

Margarida Lemos Barbosa

CARATERIZAÇÃO MINERALÓGICA E GEOQUÍMICA DA MINERALIZAÇÃO FERRO-MANGANESÍFERA DA SERRA DA MINA (CERCAL FAIXA PIRITOSA IBÉRICA)



Margarida Lemos Barbosa

CARATERIZAÇÃO MINERALÓGICA E GEOQUÍMICA DA MINERALIZAÇÃO FERRO-MANGANESÍFERA DA SERRA DA MINA (CERCAL, FAIXA PIRITOSA IBÉRICA)

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Geomateriais e Recursos Geológicos, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Iuliu Bobos Radu, Professor Associado com Agregação do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e da Professora Doutora Maria do Rosário Mascarenhas de Almeida Azevedo, Professora Doutora Associada do Departamento de Geociências da Universidade da Universidade do Porto e Canada da Departamento de Geociências da Universidade de Ciências da Universidade do Rosário Mascarenhas de Almeida Azevedo, Professora Doutora Associada do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

\mathbf{a}		r .
U	u	
-	-	

presidente	Prof. Doutor José Francisco Santos professor associado da Universidade de Aveiro
arguente	Prof. ^a Doutora Maria Manuela da Vinha Guerreiro da Silva professora associada da Universidade de Coimbra
co-orientador	Prof. Doutor Iuliu Bobos professor associado da Universidade do Porto

agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma me ajudaram e contribuíram para a conclusão desta etapa.

Um agradecimento ao Professor Iuliu Bobos pela proposta do tema e pelo apoio prestado ao longo das fases da dissertação, e à Professora Maria do Rosário Azevedo por todos os conhecimentos transmitidos desde os meus tempos de estudante de licenciatura. Também não posso deixar de agradecer à Sara Ribeiro do Laboratório de Geologia Isotópica da UA e à Cristina Sequeira do Departamento de Geociências pela disponibilidade e apoio prestados, e a todos os restantes membros do Departamento de Geociências, que sempre se mostraram disponíveis e com boa disposição.

Um agradecimento especial aos meus amigos Fafenses, particularmente o Bruno, a Francisca, a Inês e a Dori, que apesar da minha ausência nos últimos seis anos, permanecem. Igualmente aos amigos que Aveiro me trouxe, a Rosinha, o Júlio, a Letícia, a Nucha e o Portela.

Por fim, ao meu pequeno grande seio familiar, que são tudo para mim, ao meu pai José, ao meu irmão Alexandre, à minha mãe Céu, à minha avó Jesus e à minha tia Susana, por todo o apoio e amor incondicional, o meu sincero obrigada.

Depósitos Fe-Mn, óxidos de Mn, geoquímica, elementos de terras raras, Faixa palavras-chave Piritosa Ibérica. resumo O presente trabalho teve como principal objetivo a caraterização mineralógica e geoquímica da mineralização ferro-manganesífera (Fe-Mn) da Serra da Mina, da região do Cercal situada no Litoral Alentejano. A sua interpretação metalogenética também foi considerada. Os depósitos filoneanos Fe-Mn da Serra da Mina inserem-se no Complexo Vulcano-Sedimentar da Faixa Piritosa Ibérica. Através das análises petrográficas e mineralógicas verificou-se que a mineralização é representada essencialmente por pirolusite, hematite, goethite e limonite, ocorrendo intimamente associada a sílica. Os óxidos Fe-Mn são caraterizados por texturas colofórmicas, indicando que o Mn e o Fe precipitaram diretamente de soluções coloidais. A partir das análises químicas verificaram-se teores máximos de 14% de MnO. As amostras do filão de Serra da Mina apresentam um espetro alargado de razões Mn/Fe (0.002 - 0.75), o que parece ser uma característica típica de depósitos de origem hidrotermal. Os elevados valores de SiO2 observados em muitas das amostras estudadas, a par com as suas baixas concentrações em Al2O3 (SiO2 = 2.03-93.47%; Al2O3 = 0.14 - 3.03%), sugerem que a sílica, tal como o Fe e Mn, foi transportada essencialmente por soluções hidrotermais, vindo a precipitar como quartzo Os reduzidos teores de Ni e Co, as baixas razões Co/Zn e a presença de concentrações relativamente altas de Ba, Zn, Pb e As constituem uma evidência de uma contribuição hidrotermal do jazigo filoneano de Serra da Mina. As fracas concentrações em TR nas amostras estudadas (Σ TR = 17 - 387 ppm), bem como o seu enriquecimento em TRL relativamente às TRP apoiam a hipótese do filão de Serra da Mina corresponder a um depósito hidrotermal. A presença de anomalias negativas de Eu nas amostras de minério de Serra da Mina (EuN/EuN* = 0.57 - 0.80) revela que a sua formação envolveu fluidos hidrotermais de baixa temperatura e elevada fugacidade de oxigénio que, devido às suas baixas temperaturas, não tiveram capacidade de interagir eficientemente com as rochas encaixantes. A ocorrência de anomalias positivas de Ce possivelmente está relacionada com processos de enriquecimento supergénico. A integração dos dados permitiu admitir que a génese do filão esteja

A integração dos dados permitiu admitir que a genese do filão esteja relacionada com fluidos originados por águas meteóricas e/ou magmáticas que circularam através das rochas vulcânicas félsicas do Complexo Vulcano Sedimentar (CVS) da faixa Cercal-Odemira, dissolvendo o Mn e Fe e acabando por depositar os oxi-hidróxidos de Fe e Mn ao longo de uma zona de falha tardivarisca..

keywords	Fe-Mn deposits, Mn oxides, geochemistry, rare earth elements, Iberian Pyrite Belt
abstract	The present work had as main objective the mineralogical and geochemical caracterization of the Fe-Mn mineralization from Serra da Mina, in Cercal region on the coast land of Alentejo. It's metalogenesis was also considerated.
	The filonian Fe-Mn deposits of Serra da Mina insert themselves in the Sediment- Vulcanic Complex in the Iberian Pyrite Belt.
	The petrographic and mineralogic analysis showed that mineralizations are essentially represented by pyrolusite, hematite, goethite and limonite, which occur closidly associated with silica. Fe-Mn oxides are characterized by coloforme textures, indicating direct precipitation of Fe and Mn from colloidal solutions. Chemical analysis shows maximum contents of 14% to MnO. The samples from the Serra da Mina vein show a broad spectrum of Mn/Fe ratios ($0.002 - 0.75$), which seems to be a typical feature of deposits of hydrothermal origin. The high SiO ₂ values observed in many of the samples studied, together with their low concentrations in Al ₂ O ₃ (SiO ₂ = 2.03-93.47%; Al ₂ O ₃ = 0.14 – 3.03%), suggest that silica, like Fe and Mn, was transported essentially by hydrothermal solutions, precipitating as quartz. The reduced Ni and Co contents, the low Co/Zn ratios and the presence of relatively high concentrations of Ba, Zn, Pb and As constitute evidence of a hydrothermal contribution from the deposit from Serra da Mina. The low concentrations of TR in the samples studied (Σ TR = 17 - 387 ppm), as well as their enrichment in TRL compared to TRP, support the hypothesis that the Serra da Mina vein corresponds to a hydrothermal deposit. The presence of negative Eu anomalies in the Serra da Mina ore samples (EuN/EuN* = 0.57 – 0.80) reveals that their formation involved low temperature hydrothermal fluids and high oxygen fugacity which, due to their low temperatures, did not were able to interact efficiently with the host rocks. The occurrence of positive Ce anomalies is possibly related to supergenic enrichment processes.
	The integration of the data allowed to admit that the genesis of the vein is related to fluids originated by meteoric and/or magmatic waters that circulated through the felsic volcanic rocks of the Sedimentary Vulcan Complex (CVS) of the Cercal-Odemira belt, dissolving the Mn and Fe and ending by depositing Fe and Mn oxyhydroxides along a late-Variscan fault zone.

ÍNDICE

Capítulo I: Enquadramento Geral da Temática	Pág. 1
I.1. Introdução	Pág. 1
I.2. Âmbito e Objetivos	Pág. 2
I.3. Estrutura do Trabalho	Pág. 2
Capítulo II: Tipos de Depósitos de Manganês	Pág. 5
II.1. Breve Introdução	Pág. 5
II.2. Caraterização Geoquímica do Manganês	Pág. 5
II.2.1. Óxidos e Hidróxidos de Manganês	Pág. 8
II.2.2. Silicatos de Manganês	Pág. 11
II.2.3. Carbonatos de Manganês	Pág. 11
II.3. Tipos de Depósitos de Manganês	Pág. 12
II.3.1. Depósitos Sedimentares Marinhos Antigos	Pág. 14
II.4.2. Depósitos Sedimentares Marinhos Modernos	Pág. 18
II.4.3. Depósitos de Enriquecimento Supergénico	Pág. 20
II.4.4. Depósitos Hidrotermais	Pág. 21
II.4.5. Depósitos de Origem Metamórfica	Pág. 24
Capítulo III: Enquadramento Geológico	Pág. 27
III.1. Enquadramento geológico regional	Pág. 27
III.1.1. Subdivisão em domínios	Pág. 28
III.1.2. Estratigrafia	Pág. 29
III.1.3. Deformação e evolução geodinâmica	Pág. 33
III.1.4. Metamorfismo	Pág. 35
III.1.5. Magmatismo	Pág. 36
III.1.6. Mineralizações	Pág. 36
III.2. Enquadramento geológico local	Pág. 40
III.2.1. Geologia da Faixa Cercal-Odemira	Pág. 40
III.2.2. Mineralizações ferro-manganíferas da Faixa Cercal-Odemira	Pág. 42
III.2.3. Geologia da região de Aljustrel	Pág. 45
III.2.4. Mineralizações de sulfuretos e "gossans" da região de Aljustrel	Pág. 47
Capítulo IV: Trabalho de Campo	Pág. 49
IV.1. Jazigo de Serra da Mina (Cercal)	Pág.49

IV.2. Chapéu de ferro de Algares (Aljustrel)	Pág. 51
Capítulo V: Materiais e Métodos	Pág. 55
V.1. Amostragem	Pág. 55
V.2. Preparação Física das Amostras	Pág. 55
V.3. Técnicas Analíticas	Pág. 58
V.3.1. Microscopia Ótica de Luz Polarizada Refletida	Pág. 58
V.3.2. Difração de Raios-X	Pág. 59
V.3.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espetroscopia de Dispersão de	Pág. 60
Energia	
V.3.4. Espetrometria por Plasma Acoplado Indutivamente	Pág. 63
Capítulo VI: Apresentação dos Resultados	Pág. 67
VI.1. Análise Macroscópica e Microscópica	Pág. 67
VI.1.1. Avaliação Macroscópica	Pág. 67
VI.1.2. Análise à Lupa Binocular	Pág. 70
VI.1.3. Análise ao Microscópio Petrográfico	Pág. 72
VI.2. Análise Mineralógica	Pág. 75
VI.2.1. Estudo Mineralógico por Difração de Raios-X	Pág. 75
VI.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espetroscopia de Dispersão de	Pág. 77
Energia	
VI.3. Análise Geoquímica	Pág. 84
VI.3.1. Geoquímica dos Elementos Maiores	Pág. 84
VI.3.2. Geoquímica dos Elementos Vestígias	Pág. 97
VI.3.3. Geoquímica dos Elementos de Terras Raras	Pág. 98
Capítulo VII: Discussão dos Resultados	Pág.91
VII.1. Filão ferro-manganífero de Serra da Mina (Cercal)	Pág.91
VII.1.1. Caraterização petrográfica e mineralógica da mineralização	Pág.91
VII.1.2. Caraterização geoquímica da mineralização	Pág.92
VII.2. Crustas ferruginosas do chapéu de ferro de Algares (Aljustrel)	Pág.96
VII.2.1. Caraterização mineralógica das crustas ferruginosas de Algares	Pág.97
VII.2.2. Caraterização geoquímica das crustas ferruginosas de Algares	Pág.97
Capítulo VIII: Conclusões	Pág.101
Referências Bibliográficas	Pág.103

ÍNDICE DE FIGURAS

Conétulo III Tinos de Donésitos de Mongenês	Pág.
Capitulo II: Tipos de Depositos de Manganes	5
Figura II.1: Diagrama Eh versus pH mostrando o campo de estabilidade emmeio aquoso de alguns minerais de manganês à temperatura de 25°C, pressão total de 1 bar e molaridade do manganês igual a 10 ⁻⁶	Pág. 7
Figura II.2: Esquema simplificado de classificação de depósitos de minérios, mostrando as principais classes genéticas de depósitos e os processos envolvidos na sua formação	Pág. 12
Figura II.3: Corte geológico simplificado mostrando o modo de ocorrência dos depósitos de Mn de Groote Eylandt na Austrália	Pág. 15
Figura II.4: Diagrama esquemático ilustrando os ambientes oceânicos em que ocorre a formação de depósitos sedimentares de Mn não associados a mineralizações de ferro	Pág 15
Figura II.5: Modelo genético simplificado para a formação do campo manganesífero de Hotazel	Pág. 17
Figura II.6: Aspeto de nódulos de Fe e Mn do Oceano Pacífico	Pág. 18
Figura II.7: Exemplo de uma crusta de Fe e Mn (parte mais escura) formada em rochas carbonatadas	Pág. 20
Figura II.8: Bloco diagrama ilustrando as relações entre os movimentos verticais das massas de terra e a meteorização de mineralizações de Mn na região de Katanga-Kasai	Pág. 21
Figura II.9: Modelo ilustrativo mostrando a formação de depósitos de ferro e manganês do tipo hidrotermal singenético	Pág 23
Figura II.10: Exemplo de um veio epitermal de Mn ocorrendo ao longo de uma falha	Pág 24
Capítulo III: Enquadramento Geológico	Pág. 27
Figura III.1: Mapa esquemático do cinturão orogénico Varisco da Europa central e ocidental	Pág. 27
Figura III.2: Subdivisão do Maciço Ibérico em zonas geotectónicas	Pág. 28
Figura III.3: Mapa geológico simplificado Zona Sul Portuguesa, mostrando os domínios em que se subdivide e a localização dos pontos de amostragem	Pág. 29
Figura III.4: Evolução geodinâmica da Zona Sul Portuguesa	Pág. 34
Figura III.5: Representação esquemática da situação paleogeográfica / paleotectónica da ZSP, (com destaque para a FP) durante o episódio da distensão	Pág. 35
Figura III.6: Padrão de alteração primária e zonamento químico em volta de um depósito VMS	Pág. 37
Figura III.7: Mapa geológico simplificado da Faixa Cercal-Odemira, mostrando a localização dos principais corpos filoneanos	Pág. 41
Figura III.8: Mapa geológico simplificado da região de Aljustrel	Pág. 45

Figura III.9: Diagrama esquemático mostrando o desenvolvimento de um "gossan" 4	Pág. 48
---	------------

Capítulo IV: Trabalho de Campo	Pág. 49
Figura IV.1: Mapa geológico simplificado da Faixa Cercal-Odemira	Pág. 49
Figura IV.2: Jazigo de Serra da Mina	Pág. 50
Figura IV.3: Entrada da galeria do filão da Serra da Mina onde foi realizada a amostragem	Pág. 51
Figura IV.4: Mapa simplificado da região de Aljustrel, com a localização dos principais depósitos de sulfuretos maciços: Feitais, Estação, Algares, Moinho e São João	Pág. 52
Figura IV.5: Mapa geológico mineiro de pormenor da mina de Algares (Aljustrel), mostrando a localização aproximada do local de amostragem	Pág. 52
Figura IV.6: Vista geral do afloramento em que foram colhidas amostras do chapéu de ferro de Algares Oeste	Pág. 53
Figura IV.7: Aspetos de pormenor do afloramento do chapéu de ferro, onde incidiu a amostragem	Pág. 54
Capítulo V: Materiais e Métodos	Pág. 55
Figura V.1: Materiais utilizados na desagregação e pulverização das amostras	Pág. 56
Figura V.2: Ilustração das diferentes etapas da desagregação e pulverização das amostras em estudo	Pág. 57
Figura V.3: Microscópios petrográficos de luz polarizada refletida Leica DM LSP (à esquerda) e ECLIPSE LV100NPOL, Nikon (à direita)	Pág. 58
Figura V.4: Esquema representativo do fenómeno de difração de RX	Pág. 59
Figura V.5: Difratómetro de raios-X Rigaku, Smart Lab, disponível no DGAOT da FCUP	Pág. 60
Figura V.6: Esquema representativo da análise por MEV	Pag. 61
Figura V.7: Microscópio eletrónico de varrimento acompanhado pela espectroscopia de dispersão de energia da marca <i>TESCAN</i> modelo <i>VEGA</i> (à esquerda) e o revestidor de carbono automático <i>AGAR</i> , Dias de Sousa (à direita)	Pág. 63
Figura V.8: Esquema representativo do funcionamento e dos principais componentes envolvidos no método ICP-OES	Pág. 64
Figura V.9: Esquema representativo do funcionamento do método ICP-MS	Pág. 64
Capítulo VI: Apresentação dos Resultados	Pág. 67
Figura VI.1: Exemplo de uma amostra de mão constituída essencialmente por óxidos de Fe e Mn, onde se pode observar sílica dispersa na matriz (amostra C7)	Pág. 68

Figura VI.2: Exemplos de amostras de mão com maiores quantidades de minerais de Pág.

ganga	69
Figura VI.3: Óxidos de Fe e Mn com texturas colofórmicas	Рá 70
Figura VI.4: Texturas observadas à lupa binocular	Рá 71
Figura VI.5: Texturas observadas à lupa binocular	Рá 71
Figura VI.6: Texturas colofórmicas nas amostras do filão ferro-manganesífero de Serra da Mina	Рá 73
Figura VI.7: Textura colofórmica com estrutura alveoloar preenchendo uma bolsada	Рá 73
Figura VI.8: Aspectos de pormenor de óxidos de Fe e Mn da mineralização da Serra da Mina com texturas colofórmicas	Рá 74
Figura VI.9: Difratogramas referentes às amostras C1, C2 e C6 do minério de Serra da Mina	Рá 76
Figura VI.10: Difratograma referente à amostra AL-1, colhida no chapéu de ferro de Algares	Рá 77
Figura VI.11: Imagens de eletrões retrodifundidos para a amostra C2	Рá 78
Figura VI.12: Espetros de dispersão de energia referentes a: a) área A1; b) ponto7, indicados na Figura V.11	Рá 79
Figura VI.13: Imagens de eletrões retrodifundidos para a amostra C2 mostrando a coexistência de óxidos de Fe e de Mn	Рá 79
Figura VI.14: Espetro de dispersão de energia referente ao ponto 9 da Figura VI.13	Рá 80
Figura VI.15: Imagens de eletrões retrodifundidos para a amostra C3	Рá 81
Figura VI.16: Imagens de eletrões retrodifundidos para a amostra C3, mostrando a localização dos pontos (x) em que foram obtidas análises EDS	Рá 82
Figura VI.17: Imagem de eletrões retrodifundidos para a amostra C3, mostrando a localização dos pontos (x) em que foram obtidas análises EDS	Рá 83
Figura VI.18: Perfis de TR das amostras do filão de Serra da Mina	Рá 89
Figura VI.19: Perfis de TR das amostras do chapéu de ferro de Aljustrel	Рá 90
Capítulo VII: Discussão dos Resultados	Рá 91
Figura VII.1: Projeção das amostras do filão de Serra da Mina no diagrama %Al vs %Si de Sadiklar et al. (1995)	Рá 93
Figura VII.2: Projeção das amostras filão de Serra da Mina no diagrama Ce (ppm) vs Mn/Fe	Рá 96

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo II: Tipos de Depósitos de Manganês
Tabela II.1: Minerais de manganês
Capítulo VI: Apresentação dos Resultados
Tabela VI.1: Análises químicas EDS dos pontos/áreas analisados nos óxidos de Fe representados na Figura VI.11 (% peso dos elementos constituintes)
Tabela VI.2: Análise químicas por EDS dos óxidos de Fe e de Mn representados na Figura VI.13 (% peso dos elementos constituintes)
Tabela VI.3: Análise químicas por EDS dos óxidos de Fe e de Mn representados naFigura VI.15 (% peso dos elementos constituintes)
Tabela VI.4: Análise químicas por EDS dos óxidos de Mn representados na FiguraVI.16 (% peso dos elementos constituintes)
Tabela VI.5: Análise químicas por EDS dos óxidos de Fe e de Mn representados naFigura VI.17 (% peso dos elementos constituintes)
Tabela VI.6: Composições em elementos maiores e menores nas amostras analisadas
Tabela VI.7: Composições em Fe e Mn (% peso) e razões Mn/Fe e Fe/Mn nas amostras de Serra da Mina
Tabela VI.8: Teores nalguns elementos vestigiais (expressos em ppm) nas amostras estudadas
Tabela VI.9: Teores de elementos de terras raras (ppm) nas amostras em estudo
Tabela VI.10: Razões (La/Yb) _N , (Gd/Yb) _N , (Ce/Ce*) _N e (Eu/Eu*) _N nas amostras em estudo
Capítulo VII: Discussão dos Resultados
Tabela VII.1: Razões Co/Zn nas amostras do filão de Serra da Mina
Tabela VII.2: Composições em elementos maiores e traço de mineralizações de sulfuretos da Faixa Piritosa Ibérica



Capítulo I – Enquadramento Geral da Temática

I.1 Introdução

Os recursos minerais constituem uma fonte de matérias-primas essenciais para atender às necessidades socioeconómicas da humanidade. O crescimento da população e a constante evolução tecnológica tem vindo a aumentar drasticamente a procura de matérias-primas, exercendo uma pressão extrema nos recursos disponíveis no planeta. Atualmente, a indústria europeia está consideravelmente dependente de matérias-primas provenientes de outros países, como por exemplo a China, que fornece cerca de 70% das matérias-primas consideradas críticas para a Europa (Comissão Europeia, 2020). Os elementos de terras raras (ETR) são considerados matérias-primas críticas para o desenvolvimento económico da Europa, onde os depósitos de manganês (Mn) podem representar uma fonte importante para a sua extração.

Os depósitos primários de Mn ocorrem em bacias sedimentares associadas a contextos geológicos variados. A sua formação pode envolver processos hidrogenéticos (precipitação de Mn diretamente da massa de água), processos hidrotermais (em que a cristalização de minerais de Mn se dá a partir de fluidos de origem magmática), ou processos diagenéticos (envolvendo a reprecipitação de novas espécies minerais por transformações dos sedimentos acumulados no fundo da bacia) (Sasmaz *et al.*, 2020). Os óxidos de Mn possuem uma alta capacidade de adsorção de metais e de ETR. Atualmente, as principais mineralizações de Mn ocorrem nos fundos dos oceanos, sob a forma de crustas e nódulos ferro-manganíferos (Fe-Mn). Os depósitos Fe-Mn de ambiente marinho estão geralmente enriquecidos em metais (e.g. Cu, Ni, Zn, Co, Pt) e ETR que podem atingir concentrações de potencial interesse económico (Josso *et al.*, 2017).

Por conseguinte, o estudo das mineralizações Fe-Mn e a identificação dos fatores responsáveis pela sua formação revestem-se de grande interesse, devido à importância destes depósitos como potenciais fontes de matérias-primas.



I.2. Âmbito e Objetivos

O presente trabalho de investigação foi desenvolvido no âmbito da Dissertação, apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos fundamentais à obtenção do grau de Mestre em Geomateriais e Recursos Geológicos. Tem como objetivo principal o estudo das mineralizações ferro-manganíferas da Serra da Mina situada em Cercal (Alentejo). Estas mineralizações foram exploradas no passado e estão espacialmente associadas às litologias vulcano-sedimentares da Faixa Piritosa Ibérica.

Atendendo à importância geológica e socioeconómica dos depósitos de Mn da Serra da Mina, a investigação realizada no âmbito deste trabalho teve como objetivos principais:

1. proceder à caraterização mineralógica, petrográfica e geoquímica de amostras recolhidas na Serra da Mina;

 comparar os resultados com os dados geoquímicos obtidos em amostras recolhidas no chapéu de ferro de Algares em Aljustrel e num exemplar de um depósito de Mn de origem metamórfica;

3. interpretar e integrar os dados obtidos, identificar os fatores responsáveis pela génese da mineralização da Serra da Mina e propor um modelo metalogenético.

Para o efeito, usou-se um conjunto de técnicas analíticas que incluíram a observação das amostras à lupa binocular e ao microscópio petrográfico, análises ao Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV), estudo mineralógico por Difração de Raios X e determinação das composições em elementos maiores e vestigiais por Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado indutivamente (ICP-OES) e Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado indutivamente (ICP-MS).

I.3. Estrutura do Trabalho

Para além deste capítulo introdutório e das referências bibliográficas, o presente documento inclui mais 4 capítulos organizados da seguinte forma:

 Capítulo 2: Revisão bibliográfica, onde se faz uma breve caraterização mineralógica e geoquímica das mineralizações de Mn, e se descrevem os diferentes tipos genéticos de depósitos deste elemento;

• Capítulo 3: Enquadramento geológico regional e local da área onde se inserem os depósitos de Mn da Serra da Mina;



• Capítulo 4: Trabalho de campo, que inclui a descrição dos locais onde se recolheram as amostras para este estudo;

• Capítulo 5: Materiais e métodos, em que se referem os fundamentos das técnicas analíticas usadas no presente trabalho e os procedimentos adotados;

 Capítulo 6: Apresentação de resultados, em que se apresentam e interpretam os dados petrográficos, mineralógicos e geoquímicos obtidos nas amostras selecionadas, recorrendo a diagramas de classificação e de variação;

 Capítulo 7: Discussão dos resultados, onde se discutem e integram os principais resultados;

• Capítulo 8: Conclusões, onde se sintetizam as principais conclusões da investigação realizada e se procede a uma breve reflexão sobre o tipo de trabalhos a implementar no futuro para complementar a informação obtida.





Capítulo II – Tipos de Depósitos de Manganês

Este capítulo tem como principal objetivo descrever os processos envolvidos na génese de depósitos de manganês. Inclui uma breve caraterização geoquímica deste elemento e das fases minerais que o incorporam, após o que se referem as condições ambientais e os mecanismos que controlam a formação de depósitos de Mn apresentando, sempre que possível, exemplos de modelos genéticos para diferentes situações.

II.1 Breve introdução

Os depósitos de manganês (Mn) estão amplamente distribuídos na superfície terrestre. Ao longo do tempo geológico, a deposição e acumulação deste metal sofreu uma evolução, estreitamente relacionada com o desenvolvimento da atmosfera, hidrosfera e litosfera na Terra (Roy, 1988). Os primeiros depósitos de Mn com importância económica datam do Arcaico, mas constituem ocorrências relativamente menores. No Proterozóico e no Paleozóico, com o desenvolvimento de extensas áreas cratónicas e a progressiva oxigenação da atmosfera e hidrosfera assistiu-se a um incremento do número e volume deste tipo de mineralizações, que se intensificou no Mesozóico, atingindo o auge no Cenozóico (Roy, 1988).

II.2. Caracterização geoquímica do Mn

O Mn é um metal de transição, com número atómico 25, pertencente ao grupo VII e ao 4º período da Tabela Periódica. Tem um peso atómico 54,94, densidade 7,2-7,46 g/cm³, dureza 5–6 (escala de Mohs) e uma temperatura de fusão de 1244°C. Pode ocorrer em 10 estados de oxidação diferentes, embora só esteja presente na crusta em quatro estados de oxidação: Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺ e Mn⁷⁺. Destes iões, apenas três são estáveis nos sistemas naturais: Mn²⁺, Mn³⁺ e Mn⁴⁺ (Post, 1999).

Existem 12 isótopos naturais de Mn, dos quais 11 são radioativos (⁴⁹Mn a ⁵⁸Mn) e um é estável (⁵⁵Mn).

Na classificação de Goldschmidt, o Mn é classificado como um elemento simultaneamente siderófilo e litófilo. Corresponde ao décimo elemento mais abundante na crusta terrestre, sendo a sua concentração média de cerca de 0,1% (e.g. Kuleshov,



2017). Nas rochas ígneas máficas, os teores de Mn são de aproximadamente 0,16% e não ultrapassam 0,06% nas rochas ácidas, o que significa que a presença de mineralizações com concentrações de Mn entre 15 a 50% requer sistemas geoquímicos capazes de produzir um enriquecimento em Mn de pelo menos 150 vezes a sua abundância média na crusta.

Na natureza, o manganês não ocorre no estado elementar e tende a formar compostos (óxidos / hidróxidos, carbonatos, silicatos e, mais raramente, sulfuretos) (Roy, 1981). Apresenta fortes afinidades geoquímicas com elementos como o Mg e Fe, pelo que é frequentemente incorporado na estrutura cristalina dos minerais ferromagnesianos que cristalizam nas etapas iniciais da evolução magmática. No entanto, também pode concentrar-se nos líquidos magmáticos mais diferenciados e só vir a precipitar em estádios mais tardios, nomeadamente em rochas pegmatíticas (Crerar *et al.*, 1980).

Devido à semelhança de carga e raio iónico entre o Mn de baixa valência (II e III) e o Fe, os iões dos dois elementos constituem, com frequência, misturas isomórficas, embora a abundância do Fe na crusta seja muito superior à do Mn. A maioria das rochas crustais (ígneas, metamórficas e sedimentares) exibe razões Mn/Fe similares, revelando que a maioria dos processos geológicos (incluindo os sedimentares) não provocam um fracionamento significativo entre o Mn e o Fe (Kuleshov, 2017). A água do mar possui razões Mn/Fe superiores às dos reservatórios sólidos e as águas superficiais tendem a ser mais enriquecidas em Mn do que as águas profundas do oceano.

O facto do manganês também ocorrer sob a forma Mn (IV) permite que se formem alguns óxidos de Mn sem equivalentes de Fe. Em contraste, os sulfuretos de Mn (e.g. alabandite) são bastante mais raros do que os de Fe, uma vez que o Fe tende a precipitar como sulfuretos nas zonas redutoras, enquanto o Mn migra em direção às zonas de maior potencial de oxidação onde precipita sob a forma de óxidos / hidróxidos (Kuleshov, 2017).

Em ambiente superficial, a distribuição do Mn entre as soluções aquosas e as fases sólidas depende fortemente do pH do meio, das condições redox e das características dos ligandos e superfícies. De um modo geral, o Mn apresenta uma solubilidade elevada em ambientes ácidos (baixo pH) e condições pouco oxidantes (baixo Eh), sendo transferido para as soluções sob a forma de Mn²⁺ (Fig. II.1).



Por isso, o transporte de manganês em solução está fortemente dependente da existência de águas com baixos potenciais de oxidação-redução (Eh baixo), o que não é uma situação comum, nem em águas oceânicas, nem em águas superficiais (Roy, 1997). Admite-se, assim, que grande parte do Mn transportado pelos rios para os oceanos ocorre sob a forma particulada e/ou coloidal (Roy, 1997).



Figura II.1: Diagrama Eh *versus* pH mostrando o campo de estabilidade em meio aquoso de alguns minerais de manganês à temperatura de 25°C, pressão total de 1bar e molaridade do manganês igual a 10⁻⁶ (extraído de Krauskopf & Bird, 1995).

Sob condições oxidantes, o Mn²⁺ transportado em solução oxida para Mn³⁺ e Mn⁴⁺ e precipita essencialmente como óxidos / hidróxidos de Mn (Fig. II.1). Por outro lado, a adição de carbonato ao sistema em ambientes redutores faz com que a forma mais estável de manganês seja a rodocrosita (MnCO₃) (Fig. II.1).

Como resultado dos vários estados de oxidação do Mn e da ampla gama de condições químicas e de temperatura em que os minerais de Mn são estáveis, existem mais de 190 espécies minerais com teores de Mn iguais ou superiores a 25%. Contudo, apenas um pequeno número destes minerais (cerca de 30) está associado a depósitos de Mn com interesse económico, correspondendo maioritariamente a óxidos / hidróxidos e carbonatos (Post, 1999).

Devido ao elevado número de fases minerais a que o Mn dá origem, à sua fina granularidade, baixa cristalinidade e presença frequente de intercrescimentos entre as



diferentes espécies minerais de Mn, torna-se bastante difícil proceder à sua identificação.

Indicam-se na Tabela II.1, algumas das principais espécies minerais de Mn e respetivas fórmulas químicas simplificadas. As suas características e tipos de ocorrência são descritas brevemente nas próximas secções.

Tabela II.1: Minerais de manganês (modificado de Nicholson, 1992)

Óxi-hidróxidos tetravalentes
Pirolusite - MnO ₂
Ramsdellite - MnO ₂
Nsutite - MnO ₂
Holandite - (Ba,K)1-2Mn ₈ O16·xH2O
Criptomelana - K ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ ·xH ₂ O
Romanechite - (Ba,K,Mn,Co)3(O,OH)6Mn8O16
Vernadite - (Ba,K)MnO2.nH2O
Manjiroite - Na ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ .nH ₂ O
Todorokite - (Na,Ca,K,Ba,Mn,)Mn ₃ O ₇ .xH ₂ O
Birnesite - (Ca,Na)(Mn ²⁺ ,Mn ⁴⁺)7O ₁₄ ·xH ₂ O
Litioforite (AI,Li)(OH) ₂ MnO ₂
Óxido trivalente
Bixbyite - (Mn ⁺³ ,Fe ⁺³) ₂ O ₃
Silicatos
Braunita - Mn ₇ SiO ₁₂
Rodonite – MnSiO ₃
Tefroite - 2Mn ₂ SiO ₄
Espessartite - 3MnOAl ₂ O ₃ SiO ₂
Carbonatos
Rodocrosite - MnCO ₃
Kutnahorite CaMn(CO ₃) ₂

II.2.1 Óxidos e hidróxidos de Mn

Os óxidos e hidróxidos de Mn ocorrem numa grande variedade de contextos geológicos e são as fases minerais manganesíferas mais comuns. Têm como unidade estrutural fundamental o octaedro MnO₆⁸⁻. À semelhança do que acontece com os silicatos, os octaedros MnO₆ podem ligar-se entre si e constituir cadeias (estruturas em túnel) ou dispor-se em folhas, definindo estruturas laminares (Post, 1999).



A entrada de moléculas de água e de catiões de grande raio iônico (K⁺, Ca²⁺ ou Ba²⁺) é fortemente promovida nos minerais em que os arranjos em cadeia dão origem a túneis largos. Já os óxidos / hidróxidos com estrutura em folhas tendem a acomodar moléculas de água e um espetro muito variado de catiões nos espaços intercamadas (Post, 1999).

Como consequência das suas elevadas áreas superficiais, os óxidos / hidróxidos de Mn adsorvem com facilidade um grande número de elementos vestigiais (especialmente Cu, Pb, Zn e Ba) à sua superfície, controlando, em grande parte, a distribuição destes elementos nos solos, sedimentos e sistemas aquáticos (Kuleshov, 2017).

Segundo Towler *et al.* (1996), os óxidos / hidróxidos de Mn também são adsorventes poderosos de Ra, Pb e Po da água do mar. Todd *et al.* (1998) sublinham a influência dos óxidos / hidróxidos de Mn na distribuição geoquímica de vários radionuclídeos de ocorrência natural (²³⁴Th, ²²⁸Th, ²²⁸Ra e ²²⁶Ra). A presença de óxidos de Mn é ainda apontada como um importante agente facilitador da oxidação do As (III) para As (V) promovendo, assim, a remoção do As (III) da água (Driehaus *et al.*, 1995).

A maioria dos óxidos e hidróxidos de Mn apresentam cor preta a preta acastanhada e formam, em geral, massas e/ou agregados de cristais de granularidade fina e baixa cristalinidade, ocorrendo em veios, concreções, nódulos e crustas. Podem também preencher cavidades e revestir partículas de outros minerais ou superfícies de rochas (Post, 1999).

Sumarizam-se em seguida os principais modos de ocorrência de alguns dos óxidos e hidróxidos de Mn.

Óxidos e hidróxidos de Mn com estrutura em túnel

• Polimorfos de MnO₂: pirolusite, ramsdellite, nsutite

A pirolusite e a ramsdelite ocorrem comumente em depósitos hidrotermais de baixa temperatura, embora a pirolusite também possa resultar da alteração de outros minerais de Mn (Post, 1999). Já a nsutite é um mineral secundário formado a partir da oxidação de carbonatos de Mn (Zwicker *et al.*, 1962), sendo a sua ocorrência reportada em depósitos de todo o mundo (Post, 1999).

• Grupo da holandite (Ba), coronadite (Pb), criptomelane (K) e manjiroite (Na) - (Ba, Na, K, Pb) Mn₈O₁₆·xH₂O.

Os minerais deste grupo constituem fases principais nas zonas oxidadas de depósitos de Mn, sendo encontrados como cristais fibrosos em massas botrioidais



compactas (Post, 1999). Mais raramente, surgem em cristais prismáticos em veios hidrotermais.

• Psilomelano (ou romanechite) - (Ba, K, Mn, Co)₂ Mn₅O₁₀·xH₂O

Tal como os óxidos de Mn do grupo anterior, o psilomelano ocorre tipicamente em massas botrioidais nas zonas oxidadas dos depósitos de Mn (Post, 1999). Nalguns casos, o psilomelano deposita-se em camadas concêntricas muito finas mostrando um zonamento composicional marcado por flutuações nos teores de Ba (Post, 1999).

• Todorokite - (Na, Ca, K, Mn²⁺) (Mn⁴⁺, Mn²⁺, Mg)₆O₁₂·3H₂O;

A todorokite é um dos principais óxidos de Mn identificados nos nódulos polimetálicos dos fundos oceânicos, podendo incorporar metais como Ni e o Co. Segundo Mandernack *et al.* (1995), a sua formação pode estar associada a processos biológicos. Nas zonas de oxidação de muitos depósitos de Mn continentais, a todorokite ocorre como produto de alteração de minerais primários de manganês (carbonatos e silicatos) (Post, 1999).

 Grupo dos hidróxidos (groutite, feitknechtite, manganite, crednerite, quenselite e janggunite) – MnOOH

A manganite é o hidróxido de Mn mais estável e abundante. Ocorre tipicamente em veios hidrotermais sob a forma de cristais prismáticos ou aciculares, embora também possa constituir um produto de alteração de outros minerais contendo Mn (Post, 1999). A groutite não é um mineral muito comum e tende a ocorrer em íntima associação com a pirolusite (Post, 1999).

Óxidos de Mn com estrutura em folhas

• Litioforite $- \text{LiAl}_2 (\text{Mn}^{4+})_2 \text{Mn}^{3+} O_6 (\text{OH})_6$.

A litioforite está geralmente presente em zonas de alteração de depósitos de Mn e nalguns solos ácidos. Também foi identificada em veios hidrotermais de baixa temperatura (Post, 1999).

• Calcofanite - ZnMn₃O₇3H₂O

A calcofanite constitui um produto de alteração comum de depósitos de metais básicos contendo Mn (Post, 1999).

• Grupo da birnesite - (Ca, Na) (Mn²⁺, Mn⁴⁺)₇O₁₄·3H₂O

A birnesite é um óxido de Mn, com estrutura lamelar, muito comum e ativo em solos, sedimentos e águas. Também é encontrado em nódulos polimetálicos dos fundos oceânicos. Apresenta uma granularidade fina, cristalinidade baixa, elevada



capacidade de adsorção para metais vestigiais como o Pb, Cu, Zn, Cd e interfere na oxidação do Se (IV) para Se (VI), Cr (III) para Cr (VI) e As(III) para As (V) (e.g. Huang, 1991; Scott *et al.*, 1996; Manceau *et al.*, 1992).

Outros óxidos de Mn

• Bixbyite - $(Mn, Fe)_2O_3$ e minerais do sistema isomórfico Fe_3O_4 - Mn_3O_4 (jacobsite, hausmanite e vredenburgite)

A bixbyite e a hausmanite são minerais típicos de depósitos hidrotermais e de depósitos de origem metamórfica (Post, 1999). A quantidade de Fe que a bixbyite pode acomodar na sua estrutura é uma função da temperatura (Manson, 1944), pelo que este mineral tem sido usado, com frequência, como geotermómetro no estudo de mineralizações de Mn (Post, 1999).

II.2.2 Silicatos de Mn

• Braunite - 3Mn₂O₃.MnSiO₃

A braunite é um oxi-silicato. Apesar de conter menos de 10% de SiO₂, é muitas vezes incluída no grupo dos silicatos. Pode derivar do metamorfismo de outros silicatos e de óxidos ricos em Mn ou constituir um produto de alteração. Está frequentemente associada a minerais como a pirolusite, hausmanite, bixbyite, rodonite, jacobsite, espessartina e hematite.

• Rodonite - MnSiO₃

A rodonite ocorre essencialmente em rochas metamórficas. Também foi identificada em rochas afetadas por processos hidrotermais, metassomáticos e de metamorfismo de contacto.

II.2.3 Carbonatos de Mn

Em ambientes naturais, os carbonatos de Mn ocorrem quer sob a forma de rodocrosite (MnCO₃), quer como termos de soluções sólidas envolvendo catiões de Ca²⁺, Mg²⁺ e Fe²⁺ (rodocrosite cálcica – manganocalcite - calcite manganífera, manganosiderite – kutnohorite). Estas fases podem constituir minerais primários em veios hidrotermais de temperatura baixa a intermédia e depósitos metamórficos, minerais autigénicos em depósitos sedimentares, ou, em casos mais raros, associar-se a pegmatitos graníticos (especialmente a pegmatitos ricos em litiofilite).



II.3 Tipos de Depósitos de Manganês

A grande maioria das mineralizações de Mn formaram-se em ambientes superficiais, tanto subaéreos, como submarinos.

Ao longo dos anos, têm sido propostos vários esquemas de classificação para os depósitos de manganês, baseando-se essencialmente na sua mineralogia, modo de ocorrência, tipo de rochas a que se associam e forma e geometria dos corpos mineralizados.

De acordo com as suas relações com as rochas encaixantes, podem distinguirse dois grupos principais de depósitos: a) singenéticos, formados ao mesmo tempo que as rochas hospedeiras e b) epigenéticos, em que a precipitação do minério teve lugar posteriormente à formação das rochas onde está alojada a mineralização (McQueen, 2005). Em termos de forma e geometria, os depósitos epigenéticos tendem a ocorrer em veios, filões ou 'stockworks', preenchendo as fraturas através das quais circularam os fluidos mineralizados, enquanto os singenéticos constituem frequentemente corpos estratóides ou estratiformes concordantes (McQueen, 2005).

Como se ilustra esquematicamente na Figura II.2, existem várias categorias genéticas de depósitos de minérios dependendo do tipo de processos que lhes deram origem (McQueen, 2005).



Figura II.2: Esquema simplificado de classificação de depósitos de minérios, mostrando as principais classes genéticas de depósitos e os processos envolvidos na sua formação (extraído de McQueen, 2005)



Contudo, nem sempre é fácil alocar uma mineralização a uma categoria genética específica, devido à sobreposição de processos que podem ter estado envolvidos na sua formação.

Assim, e por uma questão de simplificação, optou-se por usar neste trabalho uma subdivisão das mineralizações de Mn nos seguintes grupos principais: a) depósitos sedimentares marinhos antigos, b) depósitos sedimentares marinhos modernos, c) depósitos de enriquecimento supergénico, d) depósitos hidrotermais e e) depósitos de origem metamórfica. Destes grupos, os três primeiros são indubitavelmente os mais importantes do ponto de vista económico.

O transporte em grande escala do manganês dissolvido na água do mar e a sua precipitação a partir desta desempenham um papel crucial na metalogenia do Mn nos depósitos formados em ambiente marinho. As principais fontes de manganês para água do mar incluem: a) o manganês transportado em solução pelos rios que entram nos oceanos, b) o manganês libertado pelos sedimentos marinhos durante processos de alteração pós-deposicional e c) o manganês proveniente de fontes hidrotermais submarinas (Cannon *et al.*, 2017).

O Mn está geralmente presente em quantidades vestigiais nas rochas crustais, sendo incorporado na estrutura cristalina dos silicatos e carbonatos sob a forma Mn²⁺. No decurso dos processos de meteorização química destes minerais, parte deste Mn pode ser dissolvido nas águas superficiais e transportado pelos rios para os oceanos, Contudo, o facto das águas superficiais serem bem oxigenadas faz com que o Mn apresente uma solubilidade bastante baixa nestas águas (Fig. II.1). Por isso, o transporte de Mn pelos rios ocorre essencialmente sob a forma de partículas muito finas de minerais ricos em Mn em suspensão e / ou de coloides.

Embora a entrada de partículas sedimentares nos oceanos não afete os conteúdos em Mn dissolvido nos oceanos, constitui um fluxo importante de Mn para os sedimentos dos fundos marinhos. Grande parte do Mn contido nestes sedimentos sofre remobilizações tardias através de reacções de oxidação-redução acabando por reprecipitar em diferentes níveis das sequências sedimentares (Cannon *et al.*, 2017).

As fontes hidrotermais submarinas (endógenas) representam outra fonte significativa de Mn. Com efeito, os fluidos hidrotermais possuem concentrações em Mn (na ordem dos milhares de microgramas por litro), claramente superiores às das águas dos rios, pelo que constituem uma fonte importante de Mn para os oceanos. A maioria



das fontes hidrotermais submarinas está localizada ao longo de centros ativos de expansão dos oceanos ou perto deles.

A formação de depósitos de Mn em ambiente marinho por precipitação direta a partir da massa de água (jazigos hidrogenéticos) requer que a água do mar tenha um grau de oxigenação inferior ao encontrado nos oceanos de modo a permitir a solubilização de grandes quantidades de Mn. Isto só é possível quando se desenvolvem camadas redutoras (zonas de baixos conteúdos em oxigénio), quer em oceanos abertos, quer em bacias confinadas, levando à estratificação da coluna de água e criando condições favoráveis para a génese deste tipo de jazigos (Maynard, 2003, 2010).

II.3.1 Depósitos sedimentares marinhos antigos

Muitos dos depósitos de Mn geraram-se em bacias marinhas antigas (algumas das quais com 2,5 biliões de anos) e estão hospedados em sequências sedimentares (Roy, 1992; Kuleshov, 2011; 2017). Como consequência de processos tectónicos de levantamento e acreção continental, subsequentes à sua formação, estas rochas estão atualmente expostas em áreas continentais, havendo casos em que os seus teores em Mn foram fortemente enriquecidos por processos secundários (supergénicos).

Segundo Maynard (2010), os depósitos sedimentares antigos de Mn contêm em média 24% de Mn e 4,3% de Fe, revelando bem o elevado grau de enriquecimento em manganês deste tipo de ocorrências. Tendo em conta a natureza das rochas em que as mineralizações de Mn estão hospedadas, bem como o carácter das águas oceânicas a partir das quais precipitaram, podem distinguir-se duas categorias de jazigos: a) os jazigos compostos por sedimentos manganesíferos não associados a sedimentos ricos em ferro e b) os jazigos em que os sedimentos manganesíferos estão interestratificados com sedimentos ferríferos (Cannon *et al.*, 2017).

A diferenciação entre estes dois tipos de depósitos resulta de variações no grau de oxigenação das águas oceânicas.

Jazigos sedimentares manganesíferos pobres em ferro

Do elevado número de depósitos sedimentares manganesíferos antigos não associados a mineralizações de ferro, os de maiores dimensões são os de Molango no México e Groote Eylandt na Austrália (Fig. II.3), sendo de destacar também os jazigos da região do Mar Negro e da China (Cannon *et al.*, 2017).





Figura II.3: Corte geológico simplificado mostrando o modo de ocorrência dos depósitos de Mn de Groote Eylandt na Austrália (extraído de Ferenczi, 2001)

Admite-se que a génese destes depósitos ocorreu em ambientes marinhos pouco profundos adjacentes a oceanos estratificados, onde se individualizou uma camada profunda de água empobrecida em oxigénio (Fig. II.2; Cannon *et al.*, 2017). A presença de sulfureto de hidrogénio (H₂S) nesta camada de água profunda (condições euxínicas) provoca a precipitação de ferro sob a forma de sulfuretos no seio de pelitos negros, levando a um forte empobrecimento deste metal na água do mar e a um incremento das concentrações em Mn²⁺ nas águas oceânicas (uma vez que o Mn não forma sulfuretos estáveis nestes ambientes) (Cannon *et al.*, 2017).



Figura II.4: Diagrama esquemático ilustrando os ambientes oceânicos em que ocorre a formação de depósitos sedimentares de Mn não associados a mineralizações de ferro (extraído de Cannon et al., 2017).

Em etapas mais tardias, a mistura das águas ricas em Mn da camada euxínica profunda com as águas bem oxigenadas da camada mais superficial induzem um aumento do potencial de oxidação (Eh) favorecendo a precipitação de minerais de Mn nos sedimentos (Fig. II.4). Como está ilustrado na Figura II.4, este tipo de condições ocorre mais frequentemente em ambientes de águas pouco profundas nas plataformas


continentais. Dependendo das condições locais, tais como a topografia dos fundos oceânicos e a distância à costa, as espécies minerais mais comuns neste tipo de mineralizações variam de óxidos / hidróxidos a carbonatos (Fig. II.4; Cannon *et al.*, 2017).

O Mar Negro constitui um análogo moderno dos ambientes em que se dá a formação de depósitos manganesíferos empobrecidos em ferro. As águas profundas euxínicas do Mar Negro contêm teores em Mn superiores a 300 μ g/L e concentrações em Fe inferiores a 1 μ g/L, enquanto a camada de água mais superficial possui menos de 1 μ g/L de Mn (Maynard, 2010). Quando as águas da camada anóxica profunda se deslocam para a plataforma, sofrem oxidação, o que permite que precipitem sedimentos ricos em Mn e pobres em Fe (Cannon *et al.*, 2017).

Para Roy (1981), a precipitação do Mn²⁺ dissolvido na massa de água anóxica desta bacia deu origem a óxidos e hidróxidos de Mn primários que se acumularam na plataforma continental do Mar Negro, enquanto a formação de carbonatos de Mn resultou da redistribuição do manganês incorporado nos sedimentos durante a diagénese.

Jazigos sedimentares manganesíferos - ferríferos bandados

Muitos dos depósitos manganesíferos sedimentares ocorrem interestratificados com sedimentos ricos em ferro em formações bandadas. Estas formações estão particularmente bem representadas em sequências de idade Precâmbrica que afloram em vários pontos do mundo (Cannon *et al.*, 2017). Entre os exemplos mais conhecidos deste tipo de ocorrências incluem-se os depósitos manganesíferos do distrito de Kalahari na África do Sul, do distrito mineiro de Urucum no Brasil e muitos jazigos da India (Cannon *et al.*, 2017).

No Kalahari, identificaram-se três horizontes sedimentares ricos em Mn intercalados na formação bandada ferrífera de Hotazel. O nível manganesífero inferior, com uma espessura de 15 a 45m, corresponde ao horizonte mais mineralizado. A existência de uma alternância de níveis de sedimentos ricos em Mn e ricos em Fe demonstra que estes depósitos se formaram num oceano com concentrações elevadas de ambos os metais, uma vez que os horizontes ferríferos também contêm algum Mn e os manganesíferos também possuem Fe. Considera-se, por isso, que o fracionamento entre os dois metais deverá ter ocorrido durante a deposição, possivelmente como



consequência de pequenas variações no estado de oxidação e/ou no pH do meio, possivelmente associadas a oscilações do nível do mar (Cannon *et al.*, 2017).

Embora em proporções variáveis, o enriquecimento mútuo em Fe e Mn nestes jazigos é claramente incompatível com o modelo de um oceano estratificado com uma camada de água profunda sulfurosa (em que o Mn é retido e o Fe removido). Se, pelo contrário, a estratificação dos oceanos envolver a formação de uma camada de águas profundas com características anóxicas ou subóxicas não euxínicas, torna-se possível solubilizar os dois metais (Fe e Mn) e transportá-los para os locais de deposição (Fig. II.5). Devido a processos de ressurgência costeira destas águas nas margens continentais, criam-se condições oxidantes, que favorecem a precipitação do Fe e Mn gerando, assim, os depósitos sedimentares bandados (Cannon *et al.*, 2017).

De notar que as acumulações primárias de manganês do Kalahari foram subsequentemente afetadas por processos hidrotermais tardios, o que se traduziu num aumento significativo dos seus teores em minério (Cannon *et al.*, 2017).



Figura II.5: Modelo genético simplificado para a formação do campo manganesífero de Hotazel (extraído de Kirschvink e*t al.*, 2000).

A origem das mineralizações de Urucum no Brasil parece ter sido ligeiramente diferente. Nestes depósitos, os horizontes enriquecidos em Mn estão intercalados em jaspes hematíticos semelhantes aos do Kalahari, mas mostrando evidências de se terem formado em ambiente glaciar. A presença de gelo flutuante ou de uma massa de gelo persistente poderá ter inibido o fornecimento de oxigénio atmosférico para os oceanos, o que, a par com o consumo de oxigénio pela matéria orgânica em decomposição, terá sido responsável pela criação de condições anóxicas que promoveram a dissolução de Fe e Mn no oceano (Cannon *et al.*, 2017).



II.3.2 Depósitos sedimentares marinhos modernos

Nos fundos marinhos dos oceanos atuais existem extensas áreas cobertas por nódulos e crustas de ferro e manganês. Apesar dos inúmeros estudos e tentativas de exploração, ainda não foi possível extrair Fe e Mn destes depósitos, prevendo-se que os avanços na ciência e tecnologia o permitam fazer num futuro próximo com impactos muito significativos na economia mundial.

Nódulos de ferro e manganês

A ocorrência generalizada de nódulos de Fe e Mn atapetando os fundos marinhos (constituídos essencialmente por óxidos / hidróxidos destes dois metais) é conhecida desde a expedição H.M.S. Challenger realizada por volta de 1870. Os nódulos de Fe e Mn identificados no Oceano Pacífico têm tamanhos variando entre 1 e 12 cm (Fig. II.6) e podem conter quantidades significativas de outros elementos valiosos (Ni, Cu, Co e REE) (Cannon *et al.*, 2017).



Figura II.6: Aspeto de nódulos de Fe e Mn do Oceano Pacífico (extraído de Cannon et al., 2017).

Os nódulos de Fe e Mn têm uma origem recente e muitos continuam a crescer nos tempos de hoje. Formam-se na interface sedimento – água dos fundos marinhos por precipitação dos metais mobilizados por reações redox a partir dos sedimentos subjacentes (Cannon *et al.*, 2017).

De acordo com o modelo biogeoquímico proposto pela Autoridade Internacional dos Fundos Marinhos (ISA) para a formação nódulos de Fe e Mn na região equatorial norte do Oceano Pacífico, as principais fontes de manganês, cobre e níquel são: a) as escorrências superficiais provenientes do continente norte americano, b) as exalações



vulcanogénicas associadas à crista do Pacífico Este, incluindo fontes hidrotermais submarinas e c) as poeiras atmosféricas (Cannon *et al.*, 2017).

Os metais de origem continental são transportados pelos rios para os oceanos sob a forma dissolvida ou adsorvidos à superfície das finas partículas sedimentares transportadas em suspensão pelas correntes. A deposição de metais nos fundos marinhos pode resultar, em parte, da sedimentação lenta destas partículas. No entanto, a atividade biológica também desempenha um papel crucial na acumulação de metais, pois estes são muitas vezes removidos pelos organismos planctónicos que habitam a zona fótica situada perto da superfície e só se depositam nos fundos oceânicos depois da morte destes organismos ou como palhetas fecais. É por isso que as áreas oceânicas com maior enriquecimento em metais correspondem frequentemente a áreas com elevada produtividade biológica à superfície (Cannon *et al.*, 2017).

Após a sua acumulação nos sedimentos dos fundos marinhos, os metais ficam disponíveis para serem metabolizados pelos organismos bentónicos e mobilizados em solução sob a forma reduzida para os sedimentos subjacentes. As águas intersticiais (de poro) enriquecidas em metais tornam-se, assim, os principais fluidos portadores de metais para os nódulos, conjuntamente com os metais dissolvidos nas águas dos oceanos (Cannon *et al.*, 2017).

À medida que as águas de poro migram para a superfície dos sedimentos e entram num ambiente oxidante, o Mn e o Fe precipitam como óxidos e/ou hidróxidos, que tendem a nuclear em camadas concêntricas à volta de pequenas partículas sólidas, podendo incorporar quantidades significativas de outros metais (Ni e Cu) (Cannon *et al.*, 2017).

Crustas de Fe e Mn

As crustas de Fe e Mn são películas de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (com espessuras variando de apenas alguns milímetros até cerca de 250 mm; Fig. II.7). Precipitam sobre os substratos rochosos dos fundos oceânicos e podem conter teores muito altos em cobalto (0,3 a 0,67%), níquel (0,23 a 0.46%) e terras raras (Cannon *et al.*, 2017).

As crustas de ferro e manganês ocupam áreas menos extensas do que os campos de nódulos e estão geralmente confinadas a elevações submarinas (cristas, montes submarinos e edifícios vulcânicos). Formam-se por precipitação lenta de minerais de Fe e Mn em zonas desprovidas de sedimentos há muitos milhões de anos



devido à ação das correntes de fundo. O seu crescimento lento permite que o Fe e Mn presentes na água do mar em concentrações baixas se deposite dando origem a este tipo de formações (Cannon *et al.*, 2017).



Figura II.7: Exemplo de uma crusta de Fe e Mn (parte mais escura) formada em rochas carbonatadas (extraído de Cannon e*t al.*, 2017).

II.3.3 Depósitos de enriquecimento supergénico

Grande parte dos jazigos de Mn explorados atualmente resultam de processos de enriquecimento secundário que ocorrem em ambiente continental e afetam rochas pre-existentes que já eram ricas em manganês. Os processos supergénicos envolvem um conjunto de reações químicas através das quais se dá a redistribuição de Mn a uma escala local, bem como a lixiviação dos componentes não manganesíferos, produzindo um enriquecimento residual de manganês (Fig. II.8, Cannon *et al.*, 2017; Putter & Ruffet, 2020).

Entre as ocorrências mais importantes deste tipo de depósitos, merecem especial referência o depósito de Moanda no Gabão, os jazigos de Azul e Serra do Navio no Brasil e numerosos depósitos na India (Cannon *et al.*, 2017). Em geral, os recursos minerais associados a estes depósitos são bastante mais pequenos do que os de origem sedimentar, mas as suas elevadas concentrações em minério fazem com que tenham uma grande importância económica.

A maioria dos depósitos supergénicos desenvolve-se em solos de regiões tropicais com climas húmidos e abundante vegetação, onde a formação de ácidos húmicos por decomposição da matéria orgânica provoca a dissolução dos minerais de Mn e o transporte de Mn para níveis mais profundos do perfil do solo.

Quando a água intersticial dos solos se torna menos ácida, o Mn reprecipita e reconcentra-se. O facto das soluções ácidas que transportam o Mn também terem



capacidade para dissolver e remover outros elementos e de os redistribuir ao longo do perfil do solo leva a um enriquecimento seletivo em minerais de Mn nalguns horizontes, explicando assim, os altos teores em minério encontrados neste tipo de jazigos (Cannon *et al.*, 2017).



Figura II.8: Bloco diagrama ilustrando as relações entre os movimentos verticais das massas de terra e a meteorização de mineralizações de Mn na região de Katanga-Kasai (extraído de Putter & Ruffet, 2020).

II.3.4 Depósitos hidrotermais

As mineralizações de Mn de origem hidrotermal são muito comuns no registo geológico, particularmente no Fanerozóico. Estes depósitos são frequentemente estratiformes, embora também ocorram como massas irregulares, filões e veios alojados numa grande variedade de rochas hospedeiras (Roy, 1997).

Depósitos estratiformes

As características tectónicas, mineralógicas e geoquímicas de muitos dos jazigos estratóides / estratiformes antigos permitem correlacioná-los com os depósitos hidrotermais que se estão a formar na atualidade em domínio marinho, próximo de centros de expansão oceânica, montes submarinos ou ambientes de subducção (Roy, 1997).



A génese desta classe de depósitos de manganês está intrinsecamente ligada à atividade hidrotermal, que constitui um dos principais mecanismos responsáveis pela formação de depósitos de manganês primário (e.g. Roy, 1981; Nicholson, 1990; Tsikos & Moore, 1997). Na maior parte dos casos, as mineralizações em Mn são contemporâneas das rochas encaixantes, pelo que os depósitos deste tipo são também classificados como singenéticos (e.g. Roy, 1981; Maynard, 2010).

Entre os exemplos clássicos de depósitos de manganês hidrotermais singenéticos associados a dorsais oceânicas recentes são de referir os que ocorrem no centro de expansão dos Galápagos no Oceano Pacífico (Moore & Vogt, 1976; Fehn, 1986), no Golfo de Aden (Cann *et al.*, 1977) e os depósitos de Atlantis II Deep, Nereus Deep, Thetis Deep e Mar Vermelho (e.g. Roy, 1981)

Segundo Roy (1981), os depósitos manganesíferos gerados nestes ambientes apresentam uma distribuição zonada em termos mineralógicos, caracterizada pela precipitação de rodocrosita, rodonita, tefroíte e alabandita em associação com metais base (Cu, Pb, Zn), sulfuretos, ouro e prata nas zonas mais profundas e pela formação de óxidos de Mn de alta valência (criptomelano – psilomelano – pirolusite - coronadite) nos horizontes mais superficiais. Tal zonalidade é atribuída pelo mesmo autor á migração dos fluidos hidrotermais em direção à superfície, onde contactam e se misturam com água do mar mais oxigenada, o que, aliado ao decréscimo da temperatura, promove a deposição dos óxidos de Mn de alta valência nas zonas mais rasas (Roy, 1981).

A lixiviação de Mn e de outros elementos a partir das lavas que são extruídas nas zonas de rift, em condições redutoras e acidificadas, tem sido invocada como uma das potenciais fontes de Mn e outros metais para os fluidos hidrotermais (Krauspkopf, 1956; Roy 1981; 2006; Maynard, 2010).

Contudo, também se admite que a alteração de rochas máficas e ultramáficas mais profundas, induzida pela circulação de água através de fraturas profundas em centros ativos de expansão oceânica ou em áreas de alto fluxo de calor constitua outro dos processos responsáveis pela remoção de Mn e consequente enriquecimento nos fluidos hidrotermais (Fig. II.9; Maynard, 2010, Borges, 2012).

As mineralizações de Mn de tipo estratiforme / estratóide ou filoniano também podem gerar-se em ambientes de convergência de placas numa grande diversidade de contextos geodinâmicos (arco insular, bacias 'forearc', 'backarc' e marginais e fossas oceânicas) (Roy, 1997).





Figura II.9: Modelo ilustrativo mostrando a formação de depósitos de ferro e manganês do tipo hidrotermal singenético (extraído de Borges, 2012).

Em geral, estes depósitos estão hospedados em sequências sedimentares (chertes radiolaríticos, rochas vulcanoclásticas ou sedimentos hemipelágicos) que se acumularam sobre as escoadas de lavas basálticas, andesíticas, dacíticas ou riolíticas (Roy, 1997). A sua formação tem sido atribuída à ascensão dos fluidos hidrotermais (enriquecidos em Mn) que são libertados durante a compactação e desidratação dos sedimentos da placa subductada (Roy, 1997). Alguns autores sugerem que a génese destas mineralizações não é puramente hidrotermal, envolvendo também uma componente hidrogenética, à semelhança do que acontece com a formação de crustas manganesíferas em ambientes marinhos modernos (Roy, 1997).

Depósitos filoneanos hidrotermais

Embora com uma importância económica relativamente reduzida, os filões e veios de origem hidrotermal são comuns em ambiente continental, podendo estar ou não genética e espacialmente relacionados com as rochas hospedeiras (Roy, 1997).

Muitos destes depósitos estão alojados em rochas ígneas, com composições variando de básicas a ácidas que, em alguns casos, são os principais fornecedores de metais para os fluidos hidrotermais (Fig. II.10). Outros filões e veios ocorrem em rochas



sedimentares (detríticas e não detríticas), preenchendo as fraturas por onde circularam soluções hidrotermais derivadas de fontes externas (Roy, 1997).



Figura II.10: Exemplo de um veio epitermal de Mn ocorrendo ao longo de uma falha (extraído de Mosier & Campbell, 1995).

Os minerais de manganês presentes nos veios e filões formados a baixas temperaturas são a pirolusite, criptomelano, psilomelano, hollandite e todorokite, enquanto nos de alta temperatura predominam a braunite, bixbyite, hausmanite, hubnerite, silicatos de Mn (rodonite, bustamite, tefroite), carbonatos de Mn e sulfuretos de Mn (alabandite). A barite, fluorite, calcite e quartzo são fases acessórias comuns nestes depósitos (Roy, 1981; 1997).

Existem situações em que as mineralizações deste tipo se encontram associadas a depósitos hidrotermais de sulfuretos e a mineralizações de ouro e prata (Roy, 1981; 1997).

II.3.5 Depósitos de origem metamórfica

Muitos depósitos de manganês primários antigos foram submetidos a processos metamórficos, envolvendo transformações mineralógicas, químicas e texturais que originaram novos minerais de manganês, sendo os mais comuns a bixbyite, braunite, holandite, hausmanite, manganite, jacobsite e vredenburgite.

O estudo das transformações minerais que ocorrem durante o metamorfismo de rochas ricas em manganês mostra que as principais fases minerais formadas a temperaturas inferiores a 500°C são o criptomelano, pirolusite, nsutite, birnesite, pirocroite, groutite, manganite e rodocrosite. Entre 450-750°C, em condições de fácies anfibolítica, gera-se bixbyite, holandite, jacobsite e/ou vredenburgite. Acima de 750°C, apenas a hausmanite é estável (Roy, 1981; Borges, 2012).



Segundo Roy (1981), as principais mudanças mineralógicas que se desenvolvem em ambiente metamórfico consistem na transformação de óxidos de manganês de alta valência (estáveis a baixa temperatura), para óxidos de manganês de baixa valência (estáveis a altas temperaturas).

Entre os exemplos de depósitos de manganês afetados por metamorfismo merecem particular destaque os depósitos da India, do Kalahari (África do Sul), Noda-Tamagawa (Japão) e Azul (Brasil) (Roy, 1981, Dasgupta et al., 1989, 1990).





Capítulo III – Enquadramento Geológico

No presente capítulo apresenta-se o enquadramento geológico, regional e local, da região onde se efetuou este estudo. Inicia-se com a descrição das principais caraterísticas estratigráficas, estruturais, metamórficas e magmáticas da Zona Sul Portuguesa (ZSP) e, em particular, do domínio da Faixa Piritosa Ibérica (FPI), terminando com uma breve alusão à evolução geotectónica da FPI. Segue-se uma caraterização geológica um pouco mais pormenorizada das áreas onde se procedeu à colheita de amostras para este trabalho (Cercal e Aljustrel).

III.1 Enquadramento geológico regional

As regiões do Cercal e Aljustrel localizam-se ambas na Zona Sul Portuguesa (ZSP), que constitui a unidade geotectónica mais ocidental do Maciço Ibérico (Fig. III.1) e da Cadeia Varisca Europeia (Carvalho *et al.*, 1971; Ribeiro *et al.*, 1990; Ribeiro *et al.*, 1996).

Como se ilustra na Figura III.1, a ZSP tem sido correlacionada por vários autores com as unidades Devónico-Carbónicas do Sudoeste da Irlanda e Inglaterra e com as sequências da mesma idade das zonas Reno-Hercínica e Moravio-Silesiana da Cadeia Varisca Europeia (Dias & Ribeiro, 1995; Barriga *et al.*, 1997; Oliveira & Quesada, 1998).



Figura III.1: Mapa esquemático do cinturão orogénico Varisco da Europa central e ocidental. RHZ – Zona Reno-Hercínica; SPZ – Zona Sul Portuguesa; SWE – Sudoeste de Inglaterra; BALG – Sutura Beja-Acebuches-Lizard-Giese; RHS – Sutura Reno-Hercínica (adaptado de Oliveira & Quesada, 1998).



A ZSP corresponde a uma das zonas externas do Maciço Ibérico (Fig. III.2). É limitada pela Zona de Ossa Morena (ZOM), a noroeste, através de um contacto tectónico complexo, marcado pela ocorrência de rochas máficas e ultramáficas de afinidade oceânica, conhecido por Complexo Ofiolítico de Beja - Acebuches (COBA) (Munhá *et al.*, 1986; Silva *et al.*, 1990; Fonseca & Ribeiro, 1993; Quesada *et al.*, 1994). A sul, a ZSP contacta com as formações sedimentares da bacia Meso-Cenozóica do Algarve, enquanto, a este e sudoeste, está parcialmente coberta pelos sedimentos das bacias Cenozóicas do Sado e do Guadalquivir, respetivamente.



Figura III.2: Subdivisão do Maciço Ibérico em zonas geotectónicas (extraído de Pérez Estaún *et al.*, 2004).

Do ponto de vista geológico, a ZSP é composta por rochas com idades compreendidas entre o Devónico Médio e o Carbónico Superior afetadas por deformação de estilo pelicular (dobras e carreamentos vergentes para SW) e metamorfismo regional de grau baixo a muito baixo durante a orogenia varisca (Ribeiro *et al.*, 1979; Munhá, 1983a; Silva *et al.*, 1990; Oliveira *et al.*, 2013). A atividade plutónica varisca tem uma expressão muito reduzida na ZSP (Ribeiro *et al.*, 1979).

III.1.1. Subdivisão em domínios

Com base nas características tectono-estratigráficas dos terrenos que a constituem, a ZSP foi subdividida em cinco grandes domínios: a) domínio do Complexo Ofiolítico de Beja Acebuches; b) domínio do Antiforma Pulo do Lobo; c) Domínio da Faixa Piritosa Ibérica; d) Domínio do Grupo Flysch do Baixo Alentejo; e e) Domínio do SW de Portugal (Oliveira, 1990; Silva *et al.*, 1990).



Dadas as suas afinidades oceânicas, o domínio do Complexo Ofiolítico de Beja Acebuches (COBA) é considerado em trabalhos mais recentes como um terreno independente, cuja génese está relacionada com os processos de subducção / obducção (vergentes para norte) vigentes no bordo SW da ZOM durante o Ciclo Varisco, materializando a sutura varisca entre a ZOM e a ZSP (Pedro *et al.*, 2013).

Por estes motivos, o COBA é muitas vezes tratado separadamente e a ZSP é subdividida, de nordeste para sudoeste, em quatro domínios principais (Oliveira *et al.* 2013): a) Pulo do Lobo, b) Faixa Piritosa, c) Grupo do Flysch do Baixo Alentejo e d) Sector Sudoeste (Fig. III.3).



Figura III.3: Mapa geológico simplificado Zona Sul Portuguesa, mostrando os domínios em que se subdivide e a localização dos pontos de amostragem (modificado de Oliveira *et al.*, 2013)

III.1.2. Estratigrafia

Domínio do Antiforma Pulo do Lobo

O domínio do Pulo do Lobo, localizado entre o Complexo Ofiolítico de Beja-Acebuches (COBA) e a Faixa Piritosa (FP) (Fig. III.3), corresponde a uma estrutura antiformal composta essencialmente por formações detríticas (Oliveira *et al.*, 2013).

Segundo estes autores, a unidade mais antiga da ZSP é a Formação do Pulo do Lobo, que aflora no núcleo da estrutura e compreende filitos e quartzitos muito deformados e rochas vulcânicas básicas interestratificadas (anfibolitos) com assinatura geoquímica do tipo MORB e idade incerta (Munhá, 1983b; Oliveira, 1990; Oliveira *et al.*, 2013).



No flanco norte do antiforma, foram individualizadas três unidades litoestratigráficas, constituindo o chamado Grupo de Ferreira-Ficalho, que inclui, da base para o topo: a) a Formação de Ribeira de Limas, composta por xistos negros, grauvaques e quartzovaques do Frasniano Inferior (Devónico superior); b) a Formação de Santa Iria, correspondendo a uma sequência de tipo "flysch", formada por xistos argilosos e grauvaques, datados do Fameniano Superior (Devónico superior) e c) a Formação da Horta da Torre, representada por xistos negros, siltitos, quartzovaques e quartzitos com bioturbação do Fameniano Superior (Devónico superior) (Oliveira *et al.*, 2013 e referências aí contidas).

As formações expostas no bordo sul da estrutura fazem parte do Grupo Chança que compreende as Formações de Atalaia, Gafo e Represa (Oliveira, 1990; Silva *et al.*, 1990; Oliveira *et al.*, 2013). A Formação de Atalaia apresenta afinidades com a Formação do Pulo do Lobo, tanto em termos litológicos como de deformação tectónica e grau de metamorfismo (Oliveira *et al.*, 2013). Já a Formação do Gafo, composta por xistos e metagrauvaques de caráter turbidítico, com intercalações de rochas vulcânicas ácidas e básicas, tem sido correlacionada com a Formação de Ribeira de Limas (Oliveira *et al.*, 2013). Por fim, a Formação de Represas, a que foi atribuída uma idade da base do Fameniano Superior, é constituída por xistos, siltitos, grauvaques e quartzitos finamente bandados, a que se associam raros sedimentos vulcanoclásticos finos e xistos tipo borra de vinho e mostra algumas semelhanças com as Formações de Santa Iria e Horta da Torre do flanco norte (Oliveira *et al.*, 2013).

A sequência estratigráfica da antiforma do Pulo do Lobo tem sido relacionada por vários autores com um prisma acrecionário associado à subducção de um fundo oceânico sob a crusta continental da Zona de Ossa Morena (Oliveira *et al.*, 2013).

Domínio da Faixa Piritosa

O domínio da Faixa Piritosa (FP) ocorre a sul do Antiforma do Pulo do Lobo (Fig. III.3). Em termos estratigráficos, este domínio é caracterizado pela presença de duas unidades principais: a) o Grupo Filito Quartzítico (PQ) e b) o Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS) (Fig. III.3; Oliveira *et al.*, 2013).

O Grupo PQ, datado do Givetiano inferior ao Fameniano superior (e.g. Oliveira et *al.*, 2013), corresponde a uma sequência sedimentar detrítica grano-crescente, com uma espessura superior a 2000 m, composta por uma unidade basal dominantemente



pelítica (filitos), à qual se sobrepõe uma alternância de rochas siliciclásticas finas com bancadas areníticas (Santos, 2020).

O contacto entre o PQ e o CVS encontra-se frequentemente marcado pela presença de bancadas de quartzitos e/ou quartzovaques (e.g. Oliveira, 1990), havendo casos pontuais, em que se observam lentículas de calcários e/ou xistos negros (Santos, 2020). Os níveis superiores do PQ mostram, muitas vezes, evidências de fluxos sedimentares gravíticos, sugerindo um incremento da instabilidade tectónica da bacia e início da sua compartimentação (e.g. Moreno *et al.*, 1996; Saez *et al.*, 1996; Santos, 2020). No seu conjunto, as associações de fácies do PQ apontam para uma sedimentação num mar epicontinental pouco profundo afetado por eventos tempestíticos (e.g. Oliveira, 1990; Saéz et al., 1996; Oliveira *et al.*, 2013; Santos, 2020).

O Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS) está estratigraficamente posicionado entre o Grupo Filito-Quartzítico (PQ) e a Formação de Mértola do Grupo do Flysch do Baixo Alentejo (Fig. III.3) e é a principal unidade hospedeira das mineralizações de sulfuretos maciços na Faixa Piritosa (e.g. Carvalho *et al.*, 1971; Barriga & Carvalho, 1983; Barriga, 1990; Saez *et a*l., 1996; Carvalho *et al.*, 1999; Tornos, 2006; Oliveira *et al.*, 2013; Santos, 2020).

Com um espetro de idades entre o Fameniano superior (Devónico superior) e o Viseano superior (Carbónico médio), o CVS assenta em concordância sobre o PQ, sendo formado por sedimentos siliciclásticos com intercalações de rochas vulcânicas félsicas e máficas (e.g. Carvalho, 1976; Oliveira, 1990; Oliveira *et al.*, 2013; Santos, 2020). As formações do CVS ocorrem ao longo de faixas alongadas e descontinuas, com espessuras variando entre 600 a 1300 m, alinhadas paralelamente às principais estruturas varriscas (Relvas, 2000; Tornos, 2006). A presença de fortes variações laterais de fácies e de espessura das unidades do CVS parece refletir uma sedimentação controlada por uma tectónica extensional de âmbito localizado (Santos, 2020).

A componente sedimentar do CVS é volumetricamente maioritária (~75%) e está essencialmente representada por xistos negros, xistos borra de vinho e siltitos, nos quais se podem intercalar rochas vulcanoclásticas. Em diferentes níveis estratigráficos do CVS, também se identificaram exalitos siliciosos (jaspes e chertes radiolaríticos), associados, em muitos casos, com massas ferro-manganesíferas de reduzidas dimensões, constituindo uma das características mais distintivas do CVS (e.g. Barriga



& Carvalho, 1983; Barriga & Fyfe, 1988; Barriga, 1990; Leistel *et al.*, 1998; Santos, 2020).

A componente vulcânica, de natureza bimodal, inclui: a) rochas basálticas, toleíticas ou alcalinas, cuja origem parece ser compatível com processos de fusão parcial de duas fontes mantélicas distintas (Munhá, 1983b) e b) rochas félsicas, de composição dacítica a riolítica e afinidade calco-alcalina, derivadas da fusão parcial da crusta continental durante a ascensão dos magmas máficos (Munhá, 1983b, 1990; Mitjavila *et a*l., 1997). As rochas vulcânicas félsicas (lavas, domos, alternância de lavas / domos com unidades piroclásticas e intrusões) predominam claramente em relação às máficas, verificando-se que, a uma escala regional, os jazigos de sulfuretos maciços tendem a ocorrer nas proximidades dos centros vulcânicos félsicos (e.g. Rosa *et al.*, 2010; Oliveira et al., 2013; Santos, 2020).

Segundo Oliveira *et al.* (2013), o vulcanismo do CVS terá ocorrido em ambiente sedimentar marinho pouco oxigenado, como é indiciado pela presença de xistos negros ao longo de toda a sucessão (com excepção da região de Pomarão).

A transição entre o CVS e o Grupo Flysch do Baixo Alentejo é marcada pela Formação de Freixial, que consiste numa sucessão de turbiditos, com uma espessura até 200 m e aflora no setor norte da FP (Oliveira, 1990).

Domínio do Grupo Flysch do Baixo Alentejo

O Grupo Flysch do Baixo Alentejo constitui a unidade litoestratigráfica mais recente da ZSP. Assenta em concordância sobre o CVS e corresponde a uma sucessão de sedimentos marinhos turbidíticos profundos, com mais de 5000 m de espessura; cuja deposição marca o início de um período de forte subsidência e instabilidade tectónica associado à colisão oblíqua entre a ZSP e a ZOM (e.g. Oliveira, 1990; Ribeiro *et al.*, 1990, Silva *et al.*, 1990). Compreende, da base para o topo, três formações: Mértola, Mira e Brejeira (Fig. III.3; Oliveira, 1990; Oliveira *et al.*, 2013).

A Formação de Mértola, datada do Viseano médio a superior (e.g. Oliveira *et al.*, 2007) é formada por espessas bancadas de grauvaques contendo intercalações de argilitos e/ou siltitos que, no seu conjunto, chegam a atingir uma espessura superior a 1000 m (Oliveira *et al.*, 2013, Santos 2020).

Com uma idade entre o Serpkhaviano e o Bashkiriano médio (Carbónico médio – superior), a Formação de Mira está representada por uma alternância de grauvaques e pelitos, contendo raros níveis de conglomerados (Oliveira *et al.*, 2013, Santos 2020).



A Formação da Brejeira contacta com a Formação de Mira através de uma sucessão de quartzitos impuros, quartzovaques e xistos argilosos interestratificados, à qual se seguem turbiditos clássicos, que se estendem até ao contacto com a Orla Meso-Cenozoica do Algarve (Oliveira *et al.*, 2013). Está datada do Bashkiriano superior ao Moscoviano inferior (Carbónico superior) (e.g. Oliveira *et al.*, 2013).

Domínio do SW de Portugal

Este sector da ZSP compreende um substrato detrítico - Formação de Tercenas, com características litológicas e idade semelhantes às do Grupo Filito-Quartzítico da FP, sobre o qual se depositou uma sucessão argilo-carbonatada, conhecida por Grupo da Carrapateira, que inclui as formações de Bordalete, Murração e Quebradas (e.g. Oliveira *et al.*, 2013).

III.1.3. Deformação e evolução geodinâmica

A ZSP representa o segmento SW do Arco Ibero-Armoricano (Silva *et al.*, 1990). Apresenta uma estrutura arqueada, com orientação E-W no território espanhol, que passa progressivamente a NW-SE e a N-S com a aproximação à costa Atlântica (Barriga *et al.*, 1997). As dobras são vergentes para SW e o deslocamento ao longo dos planos de carreamento também se faz para SW, verificando-se um decréscimo da intensidade de deformação no mesmo sentido (Silva *et al.*, 1990).

Foi afetada por dois eventos principais de deformação, tendo o primeiro tido lugar no Viseano Superior e dado origem a mantos de carreamento com direção NW-SE, enquanto o segundo ocorreu diacronicamente até ao Moscoviano, sendo responsável pelo dobramento das estruturas anteriores e o desenvolvimento de uma clivagem regional.

Nos domínios da Faixa Piritosa e do Grupo Flysch do Baixo Alentejo, as dobras macroscópicas formam estruturas em "en échelon", devido a uma componente de cisalhamento esquerdo associada à compressão principal (Silva *et al.*, 1990). Segundo Silva *et al.* (1990), este padrão de deformação tectónica é compatível com um processo de subducção para norte (coordenadas atuais) entre a ZSP e a ZOM, com início no Devónico superior, que terá evoluído posteriormente para uma colisão oblíqua sinistrógira e início de distensão intracontinental, propiciando o desenvolvimento de intensa e prolongada atividade vulcânica na FP (Fig. III.4).





Figura III.4: Evolução geodinâmica da Zona Sul Portuguesa. A) Colisão obliqua e obducção parcial durante o Devónico Superior; B) Subducção, colisão e início da distensão intercontinental durante o Fameniano superior a Carbónico inferior; C) Deformação transpressiva (com sentido para SW) induzida pela reativação da subducção e geração da faixa arqueada, durante o Carbónico Médio (extraído de Silva *et al.* 1990).

Este regime extensional, que terá prevalecido até o Carbónico Médio, provocou a rutura e compartimentação da bacia por ação de falhas profundas, a formação de um sistema de "horsts" e "grabens" e a individualização de bacias intracontinentais em "en échelon" e de bacias de "pull apart" nas margens adelgaçadas da ZSP (Silva *et al.*, 1990; Quesada, 1996). Admite-se que a ascensão de magmas mantélicos através das falhas terá promovido a fusão parcial das rochas crustais originando, assim, os numerosos aparelhos vulcânicos e sistemas hidrotermais responsáveis pelo vulcanismo bimodal do CVS (Fig. III.5; Quesada, 1996).

A partir do Viseano tardio (Carbónico Médio), ocorre a transição para um regime transpressional sinistrógiro no limite SW da ZSP (localização atual) (Fig. III.4; Silva *et al.*, 1990). Durante esta última fase, a deformação transpressiva associada à reativação da subducção / colisão entre a placa da ZSP (a sul) e a da ZOM (a norte), levou ao término da atividade vulcânica e ao início da deposição da sequência sedimentar



turbidítica sin-orogénica do Grupo Flysch do Baixo Alentejo (Fig. III.4; Silva *et al.*, 1990; Oliveira *et al.*, 2013)



Figura III.5: Representação esquemática da situação paleogeográfica / paleotectónica da ZSP, (com destaque para a FP) durante o episódio da distensão (Quesada, 1996).

O levantamento generalizado das sucessões do PQ e do CVS terá provocado forte erosão submarina ou até subaérea, sendo a carga detrítica transportada através de correntes de fluxos gravíticos para o fundo marinho existente a sul, onde se desenvolveu uma bacia de tipo "foreland" em que se depositaram os sedimentos turbidíticos da Formação de Mértola (Oliveira *et al.*, 2013).

Do Viseano superior ao Moscoviano superior, a deformação compressiva e a sedimentação turbidítica progrediram no espaço e no tempo para sudoeste (Formações de Mira e Brejeira), de tal modo que, só no final do Carbónico superior, toda a área ficou definitivamente incorporada na cadeia Orogénica Varisca.

III.1.4. Metamorfismo

Na ZSP, a deformação varisca principal foi acompanhada por um evento de metamorfismo regional de baixo grau gerado em condições de baixa pressão compatíveis com gradientes geotérmicos de 40-50°C/km (Munhá, 1983a; Barriga *et al.*, 1997).

Este evento deu origem a um padrão de evolução metamórfica, caracterizado pelo decréscimo progressivo de grau metamórfico da fácies dos xistos verdes (zona da clorite) no domínio do Pulo do Lobo, para a fácies prehnite-pumpellyte – xistos verdes



na Faixa Piritosa, não ultrapassando a fácies zeolítica no extremo sul da ZSP (Munhá, 1983a; 1990).

Segundo Munhá (1990), antes do episódio de metamorfismo regional orogénico, as sequências vulcano-sedimentares da Faixa Piritosa foram intensamente afetadas por processos de alteração hidrotermal de grande escala, contemporâneos da formação das massas de sulfuretos maciços. O mesmo autor defende que a circulação convectiva de largos volumes de fluidos (maioritariamente água do mar) através das sequências da FP terá sido responsável por intensas trocas de Na ± K, hidratação, oxidação e carbonatação, quer dos protólitos ígneos félsicos, quer dos protólitos máficos do CVS (Munhá, 1990).

As paragéneses minerais de alteração e os dados de geoquímica isotópica indicam que as condições de temperatura deste evento hidrotermal precoce deverão ter oscilado entre 75°C ± 25°C e 375°C ± 25°C (Munhá & Kerrich, 1980; Munhá *et al.*, 1980; Barriga & Carvalho, 1983; Barriga & Kerrich, 1984).

III.1.5. Magmatismo

Para além da atividade magmática responsável pelo vulcanismo bimodal do CVS que, como se referiu anteriormente, terá estado associado ao desenvolvimento de um regime extensional entre o Fameniano superior e o Carbónico inferior, o plutonismo orogénico de idade varisca está ausente ou muito escassamente representado na ZSP (Ribeiro *et al.*, 1979).

Com efeito, as rochas plutónicas e subvulcânicas de idade varisca afloram exclusivamente no setor NE da ZSP, estando representadas pelo batólito da Serra Norte em Sevilha que intrui a sequência PQ.

III.1.6. Mineralizações

Depósitos de sulfuretos maciços

A Faixa Piritosa Ibérica é uma das províncias metalogenéticas de sulfuretos maciços mais emblemática da Europa. O carácter particular desta província está bem refletido pelo elevado número de jazigos (mais de 88), dos quais cinco são classificados como gigantes (>100 Mt) e três como super-gigantes (>200 Mt) e pela tonelagem total de sulfuretos polimetálicos acumulados, cujo valor é superior a 2500 milhões de toneladas (e.g. Barriga & Carvalho, 1983; Leistel *et al.*, 1998; Oliveira *et al.*, 2013).



Os depósitos de sulfuretos maciços vulcanogénicos (VMS) da Faixa Piritosa são compostos maioritariamente por pirite (acompanhada em proporções variáveis por esfalerite, calcopirite, galena, arsenopirite e pirrotite), apresentam uma morfologia lenticular ou estratiforme e estão preferencialmente associados a rochas vulcânicas félsicas ou a xistos negros do CVS (e.g. Barriga & Carvalho, 1983; Sáez *et al.*, 1999; Relvas *et al.*, 2007).

De acordo com Oliveira (1990) e Tornos (2006), existem diferenças significativas entre o tipo de mineralizações que ocorrem no setor norte e no setor sul da FP, assim como na litologia das rochas hospedeiras. A sul, as massas mineralizadas possuem tonelagens tendencialmente mais elevadas, claro predomínio de pirite e empobrecimento em metais base, sendo as rochas encaixantes dominantemente siliciclásticas finas com presença comum de xistos negros. Em oposição, a norte (e a oeste), os depósitos de sulfuretos maciços exibem, em geral, menor tonelagem, espessuras entre 1 e 10 m, enriquecimentos apreciáveis em esfalerite, galena, barite, tetraedrite e ouro e estão localizados, em regra, no topo de domos félsicos.

Apesar das especificidades locais de cada jazigo dependerem de uma grande variedade de fatores (natureza das litologias encaixantes, razões água-rocha, características físico-químicas dos fluidos envolvidos), o padrão de alteração hidrotermal destas mineralizações assume tipicamente uma geometria de tipo "stockwork" (Fig. III.6).



Figura III.6: Padrão de alteração primária e zonamento químico em volta de um depósito VMS (extraído de McQueen, 2005).



Com efeito, os numerosos estudos sobre os processos de alteração hidrotermal associados às mineralizações de sulfuretos maciços da FP mostram que a maioria destes jazigos é constituída por uma zona nuclear de tipo "stockwork," contendo quartzo, sericite, pirite, carbonatos, calcopirite, esfalerite, galena e estanite na sua paragénese mineral. Esta zona está, em geral, afetada por cloritização intensa e envolvida por um halo sericítico. O zonamento químico é marcado por uma lixiviação significativa de Ca e Na e um enriquecimento em Fe-Mg-Ba na zona nuclear em oposição ao que acontece nas zonas periféricas, onde se assiste a um enriquecimento em Na e Ca (Barriga & Carvalho, 1983; Barriga, 1990; Relvas, 1991; Sáez *et al.*, 1996; Leistel *et al.*, 1997; Santos 2020).

A participação maioritária de água do mar nos sistemas hidrotermais responsáveis pela formação dos depósitos de sulfuretos maciços da FP é consensualmente aceite (Barriga & Kerrich, 1984; Munhá *et al.*, 1986b; Oliveira *et al.*, 2013), embora haja autores que propõem o envolvimento adicional de outros fluidos (magmáticos e/ou metamórficos e/ou conatas) na génese de alguns dos sistemas hidrotermais da FP (e.g. Almodóvar *et al.*, 1998; Sánchez-España *et al.*, 2003; Tornos, 2006; Relvas *et al.*, 2009).

Oliveira *et al.* (2013) consideram que a abertura transtensiva de bacias intracontinentais de tipo "pull-a-part" nas margens do terreno Sul-Português durante as primeiras fases da orogenia varisca terá criado um ambiente favorável para a circulação hidrotermal, lixiviação de metais e geração em profundidade de reservatórios de fluidos altamente salinos com elevada capacidade de transporte metalífero. Segundo estes autores, a intensa atividade tectónica sin-vulcânica que ocorreu neste período terá tido um papel fundamental na focalização dos canais de descarga dos sistemas convectivos e no regime geral de circulação hidrotermal (Oliveira *et al.*, 2013).

Com base num conjunto alargado de dados geoquímicos e isotópicos tem sido igualmente admitido que os metassedimentos do Grupo PQ e eventualmente o seu substrato indiferenciado poderão ter representado a principal fonte de metais para os depósitos de sulfuretos maciços (Relvas, 2000; Oliveira *et al.*, 2013).

Depósitos manganesíferos

São conhecidas cerca de três centenas de mineralizações manganesíferas na FP (Oliveira *et al.*, 2013). Algumas ocorrem sob a forma de corpos estratiformes,



lenticulares ou bolsadas, enquanto outras constituem depósitos filoneanos (e.g. Jorge, 2000; Santos, 2020).

Muitas das mineralizações manganesíferas da FP estão associadas a jaspes, chertes, tufitos, filitos e xistos violáceos ocupando diferentes posições estratigráficas no seio do CVS, particularmente nos níveis superiores desta unidade (Oliveira *et al.*, 2013; Santos, 2020). Em grande parte dos casos, as mineralizações manganesíferas mostram uma íntima associação espacial com as massas de sulfuretos maciços, localizando-se a tecto destas ou no seu prolongamento lateral (e.g. Barriga & Fyfe, 1988; Leistel *et al.*, 1998; Saez *et al.*, 1999; Jorge *et al.*, 2005; Oliveira *et al.*, 2013).

O maior depósito de Mn da Faixa Piritosa é o jazigo de Soloviejo, que aflora no flanco norte do anticlinal de Rio Tinto (Huelva, Espanha) e está hospedado em jaspes (Jorge, 2000; Jorge *et al.*, 2005; Oliveira *et al.*, 2013).

Jorge (2000) e Jorge *et al.* (2002; 2005) identificaram três tipos de fácies primárias e duas fácies secundárias neste depósito:

1) fácies de óxidos (pirolusite + romanechite ± manjiroite e plagioclase + quartzo
+ pirolusite + holandite + hematite);

fácies siliciosas (rodonite + quartzo ± friedelite ± persetensite ± cariopilite ± rodocrosite ± clorite);

fácies de carbonatos (rodocrosite + cariopilite ± rodonite ± manganopirosmalite;

 4) fácies tectonicamente remobilizadas (pirolusite + manganomelano + braunite ± criptomelano ± romanechite ± todoroquite);

5) fácies de enriquecimento supergénico (quartzo + pirolusite + litioforite \pm criptomelano \pm romanechite \pm manganomelano \pm nsutite/vernardite \pm pirolusite \pm rodonite \pm quartzo).

De acordo com estes autores, os sedimentos de Soloviejo correspondem a exalitos siliciosos hidrotermais formados por precipitação a partir de água do mar pouco modificada em condições de baixa temperatura e depositados em bacias estratificadas e/ou segmentadas no que diz respeito às suas características fisico-químicas (e.g., temperatura, fugacidade do oxigénio, actividade da sílica e do CO₂) (Jorge *et al.*, 2002; 2005; Oliveira *et al.*, 2013).

Quando ocorrem diretamente a tecto de sulfuretos maciços, ou separados destes por finas intercalações de xistos argilosos muito alterados, os jaspes apresentam-se fortemente afetados por alteração redutora e, frequentemente,



mineralizados com sulfuretos, facto que levou Barriga & Fyfe (1988) e Relvas (2000) a interpretá-los como tendo sido gerados, pelo menos em parte, antes do evento mineralizante principal, como resultado da atividade hidrotermal submarina precoce que, em maior ou menor grau, afetou toda a sequência vulcanosedimentar da FP (Oliveira *et al.*, 2013).

As mineralizações manganesíferas filonianas são igualmente comuns na FP. Na região de Mértola, estão referenciados vários corpos filoneanos de pequenas dimensões, constituídos por óxidos de manganês, alojados em planos de xistosidade e/ou zonas de cisalhamento, o que documenta a importância dos processos de remobilização / reprecipitação resultantes da intensa deformação varisca que afetou toda a Faixa Piritosa (e.g. Jorge, 2000, Santos, 2020).

III.2. Enquadramento geológico local

III.2.1 Geologia da Faixa Cercal-Odemira

A faixa Cercal-Odemira está localizada no setor W da Faixa Piritosa (FP) e faz parte duma importante estrutura anticlinal – o anticlinal do Cercal, com direção geral NNW-SSE, plano axial mergulhante para NE, flanco norte longo e normal e flanco sul cavalgante (Fig. III.7; Carvalho, 1976; Santos, 2020).

Do ponto de vista estratigráfico, a região é dominantemente constituída por formações do Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS) e do Grupo Flysch do Baixo Alentejo (GFBA), delimitadas a oeste por uma superfície de abrasão marinha de idade Cenozoica (Fig. III.7; Almeida, 1945; Carvalho *et al.*, 1971; Oliveira, 1984).

Na faixa Cercal-Odemira, as unidades do CVS, datadas do Fameniano superior a Viseano Inferior compreendem da base para o topo: 1) uma sequência vulcânica félsica inferior; 2) uma sequência vulcânica félsica superior; 3) uma sequência intermédia a máfica e 4) a Formação de S. Luís (Fig. III.7; Carvalho, 1976; Albardeiro, 1998; Matos *et al.*, 2013; Rosa *et al.*, 2013; Santos, 2020).

A unidade vulcânica félsica inferior inclui rochas vulcânicas ácidas de composição riolítica, quartzo-queratófiros e depósitos piroclásticos (pomito e brechas vulcaniclásticas), enquanto a sequência vulcânica félsica superior é constituída por fácies proximais e fácies distais (Carvalho, 1976). As fácies proximais são formadas por rochas vulcânicas finas, rochas quartzofíricas e tufos lapilli e as fácies distais por felsitos, fácies lapilli e aglomerados vulcânicos (Santos, 2020).



A sequência vulcânica intermédia a máfica tem uma expressão reduzida na faixa Cercal-Odemira, sendo caracterizada pela presença de rochas vulcânicas cloritizadas, contendo fragmentos vulcânicos e feldspáticos numa matriz verde escura a negra de clorite (Albardeiro, 1998, Santos, 2020). A ocorrência de intrusões doleríticas associadas á unidade intermédia-básica também é referida, embora Oliveira (1984) considere que alguns destes corpos intrusivos podem ter idades pós-variscas e estar relacionados com o filão dolerítico da Messejana (Santos, 2020).



Figura III.7: Mapa geológico simplificado da Faixa Cercal-Odemira, mostrando a localização dos principais corpos filoneanos (adaptado de Carta Geológica e Mineira da Região Cercal-Odemira realizada pelo SFM, 1957 e Oliveira, 1984).

Os tufitos da Formação S. Luís constituem a unidade de topo do CVS. Apresentam uma litologia muito variada, incluindo "debris flows", epiclastitos intercalados com lavas piroclásticas, sedimentos vulcanogénicos, lapilli, xistos laminados e siltitos (Santos, 2020). Segundo Matos *et al.* (2013) e Rosa *et al.* (2013), os xistos e xistos siliciosos dos níveis superiores desta formação contêm intercalações de quartzitos e de rochas carbonatadas. De notar ainda que Albardeiro (1998) identificou



na base da Formação S. Luís um horizonte jaspilítico ferro-manganesífero que se estende, intermitentemente, por mais de 20 km.

Sobre a Formação S. Luis, assenta em discordância, a Formação das Abertas (compreendendo argilitos, siltitos, xistos argilosos e xistos grafitosos), que tem sido interpretada como um membro da Formação de Mira do Grupo Flysch do Baixo Alentejo (Fig. III.7; Matos *et al.*, 2013; Santos, 2020). Segue-se uma unidade constituída por alternâncias rítmicas de pelitos e grauvaques finamente estratificados, correspondendo aos níveis superiores da Formação de Mira, que termina com o aparecimento dos quartzitos impuros da base da Formação da Brejeira (Matos *et al.*, 2013; Rosa *et al.*, 2013; Santos, 2020).

III.2.2 Mineralizações ferro-manganíferas da Faixa Cercal-Odemira

A Faixa Cercal-Odemira é uma das regiões da FP onde as mineralizações ferromanganesíferas estão melhor representadas e assumem maior diversidade tipológica. Com base no seu modo de ocorrência, estas mineralizações têm sido agrupadas nas seguintes categorias (Almeida, 1945; Carvalho; 1976, Alves & Kampf, 2017; Santos, 2020):

1) filonianas (e.g. Rosalgar, Toca do Mocho / Serra da Mina, Serra das Tulhas);

 estratiformes, associadas a jaspes e sedimentos vulcanogénicos (e.g. Rosalgar);

3) impregnações em xistos (e.g. Rosalgar e Toca do Mocho / Serra da Mina);

4) constituindo o cimento ferro-manganesífero de arenitos cenozóicos (e.g. Herdade do Bemparece e Ferrenho);

5) crustas de estrutura pisolítica (e.g. Serra dos Algares)

Carvalho *et al.* (1971) e Carvalho (1976) consideram que o largo espectro de tipologias que as mineralizações ferro-manganesíferas assumem na faixa Cercal-Odemira apontam para múltiplas fases de deposição a partir de um sistema hidrotermal complexo e polifásico. Os mesmos autores defendem ainda que os corpos filoneanos ferro-manganesíferas tendem a estar localizados ao longo de fendas de tração, que rejogaram, posteriormente, como cisalhamentos.

Na faixa Cercal-Odemira, o sistema filoniano ferro-manganífero destaca-se pela sua importância económica, tendo sido concessionadas 128 áreas para a exploração de Fe, Fe-Mn ou Ba (Santos, 2020). Os corpos filoneanos, com direção média NE-SW,



apresentam comprimentos que chegam a atingir 5 km, uma largura média de 1 m, espessura máxima de 10 m e estão frequentemente ramificados (Santos, 2020).

São compostos por hematite e limonite e quantidades variáveis de óxidos de manganês (pirolusite, criptomelano, psilomelano), quartzo e barite (Almeida, 1945; Carvalho, 1976; Santos, 2020). Almeida (1945) e Albardeiro (1998) descrevem o minério extraído destes filões como tendo uma textura predominantemente maciça e aspeto friável, embora também ocorra sob a forma de disseminações ou de massas botrióidais, estalactíticas ou aciculares preenchendo cavidades.

Segundo Almeida (1945) e Carvalho (1976), as mineralizações filoneanas ferromanganesíferas da faixa Cercal-Odemira exibem, em geral, uma zonalidade marcada pela presença de um filão de quartzo a muro da mineralização e de veios de barite a tecto do minério. Contudo, os mesmos autores referem que é igualmente possível encontrar o filão de quartzo a tecto e veios de barite intercalados no minério (Almeida, 1945; Carvalho, 1976). O quartzo e a barite são minerais bastante comuns em todas as mineralizações deste tipo, constituindo veios, intercalações e/ou disseminações na massa mineral (Almeida, 1945; Carvalho, 1976).

Em diversos trabalhos é sublinhada ainda a presença de carbonatos de Fe e Mn (siderite e rodocrosite) nestes depósitos, assim como a existência de uma íntima associação entre as mineralizações de Fe e Mn e as ocorrências de sulfuretos (esfalerite, galena, calcopirite e pirite) (Almeida, 1945; Gomes, 1957; Albardeiro, 1998).

Para Almeida (1945), o quartzo e a barite presentes nestes depósitos formaramse maioritariamente antes da mineralização ferro-manganesífera e esta terá resultado da precipitação direta de carbonatos de Fe e Mn. Os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn representariam, assim, produtos de alteração dos carbonatos primários.

Dos depósitos filoneanos da faixa Cercal-Odemira, a mina de Rosalgar é um dos mais emblemáticos. O jazigo, com uma tonelagem superior a 3 Mt de minério ferromanganesífero, compreende um filão principal com orientação NE-SW e várias ramificações (Almeida, 1945; Carvalho *et al.*, 1971). Com base no estudo de duas sondagens realizadas na área a sul da mineralização, Albardeiro (1998) identificou as seguintes paragéneses minerais neste jazigo:

1) quartzo e óxidos de ferro e manganês;

2) quartzo, óxidos e carbonatos de ferro e manganês;

3) quartzo e carbonatos de ferro e manganês;

4) esfalerite, galena e carbonatos de ferro e manganês;



5) carbonatos de ferro e manganês associados a cristais isolados de esfalerite e galena;

6) calcopirite maciça.

Partindo do facto das sondagens intersetarem bandas alternadas de carbonatos e óxidos, Albardeiro (1998) defende que a precipitação de óxidos e carbonatos de ferro e manganês ocorreu, pelo menos em parte, simultaneamente. Por outro lado, presença de veios de sulfuretos a cortar os carbonatos de ferro e manganês levou o mesmo autor a atribuir um carácter tardio a algumas das mineralizações de sulfuretos (Albardeiro, 1998; Santos, 2020).

O depósito ferro-manganesífero da Herdade dos Pendões é outra das ocorrências de interesse na faixa Cercal-Odemira. Está instalado em xistos da Formação de S. Luís (CVS), no extremo sul do anticlinal do Cercal e é constituído por dois filões subverticais, com uma espessura que varia entre 0.5 e 2 m (Alves & Kampf, 2017).

Em termos mineralógicos, o jazigo é composto por quartzo e óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (goethite, hematite e pirolusite), acompanhados por menores proporções de carbonatos de ferro e manganês (Carvalho, 1971). Na opinião deste autor, os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês poderão ter resultado da oxidação de uma mineralização primária rica em carbonatos de Fe e Mn e sulfuretos polimetálicos (pirite, calcopirite e esfalerite) (Carvalho, 1971). No entanto, as sondagens realizadas na década de 40 não intersetaram a suposta mineralização primária, pelo que ainda não foi possível confirmar a sua presença em profundidade (Alves & Kampf, 2017).

Um estudo recente da autoria de Santos (2020) sobre a mineralização ferromanganífera filoneana da Toca do Mocho permitiu reconhecer três tipos de fácies neste depósito:

 uma fácies composta por hematite + goethite e quantidades mais pequenas de pirolusite, quartzo e galena;

2) uma fácies constituída por goethite \pm hematite \pm pirolusite \pm criptomelano \pm manganomelano \pm quartzo

3) uma fácies definida pela associação mineral: goethite + pirolusite + criptomelano \pm coronadite \pm ramsdellite \pm manganomelano \pm quartzo \pm barite.

Na interpretação do autor, a fácies 1 traduziria o preenchimento inicial do filão, a fácies 2 estaria associada ao preenchimento polifásico do filão como consequência da



sobreposição de eventos de brechificação e remobilização tectónica, e a fácies 3 testemunharia um evento de enriquecimento supergénico (Santos, 2020).

Com base em dados mineralógicos, petrográficos, de química mineral e litogeoquímica, Santos (2020) sugere que a génese da mineralização ferromanganesífera primária da Toca do Mocho / Serra da Mina está associada a um sistema hidrotermal que promoveu a circulação focalizada de fluidos enriquecidos em Fe e Mn, ao longo de falhas tardi-variscas de direção NE-SW e a precipitação de óxidos de Fe e Mn (fácies 1 e 2), após o que o jazigo foi afetado por processos de enriquecimento supergénico (fácies 3).

O modelo metalogenético de Santos (2020) vem assim contrariar o proposto por Almeida (1945), segundo o qual as mineralizações ferro-manganesíferas do Cercal derivariam da precipitação direta de Fe e Mn sob a forma de carbonatos, sendo os óxidos, fases secundárias resultantes da alteração dos carbonatos primários.

III.2.3 Geologia da região de Aljustrel

Como se ilustra Figura III.8, a região de Aljustrel é atravessada pela falha tardivarisca da Messejana, de direção NE-SW, que separa um bloco setentrional constituído por sedimentos da Bacia Cenozóica do Sado de um bloco meridional onde afloram os terrenos do soco varisco (Matos *et al.*, 2010).



Figura III.8: Mapa geológico simplificado da região de Aljustrel (adaptado de Schermerhorn *et al.*, 1987)



O bloco meridional é composto por formações do Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS) e do Grupo Flysch do Baixo Alentejo (Formação de Mértola), que integram uma estrutura anticlinorial – o anticlinório de Aljustrel, de direção NW-SE (Fig. III.8; Matos *et al.*, 2010; Oliveira *et al.*, 2013).

A sucessão estratigráfica do CVS ocupa o núcleo da estrutura e foi originalmente descrita por Schermerhorn e Stanton (1969) e por Andrade e Schermerhorn (1971). As unidades definidas por estes autores foram objeto de várias reformulações em estudos posteriores (e.g. Barriga, 1983; Dawson *et al.*, 2001; Oliveira *et al.*, 2013).

De acordo com a subdivisão proposta por Dawson *et al.* (2001) e tendo em conta as idades U-Pb obtidas por Barrie *et al.* (2002) e Rosa *et al.* (2009), bem como os estudos palinoestratigráficos de Matos *et al.* (2010), é possível distinguir no CVS de Aljustrel as seguintes unidades principais, da base para o topo (Oliveira *et al.*, 2013):

1) Unidade vulcânica inferior – Felsitos e Tufos da Mina, com uma idade de 364±2 Ma (Fameniano), formada por rochas vulcânicas félsicas sericíticas, felsófiros, brechas vulcânicas, lavas com fenocristais de feldspato e raras rochas vulcânicas máficas.

2) Depósitos de minério de sulfuretos maciços;

3) Unidade vulcânica superior – Tufos verdes, com idades 352.4±1.9 Ma e 355±2
Ma (base do Tournaisiano).

 Unidade de riólitos porfiríticos quartzo-feldspáticos muito grosseiros (equivalente aos Tufos com Megacristais), provavelmente intrusiva, com idades de 356±1 e 357±2 Ma (base do Tournaisiano);

5) Formação do Gavião - filitos cinzento escuros;

6) Formação do Paraíso – constituída por filitos escuros, filitos siliciosos, filitos borra de vinho (com algumas passagens a sedimentos vulcanoclásticos finos), jaspes e chertes.

Entre a sucessão vulcânica de Aljustrel e a formação siliciosa do Paraíso ocorrem extensos corpos lenticulares de jaspes, de espessura variável. Em íntima associação com os níveis de jaspe, xistos borra-de-vinho e xistos siliciosos da Formação do Paraíso foram identificadas numerosas mineralizações de óxidos de ferro e manganês (hematite + pirolusite). As zonas de oxidação e de enriquecimento supergénico destes depósitos foram exploradas no passado por pequenas companhias de carácter familiar.



De notar ainda que os dados palinoestratigráficos apresentados por Matos *et al.* (2010) mostram que a Formação de Gavião tem uma idade semelhante à Formação do Paraíso (Tournaisiano superior - Viseano inferior), o que levou a considerá-la como o prolongamento lateral da Formação do Paraíso para NW (Oliveira *et al.* 2013).

À Formação do Paraíso sucedem as unidades turbidíticas da Formação de Mértola (Fig. III.8), compostas por uma alternância de grauvaques, xistos argilosos e siltitos, em que se podem intercalar níveis de conglomerados e raros depósitos de torrentes de lama (Oliveira *et al.*, 2013).

III.2.4 Mineralizações de sulfuretos e "gossans" da região de Aljustrel

Devido ao seu enorme significado económico, a região de Aljustrel é uma das áreas mais estudadas de toda a Faixa Piritosa (Schermerhorn & Stanton, 1969; Carvalho *et al.*, 1976; Ribeiro *et al.*, 1983; Barriga, 1983; 1986; 1990; Barriga & Fyfe, 1988; 1997; Sáez *et al.*, 1999).

Os depósitos de sulfuretos maciços vulcanogénicos (VMS), encaixados nas rochas vulcânicas félsicas, apresentam uma paragénese mineral composta por pirite, esfalerite, calcopirite, galena, arsenopirite, tetraedrite e tennantite (Relvas *et al.*, 2011). Estima-se que as principais massas de sulfuretos maciços de Aljustrel (Feitais, Estação, Algares, Moinho, São João e Gavião) contenham cerca de 200 Mt de minério (e.g. Barriga & Fyfe, 1998; Barrie *et al.*, 2002; Matos *et al.*, 2010). Como foi referido anteriormente, estes jazigos ter-se-ão formado por processos hidrotermais num ambiente vulcânico submarino (Oliveira *et al.*, 2013).

Depois de expostos à superfície, muitos depósitos de sulfuretos dão origem a chapéus de ferro ("gossans"), que se desenvolvem acima do lençol freático por lixiviação dos elementos solúveis pelas águas superficiais e a sua subsequente re-precipitação como óxidos, hidróxidos e oxi-sulfatos de Fe secundários (e.g., goethite, hematite, jarosite) (Fig. III.9). Devido ao seu carácter insolúvel, as fases minerais secundárias depositam-se, em geral, nas proximidades da mineralização.

Em Aljustrel, os corpos mineralizados em sulfuretos e "stockworks" estão cobertos por "gossans" como é o caso do depósito de Algares, em que o chapéu de ferro apresenta mais de 900 m de extensão e 35 m de largura, marcando a paisagem local, pelos tons vermelhos dos sulfuretos oxidados.





Figura III.9: Diagrama esquemático mostrando o desenvolvimento de um "gossan" (extraído de Ozdemir & Sahinoglu, 2018).



Capítulo IV – Trabalho de campo

Neste capítulo descrevem-se os locais em que se procedeu à amostragem para o presente estudo. A campanha de campo decorreu entre de 5 e 6 de maio de 2021 e envolveu uma visita ao jazigo de Serra da Mina e outra ao chapéu de ferro de Algares (Aljustrel).

IV.1 Jazigo de Serra da Mina (Cercal)

O sistema filoniano de Toca do Mocho / Serra da Mina localiza-se na faixa Cercal-Odemira e está hospedado nas unidades vulcânicas félsicas inferiores e superiores do Complexo Vulcano Sedimentar (CVS) da Faixa Piritosa, constituindo um dos jazigos de Fe-Mn mais importantes da região.

Com cerca de 3 km de comprimento e uma possança máxima superior a 4 m (Fig. IV.1), este filão ferro-manganesífero foi intensamente explorado no passado, encontrando-se encerrado desde 2001 (Matos & Martins, 2006).



Figura IV.1: Mapa geológico simplificado da Faixa Cercal-Odemira, mostrando a localização dos principais corpos filonianos e do ponto de amostragem (adaptado de Carta Geológica e Mineira da Região Cercal-Odemira realizada pelo SFM, 1957 e Oliveira, 1984).



De acordo com Santos (2020), a instalação do filão foi controlada tectonicamente por uma falha tardi-varisca, com orientação média de N50º E e uma inclinação de 40º S.

Representa-se na Figura IV.2, a disposição do filão de Serra da Mina (em planta) e o exemplo de um corte geológico de uma das galerias da mina (Santos, 2020). A mineralização é composta, predominantemente, por hematite e limonite e menores proporções de fases manganesíferas, sendo a pirolusite a mais abundante (Santos, 2020). Para além de pirolusite, de hábito frequentemente prismático, é referida ainda a presença de criptomelano, "wad" e psilomelano (Almeida, 1945; Almeida *et al.*, 1946; Gomes, 1957; Carvalho, 1976; Santos, 2020).



Figura IV.2: Jazigo de Serra da Mina: a) Planta esquemática mostrando a localização das principais galerias do jazigo; b) Corte geológico ilustrativo da galeria 7 (extraído de Santos, 2020).

O minério pode apresentar diversas texturas (maciça, esponjosa, fraturada, concrecionada e estalactítica) e tem, em geral, aspeto compacto e friável (Almeida, 1945; Almeida *et al.*, 1946; Neiva, 1949; Gomes 1957; Carvalho, 1976; Santos, 2020).

Segundo Almeida (1945) e Gomes (1957), as fases manganesíferas tendem a concentrar-se preferencialmente nos domínios superiores do filão, ocorrendo em bolsadas de cor escura (constituídas por pirolusite acicular e psilomelano maciço).

Nos trabalhos de reconhecimento geológico de Almeida (1945), Gomes (1957), Carvalho (1976) e Albardeiro (1998) é descrito o aparecimento de faixas de quartzo e/ou de barite, tanto a tecto como a muro do jazigo (Fig. IV.2), assim como a disseminação destas fases pelo minério. Os níveis enriquecidos em quartzo atingem espessuras



máximas superiores a 10 m, enquanto os de barite não ultrapassam os 2 m (Almeida, 1945).

A amostragem realizada no âmbito deste trabalho foi feita à superfície, junto à entrada de uma galeria da mina de Serra da Mina, em alguns blocos soltos da mineralização (Fig. IV.3). A caracterização macroscópica das amostras recolhidas será apresentada no Capítulo 6.



Figura IV.3: Entrada da galeria do filão da Serra da Mina onde foi realizada a amostragem.

IV.2 Chapéu de ferro de Algares (Aljustrel)

Com mais de 200 Mt de sulfuretos maciços, distribuídos pelos jazigos de Feitais, Estação, Algares, Moinho, S. João e Gavião, a mina de Aljustrel é um dos principais centros mineiros da Faixa Piritosa (Fig. IV.4).

A parte superficial dos jazigos de Algares e S. João é marcada pelo desenvolvimento de amplos chapéus de ferro ou "gossans", que foram objeto de intensa mineração na época romana para exploração de cobre, prata e ouro, como é testemunhado pelos escoriais romanos, numerosos poços e galerias mineiras e artefactos (Matos & Martins, 2006). No seguimento da revolução industrial do séc. XIX, o jazigo voltou a ser explorado, tendo estado em atividade desde metade do século XIX e até à década de 1960 (Matos & Martins, 2006).

O chapéu de ferro de Algares, com mais de 900 m de extensão e 35 m de largura, apresenta direção NW-SE, inclinação 75º NE e pode ser dividido em 3 setores: Algares Ocidental, Algares Central e Algares Oriental (Fig. IV.5; Matos *et al.*, 2008)






Figura IV.4: Mapa simplificado da região de Aljustrel, com a localização dos principais depósitos de sulfuretos maciços: Feitais, Estação, Algares, Moinho e São João (extraído de Barrete *et al.*, 2008).



Figura IV.5: Mapa geológico mineiro de pormenor da mina de Algares (Aljustrel), mostrando a localização aproximada do local de amostragem (ponto 1 na figura) (extraído de Matos *et al.* 2005).



O ponto em que foi feita a colheita de amostras para o presente estudo está localizado no chapéu de ferro Algares Oeste, próximo do poço Viana (Figs. IV.5 e IV.6). As rochas encaixantes do depósito supergénico pertencem à unidade vulcânica félsica inferior do CVS de Aljustrel, equivalente aos Tufos de Mina (ver secção III.2.3 do Cap. III), composta predominantemente por rochas vulcânicas félsicas sericíticas, felsófiros, brechas vulcânicas e lavas com fenocristais de feldspato (Oliveira *et al.*, 2013). Apresentam granulometria fina e xistosidade sub-vertical muito penetrativa.



Figura IV.6: Vista geral do afloramento em que foram colhidas amostras do chapéu de ferro de Algares Oeste.

Neste afloramento, os processos de alteração meteórica supergénica manifestam-se pela ocorrência de uma alternância de bandas claras, ricas em caulinite e halloysite, com bandas de cor vermelha intensa onde se concentram os oxi-hidróxidos de ferro (Figs. IV.7 a-c). Em geral, as zonas de caulinização mais intensa parecem ocupar uma posição central e os oxi-hidróxidos de Fe as faixas periféricas. A estrutura bandada do chapéu de ferro tende a reproduzir o "fabric" do encaixante, dispondo-se paralelamente à xistosidade (Figs. IV.7 b-c), o que sugere que a frente de oxidação aproveitou anisotropias prévias.

Ao longo da barreira, observaram-se também níveis ferruginosos de cor negra e espessura centimétrica (aqui designados por crustas ferruginosas) que, tanto podem estar alinhados com o bandado do "gossan" (Fig. IV.7b), como constituir veios discordantes, truncando a estrutura (Fig. IV.7c).

A recolha de amostras neste local incidiu apenas nas crustas ferruginosas escuras, que poderão representar uma fase de remobilização supergénica mais tardia.





Figura IV.7: Aspetos de pormenor do afloramento do chapéu de ferro, onde incidiu a amostragem. (a) alternância de bandas ricas em caulinite e halloysite (claras) com bandas de oxi-hidróxidos de Fe (vermelhas), mimetizando os planos de xistosidade do encaixante; (b) níveis ferruginosos de cor escura intercalados no gossan (c) detalhe da crusta ferruginosa (de cor escura) constituindo veio discordante.



Capítulo V – Materiais e Métodos

Neste capítulo apresentam-se os materiais e procedimentos adotados no presente estudo, desde a seleção e preparação física das amostras, ao trabalho laboratorial. Descrevem-se as técnicas analíticas selecionadas para o estudo das amostras recolhidas e os respetivos equipamentos utilizados.

V.1. Amostragem

Durante a campanha de campo, recolheram 8 amostras do filão ferromanganesífero de Serra da Mina, na faixa Cercal – Odemira, que foram numeradas de C1 a C8. No chapéu de ferro de Algares (Aljustrel), amostraram-se apenas as crustas ferruginosas, tendo sido colhidas três amostras (AL1, AL2 e AL3).

Antes de proceder à preparação física das amostras, fez-se uma breve análise macroscópica das mesmas. No caso das amostras de Cercal, observaram-se ainda os exemplares recolhidos numa lupa binocular de marca Leica, equipada com um software de captura de imagem LAZ-X, no Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território (DGAOT) da Faculdade de Ciências do Porto (FCUP).

Para o presente estudo, analisou-se também um exemplar de minério de Mn de origem metamórfica, com a referência FS112, cedido pelo Professor Iuliu Bobos Radu.

V.2. Preparação física de amostras

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Todas as amostras foram sujeitas a um processo de lavagem com água, com o intuito de remover a eventual presença de matéria orgânica e resíduos que pudessem comprometer as análises realizadas posteriormente. Após a sua lavagem, foram colocadas em tabuleiros (devidamente identificados e etiquetados com as referências das amostras) e introduzidas na estufa a 50°C durante 24 horas, de forma a garantir a sua secagem eficiente.

Antes de proceder à fragmentação e moagem, retiraram-se pequenos pedaços representativos da mineralização de todas as amostras de Cercal, para serem



analisados no microscópio eletrónico de varrimento (MEV) acompanhado por espetroscopia dispersiva de energia (EDE).

Nalgumas das amostras do Cercal, foi possível individualizar porções mais enriquecidas em óxidos, com o auxílio do martelo previamente desinfetado com álcool. Estas subamostras foram identificadas como C1a e C3a.

Posteriormente, todas as amostras recolhidas no campo e o exemplar de minério de Mn de origem metamórfica (FS112) foram cortadas com uma serra com o objetivo de obter:

1. uma porção para amostra de mão – aplicado a todos os exemplares (exceto C1a e C3a);

2. uma porção para fazer secções polidas para análise no microscópio petrográfico – aplicado somente às amostras de Cercal (exceto C1a e C3a);

3. uma porção destinada a análises mineralógicas e químicas – aplicado a todas as amostras.

Tendo em conta que o corte das amostras foi realizado com água, foi necessário repetir o processo de secagem (a 50°C, durante 24 horas).

Em seguida, as porções destinadas a análises mineralógicas e químicas sofreram um processo de desagregação no moinho de maxilas (Fig. V.1a), após o que se procedeu à sua pulverização no moinho de anéis de ágata (Fig. V.1b).



Figura V.1: Materiais utilizados na desagregação e pulverização das amostras. a) moinho de maxilas; b) moinho de anéis de ágata.



Após a desagregação das amostras no moinho de maxilas, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas sobre uma folha de papel (Fig. V.2 a–b-c).

A etapa seguinte consistiu em retirar 100 g da amostra para introduzir no moinho de anéis de ágata, tendo o cuidado de distribuir a amostra da forma mais uniforme possível entre os anéis do moinho (Fig. V.2d). O restante material foi armazenado em recipientes de plástico selados e devidamente identificados.

Colocou-se todo o conjunto num agitador mecânico *TEMA* e agitou-se (no mínimo 20 minutos) até a amostra adquirir uma granulometria muito fina (Fig. V.2e). O pó obtido foi retirado do moinho com o auxílio de um pincel e novamente homogeneizado e quarteado (Fig. V.2f). Extraíram-se 10 g para enviar para o ACTLABS para análise química, e reservou-se o restante para as análises mineralógicas (em ambos os casos, foram preservados em recipientes de plástico selados e devidamente identificados).



Figura V.2: Ilustração das diferentes etapas da desagregação e pulverização das amostras em estudo (exemplo da amostra AL1). a) b) e c) várias fases da fragmentação através do moinho de maxilas; d) introdução de 100 g da amostra no moinho de anéis de ágata, após homogeneização e quarteamento; e) obtenção da amostra a uma granulometria fina; f) quarteamento, após homogeneização, do pó obtido.

Entre cada utilização para cada amostra, todo o material utilizado foi limpo com água, passado por papel embebido em álcool e seco com ar comprimido. No caso do moinho de anéis de ágata procedeu-se, ainda, à agitação de grãos de quartzo no seu interior, de forma a garantir a sua limpeza eficiente.



V.3. Técnicas Analíticas

Para o estudo petrográfico, mineralógico e geoquímico das amostras foram selecionadas um conjunto de técnicas analíticas. Segue-se a sua descrição e aplicação.

V.3.1. Microscopia ótica de luz polarizada refletida

A microscopia ótica em luz refletida permite a observação e análise dos minerais opacos, sendo, portanto, muito útil e utilizada em estudos de metalogénese. Para o efeito, é necessário preparar secções polidas das amostras de modo a que a sua superfície reflita o mais possível a luz que irá incidir sobre elas, durante a análise petrográfica. Na microscopia ótica de luz refletida, é possível observar as propriedades óticas, físicas e morfológicas dos minerais, bem como as texturas, intercrescimentos e relações com as fases minerais adjacentes.

Aplicação

O principal objetivo da análise petrográfica realizada consistiu em caracterizar as mineralizações ferro-manganíferas do Cercal, com particular ênfase no reconhecimento das texturas dos óxidos de Fe e Mn, de forma a fazer uma interpretação das condições envolvidas na sua génese, eventualmente relacionada com a circulação de fluidos hidrotermais.

A confeção das secções polidas foi efetuada no DGAOT da FCUP. Na análise petrográfica usaram-se os microscópicos petrográficos de luz polarizada refletida Leica DM LSP e ECLIPSE LV100NPOL, Nikon (Fig. V.3), ambos equipados com câmara fotográfica, o que permitiu fotografar as texturas identificadas.



Figura V.3: Microscópios petrográficos de luz polarizada refletida Leica DM LSP (à esquerda) e ECLIPSE LV100NPOL, Nikon (à direita).



V.3.2. Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) é um método não-destrutivo que permite identificar as fases minerais presentes nas amostras em estudo. Corresponde a uma técnica de análise estrutural, uma vez que analisa a estrutura cristalográfica dos minerais presentes na amostra, permitindo a sua identificação.

Uma rede cristalina é uma distribuição regular tridimensional (cúbica, trigonal, etc.) de átomos no espaço, dispostos numa série de planos paralelos entre si, separados por uma distância d, a qual varia conforme a estrutura de cada mineral. Para cada mineral, existem planos com diferentes orientações, cada um, com uma distância bem definida.

As redes cristalinas atuam como redes de difração de raios-X (RX), dado que os comprimentos de onda (λ) dos RX são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas (Fig. V.4). Como a cada espécie mineral corresponde uma estrutura cristalina específica, então, cada espécie mineral tem um modelo de difração específico, quando bombardeada por um feixe de RX com determinado comprimento de onda, definido consoante a natureza do tubo de RX utilizado (cobre, ferro, tungsténio, molibdénio, cobalto).



Figura V.4: Esquema representativo do fenómeno de difração de RX. d = equidistância entre osplanos atómicos da mesma natureza, pertencentes a uma mesma família de planos com índices de Miller do tipo (hkl). θ = ângulo de difração ou de Bragg.

A equação de Bragg (1914) expressa a geometria do efeito da difração ou difusão de RX numa estrutura cristalina.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

em que:

n – é um nº inteiro, representando os harmónicos de λ



λ - é o comprimento de onda da radiação incidente
d – é a distância reticular entre os planos sucessivos do cristal
θ - é o ângulo de Bragg ou ângulo de incidência dos raios X com o plano reticular.

Aplicação

O estudo mineralógico através do método de DRX incidiu nas amostras recolhidas em Aljustrel e em Cercal, e foi realizado DGAOT da FCUP. O pó obtido no moinho de anéis de ágata de cada amostra foi colocado num molde estandardizado, homogeneizado e prensado, até o preencher e obter uma superfície regular.

Seguidamente introduziu-se o molde com a amostra no difratómetro de raios-X Rigaku, Smart Lab (Fig. V.5), com uma ampola de Cu k α (λ = 1.5406 Å) monocromatizada por filtro de Ni. A intensidade da radiação utilizada foi de 200 mA e tensão/voltagem de 45 kV, com um intervalo de varrimento de 4 – 70° (20°) a uma velocidade de rotação do goniómetro de 5 s/min. O material utilizado, espátula e molde, foi limpo com álcool entre cada utilização.



Figura V.5: Difratómetro de raios-X Rigaku, Smart Lab, disponível no DGAOT da FCUP.

V.3.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espetroscopia de Dispersão de Energia

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) consiste na utilização de um feixe de eletrões, guiado por um sistema de bobinas de deflexão, que "varre" a superfície da



amostra ponto a ponto e transmite o sinal do detector a uma tela catódica, permitindo registar e contar os eletrões que são refletidos e medir a energia que emerge da superfície sob a forma de calor ou radiação emitida.

A análise por MEV pode ser realizada de três modos (Fig. V.6): utilizando eletrões retro-difundidos (MEV-ER), utilizando eletrões secundários (MEV-ES), e utilizando a dispersão de energia (MEV-DE) (Dedavid *et al.*, 2007).



Figura V.6: Esquema representativo da análise por MEV: através da deteção de eletrões retrodifundidos (back-scattered electron detector); através da deteção de eletrões secundários (secondary electron detector); e através da deteção da dispersão de energia ou damicroanálise de RX (X-ray detector) (adaptado de Inkson *et al.*, 2016).

A técnica MEV-ER é usada na análise de superfícies polidas. Permite obter uma imagem baseada na correlação positiva entre o número de contagem de eletrões, e o peso atómico do elemento. Sucintamente, quanto maior for o número atómico do elemento preponderante à superfície, maior será o número de eletrões retro-difundidos e, consequentemente, mais clara será a imagem. Verifica-se o oposto com elementos de peso atómico mais baixo, que originam imagens mais escuras devido ao reduzido número de eletrões retro-difundidos detetados.



Com a técnica MEV-ES, é possível obter imagens de fragmentos ou partículas e observar a morfologia dos minerais. Ao serem refletidos em todas as superfícies da amostra, os eletrões secundários permitem obter imagens a três dimensões. Contrariamente às imagens de contraste de fase MEV-ER, as imagens MEV-ES correspondem a imagens topográficas (Dedavid et al., 2007).

A análise por dispersão de energia (MEV-DE), ou de microanálise de RX permite identificar os elementos químicos presentes numa determinada amostra. A incidência de um feixe de eletrões na amostra provoca uma emissão de raios X, que depende do número atómico dos elementos químicos. Assim, através da medição do comprimento de onda do feixe emitido, ou da sua energia dispersiva, torna-se possível identificar o elemento que o está a emitir. Pode ainda proceder-se a uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos, avaliando a intensidade dos seus picos de dispersão, ou seja, estabelecendo uma relação entre a altura dos picos (Dedavid *et al.*, 2007). Neste tipo de análise, o feixe de energia pode ser aplicado a pontos, linhas ou áreas selecionadas na amostra.

Aplicação

O estudo mineralógico por MEV acompanhado pela Espetroscopia Dispersiva de Energia (EDE) foi realizado no Laboratório de Raios-X e SEM (Scaning Eletronic Microscopy) da Universidade de Aveiro.

A análise incidiu nas amostras recolhidas em Cercal. Para tal, foram utilizados fragmentos das porções das amostras mais enriquecidas em óxidos. Os fragmentos de cada amostra foram fixados em fita-cola de grafite e revestidos por carbono no equipamento AGAR, Dias de Sousa. O revestimento é necessário para permitir a reflexão e deteção dos eletrões secundários. Posteriormente, examinaram-se as amostras no equipamento TESCAN modelo VEGA, operado a 20 keV, com uma distância de trabalho (distância entre a saída do feixe de eletrões até à amostra) mínima de 15 mm (Fig. V.7).





Figura V.7: Microscópio eletrónico de varrimento acompanhado pela espectroscopia dedispersão de energia da marca *TESCAN* modelo *VEGA* (à esquerda) e o revestidor de carbono automático *AGAR*, Dias de Sousa (à direita).

V.3.4. Espetrometria por plasma acoplado indutivamente

A espetrometria de plasma acoplado indutivamente - ICP ("Inductively Coupled Plasma") é um método muito usado em análises químicas elementares (Rockwood *et al.*, 2018).

O plasma consiste num gás inerte onde coexistem, iões, eletrões e espécies neutras num espaço confinado (Dean *et al.*, 2019). O ICP é um tipo de fonte plasma, gerado à pressão atmosférica, através da utilização de um gerador de radiofrequência de alta potência, que transfere energia (1000 a 1500 W) para o gás de plasma (árgon, geralmente), atingindo uma temperatura entre 6000 e 10000 K (Rockwood *et al.*, 2018; David, 2018; Dean *et al.*, 2019).

O ICP pode ser usado em análises por Espetrometria de Emissão Ótica - ICP-OES ("Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry") e por Espetrometria de Massa - ICP-MS ("Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry"). Ambos os métodos constituem técnicas de análise multi-elementares eficientes, embora o limite de deteção nas análises por ICP-OES seja mais alto do que nas de ICP-MS.

Espetrometria de emissão ótica - ICP-OES

No método de espetrometria de emissão ótica, as amostras diluídas são introduzidas no plasma árgon aquecido, através de um nebulizador (ou outras técnicas



de introdução). O plasma aquecido a 10000 K, rapidamente desidrata, vaporiza e atomiza a amostra. A radiação emitida do ICP é transferida oticamente (lente ou espelho), numa configuração radial ou axial (Fig. V.8), para o espetrómetro, onde os comprimentos de onda são registados e posteriormente processados no computador (David, 2018).



Figura V.8: Esquema representativo do funcionamento e dos principais componentes envolvidos no método ICP-OES. a) configuração radial. b) configuração axial (extraído de David, 2018)

Espetrometria de massa – ICP-MS

A espetrometria de massa é uma técnica analítica utilizada para identificar e quantificar elementos, através da razão massa-carga (m/z) de iões gerados a partir de uma amostra (Fig. V.9; Rockwood *et al.*, 2018).



Figura V.9: Esquema representativo do funcionamento do método ICP-MS (extraído de Košler *et al.*, 2003)

Neste método, a preparação da amostra inclui, geralmente, a adição de um padrão interno (como ítrio) e uma etapa de digestão ácida. A amostra diluída é



inserida no espetrómetro, recorrendo a um nebulizador (Rockwood *et al.*, 2018; Wilschefski *et al.*, 2019). Depois de nebulizada, a amostra é introduzida no plasma aquecido (6000 a 10000 K). A alta temperatura do plasma atomiza e ioniza a amostra, gerando iões que são extraídos através de um conjunto de lentes eletrostáticas, designadas por óticas iónicas.

As óticas iónicas focalizam e orientam o feixe de iões para o analisador de massa quadrupolo, onde são separados de acordo com a razão massa-carga (m/z), sendo posteriormente medidos no detetor (Wilschefski *et al.*, 2019).

Aplicação

No caso presente, as amostras de pó foram enviadas para o laboratório comercial, Activation Laboratories – Actlabs (Ontário, Canadá) para determinação das composições químicas em elementos maiores e traço, usando o pacote analítico de 4LITHORESEARCH. Neste laboratório, as análises químicas de elementos maiores são determinadas por ICP-OES e as de elementos traço por ICP-MS.





Capítulo VI – Apresentação dos Resultados

No presente capítulo apresentam-se os resultados obtidos na análise petrográfica, mineralógica e geoquímica das amostras em estudo, estando dividido em 3 subcapítulos principais: a) análise macroscópica e microscópica, com recurso à lupa binocular e ao microscópio petrográfico; b) análise mineralógica, por DRX, MEV e EDE; c) caraterização geoquímica, dos elementos maiores e menores, vestigiais e dos elementos de terras raras.

VI.1. Análise macroscópica e microscópica

Na caraterização das amostras recolhidas em Cercal apresentam-se, em primeiro lugar, as descrições das amostras de mão. Em seguida, mostram-se os resultados da análise microscópica à lupa binocular, que permitiu observar com maior detalhe as morfologias dos óxidos / hidróxidos de Fe e Mn. Por último, procede-se á sua caracterização petrográfica ao microscópico de luz refletida, que teve como principal objetivo identificar as texturas presentes.

VI.1.1. Análise macroscópica

A avaliação macroscópica permitiu identificar principais fases mineralógicas presentes nas amostras recolhidas e as suas morfologias, estabelecer as paragéneses minerais da mineralização e fazer uma interpretação preliminar sobre a textura das rochas mineralizadas.

Em termos macroscópicos, as amostras do filão ferro-manganesífero de Serra da Mina são caraterizadas pelo predomínio de óxidos de Fe em relação aos de Mn e a coexistência destas fases minerais com proporções variáveis de quartzo e/ou sílica criptocristalina.

De uma forma geral, as amostras com maiores concentrações óxidos / hidróxidos de Fe e Mn (C7 e C8) apresentam uma textura maciça, embora também se tenham observado domínios com textura porosa, de aspeto friável ou pulverulento, em particular nas proximidades de cavidades. Nestas amostras, é possível reconhecer uma parte mais escura e compacta, em que domina a hematite (risca vermelha em porcelana),



envolvida por uma orla de tons ocres / alaranjados, com textura mais porosa, que poderá corresponder a limonite (Fig. VI.1).

As caraterísticas observadas sugerem que a hematite foi afetada por processos de dissolução e hidratação, tendo sido parcialmente substituída por oxi-hidróxidos de Fe (e.g. goethite, limonite). Por outro lado, reconhecem-se ainda uns níveis pulverulentos de cor mais escura, intercalados na massa do minério (em especial, junto às zonas limoníticas), que parecem representar leitos enriquecidos em óxidos de Mn. A quantidade de sílica nestas amostras é muito reduzida, encontrando-se dispersa na matriz.



Figura VI.1: Exemplo de uma amostra de mão constituída essencialmente por óxidos de Fe e Mn, onde se pode observar sílica dispersa na matriz (amostra C7).

As restantes amostras (C1, C2; C3; C4, C5 e C6) distinguem-se das anteriores por apresentarem maiores quantidades de minerais de ganga (quartzo, sílica criptocristalina e barite) associados aos óxidos de Fe e Mn (Fig. VI.2). Outro aspeto a realçar nestas amostras é a ocorrência de um maior número de cavidades preenchidas com óxidos de Fe e Mn.

Na maioria destas amostras, o minério (óxidos de Fe e Mn) está disseminado em massas de quartzo leitoso (bastante fraturadas e com microcavidades) (Figs. VI.2ab). O quartzo também pode preencher cavidades, apresentando-se, por vezes, sob a forma de cristais com terminações euédricas ou estrutura em "pente" (Fig. VI.2c-e). Nalgumas amostras, observaram-se leitos de barite (não risca o vidro). De notar ainda



a existência de evidências de brechificação em alguns dos exemplares colhidos (Fig. VI.2.d).



Figura VI.2: Exemplos de amostras de mão com maiores quantidades de minerais de ganga. a) massa de quartzo leitoso disseminada no minério; b) massas de quartzo leitoso disseminadas no minério; c) estruturas anelares de quartzo envolvendo cavidades preenchidas por óxidos de Fe e Mn, e massas de limonite; d) amostra de minério brechificado, onde é possível observar fragmentos de quartzo leitoso envolvido por óxidos de Fe e Mn; e) cavidades preenchidas por limonite com textura esponjosa.

Quando fazem parte da massa mineralizada principal, os óxidos de Fe e Mn apresentam, por vezes, texturas colofórmicas (ou seja, estruturas de tipo coloidal



correspondentes à cristalização de geles), representadas por uma sucessão alternada de camadas de coloração diferente (Fig. VI.3). Em contraste, quando ocorrem em cavidades, os óxidos de Fe e Mn assumem outras morfologias, podendo inclusivamente formar cristais aciculares bem desenvolvidos.



Figura VI.3: Óxidos de Fe e Mn com texturas colofórmicas. a) textura colofórmica definida por alternância de camadas de cor diferente; b) textura colofórmica marcada pela intercalação de bandas de cor avermelhada / acastanhada (óxidos de Fe) e cinzenta escura (óxidos de Mn).

VI.1.2. Análise à lupa binocular

O estudo das amostras à lupa binocular permitiu observar com maior pormenor as morfologias assumidas pelos óxidos de Fe e Mn.

Embora os óxidos de ferro apresentem, em geral, texturas maciças, também podem assumir morfologias botrioidais com uma estrutura interna fibro-radiada (Fig. VI.4a) ou constituir estruturas esferulíticas no interior de cavidades (Fig. VI.4b). Nas cavidades, observam-se, com frequência, cristais de quartzo transparentes, desenvolvendo-se em direção ao seu interior e revestidos por óxidos (Fig. VI.4c).

No que diz respeito às fases manganesíferas (maioritariamente representadas por pirolusite), verifica-se que ocorrem normalmente disseminadas na massa do minério. No entanto, também podem constituir agregados de finos cristais aciculares dispostos radialmente (Figs. VI.4d e VI.5a-b), havendo casos em que os cristais de pirolusite parecem estar a crescer sobre limonite (Fig. VI.5b)





Figura VI.4: Texturas observadas à lupa binocular. a) óxidos de ferro com textura botrioidal e estrutura interna fibro-radiada; b) óxidos de ferro com textura esferulítica; c) quartzo transparente crescendo nos bordos de uma cavidade e revestido por óxidos; d) cristais aciculares de pirolusite em contacto com óxidos de Fe.



Figura VI.5: Texturas observadas à lupa binocular. a) pirolusite em finos cristais aciculares nos bordos de uma cavidade. b) agregado de cristais aciculares de pirolusite crescendo sobre limonite.



VI.1.3. Análise ao microscópio petrográfico

A análise petrográfica realizada ao microscópio de luz refletida teve como foco principal o reconhecimento e caraterização das texturas presentes nas mineralizações ferro-manganíferas, pois podem fornecer informação relevante sobre a natureza dos processos envolvidos na génese destes depósitos, assim como sobre os fenómenos que ocorreram posteriormente à sua formação.

O estudo efetuado revelou que os óxidos / hidróxidos de Fe e Mn nas amostras da mineralização de Serra da Mina apresentam predominantemente texturas primárias, típicas de minerais que precipitam em espaços abertos e/ou fracturas. Segundo Craig & Vaughan (1995), as texturas primárias manifestam-se pela presença de cristais com faces cristalinas bem desenvolvidas, pela formação de cristais com zonamento interno ou pelo desenvolvimento de texturas de crescimento rítmico e/ou colofórmicas.

Todos estes tipos de texturas indicam que os minerais tiveram condições para se formar e crescer sem limitações de espaço, como acontece quando a sua precipitação ocorre a partir de fluidos/soluções que circulam em cavidades ou fissuras (Craig & Vaughan, 1995). Nas texturas colofórmicas, o bandado concêntrico é geralmente marcado pela alternância rítmica de bandas e pode assumir uma grande variedade de formas (esféricas / esferoidais, botrioidais ou reniformes) (Ineson, 1989).

O exame petrográfico das amostras do filão de Serra da Mina permitiu identificar vários tipos de texturas colofórmicas, em que as bandas com maior poder de reflexão parecem corresponder a zonas mais enriquecidas em óxidos de Mn (cor branca) e as bandas com poder de reflexão mais baixo, a zonas em que predominam os óxidos de Fe (vários tons de cinzento). Entre estas, destacam-se as seguintes:

1) estruturas fibro-radiadas com formas botrioidais, que se desenvolvem ao longo dos bordos de cavidades (geodes) ou fissuras em quartzo (Fig. VI.6a-b);

 estruturas esferulíticas, que crescem em volta de um núcleo, possivelmente ocupado por minerais pre-existentes, que já desapareceram ou se encontram muito alterados (Fig. VI.6c-d);

3) estruturas alveolares complexas preenchendo bolsadas, em que são visíveis uma grande variedade de formas de texturas colofórmicas (Fig. VI.7).

Uma análise de maior pormenor das texturas colofórmicas evidencia bem que a deposição dos óxidos / hidróxidos de Fe e Mn ocorreu de forma sequencial dando origem a uma sucessão de bandas concêntricas, como está ilustrado na Figura VI.8.





Figura VI.6: Texturas colofórmicas nas amostras do filão ferro-manganesífero de Serra da Mina. a) estruturas fibro-radiadas botrioidais definidas por óxidos de Fe e Mn nos bordos de cavidade existente em quartzo; b) fissuras e cavidades em quartzo preenchidas por óxidos de Fe e Mn botrioidais; c) estruturas esferulíticas de óxidos de Fe-Mn crescendo em volta de um núcleo de minerais preexistentes; d) estrutura esferulítica mostrando o núcleo em volta do qual se deu o desenvolvimento da textura colofórmica.



Figura VI.7: Textura colofórmica com estrutura alveoloar preenchendo uma bolsada.



As diferenças de cor, espessura e morfologia entre bandas poderão refletir variações na composição dos fluidos ou nas condições físico-químicas do ambiente de precipitação em estádios sucessivos do processo de mineralização (Craig & Vaughan, 1995; Ineson, 1989). Nalguns casos, o crescimento sequencial dos óxidos de Fe e Mn tem um carácter rítmico, marcado pela repetição de bandas com paragéneses minerais idênticas.



Figura VI.8: Aspectos de pormenor de óxidos de Fe e Mn da mineralização da Serra da Mina com texturas colofórmicas. a) crescimento sequencial de bandas concêntricas de óxidos de Fe e de Mn em torno de um núcleo (aparentemente alterado). b) bandas concêntricas de óxidos de Fe e Mn indiciando a precipitação a partir de fluidos ou soluções.



Para além da sua presença em estruturas colofórmicas, os óxidos de Mn também podem ocorrer sob a forma de agregados de finos microcristais de hábito prismático, preenchendo cavidades (ver secção VI.1.2.).

VI.2. Análise mineralógica

O estudo mineralógico envolveu a realização de análises por difração de raios-X (DRX) em amostras do filão ferro-manganesífero de Serra da Mina (Cercal) e numa amostra de crusta ferruginosa do chapéu de ferro de Algares (Aljustrel). No caso das amostras do filão de Serra da Mina, este estudo foi complementado com análises de microscópio eletrónico de varrimento e espetroscopia dispersiva de energia (MEV-DE).

VI.2.1. Estudo mineralógico por difração de raios-X

Como se referiu no Capítulo V, as análises por difração de raios-X (DRX) foram obtidas no difratómetro de raios-X Rigaku, Smart Lab do DGAOT da FCUP, com uma ampola de Cu k α (λ = 1.5406 Å) monocromatizada por filtro de Ni, a uma intensidade da radiação de 200 mA, tensão/voltagem de 45 kV e intervalo de varrimento de 4 – 70°.

Para proceder ao estudo por difração de raios-X, selecionaram-se as amostras mais enriquecidas em óxidos de Fe e Mn do minério de Serra da Mina.

Dado que todas as amostras analisadas contêm hematite, goethite, pirolusite e quartzo como principais constituintes minerais, mostram-se apenas os difratogramas referentes a três destas amostras (C1, C3 e C6), em que são bem visíveis os picos de reflexão da hematite (d=2,70 Å; 1,69 Å; 2,52 Å), goethite (d= 4,18 Å; 2,70 Å;2,45 Å), pirolusite (d=3,12 Å; 2,42 Å; 1,56 Å) e quartzo (d=3,34 Å; 4,26 Å; 2,45 Å) (Fig. VI.9).

Como se pode observar na Figura VI.9, o quartzo, a goethite e a hematite representam sempre os picos de maior reflexão, enquanto a pirolusite define, em geral, picos de baixa de reflexão. Na amostra C1, o quartzo apresenta um pico de grande intensidade (d=3,34 Å), o que sugere um franco predomínio deste mineral nesta amostra (Fig. VI.9).

No que diz respeito aos óxidos / hidróxidos de Fe, a hematite (d=2,70 Å) e a goethite (d= 4,18 Å) estão presentes em todas as amostras, embora a hematite pareça constituir a fase dominante na amostra C3 e a goethite (d= 4,18 Å) a fase mais abundante na amostra C6.

É de realçar, por fim, que a identificação de minerais usando a técnica de DRX tem algumas limitações pois só permite detetar fases mineralógicas cristalinas, impossibilitando, assim, confirmar a presença de limonite nas amostras analisadas.





Figura VI.9: Difratogramas referentes às amostras C1, C2 e C6 do minério de Serra da Mina. Qz – Quartzo; Hem – Hematite; Gth – Goethite; Pyl – Pirolusite.



Por outro lado, nem sempre é possível identificar as diferentes fases manganesíferas por DRX, devido à forte semelhança entre os seus padrões de difração (Post, 1999), pelo que não pode excluir-se que, além da pirolusite, existam outras fases manganesíferas. A esta dificuldade acresce ainda o facto de os picos de reflexão do quartzo serem frequentemente muito intensos ocultando os dos outros minerais.

No caso da amostra de crusta ferruginosa recolhida no chapéu de ferro de Algares (amostra AL1), a análise por DRX revelou que a presença das seguintes fases minerais (Fig. VI.10): quartzo (d=3,34 Å; 4,25 Å; 2,46 Å), ilite (d=10,00 Å; 5,00 Å; 3,34 Å), hematite (d=2,70 Å; 2,52 Å; 1,69 Å), caulinite (d=7,13 Å; 3,55 Å; 2,56 Å) e plagioclase (d=3,68 Å; 3.20 Å).



Figura VI.10: Difratograma referente à amostra AL-1, colhida no chapéu de ferro de Algares. Qz – Quartzo; IIt – Ilite; Hem – Hematite; KIn – Caulinite; PI – Plagioclase.

Com base na intensidade dos picos de reflexão, o quartzo (d = 3,34 Å) e a ilite (d = 1,.00 Å) parecem representar os constituintes principais desta amostra, seguindose a hematite, caulinite e plagioclase.

VI.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento e espetroscopia dispersiva de energia

A análise por MEV-ED permitiu efetuar a caracterização morfológica dos óxidos de Fe e Mn do filão da Serra da Mina e obter análises químicas semi-quantitativas para estas fases minerais.



Referem-se em seguida alguns dos exemplos mais expressivos do estudo realizado (amostras C2 e C3).

Estudo da amostra C2

Na Figura VI.11 apresentam-se as imagens de eletrões retrodifundidos dos óxidos de Fe presentes na amostra C2, com a localização dos pontos ou áreas em que foram obtidas análises químicas por EDS. As análises químicas estão compiladas na Tabela VI.1 e os respetivos espetros de dispersão de energia estão ilustrados na Figura VI.12.



Figura VI.11: Imagens de eletrões retrodifundidos para a amostra C2. a) e b) localização dos pontos (x) ou áreas (A) em que foram obtidas análises EDS; c) óxido de Fe com estrutura radiada.

	0	Fe	Mn	Si	AI	Cr	Cu
1	44.26	54.57	-	1.17	-	-	-
2	22.59	77.29	-	0.11	-	-	-
3	55.57	-	-	44.11	0.33	-	-
4	59.89	0.01	-	40.10	-	-	-
5	13.75	86.24	-	0.01	-	-	-
6	5.52	94.48	-	-	-	-	-
A1	13.19	85.81	0.31	0.11	0.01	0.56	0.01
				b			
7	1.12	98.88	-	-	-	-	-
8	2.55	97.44	-	-	0.01	-	-
9	4.82	95.18	-	-	-	-	-

Tabela VI.1: Análises químicas EDS dos pontos/áreas analisados nos óxidosde Fe representados na Figura VI.11 (% peso dos elementos constituintes).





Figura VI.12. Espetros de dispersão de energia referentes a: a) área A1; b) ponto7, indicados na Figura V.11.

As composições químicas obtidas por EDS indicam que a hematite e a goethite constituem as principais fases minerais de Fe no minério de Serra da Mina (Tabela VI.1, Fig. VI.12), em concordância com os resultados da difração de raios X. Nas imagens de eletrões retrodifundidos também é possível verificar que os óxidos de Fe presentes nestas amostras podem constituir agregados esferoidais de cristais (Fig. VI.11b), com uma estrutura interna radiada (Fig. VI.11c).

Nalguns domínios da amostra C2, os óxidos de ferro (pontos 1,2, 3 e 8) ocorrem em íntima associação com óxidos de Mn (pontos 4, 5, 6 e 9) como é bem evidenciado na Figura VI.13, Tabela VI.2 e espetro EDS da Figura VI.14.



Figura VI.13. Imagens de eletrões retrodifundidos para a amostra C2 mostrando a coexistência de óxidos de Fe e de Mn. a) e b) localização dos pontos (x) selecionados para análise química quantitativa EDS; c) cristais de óxidos de Fe e Mn com faces bem desenvolvidas (pontos 8 e 9, respetivamente)



	0	Fe	Mn	Si	AI							
	а											
1	21.46	54.25	21.64	2.03	0.62							
2	24.76	70.28	4.96	-	-							
3	38.12	56.94	3.87	0.67	0.40							
4	7.85	23.90	67.97	0.26	0.01							
5	34.02	6.94	57.48	0.90	0.66							
6	35.46	4.74	58.82	0.69	0.29							
			b									
7	58.64	2.90	-	19.2	19.21							
8	20.45	69.10	9.68	0.75	0.02							
9	0.01	-	99.98	0.01	-							

Tabela VI.2: Análise químicas por EDS dos óxidos de Fe e de Mn representados na Figura VI.13 (% peso dos elementos constituintes).



Figura VI.14. Espetro de dispersão de energia referente ao ponto 9 da Figura VI.13.

A imagem de eletrões retrodifundidos da Figura VI.13 c mostra que os óxidos de Fe (hematite) e de Mn (pirolusite) podem constituir cristais tabulares com faces bem desenvolvidas.

Estudo da amostra C3

As diferentes formas sob as quais podem ocorrer os óxidos de Fe e Mn na mineralização de Serra da Mina estão bem patentes nas imagens de eletrões retrodifundidos obtidas na amostra C3 (Figs. VI.15; VI.16 e VI.17). As análises químicas EDS correspondentes a alguns dos pontos destas imagens encontram-se compiladas nas Tabelas VI.3, VI.4 e VI.5.

Da observação da imagem da Figura VI.15 e respetivas análises químicas EDS (Tabela VI.3) ressalta a presença de cristais tabulares de óxidos de Fe (presumivelmente hematite) no interior de um agregado esferoidal (ponto 2; Fig. VI.15a).



A imagem b) da mesma figura mostra um agregado de cristais prismáticos alongados de óxidos de Mn, que parecem corresponder a pirolusite (pontos 3, 4 e 5; Tabela V.3; Fig. VI.15b).



Figura VI.15: Imagens de eletrões retrodifundidos para a amostra C3. a), b) e c) localização dos pontos (x) ou áreas (A) em que foram obtidas análises EDS. Na imagem a), o ponto 2 está localizado sobre um agregado de cristais radiais de óxidos de Fe. Na imagem b) pode observarse um agregado de cristais aciculares de óxidos de Mn; c) estrutura anelar composta por óxidos de Mn.

	0	Fe	Mn	Si	Mg	AI	Са	Na	Κ	Ti	Р	S	Zn
а													
1	61.56	36.59	1.18	0.50	-	-	0.02	-	-	-	0.08	0.07	-
2	43.08	55.35	-	1.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A1	37.56	59.48	1.87	0.63	-	0.46	-	-	-	-	-	-	-
						b							
3	0.04	-	99.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	35.99	-	64.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	34.48	-	65.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
						С							
6	60.97	3.29	33.02	-	-	-	2.24	-	0.48	-	-	-	-
7	74.77	-	21.74	0.16	-	0.32	2.30	-	0.38	-	-	0.32	-
8	72,89	-	22.92	0.04	-	0.43	1.81	1.69	0.19	0.02	-	-	-
9	61.84	-	31.12	0.65	0.70	0.80	2.37	1.39	0.75	0.37	-	-	0.02

Tabela VI.3: Análise químicas por EDS dos óxidos de Fe e de Mn representados na Figura VI.15 (% peso dos elementos constituintes).



Em contraste, a estrutura anelar da Figura VI.15c parece ser composta dominantemente por óxidos de Mn com proporções variáveis de Ca, Na e K (Tabela VI.3), sugerindo que possa tratar-se de uma espécie mineral manganesífera de alteração ("wad").

Na Figura VI.16, podem observar-se em maior detalhe partículas de óxidos de Mn com formas variáveis, desde anédricas (pontos 2, 4 e 10) a euédricas (pontos 1, 5, 6, 7) e composições em Mn bastante diferentes (% Mn = 28-54%; Tabela V.3).



Figura VI.16: Imagens de eletrões retrodifundidos para a amostra C3, mostrando a localização dos pontos (x) em que foram obtidas análises EDS.

	0	Fe	Mn	Si	Ma	AI	Са	Na	К	Ti	Р	S	V	In
1	35.96	9.21	49,52	0.92	0.23	0.53	1.19	-	0.65	0.78	0.46	0.55	_	_
2	59.76	-	28.36	6.55	0.43	0.65	1.32	0.48	0.45	0.17	1.17	0.66	-	-
3	37.60	-	57.73	0.84	-	0.73	0.30	-	0.47	1.20	-	1.13	-	-
4	29.64	18.55	48.42	0.85	-	0.88	0.65	-	-	1.03	-	-	-	-
5	39.67	18.79	39.50	0.82	-	0.77	-	-	-	0.45	-	-	-	-
6	45.40	7.16	43.91	0.98	-	0.77	-	-	1.63	-	-	0.16	-	-
7	28.45	12.91	54.02	1.06	-	0.94	-	-	0.88	1.67	0.08	-	-	-
8	60.29	23.47	5.89	4.53	0.73	3.20	0.67	-	0.33	0.02	0.18	0.29	-	0.40
9	50.72	-	0.98	27.19	-	8.86	-	0.54	11.69	-	-	-	-	-
10	33.05	6.26	47.57	3.79	0.39	2.29	2.17	-	1.29	1.02	1.62	0.49	0.05	-

Tabela VI.4: Análise químicas por EDS dos óxidos de Mn representados na Figura VI.16 (% peso dos elementos constituintes).



No domínio da amostra C3 em que se obteve a imagem de eletrões retrodifundidos da Figura VI.17, foi possível identificar 3 pontos correspondentes a óxidos de Fe (1, 8 e 12; Tabela VI.5) e 9 pontos representando óxidos de Mn (2, 3, 5, 6, 7, 9, 10 e 11; Tabela VI.5).



Figura VI.17: Imagem de eletrões retrodifundidos para a amostra C3, mostrando a localização dos pontos (x) em que foram obtidas análises EDS.

	0	Fe	Mn	Si	Mg	AI	Ca	Na	К
1	23.38	76.13	-	0.49	-	-	-	-	-
2	41.28	12.59	44.52	0.19	-	-	-	-	1.43
3	11.00	12.24	70.73	0.01	-	0.01	-	-	6.01
4	3.51	53.86	41.49	0.01	-	-	-	-	1.13
5	34.04	-	61.43	-	-	-	-	-	4.53
6	55.30	-	43.49	1.21	-	-	-	-	-
7	34.92	7.55	52.70	1.06	-	-	-	-	3.77
8	10.98	84.66	4.36	-	-	-	-	-	-
9	35.38	19.11	42.35	0.37	-	0.50	-	-	2.30
10	38.28	10.54	24.12	11.00	0.41	10.03	-	0.52	5.09
11	36.59	14.30	44.96	0.54	0.20	0.51	0.18	-	2.72
12	45.39	47.89	5.27	1.45	-	-	-	-	-
13	39.08	6.84	49.94	0.76	-	0.51	-	-	2.86

Tabela VI.5: Análise químicas por EDS dos óxidos de Fe e de Mn representados na Figura VI.17 (% peso dos elementos constituintes).



Nesta imagem, as partículas de óxidos de Mn parecem fazer parte de estruturas botriodais sobre as quais se desenvolvem os cristais dominantemente aciculares de óxidos de Mn (Fig. VI.17). Cabe salientar ainda que alguns cristais de óxidos de Mn possuem teores relativamente altos de K (pontos 3, 5, 7 e 10; Tabela VI.5), o que leva a supor que possam corresponder a criptomelano.

VI.3. Análise Geoquímica

As concentrações em elementos maiores, menores e vestigiais foram determinadas em dez amostras (rocha-total) de minério do filão de Serra da Mina (C1, C1a, C2, C3, C3a, C4, C5, C6, C7 e C8), em três amostras de crustas ferruginosas do chapéu de ferro de Algares (AL1, AL2 e AL3) e num exemplar de minério de Mn de origem metamórfica (FS112). Das amostras colhidas nos pontos C1 e C3, os exemplares identificados como C1a e C3a correspondem a porções mais enriquecidas em óxidos de Fe e Mn.

VI.3.1. Geoquímica de elementos maiores

Apresentam-se na Tabela VI.6, os teores em elementos maiores e menores nas amostras estudadas.

Amostras	SiO ₂	AI_2O_3	Fe ₂ O ₃ T	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K ₂ O	TiO ₂	P_2O_5	LOI	Total			
/ 111001140	(% peso)														
AL1	36.77	10.05	45.09	0.016	0.29	0.03	0.23	2.56	0.167	0.26	4.27	99.73			
AL2	61.56	2.16	31.9	0.009	0.04	0.13	0.13	0.27	0.105	0.13	3.73	100.2			
AL3	18.53	11.41	60.39	0.013	0.21	0.07	0.49	2.2	0.176	0.24	5.47	99.19			
C1	91.71	0.4	5.54	1.471	0.02	0.04	0.01	0.03	< 0.001	< 0.01	1.26	100.5			
C1a	34.33	0.34	50.88	8.084	0.07	0.06	0.03	0.12	0.001	< 0.01	6.08	99.99			
C2	43.9	0.29	47.49	0.085	0.02	0.19	< 0.01	0.01	0.006	< 0.01	6.44	98.43			
C3	89.83	0.42	6.63	1.788	0.03	0.29	0.01	0.07	0.01	< 0.01	1.67	100.8			
C3a	8.53	0.14	74.97	8.835	0.03	0.06	0.03	0.2	0.002	0.07	7.09	99.96			
C4	71.08	0.23	22.67	2.82	0.02	0.03	0.02	0.03	< 0.001	0.02	3.11	100			
C5	93.47	3.03	1.12	0.756	0.1	0.02	0.04	0.75	0.072	0.02	1.28	100.7			
C6	8.62	0.35	75.14	3.371	0.07	0.53	0.02	0.08	0.006	0.08	10.12	98.38			
C7	14.89	0.98	55.65	13.99	0.43	0.07	0.04	0.22	0.007	0.14	10.9	97.32			
C8	2.03	0.24	72.96	12.97	0.02	0.06	0.03	0.12	0.01	0.1	10.53	99.06			
FS112	13.85	0.39	4.67	55.52	1.04	1.4	< 0.01	< 0.01	0.014	0.11	17.97	94.96			

Tabela VI.6: Composições em elementos maiores e menores nas amostras analisadas.

* LOI – "Loss on ignition"

Como se pode verificar na Tabela VI.6, as amostras colhidas no filão ferromanganesífero de Serra da Mina exibem fortes oscilações dos seus teores em SiO₂



(2.03 - 93.47%), refletindo essencialmente as diferenças nas quantidades de quartzo e de oxi-hidróxidos de Fe e Mn presentes nas suas associações minerais. Com efeito, as amostras mais pobres em SiO₂ (C1a, C2, C3a, C6, C7 e C8) são as que apresentam concentrações mais elevadas em Fe₂O_{3T} (47.49 - 75.14%) e MnO (0.09-13.99%) e valores mais altos de LOI (6.08 – 10.90%), o que revela bem o claro predomínio de oxi-hidróxidos de Fe e Mn neste grupo de amostras.

De notar, contudo, que os conteúdos em Fe₂O_{3T} e MnO nestas amostras são muito variáveis (Fe₂O_{3T} = 47.49 - 75.14%; MnO = 0.09-13.99%), não havendo uma correlação positiva clara entre os dois elementos (Tabela VI.6). A ausência de correlação entre o Fe₂O_{3T} e o MnO traduz-se também numa grande variabilidade das razões Mn/Fe (0.002 – 0.78; Tabela VI.7), demonstrando que a distribuição das fases ferríferas e manganesíferas nas amostras de minério analisadas é extremamente heterogénea. Nalguns casos, a componente manganesífera está muito pouco representada ou até mesmo ausente, como acontece com as amostras C6 (%MnO = 3.37; Mn/Fe = 0.05) e C2 (%MnO = 0.08; Mn/Fe = 0.002), enquanto noutros é bastante expressiva (% MnO > 12% - amostras C7 e C8).

As abundâncias dos restantes elementos maiores (AI_2O_3 , MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂ e P₂O₅) são muito baixas em todas as amostras analisadas, o que constitui mais uma evidência de que os principais constituintes minerais destas rochas são os oxihidróxidos de Fe e Mn e o quartzo.

Amostras	Fe (%)	Mn (%)	Mn/Fe	Fe/Mn
C1	3.87	1.14	0.294	3.40
C1a	35.59	6.26	0.176	5.68
C2	33.22	0.07	0.002	504.58
C3	4.64	1.38	0.299	3.35
C3a	52.44	6.84	0.130	7.66
C4	15.86	2.18	0.138	7.26
C5	0.78	0.59	0.747	1.34
C6	52.56	2.61	0.050	20.13
C7	38.92	10.83	0.278	3.59
C8	51.03	10.04	0.197	5.08

Tabela VI.7: Composições em Fe e Mn (% peso) e razões Mn/Fe e Fe/Mn nas amostras de Serra da Mina.

Tendo sido formado numa zona de oxidação de uma mineralização de sulfuretos maciços, o chapéu de ferro de Algares insere-se num contexto geológico completamente distinto do que originou o filão ferro-manganesífero de Serra da Mina.



Não é de surpreender, por isso, que as caraterísticas geoquímicas das amostras das crustas ferruginosas do chapéu de ferro (AL1, AL2 e AL3; Tabela VI.6) se diferenciem claramente das observadas nas amostras de minério da Serra da Mina.

Em termos das suas composições em elementos maiores, as amostras colhidas no chapéu de ferro são caraterizadas por concentrações altas e muito variáveis em Fe_2O_{3T} (45.09 - 60.39%), valores médios de SiO₂ (18.53 - 36.77%), conteúdos moderados a baixos em Al₂O₃ (2.16 e 11.41%) e teores reduzidos a muito reduzidos dos restantes elementos (e.g. K₂O = 0.27-2.56%; Na₂O = 0.13-0.49%; CaO = 0.03 - 0.13%; MnO = 0.009-0.016%; Tabela VI.6).

O marcado enriquecimento em Fe₂O_{3T} nestas amostras denota a importância que os óxidos e hidróxidos de ferro (hematite / goethite) assumem nas suas paragéneses minerais, enquanto as quantidades vestigiais de MnO mostram que as fases manganesíferas estão praticamente ausentes nas crustas ferruginosas. Por outro lado, os seus teores em SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Na₂O e MgO, apesar de baixos, apontam para a presença, em proporções variáveis, de minerais argilosos (caulinite / halloysite / ilite / montmorillonite / clorite), em combinação ou não com algum quartzo e feldspato. A possível ocorrência de apatite neste grupo de amostras é fortemente sugerida pelas concentrações relativamente altas de P₂O₅ (0.13 – 0.26%; Tabela VI.6).

VI.3.2. Geoquímica de elementos vestigiais

Os elementos vestigiais raramente constituem minerais próprios, sendo incorporados na estrutura cristalina das fases mineralógicas principais. Apesar de estarem presentes em concentrações inferiores a 0,1% na maioria dos materiais geológicos, o estudo destes elementos pode fornecer informação relevante sobre os processos envolvidos na génese de rochas e minérios.

Devido à elevada capacidade dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn para adsorver e/ou incorporar metais e metaloides (e.g. Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr, As) nas suas estruturas cristalinas, o comportamento destes elementos em mineralizações ferromanganesíferas tem sido amplamente usado para determinar a origem dos jazigos e os processos envolvidos na sua formação (e.g. Salem *et al.*, 2012; Sasmaz *et al.*, 2014; 2020; Al-Teek *et al.*, 2014; Pharoe *et al.*, 2020).

As composições em elementos vestigiais das amostras colhidas para este trabalho, incluindo os respetivos limites de deteção, encontram-se compilados na Tabela VI.8.



F lamanta	Limite							Amo	stras						
Elemento	de deteção	AL1	AL2	AL3	C1	C1a	C2	C3	C3a	C4	C5	C6	C7	C8	FS112
V	5	20	21	56	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>7</th><th><ld< th=""><th>8</th><th><ld< th=""><th>7</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>7</th><th><ld< th=""><th>8</th><th><ld< th=""><th>7</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>7</th><th><ld< th=""><th>8</th><th><ld< th=""><th>7</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>7</th><th><ld< th=""><th>8</th><th><ld< th=""><th>7</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th>7</th><th><ld< th=""><th>8</th><th><ld< th=""><th>7</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th>7</th><th><ld< th=""><th>8</th><th><ld< th=""><th>7</th></ld<></th></ld<></th></ld<>	7	<ld< th=""><th>8</th><th><ld< th=""><th>7</th></ld<></th></ld<>	8	<ld< th=""><th>7</th></ld<>	7
Cr	20	<ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	30	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	30	<ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	30	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<>	<ld< th=""></ld<>
Со	1	3	<ld< th=""><th>1</th><th>5</th><th>22</th><th>1</th><th>8</th><th>14</th><th>6</th><th>10</th><th>7</th><th>300</th><th>18</th><th>36</th></ld<>	1	5	22	1	8	14	6	10	7	300	18	36
Ni	20	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th>60</th><th><ld< th=""><th>30</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th>60</th><th><ld< th=""><th>30</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th>60</th><th><ld< th=""><th>30</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th>60</th><th><ld< th=""><th>30</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th>60</th><th><ld< th=""><th>30</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th>60</th><th><ld< th=""><th>30</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th>60</th><th><ld< th=""><th>30</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th>60</th><th><ld< th=""><th>30</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th>30</th><th><ld< th=""><th>60</th><th><ld< th=""><th>30</th></ld<></th></ld<></th></ld<>	30	<ld< th=""><th>60</th><th><ld< th=""><th>30</th></ld<></th></ld<>	60	<ld< th=""><th>30</th></ld<>	30
Cu	10	590	250	210	<ld< th=""><th>30</th><th>40</th><th>70</th><th>160</th><th>20</th><th>50</th><th>200</th><th>470</th><th>190</th><th>10</th></ld<>	30	40	70	160	20	50	200	470	190	10
Zn	30	780	30	150	30	150	520	320	1380	130	1010	1880	3520	1030	<ld< th=""></ld<>
Ga	1	14	58	15	3	4	2	3	3	5	6	2	6	5	40
Ge	0.5	7.3	3.2	10.7	2.9	1.6	2.8	4.2	0.8	2.4	5.9	0.8	1.4	<ld< th=""><th>4.3</th></ld<>	4.3
As	5	1080	1950	>2000	5	7	6	5	24	<ld< th=""><th>54</th><th>24</th><th>68</th><th>27</th><th>25</th></ld<>	54	24	68	27	25
Rb	1	141	4	97	1	1	<ld< th=""><th>2</th><th>1</th><th><ld< th=""><th>35</th><th><ld< th=""><th>5</th><th>1</th><th><1</th></ld<></th></ld<></th></ld<>	2	1	<ld< th=""><th>35</th><th><ld< th=""><th>5</th><th>1</th><th><1</th></ld<></th></ld<>	35	<ld< th=""><th>5</th><th>1</th><th><1</th></ld<>	5	1	<1
Sr	2	156	393	420	6	21	4	7	7	6	16	11	21	32	29
Y	0.5	30	15	36	13.2	57.6	12.3	4.6	28.9	23.5	12.5	52.5	48	37.4	4.1
Zr	1	194	96	190	2	5	6	4	6	2	26	8	7	7	7
Hf	0.1	5.4	2.7	5.5	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.7</th><th>0.1</th><th>0.2</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.7</th><th>0.1</th><th>0.2</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.7</th><th>0.1</th><th>0.2</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.7</th><th>0.1</th><th>0.2</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.7</th><th>0.1</th><th>0.2</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th>0.7</th><th>0.1</th><th>0.2</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<>	0.7	0.1	0.2	<ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<>	<ld< th=""></ld<>
Та	0.01	0.50	0.33	0.64	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.14</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.14</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.14</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.14</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.14</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th>0.14</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	0.14	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<>	<ld< th=""></ld<>
Nb	0.2	7.0	3.3	9.2	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>1.1</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.3</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>1.1</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.3</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>1.1</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.3</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>1.1</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.3</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th>1.1</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.3</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th>1.1</th><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.3</th></ld<></th></ld<></th></ld<></th></ld<>	1.1	<ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.3</th></ld<></th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th><ld< th=""><th>0.3</th></ld<></th></ld<>	<ld< th=""><th>0.3</th></ld<>	0.3
In	0.1	5.0	4.0	19.9	0.2	1.9	2.5	0.3	1.7	0.8	<ld< th=""><th>3.8</th><th>2.5</th><th>3.7</th><th><ld< th=""></ld<></th></ld<>	3.8	2.5	3.7	<ld< th=""></ld<>
Sb	0.2	>200	22.2	90.3	8.7	4.1	19.7	15.0	1.6	7.6	17.0	5.5	30.7	41.5	7.5
Ва	2	271	214	285	62	250	170	415	756	407	106	400	7347	1034	6
Pb	5	354	2110	756	<ld< th=""><th>7</th><th>43</th><th>74</th><th>78</th><th>10</th><th>560</th><th>525</th><th>6830</th><th>8250</th><th>91</th></ld<>	7	43	74	78	10	560	525	6830	8250	91

Tabela VI.8: Teores nalguns elementos vestigiais (expressos em ppm)	nas amostra	s
estudadas.		

A geoquímica de elementos traço nas amostras mais mineralizadas do filão de Serra da Mina (C1a, C2, C3a, C6, C7 e C8) é marcada por uma forte dispersão de valores. Os elementos vestigiais presentes em concentrações mais elevadas são o Ba (170 - 7347 ppm), o Zn (150 - 3520 ppm) e o Pb (7 - 8250 ppm), seguindo-se o Cu (30 - 470 ppm), Y (12,3 - 57,6 ppm), As (6 - 68 ppm) e Sr (4 - 32 ppm).

Em contraste, os teores em Ni, Co e Cr são, em geral, extremamente reduzidos (em muitos casos abaixo do limite de deteção), com exceção da amostra C7 que apresenta uma concentração de 300 ppm em Co e de 60 ppm em Ni. Embora em quantidades baixas, todas as amostras contêm Zr (5 - 8 ppm) e Sb (1,6 – 41,5 ppm).

No conjunto de amostras analisadas é claramente visível uma tendência de aumento dos teores em Ba, Zn, Pb, Cu e As com o incremento dos teores MnO e Fe₂O_{3T}, demonstrando que estes elementos são essencialmente incorporados quer pelos óxidos / hidróxidos de Fe, quer pelos de Mn. Contudo, o Ba parece mostrar uma vincada preferência pelas fases manganesíferas, uma vez que os maiores enriquecimentos neste elemento ocorrem nas amostras de minério com concentrações mais altas de MnO.


Como se pode observar na Tabela VI.8, as três amostras do chapéu de ferro de Algares mostram um pronunciado enriquecimento em As (> 1080 ppm) e valores elevados de Ba (354 – 2110 ppm), Pb (354 – 2110 ppm), Cu (210 - 590 ppm) e Zn (30 - 780 ppm), o que, nestas litologias, é facilmente atribuído às elevadas abundâncias de óxidos e hidróxidos de ferro (hematite / goethite).

Por outro lado, as crustas ferruginosas também exibem concentrações relativamente altas em Sr (156 – 420 ppm), Rb (4 – 141 ppm) e Zr (96 – 194 ppm), refletindo a ocorrência de proporções variáveis de feldspato (Sr e Rb) e minerais argilosos (Rb), bem como a possível presença de zircão (Zr e Hf) como fase acessória.

VI.3.3. Padrões de Terras Raras

Os teores em elementos de terras raras (ETR) nas amostras em estudo estão sumarizados na Tabela VI.10, apresentando-se nas Figura VI.18 e VI.19 os padrões de ETR, normalizados para o condrito de Evensen et *al.* (1978) e para a composição média de argilitos pós-arcaicos australianos - PAAS (Taylor e McLennan, 1985).

								Amo	ostras						
	Ld	AL1	AL2	AL3	C1	C1a	C2	C3	C3a	C4	C5	C6	C7	C8	FS112
La	0.05	36.9	43.5	56.8	11.3	41.4	1.6	1.85	11	22.8	9.69	10.1	14	8.5	7.73
Ce	0.05	79.9	63	146	51.7	209	4.79	6.34	39.4	86.9	18.1	28.9	46.9	28.3	31.3
Pr	0.01	9.55	4.49	17.2	3.26	12.1	0.79	0.59	3.77	7.64	2.91	4.31	6.99	3.53	1.17
Nd	0.05	37.8	11.2	54.6	14.2	51.9	4.05	2.7	17.7	36.6	12.3	22.3	40.2	18.7	4.56
Sm	0.01	7.01	1.56	6.09	4.92	17.8	2.48	1.16	7.54	12.7	3.12	11.5	14.4	9.44	0.74
Eu	0.05	0.46	0.16	0.34	1.07	4.11	0.699	0.265	2.12	2.73	0.522	3.1	3.07	2.21	0.142
Gd	0.01	4.7	1.33	3.58	4.3	17	3.34	1	8.8	10.5	2.5	15.3	16.5	9.95	0.58
Tb	0.01	0.78	0.28	0.75	0.62	2.54	0.71	0.2	1.61	1.45	0.45	2.78	2.5	1.81	0.08
Dy	0.01	5.56	2.16	5.9	2.9	13.2	4.19	1.23	8.68	6.36	2.54	14.9	13.9	9.95	0.5
Но	0.01	1.18	0.54	1.27	0.5	2.32	0.68	0.21	1.42	0.94	0.49	2.57	2.51	1.61	0.11
Er	0.01	3.7	1.79	4.21	1.37	6.29	1.84	0.57	3.91	2.34	1.39	6.73	7.13	4.1	0.35
Tm	0.005	0.56	0.27	0.64	0.20	1.01	0.29	0.086	0.591	0.325	0.209	1.02	1.12	6.03	0.054
Yb	0.01	3.62	1.87	4.02	1.32	7.24	2.03	0.62	4.04	2.18	1.46	6.66	7.72	4.2	0.39
Lu	0.002	0.57	0.29	0.588	0.208	1.09	0.334	0.095	0.604	0.337	0.23	1	1.22	0.656	0.063
ΣE	TR	192.29	132.44	301.98	97.87	387.00	27.82	16.92	111.19	193.80	55.91	131.17	178.16	103.56	47.77

Tabela VI.9: Teores de elementos de terras raras (ppm) nas amostras em estudo.

Ld - Limite de deteção

Para determinar o grau de fracionamento das terras raras leves em relação às terras raras pesadas (TRL / TRP) e das terras raras pesadas (TRP), usaram-se as razões La_N/Yb_N e Gd_N/Yb_N normalizadas para o condrito de Evensen *et al.* (1978)



(Tabela VI.11). Na mesma Tabela mostram-se também os valores das razões Ce_N/Ce_N^* e Eu_N/Eu_N^* calculados a partir das concentrações normalizadas para o condrito de Evensen *et al.* (1978).

No seu conjunto, as amostras de minério do filão de Serra da Mina exibem teores totais em ETR compreendidos entre 16.92 e 387.00 ppm, sendo o valor máximo atingido na amostra C1a e os valores mínimos nas amostras C2 e C3 (Tabela VI.10).

Os seus padrões de TR normalizados para o condrito são caracterizados por: a) fraco enriquecimento das TRL em relação às TRP ($La_N/Yb_N = 0.50 - 7.06$); b) razões Gd_N/Yb_N variáveis (0.57 - 3.89); c) razões Ce_N/Ce_N* compreendidas entre 0.82 e 2.25 e d) presença de anomalias negativas de Eu de pequena amplitude (Eu_N/Eu_N* = 0.57 - 0.80) (Tabela VI.11; Fig. VI.18a).

Tabela VI.10: Razões (La/Yb)_N, (Gd/Yb)_N, (Ce/Ce*)_N e (Eu/Eu*)_N nas amostras em estudo.

	Amostras												
	C1	C1a	C2	C3	C3a	C4	C5	C6	C7	C8	AL1	AL2	AL3
(La/Yb) _N	5.78	3.86	0.53	2.01	1.84	7.06	4.48	1.02	1.22	1.37	6.88	15.7	9.54
(Gd/Yb) _N	2.63	1.90	1.33	1.30	1.76	3.89	1.38	1.86	1.73	1.91	1.05	0.57	0.72
(Ce/Ce*) _N	2.05	2.25	1.03	1.46	1.47	1.58	0.82	1.05	1.14	1.24	1.02	1.08	1.12
(Eu/Eu*) _N	0.71	0.72	0.74	0.75	0.80	0.72	0.57	0.71	0.61	0.70	0.25	0.34	0.22





Figura VI.18: Perfis de TR das amostras do filão de Serra da Mina. a) normalização para o

Figura VI.18: Perfis de TR das amostras do filão de Serra da Mina. a) normalização para c condrito de Evensen *et al.* (1978); b) normalização para o PAAS (Taylor & Mclennan, 1985)

Quando se normalizam as concentrações de TR para o PAAS, os perfis passam a apresentar um enriquecimento relativo em TRP, as anomalias negativas de Eu atenuam-se ($Eu_{NPAAS}/Eu_{NPAAS}^* = 0.88 - 1.23$), mas as anomalias positivas de Ce continuam a ser bem visíveis ($Ce_{NPAAS}/Ce_{NPAAS}^* = 1.01 - 2.15$) (Fig. VI.18b).



No caso das crustas ferruginosas do chapéu de ferro de Aljustrel, os teores totais de terras raras (Σ ETR) variam entre 132.44 a 301.98 ppm (Tabela VI.10), verificando-se que a amostra mais empobrecida em ETR (am. AL2) é a que possui conteúdos mais elevados em SiO₂ e mais baixos em Fe₂O_{3T} (am. AL2), enquanto a amostra mais enriquecida em ETR (am. AL3) exibe valores baixos de SiO₂ e altos de Fe₂O_{3T} (Tabela VI.10). Estas diferenças evidenciam bem a importância dos óxidos / hidróxidos de ferro na fixação das terras raras.

Comparativamente à composição do condrito, as três amostras de crustas ferruginosas mostram perfis de terras raras enriquecidos em TRL ($La_N/Yb_N = 6.88 - 15.7$), com um fraco fracionamento das TRP ($Gd_N/Yb_N = 0.57 - 1.05$) e pronunciadas anomalias negativas de európio ($Eu_N/Eu_N^* = 0.22-0.34$) (Fig. VI.19a; Tabela VI.11).



Figura VI.19: Perfis de TR das amostras do chapéu de ferro de Aljustrel. a) normalização para o condrito de Evensen *et al.* (1978); b) normalização para o PAAS (Taylor & Mclennan, 1985)

De notar ainda que, com exceção do Eu, a distribuição das terras raras nas amostras AL1 e AL3 é muito semelhante à do PAAS (Fig. VI.19b). A amostra AL2 distingue-se das outras duas (AL1 e Al3) pelo caráter mais empobrecido do seu padrão de ETR (Fig. VI.19b).



Capítulo VII – Discussão dos Resultados

No presente capítulo discutem-se os principais resultados obtidos neste trabalho para a mineralização ferro-manganesífera de Serra da Mina (Cercal) e para as três amostras de crustas ferruginosas do chapéu de ferro de Algares (Aljustrel).

VII.1. Filão ferro-manganesífero de Serra da Mina (Cercal)

Como foi referido no Capítulo IV, o sistema filoniano de Toca do Mocho / Serra da Mina está instalado maioritariamente nas unidades vulcânicas félsicas do Complexo Vulcano Sedimentar (CVS) da faixa Cercal-Odemira, constituindo um dos jazigos de Fe-Mn mais importantes da região.

Com uma direção NE-SW, cerca de 3 km de comprimento e uma possança máxima superior a 4 m, o jazigo filoneano de Serra da Mina tem sido interpretado por muitos autores como o resultado da circulação e precipitação de fluidos hidrotermais ricos em Fe e Mn ao longo de uma falha tardi-varisca (e.g. Almeida, 1945; Carvalho, 1976; Albardeiro, 1998; Santos, 2020), após o que a mineralização terá sido afetada, em maior ou menor grau, por processos de enriquecimento supergénico (e.g. Santos, 2020).

VII.1.1. Caraterização petrográfica e mineralógica da mineralização

Apesar das limitações de amostragem (amostras colhidas em blocos soltos à entrada de uma galeria) e do número reduzido de amostras analisadas, os dados petrográficos e mineralógicos de DRX obtidos neste estudo permitiram concluir que a mineralização da Serra da Mina é composta essencialmente por pirolusite, hematite, goethite, limonite e quantidades variáveis de quartzo, tal como foi reportado por outros autores (e.g. Almeida, 1945; Carvalho, 1976; Albardeiro, 1998; Santos, 2020).

A presença de limonite, embora não detetada no estudo de DRX, foi confirmada através da observação macroscópica e à lupa binocular. Nalgumas amostras, as imagens de eletrões retrodifundidos e as análises químicas EDS apontam para a ocorrência de "wad" e criptomelano.

O exame petrográfico, juntamente com a informação obtida por microscopia eletrónica de varrimento, revelou que a pirolusite é a principal fase mineral



manganesífera das amostras estudadas. Pode apresentar textura maciça, formar cristais prismáticos isolados com faces bem desenvolvidas, constituir agregados de cristais aciculares com estrutura radiada ou exibir texturas colofórmicas.

A hematite está frequentemente associada à goethite definindo uma alternância rítmica de bandas com limites côncavo-convexos e formas ovais ou botriodais, em que se reconhecem texturas colofórmicas. Também se identificaram cristais euédricos de hematite preenchendo cavidades.

Dos minerais da ganga, o quartzo é o mais abundante. Ocorre em grãos anédricos com caráter intersticial (ocupando os espaços entre os óxidos de Fe e Mn) ou em finos veios e cavidades, onde assume, com frequência, formas euédricas. Mostra, muitas vezes, sinais de brechificação.

As relações texturais observadas sugerem que o Fe e Mn foram transportados sob a forma coloidal por fluidos hidrotermais ascendentes que circularam ao longo de uma zona de falha e acabaram por precipitar dando origem ao filão ferro-manganesífero de Serra da Mina. Os estádios iniciais de preenchimento do filão parecem estar marcados pela formação de pirolusite, hematite e goethite botriodais, enquanto a cristalização destas fases minerais em cavidades, vazios ou fissuras estará associada a estádios mais tardios da génese da mineralização, possivelmente relacionados com reativação das fraturas regionais e brechificação da massa mineralizada. Por fim, existem evidências de fenómenos de enriquecimento supergénico afetando a mineralização primária (texturas de substituição), que terão sido responsáveis pela formação de fases secundárias, entre as quais se incluem o criptomelano, a limonite e, eventualmente, alguma pirolusite e goethite secundárias.

Em suma, os dados de campo, mineralógicos e petrográficos obtidos neste trabalho levam a considerar o filão ferro-manganesífero de Serra da Mina como um depósito epigenético de origem hidrotermal, corroborando o modelo metalogenético proposto por Santos (2020).

VII.1.2. Caraterização geoquímica da mineralização

Nas amostras do filão de Serra da Mina, os teores em Fe₂O_{3T} variam entre 5.54 e 75.14 % e os de MnO entre 0.08-13.99% (Cap. VI; Tabela VI.6). Dependendo da maior ou menor quantidade de óxidos / hidróxidos de ferro (com razões Mn/Fe baixas) e de manganês (com razões Mn/Fe altas), as amostras analisadas apresentam um espetro alargado de razões Mn/Fe (0.002 – 0.75; Cap. VI; Tabela VI.7), o que parece ser uma



característica típica de depósitos de origem hidrotermal (e.g. Nicholson, 1992; Hein *et al.*, 2008; Al-Teek *et al.*, 2014; Josso *et al.*, 2017). Como consequência da diferença de solubilidades dos óxidos de Fe e Mn em fluidos hidrotermais, o Fe e o Mn são, em geral, fortemente fraccionados neste tipo de mineralizações (Krauskopf, 1957), admitindo-se que as oscilações das razões Mn/Fe resultam, em grande parte, de flutuações das condições de temperatura e de potencial redox dos fluidos mineralizantes (e.g. Nicholson, 1992; Hein *et al.*, 2008; Al-Teek *et al.*, 2014).

Os elevados valores de SiO₂ observados em muitas das amostras estudadas, a par com as suas baixas concentrações em Al_2O_3 (SiO₂ = 2.03-93.47%; $Al_2O_3 = 0.14 - 3.03\%$; Tabela VI.6), sugerem que a sílica, tal como o Fe e Mn, foi transportada essencialmente por soluções hidrotermais, vindo a precipitar como quartzo (e.g. Crerar *et al.*, 1982; Ehya & Morbouti, 2021). Com efeito, a projeção das amostras do filão ferromanganesífero de Serra da Mina no diagrama %Al vs. %Si mostra que a maioria dos pontos se localizam no campo dos depósitos hidrotermais (Fig. VII.1).



Figura VII.1: Projeção das amostras do filão de Serra da Mina no diagrama %Al vs %Si de Sadiklar *et al.* (1995).

O comportamento de elementos traço como o Ba, Ni, Co, Pb, Cr, V, Cu e Zn em mineralizações ferro-manganesíferas tem sido amplamente usado para determinar a sua origem (Crerar *et al.*, 1982; Nicholson *et al.*, 1997; Hein *et al.*, 2008; Salem *et al.*, 2012; Sasmaz *et al.*, 2014; 2020; Al-Teek *et al.*, 2014; Josso *et al.*, 2017; Vural & Ersen, 2019; Pharoe *et al.*, 2020; Ehya & Morbouti, 2021).

Embora não tenha sido possível recorrer a muitos dos diagramas binários e ternários utilizados na discriminação de tipos genéticos devido ao facto da maioria das amostras analisadas possuir teores de Ni inferiores ao limite de deteção, as suas



assinaturas geoquímicas em elementos vestigiais permitem retirar as seguintes conclusões:

1) os reduzidos teores de Ni e Co no minério de Serra da Mina, mesmo nas amostras com conteúdos altos em MnO, apontam para uma filiação hidrotermal, pois tanto o Ni como o Co tendem a ocorrer em maior abundância em depósitos hidrogenéticos e/ou sedimentares de ambiente marinho gerados por precipitação lenta e exposição prolongada a águas oxidantes (razões água / rocha elevadas) (e.g. Nicholson, 1992; Al-Teek *et al.*, 2014).

2) as baixas razões Co/Zn nas amostras do jazigo de Serra da Mina (Co/Zn = 0,00 – 0.17; Tabela VII.1) também são semelhantes às encontradas em mineralizações hidrotermais (~0.15) e muito inferiores às reportadas para depósitos hidrogenéticos (~2.5), o que constitui mais um indicio de uma origem hidrotermal (e.g. Toth, 1980; Vural & Ersen, 2019; Khan *et al.*, 2020).

Tabela VII.1: Razões Co/Zn nas amostras do filão de Serra da Mina.

	Amostras									
Co/Zn	C1	C1a	C2	C3	C3a	C4	C5	C6	C7	C8
	0.17	0.15	0.00	0.03	0.01	0.05	0.01	0.00	0.09	0.02

3) a presença de concentrações relativamente altas de Ba, Zn, Pb e As, como acontece nas amostras do filão de Serra da Mina (Ba = 170 - 7347 ppm; Zn = 150 - 3520 ppm; Pb = 7 - 8250 ppm; As = 6 - 68 ppm), tem sido apontada por vários autores como uma evidência de uma contribuição hidrotermal, particularmente em situações em que os fluidos mineralizantes circularam em ambientes onde existem depósitos de sulfuretos maciços (VMS) (e.g. Nicholson *et al.*, 1997; Hein *et al.*, 2008; Al-Teek *et al.*, 2014; Ehya & Morbouti, 2021).

Cabe referir, por fim, que a distribuição das TR e as anomalias de Ce e Eu em jazigos de Fe e Mn também são frequentemente usadas para constranger os processos envolvidos na sua génese.

O Eu é o único elemento das TR que é móvel em fluidos hidrotermais, sendo a sua mobilidade fortemente controlada pelas condições de temperatura e potencial redox (Michard, 1989). Em ambientes oxidantes, o Eu³⁺ é bastante estável em solução, mas converte-se em Eu²⁺ em condições redutoras e temperaturas altas e precipita (e.g. Sazmaz *et al.*, 2014; 2020). Deste modo, o desenvolvimento de anomalias positivas de Eu sugere a participação de fluidos quentes com baixas fugacidades de oxigénio,



enquanto as anomalias negativas de Eu se associam a mineralizações produzidas por fluidos mais superficiais, de baixa temperatura e alta fugacidade de oxigénio (e.g. Al-Teek *et al.*, 2014; Sasmaz *et al.*, 2020; Ehya & Morbouti, 2021).

Nas condições de Eh e pH da água do mar, o Ce está presente sob a forma Ce⁴⁺ que é muito menos móvel que o Ce³⁺ e tende a precipitar como CeO₄ ou ser adsorvido pelos oxi-hidróxidos de Fe e Mn, originando anomalias positivas de Ce (e.g. Josso *et al.*, 2017; Sazmaz *et al.*, 2020; Ehya & Morbouti, 2021). Por isso, as anomalias positivas de Ce constituem, em regra, um bom indicador de deposição hidrogenética.

De notar ainda que a rápida deposição de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn a partir de fluidos hidrotermais inibe o seu enriquecimento na generalidade das terras raras e, em particular, nas terras raras pesadas, pelo que este tipo de mineralizações é geralmente caracterizado por baixos teores totais em TR e conteúdos em TRL superiores aos de TRP (e.g. Ehya & Morbouti, 2021).

As fracas concentrações em TR nas amostras estudadas ($\Sigma TR = 17 - 387$ ppm; Tabela VI.10), bem como o seu enriquecimento em TRL relativamente às TRP vem, assim, apoiar a hipótese do filão de Serra da Mina corresponder a um depósito hidrotermal. É possível que as fortes oscilações na distribuição das TR entre as amostras analisadas tenham sido provocadas por variações na composição dos fluidos que lhes deram origem, nas condições de temperatura, Eh e pH prevalecentes durante a deposição e/ou na cinética de precipitação dos oxi-hidróxidos de Fe e Mn, o que também é indiciado pela dispersão das suas razões Mn/Fe.

Por outro lado, a presença de anomalias negativas de Eu nas amostras de minério de Serra da Mina ($Eu_N/Eu_N^* = 0.57 - 0.80$) revela que a sua formação envolveu fluidos hidrotermais de baixa temperatura e elevada fugacidade de oxigénio que, devido às suas baixas temperaturas, não tiveram capacidade de interagir eficientemente com as rochas encaixantes (e.g. Al-Teek *et al.*, 2014; Ehya & Morbouti, 2021).

Como se mencionou no Capítulo VI, as amostras da mineralização de Serra da Mina apresentam anomalias de Ce variando de ligeiramente negativas a francamente positivas ($Ce_N/Ce_N^* = 0.82 - 2.25$). Esta heterogeneidade e, em especial, a ocorrência de anomalias positivas de Ce pode estar relacionada com processos de enriquecimento supergénico, como foi apontado por Santos (2020).

Quando se projetam as amostras estudadas no diagrama logarítimico Ce vs. Mn/Fe, verifica-se a maioria dos pontos se localizam no campo hidrotermal (Fig. VII.2), o que constitui mais uma evidência da sua putativa filiação hidrotermal.





Figura VII.2: Projeção das amostras filão de Serra da Mina no diagrama Ce (ppm) vs Mn/Fe (Bau *et al.*, 2014).

Em conclusão, os dados de geoquímica de elementos maiores, de elementos traço e de terras raras para as amostras do filão ferro-manganesífero de Serra da Mina mostram que esta mineralização deverá ter resultado de atividade hidrotermal de baixa temperatura, sendo possível que o minério tenha sido afetado por fenómenos de enriquecimento supergénico após a sua deposição.

Admite-se, por isso, que a génese do filão esteja relacionada com fluidos originados por águas meteóricas e/ou magmáticas que circularam através das rochas vulcânicas félsicas do Complexo Vulcano Sedimentar (CVS) da faixa Cercal-Odemira, dissolvendo o Mn e Fe e acabando por depositar os oxi-hidróxidos de Fe e Mn ao longo de uma zona de falha tardi-varisca.

VII.2. Crustas ferruginosas do chapéu de ferro de Algares (Aljustrel)

Os depósitos de sulfuretos maciços vulcanogénicos (VMS) da região de Aljustrel estão cobertos por "gossans", que se desenvolveram acima do lençol freático por lixiviação dos elementos solúveis pelas águas superficiais e subsequente reprecipitação como óxidos, hidróxidos e oxi-sulfatos de Fe secundários (e.g. goethite, hematite, jarosite). O chapéu de ferro de Algares, com mais de 900 m de extensão e 35 m de largura, é um exemplo típico de uma zona de oxidação de sulfuretos maciços.

Estando inserido num contexto geológico completamente distinto do que originou o filão ferro-manganesífero de Serra da Mina, o chapéu de ferro de Algares apresenta características mineralógicas e geoquímicas muito diferentes das observadas no minério de Serra da Mina.



VII.2.1. Caraterização mineralógica das crustas ferruginosas de Algares

Das amostras colhidas nas crustas ferruginosas do chapéu de ferro de Algares (AL1, AL2 e AL3), selecionou-se apenas uma (amostra AL1) para análise por difração de raios-X. O estudo realizado permitiu identificar hematite / goethite, quartzo, ilite, caulinite e plagioclase como constituintes mineralógicos principais (Fig. VI.10).

A paragénese mineral desta amostra revela que os sulfuretos primários e secundários já foram totalmente alterados, sugerindo que as crustas ferruginosas analisadas fazem parte de um chapéu de ferro com elevado grau de maturidade (e.g. Scott *et al.*, 2001).

VII.2.2. Caraterização geoquímica das crustas ferruginosas de Algares

Como consequência do predomínio de óxidos e hidróxidos de ferro (goethite e hematite) nas suas associações minerais, as três amostras de crustas ferruginosas exibem teores muito altos em Fe₂O_{3T} (45.09 - 60.39%). Segue-se a sílica, presente em quantidades variáveis (SiO₂ = 18.53 - 36.77%) e ocorrendo essencialmente sob a forma de quartzo. As concentrações de Al₂O₃, compreendidas entre 2.16 e 11.41%, deverão estar relacionadas com a presença de pequenas proporções de minerais argilosos (caulinite, halloysite, ilite, montmorillonite, clorite) e de restos de silicatos primários (feldspatos). Os restantes óxidos ocorrem em abundâncias bastante reduzidas (e.g. K₂O = 0.27-2.56%; Na₂O = 0.13-0.49%; CaO = 0.03 – 0.13%; TiO₂ = 0.10 – 0.18%; P₂O₅ = 0.13 – 0.26%; MnO = 0.009-0.016%; Tabela VI.6).

No que diz respeito à geoquímica de elementos-traço, as amostras estudadas são caraterizadas por valores elevados de As (> 1080 ppm), Pb (354 – 2110 ppm), Cu (210 - 590 ppm), Zn (30 - 780 ppm), Ba (214 – 285 ppm) e Zr (96 – 194 ppm) (Tabela VI.8). Quando se comparam as composições das crustas ferruginosas com as das mineralizações de sulfuretos primários da Faixa Piritosa Ibérica (Tabela VII.2), verificase que:

 1) o Cu e o Zn, apesar de ocorrerem em concentrações altas, estão fortemente empobrecidos nas crustas ferruginosas relativamente à composição média do minério original (Tabela VII.2), o que indica que ambos os elementos se comportaram como elementos móveis nas condições ácidas e oxidantes em que se desenvolveram os chapéus de ferro.

2) em contraste, os teores de Pb e As permanecem bastante elevados nas amostras de crustas ferruginosas, refletindo a maior imobilidade destes elementos



durante os processos de meteorização (gossanização) e a sua retenção pelos óxihidróxidos de ferro e minerais do grupo da jarosite. Por este motivo, o Pb e o As constituem importantes traçadores geoquímicos da mineralização primária.

		•		
	Média	Mediana	Min	Max
SiO ₂	11.92	5.57	0.00	64.10
Al ₂ O ₃	2.90	0.12	0.01	17.66
Fe ₂ O ₃	53.28	55.46	17.00	87.70
K ₂ O	0.02	0.01	0.00	0.10
TiO₂	0.04	0.01	0.00	0.23
Na₂O	0.07	0.01	0.01	0.62
MnO	0.04	0.02	0.00	0.19
MgO	1.79	0.01	0.01	12.26
CaO	0.06	0.01	0.00	0.43
P_2O_5	0.05	0.02	0.00	0.27
S	37,47	39.10	14.98	59.91
As	1493	770	20	5352
Ва	1188	154	5	3500
Sn	410	16	2	6150
Cu	4160	3347	37	10500
Pb	2195	1187	0	6500
Zn	8452	1533	10	25000
Ni	11	1	1	114
Sb	261	91	0	2345
Ag	37	12	0.3	180
Au	0.44	0.45	0.006	1.00

Tabela VII.2: Composições em elementos maiores e traço de mineralizações de sulfuretos da Faixa Piritosa Ibérica (extraído de Velasco *et al.*, 2013)

 3) os conteúdos relativamente altos em Ba nas amostras de crustas ferruginosas estão possivelmente ligados à formação de barite secundária, embora esta fase mineral não tenha sido detetada no estudo de difração de raios-X.

As composições em elementos maiores e traço das crustas ferruginosas sugerem, assim, que a alteração supergénica dos depósitos de sulfuretos maciços de Algares originou um aumento da quantidade de sílica e uma lixiviação intensa dos metais mais móveis (e.g. Cu e Zn).

Segundo Velasco *et al.* (2013), o desenvolvimento de gossans com elevado grau de maturidade é fortemente promovido em áreas com clima quente de tipo mediterrânico, em que alternam verões secos e invernos chuvosos, como acontece na região estudada. Com efeito, a predominância de goethite e hematite e a escassez em aluminossilicatos nas crustas ferruginosas analisadas são bem reveladores da



maturidade do perfil de alteração, o que também é corroborado pelo seu marcado empobrecimento em Cu, Zn e S comparativamente à mineralização primária (e.g. Scott *et al.*, 2001; Velasco *et al.*, 2013).

Por outro lado, os perfis de terras raras normalizados para o condrito das três amostras de crustas ferruginosas mostram um enriquecimento em TRL relativamente às TRP ($La_N/Yb_N = 6.88 - 15.7$), pronunciadas anomalias negativas de európio ($Eu_N/Eu_N^*= 0.22-0.34$), pequeno fracionamento das TRP e ausência de anomalias de Ce (cf. Fig. VI.19a, Cap. VI). Quando normalizadas para o PAAS, as composições em terras raras das crustas ferruginosas são tendencialmente semelhantes às do PAAS, embora mostrem uma ligeira concavidade nas TRM (cf. Fig. VI.19b, Cap. VI).

Os dados disponíveis na literatura revelam ainda que as mineralizações primárias de sulfuretos maciços da Faixa Piritosa Ibérica não apresentam nem empobrecimento em TRM, nem anomalias negativas de Eu (e.g. Ruiz *et al.*, 2002; Ferreira da Silva *et al.*, 2009; Pérez-Lopéz *et al.*, 2010).

De acordo com Pérez-López *et al.* (2010), os perfis de terras raras com concavidades voltadas para cima desenvolvem-se em gossans maturos devido à dissolução e transformação das fases férricas de baixa cristalinidade em fases mais insolúveis e com maior grau de cristalinidade (como a goethite e hematite), provocando uma mobilização preferencial das TRM para as drenagens ácidas. De notar, contudo, que este ponto de vista não colhe uma aceitação unânime. Voleski et *al.* (2017) defendem que o empobrecimento em TRM observado nalguns gossans deverá corresponder a uma característica herdada, uma vez que a especiação das terras raras é dominada pelos iões metálicos livres (Ln³⁺) e complexos sulfatados, cujas constantes de estabilidade são relativamente uniformes para toda a série dos lantanídeos, levando a um fracionamento muito limitado das TR.

No que concerne à presença de anomalias negativas de Eu, Leybourne *et al.* (2006) consideram que a perda preferencial de Eu poderá resultar do retrabalhamento químico do gossan em condições redutoras. Um ambiente deste tipo propiciaria a passagem de Eu³⁺ a Eu²⁺ facilitando a sua mobilização, enquanto as restantes terras raras (incluindo o Ce) ficariam retidas no gossan. Como hipótese alternativa, os mesmos autores admitem a possibilidade do európio ter sido incorporado sob a forma de Eu²⁺ numa fase mineral distinta das outras TR, o que teria impedido a sua completa oxidação para Eu³⁺ durante o processo de gossanização e favorecido a sua remoção (Leybourne *et al.*, 2006).



Apesar de subsistirem dúvidas sobre os mecanismos específicos que poderão ter controlado o comportamento dos diferentes elementos químicos durante a formação das crustas ferruginosas de Algares, a informação recolhida ao longo deste trabalho parece indicar que o desenvolvimento do gossan foi marcado por um aumento da quantidade de sílica, lixiviação intensa dos metais mais móveis (e.g. Cu e Zn) e perda preferencial de Eu (com consequente aparecimento de anomalias negativas de Eu nos perfis de TR).

Sendo o potencial de oxidação (Eh) e o pH, os dois fatores que mais influenciam a solubilidade e mobilidade dos elementos químicos durante a alteração supergénica dos depósitos de sulfuretos maciços e dada a extrema sensibilidade das TR à variação das condições redox do meio (Thornber and Taylor 1992; Voleski et *al.*, 2017), a sua distribuição nas amostras estudadas pode ser usada para colocar alguns constrangimentos sobre o ambiente em que estas rochas se formaram.

Assim, a presença de anomalias negativas de Eu sugere que as crustas ferruginosas resultaram do retrabalhamento químico de um gossan primário de sulfuretos maciços em condições de pH ácidas e com valores de Eh moderadamente oxidantes ou alternadamente oxidantes e redutores (dependendo do modelo adotado para explicar a remoção preferencial de Eu em relação às restantes TR). A ausência de anomalias negativas de Ce confirma a prevalência de um ambiente ácido, pois o Ce⁴⁺ é instável para pH inferiores a 4 e 5 (Leybourne *et al.*, 2006).



Capítulo VIII – Conclusões

Neste capítulo sintetizam-se os principais resultados petrográficos, mineralógicos e geoquímicos obtidos para as amostras recolhidas no jazigo filoneano de Serra da Mina (Cercal), e para as crustas ferruginosas recolhidas no chapéu de ferro de Alagares (Aljustrel).

Os dados petrográficos e mineralógicos de DRX obtidos neste estudo permitiram concluir que a mineralização da Serra da Mina é composta essencialmente por pirolusite, hematite, goethite, limonite e quantidades variáveis de quartzo. O exame petrográfico, juntamente com a informação obtida por microscopia eletrónica de varrimento, revelou que a pirolusite é a principal fase mineral manganesífera.

As relações texturais observadas sugerem que o Fe e Mn foram transportados sob a forma coloidal por fluidos hidrotermais ascendentes que circularam ao longo de uma zona de falha e acabaram por precipitar dando origem ao filão ferro-manganesífero de Serra da Mina. Em suma, os dados de campo, mineralógicos e petrográficos obtidos neste trabalho levam a considerar o filão ferro-manganesífero de Serra da Mina como um depósito epigenético de origem hidrotermal.

As amostras do filão de Serra da Mina apresentam um espetro alargado de razões Mn/Fe (0.002 – 0.75; Cap. VI; Tabela VI.7), o que parece ser uma característica típica de depósitos de origem hidrotermal. A diferença de solubilidades dos óxidos de Fe e Mn em fluidos hidrotermais, e o seu fraccionamento neste tipo de mineralizações, permite admitir que as oscilações das razões Mn/Fe resultaram, em grande parte, de flutuações das condições de temperatura e de potencial redox dos fluidos mineralizantes.

Os elevados valores de SiO2 observados em muitas das amostras estudadas, a par com as suas baixas concentrações em Al2O3 (SiO2 = 2.03-93.47%; Al2O3 = 0.14 – 3.03%; Tabela VI.6), sugerem que a sílica, tal como o Fe e Mn, foi transportada essencialmente por soluções hidrotermais, vindo a precipitar como quartzo.

As assinaturas geoquímicas em elementos vestigiais indicam uma filiação hidrotermal para as amostras de Serra da Mina. Os reduzidos teores de Ni e Co, as baixas razões Co/Zn e a presença de concentrações relativamente altas de Ba, Zn, Pb e As constituem uma evidência de uma contribuição hidrotermal do jazigo filoneano de Serra da Mina.



As fracas concentrações em TR nas amostras estudadas ($\Sigma TR = 17 - 387$ ppm; Tabela VI.10), bem como o seu enriquecimento em TRL relativamente às TRP apoiam a hipótese do filão de Serra da Mina corresponder a um depósito hidrotermal. A presença de anomalias negativas de Eu nas amostras de minério de Serra da Mina (Eu_N/Eu_N* = 0.57 – 0.80) revela que a sua formação envolveu fluidos hidrotermais de baixa temperatura e elevada fugacidade de oxigénio que, devido às suas baixas temperaturas, não tiveram capacidade de interagir eficientemente com as rochas encaixantes. A ocorrência de anomalias positivas de Ce possivelmente está relacionada com processos de enriquecimento supergénico.

Admite-se, assim, que a génese do filão esteja relacionada com fluidos originados por águas meteóricas e/ou magmáticas que circularam através das rochas vulcânicas félsicas do Complexo Vulcano Sedimentar (CVS) da faixa Cercal-Odemira, dissolvendo o Mn e Fe e acabando por depositar os oxi-hidróxidos de Fe e Mn ao longo de uma zona de falha tardi-varisca.

A paragénese mineral da amostra colhida nas crustas ferruginosas do chapéu de ferro de Algares revela que os sulfuretos primários e secundários já foram totalmente alterados, sugerindo que as crustas ferruginosas analisadas fazem parte de um chapéu de ferro com elevado grau de maturidade.

As composições em elementos maiores e traço das crustas ferruginosas sugerem que o desenvolvimento do gossan foi marcado por um aumento da quantidade de sílica, lixiviação intensa dos metais mais móveis (e.g. Cu e Zn) e perda preferencial de Eu (com consequente aparecimento de anomalias negativas de Eu nos perfis de TR). A presença de anomalias negativas de Eu sugere que as crustas ferruginosas resultaram do retrabalhamento químico de um gossan primário de sulfuretos maciços em condições de pH ácidas e com valores de Eh moderadamente oxidantes ou alternadamente oxidantes e redutores. A ausência de anomalias negativas de Ce confirma a prevalência de um ambiente ácido.

Estudos adicionais seriam interessantes para suportar e complementar estas interpretações, tais como: a) aumentar a quantidade e distribuição das amostras, de forma a obter porções das mineralizações Fe-Mn a maiores profundidades e distâncias; b) utilizar outras técnicas de análise mineralógica, como microsonda eletrónica, na tentativa de obter uma identificação mais variada e completa das espécies minerais de óxidos de Mn; c) análises isotópicas que iriam permitir obter mais informações acerca do ambiente de formação de estas mineralizações, e da origem do Mn.



Referências Bibliográficas

- Abedini, A., Calagari, A.A. (2015). Rare earth element geochemistry of the Upper Permian limestone: the Kanigorgeh mining district, NW Iran. *Turkish Journal of Earth Sciences* 24(4), 365-382.
- Akagi, T., Masuda, A. (1998). A simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly. Geochemical Journal 32(5), 301-314.
- Albardeiro, L. (1998). Projecto Cercal Relatório dos trabalhos realizados 1ºsemestre de 1998. Empresa mineira da Serra do Cercal, SA.
- Almeida, J. (1945). Considerações a Propósito do Manganésio do Alentejo. *Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro*, Vol. 1, Fasc. 1 e 2.
- Almeida, J., Silva, J., Sancho, J., Pereira, G., Barros, J. (1946). Jazigos de Ferro e Manganés do Alentejo – Estudo das Minas da Serra da Mina, Toca do Mocho, Serra do Lagar da Bela Vista e Cerro do Pinheiro da Bela Vista. Serviço de Fomento Mineiro.
- Almodóvar, G.R., Saéz, R., Pons, J.M., Maestre, A., Toscano, M., Pascual, E. (1998). Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt Spain. *Mineralium Deposita* 33, 111-136.
- Alves, P., Kampf, A. (2017). A mina de ferro e manganês da Herdade dos Pendões, Odemira, sudoeste de Portugal. *Acopios* 8, 17-62.
- Badham, J. P. N. (1982). Strike-slip orogens—an explanation for the Hercynides. Journal of the *Geological Society*, 139(4), 493-504.
- Barrett, T. J., Dawson, G. L., & MacLean, W. H. (2008). Volcanic stratigraphy, alteration, and seafloor setting of the Paleozoic Feitais massive sulfide deposit, Aljustrel, Portugal. *Economic Geology* 103(1), 215-239.
- Barrie, C.T., Amelin, Y., Pascual, E. (2002). U-Pb geochronology of VMS mineralisation in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 37, 684-703.
- Barrie C.T., Hannington M.D. (1999): Introduction: Classification of VMS deposits based on host rock composition, in Barrie, C.T., and Hannington, M.D., eds., Volcanic Associated Massive Sulfide Deposits: Processes and Examples in Modern and Ancient Settings. Reviews in *Economic Geology* 8, 2-10.
- Bard, J. P., Capdevilla, R., Matte, P., Ribeiro, A., (1973). Geotectonic model for the Iberian Variscan Orogen. *Nature* 241(107), 50-52.
- Barriga, F. (1983). Hydrothermal metamorphism and ore genesis at Aljustrel, Portugal. PhD Thesis, University Western Ontario, London, 368 p.
- Barriga, F. (1990). Metallogenesis in the Iberian pyrite belt. In: Dallmeyer, R. D., Martinez Garcia, E. (Eds.). *Pre-mesozoic geology of Iberia*, Springer, Berlin, Heidelberg, 369-379.
- Barriga, F., Carvalho, D. (1983). Carboniferous volcanogenic sulphide mineralizations in South Portugal, Iberian pyrite belt. *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal* (29), 99-113.
- Barriga, F., Fyfe, W. (1988). Giant pyritic base-metal deposits: the example of Feitais (Aljustrel, Portugal). *Chemical Geology*, 69(3-4), 331-343.
- Barriga, F., Fyfe, W. (1997). Multi-phase water-rhyolite interaction and ore fluid generation at Aljustrel, Portugal. *Mineralium Deposita* 33(1), 188-207.
- Barriga, F., Kerrich, R. (1984). Extreme ¹⁸O-enriched volcanics and ¹⁸O-evolved marine water, Aljustrel, Iberian Pyrite Belt: transition from high to low Rayleigh number convective regimes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 1021-1031.



- Barriga, F., Oliveira, J. T., (1986), Geochemical Study of Cherts, Jaspers and Manganese Ores from the Iberian Pyrite Belt. *Maleo* 2(13), 11.
- Barriga, F., Carvalho, D., Ribeiro, A. (1997). Introduction to the Iberian Pyrite belt. Geology and VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt, 27, 1-20.
- Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein, J.R. & Usui, A. (2014). Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. Chemical Geology, 381, 1-9.
- Boogaard, M. V. 1963. Conodonts of upper Devonian and lower Carboniferous age from southern Portugal. *Geology*. Mijnbouw 42 (8), 248-259.
- Boogaard, M. V., Schermerhorn, L.J.G. (1980). Conodont faunas from Portugal and southwestern Spain. Part 4- A Famennian conodont fauna near Nerva (Río Tinto). Scrip. *Geology* 56, 1-14.
- Boogaard, M. V., Schermerhorn, L.J.G. (1981). Conodont faunas from Portugal and southwestern Spain. Part 6- A lower Famennian conodont fauna at Monte Forno da Cal (South Portugal). Scrip. *Geology* 63, 1-16.
- Boogaard, M. van den, Shermerhorn, L. J. G. (1975). Conodont faunas from Portugal and southwestern Spain, Part 3, Carboniferous conodonts from Sotiel Coronada. *Scripta Geologica* 29, 37-43.
- Borges, J.O. (2012). Geologia e evolução metalogenética do minério de manganês da mina Lagoa d'Anta, subdistrito ferro-manganesífero de Caetité-Licínio de Almeida, Bahia. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 216 pp.
- Boyle, D.R. (2003). Preglacial weathering of massive sulfide deposits in the Bathurst Mining Camp: Economic geology, geochemistry, and exploration applications. In: Goodfellow, W.D., McCutcheon, S.R., Peter, J.M. (Eds.), Massive Sulphide Deposits of the Bathurst Mining Camp, New Brunswick, and Northern Maine: Econ Geol Monogr, 11, pp. 689–721.
- Cannon, W.F, Kimball, B.E., Corathers, L.A (2017), Manganese, chapter L in Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C. (Eds.). Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. L1– L28.
- Carvalho, D. (1971). Jazigos de Fe-Mn da região Cercal-Odemira. Principais Jazigos Minerais do Sul de Portugal, Livro-Guia, 4, 65-73.
- Carvalho, D. (1972). The metallogenic consequences of plate tectonics and the Upper Paleozoic evolution of southern Portugal. *Estudos Notas e Trabalhos, Serviço Fomento Mineiro*, Porto, 20(3-4), 297-320.
- Carvalho, D. (1976). Considerações sobre o vulcanismo de Cercal- Odemira: Suas relações com a Faixa Piritosa. *Comunicações Serviços Geológicos*, 3ª Reunião Geológica Sudoeste Península Ibérica, Huelva-Beja, 215-238.
- Carvalho, D., Barriga, F., Munhá, J. (1999). Bimodal siliciclastic systems: the case of the Iberian Pyrite Belt. *Reviews Economic Geology* 8, 375–408.
- Carvalho, D., Goinhas, J., Schermerhorn, L. (1971). Jazigos de Ferro-Manganês da região de Cercal-Odemira. Principais Jazigos Minerais do Sul de Portugal, por Carvalho, I Congresso Hispano-Luso-Americano de Geologia Económica. Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos.
- Carvalho, D., Goinhas, J., Oliveira, V., Ribeiro, A. (1971). Observações sobre a Geologia do Sul de Portugal e consequências metalogenéticas. Estudos Notas Trabalhos, Serviço Fomento Mineiro 20(1-2), 153-199.
- Carvalho, D., Conde, L., Enrile, J. H., Oliveira, V., Schermerhorn, L. J. G. S. (1976). *Livro guia das excursões geológicas na Faixa Piritosa Ibérica*. Comun Serv Geol Port, 60, 271-315 pp.
- Choi, J. H., Hariya, Y. (1992). Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan. Economic Geology 87(5), 1265-1274.



- Comissão Europeia. (2020). Comunicação da comissão ao parlamento europeu, ao conselho, ao comité económico e social europeu e ao comité das regiões. Resiliência em matérias-primas essenciais: o caminho a seguir para mais segurança e sustentabilidade. COM (2020) 474 final, Bruxelas 3.9.2020.
- Crerar, D. A., Cormick, R. K. Barnes, H. L. (1980). Geochemistry of manganese: an overview. In: Varentsov, I. M. Grasselly, G. (Ed.). *Geology and Geochemistry of Manganese*, Schweizerbart'sche, Stuttgart, 1, 293–334.
- Crerar, D. A., Namson, J., Chyi, M. S., Williams, L., Feigenson, M. D. (1982). Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage: general geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers. Economic Geology 77, 519–540.
- David A. Dixon (2018). Atomic absorption, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, and infrared spectroscopy. In: W. M. White (Eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Springer Nature, Germany, 1533 pp.
- Dasgupta, S., Banerjee, H., Bhattacharya, P.K., Fukuoka, M., Roy, S. (1990). Petrogenesis of metamorphosed manganese deposits and nature of their precursor sediments. Ore Geology Reviews 5, 359-384.
- Dasgupta, S., Sengupta, P., Bhattacharya, P.K., Mukherjee, M., Fukuoka, M., Banerjee, H., Roy, S. (1989). Mineral Reactions in Manganese Oxide Rocks: P-T-X Phase Relations. Economic Geology 84, 434-443.
- Dawson, G., Barrett, T. J., Caessa, P., Alverca, R. (2001). The Feitais Polymetallic Massive Sulphide Deposit, Southern Portugal; GEODE Workshop Massive Sulphide deposits in IPB, Abs., Aracena, Spain.
- Dawson, G., Caessa, P., Alverca, R., Sousa, J. (2001). Geology of the Aljustrel Mine area, southern Portugal. Geode workshop Massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt: New advances and comparisons with equivalent Systems. Aracena, Spain.
- Dean, J. R. (2019). *Practical inductively coupled plasma spectrometry*, 2nd Edition. Northumbria University, Newcastle-upon-Tyne, United Kingdom, John Wiley & Sons, 237 pp.
- Dedavid, B. A., Gomes, C. I., Machado, G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.* EdiPUCRS.
- Dias, R., Ribeiro, A. (1995). The Ibero-Armorican Arc: a collision effect against an irregular continent?. *Tectonophysics* 246(1-3), 113-128.
- Eckstrand O.R., Sinclair W.D., Thorpe R.I. (1995). Geology of Canadian Mineral Deposit Types. In: Geology of Canada, No. 8, Decade of North American Geology (DNAG). Geological Society of America 1, 183-196.
- Ehya, F., Marbouti; Z. (2021). The Shamsabad Fe-Mn deposit, Markazi province, Iran: LA-ICP-MS and sulfur isotopic geochemistry. Ore Geology Reviews 139, 104555.
- Evensen, N.M., Hamilton, P.J., O'Nions, R.K. (1978). Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica* Acta 42/8: 1199-1212.
- Fantinet, D., Dreesen, R., Dusar, M., Termier, G. (1976). Faunes famennienes de certains horizons calcaires dans la formation quartzito-phylladique aux environs de Mértola (Portugal Meridional). Comunicações Serviços Geológicos Portugal 60, 121-137.
- Ferenczi, P. (2001). Iron ore, manganese and bauxite deposits of the Northern territory. Northern Territory Geological Survey, Report 13, 113 pp.
- Ferreira da Silva, E., Bobos, I., Matos, J.X., Patinha, C., Reis, A.P., Cardoso Fonseca, E. (2009). Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). Applied Geochemistry 24: 383–401.



- Fonseca, P., Ribeiro, A. (1993). Tectonics of the Beja-Acebuches Ophiolite: a major suture in the Iberian Variscan Foldbelt. *Geologische Rundschau* 82(3), 440-447.
- Galley A., Hannington M., Jonasson I. (2007): Volcanogenic massive sulphide deposits. In: Goodfellow W. D. (Eds.). *Mineral deposits of Canada*, 141-161.
- Gomes, R. (1957). Jazigos ferro-manganíferos de Cercal-Odemira. Relatório Serviço de Fomento Mineiro. Arquivo LNEG Beja, 73 pp.
- González, F., Moreno, C., Sáez, R., Clayton, J. (2002). Ore genesis age of the Tharsis Mining District, Iberian Pyrite Belt: a palynological approach. *Journal of the Geological Society* 159, 229-232.
- Hannington M.D., Bleeker W., Kjarsgaard I. (1999). Sulfide mineralogy, geochemistry, and ore genesis of the Kidd Creek deposit: Part II. The bornite zone: Economic Geology Monograph 10, 225-266.
- Herzig P.M., Hannington M. D. (1995). Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor A review. *Ore Geology Reviews* 10, 95-115.
- Hein, J.R., Schulz, M.S., Dunham, R.E., Stern, R.J., Bloomer, S.H. (2008). Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Mariana and southern Izu-Bonin arc system, western Pacific. J. Geophys. Res. 113, B08S14.
- Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, Woodhead Publishing, 17-43.
- Inverno, C.M.C., Solomon, M., Barton, M.D., Foden, J. (2008). The Cu-stockwork and massive sulfide ore of the Feitais volcanic-hosted massive sulfifide deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal: A mineralogical, fluid inclusion, and isotopic investigation. *Economic Geology* 103, 241-267.
- Inverno, C., Díez-Montes, A., Rosa, C., García-Crespo, J., Matos, J., García-Lobón, J. L., Sousa,
 P. (2015). Introduction and geological setting of the Iberian Pyrite Belt. In: *3D, 4D and Predictive Modelling of Major Mineral Belts in Europe*, Springer, Cham. 191-208.
- Ineson PR. (1989). Introduction to Practical Ore Microscopy. London (Longman Group), 181.
- Jorge, R. (2000). Estudo mineralógico e metalogenético do depósito manganesífero de Soloviejo, Huelva, Espanha. Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa, 134 p.
- Jorge, R., Relvas, J., Barriga, F. (2002). Siliceous exhalites and manganese-rich horizons as guides to VHMS exploration in the Iberian Pyrite Belt: the example of the Soloviejo Manganese Deposit (Spain), Global Exploration- Integrated methods for discovery, Society of Economic Geologists, Denver, Colorado, 107-109.
- Jorge R., Relvas J., Barriga F. (2005). Silica gel microtextures in siliceous exhalites at the Soloviejo manganese deposit, Spain. In: Mao J., Bierlein F. P. (Eds.). *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1, 631-634.
- Josso, P., Pelleter, E., Pourret, O., Fouquet, Y., Etoubleau, J., Cheron, S., Bollinger, C. (2017). A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements. *Ore Geology Reviews* 87, 3-15.
- Junta de Andalucía, (1999). Project: Investigación geológica y cartografía básica en la Faja Pirítica y áreas aledañas. Junta de Andalucía & Instituto Geológico y Minero de España.
- Khan, M.A., Kakar, M.I., Ulrich, T., Ali, L., Kerr, A.C., Mahmood, K., Siddiqui; R.H. (2020). Genesis of Manganese Deposits in the Ali Khanzai Block of the Zhob Ophiolite, Pakistan: Inferences from Geochemistry and Mineralogy. *Journal of Earth Science*, 31(5): 884–895.
- Kirschvink, J.L., Gaidos, E.J., Bertani, L.E, Beukes, N.J., Gutzmer, J., Maepa, L.N., Steinberger, R.E. (2000). Paleoproterozoic snowball Earth: Extreme climatic and geochemical global change and its biological consequences. Proceedings of the National Academy of Sciences 97(4):1400-1405.



- Košler J, Sylvester P. J. (2003). Present Trends and the Future of Zircon in Geochronology: Laser Ablation ICPMS. *Rev Mineral Geochem* 53, 243–75.
- Krauskopf, K. B. (1957). Separation of manganese from iron in sedimentary processes. Geochimica et Cosmochimica Acta 12(1-2), 61-84.
- Krauskopf, K.B. & Bird, D.K. (1995). Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill, 647 pp.
- Large R. R., Gemmell J. B., Paulick H. (2001). The alternation box plot: A simple approach to understanding the relationship between alteration mineralogy and lithogeochemistry associated with volcanic-hosted massive sulfide deposits. *Economic Geology* 96 (5), 957-971.
- Leca, X., Ribeiro, A., Oliveira, J.T., Silva, J.B., Albouy, L., Carvalho, D., Merino, F., (1983). Cadre Géologique des Mineralisations de Neves Corvo (Baixo Alentejo, Portugal). Lithostratigraphie, Paléologéographie et Tectonique. Mémoire Bureau de Recherches Géologiques et Minières 121, 80.
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Ruiz de Amodóvar, G., Pascual, E., Sáez, R. (1998). The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 33, 2-30.
- Leitão, J. (1998). Geologia dos depósitos de sulfuretos maciços de Aljustrel. In: Oliveira, J.T., Dias R.P. (Eds.,), Livro Guia da Excursões. V Congresso Nacional de Geologia, Instituto Geológico e Mineiro, 101-110.
- Leybourne, M.I., Peter, J.M, Layton-Matthews, D., Volesky, J., Boyle, D.R. (2006). Mobility and fractionation of rare earth elements during supergene weathering and gossan formation and chemical modification of massive sulfide gossan. *Geochimica et Cosmochimica* Acta 70: 1097–1112.
- Marcoux, E. (1998). Lead isotope systematics of the giant massive sulfide deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 33, 45-58.
- Martí Molist, J., Mitjavila de Balanzó, J., Soriano Clemente, C., Viladevall Solé, M. (1994). Proyecto de investigación Fundació Boschi Gimpera-ITGE sobre la reconstrucción paleogeográfica y volcanológica de la Faja Pirítica del SW de España. IGME, Unpublished open-file report, code: 25072, 51.
- Matos, J.X., Martins, L.P. (2006). Reabilitação ambiental de áreas mineiras do sector português da Faixa Piritosa Ibérica: estado da arte e perspectivas futuras. Boletín Geológico y Minero 117 (2), 289-304.
- Matos, J.X., Leal, J.G., Ribeiro, S. (2005). Carta geológica e mineira de Algares
- Matos, J.X., Pereira, Z., Oliveira, V., Oliveira, J.T. (2006). The geological setting of the São Domingos pyrite orebody, Iberian Pyrite Belt. VII Congresso Nacional Geologia, Estremoz, Univ. Évora, Portugal, 283–286.
- Matos, J.X.; Martins, L.P.; Martins, A.; Pedro, C.; Franco, A. (2008). O chapéu de ferro de Algares, proposta de um Jardim Geológico para a mina de Aljustrel, Faixa Piritosa Ibérica, Portugal. V Cong. Int. SEDPGYM Minería y Metalurgia Históricas SW Europeo, León, Spain, pp. 66.
- Matos, J.X., Pereira, Z., Fernandes, P., Rosa, D., Oliveira, J.T. (2010). Contribution to the understanding of the structure of Aljustrel mine Iberian Pyrite Belt, based in new palynostratigraphical data obtained in the Volcano-Sedimentary Complex and Mértola Formation. VIII Congresso Nacional de Geologia, e-Terra. Vol. 21, Nº 10 p. 1-4.
- Maynard, J.B. (2003). Manganiferous sediments, rocks, and ores. In Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds), Treatise on geochemistry: Oxford, United Kingdom, Elsevier-Pergamon, chapter 7, p. 289–308.
- Maynard, J.B. (2010). The chemistry of manganese ores through time—A signal of increasing diversity of Earth-surface environments: Economic Geology 105, p. 535–552.



- Mendes, M., Pereira, Z., Matos, J.X., Albardeiro, L., Morais, I., Solá, R., Salgueiro, R., Pacheco, N., Araújo, V., Inverno, C., Oliveira, J. T. (2020). New insights on the middle Givetian/middle Frasnian palynofloras from the Phyllite-Quartzite Formation in the Neves-Corvo mine region (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Revue de Micropaléontologie*, Elsevier 68, 1-13.
- McQueen, K.G. (2005). Ore deposit types and their primary expressions. In: Cornelius, S.M. and Robertson, I.D.M. (Eds.). Regolith Expression of Australian Ore Systems: A Compilation of Exploration Case Histories with Conceptual Dispersion, Process and Exploration Models, CRC LEME, Australia, 1-14.
- Michard, A. (1989). Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim.* Acta 53, 745–750.
- Mitjavila, J., Martí, J., Soriano, C. (1997). Magmatic evolution and tectonic setting of Iberian Pyrite Belt volcanism. *Journal of Petrology* 38, 727-755.
- Moreno, C., Sierra, S., Saez, R. (1996). Evidence for catastrophism at the Famennian-Dinantian boundary in the Iberian Pyrite Belt. In: Strogen, P., Sommerville, I.D., Jones, G.L. (Eds) Recent advances In Lower Carboniferous Geology. *Geological Society Special Publication* 107, 153-162.
- Mosier, D.L., Campbell, D.L. (1995). Epithermal Mn vein deposits. In Bray, E.A. (Ed.) Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models. U.S. Department of the interior U.S. Geological Survey. Open-File Book 95-831, 170-172.
- Munhá, J. (1979). Blue ampliboles, metamorphic regime and plate tectonic modelling in the Iberian Pyrite Belt. *Contributions Mineral Petrology* 69, 279-289.
- Munhá, J. (1983a). Low grade regional metamorphism in the Iberian Pyrite Belt. *Comunicacões dos Servicos Geológicos de Portugal* 69 (1), 3-35.
- Munhá, J. (1983b). Hercynian magmatism in the Iberian pyrite belt. *Comunicacões dos Servicos Geológicos de Portugal* 29, 39-81.
- Munhá, J. (1983). Igneous and metamorphic petrology of the iberian pyrite belt volcanic rocks.
- Munhá, J. (1990). Metamorphic evolution o the South Portuguese / Pulo do Lobo Zone. In: Dallmeyer, R.D., Martínez García, E. (Eds.). *Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Berlin*, Springer-Verlag, 363-368.
- Munhá, J., Kerrich, R. (1980). Sea water basalt interaction in spilites from the Iberian Pyrite Belt. *Contributions Mineralogy Petrology*, 73, 191-200.
- Munhá, J., Kerrich, R., (1981). Sea water basalt interaction in spilites from the Iberian Pyrite Belt. *Contributions Mineralogy Petrology* 75, 15-19.
- Munhá, J., Oliveira, J.T., Ribeiro, A., Quesada, C., Kerrich, R. (1986b). Beja-Acebuches Ophiolite and geodynamic significance. *Maleo* 2 (13), 31.
- Munhá, J., Relvas, J., Barriga, F., Conceição, P., Jorge, R., Mathur, R., Ruiz, J., Tassinari, C. (2005). Os isotopes systematics in the Iberian pyrite belt. In: Mao, J., Bierlein, F.P., (Eds.). *Mineral deposit research: Meeting the global challenge*, Proceedings of the 8th Biennial SGA Meeting, Beijing, China, August 2005. Berlin, Germany, Springer-Verlag 1, 663-666.
- Neiva, J.M.C. (1949). Geologia dos minérios de ferro portugueses seu interesse para a siderurgia. *Memórias e Notícias, Pub. Mus. Mineral. Geol. Univ. Coimbra*, 26, 1-60.
- Nicholson, K. (1992) Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. *Economic Geology* 87, 1253–1264.
- Oliveira, J. T. (1983). The marine Carboniferous of South Portugal: a stratigraphic and sedimentologic approach. In: Sousa, M., Oliveira, J.T. (Eds.). *The Carboniferous of Portugal*. Memória dos Serviços Geológicos de Portugal 29, 3-37.
- Oliveira, J. T. (1984). Carta Geológica de Portugal a escala 1:200 000. Noticia explicativa da Folha 7.



- Oliveira, J. T. (1990). Stratigraphy and syn-sedimentary tectonism in the South Portuguese Zone. In: Dallmeyer, R.D., Martínez García, E. (Eds.). *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin, Heidelberg, 334-347.
- Oliveira, J. T., Quesada, C. (1998). A comparison of stratigraphy, structure, and palaeogeography of the South Portuguese Zone and southwest England, European Variscides. Geoscience in south-west England, 9, 141-150.
- Oliveira, J.T., Horn, M., Paproth, E. (1979). Preliminarynote on the stratigraphy of the Baixo Alentejo Flysch Group, Carboniferous of Southern Portugal and on the paleogeographic development, compared to corresponding units in Northwestern Germany. *Comunicações Serviços Geológicos Portugal* 65, 151–168.
- Oliveira, J. T., Cunha, T. A., Streel, M., Vanguestaine, M. (1986). Dating the Horta Da Torre Formation, a new lithostratigraphic unit of the Ferreira-Ficalho Group, South Portugese Zone: geological consequences. *Communication Service Geologique du Portugal*, 72(1-2), 129-135.
- Oliveira, J. T., Pereira, Z., Fernandes, P., Matos, J. (2007). Palynostratigraphic contributions to the understanding Ossa Morena and South Portuguese Zone geology, Portugal. CIMPLISBON'07, Field trip Book, pp. 1-46
- Oliveira, J. T., Carvalho, P., Pereira, Z., Pacheco, N., Korn, D. (2004). Stratigraphy of the tectonically imbricated lithological succession of the Neves-Corvo mine region, Iberian Pyrite belt. Implications for the regional basin dynamics. *Mineralium Deposita* 34, 422-436.
- Oliveira, J. T., Pereira, Z., Rosa, C., Rosa, D., Matos, J. (2005). Recent advances in the study of the stratigraphy and the magmatism of the Iberian Pyrite Belt, Portugal. Journal of the Virtual Explorer, 19(9).
- Oliveira, J. T., Quesada, C., Pereira, Z., Matos, J. X., Solá, A. R., Rosa, D., Relvas, J. (2019). South Portuguese terrane: a continental affinity exotic unit. In: *The geology of Iberia: A geodynamic approach*, Springer, 173-206.
- Oliveira, J. T., Relvas, J., Pereira, Z., Munhá, J., Rosa, C., Rosa, D., Munhá, J., Fernandes, P., Jorge, R., Pinto, A. (2013). Geologia Sul Portuguesa, com ênfase na estratigrafia, vulcanologia física, geoquímica e mineralizações da faixa piritosa. In: Dias, R., Araújo, A. Terrinha, P., Kullberg, J. C. (Eds.). *Geologia de Portugal, Volume I – Geologia Pré-mesozóica de Portugal*, Escolar Editora, 673-765.
- Ozdemir, A., Sahinoglu, A. (2018). Important of Gossans in Mineral Exploration: A Case Study in Northern Turkey. *International Journal of Earth Science and Geophysics* 4 (1), 1-20.
- Pedro, J., Araújo, A., Fonseca, P., Munhá, J., Ribeiro, A., Mateus, A. (2013). Cinturas Ofiolíticas e Metamorfismo de Alta Pressão no Bordo SW da Zona de Ossa-Morena. In: Dias, R. Araújo, A. Terrinha, P., Kullberg, J.C. (Eds.). *Geologia de Portugal, Volume I Geologia Pré-Mesozóica de Portugal*, Escolar Editora, 647-671.
- Pereira, M. F., Gutíerrez-Alonso, G., Murphy, J. B., Drost, K., Gama, C., Silva, J. B. (2017). Birth and demise of the Rheic Ocean magmatic arc (s): Combined U–Pb and Hf isotope analyses in detrital zircon from SW Iberia siliciclastic strata. *Lithos* 278, 383-399.
- Pereira, Z., Matos, J. X., Fernandes, P., Jorge, R. C. G. S., Oliveira, J. T. (2010). Qual a idade mais antiga da Faixa Piritosa? Nova idade Givetiano inferior para o Grupo Filito-Quartzítico (Anticlinal de S. Francisco da Serra, Faixa Piritosa). VIII Congresso Nacional de Geologia, 12-14.
- Pereira, Z., Matos, J. X., Fernandes, P., Oliveira, J.T. (2008). Palynostratigraphy and Systematic Palynology of the Devonian and Carboniferous Successions of the South Portuguese Zone, Portugal. Memória N.º 34 do INETI, 1-176.
- Pereira, Z., Pacheco, N., Oliveira, J.T. (2004). A case of applied palynology: dating the lithological succession of the Neves-Corvo mine, Iberian Pyrite Belt, Portugal. In: WONG, TH. E (Eds.). *Proceedings of the XVth ICCP Stratigraphy*, Academy Arts and Sciences, 345-354.



- Pereira, Z., Sáez, R., Pons, J., Oliveira, J., Moreno, C. (1996). Edad devónica (Struniense) de las mineralizaciones de Aznalcóllar, Faja Pirítica Ibérica, en base a palinología. *Geogaceta* 20(7), 1609-1612.
- 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). La cordillera varisca europea: el Macizo Ibérico. In: Vera, J.A. (Eds.). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, 21-25.
- Pérez-López, R., Delgado, J., Nieto, J.M., Márquez-García, B. (2010). Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): A proxy for fluid–rock interaction and ancient mining pollution. Chemical Geology 276: 29–40.
- Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96(7), 3447-3454.
- Putter, T., Ruffet, G. (2020). Supergene manganese ore records 75 Myr-long Campanian to Pleistocene geodynamic evolution and weathering history of the Central African Great Lakes Region Tectonics drives, climate assists. Gondwana Research 83, 96-117.
- Quesada, C. (1996). Estructura del sector español de la Faja Pirítica: implicaciones para la exploración de yacimientos. *Boletín Geológico y Minero*, 107(3-4), 265-278.
- Quesada, C. (1998). A reappraisal of the structure of the Spanish segment of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 33, 31-44.
- Quesada, C. (1991). Geological constraints on the Paleozoic tectonic evolution of tectonostratigraphic terranes in the Iberian Massif. *Tectonophysics* 185, 225–245.
- Quesada, C., Fonseca, P. E., Munhá, J., Oliveira, J. T., Ribeiro, A. (1994). The Beja-Acebuches Ophiolite (Southern Iberia Variscan fold belt): geological characterization and geodynamic significance. Boletín Geológico yMinero.
- Relvas, J. (2000). *Geology and metallogenesis at the Neves-Corvo deposits, Portugal.* Tese de Doutoramento, Unidade de Lisboa, 335 pp.
- Relvas, J.M.R.S., Barriga, F.J.A.S., Longstaffe, F. J. (2006b). Hydrothermal alteration and mineralization in the Neves-Corvo volcanic-hosted massive sulfide deposit, Portugal: II. Oxygen, hydrogen, and carbon isotopes. *Economic Geology* 101, 753-790.
- Relvas J.M.R.S., Tassinari, C.C.G., Barriga, F.J.A.S. (2001). Multiple sources for ore forming fluids in the Neves-Corvo VHMS deposit oh the Iberian Pyrite Belt (Portugal): stroium, neodymium and lead isotope evidence. *Mineralium Deposita* 36, 416-427.
- Relvas, J.M.R.S., Barriga, F., Carvalho, J.R., Pinto, Á.M., Matos, J.X., Rosa, C.J., Pereira, Z. (2011). Structure, stratigraphy and hydrothermal alteration at the Gavião orebodies, Aljustrel: reconstruction of a dismembered ore-forming system at the Iberian Pyrite Belt and implications for exploration. In 11th SGA Biennial Meeting: Let's Talk Ore Deposits.
- Relvas, J.M.R.S., Barriga, F.J.A.S., Ferreira, A., Noiva, P. C., Pacheco, N., Barriga, G. (2006a). Hydrothermal alteration and mineralization in the Neves-Corvo volcanic-hosted massive sulfide deposit, Portugal: I. Geology, mineralogy, and geochemistry. *Economic Geology* 101, 791-804.
- Relvas, J.M.R.S., Jorge, R.C.G.S., Pinto, A.M.M., Matos, J.X., Rosa, C.J., Barriga, F.J.A.S. (2007). As Mineralizações da Faixa Piritosa e sua Importância Económica. Il Encontro de Professores de Geociências do Alentejo e Algarve - Geologia, Mineralizações e Biodiversidade na Faixa Piritosa, 9.
- Relvas, J.M.R.S., Jorge, R.C.G.S., Pinto, A.M.M., Carvalho, J., Marques, A.F.A., Gaspar, M., Barriga, F.J.A.S., Rosa, C. (2009). Recent Advances in Understanding Mineralizing Processes in the Iberian Pyrite Belt. In: P. J. Williams *et al.* (Eds.), *Smart Science for Exploration and*



Mining, Published by Economic Geology Research Unit, James Cook University, Townsville, Australia, 481-483.

- Ribeiro, A., Oliveira, J. T., Silva, J. B. (1983). La estructura de la Zona sur Portuguesa. In: Comba, J. A., (Eds.). *Geologia de Espana, Instituto Geologico Minero*, Madrid, 1, 540-511.
- Ribeiro, A., Pereira, E., Dias, R., (1990). Structure of the Northwest of the Iberin Peninsula. In: Dallmeyer R. D., Martinez Garcia E., (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, 220-236.
- Ribeiro, A., Quesada, C., Dallmeyer, R.D. (1990). Geodynamic evolution of the Iberian Pyrite Belt.
 In: Dallmeyer, R.D., Martínez García, E. (Eds.). *PreMesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin, 339-409
- Ribeiro, A., Sanderson, D., Colleagues, S. I. (1996). SW-Iberia: Transpressional orogeny in the Variscides. EUROPROBE-Lithosphere Dynamics: Origin and Evolution of Continents, 90-98.
- Ribeiro, A., Antunes, M. T., Ferreira, M. P., Rocha, R. B., Soares, A. F., Zbyszewsky, G., Almeida, F. M., Carvalho, D. Monteiro. (1979). Introduction à la géologie général du Portugal. Serviços Geológicos de Portugal, 114 pp.

Rockwood, A. L., Kushnir, M. M., Clarke, N. J. (2018). Mass spectrometry. In: *Principles and Applications of Clinical Mass Spectrometry*. Elsevier, 33-65.

- Rosa, C. J., Matos, J. X., Pereira, Z. (2013). Geologia e mineralizações da região de Odemira. *Colóquio Ignorância e Esquecimento*.
- Rosa, C.J., McPhie, J., Relvas, J. (2010). Type of volcanoes hosting the massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Journal Volcanology Geothermal Research* 194, 107-126.
- Rosa, C. J., McPhie, J., Relvas, J., Pereira, Z., Oliveira, T., & Pacheco, N. (2008). Facies analyses and volcanic setting of the giant Neves Corvo massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Mineralium Deposita* 43, 449–466.
- Rosa, D.R.N., Finch, A.A., Andersen, T., Inverno, C.M.C. (2009). U-Pb geochronology and Hf isotope ratios of magmatic zircons from the Iberian Pyrite Belt. *Mineralogy and Petrology* 95 (1-2), 47–69.
- Roy, S. (1981). Manganese Deposits. Academic Press, London, 458 pp.
- Roy, S. (1988). Manganese metallogenesis: a review. Ore Geology Reviews 4(1-2), 155-170.
- Roy, S. (1997). Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record. *Geological Society*, London, Special Publications, 119(1), 5-27.
- Ruiz de Almodóvar, G., Pascual, E., Marcoux, E., Saez, R., Toscano, M. (1994). Mineralogia de las zonas de alteracion cloriticas asociadas a los sulfuros masivos del Lrea de Aznalco1ar. Bol. Soc. Esp. Min. 17, 163-165.
- Ruiz, C., Arribas, A., Arribas Jr., A (2002). Mineralogy and geochemistry of the Masa Valverde blind massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt (Spain). Ore Geology Reviews 19: 1–22.
- Sáez, R., Almodóvar, G.R., Pascual, E. (1996). Geological constraints on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews* 11(6), 429-451.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G. R. (1999). The Iberian type of volcanosedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita* 34, 549-570.
- Sadıklar, B., Goerg, U., Van, A. (1995) Mineralogische und geochemische Eigenschaften der terrestirischhidrogenetischen Fe-Mn-Knollen von der Trabzon Region, NE-Türkei. Chem Erde; 5, 177–188.
- Sánchez-Espana, J., Velasco, F., Boyce, A. J., Fallick, A. E. (2003). Source and evolution of oreforming hydrothermal fluids in the northern Iberian Pyrite Belt massive sulphide deposits (SW Spain): evidence from fluid inclusions and stable isotopes. *Mineralium Deposita* 38(5), 519-537.
- Santos, J. F., Andrade, A. S., Munhá, J. (1990). Magmatismo orogénico Varisco no limite meridional da Zona de Ossa-Morena. Comunicações Serviços Geológicos Portugal, 76, 91-124.



- Santos, R.M.S. (2020). Caracterização mineralógica, petrográfica e geoquímica das mineralizações ferro-manganíferas da Toca do Mocho/Serra da Mina (Faixa Piritosa Ibérica). Dissertação de Mestrado em Geologia Económica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- Sasmaz, A., Turkyılmaz, B., Ozturk, N., Yavuz, F., Kumral, M. (2014). Geology and geochemistry of Middle Eocene Maden complex ferromanganese deposits from the Elazığ-Malatya region, eastern Turkey. Ore Geol. Rev. 56, 352–372.
- Sasmaz, A., Zagnitko, V. M., Sasmaz, B. (2020). Major, trace and rare earth element (REE) geochemistry of the Oligocene stratiform manganese oxide-hydroxide deposits in the Nikopol, Ukraine. *Ore Geology Reviews* 126, 103772.
- Schermerhorn, L. (1970). The deposition of volcanics and pyritite in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 5, 273-279.
- Schermerhorn, L. (1971). An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. Boletin Geologico y Minero 82 (3-4), 239-268.
- Schermerhorn, L. (1975). Spilites, regional metamorphism and subduction in the Iberian Pyrite Belt., some comments. Geologie en Mijnbouw 54 (1), 23-35.
- Schermerhorn, L. Staton, W. (1969). Folded over- thrusts at Aljustrel (South Portugal). *Geology. Magazine*, London, 106, 130-141.
- Schermerhorn, L., Zbyzewski, G., Ferreira, V. (1987). Carta Geológica de Portugal na Escala 1/50 000. Notícia Explicativa da Folha 42-D, Aljustrel. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa. 55 pp.
- Scott, K.M., Ashley, P.M., Lawie, D.C. (2001). The geochemistry, mineralogy and maturity of gossans derived from volcanogenic Zn-Pb-Cu deposits of the eastern Lachlan Fold Belt, NSW, Australia. J. Geochem. Explor. 72, 169–191.
- Silva, J., Oliveira, J., Ribeiro, A., Dallmeyer, R. (1990). South Portuguese Zone. Structural outline. In Dallmeyer, R. D., Martinez Garcia, E. (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer, Berlin, Heidelberg, 6(3), 348-363.
- Soriano C, Martí, J. (1999). Facies Analysis of VolcanoSedimentary Successions Hosting Massive Sulfide Deposits in the Iberian Pyrite Belt, Spain. *Economic Geology* 94, 867-882.
- Solomon, M., Tornos, F., Gaspar, O.C. (2002). A possible explanation for many of the unusual features of the massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Geology* 30, 87–90.
- Strauss, G. K. (1970). Sobre la geologia de la provincia piritifera del Suroeste de la Peninsula Iberica y de sus yacimentos, en especial sobre la mina de Lousal (Portugal). Memórias do Instituto Geológico Minero Esp., Torno, 77, 266.
- Strauss, G.K., Madel, J., Fernández Alonso, F. (1977). Exploration practice for strata-bound volcanogenic sulphide deposits in the Spanish-Portuguese Pyrite Belt: Geology, geophysics, and geochemistry. In: Klemm, D.D., Schneider, H.J. (Eds.). *Time and stratabound ore deposits*, Berlin, Springer-Verlag, 55-93.
- Strauss, G. K. Madel, J. (1974). Geology of massive sulphide deposits in the Spanish-Portuguese Pyrite Belt. *Geologischen Rundschan* 63(1), 191-211.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. (1985). The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 312 pp.
- Thiéblemont, D., Marcoux, E., Tégyey, M. and Leistel, J. M. (1994). Genése de la province pyriteuse sud-ibérique dans un paléo-prisme d'accrétion ?. Bulletin Societé Géologique, France, 165, nQ 5, 407-423.
- Thiéblemont, D., Pascual, E., Stein, G. (1998). Magmatism in the Iberian Pyrite Belt: petrological constraints on a metallogenetic model. *Mineralium Deposita* 33, 98-110.



- Thornber, M.R., Taylor, G.F. (1992). The mechanisms of sulphide oxidation and gossan formation. In Butt, C.R.M. and Zeegers, H. (Eds.), Handbook of Exploration Geochemistry: Elsevier Science B.V., 119–138.
- Todd, J. F., Elsinger, R. J., Moore, W. S. (1988). The distributions of uranium, radium and thorium isotopes in two anoxic fjords: Framvaren Fjord (Norway) and Saanich Inlet (British Columbia). *Marine Chemistry* 23(3-4), 393-415.
- Tornos, F. (2006). Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*28(3), 259-307.
- Tornos, F., Barriga, F., Marcoux, E., Pascual, E., Pons, J.M., Relvas, J., Velasco, F. (2000). The Iberian Pyrite Belt. In: Large, R.R., Blundell, D.J. (Eds.). *Database on Global VMS Districts*, CODES-GEODE, 19-52.
- Toth, J.R. (1980). Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. Geological Society of American Bulletin, 91(1): 44–54.
- Towler, P. H., Smith, J. D., Dixon, D. R. (1996). Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite. *Analytica chimica acta* 328(1), 53-59.
- Velasco, F., Herrero, J. M., Suárez, S., Yusta, I., Alvaro, A., Tornos, F. (2013). Supergene features and evolution of gossans capping massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt. Ore *Geology Reviews* 53, 181-203.
- Volesky, J.C., Leybourne, M.I., Stern, R.J., Peter, J.M., Layton-Matthews, D., Rice, S., Johnson, P.R. (2017). Metavolcanic host rocks, mineralization, and gossans of the Shaib al Tair and Rabathan volcanogenic massive sulphide deposits of the Wadi Bidah Mineral District, Saudi Arabia, International Geology Review, 59:16, 1975-2002.
- Vural, A., & Ersen, F. (2019). Geology, mineralogy and geochemistry of manganese mineralization in Gumushane, Turkey. Journal of Engineering Research and Applied Science 8(1), 1051-1059.
- Wilschefski, S. C., Baxter, M. R. (2019). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *The Clinical biochemist. Reviews* 40(3), 115–133.