Enquadramento geográfico	9
II.2. Enquadramento geológico	12
II.2.1. Introdução	12
II.2.2. Zona da Galiza Trás-os-Montes	13
CAPÍTULO III: Trabalhos realizados na empresa A	23
III. Trabalhos realizados na empresa A	25
III.1-Introdução	25
III.2-Cartografia da área de estudo	25
III.2.1 Metassedimentos	28
III.2.1.1 Metapelitos e metagrauvaques	29
III.2.1.2 Quartzitos e xistos grafitosos	31
III.2.2 Granitos	32
III.2.3 Pegmatitos	38
CAPÍTULO IV: Lítio	43
IV. LÍTIO	45
IV.1 O elemento lítio, suas ocorrências e produção de lítio em Portugal e no Mundo	45
IV.1.1. Aspectos gerais sobre o lítio, as suas ocorrências e a produção à escala mundial.....	45
IV.1.2. Lítio em Portugal - ocorrências e perspetivas de exploração	50

IV.2. Utilizações industriais do lítio	55
IV.2.1. Baterias	56
IV.2.2. Cerâmica e vidro.....	58
IV.2.3. Outras aplicações	59
IV.3. Classificação e petrogénese de pegmatitos, com destaque para os pegmatitos litíferos.....	60
IV.3.1. Pegmatitos - definição e sistemas de classificação.....	60
IV.3.1.1-Classificação quanto às famílias	60
IV.3.1.2-Classificação quanto às classes e suas subdivisões.....	61
IV.3.1.3-Classificação quanto ao zonamento interno.....	62
IV.3.2. Aspectos gerais da petrogénese de pegmatitos da família LCT.....	64
CAPÍTULO V: Metodologia e amostragem.....	71
V. METODOLOGIA E AMOSTRAGEM.....	73
V.1. Introdução.....	73
V.2. Amostragem.....	74
V.3. Petrografia	76
V.4. Preparação física das amostras	77
V.5. Análises químicas de rocha total (ICP e FRX).....	80
V.6. Análises Isotópicas Rb-Sr e Sm-Nd	81
V.6.1. Decomposição química das amostras.....	82
V.6.2. Cromatografia iónica.....	84
V.6.3. Espectrómetro de Massa de Ionização Térmica (TIMS).....	86
CAPÍTULO VI: Petrografia.....	89
VI. PETROGRAFIA.....	91
VI.1-Introdução.....	91
VI.2-Metassedimentos.....	91
VI.3-Granitos	93
VI.3.1. MF1	94
VI.3.2. MF2	96

VI.3.3. MF3	98
VI.3.4. MF4	100
VI.3.4. MF5	102
VI.4-Pegmatitos.....	105
CAPÍTULO VII: Geoquímica de Rocha Total	117
VII. Geoquímica de Rocha Total	119
VII.1-Introdução.....	119
VII.2-Apresentação e discussão dos dados geoquímicos.....	119
VII.2.1. Elementos maiores	119
VII.2.2. Elementos vestigiais.....	129
VII.3 Algumas considerações gerais sobre a geoquímica das rochas estudadas	143
CAPÍTULO VIII: Geologia Isotópica	145
VIII. GEOLOGIA ISOTÓPICA.....	147
VIII.1-Introdução.....	147
VIII.2-Sistemas isotópicos Rb-Sr e Sm-Nd	147
VIII.2.1. Sistema isotópico Rb-Sr.....	148
VIII.2.2. Sistema isotópico Sm-Nd.....	150
VIII.2.3. Geoquímica isotópica Sr-Nd – aspetos gerais	151
VIII.3-Apresentação e discussão dos dados isotópicos	153
VIII.3.1. Geocronologia	157
VIII.3.2. Geoquímica isotópica	160
CAPÍTULO IX: Trabalhos realizados na empresa B	163
IX. TRABALHOS REALIZADOS NA EMPRESA B	165
IX.1-Introdução.....	165
IX.2-Trabalhos de Cartografia e Amostragem.....	165
IX.3-Modelação Geológica do Jazigo	168
IX.4-Processamento Mineral e Layout de fluxo.....	169
CAPÍTULO X: Discussão e conclusões	171

X. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	173
Referências Bibliográficas	177
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179
ANEXO A	189

Índice de Figuras

Capítulo II – Enquadramento da área de estudo

Figura II-1 - Localização geográfica do concelho de Montalegre enquadrado no território português continental. Sistema de referência: ETRS89/Portugal TM06.	9
Figura II-2 - Representação geográfica do concelho de Montalegre e suas freguesias após a reorganização administrativa de 2013.....	10
Figura II-3 - Mapa altimétrico do concelho de Montalegre onde se destaca a localização da área de estudo maioritariamente inserida dentro dos seus limites.....	12
Figura II-4 - Mapa geológico mostrando a zonação do Maciço Ibérico do orógeno varisco (extraído e modificado de Pérez-Estaún <i>et al.</i> (2004).	13
Figura II-5 - Esboço das unidades alóctones e parautóctones da ZGTM (extraído e adaptado de Ribeiro <i>et al.</i> 1990 e Rodrigues <i>et al.</i> , 2006).....	15
Figura II-6 - Representação gráfica das fases de deformação ocorrentes durante a orogenia varisca; extraído de Ramos (2012), que, por sua vez, adaptou de Dias & Ribeiro (1994), Dória, (1999) e Ribeiro <i>et al.</i> (1999).....	17
Figura II-7 - Distribuição das faixas metamórficas no noroeste do Maciço Ibérico (adaptado de Martinez Catalán <i>et al.</i> , 1998 por Esteves, 2006).....	18

Capítulo III – Trabalhos realizados na empresa A

Figura III-1 - Mapa Geológico do Concelho de Montalegre (extraído e modificado da Carta Geológica de Portugal, 1:1 000 000; Ribeiro & Bento dos Santos, 2010).	26
Figura III-2 - Enquadramento regional da área em estudo e principais unidades litológicas na região de Montalegre. (a) Domínios tectónicos no norte de Portugal. (b) Numeração das cartas geológicas na escala 1:50 000. (c) Extrato da Folha n.º 2 da Carta Geológica de Portugal à escala 1:200 000. O retângulo vermelho em (b) e (c) indica a área de estudo. Adaptação feita por Dipe Martins (2020).	27
Figura III-3 - Contraste entre a rocha encaixante metassedimentar e um filão pegmatítico. Note-se que o contato entre as duas litologias é estritamente retilíneo. Ponto de campo: MIP13- para localização dos pontos de campo, ver anexo A.	28
Figura III-4 - (a) Afloramento de micaxisto/filito pelítico (b) Micaxisto/filito pelítico, com porfiroblastos de andaluzite de grandes dimensões contendo inclusões de granada.	30
Figura III-5 - Metassedimento com andaluzite e granada (MIP5); Afloramento MIP4- para localização dos pontos de campo, ver anexo A.	30

Figura III-6 - Metassedimento com porfiroblastos de andaluzite de levadas dimensões e granada. Indicador cinemático com movimentação direita da concessão.	30
Figura III-7 - Afloramento de quartzitos listrados. (a) afloramento quartzítico de grande dimensão, a servir de escala encontra-se o colega de campo, Pedro Martins; (b) quartzito compacto intercalado com veios de quartzo.....	31
Figura III-8 - Xisto grafitoso referido na Carta Geológica 6-B Chaves.....	31
Figura III-9 - Granitos Norte de Portugal; extraído e adaptado de Azevedo <i>et al.</i> (2013).....	33
Figura III-10 - Mapa com a amostragem realizada dos granitoides; a base cartográfica é a Folha n.º 2 da Carta Geológica de Portugal 1:200 000. Sistema de referência: ETRS89/PT-TM06.....	34
Figura III-11 - Granito MF1; (a) Afloramento do granito de Vila da Ponte (amostra MF1; (b) Veio de quartzo e turmalina de pequena dimensão.	35
Figura III-12 - Afloramento onde se colheu a amostra MF2.	36
Figura III-13 - Pedreira no granito de Montalegre (local de colheita de MF3)...	37
Figura III-14 - Afloramento do granito de Chaves, onde se colheu a amostra MF4.	37
Figura III-15 - Granito MF5.	38
Figura III-16 - Mapa geológico da região estudada (detalhado em Dipe Martins, 2020).	39
Figura III-17 - Na foto da esquerda, encontra-se um pegmatito com granulometria grosseira. Observam-se os seguintes minerais macroscopicamente: quartzo, feldspato e moscovite. A servir de escala encontra-se uma moeda. Na foto da direita encontra-se um aplito-pegmatito. Ponto de campo: MIP23-para localização dos pontos de campo, ver anexo A.	40
Figura III-18 - Ortofotomapa de trabalhos antigos, com representação de corpos pegmatíticos explorados, segundo retrato dos documentos consultados na DGEG referentes aos anos quarenta. Sistema de referência: ETRS89/PT-TM06.	41
Figura III-19 - À esquerda - blocos de rocha desagregados em pilha, formando uma escombreira próxima da depressão principal do Filão Romano. À direita - bloco solto de um pegmatito que se encontra junto de uma antiga escombreira, onde se encontram pilhas de desagregados rochosos. Ponto de campo: MIP74-para localização dos pontos de campo, ver anexo A.....	42
Figura III-20 - Pormenores da rocha aplito-pegmatítica no setor setentrional da área cartografada.	42

Capítulo IV – Lítio

Figura IV-1 - Enquadramento do elemento lítio no conjunto da tabela periódica (extraído e modificado de tabelaperiodica.org).	45
Figura IV-2 - Comparação entre as duas principais ocorrências do elemento lítio na Terra.	47
Figura IV-3 - Fluxo genérico de processo para a produção de compostos de lítio a partir de depósitos evaporíticos ou salmouras.	47
Figura IV-4 - Explorações de lítio, vista área do Salar de Atacama, Chile (extraído de energypost.eu).	48
Figura IV-5 - Mina de Greenbushes (Austrália).	48
Figura IV-6 - Mapa global com a localização aproximada dos principais jazigos de Li em rochas aplito-pegmatítica e salmouras.	49
Figura IV-7 - Comparação da produção mundial de concentrados de minério de Li rochas aplito-pegmatíticas vs. compostos de Li oriundos de salmouras (em %).	50
Figura IV-8 - Fluxo de processo genérico para a concentração de minerais de lítio em pegmatitos LCT e sua transformação química para produção de hidróxido de lítio mono-hidratado.	52
Figura IV-9 - Áreas do Centro-Norte de Portugal Continental com potencial para prospeção e pesquisa de recursos minerais de lítio (extraído de Relatório do Grupo de Trabalho “Lítio”, 2017).	54
Figura IV-10 - Aplicações de lítio na indústria; extraído e modificado de Martin <i>et al.</i> (2017).	55
Figura IV-11 - Princípio de funcionamento de uma bateria de ião lítio (Croy <i>et al.</i> , 2014).	57
Figura IV-12 - Evolução de líquido granítico e posição de <i>solvus</i> pseudobinária, nos casos dos magmas de Zinwald e Ehrenfriedersdorf. Figura extraída de Thomas <i>et al.</i> (2006).	66
Figura IV-13 - Zonalidade regional em grupo de pegmatitos do tipo LCT (extraído de London, 2018). Pegmatite segregations e ceramic indicam pegmatitos desprovidos de minerais raros; no caso de ceramic, tratam-se de pegmatitos cerâmicos, ou seja, de pegmatitos com interesse económico, mas para extração de feldspato e quartzo.	67
Figura IV-14 - Campos da espodumena e petalite em diagrama P-T (adaptado de Černý & Ercit, 2005).	69

Capítulo V – Metodologia e amostragem

Figura V-1 - Síntese dos procedimentos utilizados na preparação física das amostras até à obtenção dos dados	74
Figura V-2 – Localização espacial das amostras colhidas em estudo. A base cartográfica é a Folha n.º 2 da Carta Geológica de Portugal 1:200 000. Sistema de referência: ETRS89/PT-TM06.....	76
Figura V-3 - Procedimento de polimento para obtenção da espessura pretendida nas lâminas delgadas.	77
Figura V-4 - Recuperação testemunho/carote das sondagens <i>Diamond drilling</i> , pertencente à empresa.	78
Figura V-5 - Fragmentador de maxilas de movimento composto utilizado no processo.	79
Figura V-6 - Moinho de anéis de ágata utilizado para pulverização das amostras para obtenção da granulometria inferior a 200 mesh.	80
Figura V-7 - Bombas de digestão ácida " <i>Parr</i> " de alta pressão (A) e exemplo de digestão ácida de amostra pegmatítica.	83
Figura V-8 - Colunas primárias com resina Biorad de granulometria 200 - 400 µm, para separação de Sr e TR.	85
Figura V-9 - Exemplar de uma folha de trabalho utilizada segundo o protocolo na execução laboratorial para recolha de Nd das colunas secundárias.	86

Capítulo VI – Petrografia

Figura VI-1 - Texturas lepidoporfioblástica (A) e granolepidoblástica (B) na amostra AS15. Andaluzite (And); Biotite (Bt); Moscovite (Ms); Quartzo (Qz). Nicóis cruzados.	92
Figura VI-2 - Textura lepidoporfioblástica na amostra AS17. Granada (Grt) - não se observa a sua presença física, mas sim o vazio deixado após extração promovida pela confeção da lâmina; Biotite (Bt); Moscovite (Ms); Plagioclase (Pl). Esquerda – nicóis paralelos; Direita – nicóis cruzados.....	92
Figura VI-3 - Textura granolepidoblástica nas amostras AS16 (A) e RP84 (B). Biotite (Bt); Moscovite (Ms). Nicóis paralelos.	92
Figura VI-4 - Grão de plagioclase (Pl) parcialmente substituído por moscovite cripto e microcristalina (Ms) e circundado por biotite (Bt) e quartzo (Qz). Esquerda – nicóis paralelos; Direita – nicóis cruzados.....	94

Figura VI-5 - Pormenor de textura granítica composta por plagioclase (Pl), feldspato potássico (Kfs), biotite (Bt), moscovite (Ms) e quartzo (Qz). Nicóis cruzados.	95
Figura VI-6 - Pormenor de um cristal de biotite (Bt) com cloritização incipiente (Chl) adjacente a um cristal de plagioclase (Pl) que se encontra parcialmente substituído por moscovite/sericite (Ms). Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.	95
Figura VI-7 - Microfotografia de um destacado grão de moscovite primária na amostra MF1. Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.	96
Figura VI-8 - Aspeto de pormenor de um cristal de plagioclase (Pl) com inclusões microcristalinas de moscovite (Ms) em contacto com quartzo (Qz). Nicóis cruzados. .	97
Figura VI-9 - Pormenor de agregados cristalinos de quartzo (Qz) com fraturação moderada. Nicóis cruzados.	97
Figura VI-10 - Textura de alteração evidenciando moscovite (Ms) secundária microcristalina em substituição de feldspato potássico (Kfs). Plagioclase (Pl); Quartzo (Qz). Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.	98
Figura VI-11 - Grãos de moscovite (Ms) e biotite (Bt) adjacentes a plagioclase (Pl) na matriz da amostra MF2. Quartzo (Qz). Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.	98
Figura VI-12 - Grão de feldspato potássico micropertítico com inclusões de plagioclase (Pl), biotite cloritizada (Bt + Chl) e quartzo (Qz). Nicóis cruzados.	99
Figura VI-13 - Grãos de feldspato potássico (Kfs) e plagioclase (Pl) com inclusões de moscovite secundária (Ms) e com cristais de apatite (Ap) adjacentes ao contacto intergranular. Esquerda – nicóis paralelos; Direita – nicóis cruzados.	99
Figura VI-14 - Microfotografia de grãos aciculares de apatite. Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.	100
Figura VI-15 - Pormenor de um cristal de feldspato potássico (Kfs) evidenciando sinais de deformação e com inclusões de moscovite (Ms) e biotite + clorite (Bt + Chl). Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.	101
Figura VI-16 - Exemplo de um grão de biotite (Bt) subédrico disperso na matriz e com abundância de halos pleocroicos associados à presença de zircão (Zrn). Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.	101
Figura VI-17 - Grão de biotite (Bt) subédrico parcialmente alterado por clorite (Chl). Nicóis paralelos.	102
Figura VI-18 - Feldspato potássico (Kfs) com inclusões de moscovite (Ms), plagioclase (Pl) e quartzo (Qz) microcristalino. Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.	103

Figura VI-19 - Microfotografia de um cristal de biotite (Bt) levemente cloritizado (Chl) ostentando um elevado número de halos pleocroicos resultantes de inclusões de zircão (Zrn). Moscovite (Ms); Quartzo (Qz). Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.	103
Figura VI-20 - Fotografia de testemunho de sondagem de onde foi retirada a amostra RP117. Macroscopicamente identifica-se albite (Ab), feldspato potássico (Kfs) e quartzo (Qz).....	106
Figura VI-21 - Microfotografias mostrando a textura alotriomórfica inequigranular nas amostras RP119B (A) e RP124A (B). Plagioclase (Pl); Quartzo (Qz); Moscovite (Ms). Nicóis cruzados.	106
Figura VI-22 - Fotografia de testemunho de sondagem de onde foi retirada a amostra RP74; Petalite (Ptl); Albite (Ab); Quartzo (Qz); Moscovite (Ms).	107
Figura VI-23 - Microfotografias de feldspato potássico (Kfs) afetado por processos de caulinição e/ou sericitização nas amostras RP57A (A) e RP98B (B). Nicóis paralelos.	107
Figura VI-24 - Microfotografias de feldspato potássico (Kfs) e plagioclase (Pl) exibindo texturas gráficas, respetivamente nas amostras RP58A (A) e RP104A (B). Nicóis cruzados.	108
Figura VI-25 - Detalhe de uma textura gráfica na amostra RP58B. Plagioclase (Pl); Quartzo (Qz). Nicóis cruzados.....	108
Figura VI-26 - Pormenor de mica branca micro e criptocristalina (Ms) em plagioclases (Pl) na amostra RP76A. Nicóis cruzados.....	108
Figura VI-27 - Fotos de lâminas delgadas com texturas mirmequíticas. Amostras RP58B (A) e RP89B (B). Nicóis cruzados.....	109
Figura VI-28 - Pormenor de textura mirmequítica em plagioclase (Pl) assinalada com um círculo vermelho na amostra RP52A (A e B). Fotografia B foi alvo de ampliação digital. Nicóis cruzados.	109
Figura VI-29 - Pormenores de feldspato potássico (Kfs) com cristais de moscovite (Ms) e quartzo (Qz) na amostra RP98A. Nicóis cruzados.	110
Figura VI-30 - Grãos de plagioclase (Pl) com maclas polissintéticas deformadas nas amostras RP52B (A) e RP58B (B). Nicóis cruzados.....	110
Figura VI-31 - Pormenores de plagioclase (Pl) albítica adjacente a petalite (Ptl) e quartzo (Qz). Esquerda – RP52A; Direita – RP52C. Nicóis cruzados.	111
Figura VI-32 - Agregados de petalite (Ptl) em associação com albite (Pl) e moscovite (Ms) em lâminas representativas das amostras RP52B (A) e RP113A (B). Nicóis cruzados.	111

Figura VI-33 - Faixa deformada de quartzo (Qz) microcristalino envolvida por agregados albiticos (Pl) na amostra RP89B. Nicóis cruzados.....	112
Figura VI-34 - “Kink bands” num cristal de moscovite presente na amostra RP89A. Nicóis cruzados.	112
Figura VI-35 - Petalite (Ptl) em contato com biotite (Bt) na lâmina representativa da amostra RP74. Nicóis cruzados.	113
Figura VI-36 - Cristal de montebrasite (Mbr) em contacto com plagioclase (Pl), quartzo (Qz) e moscovite (Ms). Nicóis cruzados.	113
Figura VI-37 - Grãos de cassiterite (Cst) dispersos na matriz quartzo-feldspática (Pl+Kfs+Qz+Ptl) na amostra RP58A. Esquerda – nicóis paralelos; Direita – nicóis cruzados.	114
Figura VI-38 - Pormenor de cristal de cassiterite (Cst) disperso na matriz quartzo-feldspática (Pl+Kfs+Qz) da amostra RP119B. Moscovite (Ms). Esquerda – nicóis paralelos; Direita – nicóis cruzados.....	114
Figura VI-39 - Microfotografia de um pequeno grão de esfalerite (Sp) na amostra RP113A. Esquerda – nicóis paralelos; Direita – nicóis cruzados.	115
Figura VI-40 - Grãos de petalite (Ptl) envolvidos por micro- e criptocristais que se presumem ser de eucryptite (Ecr) na amostra RP58B. Nicóis cruzados.	115
Figura VI-41 - Cristal euédrico de apatite (Ap) adjacente a feldspato potássico (Kfs) na amostra RP104A. Nicóis cruzados.	116

Capítulo VII – Geoquímica de Rocha Total

Figura VII-1 - Projeção das amostras metapelíticas no diagrama $\log (Fe_2O_3/K_2O)$ vs. $\log (SiO_2/Al_2O_3)$ proposto por Herron (1988).....	121
Figura VII-2 - Projeção das rochas metapelíticas no diagrama Al/3-K vs. Al/3-Na (La Roche, 1968)	122
Figura VII-3 - Projeção dos granitos no diagrama $R1 = 4Si - 11(Na+K) - 2(Fe + Ti)$ vs. $R2 = 6Ca + 2Mg + Al$ (La Roche <i>et al.</i> , 1980). ne s - sienitos nefelínicos; s - sienitos; sq - sienitos quártzicos; sd - sienodioritos; sgab - sienogabros; alk gab - gabros alcalinos; ol gab - gabros olivínicos; gabno - gabronoritos; gab - gabros; d - dioritos; mzd - monzodioritos; mz - monzonitos; to - tonalitos; gd - granodioritos; mzq - monzonitos quártzicos; mzg - monzogranitos; sg - sienogranitos; alk gr - granitos com feldspato alcalino.	123
Figura VII-4 - Projeção das amostras graníticas no diagrama A-B de Debon & Le Fort (1983, 1988). Mu - moscovite; Bi - biotite; Hb - hornblenda; Opx - ortopiroxena; Cpx - clinopiroxena; Ol - olivina.	124

Figura VII-5 - Projeção das amostras de granitos e pegmatitos no diagrama A/CNK vs. A/NK de Shand (1943).....	125
Figura VII-6 - Projeção das amostras de granitos no diagrama $FeO^*/(FeO^*+MgO)$ vs. SiO_2 , em que $FeO^*=FeO + 0,9Fe_2O_3$. O limite entre campos corresponde à alteração feita por Frost & Frost (2008), em relação ao diagrama de Frost <i>et al.</i> (2001).	126
Figura VII-7 - Projeção das amostras de granitos no diagrama MALI vs. SiO_2 , no qual o parâmetro MALI corresponde a Na_2O+K_2O-CaO . Os limites dos campos são os definidos por Frost <i>et al.</i> (2001).	127
Figura VII-8 - Projeção de amostras de granitos no diagrama A/CNK (razão molar $Al_2O_3/(CaO+NaO+K_2O)$) vs. P_2O_5 . Os três campos discriminantes foram modificados por Roda-Robles <i>et al.</i> (2018), a partir de Villaseca <i>et al.</i> (2008).	128
Figura VII-9 - Diagramas de variação química de elementos do grupo LILE para as rochas graníticas e pegmatíticas.....	134
Figura VII-10 - Diagramas de variação química de elementos do grupo HFSE para as rochas graníticas e pegmatíticas.....	136
Figura VII-11 - Projeção das rochas graníticas no diagrama Nb vs. Y de Pearce <i>et al.</i> (1984). VAG + Syn COLG – granitos de arcos vulcânicos e colisionais; ORG – granitos de cristas oceânicas; WPG – granitos intra-placa.....	137
Figura VII-12 - Projeção das rochas graníticas no diagrama Ta vs. Yb de Pearce <i>et al.</i> (1984). VAG - granitos de arcos vulcânicos; Syn COLG – granitos sin-colisionais; ORG – granitos de cristas oceânicas; WPG – granitos intra-placa.....	138
Figura VII-13 - Perfis de concentrações de elementos das terras-raras normalizadas para o manto primordial, usando os valores de Sun & McDonough (1989).	142

Capítulo VIII – Geologia isotópica

Figura VIII-1 - Evolução do sistema Rb-Sr em rochas/minerais co-genéticos, a partir de um magma isotopicamente homogêneo. A idade de cristalização é dada pela inclinação da reta (adaptado de Faure, 1986).....	149
Figura VIII-2 - Representação esquemática da localização de diferentes reservatórios importantes no diagrama de correlação isotópica Nd-Sr. Figura inspirada em várias fontes (e.g.: Rollinson, 1998; Faure & Mensing, 2005; Dickin, 2018).	153
Figura VIII-3 - Projeção das razões no diagrama $^{87}Rb/^{86}Sr$ vs. $^{87}Sr/^{86}Sr$. Nota: A razão $^{87}Rb/^{86}Sr$ apresenta-se em escala logarítmica de base 10.	155

Figura VIII-4 - Projeção das razões no diagrama $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$. Nota: A razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ apresenta-se em escala aritmética.....	157
Figura VIII-5 - Projeção das amostras de rochas graníticas no diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$. Foi utilizado o modelo 3 de Ludwig (2008), com a constante de decaimento de ^{87}Rb apresentada por Villa <i>et al.</i> (2015).	158
Figura VIII-6 - Projeção das amostras de rochas pegmatíticas no diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$. Foi utilizado o modelo 3 de Ludwig (2008), com a constante de decaimento de ^{87}Rb apresentada por Villa <i>et al.</i> (2015).	159
Figura VIII-7 - Diagrama de correlação isotópica Sr-Nd. Sobre o ponto representativo dos pegmatitos, ver o texto.....	162

Capítulo IX – Trabalhos realizados na empresa B

Figura IX-1 - Mapa de reconhecimento geológico detalhado	166
Figura IX-2 - Perfil de amostragem da escombreira distribuído por oito diferentes níveis.	167
Figura IX-3 - Delimitação da área de escombreira com o GPS Trimble R2 GNSS Receiver	168
Figura IX-4 - A-Representação gráfica de sondagens com discos percentuais de óxido de lítio (Li_2O); B-Legenda definida para representação das sondagens e respetivas análises de óxido de lítio (Li_2O).....	169

Índice de tabelas

Capítulo III – Trabalhos realizados na empresa A

Tabela III.1 - Dados relativos aos granitos estudados com base na informação da Folha n.º 2 da Carta Geológica de Portugal 1:200 000 (Pereira *et al.*, 2006). 34

Capítulo IV – Lítio

Tabela IV.1 - Características gerais de minerais de lítio. Amblygonite, eucryptite, lepidolite, petalite, espodumena e zinvaldite ocorrem em pegmatitos, enquanto que a hectorite é um mineral argiloso e a jadarite é um mineral descoberto numa sequência vulcano-sedimentar. Extraído e adaptado de Harben & Kuzvart (1996); Roskill, (2002).
..... 46

Tabela IV.2 - Classificação de pegmatitos por classes definido por Černý & Ercit (2005), a que se acrescentou uma coluna estabelecendo a relação com as famílias. (REE – Elementos de Terras Raras; HREE – Elementos de Terras Raras Pesadas; LREE – Elementos de Terras Raras Leves; U – Urânio; B – Boro; Be – Berílio; Li – Lítio).
..... 62

Capítulo VI – Petrografia

Tabela VI.1 – Quadro síntese da análise petrográfica dos granitoides em estudo.
..... 104

Capítulo VII – Geoquímica de Rocha Total

Tabela VII.1 - Concentração dos óxidos de elementos maiores nas 25 amostras analisadas por ICP e FRX. 120

Tabela VII.2 - Concentração de elementos vestigiais (ppm) nas 25 amostras analisadas. 130

Tabela VII.3 - Concentração de elementos vestigiais (ppm) nas 25 amostras analisadas (Continuação). 131

Tabela VII.4 - Concentração de elementos de terras-raras (ppm) nas 25 amostras analisadas 132

Capítulo VIII – Geologia isotópica

Tabela VIII.1 - Valores das razões isotópicas, e respetivos erros, obtidos para o sistema Rb/Sr. 154

Tabela VIII.2 - Valores das razões isotópicas, e respetivos erros. Nota: Análise da amostra RP119 omissa por inviabilidade analítica. 156

Tabela VIII.3 - Tabela de razões isotópicas e valores de ϵ calculados para idades variscas, assumindo que os resultados das errócronas referidas acima estão próximos das verdadeiras idades. Foram usadas, para os cálculos, as constantes de decaimento de ^{87}Rb e de ^{147}Sm segundo Villa *et al.* (2015) e Steiger & Jager (1977), respetivamente. Para o valor central da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial dos pegmatitos, usou-se o resultado obtido no cálculo geocronológico (ver Fig. VIII.6). Para o valor central da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ inicial dos pegmatitos, calculou-se a média dos valores das cinco amostras para uma idade de 300 Ma. Acerca das grandes dispersões de valores nos pegmatitos, ver o texto. *n.a- não analisada 161

Índice de equações

Capítulo VIII – Geologia Isotópica

Equação VIII.1 – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i + ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1)$	148
Equação VIII.2 – $t = \frac{1}{\lambda} \ln m + 1$	149
Equação VIII.3 – $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i + ^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} (e^{\lambda t} - 1)$	150
Equação VIII.4 – $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{CHUR}) = \frac{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{amostra}} - ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}}}{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}}} \times 104$	152

Abreviaturas

CAI - Complexo Alóctone Inferior

CAS - Complexo Alóctone Superior

CMP - Complexo de Mantos Parautóctones

CO - Complexo Ofiolítico

DPI - Domínio Parautóctone Inferior

DPS - Domínio Parautóctone Superior

ETR – Elementos das terras raras

FRX - Fluorescência de Raios X

ICP-MS - *Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry*

ICP-OES - *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry~*

INE – Instituto Nacional de Estatística

LCT - Lítio-Césio-Tântalo

LGI-UA – Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro

NIBAS – *Neoproterozoic Iberian Average Shale*

NYT - Nióbio-Ítrio-Flúor

REE- *Rare earth elements*

TR - Terras Raras

ZAOL - Zona Astúrico-Occidental-Leonesa

ZCI - Zona Centro Ibérica

ZC - Zona Cantábrica

ZGC - Zona Galaico-Castelhana

ZGTM - Zona da Galiza Trás-os-Montes

ZLOA - Zona Lusitana Oriental-Alcudiana

ZOM – Zona de Ossa Morena

ZSP – Zona Sul Portuguesa

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

I. INTRODUÇÃO

I.1-Objetivo do trabalho

A presente dissertação denomina-se de Geoquímica de Pegmatitos Litíferos, e Rochas Associadas, da zona de Montalegre, onde foram desenvolvidos estudos petrográficos, geoquímicos e isotópicos de rochas metassedimentares, graníticas e pegmatíticas, no âmbito de um estágio curricular na empresa Lusorecursos. O estágio curricular foi precedido de um acordo com um protocolo estabelecido entre a empresa e a Universidade de Aveiro que resulta na incorporação e participação de alunos do departamento de Geociências para a elaboração de dissertações académicas, projetos, estágios e outros.

A Lusorecursos S.A., com sede em Real, concelho e distrito de Braga, dedica-se a atividades de prospeção e exploração de recursos geológicos, designadamente minérios, minerais industriais e recursos geotérmicos, atividades termais, atividades de investigação e desenvolvimento no domínio da prospeção e exploração de recursos geológicos, comércio de materiais geológicos.

A Lusorecursos, S.A., apresentou um pedido para atribuição da concessão de exploração da referida área, tendo então sido expressamente declarada a intenção de criar uma sociedade para a futura exploração de “Sepeda”, conforme prevê a legislação mineira (concretamente o artigo 16º do D.L. nº 88/90, de 16.03). A constituição de uma sociedade, propositadamente dedicada à exploração da concessão, visa permitir uma gestão única e exclusiva do negócio em questão. Neste sentido, foi constituída em 28 de fevereiro de 2019 a sociedade Lusorecursos Portugal Lithium, S.A., com sede em Montalegre, distrito de Vila Real, tendo por objeto social o desenvolvimento de atividades de exploração de depósitos minerais; atividades de extração, beneficiação e concentração de minérios.

A 28 de março de 2019 a Lusorecursos Portugal Lithium, S.A., celebrou com o Estado Português o contrato de concessão de exploração de depósitos minerais de lítio e minerais associados, a que corresponde o N.º de cadastro C-152 e a denominação de “Romano”, localizado nas freguesias de Morgade e Sarraquinhos, concelho de Montalegre, distrito de Vila Real, a que corresponde uma área de 825,4 hectares. Esta

área é correspondente à mesma concessão, mas em duas áreas distintas, denominadas de Concessão A e B. Com o desenvolvimento dos trabalhos de dissertação em âmbito de estágio curricular, a empresa visou a incorporação de alunos de mestrado em ambiente profissional e também o desenvolvimento de trabalhos científicos relativos à área concessionada que permitiram um melhor conhecimento geológico em diferentes temas abordados (cartografia, caracterização litológica-estrutural, petrografia, geoquímica, geologia isotópica e identificação/caracterização de depósitos de escombreira existentes).

As amostras utilizadas para o estudo nesta dissertação têm diferentes proveniências, sendo que os cinco granitos e um pegmatito foram colhidos durante as campanhas de campo, enquanto que, as restantes amostras foram obtidas através de sondagens outrora realizadas na empresa, resultando no estudo de 15 amostras de pegmatitos de três furos diferentes, com profundidades distintas e ainda quatro amostras de metassedimentos. Foram realizadas preparações das amostras para as diferentes técnicas de investigação, onde foi procedido a confecção de lâminas delgadas, cominuição da rocha para efetuar a análise química de rocha total e ainda um trabalho de laboratório efetuado na Universidade de Aveiro para Geologia Isotópica. Os trabalhos pretendem correlacionar e estabelecer uma hipótese petrogénica e datar todas as litologias para aferir uma possível proveniência dos pegmatitos que afloram na concessão da Lusorecursos.

Durante o estágio ocorrido a cargo da Lusorecursos, durante seis meses, foram realizados alguns trabalhos na concessão que possui dois blocos como anteriormente referido, A e B, do qual se realizou trabalho de campo, mais á frente pormenorizados nos capítulos III e IX da dissertação, que acompanham o funcionamento e desenvolvimento dos trabalhos efetuados na empresa. Alguns desses trabalhos foram: cartografia geológica, levantamentos topográficos de áreas de interesse, entre outros. Os trabalhos na empresa e apresentados na dissertação, tiveram sempre o acompanhamento do Doutor António Silva, responsável pelas operações técnicas na empresa durante o estágio curricular e teve a orientação científica do Professor Doutor José Francisco Horta Pacheco dos Santos. A dissertação segue o novo acordo ortográfico na sua escrita.

I.2-Estrutura da Tese

Após a apresentação acima realizada, a dissertação apresenta mais nove capítulos, perfazendo um total de dez capítulos, mais as referências bibliográficas e o anexo. Enunciam-se os principais objetivos da tese por capítulo, resumindo os trabalhos desenvolvidos em cada capítulo.

Capítulo II- Enquadramento geográfico e geológico da área de estudo

Neste capítulo é feito um enquadramento geológico geral da área em investigação com base na bibliografia existente e apresentam-se as suas principais características tectônicas, metamórficas e magmáticas.

Capítulo III- Trabalhos realizados na empresa - A

Neste capítulo, resultante dos trabalhos de campo, estão inclusas as descrições de campo dos diferentes litótipos que afloram na área em estudo, auxiliadas com fotografias e acompanhado com mapas elaborados durante a pesquisa e investigação.

Capítulo IV- Lítio

No capítulo IV realiza-se uma introdução à temática do lítio, apresentando uma abordagem à ocorrência deste elemento na crosta, mais precisamente nas rochas aplito-pegmatíticas na generalidade, assim como da sua utilização industrial e prováveis mercados. Ainda é realizada uma abordagem dos processos metalogénicos deste tipo de ocorrência mineral nas rochas pegmatíticas.

Capítulo V- Metodologia e Amostragem

O Capítulo V apresenta a descrição das diferentes técnicas e procedimentos analíticos usados na preparação de amostras e na obtenção de dados químicos e isotópicos.

Capítulo VI- Petrografia

No capítulo VI identificam-se os dados da análise petrográfica das amostras colhidas, a descrição petrológica é acompanhada e documentada por fotografias de microscópio.

Capítulo VII- Geoquímica de Rocha Total

Neste capítulo, apresentam-se as composições em elementos maiores, traço e terras raras (TR) obtidas em amostras de rocha total de cada um dos litótipos estudados e interpretam-se os resultados com base em diagramas de classificação e variação química.

Capítulo VIII- Geologia Isotópica

Este capítulo apresentam-se as idades Rb/Sr obtidas nas rochas pegmatíticas e nos litótopos anexos a estes. Discute-se a possível proveniência das rochas pegmatíticas, com base nos dados de geoquímica isotópica Sm-Nd.

Capítulo IX- Trabalhos realizados na empresa B

No capítulo IX realçam-se os trabalhos realizados no âmbito empresarial na empresa Lusorecursos S.A. (de outubro de 2018 até março de 2019), que concedeu o estágio curricular. Os trabalhos realizados apresentados neste capítulo vão além dos que são retratados como trabalho incidido na dissertação.

Capítulo X- Discussão e conclusões

Neste capítulo enunciam-se as principais discussões sintetizadas e conclusões da dissertação retiradas ao longo deste trabalho.

Referências Bibliográficas

Anexos

CAPÍTULO II: Enquadramento da área de estudo

II. ENQUADRAMENTO DA ÁREA DE ESTUDO

II.1-Enquadramento geográfico

A área de estudo localiza-se no setor Norte de Portugal, na região de Trás-os-Montes, no extremo noroeste do distrito de Vila Real, mais precisamente no concelho de Montalegre (Fig. II.1).

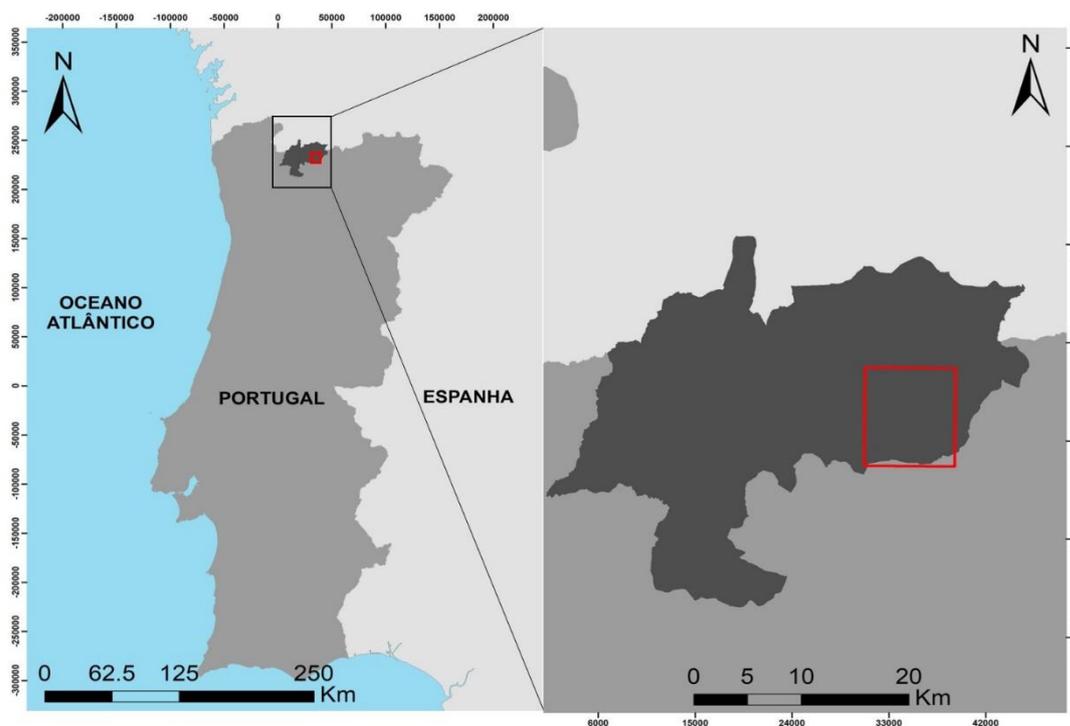


Figura II-1 - Localização geográfica do concelho de Montalegre enquadrado no território português continental. Sistema de referência: ETRS89/Portugal TM06.

O concelho encontra-se dividido em vinte e cinco freguesias: Cabril, Cambezes do Rio; Donões e Mourilhe, Cervos, Chã, Covêlo do Gerês, Ferral, Gralhas, Meixedo e Padornelos, Montalegre e Padroso (sede do concelho), Morgade, Negrões, Outeiro, Paradela; Contim e Fiães, Pitões das Júnias, Reigoso, Salto, Santo André, Sarraquinhos, Sezelhe e Covelães, Solveira, Tourém, Venda Nova e Pondras, Viade de Baixo e Fervidelas, Vila da Ponte e Vilar de Perdizes e Meixide.

O município é limitado a norte por território espanhol (Comunidade Autónoma da Galiza), mais concretamente pelos municípios de Lobios, Muíños, Baltar, Cualedro e

Oímbra, a este por Chaves, ao sul por Boticas e Cabeceiras de Basto e a oeste por Terras do Bouro (Fig. II.2). A área de concessão situa-se no concelho de Montalegre, mais propriamente nas freguesias de Morgade e Sarraquinhos.

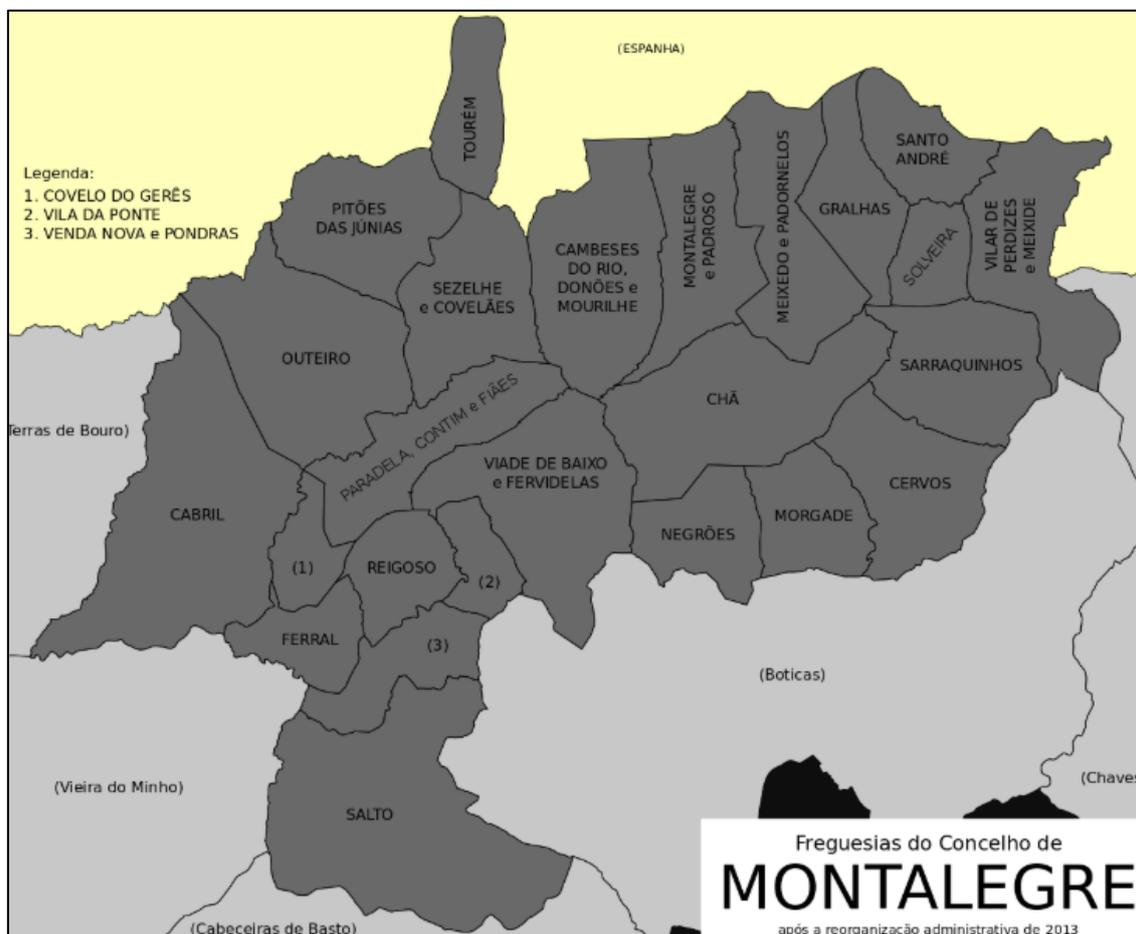


Figura II-2 - Representação geográfica do concelho de Montalegre e suas freguesias após a reorganização administrativa de 2013.

O território do concelho de Montalegre tem uma área de 805,46 km², no qual habitam, segundo o último recenseamento realizado em 2011 pelo Instituto Nacional de Estatística – INE, cerca de 10 387 habitantes. Verificou-se um decréscimo muito forte da população residente ao longo dos censos realizados pelo INE nas últimas décadas. Nos censos anteriores, efetuados em 2001, segundo o INE, o concelho de Montalegre contava com 12 762 habitantes. Ainda segundo os últimos dados do INE, em 2018 a região do concelho de Montalegre contava com 9 090 habitantes, com um decréscimo de 1 297 habitantes desde o último censo efetuado.

A região ocupada pelo Planalto Barrosão, também denominada como Terras do Barroso, compreende os concelhos de Boticas e de Montalegre. Os trabalhos efetuados

no âmbito da presente tese incidiram no setor setentrional do Barroso (Alto Barroso) que regista relevos tipicamente montanhosos.

A região natural do Barroso é essencialmente uma zona de montanha de elevada altitude. Limitada a oeste pela serra do Gerês, com 1 434 m de altitude máxima, sendo esta uma das três mais altas de Portugal, estendendo-se por 30 km desde Espanha até ao Cávado e à província do Minho; a nordeste pela serra do Larouco, com 1 525 m de altitude, com cerca de 10 km de extensão, marcada pelos miradouros com vistas panorâmicas sobre Portugal e Espanha; a sudoeste pela serra da Cabreira, que atinge os 1 262 m e é uma das serras mais extensas do norte de Portugal; a sul pela serra das Alturas, também conhecida por serra do Barroso, com 1 279 m de altitude e uma extensão de 8 km; por fim, a menor das cinco principais serras da região barrosã, a serra do Leiranco, com uma altitude de 1 156 m, que divide as bacias hidrográficas dos rios Beça e Terva.

O Barroso é uma região abundante em nascentes de água, dividindo-se pelas duas bacias hidrográficas do Cávado e do Tâmega. O rio Cávado é o grande rio do Planalto Barrosão, este nasce na serra do Larouco, passa na vila de Montalegre, atravessa o distrito de Braga em direção ao oceano Atlântico até Esposende, percorrendo uma extensão de 118 km. Ao rio Cávado acrescentam-se o rio Rabagão, o segundo rio do Barroso, o rio Beça e o rio Terva. Os principais rios presentes no território marcam de forma incontestável a orografia do Barroso, criando uma alternância de elevações e vales com uma orientação sudoeste-nordeste, com maior relevância na parte Norte e central da região do Barroso (Fig. II.3).

No concelho de Montalegre, o intervalo de altitudes é extremamente alargado variando entre os 200 m ao nível do rio Cávado (em Cabril, no extremo ocidental da região já integrante do Parque Nacional da Peneda-Gerês) e os 1 500 m do pico mais elevado da serra do Gerês. Mais a leste, a sede do município na vila de Montalegre, encontra-se a uma cota de aproximadamente 1 000 m. Como é perceptível no mapa da Figura II.3, por um lado, o setor do Gerês-Larouco é o que apresenta as maiores e menores altitudes considerando respetivamente os picos das serras homónimas e o vale escavado pelo rio Cávado. Por outro lado, o resto do concelho regista cotas mais homogéneas em torno dos 1 000 -1 100 m de altitude, o que é também em parte imputável às relevantes albufeiras na região. Os dados altimétricos do concelho de Montalegre da Fig. II.3 foram obtidos com recurso a imagens *NASA SRTM (Shuttle Radar Topography Mission 1 arc second* via *EarthExplorer* do *USGS – United States Geological Survey*, 2014) com geração de curvas de nível com equidistâncias de 10 m.

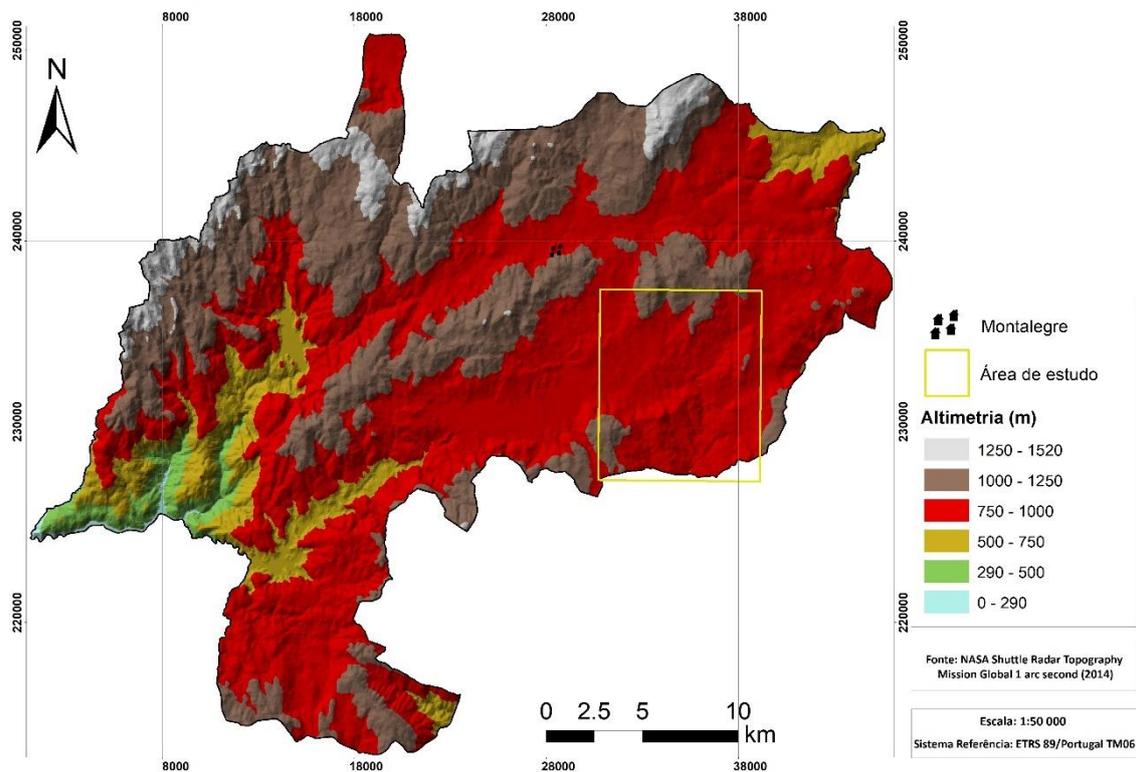


Figura II-3 - Mapa altimétrico do concelho de Montalegre onde se destaca a localização da área de estudo maioritariamente inserida dentro dos seus limites

II.2. Enquadramento geológico

II.2.1. Introdução

Do ponto de vista geológico, a área estudada situa-se no Maciço Ibérico onde está representado o soco varisco aflorante em Portugal e Espanha, constituído por rochas anteriores ao Mesozoico que foram afetadas por variados processos de deformação, metamorfismo e pela intrusão de magmas graníticos em grande escala. A colisão varisca iniciou-se no Devónico Médio e estendeu-se até ao início do Pérmico com a instalação dos granitoides pós-tectónicos (Simancas, 2019, Pereira *et al.*, 2015).

Lotze (1945), com base em critérios estratigráficos, magmáticos, metamórficos e estruturais, propôs a subdivisão do Maciço Ibérico em seis zonas geotectónicas distintas (de norte para sul): Zona Cantábrica (ZC), Zona Astúrico-Occidental-Leonesa (ZAOL), Zona Galaico-Castelhana (ZGC), Zona Lusitana Oriental-Alcudiana (ZLOA), Zona de Ossa-Morena (ZOM) e Zona Sul-Portuguesa (ZSP).

Mais tarde, Julivert *et al.* (1972) modificaram a divisão anteriormente proposta, juntando a Zona Galaico-Castelhana à Zona Lusitana Oriental-Alcudiana, dando origem à Zona Centro-Ibérica (ZCI). Contudo, dentro da ZCI, Julivert *et al.* (1972) distinguiram

um setor com características peculiares que designaram de Sub-Zona da Galiza Média e Trás-os-Montes. Posteriormente, Farias *et al.* (1987) propuseram que esta subzona passasse a ser encarada como uma unidade geotectónica distinta da ZCI, atribuindo-lhe a designação de Zona de Galiza-Trás-os-Montes (ZGTM). A área de estudo insere-se justamente na ZGTM (Fig. II.4).

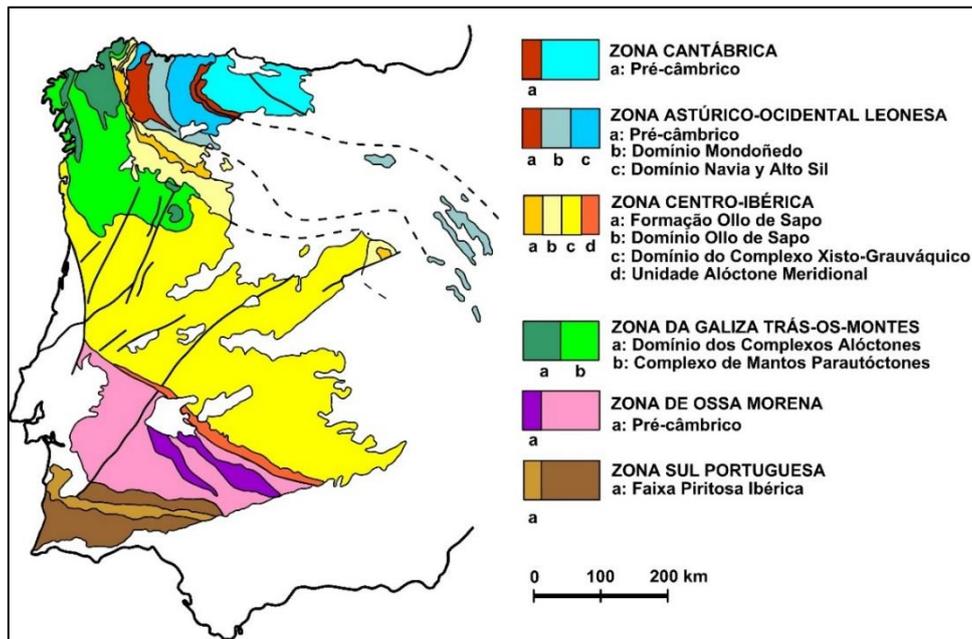


Figura II-4 - Mapa geológico mostrando a zonação do Maciço Ibérico do orógeno varisco (extraído e modificado de Pérez-Estaún *et al.* (2004).

II.2.2. Zona da Galiza Trás-os-Montes

A ZGTM corresponde a um empilhamento de mantos de carreamento instalados sobre o terreno autóctone representado na Zona Centro-Ibérica (ZCI), sendo habitual distinguir, da base para o topo, conforme referido por vários autores (Iglésias *et al.*, 1983; Ribeiro *et al.*, 1990; Rodrigues *et al.*, 2013), o Complexo de Mantos Parautóctones (CMP), o Complexo Alóctone Inferior (CAI), o Complexo Ofiolítico (CO) e o Complexo Alóctone Superior (CAS).

O CMP tem fortes afinidades paleogeográficas com o terreno autóctone da ZCI e é constituído predominantemente por metassedimentos silúricos, essencialmente derivados de pelitos, psamitos e chertes, embora pareça também haver alguma representação de sequências “*flysch*” do Devónico no topo (Ribeiro *et al.*, 1990; Rodrigues, 2003). Com base em trabalhos efetuados em zonas a SE da área estudada no âmbito desta dissertação, nomeadamente no setor de Murça-Mirandela, o CMP foi

dividido em duas unidades estruturais: o Domínio Parautóctone Inferior e o Domínio Parautóctone Superior (Rodrigues, 2006; Rodrigues *et al.*, 2013).

O Domínio Parautóctone Inferior (DPI) corresponde a um complexo imbricado de escamas de cavalgamento (Ordovício-Silúrico), enquanto o Domínio Parautóctone Superior se caracteriza (DPS) pela existência de mantos-dobra (Silúrico-Devónico). As duas unidades estruturais referidas separam-se por um acidente tectónico, designado como carreamento de Palheiros – Vila Flor, o qual é observável no interior da Formação Pelito-Grauváquica (S_{PX}), tal como é designada na Folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1:200 000 (Rodrigues, 2006).

Os restantes complexos (Fig. II.5) terão tido transportes muito longos, não estando enraizados na ZCI (Ribeiro *et al.*, 1990). No que se refere ao CAI, entre as suas características contrastantes com o que é expectável na ZCI e no CMP, destaca-se o facto de incluir uma associação magmática bimodal com termos ácidos peralcalinos, de conter relíquias de metamorfismo de alta pressão bem como o de apresentar (meta)pelitos silúricos hematíticos indicadores de deposição em ambiente oxidante, em oposição às condições redutoras testemunhadas por rochas contemporâneas do autóctone e do parautóctone.

O CO, em Portugal, está presente nos maciços de Morais e Bragança e como a sua designação indica, corresponde a um fragmento variavelmente deformado e metamorfizado de crosta oceânica, cuja sequência está mais bem representada no primeiro daqueles maciços. Quanto ao CAS, também aflora nos dois maciços mencionados, e entre as litologias que o constituem incluem-se granulitos, eclogitos, gabros coroníticos e rochas ultramáficas variadas que indicam, em muitos casos, proveniência de zonas profundas da crosta continental, assim como do manto superior (Munhá e Ribeiro, 1986; Marques, 1994; Marques *et al.*, 1996; Santos, 1998; Pereira e Ribeiro, 2006).

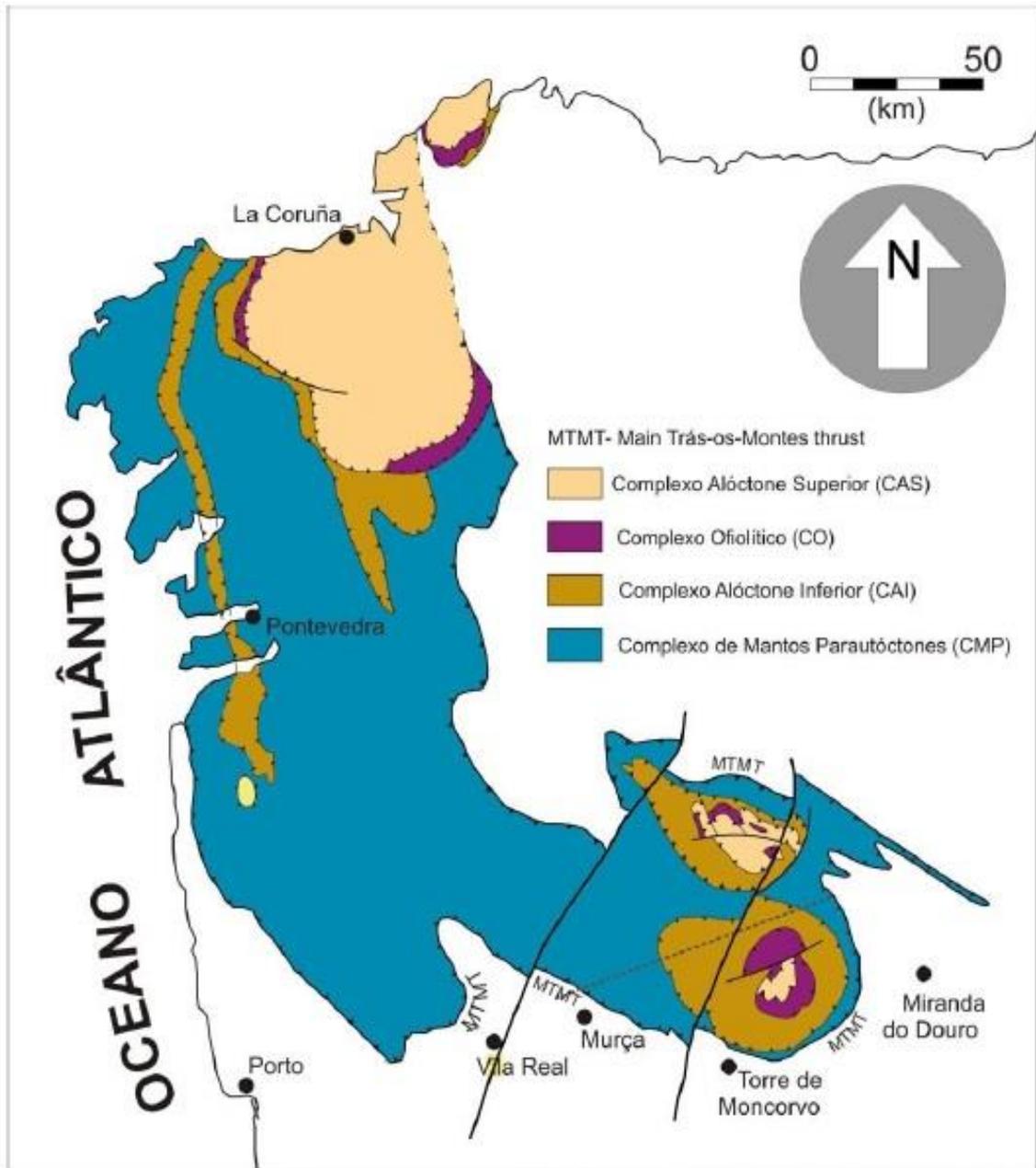


Figura II-5 - Esboço das unidades alóctones e parautóctones da ZGTM (extraído e adaptado de Ribeiro *et al.* 1990 e Rodrigues *et al.*, 2006).

II.2.2.1. Deformação

Na ZGTM há evidências da ocorrência de três distintas fases de deformação dúctil – D_1 , D_2 e D_3 (Fig. II.6) - durante a colisão varisca que originaram as respetivas foliações S_1 , S_2 e S_3 (Ribeiro *et al.*, 2006). Contudo, essas fases de deformação manifestam-se de formas distintas nas diferentes unidades que se podem definir nesta zona geotectónica, sendo que, no caso do CMP, há que considerar que ele se subdivide em dois domínios (DPS e DPI).

No Domínio Parautóctone Superior, a D1 caracteriza-se por ter originado macrodobras deitadas, cujos eixos definem um padrão arqueado com orientações variando de NW-SE, nos setores mais meridionais deste domínio, até NE-SW, na parte norte, passando por N-S na zona intermédia. Esta fase de deformação gerou no DPS uma clivagem xistenta de plano axial e, por vezes, uma foliação milonítica (Ribeiro *et al.*, 2006; Rodrigues *et al.*, 2013). O DPI, como já referido, é um complexo imbricado de escamas de cavalgamento, onde, segundo Rodrigues *et al.* (2013), é normalmente difícil a distinção entre a S1 e a S2.

Na segunda fase (D₂), ocorreram eventos semelhantes à fase anterior que atuaram sobretudo no alóctone e no parautóctone, gerando dobras mesoscópicas com flancos curtos e deitados, associadas aos cisalhamentos tangenciais de transporte dos mantos de carreamento, com vergência para SE. A deformação tem um carácter progressivo e não coaxial. No interior do CMP é por vezes observável, num único afloramento, a D2 a manifestar-se de formas muito distintas, desde uma simples ondulação na S1, até à quase completa transposição dessa primeira anisotropia tectónica pela S2 (Rodrigues *et al.*, 2013).

Na fase D3, o regime de cisalhamentos altera-se, passando de cisalhamentos tangenciais para cisalhamentos transcorrentes sub-verticais. Estas zonas de cisalhamento dúcteis têm predominantemente direção NW-SE, e indicam movimentação dextrógira. Concomitantemente desenvolveram-se cisalhamentos conjugados, sinistrógiros, segundo a direção ENE-WSW. A movimentação causada pelos cisalhamentos induziu a formação de dobras com planos axiais sub-verticais e charneiras sub-horizontais, sendo a xistosidade S3 sub-paralela aos planos axiais.

Os núcleos dos anticlinais da D3 correspondem aos locais preferenciais de instalação dos granitoides peraluminosos. De acordo com Ribeiro *et al.* (2006), a xistosidade S3 é muito penetrativa e coincidente com o clímax do metamorfismo nas áreas próximas desses granitos, enquanto nas restantes zonas ela se manifesta de modo mais fraco, muitas vezes como uma simples crenulação paralela aos cisalhamentos.

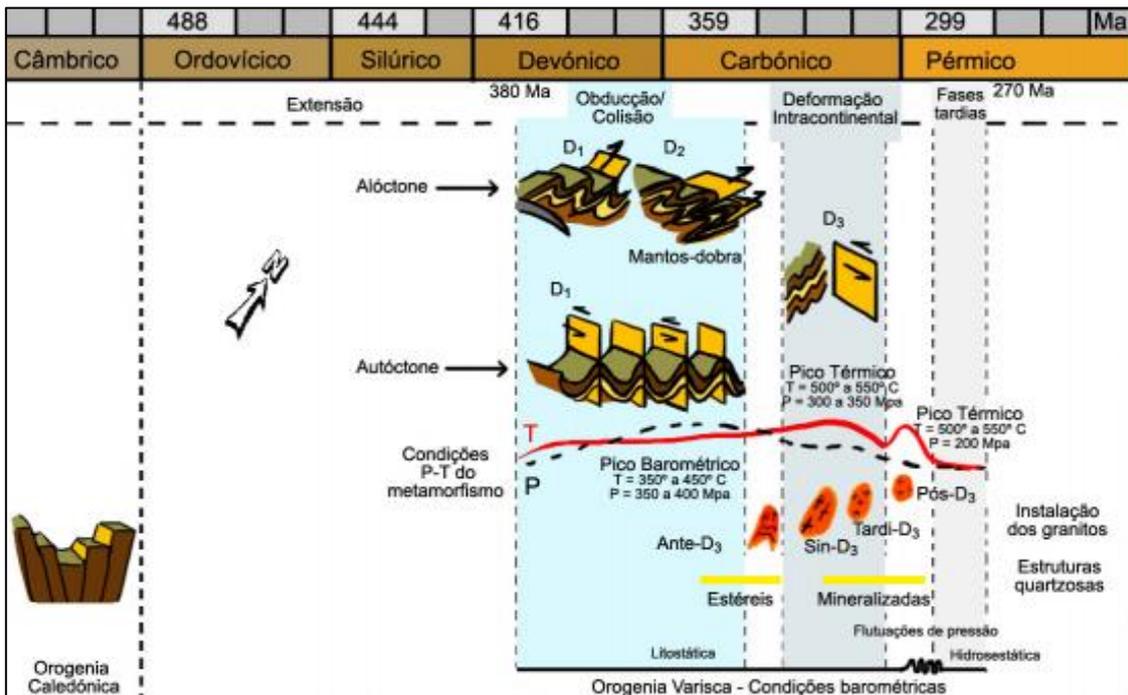


Figura II-6 - Representação gráfica das fases de deformação ocorrentes durante a orogenia varisca; extraído de Ramos (2012), que, por sua vez, adaptou de Dias & Ribeiro (1994), Dória, (1999) e Ribeiro *et al.* (1999).

II.2.2.2. Metamorfismo

De acordo com Ribeiro (2019), as características do metamorfismo variam, no CMP, de SE para NW. No setor sueste, junto aos complexos alóctones transmontanos, as formações do CMP foram em geral afetadas por metamorfismo de baixo grau (fácies dos xistos verdes), nas zonas da clorite e da biotite, o qual parece estar essencialmente relacionado com a segunda fase de deformação. Para noroeste, o metamorfismo apresenta características de temperaturas mais elevadas, como se verifica na zona de Tourém, em que o metamorfismo é de alto grau e tem associadas zonas migmatíticas e a formação de granitos heterogéneos (Ribeiro, 2019).

Similarmente, na área de Montalegre, também no setor noroeste do CMP em Portugal, o alto grau é atingido, como está patente no aparecimento da associação cordierite + feldspato potássico em metapelitos (Noronha e Ribeiro, 1983). Nesta área, a disposição das isógradas de metamorfismo é condicionada pelo sinforma de Cerdedo-Ferral, em cujo núcleo as associações são da zona da biotite. Para um lado e outro da zona da biotite, a isógrada da andaluzite assinala a passagem para o grau médio de metamorfismo (Fig.II.7). As temperaturas mais elevadas são testemunhadas principalmente pelas associações presentes nos metassedimentos que constituem, em afloramento, manchas no interior de granitos: essas associações podem já ser da zona

da silimanite ou, até, como já referido, da zona de cordierite + feldspato potássico. A formação desta associação é habitualmente considerada como resultado do início da fusão incongruente da biotite. Localmente, os metassedimentos passam de modo gradual a gnaisses migmatíticos e a granitos “nodulares”, de acordo com Noronha e Ribeiro (1983). Ainda segundo os mesmos autores, os processos metamórficos ter-se-ão iniciado antes da segunda fase de deformação, prolongando-se durante a D2 e a D3, sendo o gradiente térmico mais elevado nas etapas mais tardias.

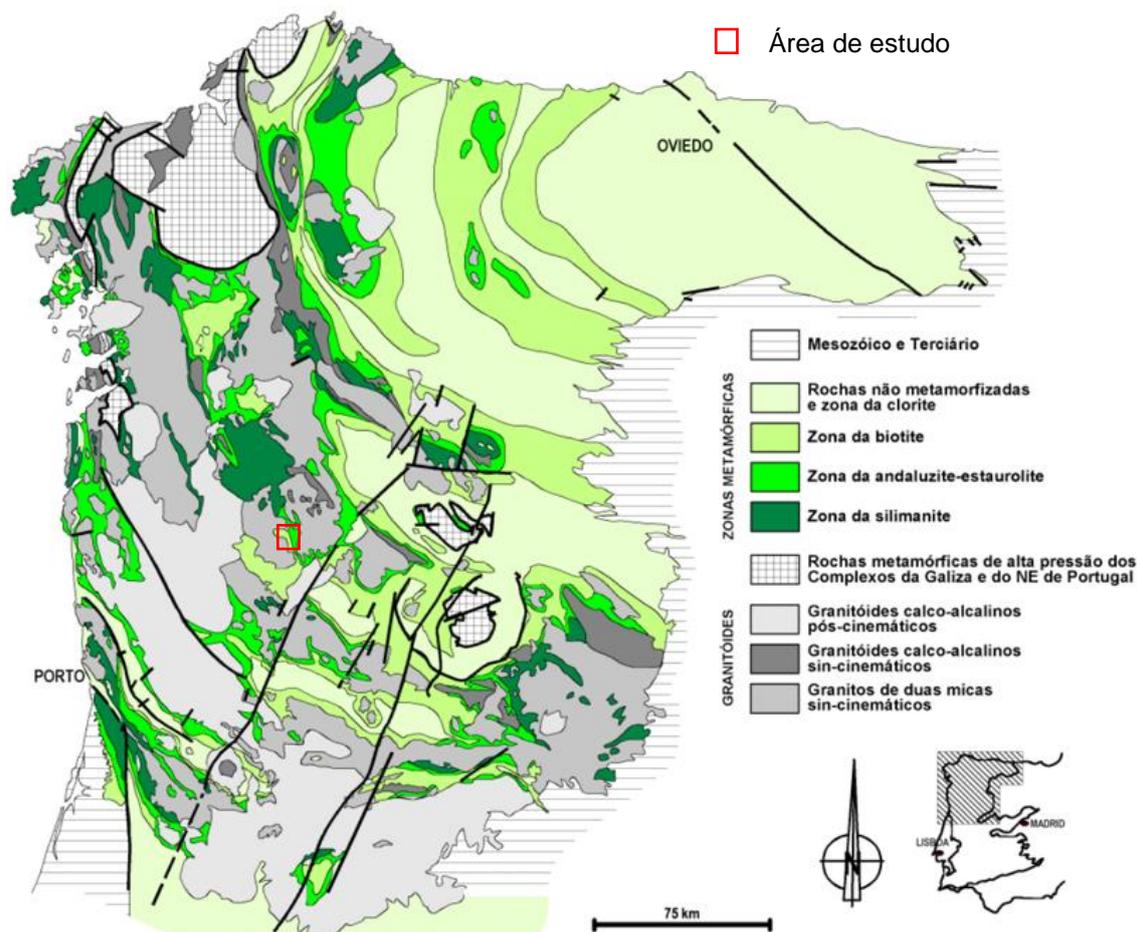


Figura II-7 - Distribuição das faixas metamórficas no noroeste do Maciço Ibérico (adaptado de Martínez Catalán *et al.*, 1998 por Esteves, 2006).

II.2.2.3. Magmatismo

Os processos de fusão mesocrustal estão em grande parte associados aos processos de metamorfismo regional ocorridos durante a orogenia hercínica ou varisca. Devido à colisão continental e ao conseqüente espessamento crustal, houve uma produção de magmas graníticos de duas micas de tipo S, em grande escala, em particular nas zonas mais internas do orógeno.

Durante a terceira fase de deformação (D_3), em que tiveram um papel fundamental zonas de cisalhamento dúctil aproximadamente verticais, estes planos de fragilidade serviram como canais de ascensão e instalação dos granitos de muitos granitoides. Considerando a D_3 como referência para as idades relativas dos granitoides variscos, estes são designados como ante- D_3 , sin- D_3 , tardi- D_3 e tardi a pós D_3 (Ferreira *et al.* 1987).

No setor noroeste, em território português, da ZGTM há alguns granitos considerados ante- D_3 . Estes granitos dividem-se, por sua vez, em duas categorias (Noronha *et al.*, 2006): sin- D_1 e sin- D_2 . Os primeiros correspondem aos granitos gnáissicos, essencialmente moscovíticos, de Parada e Tourém, os quais foram intensamente afetados pela D_2 . Quanto aos granitos sin- D_2 , eles estão, no referido setor, representados nos maciços da Senhora da Graça e de Parada (constituídos por granitos peraluminosos de duas micas) e no complexo de paragnaisse, granitos gnáissicos e migmatitos de Tourém-Montalegre. Neste complexo, tal como mencionado na secção anterior, há uma transição de metassedimentos a granitos, através de migmatitos. Os granitos presentes no complexo de Tourém-Montalegre são habitualmente referidos como “nodulares” (Noronha e Ribeiro, 1983; Noronha *et al.*, 2006), por conterem corpos arredondados, de dimensões até 20 cm, constituídos essencialmente por biotite e silimanite, que foram interpretados como restitos.

Há ainda outros granitoides considerados ante- D_3 , ou ante a sin- D_3 , que constituem maciços associados a zonas de cisalhamento, como as de Peneda-Borralha e Vigo-Régua (Noronha *et al.*, 2006). Nestes maciços, encontram-se predominantemente granitos biotíticos e granodioritos, por vezes com zonas de transição para litologias mais básicas em que se encontram testemunhos de processos de *mingling* (Noronha *et al.*, 2006). Estes tipos de granitoides, em Trás-os-Montes ocidental, estão representados pelos granitos e granodioritos porfiroides essencialmente biotíticos de Montalegre, Pondras e Borralha. Apesar de estes três granitos terem sido colocados por Noronha *et al.* (2006) na categoria algo ambígua de ante a sin- D_3 , Noronha e Ribeiro (1983) e Ribeiro *et al.* (2000) classificaram-nos como sin- D_3 .

Segundo Noronha *et al.* (2006), os granitoides sin- D_3 são predominantemente granitos de duas micas que se apresentam alinhados segundo os antiformas da terceira fase de deformação. Estes granitos são peraluminosos e, apesar de serem de duas micas, têm geralmente predomínio de moscovite. Na parte ocidental de Trás-os-Montes, os granitos de grão médio de Chaves e da Serra da Cabreira, e o granito de grão grosseiro de Pisões são exemplos de rochas intrusivas contemporâneas da terceira fase

varisca (Noronha *et al.*, 2006). No granito da Serra da Cabreira, obteve-se uma idade de 311 ± 1 Ma pelo método U-Pb em zircão e monazite (Almeida *et al.*, 1998).

Na categoria de granitos tardi a pós-D3, Noronha *et al.* (2006) incluem granitos de duas micas composicionalmente semelhantes aos sin-D3, diferindo destes por serem de instalação mais tardia, sendo o granito de Alturas do Barroso o testemunho mais expressivo desta categoria em Trás-os-Montes ocidental. Contudo, aqueles autores referem também que, com frequência, as fácies porfíroides apresentam megacrístais definindo uma orientação preferencial paralela a S3, o que, aliás, sucede no granito de Alturas do Barroso. Provavelmente devido a esta característica estrutural, Noronha e Ribeiro (1983) e Ribeiro *et al.* (2000) tinham optado por considerar esse granito como sin-D3.

De idade indubitavelmente posterior à D3, correspondendo a maciços circunscritos que cortam as estruturas de terceira fase, ocorrem granitoides em geral biotíticos, embora também existam algumas fácies, menos comuns, de leucogranitos (Noronha *et al.*, 2006). No extremo noroeste de Trás-os-Montes (e no Minho) encontra-se o granito do Gerês, um caso típico desta categoria, para o qual Mendes (2001) obteve, com monazites, uma idade U-Pb de 296 Ma.

Ainda no que se refere a rochas magmáticas, existem ocorrências de filões aplito-pegmatíticos ou somente pegmatitos, que ocorrem intercalados no seio de sequências encaixantes metassedimentares, muitas vezes apresentando sinais de alteração meteórica e com evidências de terem sido alvo de operações mineiras pretéritas. Durante períodos compreendidos antes e após a segunda grande guerra mundial (1939-1945) e outros que se presumem bem mais antigos, possivelmente do tempo da ocupação da Península Ibérica pelo Império Romano, ocorreram explorações de concentrados de óxido de estanho – SnO_2 (cassiterite) e de óxido de tântalo – Ta_2O_5 (columbo-tantalite). Outro exemplo desse tipo de ocorrência, nesta região e também alvo de exploração, é o antigo Couto Mineiro de Dornelas. Relacionado com a instalação dos corpos aplito-pegmatíticos, sucedem-se também, filões de quartzo com espessuras variadas, concordantes com a fase D3 e também preenchendo as fraturas das rochas encaixantes.

Segundo Noronha *et al.* (2013), os filões aplito-pegmatíticos podem ser subdivididos em três diferentes grupos:

(1) filões maioritariamente aplíticos, fortemente caulinizados com petalite e que contém fraca mineralização em cassiterite (<3 kg/t) denominada de cassiterite I, outrora intensamente explorada no século passado;

(2) filões aplito-pegmatíticos de maior possança, heterogéneos em enxames com massas mineralizadas de tamanho variável em espodumena e petalite;

e

(3) filões aplito-pegmatíticos com lepidolite e com cassiterite II.

As cassiterites anteriormente denominadas como I e II correspondem respetivamente às de origem magmática e hidrotermal (Lima, 2000).

É importante salientar que os campos aplito-pegmatíticos de importância económica no norte de Portugal (região do Barroso-Alvão) e alvo desta tese encontram-se predominantemente encaixados em rochas metassedimentares de idade ordovícico-silúrica com metamorfismo de grau intermédio a baixo, pertencentes respetivamente aos terrenos geotectónicos denominados de ZGTM e ZCI especialmente associados a granitos de duas micas peraluminosos (e.g. Noronha *et al.*, 2013; Roda-Robles *et al.*, 2018).

**CAPÍTULO III: Trabalhos realizados na
empresa A**

III. Trabalhos realizados na empresa A

III.1-Introdução

Neste capítulo será realizada uma abordagem ao trabalho inicial desenvolvido, que corresponde ao período de estágio curricular ocorrido na empresa Lusorecursos S.A. (de outubro de 2018 até março de 2019), em que se realizaram trabalhos de cartografia da área de estudo, em conjunto com os restantes colegas que se encontravam a realizar estágio. Devido à importância da cartografia geológica para os trabalhos específicos do plano desta dissertação, apresenta-se agora um capítulo sobre esses assuntos, enquanto no capítulo IX, serão explanados os restantes trabalhos efetuados no âmbito do estágio curricular.

III.2-Cartografia da área de estudo

A cartografia geológica de base da área de interesse está representada na Folha 2 da Carta Geológica de Portugal à escala de 1:200 000 (Pereira *et al.*, 2006) e na Folha 6B – Chaves da Carta Geológica de Portugal à escala de 1:50 000 (Teixeira *et al.*, 1974) onde a maioria das litologias que afloram estão identificadas como pertencendo a sequências metassedimentares do Paleozoico Inferior-Médio (Silúrico).

Estas sequências metassedimentares fazem parte do Domínio Parautóctone Superior (Silúrico) e são intruídas por várias fácies graníticas e aplito-pegmatíticas.

O Domínio Parautóctone Superior (DPS) (Silúrico-Devónico) é constituído por duas sequências distintas:

- Formação Pelito-Grauváquica (SPX) constituída por micaxistos com intercalações de quartzo-filitos, xistos negros, liditos e rochas calcossilicatadas;
- e
- Formação de Quartzitos Superiores (SPQ), constituída por quartzo-filitos, micaxistos, xistos negros e quartzitos.

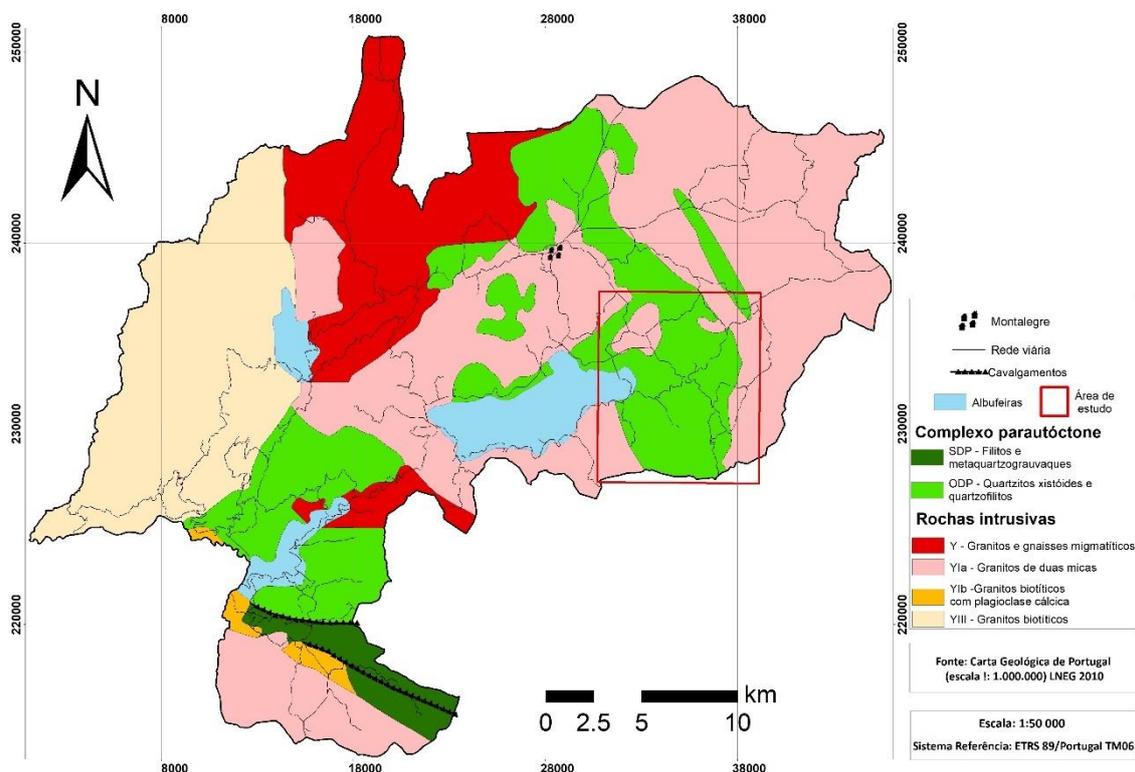


Figura III-1 - Mapa Geológico do Concelho de Montalegre (extraído e modificado da Carta Geológica de Portugal, 1:1 000 000; Ribeiro & Bento dos Santos, 2010).

Na área onde incidiram os principais trabalhos de campo as litologias metassedimentares pertencem à Formação Pelito-Grauváquica, definida por Ribeiro (1974), cuja sigla é SPX na cartografia 1:200 000, incluindo, segundo as respetivas legenda e notícia explicativa (Pereira *et al.*, 2006), micaxistos com intercalações de quartzofilitos, metagrauvaques e metapsamitos (Figs. III.2 e III.16). Na área estudada, encontram-se ainda outras litologias, tais como os liditos (chertes negros), xistos negros e rochas calcossilicatadas.

Observações de campo sugerem que, estruturalmente, micaxistos ricos em andaluzite, quartzofilitos e quartzitos, constituem as litologias encaixantes dos diques ou filões aplito-pegmatíticos e apresentam-se quase sempre muito deformados registando os fortes efeitos da última fase de deformação varisca (D3), que praticamente obliterou os dois anteriores episódios (D1 e D2). Os dados de campo obtidos neste trabalho correspondem a direções entre N140°E e N160°E, com inclinações compreendidas no intervalo 70°SW e 85°SW, para as foliações S3, junto dos filões aplito-pegmatíticos. Mais a sul, no campo pegmatítico do Barroso-Alvão, de acordo com Noronha & Lima (2006), os filões estão instalados em planos com orientações de N130°E e N-S a N10°E, que aqueles autores consideram relacionados com a fase D3.

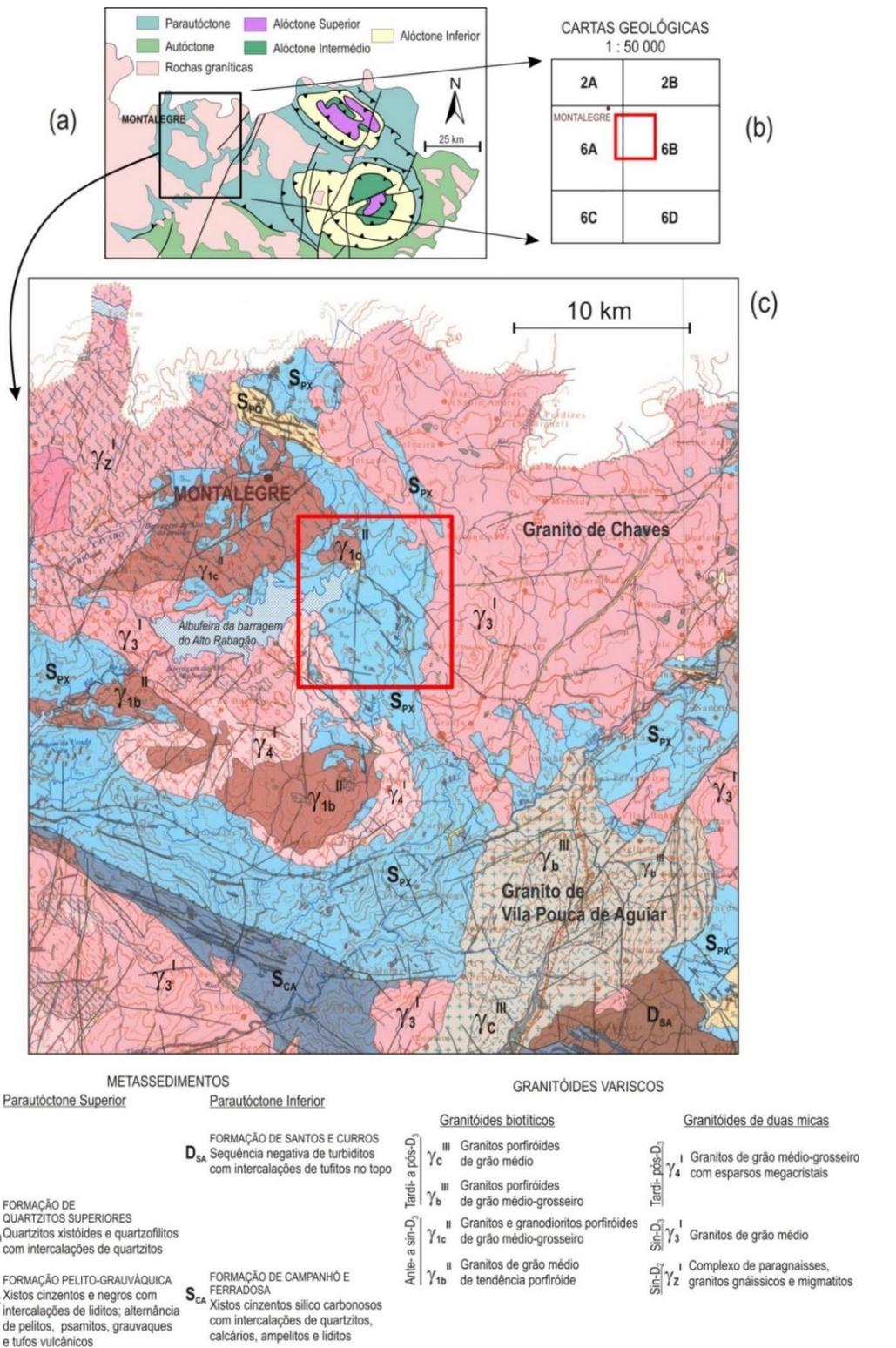


Figura III-2 - Enquadramento regional da área em estudo e principais unidades litológicas na região de Montalegre. (a) Domínios tectónicos no norte de Portugal. (b) Numeração das cartas geológicas na escala 1:50 000. (c) Extrato da Folha n.º 2 da Carta Geológica de Portugal à escala 1:200 000. O retângulo vermelho em (b) e (c) indica a área de estudo. Adaptação feita por Dipe Martins (2020).

No mapa da Figura III.2, é ainda possível observar três diferentes fácies graníticas na região de Montalegre: (1) granitos de duas micas; (2) granitos biotíticos com plagioclase cálcica sin-orogénicos; e (3) granitos biotíticos tardi- a pós-orogénicos. Adicionalmente, nas zonas Centro-Norte e Centro-Sul de Montalegre, destaca-se a ocorrência de intercalações de granitos e gnaisses migmatíticos.

Obviamente objeto de interesse neste trabalho, é de registar a existência de aplito-pegmatitos, os quais são rochas tipicamente de cor muito clara que se encontram dispostos em enxames de diques ou aglomerados de filões alojados nas rochas encaixantes de natureza metassedimentar do Silúrico (Fig. III.3).



Figura III-3 - Contraste entre a rocha encaixante metassedimentar e um filão pegmatítico. Note-se que o contato entre as duas litologias é estritamente retilíneo. Ponto de campo: MIP13- para localização dos pontos de campo, ver anexo A.

III.2.1 Metassedimentos

Os metassedimentos aflorantes na área de estudo integram o grupo de rochas cartografadas de idade silúrica do Complexo de Mantos Parautóctones da ZGTM que se caracterizam por um grau metamórfico baixo a intermédio. No seio dos metassedimentos, conjunto de litologias que predominam na área estudada

(filitos/micaxistos, quartzo-filitos, quartzitos e xistos grafitosos), intruem as rochas aplito-pegmatíticas que albergam importantes anomalias minerais que contêm elementos químicos de elevado valor (petalite/lítio, espodumena/lítio, cassiterite/estanho, columbo-tantalite/nióbio-tântalo).

III.2.1.1 Metapelitos e metagrauvaques

As rochas metassedimentares de afinidades pelítica e grauvaçoide ocorrem estreitamente associadas. Em campo, não é muito clara a distinção entre estes termos, mas, de acordo com os estudos petrográficos de detalhe realizados por Dipe Martins (2020), e conforme já era sugerido pelos dados de campo, os metagrauvaques são claramente mais abundantes que os metapelitos.

Os níveis de filitos/micaxistos de derivação grauvaçoide distinguem-se dos pelíticos pelas diferentes quantidades de quartzo presente nas bandas geradas através de processos de segregação metamórfica que estão condicionados pela mineralogia dos sedimentos precursores. Importa referir que, no seio destas rochas, também abundam veios de quartzo (maioritariamente hialino), característico da cristalização tardia de líquidos (e fluidos) que acompanham a fraturação tardi-varisca, ou seja, preenchem a generalidade das fraturas.

Os metassedimentos pelíticos e grauváquicos apresentam uma matriz bandada lepidoblástica fina a muito fina de onde se destacam os porfiroblastos dos aluminossilicatos, granada e andaluzite (Figs. III.4 e III.5). Estruturalmente, os micaxistos/filitos/quartzo-filitos, que constituem as litologias encaixantes das rochas aplito-pegmatíticas, estão quase sempre muito deformados e evidenciam os efeitos das três fases de deformação variscas (D1, D2 e D3). Como é lógico admitir-se, à escala de afloramento (macroscópica), a D2 e a D3 são as fases mais reconhecíveis.



Figura III-4 - (a) Afloramento de micaxisto/filito pelítico (b) Micaxisto/filito pelítico, com porfiroblastos de andaluzite de grandes dimensões contendo inclusões de granada.



Figura III-5 - Metassedimento com andaluzite e granada (MIP5); Afloramento MIP4- para localização dos pontos de campo, ver anexo A.

Realçam-se ainda as observações de corredores de cisalhamento com intensa milonitização associados à D3 e indicadores cinemáticos que sugerem movimentação direita (Fig. III.6).



Figura III-6 - Metassedimento com porfiroblastos de andaluzite de levadas dimensões e granada. Indicador cinemático com movimentação direita da concessão.

III.2.1.2 Quartzitos e xistos grafitosos

Em algumas faixas da área de estudo, afloram metassedimentos quartzíticos que se mostram bem mais resistentes aos processos erosivos quando comparados com os termos da sequência pelito-grauváquica adjacente. São rochas de coloração clara essencialmente constituídas por níveis adensados de quartzo (>90%), em que se intercalam finos níveis pelíticos e daí a sua aparência zebreada ou listrada (Fig. III.7).



Figura III-7 - Afloramento de quartzitos listrados. (a) afloramento quartzítico de grande dimensão, a servir de escala encontra-se o colega de campo, Pedro Martins; (b) quartzito compacto intercalado com veios de quartzo.

Adicionalmente, foram ainda observados, em poucos afloramentos, os xistos grafitosos referidos na Carta Geológica 6-B Chaves (Teixeira *et al.*,1974) que se apresentam consideravelmente meteorizados e com uma coloração cinzenta (Fig.III.8).



Figura III-8 - Xisto grafitoso referido na Carta Geológica 6-B Chaves

III.2.2 Granitos

As rochas graníticas ocorrem abundantemente na área estudada e na sua envolvente. Foram visitados afloramentos que representam as principais fácies na região e que circunscrevem, não só a área de estudo, mas também o designado campo pegmatítico do Barroso-Alvão.

Como forma de enquadramento, na Figura III.9 mostra-se a localização da área de amostragem no seio dos principais maciços graníticos variscos do Centro-Norte de Portugal Continental classificados como sin-tectónicos ou tardi-pós-D3 (e.g. Azevedo *et al.*, 2013).

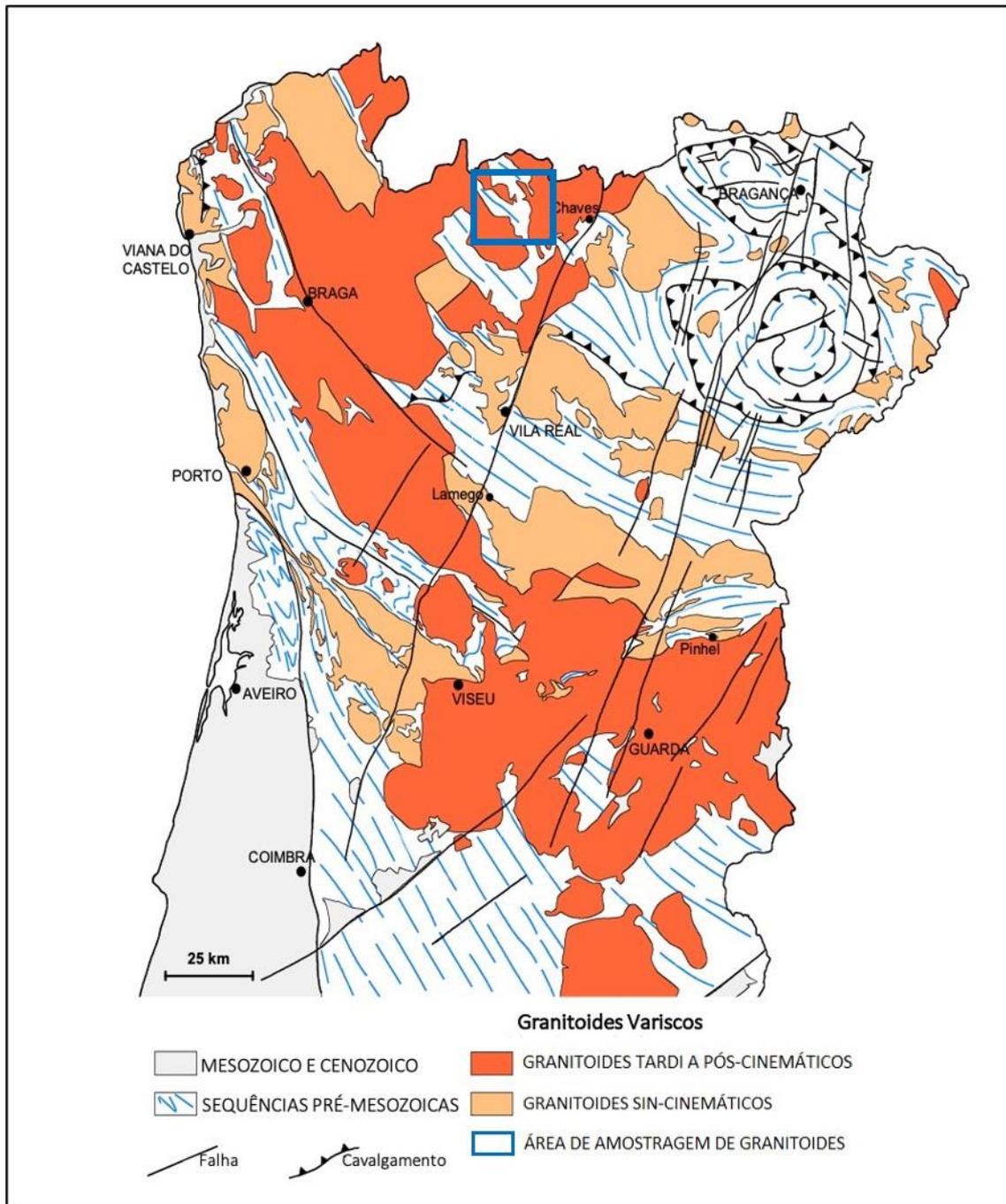
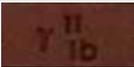
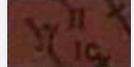
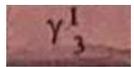
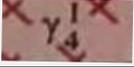


Figura III-9 - Granitos Norte de Portugal; extraído e adaptado de Azevedo *et al.* (2013).

Com o objetivo de melhor entender as possíveis relações genéticas entre os granitos e as litologias presentes no centro da área de estudo, foi feita a amostragem de alguns corpos graníticos. No caso dos granitos variscos da região de Trás-os-Montes Ocidental em particular e os do Centro-Norte de Portugal Continental em geral, é reconhecido que a grande maioria das fácies está efetivamente afetada pela cinemática da D3. Na Tabela III.1 apresenta-se um quadro síntese que discrimina as fácies graníticas alvo desta investigação assim como a sua simbologia na cartografia de base,

as relações entre as suas instalações e a fase D3, e ainda a sua caracterização genérica, tal como são apresentadas na Folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1:200 000.

Tabela III.1 - Dados relativos aos granitos estudados com base na informação da Folha n.º 2 da Carta Geológica de Portugal 1:200 000 (Pereira *et al.*, 2006).

REFERÊNCIA	SIMBOLOGIA	POSIÇÃO CRONOLÓGICA RELATIVAMENTE À D3	DESCRIÇÃO DO GRANITO
MF1		ante a sin-tectónico	Granito de grão médio de tendência porfiroide, essencialmente biotítico
MF2		sin-tectónico	Granito de grão grosseiro de duas micas
MF3		ante a sin-tectónico	Granitos e granodioritos porfiroides de grão médio a grosseiro essencialmente biotíticos
MF4		sin-tectónico	Granito de grão médio de duas micas
MF5		tardi- a pós-tectónico	Granito de grão médio a grosseiro, porfiroide de duas micas

No mapa da Figura III.10, encontra-se representada a distribuição espacial dos granitos amostrados na cartografia 1:200 000 (Pereira *et al.*, 2006).

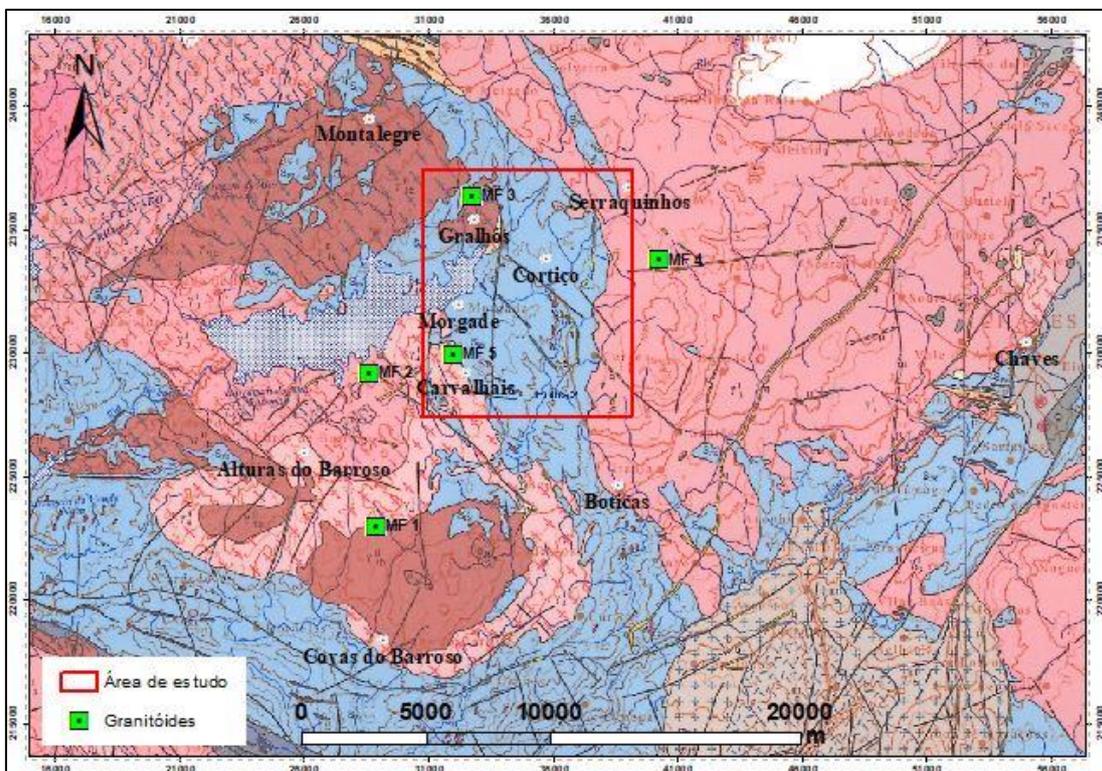


Figura III-10 - Mapa com a amostragem realizada dos granitoides; a base cartográfica é a Folha n.º 2 da Carta Geológica de Portugal 1:200 000. Sistema de referência: ETRS89/PT-TM06.

A amostra MF1 (Vila da Ponte; γ^{II}_{1b}) é de granito essencialmente biotítico, caracterizando-se textualmente por uma granularidade média de tendência porfiroide e por uma foliação marcada por feldspatos e biotites (Figs. III.11a e b).



Figura III-11 - Granito MF1; (a) Afloramento do granito de Vila da Ponte (amostra MF1; (b) Veio de quartzo e turmalina de pequena dimensão.

A amostra MF2 (granito de Barragem do Alto Rabagão/Pisões; γ^1_3) é de uma fácies classificada como granito de duas micas de grão grosseiro e sin-tectónico em relação à terceira fase de deformação (Fig. III.12).



Figura III-12 - Afloramento onde se colheu a amostra MF2.

A amostra MF3 (granito de Montalegre; γ^{II}_{1c}) corresponde a uma fácies descrita, na carta geológica referida, como um granito e/ou granodiorito essencialmente biotítico de grão médio a grosseiro e porfiroide. Destaca-se a observação de megacristais de feldspato acompanhados de grandes proporções de quartzo e biotite. Esta amostra foi gentilmente cedida por uma empresa extrativa da região, concessionária da pedreira do Leijal (Fig. III.13). Foram realizadas datações isotópicas em granitos desta unidade cartográfica, mas do exterior da região estudada neste trabalho. Os granitos para os quais existem datações são de Rebordelo e Ifanes, nos quais se obtiveram, respetivamente, uma isócrona Rb-Sr de 357 ± 9 Ma (Gomes, 1996) e uma idade de 319 ± 4 Ma em zircão e monazite (Ferreira *et al.*, 2000).



Figura III-13 - Pedreira no granito de Montalegre (local de colheita de MF3).

A amostra MF4 (granito de Chaves; γ^1_3) é de um granito sin-tectónico de duas micas e de grão grosseiro. Este granito assemelha-se ao da amostra MF2 dado apresentar sinais de deformação e ser de duas micas (Fig. III.14).



Figura III-14 - Afloramento do granito de Chaves, onde se colheu a amostra MF4.

A amostra MF5 (granito de Alturas do Barroso; γ^1_4) é considerado como tardi- a pós-tectónico, em relação à D3, e em termos mineralógicos é de duas micas. Apresenta contactos intrusivos discordantes relativamente às estruturas D3 e uma textura grosseira e porfiroide (Fig. III.15).



Figura III-15 - Granito MF5.

III.2.3 Pegmatitos

As características das rochas pegmatíticas são muito variáveis. As mais comuns apresentam uma associação mineralógica muito simples, semelhante a uma rocha de composição granítica, composta por quartzo, feldspatos e micas, enquanto que outras são deveras complexas, dispostas em sequências zonadas e com paragéneses muito heterogêneas (Moura & Velho, 2012). De acordo com o reconhecido sistema de classificação de Černý (1991) e Černý & Ercit (2005), os filões da zona de estudo pertencem à família de pegmatitos com elementos raros do tipo complexo LCT (Li – lítio, Cs – céσιο, Ta – tântalo) e subtipo petalite (Noronha *et al.*, 2013).

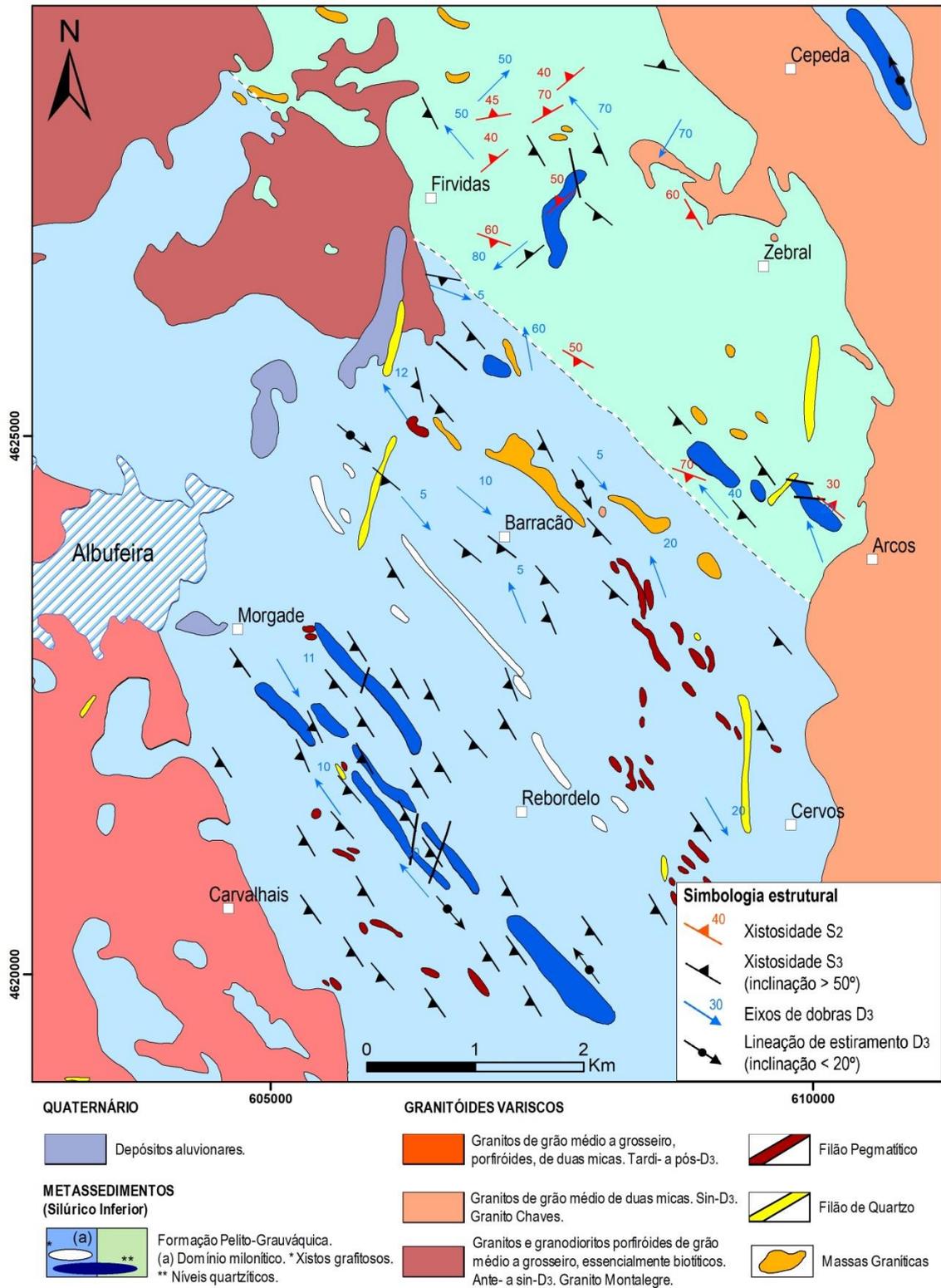


Figura III-16 - Mapa geológico da região estudada (detalhado em Dipe Martins, 2020).

Macroscopicamente, nas litologias LCT observadas no campo e também em testemunhos de sondagens mecânicas diamantadas, distinguem-se dois grupos texturais e mineralógicos:

(1) Litologias com texturas muito grosseiras, devido à abundância de grãos de dimensões superiores a 1 cm, com cores variando de branco-sujo a bege, de minerais identificados como feldspatos (plagioclases e feldspatos alcalinos) ou petalite, frequentemente acompanhados de finos agregados de quartzo branco, de moscovite e de minerais escuros (presumivelmente cassiterite e/ou outros minerais metálicos). Adicionalmente, ressalta-se a presença de algumas manchas de alteração hidrotermal constituídas por minerais de cor verde, amarela, tons arroxeados, azulados e rosados (Fig. III.17a);

(2) Litologias com texturas aplíticas, cuja mineralogia primária seria essencialmente quartzo-feldspática com cassiterite e columbo-tantalite. Atualmente, essas litologias, encontram-se frequentemente caulinizadas - dada a abundância de material de aspeto sacaroidal, muito fino e de fácil desagregação - de onde se destacam essencialmente os feldspatos, argilas neoformadas (e.g. caulinite) e ainda cassiterite e columbo-tantalite. Estas texturas são maioritariamente observáveis nos níveis mais superficiais de certos afloramentos e igualmente nos testemunhos de sondagens (Fig. III.17b).



Figura III-17 - Na foto da esquerda, encontra-se um pegmatito com granulometria grosseira. Observam-se os seguintes minerais macroscopicamente: quartzo, feldspato e moscovite. A servir de escala encontra-se uma moeda. Na foto da direita encontra-se um aplito-pegmatito. Ponto de campo: MIP23-para localização dos pontos de campo, ver anexo A.

Como referido anteriormente, a área de estudo alberga um setor que em meados do séc. XX já foi alvo de exploração de concentrados de cassiterite (SnO_2) e de columbo-tantalite - coltan, $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ - inclusos nos filões pegmatíticos LCT. Os trabalhos de extração e concentração mineral ocorridos no Antigo Couto Mineiro de Bessa/Beça resultaram na atual exposição de depósitos de rejeitados, assim como em várias cavidades/depressões topográficas que se reconhecem como anteriores frentes de escavação.

Junto a uma grande depressão topográfica, que se encontra cartografada e referida como a corta mineira do “Filão Romano” (Fig. III.18), ocorrem alguns blocos soltos de pegmatito que evidenciam a presença de minerais de cor arroxeadada (lepidolite) e outros esverdeados (petalite) no seio de uma matriz hospedeira quarto-feldspática (quartzo, albite, ortoclase) (Fig. III.19).

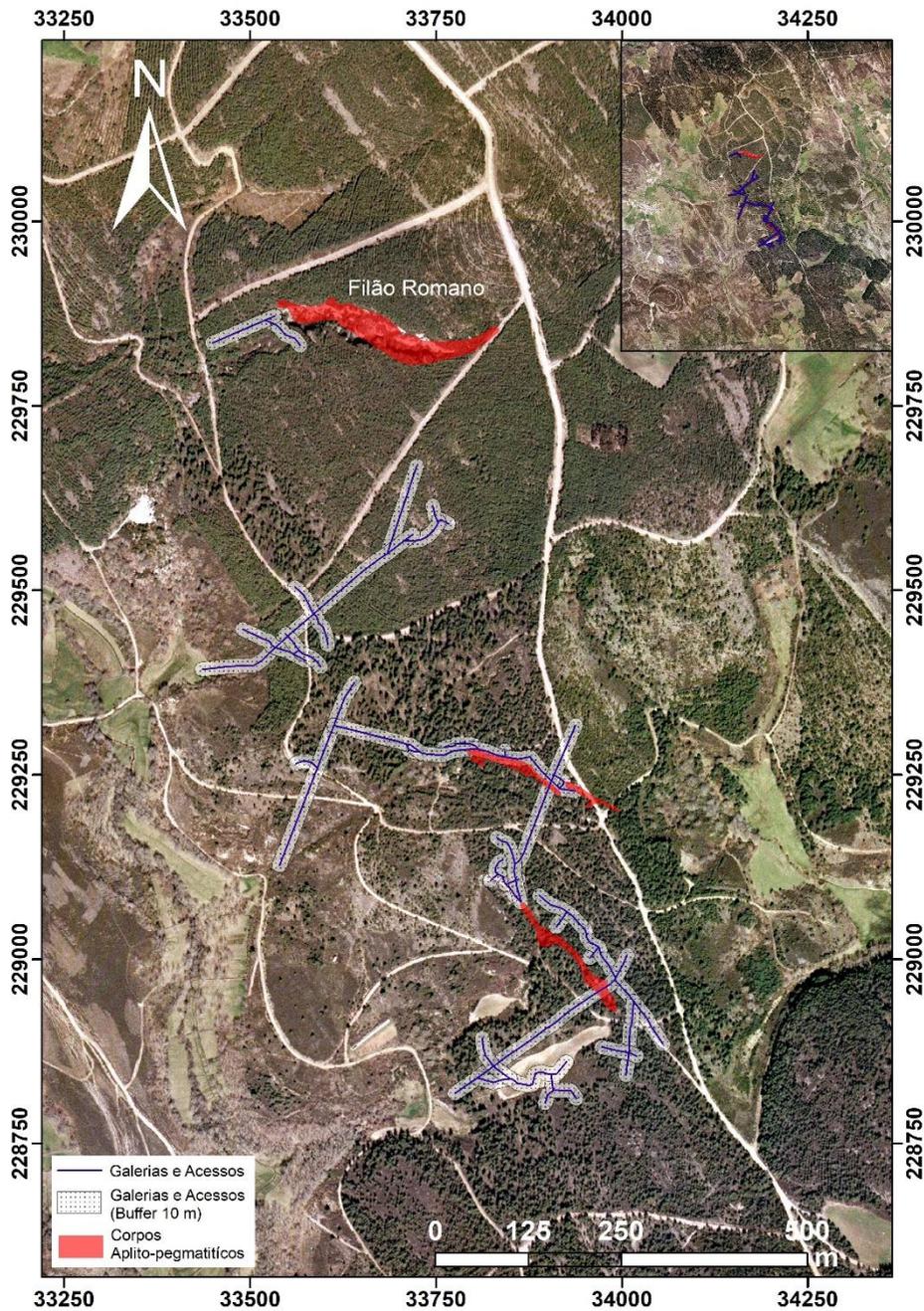


Figura III-18 - Ortofotomapa de trabalhos antigos, com representação de corpos pegmatíticos explorados, segundo retrato dos documentos consultados na DGEG referentes aos anos quarenta. Sistema de referência: ETRS89/PT-TM06.

A Sul do “Filão Romano” representado na Fig. III.18, encontram-se dispostos na superfície vários blocos soltos representativos de litótipos metassedimentares, mas também alguns de rochas aplito-pegmatíticas (Figs. III.19 a-b).



Figura III-19 - À esquerda - blocos de rocha desagregados em pilha, formando uma escombreira próxima da depressão principal do Filão Romano. À direita - bloco solto de um pegmatito que se encontra junto de uma antiga escombreira, onde se encontram pilhas de desagregados rochosos. Ponto de campo: MIP74-para localização dos pontos de campo, ver anexo A.

No setor mais setentrional da área cartografada durante o estágio na empresa, afloram aplito-pegmatitos onde, em alguns casos, se observou petalite (em tons de verde) e um mineral de cor azul que se presume ser uma fase fosfatada, o que aliás é bastante comum neste tipo de litologias (Fig. III.20).



Figura III-20 - Pormenores da rocha aplito-pegmatítica no setor setentrional da área cartografada.

CAPÍTULO IV: Lítio

IV. LÍTIO

IV.1 O elemento lítio, suas ocorrências e produção de lítio em Portugal e no Mundo

IV.1.1. Aspectos gerais sobre o lítio, as suas ocorrências e a produção à escala mundial

O lítio, representado com o símbolo Li, é o elemento químico com o número atómico três e o número de massa sete. Na tabela periódica (Fig. IV.1), o Li insere-se no grupo dos metais alcalinos sendo altamente reativo em condições atmosféricas.

1 H hidrogénio 1,008																	2 He hélio 4,0026
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122											5 B boro 10,81	6 C carbono 12,011	7 N nitrogénio 14,007	8 O oxigénio 15,999	9 F flúor 18,998	10 Ne neónio 20,180
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio 24,305											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argónio 39,95
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,887	23 V vanádio 50,942	24 Cr crómio 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(1)	30 Zn zínco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(1)	33 As arsénio 74,922	34 Se selénio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptónio 83,798(2)
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircónio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdénio 95,95	43 Tc tecnécio	44 Ru ruténio 101,07(2)	45 Rh ródio 101,07	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimónio 121,76	52 Te telúrio 127,60(2)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenónio 131,29
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71															
87 Fr frâncio	88 Ra rádio	89 a 103	72 Hf hafnio 178,48(1)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungsténio 183,84	75 Re rénio 186,21	76 Os ósio 190,23(1)	77 Ir íridio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talho 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polónio	85 At astato	86 Rn radónio
		104 Rf rutherfordio		105 Db dúbnio	106 Sg seabórgio	107 Bh bohrio	108 Hs hássio	109 Mt meiténio	110 Ds darmstádio	111 Rg roentgénio	112 Cn copernício	113 Nh nihónio	114 Fl fleróvio	115 Mc moscóvio	116 Lv livermório	117 Ts tennesso	118 Og oganessónio
		57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(1)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólmio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm tulio 168,93	70 Yb ítrio 173,05	71 Lu lutécio 174,97	
		89 Ac actínio	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np neptúmio	94 Pu plutónio	95 Am américio	96 Cm cúrio	97 Bk berquélio	98 Cf califórnio	99 Es einsténio	100 Fm fémio	101 Md mendelévio	102 No nobélio	103 Lr lauréncio	

Figura IV-1 - Enquadramento do elemento lítio no conjunto da tabela periódica (extraído e modificado de tabelaperiodica.org).

Este metal alcalino integra a estrutura cristalina de vários minerais constituintes das rochas (e.g. espodumena, petalite, lepidolite, zinvaldite e ambligonite-montebrasite, entre outros). Na Tabela IV.1, apresentam-se os minerais que apresentam Li na sua estrutura cristalina e que ocorrem em reconhecidos depósitos minerais de natureza

granítico-pegmatítica (e.g.: Greenbushes, oeste da Austrália; Barroso-Alvão e Argemela, Portugal), metassomática ou associados a “greisens” (e.g. Cinovec, República Checa) e sedimentares detríticos (e.g.: Sonora, México; Thacker Pass, anteriormente denominado como Kings Valley, Nevada, EUA).

Tabela IV.1 - Características gerais de minerais de lítio. Amblygonite, eucryptite, lepidolite, petalite, espodumena e zinwaldite ocorrem em pegmatitos, enquanto que a hectorite é um mineral argiloso e a jadarite é um mineral descoberto numa sequência vulcano-sedimentar. Extraído e adaptado de Harben & Kuzvart (1996); Roskill, (2002).

Nome	Fórmula	Teor Li (%)	Dureza (Mohs)	Densidade (g/cm ³)
Espodumena	LiAlSi ₂ O ₆	3,73	6,5-7,0	3,1-3,2
Petalite	LiAlSi ₄ O ₁₀	2,09	6,0-6,5	2,4-2,5
Lepidolite	KLi ₂ Al(Al,Si) ₃ O ₁₀ (F,OH) ₂	3,58	2,5-3,0	2,8-2,9
Hectorite	Na _{0,3} (Mg,Li) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	0,53	1,0-2,0	2,5
Jadarite	LiNaSiB ₃ O ₇ (OH)	3,16	4,0-5,0	2,5
Zinwaldite	KLiFe ²⁺ Al(AlSi ₃)O ₁₀ (F,OH) ₂	1,59	3,5-4,0	2,9-3,0
Amblygonite-Montebrasite	(Li,Na)AlPO ₄ (F,OH)	3,44	5,5-6,0	3,0-3,1
Eucryptite	LiAlSiO ₄	5,51	6,5	2,6-2,7
Litiofilite	LiMnPO ₄ .	4,43	4,5-5,0	3,5

De modo sintético, podem-se considerar dois tipos principais de ocorrências anómalas de Li na crosta terrestre (1) depósitos evaporíticos, ou salmouras, e depósitos gerados por fluidos geotérmicos (ambos denominados na literatura em inglês como *brines*); (2) minerais constituintes de rochas pegmatíticas, metassomáticas e sedimentares detríticas finas (Braga & Sampaio (2008); Fig. IV.2). As grandes extensões salgadas no denominado "Triângulo do Lítio Sul Americano", que atravessa o Chile (e.g. Atacama), Argentina (e.g. El Hombre Muerto) e a Bolívia (e.g. Uyuni), têm sido as principais fontes de Li mundiais que envolvem a construção de vastos lagos de evaporação (Fig. IV.2).



Figura IV-2 - Comparação entre as duas principais ocorrências do elemento lítio na Terra.

Nestes depósitos salinos, através de métodos relativamente simples (Fig. IV.3) quando comparados com o processamento de minérios de natureza rochosa, a extração de lítio sob a forma de produtos químicos precursores de células de baterias, como o carbonato (Li_2CO_3) e o hidróxido mono-hidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), é economicamente viável dadas as circunstâncias atuais de mercado para estes compostos, desconsiderando, em grande parte, outros fatores de extrema importância como os ambientais e sociais.

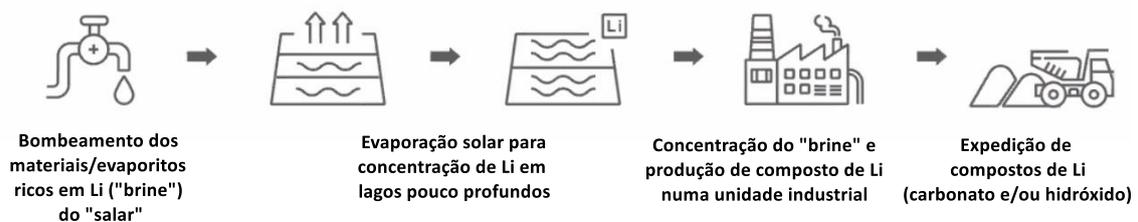


Figura IV-3 - Fluxo genérico de processo para a produção de compostos de lítio a partir de depósitos evaporíticos ou salmouras.

Contudo, dado o intenso aumento da procura por este metal e consequentemente do seu preço durante a última década, a viabilidade económica de extração de Li a partir dos depósitos pegmatíticos, metassomáticos *greisens* e sedimentares detríticos também tem sido sistematicamente avaliada e estudada, chegando-se à conclusão que uma parte deles apresentam viabilidade económica dado o elevado volume e teor dos recursos existentes assim como a sua recuperabilidade Luz *et al.* (2003), Braga & França (2011), Braga *et al.* (2013).

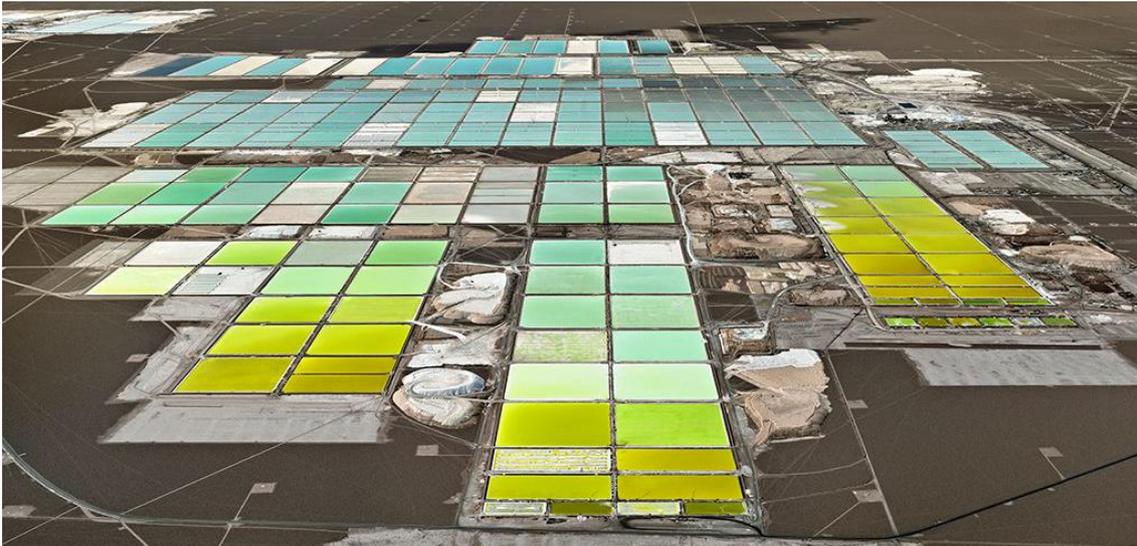


Figura IV-4 - Explorações de lítio, vista área do Salar de Atacama, Chile (extraído de energypost.eu).



Figura IV-5 - Mina de Greenbushes (Austrália).

Os projetos de exploração e transformação de minerais de Li que atualmente mais se destacam à escala mundial são os que contemplam todas as etapas desde a extração da matéria-prima até ao produto químico destinado à utilização final, como sucede com a produção de carbonato e hidróxido a partir de “brines” ou “salars” no Chile (no deserto de Atacama; Fig. IV.4), ou com a refinação, na China, de concentrados de espodumena provenientes do enorme depósito de Greenbushes (Austrália), graças ao projeto de um consórcio de empresas (Fig. IV.5).



Figura IV-6 - Mapa global com a localização aproximada dos principais jazigos de Li em rochas aplito-pegmatítica e salmouras.

Mundialmente, os principais depósitos minerais de Li de rocha aplito-pegmatítica, considerando apenas pegmatitos graníticos do tipo LCT, concentram-se essencialmente na Austrália (e.g. Greenbushes, Wodgina, Mt. Holland, Pilbara, Mt. Marion, Mt. Catlin, Bynoe), Canadá (e.g. Whabouchi, Kenora, Tanco, James Bay, Rose, Pakeagama Lake, Val d'Or) Brasil (e.g. Mibra, Xuxa/Grota do Cirilo, Cachoeira, Solonópole) e Zimbabué (e.g. Bikita, Arcadia, Zulu) (Fig. IV.6). Os restantes, de menor expressão, estão distribuídos por outras partes de África (e.g. Bougouni – Mali; Manono – R.D. do Congo), pela Ásia (e.g. Jiajika – China), pela Europa (e.g. Wolfsberg – Áustria; Syväjärvi, Rapasaari, Länttä, Outovesi, Emmes e Leviäkangas – Finlândia) e pelos Estados Unidos da América (e.g. Faixa Litínífera de Carolina).

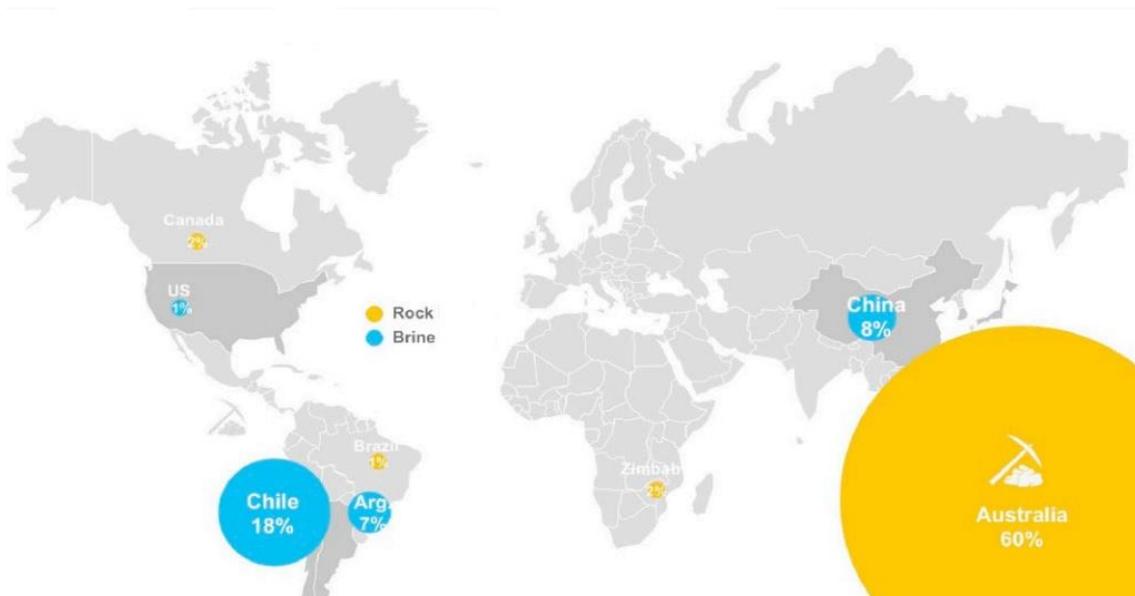


Figura IV-7 - Comparação da produção mundial de concentrados de minério de Li rochas aplito-pegmatíticas vs. compostos de Li oriundos de salmouras (em %).

Em termos produtivos, à data de 2018, o cenário global encontra-se ilustrado na Fig. IV.7 sendo possível constatar que a Austrália e o Chile são os grandes produtores de matérias-primas mundiais de Li. É certo que a Austrália conseguiu durante a última década aumentar a sua produção de concentrados de espodumena, o que também foi influenciado pela entrada em funcionamento de novas minas. Adicionalmente, importa referir que a capacidade de refinação de espodumena do maior país da Oceânia também irá provavelmente aumentar nos próximos anos devido à previsão da construção de pelo menos dois complexos industriais (Kwinana e Kemerton) para a produção de hidróxido de lítio mono-hidratado que visa alimentar a cadeia de valor de baterias de ião-lítio para a mobilidade elétrica e armazenamento energético estacionário.

IV.1.2. Lítio em Portugal - ocorrências e perspetivas de exploração

Há cerca de 33 anos (Noronha, 1987), foram assinaladas pela primeira vez as ocorrências de minerais de lítio alojados em rochas aplito-pegmatíticas na região do Barroso. Anteriormente, já tinham sido reportadas outras presenças de minerais de lítio em aplito-pegmatitos de Portugal, sendo a descrição mais antiga provavelmente a de espodumena em Gelfa, no concelho de Vila Praia de Âncora (distrito de Viana do Castelo), por Torre de Assunção (1954).

Aliás, é de salientar que, há várias ocorrências anómalas significativas de minerais litiníferos para além das do Barroso (Boticas e Montalegre), como são os casos

das da Serra do Alvão (Ribeira de Pena e Vila Real), da Serra d'Arga (Viana do Castelo), de Almendra (Figueira de Castelo Rodrigo), de Argemela (Fundão) e de Gonçalo-Seixo Amarelo (Guarda), onde se encontram rochas com minerais como espodumena, petalite, lepidolite e ambligonite-montebasite (ver Tabela IV.1).

Após o trabalho pioneiro de Noronha (1987) sobre os filões aplito-pegmatíticos mineralizados em lítio e estanho da região do Barroso, vários trabalhos de índole académica foram realizados com o objetivo de os cartografar e de caracterizar processos responsáveis pela sua génese e instalação, dos quais se destacam os de Noronha & Charoy (1991), Charoy *et al.* (1992), Lima *et al.* (1999), Charoy & Noronha (1999), Lima (2000), Charoy *et al.* (2001), Lima (2003), Martins (2009), Noronha *et al.* (2013), Dias (2016), Silva *et al.* (2018) e Dipe Martins (2020). Paralelamente, importa lembrar que, na primeira metade do século XX, se iniciaram os trabalhos mineiros na região estudada, incidindo na obtenção de concentrados de cassiterite (SnO_2) e columbo-tantalite $[(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6]$, os quais foram concluídos no final dos anos sessenta.

O avanço do conhecimento sobre as mineralizações de Li, alicerçado nos trabalhos científicos e mineiros supramencionados entre outras atividades de prospeção e pesquisa na região do Barroso (essencialmente em Boticas), potenciou a instalação de pequenas atividades de exploração mineira que se dedicaram exclusivamente à extração de aplito-pegmatitos LCT (Lítio – Césio – Tântalo) no seu estado bruto, ou seja, sem qualquer tipo de beneficiação, para alimentar unicamente a indústria cerâmica. As propriedades fundentes dos minerais ricos em Li como são geradoras de uma elevada vantagem na fabricação de peças cerâmicas, pois a rentabilidade desta produção está fortemente condicionada pelo consumo energético.

A situação comumente tida como normal para uma empresa da indústria extrativa é a da venda direta das matérias-primas minerais para indústrias transformadoras, a jusante numa determinada cadeia de valor (e.g. concentrados de hematite e magnetite para fabricação de vários tipos de aços). Com efeito, considerando o Li, o exemplo claro desse cenário em Portugal, é a venda atual de “misturas” de rochas aplito-pegmatíticas do tipo LCT com minerais litiníferos inclusos (espodumena e petalite, em concessões da região do Barroso, e lepidolite, em concessões do distrito da Guarda) para integrarem circuitos industriais de cerâmica e vidro. Ou seja, na indústria portuguesa, o Li integrante na rede cristalina dos minérios não é transformado num composto químico específico (e.g. carbonato ou hidróxido de lítio) para alimentar a relevante indústria das baterias ou uma outra de elevado valor acrescentado.

Realça-se que a principal fase mineral rica em Li na área de estudo não é a espodumena - $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ (principal mineral-minério de Li atualmente no mercado e um inossilicato pertencente ao grupo das piroxenas constituído teoricamente por 64,6% de SiO_2 , 27,4% em Al_2O_3 e 8,03% em Li_2O com cerca de 3,7% de Li metal, Swanson, (2013) -, mas sim a petalite, que corresponde a um tectossilicato de fórmula geral $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, com um conteúdo teórico de 78,4% de SiO_2 , 16,7% em Al_2O_3 e 4,9% em Li_2O , ou seja cerca de 2,3% de Li metal (Klein & Hurlbut, 1998).

A produção de compostos de Li, a partir de rochas pegmatíticas LCT semelhantes às que afloram na área de estudo, consiste, de uma forma muito genérica, na concentração do minério de Li (e.g. espodumena, petalite, lepidolite) e a sua posterior conversão química em duas etapas distintas (calcinação + metalurgia). A concentração consiste no conjunto de processos que vão desde a fragmentação da rocha-mãe de minério (quebragem, britagem e moagem, ou seja, a cominuição ou redução de tamanho de grão) e a consequente separação dos diferentes constituintes minerais (de interesse ou não) recorrendo a várias metodologias específicas tais como a separação óptica, magnética, gravítica e através de processos de flutuação por espumas (Fig. IV.8). Quanto à transformação química ou metalúrgica dos concentrados minerais, esta é exequível, genericamente, por duas formas distintas: (1) lixiviação ácida via ácido sulfúrico (H_2SO_4); (2) lixiviação via carbonato de sódio (Na_2CO_3) sob pressão (Fig. IV.8).

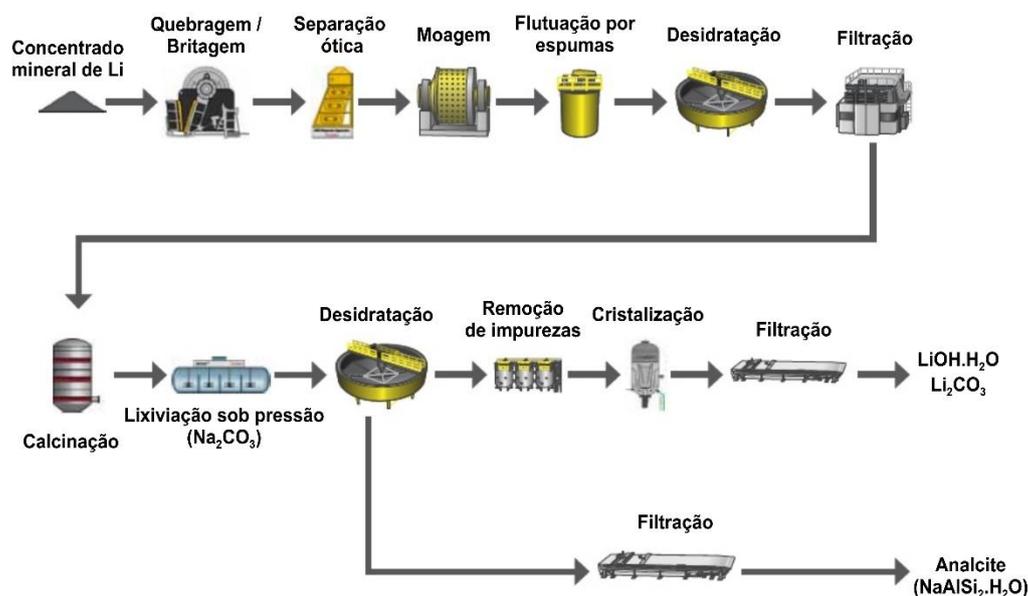


Figura IV-8 - Fluxo de processo genérico para a concentração de minerais de lítio em pegmatitos LCT e sua transformação química para produção de hidróxido de lítio mono-hidratado.

Nos últimos anos, tem-se assistido à intenção clara de se efetuarem trabalhos de prospeção e pesquisa no campo pegmatítico do Barroso-Alvão (Lima *et al.*, 1999; Lima, 2000), para se avaliarem recursos e possibilidades de exploração dos minérios de lítio. Já durante os anos noventa, vários trabalhos dessa natureza foram desenvolvidos, mas o contexto em termos de valorização destes recursos era completamente diferente da atualidade.

Dada a importância crescente deste tipo de recursos minerais, a pedido do governo de Portugal, em 2017, foi publicado um documento denominado Relatório do Grupo de Trabalho “Lítio” que determinou as áreas com elevado potencial para se prospeçar, pesquisar e futuramente explorar recursos minerais de Li. Com efeito, foi assim deliberado na Resolução n.º 11/2018 do Conselho de Ministros (que aprova as linhas de orientação estratégica quanto à valorização do potencial de minerais de Li em Portugal) a dinamização de concursos públicos para a atribuição de licenças de prospeção e pesquisa, bem como para exploração e subsequente transformação. Foram definidas nove áreas que se encontram assinaladas no mapa da Figura IV.9. A zona delimitada e numerada com o número dois integra parte da área de estudo desta dissertação.



Extrato da Carta Geológica de Portugal, escala 1:1.000.000 (LNEG, 2010)

Figura IV-9 - Áreas do Centro-Norte de Portugal Continental com potencial para prospeção e pesquisa de recursos minerais de lítio (extraído de Relatório do Grupo de Trabalho “Lítio”, 2017).

É importante adicionar que a exploração e prospeção de pegmatitos em território nacional deverá também visar o aproveitamento de outros metais, para além do lítio, contidos nessas rochas, designadamente, estanho e tântalo, sem descurar o aproveitamento quase integral dos minerais industriais feldspato e quartzo, na perspetiva da máxima recuperação de subprodutos de depósitos minerais futuramente licenciados pelo Estado Português, minimizando assim os possíveis volumes de estereis mineiros e de rejeitados de transformação.

Tendo em conta a política que tem vindo a ser definida recentemente, Portugal tem assim uma oportunidade para não só explorar, mas também acrescentar muito valor a um recurso metálico que apresenta atualmente uma procura elevada e que se espera crescente nas próximas décadas, como é o caso do Li.

IV.2. Utilizações industriais do lítio

O mercado global em torno dos compostos químicos de Li é amplo e diversificado abrangendo um importante espectro de indústrias (cerâmica e vidro, lubrificantes industriais, aplicações médicas, baterias de íon lítio, siderurgia de alumínio entre outras). O Li apresenta atualmente um elevado interesse económico dada a sua ampla aplicação em células de baterias de íon lítio e outros equipamentos de armazenamento energético estacionário. Este subcapítulo invariavelmente recorre ao trabalho de Martin *et al.* (2017) por se considerar o mesmo, um trabalho desenvolvido como robusto e enriquecedor acerca das utilizações industriais do elemento.

No gráfico da Fig. IV.10, verifica-se que o Li, sob a forma de precursor químico (carbonato e hidróxido), é aplicado essencialmente para o fabrico de células de baterias (35%) e como concentrado mineral na indústria da cerâmica e do vidro (32%). No entanto, existem outras aplicações, como em lubrificantes (9%), no tratamento de ar (5%), como agente de fundição (5%), em polímeros (4%), bem como em variadas utilizações menores (perfazendo, cerca de 9%).

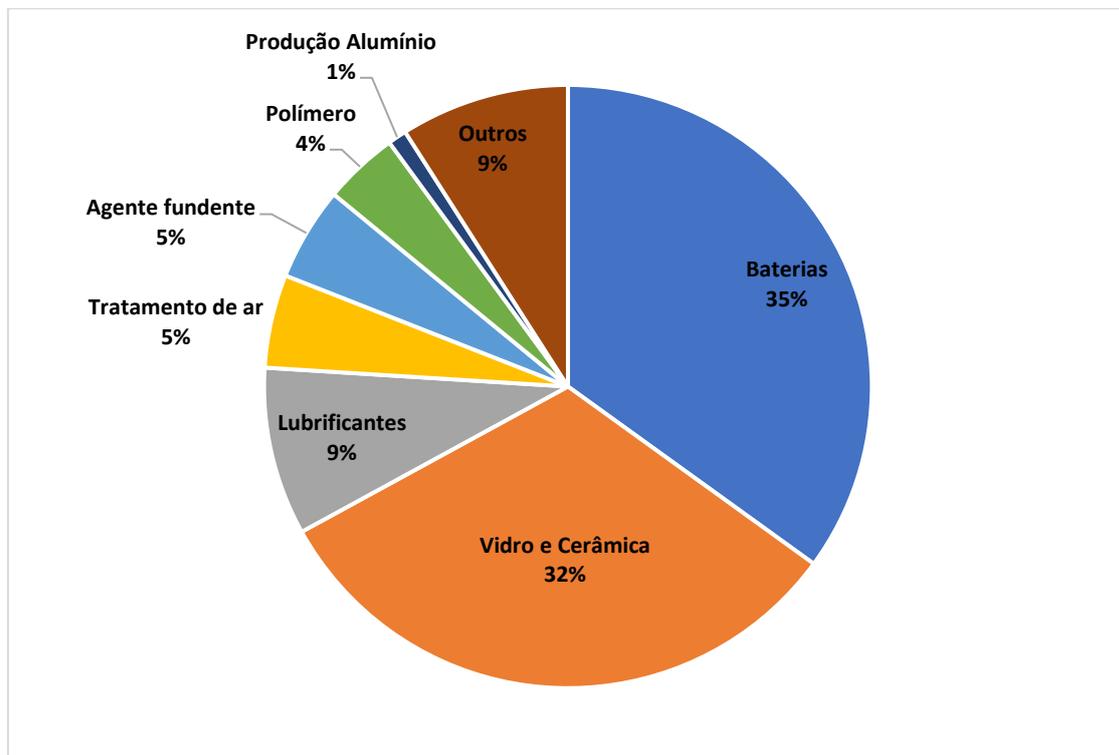


Figura IV-10 - Aplicações de lítio na indústria; extraído e modificado de Martin *et al.* (2017).

IV.2.1. Baterias

As primeiras baterias de íon lítio foram desenvolvidas por Michael Stanley Whittingham nos anos setenta (Whittingham, 2004). Estes dispositivos eram constituídos por elétrodos de sulfureto de titânio (TiS) e lítio metálico (Li). No entanto, estas células apresentavam vários problemas, quer a nível de segurança, quer a nível de custos de produção, não sendo, por isso, viável a sua produção em grande escala. A comercialização de baterias de íon lítio só se torna viável em 1979, quando Ned A. Godshall desenvolveu um eletrodo positivo baseado no óxido de lítio-cobalto (LiCoO₂) (Godshall *et al.*, 1980). Este material é muito mais estável e barato do que o sulfureto de titânio, permitindo assim a produção de baterias de íon lítio a preços acessíveis. Contudo, as primeiras células só foram comercializadas em 1991 pela Sony. Desde essa data, a investigação continuou a avançar, de modo aumentar o desempenho, a segurança e o tempo de vida das baterias e a diminuir o volume e a massa por dispositivo.

Uma bateria de íon lítio (ver Figura IV.11) é composta por dois elétrodos (cátodo e ânodo), ligados a dois coletores metálicos, e por um separador embebido num eletrólito. Os elétrodos têm três componentes essenciais: (i) um material condutor, de forma a garantir uma boa condutividade elétrica; (ii) um material ativo, para receber e armazenar os íons lítio e; (iii) um ligante, que garante a integridade estrutural do eletrodo (Gören *et al.*, 2015).

O ânodo é o eletrodo negativo e deve ter um potencial baixo, de modo a maximizar a tensão da bateria. Geralmente utiliza-se como material ativo a grafite, que permite um armazenamento eficaz do Li. O cátodo é o eletrodo positivo e tem uma constituição semelhante à do ânodo, com a exceção do material ativo. Neste caso, um bom material ativo deve possuir as seguintes características: (i) ser leve e estruturalmente bem organizado, possibilitando incorporar grandes quantidades de íon lítio, dando origem a uma elevada capacidade energética; (ii) boa condutividade elétrica; (iii) permitir uma elevada difusão do íon lítio e; (iv) ser insolúvel em contacto com o eletrólito.

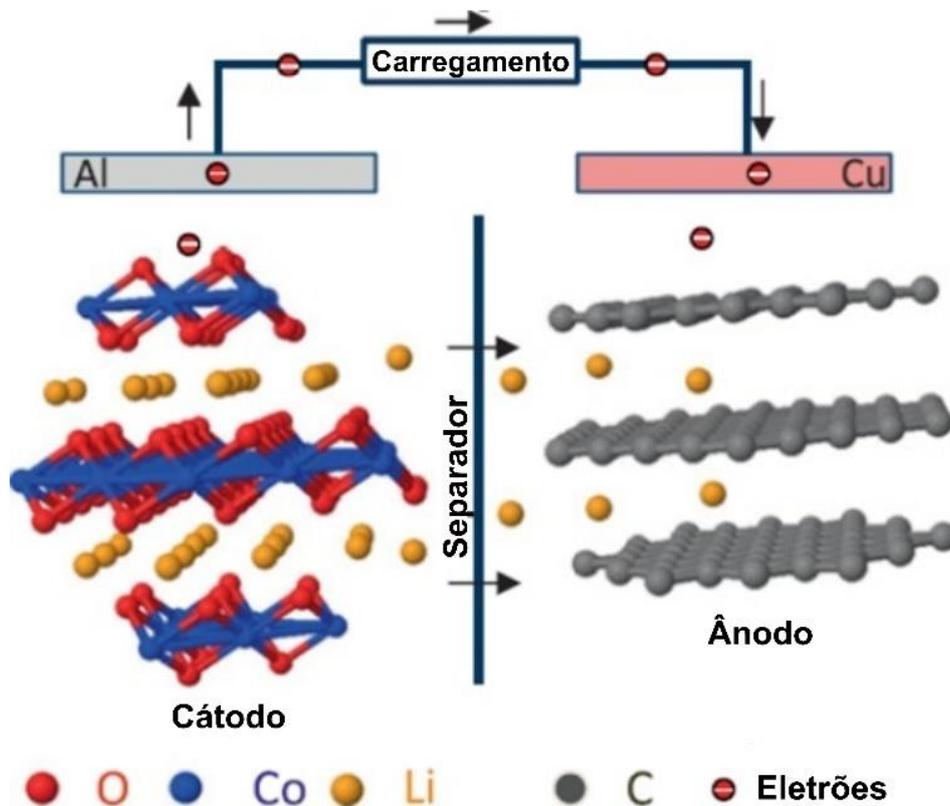


Figura IV-11 - Princípio de funcionamento de uma bateria de íon lítio (Croy *et al.*, 2014).

A rápida evolução tecnológica atual, que se espera manter nas próximas décadas, tem exigido um grande esforço no desenvolvimento de baterias, de onde se destacam as baterias de íon lítio, comparativamente a outros sistemas de armazenamento de energia, devido a terem elevada densidade energética e potência, serem leves e ocuparem volume reduzido. Neste contexto, têm sido utilizadas em aplicações desde equipamentos eletrônicos portáteis até aos veículos elétricos (*EV – Electric Vehicles*) e híbridos (*HEV – Hybrid Electric Vehicles* e *PHEV – Plug-in Hybrid Electric Vehicles*).

A indústria extrativa de metais críticos como lítio, estanho, cobalto, tântalo, ETR (Elementos das Terras-Raras ou *REE – Rare Earth Elements*) tem estado em elevado destaque mundial na última década, dada a importância e necessidade da transição energética global que visa reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. As empresas mineiras e transformadoras que tencionam processar compostos de lítio (hidróxido de lítio mono-hidratado - $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ - ou carbonato de lítio - Li_2CO_3) como precursores químicos para integrarem os constituintes de células de baterias posicionam-se nas fases iniciais da cadeia de valor das baterias.

De uma forma simplificada e como exemplo, a cadeia de valor das baterias de automóveis elétricos ou de outros equipamentos consiste nos seguintes elementos: (1) matérias-primas minerais provenientes de salmouras ou de rochas; (2) materiais precursores e ativos de componentes de baterias; (3) células de baterias; (4) conjuntos de células de baterias; e (5) montagem das baterias num veículo elétrico.

As empresas que investem na aquisição de compostos de Li refinados são essencialmente produtores de substâncias químicas utilizados no fabrico de cátodos e eletrólitos de baterias de íão lítio, produtores de células de baterias e outros fabricantes de equipamentos originais (*OEM – Original Equipment Manufacturers*). Realça-se ainda que, em outubro de 2017, a Comissão europeia lançou a Aliança para as Baterias (*EBA250 – European Battery Alliance*), tendo como objetivos a transição para energias mais limpas e a criação de uma cadeia sustentável de produção europeia de células de baterias. Neste contexto, em Portugal, várias empresas, incluindo a Lusorecursos, onde se realizou o estágio curricular que contribuiu para esta dissertação, tencionam fornecer metais críticos para o mercado europeu, não descurando a hipótese de venda a outros mercados.

As projeções/estimativas dos preços de mercado segundo as principais empresas/agências de informação financeira sobre o mercado de metais e outras matérias-primas (e.g.: *Benchmark Mineral Intelligence, Industrial Minerals Fastmarkets, Argus Media e Roskill*) para os compostos de lítio para a produção de baterias ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e Li_2CO_3) é muito favorável para os próximos quinze anos, com a tendência para um muito significativo aumento da procura. O número de grandes fábricas de baterias irá aumentar (e.g. *TERRA-E, CATL, Northvolt, LG Chem* entre outras), colocando a Europa numa posição mais competitiva perante os grandes mercados da China e dos Estados Unidos da América.

IV.2.2. Cerâmica e vidro

É também uma realidade que uma parte dos concentrados minerais ricos em Li de depósitos de rocha aplito-pegmatítica são canalizados para as indústrias da cerâmica e do vidro dado que estas utilizam estes materiais como fundentes, ou seja, materiais que baixam o ponto de fusão, obtendo-se daí vantagens energéticas.

Além da aplicação como agente fundente, o lítio (sob a forma de carbonato - Li_2CO_3) pode ser utilizado como verniz cerâmico e esmalte de preenchimento de porcelana. De uma forma geral, em toda a indústria cerâmica, desde o ano de 2015, houve um aumento na utilização deste elemento em 40% (Martin *et al.*, 2017).

Na indústria do vidro, o Li contribui para a manutenção da cor e brilho originais, assim como para o aumento da sua resistência. Os concentrados litíferos também podem ser usados na produção de vernizes para vidros (Martin *et al.*, 2017).

IV.2.3. Outras aplicações

Os compostos de Li são também utilizados como agentes de tratamentos de ar. O brometo de lítio (LiBr) é usado em sistemas de arrefecimento, o que tem importantes repercussões em termos ambientais, pois veio substituir a utilização dos CFC (clorofluorcarbonetos) que contribuem para a destruição da camada de ozono estratosférico. O cloreto de lítio (LiCl) é aplicado como desumidificador industrial e em equipamentos para secagem. O Li metálico e o peróxido de lítio (Li₂O₂) são utilizados para remover dióxido de carbono (CO₂) da atmosfera em ambientes fechados, como submarinos e aeronaves.

De forma similar ao referido para a indústria cerâmica, LiOH e/ou Li₂CO₃ usados como fundentes em fundição metalúrgica. Para além de diminuir o ponto de fusão, o lítio a viscosidade do material fundido. Como agente de fundição, em métodos tradicionais, aplicam-se compostos de Li numa determinada solução para a redução do coeficiente de expansão térmica assim como da distorção e deformação do fundido.

Os lubrificantes de Li são preparados a partir de um sabão de Li com óleos lubrificantes aquecidos e sob pressão. A utilização deste tipo de lubrificante é vantajosa porque mantém as suas propriedades sob uma ampla gama de temperaturas, sendo igualmente um bom repelente de água (Martin *et al.*, 2017).

O componente orgânico de Li no composto N-butil-lítio é utilizado como agente iniciante de reações de polimerização para produção de borrachas SBR – butadieno - estireno e BR – polibutadieno. Em menores quantidades, sec-butil-lítio é utilizado como catalisador de reações.

Em síntese orgânica, os compostos de Li são utilizados para a produção de fármacos, substâncias aromáticas e fragrâncias.

Na construção civil, o Li₂CO₃ é aplicado para acelerar o tempo de fixação de cimentos (e.g. *Portland*). Em alguns componentes eletrónicos também se utilizam compostos de lítio, sob a forma de niobato de lítio (LiNbO₃) e tantalato de lítio (LiTaO₃) e na produção de *microchips* de Li₂CO₃ (Martin *et al.*, 2017).

IV.3. Classificação e petrogénese de pegmatitos, com destaque para os pegmatitos litiníferos

IV.3.1. Pegmatitos - definição e sistemas de classificação

Os pegmatitos são rochas ígneas intrusivas que apresentam uma granularidade muito grosseira, gerados por cristalização de líquidos silicatados muito diferenciados e enriquecidos em constituintes voláteis, os quais, aliás, são vistos como tendo um papel essencial na grande dimensão atingida pelos cristais (Robb, 2005; Nédélec & Bouchez, 2011; Pohl, 2011). Geralmente, estas litologias revelam extrema afinidade composicional com as rochas graníticas. A composição mineralógica tem tipicamente predomínio das mesmas fases que são comuns nos granitos, as quais podem ainda ser acompanhadas de quantidades menores de minerais como a turmalina e o topázio, ou até de minerais ricos de metais raros. Há uma diversidade grande de elementos escassos que surgem em concentrações anómalas em certos pegmatitos, podendo-se citar o Li, o Rb, o Cs, o Be, o Sn, o Nb, o Ta, o Y, o U, o Th e os elementos das terras-raras. Pelas suas características mineralógicas, texturais e geoquímicas, muitos pegmatitos têm tido um grande interesse económico para a produção de minerais industriais, pedras semi-preciosas e metais (neste caso, incluindo o Li).

Os pegmatitos ocorrem geralmente em filões, ou em corpos ovais ou lenticulares, e as suas dimensões, na maioria dos casos, não ultrapassam dezenas de metros, no que respeita à espessura, e centenas de metros, em termos de comprimento. Os corpos pegmatíticos estão normalmente presentes em zonas de magmatismo granítico, por vezes constituindo enxames de filões, e podem ser observados tanto no interior de plutões de granito, como nas rochas encaixantes.

IV.3.1.1-Classificação quanto às famílias

De entre os muitos autores que se dedicaram ao estudo e classificação de rochas pegmatíticas, destaca-se Petr Černý que, no final dos anos oitenta e início dos anos noventa do século passado, propôs a subdivisão dos pegmatitos em duas famílias distintas a partir das suas assinaturas em elementos raros e de características petrogenéticas (Černý, 1989, 1991a-b): (i) LCT - Lítio-Césio-Tântalo; (ii) NYF - Nióbio-Ítrio-Flúor. Os pegmatitos LCT relacionam-se, do ponto de vista genético, predominantemente com granitos tardi-orogénicos peraluminosos do tipo S, eles próprios já muito fracionados; os pegmatitos resultam de diferenciação com enriquecimento em Li, Rb, Cs, Be, Sn, Ta e Nb, com teores de Ta superando os de Nb, e habitualmente também em B, P e F. Já os granitos parentais dos pegmatitos NYF são

geralmente subaluminosos ou metaluminosos, dos tipos A ou I, relacionados com vários ambientes geodinâmicos, mas com predomínio do anorogénico; os elementos raros enriquecidos nesses pegmatitos são o Nb, o Ta (mas, agora, com Nb>Ta), o Ti, o Y, o Sc, o Zr, o U, o Th, o F e os elementos das terras raras. Černý & Ercit (2005) propuseram ainda uma família mista, com características intermédias entre as duas referidas, mas tem-se mantido como de uso mais comum a divisão nas duas famílias definidas inicialmente (e.g.: Černý *et al.*, 2012; London, 2014; London, 2018).

IV.3.1.2-Classificação quanto às classes e suas subdivisões

Por seu lado, Ginsburg *et al.* (1984) citado por London (2018) propuseram uma classificação na qual dividiam os pegmatitos em quatro classes: abissal, moscovítica, elementos raros e miarolítica. Apesar de as designações referidas refletirem características de naturezas muito diversas, na classificação de Ginsburg *et al.* (1984) estava, na verdade, presente uma ideia de estabelecimento de relação entre o grau metamórfico das rochas encaixantes e a profundidade de instalação dos pegmatitos e seus granitos parentais, representando aquelas classes, pela ordem indicada, profundidades progressivamente menores.

Posteriormente, Černý (1991a) e Černý & Ercit (2005) propuseram alterações à classificação de Ginsburg *et al.* (1984), nomeadamente com a criação de uma nova classe, de transição - moscovítica-elementos raros -, e de várias categorias menores nas restantes classes. Assim, os pegmatitos foram divididos hierarquicamente em classes, subclasses, tipos e subtipos. A divisão destas classes foi elaborada segundo critérios geoquímicos e mineralógicos (Tabela IV.2).

As rochas pegmatíticas estudadas neste trabalho inserem-se na classe dos pegmatitos com elementos raros (REL), na subclasse REL-Li, e no tipo complexo. Este tipo caracteriza-se por integrar rochas em que pode ser encontrada uma grande diversidade de minerais - em especial silicatos, mas também fosfatos - ricos de lítio, tais como a espodumena, petalite, lepidolite, elbaíte e ambligonite.

Tabela IV.2 - Classificação de pegmatitos por classes definido por Černý & Ercit (2005), a que se acrescentou uma coluna estabelecendo a relação com as famílias. (REE – Elementos de Terras Raras; HREE – Elementos de Terras Raras Pesadas; LREE – Elementos de Terras Raras Leves; U – Urânio; B – Boro; Be – Berílio; Li – Lítio).

CLASSE	SUBCLASSE	TIPO	SUBTIPO	FAMÍLIA
ABISSAL (AB)	AB-HREE			NYF
	AB-LREE			NYF
	AB-U			LCT
	AB-BBe			
MOSCOVÍTICA (MS)				
MOSCOVÍTICA-ELEMENTOS RAROS (MSREL)	MSREL-REE			NYF
	MSREL-Li			LCT
ELEMENTOS RAROS (REL)	REL-REE	Alanite-Monazite		NYF
		Euxenite		NYF
		Gadolinite		NYF
	REL-Li	Berilo	Berilo-Columbite	LCT
			Berilo-Columbite-Fosfato	LCT
		Complexo	Espodumena	LCT
		Petalite	LCT	
		Lepidolite	LCT	
		Elbaite	LCT	
		Amblygonite	LCT	
		Albite-Espodumena	LCT	
		Albite	LCT	
			LCT	
MIAROLÍTICA (MI)	MI-REE	Topázio-Berilo		NYF
		Gadolinite-Fergusonite		NYF
	MI-Li	Berilo-Topázio		LCT
		Espodumena		LCT
		Petalite		LCT
		Lepidolite		LCT

IV.3.1.3-Classificação quanto ao zonamento interno

No que respeita às estruturas internas das rochas pegmatíticas, London (2018) divide-as em zonadas e não zonadas. Relativamente aos pegmatitos não zonados, o mesmo autor afirma que estes pegmatitos - que não apresentam variabilidade interna significativa em termos mineralógicos e texturais - são os que mais se assemelham a granitos típicos, distinguindo-se destes unicamente pela maior granularidade. Quanto à identidade mineralógica e petrológica, a plagioclase e o quartzo são habitualmente anédricos e de tamanho uniforme, enquanto o feldspato potássico tende a aparecer em grãos de maiores dimensões e com intercrescimentos gráficos ou esqueléticos (London, 2018). Em termos de aproveitamento económico, estes pegmatitos são as principais fontes de quartzo, feldspato e mica.

Apesar de geralmente os pegmatitos não zonados terem composições de granitos normais, London (2018) refere um tipo específico de pegmatitos também homogéneos, mas contendo um mineral litinífero, a espodumena. A grande maioria dos

pegmatitos com espodumena são zonados, mas existem alguns corpos pegmatíticos com piroxena litinífera em que não há variações importantes nem na textura, nem na composição. Nestes corpos, a espodumena tende a destacar-se no que se refere às dimensões dos grãos, atingindo dimensões de 10 cm.

Quanto aos pegmatitos zonados, que incluem a grande maioria dos que estão enriquecidos em metais raros, tratam-se de rochas que exibem *fabrics* internos geralmente mais complexos e diversos do que nas rochas plutónicas comuns. A variabilidade do *fabric* pode envolver três aspetos diferentes (London, 2018): o hábito dos cristais individuais, a orientação dos eixos longos dos cristais e a segregação espacial dos minerais por zonas.

A terminologia para descrever o zonamento interno dos pegmatitos foi proposta inicialmente por Cameron *et al.* (1949) - e é ainda hoje seguida nos seus aspetos essenciais - que, de acordo com aspetos mineralógicos e texturais, considerou três unidades principais: unidades de cristalização primária, unidades de substituição e preenchimento de fraturas.

Na unidade de cristalização primária, considerando as mais recentes atualizações, London (2014, 2018) indica os seguintes componentes num pegmatito zonado: zona de bordadura, zona de parede, zonas intermédias e núcleo.

A zona de bordadura corresponde a um nível muito pouco espesso (habitualmente não excede 3 cm) que envolve o pegmatito e contacta com as rochas hospedeiras. Relativamente à textura, apresenta grão fino, frequentemente com intercrescimentos granofíricos. Quanto à mineralogia, é constituída principalmente por quartzo, moscovite e albite-oligoclase, e tem frequentemente como minerais acessórios turmalina, granada, apatite, biotite, berilo e columbite, pelo que a esta zona é uma das unidades mais diversificadas mineralogicamente nos pegmatitos.

A zona da parede é uma faixa mais espessa (pode atingir vários metros) do que a de bordadura, embora possa não envolver o pegmatito por completo. Relativamente à composição mineralógica, ela é semelhante à da zona de bordadura. Assim, as duas zonas mais externas distinguem-se entre si pela textura, sendo a zona da parede caracterizada por uma granularidade mais grosseira (acima de 1 cm) e pela orientação anisotrópica de cristais alongados (em geral, perpendicularmente ao limite da faixa), de turmalina, berilo, micas e feldspatos,

Nas zonas intermédias existe um aumento acentuado no tamanho dos cristais e tende a haver um predomínio de uma ou duas espécies minerais (microclina pertítica,

plagioclase, moscovite, espodumena, petalite ou montebrasite), em associação com quartzo.

Na parte mais interna das unidades de cristalização primária, encontra-se o núcleo, constituído por uma massa única, ou por repetições sucessivas da mesma mineralogia em posições estruturalmente (ou sequencialmente) equivalentes no seio do corpo pegmatítico. Frequentemente, o núcleo tem uma composição monominerálica de quartzo. Contudo, nos pegmatitos litiníferos há habitualmente núcleos constituídos essencialmente por aluminossilicatos de Li e albite, a que acessoriamente se associam outros minerais.

No que diz respeito, às unidades de substituição supramencionadas, estas são reconhecidas através de texturas reveladoras da transformação da mineralogia primária numa paragénese pós-magmática, por ação de fluidos provindos do exterior. A observação de pseudomorfoses com hábitos típicos de fases primárias e/ou a preservação de relíquias destas fases serão as provas mais óbvias da ocorrência de substituição (London, 2014). Contudo, conforme discutido nos trabalhos de síntese de London (2014, 2018), há autores com perspetivas muito diversas sobre a importância dos processos de substituição, desde os que consideram que porções significativas dos pegmatitos - incluindo algumas sem qualquer evidência de pseudomorfoses - são resultado desses processos, até aos que defendem um papel reduzido das transformações *sub-solidus*.

Na última unidade para descrição do zonamento de pegmatitos, refere-se o preenchimento de fraturas que apesar de pouco abundante é observável em certos corpos pegmatíticos. As fraturas em causa são discordantes em relação à estrutura zonada e o seu preenchimento é geralmente de quartzo. Contudo, também podem conter minerais que testemunham migração de material a partir de outras zonas do corpo, como sucede, por exemplo, com fraturas preenchidas por turmalina ou lepidolite que se ligam a cavidades mirolíticas.

IV.3.2. Aspetos gerais da petrogénese de pegmatitos da família LCT

A investigação que incide sobre a classificação dos pegmatitos e consequentemente a sua génese já teve o seu início há mais de um século. Bastin (1910, 1911) já afirmava que as rochas pegmatíticas e os granitos estão geneticamente relacionados e indicava para isso três evidências:

- Predominância dos mesmos minerais em ambas as litologias;

- Ocorrência de granitos em todos os locais onde rochas pegmatíticas foram encontradas;
- Inúmeras observações de transição granito-pegmatito.

Alguns dos pioneiros nestas matérias favoreceram uma origem inteiramente ígnea ou magmática enquanto que outros realçaram exclusivamente o hidrotermalismo, culminando na hipótese, defendida por muitos, de uma complexa conjugação de ambos os processos. Nos últimos anos, é consensual a importância destas rochas como fontes de metais raros, mas a sua génese continua algo controversa. De uma forma simples, existem atualmente duas perspetivas sobre a petrogénese de pegmatitos: (1) cristalização fracionada intensa e contínua de um magma granítico à escala de um plutão; (2) processos de anatexia com baixas taxas de fusão de rochas crustais na presença de fluidos. Estas duas hipóteses, na realidade, deverão corresponder a casos extremos, pois é possível admitir que os líquidos pegmatíticos sejam originados pela combinação da fusão crustal e da subsequente fracionamento, em pequenos corpos magmáticos (Shaw *et al.*, 2016).

A questão da fracionamento é particularmente importante, nomeadamente no que respeita à concentração dos metais raros, pois aqueles que surgem em concentrações anómalas em pegmatitos são tipicamente elementos incompatíveis, ou seja, elementos que normalmente não são incorporados nas fases minerais magmáticas mais comuns e, conseqüentemente, tendem a ficar cada vez mais concentrados nos sucessivos líquidos residuais, podendo, eventualmente, originar, nas derradeiras etapas de cristalização, minerais em que são constituintes principais. Segundo alguns autores (Evensen & London, 2002; Pohl, 2011), certos pegmatitos testemunham graus de fracionamento tão avançados que terão cristalizado de líquidos residuais correspondentes a menos de 0,05 % do volume do líquido parental.

Para além da fracionamento, um outro aspeto que parece ser fundamental – e que terá um papel decisivo na grande granularidade dos pegmatitos – é o da participação de uma fase muito rica de água. Ao longo de várias décadas, tem-se debatido se, na génese dos pegmatitos, há exsolução de água a partir do líquido silicatado ou se a extrema fracionamento leva a um líquido silicatado rico de água. Contudo, nos últimos anos, e na sequência dos trabalhos de Thomas *et al.* (2000, 2006) com inclusões magmáticas em pegmatitos, parece estar a tornar-se aceite que, durante o arrefecimento de líquidos residuais, ocorrem de facto processos de exsolução, mas sem formação de uma fase exclusivamente aquosa (Fig. IV.12): essa exsolução vai originar dois líquidos, sendo um predominantemente silicatado e relativamente pobre de água (sublinhe-se “relativamente”, pois o teor de água pode chegar a 20 %), enquanto o outro

é menos silicatado e muito rico de água (a proporção de água pode chegar a 55 % de peso). Como referem Nédélec & Bouchez (2011), se é verdade que estes trabalhos parecem demonstrar que não é necessário existir a fase água, também é verdade que um líquido em que o teor da componente água pode ultrapassar o de sílica está longe de corresponder à noção habitual de líquido silicatado.

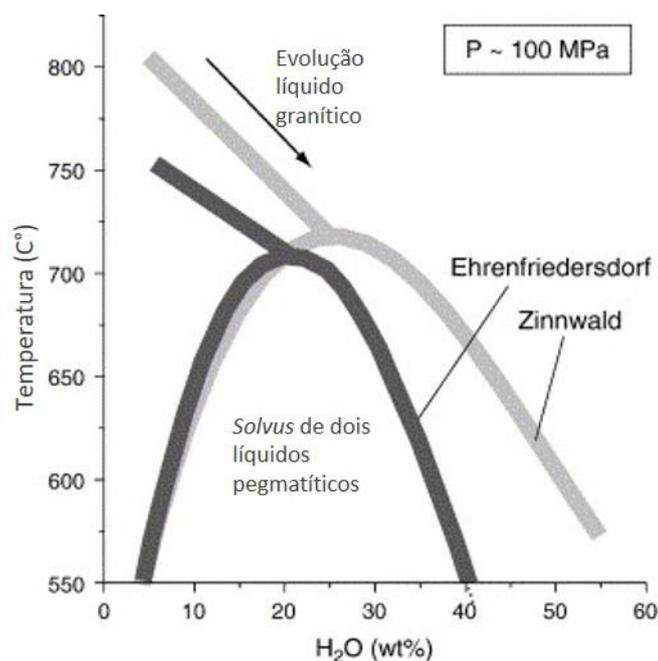


Figura IV-12 - Evolução de líquido granítico e posição de *solvus* pseudobinária, nos casos dos magmas de Zinnwald e Ehrenfriedersdorf. Figura extraída de Thomas *et al.* (2006).

Quando se considera um grupo de pegmatitos, entendido como uma grande população de pegmatitos com origem comum (London, 2018), é, em vários casos, possível notar uma zonalidade regional. No padrão habitual, os pegmatitos estéreis e menos evoluídos localizam-se próximo do plutão granítico parental, constituindo um enxame filoniano; estes pegmatitos podem ter texturas complexas, mas mineralogicamente correspondem essencialmente ao esperado no ponto mínimo do sistema haplogranítico, a que se adicionam pequenas proporções de micas e, eventualmente, granada, apatite ou turmalina. Com o afastamento em relação ao granito parental, é expectável que os pegmatitos fiquem mais enriquecidos em elementos raros e que haja uma sucessão típica (em função da família a que o grupo de pegmatitos pertence) de aparecimento dos minerais que contêm esses elementos. Este zonamento regional parece resultar da correlação entre distância em relação ao granito parental e grau de diferenciação: quanto maior o grau de diferenciação do líquido magmático, maior será o seu conteúdo em voláteis, e menores serão a temperatura *solidus*, a

densidade e a viscosidade (Černý, 1991; Pohl, 2011). Estas características facilitam a mobilidade dos líquidos mais diferenciados, os quais serão também os mais ricos de elementos raros de comportamento incompatível. Em pegmatitos da família LCT, os mais comuns de entre os que são enriquecidos em metais raros, é de esperar, de modo muito genérico, que, com o aumento da distância em relação ao granito parental e a diminuição da profundidade de instalação, o aparecimento de três minerais relevantes nesses pegmatitos se dê pela seguinte ordem: berilo – espodumena – petalite (Fig. IV.13; London, 2018).

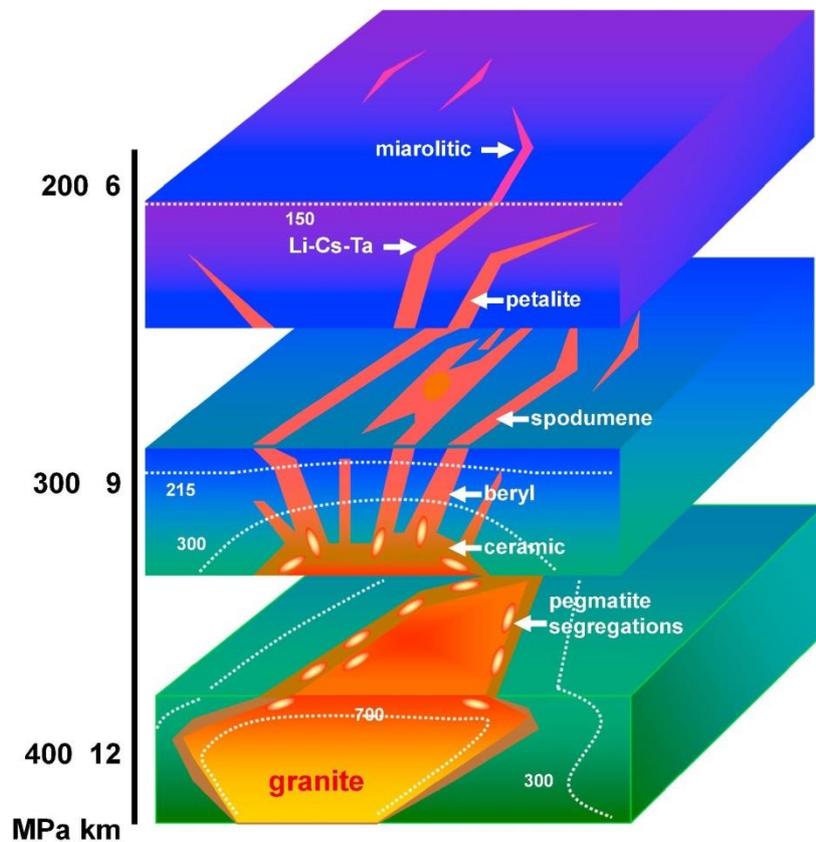


Figura IV-13 - Zonalidade regional em grupo de pegmatitos do tipo LCT (extraído de London, 2018). Pegmatite segregations e ceramic indicam pegmatitos desprovidos de minerais raros; no caso de ceramic, tratam-se de pegmatitos cerâmicos, ou seja, de pegmatitos com interesse económico, mas para extração de feldspato e quartzo.

Os pegmatitos da família LCT estão tipicamente associados a granitos do tipo S, os quais, por seu turno, correspondem a um tipo de magmatismo relacionado com processos de subducção e colisão continental. Contudo, os referidos pegmatitos habitualmente são desprovidos de texturas de deformação expectáveis em ambiente sin-tectónico, pelo que alguns autores os consideram mais comumente gerados em

etapas finais do desenvolvimento das faixas de colisão continente-continente (e.g.: Tkachev, 2011; Černý *et al.*, 2012).

Independentemente do exato contexto geodinâmico, as características geoquímicas fundamentais dos pegmatitos LCT indicam que eles derivam de rochas metamórficas de composição pelítica, nas quais a maior parte dos elementos vestigiais está contida nas micas (Černý *et al.*, 2012). No início de processos de anatexia em metapelitos, a moscovite é largamente dominante nos minerais que participam nas reações de fusão (London *et al.*, 2012). Assim, uma proporção grande de elementos raros incompatíveis contidos em micaxistos é transferida para um pequeno volume de fundido. Adicionalmente, sendo o Cs e o Li mais incompatíveis do que o Rb em relação ao feldspato potássico, a cristalização desse feldspato a partir do fundido granítico leva a que, na diferenciação magmática, haja um contínuo incremento nas razões Cs/Rb e Li/Rb, padrão que é tipicamente observado nos pegmatitos LCT (Černý *et al.*, 2012).

Nos pegmatitos litiníferos, a fase mineral rica de Li é variável. Há três minerais de Li que se destacam: a espodumena, a petalite e a lepidolite. Os dois primeiros são os mais comuns, e a formação de um ou de outro é, entre outros fatores, condicionada pela pressão, formando-se a espodumena em condições de pressão relativamente elevada - 3 a 4 kbar -, enquanto a petalite se forma geralmente sob pressão entre 1.5 e 3 kbar (Fig. IV.14; Černý & Ercit, 2005). Os pegmatitos com lepidolite como fase litinífera dominante são menos comuns e a gênese desse mineral está fortemente relacionada com a existência de fluidos ricos em flúor.

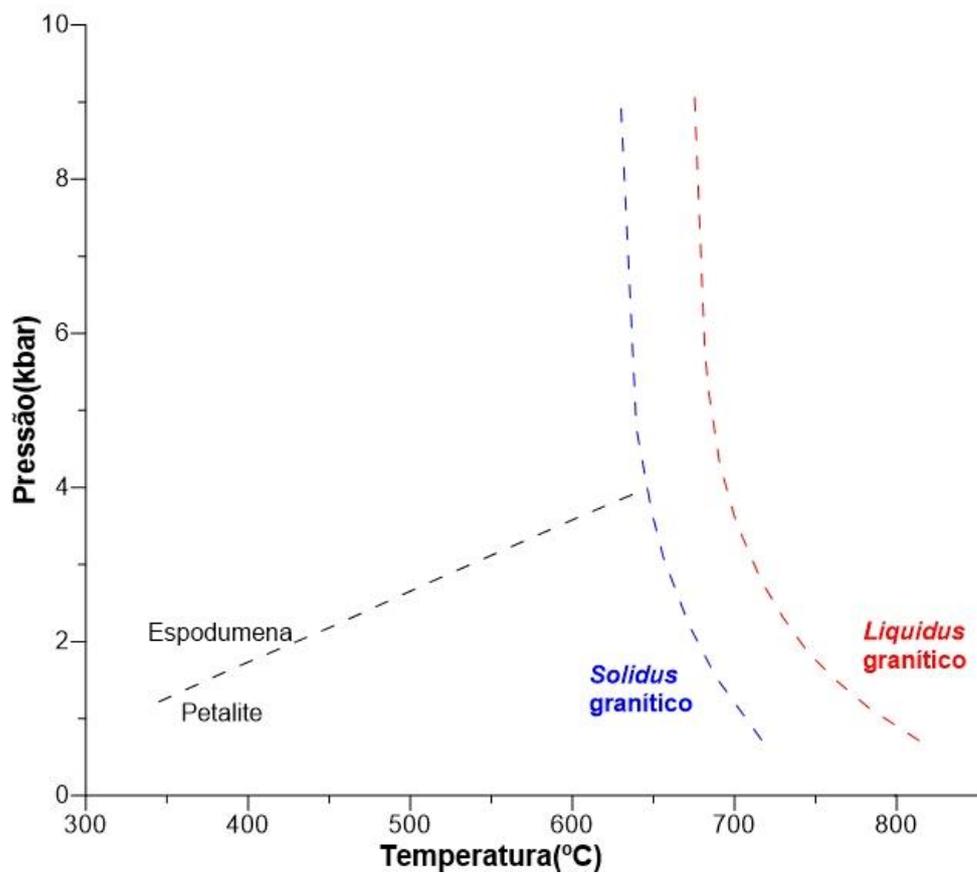


Figura IV-14 - Campos da espodumena e petalite em diagrama P-T (adaptado de Černý & Ercit, 2005).

CAPÍTULO V: Metodologia e amostragem

V. METODOLOGIA E AMOSTRAGEM

V.1. Introdução

O trabalho laboratorial e de campo apresentado na dissertação envolveu a obtenção de dados colhidos no campo e dados relativos à petrografia, análises de geoquímica de rocha-total e de razões isotópicas nos sistemas Rb-Sr e Sm-Nd. Para a obtenção dos diferentes dados, foram realizados procedimentos protocolares, de modo a serem obtidos os resultados com maior precisão em laboratórios nacionais e internacionais certificados. Abaixo representa-se esquematicamente os procedimentos efetuados previamente à obtenção e execução dos métodos (Fig. V.1).

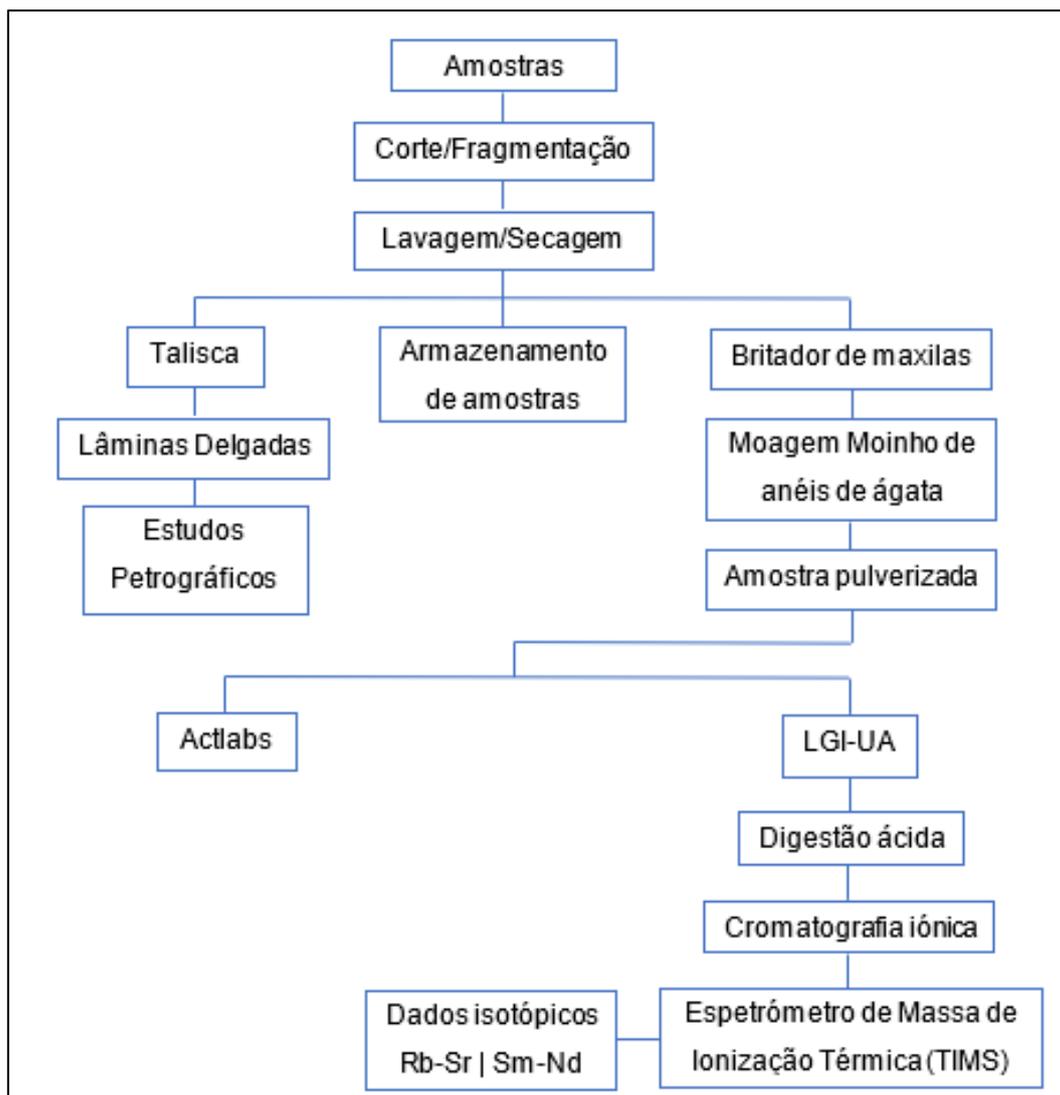


Figura V-1 - Síntese dos procedimentos utilizados na preparação física das amostras até à obtenção dos dados

V.2. Amostragem

As amostras colhidas para efeitos de estudo nesta dissertação provieram do trabalho de campo (rochas graníticas) e ainda de testemunhos de sondagens diamantadas (rochas pegmatíticas e metassedimentos), no que diz respeito à sua obtenção. Relativamente aos critérios de amostragem adotados, estes no que diz respeito às amostras provenientes dos testemunhos de sondagens, tiveram como base, a procura de informação geoquímica a várias profundidades das rochas pegmatíticas, que apresentavam textura e mineralogia suscetível de conter elevados teores de lítio, traduzidos pela presença de petalite e espodumena ou eventualmente de outros minerais.

No trabalho de campo, no que compete à obtenção de granitoides, este visou uma amostragem representativa à escala regional e também local, isto é, a colheita dos

granitoides foi concentrada na área de estudo centrada na concessão e na envolvência. Assim, de um modo sistemático colheram-se amostras das principais fácies da região, que integra o campo pegmatítico do Barroso-Alvão, onde essas rochas graníticas na grande maioria, apresentam-se influenciadas pela última fase da orogenia varisca.

Por outro lado, as rochas pegmatíticas e metassedimentares em estudo, são provenientes de sondagens com recuperação de testemunho efetuadas pela empresa em período antecedente ao estágio curricular, porém houve total acesso aos diferentes dados disponíveis das mesmas. Refere-se ainda, a amostragem unitária de um pegmatito aflorante em campo (MIP 105), localizado na zona sul da concessão pertencente à empresa.

Na Figura V.2, ilustra-se no mapa a localização das rochas graníticas das diferentes fácies colhidas, assim como das litologias pegmatíticas e metassedimentares que resultaram de sondagens com recuperação de testemunho. No Anexo A, está disponível a Tabela 2, que sintetiza a proveniência das amostras colhidas e ainda a profundidade das amostras obtidas através de sondagens.

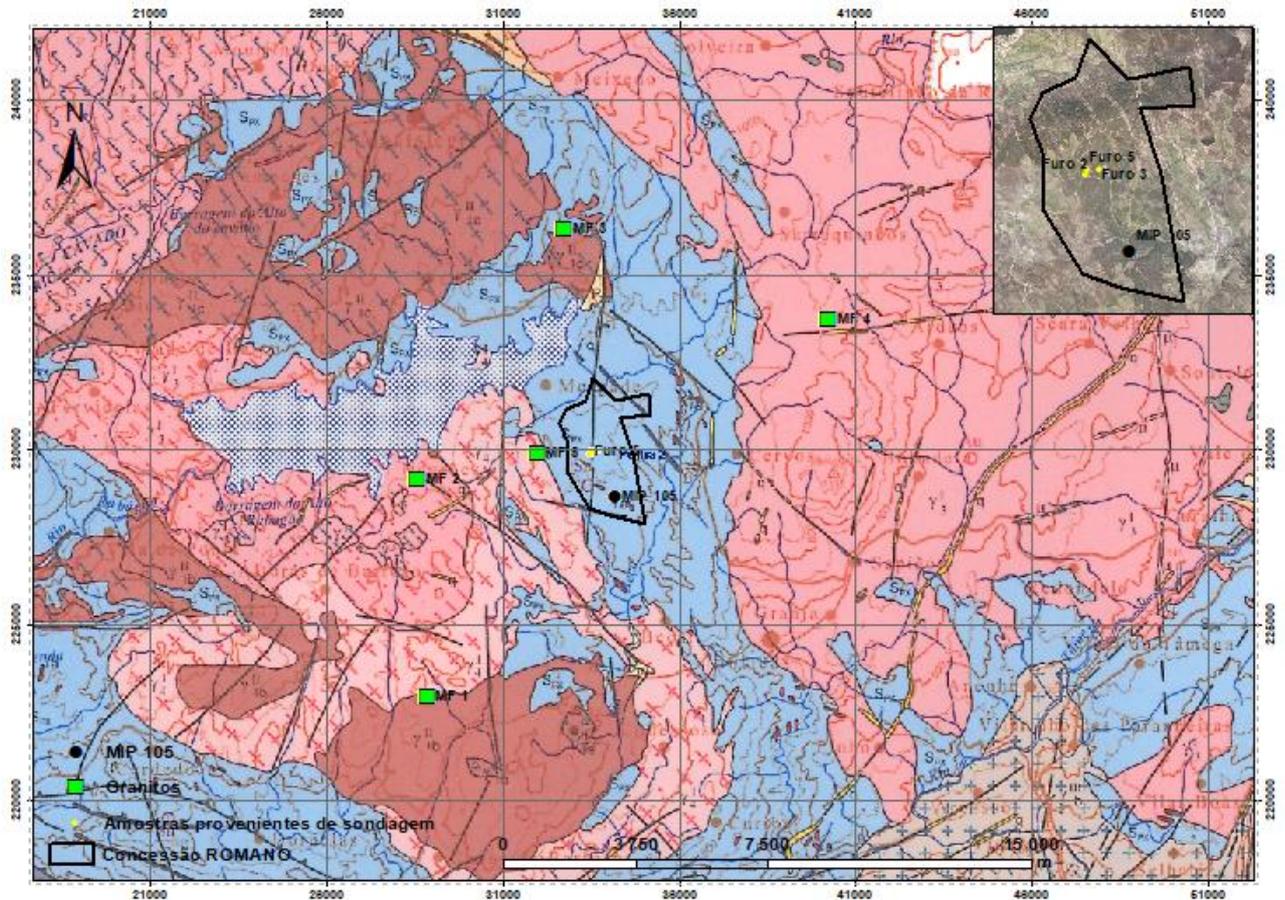


Figura V-2 – Localização espacial das amostras colhidas em estudo. A base cartográfica é a Folha n.º 2 da Carta Geológica de Portugal 1:200 000. Sistema de referência: ETRS89/PT-TM06.

V.3. Petrografia

Para a execução do estudo petrográfico, foram incididos trabalhos em cerca de 52 lâminas delgadas polidas, resultantes de amostras representativas das diferentes litologias que ocorrem na região do Concelho de Montalegre, inserida na área de estudo. A totalidade das lâminas delgadas polidas foi realizada no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (UA) (Fig. V.3). Para efeitos de descrição petrográfica usou-se o microscópio petrográfico *Olympus BX50* do Laboratório de Petrologia e Mineralogia do Departamento de Geociências da UA, equipado com máquina fotográfica.



Figura V-3 - Procedimento de polimento para obtenção da espessura pretendida nas lâminas delgadas.

V.4. Preparação física das amostras

Como já referido anteriormente, a amostragem teve a preocupação da máxima representatividade de diferentes litologias para o estudo, onde no total das 25 amostras, cinco são correspondentes a granitos, quatro a metassedimentos e ainda 16 pegmatitos oriundos de três furos distintos. As amostras provenientes de sondagens, tais como os metapelitos e pegmatitos foram realizadas dentro da delimitação da concessão pertencente á empresa (Fig. V.4).



Figura V-4 - Recuperação testemunho/carote das sondagens *Diamond drilling*, pertencente à empresa.

Para o procedimento de análise de rocha são necessárias algumas etapas físicas de preparação das amostras. A primeira fase do processo de preparação física das amostras consistiu na fragmentação das amostras de rocha em pedaços com cerca de 4 x 4 cm com a ajuda de uma prensa hidráulica e/ou de uma serra. Em seguida, lavaram-se os fragmentos com uma escova em água corrente, transferiram-se para um tabuleiro limpo e secaram-se numa estufa a 50°C. Após esta fase, a amostra foi submetida a uma passagem dupla pelo moinho de maxilas que permitiu a redução do tamanho de grão das amostras.

De realçar que, a lavagem efetuada é um procedimento que visa remover toda e qualquer partícula que se encontre adsorvida à rocha e que possa influenciar os resultados obtidos. O fragmentador de maxilas utilizado no procedimento de fragmentação rochosa, após cada utilização foi necessariamente lavado com álcool etílico para mais uma vez, precaver a contaminação das amostras, resultando numa análise mais precisa. A fragmentação, realizada com um fragmentador de maxilas de movimento composto, serve como auxílio para a próxima fase que será a moagem, onde é reduzido ao máximo a granulometria das amostras (Fig. V.5).



Figura V-5 - Fragmentador de maxilas de movimento composto utilizado no processo.

De seguida, efetua-se um quarteamento das amostras, para que seja atenuada a heterogeneidade existente entre as amostras, sucedendo uma amostragem representativa. Em relação á moagem, esta foi efetuada em um moinho com anéis de ágata, de modo a reduzir a amostra a pó. O moinho é constituído por uma panela de aço, revestida interiormente de ágata, no qual se encontram um anel e um disco concêntricos também de ágata, de modo a produzir atrito entre a amostra e a ágata, resultando na pulverização da amostra (Fig. V.6). A amostra de sensivelmente 100 gramas foi inserida no moinho de anéis de ágata e colocada no agitador N.V. TEMA durante cerca de 10 - 15 minutos para pulverizar a amostra de modo a que a granulometria seja inferior a 200 *mesh*.



Figura V-6 - Moinho de anéis de ágata utilizado para pulverização das amostras para obtenção da granulometria inferior a 200 mesh.

O pó anteriormente pulverizado obtido foi repartido em três etapas. Numa primeira etapa foi enviado para a *Activation Laboratories* (Ontario, Canadá), para análise geoquímica de elementos maiores e vestigiais. Uma segunda porção foi reservada para medição das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro (LGI-UA) e o restante foi armazenado de modo a estabelecer uma medida de prevenção, no caso de necessidade de replicação dos resultados obtidos. Como anteriormente referido, todos os equipamentos usados no processo de preparação física das amostras foram cuidadosamente limpos, antes e depois da sua utilização, para evitar qualquer tipo de contaminação.

V.5. Análises químicas de rocha total (ICP e FRX)

Neste capítulo, serão explanados os procedimentos e métodos analíticos utilizados para a obtenção dos resultados de dados geoquímicos de rocha total, com vista à sua utilização para caracterização das rochas.

As análises químicas de rocha total foram obtidas através de três entidades diferentes. Os granitos com os prefixos (MF), os metassedimentos com o prefixo (As) e os pegmatitos correspondentes dos furos dois e três, foram realizados no laboratório do Actlabs (*Activation Laboratories*), em Ancaster (Ontario, Canadá), laboratório acreditado e/ou certificado internacionalmente por diversas entidades (ie. ISO/IEC 17025:2017; ISO 9001:2015, entre outros). A este laboratório foi requisitado o serviço analítico

designado “4 Lithoresearch”, o qual assenta numa técnica de fusão com metaborato de lítio e fusão de tetraborato. Esta fusão permite que toda a amostra seja dissolvida e representativa da rocha a analisar. O recurso analítico já citado, contempla dois métodos, 4B e 4B2, sendo o 4B analisado por ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*) e o 4B2 analisado através do ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry*). A análise por ICP-OES quantifica os elementos maiores enquanto que a análise por ICP-MS quantifica os elementos traço. As restantes amostras, a sua análise foi realizada no laboratório em Sevilha, pertencente à ALS-Geochemistry no qual foram procedidas análises químicas segundo o método analítico ICP-ME 81-AES que utiliza a fusão de peróxido de sódio e ainda o método ICP-MS ME85. Para os elementos maiores recorreu-se ao laboratório da unidade de investigação da Universidade de Aveiro, o GeoBioTec, onde se procedeu à Fluorescência de Raios-X, com recurso a pastilhas prensadas, analisadas posteriormente com o espectrómetro Panalytical, modelo Axios equipado com uma ampola de radiação primária de Rh. A distribuição das metodologias analíticas de geoquímica encontra-se disposta na Tabela 3 do Anexo A.

V.6. Análises Isotópicas Rb-Sr e Sm-Nd

A obtenção de análises isotópicas nos sistemas Rb-Sr e Sm-Nd para as amostras envolveu três etapas fundamentais: (a) decomposição química das amostras; (b) cromatografia iónica e (c) medição das razões isotópicas no espectrómetro de massa de ionização térmica (TIMS). Todos os processos são de elevada minuciosidade e cuidado no manuseamento de amostras para evitar qualquer tipo de contaminação.

Foram realizadas duas etapas de execução laboratorial, ambas realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro. Numa primeira fase, foram realizados todos os procedimentos, em amostras pegmatíticas e metassedimentares oriundas de sondagens outrora feitas pela empresa, procedendo-se a todas as etapas elementares comuns para a obtenção das razões com ênfase nas razões de Sm-Nd, por causa das baixas concentrações nas rochas pegmatíticas.

Na segunda etapa, a execução ocorreu em amostras graníticas colhidas numa campanha de campo, mas também em outras rochas metassedimentares e ainda a repetição dos pegmatitos da primeira fase, mas por diluição isotópica utilizando para

isso *Spike*¹. Para analisar e corrigir o fracionamento isotópico, utiliza-se o *Spike*¹, que é um material de referência artificial, apesar da razão da amostra deixar de ser válida, com o conhecimento preciso do mesmo consegue-se obter a concentração de Sr e Rb, assim como as razões $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ com precisão. Através de cálculos matemáticos, consegue-se calcular a composição isotópica da amostra a partir da solução constituída do *Spike*¹ mais a amostra (Ribeiro, 2004).

Para que os valores de t correspondam à idade de cristalização ou de recristalização da rocha ou do mineral é preciso que sejam satisfeitas as seguintes condições:

- Não ter havido perdas ou ganhos do isótopo-filho por outros processos que não sejam o decaimento radioativo do isótopo-pai;
- Não ter havido qualquer troca isotópica com o exterior desde o momento zero até ao momento em que é realizada a análise;
- Ter condições para determinar a quantidade de átomos do isótopo-filho que foram incorporados no mineral ou na rocha no momento da sua cristalização;
- Ter decorrido um intervalo de tempo suficiente para que se dê a desintegração radioativa do isótopo-pai no isótopo-filho em proporção mensurável pelos equipamentos disponíveis;
- Existirem, nos minerais e/ou nas rochas, concentrações suficientes dos isótopos pai e filho para permitir a sua determinação de modo muito rigoroso.

V.6.1. Decomposição química das amostras

A primeira fase do processo de preparação química das amostras para a análise isotópica consistiu na pesagem dos pós de rocha a analisar para recipientes de digestão metálicos (bombas de digestão ácida "*Parr*" de alta pressão), que foram envolvidos em papel metalizado para evitar a dispersão da amostra. Inicia-se o processo com o cálculo de massa necessário em cada amostra, tendo em conta o número de ppm que cada amostra contém e ainda tendo em conta o limite de captação de cada elemento no espectrómetro de massa. A pesagem foi feita numa balança de alta precisão, tendo o cuidado de registar o peso da amostra.

¹ Entende-se por *spike*, ou traçador isotópico, uma solução de um dado elemento cuja composição isotópica foi alterada artificialmente pelo enriquecimento de um dos seus isótopos.

Assim e após a pesagem na balança analítica, iniciou-se a etapa de decomposição química da amostra, com a adição de 1 ml de HNO₃ e de 2 ml de HF (ácidos concentrados ultrapuros) aos recipientes que continham a amostra. Este processo irá permitir a quebra das estruturas cristalinas, fazendo com que estas se desloquem para uma fase aquosa formando compostos com o fluor. Segue-se o aquecimento na placa a 180 °C após a digestão, para a libertação sobre a forma gasosa dos elementos que não se pretende analisar como por exemplo o silício, alumínio, ferro etc (Fig. V.7).

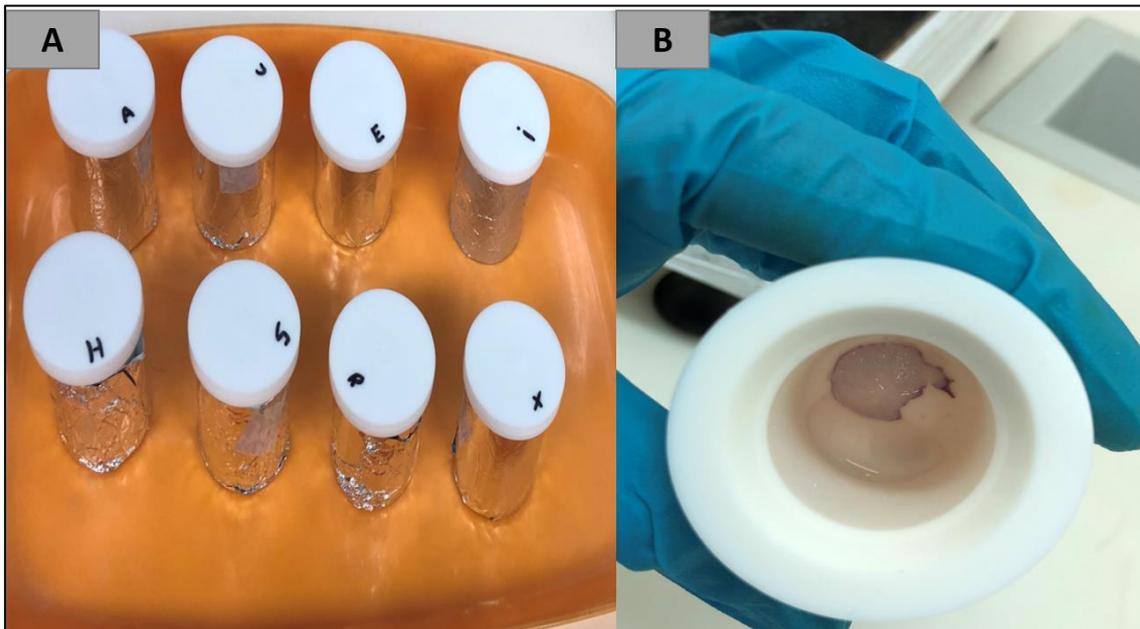


Figura V-7 - Bombas de digestão ácida "Parr" de alta pressão (A) e exemplo de digestão ácida de amostra pegmatítica.

Após o enclausuramento das bombas de alta pressão, estas são colocadas numa estufa a cerca de 180 - 200°C durante 24 horas, garantindo assim a dissolução completa das fases minerais resistentes ao ataque ácido. Decorrido este tempo, abrem-se as bombas e deixam-se as amostras evaporar totalmente. Em seguida, adicionaram-se aproximadamente 3 ml de HCl 6N ultrapuro a cada amostra sendo novamente colocadas na estufa a 180°C durante uma noite onde se precede uma nova evaporação total do líquido. Terminada a fase de digestão química, as amostras foram dissolvidas em HCl 2,5N e introduzidas em colunas primárias numa técnica laboratorial denominada de cromatografia iónica. Todo o material utilizado no processo de preparação química das amostras foi primeiramente descontaminado com ácido nítrico a 50% e água ultrapura *Milli Q* (resistividade = 18,2 Ωs). Os ácidos usados também são purificados:

HNO₃ e HF ultrapuros, e HCl, purificado por bi-destilação "sub-boiling" em destilador de quartzo.

V.6.2. Cromatografia iônica

A separação dos elementos por cromatografia iônica foi realizada, numa primeira fase, em colunas de quartzo preenchidas com resina Biorad de granulometria 200 - 400 µm (colunas primárias) (Fig. V.8). A resina permite uma funcionalidade semelhante a um crivo onde esta permite uma aderência de certos elementos que não são os pretendidos a analisar e deixa fluir ao longo das colunas os elementos a analisar, havendo uma recolha desses mesmos num frasco. A passagem da amostra pelas colunas primárias permitiu separar o Sr, o Rb e as terras-raras (TR) dos demais elementos outrora na matriz (rocha ou mineral), usando HCl 2,5N como eluente (Ribeiro, 2004).

Para o efeito, adicionam-se volumes pré-estabelecidos, anteriormente calibrados de acordo com cada coluna, de HCl 2,5N até à individualização de cada elemento ou grupo de elementos, de acordo com o procedimento estabelecido no LGI-UA. O estrôncio (Sr) e o rubídio (Rb) recolhidos nas colunas primárias foram então evaporados em placa de aquecimento a cerca de 150°C para serem analisados posteriormente no espectrómetro de massa (*TIMS*).

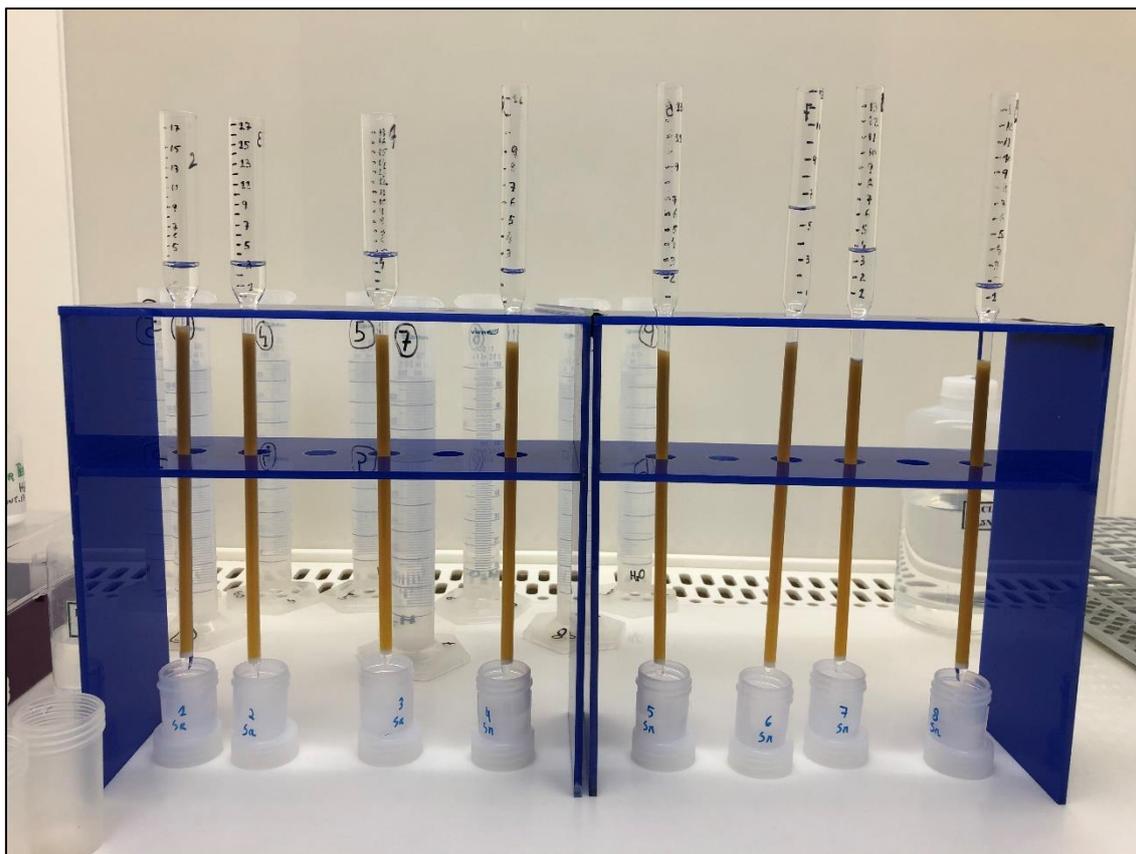


Figura V-8 - Colunas primárias com resina Biorad de granulometria 200 - 400 μm , para separação de Sr e TR.

Depois de terminada esta fase, procede-se à limpeza das colunas primárias adicionando duas vezes HCl 6N e, no final, água. Esta etapa permite uma lavagem da resina que filtrou os elementos indesejáveis à posterior análise em causa. As amostras em que pretendia-se determinar as razões isotópicas de Nd foram sujeitas a uma nova separação para individualizar este elemento das restantes TR (Fig. V.9). Para isso, as soluções contendo TR obtidas na fase anterior foram passadas em colunas de quartzo de menor dimensão preenchidas com resina *LN-Eichrom* de granulometria mais fina (colunas secundárias).

Folha de trabalho para as Colunas Sm/Nd

Coluna	./././2018	1	2	3	4	5	6
Amostra/Elemento		19/1	19/2	19/3	19/4	19/5	19/6
Observações		Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Encher a coluna	HCl 6 M	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Encher a coluna	H ₂ O	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Condicionar/Encher	HCl 0,2 M	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Depositar amostra	20 µl HCl 0,2 M	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Adicionar e desprezar	0,1 ml HCl 0,2 M	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Adicionar e desprezar	0,1 ml HCl 0,2 M	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Adicionar e desprezar	0,1 ml HCl 0,2 M	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Adicionar e desprezar	___ ml HCl 0,2 M	7 17 ⁵					
Adicionar e recolher Nd	___ ml HCl 0,3 M	6	6	6	6	6	6
Adicionar e desprezar	___ ml HCl 0,6 M	3	3	3	3	3	3
Adicionar e recolher Sm	___ ml HCl 0,6 M	4	4	4	4	4	4
Lavagem							
Encher a coluna	HCl 6 M						
Encher a coluna	HCl 6 M						
Encher a coluna e guardar	H ₂ O						

Figura V-9 - Exemplar de uma folha de trabalho utilizada segundo o protocolo na execução laboratorial para recolha de Nd das colunas secundárias.

Seguiu-se um procedimento semelhante ao utilizado nas colunas primárias, apesar que os ácidos agora utilizados possuíam concentrações mais baixas. A amostra de Nd recolhida nesta cromatografia foi evaporada da mesma forma que as anteriores para Rb.

V.6.3. Espectrómetro de Massa de Ionização Térmica (TIMS)

O Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro (LGI-UA) encontra-se equipado com um espectrómetro de massa de ionização térmica (*TIMS- Thermal Ionization Mass Spectrometer*) correspondente ao modelo VG Sector 54 da marca Micromass. Este possui um sistema de detetores Faraday (composto por seis coletores que são passíveis de se moverem e um central que se encontra fixo, assim como um detetor *Daly*).

Resultante dos trabalhos anteriores, as amostras agora a ser analisadas necessitam de uma deposição em filamentos para que estes possam fornecer calor térmico de modo a permitir que os iões se desloquem para o feixe (excitação iónica) e sejam recolhidos à posteriori nos coletores. As amostras de Sr foram dissolvidas em 2

μg de ácido fosfórico (H_3PO_4 1N) e depositadas em filamentos simples de tântalo (Ta). Para aferir o rigor das análises, usou-se o padrão internacional SRM-987, cuja análise regular deu o valor de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71021 \pm 14$ no período em análise, com um limite de confiança de 95% em 13 medições realizadas. Enquanto que no sistema isotópico $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ foi utilizado o padrão denominado de Nd Jndi que tem como valor isotópico $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,5121111 \pm 82$ com um grau de confiança de 95% em 13 medições realizadas. No cálculo do erro das razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ assumiram-se os seguintes erros para as concentrações fornecidas por ICP-MS: 10% em valores inferiores a 1 ppm, 5% em valores inferiores a 10 ppm e 2% nas restantes concentrações.

No caso do Nd, as amostras foram depositadas em filamentos triplos de rênio-tântalo-rênio (Re-Ta-Re), evaporadas e subsequentemente introduzidas no espectrómetro de massa. As concentrações de Rb, Sr, Sm e Nd usadas no cálculo das razões $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ e $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ foram determinadas por ICP-MS, no laboratório da Australian Laboratory Services (ALS) na sede de Sevilha. Estas análises foram realizadas anteriormente pela empresa, para obtenção dos dados analíticos relativos à amostragem realizada nas sondagens.

CAPÍTULO VI: Petrografia

VI. PETROGRAFIA

VI.1-Introdução

Este capítulo é uma síntese do estudo petrográfico efetuado em amostras representativas das principais litologias que ocupam o setor cartografado. O principal objetivo foi essencialmente a sua caracterização microtextural apoiada pela necessária identificação das principais fases minerais, acessórias e secundárias e ainda das possíveis relações entre si.

Estudaram-se ao todo 52 lâminas delgadas polidas, algumas correspondentes a duplicatas de uma mesma amostra devido a diferenças texturais macroscópicas e daí a sua relevância analítica. As lâminas observadas subdividem-se em 3 principais conjuntos de amostras: metassedimentos (6 lâminas), granitos (10 lâminas) e pegmatitos (36 lâminas).

As rochas pegmatíticas são as de maior importância neste estudo que visa basicamente aprofundar o conhecimento da sua mineralogia e das suas principais texturas microcristalinas que refletem processos geológicos responsáveis pela sua elevada heterogeneidade, claramente distintiva dos demais litótipos na área estudada.

Para identificação dos minerais nas fotografias e microfotografias presentes neste capítulo, serão utilizadas as abreviaturas propostas por Whitney & Evans (2010).

VI.2-Metassedimentos

Foram analisadas seis lâminas correspondentes a quatro amostras de rochas metassedimentares, todas provenientes de testemunhos de sondagem (AS15, AS16, AS17 e RP84). Por um lado, as amostras AS15 e AS17 exibem texturas que variam entre granolepidoblásticas e lepidoporfioblásticas e por outro, as amostras AS16 e RP84 apresentam texturas tipicamente granolepidoblásticas (Figs. VI.1, VI.2 e VI.3).

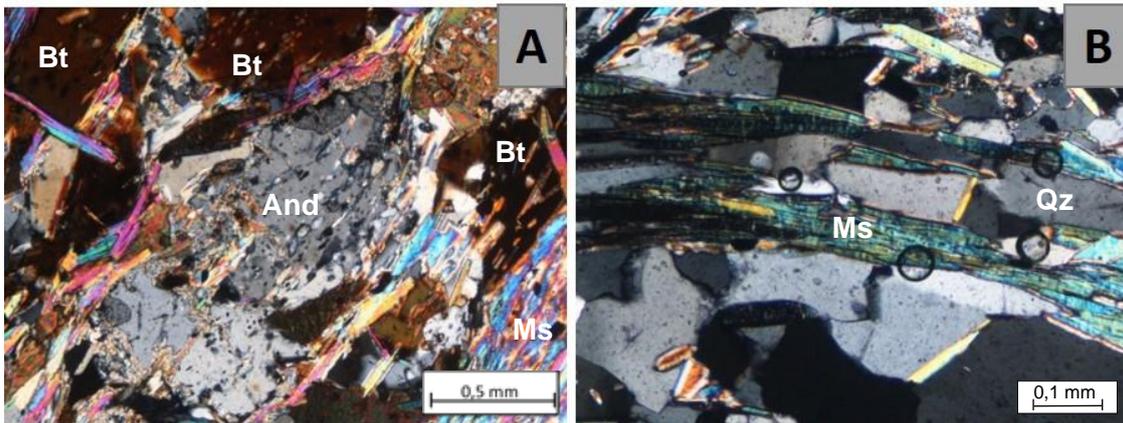


Figura VI-1 - Texturas lepidoporfiroblástica (A) e granolepidoblástica (B) na amostra AS15. Andalusite (And); Biotite (Bt); Moscovite (Ms); Quartzo (Qz). Nicóis cruzados.

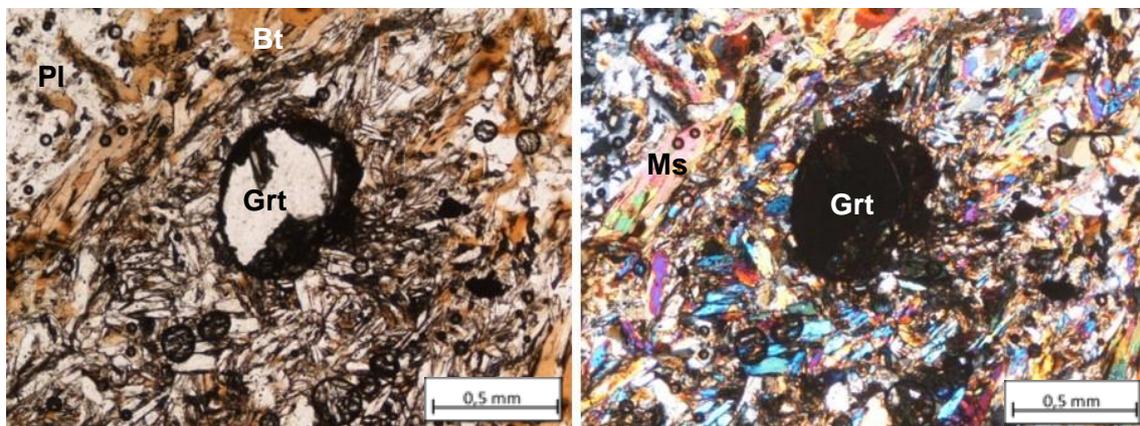


Figura VI-2 - Textura lepidoporfiroblástica na amostra AS17. Granada (Grt) - não se observa a sua presença física, mas sim o vazio deixado após extração promovida pela confecção da lâmina; Biotite (Bt); Moscovite (Ms); Plagioclase (Pl). Esquerda – nicóis paralelos; Direita – nicóis cruzados.

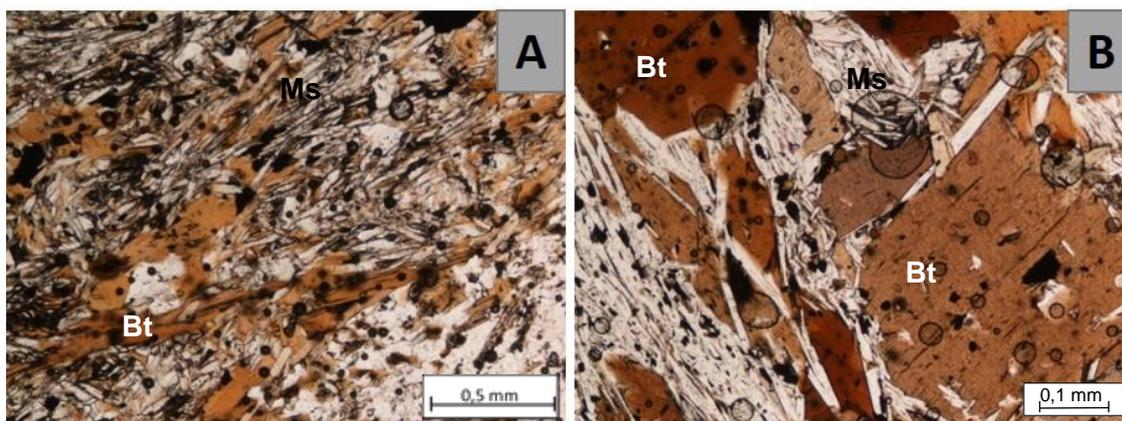


Figura VI-3 - Textura granolepidoblástica nas amostras AS16 (A) e RP84 (B). Biotite (Bt); Moscovite (Ms). Nicóis paralelos.

Em termos mineralógicos, as lâminas observadas correspondentes às rochas metassedimentares têm como principais minerais constituintes o quartzo, a moscovite,

a biotite e os opacos. Ocorrem ainda outros minerais que representam indícios de metamorfismo de sequências pelíticas tais como a granada e a andaluzite que contêm inclusões de moscovite, biotite, clorite e quartzo (Figs. VI.1 e VI.2).

Os grãos de biotite e moscovite encontram-se estreitamente alinhados com a evidente foliação metamórfica previamente reconhecida em campo, definindo assim, planos de xistosidade e uma clara lineação de estiramento mineral. Os cristais de moscovite apresentam um hábito lamelar essencialmente subédrico atingido no máximo dimensões de cerca de 1,0 mm, distinguindo-se facilmente dos restantes minerais a partir da forte variação das respetivas e elevadas cores de polarização. A biotite manifesta-se com uma coloração acastanhada em nicóis paralelos e com forte pleocroísmo, constituindo não só grãos orientados que definem, juntamente com a moscovite, os níveis lepidoblásticos, mas também como porfiroblastos (Fig. VI.3B).

A granada, conforme ilustrado na Figura VI.2, geralmente ocorre sob a forma de porfiroblastos euédricos a subédricos também com dimensões aproximadas de 1,0 mm. Encontram-se frequentemente fraturados e oxidados apresentando ocasionalmente inclusões de outros minerais, ou seja, constituindo poiquiloblastos que são circunscritos pelos leitões lepidoblásticos dos filossilicatos biotite e moscovite e por faixas microcristalinas orientadas e variavelmente deformadas de quartzo.

A andaluzite também ocorre sob a forma de poiquiloblastos que se destacam da matriz lepidogranoblástica e apresentam inclusões de quartzo, biotite, moscovite e opacos. Petrograficamente, os exemplares deste polimorfo de Al_2SiO_5 são incolores e na sua grande maioria anédricos, mostrando um ligeiro pleocroísmo rosado e cores de polarização distintas de primeira ordem, variando desde o cinzento ao amarelo (Fig. VI.1A). A forte presença de andaluzite é um claro indicador de que os protólitos ou precursores sedimentares desta espessa sequência apresentam uma grande afinidade pelítica ou aluminosa.

VI.3-Granitos

As rochas graníticas caracterizam-se pela abundante presença de moscovite e biotite (daí a sua designação comum de granitos de duas micas). A maioria dos granitoides apresentam texturas de tendência porfiroide, nomeadamente os granitos MF1 (granito de Vila da Ponte), MF3 (granito de Montalegre) e MF5 (granito de Alturas do Barroso), caracterizadas pela presença de fenocristais de feldspato potássico (ortoclase e microclina), com granularidade média a grosseira, tendo como principais minerais constituintes: quartzo, feldspato potássico, plagioclase (albite), biotite e

moscovite. Refere-se também a presença de alguns cristais de biotite muito oxidados e ainda a coloração por vezes bege a rosada (observável em amostra de mão) dos feldspatos alcalinos. Adicionalmente, em alguns dos granitos amostrados, também se nota uma ligeira anisotropia planar marcada pelo alinhamento preferencial da generalidade dos feldspatos e dos cristais lamelares de biotite e moscovite, testemunhando assim, os efeitos da deformação sin a tardi-D3 (Figs. III.11 e III.12).

VI.3.1. MF1

A textura da amostra MF1 (granito de Vila da Ponte) é alotriomórfica inequigranular e caracteriza-se pela presença de algumas texturas gráficas. Os principais minerais constituintes são: quartzo, feldspato potássico, plagioclase albítica, biotite, moscovite, e como acessórios, apatite, zircão e opacos. Como secundários, evidencia-se a clorite (resultante de alteração da biotite).

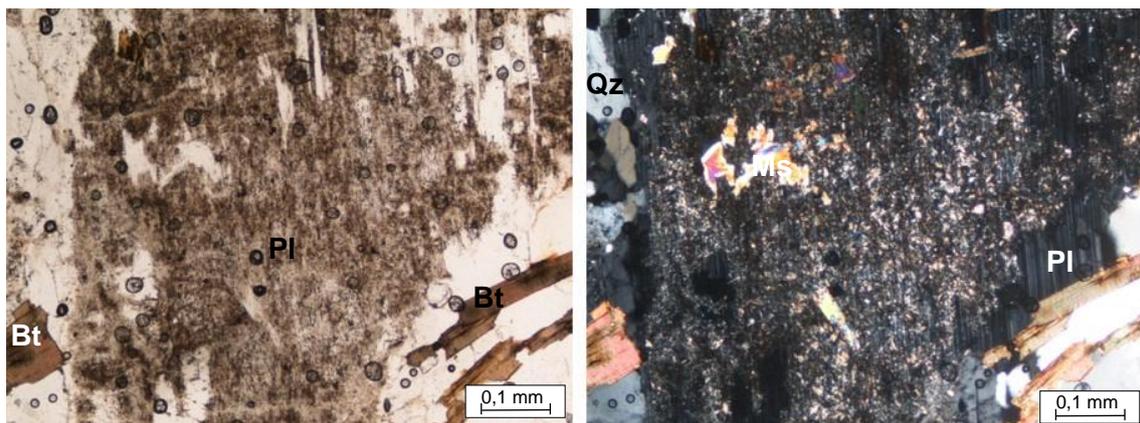


Figura VI-4 - Grão de plagioclase (Pl) parcialmente substituído por moscovite cripto e microcristalina (Ms) e circundado por biotite (Bt) e quartzo (Qz). Esquerda – nicóis paralelos; Direita – nicóis cruzados.

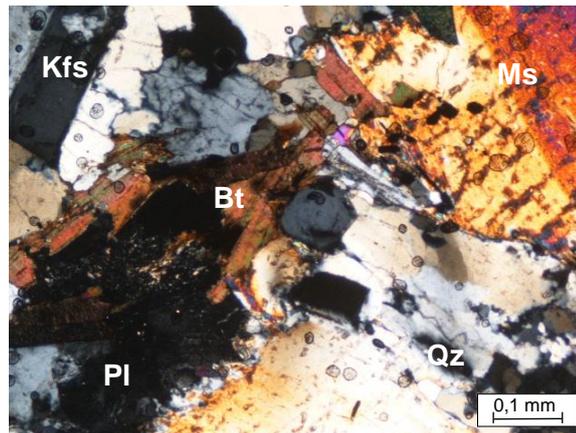


Figura VI-5 - Pormenor de textura granítica composta por plagioclase (Pl), feldspato potássico (Kfs), biotite (Bt), moscovite (Ms) e quartzo (Qz). Nicóis cruzados.

A plagioclase apresenta-se com um hábito subédrico e consideravelmente alterada por moscovite micro- e criptocristalina (moscovitização e/ou sericitização; Figs. VI.4 e VI.6) e também, ocasionalmente, inclusa no feldspato potássico. Observam-se igualmente maclas conjugadas de Albite-Carlsbad com ligeiros sinais de deformação (Fig. VI.5).

Os grãos de quartzo revelam evidências de intensa deformação microcristalina (extinção ondulante e bandas de deformação) e ainda fraturação intergranular, ocorrendo, sobretudo, adjacentes e no interior dos cristais de plagioclase e de feldspato potássico (Fig. VI.5).

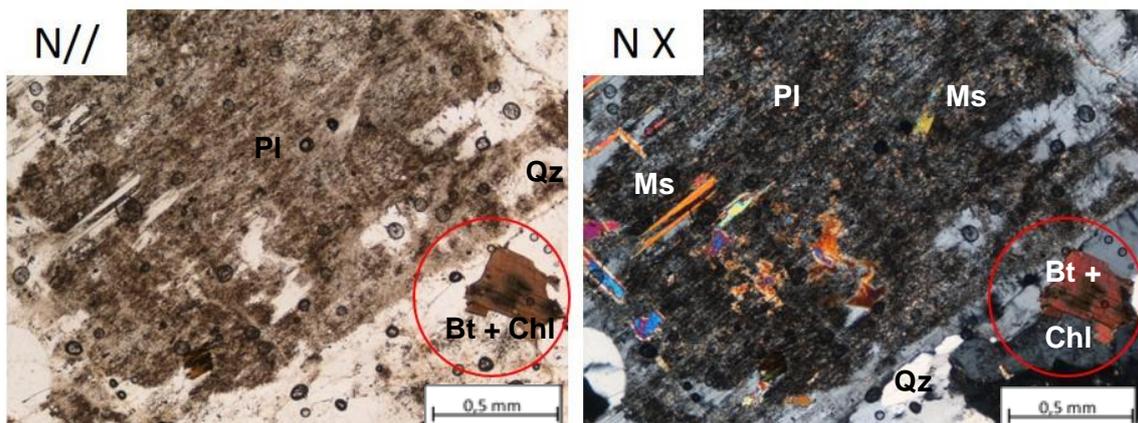


Figura VI-6 - Pormenor de um cristal de biotite (Bt) com cloritização incipiente (Chl) adjacente a um cristal de plagioclase (Pl) que se encontra parcialmente substituído por moscovite/sericite (Ms). Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.

Os cristais de biotite são hipidiomórficos e estão essencialmente dispersos na matriz preenchendo espaços intergranulares e com ligeiros sinais de cloritização

alojando ainda cristais de zircão que se traduzem na ocorrência de halos pleocroicos (Fig. VI.6).

A moscovite ocorre como fase primária, com hábito anédrico a subédrico e define contactos maioritariamente indentados com os grãos adjacentes (Fig. VI.7) ou como fase secundária micro- e criptocristalina resultante da alteração da plagioclase (Figs. VI.4 e VI.6).

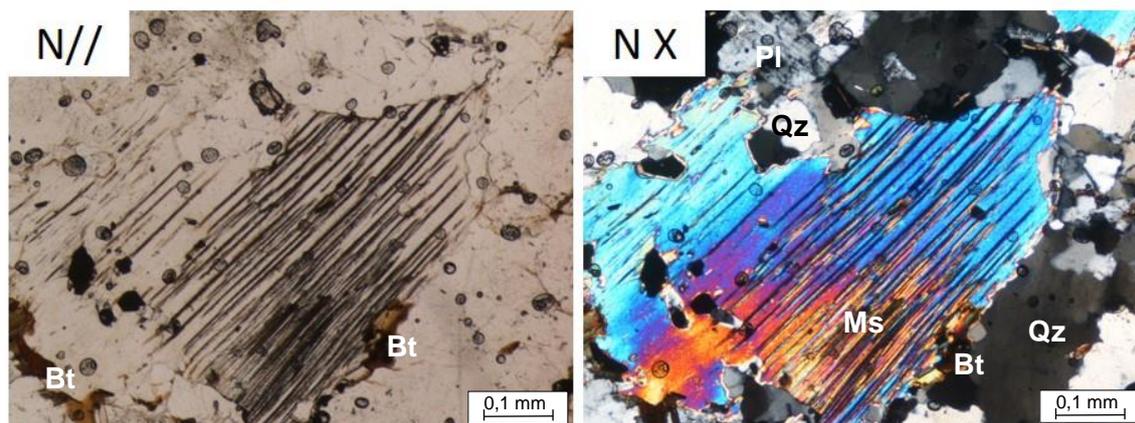


Figura VI-7 - Microfotografia de um destacado grão de moscovite primária na amostra MF1. Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.

VI.3.2. MF2

A amostra MF2 (granito da Barragem do Alto Rabagão/Pisões) apresenta uma textura hipidiomórfica inequigranular que tem como principais constituintes minerais, quartzo, plagioclase albítica, feldspato potássico (ortoclase e microclina), moscovite (primária e secundária) e biotite. Como minerais acessórios, foram observados apatite, zircão e opacos.

Realça-se ainda que Noronha *et al.* (2006) mencionam a presença de outros minerais acessórios em amostras de granitoides semelhantes ao granitoide em estudo e que não foram de todo identificados nesta análise. Esses minerais acessórios são rútilo, anatase, silimanite, turmalina, monazite e o opaco ilmenite. Dado que esta análise petrográfica foi exclusivamente realizada recorrendo a microscopia de luz transmitida, não foi de todo possível confirmar a mineralogia opaca existente. No entanto, a confirmação da presença conjunta de moscovite, silimanite e o opaco ilmenite é uma forte indicação da presumível afinidade aluminosa deste granito, *i.e.*, de granitos de tipo S.

O quartzo apresenta-se com formas irregulares a goticulares e moderadamente fraturado e deformado (variando desde a extinção ondulante até uma leve

subgranulação) evidenciando contactos maioritariamente plano-lobulares ligeiramente serrilhados e côncavo-convexos com os grãos vizinhos. Ocorre geralmente disperso na matriz ou, mais raramente, incluso em cristais de ambos os tipos de feldspatos (Figs. VI.8 e VI.9).

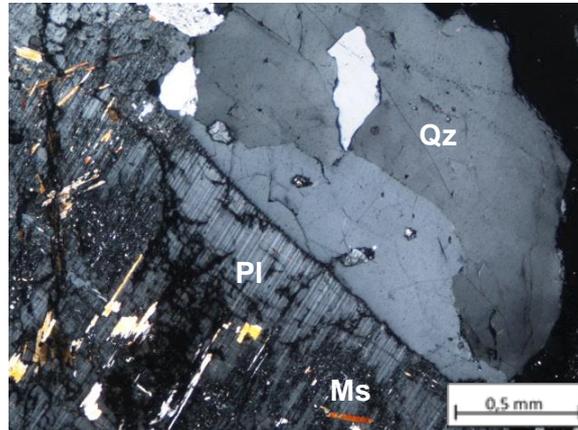


Figura VI-8 - Aspeto de pormenor de um cristal de plagioclase (Pl) com inclusões microcristalinas de moscovite (Ms) em contacto com quartzo (Qz). Nicóis cruzados.

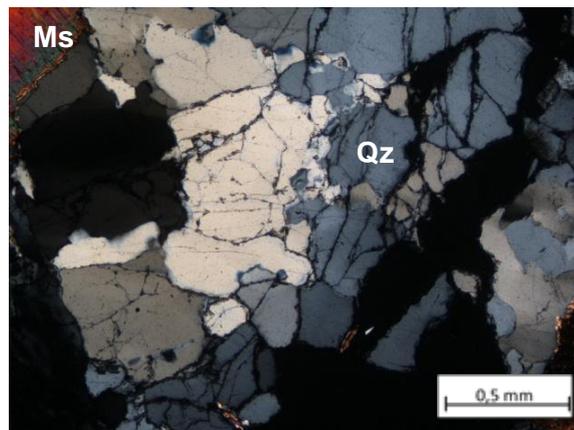


Figura VI-9 - Pormenor de agregados cristalinos de quartzo (Qz) com fraturação moderada. Nicóis cruzados.

O feldspato potássico e a plagioclase apresentam-se com elevada fraturação e, conforme acima referido, com frequentes inclusões de moscovite secundária microcristalina e de quartzo (Fig. VI.10). A biotite e moscovite ocorrem normalmente com hábitos anédricos a subédricos dispersas na matriz quartzo-feldspática e constituem agregados micáceos de variadas dimensões (Fig. VI.11). Consoante a sua natureza, primária ou secundária, a moscovite exhibe respetivamente granularidade média-fina a muito fina (Figs. VI.10 e VI.11).

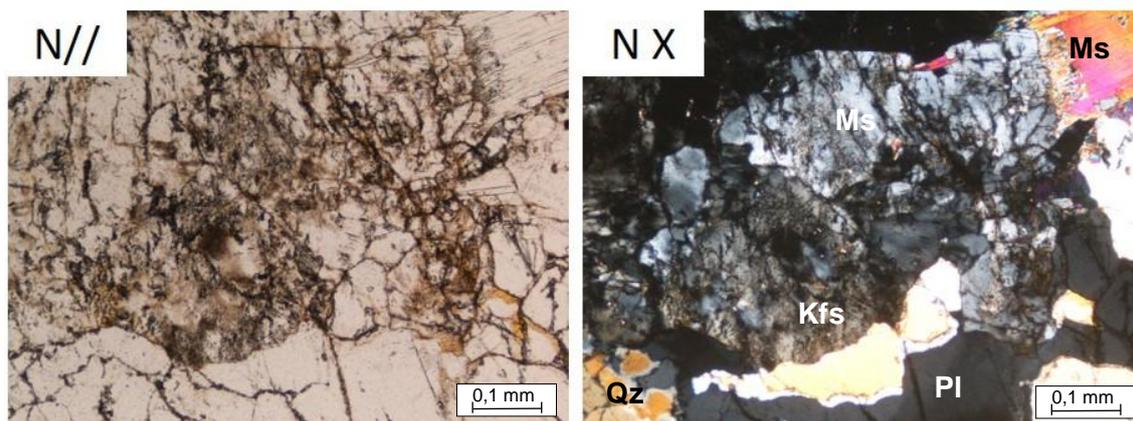


Figura VI-10 - Textura de alteração evidenciando moscovite (Ms) secundária microcristalina em substituição de feldspato potássico (Kfs). Plagioclase (PI); Quartzo (Qz). Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.

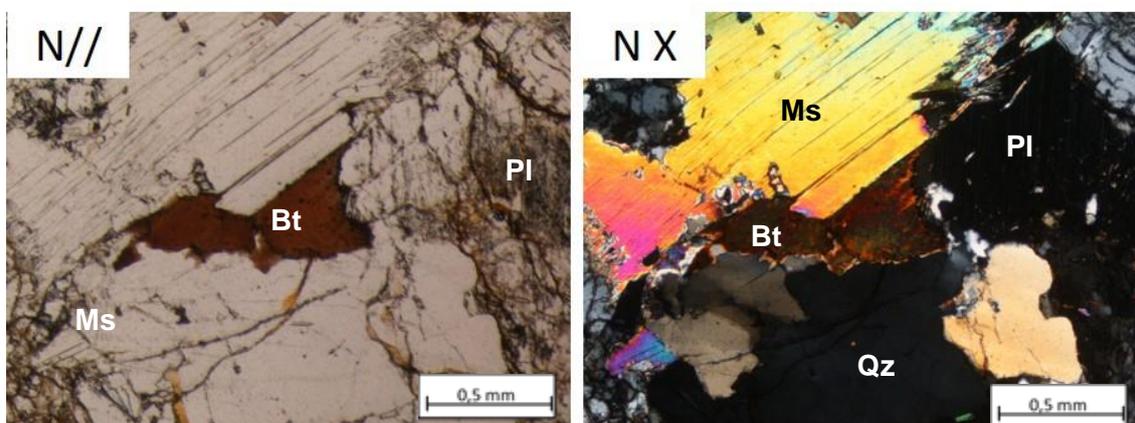


Figura VI-11 - Grãos de moscovite (Ms) e biotite (Bt) adjacentes a plagioclase (PI) na matriz da amostra MF2. Quartzo (Qz). Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.

VI.3.3. MF3

A amostra MF3 (granito de Montalegre) exhibe uma textura alotriomórfica inequigranular, sendo formada por uma associação mineralógica de quartzo, plagioclase, feldspato potássico, biotite, moscovite (primária e secundária), como acessórios, apatite, zircão e opacos (Figs. VI.12 e VI.13). Como mineral secundário menciona-se a clorite a substituir parcialmente a biotite. Os seus constituintes minerais, a grande maioria de granularidade média a grosseira, apresentam-se tanto aleatoriamente distribuídos como ligeiramente orientados.

O feldspato potássico mostra-se micropertítico e com grandes dimensões (>5 mm) onde ocorrem inclusões microcristalinas de plagioclases subédricas, de quartzo, biotite cloritizada e de moscovite secundária (Fig. VI.12). A plagioclase não incluída no feldspato potássico ocorre normalmente adjacente a estes grãos exibindo intensa moscovitização (Figura VI.13).

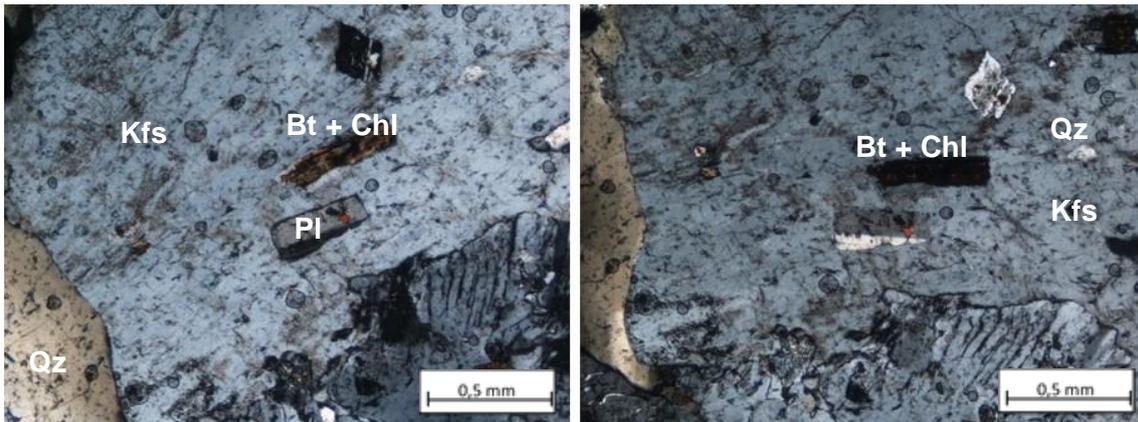


Figura VI-12 - Grão de feldspato potássico micropertítico com inclusões de plagioclase (Pl), biotite cloritizada (Bt + Chl) e quartzo (Qz). Nicóis cruzados.

O quartzo encontra-se moderadamente fraturado, tanto intragrão como intergrão, e ligeiramente deformado (presença de bandas de deformação) revelando contactos distintos com os restantes minerais, desde côncavo-convexos, irregulares-serrilhados a plano-lobulares.

A biotite surge frequentemente a ser substituída por clorite (Fig. VI.12) e pontualmente intercrescida com moscovite secundária. A moscovite microcristalina ou secundária é a mais relevante e observa-se maioritariamente como resultado da alteração das plagioclases enquanto cristais de maiores dimensões, de moscovite primária, ocorrem particularmente anexos aos feldspatos.

Destaca-se ainda a associação mineralógica acessória composta por apatite, clorite e o zircão (halos pleocroicos) (Figs. VI.13 e VI.14).

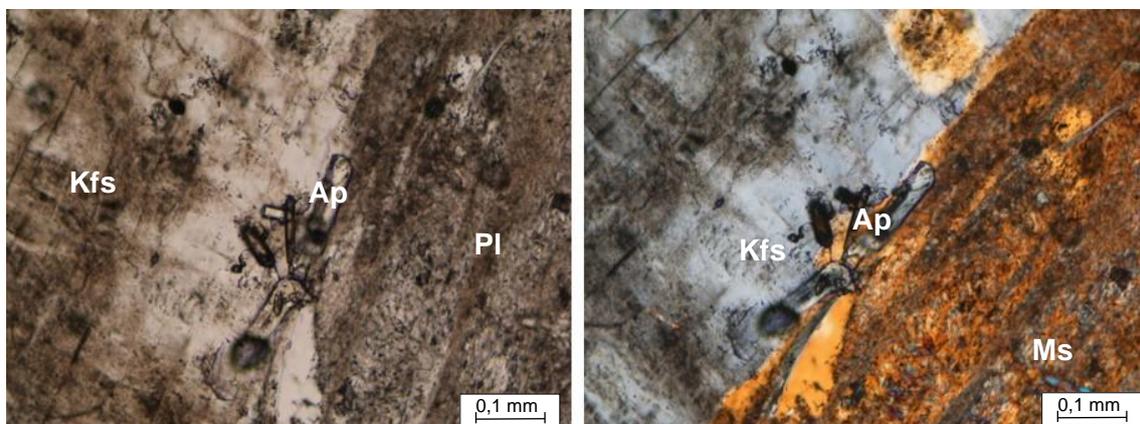


Figura VI-13 - Grãos de feldspato potássico (Kfs) e plagioclase (Pl) com inclusões de moscovite secundária (Ms) e com cristais de apatite (Ap) adjacentes ao contacto intergranular. Esquerda – nicóis paralelos; Direita – nicóis cruzados.

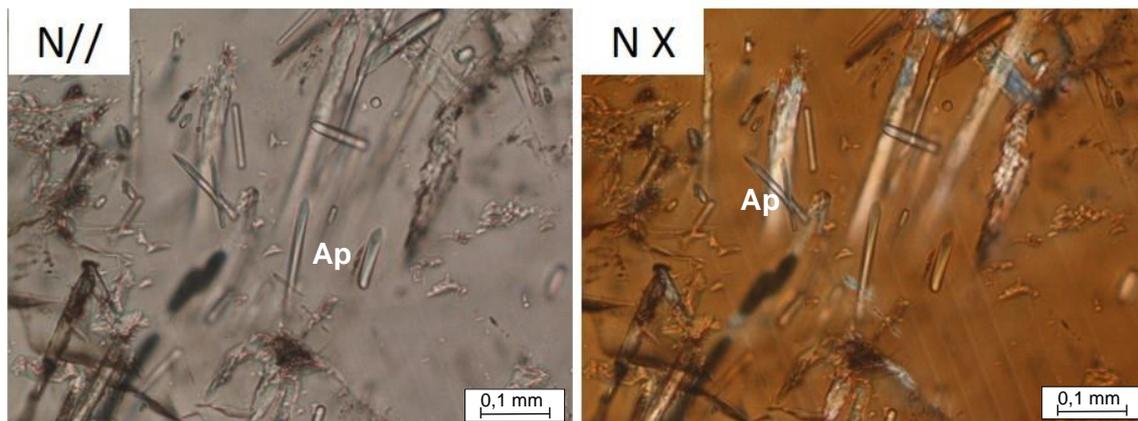


Figura VI-14 - Microfotografia de grãos aciculares de apatite. Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.

VI.3.4. MF4

A amostra MF4 (granito de Chaves) revela uma textura hipidiomórfica inequigranular em que os seus principais constituintes minerais são quartzo, plagioclase (albite), feldspato potássico (ortoclase), moscovite (primária e secundária) e biotite. Como minerais acessórios destacam-se os mais comuns já anteriormente referidos como apatite, zircão e opacos. Ocorre também clorite a substituir a biotite, sendo este um mineral secundário. Neste granito, à semelhança do que foi verificado relativamente ao granitoide MF2, a abundância de moscovite e a possível ocorrência de quantidades residuais de silimanite são sugestivos do seu caráter aluminoso.

O quartzo apresenta-se consideravelmente fraturado tanto intragrão como intergrão, mas apenas ligeiramente deformado e expondo contatos que vão desde côncavo-convexos, irregulares-serrilhados a plano-lobulares.

Similarmente à amostra anterior, o feldspato potássico ocorre com elevadas dimensões e com inclusões de plagioclases, de quartzo, biotite cloritizada, de moscovite secundária e de minerais opacos (Fig. VI.15).

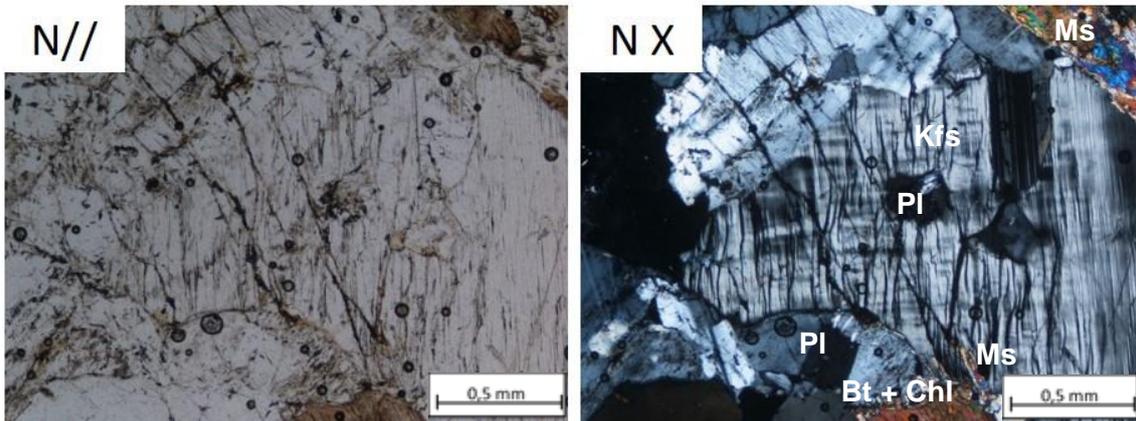


Figura VI-15 - Pormenor de um cristal de feldspato potássico (Kfs) evidenciando sinais de deformação e com inclusões de moscovite (Ms) e biotite + clorite (Bt + Chl). Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.

As plagioclases são geralmente subédricas e exibem frequentes maclas conjugadas da Albite-Carlsbad assim como rara moscovitização. Conforme também já anteriormente realçado, as plagioclases ocorrem com bastante frequência no interior dos cristais de feldspato potássico constituindo misturas peritíticas (Fig. VI.15).

A moscovite primária constitui grãos de dimensão considerável (>1,5 mm), normalmente circundando os agregados de feldspato potássico e de plagioclase. A moscovite secundária, associada à alteração dos feldspatos, não é de todo modalmente relevante.

Os cristais de biotite são pleocroicos e encontram-se dispersos aleatoriamente na matriz com claras evidências de cloritização (Figs. VI.16 e VI.17). O zircão surge frequentemente incluso nas biotites dando origem a destacados halos pleocroicos (Fig. VI.16).

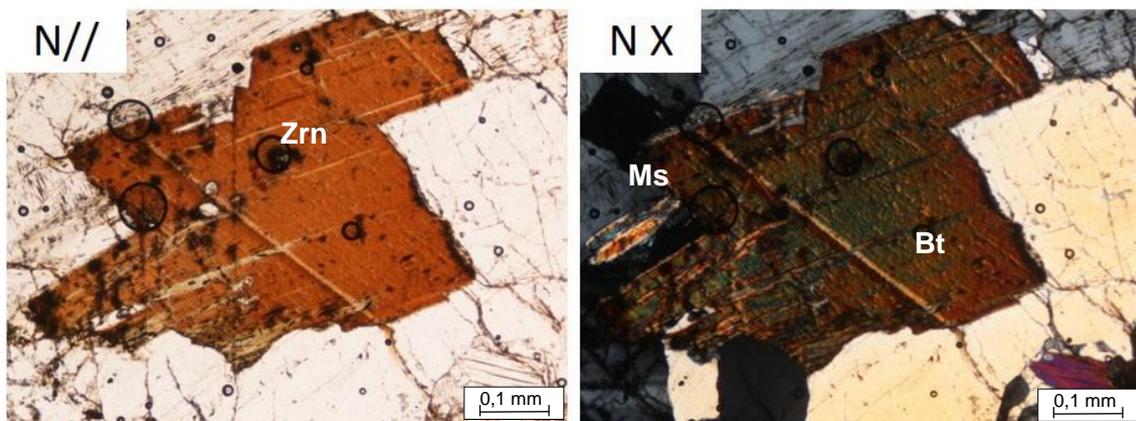


Figura VI-16 - Exemplo de um grão de biotite (Bt) subédrico disperso na matriz e com abundância de halos pleocroicos associados à presença de zircão (Zrn). Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.

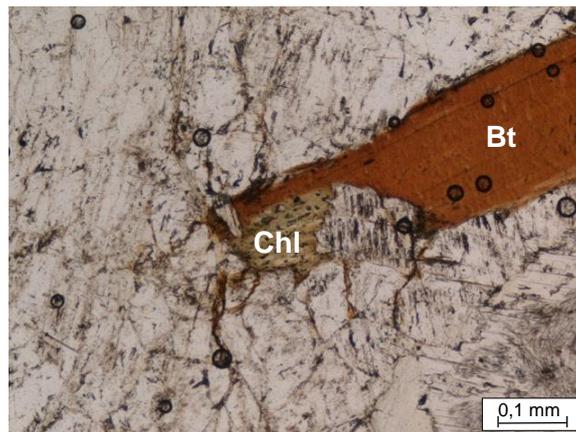


Figura VI-17 - Grão de biotite (Bt) subédrico parcialmente alterado por clorite (Chl). Nicóis paralelos.

VI.3.4. MF5

Relativamente à amostra MF5 (granito de Alturas do Barroso), a sua textura é alotriomórfica inequigranular e os seus minerais constituintes são os seguintes: quartzo, plagioclase (albite), feldspato potássico (ortoclase), biotite, moscovite (primária e secundária), apatite, zircão e opacos.

O quartzo encontra-se pouco fraturado e ligeiramente deformado (apenas alguns indícios de bandas de deformação) revelando contatos maioritariamente côncavo-convexos e irregulares-serrilhados com as demais fases minerais.

As plagioclases, de dimensões geralmente superiores a 1 mm, encontram-se zonadas e localmente anti-peritíticas com parcas texturas de alteração para moscovite microcristalina e manifestam ainda maclas deformadas, inclusões de quartzo e contactos geralmente plano-lobulares. Já o feldspato potássico micropertítico revela dimensões que podem superar os 5 mm estando moderadamente fraturado e com inclusões de plagioclase subédrica e de quartzo microcristalino (Fig. VI.18).

Os grãos de moscovite primária mostram-se com dimensões apreciáveis que chegam a ultrapassar os 2 mm e encontram-se aleatoriamente dispersos na matriz sem uma orientação preferencial, enquanto que os de moscovite secundária estão por vezes orientados ou inclusos nos grãos de feldspato potássico e de plagioclase (Fig. VI.18).

Os cristais de biotite mostram pleocroísmo intenso e encontram-se dispersos aleatoriamente na matriz com ligeiros sinais de cloritização. O zircão está maioritariamente incluso nas biotites, o que se traduz na abundância de halos pleocroicos (Fig. VI.19).

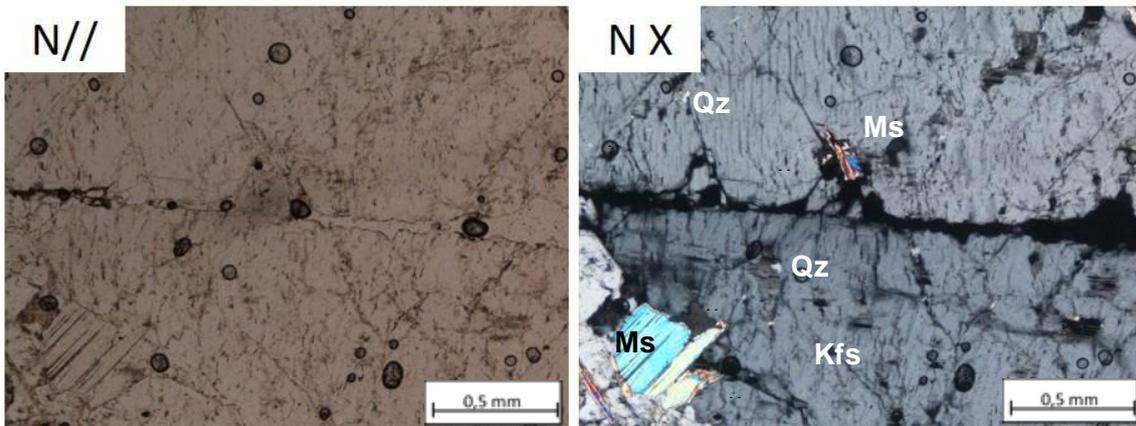


Figura VI-18 - Feldspato potássico (Kfs) com inclusões de moscovite (Ms), plagioclase (Pl) e quartzo (Qz) microcristalino. Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.

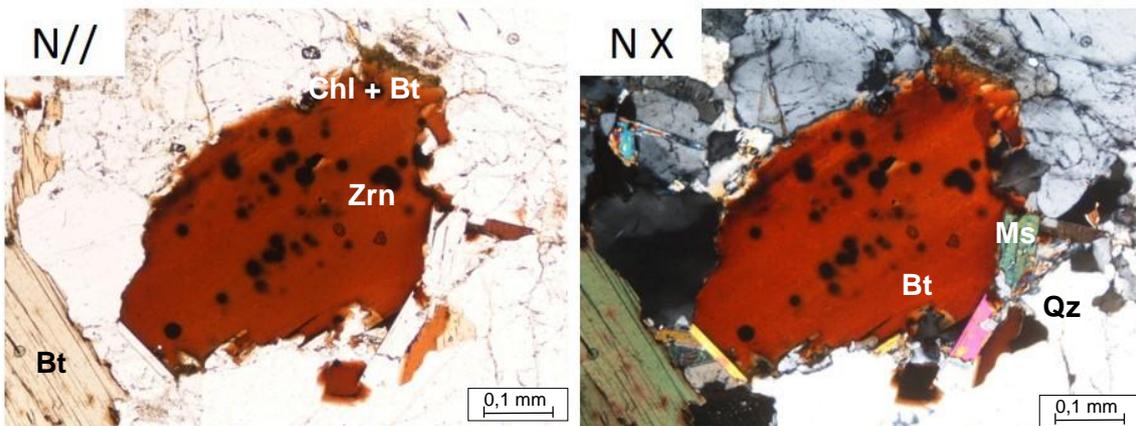


Figura VI-19 - Microfotografia de um cristal de biotite (Bt) levemente cloritizado (Chl) ostentando um elevado número de halos pleocroicos resultantes de inclusões de zircão (Zrn). Moscovite (Ms); Quartzo (Qz). Esquerda - N// – nicóis paralelos; Direita - NX – nicóis cruzados.

De forma a sintetizar a análise petrográfica das rochas graníticas, apresenta-se de seguida a Tabela VI.1, que aborda as diversas propriedades petrográficas, tais como, a textura, granularidade, mineralogia e alteração dos granitoides em estudo. Tendo em consideração a tabela abaixo, refere-se que os valores atribuídos para a mineralogia destas rochas representam uma análise modal inferida através de intervalos e não de valores fixos.

Tabela VI.1 – Quadro síntese da análise petrográfica dos granitoides em estudo.

Propriedades petrográficas		MF1	MF2	MF3	MF4	MF5
Textura		Alotriomórfica inequigranular	Hipidiomórfica inequigranular	Alotriomórfica inequigranular	Hipidiomórfica inequigranular	Alotriomórfica inequigranular
Granularidade		Média a grosseira	Média a grosseira	Média a grosseira	Média a grosseira	Média a grosseira
Mineralogia (%)	Quartzo	28-30	32-34	32-34	32-34	36-38
	Feldspato potássico	18-22	22-26	22-26	18-22	18-22
	Plagioclase	22-26	24-28	18-22	24-28	22-26
	Biotite	6-8	2-4	5-7	4-6	4-6
	Moscovite	10-12	6-8	8-10	8-10	6-8
	Apatite, zircão e opacos	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
	Sericite, clorite e outros	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
Alteração e deformação		Sericitização no feldspato potássico, maclas albite deformadas, quartzo com extinção ondulante e bandas de deformação e cloritização na biotite.	Moscovitização na plagioclase, quartzo com extinção ondulante e subgranulação	Intensa moscovitização na plagioclase, quartzo com bandas de deformação e cloritização na biotite.	Moscovitização na plagioclase, quartzo ligeiramente deformado e cloritização na biotite	Moscovitização na plagioclase e deformação nas maclas, quartzo com bandas de deformação e cloritização na biotite.

VI.4-Pegmatitos

No que diz respeito às rochas pegmatíticas LCT, foram analisadas 36 lâminas delgadas polidas de 15 amostras, que por sua vez são provenientes de três sondagens distintas. A discrepância entre o número de amostras e de lâminas justifica-se pela clara zonação característica das rochas pegmatíticas, ou seja, uma grande heterogeneidade no seio do mesmo corpo/filão rochoso. Assim, procederam-se a diferentes cortes de uma mesma amostra com o principal objetivo de detalhar o estudo petrográfico.

Conforme expectável, os pegmatitos LCT revelam texturas tipicamente magmáticas com uma granularidade muito diversa. São essencialmente constituídos pelas seguintes fases minerais: plagioclase (albite), quartzo, petalite, feldspato potássico (ortoclase) e moscovite. Como minerais acessórios mais comuns, salienta-se a presença de minerais do grupo dos fosfatos (montebrasite e apatite), do metálico cassiterite e ainda outros, como a biotite e o sulfureto esfalerite ou blenda. Em termos modais, a plagioclase (albite), o feldspato potássico (ortoclase), a petalite e o quartzo são as fases mais relevantes nestas rochas embora, em algumas das secções analisadas, a petalite e a albite efetivamente predominem sobre as restantes.

Reforça-se ainda a informação complementar a esta análise petrográfica, a partir de estudos mineralógicos realizados pela Lusorecursos, no âmbito da parceria com a empresa que desenvolve os estudos para obtenção de concentrados de petalite. Esses mesmos estudos, para além dos minerais anteriormente indicados, registam a presença de espodumena, eucryptite, cookeíte e columbo-tantalite.

No conjunto de amostras avaliado, a textura é predominantemente alotriomórfica inequigranular, na qual os grãos se encontram dispersos numa matriz ígnea sem uma clara orientação preferencial (Fig. VI.21). Por vezes observam-se poiquilocristais de feldspato potássico incorporando numerosas e aleatoriamente distribuídas inclusões dos restantes constituintes primários destas rochas. Outras texturas observáveis são as gráficas e as mirmequíticas (Figs. VI.24, VI.25, VI.27 e VI.28).

Salienta-se que existem fortes evidências texturais da atuação de processos de alteração hidrotermal de intensidade variável e de deformação plástico-cristalina. Acrescenta-se ainda que estes últimos se materializam essencialmente por cristais de quartzo com extinção ondulante e recristalização dinâmica, cristais de plagioclase com maclas encurvadas e em cunha e ainda moscovites onduladas. Note-se que, Dipe Martins (2020), refere que a área em estudo é atravessada e influenciada por um corredor milonítico com direção NW-SE, comprovado pelos dados de campo, sendo uma zona de cisalhamento com comportamento dúctil e movimentação direita. Esta

estrutura teve uma importante influência na deformação acima mencionada nas rochas pegmatíticas.

Os cristais mais abundantes nos pegmatitos estão muito bem desenvolvidos chegando a atingir dimensões, nos cortes observáveis em lâmina delgada, de perto de 2 cm (principalmente nos megacristais de feldspato potássico perítico e de albite). Destaca-se igualmente uma certa diversidade, já expectável, entre as diferentes lâminas, desde a mineralogia até ao crescimento diferenciado dos cristais e a presença de texturas de alteração (Figs. VI.20, VI.22, VI.23 e VI.25).

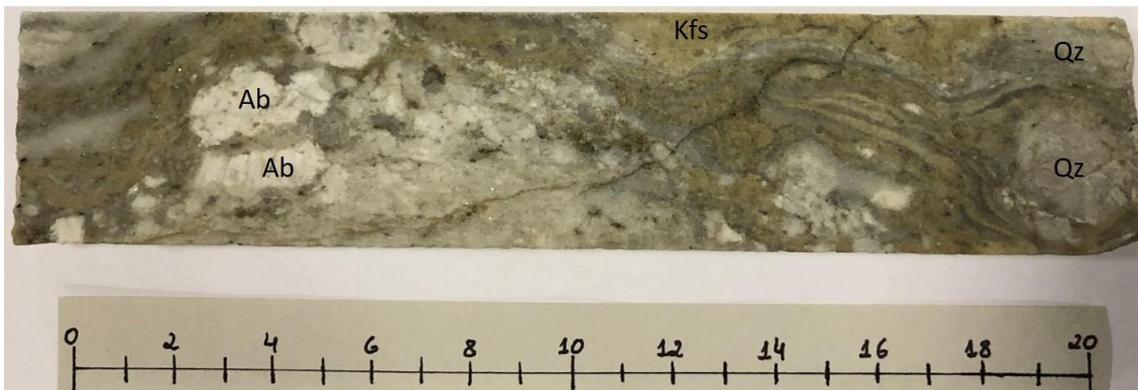


Figura VI-20 - Fotografia de testemunho de sondagem de onde foi retirada a amostra RP117. Macroscopicamente identifica-se albite (Ab), feldspato potássico (Kfs) e quartzo (Qz).

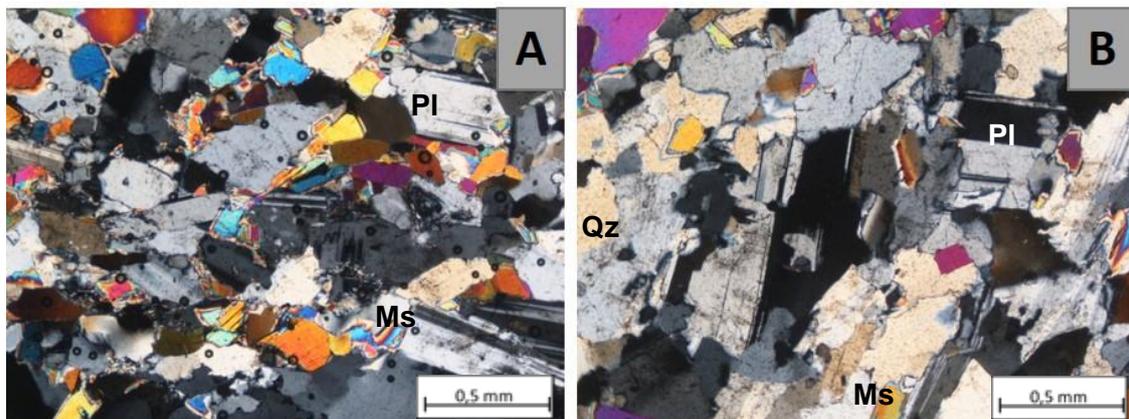


Figura VI-21 - Microfotografias mostrando a textura alotriomórfica inequigranular nas amostras RP119B (A) e RP124A (B). Plagioclase (PI); Quartzo (Qz); Moscovite (Ms). Nicóis cruzados.

Realça-se que a petalite, o mineral de lítio mais abundante na área de estudo, apresenta variações modais significativas nestas rochas, que vão desde a sua total ausência até cerca de 15-20% do volume (Fig. VI.22). A petalite, numa porção significativa das lâminas, é o segundo mineral mais representado, sempre em quantidades inferiores à da albite. A ortoclase também é modalmente muito significativa

em certas amostras e geralmente ocorre com elevadas dimensões, apresentando repetidas inclusões de quartzo e de moscovite.

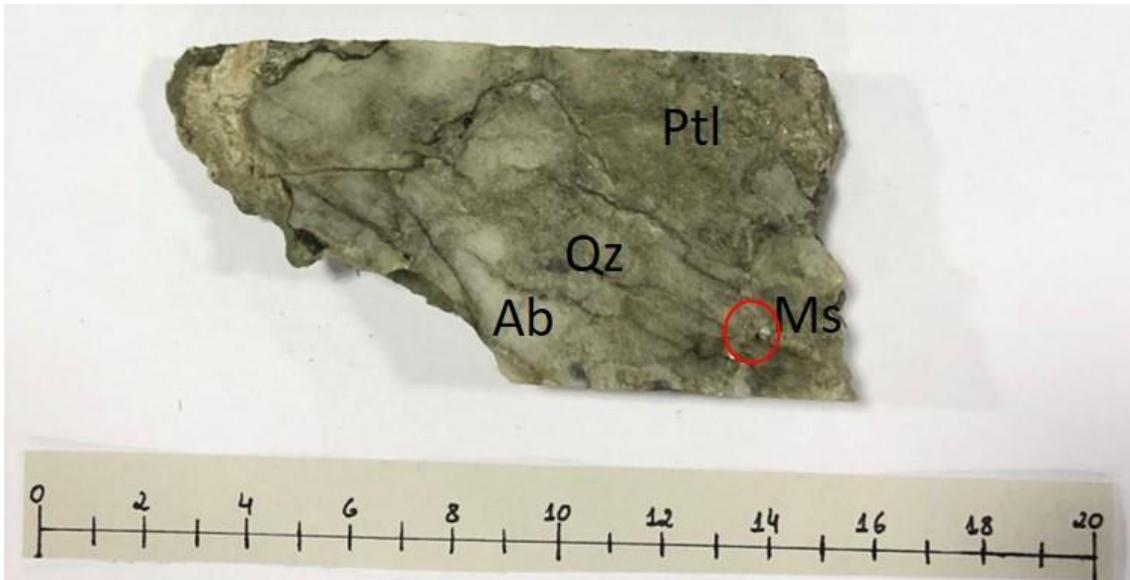


Figura VI-22 - Fotografia de testemunho de sondagem de onde foi retirada a amostra RP74; Petalite (Ptl); Albite (Ab); Quartzo (Qz); Moscovite (Ms).

Testemunham-se ainda texturas da atuação de processos de alteração, nomeadamente caulinição/sericitização. A caulinição e a sericitização são processos de alteração resultantes da entrada de água no sistema (hidrólise). Petrograficamente, estes processos caracterizam-se pela presença de uma “poalha” (agregado muito fino de minerais argilosos e de micas brancas) nos grãos de feldspato (Fig. VI.23).

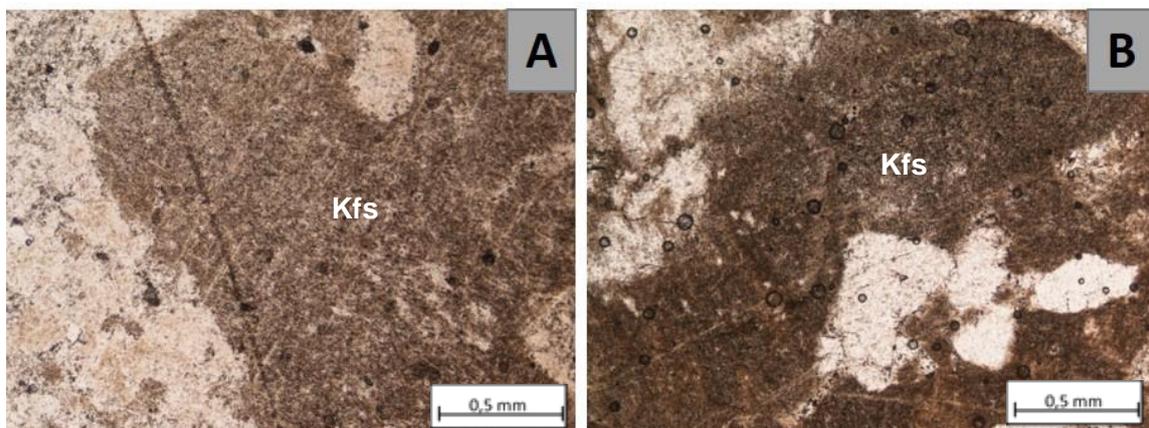


Figura VI-23 - Microfotografias de feldspato potássico (Kfs) afetado por processos de caulinição e/ou sericitização nas amostras RP57A (A) e RP98B (B). Nicóis paralelos.

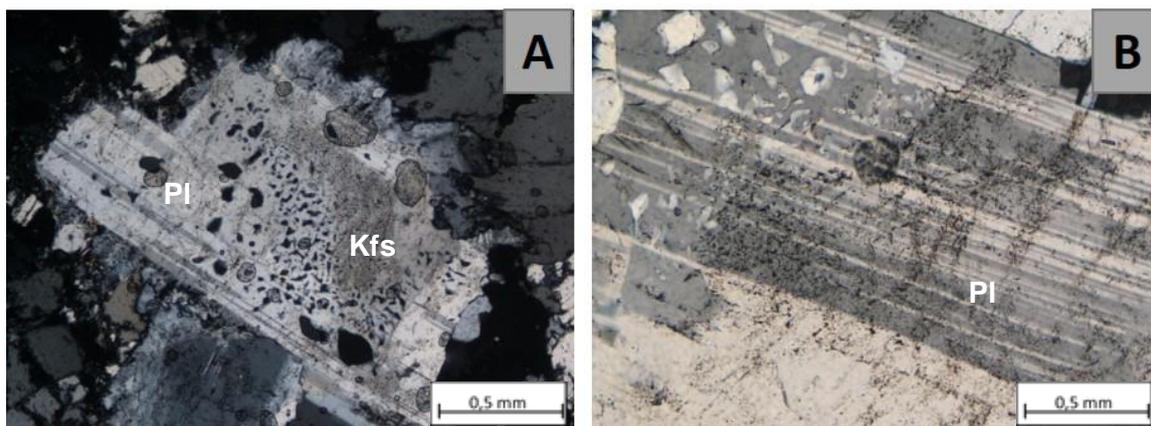


Figura VI-24 - Microfotografias de feldspato potássico (Kfs) e plagioclase (Pl) exibindo texturas gráficas, respetivamente nas amostras RP58A (A) e RP104A (B). Nicóis cruzados.

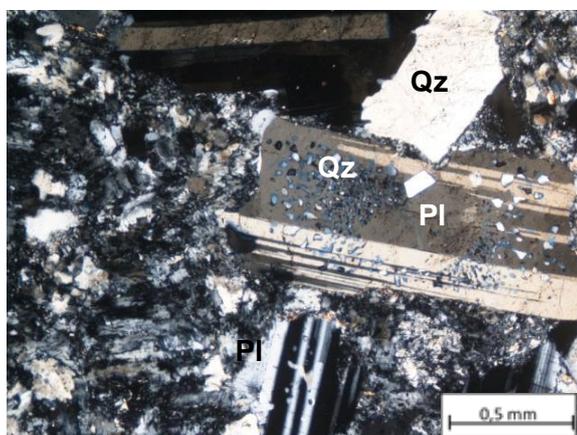


Figura VI-25 - Detalhe de uma textura gráfica na amostra RP58B. Plagioclase (Pl); Quartzo (Qz). Nicóis cruzados.

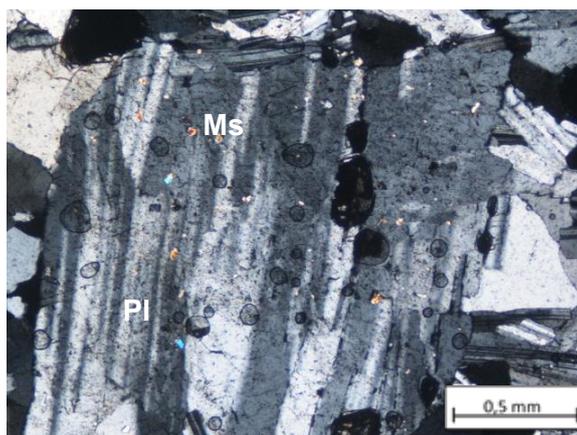


Figura VI-26 - Pormenor de mica branca micro e criptocristalina (Ms) em plagioclases (Pl) na amostra RP76A. Nicóis cruzados.

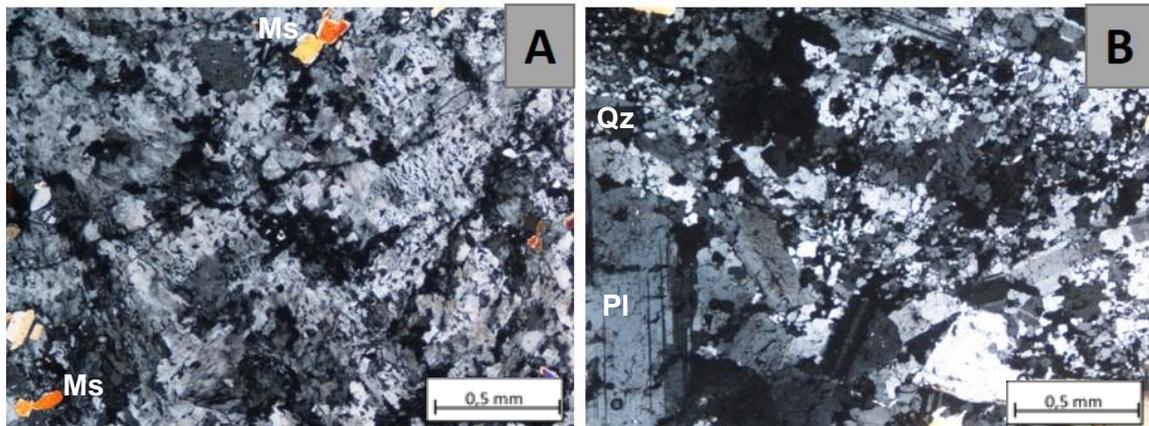


Figura VI-27 - Fotos de lâminas delgadas com texturas mirmequíticas. Amostras RP58B (A) e RP89B (B). Nicóis cruzados.

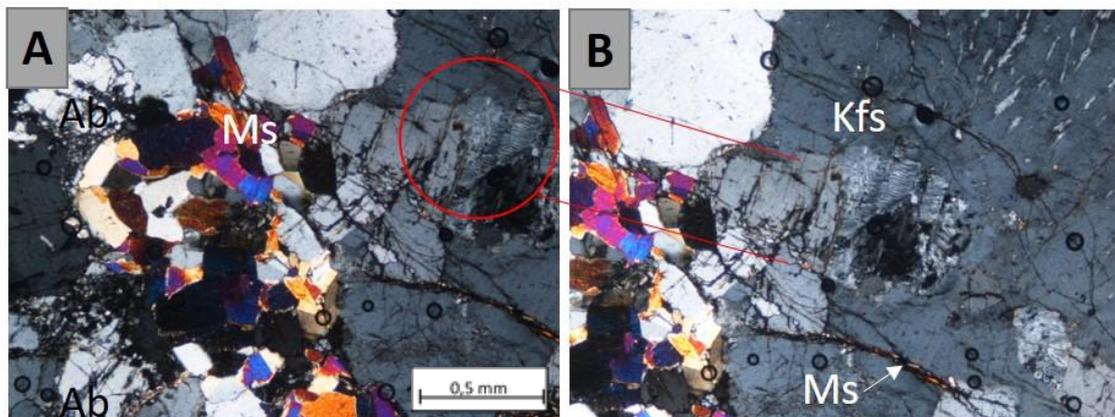


Figura VI-28 - Pormenor de textura mirmequítica em plagioclase (Pl) assinalada com um círculo vermelho na amostra RP52A (A e B). Fotografia B foi alvo de ampliação digital. Nicóis cruzados.

Como já referido anteriormente, os cristais de ortoclase destacam-se dos demais devido à sua relativa abundância e pelas suas elevadas dimensões comparativas. Estes encontram-se normalmente alterados e muitas vezes incluem vários cristais originando assim uma textura poiquilítica (Figura VI.29).

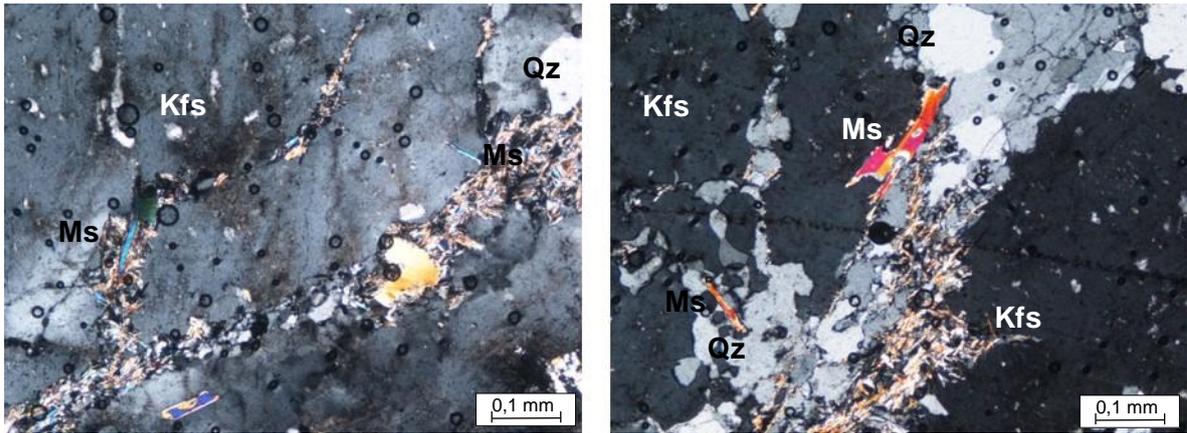


Figura VI-29 - Pormenores de feldspato potássico (Kfs) com cristais de moscovite (Ms) e quartzo (Qz) na amostra RP98A. Nicóis cruzados.

As plagioclases são geralmente subédricas e exibem frequentes e deformadas maclas conjugadas da Albite-Carlsbad (Figs. VI.30 e VI.31). São de natureza albítica, o extremo composicional sódico da solução sólida, ostentando as típicas maclas polissintéticas e evidências da sua deformação são as texturas de recristalização dinâmica adjacentes e a presença de maclas encurvadas ou em cunha (Figs. VI.30 e VI.31).

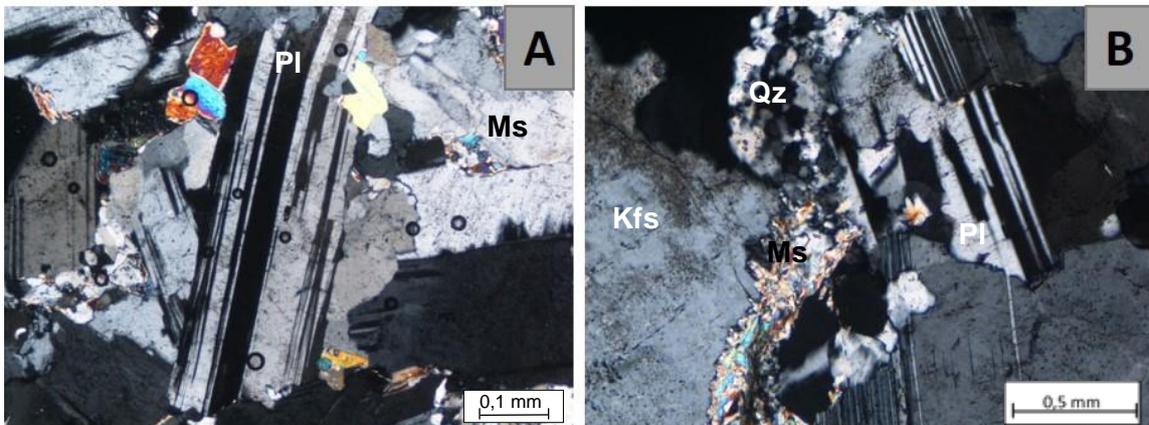


Figura VI-30 - Grãos de plagioclase (Pl) com maclas polissintéticas deformadas nas amostras RP52B (A) e RP58B (B). Nicóis cruzados.

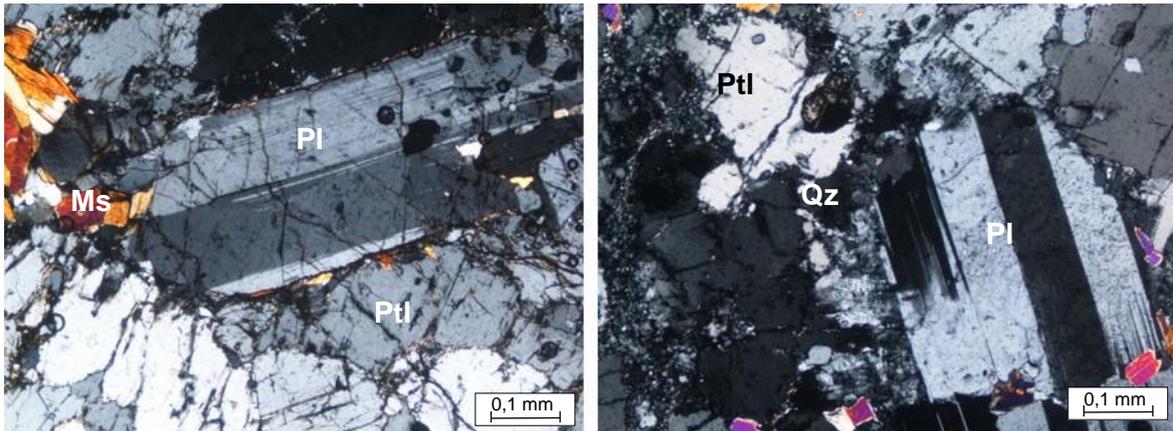


Figura VI-31 - Pormenores de plagioclase (Pl) albítica adjacente a petalite (Ptl) e quartzo (Qz). Esquerda – RP52A; Direita – RP52C. Nicóis cruzados.

Em termos petrográficos, a petalite é incolor em nicóis paralelos, apresenta baixa birrefringência em nicóis cruzados e daí ser facilmente confundida com o quartzo e por vezes com os feldspatos. Em nicóis cruzados (Fig. VI.32), a petalite distingue-se claramente do quartzo pela figura de interferência e o respetivo sinal ótico (petalite – biaxial positivo; quartzo – uniaxial positivo). Nas lâminas analisadas, os grãos de petalite rondam no máximo 2 mm, destacando-se ainda do quartzo pelo seu relevo assim como pelo reconhecimento de uma clivagem típica que exhibe reduzidos ângulos de extinção. Reforça-se ainda o facto de que, na grande maioria das amostras, a petalite ocorre em quantidades percentuais consideráveis, sendo por vezes o segundo mineral mais abundante.

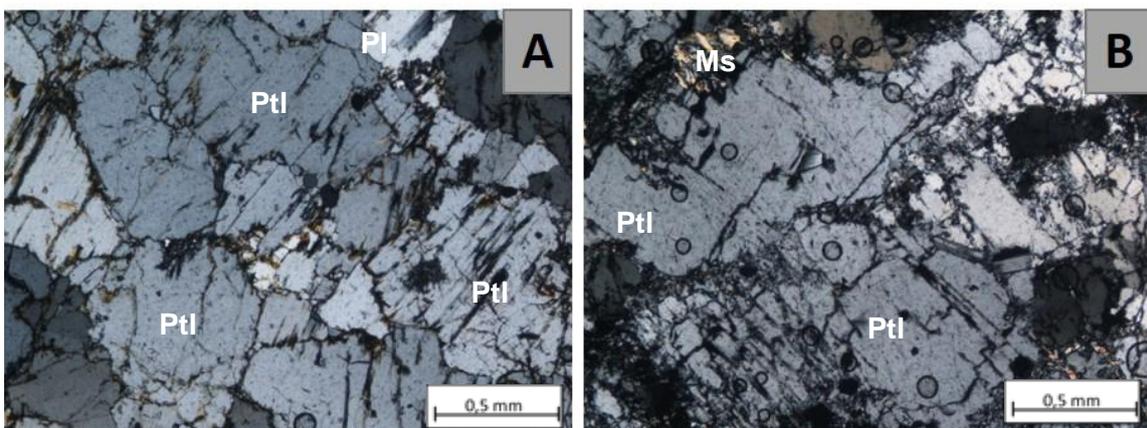


Figura VI-32 - Agregados de petalite (Ptl) em associação com albite (Pl) e moscovite (Ms) em lâminas representativas das amostras RP52B (A) e RP113A (B). Nicóis cruzados.

O quartzo, na generalidade das lâminas, apresenta-se com extinção ondulante característica de processos de deformação intracristalina, constituindo bandas de

deformação e texturas de recristalização dinâmica com desenvolvimento de subgrãos e ocupando, com frequência, regiões de deformação frágil ou zonas de fraturas pretéritas (Fig. VI.33).

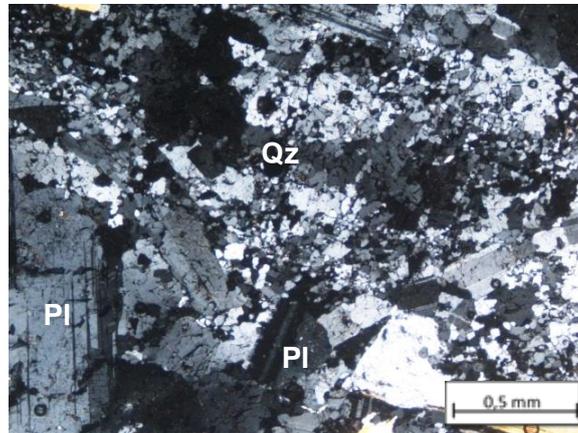


Figura VI-33 - Faixa deformada de quartzo (Qz) microcristalino envolvida por agregados albiticos (Pl) na amostra RP89B. Nicóis cruzados.

Relativamente à moscovite, esta caracteriza-se por constituir tanto cristais primários como secundários. Atribui-se aos grãos de moscovite primária, de maiores dimensões, uma simultaneidade de cristalização e equilíbrio textural com a matriz quartzo-feldspática constituída por albite, quartzo, ortoclase (e petalite) enquanto que as moscovites secundárias se dispõem ao longo de setores fraturados ou ocorrem sob a forma de pequenos cristais no interior dos feldspatos. Enfatizam-se ainda algumas texturas particulares nas moscovites denominadas de *kink bands*, representativas dos efeitos da deformação plástica-cristalina que também afetou esta fase (Fig. VI.34).

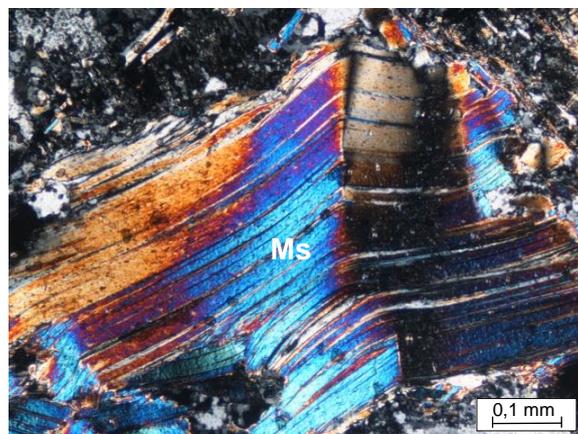


Figura VI-34 - "Kink bands" num cristal de moscovite presente na amostra RP89A. Nicóis cruzados.

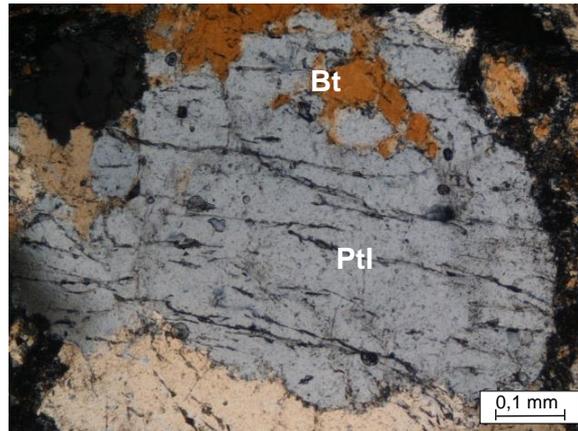


Figura VI-35 - Petalite (Ptl) em contato com biotite (Bt) na lâmina representativa da amostra RP74. Nicóis cruzados.

Como mineral acessório, o fosfato montebrasite, termo final da série isomórfica da ambligonite, surge com uma coloração acastanhada e ligeiramente pleocroica. As suas dimensões são reduzidas (~1mm), assim como a sua relevância modal, ou seja, não representando sequer 1% do volume total. Petrograficamente, as principais características que permitiram distinguir esta fase das demais foram a presença de maclas polissintéticas e o seu relevo moderado a alto (Fig. VI.36).

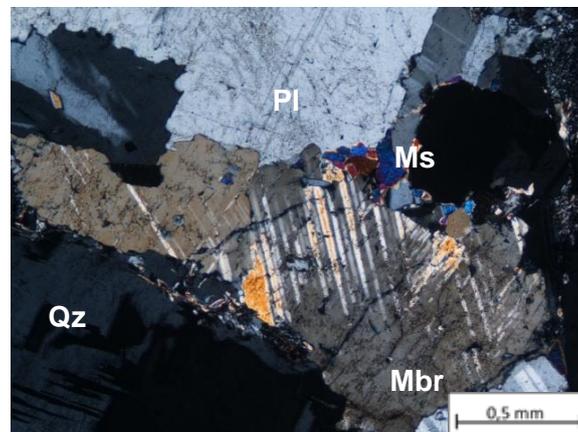


Figura VI-36 - Cristal de montebrasite (Mbr) em contacto com plagioclase (Pl), quartzo (Qz) e moscovite (Ms). Nicóis cruzados.

A cassiterite apresenta uma coloração acastanhada e um ligeiro pleocroísmo nos mesmos tons. Este mineral metálico apresenta um relevo alto e geralmente constitui cristais subédricos nas secções prismáticas alongadas (Figs. VI.37 e VI.38).

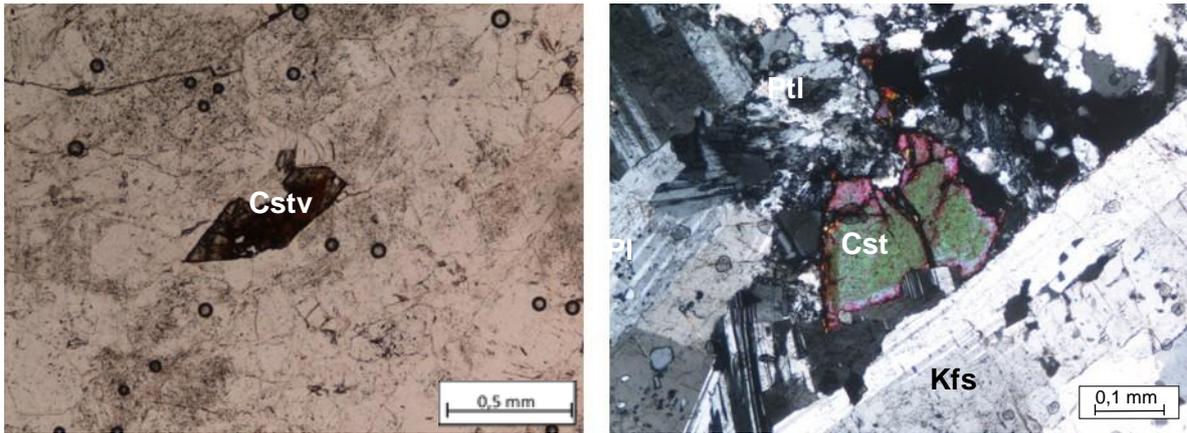


Figura VI-37 - Grãos de cassiterite (Cst) dispersos na matriz quartzo-feldspática (Pl+Kfs+Qz+Ptl) na amostra RP58A. Esquerda – nicóis paralelos; Direita – nicóis cruzados.

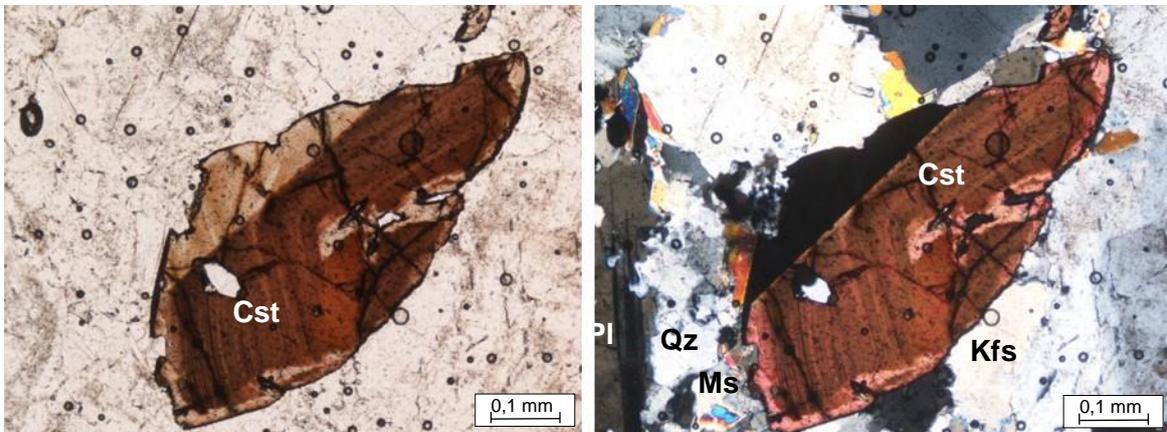


Figura VI-38 - Pormenor de cristal de cassiterite (Cst) disperso na matriz quartzo-feldspática (Pl+Kfs+Qz) da amostra RP119B. Moscovite (Ms). Esquerda – nicóis paralelos; Direita – nicóis cruzados.

A observação de esfalerite resume-se a apenas um grão de muito elevado relevo presente na amostra RP113A. Este ocorre com hábito euédrico, coloração acastanhada pálida e naturalmente mostra-se isotrópico em nicóis cruzados (Fig. VI.39).

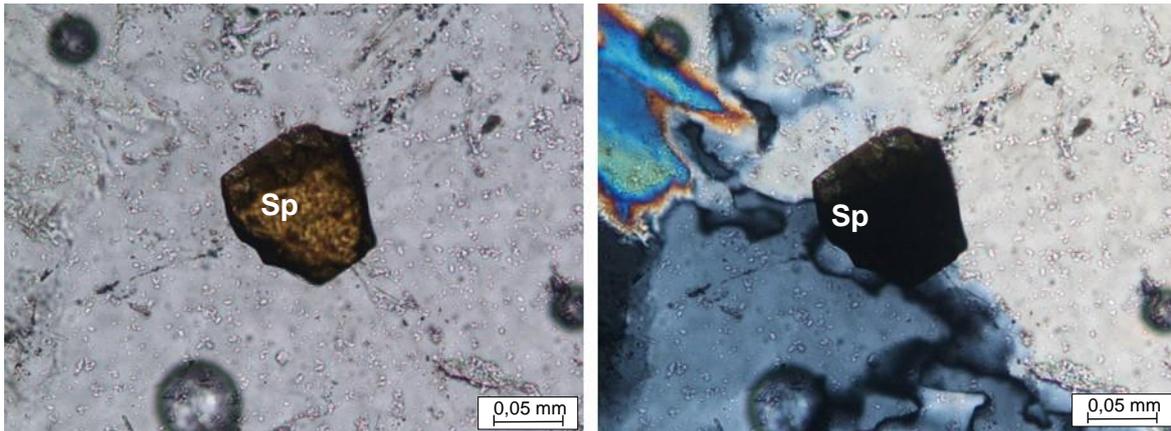


Figura VI-39 - Microfotografia de um pequeno grão de esfalerite (Sp) na amostra RP113A. Esquerda – nicóis paralelos; Direita – nicóis cruzados.

A eucryptite, um outro aluminossilicato de lítio bastante comum em pegmatitos do tipo LCT, normalmente ocorre associado a agregados de petalite substituindo-os parcialmente. Apesar de não se poder afirmar com toda a certeza que certas manchas micro- e criptocristalinas que envolvem petalite possam ser de eucryptite, sabe-se que a sua ocorrência foi registada em resultados da empresa que realizou estudos mineralógicos e de concentração de petalite. Com efeito, assume-se assim que a eucryptite constitui micro- e criptocristais que se destacam nas lâminas pela formação de faixas de alteração circunscrevendo muitos dos agregados petalíticos (Fig. VI.40).

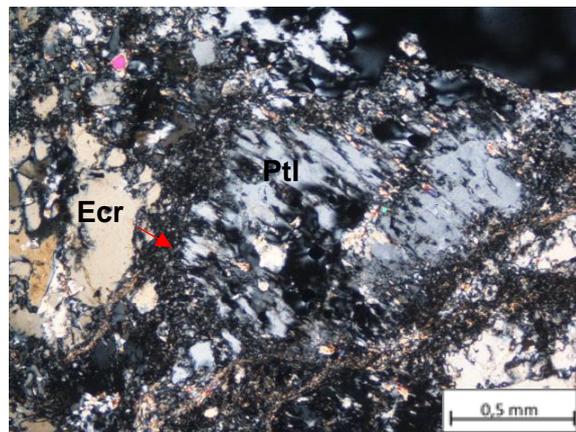


Figura VI-40 - Grãos de petalite (Ptl) envolvidos por micro- e criptocristais que se presumem ser de eucryptite (Ecr) na amostra RP58B. Nicóis cruzados.

A apatite ocorre habitualmente incluída em feldspatos ou nas suas bordas, formando ocasionalmente como que uma espécie de rendilhado (Fig. VI.41).

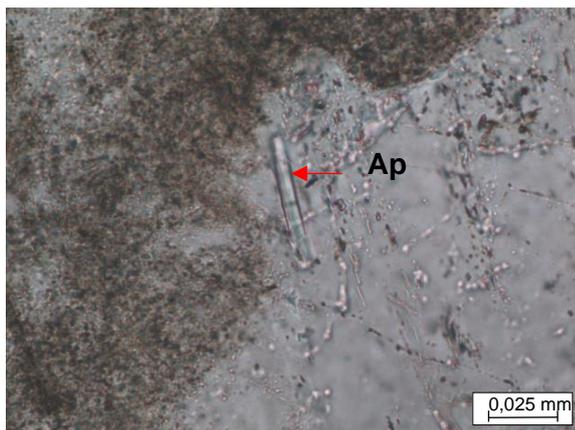


Figura VI-41 - Cristal euédrico de apatite (Ap) adjacente a feldspato potássico (Kfs) na amostra RP104A. Nicóis cruzados.

Por fim, adiciona-se ao grupo de minerais acessórios a mica cookeíte, que é um mineral pertencente ao grupo da clorite e que incorpora lítio na sua estrutura. É uma das fases minerais menos expressivas nas lâminas dos pegmatitos tendo sido certamente gerada como consequência de processos pós-magmáticos de natureza hidrotermal e/ou metassomática. Apesar de não ter sido identificada neste estudo petrográfico, conforme referido anteriormente, menciona-se apenas a sua existência a partir de resultados de testes mineralógicos realizados na empresa que suporta os testes de concentração de petalite.

CAPÍTULO VII: Geoquímica de Rocha Total

VII. Geoquímica de Rocha Total

VII.1-Introdução

Um dos propósitos da dissertação visa a caracterização das diferentes litologias, assim como das hipotéticas relações petrogenéticas entre elas. Para esse efeito, foram determinadas as concentrações de elementos maiores, elementos vestigiais (incluindo os elementos das terras-raras) em 25 amostras de rocha total, com a utilização das técnicas anteriormente descritas no capítulo V desta dissertação.

VII.2-Apresentação e discussão dos dados geoquímicos

A análise destes elementos, permite obter informações acerca da origem e génese das rochas em questão, desde a fonte dos fundidos até eventualmente os processos que decorreram para a formação e evolução dos magmas.

VII.2.1. Elementos maiores

Os elementos maiores são os que ocupam habitualmente as diferentes posições na estrutura cristalina dos minerais mais comuns nas rochas, refletindo deste modo a presença destes.

Apresentam-se, na tabela seguinte, os resultados obtidos para os valores das concentrações dos elementos maiores, na forma de óxidos, das 25 amostras das diferentes litologias. Destaca-se ainda que, não foram realizadas análises ao Li nos granitos, pelo facto, do foco do trabalho serem as rochas pegmatíticas para as quais já existiam análises químicas associadas a trabalhos pretéritos de prospeção e pesquisa.

Tabela VII.1 - Concentração dos óxidos de elementos maiores nas 25 amostras analisadas por ICP e FRX.

Amostra	Litologia	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	TOTAL	Li ₂ O	Total+Li ₂ O
MF1	Granito	68,75	0,58	15,13	2,87	0,03	0,69	0,98	2,81	5,24	0,39	1,36	98,82	-	-
MF2	Granito	71,77	0,19	15,31	1,30	0,02	0,35	0,66	3,11	5,46	0,50	1,43	100,10	-	-
MF3	Granito	70,76	0,39	15,30	2,35	0,04	0,65	0,91	2,42	5,88	0,40	1,26	100,30	-	-
MF4	Granito	71,69	0,23	15,12	1,58	0,02	0,37	0,66	3,09	5,20	0,42	1,40	99,78	-	-
MF5	Granito	73,59	0,23	13,93	1,55	0,03	0,31	0,63	2,91	5,13	0,38	1,05	99,74	-	-
AS15	Metapelito	49,66	1,12	24,93	10,60	0,14	3,15	0,50	1,14	4,03	0,08	4,20	99,57	-	-
AS16	Metapelito	62,37	0,91	18,45	7,32	0,18	2,69	1,15	1,75	2,53	0,11	3,08	100,50	-	-
AS17	Metapelito	63,13	0,91	18,24	6,86	0,15	2,55	1,20	1,73	3,03	0,12	2,94	100,80	-	-
RP84	Metapelito	43,30	1,65	32,84	9,46	0,13	2,33	2,27	2,34	3,51	0,10	1,77	99,69	0,03	99,73
RP52	Pegmatito	72,00	0,01	17,02	0,73	0,03	0,03	0,33	3,16	5,52	1,11	0,83	100,80	1,13	101,93
RP57	Pegmatito	74,43	0,02	16,31	0,71	0,05	0,21	0,19	3,37	1,20	0,96	2,74	100,20	1,62	101,82
RP58	Pegmatito	76,42	0,01	16,24	0,69	0,04	0,12	0,20	4,31	1,05	0,22	0,93	100,20	1,58	101,78
RP71	Pegmatito	75,61	0,01	18,00	0,98	0,04	0,09	0,24	1,90	1,05	0,31	1,66	99,90	2,77	102,67
RP74	Pegmatito	79,09	0,01	16,62	0,93	0,03	0,03	0,53	0,09	0,51	0,38	0,65	98,86	4,13	102,99
RP76	Pegmatito	73,32	0,01	15,97	0,50	0,01	0,02	0,19	6,16	3,02	0,37	0,53	100,10	0,03	100,13
MIP105	Pegmatito	67,78	0,01	20,82	0,36	0,03	0,02	0,03	2,82	1,94	0,14	6,71	100,60	-	-
RP89	Pegmatito	69,26	0,03	15,92	1,31	0,20	0,15	1,12	5,12	3,67	1,54	1,28	99,60	0,12	99,71
RP98	Pegmatito	65,03	0,01	17,54	0,50	0,02	0,09	0,06	1,40	13,76	0,58	0,52	99,51	0,70	100,21
RP101	Pegmatito	72,16	0,01	16,93	0,76	0,13	0,12	0,34	1,69	6,17	0,50	0,95	99,75	2,48	102,22
RP104	Pegmatito	74,40	0,01	16,65	0,98	0,15	0,10	0,12	2,90	3,36	0,50	0,67	99,84	2,29	102,13
RP108	Pegmatito	71,26	0,01	16,62	1,04	0,11	0,16	0,28	3,46	5,69	0,59	0,54	99,76	1,45	101,21
RP113	Pegmatito	73,77	0,01	16,41	0,91	0,08	0,18	0,30	3,87	2,77	0,48	1,04	99,81	1,41	101,23
RP117	Pegmatito	71,42	0,01	16,49	0,74	0,08	0,13	0,11	4,32	4,67	0,94	0,85	99,75	1,08	100,83
RP119	Pegmatito	73,05	0,02	15,52	0,74	0,06	0,09	0,11	5,12	2,02	2,01	0,91	99,65	1,15	100,80
RP124	Pegmatito	70,51	0,16	16,51	1,77	0,09	0,41	0,59	2,79	4,13	0,76	1,94	99,67	0,12	99,79

As transformações químico-mineralógicas ocorrentes durante os processos metamórficos não apagam por completo as assinaturas geoquímicas originais dos protólitos das litologias em estudo. Assim sendo, projetam-se as amostras dos metassedimentos nos diagramas de classificação química e químico-mineralógica propostos por Herron (1988) e La Roche (1968), no sentido de obter indicações mais precisas sobre as prováveis rochas sedimentares originais.

A representação das composições das amostras analisadas no diagrama de Herron (1988) mostra que os metapelitos estão localizados no campo dos argilitos (Fig. VII.1). De acordo com este diagrama, a sequência sedimentar que originou essas rochas teria, assim, como composição essencialmente pelítica.

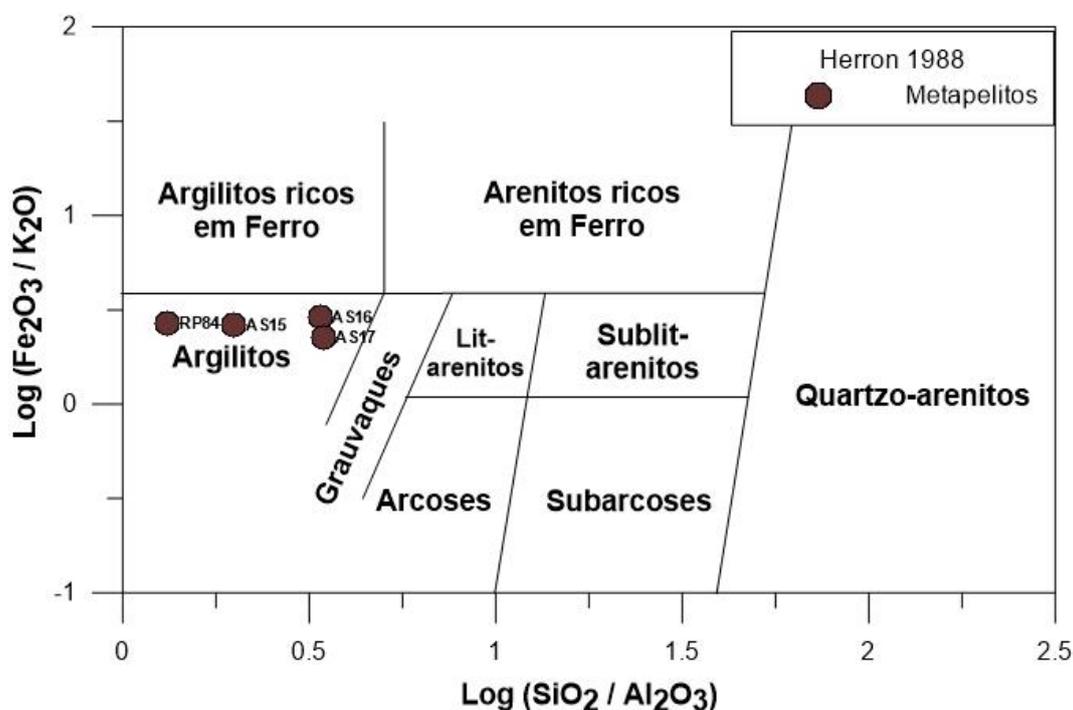


Figura VII-1 - Projeção das amostras metapelíticas no diagrama $\text{log} (\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ vs. $\text{log} (\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ proposto por Herron (1988).

Também no diagrama de La Roche (1968) a totalidade das amostras metapelíticas se projeta no campo dos argilitos (Fig. VII.2). Ou seja, os dois diagramas mencionados conduzem a conclusões coincidentes. Refira-se ainda que, quer no diagrama de Herron (1988), quer no de La Roche (1968), há duas amostras (AS16 e AS17) que se encontram junto ao limite que separa os argilitos dos grauvaques.

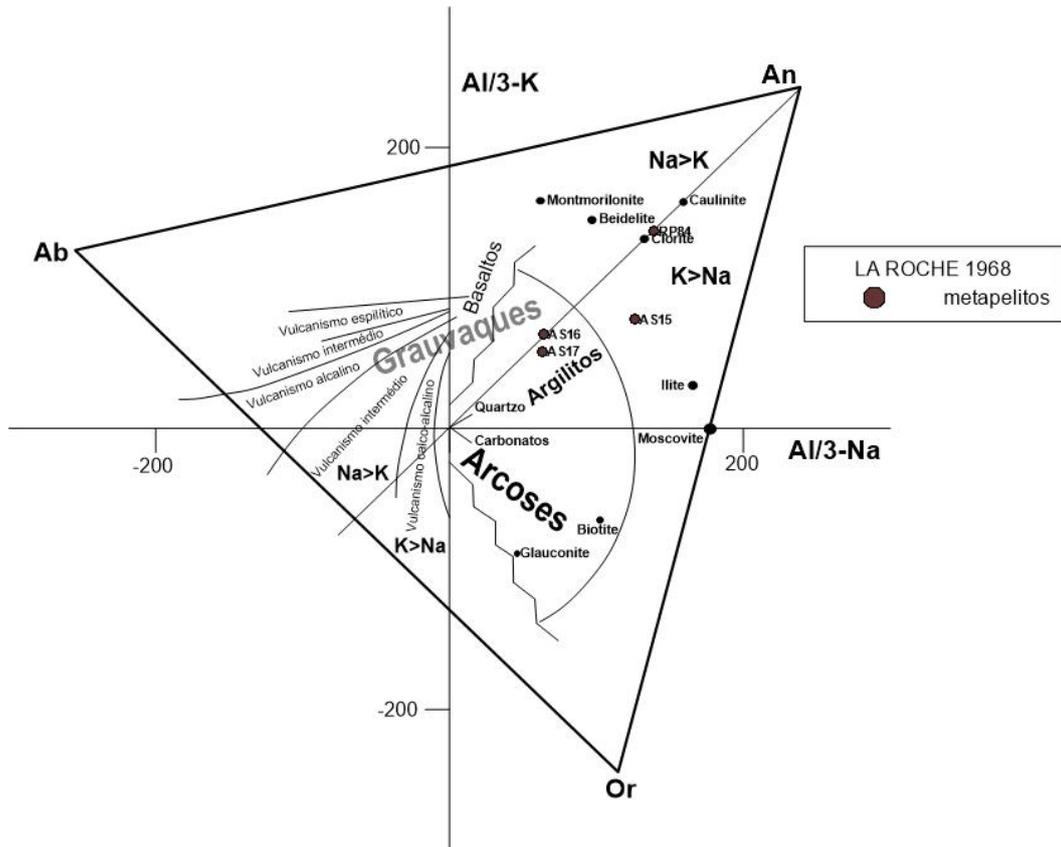


Figura VII-2 - Projeção das rochas metapelíticas no diagrama Al/3-K vs. Al/3-Na (La Roche, 1968)

Para classificar quimicamente as rochas graníticas representaram-se as suas composições em elementos maiores (expressas em proporções milicatiónicas) no diagrama R1-R2 de La Roche *et al.* (1980) (Fig. VII.3).

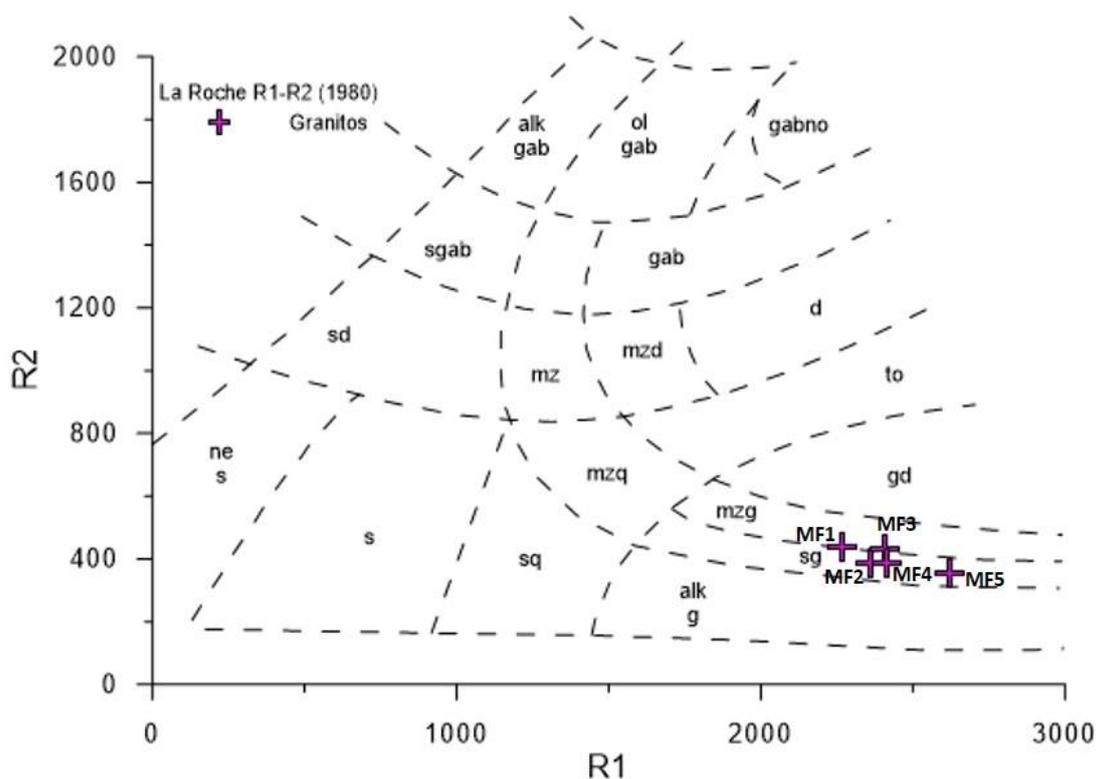


Figura VII-3 - Projeção dos granitos no diagrama $R1 = 4Si - 11(Na+K) - 2(Fe + Ti)$ vs. $R2 = 6Ca + 2Mg + Al$ (La Roche *et al.*, 1980). ne s - sienitos nefelínicos; s - sienitos; sq - sienitos quártzicos; sd - sienodioritos; sgab - sienogabros; alk gab - gabros alcalinos; ol gab - gabros olivínicos; gabno - gabronoritos; gab - gabros; d - dioritos; mzd - monzodioritos; mz - monzonitos; to - tonalitos; gd - granodioritos; mzq - monzonitos quártzicos; mzg - monzogranitos; sg - sienogranitos; alk gr - granitos com feldspato alcalino.

O parâmetro $R1 = 4Si - 11(Na+K) - 2(Fe+Ti)$ traduz essencialmente o grau de saturação em sílica, enquanto $R2 = 6Ca + 2Mg + Al$, em conjunto com $R1$, reflete as proporções relativas dos tipos de feldspato, a composição da plagioclase e a abundância de minerais máficos. Com valores altos de $R1$ e baixos de $R2$ (típicos de rochas sobressaturadas, pobres de máficos e plagioclase cálcica, e ricas de feldspatos potássicos e/ou sódicos), as rochas graníticas estudadas projetam-se no campo dos sienogranitos e monzogranitos.

Os parâmetros $A = Al - (K+Na+2Ca)$ e $B = Fe+Mg+Ti$ propostos por Debon & Le Fort (1983, 1988) são frequentemente usados para discriminar as rochas plutônicas peraluminosas ($A > 0$) das metaluminosas ($A < 0$), bem como para distinguir diferentes associações magmáticas em função dos máficos envolvidos e da relação biotite/moscovite. Quanto aos granitos se projetam no diagrama A-B (Fig. VII.4), verifica-se que três amostras se localizam no campo dos leucogranitos com biotite e as outras duas amostras (MF1 e MF3, dos granitos de Vila da Ponte e de Montalegre, respetivamente), possuem um carácter menos félsico ($B > 38,8$).

No que se refere ao parâmetro A, há que sublinhar que, quando ele tem valor positivo (rochas peraluminosas), se pode dizer que, se a cristalização ocorresse em condições perfeitamente anidras, o alumínio estaria em excesso relativamente ao necessário para constituir feldspatos, pelo que iria ainda participar na constituição de outros minerais aluminosos. No cálculo normativo, isso traduz-se na obtenção de corindo virtual. Nas composições mineralógicas reais, o carácter peraluminoso traduz-se comumente na presença de moscovite e, nalguns casos, ainda de outros minerais aluminosos, tais como polimorfos de Al_2SiO_5 ou cordierite.

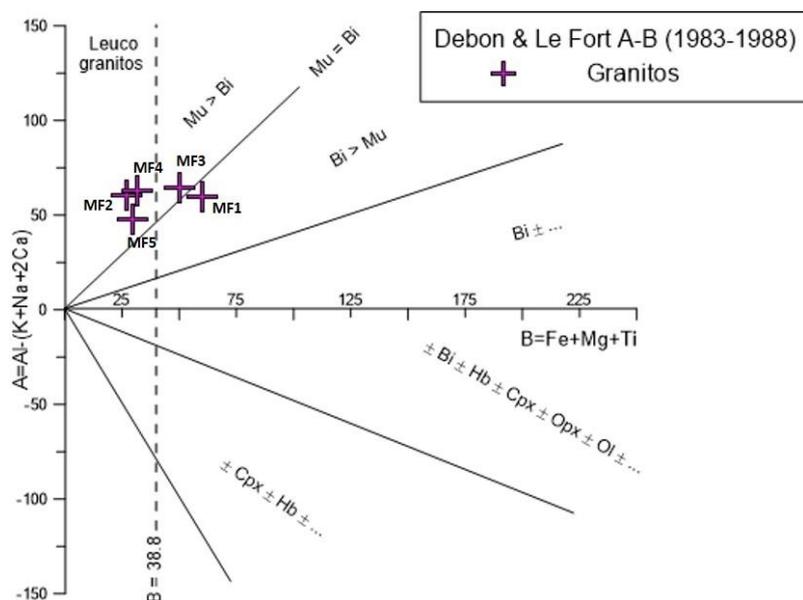


Figura VII-4 - Projeção das amostras graníticas no diagrama A-B de Debon & Le Fort (1983, 1988). Mu - moscovite; Bi - biotite; Hb - hornblenda; Opx - ortopiroxena; Cpx - clinopiroxena; Ol - olivina.

Em termos do seu grau de aluminosidade, todas as amostras graníticas apresentam valores positivos de A (Fig. VII.4) o que, segundo Debon & Le Fort (1983, 1988), indica que são rochas peraluminosas, correspondentes a magmas derivados de anatexia de protólitos metassedimentares com importante componente pelítica.

O parâmetro A/CNK tem um significado idêntico ao do parâmetro A de Debon & Le Fort (1983, 1988). A única diferença significativa entre os dois parâmetros é que A/CNK é dado pela razão molar $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$, enquanto o parâmetro A de Debon & Le Fort (1983, 1988) é obtido por uma diferença de valores milicatiónicos. Deste modo, os valores positivos de A de Debon & Le Fort (1983, 1988) correspondem a valores de A/CNK superiores a um, enquanto os valores negativos de A correspondem a A/CNK entre um e zero. Os valores de A/CNK nas rochas graníticas apresentam pequena variação, situando-se entre 1,21 e 1,28. As amostras de rochas pegmatíticas

apresentam uma dispersão muito maior e os valores de A/CNK obtidos encontram-se predominantemente entre 1,01 e 3,83, existindo ainda uma amostra (RP74, não representada na Fig. VII.5) com um valor de A/CNK de 9,99. Para compreender esta grande dispersão nas amostras de pegmatitos, há que ter em conta dois aspetos: 1) devido à grande granularidade típica destas rochas, nenhuma amostra individual é verdadeiramente representativa da rocha total (seria necessário um enorme volume para se obter essa representatividade); 2) os pegmatitos em causa são ricos de um elemento alcalino (Li) que não é considerado no cálculo de A/CNK . Em relação a este último ponto, note-se que as amostras de pegmatitos com A/CNK mais elevado são as mais ricas de Li (RP74, por exemplo, tem 4.13 % de Li_2O), pelo que, se os valores de Li fossem acrescentados ao numerador da expressão de cálculo de A/CNK (ou seja, considerando a petalite como afim dos feldspatos), os valores deste parâmetro seriam significativamente menores nas amostras com as concentrações mais elevadas de Li.

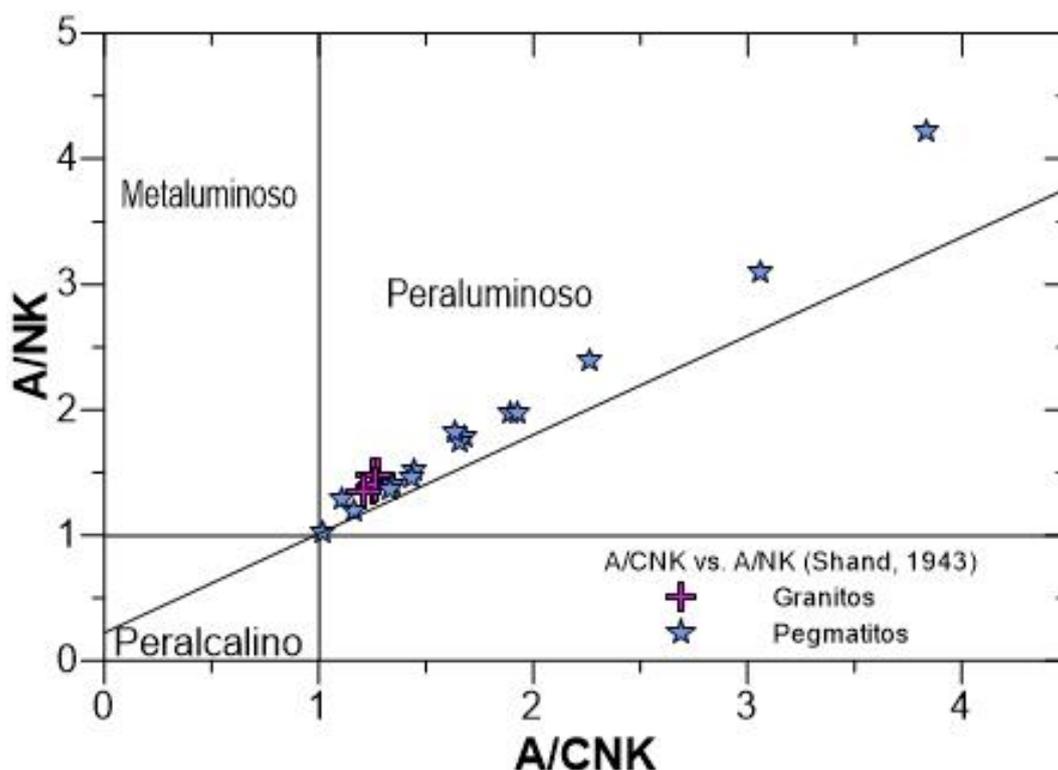


Figura VII-5 - Projeção das amostras de granitos e pegmatitos no diagrama A/CNK vs. A/NK de Shand (1943).

Nas últimas duas décadas tem ganho importância a utilização da classificação de rochas graníticas proposta por Frost *et al.* (2001). Nesta classificação, assumem particular relevo dois diagramas: $FeO^*/(FeO^*+MgO)$ vs. SiO_2 e $MALI$ vs. SiO_2 .

Em relação ao primeiro diagrama, os autores partem da proposta de Miyashiro (1974) para a divisão entre séries “toleítica” e “calco-alcalina”, ajustando-a a dados mais recentes e propondo o abandono daquelas designações, sugerindo antes que as rochas sejam designadas de ferríferas (*ferroan*) ou magnesianas (*magnesian*). Na Fig. VII.6, é apresentada a projeção das amostras de granitos estudadas neste trabalho, verificando-se que todas elas se projetam no campo magnesiano.

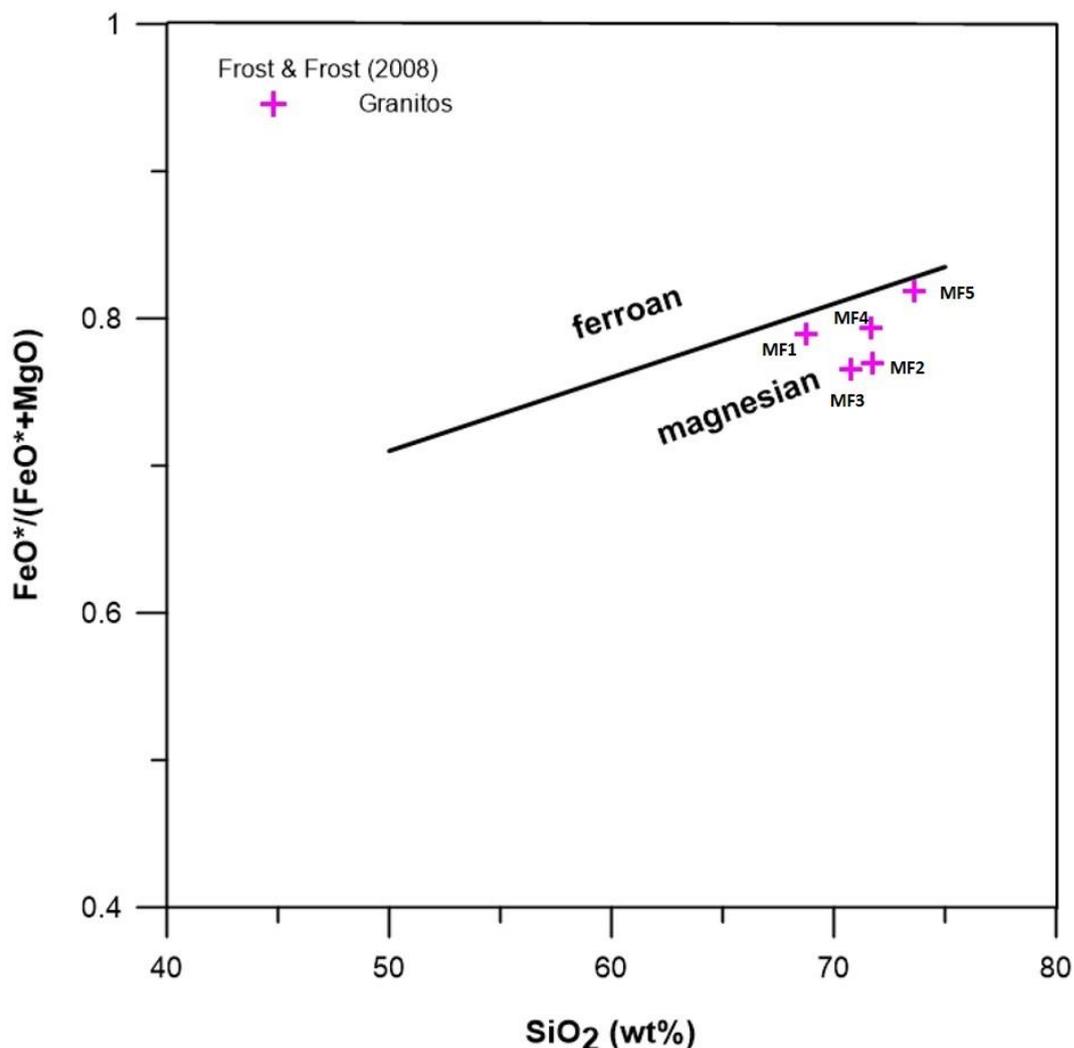


Figura VII-6 - Projeção das amostras de granitos no diagrama $\text{FeO}^*/(\text{FeO}^*+\text{MgO})$ vs. SiO_2 , em que $\text{FeO}^*=\text{FeO} + 0,9\text{Fe}_2\text{O}_3$. O limite entre campos corresponde à alteração feita por Frost & Frost (2008), em relação ao diagrama de Frost *et al.* (2001).

Quanto ao parâmetro MALI, é de notar que ele aumenta em função da importância dos feldspatos alcalinos em relação à plagioclase. No diagrama MALI vs. SiO_2 (Fig. VII.7), as rochas graníticas estudadas projetam-se no campo alcali-cálcico,

embora a amostra MF5 (granito de Alturas do Barroso) se situa junto ao limite com o campo calci-alcálico.

Conjugando os resultados da projeção nos diagramas de Frost *et al.* (2001) e Frost & Frost (2008) com os outros dados geoquímicos (em particular, a natureza peraluminosa) e petrográficos dos granitos estudados, eles apresentam características que, de acordo com os trabalhos agora citados, são típicas de granitos de tipo S, associados a processos de colisão continental e preferencialmente instalados nas zonas internas de cadeias orogênicas.

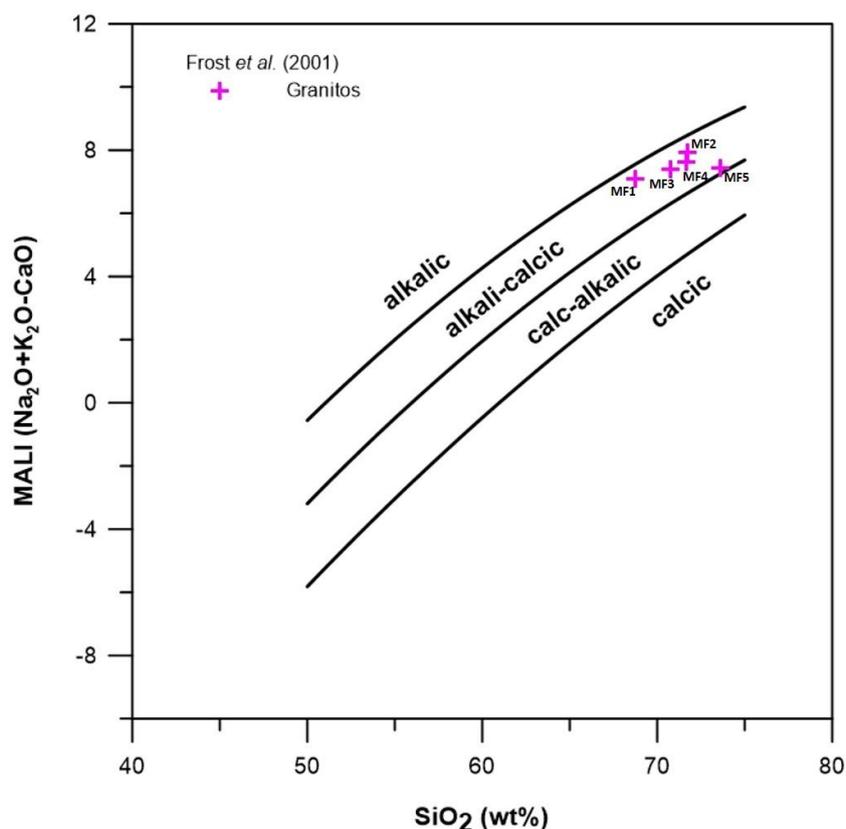


Figura VII-7 - Projeção das amostras de granitos no diagrama MALI vs. SiO₂, no qual o parâmetro MALI corresponde a Na₂O+K₂O-CaO. Os limites dos campos são os definidos por Frost *et al.* (2001).

Na Figura VII.8 apresenta-se um gráfico onde todos os granitos em estudo se projetam no campo dos granitos ricos de fósforo, dos tipos S1 e S2, de acordo com a sistematização dos granitoides da ZCI (embora os autores também mencionem áreas do Complexo de Mantos Parautóctones da ZGTM) feita por Roda-Robles *et al.* (2018). As associações magmáticas do tipo S1 caracterizam-se por manifestarem predomínio de leucogranitos e monzogranitos, não terem relações óbvias com termos mais máficos, serem geralmente sin-cinemáticas em relação à D3, estarem espacialmente

concentrados no NW da Península Ibérica e, geoquimicamente, projetarem-se na área das composições menos enriquecidas em P_2O_5 do campo de S1 e S2. Já os granitoides S2 de Roda-Robles *et al.* (2018) abrangem uma variedade mais ampla de litologias, de tonalitos a leucogranitos, tendem a ter idades variscas mais tardias, ocorrem predominantemente na parte meridional da Zona Centro-Ibérica e, do ponto de vista geoquímico, podem distribuir-se por todo o campo de S1 e S2 no diagrama P_2O_5 vs. A/CNK. Tendo em conta os critérios mencionados, os granitos estudados neste trabalho enquadram-se na categoria S1 da divisão proposta por Roda-Robles *et al.* (2018). Estes autores sublinham que, na parte noroeste da cadeia varisca ibérica, os aplito-pegmatitos litiníferos estão fortemente relacionados com granitos da categoria S1.

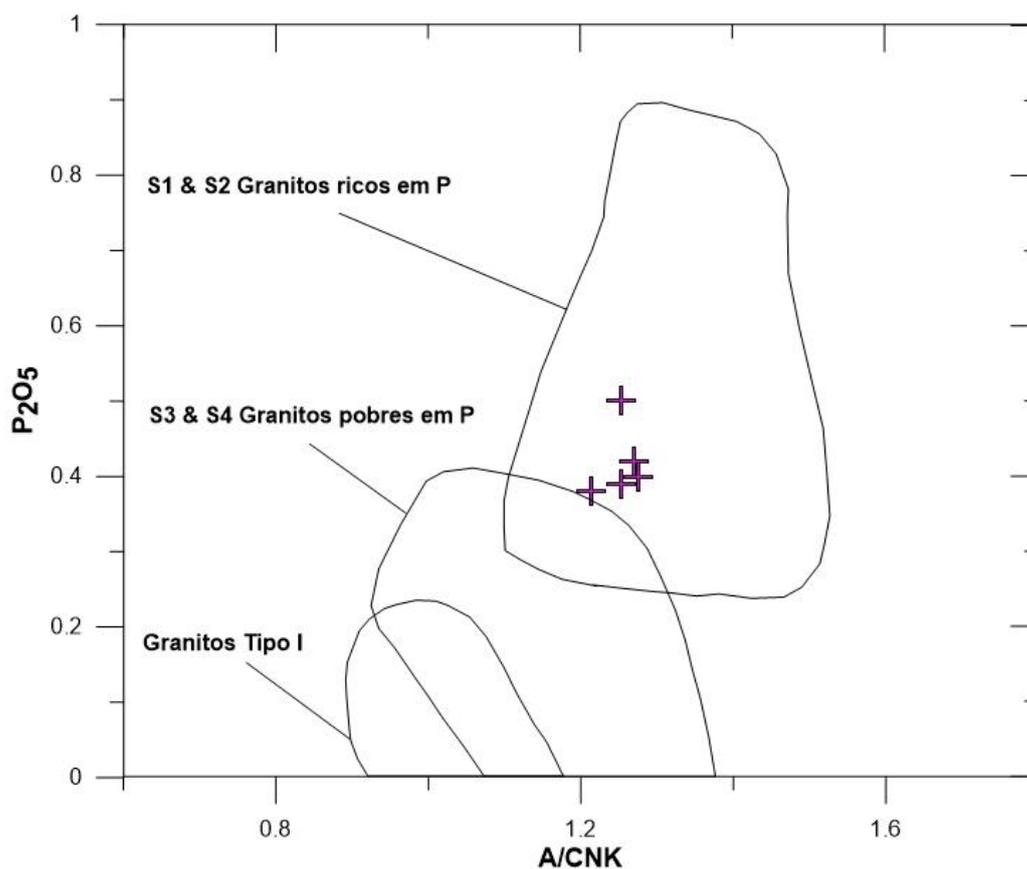


Figura VII-8 - Projeção de amostras de granitos no diagrama A/CNK (razão molar $Al_2O_3/(CaO+NaO+K_2O)$) vs. P_2O_5 . Os três campos discriminantes foram modificados por Roda-Robles *et al.* (2018), a partir de Villaseca *et al.* (2008).

VII.2.2. Elementos vestigiais

A geoquímica dos elementos vestigiais é frequentemente utilizada na identificação de vários processos petrogenéticos e na discriminação de ambientes geodinâmicos. Estes elementos apresentam-se em muito pequenas concentrações e geralmente não formam minerais próprios, estando mais habitualmente na estrutura cristalina dos minerais em substituição parcial de elementos maiores. Essa substituição poderá ser mais fácil ou mais difícil, em função da maior ou menor semelhança entre o elemento maior e o elemento vestigial, em termos de carga e raio iónicos. Os elementos vestigiais que entram facilmente na estrutura dos minerais que cristalizam a partir de um magma (ou seja, que têm coeficiente de partilha minerais/líquido superior à unidade) são designados de compatíveis, enquanto os que têm comportamento oposto são designados de incompatíveis (e.g.: Rollinson, 1993). Ao longo da diferenciação magmática, o comportamento de um elemento pode variar entre incompatível e compatível, consoante a composição do líquido e as fases minerais que cristalizam em cada etapa. Na génese dos pegmatitos, ocorrem frequentemente condições muito peculiares, pois a cristalização ocorre a partir de líquidos extremamente diferenciados, em que elementos que tiveram comportamento incompatível durante toda a diferenciação magmática prévia podem atingir concentrações próximas de 1 %, ou até superiores, e chegar a constituir minerais próprios, como sucede com o Li (elemento geralmente vestigial) nos pegmatitos litiníferos, em que se formam minerais como a petalite, a espodumena e a lepidolite.

São apresentadas, nas tabelas abaixo, concentrações em ppm (partes por milhão, em termos de massa) dos elementos vestigiais analisados, incluindo as terras raras, nas 25 amostras em estudo. Note-se que algumas concentrações se encontram abaixo do limite de deteção, pelo que, nas tabelas seguintes, surge o símbolo “<” seguido do valor do limite de deteção para o elemento em questão.

Tabela VII.2 - Concentração de elementos vestigiais (ppm) nas 25 amostras analisadas.

Amostra	Litologia	Sc	Be	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr
MF1	Granito	4	3	30	20	5	< 20	< 10	110	26	1	< 5	331	101	13	303
MF2	Granito	1	12	7	20	1	< 20	< 10	50	19	1	< 5	215	87	9	94
MF3	Granito	3	4	25	50	4	< 20	< 10	100	24	1	34	346	93	12	179
MF4	Granito	3	6	9	50	2	< 20	< 10	60	20	1	< 5	221	81	13	92
MF5	Granito	2	4	8	40	2	< 20	< 10	80	22	1	< 5	379	51	9	103
AS15	Metapelito	22	4	145	120	27	60	110	160	34	3	5	435	112	36	177
AS16	Metapelito	16	4	110	100	18	50	30	110	24	2	9	225	135	32	202
AS17	Metapelito	16	3	110	100	18	50	30	1480	24	2	< 5	206	156	30	193
RP84	Metapelito	-	23	118	190	-	-	-	-	43	-	-	161	277	57	535
RP52	Pegmatito	< 1	161	< 5	< 20	< 1	< 20	50	70	15	6	< 5	2140	164	1	10
RP57	Pegmatito	< 1	201	< 5	< 20	< 1	< 20	10	230	14	5	< 5	346	14	1	21
RP58	Pegmatito	< 1	116	< 5	< 20	< 1	< 20	10	150	16	5	< 5	249	12	1	23
RP71	Pegmatito	< 1	138	< 5	< 20	< 1	< 20	< 10	110	13	4	< 5	186	108	1	8
RP74	Pegmatito	< 1	44	< 5	< 20	< 1	< 20	< 10	70	8	3	< 5	110	40	1	7
RP76	Pegmatito	< 1	157	< 5	< 20	< 1	< 20	< 10	70	17	5	< 5	591	216	1	26
MIP105	Pegmatito	2	255	< 5	< 20	18	< 20	< 10	110	28	7	< 5	525	27	51	57
RP89	Pegmatito	-	123	5	20	-	-	-	-	29	-	-	598	91	2	26
RP98	Pegmatito	-	22	<5	10	-	-	-	-	16	-	-	3510	1	1	4
RP101	Pegmatito	-	60	<5	10	-	-	-	-	15	-	-	1460	1	1	9
RP104	Pegmatito	-	96	<5	20	-	-	-	-	17	-	-	731	1	1	24
RP108	Pegmatito	-	173	<5	10	-	-	-	-	17	-	-	1115	13	2	31
RP113	Pegmatito	-	225	5	10	-	-	-	-	20	-	-	674	3	3	32
RP117	Pegmatito	-	190	<5	<10	-	-	-	-	19	-	-	1055	7	1	42
RP119	Pegmatito	-	398	<5	10	-	-	-	-	17	-	-	480	8	1	33
RP124	Pegmatito	-	255	16	20	-	-	-	-	30	-	-	685	56	4	56

Tabela VII.3 - Concentração de elementos vestigiais (ppm) nas 25 amostras analisadas (Continuação).

Amostra	Litologia	Nb	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
MF1	Granito	7,0	< 2	1,6	0,1	7,0	< 0.2	11,6	595,0	7,2	0,98	2,7	1,81	31	0,3	65	8,33
MF2	Granito	5,8	< 2	0,6	< 0.1	7,0	< 0.2	12,1	357,0	2,4	1,04	1,6	1,26	42	0,3	6,37	7,62
MF3	Granito	10,2	< 2	0,7	0,1	9,0	0,3	20,8	428,0	4,6	0,92	3,2	2,07	35	0,3	21	8,85
MF4	Granito	7,1	< 2	0,5	0,1	11,0	0,5	18,6	357,0	2,6	1,57	0,9	1,27	29	0,4	7,45	7,68
MF5	Granito	15,0	< 2	< 0.5	0,1	14,0	< 0.2	23,5	197,0	2,8	1,93	2,2	2,19	32	0,7	17,1	12,9
AS15	Metapelito	21,4	< 2	1,0	0,1	30,0	< 0.2	122,0	759,0	4,7	1,7	3	2,63	23	0,1	21,4	4,04
AS16	Metapelito	15,3	< 2	1,1	0,1	11,0	3,4	134,0	364,0	5,1	1,27	2	1,22	207	0,5	15,3	3,23
AS17	Metapelito	15,6	< 2	1,0	0,1	7,0	< 0.2	108,0	395,0	5	1,28	2,3	1,04	33	0,1	15,5	3,2
RP84	Metapelito	23,6	-	-	-	7,0	-	13,8	500,0	14	2,2	2	-	-	-	39,2	6,03
RP52	Pegmatito	15,8	3,0	< 0.5	< 0.1	672,0	0,3	70,0	5,0	0,5	12,5	0,5	12,3	17	0,3	0,5	7,09
RP57	Pegmatito	20,1	< 2	< 0.5	< 0.1	> 1000	< 0.2	42,8	3,0	1,3	13,5	0,6	2,32	9	0,2	0,33	7,83
RP58	Pegmatito	13,5	< 2	< 0.5	< 0.1	665,0	1,6	16,0	4,0	1,4	15,4	0,5	1,62	93	0,4	0,35	17,1
RP71	Pegmatito	49,1	< 2	< 0.5	< 0.1	105,0	< 0.2	16,0	5,0	0,5	41,5	0,5	0,98	5	0,1	0,1	3,34
RP74	Pegmatito	22,6	< 2	< 0.5	< 0.1	382,0	< 0.2	5,8	5,0	0,3	22,7	0,6	0,58	5	0,1	0,05	2,39
RP76	Pegmatito	10,1	< 2	< 0.5	< 0.1	104,0	< 0.2	32,6	26,0	1,7	9,16	0,6	3,88	16	0,1	0,42	11,7
MIP105	Pegmatito	39,8	< 2	< 0.5	< 0.1	> 1000	0,9	20,7	31,0	3,7	26,7	1	2,92	65	0,5	0,82	1,8
RP89	Pegmatito	33,9	-	-	-	117,0	-	41,9	35,4	1,7	11,2	3	-	-	-	1,01	26,4
RP98	Pegmatito	13,7	-	-	-	96,0	-	153,5	1,2	0,2	11,4	1	-	-	-	0,16	3,65
RP101	Pegmatito	6,9	-	-	-	56,0	-	44,0	1,8	0,5	2,9	1	-	-	-	0,36	6,18
RP104	Pegmatito	13,0	-	-	-	244,0	-	33,0	0,7	1,5	6,1	1	-	-	-	0,57	14,1
RP108	Pegmatito	19,9	-	-	-	173,0	-	42,9	20,0	2	13,8	1	-	-	-	0,84	15,85
RP113	Pegmatito	21,9	-	-	-	372,0	-	27,9	2,4	1,8	14,6	1	-	-	-	0,87	22,9
RP117	Pegmatito	71,9	-	-	-	729,0	-	30,9	5,3	3,3	41,7	2	-	-	-	0,87	13,65
RP119	Pegmatito	20,9	-	-	-	926,0	-	30,5	3,3	1,9	10,1	1	-	-	-	1,49	36,6
RP124	Pegmatito	64,4	-	-	-	209,0	-	27,3	78,9	2,6	41,8	3	-	-	-	3,45	12,2

Tabela VII.4 - Concentração de elementos de terras-raras (ppm) nas 25 amostras analisadas

Amostra	Litologia	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
MF1	Granito	76,5	179,0	21,6	82,1	13,6	0,9	6,3	0,6	2,9	0,4	1,1	0,1	0,8	0,1
MF2	Granito	15,8	34,9	4,1	16,2	4,4	0,6	3,9	0,6	2,6	0,3	0,6	0,1	0,4	0,1
MF3	Granito	34,1	75,8	9,2	32,4	7,6	0,8	5,6	0,7	2,9	0,4	1,0	0,2	1,0	0,1
MF4	Granito	17,0	35,6	4,2	16,0	4,1	0,5	3,7	0,6	3,1	0,4	0,9	0,1	0,7	0,1
MF5	Granito	21,4	49,4	6,2	22,3	5,1	0,4	4,0	0,5	2,2	0,3	0,8	0,1	0,6	0,1
AS15	Metapelito	67,4	129,0	14,4	54,3	10,2	1,9	7,6	1,1	6,7	1,3	3,6	0,5	3,4	0,5
AS16	Metapelito	47,5	94,1	10,5	39,4	7,7	1,6	6,3	1,0	5,6	1,1	3,1	0,5	2,9	0,5
AS17	Metapelito	48,5	95,7	10,5	40,1	7,8	1,7	6,2	0,9	5,5	1,0	3,0	0,4	2,9	0,4
RP84	Metapelito	115,0	222,0	25,5	99,0	18,0	2,6	12,7	1,8	10,7	2,0	5,7	0,9	5,3	0,8
RP52	Pegmatito	0,1	0,3	0,0	0,1	0,0	< 0.005	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	< 0.005	0,0	0,0
RP57	Pegmatito	0,1	0,1	0,0	< 0.05	0,0	< 0.005	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
RP58	Pegmatito	0,1	0,3	0,0	0,1	0,0	< 0.005	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
RP71	Pegmatito	0,1	0,1	0,0	< 0.05	0,0	< 0.005	0,0	< 0.01	0,0	< 0.01	0,0	< 0.005	0,0	0,0
RP74	Pegmatito	0,1	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	< 0.005	0,0	0,0
RP76	Pegmatito	0,2	0,4	0,0	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
MIP105	Pegmatito	35,6	44,4	25,0	154,0	48,3	8,9	33,2	4,7	22,2	3,1	8,0	1,2	7,7	1,1
RP89	Pegmatito	1,6	1,8	0,2	0,7	0,4	0,1	0,2	0,0	0,3	0,1	0,2	0,0	0,2	0,0
RP98	Pegmatito	<0.5	<0.5	<0.03	<0.1	0,0	<0.03	<0.05	<0.01	<0.05	<0.01	<0.03	<0.01	<0.03	0,0
RP101	Pegmatito	0,6	<0.5	<0.03	0,1	0,1	<0.03	<0.05	0,0	<0.05	0,0	<0.03	<0.01	<0.03	0,0
RP104	Pegmatito	0,9	<0.5	0,0	0,1	0,1	<0.03	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
RP108	Pegmatito	1,0	0,8	0,1	0,4	0,3	<0.03	0,2	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0
RP113	Pegmatito	1,2	1,1	0,1	0,5	0,2	<0.03	0,4	0,1	0,6	0,1	0,2	0,1	0,3	0,0
RP117	Pegmatito	1,1	1,1	0,2	0,5	0,1	<0.03	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	<0.01
RP119	Pegmatito	1,2	0,9	0,1	0,3	0,2	<0.03	0,2	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0
RP124	Pegmatito	8,5	15,1	1,7	6,6	1,3	0,3	1,0	0,1	0,9	0,2	0,5	0,0	0,6	0,1

É comum definirem-se dois grupos importantes de elementos vestigiais, tomando em consideração o seu potencial iônico, ou seja, a razão entre a valência e o raio iônico. O grupo LILE (*Large Ion Lithophile Elements*), com grande raio iônico e baixa força de campo, e que inclui os elementos como Li, Cs, Ba, Pb, Rb e Sr, enquanto o outro grupo é designado de HFSE (*High Field Strength Elements*), que representam elevadas razões entre a carga e o raio iônico, do qual fazem parte, entre outros, elementos das terras raras, Zr, Hf, Nb, Ta e Y.

A maioria dos elementos do primeiro grupo são caracterizados por possuírem uma forte mobilidade na presença de fluido aquoso, pelo que as suas concentrações podem ser afetadas por processos de metamorfismo, e de alteração superficial e hidrotermal. Estes elementos, sendo móveis, não representam muitas vezes as composições originais das rochas que sofreram estes tipos de processos. Os elementos do grupo do HFSE revelam muito menor mobilidade, pelo que são frequentemente considerados como imóveis, sendo mais úteis do que os LILE na caracterização geoquímica das rochas originais quando estas sofreram alteração ou passaram por eventos metamórficos. Os elementos das terras-raras (REE) são geralmente incluídos no grupo dos HFSE, embora os de menor número atômico (terras-raras leves) apresentem alguma afinidade com os LILE devido a terem maiores raios iônicos do que os restantes. Contudo os REE são muitas vezes abordados à parte, pois é comum analisarem-se padrões normalizados em relação a composições de referência, em que se dá atenção ao tipo de variação gradual das concentrações normalizadas em função do número atômico.

VII.2.2.1. Diagramas de variação de elementos vestigiais

Em primeiro lugar há que chamar a atenção para os seguintes aspetos:

- 1) Como referido anteriormente, cada amostra individual de rocha pegmatítica não é representativa da rocha total;
- 2) As amostras de granitos são de intrusões diferentes e todas elas indicam um grau de diferenciação acentuado.

O primeiro aspeto ajuda a explicar a grande dispersão dos dados das amostras de pegmatitos nestes diagramas, e tal não implica a ausência de relação genética entre essas rochas.

Quanto ao segundo ponto, ele permite sublinhar que os granitos estudados não devem ter uma relação direta de descendência uns com os outros. Contudo, os restantes dados geoquímicos indicam que eles parecem derivar do mesmo tipo de fonte, pelo que é provável que os líquidos parentais e os processos de diferenciação tenham

seido muito semelhantes. Assim, não será descabido projetá-los nos mesmos diagramas, desde que não se deixe de ter em consideração as diferenças de enquadramento das diferentes amostras.

O único diagrama de Harker em que não há uma grande dispersão dos pegmatitos é o do Ba (Fig. VII.9), tendo estas rochas sistematicamente valores muito baixos. Provavelmente, a explicação para este facto estará na cristalização de biotite e feldspato potássico nos granitos parentais dos pegmatitos, visto o Ba ser fortemente compatível para esses minerais (e.g.: Rollinson, 1993; base de dados GERM).

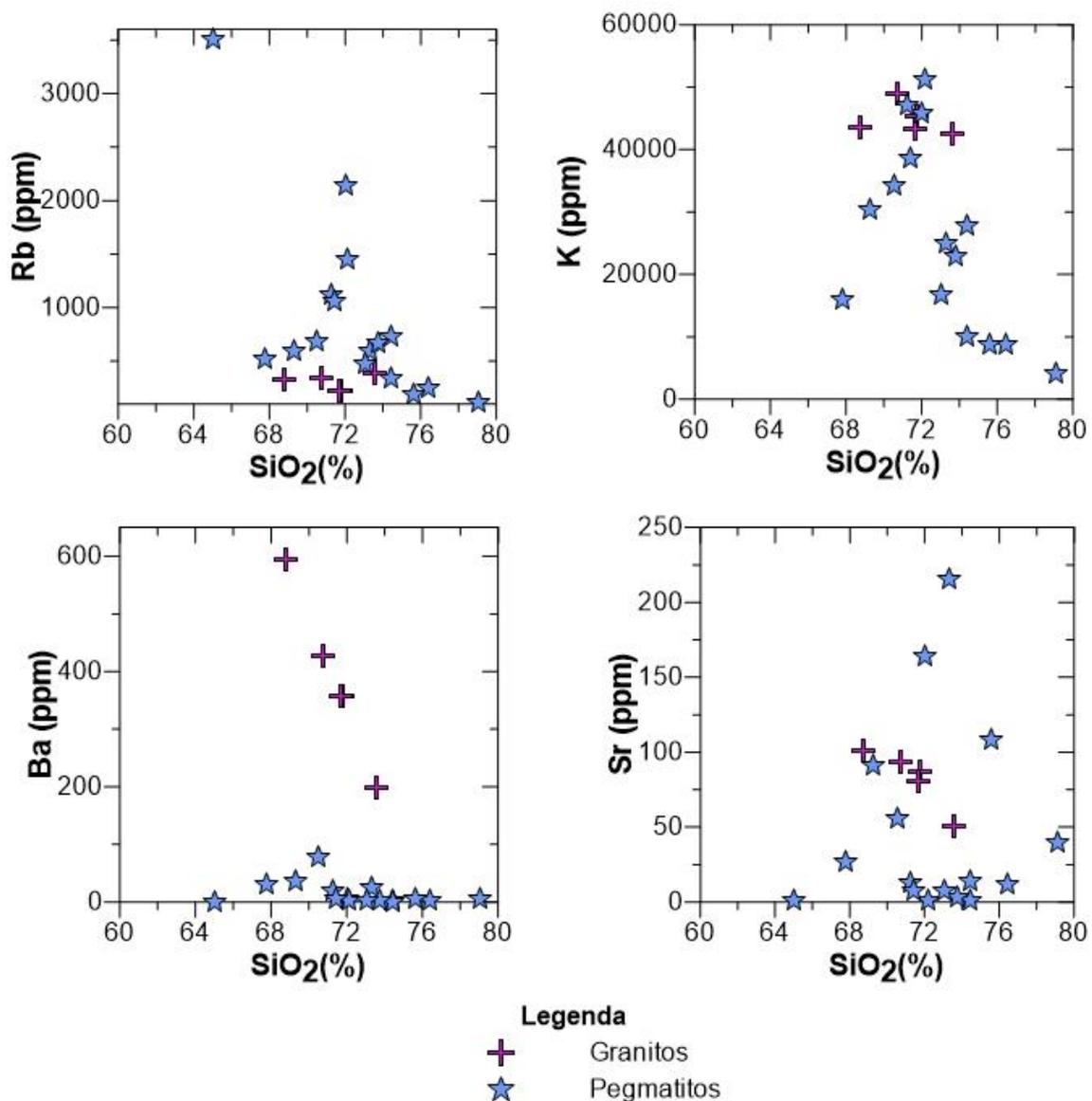


Figura VII-9 - Diagramas de variação química de elementos do grupo LILE para as rochas graníticas e pegmatíticas.

Nos restantes diagramas de Harker (Figs. VII.9 e VII.10), para além da grande dispersão das amostras de pegmatitos, podem-se notar, no que se refere aos granitos, algumas características, tais como: alinhamentos praticamente horizontais nos casos do Rb e do K; correlações negativas com SiO_2 , da parte de Ba, Sr, Zr, Hf e Th; tendências indefinidas (sub-horizontais) de Nb, Ta e U.

No que respeita aos casos do K e do Rb (cujo comportamento é semelhante ao do K), sendo o feldspato potássico uma fase importante na cristalização de líquidos graníticos, é de esperar que nos granitos cesse a correlação positiva com SiO_2 que tipicamente se verifica quando se estudam gamas composicionais mais básicas. A correlação negativa do Ba é explicada predominantemente pela fracionamento não só de feldspato potássico, como também de biotite. No caso do Sr, o seu comportamento é condicionado pela sua forte compatibilidade com a plagioclase, mineral que tem um papel relevante na fracionamento dos magmas graníticos. Para as correlações negativas de Zr, Hf e Th relativamente a SiO_2 , o fator mais importante deverá ser a fracionamento de zircão. Seria de esperar um comportamento do urânio semelhante ao do tório, mas tal não se verifica, possivelmente por interferência de uma fase acessória não identificada. Quanto ao Nb e ao Ta, as tendências sub-horizontais indicam que estes elementos estavam a perder as suas características incompatíveis, provavelmente devido à sua incorporação na biotite, em óxidos de ferro e titânio e no zircão (e.g.: Rollinson, 1993; base de dados GERM).

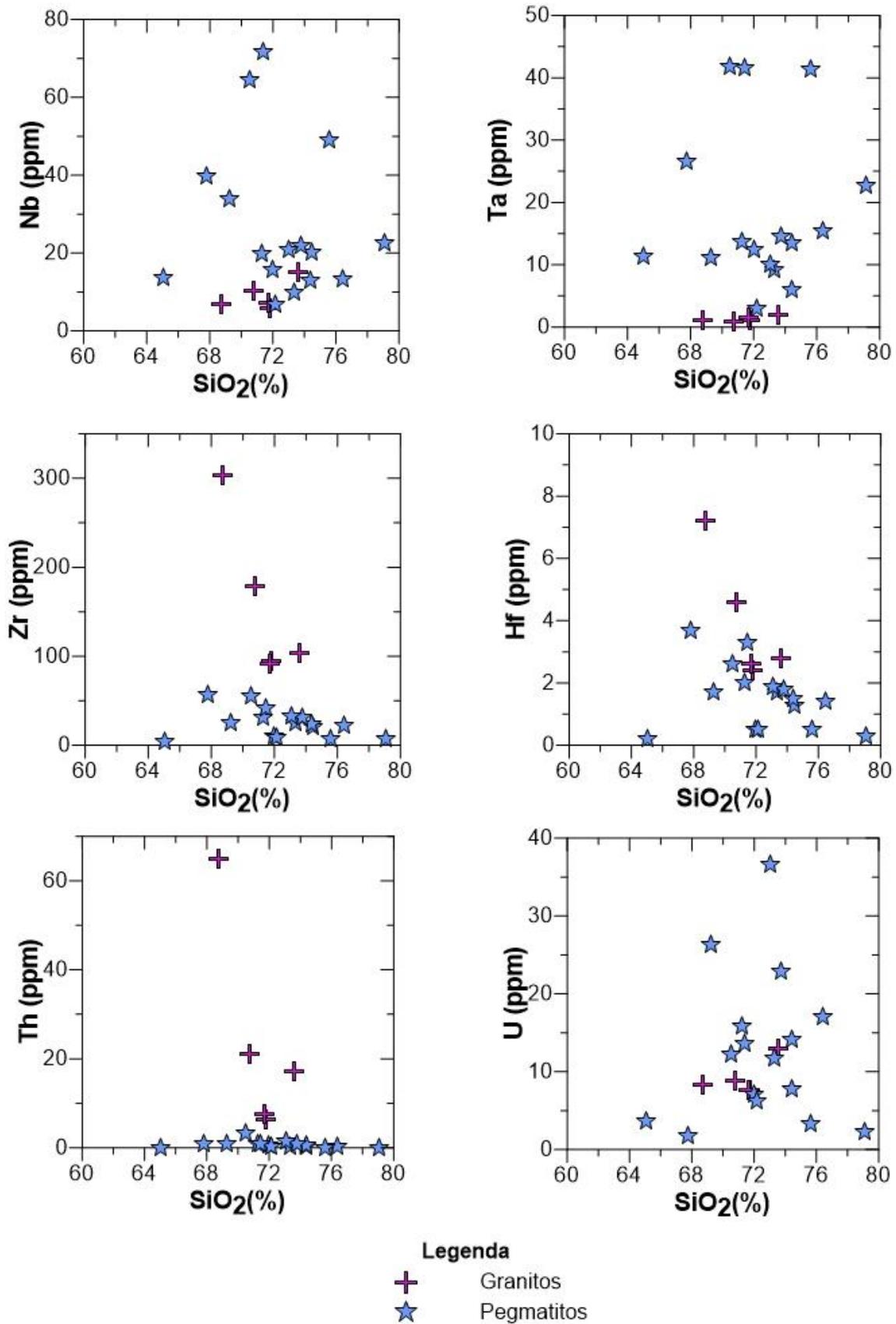


Figura VII-10 - Diagramas de variação química de elementos do grupo HFSE para as rochas graníticas e pegmatíticas.

VII.2.2.2. Diagramas de discriminação de ambientes tectônicos

Nas últimas décadas, tem sido comum a utilização de diagramas discriminantes de ambientes tectônicos baseados na geoquímica de elementos vestigiais. A seguir, apresentam-se dois dos mais utilizados, os quais foram escolhidos neste trabalho por recorrerem a parâmetros que são concentrações de elementos imóveis.

No diagrama Nb-Y de Pearce *et al.* (1984), as rochas graníticas projetam-se numa área de concentrações relativamente baixas quer de Nb, quer de Y, correspondendo a composições típicas de granitos de arco vulcânico e sin-colisionais (Figura VII.11).

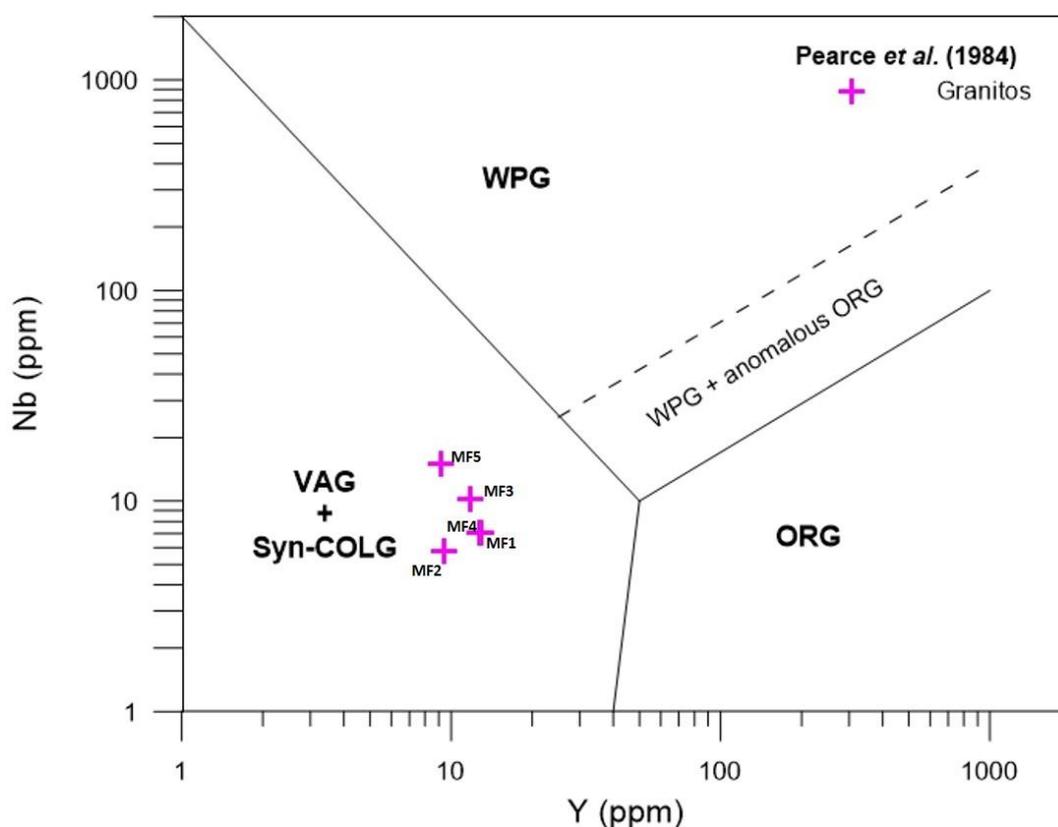


Figura VII-11 - Projeção das rochas graníticas no diagrama Nb vs. Y de Pearce *et al.* (1984). VAG + Syn COLG – granitos de arcos vulcânicos e colisionais; ORG –granitos de cristas oceânicas; WPG – granitos intra-placa.

O diagrama Ta-Yb (Fig. VII. 12), que foi proposto também por Pearce *et al.* (1984), estabelece a divisão entre os campos de granitos sin-colisionais e de arco vulcânico. A maioria das amostras de rochas graníticas projeta-se no campo dos sin-colisionais, embora as amostras MF1 e MF3 (granitos de Vila da Ponte e Montalegre, respetivamente) se situem no campo dos VAG. De referir que estas mesmas amostras, anteriormente, no diagrama R1-R2 de La Roche e A-B de Debon & Le Fort, já se

apresentavam distintas das demais, testemunhando tratarem-se de rochas menos félsicas do que as restantes.

Parece poder-se concluir que, no essencial, a projeção nestes diagramas discriminantes confirma as conclusões obtidas com dados referidos anteriormente, nomeadamente no que se refere ao facto dos granitos estudados terem características de sin-colisionais. A existência de duas amostras que se projetam fora desse campo (mas, note-se, muito próximo da sua fronteira, tal como foi traçada por Pearce *et al.*, 1984) dever-se-á provavelmente mais às suas características mineralógicas do que a uma significativa diferença de ambiente geodinâmico.

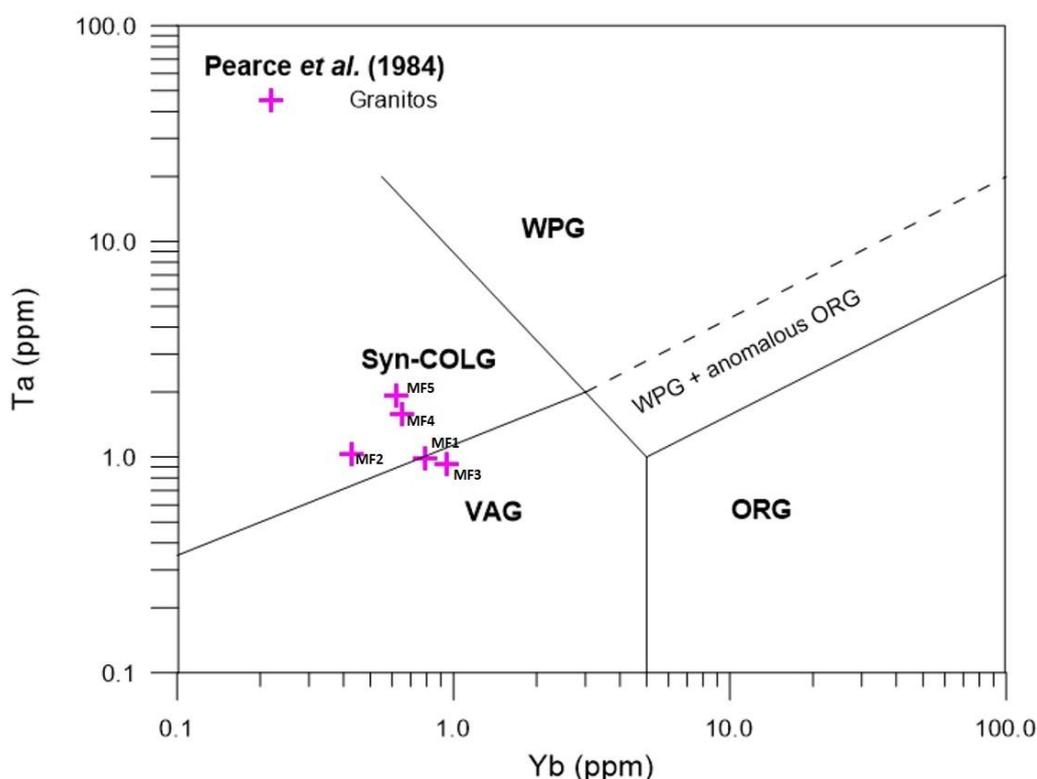


Figura VII-12 - Projeção das rochas graníticas no diagrama Ta vs. Yb de Pearce *et al.* (1984). VAG - granitos de arcos vulcânicos; Syn COLG – granitos sin-colisionais; ORG – granitos de cristas oceânicas; WPG – granitos intra-placa

VII.2.2.3. Elementos das terras-raras (REE)

Os elementos das terras-raras ocupam, na tabela periódica, as posições de 57 (lantânio – La) a 71 (lutécio – Lu). Tratam-se de elementos que têm a mesma configuração dos eletrões de valência, pois a orbital mais externa (6s) está preenchida em todos eles, sendo o incremento do número atômico acompanhado ao longo deste grupo pelo aumento do número de eletrões na orbital 4f (e.g.: Krauskopf, 1979; White, 2013). Com o crescimento do número atômico, há também uma redução do raio iónico.

Assim, os elementos das terras-raras (ou lantanídeos) têm comportamentos geoquímicos semelhantes, mas registando-se uma variação gradual, resultante da referida correlação entre número atômico e raio iônico, pelo que a semelhança é, geralmente, mais forte entre dois lantanídeos em posições vizinhas do que entre elementos do mesmo grupo que ocupem lugares distantes na tabela periódica. Na maioria das situações, os lantanídeos constituem íons trivalentes.

Apesar da regularidade geral acima descrita, há que sublinhar as seguintes exceções: 1) o promécio (Pm; número atômico 61) só existe em quantidades ínfimas, de deteção extremamente difícil, sob a forma de isótopos instáveis, de meia-vida muito curta, produzidos nas cadeias de decaimento do U; 2) o cério (Ce) pode, em ambientes muito oxidantes, formar Ce^{4+} ; o európio (Eu), em condições redutoras, pode existir como íon divalente (Eu^{2+}). Pelo motivo referido em 1), o Pm não é analisado juntamente com as outras terras-raras. Quanto aos outros dois aspetos mencionados, aquele que habitualmente tem maior expressão no estudo de composições magmáticas é o que respeita ao Eu, pois este elemento, quando na forma divalente, adquire um carácter compatível em relação às plagioclases (e outros feldspatos), em contraste com o comportamento incompatível dos outros lantanídeos (e.g.: Rollinson, 1993; Rudnick, 1992; Milord *et al.*, 2001; base de dados GERM).

É habitual, no estudo geoquímico das terras-raras, proceder à projeção dos dados que se lhes referem sob a forma de perfis normalizados, em que no eixo horizontal esses elementos estão dispostos por ordem crescente de número atômico, enquanto no eixo vertical se consideram os valores das concentrações na amostra divididos pelas das concentrações numa composição de referência. Esta representação tem as seguintes vantagens: anula o efeito de os elementos com número atômico par serem mais abundantes do que os elementos vizinhos com número atômico ímpar (efeito Oddo-Harkins); anula também o efeito da tendência geral de decréscimo de abundância com o aumento do número atômico; permite, assim, identificar mais facilmente eventuais processos de fracionamento entre os vários tipos de lantanídeos (em função do número atômico; do Eu em relação aos elementos vizinhos).

Existem várias composições de referência que podem ser utilizadas para se proceder à normalização das concentrações de REE. Entre as mais utilizadas contam-se as de composições condriticas ou as de manto primordial. Ambos os tipos referidos correspondem a composições primitivas da evolução da Terra e conduzem a perfis muito semelhantes. Na projeção utilizada neste trabalho (Fig. VII.13), recorreu-se à composição do manto primordial proposta por McDonough & Sun (1989).

Na Fig. VII.13, inclui-se uma composição representativa de materiais supracrustais: ES (*European Shale*), cujas concentrações de REE foram apresentadas por Haskin & Haskin (1966). Existem outras composições também consideradas representativas desse tipo de materiais, como são os casos de PAAS, NASC, *Upper Crust* (ver Rollinson, 1993, e referências aí citadas), ou, com base em metassedimentos da Península Ibérica, de NIBAS (Ugidos *et al.*, 2003). Contudo, os perfis de todas essas composições são muito semelhantes, pelo que se recorreu a só um, para evitar sobrecarga gráfica.

Os perfis das amostras de metassedimentos estão próximos do paralelismo em relação ao perfil de ES, se bem que com um ligeiro maior fracionamento entre terras-raras leves (LREE) e pesadas (HREE). Este quase paralelismo indica que os protólitos das rochas metassedimentares estudadas se formaram numa bacia que recebia material detrítico que correspondia a uma amostragem representativa da crosta superior (não sendo, portanto, condicionada por um tipo muito particular de área fonte). As razões La_n/Lu_n dos metassedimentos analisados variam entre 11,20 e 15,11, enquanto os valores de Eu/Eu^* vão de 0,51 a 0,68. A amostra RP84 destaca-se das restantes por ter concentrações mais elevadas de todas as terras-raras. Em rochas de origem detrítica é expectável que o conteúdo de REE seja maior nas mais fortemente pelíticas, pelo que uma hipótese de explicação para a diferença registada pode estar na variação das importâncias relativas das frações pelítica e psamítica nos sedimentos originais, pois a fração psamítica é tipicamente rica de quartzo (logo, muito pobre de REE). Sublinhe-se, aliás, que a amostra RP84 é, nas Figs. VII.1 e VII.2, aquela que revela um carácter mais fortemente pelítico.

Os granitos, conforme se pôde concluir nas secções anteriores, devem corresponder à cristalização dos magmas relacionados com processos de anatexia de material de origem sedimentar. Contudo, os perfis das amostras de granitos são diferentes dos observados nos metassedimentos, como se pode verificar por um maior fracionamento LREE/HREE, visto que La_n/Lu_n varia entre 17,95 e 68,10, e por maiores anomalias negativas de Eu, com Eu/Eu^* a ir de 0,43 a 0,26. O maior fracionamento LREE/HREE poderá estar relacionado com a eventual presença de granada na associação refratária das fontes dos magmas parentais, pois, de entre os minerais comuns com participação provável nessas associações, a granada é aquele que tem maior tendência a reter preferencialmente HREE (e.g.: Rollinson, 1993; base de dados GERM). As maiores anomalias negativas de Eu também poderão estar relacionadas com a associação refratária, e, nesse caso, testemunhariam a participação de plagioclase. Todavia, não é de excluir que o aumento destas anomalias (ou seja,

redução de Eu/Eu^*) se relacione com fracionamento de plagioclase em etapas de diferenciação prévias às representadas pelos granitos amostrados

Registe-se ainda que o granito MF1 (granito de Vila da Ponte) tem um valor de La_n/Lu_n (68,10) claramente superior aos de todos os outros granitos analisados (17,95 a 28,85). Para além disto, os valores absolutos dos teores de LREE são também muito maiores em MF1 (por exemplo, o valor de Ce em MF1 é de 179 ppm, enquanto nas outras amostras não ultrapassa 76 ppm). A amostra MF1 é também a que revela uma composição menos diferenciada (SiO_2 mais baixo; Fe_2O_3^t e MgO mais altos). Assim, se considerarmos que quer os magmas parentais, quer as histórias de diferenciação dos vários granitos foram muito semelhantes, a passagem de uma composição como a de MF1 para as dos restantes granitos pode ter sido influenciada, em termos de REE, pela fracionamento de uma fase acessória que incorporasse preferencialmente LREE em relação a HREE (alanite, monazite). Nenhuma destas fases foi identificada na petrografia, mas é possível que grãos muito pequenos de minerais ricos de elementos radioativos (como sucede com a alanite e a monazite, que contêm U e Th) e suscetíveis de gerar halos pleocroicos tenham sido considerados como de zircão.

Na Fig. VII.13, só estão projetadas três amostras de pegmatito, por serem aquelas em que todos os lantanídeos analisados tinham concentrações acima dos limites de deteção. O perfil que se apresenta em posição superior não deve ser considerado representativo, pois é de uma amostra (RP124) retirada na zona de um testemunho de sondagem em que se observa contacto entre o corpo pegmatítico e o encaixante metassedimentar, suspeitando-se de que alguma porção do encaixante tenha sido incorporada na amostra. Assim, serão os dois perfis inferiores (RP76 e RP89) aqueles que melhor testemunham as características dos pegmatitos. Os dados (incompletos) das outras amostras de pegmatitos estão, no geral, de acordo com as características que se observam nestes dois perfis, sendo, contudo, de sublinhar que há amostras que têm conteúdos de REE inferiores aos representados.

Como se pode ver na Fig. VII.13 e na Tabela VII.4, as concentrações de REE nos pegmatitos são sistematicamente muito baixas: na esmagadora maioria dos casos, são inferiores aos valores considerados para o manto primordial. O fracionamento LREE/HREE é muito menor do que o registado nos granitos, obtendo-se nos pegmatitos RP76 e RP89 valores de La_n/Lu_n iguais a 2,06 e 5,74, respetivamente. Os valores de Eu/Eu^* nessas duas amostras (0,52 e 0,50) estão um pouco acima dos obtidos nos granitos, mas a irregularidade dos perfis dos pegmatitos RP76 e RP89 (devida a uma maior margem relativa de erro, visto as concentrações estarem só um pouco acima dos limites de deteção) deve levar a considerar que os valores de Eu/Eu^* estão afetados por

uma margem de erro mais significativa do que a esperada nas composições das rochas mais comuns.

Assim, a observação destes perfis está de acordo com a hipótese de os pegmatitos serem rochas extremamente diferenciadas, tendo os líquidos pegmatíticos sido gerados após processos em que houve intensa extração de REE. Se houver uma relação genética entre estes pegmatitos e granitos semelhantes aos analisados, como é plausível, essa extração foi mais intensa nas LREE do que nas HREE, pois há diminuição das razões LREE/HREE dos granitos para os pegmatitos. Recorde-se que, já ao considerar os granitos, da composição menos diferenciada para as mais diferenciadas, parecia haver testemunho de evolução magmática com redução de valores de LREE/HREE (por exemplo, de La_n/Lu_n).

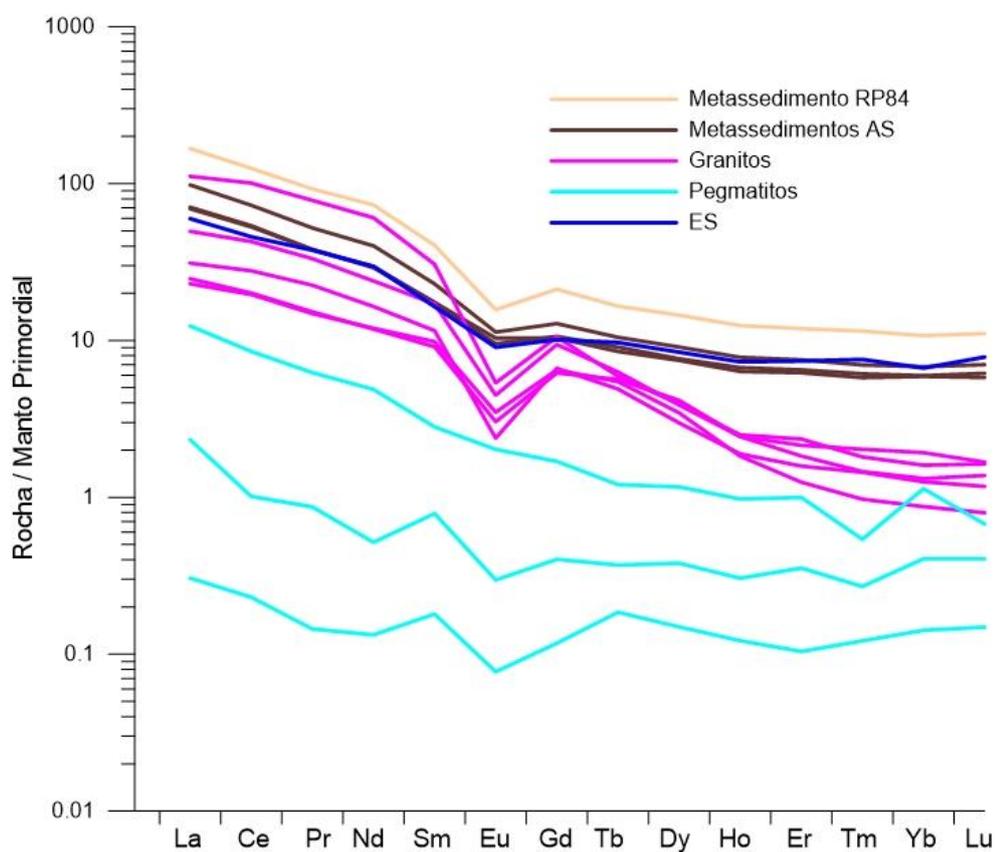


Figura VII-13 - Perfis de concentrações de elementos das terras-raras normalizadas para o manto primordial, usando os valores de Sun & McDonough (1989).

VII.3 Algumas considerações gerais sobre a geoquímica das rochas estudadas

As rochas metassedimentares analisadas, quando projetadas nos diagramas de Herron (1988) e de La Roche (1968), localizam-se nos campos dos argilitos. Porém, em ambos os casos, duas das amostras (AS16 e AS17) encontram-se perto do limite que separa as composições típicas de argilitos das de grauvaques.

As rochas graníticas apresentam valores de A/CNK superiores a 1,2, o que permite classificá-las como peraluminosas, o que é indiciador de uma provável derivação de magmas anatóticos formados em fontes com importante componente pelítica.

O diagrama R1 vs. R2 de La Roche permite classificar os granitoides analisados como sienogranitos (MF2, MF4 e MF5) e monzogranitos (MF1 e MF3, granitos de Vila da Ponte e Montalegre, respetivamente).

Com o gráfico de Debon & Le Fort (1983, 1988), confirma-se que a natureza peraluminosa de todos os granitos analisados, quer que eles se dividem em dois grupos. Nesta projeção, as amostras MF2, MF4 e MF5 localizam-se no campo dos leucogranitos, enquanto as outras duas (MF1 e MF3) revelam possuir um carácter menos félsico, situando-se perto, mas fora, desse campo.

Na classificação de Frost *et al.* (2001), os granitos estudados são classificados como magnesianos e alcali-cálcicos.

Conjugando os vários dados da geoquímica de elementos maiores, as rochas granitoides estudadas apresentam características de granitos de tipo S, associados a processos de colisão continental e geralmente instalados nas zonas internas de cadeias orogénicas.

Os dados de elementos vestigiais confirmam, no essencial, as conclusões obtidas com a geoquímica de elementos maiores. Além disso, permitiram também concluir que as composições dos granitos, apesar de as suas amostras terem sido colhidas em unidade diferentes, poderiam estar relacionadas por processos de diferenciação magmática, sugerindo-se assim que os seus magmas parentais devem ter resultado de fontes muito semelhantes e que terão sofrido os mesmos tipos de processos de diferenciação.

Os perfis normalizados de terras-raras sugerem que os líquidos anatóticos tenham estado em equilíbrio com uma associação refratária em que estaria presente granada. Além disso, durante a diferenciação magmática parece ter ocorrido

fracionação de fase(s) acessória(s) que consumiram lantanídeos, preferencialmente os de menor massa atômica, conduzindo a concentrações globais menores de REE, bem como à diminuição da razão La_n/Lu_n . Os pegmatitos, com valores muito baixos de concentrações de REE (frequentemente inferiores aos limites de detecção) e com perfis muito mais horizontalizados do que os dos granitos poderão ser o resultado extremo desses processos de diferenciação.

CAPÍTULO VIII: Geología Isotópica

VIII. GEOLOGIA ISOTÓPICA

VIII.1-Introdução

Neste capítulo, apresentam-se e discutem-se os dados obtidos no âmbito da geologia isotópica, recorrendo aos sistemas de decaimento Rb-Sr e Sm-Nd. O trabalho foi realizado segundo metodologias analíticas descritas previamente, no capítulo V. Com os resultados das análises efetuadas, tentar-se-á verificar se existe alguma relação genética entre as diversas litologias estudadas e se é possível chegar a alguma informação geocronológica acerca da formação dos pegmatitos.

As rochas pegmatíticas da região em que se insere a área de estudo têm originado variadíssimos estudos mineralógicos e geoquímicos, mas trabalho de índole isotópica foi desenvolvido até agora. Apesar da falta de dados para comparação, a procura de informações sobre diversos sistemas isotópicos merece atenção, sendo digna de um esforço na investigação a desenvolver sobre estas rochas. À escala internacional, vários sistemas isotópicos (por exemplo, U-Pb, Rb-Sr, Sm-Nd, K-Ar), têm sido utilizados para obtenção de idades e interpretação petrogenética de pegmatitos (e.g. London & Kontak, 2012)

Nos subcapítulos seguintes, será realizada uma abordagem aos fundamentos da geologia de isótopos radiogénicos, a que se seguirá a apresentação e interpretação dos dados obtidos neste trabalho.

VIII.2-Sistemas isotópicos Rb-Sr e Sm-Nd

Todos os elementos químicos se encontram dispostos na tabela periódica segundo o seu número de prótons (Z). Esta característica mantém-se inalterada em cada elemento químico, mas já o número de neutrões (N) pode variar, fazendo com que átomos do mesmo elemento possam ter números de massa (A) diferentes. Esses átomos de diferentes massas de um determinado elemento químico são os seus isótopos.

Alguns elementos incluem isótopos (designados de isótopos radiogénicos) que resultam do decaimento radioativo de isótopos (designados de isótopos radioativos) de outros elementos. Dois casos com importantes aplicações na geologia são os dos

sistemas isotópicos Rb-Sr e Sm-Nd, em que os fatores determinantes são os decaimentos, respetivamente, de ^{87}Rb em ^{87}Sr e de ^{147}Sm em ^{143}Nd .

VIII.2.1. Sistema isotópico Rb-Sr

O sistema isotópico rubídio-estrôncio (Rb-Sr) resulta da desintegração do isótopo radioativo ^{87}Rb para o isótopo radiogénico estável ^{87}Sr , através da libertação de uma partícula β , um anti-neutrino ($\bar{\nu}$) e energia (Q). O rubídio (Rb) é um metal alcalino, com dois isótopos naturais: o ^{85}Rb , estável, com abundância relativa de 72,15 % e o ^{87}Rb , radioativo e com abundância relativa de 27,85 %. Comummente, o Rb pode encontrar-se na estrutura cristalina de vários minerais (como as micas) a substituir o potássio (K), pois os seus iões têm a mesma carga e os seus raios são semelhantes.

O estrôncio (Sr) é um metal alcalino-terroso, com quatro isótopos naturais: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr e ^{88}Sr , com as abundâncias relativas 0,56%, 9,86%, 7,02% e 82,56% respetivamente. Como no caso do rubídio (Rb), o estrôncio (Sr) aparece por norma na estrutura cristalina onde estaria um elemento que constitui iões com a mesma valência e dimensões aproximadas. Por estes motivos, é comum o seu aparecimento em plagioclase, apatite e calcite, a substituir o cálcio (Ca). Como o ^{87}Sr radiogénico presente em rochas e minerais está dependente do decaimento do ^{87}Rb , é possível, em condições favoráveis, calcular a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial e a idade de cristalização de um conjunto de rochas ou minerais cogenéticos, recorrendo à equação fundamental da geocronologia, aplicada ao caso do sistema Rb-Sr (Faure, 1986) (Equação VIII.1):

$$\text{Equação VIII.1} - \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} = \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_i + \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} (e^{\lambda t} - 1)$$

Onde:

- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ corresponde à razão atual entre os números de átomos de ^{87}Sr (isótopo radiogénico) e de ^{86}Sr (isótopo estável de referência);
- $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ é a razão entre os números de átomos de ^{87}Sr e de ^{86}Sr que existiam no sistema na altura em que a rocha / mineral se formou;
- $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, é a razão entre os números atuais de átomos do isótopo radioativo ^{87}Rb e do isótopo estável ^{86}Sr ;
- t é a idade da rocha / mineral;

- λ é a constante de decaimento do isótopo ^{87}Rb ($\lambda = 1,3972 \times 10^{-11} \text{a}^{-1}$; valor recomendado pela IUPAC e pela IUGS; Villa *et al.* 2015)

Esta equação constitui a base para a determinação de idades pelo método Rb-Sr, uma vez que o valor de λ é conhecido, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é medida por espectrometria de massa, a razão $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ é calculada a partir das concentrações de Rb e Sr na amostra e os outros dois parâmetros (razão inicial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e idade) podem ser determinadas através da construção de isócronas.

Note-se que a equação VIII.1 é a equação de uma reta. Assim, a razão $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ obtém-se através da ordenada na origem, enquanto a idade de cristalização (t), é calculada recorrendo ao declive da reta (m) (Equação VIII.2). A reta (Fig. VIII.1) é a linha que se designa de isócrona.

$$\text{Equação VIII.2} - t = \frac{1}{\lambda} \ln(m + 1)$$

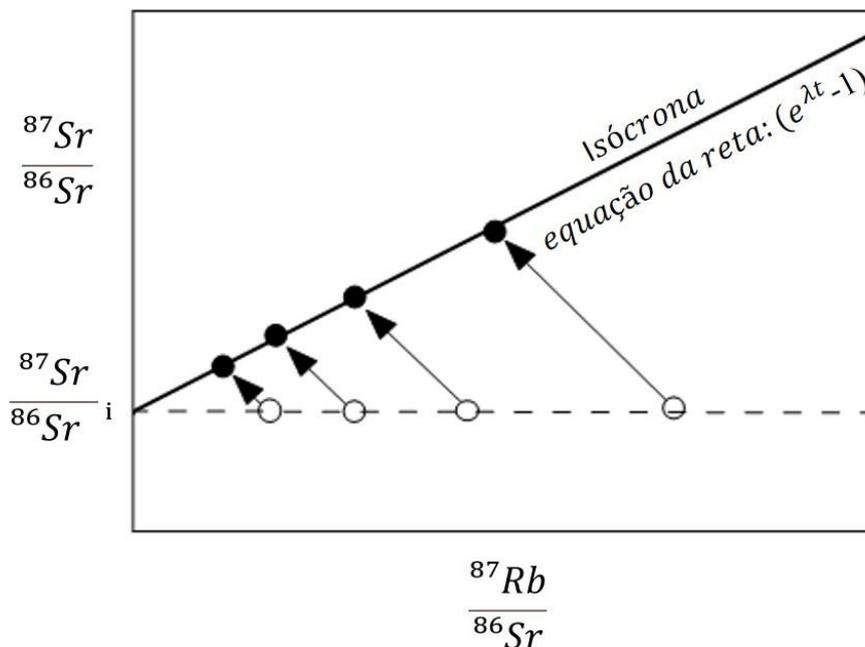


Figura VIII-1 - Evolução do sistema Rb-Sr em rochas/minerais co-genéticos, a partir de um magma isotopicamente homogéneo. A idade de cristalização é dada pela inclinação da reta (adaptado de Faure, 1986)

VIII.2.2. Sistema isotópico Sm-Nd

O sistema isotópico samário-neodímio (Sm-Nd) resulta da desintegração do isótopo radioativo ^{147}Sm para o isótopo radiogénico estável ^{143}Nd , através da emissão de uma partícula α . O samário (Sm) pertence aos elementos das terras raras, ou lantanídeos, e apresenta sete isótopos naturais: ^{144}Sm , ^{150}Sm , ^{152}Sm e ^{154}Sm são estáveis, enquanto ^{147}Sm , ^{148}Sm e ^{149}Sm são radioativos. O neodímio (Nd) pertence também aos elementos das terras raras e possui igualmente sete isótopos naturais, mas todos considerados estáveis: ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd e ^{150}Nd .

A aplicação da equação fundamental da geocronologia ao sistema isotópico Sm-Nd resulta em (Equação VIII.3):

$$\text{Equação VIII.3} \quad \frac{{}^{143}\text{Nd}}{{}^{144}\text{Nd}} = \frac{{}^{143}\text{Nd}}{({}^{144}\text{Nd})_i} + \frac{{}^{147}\text{Sm}}{{}^{144}\text{Nd}} (e^{\lambda t} - 1)$$

Onde:

- $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ é a razão atual entre o número de átomos do isótopo radiogénico ^{143}Nd e o número de átomos do isótopo estável ^{144}Nd ;
- $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ é a razão inicial entre o número de átomos do isótopo radiogénico ^{143}Nd e o número de átomos do isótopo estável ^{144}Nd ;
- $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ é a razão atual entre o número de átomos do isótopo radioativo ^{147}Sm e o número de átomos do isótopo estável ^{144}Nd ;
- t é a idade da rocha / mineral;
- λ é a constante de decaimento do isótopo ^{147}Sm ($\lambda = 6,54 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$; Steiger & Jager, 1977).

Os comportamentos geoquímicos do Sm e Nd são muito semelhantes, sendo incomum a ocorrência de variações grandes nas razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ em materiais cogenéticos, dificultando a obtenção de isócronas. Em contrapartida, o sistema Sm-Nd é habitualmente muito útil na caracterização geoquímica, mesmo em casos em que as rochas originais sofreram alteração ou metamorfismo, pois ambos os elementos envolvidos são tipicamente pouco afetados por esses processos, devido à sua muito fraca solubilidade em fluidos aquosos.

VIII.2.3. Geoquímica isotópica Sr-Nd – aspectos gerais

Aquando da sua formação, a Terra era um corpo planetário indiferenciado, com uma significativa homogeneidade geoquímica, considerando-se que constituiria aquilo que frequentemente é designado pela sigla CHUR (de *Chondritic Uniform Reservoir*). Contudo, ao longo da sua evolução, a Terra tem sofrido importantes processos de diferenciação, em que se incluem a formação da crosta e o crescimento da crosta continental. A adição de novos materiais à crosta é feita por via de magmatismo, pelo que as composições da crosta e do manto refratário vão-se afastando da do manto primitivo, em função do grau de compatibilidade/incompatibilidade dos diferentes elementos químicos durante os processos de fusão parcial, no manto, que levam à formação dos magmas que se vão instalar na crosta.

O Rb é um elemento mais incompatível do que o Sr durante a fusão de peridotitos, pelo que, durante a fusão de rochas mantélicas, o magma gerado ficará com uma razão Rb/Sr superior à das rochas que fundem. O material refratário que fica após a extração do líquido magmático terá, obviamente, razão Rb/Sr inferior não só à do magma, como também à das rochas mantélicas anteriores à fusão. Ao crescer à custa de magmas com razões Rb/Sr superiores às das fontes mantélicas, para além da diferença imediata expressa nessas relações elementares, há um outro efeito, dependente do tempo, que se nota na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: em rochas que se formaram recentemente a partir de magmas provindos do manto, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são iguais às das fontes mantélicas, mas, com o passar do tempo, em consequência dos valores maiores de Rb/Sr (e de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$), as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vão crescer mais depressa nas rochas crustais do que nas mantélicas. Quanto às rochas refratárias do manto, com a diminuição de Rb/Sr (e de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$), o crescimento de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ será mais lento do que nas rochas crustais e também do que nas rochas do manto primitivo (ou seja, manto não afetado por processos de fusão).

No sistema Sm-Nd, pode-se dizer que a situação é a inversa da descrita para o sistema Rb-Sr, pois o Sm é menos incompatível do que o Rb. Assim, os magmas produzidos no manto têm razões Sm/Nd (e $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$) inferiores às das rochas das suas fontes. Assim, a crosta evolui, ao longo do tempo, com um crescimento de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mais lento do que no manto. Por outro lado, comparando diferentes partes do manto, é nas zonas em que este foi sujeito a mais importantes processos de extração de magmas (manto refratário, empobrecido em elementos incompatíveis) que o crescimento da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ocorre mais rapidamente.

As variações das razões entre os isótopos radiogénicos e os isótopos estáveis de Nd e de Sr são normalmente muito pequenas (em especial, no caso do Nd) nos

materiais geológicos, devido aos muito pequenos valores das constantes de decaimento de ^{147}Sm e ^{87}Rb , e, no caso do sistema Sm-Nd, também por os materiais geológicos terem habitualmente uma gama limitada de valores da razão Sm/Nd. De forma a salientar as diferenças nas razões isotópicas de Nd e Sr, DePaolo & Wasserburg (1976) introduziram a notação épsilon (ϵ), em que as razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são expressas como valores relativos de desvio em relação à composição condrítica, ou à do reservatório uniforme, em partes por dez mil (Equação VIII.4).

$$\text{Equação VIII.4} - \epsilon_{\text{Nd}}(\text{CHUR}) = \left[\frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{amostra}} - \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}}}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}}} \right] \times 10^4$$

Onde:

- $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{amostra}}$ representa a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ da amostra;
- $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}$ representa a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ da composição condrítica;

Substituindo $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ por $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, pode-se definir uma expressão análoga para ϵ_{Sr} .

Assim, é habitual as composições isotópicas, em especial as de Nd, serem expressas recorrendo à notação épsilon. Note-se que um valor positivo de épsilon indica que o material em estudo tem uma maior proporção de isótopo radiogénico do que a composição do manto condrítico, e que um valor negativo corresponde à situação inversa. Quando a composição da amostra analisada é igual à composição condrítica, o valor de ϵ é zero.

Nos estudos geoquímicos, é também comum abordar em conjunto as composições isotópicas de Sr e Nd, inclusivamente em representações gráficas, através de diagramas de correlação isotópica $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ou ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Sr} , ou ϵ_{Nd} vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Neste tipo de diagramas podem-se definir quadrantes (Fig. VIII.2), usando as linhas que correspondem a $\epsilon_{\text{Nd}}=0$ e $\epsilon_{\text{Sr}}=0$. A maioria dos materiais geológicos distribui-se pelos quadrantes II e IV, e a posição em que cada rocha se projeta, conjugada com outros dados geológicos, pode dar indicações revelantes para compreender a sua origem. No caso dos estudos de petrogénese ígnea, as composições isotópicas a utilizar devem ser as iniciais (ou seja, as de quando ocorreu a cristalização magmática), pois o crescimento variável (de material para material, em função da quantidade de isótopo radioativo presente) dos isótopos radiogénicos ao

longo do tempo pode obscurecer as relações genéticas entre um produto e a sua fonte. Assim as razões isotópicas $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (e os valores de ϵ) devem ser recalculadas, recorrendo às equações que descrevem a produção de isótopos radiogénicos, para a idade (conhecida, ou, se isso não acontecer, provável) de cristalização.

Na Figura VIII.2, apresenta-se, de um modo esquemático, a disposição relativa, nos diagramas de correlação isotópica, das áreas correspondentes a composições de vários tipos de reservatórios relevantes a considerar na petrogénese magmática.

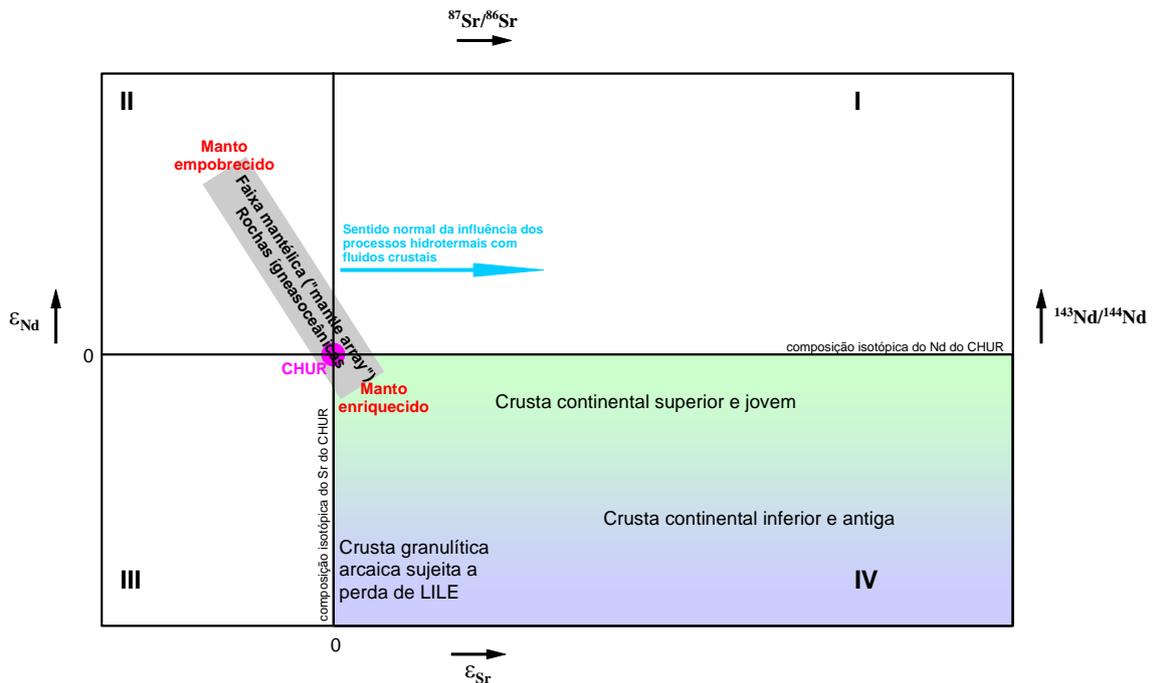


Figura VIII-2 - Representação esquemática da localização de diferentes reservatórios importantes no diagrama de correlação isotópica Nd-Sr. Figura inspirada em várias fontes (e.g.: Rollinson, 1998; Faure & Mensing, 2005; Dickin, 2018).

VIII.3- Apresentação e discussão dos dados isotópicos

Para análise de isótopos dos sistemas Rb-Sr e Sm-Nd foram selecionadas 14 amostras de rocha de rocha total, das quais seis são pegmatitos, três são metapelitos e cinco granitoides. Os dados isotópicos são apresentados na Tabela VIII.1.

No caso das amostras pegmatíticas, as concentrações de Sr são, nalguns casos (em especial, em RP113 e RP117), muito pequenas, o que tornou muito difícil a obtenção de quantidade necessária para deposição no espectrómetro de massa. Assim, nas amostras com pouco Sr, a análise foi feita com quantidade inferior à ideal, o que se refletiu em erros analíticos da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, nessas amostras, superiores aos

habituais. Os baixos valores de Sr conjugados com as concentrações elevadas de Rb originam razões Rb/Sr muito elevadas nos pegmatitos analisados, o que tornou aconselhável a realização de análises por diluição isotópica nas amostras dessas rochas.

Tabela VIII.1 - Valores das razões isotópicas, e respetivos erros, obtidos para o sistema Rb/Sr.

Amostra	Litologia	Sr(ppm)	Rb(ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Erro (2 σ)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro (2 σ)
MF1	Granito	101	331	9,53	0,270	0,760748	1,8 x 10 ⁻⁵
MF2	Granito	87	215	7,18	0,203	0,751283	2,9 x 10 ⁻⁵
MF3	Granito	93	346	10,8	0,306	0,767297	2,8 x 10 ⁻⁵
MF4	Granito	81	221	7,92	0,224	0,751898	2,7 x 10 ⁻⁵
MF5	Granito	51	379	21,7	0,614	0,813855	2,3 x 10 ⁻⁵
AS15	Metapelito	112	435	11,3	0,320	0,781015	2,5 x 10 ⁻⁵
AS16	Metapelito	135	225	4,84	0,136	0,752379	2,1 x 10 ⁻⁵
RP84	Metapelito	227	161	2,05	0,0581	0,731756	2,2 x 10 ⁻⁵
RP89	Pegmatito	80,8	551	19,9	0,564	0,812528	4,4 x 10 ⁻⁵
RP108	Pegmatito	13,1	1043	255	7,19	1,749245	5,2 x 10 ⁻⁵
RP113	Pegmatito	3,34	677	778	22,0	4,042574	8,7 x 10 ⁻⁵
RP117	Pegmatito	6,74	973	500	26,9	2,744242	9,7 x 10 ⁻⁵
RP119	Pegmatito	7,78	470	188	10,1	1,509217	6,9 x 10 ⁻⁵
RP124	Pegmatito	52,2	648	36,5	1,03	0,889318	2,7 x 10 ⁻⁵

Note-se que, na Figura VIII.3, há uma enorme dispersão das razões isotópicas das amostras de rochas pegmatíticas, no que respeita quer à razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, quer à razão $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, enquanto que os granitos e os metassedimentos têm valores mais próximos uns dos outros. Um fator importante na maior dispersão registada nas amostras de pegmatitos é o facto de, devido à sua grande granularidade, cada uma delas não ser verdadeiramente representativa da globalidade da rocha. Para se obter essa representatividade, seria necessário um enorme volume de rocha. Contudo, esses desvios em relação à representatividade da rocha global podem ser uma vantagem na geocronologia, pois um aumento da dispersão de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ é favorável à obtenção de isócronas. Desde que os materiais analisados sejam cogenéticos, há motivo para se tentar obter uma isócrona. No que respeita à geoquímica, a razão inicial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtida através duma hipotética isócrona será o valor mais importante a considerar, no que respeita ao sistema isotópico Rb-Sr, como representativo do líquido pegmatítico.

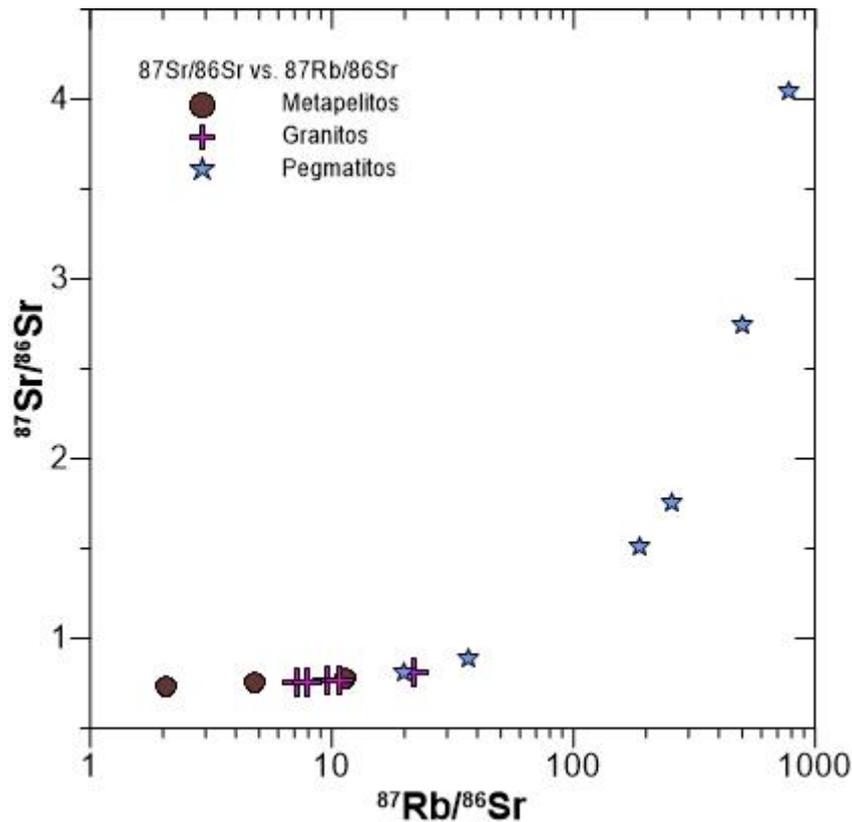


Figura VIII-3 - Projeção das razões no diagrama $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Nota: A razão $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ apresenta-se em escala logarítmica de base 10.

No caso do sistema isotópico Sm-Nd, também se registaram dificuldades analíticas com as amostras de pegmatitos, devido aos diminutos teores de Sm e Nd, No entanto, e após a repetição de algumas análises, apenas na amostra RP 119 não foi possível obter um valor da razão isotópica. De realçar o reduzido número de aquisições de valores da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ nas amostras RP108 e RP117, o que se reflete em valores mais elevados do erro analítico (Tabela VIII.2). Assim, os resultados referentes ao sistema Sm-Nd nas rochas pegmatíticas devem ser encarados com muita cautela, não só devido aos problemas referidos a propósito da análise isotópica, como também por ser expectável que os dados a montante (visto que a razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ é calculada com base nas concentrações elementares) também devem estar afetados por erros proporcionalmente mais elevados do que o habitual nas composições de rochas comuns.

Tabela VIII.2 - Valores das razões isotópicas, e respetivos erros. Nota: Análise da amostra RP119 omissa por inviabilidade analítica.

Amostra	Litologia	Sm(ppm)	Nd(ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	Erro (2 σ)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Erro (2 σ)
MF1	Granito	13,60	82,1	0,100	0,00283	0,512162	$2,3 \times 10^{-5}$
MF2	Granito	4,36	16,2	0,163	0,00877	0,512226	$2,0 \times 10^{-5}$
MF3	Granito	7,60	32,4	0,142	0,00764	0,512094	$1,4 \times 10^{-5}$
MF4	Granito	4,05	16,0	0,153	0,00825	0,512254	$1,5 \times 10^{-5}$
MF5	Granito	5,13	22,3	0,139	0,00750	0,512099	$1,8 \times 10^{-5}$
AS15	Metapelito	10,20	54,3	0,114	0,00321	0,511884	$1,8 \times 10^{-5}$
AS16	Metapelito	7,74	39,4	0,119	0,00640	0,511930	$1,3 \times 10^{-5}$
RP84	Metapelito	17,95	99,0	0,110	0,00310	0,511873	$1,4 \times 10^{-5}$
RP89	Pegmatito	0,35	0,7	0,302	0,0428	0,512102	$1,8 \times 10^{-5}$
RP108	Pegmatito	0,26	0,4	0,393	0,0556	0,5122957	$8,9 \times 10^{-5}$
RP113	Pegmatito	0,18	0,5	0,218	0,0308	0,512580	$2,1 \times 10^{-5}$
RP117	Pegmatito	0,12	0,5	0,145	0,0205	0,512491	$3,9 \times 10^{-5}$
RP124	Pegmatito	1,25	6,6	0,115	0,00810	0,511933	$1,7 \times 10^{-5}$

Na Figura VIII.4, deve-se prestar atenção às escalas, pois, como é típico no sistema Sm-Nd, a variação das razões isotópicas é muitíssimo menor do que a registada no sistema Rb-Sr. Aliás é precisamente a pequena gama de valores de $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ que torna inviável a obtenção de isócronas Sm-Nd na generalidade das rochas magmáticas, o que também se aplica às amostras estudadas neste trabalho.

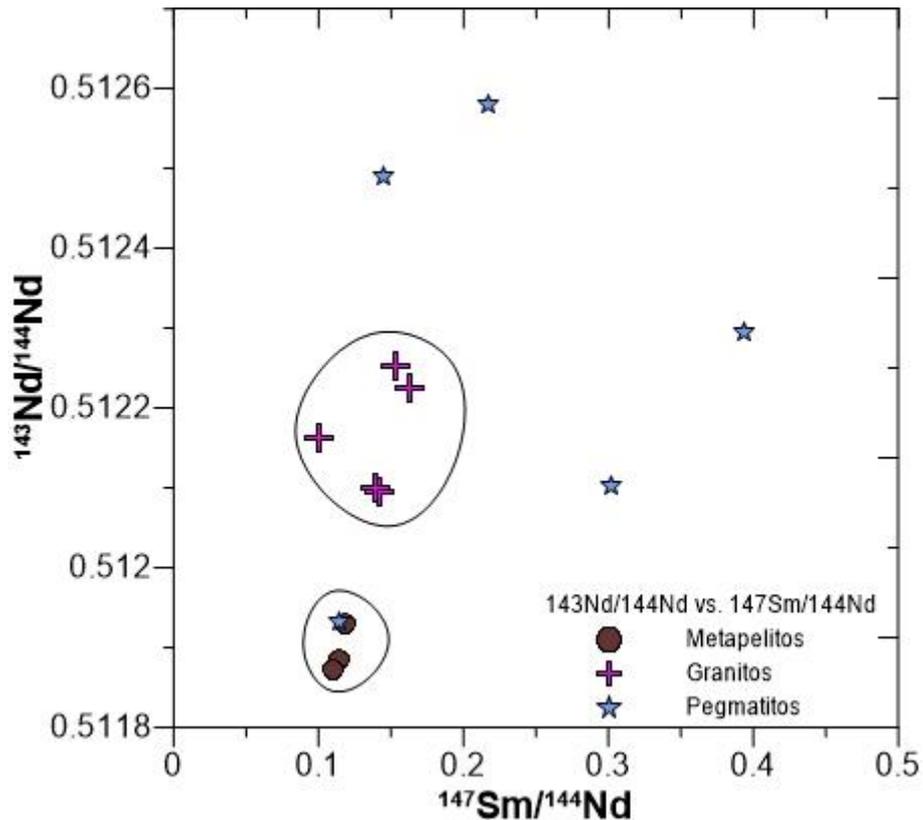


Figura VIII-4 - Projeção das razões no diagrama $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$. Nota: A razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ apresenta-se em escala aritmética.

VIII.3.1. Geocronologia

No que concerne aos granitos, no sistema isotópico Rb-Sr foi possível a obtenção de uma correlação razoável dos dados de rocha total (Figura VIII.5). Contudo, essa correlação apresenta $\text{MSWD} = 6,2$, um valor que ultrapassa o limite para se poder classificar como isócrona a reta obtida. O valor de “idade” é, assim, calculado pelo modelo 3 de Ludwig (2008), devendo ser considerado com muitas reservas. Aliás, o erro da “idade” é também significativo (32 Ma) o que tornaria o resultado de interesse limitado em termos geocronológicos, mesmo que se estivesse perante uma isócrona em sentido estrito. Apesar de todas estas limitações, a existência de um alinhamento razoável e o facto de o valor central da “idade” (313 Ma) não se poder considerar inesperado perante o conhecimento geológico prévio dos corpos graníticos amostrados (idades prováveis em torno da ação da D3 varisca, desde precoces até tardios em relação a essa fase), permite concluir o seguinte: (1) que todos eles devem, na realidade, ter-se instalado num lapso de tempo sobreponível a essa fase tectónica; (2) que as fontes dos magmas que deram origem a esses granitos seriam muito semelhantes. Com efeito, se não se verificassem estes dois factos, seria de esperar que a correlação fosse muito mais fraca (ausência de alinhamento no diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ e MSWD muito alto) ou

que, a haver alinhamento, o seu declive corresponderia a uma “idade” afastada do razoável para a D3. Um valor que merece referência é o da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial da reta obtida, o qual corresponde a $0,7189 \pm 0,0049$. Isto é aproximadamente o mesmo que dizer que este seria o valor médio das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos granitos há 313 Ma, o que indica que eles derivam de magmas claramente crustais.

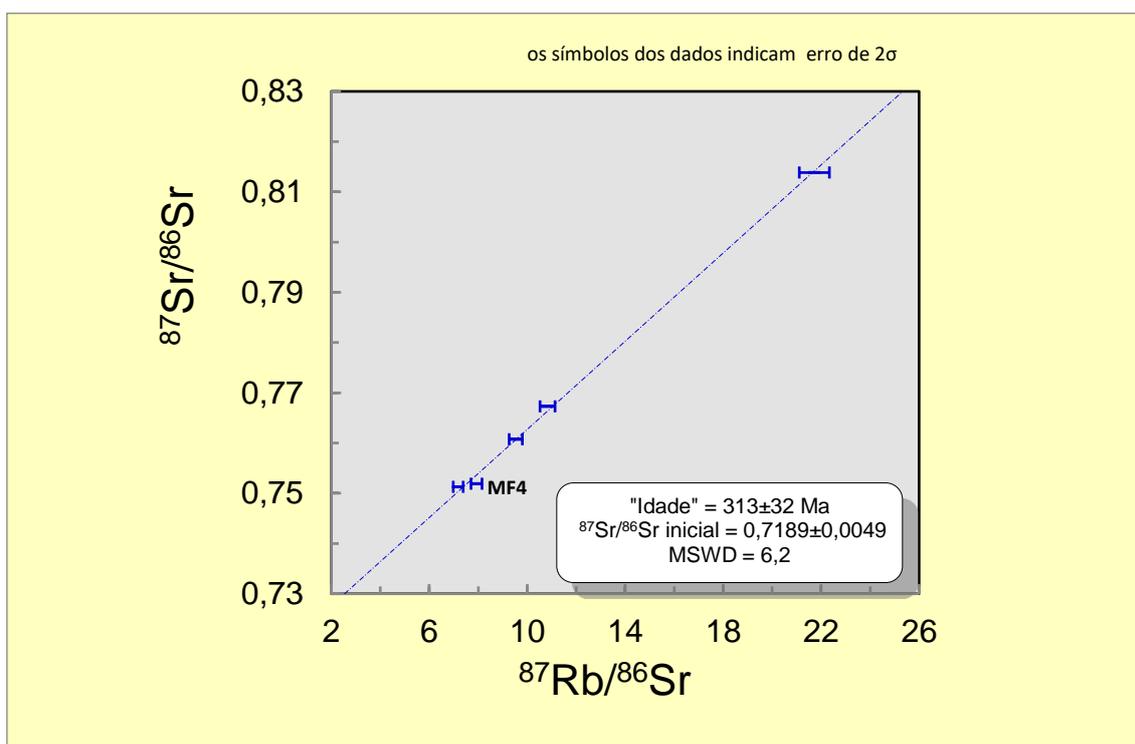


Figura VIII-5 - Projeção das amostras de rochas graníticas no diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$. Foi utilizado o modelo 3 de Ludwig (2008), com a constante de decaimento de ^{87}Rb apresentada por Villa *et al.* (2015).

Pode-se referir ainda que, se fosse excluída a amostra MF4 (granito de Chaves), se obteriam os seguintes resultados: 308 ± 13 Ma; $\text{MSWD} = 0,68$; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial = $0,7202 \pm 0,0018$. Com o valor referido de MSWD , matematicamente poder-se-ia falar de isócrona. Contudo, não havendo dados geológicos que permitam levar à exclusão preferencial de MF4, e não de outras amostras, considera-se que tem mais sentido usar as razões isotópicas de todos os granitos estudados. Além disso, deve-se ter em conta que estas amostras provêm de intrusões diferentes e que os dados da cartografia geológica publicada sugerem que não terão exatamente a mesma idade, pelo que é expectável que não se obtenha uma verdadeira isócrona.

O trabalho para a tentativa de uma isócrona Rb-Sr nas rochas pegmatíticas, foi dificultado na prática analítica devido às muito baixas concentrações de Sr nalgumas

amostras. Contudo, foi possível obter resultados para o sistema Rb-Sr, se bem que, como referido anteriormente, com erros superiores ao desejável.

Os resultados obtidos com as amostras de pegmatitos, também não permitem encará-los como uma verdadeira isócrona, devido ao valor de MSWD, o qual é de 5,3. O valor para a idade é de 300 ± 14 Ma, e a razão inicial de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é de $0,718 \pm 0,058$ (Fig. VIII.6).

Apesar de o valor de MSWD indicar que a correlação não é perfeita, o facto de as amostras provirem de diferentes partes de um único corpo pegmatítico, amostrado através de uma sondagem, dá fortes garantias de as amostras serem cogenéticas. Assim, é provável que, neste caso, o parâmetro “idade” tenha significado geocronológico, sendo o valor de MSWD resultante essencialmente das dificuldades analíticas. Considerando a margem de erro da idade e a razão inicial (também com a respetiva margem de erro) obtidas, os dados da “isócrona” dos pegmatitos apontam para que eles possam estar temporal e geneticamente relacionados com granitos sin a tardi-D3.

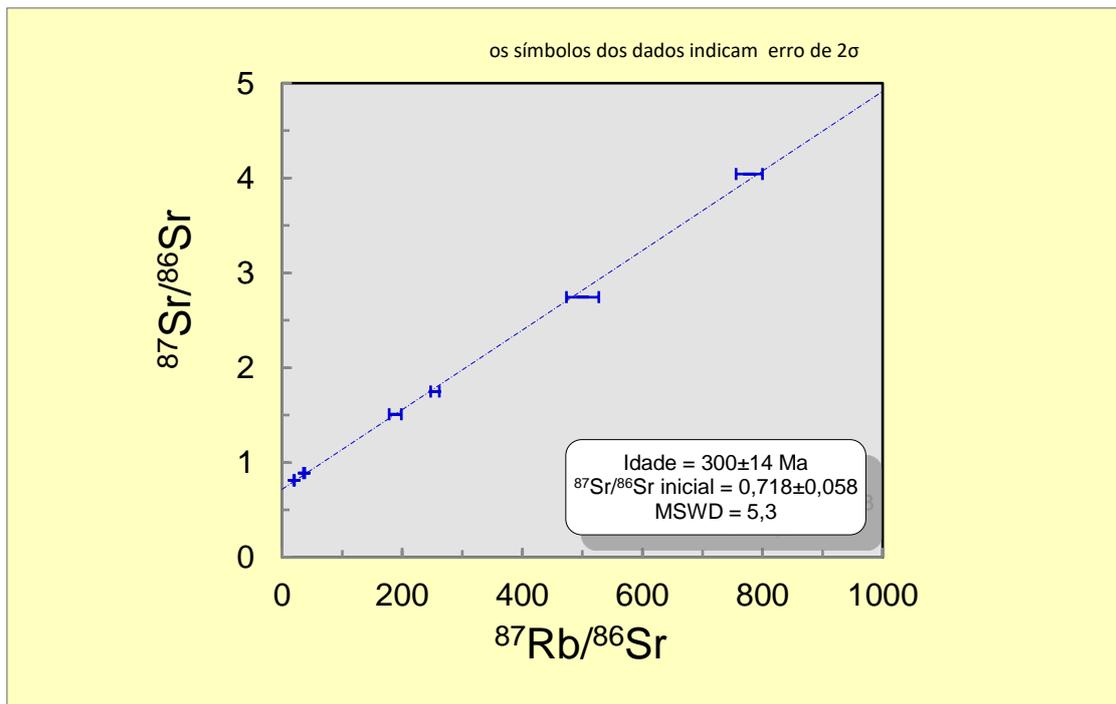


Figura VIII-6 - Projeção das amostras de rochas pegmatíticas no diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$. Foi utilizado o modelo 3 de Ludwig (2008), com a constante de decaimento de ^{87}Rb apresentada por Villa *et al.* (2015).

VIII.3.2. Geoquímica isotópica

Para se fazer uma interpretação geoquímica dos dados isotópicos de rochas magmáticas, é importante que as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, bem como os valores de ϵ , sejam calculados para as idades de formação dessas rochas. Na secção anterior, foi exposto que não se obtiveram isócronas no sentido estrito do termo, mas concluiu-se também que as errócronas davam valores que deveriam estar próximos das idades reais. Assim, os resultados da secção anterior foram usados para o cálculo dos parâmetros iniciais dos granitos e dos pegmatitos (Tabela VIII.4). As composições isotópicas dos metapelitos estudados foram também calculadas para essas idades variscas, pois há interesse em verificar se metassedimentos idênticos poderiam ter sido a fonte dos magmas graníticos.

Os valores das razões isotópicas dos metassedimentos estudados, aquando da formação das rochas graníticas, eram altos no caso de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (entre 0,7227 e 0,7314, correspondendo a $+260 < \epsilon\text{Sr} < +290$) e baixos no caso de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (entre 0,51165 e 0,51169, correspondendo a $-11,4 \leq \epsilon\text{Nd} \leq -10,7$).

No caso das rochas graníticas, apesar das razões iniciais $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ também serem altas e baixas, respetivamente, não há sobreposição com os valores calculados para os metapelitos. Com efeito, o valor mais alto de $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{inicial}}$ nos granitos é 0,7198 ($\epsilon\text{Sr}_{\text{inicial}} = +223$), enquanto o valor mais baixo de $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{inicial}}$ é 0,51180 ($\epsilon\text{Nd}_{\text{inicial}} = -8,4$). As composições isotópicas iniciais destas rochas são inequivocamente típicas de granitos de tipo S (e.g.: Faure & Mensing, 2005; Dickin, 2018) - ou seja, derivados de magmas essencialmente gerados por fusão de crosta metassedimentar, mas as rochas que sofreram anatexia teriam composições que não eram coincidentes com as dos metassedimentos amostrados. Tendo em conta o pequeno número de amostras de metassedimentos analisadas, é incerto concluir-se se a discrepância entre as assinaturas dos granitos e dos metassedimentos resulta dessa pequena amostragem, ou se os metassedimentos em que ocorreu anatexia pertenceriam a outra unidade litoestratigráfica.

Tabela VIII.3 - Tabela de razões isotópicas e valores de ϵ calculados para idades variscas, assumindo que os resultados das errócronas referidas acima estão próximos das verdadeiras idades. Foram usadas, para os cálculos, as constantes de decaimento de ^{87}Rb e de ^{147}Sm segundo Villa *et al.* (2015) e Steiger & Jager (1977), respetivamente. Para o valor central da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial dos pegmatitos, usou-se o resultado obtido no cálculo geocronológico (ver Fig. VIII.6). Para o valor central da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ inicial dos pegmatitos, calculou-se a média dos valores das cinco amostras para uma idade de 300 Ma. Acerca das grandes dispersões de valores nos pegmatitos, ver o texto. *n.a- não analisada

Litologias	Amostras	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{inicial}}$	$\epsilon\text{Sr}_{\text{inicial}}$	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{inicial}}$	$\epsilon\text{Nd}_{\text{inicial}}$
Granitos	MF1	0,718975	+211	0,511956	-5,4
	MF2	0,719812	+223	0,511892	-6,7
	MF3	0,719845	+223	0,511804	-8,4
	MF4	0,717150	+185	0,511940	-5,8
	MF5	0,718642	+206	0,511814	-8,2
Metassedimentos	AS15	0,731410	+387	0,511651	-11,4
	AS16	0,731152	+384	0,511687	-10,7
	RP84	0,722741	+264	0,511649	-11,4
Pegmatitos	RP89	0,728769	+350	0,511508	-14,5
	RP108	0,680176	-341	0,511524	-14,2
	RP113	0,775213	+1009	0,512152	-1,9
	RP117	0,642363	-878	0,512206	-0,9
	RP119	0,718039	+197	n.a	n.a
	RP124	0,735709	+448	0,511708	-10,6
	Valor central	0,718	+197	0,511820	-8,4

Quanto aos pegmatitos, o cálculo de composições isotópicas iniciais tem vários problemas. Já foram descritas dificuldades analíticas essencialmente relacionadas com os muito pequenos teores de Sr, Sm e Nd, as quais levaram a que alguns resultados estejam afetados de erros substancialmente maiores do que os registados normalmente. A somar a isto, no caso dos cálculos das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no passado, o facto de as razões $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ serem muito elevadas cria uma grande incerteza nesses cálculos, a qual é tanto mais amplificada quanto maior a idade. Visto que, no presente trabalho, há que considerar idades da ordem das centenas de milhões de anos, os cálculos de razões iniciais para as amostras de pegmatitos criam enormes dispersões de valores, alguns dos quais corresponderiam a composições impossíveis na Terra, como sucede com as razões iniciais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ calculadas para RP108 e RP117, as quais são inferiores ao valor de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do material mais primitivo dos planetas terrestres (composição BABI – *Basaltic Achondrite Best Initial*), o qual é 0,69908 (Faure & Mensing, 2005).

Deste modo, para se chegar a valores que pudessem ser mais representativos da real composição dos líquidos pegmatíticos, optou-se por recorrer a valores centrais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. No primeiro caso, usou-se o valor da razão inicial determinado no cálculo geocronológico, enquanto para a composição isotópica inicial de Nd se calculou o valor médio das razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ iniciais das amostras individuais, obtendo-se $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{inicial}} = 0,718$ e $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{inicial}} = 0,51182$, a que correspondem $\epsilon\text{Sr}_{\text{inicial}} = +197$ e $\epsilon\text{Nd}_{\text{inicial}} = -8,4$. Como fica patente pela projeção no diagrama $\epsilon\text{Sr}_{\text{inicial}}$ vs. $\epsilon\text{Nd}_{\text{inicial}}$ (Fig. VIII.7), a composição pegmatítica obtida da maneira agora descrita situa-se no campo das composições dos granitos das áreas mais próximas, pelo que parece razoável afirmar-se que os líquidos pegmatíticos que levaram à formação dos corpos com mineralizações de Li seriam provavelmente diferenciados extremos de magmas graníticos de tipo S, semelhantes aos que originaram as intrusões graníticas vizinhas.

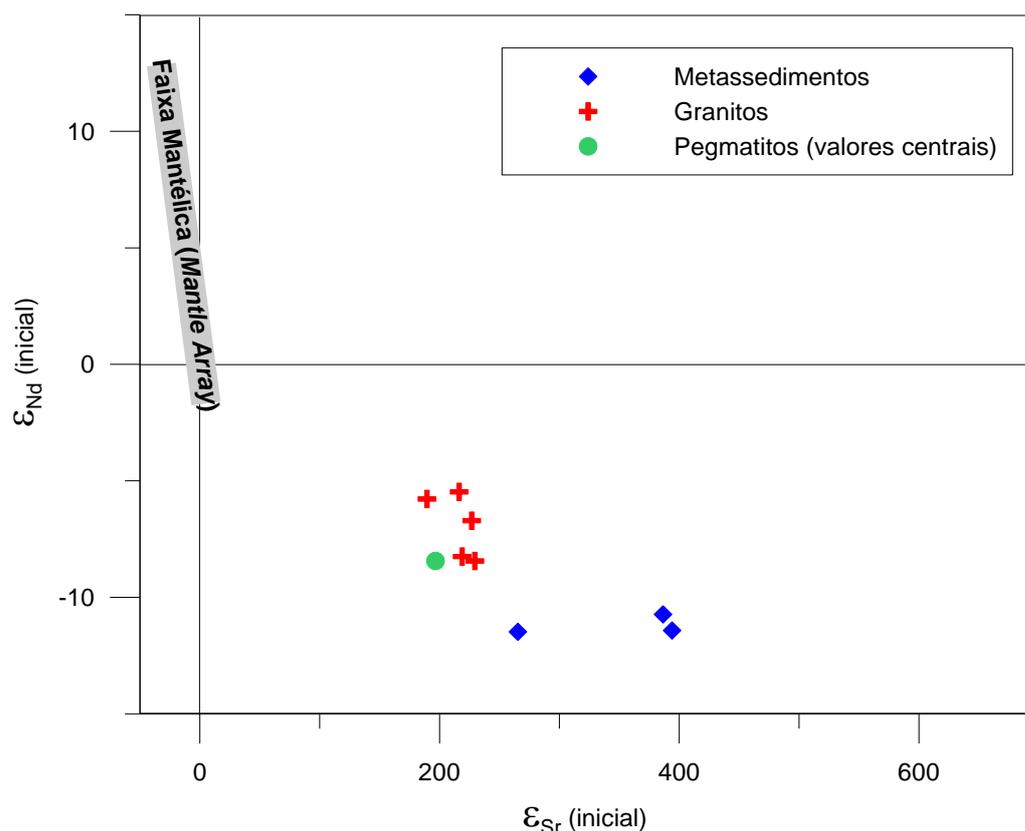


Figura VIII-7 - Diagrama de correlação isotópica Sr-Nd. Sobre o ponto representativo dos pegmatitos, ver o texto.

**CAPÍTULO IX: Trabalhos realizados na
empresa B**

IX. TRABALHOS REALIZADOS NA EMPRESA B

IX.1-Introdução

Este capítulo representa a complementaridade dos trabalhos desenvolvidos ao longo do período de estágio curricular ocorrido na empresa Lusorecursos S.A. (de outubro de 2018 até março de 2019). Na dissertação por uma questão de coerência e integridade dos seus conteúdos, em seguimento do enquadramento geológico salientou-se as atividades e trabalhos de cartografia da área de estudo, em conjunto com os restantes colegas que se encontravam a realizar estágio, no capítulo III desta dissertação. Assim, este segundo capítulo dedica-se aos outros trabalhos decorridos no âmbito do estágio curricular e que serão explanados.

IX.2-Trabalhos de Cartografia e Amostragem

Nos primórdios do ocorrido estágio foram solicitados trabalhos de enquadramento geológico e elaboração de mapas de cartografia detalhada das áreas concessionadas à empresa, nos quais se enquadram os resultados desse trabalho no capítulo III. Com vista á elaboração de relatórios internos a serem entregues, procedeu-se a uma leitura e elaboração de um estado de arte da zona em concreto. Além disso, em conjunto com o trabalho de campo realizado, foram realizadas campanhas de amostragem para além das realizadas no âmbito académico. Como se pode verificar pela Figura IX.1, foi realizado um trabalho de campo de detalhe, nos quais foram colhidas informações de 136 pontos no que diz concerne à concessão A, 15 pontos na concessão B e cinco pontos de colheita de granito.

Na Figura abaixo demonstra-se a distribuição espacial dos pontos de campo, que se justifica pela necessidade do desenvolvimento dos estudos estruturais e litológicos, pois dentro da concessão apesar de pequenas variações litológicas, não existe uma variação é imperioso alargar a área de estudo.



Figura IX-1 - Mapa de reconhecimento geológico detalhado

Com a definição da proposta de importância geoestratégica e também a crescente procura das matérias-primas, foram relatadas preocupações quanto à utilidade do jazigo e de todo o meio circundante por completo. Com os ideais de valorização sustentável e ambientais asseguradas, desenvolver o projeto geológico como uma mais valia para o desenvolvimento económico da região e do país.

Tendo em conta os trabalhos anteriormente ocorridos, sobre a exploração no antigo couto mineiro do Beça, onde foram depositados os rejeitados estéreis segue-se o aproveitamento desses mesmos. Com a colheita de amostras e respetivas análises

físico-químicas estabeleceram-se parâmetros de modo a caracterizar as escombreliras. Essa coleta teve o cuidado no manuseio das amostras, a fim de avaliar a homogeneidade das amostras, onde de um mesmo perfil categorizado como MIP A foram ainda considerados parâmetros e características de campo macroscópicas, tais como a cor, mineralogia e granulometria, assim como determinação da expressão vertical das camadas recolhidas (Fig. IX.2).

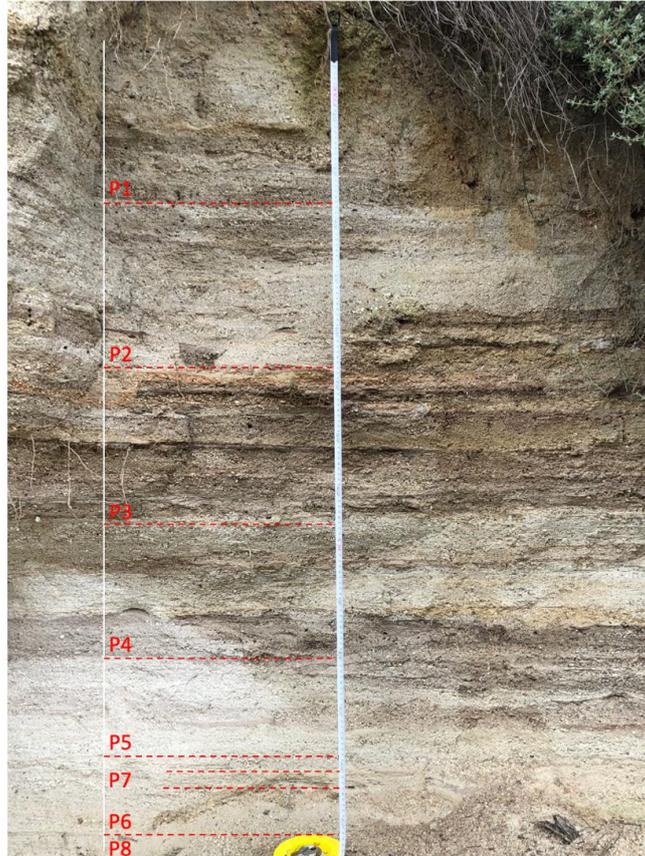


Figura IX-2 - Perfil de amostragem da escombrelira distribuído por oito diferentes níveis.

Foram ainda realizadas delimitações dos terrenos onde esse material se encontra depositado, com a ajuda de um GPS de precisão da marca Trimble, modelo Trimble R2 GNSS Receiver (Fig. IX.3). Durante o estágio decorrido intencionou-se desenvolver a realização de perfis sísmicos e elétricos, de modo a quantificar em subsuperfície a profundidade desses materiais, no entanto, não foram realizados. Com esses dados, seria possível quantificar não só a sua área, mas também o volume que está contido nas escombreliras, devido ao contraste entre os materiais e os corpos rochosos adjacentes. No final do estágio curricular foi ainda apresentando um relatório acerca das litologias aflorantes nas concessões A e B, com breves explicações síntese acerca das mesmas.



Figura IX-3 - Delimitação da área de escombreira com o GPS Trimble R2 GNSS Receiver

IX.3-Modelação Geológica do Jazigo

Para a realização de algumas tarefas, houve a participação numa formação para a utilização de um software, no qual foi possível trabalhar alguns dados da empresa para a modelação de recursos do jazigo mineral. Esse software permitiu a representação gráfica das sondagens anteriormente realizadas pela empresa no âmbito do plano de prospeção realizado entre 2012-2017. Com essa representação e disposição dos dados analíticos relativos à percentagem de óxido de lítio (Li_2O), elemento de interesse elevado no caso do depósito em causa e realizaram-se perfis paralelos às sondagens.

Com esses perfis, com um espaçamento de envelope mineralizado de 50 metros, procedeu-se á elaboração de *strings*, onde reconhecia-se valores analíticos e desenhou-se o corpo no perfil. O software permitiu ainda interpolar todos os perfis e contruir um corpo mineralizado em três dimensões, comumente denominado de 3D. Apesar de ser possível realizar o modelo de blocos recorrendo á ferramenta matemática denominada de *krigagem*, o *software* em particular da formação, não possuía outro tipo de ferramentas adjacentes que permitisse efetuar cálculos geoestatísticos desses

mesmos blocos. Na figura abaixo é possível também observar-se a representação gráfica de três sondagens realizadas, assim como, a legenda respetiva utilizada para diferenciação dos dados geoquímicos de profundidade (Figura IX.4 A e B).



Figura IX-4 - A-Representação gráfica de sondagens com discos percentuais de óxido de lítio (Li₂O); B-Legenda definida para representação das sondagens e respetivas análises de óxido de lítio (Li₂O).

IX.4-Processamento Mineral e Layout de fluxo

Ao longo da dissertação, no âmbito de uma unidade curricular que ocorreu simultaneamente com o estágio curricular foram realizadas pesquisas sobre o tratamento mineral. Foi elaborado um trabalho de pesquisa e aprofundamento do conhecimento do beneficiamento e todo o tipo de envolvimento industrial numa exploração de lítio, tendo como base toda a literatura já existente dos processos.

Este trabalho para além da avaliação de conhecimentos por parte do professor responsável pela unidade curricular, serviu para que o autor se inteirasse por completo nos processos ocorrentes e necessidades do mesmo. Assim, foram apreendidos os conceitos e métodos que são ocorrentes desde a extração de um produto em bruto até à obtenção de um produto final vendável, transformando-o hidrometalurgicamente num precursor para baterias de ião lítio. Os conceitos dominados foram a classificação granulométrica e peneiração, concentração gravítica, separação em meio denso (DMS), separação magnética, processos de flutuação e processos hidrometalúrgicos para a transformação de hidróxido de lítio, permitindo desta forma uma especialização de depósitos litínicos.

Em síntese, o trabalho permitiu aprofundar o conhecimento, mas também para além dos aspetos técnicos a realização de uma abordagem económica, mercados atuais e informação sobre os mercados futuros, assim como ir ao encontro das beneficias que

a exploração e tratamento deste elemento poderão trazer, tanto a nível nacional, como europeu e internacionalmente.

CAPÍTULO X: Discussão e conclusões

X. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As amostras das rochas estudadas nesta dissertação são provenientes sobretudo de testemunho de sondagens obtidas pela empresa Lusorecursos, que concedeu o estágio curricular e deu acesso às amostras, com exceção das de rochas graníticas, as quais foram colhidas em afloramentos durante o trabalho de campo do autor. A área em estudo localiza-se no concelho de Montalegre (distrito de Vila Real), no extremo norte de Portugal, e geologicamente situa-se nos terrenos parautóctones da Zona de Galiza-Trás-os-Montes (ZGTM), mais concretamente no Domínio Parautóctone Superior. As rochas de origem sedimentar da área estudada pertencem à Formação Pelito-Grauváquica (à qual tem sido atribuída idade de deposição do Silúrico Inferior). Para além de terem sido metamorfizadas durante a orogenia varisca, essas rochas foram intruídas por grandes volumes de magmas graníticos e encontram-se também atravessadas por filões de quartzo e de aplito-pegmatitos. De entre os pegmatitos, merecem especial atenção os litiníferos, pelo seu potencial interesse económico. Aliás, o trabalho de estágio efetuado enquadra-se no interesse da empresa em aprofundar o conhecimento geológico, com vista a uma eventual futura exploração dos filões pegmatíticos com minerais de lítio.

O mercado global do lítio é tendencialmente crescente devido à elevada procura deste elemento, sobretudo para equipamentos portáteis e ultimamente para a utilização nas baterias de ião lítio para veículos elétricos. Para além do mencionado, a sua utilização é ainda mais ampla, estendendo-se a outras indústrias, tais como as de tratamento de ar, lubrificantes, cerâmica e vidro, etc. Os pegmatitos litiníferos estão entre os depósitos que contribuem para a produção de lítio e, em Portugal, foi definida, pelas autoridades nacionais, uma estratégia (aliás, enquadrada numa orientação geral da UE) de utilização dos recursos nacionais no sentido de contribuir para a criação, na Europa, de uma cadeia industrial completa (desde a extração das matérias-primas até ao produto final) para a produção de baterias para viaturas elétricas.

Os metassedimentos estudados derivam de materiais pelíticos, o que é testemunhado quer pela composição mineralógica, quer pela composição química. No clímax térmico do metamorfismo varisco, formaram-se, nestas rochas, granada e andaluzite. Os perfis normalizados de elementos de terras-raras revelam um grande paralelismo com os das composições de referência da crosta continental superior e, no

que se refere aos teores desses elementos, é de registrar que eles são tanto maiores quanto mais fortemente pelítica é a sua composição, enquanto nos metapelitos próximos da transição para os metapsamitos as concentrações são relativamente mais baixas. Quanto à composição isotópica dos metassedimentos, os valores calculados para uma idade próxima da formação dos granitos variam entre 0,7227 e 0,7314, no caso da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, e entre -11,4 e -10,7, no que respeita ao ϵNd .

Foram estudadas amostras de cinco corpos granitoides das áreas próximas das sondagens em que se obtiveram as amostras de metassedimentos e de pegmatitos. Todos eles têm uma forte relação com a D3 varisca, embora em posições variáveis, tendo uns características petrográficas e estruturais de mais precoces, e outros de mais tardios nessa fase tectónica. Os granitoides estudados são, mais especificamente, sienogranitos e monzogranitos (mas, estes últimos, na transição para os sienogranitos), todos de natureza claramente peraluminosa (A/CNK entre 1,21 e 1,28), o que indicia estarem relacionados com processos de anatexia crustal envolvendo fontes metassedimentares com materiais de composição pelítica. Ainda em termos geoquímicos, os granitos revelaram-se como magnesianos e alcali-cálcicos, de acordo com os critérios de Frost *et al.* (2001) e Frost & Frost (2008). No seu conjunto as características apresentadas pelas amostras destas rochas são típicas de granitos de tipo S, associados a processos de colisão continental e preferencialmente instalados nas zonas internas de cadeias orogénicas.

Os dados isotópicos para o sistema Rb-Sr das amostras de granitos levaram à obtenção de uma errócrona (MSWD = 6,2), correspondendo a uma “idade” de 313 ± 32 Ma. Apesar de todas as limitações deste resultado, é de esperar que a parte central da “idade” tenha algum significado cronológico, pois todos os granitos revelaram provir de fontes semelhantes, terem passado por processos de diferenciação também semelhantes e terem-se instalado em relação com a D3. Ou seja, é plausível que os processos de instalação dos diferentes granitos tenham ocorrido em idades não muito afastadas de 313 Ma. Os valores iniciais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nos granitos variam de 0,7164 a 0,7198, e os de ϵNd vão de -5,4 a -8,4. Estes valores, apesar de confirmarem as características de tipo S destes granitos, não se sobrepõem aos encontrados nos metassedimentos estudados. Contudo, tomando em consideração o pequeno número de amostras de metassedimentos analisadas, é incerto concluir-se se a discrepância entre as assinaturas dos granitos e dos metassedimentos resulta dessa pequena amostragem, ou se os metassedimentos em que ocorreu anatexia pertenceriam a outra unidade litoestratigráfica.

Os pegmatitos estudados pertencem à família LCT e são essencialmente constituídos por plagioclase (albite), quartzo, petalite, feldspato potássico (ortoclase) e, em menores proporções, moscovite. Acessoriamente, encontram-se biotite, apatite, montebrasite, cassiterite e esfalerite. Do ponto de vista genético, os pegmatitos LCT aparecem tipicamente relacionados, por diferenciação extrema, com granitos peraluminosos, do tipo S, eles próprios já muito fracionados, instalados nas últimas etapas de orogenias.

Considerando as composições químicas, as amostras de pegmatitos estudadas apresentam uma variabilidade muito acentuada, pois, devido à grande granularidade dessas rochas, nenhuma delas será verdadeiramente representativa do líquido a partir do qual cristalizou. Assim, tentou-se verificar a sua possível afinidade com os granitos das áreas próximas por via da geologia isotópica, o que também se revelou complexo, devido às dificuldades analíticas resultantes das muito pequenas concentrações, nas amostras de pegmatitos, de Sr, Sm e Nd, o que causou erros analíticos superiores ao habitual. Em termos geocronológicos, obteve-se uma errócrona (MSWD = 5,3) cujos valores são de 300 ± 14 Ma, para a idade, e de $0,718 \pm 0,058$, para o valor inicial de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Visto que as amostras analisadas provêm daquilo que se supõe ser um único grande corpo pegmatítico atravessado pelas sondagens durante a prospeção para o Li, neste caso parece ainda mais plausível do que no dos granitos que o resultado obtido tenha um real significado cronológico. A ausência de uma verdadeira isócrona, cumprindo os limites estatísticos geralmente aceites, provavelmente dever-se-á mais às grandes dificuldades analíticas, já referidas, do que a hipotéticas causas geológicas. Quanto à geoquímica isotópica, devido à incerteza analítica superior à normal (e, no caso do sistema Rb-Sr, também às enormes razões Rb/Sr), os valores calculados das composições isotópicas iniciais das amostras individuais têm uma grande dispersão. Todavia, considerando a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial da errócrona (0,718) e a média dos valores de ϵNd calculados para 300 Ma (-8,4), obtém-se uma composição isotópica que se projeta no campo dos granitos das áreas vizinhas. Assim, os pegmatitos estudados parecem derivar de um magma parental com composição muito semelhante às daqueles granitos.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, A., Leterrier, J., Noronha, F., Bertrand, J. (1998). U-Pb zircon and monazite geochronology of the Hercynian two mica granite composite pluton of Cabeceiras de Basto (Northern Portugal). *Comptes Rendus de l' Académie des Sciences de Paris – Sciences de la Terre et des Planètes*, v. 326, p. 779-785.
- Arenas, R. Martínez Catalán, J. R. Sánchez Martínez, S. Díaz García, F. Abati, J. Fernández-Suárez, J. Andonaegui, P., Gómez-Barreiro, J., (2007). Paleozoic ophiolites in the Variscan suture of Galicia (northwest Spain): distribution, characteristics and meaning. In Hatcher, R. D.; Carlson, M. P.; McBride, J. H.; and Martinez Catalán, J. R., eds. *Four-D evolution of continental crust*. Geol. Soc. Am. Mem., forthcoming.
- Arndt, N.T., Fontboté, L., Hedenquist, E.W., Kesler, S.E., Thompson, J.F.H., Wood, D.G. (2017). *Geochemical Perspectives, Volume 6. Future Global Mineral Resources*.
- Belkasmí, M., Cuney, M., Pollard, P.J., Bastoul, A., (2000). Chemistry of the Ta-Nb-Sn-W oxide minerals from the Yichun rare metal granite (SE China): genetic implications and comparison with Moroccan and French Hercynian examples. *Mineral. Mag.* 64, 507–523.
- Braga, P. F. A. e França, S. C. A. (2011). Tecnologias para produção de carbonato e hidróxido de lítio a partir de espodumênio e amblygonita. In: *Valorização de pegmatitos litiníferos*. Eds. Luís M. P. Martins, Daniel P. S. De Oliveira, Rita Silva, Helena M. C. Viegas, Roberto C. Villas Bôas - Lisboa, Portugal: DGEG/LNEG/ADI/CYTED, p. 585-603.
- Braga, P. F. A., França, S. C. A. e Celino, E. (2013). Lítio – uma visão atualizada do mercado mundial. In: *Anais do XXV ENTMMME/VIII MSHMT, Goiânia*.
- Braga, P. F. A e Sampaio, J. A. (2008). Lítio. In: *Rochas e Minerais Industriais, Usos e Especificações*, ed: Luz, A.B. e Lins, F. A. F., 2ª edição, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, p. 585-603.
- Brögger, W.C., (1890). Die mineralien der syenitpegmatitgänge der Südnorwegischen augit und nephelinsyenite. *Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie* 16, 1–63 (and 213).
- Brooks, C., Hart, S. R., Wendt, I. (1972) – Realistic use of two-error regression treatments as applied to rubidium-strontium data: *Rev. Geophys. Space Phys.* 10, 551-577 pp.
- Cameron, E.N., Jahns, R.H., McNair, A.H., Page, L.R., (1949). Internal structure of granitic pegmatites. *Economic Geology Monograph* 2, 115.
- Carvalho, D. R., Bento dos Santos T., Solá, A. R. (2018). LusoChron – Base Nacional de Geocronologia. LNEG. Suportada FCT – Project UID/GEO/50019/2013 – Instituto Dom Luiz.

- Černý, P., (1991). Rare-element granite pegmatites. Part I: anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geosci. Can.* 18, 49–67.
- Černý, P., Ercit, T.S. (2005) The classification of granitic pegmatites revisited. *Canadian Mineralogist* 43, 2005–2026.
- Černý, P., Ferguson, R.B. (1972). The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. IV, Petalite and spodumene relations. *Canadian Mineralogist*, 11: 660-678.
- Černý, P., London, D. & Novak, M. (2012) – Granitic pegmatites as reflections of their sources. *Elements*, vol. 8, p. 289-294.
- Chappell, B.W., White, A.J.R., (2001). Two contrasting granite types: 25 years later. *Aust. J. Earth Sci.* 48, 489–499.
- Charoy B., Lothe F., Dusausoy Y., Noronha, F. (1992). The Crystal Chemistry of Spodumene in some Granitic Aplite-Pegmatite from Northern Portugal. *Canadian Mineralogist*, 30: 639-651.
- Charoy B., Noronha F., Lima A.M.C. (2001). Spodumene-Petalite-Eucryptite: mutual relationships and alteration style in pegmatite-aplite dykes from Northern Portugal. *The Canadian Mineralogist*, 39: 729-746.
- Chou, I.-M., Li, J., (2014). Studies of silicate melt inclusions in quartz and crystal-rich inclusions in spodumene from Jiajika granitic pegmatite rare-metal deposit in China. *Geol. Soc. Am. Abstracts Programs* 46, 696.
- Corretgé, L.G., Castro, A., García-Moreno, O., (2004). Granitoides de la Serie Mixta. In: Vera, J.A. (Ed.), *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, pp. 115–116.
- Corretgé, L.G., Ugidos, J.M., Martínez, F.J., (1977). Les séries granitiques varisques du secteur Centre-Occidental Espagnol. In: *La Chaîne Varisque d'Europe Moyenne et Occidentale*. Coll. Internat. C.N.R.S. Rennes, 243: 453-461.
- Croy, J., Abouimrane, A., & Zhang, Z. (2014). Next-generation lithium-ion batteries: The promise of near-term advancements. *MRS Bulletin*, 39(5), 407-415. doi:10.1557/mrs.2014.84
- Debon, F., Le Fort, P. (1983). A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. *Transactions Royal Society of Edinburgh Earth Sciences*, 73: 135-149.
- Debon, F., Le Fort, P. (1988). A cationic classification of common plutonic rocks and their magmatic associations: principles, method, applications. *Bulletin de Minéralogie*, 111: 493-510.
- DePaolo, D.J., Wasserburg, G.J. (1976). Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophysical Research Letters* 3: 249-252.
- Dias, G., Ferreira, N., Simões, P. Mendes, A. (2000). Field Trip 1, Syn- and late-tectonic plutonism Braga region. In: G. Dias, F. Noronha & N. Ferreira (Editors)- *Eurogranites 2000, Field Meeting, Guidebook*, p.27-65. Universidade do Minho, Escola de Ciências, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Instituto Geológico e Mineiro.

- Dipe Martins, P. (2020). Geologia estrutural do Parautóctone da região de Montalegre (N de Portugal). Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- Duc-Tin, Q. and Keppler, H. (2015) Monazite and xenotime solubility in granitic melts and the origin of the lanthanide tetrad effect. Contributions to Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 489–508.
- Evans, A. M. (1993). *Ore Geology and Industrial Minerals: An Introduction*. Blackwell Science, London, 3^o edition, 403 pp.
- Evensen, J.M. & London, D. (2002). Experimental mineral/melt partition coefficients for beryllium and the crustal Be cycle from migmatite to pegmatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 66, p. 2239-2265.
- Faure, G. (1986). *Principles of Isotope Geology*. John Wiley & Sons, New York, 2nd edition. 589 pp.
- Farias P., Gallastegui, G., Lodeiro, F. G., Marquinez, J., Parra, L. M. M., Catalán, J. R. M., Macia, J. G. P., Fernandez, L. R. R., (1987). Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central. In: IX Reunión sobre a Geologia do Oeste Peninsular, Porto, 1985. Mem. Mus. Labor. miner. geol. Fac. Ciênc. Univ. Porto, 1: 441-431.
- Ferreira, N., Iglésias, M., Noronha, F., Pereira, E., Ribeiro, A., Ribeiro, M.L. (1987). Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmico. In: Bea, F., Carnicero, A., Gonzalo, J.C., López Plaza, M., Rodríguez Alonso, M.D. (Eds.) – *Geología de los Granitóides y Rocas Asociadas del Macizo Hespérico*. Editorial Rueda, p. 37-51.
- Ferreira, N.; Castro, P.; Pereira, E. Dias, G. & Miranda, A. (2000) - Syn-Tectonic plutonism and Variscan anatexis of a Cadomian crust. In G. Dias; F. Noronha & N. Ferreira (eds.): *Variscan Plutonism in the Central Iberian Zone, Northern Portugal, Eurogranites'2000 Guide Book*, 155-172.
- Godshall, N., A. (1980). Electrochemical and thermodynamic investigation of ternary lithium-transition metal-oxygen cathode materials. Dissertação Universidade de Stanford.
- Gomes, M.E.P. (1996) – “Mineralogia, petrologia e geoquímica das rochas granitóides da área de Rebordelo-Bouça-Torre de D. Chama - Agrochão e as mineralizações associadas”. Tese de Doutoramento em Geologia (não publicada). Univ. Trás-os-Montes e Alto Douro, 323 pp.
- Gören, A., Costa, C. M., Silva, M. M., Lancers-Méndez, S. (2015). State of the art and open questions on cathode preparation based on carbon coated lithium iron phosphate.
- Harben, P. W. e Kyzvart, M. (1996). Lithium Minerals. In: *Industrial Minerals – A Global Geology*, Industrial Mineral Information, Metal Bulletin PLC, London, p. 223-231.
- Haskin, L.A. & Haskin, M.A. (1966). Rare earths in European shales: a redetermination. *Science*, 154, 57-509.
- Herron, M.M. (1988). Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *J. Sed. Petrol.* 58, 820-829.

- Iglésias, M., Ribeiro, M.L. & Ribeiro, A. (1983) - La interpretación aloctonista de la estructura del noroeste peninsular. In: Comba, J.A. (Coord.) - Libro Jubilar de J.M. Rios. Tomo I. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, p. 459-467.
- Instituto Nacional de Estadística (INE)
- Jahns, R.H., (1955). The study of pegmatites. *Econ. Geol.*, 1025– 1130. (50th Anniversary Volume).
- Jahns, R.H., (1982). Internal evolution of pegmatite bodies. In: Cerný, P. (Ed.), *Granitic Pegmatites in Science and Industry*. Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, vol. 8, pp. 293– 327.
- Jahns, R.H., Tuttle, O.F., (1963). Layered pegmatite–aplite intrusives. *Spec. Pap.-Miner. Soc. Am.* 1, 78–92.
- Jahns, R.H., Burnham, C.W., (1969). Experimental studies of pegmatite genesis: I. A model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites. *Econ. Geol.* 64, 843– 864.
- Julivert, M., Fonteboté, J., Ribeiro, A., Conde, L. N. (1972) – Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares a escala 1:1000000.
- Kesler, S.E., Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Everson, M.P., (2012). Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geol. Rev.* 48, 55–69.
- Klein, C. & Hurlbut, C.S. (1998) -*Manual of Mineralogy* (After J.D. Dana). John Wiley and Sons.
- Kontak DJ, Creaser R, Heaman L, Archibald DA (2005) U-Pb tantalite, Re-Os molybdenite, and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ muscovite dating of the Brazil Lake pegmatite, Nova Scotia: A possible shear-zone related origin for a LCT-type pegmatite. *Atlantic Geology* 41: 17-30
- La Roche, H., Leterrier, J., Grandclaude, P., Marchal, M. (1980). A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagram and major element analysis. Its relationships with current nomenclature. *Chemical Geology* 29: 183-210.
- La Roche, H. (1968). Comportement géochimique différentiel de Na, K et Al dans les formations volcaniques et sédimentaires: un guide pour l'étude des formations métamorphiques et plutoniques. *Comptes Rendues de l'Académie des Sciences, Paris*, 267-D: 39-42.
- Lima, A., (2000). Estrutura, mineralogia e génese dos filões aplito-pegmatíticos com espodumena na região do Barroso-Alvão (Norte de Portugal). Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- London D. & Burt, D.M. (1982a). Alteration of spodumene, montebrasite and lithiophilite in pegmatites of the White Picacho District, Arizona. *American Mineralogist* 67, 97-113.
- London D. & Burt, D.M. (1982b). Lithium-aluminosilicate occurrences in pegmatites, and the lithium-aluminosilicate phase diagram. *American Mineralogist* 67, 483-493.

- London, D., (2004). Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future. *Lithos* 80, 281–303.
- London, D. (2008). Pegmatites. *The Canadian Mineralogist*. Special publication 10. 347 pp.
- London, D., Kontak, D.J., (2012). Elements-An internacional magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology. Volume 8-Granitic Pegmatites-Pág-257-261
- London, D., Morgan, G.B. & Acosta-Vigil, A. (2012) - Experimental simulations of anatexis and assimilation involving metapelite and granitic melt. *Lithos*, vol. 153, p. 292–307.
- London, D. (2018). Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geology Reviews*, 101(January), 349–383.
- Lotze, F., (1945). Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta, *Geotektonische Forschungen*, 6: 78-92. Traduzida para o castelhano por J.M. Ríos, 1950. Observaciones respect a la division de los variscides de la Meseta Ibérica, *Publicaciones Extranjeras sobre la Geología de España*, 5: 149-166.
- Ludwig, K.R. (2008). User's manual for Isoplot 4.15. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Special Publication, No. 4. Berkeley Geochronologic Center, Berkeley, USA.
- Luz, A. B. Lins, F. A. F., Piquet, B., Costa, M. J. e Coelho, J. M. (2003). Pegmatitos do Nordeste: diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado. *Série Rochas e Minerais Industriais*, no 9, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 97.
- Maneta, V., Baker, D.R., Minarik, W., (2015). Evidence for lithium-aluminosilicate supersaturation of pegmatite-forming melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 170.
- Marques, F. (1994) - Estudo Tectónico das Rochas Infracrustais do Manto de Soco do SW do Maciço de Bragança. Tese de Doutoramento. Departamento de Geologia da FCUL, Lisboa. 196 pp.
- Marques, F., Ribeiro, A. & Munhá, J.M. (1996) - Geodynamic evolution of the Continental Allochthonous Terrane (CAT) of the Bragança Nappe Complex, NE Portugal. *Tectonics*, v. 15, p. 747-762.
- Martin, G., Rentsch, L., Höck, M., & Bertau, M. (2017). Lithium market research – global supply, future demand and price development. *Energy Storage Materials*, 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.11.004>
- Martin, R.F., De Vito, C., (2005). The patterns of enrichment in felsic pegmatites ultimately depend on tectonic setting. *Can. Mineral.* 43, 2027–2048.
- Martins, T. (2009)-Multidisciplinary study of pegmatites and associated Li and Sn-Nb-Ta mineralisation from the Barroso-Alvão region). Tese de doutoramento. Universidade do Porto. 196p.
- McCauley, A., Bradley, D.C., (2014). The global age distribution of granitic pegmatites. *Can. Mineral.* 52, 183–190.

- McDonough W.F., Sun S. (1989) -Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes”, In: Sauders A.D., Norry M.J., (eds) Magmatism in the Ocean Basins, Geological Society Special Publications 42:313-345.
- McIntyre, G. A., Brooks, C., Compston, W., Turek, A. (1966) – The statistical assessment of Rb-Sr isochrones. *J.Geophys. Res*, 71(22), 5459-5468 pp.
- Mendes, A.C. (2001). Geocronologia e Petrogênese do Maciço Granítico Pós-Tectónico de Peneda-Gerês (ZCI), Norte de Portugal. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho. 275 pp.
- Munhá, J. & Ribeiro, A. (1986) - Metamorphic evolution of kyanite-eclogites and related high-grade rocks of the Bragança Massif (Trás-os-Montes, NE Portugal). *Maleo*, v. 2, nº 13, p. 31
- Nédélec, A & Bouchez, J.-L. (2011) – *Pétrologie des Granites*. Vuibert, Paris, 306 pp.
- Noronha, F., Ramos, J.M.F., Rebelo, J.A., Ribeiro, A., Ribeiro, L. (1981)- Essai de corrélation des phases de déformation hercyniennes dans le nord-ouest Péninsulaire
- Noronha F., Ribeiro, M.A., Almeida, A., Dória, A., Guedes, A., Lima, A., Martins, H.C., Sant’Ovaia, H., Nogueira, P., Martins, T., Ramos, R. & Vieira, R. (2013) - Jazigos filonianos hidrotermais e aplito-pegmatíticos especialmente associados a granitos (norte de Portugal). In: R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, J.C. Kullberg (Eds.), *Geologia de Portugal*, Escolar Editora, 1: 403-438.
- Noronha, F., Ferreira, N. & Sá, C.M. (2006). Rochas granitoides: caracterização petrológica e geoquímica. In: Pereira, E. (Coord.) – *Notícia Explicativa da Carta Geológica de Portugal na Escala 1:200000*. INETI, Lisboa, p. 49-68.
- Noronha, F. (1987). Nota sobre a ocorrência de filões com espodumena na folha de Dornelas. Relatório interno dos Serviços Geológicos de Portugal (não publicado).
- Noronha, F. & Ribeiro, M.L. (1983). *Notícia Explicativa da Folha 6-A (Montalegre) da Carta Geológica de Portugal na Escala de 1/50000*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa. 30 pp.
- Pan, Y., Breaks, F.W., (1997). Rare-earth elements in fluorapatite, separation Lake area, Ontario; evidence for S-type granite-rare-element pegmatite linkage. *Can.Mineral.* 35, 659–671.
- Pearce, J.A., Harris, N.B.W e Tindle, A.G. (1984). Trace Element Discrimination Diagrams for the Tectonic Interpretation of Granitic Rocks. Department of Earth Sciences, The Open University, Milton Keynes, MK76AA, Bucks, England, UK, pp. 1-28.
- Pereira MF, Castro A, Fernández C (2015) The inception of a Paleotethyan magmatic arc in Iberia. *Geoscience Frontiers* 6:297–306.
- Pereira, E. & Ribeiro, A. (2006) – Unidades alóctones. In: Pereira, E. (Coord.) – *Notícia Explicativa da Folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1:200000*. INETI, Lisboa, p. 33-42.
- Pérez-Estaún, A., Bea, F., Bastida, F., Marcos, A., Martínez-Catalán, J. R., Martínez Poyatos, D., Arenas, R., Díaz García, F., Azor, A., Simancas, J. F., González Lodeiro,

- F. (2004). Macizo Ibérico. In: Vera, J.A. (Ed.) Geología de España. Sociedad Geológica de España; Instituto Geológico y Minero de España, 21-230.
- Pohl, W.L. (2011) – Economic Geology. Wiley-Blackwell, Chichester, 663 pp. Tradução da edição alemã de 2005.
- Ramos, R. (2012). Condicionamentos tectono-estratigráficos e litogeoquímicos da evolução metamórfica varisca, nas unidades parautoctones (Trás-os-Montes Ocidental). Universidade do Porto, 2012. Tese de doutoramento.
- Relatório do Grupo de Trabalho "Lítio" (2017). Criado por Despacho n.º 15040/2016 de S.E. o Secretário de Estado da Energia publicado no DR, 2.ª série, de 13 de dezembro de 2016. 171 pp.
- Resolução do Conselho de Ministros n.º 11/2018. Diário da República, 1.ª série - N.º 22 - 31 de janeiro de 2018: 746-747.
- Ribeiro, A. (1974) - Contribution à l'étude tectonique de Trás-os-Montes Oriental. Serviços Geológicos de Portugal (Mem 24, 168p.)
- Ribeiro, A., Pereira, E., Dias, R. (1990). Structure in the Northwest of the Iberian Peninsula. In: R.D. Dallmeyer, E. Martínez García (Eds.), Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Springer-Verlag, Berlin, 220-236.
- Ribeiro, S. (2004). Estudo geoquímico do maciço do Carrascal (Portalegre) e desenvolvimento de metodologias analíticas no LGI-UA. Tese de Mestrado. Aveiro, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 155 pp.
- Ribeiro, M.A., Martins, H.C., Almeida, A., Noronha, F. (2000). Notícia Explicativa da Folha 6-C (Cabeceiras de Basto) da Carta Geológica de Portugal na Escala de 1/50000. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa. 48 pp.
- Ribeiro, M.L. – Variscan metamorphism - The Schistose Domain of the Galicia-Trás-Os-Montes Zone. In: Quesada, C. & Oliveira, J.T. (Eds) - The Geology of Iberia: a Geodynamic Approach, v. 2, Regional Geology Reviews Series, Springer, Heidelberg, p. 455-457.
- Ribeiro, A., Pereira, E. & Rodrigues, J. (2006). Tectónica in: Pereira, E. (Coord.) – Notícia Explicativa da Folha 2 da Carta Geológica de Portugal na Escala 1:200000. INETI, Lisboa, p. 69-76.
- Roda-Robles, E., Villaseca, C., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Vieira, R., Lima, A., Garate-Olave, I. (2018). Petrogenetic relationships between Variscan granitoids and li-(F-P)-rich aplite-pegmatites in the Central Iberian Zone: Geological and geochemical constraints and implications for the other regions from the European Variscides. Ore Geology Reviews, 95: 408-430.
- Robb, L. (2005). Introduction to Ore-Forming Processes. Blackwell Publishing, Malden, 373 pp.
- Rodrigues, J., Pereira, E., Ribeiro, A., (2013). Complexo de Mantos Parautoctones do NE de Portugal: Estrutura interna e Tectonoestratigrafia. In: Geologia de Portugal (R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha & J. Kullberg Eds.). Escolar Editora, pp.275-332.

- Rollinson, H. R. (1995) – Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Essex: Longman (Longman geochemistry series), 352 pp.
- Roskill (2002). The Economics of Lithium. 10th ed. London: Roskill information services Ltd, 255p
- Santos, J.F. (1998) - Geoquímica de Litologias Básicas e Ultrabásicas da Unidade Alóctone Superior do Maciço de Bragança. Tese de Doutoramento, Univ. Aveiro. 402 pp.
- Silva, A.J.F.; Santos, J.F.; Gonçalo, L. (2018). Petrography and Geochemistry of Sepeda Li-rich aplite-pegmatite dyke swarm (Montalegre, N Portugal). 28th Goldschmidt Conference, Boston, Massachusetts, EUA.
- Simancas, J.F. (2019). Variscan Cycle. Quesada, C., Oliveira, J. (eds)- The Geology of Iberia: A Geodynamic Approach Regional Geology Reviews. Springer, Cham, Vol. 2, The Variscan Cycle, Cap. 1, pp 1-25.
- Simões, P., Leterrier, J., Dias, G. & Bertrand M. (1997). Geocronologia U-Pb em zircões e monazites de granitóides hercínicos associados ao cisalhamento Vigo-Régua (Norte de Portugal). Actas da X Semana de Geoquímica/ IV Congresso de GPLP, 143-146.
- Shand, S.J. (1943). The Eruptive Rocks. John Wiley, New York, 2nd Ed. 444 pp.
- Shaw, R.A., Goodenough, K.M., Roberts, N.M.W., Horstwood, M.S.A., Chenery, S.R., Gunn, A.G., (2016). - Petrogenesis of rare-metal pegmatites in high-grade metamorphic terranes: A case study from the Lewisian Gneiss Complex of north-west Scotland.
- Steiger, R.H. & Jager, E. (1977). Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. Earth and Planetary Science Letters, vol. 36, p. 359–362.
- Stewart, D.B., (1978). Petrogenesis of lithium-rich pegmatites. Am. Mineral. 63, 970–980.
- Stilling, A., Černý, P., Vanstone, P.J., (2006). The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XVI. Zonal and bulk compositions and their petrogenetic significance. Can. Mineral. 44, 599–623.
- Swanson, S.E. (2013). Mineralogy of Spodumene pegmatites and related rocks in the Tin-Spodumene belt of North Carolina and South Carolina, USA. The Canadian Mineralogist. 50. 1589-1608.
- Sweetapple, M.T., Collins, P.L.F., (2002). Genetic framework for the classification and Distribution of Archean rare metal pegmatites in the North Pilbara Craton, Western Australia. Econ. Geol. 97, 873–895.
- Tindle, A.G., Breaks, F.W., (2000). Columbite-tantalite mineral chemistry from rareelement granitic pegmatites: separation Lake area, N.W. Ontario, Canada. Mineral. Petrol. 70, 165–198.
- Thomas, R., Webster, J.D. & Heinrich, W. (2000). Melt inclusions in pegmatite quartz: complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids at low pressure. Contributions to Mineralogy and Petrology, vol. 139, p. 394-401.

- Thomas, R., Webster, J.D. Rhede, D., Seifert, S., Rickers, K., Forster, H.J., Heinrich, W., & Davidson, P. (2006). The transition from peraluminous to peralkaline granitic melts: evidence from melt inclusions and accessory minerals. *Lithos*, vol. 91, p. 137-149.
- Tkachev, A.V. (2011) – Evolution of metallogeny of granitic pegmatites associated with orogens throughout geological time. Geological Society of London Special Publication, vol. 350, p. 7-23.
- Tomascak PB, Krogstad EJ, Walker RJ (1998) Sm-Nd isotope systematics and the derivation of granitic pegmatites in southwestern Maine. *Canadian Mineralogist* 36: 327-337.
- Ugidos, J.M., Valladares, M.I., Barba, P. & Ellam, R.M. (2003) - The Upper Neoproterozoic–Lower Cambrian of the Central Iberian Zone, Spain: Chemical and isotopic (Sm-Nd) evidence that the sedimentary succession records an inverted stratigraphy of its source. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 14, pp. 2615–2629.
- Villa, I.M., De Bièvre, P., Holden, N.E., Renne, P.R., (2015). IUPAC-IUGS recommendation on the half-life of ⁸⁷Rb. *Geochim. Cosmochim. Acta* 164, 382-385.
- Villaseca, C., Pérez-Soba, C., Merino, E., Orejana, D., López-García, J.A., Billstrom, K., (2008). Contrasting crustal sources for peraluminous granites of the segmented Montes de Toledo Batholith (Iberian Variscan Belt). *J. Geosci.* 53 (3–4), 263–280.
- Walawender, M.J., (2003). Garnet-bearing granitoids and pegmatite dikes in the Indian Hill–Tule Mountain roof pendant: Implications for the origin of gem-bearing pegmatites in southern California. *Geology of the Elsinore Fault Zone, San Diego region*. Edited by ML Murbach and MWHart. San Diego Association of Geologists and South Coast Geological Society Annual Field Guide, 27–38.
- Whitney, D.L., Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, Volume 95, págs. 185–187.
- Whittingham, M. S. (2004) -Lithium Batteries and Cathode Materials- American Chemical Society.
- Worden R.H., Walker D.L., Parsons I., Brown W.L. (1990). Development of porosity, diffusion channels and deuteric coarsening in perthitic alkali feldspars. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 140, 507-515.

tabelaperiodica.org

energypost.eu

GERM Partition Coefficient (Kd) Database -<https://earthref.org/KDD/>

ANEXO A

Tabela 1 Localização dos pontos de campo estudados (Sistema de Referência: WGS 84 – Zona 29N)

Ponto	X	Y	Ponto	X	Y	Ponto	X	Y
MIP 1	605865	4621620	MIP 46	605593	4621770	MIP 93	606512	4625490
MIP 2	605939	4621560	MIP 47	605236	4620710	MIP 94	606422	4625390
MIP 3	605862	4621770	MIP 48	605279	4620730	MIP 95	609481	4624520
MIP 4	605818	4621860	MIP 49	605311	4621170	MIP 96	604094	4621470
MIP 5	605817	4621910	MIP 50	605292	4621280	MIP 97	603610	4621440
MIP 6	605830	4621990	MIP 51	605396	4621350	MIP 98	603349	4621660
MIP 7	605747	4622310	MIP 52	605420	4621370	MIP 99	607846	4624350
MIP 8	605655	4622290	MIP 53	605798	4621580	MIP 100	607257	4625020
MIP 9	605603	4622280	MIP 54	609336	4624250	MIP 101	605907	4624940
MIP 10	605495	4622320	MIP 55	610932	4624560	MIP 102	606039	4624570
MIP 11	605323	4622300	MIP 56	610134	4624220	MIP 103	607031	4625660
MIP 12	605730	4622240	MIP 57	610140	4625340	MIP 104	606411	4626540
MIP 13	605064	4622610	MIP 58	609660	4626320	MIP 105	606294	4620260
MIP 14	605290	4621220	MIP 59	607110	4623940	MIP 106	608859	4620920
MIP 15	605383	4621410	MIP 60	607355	4623530	MIP 107	608955	4620320
MIP 16	605336	4621400	MIP 61	607424	4623600	MIP 108	608856	4621170
MIP 17	606543	4619570	MIP 62	607183	4622680	MIP 109	609043	4624440
MIP 18	606001	4619950	MIP 63	607142	4622300	MIP 110	609071	4624730
MIP 19	605730	4620190	MIP 64	606861	4622110	MIP 111	607530	4628030
MIP 20	605816	4620420	MIP 65	606450	4622580	MIP 112	607192	4627780
MIP 21	605598	4620660	MIP 66	605573	4622680	MIP 113	606740	4627560
MIP 22	605291	4620860	MIP 67*	606292	4622160	MIP 114	607704	4624500
MIP 23	605308	4620550	MIP 68*	606167	4622400	MIP 115	608655	4627710
MIP 24	605334	4620580	MIP 69	605778	4622810	MIP 116	607667	4627150
MIP 25	604316	4621900	MIP 70	606787	4623900	MIP 117	607809	4625590
MIP 26	604373	4621840	MIP 71	608331	4623510	MIP 118	608863	4627040
MIP 27	604311	4621600	MIP 72	608276	4623470	MIP 119	609514	4622290
MIP 28	604212	4621550	MIP 73	605612	4621430	MIP 120	609324	4622550
MIP 29	605364	4622070	MIP 74	605614	4621370	MIP 121	609668	4623070
MIP 30	606050	4620740	MIP 75	605629	4621360	MIP 122	606412	4619920
MIP 31	606023	4620760	MIP 76	605613	4621310	MIP 123	606632	4619420
MIP 32	606350	4620720	MIP 79	605541	4621310	MIP 124	604877	4622640
MIP 33	606482	4620710	MIP 80	605447	4621240	MIP 125	606285	4618640
MIP 34	606553	4620790	MIP 81	605392	4621290	MIP 126	607377	4619730
MIP 35	606476	4620950	MIP 82	605637	4621610	MIP 127	607844	4620170
MIP 36	606379	4621080	MIP 83	605697	4621690	MIP 128	605460	4620860
MIP 37	606791	4620220	MIP 84	605434	4621130	MIP 130	606447	4626560
MIP 38	606789	4620150	MIP 85	608425	4623580	MIP 131	608613	4628460
MIP 39	607093	4620010	MIP 86	612311	4625380	MIP 132	607734	4628350

MIP 40	607231	4619940	MIP 87	605860	4620790	MIP 133	604273	4625980
MIP 41	607284	4620230	MIP 88	605833	4620750	MIP 134	606548	4625230
MIP 42	607127	4620620	MIP 89	606016	4620850	MIP 135	601767	4633700
MIP 43	606997	4621030	MIP 90	606256	4621510	MIP 136	601919	4634270
MIP 44	606297	4621610	MIP 91	606419	4621370	MIP 137	602887	4637880
MIP 45	605599	4621810	MIP 92	606107	4623710	MIP 138	607041	4626790

Ponto	X	Y	Ponto	X	Y	Ponto	X	Y
CPD 1	609247	4630408	CPD 6	609911	4629571	CPD 11	610351	4628901
CPD 2	609770	4630210	CPD 7	609979	4629464	CPD 12	610320	4629045
CPD 3	609770	4629968	CPD 8	610051	4629326	CPD 13	610241	4629304
CPD 4	609644	4629879	CPD 9	610074	4629252	CPD 14	610183	4629398
CPD 5	609795	4629716	CPD 10	610157	4629122	CPD 15	610139	4629449

Tabela 2 Proveniência da amostragem das litologias em estudo

Amostra	Litologia	Proveniência	Profundidade (m)
MF1	Granito	Trabalho de campo	na
MF2	Granito	Trabalho de campo	na
MF3	Granito	Trabalho de campo	na
MF4	Granito	Trabalho de campo	na
MF5	Granito	Trabalho de campo	na
AS15	Metassedimento	Sondagem DD	-
AS16	Metassedimento	Sondagem DD	-
AS17	Metassedimento	Sondagem DD	-
RP84	Metassedimento	Sondagem DD	98,10 – 98,50
RP52	Pegmatito	Sondagem DD – furo 2	75,70 – 76,30
RP57	Pegmatito	Sondagem DD – furo 2	82,10 - 82,70
RP58	Pegmatito	Sondagem DD – furo 2	84,60 – 85,20
RP71	Pegmatito	Sondagem DD – furo 3	116,20 – 116,40
RP74	Pegmatito	Sondagem DD – furo 3	119,10 – 119,70
RP76	Pegmatito	Sondagem DD – furo 3	122,90 – 123,70
MIP105	Pegmatito	Trabalho de campo	na
RP89	Pegmatito	Sondagem DD -furo 5	168,20 – 168,90
RP98	Pegmatito	Sondagem DD -furo 5	193,40 – 193,70
RP101	Pegmatito	Sondagem DD -furo 5	197,90 – 198,50
RP104	Pegmatito	Sondagem DD -furo 5	204,30 – 204,60
RP108	Pegmatito	Sondagem DD -furo 5	212,40 – 212,80
RP113	Pegmatito	Sondagem DD -furo 5	219,80 – 220,00
RP117	Pegmatito	Sondagem DD -furo 5	229,00 – 229,50
RP119	Pegmatito	Sondagem DD -furo 5	233,40 – 233,70
RP124	Pegmatito	Sondagem DD -furo 5	244,50 – 245,00

*Sondagem DD – Sondagem *Diamond Drilling*
na – não aplicável

Tabela 3 Diferentes métodos analíticos utilizados na análise geoquímica

Amostra	Litologia	Métodos analíticos	
		ICP (Elementos maiores e menores)	FRX (Elementos maiores)
MF1	Granito	X	-
MF2	Granito	X	-
MF3	Granito	X	-
MF4	Granito	X	-
MF5	Granito	X	-
AS15	Metassedimento	X	-
AS16	Metassedimento	X	-
AS17	Metassedimento	X	-
RP84	Metassedimento	-	X
RP52	Pegmatito	X	-
RP57	Pegmatito	X	-
RP58	Pegmatito	X	-
RP71	Pegmatito	X	-
RP74	Pegmatito	X	-
RP76	Pegmatito	X	-
MIP105	Pegmatito	X	-
RP89	Pegmatito	-	X
RP98	Pegmatito	-	X
RP101	Pegmatito	-	X
RP104	Pegmatito	-	X
RP108	Pegmatito	-	X
RP113	Pegmatito	-	X
RP117	Pegmatito	-	X
RP119	Pegmatito	-	X
RP124	Pegmatito	-	X

X – Representa a metodologia executada na análise da respetiva amostra