

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



Geotermometria no sector norte da Faixa Piritosa Ibérica

João Carlos Pereira de Azevedo

Mestrado em Geologia Económica

Relatório de Estágio orientado por:
Prof. Doutor Mário Abel Carreira Gonçalves

2024

“Eu tenho tanta vida para viver, mas só me deram uma para gastar”

Ao Zé e à Zu

Agradecimentos

Este projecto sobreviveu a uma pandemia, viu um orientador reformar-se, foi resgatado das cinzas e finalmente vê a sua forma final.

Em primeiro lugar, quero agradecer aos ‘orientadores’ deste relatório de estágio: ao professor Mário Abel Gonçalves, que aceitou o desafio que lhe caiu no colo como quem apanha um comboio (a carvão) em andamento; e ao professor Jorge Figueiras, que apesar de não constar oficialmente como orientador acompanhou grande parte do trabalho realizado e foi sempre uma voz de apoio e motivação, mesmo quando fazia questão de me lembrar que “não sabia nada sobre manganês”. A ambos agradeço profundamente.

Agradecer igualmente à Faculdade de Ciências, principalmente ao Departamento de Geologia, pelos recursos disponibilizados e permitir o acesso a laboratórios, mesmo em tempos difíceis. Forte agradecimento à Ana Jesus pela amostra e dados que permitiram calibrar o difractor, ao Pedro Rodrigues pelo apoio incansável nos trabalhos de química mineral e difracção de raios-X, bem como pela ‘programação’ de alguns minerais de manganês, à Sofia Rodrigues pelo auxílio nos dias longos de colagem e polimento de lâminas e superfícies, e a todos os docentes e profissionais que, directa ou indirectamente, contribuíram para que me tornasse um melhor geólogo. À Cristina pela ajuda nas adaptações de mapas e esquemas antigos.

Ao Filipe Ribeiro e ao Néelson Martins por me terem recebido de braços abertos em Aljustrel e pelo apoio nos dias (duros) de trabalho de campo. Ao professor António Mateus, pela frontalidade, incentivo e compromisso que me transmitiu desde o início desta aventura de querer ser mestre em Geologia Económica.

A todos os colegas com quem partilhei grupos de trabalho, salas de exame, saídas de campo, directas a estudar e tantos outros momentos, bons e menos bons. Em especial aos meus companheiros de mestrado, que fizeram parte de uma das fases mais exigentes, mas também saborosas da minha vida. Não posso deixar de mencionar o Rui, o Franca, o Tasga, o Soares, a Maria, a Inês, o Samuel, o Barata e o Diogo, geólogos de mão cheia com quem tive a honra de me cruzar e ver crescer.

Aos amigos não-geólogos quero agradecer o companheirismo de sempre e pedir desculpa por não estar presente em alguns momentos para dar prioridade à tese.

Um obrigado muito especial à Rita, pelo constante apoio e motivação durante a parte crucial deste relatório, que sem ela muito dificilmente chegaria ao fim. Estou genuinamente grato pela paciência e por acreditar em mim como ninguém.

Por fim, agradecer à minha querida família, principalmente à minha mãe, ao meu pai e à minha irmã. Sei que para vocês também foi uma prova de resiliência e paciência, pela qual vos estarei eternamente grato. Saibam que viver com o peso de ser o primeiro mestre da família não se afigura nada fácil.

Resumo

A abandonada mina da Herdade da Corte Carrasco, parte do Campo Mineiro de Albernoa e concessionada para exploração de minério de manganês durante mais de um século entre os anos de 1866 e 1976, situa-se no sector NE da Faixa Piritosa Ibérica.

Sendo a primeira abordagem a esta mineralização, o presente relatório baseou-se em amostras recolhidas na escombreira da antiga mina, com objectivo de caracterizar mineralogicamente e geoquimicamente a mineralização da Herdade da Corte Carrasco.

Em bolsadas, sub-horizontais e de direcção E-W, encaixadas em metajaspes e metassedimentos do CVS (XJM), a mineralogia primária é constituída por rodonite e rodocrosite (SRM), com predomínio desta última. Os minerais primários são posteriormente afectados por metamorfismo regional, sendo retrabalhadas e enriquecidas em Mn - substituindo-as fazendo precipitar espessartinas e braunite (MMM). Segue-se a substituição das massas de braunite por, pelo menos, dois (hidr)óxidos de Mn, associados a processos de enriquecimento supergénico, entre eles pirolusite (MNS). Por fim, a albitização intensa afecta todos os domínios anteriores, deixando ocasionalmente relíquias e fazendo-se acompanhar de ocasionais veios de quartzo, tardios, num dos quais se observam grãos de ardennite, o primeiro reporte deste mineral na FPI.

Sem geotermómetros indicados para o cálculo expedito das temperaturas associadas à génese dos principais minerais de Mn, recorreu-se a dados de estabilidade da espessartina para definir um limite mínimo de 400° C, provavelmente coincidente com o pico metamórfico local.

Apesar da bibliografia sobre esta mineralização ser praticamente inexistente, o estudo mineralógico realizado neste relatório corrobora, em parte, observações que vários autores preconizaram para jazigos de Mn nesta região. Não obstante, considera-se crucial reforçar o conhecimento geológico deste depósito, nomeadamente na identificação precisa dos (hidr)óxidos de Mn e utilização de métodos alternativos para constranger as temperaturas do episódio mineralizante.

Palavras-chave: Geotermometria; Faixa Piritosa Ibérica; Manganês; Espessartina; Herdade da Corte Carrasco

Abstract

Herdade da Corte Carrasco, an abandoned mine part of the Albernoa Mining Field and concessioned for the exploitation of manganese ore for more than a century between 1866 and 1976, is located in the northern branch of the Iberian Pyrite Belt (IPB).

Being the first report regarding this mineralization, this study was based on samples collected in the old mine's tailings, with the aim to mineralogically and geochemically characterize the mineralization of Herdade da Corte Carrasco.

The Mn orebody occur as lenses and is hosted in CVS's jasper and metasediments (XJM). Primary paragenesis consists of rhodonite and rhodochrosite (SRM), with a predominance of the latter. These are subsequently affected by regional metamorphism, being recrystallized and enriched in Mn – partially replacing them with both spessartine and braunite (MMM). This is followed by the replacement of the braunite masses by at least two Mn (hydr)oxides minerals, most probably associated to supergene enrichment, including pyrolusite (MNS). Finally, intense albitization affects all previous geological domains, occasionally leaving relics and being accompanied by rare late quartz veins, in one of which grains of ardenite are observed - the first finding of this mineral in the IPB.

Lacking suitable geothermometers to calculate the range of temperatures during the main Mn minerals' genesis, spessartine stability data was used to set a minimum temperature of 400° C, certainly matching the local metamorphic peak.

Although the references on this mineralization are practically non-existent, the mineralogical study carried out in this report corroborates, in part, the observations that several authors denote for Mn orebodies in the region. However, it is crucial to strengthen the geological knowledge of this deposit, to accurately identify the Mn (hydr)oxides and to use alternative methods to determine the range of temperatures over the mineralizing episode.

Keywords: Geothermometry; Iberian Pyrite Belt; Manganese; Spessartine; Herdade da Corte Carrasco

Índice

Resumo.....	III
Abstract	IV
Índice de Figuras	VIII
Índice de Tabelas.....	X
Lista de Abreviaturas.....	XI
1. Introdução.....	1
2. Enquadramento.....	2
2.1 Enquadramento Geológico Regional	2
2.1.1 Faixa Piritosa Ibérica.....	3
2.1.2 Estratigrafia	3
2.1.2.1 Grupo Filito-Quartzítico	3
2.1.2.2 Complexo Vulcano-Sedimentar.....	3
2.1.2.3 Grupo Flysch do Baixo Alentejo	4
2.1.3 Evolução Geodinâmica.....	4
2.1.4 Metamorfismo	6
2.1.5 Metalogénese	6
2.1.5.1 Sulfuretos Maciços.....	6
2.1.5.2 Mineralizações Manganésíferas.....	8
2.2 Enquadramento Geológico Local.....	10
2.2.1 Campo Mineiro de Albernoa	15
2.2.2 Mina da Herdade da Corte Carrasco.....	15
3. Metodologias	20
3.1 Campanha de Campo	20
3.2 Amostragem.....	20
3.3 Preparação das Amostras	20
3.4 Análise Petrográfica.....	21
3.5 Difracção de Raios-X.....	21
3.6 Química Mineral	22
4. Caracterização Mineralógica e Petrográfica.....	24
4.1 Xistos e jaspes mineralizados (XJM).....	24
4.2 Minério maciço de Mn (MMM)	27
4.3 Silicatos rosados de Mn (SRM)	30
4.4 Minério N-S	33
5. Difracção de Raios-X.....	34
5.1 ALBE 5c	34

5.2	ALBE 9b	34
5.3	ALBE 10b	34
5.4	ALBE 11a	34
5.5	ALBE 17a	34
5.6	ALBE 17c	34
5.7	ALBE MNS I.....	35
6.	Química Mineral.....	36
6.1	Carbonatos	36
6.1.1	Rodocrosite.....	36
6.2	Óxidos.....	36
6.3	Silicatos.....	37
6.3.1	Inossilicatos	37
6.3.1.1	Grupo da Rodonite.....	37
6.3.2	Nesossilicatos	37
6.3.2.1	Granadas	37
6.3.2.2	Braunite.....	37
6.3.3	Sorossilicatos	37
6.3.3.1	Ardennite	37
6.3.4	Tectossilicatos	40
6.3.4.1	Feldspatos	40
6.4	Sulfatos	40
6.4.1	Barite	40
6.5	Outras Considerações.....	40
7.	Geotermometria.....	41
8.	Discussão.....	42
9.	Conclusão.....	45
10.	Referências bibliográficas	47
11.	Anexos.....	54
11.1	Difracção de Raios-X	54
11.1.1	ALBE 5c.....	54
11.1.6	ALBE 17a.....	55
11.1.7	ALBE 17a II.....	56
11.1.8	ALBE 17c.....	56
11.1.9	ALBE MNS I	56
11.2	Química Mineral	57
11.2.1	Padrões Analíticos e Limites de Detecção (Microsonda Electrónica).....	57
11.2.2	Análises Quantitativas, Estatística e Fórmulas Estruturais	61

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Mapa Geológico esquemático da Zona Sul Portuguesa, com indicação dos principais jazigos de sulfuretos maciços da FPI (Oliveira et al. 2006).	2
Figura 2.2 - Evolução geodinâmica da Zona Sul Portuguesa. A) Durante o Devónico Superior (pré-Fameniano), colisão oblíqua e obducção parcial; B) Durante o Fameniano Superior a Carbónico Inferior: Subducção, colisão e início da distensão intercontinental (e formação da FPI; C) Durante e Carbónico Médio, deformação transpressiva, com sentido para SW, induzida pela reativação da subducção (do tipo A) e geração da faixa arqueada. (Silva et al. 1990).....	5
Figura 2.3 - Padrão de alteração primária e zonamento químico em volta de um depósito VMS (extraído de McQueen, 2005).	7
Figura 2.4 - A) Mapa geológico da região de Albernoa, com destaque para o alinhamento NE-SW da estrutura antiforma regional (Luz et. al (2017).; B) Secção geológica interpretativa transversal à estrutura anticlinal de Albernoa (Luz et. al (2017).....	11
Figura 2.5 - Coluna estratigráfica sintética proposta para a região de Albernoa (Oliveira et al, 2013). 12	
Figura 2.6 - Esquema simplificado da arquitectura vulcânica do centro vulcânico félsico de Albernoa (Oliveira et al., 2013).	14
Figura 2.7 - Mapa geológico de pormenor da mina da Herdade da Corte Carrasco (adaptado de Fernando José da Silva, ano desconhecido)	16
Figura 2.8 – A) Mapa geológico de pormenor da mina da Herdade da Corte Carrasco, com as estruturas mineiras em evidência (e.g. poços, entulheiras) (adaptado de Fernando José da Silva, ano desconhecido); B) Limitação do polígono de área de concessão mineira número 63, correspondente à Mina da Herdade da Corte Carrasco aquando do seu registo (adaptado de Malheiro, 1867).	17
Figura 2.9 - a) Desmonte A, à escala de 1:100, com a indicação das zonas mineralizadas com óxidos de manganês, bem como os domínios de jaspe e de xisto, encaixantes da mineralização manganésifera. A orientação do mesmo, segundo AB, é aproximadamente a direcção do leito da ribeira naquele local (adaptado de Fernando José da Silva, ano desconhecido). B) Estado actual da escombreira da antiga mina da Herdade da Corte Carrasco, na margem da ribeira de Terges, com ângulo de visão para NE. 19	
Figura 3.1 - Representação gráfica da correcção analítica aplicada, utilizando uma amostra de hematite e dados do difractograma original cedidos por Ana Jesus.....	22
Figura 4.1 – A) Textura particular dos minerais de Mn, nomeadamente a braunite e um MnOH a cortarem um jaspe na lâmina 1b; B) Amostra de mão ALBE 3b, com evidente albitização, a presença de (hidr)óxidos de Mn e várias gerações de veios de Qz; C) Amostra de mão 5 ^a , possivelmente a melhor amostra para entender o processo de disseminação e venulação dos (hidr)óxidos de Mn; D) Amostra de mão 9b, com sinais de intensos reajustes tectónicos e várias famílias de veios de quartzo.	25
Figura 4.2 – E) e F) Grãos de ardenite associados a um veio de quartzo, tardio, que irrompe por uma massa de braunite muito fina (Amostra ALBE 7b); G) Braunite e pirolusite em aparente equilíbrio químico, sujeitas a uma intensa albitização que se lhes sobrepõe (Amostra ALBE 8a); H) A presença de barite neste grupo de amostras marca-se por cristais subédricos disseminados na massa de braunite, neste contexto particularmente afectada por albitização (Amostra ALBE 8 ^a)	26
Figura 4.3 – A) Amostra de Mão ALBE 11a; B) Amostra de Mão ALBE 11b, com textura e aspecto típico de MMM; C) Precipitação de um (hidr)óxido de Mn nas fracturas das massas brauníticas, processo anterior à instalação dos veios de quartzo – Amostra ALBE 11a; D) Na amostra ALBE 12b identificam-se cristais euédricos de pirolusite, com os tons amarelados habituais.....	28
Figura 4.4 – Todas as fotografias são da lâmina 13a. E) A alteração da massa de braunite para pirolusite, por vezes com textura em espaço aberto, está bem documentada nas amostras de MMM; F) Os cristais de albite, por norma bem desenvolvidos, apresentam sinais de deformação, visível nas suas maclas; G) e H) A albitização intensa das massas de braunite, com espessartinas disseminadas, localmente já transformada em pirolusite.....	29

Figura 4.5 – A) Veio de rodonite a cortar a matriz rodonítica-rodocrosítica na lâmina 18 ^a ; B) A albitização intensa afecta também este grupo de amostras - aspectos texturais na lâmina 17a dá a entender que a albite digere os cristais de rodonite; C) Cristais subédricos a euédricos de barite, mais desenvolvidos do que nas amostras de XJM, acompanham o cortejo mineralógico principal; D) Amostra de mão 17a, com os tons típicos da rodonite e rodocrosite.	31
Figura 4.6 – E) Interação rodonite-albite na amostra 17 ^a ; F) Amostra de mão 18b; G) Veio de rodocrosite tardio, aparentemente polifásico, irrompe pela matriz rodonítica e rodocrosítica – lâmina 18b. H) Uma fase cloretada de Si e Mn surge associada a este veio de rodonite, possivelmente tratando-se de pirosmalite-(Mn)(?) ou mcgillite(?), novamente na amostra 18b.	32
Figura 4.7 – A) ‘Agulhas’ de pirolusite com desenvolvimento em espaço aberto, na amostra MNS I; B) e C) Na amostra MNS I encontram-se texturas bastante exóticas para os (hidr)óxidos de Mn; D) A braunite maciça volta a estar presente neste conjunto de amostras, nomeadamente na superfície polida MNS II.	33
Figura 11.1 – Difractograma da amostra ALBE 5c – Minerais Identificados: pirolusite, quartzo e albite.	54
Figura 11.2 – Difractograma da amostra ALBE 9b – Minerais Identificados: quartzo e albite.	54
Figura 11.3 – Difractograma da amostra ALBE 10b – Minerais Identificados: hematite.	54
Figura 11.4 – Difractograma da amostra ALBE 10b II – Minerais Identificados: hematite.	55
Figura 11.5 – Difractograma da amostra ALBE 11a – Minerais Identificados: pirolusite, braunite, albite (?).	55
Figura 11.6 – Difractograma da amostra ALBE 17a – Minerais Identificados: rodonite e quartzo.	55
Figura 11.7 – Difractograma da amostra ALBE 17a II – Minerais Identificados: rodonite, quartzo e albite (?).	56
Figura 11.8 – Difractograma da amostra ALBE 17c – Minerais Identificados: quartzo e albite.	56
Figura 11.9 – Difractograma da amostra ALBE MNS I - - Minerais Identificados: pirolusite.	56

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Parâmetros utilizados durante as análises por DRX, com recurso ao difractor Philips PW 1710.....	21
Tabela 6.1 - Adaptada de Bermanec et al (2021), nestas tabelas comparam-se as várias análises de MSE representativas de espécimes de minerais do grupo da Ardenite, em wt% e a.p.f.u.	38
Tabela 11.1 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de barite.	57
Tabela 11.2 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de carbonatos.	57
Tabela 11.3 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de feldspatos.	58
Tabela 11.4 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de fosfatos.....	58
Tabela 11.5 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de granadas.	59
Tabela 11.6 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de óxidos.....	59
Tabela 11.7 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de rodonite.	60
Tabela 11.8 - Análises pontuais representativas, estatística descritiva e fórmula estrutural dos cristais de ardenite.	61
Tabela 11.9 – Análises pontuais representativas, estatística descritiva e fórmula estrutural dos cristais de barite.....	63
Tabela 11.10 – Análises pontuais representativas, estatística descritiva e fórmula estrutural dos cristais de espessartina.....	64
Tabela 11.11 – Análises pontuais representativas, estatística descritiva e fórmula estrutural dos cristais de rodonite.....	65
Tabela 11.12 – Análises representativas, estatística descritiva e fórmula estrutural dos cristais de rodocrosite.....	66
Tabela 11.13 – Análises pontuais representativas, estatística descritiva e fórmula estrutural dos cristais de pirosmalite(-Mn)/mcgillite (?).	67

Lista de Abreviaturas

Domínios tectono-estratigráficos

<i>FPI</i>	Faixa Pirítica Ibérica	<i>ZSP</i>	Zona Sul Portuguesa
<i>ZOM</i>	Zona de Ossa Morena		

Unidades Litoestratigráficas

<i>PQ</i>	Grupo Filito Quartzítico	<i>CVS</i>	Complexo VulcanoSedimentar
<i>GFBA</i>	Grupo Flysch do Baixo Alentejo		

Entidades

<i>SFM</i>	Serviço de Fomento Mineiro	<i>Geo</i>	Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
<i>FCUL</i>			
<i>LABLA</i>	Laboratório de Execução de Lâminas Delgadas e Polimentos do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa		
<i>POL</i>			

Abreviaturas de Minerais (segundo Whitney e Evans, 2010)

<i>Ab</i>	Albite	<i>Pyl</i>	Pirolusite
<i>Ard</i>	Ardennite	<i>Qz</i>	Quartzo
<i>Bra</i>	Braunite	<i>Rdn</i>	Rodonite
<i>Brt</i>	Barite	<i>Rds</i>	Rodocrosite
<i>Sps</i>	Espessartina		

Unidades

<i>a.p.f.u</i>	Átomos por fórmula unitária	<i>km</i>	Quilómetro
<i>wt %</i>	Peso por cento	<i>m</i>	Metro
<i>ppm</i>	Partes por milhão	<i>cm</i>	Centímetro
<i>Mt</i>	Milhões de toneladas	<i>mm</i>	Milímetro
<i>t</i>	Toneladas	μm	Micrómetro
<i>V</i>	Volt		

Outros

<i>Mín.</i>	Mínimo	<i>Méd.</i>	Média
<i>Máx.</i>	Máximo	<i>Med</i>	Mediana
<i>D.P.</i>	Desvio padrão	<i>NMC</i>	Níquel Manganês Cobalto
<i>CMA</i>	Campo Mineiro de Albernoa	<i>ETR</i>	Elementos Terras Raras
<i>s.l.</i>	Sensu lato	<i>e.g.</i>	<i>Exempli gratia</i> (por exemplo)
<i>i.e.</i>	<i>id est</i> (isto é)	<i>cf.</i>	<i>Confer</i> (conferir)
<i>Fm.</i>	Formação	<i>VHMS</i>	Depósitos de sulfuretos maciços vulcanogénicos
<i>SEDEX</i>	Depósitos de sulfuretos maciços sedimentares-exalativos	<i>DRX</i>	Difracção de raios-X
<i>XJM</i>	Xistos e Jaspes Mineralizados	<i>MM</i>	Minério Maciço de Mn
<i>SR</i>	Silicatos Rosados de Mn	<i>MNS</i>	Minério N-S

1. Introdução

A Faixa Piritosa Ibérica (FPI) é mundialmente famosa pelos seus depósitos de sulfuretos maciços, mas a metalogénese desta região não se encerra nas massas mineralizadas de cobre, zinco e outros metais. Encontram-se, por exemplo, várias centenas de depósitos de manganês ao longo de toda a província metalogénica, muitos deles alvo de exploração no passado e dos quais se destacam o de Soloviejo, no troço espanhol da FPI, e a faixa ferro-manganesífera do Cercal-Odemira, já em território nacional.

Estas massas minerais surgem, regra geral, associadas aos horizontes de chertes e jaspes que as hospedam, sob a forma de bolsadas e/ou veios ricos em óxidos de manganês, muitas vezes com processos de enriquecimento supergénico sobreimpostos (*e.g.* Jorge *et al.*, 2002; Oliveira *et al.*, 2013). Foram estes processos geológicos, bem como a alta valorização do Mn quando incluído em processos siderúrgicos, que tornaram viáveis grande parte das explorações mineiras de manganês que existiram na região no século XIX. Hoje, inviáveis economicamente, seja por escasso conteúdo em Mn ou em volume metalífero, encontram-se abandonadas. Ainda assim, o crescimento do mercado das baterias pode revolucionar o panorama destes jazigos, nomeadamente para produção de equipamentos com cátodos do tipo NMC (composto por Ni, Mn e Co), podendo tornar relevante a reavaliação desta e de outras explorações mineiras num futuro próximo.

O Campo Mineiro de Albernoa (CMA) foi um dos principais centros da mineração de Mn na FPI, com várias minas a lavar em simultâneo na segunda metade do século XIX. Entre elas encontra-se a mina da Herdade da Corte Carrasco, que funcionou junto à ribeira de Terges durante largos anos – de 1866 a 1976, ainda que com várias interrupções significativas ao longo desse período. Apesar da aparente longevidade mineira, os relatórios geológicos sobre esta mina são praticamente inexistentes e, quando existem, raramente estão assinados e/ou datados.

Com uma mineralogia particular evidenciada em trabalhos anteriores (*e.g.* Barros Moreira *et al.*, 2015; Mateus, A. *et al.*, 2015; Luz, F. *et al.*, 2017), com a presença de granadas (espessartinas) que a distingue dos demais depósitos manganesíferos da FPI, levantam-se questões acerca da temperatura vigente durante o processo de mineralização e toda a história geológica que deu origem à mineralização sita na Herdade da Corte Carrasco. Assim, propôs-se para este relatório de estágio o estudo detalhado da mineralização ali encontrada, com recurso a amostras colhidas nas escombrelas da extinta exploração mineira, cujo objectivo final foi a determinação de um intervalo de temperaturas que possam balizar a cristalização das fases minerais identificadas neste contexto geológico aparentemente tão peculiar.

Importa referir que, apesar de vários estudos e relatórios técnicos sobre os jazigos de Mn na FPI, grande parte deles citados neste trabalho, este é o primeiro que aborda exclusivamente a até aqui esquecida mina da Herdade da Corte Carrasco e a sua mineralogia particular. Apesar de desactivada e sem aparente interesse económico, o conhecimento geológico adquirido sobre esta mina pode funcionar como guia de prospecção para mineralizações análogas existentes na FPI ou em outros depósitos a nível mundial. O desenvolvimento deste relatório de estágio compreendeu, cronologicamente, a realização de trabalhos de caracterização macroscópica e microscópica de amostras colhidas na escombrela da mina, seleccionando-se algumas delas para difracção de raios-X e química mineral, fundamentais para a identificação e caracterização da paragénese mineral que a compõe.

2. Enquadramento

2.1 Enquadramento Geológico Regional

A mineralização manganésífera que deu origem à mina da Herdade da Corte Carrasco localiza-se no ramo N da FPI, que é parte integrante da Zona Sul Portuguesa (ZSP), no extremo SW ibérico e europeu. O campo mineiro de Albernoa encontra-se representado no domínio centro-norte da folha 46-A da carta geológica de Portugal na escala 1:50.000 (Zbyszewski et al., 1965). Esta unidade geotectónica, limitada a N pela Zona de Ossa-Morena (ZOM) e a S pela bacia mesocenozóica do Algarve, divide-se em quatro domínios principais, designadamente, e de NE para SW, o antiforma do Pulo do Lobo, o domínio da FPI, em parte uma sequência vulcano-sedimentar, o Grupo do Flysch do Baixo Alentejo (GFBA) e o Sector Sudoeste (Oliveira et al. 2013) (Figura 2.1). Encontra-se parcialmente coberta por sedimentos cenozóicos das bacias do Sado e Guadalquivir a E e a SW, respectivamente.

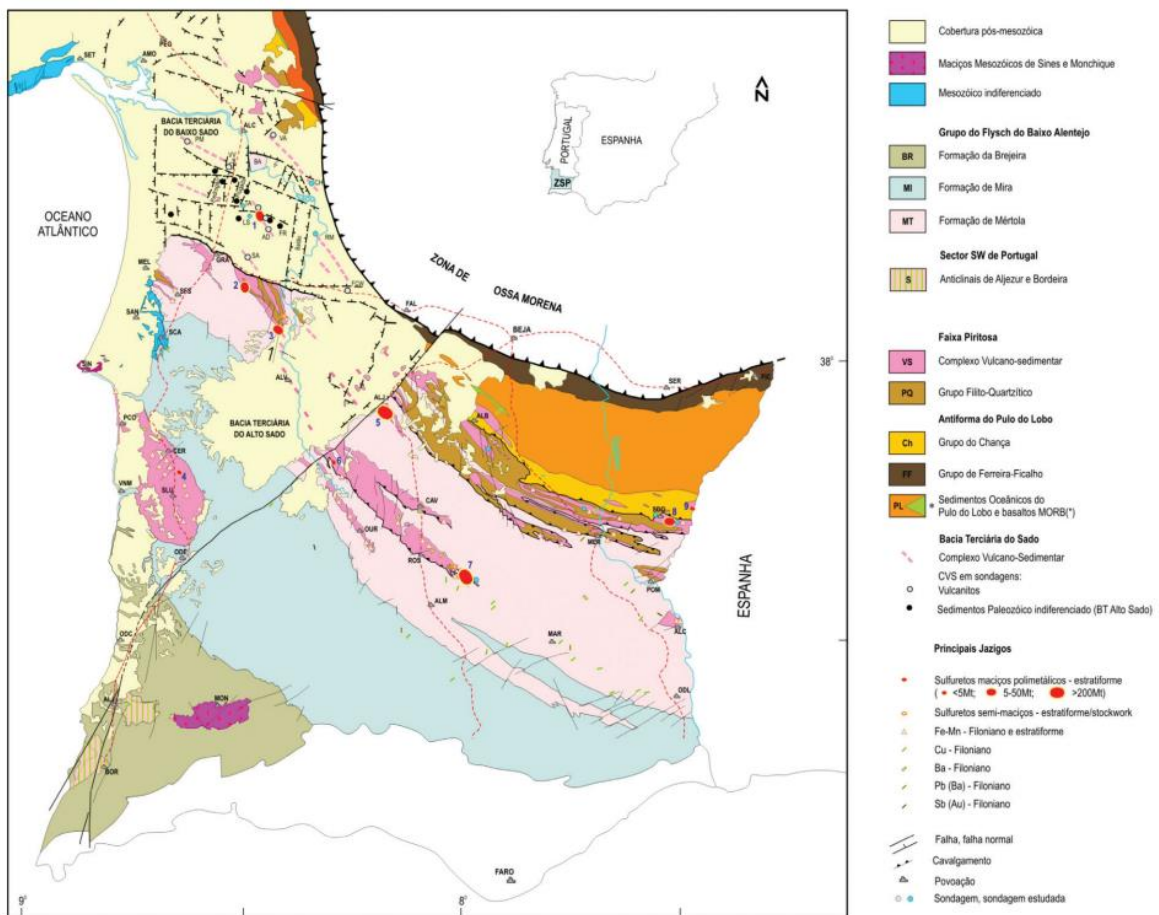


Figura 2.1 - Mapa Geológico esquemático da Zona Sul Portuguesa, com indicação dos principais jazigos de sulfuretos maciços da FPI (Oliveira et al. 2006).

Geologicamente, a ZSP comporta rochas de idade paleozóica, desde o Devónico Médio ao Carbonífero Superior. A longa e complexa história geológica da região inclui, entre outros, dobras e carreamentos vergentes para SW e metamorfismo regional de baixo a muito baixo grau, associados ao pico da orogenia varisca (Ribeiro *et al.*, 1979; Munhá, 1983a; Silva *et al.*, 1990; Oliveira *et al.*, 2013). Segundo Ribeiro *et al.* (1979), a este período do varisco na ZSP não se associa actividade plutónica muito intensa. Neste

relatório apenas se pretende esmiuçar o domínio da FPI, nomeadamente através do seu contexto estratigráfico, geodinâmico, metamórfico e, por fim, metalogenético (capítulos 2.1.2, 2.1.3, 2.1.4 e 2.1.5, respectivamente).

2.1.1 Faixa Piritosa Ibérica

A Faixa Piritosa Ibérica estende-se da Marateca a Sevilha, numa extensão de aproximadamente 250 km e largura máxima de 70 km. É nesta província metalogenética que se encontram massas de sulfuretos maciços, algumas ainda em exploração (Aljustrel e Neves-Corvo), e várias dezenas de corpos manganésíferos de variada dimensão (e.g. Carvalho *et al.*, 1971; Jorge, 2000; Oliveira *et al.*, 2013).

2.1.2 Estratigrafia

A sequência estratigráfica da FPI é dividida em três grandes unidades, o Grupo Filito-Quartzítico (PQ), o Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS) e as primeiras formações do Grupo Flysch do Baixo Alentejo (GFBA) (Oliveira *et al.*, 2013).

2.1.2.1 Grupo Filito-Quartzítico

A unidade litoestratigráfica mais antiga, o Grupo Filito-Quartzítico, está datado do Givetiano inferior ao Fameniano superior (e.g. Pereira *et al.*, 2004, 2008b, 2010; Oliveira *et al.*, 2013). Não se conhece a sua interface com o soco, mas acredita-se que a espessura desta unidade com granularidade positiva (filitos na base e predomínio de rochas siliciclásticas finas a areníticas no topo) chegue aos 2000 m. Globalmente, as fácies do PQ parecem denunciar que a sua sedimentação ocorreu num mar epicontinental, pouco profundo e com eventos de tempestade ocasionais (e.g. Sáez *et al.*, 1996; Jorge *et al.*, 2007). A topo, o contacto com o CVS é frequentemente marcado por níveis quartzíticos e/ou quartzovacóides (Oliveira, 1990), embora localmente sejam identificados calcários e/ou xistos negros a identificar essa transição (Mendes *et al.*, 2020).

2.1.2.2 Complexo Vulcano-Sedimentar

Estratigraficamente acima e em concordância sobre o PQ encontra-se o Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS), a principal unidade hospedeira das mineralizações de sulfuretos maciços da FPI (e.g. Carvalho *et al.*, 1971; Tornos, 2006; Oliveira *et al.*, 2013). Com idades compreendidas entre o Fameniano superior (Devónico Superior) e o Viseano superior (Mississipiano), esta unidade litoestratigráfica intercala rochas vulcânicas félsicas e máficas com sedimentos siliciclásticos, com variações verticais e laterais de fácies muito significativas, ainda que alinhadas com as principais estruturas variscas (e.g. Carvalho, 1976; Oliveira, 1990; Relvas, 2000; Pereira *et al.*, 2008b). A sequência sedimentar predomina (aproximadamente 75% do volume rochoso) e é principalmente representada por xistos negros, xistos borra de vinho e sedimentos vulcanogénicos. De notar ainda a presença de exalitos siliciosos (jaspes e chertes radiolaríticos), de possança variável aos quais se associam massas ferro-manganésíferas de pequenas dimensões (Barriga, 1990; Leistel *et al.*, 1998; Jorge, 2000). A componente vulcânica é bimodal, embora as litologias félsicas dominem largamente sobre as máficas. As primeiras apresentam composição dacítica a riolítica e afinidade calco-alcalina, resultado da fusão crustal parcial contemporânea da ascensão dos magmas máficos; enquanto as segundas, de composição toleítica ou alcalina, parecem compatibilizar-se com processos de fusão parcial de duas fontes mantélicas quimicamente distintas (Munhá, 1983b, 1990; Mitjavila *et al.*, 1997). À escala regional é possível verificar que a ocorrência dos jazigos de sulfuretos maciços se associa a centros vulcânicos félsicos (Rosa *et al.*, 2008, 2010). Oliveira *et al.* (2013) sugere que o vulcanismo do CVS terá ocorrido em ambiente sedimentar marinho pouco oxigenado, dada a presença de xistos negros ao longo de toda a sequência vulcano-sedimentar. O contacto do CVS com o domínio acima, o GFBA, está marcado pela

Formação (Fm) de Freixial, uma sequência turbidítica com espessura até 200 m e que aflora no sector norte da FPI (Oliveira, 1990). Já no sector de Neves-Corvo, o mesmo contacto é representado pela Fm. de Brancanes.

2.1.2.3 Grupo Flysch do Baixo Alentejo

O Grupo *Flysch* do Baixo Alentejo é a unidade litoestratigráfica mais recente da ZSP e é constituído por sedimentos marinhos turbidíticos profundos, localmente excedendo os 5000m de espessura. Assente concordantemente sobre o CVS, estes depósitos de turbiditos marcam o início de um período de subsidência e instabilidade tectónica resultado da colisão entre a ZSP e a ZOM (Ribeiro *et al.*, 1990, Silva *et al.*, 1990). O GFBA está dividido em três formações principais, da base para o topo, a Formação de Mértola, a de Mira e a de Brejeira (Oliveira *et al.*, 2013). Datada do Viséano médio a superior (Pereira *et al.*, 2007), a Fm de Mértola é representada por espessas bancadas de grauvaques intercalados com xistos e/ou siltitos. Pode chegar a 1000m de espessura e estudos de paleocorrentes indicam progradação para S-SW (Oliveira *et al.*, 2013). Entre o Serpukhoviano e o Bashkiriano médio, a deposição de grauvaques intercalados com xistos e, mais raramente, conglomerados deu origem à Fm de Mira. Por fim, a Fm da Brejeira assenta em conformidade sobre a Fm de Mira num nível marcado por quartzitos impuros, quartzovaques e xistos argilosos interestratificados. Seguem-se-lhes sedimentos turbidíticos clássicos, que afloram até ao contacto com a orla meso-cenozóica algarvia (Oliveira *et al.*, 2013). Data do Bashkiriano superior ao Moscoviano inferior (Pereira *et al.*, 2008b) e, segundo Oliveira (1983), as paleocorrentes indicam fluxos com direcção para SE e E no sector N e fluxos para N junto à costa.

2.1.3 Evolução Geodinâmica

A ZSP corresponde ao segmento SW do Arco Ibero-Armoricano (Silva *et al.*, 1990). Assim como a FPI, 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, a mesma direcção para a qual se verifica o deslocamento ao longo dos planos de carreamento, verificando-se um decréscimo da intensidade de deformação no mesmo sentido (Silva *et al.*, 1990).

Caracteriza-se por dois momentos de deformação principais, o primeiro durante o Viséano superior que deu origem a mantos de carreamento com direcção NW-SE, enquanto o segundo ocorreu diacronicamente até ao Vestefaliano Médio e foi responsável pelo dobramento e pela clivagem regional (Silva *et al.*, 1990).

Devido a uma componente de cisalhamento esquerdo, associada à compressão principal, os dobramentos na FPI e no GPBA formam alinhamentos *en échelon* (Silva *et al.*, 1990). O mesmo autor defende a hipótese de que esta deformação levou a uma transecção sinistrógira das clivagens em relação aos planos axiais dos dobramentos – i.e., a clivagem assume uma direcção próxima de NW-SE e as dobras uma direcção próxima WNW-ESE, não sendo geometricamente paralelas. Esta transecção é também suportada pelos arranjos das lineações de intersecção contidas nos planos de clivagem das dobras (mergulhadas para N no flanco N e para S no flanco S).

Para Silva *et al.* (1990) este padrão de deformação tectónica pode ser compatível com um processo de subducção entre a ZSP e a ZOM (ou seja, para N, segundo as coordenadas actuais). Tal processo deverá ter-se iniciado no Devónico superior, ao qual se seguiu uma colisão oblíqua sinistrógira e posterior distensão intracontinental e adelgaçamento crustal, criando condições para intensa e prolongada actividade vulcânica a nível regional. Para além disso, o regime distensivo vigente até ao Carbónico médio terá provocado a geração de falhas profundas nas margens adelgaçadas da ZSP, concorrentes para dois aspectos chave na história geológica da região: o desenvolvimento de bacias *en échelon* e *pull apart*

e a geração de canais preferenciais para ascensão mantélica que viriam a ser responsável pelos numerosos centros vulcânicos e sistemas hidrotermais associados ao CVS (Quesada, 1996). A transição para um regime transpressional sinistrógiro ocorre a partir do Mississípiano (Viseano), levando à configuração geológica que se conhece actualmente, contribuindo também para a sua geometria arqueada. A reactivação da margem activa ZOM-ZSP pôs fim à actividade vulcânica e deu início à deposição dos sedimentos turbidíticos do GFBA; as unidades litológicas do PQ e do CVS, então tectonicamente soerguidas, sofrem erosão e a sua carga detrítica vai acabar por se depositar numa bacia do tipo *foreland* (Silva *et al.*, 1990; Oliveira *et al.*, 2013). A evolução geodinâmica da ZSP pode resumir-se, embora com alguma simplicidade, na Figura 2.2, da autoria de Silva *et al.* (1990).

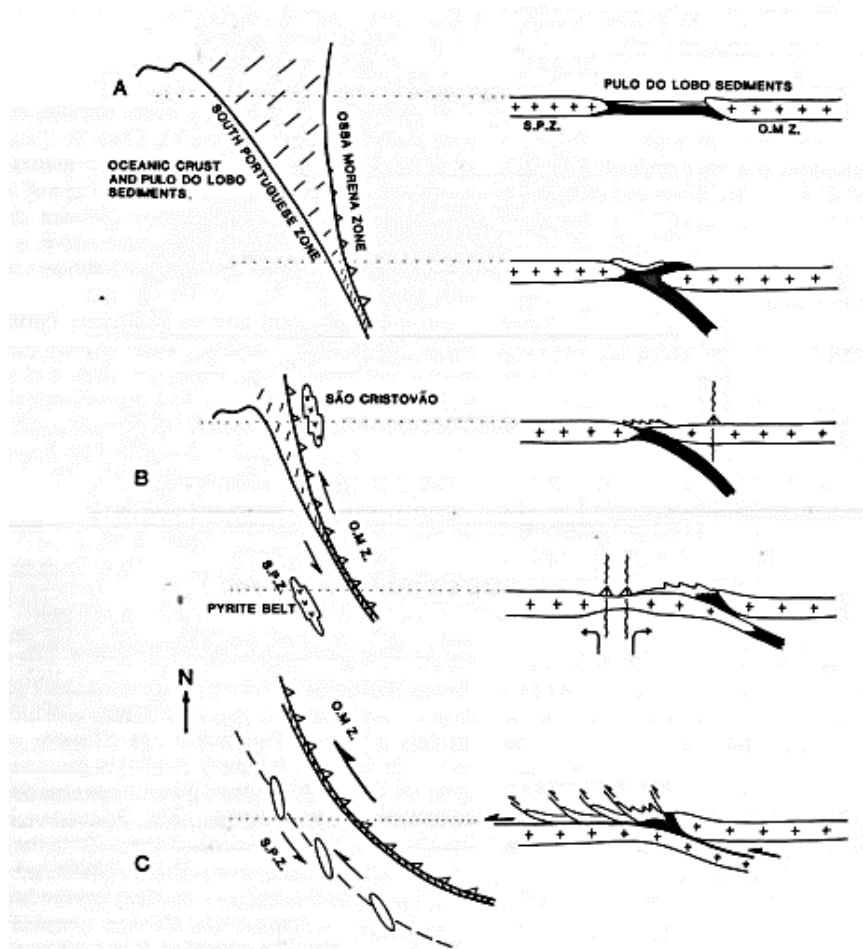


Figura 2.2 - Evolução geodinâmica da Zona Sul Portuguesa. A) Durante o Devónico Superior (pré-Fameniano), colisão oblíqua e obdução parcial; B) Durante o Fameniano Superior a Carbónico Inferior: Subducção, colisão e início da distensão intercontinental (e formação da FPI; C) Durante o Mississípiano, deformação transpressiva, com sentido para SW, induzida pela reactivação da subducção (do tipo A) e geração da faixa arqueada. (Silva *et al.* 1990)

2.1.4 Metamorfismo

O principal evento metamórfico regional, de baixo grau, está intimamente ligado ao principal evento de deformação varisca, responsável por gradientes geotérmicos de 40-50°C/km e em condições de baixa pressão (Munhá, 1983a; Barriga *et al.*, 1997). De N para S o grau metamórfico decresce, com fácies dos xistos verdes (na zona da clorite) identificadas no território do Pulo do Lobo que transitam para a fácies da prenite-pumpleíte na FPI e, por fim, para a fácies zeolítica no GFBA, no extremo SW da ZSP.

A este evento precedeu-se uma intensa alteração hidrotermal que afecta as sequências vulcano-sedimentares do CVS e se pensa ser contemporânea da génese das massas de sulfuretos maciços (Munhá, 1990). Segundo este autor, a circulação convectiva de fluidos (maioritariamente água do mar) pelas unidades geológicas da FPI poderá ser responsável por este fenómeno de escala regional, marcadamente não-isoquímica. A permeabilidade primária destes domínios permitiu a ocorrência de processos como a hidratação, oxidação, carbonatação e intensas trocas iónicas Na ± K, quer nos protólitos félsicos, quer nos protólitos máficos. As paragénese mineral de alteração e os respectivos dados de geoquímica isotópica indicam que esta alteração hidrotermal se caracteriza por condições de temperatura que oscilam entre os 75°C ± 25°C e os 375°C ± 25°C (Munhá & Kerrich, 1980; Munhá *et al.*, 1980; Barriga & Carvalho, 1983; Barriga & Kerrich, 1984).

2.1.5 Metalogénese

A metalogénese é um dos principais factores, senão o principal, que torna esta região tão atraente do ponto de vista geológico e mineiro. Pela ZSP, e mais concretamente pela FPI, contam-se inúmeras ocorrências metalíferas, muitas delas alvo de exploração no passado ou ainda em actividade, com produção de concentrado dos metais de nível artesanal (como a bibliografia sugere ser o caso do CMA; Malheiro, 1967) até ao nível industrializado que se verifica nas minas a laborar actualmente.

2.1.5.1 Sulfuretos Maciços

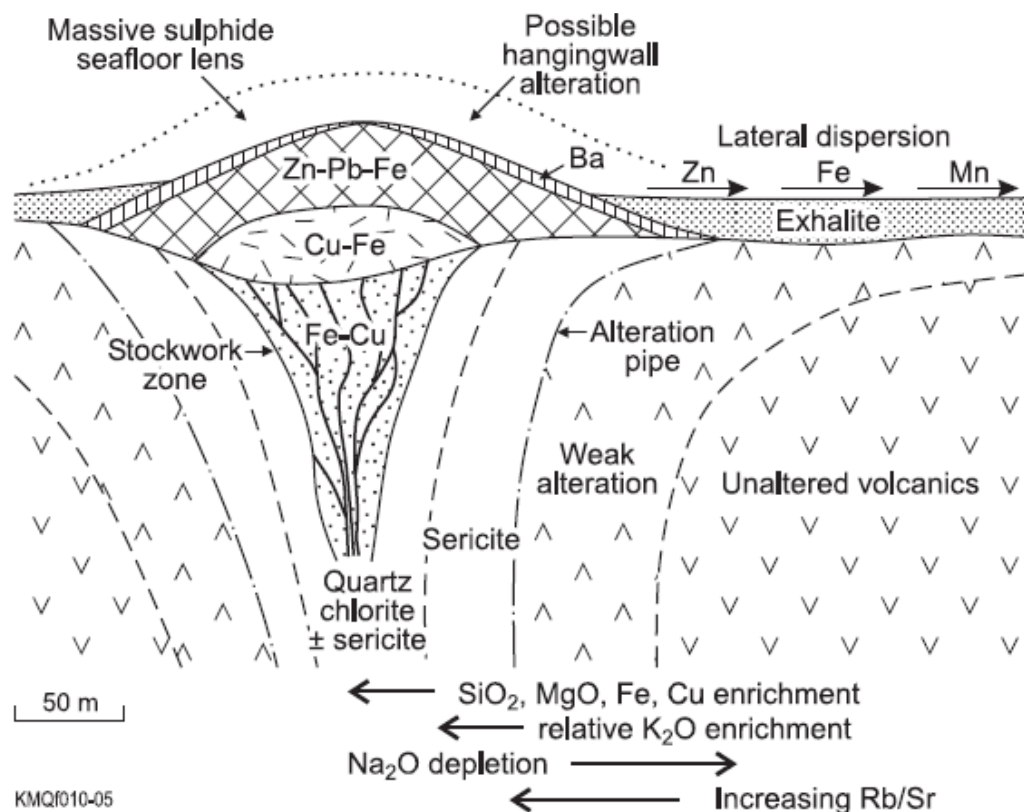
A província metalogenética de sulfuretos maciços da FPI é uma das mais relevantes da Europa e do Mundo, com mais de 88 jazigos conhecidos, cinco dos quais gigantes (>100 Mt; La Zarza, Aznalcóllar, Sotiel-Migollas, Tharsis e Valverde) e três super-gigantes (>200 Mt; Rio Tinto, Neves-Corvo e Aljustrel). Estes depósitos somam uma tonelagem de sulfuretos maciços na ordem dos 2500 Mt (*e.g.* Tornos *et al.*, 2005; Oliveira *et al.*, 2013).

As massas mineralizadas são essencialmente piríticas, com proporções variáveis de esfalerite, calcopirite, galena, arsenopirite e pirrotite. Mais raramente a paragénese inclui ainda sulfossais de Bi-Sb-Pb-As, fases mineralizadas ricas em estanho (*e.g.* cassiterite, estanita), magnetite, electrum e cobalite (Sáez *et al.*, 1999). Até à data, apenas em Neves-Corvo e Lagoa Salgada se reportaram fases estaníferas próprias, o que reforça a especificidade destas mineralizações (Oliveira *et al.*, 2011). Como já referido, essas massas estão invariavelmente associadas ao CVS, ocupando diferentes posições estratigráficas ao longo daquela unidade, assumindo principalmente morfologias lenticulares ou estratiformes (Sáez *et al.*, 1999). As litologias hospedeiras e as características destas mineralizações não são uniformes. Oliveira (1990) e Tornos (2006) concluíram que no sector norte da FPI as rochas encaixantes dos corpos mineralizados correspondem, maioritariamente, a domínios vulcânicos félsicos, com frequente presença de xistos negros e tonelagens mais reduzidas com enriquecimento local em esfalerite, galena, barite, tetraedrite e outros minerais ricos em metais base. No sector Sul, onde se encontram a maioria dos depósitos gigantes e super-gigantes da FPI, verifica-se praticamente o oposto – as unidades que encaixam as mineralizações, aqui com maior tonelagem e menor conteúdo em metais básicos, são predominantemente siliciclásticas, muitas vezes xistos negros.

São exceções a esta divisão sectorial os jazigos de São Domingos (por estar hospedado em rochas félsicas), de Neves-Corvo (com elevados conteúdos em Cu e Sn no seu minério) e o de Aljustrel (pela sua elevada tonelagem e teores) (Sáez et al., 1996; Leitão, 1998; Tornos, 2006).

Dada a complexidade geométrica e instabilidade dos aparelhos vulcânicos envolvidos na gênese destas mineralizações, assim como a intensa actividade tectónica na FPI, a posição dos corpos mineralizados ao dia de hoje pode não corresponder ao local onde foram inicialmente gerados. Assim, as massas localizadas próximas dos centros vulcânicos podem ser classificadas como autóctones e, regra geral, enraízam em *stockwork*, enquanto as alóctones são distais relativamente aos centros vulcânicos e não possuem *stockwork*. Entre estes dois extremos ocorrem situações intermédias e excepções à regra, como o caso singular de Neves-Corvo (Carvalho, 1979).

Um dos tópicos mais estudados acerca dos depósitos da FPI é, sem dúvida, o padrão de alteração hidrotermal que está associado à gênese desta tipologia de depósitos minerais (e.g. Barriga & Carvalho, 1983; Relvas et al., 2006). Estes depósitos possuem especificidades locais muito próprias, dependendo, por exemplo, do tipo de rocha encaixante ou das características físico-químicas do(s) fluido(s) envolvido(s) no processo, os halos de alteração hidrotermal são geralmente bem definidos e apresentam uma geometria concêntrica. No núcleo, uma estrutura do tipo *stockwork*, alvo de intensa cloritização à qual se associam quantidades variáveis de quartzo, sericite, pirite, carbonatos, calcopirite, esfalerite, galena e estanita, envolvido por um domínio de alteração sericítica e que pode incluir ainda quartzo, pirite, clorite, carbonatos e calcopirite. Para além das alterações paragenéticas, este zonamento de alteração geoquímica vai materializar-se na lixiviação de Ca e Na e respectivo enriquecimento em elementos como Fe, Mg e Ba na zona central. Os elementos lixiviados vão, por sua vez, enriquecer as zonas periféricas (Barriga, 1990; Relvas, 1991; Sáez et al., 1996; Leistel et al., 1998). O padrão de alteração e o zonamento químico nas imediações de um depósito desta tipologia segue, em traços gerais, o esquema proposto por McQueen (2005) e ilustrado na Figura 2.3.



KMQ/010-05

Figura 2.3 - Padrão de alteração primária e zonamento químico em volta de um depósito VMS (extraído de McQueen, 2005).

Apesar de ser consensual que a água do mar é o fluido maioritário nos sistemas hidrotermais aos quais se associam os depósitos da FPI, a elevada salinidade de fluidos aprisionados em inclusões fluidas primárias em alguns *stockworks* (e.g., Almodóvar *et al.*, 1998; Sánchez-España *et al.*, 2003) e a pesada assinatura isotópica do oxigénio nas águas tem levado alguns autores a trazer para discussão novos dados isotópicos e geoquímicos que incluem outros tipos de fluidos na génese destes sistemas, nomeadamente a participação de fluidos magmáticos, metamórficos e/ou *connate* acompanhados por água do mar modificada (Munhá, 1986; Solomon & Quesada, 2003; Tornos, 2006; Relvas *et al.*, 2009). Porém, no que diz respeito à fonte metalífera não parecem existir grandes dúvidas; as razões metálicas dos minérios da FPI são directamente proporcionais às razões metálicas nas sequências metasedimentares a muro, o que sugere a lixiviação dos metais presentes nos metasedimentos e posterior precipitação sob a forma de sulfuretos. Assim, e dada a reduzida espessura do CVS (já referida no capítulo da estratigrafia da província metalogenética), é praticamente unânime que a fonte da grande maioria dos metais dos sulfuretos maciços da FPI seja a sequência metasedimentar do PQ. A extrema importância das sequências sedimentares na génese dos jazigos metálicos da FPI levou a que certos autores (e.g. Velasco *et al.*, 1998; Saez *et al.*, 1999; Relvas, 2000; Relvas *et al.*, 2002) evocassem um sistema mineralizante híbrido para justificar a componente vulcanogénica (VHMS) e exalativo-sedimentar (SEDEX; e.g. Tharsis) indiscutivelmente patentes na região. Por fim, dados isotópicos de Pb (Marcoux, 1998; Relvas *et al.*, 2001; Jorge *et al.*, 2007), de Nd (Relvas *et al.*, 2001; Jorge, 2009), de Sr (Tornos & Spiro, 1999; Relvas *et al.*, 2001) e de Os (Mathur *et al.*, 2001; Munhá *et al.*, 2005) confirmam a existência de um reservatório metalífero relativamente homogéneo que terá funcionado como fonte comum para os metais da FPI. A excepção é feita, mais uma vez, para os minérios singulares de Neves Corvo.

2.1.5.2 Mineralizações Manganésíferas

Nas últimas décadas vários investigadores foram apontando para mineralizações de Mn como guia de prospecção para depósitos de sulfuretos maciços polimetálicos, por vezes fazendo-se valer da proximidade ou dependência directa que ambas as tipologias partilham (e.g. Schermerhorn, 1971; Carvalho, 1979; Barriga, 1990; Saez *et al.*, 1999). Na verdade, muitos corpos mineralizados manganésíferos encontram-se próximos de massas de sulfuretos maciços, quer no sector espanhol quer no sector português – o caso de Aljustrel é paradigmático (Matos *et al.*, 2010). Também é verdade que, quando associados, são as massas manganésíferas que se localizam, regra geral, a tecto ou na continuidade lateral das massas sulfuretadas, como descreveram, por exemplo, Leistel *et al.* (1998) e Carvalho *et al.* (1976, 1999), entre outros, dando sentido à ideia de que estas mineralizações ricas em Mn funcionariam como *pathfinders* para jazigos de sulfuretos não aflorantes. Ainda assim, estão identificadas inúmeras mineralizações manganésíferas aparentemente independentes de sulfuretos, e muitas delas (> 300) foram alvo de exploração no passado. Apesar de parte delas se tratar de ocorrências de pequena dimensão, estima-se que se tenha explorado cerca de 5 Mt de minérios de Mn, pontualmente com teores altíssimos fruto de processos geológicos de enriquecimento secundário (remobilização, reconcentração tectónica e/ou alteração supergénica) (Oliveira *et al.*, 2013).

As massas manganésíferas ocorrem, geralmente, sob a forma de corpos estratiformes, lenticulares ou em bolsadas, ocasionalmente em cortejos filonianos (Jorge, 2000). As suas dimensões são bastante variáveis, com comprimentos que normalmente não ultrapassam as dezenas de metros e possanças centimétricas a decamétricas. Grande parte destas mineralizações cingem-se à sequência vulcano-sedimentar do CVS, particularmente nos seus níveis superiores, invariavelmente em associação com jaspes e/ou chertes e frequentemente nos contactos destes com rochas metasedimentares ou vulcanoclásticas félsicas de muro (Silva, 1956; Strauss, 1970; Barriga & Carvalho, 1983; Barriga, 1990; Carvalho *et al.*, 1999). São também comuns depósitos associados a material sedimentar - tufitos, filitos e/ou xistos borra de vinho (Oliveira *et al.*, 2013) - e também do tipo filoniano (na região de Mértola e

Cercal, por exemplo), em que os óxidos de Mn se hospedam em rochas vulcânicas e se distribuem ao longo dos planos de xistosidade e/ou zonas de cisalhamento, ressaltando mais uma vez a importância dos intensos episódios tectônicos que ocorreram na FPI (Jorge, 2000). Relativamente ao seu local de ocorrência, Silva (1956) agrupou as mineralizações manganésíferas da FPI em três faixas que se alinham paralelamente às estruturas variscas regionais, com mais de 100 km de extensão. A N, a faixa que se estira entre Lagoas do Paço e São Domingos – onde se inclui a mineralização estudada –, a meio a que passa por Caveira, Lousal, Aljustrel e Pomarão e, por fim, a S, a faixa que materializa o alinhamento Panoias-Ferragudo-Senhora da Graça dos Padrões.

A mineralogia destes depósitos manganésíferos tem sido simplificada, de um modo geral, em dois processos distintos e intrinsecamente inseparáveis. No primeiro evento ocorre a formação de rodonite e rodocrosite, por isso considerados minerais primários, posteriormente meteorizados e retrabalhados com o desenvolvimento de óxidos de manganês (Almeida, 1945; Silva, 1956; Strauss, 1970; Schermerhorn, 1982). No que respeita à mineralogia primária, a literatura conhecida descreve diferentes cenários. Ainda que existam algumas mineralizações dominadas apenas por rodocrosite (Silva, 1956), a situação mais comum é quando se identificam rodocrosite, rodonite e quartzo, em proporções variáveis. Este último é o panorama mais provável para grande parte dos depósitos manganésíferos da FPI, pois é bastante raro observar-se exclusivamente os termos puros (Strauss, 1970). Também a metalogénese desta paragénese primária não é absolutamente consensual entre os autores que a estudaram; para Schermerhorn (1982), por exemplo, a rodonite teve origem no episódio metamórfico regional, formando-se a partir de rodocrosite e óxidos de Mn e surgindo em associação com braunite e espessartina. Outros autores defendem que a presença de braunite não está obrigatoriamente associada a esse evento metamórfico (e.g. Leistel *et al.*, 1998b; Jorge *et al.*, 1998).

Em todo o caso, e apesar de conhecidas várias mineralizações manganésíferas na FPI (em Portugal e Espanha), são muito poucos os dados disponíveis e estudos detalhados sobre a sua mineralogia, sendo ainda mais raros trabalhos que incluam petrografia, difractometria e/ou química mineral. Uma louvável exceção é o jazigo de Soloviejo, detalhadamente estudado por Jorge (2000) e Jorge *et al.* (2005). Aflorante no flanco N do sinclinal de Rio Tinto (Huelva, Espanha), o depósito de Soloviejo corresponde, segundo o autor, a um conjunto elevado de pequenos corpos manganésíferos lenticulares hospedados preferencialmente em jaspes, num alinhamento de direcção aproximada E-W e comprimento de 3,5 Km. Foram identificadas cinco fácies, três primárias e duas secundárias:

- 1) fácies de óxidos (pirolusite + romanèchite ± manjiroite e plagioclase + quartzo + pirolusite + hollandite + hematite);
- 2) fácies siliciosas (rodonite + quartzo ± friedelite ± parsettensite ± caripilite ± rodocrosite ± clorite);
- 3) fácies de carbonatos (rodocrosite + caripilite ± rodonite ± *pirosmalite*-(Mn));
- 4) fácies tectonicamente remobilizadas (pirolusite + manganomelano + braunite ± criptomelano ± romanèchite ± todoroquite);
- 5) fácies de enriquecimento supergénico (quartzo + pirolusite + litioforite ± criptomelano ± romanèchite ± manganomelano ± nsutite/vernardite ± pirolusite ± rodonite ± quartzo);

De acordo com Jorge (2000), a geração das massas manganésíferas de Soloviejo está relacionada com hidrotermalismo que marca o final do Devónico e início do Carbónico, mais concretamente associado a um sistema independente cuja actividade tenha sido difusa e de baixa temperatura. Ainda assim, continua em aberto a possibilidade de que as mineralizações manganésíferas neste depósito sejam uma manifestação, em posição lateral equivalente, de um sistema hidrotermal responsável pela génese de sulfuretos maciços.

2.2 Enquadramento Geológico Local

A região de Albernoa, onde se encontra a mineralização em estudo, é uma das mais bem conhecidas do sector norte da FPI, até pela sua proximidade geográfica com a mina de Aljustrel. Ainda que não estejam identificados sulfuretos maciços neste local, vários trabalhos recentes (e.g. Oliveira et. al, 2013; Luz et al, 2017) revelam detalhes acerca da estratigrafia, do vulcanismo e da presença de mineralizações manganésíferas na região em estudo.

O mapa geológico da figura 2.4a, de Luz et. al (2017), é o mais recente e mais detalhado da estrutura antiforma de Albernoa, cujo alinhamento NW-SE é bem visível à escala cartográfica. Estes autores dividiram as litologias ali presentes, da base para o topo, em:

- SN-XQ: abrange um conjunto variável de fácies pelíticas xistentas, geralmente xistos cinzentos (localmente luzentes, siliciosos), com intercalações centimétricas a métricas de rochas quartzíticas de granularidade média a grosseira, frequentemente de tonalidades bege a cinza, raramente com tons rosados; presença relevante de xistos esverdeados, por vezes violáceos a acastanhados. Nesta unidade observam-se indícios de mineralização epigenética de Mn e Fe, controlada por veios e zonas de falha que afectam as litologias supramencionadas;
- CVS: nesta unidade reconhecem-se três tipologias principais de rochas metavulcânicas, i) brechas metavulcânicas, ii) “metatufos” e iii) lavas riolíticas e riodacíticas; as primeiras ocupam grande parte da zona mais central da mancha cartográfica e são resultado de autobrechificação *in situ* de lavas riolíticas e riodacíticas, originando clastos heterométricos em arranjo textural do tipo “jigsaw fit” – a matriz, muito fina, é de tonalidade esverdeada, resultado da epidotização e cloritização sobreimpostas, e envolve fenocristais de quartzo e feldspato, frequentemente fracturados e/ou alterados; não tendo uma expressão cartográfica a nível regional, os “metatufos” ocorrem, em regra, a topo das brechas e apresentam granularidade variável e percentagens diversas de matriz e porfiroclastos – os “clast-supported” são caracterizados por inúmeros porfiroclastos de quartzo colmatados por uma massa feldspática fina, fortemente hidrolisada, enquanto os “matrix-supported” contemplam porfiroclastos de quartzo e feldspato imersos numa matriz epidotítica/cloritica, por isso capaz de acomodar deformação e, localmente, xistosidade; a topo surgem “metatufos” semelhantes aos anteriores mas de matriz violácea, denunciando forte impregnação de hidr(óxidos) de Fe e, possivelmente, Mn – a esta fácies associam-se domínios de metajaspes e de xistos borra de vinho;
- SN-XV: marcada por uma sequência pelítica essencialmente composta por xistos borra de vinho, com passagem a xistos violáceos ou a xistos siliciosos, esverdeados e, localmente, acastanhados. Inclui-se nesta unidade rochas quartzíticas de granularidade intermédia a fina, de tonalidade rosada a avermelhada pela sua afinidade com (hidr)óxidos de Fe e, possivelmente, Mn. É relativamente comum a ocorrência de níveis nodulares manganésíferos maciços no interior da sequência xistenta, geralmente associados a xistos borra de vinho e violáceos. Ainda na área de Albernoa, próximo da Ribeira de Terges, observam-se pequenos afloramentos de rochas máficas de granularidade muito fina, maciças, de tonalidade verde-escura e com a possível presença de uma fase mineral do grupo das anfíbulas ou piroxenas.

De um modo geral, e fazendo o paralelismo com as unidades descritas para a FPI, SN-XQ e SN-XV podem associar-se ao PQ (SN-XV a topo do carreamento que marca o CVS neste local – ver figura 2.5), enquanto CVS representa, naturalmente, o Complexo Vulcano-Sedimentar. O padrão cartográfico levou os autores a propor uma secção geológica interpretativa transversal à estrutura anticlinal de Albernoa, ilustrado na figura 2.4b.

Luz *et. al* (2017) estudaram amostras colhidas na escombreira da, por eles denominada, Mina de Terges (que é, na verdade, a mina da Herdade da Corte Carrasco), onde reportaram a presença de granadas (espessartinas) disseminadas em massas microcristalinas de braunite. Os autores reconheceram igualmente a substituição de braunite por pirolusite, bem como as seguintes fases minerais: pirolusite, braunite, óxido de Mn e Ba, albite, apatite, granada, fosfato de arsênio e barite. Nesse trabalho identificaram ainda efeitos e arranjos texturais que denunciam reajustes tectônicos.

Toda a sequência estratigráfica de Albernoa foi também estudada por Oliveira et al (2013). Conjugando a informação de campo com três sondagens profundas feitas naquela área, os autores identificaram a presença de xistos e quartzitos na base, datados do Fammeniano inferior, seguindo-se-lhe um conjunto vulcânico riodacítico de espessura superior a 300m, com jaspes e xistos borra de vinho a tecto, xistos negros e sedimentos vulcanoclásticos do Famenniano superior. Segue-se um segundo nível de xistos borra de vinho ao qual se sobrepõem xistos e sedimentos vulcanoclásticos finos datados do Viseano superior médio, passando gradualmente a xistos e grauvaques finamente estratificados. Este complexo, onde se observa o carreamento do CVS por sedimentos do PQ, tem uma espessura total de 650m (Oliveira et al., 2013). A coluna litoestratigráfica proposta por estes autores para a região de Albernoa encontra-se abaixo, na figura 2.5.

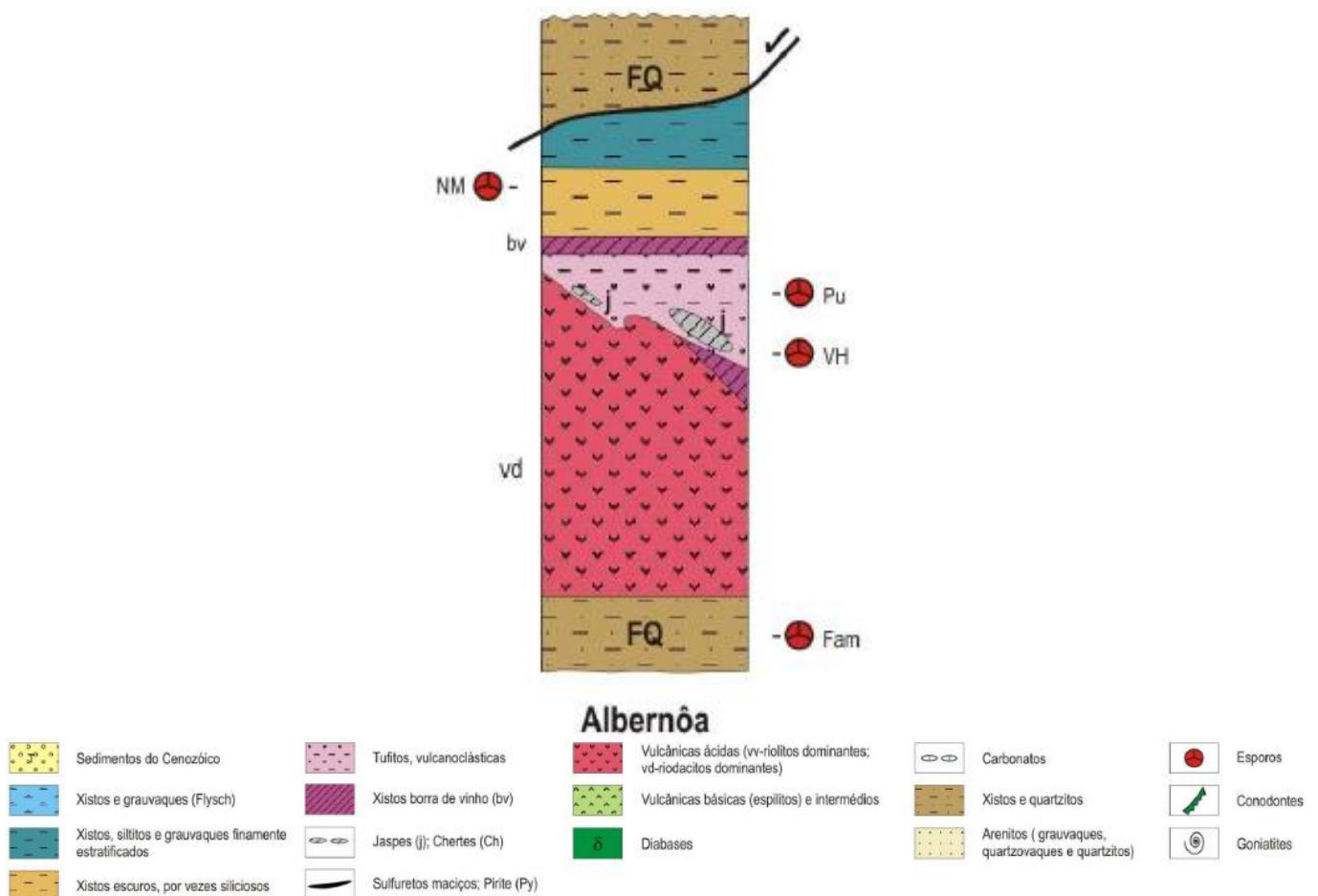


Figura 2.5 - Coluna estratigráfica sintética proposta para a região de Albernoa (Oliveira et al, 2013).

Os mesmos autores defendem que, em Albernoa, o CVS é constituído essencialmente por lavas e as unidades piroclásticas são acessórias. As fácies lávicas, coerentes, são caracterizadas por texturas porfiríticas quartzo-feldspáticas. A matriz desta fácies é microcristalina, constituída essencialmente por quartzo e feldspato, contendo proporções variáveis de sericite, clorite e epidoto. Localmente podem conter abundantes esferólitos (i.e., indicadores de cristalização de vidro vulcânico a alta temperatura; Lofgren, 1971) que preservam textura fibro-radiada. Ocorrem raras brechas monomícticas estratificadas que, não contactando directamente com as fácies coerentes, constituem unidades que ocorrem lateralmente às brechas monomícticas e fazem a transição das unidades félsicas para as sedimentares do CVS. O contacto das brechas monomícticas estratificadas com os sedimentos do CVS é geralmente caracterizado por uma associação caótica de elementos vulcânicos e sedimentares. O contacto de topo das lavas com os sedimentos suprajacentes faz-se geralmente por uma brecha polimíctica, clasto-suportada de elementos vulcânicos, com os espaços entre os clastos ocupados por sedimento fino ou até por jaspe. Esta brecha tem espessura variável (50 cm a 5 m) e pode ser lateralmente descontínua (Rosa *et al.*, 2004). A componente sedimentar pode ser maciça ou apresentar laminação paralela, que assim se mantém entre os diferentes domínios sedimentares da brecha e é concordante com a estratificação das unidades sedimentares suprajacentes. Quando a componente entre os clastos vulcânicos é jaspe, este tipicamente apresenta delicadas texturas macro-esferolíticas de calcedónia. Na região de Albernoa foram ainda identificadas brechas formadas pela infiltração de sedimentos na carapaça clástica de lavas ou domos (Rosa *et al.*, 2004a).

A dimensão de cada lava ou domo é difícil de quantificar, contudo complexos de lavas e domos formados por vários episódios efusivos podem ter vários quilómetros de extensão com centenas de metros de espessura (Oliveira *et al.*, 2013). Em Albernoa foram reconhecidos dois (eventualmente 3) episódios vulcânicos distintos, que deram origem a 8 km de extensão lávica com possança máxima de 600 m.

Oliveira *et al* (2013) concluem assim que a diversidade de fácies vulcânicas do CVS é essencialmente função da distância aos centros vulcânicos. As zonas proximais são caracterizadas por grandes espessuras de lavas ou domos, unidades piroclásticas grosseiras e espessas e outras intrusões, possivelmente de carácter máfico. As zonas intermédias evidenciam abundantes brechas monomícticas estratificadas e depósitos piroclásticos estratificados e menos espessos que os anteriores. As zonas distais são caracterizadas por unidades estratificadas contendo abundantes elementos vulcânicos e sedimentares (arenitos, siltitos e argilitos de origem vulcanogénica), intercaladas com sedimentos. Esta distribuição e representatividade encontra-se esquematizada na Figura 2.6, onde Oliveira *et al* (2013) tentam reconstituir e esquematizar o que terá sido o centro vulcânico félsico de Albernoa.

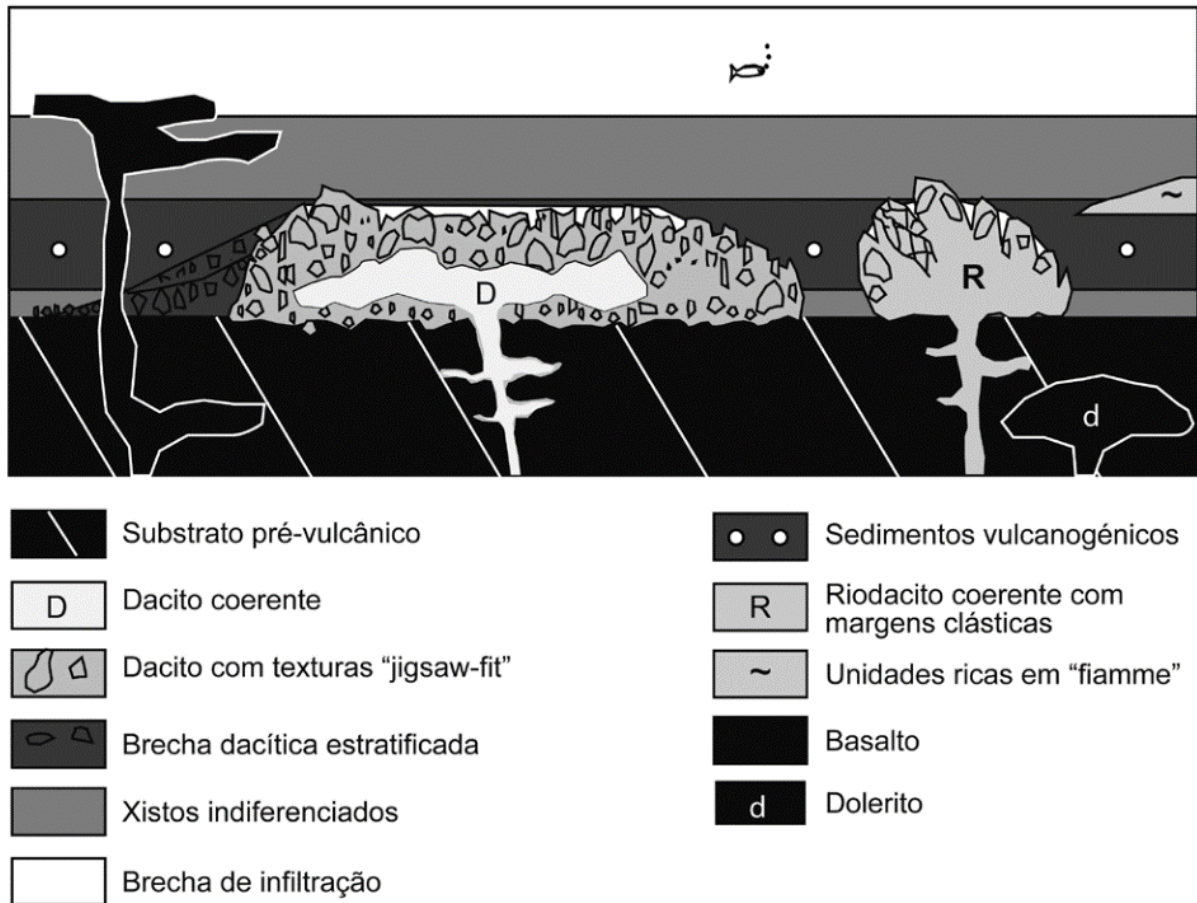


Figura 2.6 - Esquema simplificado da arquitetura vulcânica do centro vulcânico félsico de Albernoa (Oliveira et al., 2013).

Tal como em outros pontos da FPI, os centros vulcânicos estão intimamente ligados à metalogenia que destaca esta província, e em Albernoa parece não ter sido exceção. Até à data ainda não se identificaram sulfuretos maciços na dependência deste sistema vulcânico, mas para óxidos de manganês a história é totalmente diferente.

2.2.1 Campo Mineiro de Albernoa

São várias as minas de Mn existentes na área, agrupadas no Campo Mineiro de Albernoa (CMA). Descobertas e registadas na segunda metade do século XIX, neste grupo de antigas explorações mineiras (*e.g.* Cerro da Cova do Bicho, Cerro do Zambujeiro, Herdade dos Escudeiros), encontra-se também a Mina da Herdade da Corte Carrasco, concessão mineira número 63.

2.2.2 Mina da Herdade da Corte Carrasco

A pouco mais de um quilómetro para SSW da vila de Albernoa, concelho e distrito de Beja, uma pilha de escombrelas denuncia a presença de uma antiga mina nas imediações. Apesar de abandonada, os seus poços e galerias continuam a marcar a paisagem, na margem direita da ribeira de Terges, afluente do Guadiana. Registos e mapas históricos (*e.g.* Malheiro (1897), Serviço de Fomento Mineiro), indicam que se trata da mina da Herdade da Corte Carrasco, cuja concessão mineira definitiva para extracção de Mn foi aprovada a 7 de Setembro de 1869¹. Essa concessão abrangia uma área de cerca de 40 hectares e incluía bolsadas manganésíferas de orientação aproximada E-W.

Apesar da longevidade da mina e dos seus trabalhos mineiros (desde a sua descoberta até 1976, embora com interrupções várias e longas), é escassa a informação geológica disponível, já que os registos são antigos e encontram-se bastante desorganizados, muitos deles sem referência a autores e/ou ano de publicação. As figuras 2.7, 2.8 A) e 2.8 B) são adaptações de mapas de pormenor, a diferentes escalas, com a marcação específica das estruturas mineiras (poços, escombrelas, entre outros) e a limitação geográfica da concessão à data da sua publicação nos órgãos oficiais, testemunhos históricos da mineração no território português. Toda a informação disponível sobre este assunto encontra-se no arquivo do LNEG, cujas fontes se atribuem ao Serviço de Fomento Mineiro (SFM).

¹ Collecção Official de Legislação Portuguesa 1869, Lisboa: Imprensa Nacional, 1870, Ministério das Obras Públicas, Comércio e Indústria (MOPCI), Direcção Geral de Obras Públicas e Minas, 2ª Secção, Concessão definitiva da mina de manganés situada na herdade de Corte Carrasco, freguesia de Albernoa, concelho e distrito de Beja a 7-9-1869, Diário do Governo n.º 232 de 12-10-1869, pp. 420-421

MINA DA HERDADE DA CORTE CARRASCO

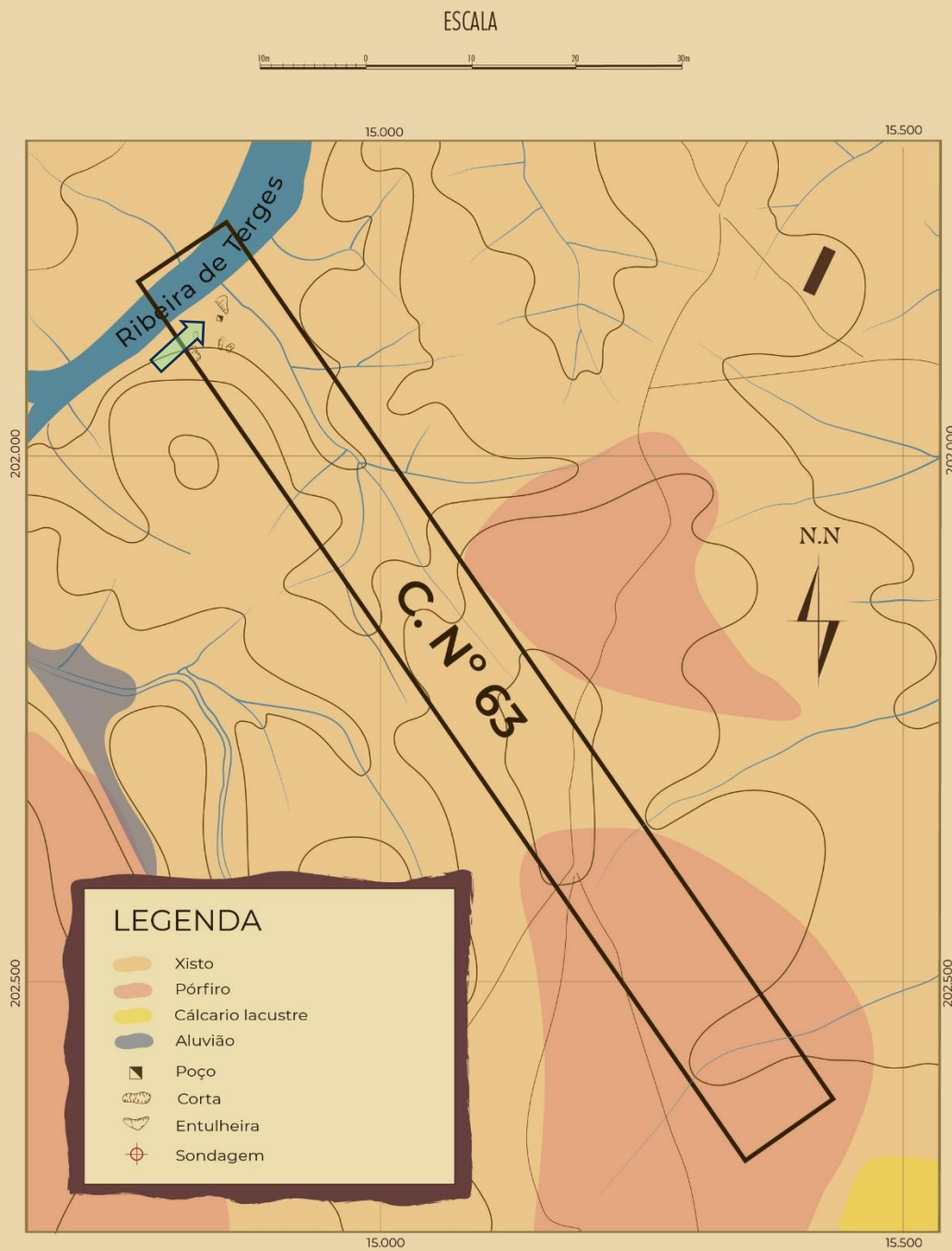


Figura 2.7 - Mapa geológico de pormenor da mina da Herdade da Corte Carrasco, com localização marcada da escombreira onde foram colectadas as amostras para este trabalho (adaptado de Fernando José da Silva, ano desconhecido).

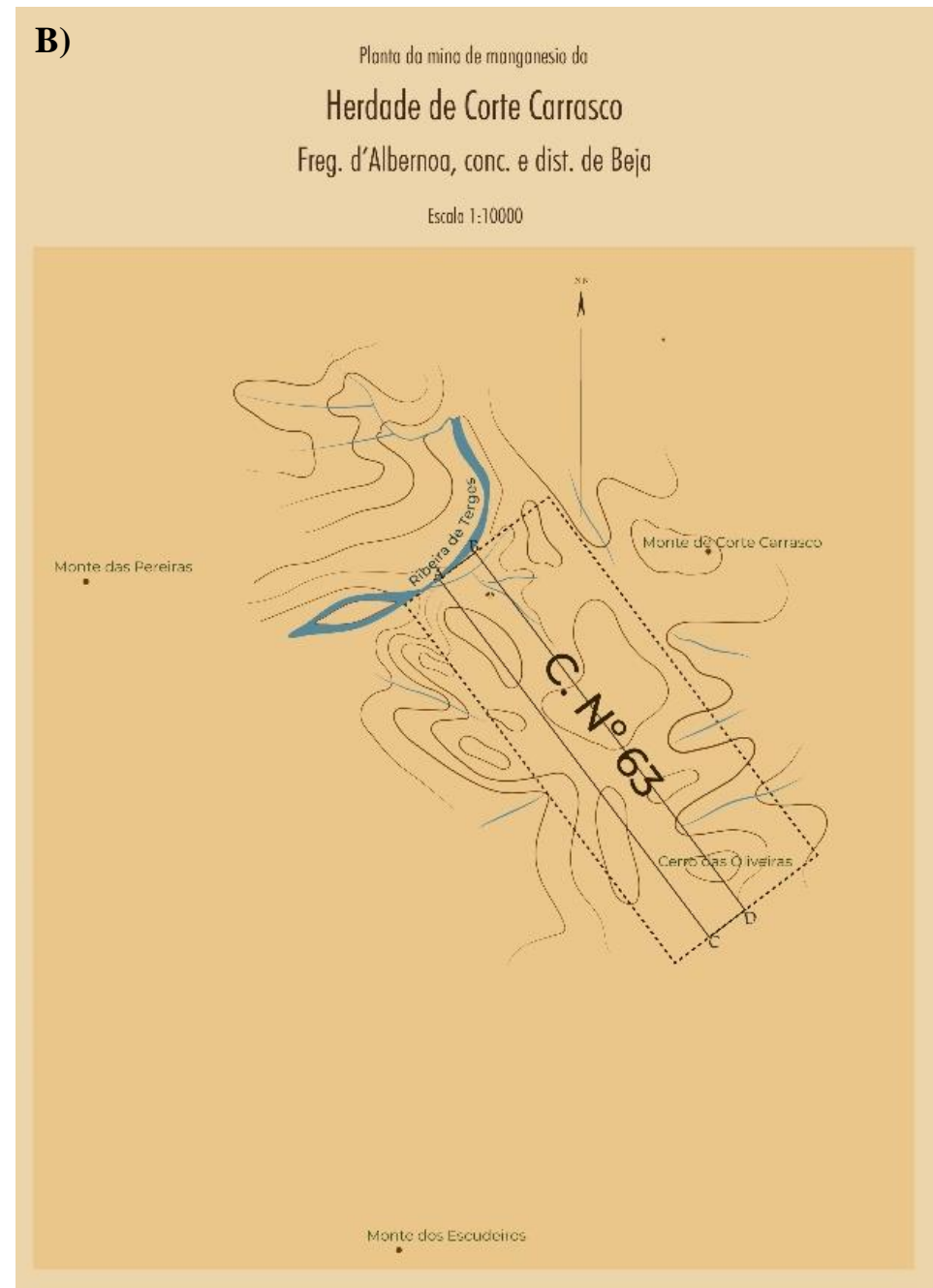
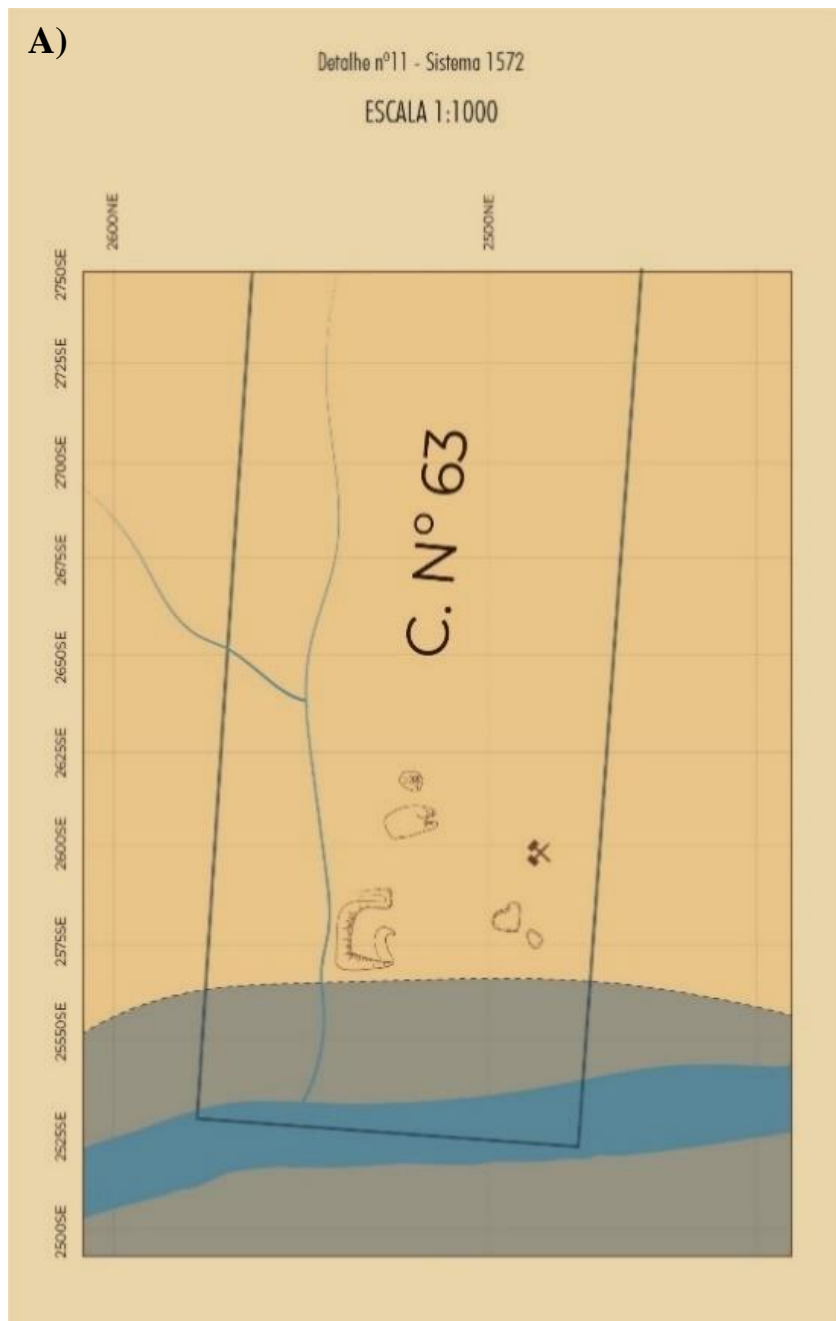


Figura 2.8 – A) Mapa geológico de pormenor da mina da Herdade da Corte Carrasco, com as estruturas mineiras em evidência (*e.g.* poços, entulheiras) (adaptado de Fernando José da Silva, ano desconhecido) – concessão de orientação principal E-W e sistema de coordenadas /unidades cartográficas desconhecido; B) Limitação do polígono de área de concessão mineira número 63, correspondente à Mina da Herdade da Corte Carrasco aquando do seu registo (adaptado de Malheiro, 1867).

Malheiro (1867), quando comparou as várias minas de Mn do CMA, constatou que, apesar de aqui se encontrarem os mesmos minerais – “compactos, duros e negros, um pouco azulados” -, o mesmo modo de jazida, a mesma orientação do terreno (N10°W a N20°E) e a mesma inclinação de 80° para E que se identificam também nas restantes mineralizações, o caso da mina da Herdade da Corte Carrasco é especial pela presença de um grande afloramento de “pórfiros”, actualmente descritos como rochas vulcânicas félsicas com textura porfírica (CVS). O autor registou também duas importantes observações: “a erupção dos pórfiros terá sido responsável pela direcção que aqui têm os xistos, um pouco diferente da direcção regional (mais próxima de NW)”; “os xistos nas proximidades dos afloramentos de pórfiros surgem carregados de cristais de feldspatos, inclusivamente confundindo-se com as próprias rochas vulcânicas”. Na bibliografia específica, destaque também para a realização de trabalhos de prospecção geofísica, pelo método da resistividade eléctrica, numa área de 21 hectares, levados a cabo pelo SFM, sem que se conheçam os seus resultados (autor e ano desconhecidos). Registos mineiros antigos revelam que de 1965 a 1968, já em fase decadente de produção, foram retiradas da mina perto de 7000 toneladas de minério, resultando em mais de 5000 toneladas de concentrado de Mn, comprovando os altos teores (na ordem dos 50%) que ali ainda se exploravam à data. Nesse primeiro ano a exploração alcançou o nível 18, onde se identificou um filão com 23 metros de extensão, e que incluía, nomeadamente, braunite e carbonatos de Mn. Reforçava-se que a mineralização seria em “bolsada”, de possança máxima 8m com 40m de comprimento, com orientação sub-perpendicular ao leito da ribeira, sensivelmente E-W. Reconheciam-se ainda os baixos teores de Fe, Si e P, contrastantes com os quase 50% de Mn. Em 1967, os últimos registos conhecidos revelam a abertura do nível 39, admitindo-se que esta exploração mineira poderá ter chegado a uma profundidade relativamente grande para os conhecimentos mineiros e de engenharia existentes à época. A lavra foi suspensa e a concessão terminada em 1969; sete anos depois encontrava-se ao abandono, estado com que se depara actualmente. Na Figura 2.9: A) planta de um desmonte realizado na mina da Herdade da Corte Carrasco, à escala 1:100; B) uma fotografia do local à data da amostragem realizada para suporte deste relatório.

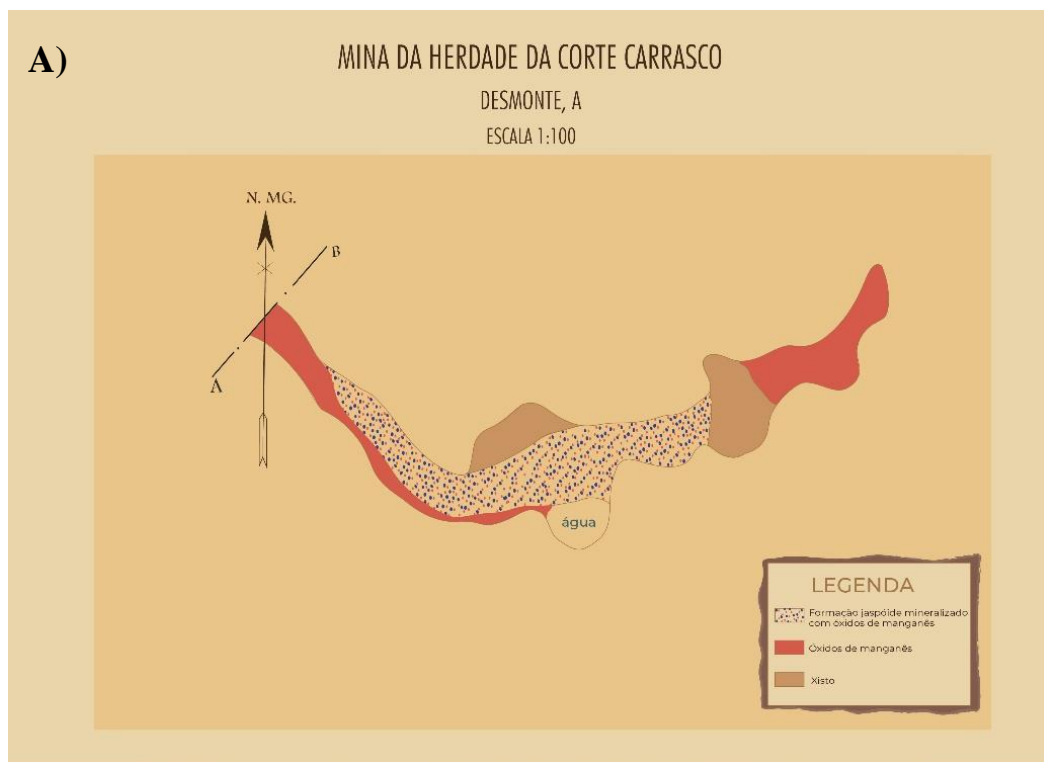


Figura 2.9 - A) Desmorte A, à escala de 1:100, com a indicação das zonas mineralizadas com óxidos de manganês, bem como os domínios de jaspe e de xisto, encaixantes da mineralização manganésifera, de estrutura aproximadamente E-W. A orientação do mesmo, segundo AB, é aproximadamente a direcção do leito da ribeira naquele local (adaptado de Fernando José da Silva, ano desconhecido). B) Estado actual da escombreira da antiga mina da Herdade da Corte Carrasco, na margem da ribeira de Terges, com ângulo de visão para NE.

3. Metodologias

3.1 Campanha de Campo

A escassa bibliografia específica acerca do CMA e da mina da Herdade da Corte Carrasco tornou crucial o reconhecimento de campo. A entrada nas antigas galerias foi impossível, uma vez que se encontram inacessíveis, levando a que a principal fonte de amostras para este relatório fosse a pilha de escombreira que se estende praticamente até à margem da ribeira de Terres (Figura 2.9 b). Identificou-se ainda uma falha (F_1), vertical e de orientação N-S, perto da entrada de uma das galerias abandonadas, aparentemente sem que se lhe reconhecesse algum tipo de cinemática.

3.2 Amostragem

As amostras que serviram como objecto de estudo deste relatório foram, na sua maioria, colectadas na escombreira da mina da Herdade da Corte Carrasco, junto à ribeira de Terres, cuja breve história e enquadramento se encontram nos capítulos anteriores. Tentou-se que a amostragem fosse suficientemente representativa da realidade geológica, mineralógica e estrutural do local. Embora a maioria fossem rochas de tom cinza e negro, características do minério de Mn, foram amostrados xistos (vermelhos e “borra de vinho”), jaspes, silicatos rosados de Mn e minério maciço de Mn. Para efeitos de comparação de resultados, amostraram-se ainda jaspes e minério maciço de manganês, *in situ*, no espelho de F_1 .

3.3 Preparação das Amostras

Sabendo, à partida, da necessidade de utilização de vários métodos analíticos, afigurou-se particularmente importante o processo de selecção e preparação das amostras, separando as amostras ricas em (hidr)óxidos de Mn do seu encaixante, nomeadamente xistos hematíticos, jaspes e outros minerais (carbonatos e silicatos) de Mn. Depois de colhidas e de modo a proceder à sua descrição macroscópica, recorreu-se a uma serra diamantada para expor as superfícies “frescas” das mesmas. Este processo foi acompanhado de um registo fotográfico sistemático.

Feita uma primeira abordagem crítica às características mineralógicas e texturais das 46 amostras de mão, bem como uma caracterização macroscópica sistemática de todas elas (*cf.* Capítulo 4, adiante) seleccionaram-se 29 pontos das referidas superfícies, recorrendo a critérios mineralógicos e estruturais - possível presença de espessartina, rodocrosite e/ou outros minerais acessórios de Mn, veios de possança variada a cortarem a matriz de jaspe, entre outros. Uma vez identificados esses pontos-chave, utilizou-se uma serra diamantada de precisão para a obtenção de taliscas, para posterior colagem em placas de vidro despolido, com espessura ideal de 0,5 mm – que deu origem à lâmina polida. Seguiu-se, por fim, o desgaste e polimento das mesmas, fase em que a lâmina deve alcançar os 30 μ m de espessura. Em paralelo foram ainda produzidas 2 superfícies polidas de amostras cujo conteúdo mineralógico se observou ser predominantemente opaco. A natureza das amostras (frequentes domínios porosos ou de intensa venulação) e as contrastantes durezas dos materiais (*e.g.* jaspe em contacto com frágeis óxidos de Mn) complicou, invariavelmente, a preparação destes elementos, nomeadamente no processo de colagem e, principalmente, no de polimento. Todo este procedimento foi realizado no Laboratório de Lâminas Delgadas e Polidas (LABLAPOL) do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (GeoFCUL).

3.4 Análise Petrográfica

Nesta etapa realizaram-se a descrição e caracterização petrográfica detalhada de todas as lâminas e superfícies polidas obtidas no procedimento anterior. A identificação de minerais e texturas ao microscópio, em luz transmitida e reflectida, permitiu orientar os passos subsequentes deste relatório – especialmente o da química mineral.

3.5 Difracção de Raios-X

Adicionalmente, e indo de encontro às características dos minerais e do seu arranjo textural, foram preparadas 9 amostras para estudos de difracção de raios-X (DRX). A preparação foi feita de forma manual, com recurso a almofariz e pilão de ágata.

Este trabalho assumiu extrema importância no desenvolvimento deste relatório. Enumeram-se, abaixo, as principais razões que suportaram a utilização de um método analítico com ênfase na estrutura dos cristais:

1. O escasso desenvolvimento e a singularidade dos minerais que compõem as amostras estudadas prejudicaria a sua identificação por via petrográfica;
2. O carácter poroso das amostras, logo facilmente desagregáveis, levaria à perda de alguns minerais no processo de fabrico das lâminas polidas;
3. Mesmo que alguns deles não fossem perdidos no processo, o polimento deficiente inviabilizaria a observação óptica de minerais opacos e a análise por microsonda electrónica de todos eles;
4. Algumas fases minerais expectavelmente hidratadas levantariam incertezas na valência do Mn e, por consequência, na sua identificação com recurso à microsonda electrónica;
5. A tentativa de distinção entre polimorfos eventualmente integrantes da paragénese mineral (*e.g.* rodonite e piroxmagite).

Para tal foi utilizado um difractómetro Philips PW 1710, munido de uma ampola de Cu, e cujas características e condições analíticas se encontram resumidas na tabela abaixo (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Parâmetros utilizados durante as análises por DRX, com recurso ao difractómetro Philips PW 1710.

Condições Analíticas - Philips PW 1710

Condições Analíticas - Philips PW 1710	
Tipo de Scan	Contínuo
Voltagem	30 kV
Corrente	15 mA
Step	0.02°
Tempo de Leitura/Step	3 s
Posição Inicial	5°
Posição Final	95°

A DRX assenta no princípio enunciado na Lei de Bragg (Equação 3.1), que relaciona o comprimento de onda da radiação incidente (λ) com o ângulo entre a direcção dos raios incidentes e os difractados (θ) e a distância (d) entre planos na estrutura cristalina. Na expressão, n representa um número natural. Assim, conhecidos λ (1.54056 Å, comprimento de onda da radiação de Cu incidente - $\text{CuK}\alpha$) e 2θ (entre 5 e 95°), é possível reconhecer essa distância interplanar e, conseqüentemente, identificar o(s) mineral(ais) em estudo (Bragg, 1914).

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

(Equação 3.1)

À data da sua utilização, o equipamento utilizado sofria de uma deficiência no goniómetro - instrumento que mede o ângulo 2θ no interior do difractómetro -, pelo que foi necessário aplicar-lhe uma correcção analítica. Para a sua calibração recorreu-se a uma amostra (SH70_11) gentilmente cedida por Ana Jesus, que permitiu inferir um desvio positivo na leitura de 2θ até, sensivelmente, aos 30° , conforme ilustrado na Figura 3.1. Para todos os resultados obtidos nas amostras deste trabalho corrigiram-se as leituras realizadas até àquele ângulo.

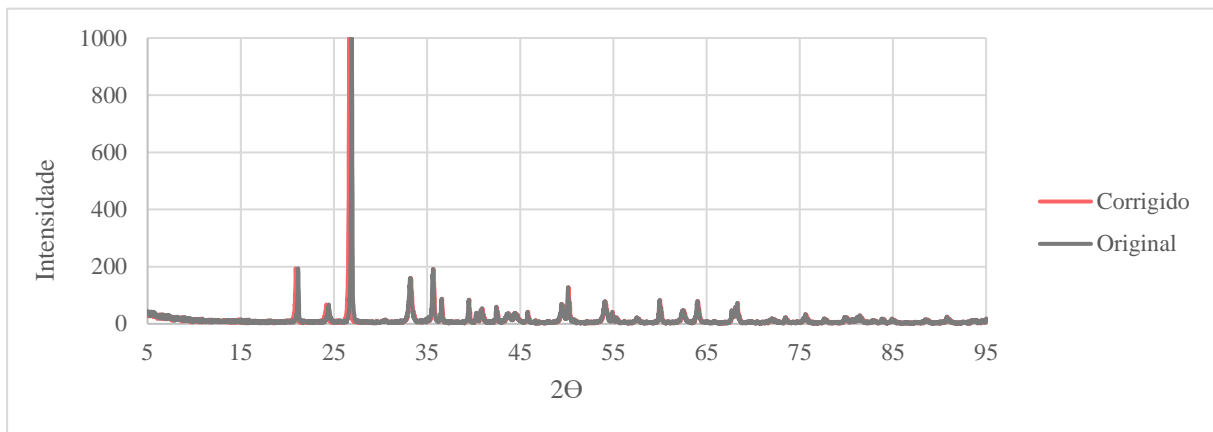


Figura 3.1 - Representação gráfica da correcção analítica aplicada, utilizando uma amostra de hematite e dados do difractograma original cedidos por Ana Jesus.

Os difractogramas resultantes foram trabalhados no programa Qual-X (Altomare, A. *et al.*, 2015), tendo sido utilizada como base de dados de referência a POW_COD (Grazulis *et al.*, 2009, 2012). Este *software* compara os “picos” obtidos nos difractogramas com os “picos” experimentais conhecidos para cada um dos minerais considerados (incluídos na base de dados mencionada). Tentou-se atribuir a cada um dos picos, principalmente aos mais intensos, uma equivalência mineral plausível, tendo em conta o contexto geológico e geoquímico em que as amostras se encontram. Estes difractogramas foram interpretados subsequentemente e encontram-se, na íntegra, no anexo 11.1.

3.6 Química Mineral

De modo a melhor caracterizar a mineralogia das amostras em estudo, complementaram-se as anteriores etapas com um estudo de química mineral. Com particular incidência – mas não exclusivamente – nos silicatos e óxidos de Mn, este estudo permitiu complementar os trabalhos de microscopia (de luz transmitida e reflectida), confirmando/desmentindo as identificações expeditas e ainda reconhecendo a eventual presença de minerais de menor expressão, em alguns casos avaliando a sua variabilidade composicional.

Para tal foram seleccionadas 9 lâminas e 1 superfície polida, representativas dos vários domínios amostrados. Cobertas com uma fina camada de carbono (20 nm), estas foram objecto de análise com recurso à microsonda electrónica JEOL JXA 8200, modelo que inclui um espectrómetro de dispersão de energia (EDS), quatro espectrómetros de dispersão de comprimento de onda (WDS), um detector de electrões secundários, um detector de electrões retrofundidos e seis cristais analisadores (2LIF, LIFH, 2PET, PETH, TAP, LDE2). As condições analíticas gerais vigentes durante o procedimento incluem

um diâmetro do feixe de $5\mu\text{m}$, uma corrente de emissão de $2,5 \times 10^{-8}$ A, um potencial de aceleração de 15 kV e tempo de contagem de 20s. Em determinadas análises, nomeadamente nos domínios com óxidos de manganês, procedeu-se a ligeira desfocagem do feixe e à diminuição parcial da corrente de emissão, adaptações realizadas para melhor analisar minerais frágeis como os citados.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Microsonda Eletrónica do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (GeoFCUL). Os limites de detecção e os padrões analíticos vigentes durante estas análises para as várias fases minerais analisadas estão reunidos no anexo 11.2.1.

4. Caracterização Mineralógica e Petrográfica

No total foram colhidas 46 amostras no terreno, divididas - por afinidade geológica/mineralógica - em 4 grupos distintos: 1) Xistos e jaspes mineralizados (XJM), 2) Minério maciço (MMM) de Mn, 3) Silicatos rosados de Mn (SRM) e 4) Minério N-S (MNS).

4.1 Xistos e jaspes mineralizados (XJM)

Este grupo está representado nas amostras ALBE 1 a 10. São, como o acrónimo indica, xistos hematíticos e/ou “borra de vinho” e jaspes impregnados de óxidos de Mn, frequentemente cortados por veios de quartzo, não raramente mineralizados, de possança decimétrica a milimétrica. A brechificação é bastante comum neste grupo de amostras, chegando a ser bastante intensa e, não raras vezes, associada à venulação – de tal ordem que grande parte destes XJM se poderiam considerar brechas. É de realçar a aparente orientação que algumas amostras de jaspe apresentam, dando força à tese de que o xisto vermelho (original) possa realmente ser precursor dos domínios siliciosos (Figura 4.1 – B e C). É na direcção dessa orientação principal (S_1) que se encontram óxidos de Mn, disseminados, denunciando processos de precipitação sin-deformação. Apesar de incipiente, começa a verificar-se já nestas amostras a presença de albite, neste contexto associada ao quartzo em veios aparentemente tardios. Em algumas amostras podem identificar-se aparentes ‘*boxworks*’ e ligeira alteração carbonatada, igualmente tardia. É na amostra 7b (Figura 4.1 - B) que salta à vista a presença de uma fase mineral, aparentemente acicular a prismática, no bordo de um veio de Qz tardio que irrompe pelos óxidos de Mn, que neste ponto concreto formam já uma massa; quimicamente parece fazer parte do grupo da ardennite, na sua vertente rica em As (Figura 4.2 – E e F) - estas “agulhas” avermelhadas surgem também na amostra 1b. Quanto aos óxidos de Mn, é inequívoco o domínio de pirolusite, embora sejam reconhecidas ao microscópio óptico outras 3 (?) fases (hidr)óxidas acessórias, com tons esverdeados a amarelados. Para além de poliminerálicos e polifásicos, os veios mineralizados apresentam também brechificação à escala microscópica, frequentemente acompanhados por uma geração tardia de quartzo que localmente se desenvolve “em pente”. Na amostra 8a (Figura 4.2 – G e H) pode observar-se, em pormenor, o fenómeno de albitização, que se sobrepõe claramente a uma massa de braunite e (hidr)óxidos de Mn onde, por sua vez, melhor se consegue distinguir os cristais de pirolusite (‘agulhas’ amarelas). Pode também identificar-se nos XJM cristais de barite, muito raros, de reduzidas dimensões, dispersos ou também em veios.

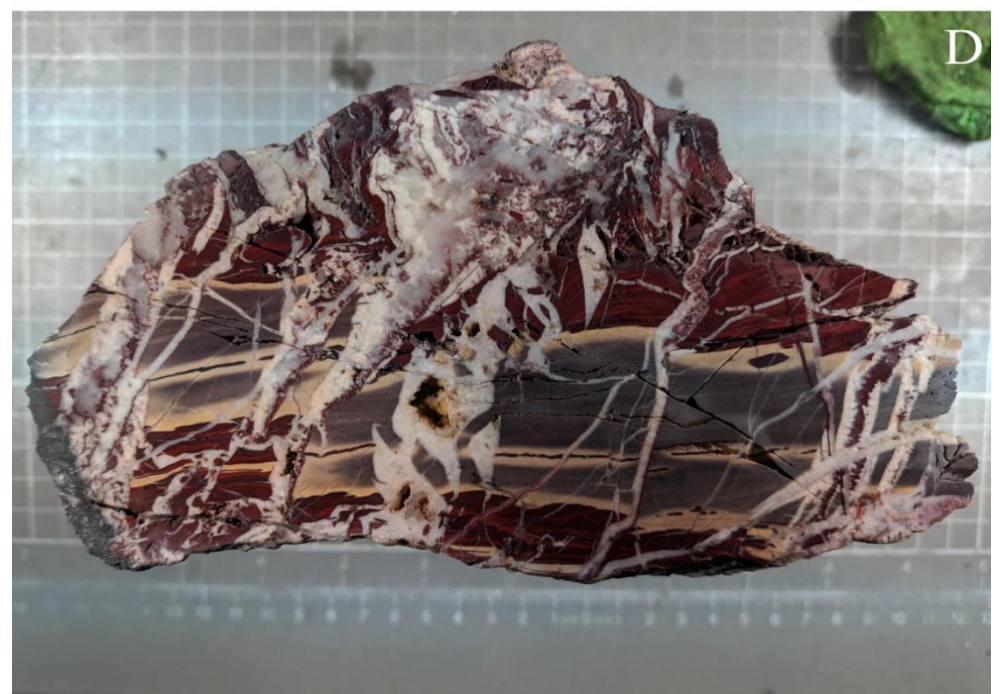
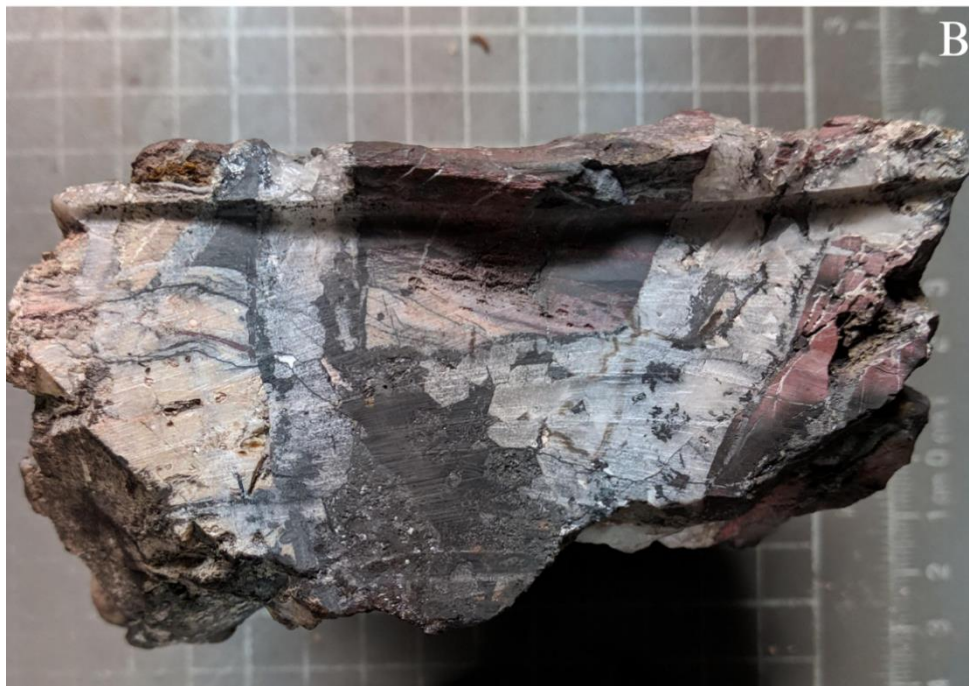
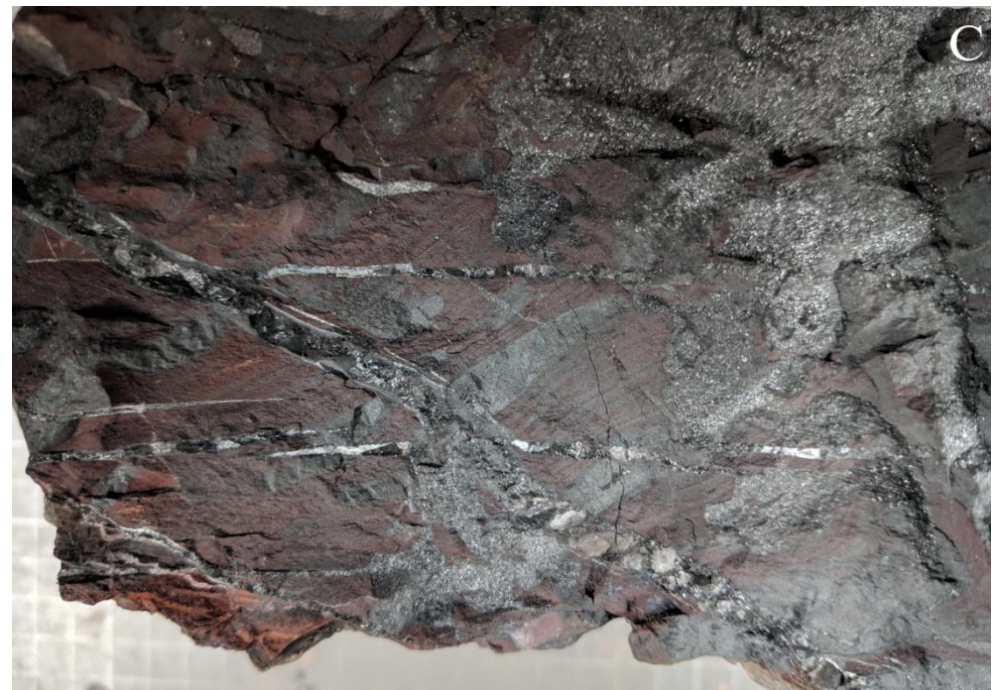
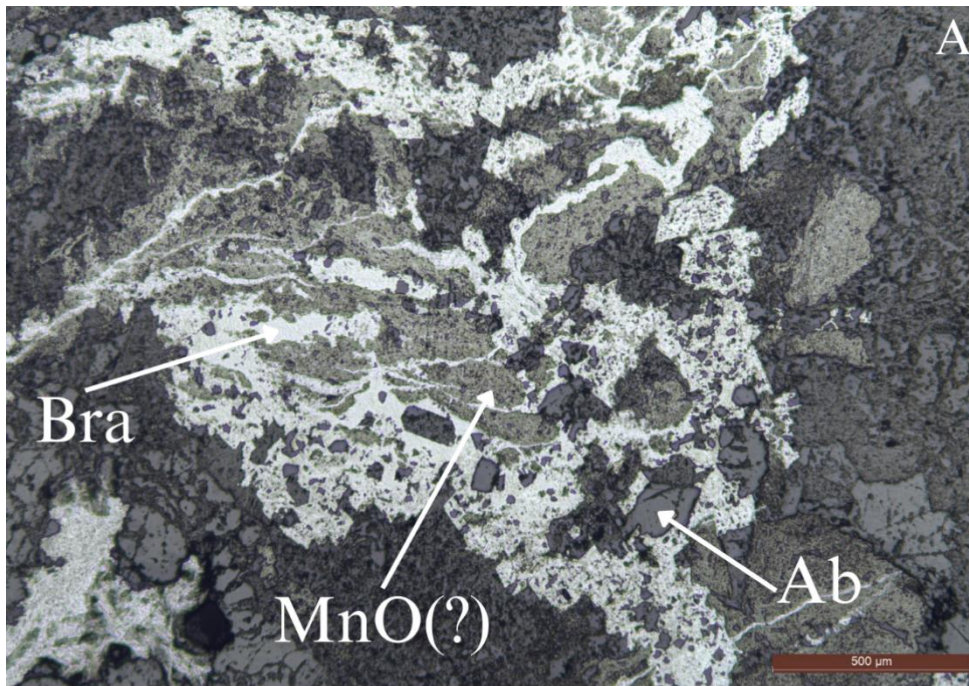


Figura 4.1 – A) Textura particular dos minerais de Mn, nomeadamente a braunite e um MnOH a cortarem um jaspe na lâmina 1b [nicóis paralelos]; B) Amostra de mão ALBE 3b, com evidente albitização, a presença de (hidr)óxidos de Mn e várias gerações de veios de Qz; C) Amostra de mão 5a, possivelmente a melhor amostra para entender o processo de disseminação e venulação dos (hidr)óxidos de Mn; D) Amostra de mão 9b, com sinais de intensos reajustes tectónicos (fendas em échelon?) e várias famílias de veios de quartzo.

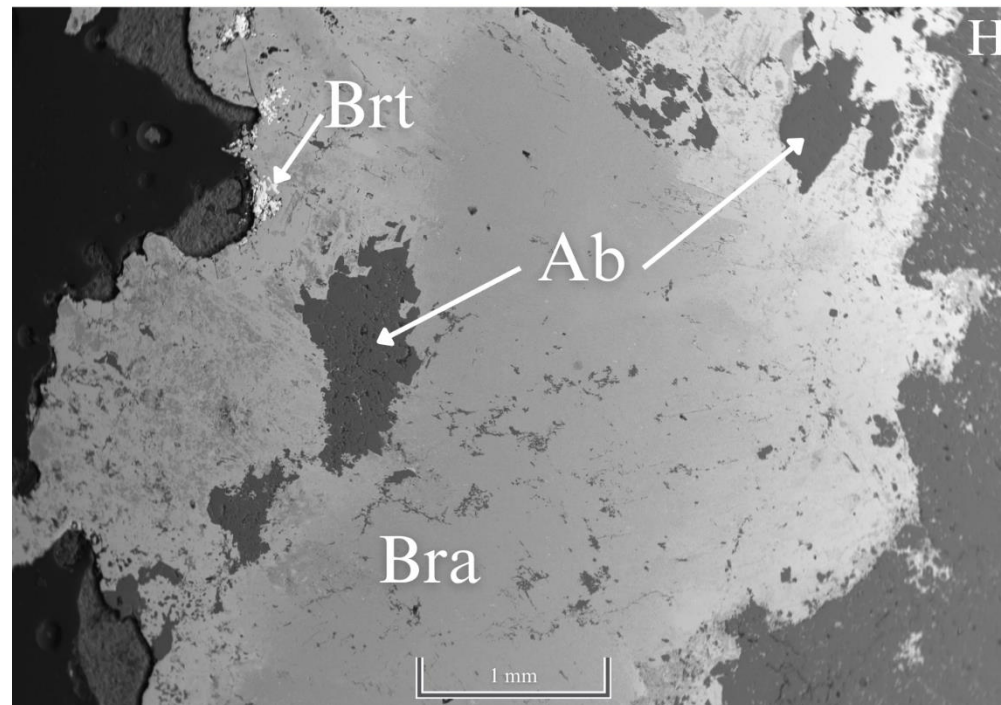
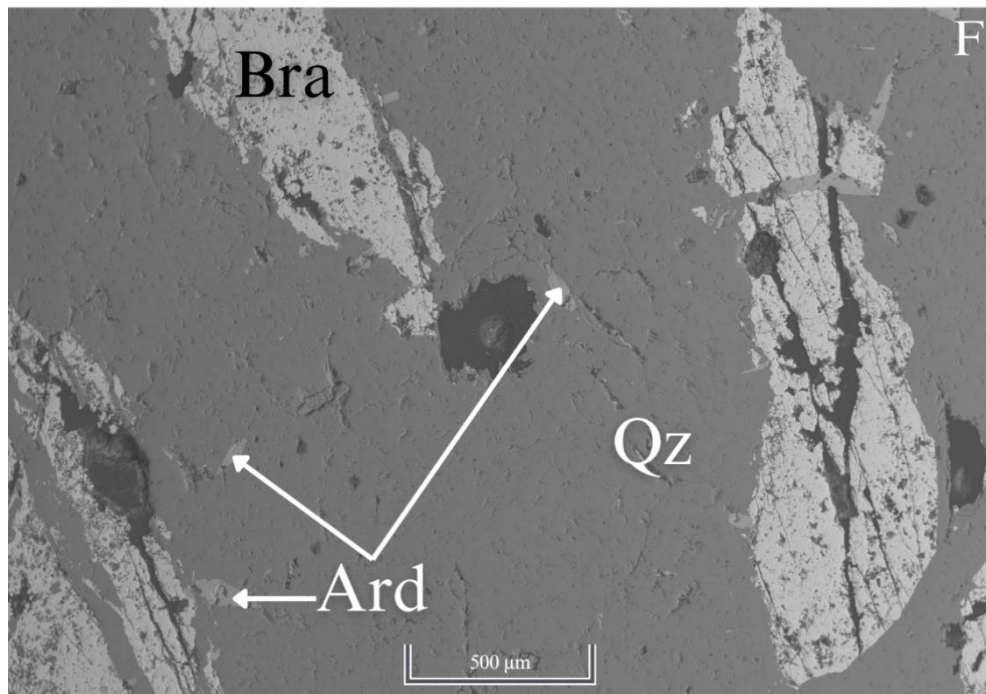
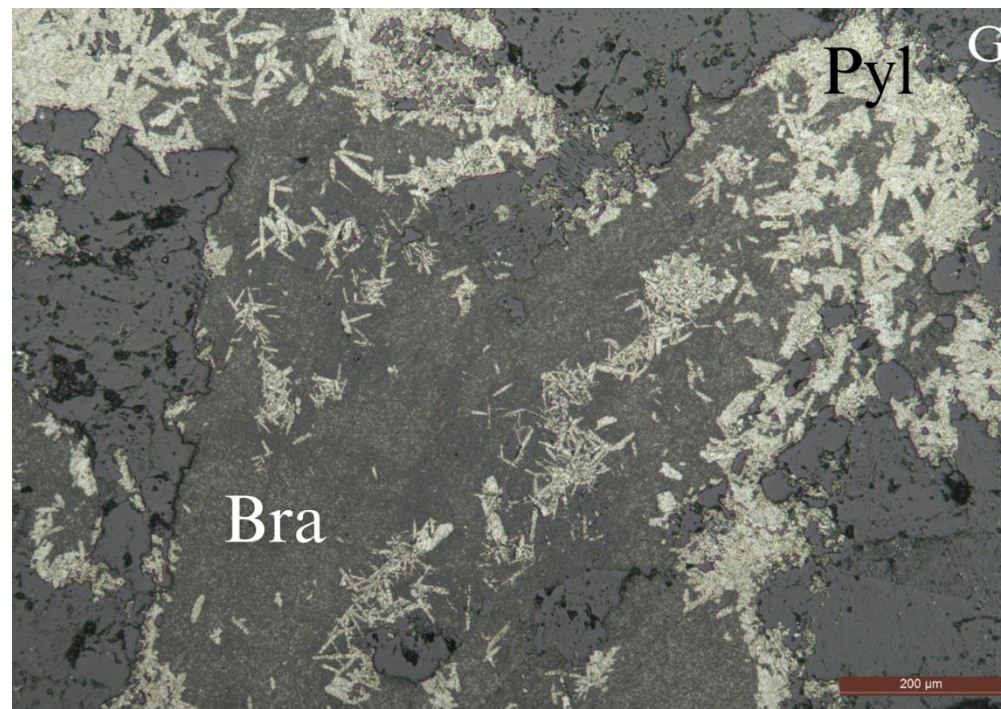
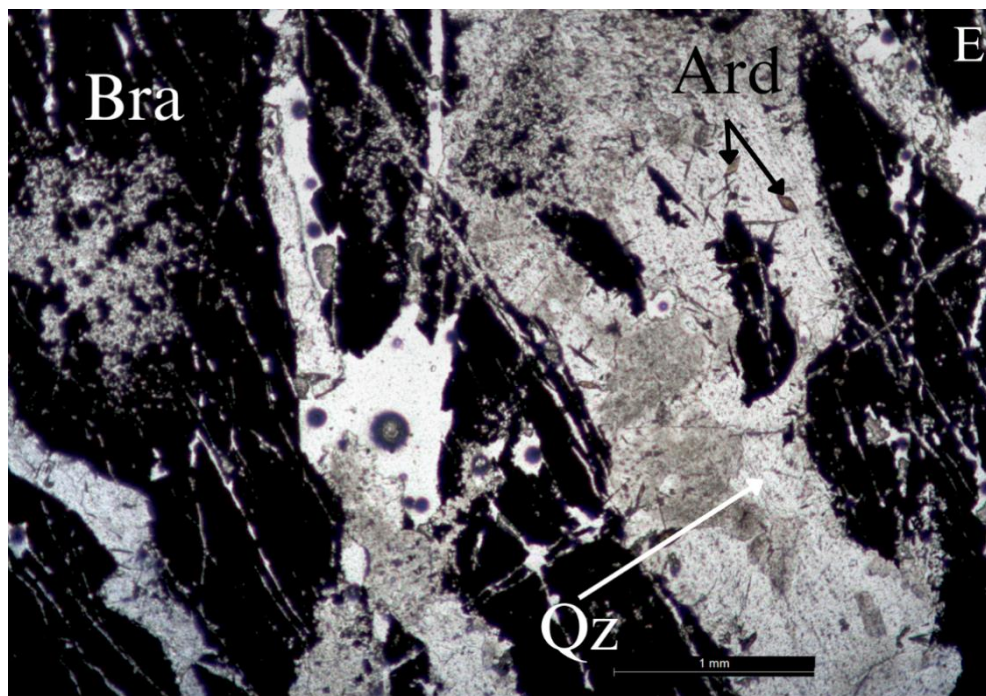


Figura 4.2 – E) e F) Grãos de ardenite associados a um veio de quartzo, tardio, que irrompe por uma massa de braunite muito fina (Amostra ALBE 7b) [E] - nicóis paralelos; G) Braunite e pirolusite em aparente equilíbrio químico, sujeitas a uma intensa albitização que se lhes sobrepõe (Amostra ALBE 8a) [nicóis paralelos]; H) A presença de barite neste grupo de amostras marca-se por cristais subédricos disseminados na massa de braunite, neste contexto particularmente afectada por albitização (Amostra ALBE 8^a)

4.2 Minério maciço de Mn (MMM)

Grupo que compreende as amostras ALBE 11 a 13. Consideraram-se como minério maciço, embora algumas amostras deste conjunto comportem domínios de jaspe e/ou certos pontos onde os óxidos de Mn formam cristais ligeiramente mais desenvolvidos. Apresentam, em geral, um aspecto visicular e pouco compacto. Com braunite dominante, e pirolusite também identificada, este cortejo mineralógico de silicatos e (hidr)óxidos de Mn aparenta ser relativamente simples, mas os pormenores texturais são deveras complexos. Também neste grupo de amostras se observa uma intensa albitização, nomeadamente na amostra 13a, onde se reconhece a alteração dos domínios de (hidr)óxidos de Mn por cristais bem desenvolvidos de albite, por sua vez com ligeira deformação visível nas suas maclas (Figura 4.4 - F). Nestas massas mineralizadas reconhecem-se, pelo menos, três diferentes fases manganésíferas: a fase primária (braunite?) parece ser um mineral cinza-claro esverdeado, que é acompanhada por alguns silicatos; e duas fases secundárias, aparentemente produto da alteração da fase primária, uma de tons amarelados e recorrentemente acicular (pirolusite) e uma outra, verde-lima, que surge a preencher fraturas nas massas de braunite, com particular destaque na lâmina 11a (Figura 4.3 - C) e 13a (Figura 4.4 - E e G), respectivamente. Não foi possível relacionar temporalmente as duas fases secundárias, uma vez que, aparentemente, não surgem em contacto directo. É de realçar a inexistência de texturas botrioidais e ainda a presença de espessartinas disseminadas na massa de braunite, próximas da frente de albitização na amostra 13a (Figura 4.4 - H).

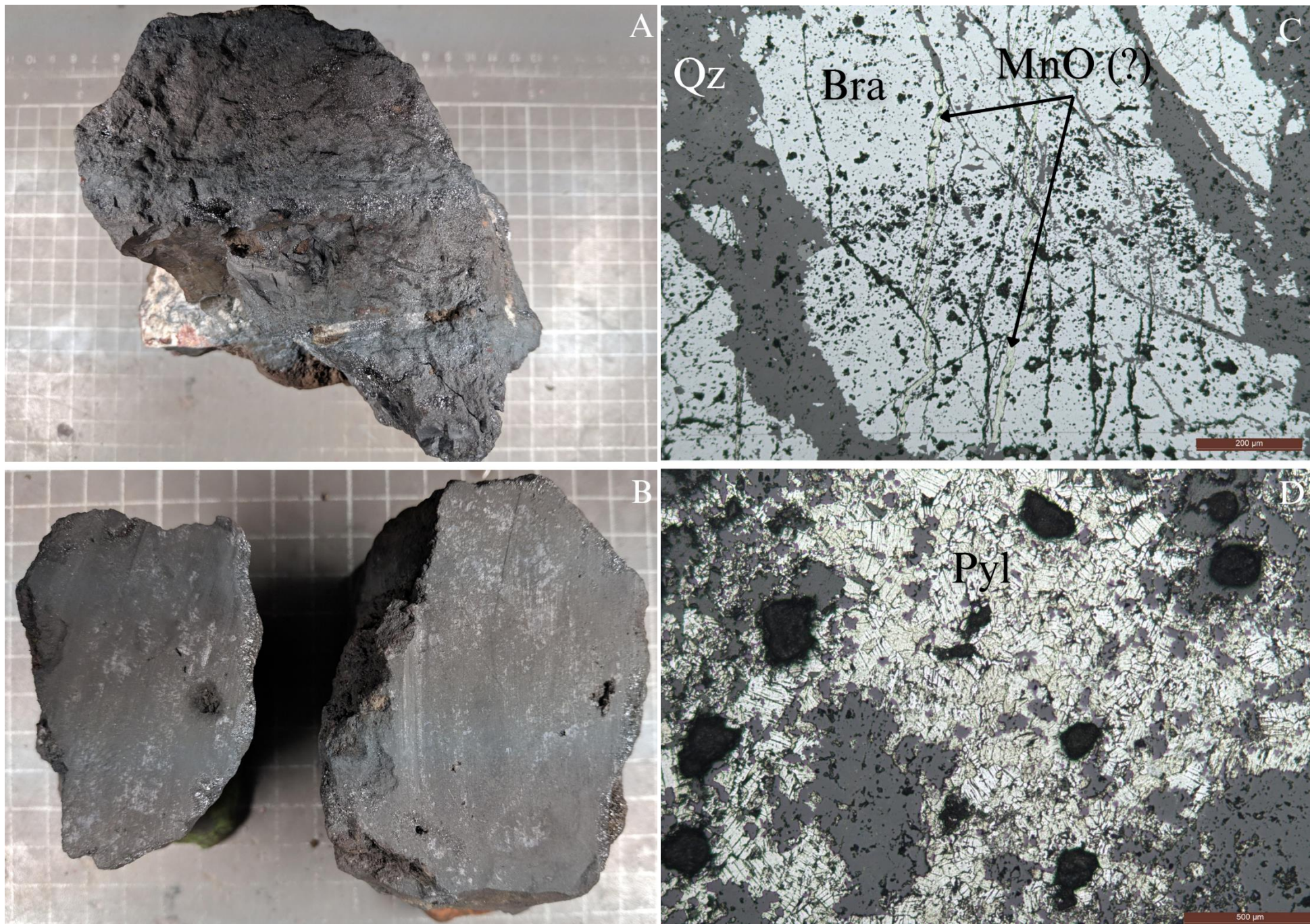


Figura 4.3 – A) Amostra de Mão ALBE 11a; B) Amostra de Mão ALBE 11b, com textura e aspecto típico de MMM; C) Precipitação de um (hidr)óxido de Mn nas fracturas das massas brauníticas, processo anterior à instalação dos veios de quartzo – Amostra ALBE 11^a [nicóis paralelos]; D) Na amostra ALBE 12b identificam-se cristais euédricos de pirolusite, com os tons amarelados habituais [nicóis paralelos].

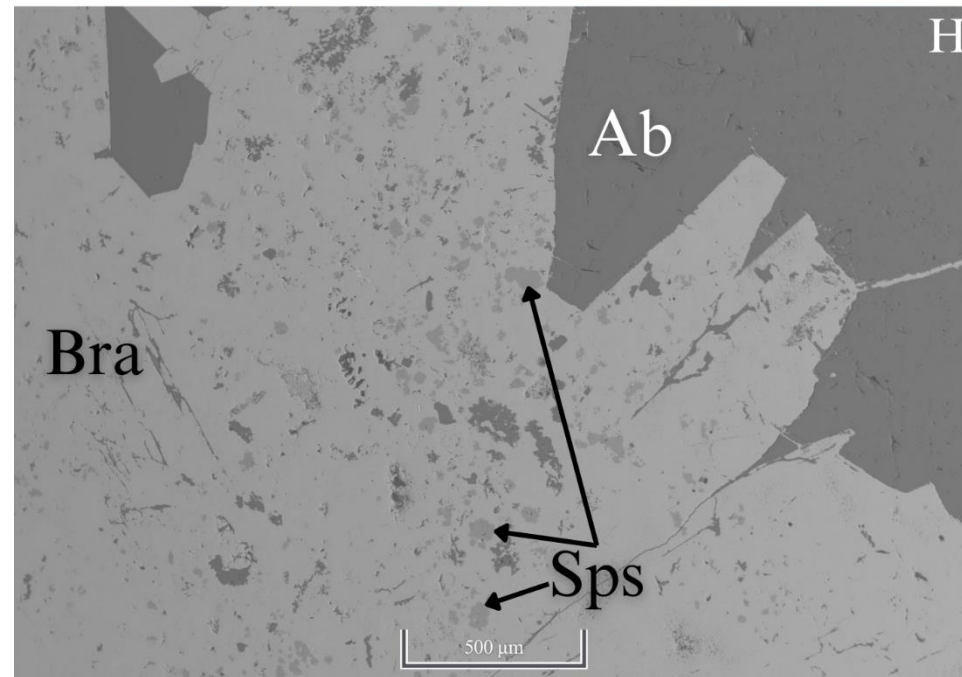
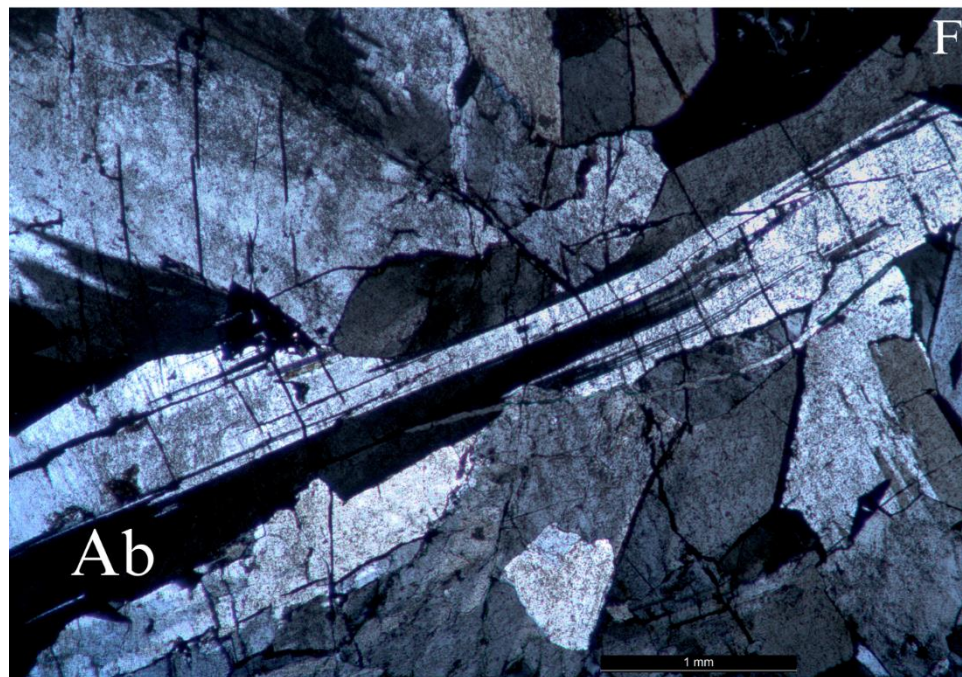
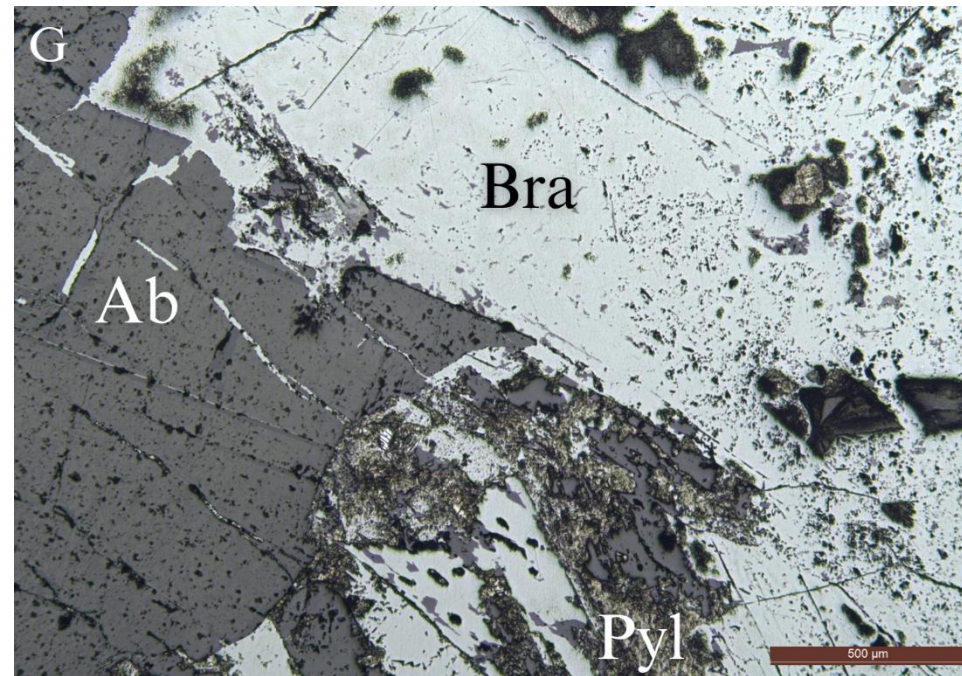
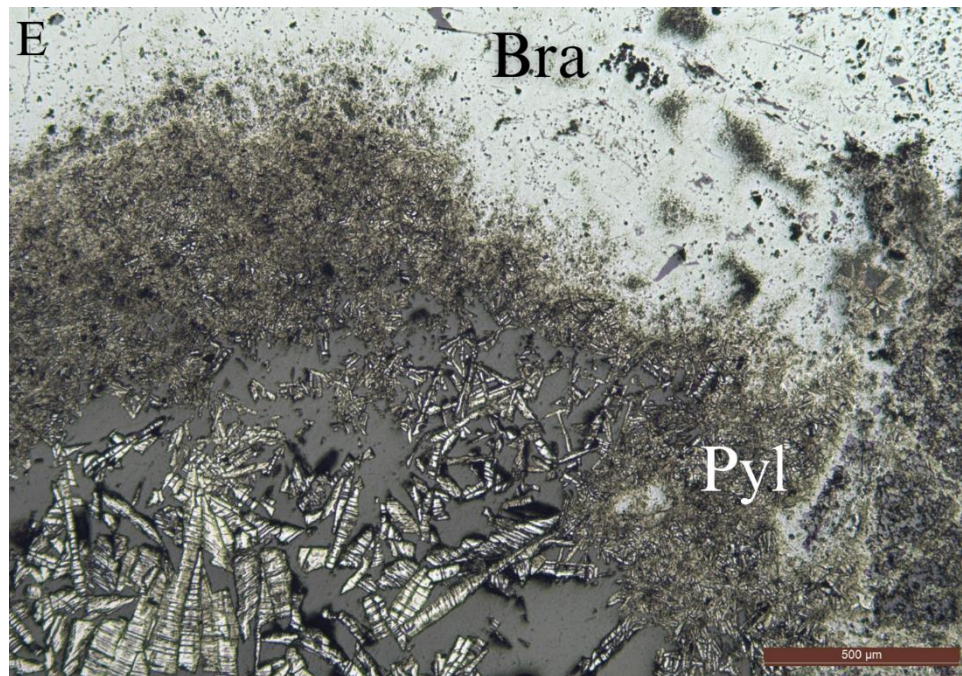


Figura 4.4 – Todas as fotografias são da lâmina 13a. E) A alteração da massa de braunite para pirolusite, por vezes com crescimento em espaço aberto, está bem documentada nas amostras de MMM [nicóis paralelos]; F) Os cristais de albite, por norma bem desenvolvidos, apresentam sinais de deformação, visível nas suas maclas [nicóis cruzados]; G) e H) A albitização intensa das massas de braunite, com espessartinas disseminadas, localmente já transformada em pirolusite [G] – nicóis paralelos].

4.3 Silicatos rosados de Mn (SRM)

Os tons rosados dos silicatos de Mn estão bem patentes nas amostras ALBE 14 a 18. Certos domínios surgem alterados, perdendo tons rosa e assumindo um tom bege, resultado da intensa albitização que os minerais primários sofreram em alguns destes exemplares. A rodonite apresenta-se como o mineral dominante, em várias dimensões e contextos: prova disso é um veio rodonítico a irromper por um domínio rodonítico anterior, com cristais menos desenvolvidos e carbonatos associados (Figura 4.5 - A). De assinalar a componente carbonatada, embora em clara minoria faz-se representar nestas amostras também de forma heterogénea; surge sob a forma de cristais mais ou menos desenvolvidos e também com veios tardios a cortar gerações anteriores de carbonatos (Figura 4.6 - G). Nos veios rodocrosíticos tardios, de carácter polifásico, identificado nas amostras 17a e 18b, identificaram-se ainda cristais de uma fase mineral cloretada de Mn e Si (possivelmente pirosmalite-(Mn) ou mcgillite?; Figura 4.6 – H). Nestas rochas não se observam (hidr)óxidos de Mn, porém é bastante comum a impregnação de óxidos de ferro nos domínios carbonatados e rodoníticos primários. Tal como no grupo de amostras anterior (MMM), a albite volta a estar presente, invadindo a rodonite primária e até com aparentes evidências de “digestão” (Figura 4.5 - B). É também neste grupo de amostras que se volta a descortinar cristais de barite, neste contexto mais comuns e de maiores dimensões do que os identificados nos XJM (Figura 4.5 - C).

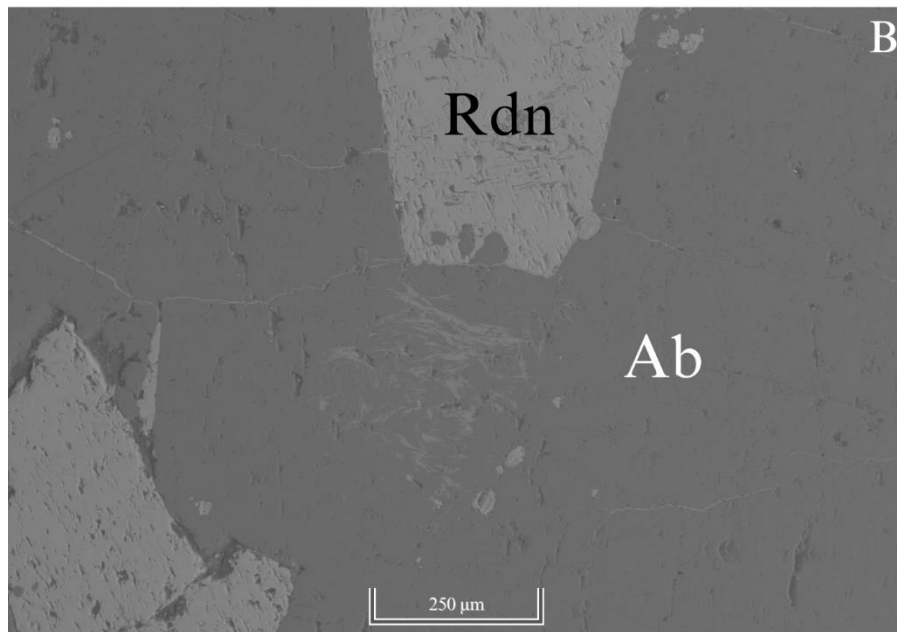
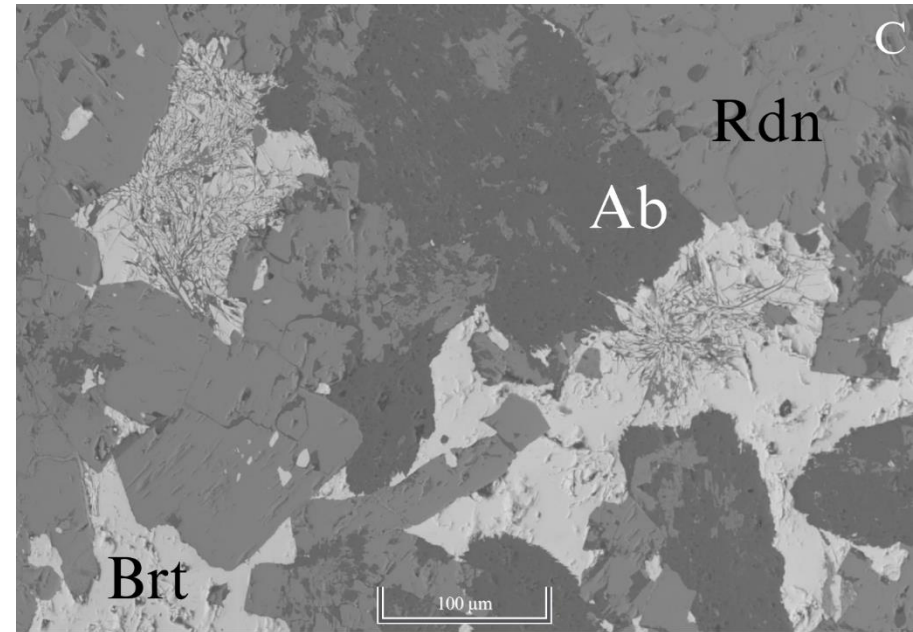


Figura 4.5 – A) Veio de rodonite a cortar a matriz rodonítica-rodocrosítica na lâmina 18a [nicóis paralelos]; B) A albitização intensa afecta também este grupo de amostras - aspectos texturais na lâmina 17a dá a entender que a albite digere os cristais de rodonite; C) Cristais subédricos a euédricos de barite, mais desenvolvidos do que nas amostras de XJM, acompanham o cortejo mineralógico nas amostras de SRM; D) Amostra de mão 17a, com os tons típicos da rodonite e rodocrosite.

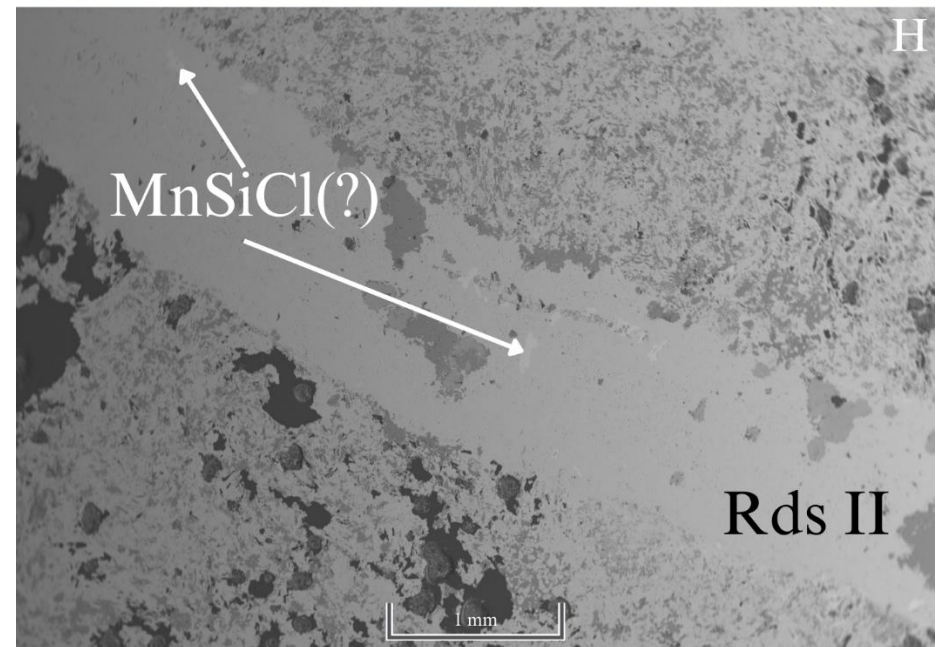
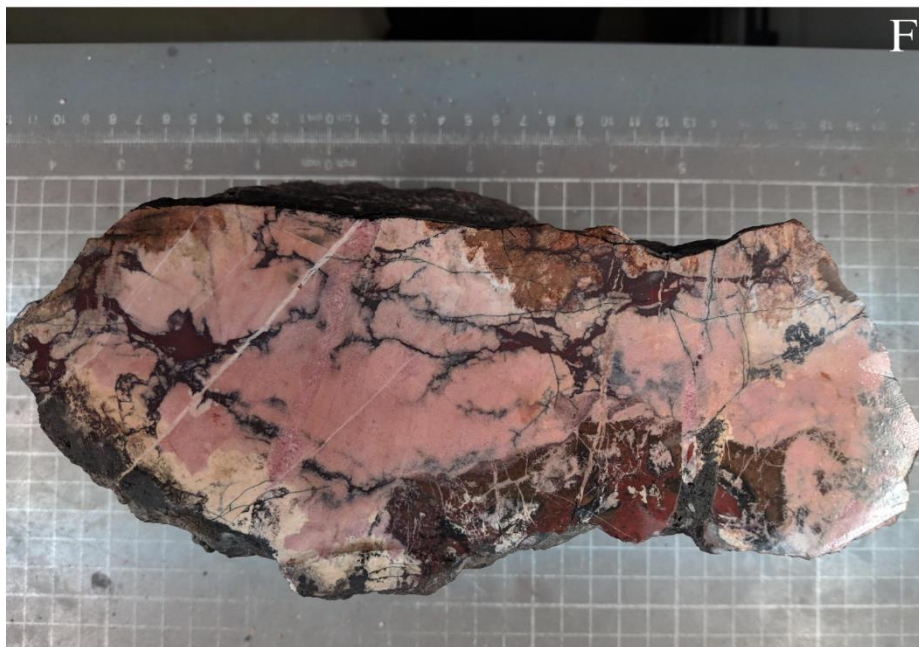
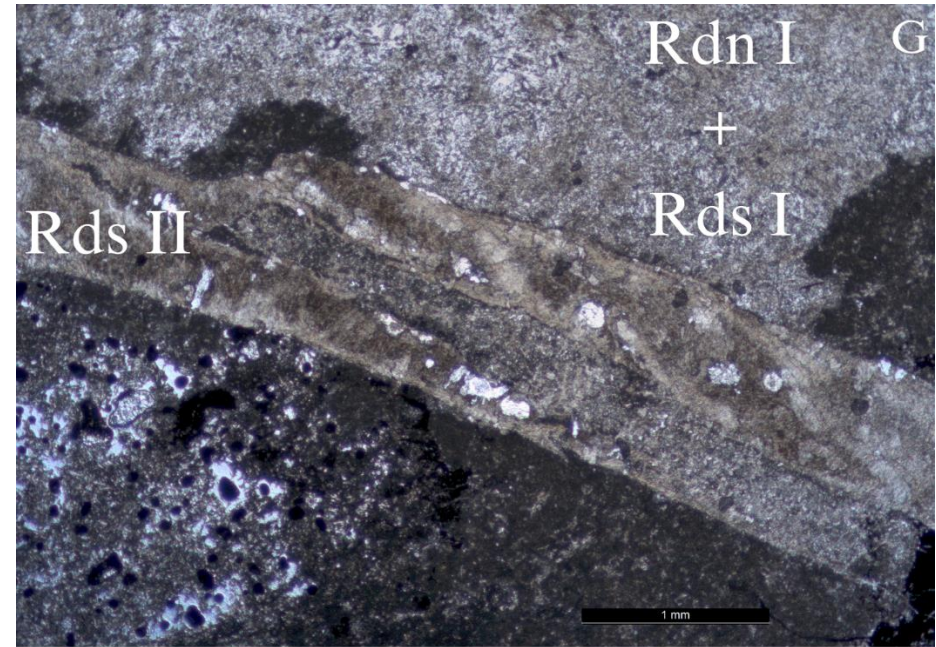
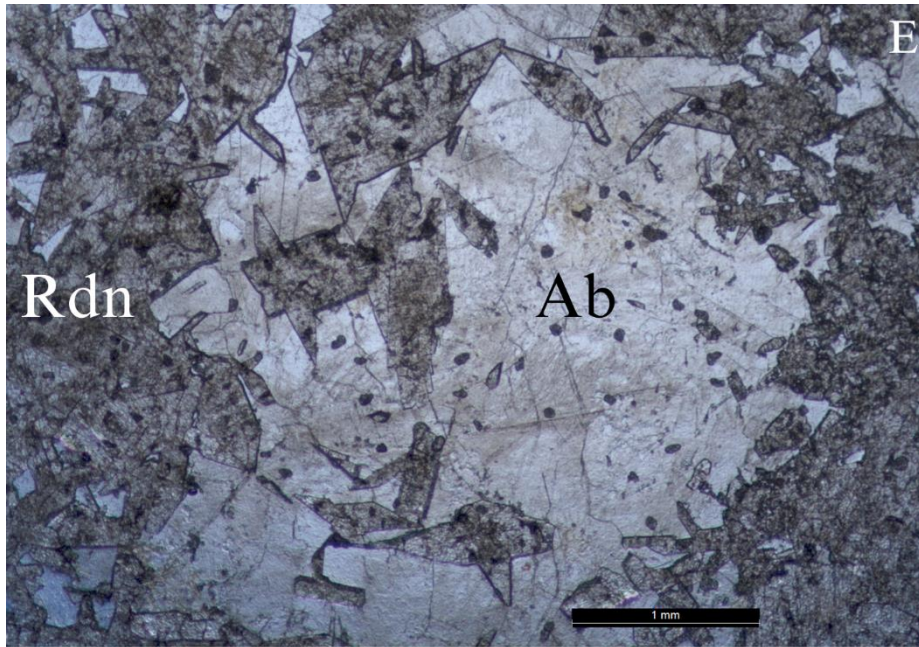


Figura 4.6 – E) Interação rodonite-albite na amostra 17ª [nicóis paralelos]; F) Amostra de mão 18b; G) Veio de rodocrosite tardio, aparentemente polifásico, irrompe pela matriz rodonítica e rodocrósica – lâmina 18b [nicóis paralelos]. H) Um silicato cloretado de Mn surge associado a este veio de rodonite, possivelmente tratando-se de pirosmalite-(Mn)(?) ou mcgillite(?), ainda na amostra 18b.

4.4 Minério N-S

Sendo o único conjunto de amostras que não foi colectado na escombreira, têm nomenclatura própria – ALB MNS1 a ALB MNS3. Constituídas principalmente por óxidos de Mn, com presença tímida de alguns domínios de jaspes, estas amostras são dominadas por pirolusite. Provavelmente relacionadas com fenómenos de enriquecimento, por regra evidenciado nestes domínios de fracturação, é nas respectivas superfícies polidas que se podem observar algumas das texturas mais exóticas que os óxidos de Mn assumem neste tipo de mineralização (Figura 4.7 – A, B, C e D). Comparando esta tipologia de amostras com MMM, fica claro a preponderância de pirolusite em relação às outras fases silicatadas e (hidr)óxidas de Mn, embora em raros domínios se reconheça a presença de braunite, sendo a essas escassas massas de braunite que aparentemente se associa o processo de albitização, ainda que difusa.

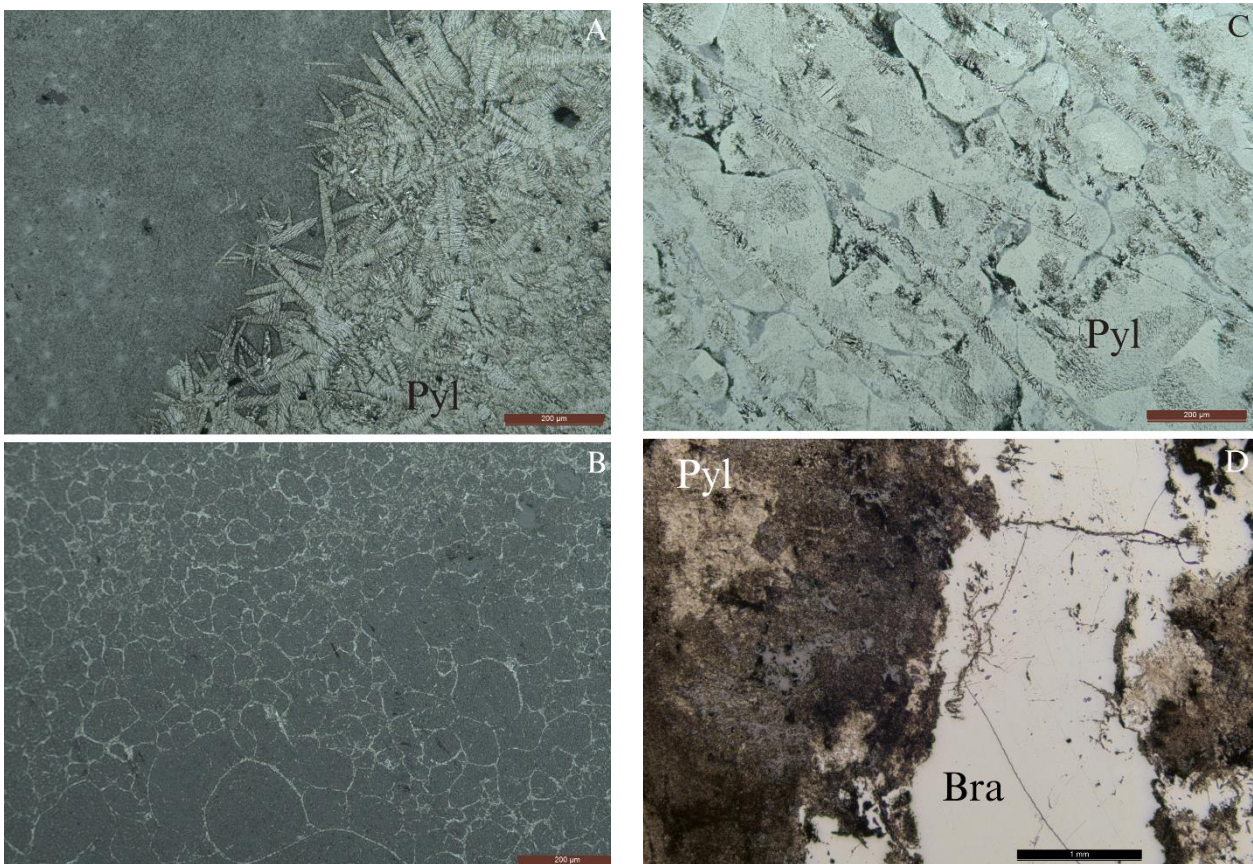


Figura 4.7 – A) ‘Agulhas’ de pirolusite com desenvolvimento em espaço aberto, na amostra MNS 1; B) e C) Na amostra MNS 1 encontram-se texturas bastante exóticas para os (hidr)óxidos de Mn; D) A braunite maciça volta a estar presente neste conjunto de amostras, nomeadamente na superfície polida MNS 3. Nicóis paralelos em todas as fotografias.

5. Difraccção de Raios-X

Tendo em mente os cinco principais critérios para a utilização da difracção de raios-X no estudo desta mineralização manganésifera (ver capítulo 3.5), foram seleccionadas amostras de domínios críticos para identificação de minerais em contexto específico e dificilmente reconhecíveis nos estudos de caracterização mineralógica e de química mineral. Abaixo listam-se as amostras analisadas com recurso a este método analítico, com uma breve descrição dos pós e dos resultados obtidos no decorrer desta análise.

5.1 ALBE 5c

Um veio de carácter poroso surge no seio de um jaspe francamente mineralizado, na vizinhança de outros veios preenchidos por quartzo. De cores branca e cinza escuro, o estudo desta amostra confirmou a esperada presença de pirolusite, de quartzo e de albite.

5.2 ALBE 9b

Numa das amostras colectadas na escombreira da mina, identificou-se um domínio de aparente transição de um jaspe para cherte. Como esperado, a zona de cherte analisada identificou apenas a presença de albite e quartzo, sem vestígios de óxidos de Fe. Na sua vizinhança, observou-se um veio semelhante ao que se registou e analisou na amostra anterior, sem expressão na análise levada a cabo (ALBE 9bII).

5.3 ALBE 10b

Nesta amostra foi reduzido a pó um domínio de baixa dureza numa amostra de jaspe. O processo analítico comprovou a presença hegemónica de hematite), sem que se identificasse outras fases minerais.

5.4 ALBE 11a

De uma amostra de tom cinza-escuro, provavelmente representativa do minério maciço de Mn que em tempos se explorou nesta mina, foi possível identificar pirolusite, braunite e, possivelmente, albite.

5.5 ALBE 17a

Representativa dos silicatos rosados de Mn, a ALBE 17a foi estudada com o objectivo de identificar as fases silicatadas presentes neste tipo de amostras. A DRX permitiu identificar a presença de rodonite e quartzo, não deixando dúvidas quanto ao polimorfo silicatado de Mn presente nestas amostras.

5.6 ALBE 17c

Quartzo e albite são os constituintes de uma amostra que parecia corresponder a SRM alterados, conferindo-lhes um tom bege. Esta análise sugere que a alteração dos minerais primários de Mn poderá ter levado a maior disponibilidade de Mn no sistema, já que é um elemento que não se encontra na estrutura da albite.

5.7 ALBE MNS 1

Foi retirado desta amostra um pó cinza-escuro, aparentemente semelhante ao que se encontra nas amostras de MMM. No entanto, ao contrário destas, neste caso apenas se identifica a presença de pirolusite e, eventualmente, uma outra fase mineral não identificada. Tal observação reforça a sugestão de que estas amostras, colhidas in situ, representem domínios de enriquecimento, onde o Mn assume a valência máxima de oxidação (4^+).

6. Química Mineral

Neste capítulo discorre-se acerca dos dados analíticos obtidos com recurso à microsonda electrónica (MSE), de forma a aprofundar o conhecimento dos minerais presentes nas amostras seleccionadas e representativas da mineralização em estudo. Esta etapa tem como principais objectivos a validação das observações e análises petrográficas realizadas ao microscópio óptico, a identificação de fases minerais indistinguíveis nesse mesmo procedimento e, não menos importante, o reconhecimento de padrões elementares e possível variabilidade química que caracterizam os grupos minerais descritos. Como referido anteriormente, consideraram-se particularmente relevantes para este estudo as fases óxidas e silicatadas de Mn, críticas para o desenvolvimento deste relatório, mas também grupos minerais como os feldspatos, sulfatos e os demais silicatos, cujos capítulos descritivos se desenvolvem de seguida. Algumas dessas fases minerais foram apenas registadas num número muito reduzido de análises pontuais (e.g. rodocrosite), impedindo um estudo estatístico e mineralógico de detalhe. Todos os resultados foram trabalhados manualmente, passando os dados das leituras (em *wt%*) para *a.p.f.u.*, cálculos posteriormente confirmados com recurso a um programa informático, em C++, criado por Jorge Figueiras e Pedro Rodrigues.

Foram apenas consideradas análises cujo erro estimado era inferior a 4%, justificável pela particular mineralogia presente, o seu fraco desenvolvimento cristalino e a forte possibilidade de presença de fases minerais hidratadas. No anexo 11.2.1 encontram-se os limites de detecção e padrões elementares e inerentes ao processo de aquisição de dados. Os resultados completos das análises pontuais realizadas, bem como a sua estatística descritiva e fórmulas estruturais encontram-se igualmente anexadas a este relatório (cf. anexo 11.2.2). Utilizou-se a nomenclatura de Whitney & Evans (2010) para abreviatura de nomes de minerais.

6.1 Carbonatos

6.1.1 Rodocrosite

É, de acordo com a literatura (e.g. Jorge (2000), Jorge *et al.* (2005)), um dos principais minerais primários das mineralizações manganésíferas da FPI, embora frequentemente alterada para rodonite e/ou óxidos de manganês. Seria assim de esperar que não tivesse grande representatividade nas amostras estudadas dada a complexa história geológica da mineralização em estudo o que, de certa maneira, veio a registar-se. Com efeito, as análises pontuais realizadas indicaram a presença de rodocrosite nas amostras de SRM, em aparente equilíbrio com quartzo e rodonite e num par de proeminentes veios carbonatados tardios que intersectam gerações primárias dos minerais citados. Nas análises pontuais realizadas, a composição média é $Mn_1Ca_{0.1}CO_3$, bastante aproximada da ideal ($MnCO_3$).

6.2 Óxidos

As análises químicas pontuais realizadas nos (hidr)óxidos de Mn revelaram-se ineficazes, com totais analíticos que muito raramente ultrapassam os 85%. Assim, não existe possibilidade de análises quantificadas para este grupo de minerais, ainda que seja possível análise qualitativa. O óxido de manganês mais comum na FPI é, aparentemente, também o principal na mineralização em estudo (pelas observações realizadas ao microscópio óptico e resumidas no Capítulo 4), denunciando um estado de oxidação do Mn que lhe permite chegar à valência 4⁺. Encontra-se predominantemente nas amostras de (hidr)óxidos de Mn, correspondentes a MMM e MNS, constituindo grande parte das amostras deste último grupo. Para além deste, identificaram-se ainda duas outras fases (hidr)óxidas de Mn, nomeadamente uma que inclui Ba (hollandite/romanèchite?), identificada em amostras de MMM e MNS, e outra com Ba e Pb na sua constituição, exclusivamente nas amostras de MNS. De salientar a

baixa concentração de, por exemplo, K e Fe^{2+/3+} nestas análises, que prova a pureza dos minerais de Mn e a provável ausência de criptomelano na mineralização da Herdade da Corte Carrasco.

6.3 Silicatos

6.3.1 Inossilicatos

6.3.1.1 Grupo da Rodonite

Bastante comum em depósitos manganésíferos e nas amostras estudadas, a rodonite aparenta ser o silicato de Mn mais representativo da mineralização presente na Herdade da Corte Carrasco. De fórmula química ideal $\text{CaMn}_3\text{Mn}[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$, pode incluir Mg e Fe nas posições ocupadas pelo Mn^{2+} , que por sua vez poderá incluir-se no lugar do Ca. Está representada nas amostras de SRM, nomeadamente na 17a, 17b, 18a e 18b, onde foi alvo de análises químicas pontuais. Quimicamente poderia confundir-se com piroxangite, um polimorfo desta fase mineral tipicamente associado a alta pressão e baixa temperatura (Maresch & Mottana, 1976), mas distinguíveis com sucesso neste trabalho com recurso a DRX (*cf.* capítulo 5). As análises efectuadas neste grupo de minerais permite inferir uma composição média aproximada $(\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{0.34})(\text{Mn}_{2.80}\text{Si}_{10.10})\text{MnSi}_5\text{O}_{15}$, sendo bastante homogénea nas quatro lâminas estudadas.

6.3.2 Nesossilicatos

6.3.2.1 Granadas

Reconhecidas apenas nos trabalhos de MSE, as espessartinas foram identificadas no seio de massas de braunite, encontrando-se em aparente equilíbrio com estas. As análises químicas apenas confirmaram a sua presença inequívoca na amostra 13a, embora outras possíveis identificações tenham sido realizadas (mas não quimicamente comprovadas). A composição média das granadas neste contexto mineralógico é $\text{Mn}^{2+}_{2.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, comprovando a forte componente espessartítica que se esperava estando incluída num cortejo mineralógico rico em Mn.

6.3.2.2 Braunite

A par da rodonite, trata-se de uma das principais fases minerais da mineralização em estudo, sendo o principal mineral opaco da paragénese manganésífera primária. À semelhança do que acontece com os (hidr)óxidos, as análises químicas de braunite não permitem comprovar a sua composição química, porém a observação ao microscópio óptico permitiu identificar este silicato nas amostras de MMM e de MNS, sendo o principal constituinte do primeiro grupo de amostras de minério maciço.

6.3.3 Sorossilicatos

6.3.3.1 Ardennite

Mineral nunca descrito para a FPI, mas os dados químicos e petrográficos parecem confirmar a presença de um mineral do grupo da ardennite, na sua variante arsenatada (*i.e.* As dominante em relação ao V) – Ardennite-(As), de composição ideal $\text{Mn}^{2+}_4\text{Al}_4(\text{Al,Mg})(\text{AsO}_4)(\text{SiO}_4)_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_6$. Com alto pleocroísmo e relevo, forma pequenos prismas acastanhados em veios de Qz tardios que cortam um jaspe mineralizado na amostra ALBE 7b (Figura 4.2 - F), tendo sido realizadas dez análises pontuais que permitiram inferir uma composição média aproximada $\text{Mn}^{2+}_{3.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Al}_{4.5}\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}^{3+}_{0.2}\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Si}_{5.4}\text{As}_{0.4}\text{V}_{0.2}$, num cálculo realizado numa base de 16 catiões.

Na tabela 6.1, adaptada de Bermanec *et al* (2021), comparam-se as várias análises de MSE representativas de espécimes de minerais do grupo da Ardennite, em wt% e a.p.f.u.

Tabela 6.1 - Adaptada de Bermanec et al (2021), nestas tabelas comparam-se as várias análises de MSE representativas de espécimes de minerais do grupo da Ardenite, em wt% e a.p.f.u.

	Albernoa (este trabalho)	Nežilovo (Bermanec et al, 2021) *	Salm Chateau (Nagashima & Armbruster, 2010)	Vernetto, Italy (Nagashima & Armbruster, 2010)	OU62028 (Coombs et al., 1993)	Ardenite-(V) (Barresi et al., 2007)	Kannanite (Nishio-Hamane et al.,2018)	Alpeite (Kampf et al., 2017)
	Elemento (wt%)							
SiO ₂	31,41	27,40	28,39	30,51	28,93	31,21	29,37	29,92
TiO ₂	0,11	–	0,00	0,09	0,06	0,21	–	–
Al ₂ O ₃	22,04	21,70	24,45	21,78	23,41	22,60	14,40	11,52
Cr ₂ O ₃	–	–	0,05	0,04	–	0,34	–	–
FeO	–	1,97	–	–	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	1,43	–	–	0,90	1,26	1,64	5,18	–
MnO	24,54	23,50	23,88	23,27	23,64	22,33	3,89	1,08
Mn ₂ O ₃	–	–	–	–	0,75	1,06	9,74	19,70
MgO	3,02	4,80	3,44	4,20	3,53	4,44	2,70	2,49
CaO	3,11	3,90	1,39	4,03	2,74	4,24	19,02	20,45
As ₂ O ₅	4,37	10,60	10,27	7,46	9,04	0,37	1,52	–
V ₂ O ₅	1,63	0,10	0,51	0,33	0,19	4,60	6,04	7,36
P ₂ O ₅	0,04	–	–	0,23	0,03	0,38	–	–
ZnO	–	0,80	–	–	0,05	–	–	–
NiO	–	–	0,00	0,04	0,06	–	0,40	–
CuO	–	–	0,54	0,14	0,25	–	0,34	–
Na ₂ O	0,10	–	0,01	0,01	–	0,02	–	–
K ₂ O	0,01	–	0,01	0,01	–	–	–	–
BaO	0,09	–	–	–	0,02	–	–	–
B ₂ O ₃	–	–	–	–	0,23	–	–	–
CoO	–	–	–	–	–	–	–	1,43
F	0,07	–	–	–	–	0,17	–	–
–O=F	–	–	–	–	–	–0,07	–	–
H ₂ O	4,44	5,23	4,96	5,80	5,30	5,70	5,22	5,10
Total	100,00%	100,00%	97,90%	98,84%	99,46%	99,24%	97,83%	99,08%

	Albernoa (este trabalho)	Nežilovo (Bermanec et al, 2021) *	Salm Chateau (Nagashima & Armbruster, 2010)	Vernetto, Italy (Nagashima & Armbruster, 2010)	OU62028 (Coombs et al., 1993)	Ardennite-(V) (Barresi et al., 2007)	Kannanite (Nishio-Hamane et al.,2018)	Alpeite (Kampf et al., 2017)
	Elemento (<i>a.p.f.u.</i>)							
Si	5,44	4,76	5,04	5,32	5,04	5,32	4,16	4,25
Ti	0,01	–	–	0,01	0,08	0,03	–	–
Al	4,50	4,45	5,11	4,48	4,86	4,54	3,00	4,45
Cr	–	–	0,01	0,01	–	0,05	–	–
Fe	0,21	0,29	–	0,12	0,17	0,21	0,69	–
Mn	3,60	3,46	3,59	3,44	3,59	3,36	1,90	2,79
Mg	0,78	1,24	0,91	1,09	0,92	1,13	0,71	0,65
Ca	0,58	0,73	0,26	0,75	0,51	0,77	3,60	3,84
As	0,39	0,96	0,95	0,68	0,82	0,03	0,14	–
V	0,23	0,01	0,06	0,04	0,02	0,52	0,70	0,85
P	0,01	–	–	0,03	0,01	0,06	–	–
Zn	–	0,10	–	–	0,01	–	–	–
Ni	–	–	–	0,01	0,01	–	0,06	–
Cu	–	–	0,07	0,02	0,03	–	0,05	–
Na	0,04	–	–	–	–	0,01	–	–
Ba	0,01	–	–	–	0,00	–	–	–
B	–	–	–	–	0,07	–	–	–
Co	–	–	–	–	–	–	–	0,20
F	–	–	–	–	–	0,09	–	–
H	6,00	5,80	5,87	6,75	6,17	6,47	6,16	6,00

* Análise única

Olhando às tabelas anteriores, é possível colocar as ardennites estudadas neste relatório entre os espécimes de Ardennite-(V) analisadas por Barresi *et al.* (2007) e as ardennite-(As) colectadas em Vernetto, por (Nagashima & Armbruster, 2010), apresentando uma composição intermédia na solução sólida As-V, embora com maior concentração de As.

6.3.4 Tectossilicatos

6.3.4.1 Feldspatos

A intensa albitização das rochas que albergam a mineralização manganésifera em estudo está bem marcada nas amostras colhidas na escombreira da exploração mineira, representadas em todos os grupos de amostras estudados. Análises químicas nas amostras 8a, 11a, 13a e 17a confirmam o carácter albitico dos feldspatos, cuja composição média é $\text{Na}_{0.60}\text{Al}_{0.40}(\text{Si}_{0.74}\text{Al}_{0.26})\text{Si}_3\text{O}_8$, sendo aparentemente homogénea em todos os grupos amostrados.

6.4 Sulfatos

6.4.1 Barite

A sua íntima relação com a vasta maioria das mineralizações manganésiferas, na FPI e não só, faz da barite um mineral comum neste cortejo mineralógico, embora o pouco desenvolvimento dos minerais não tenha proporcionado a sua identificação com recurso ao microscópio óptico. Tem fórmula ideal BaSO_4 , com Ba a poder ser parcialmente substituído por Sr, o mais comum, mas também por Pb e Ca (Deer *et al.*, 1992). Apesar de indistinguíveis ao microscópio óptico nestas amostras, análises químicas pontuais revelaram a presença de barite em cristais subédricos a anédricos nas lâminas polidas das amostras 8a, 17a, 17b e 18a. Com cálculos realizados com base em dois catiões, as análises realizadas apresentam uma composição média $\text{Ba}_{0.91}\text{Sr}_{0.06}\text{SO}_4$. O Sr assume um papel particularmente interessante neste contexto: é praticamente inexistente quando os cristais deste sulfato se encontram em veios de óxidos de Mn (8a), em oposição, é possível reconhecer o enriquecimento neste elemento quando em associação com rodonite, nas amostras de SRM (17a, 17b e 18a).

6.5 Outras Considerações

A variabilidade mineralógica do jazigo em estudo vai para além dos minerais principais identificados e caracterizados acima. Existem fases raras, com pouca representatividade (e por isso com poucas análises efectuadas), mas que também se afiguram pertinentes no estudo mineralógico:

- É de relevar a presença de uma fase mineral rica em elementos das terras raras (ETR), um fosfato, mas de estrutura complexa e, aparentemente, não compatível com a estequiometria de apatite – lâmina 7b.
- Identificaram-se igualmente cristais de um possível filossilicato cloretado de Mn (mcgillite/pirosmalite(-Mn)?), nas lâminas 17a e 18b, de composição $\text{Mn}_{7.6}\text{Si}_{0.15}\text{Mg}_{0.13}\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH},\text{Cl})_{10}$ - assumindo que se trata realmente de uma pirosmalite-(Mn).
- Registo também para a presença de um cristal isolado, na lâmina 11a, constituído quase exclusivamente por As e Y, possivelmente tratando-se de chernovite-(Y) (?).
- Na lâmina 18b, identificou-se um possível arsenato fluoretado de Ca e Mg, potencialmente um cristal de tilasite.

De facto, o enriquecimento em As (que forma inclusivamente fases próprias) e ETR não é usual e era até aqui desconhecido, podendo tornar-se um dos pontos de interesse da mineralização da Herdade da Corte Carrasco.

7. Geotermometria

Um dos objectivos últimos deste relatório é a definição de uma janela de temperatura para a génese do depósito manganésífero da Herdade da Corte Carrasco. A utilização de dados geoquímicos de minerais de Mn é muito escassa na aplicação de geotermómetros, dada a complexidade do próprio elemento e das muitas fases próprias que forma (consequência dos vários estádios de oxidação que comporta). Neste cortejo mineralógico encontram-se vários minerais praticamente ubíquos, ou seja, perfeitamente comuns em vários contextos e ambientes geológicos, de pressão e temperatura variáveis, o que dificulta a restrição dos valores de temperatura vigente durante o processo de formação da mineralização em estudo. Ainda assim, a presença de espessartinas permite estabelecer um limite mínimo de temperatura de 400° C (Hsu, 1968), que muito provavelmente caracteriza o pico metamórfico local. Os dados geoquímicos recolhidos para este grupo de minerais (ver capítulo 6.3.1) não permite a sua integração, por exemplo, no geotermómetro desenvolvido por Creighton (2009), que se acreditava ser o mais apropriado para este cálculo, uma vez que a actividade espessartínica (demasiado alta) e a actividade pirópica (demasiado baixa) nestas granadas se encontram fora da gama de valores possíveis de empregar na fórmula empírica desenvolvida pelo autor.

Esta informação é corroborada pela presença de rodonite nas amostras em estudo, verificadas estruturalmente (com recurso a DRX) e quimicamente (com recurso a MSE). Maresch & Mottana (1976) estudaram a estabilidade da rodonite e do seu polimorfo, a piroxmangite, e concluíram que a primeira se encontra estabilizada, à pressão atmosférica, a partir dos 350-405° C.

Conclui-se, portanto, que, não existindo um geotermómetro empírico aplicável neste contexto geoquímico, apenas foi possível recorrer às condições de estabilidade definidas pelos minerais identificados nas amostras estudadas. Assim, pode definir-se apenas um limite mínimo de 400° C para o pico metamórfico local, representado pelas espessartinas que surgem nas amostras de MMM. O aparente equilíbrio da massa braunítica com as referidas granadas sugere que essa será também a temperatura mínima associada à génese da segunda geração de fases minerais de Mn.

8. Discussão

As amostras estudadas, provenientes da escombreira da mina da Herdade da Corte Carrasco, dividiram-se em quatro grupos (XJM, MMM, SRM e MNS) de modo a melhor caracterizar e esquematizar a diversidade geológica e mineralógica existente no local, apesar das óbvias limitações que o processo de amostragem encerrou (colheita feita fundamentalmente na escombreira, sem acesso a galerias ou afloramentos dignos de referência). Assim, com as observações e análises químicas e estruturais realizadas, pode esboçar-se uma sequência de acontecimentos que poderão ter estado na origem à mineralização da Herdade da Corte Carrasco (note-se que esta não é a única hipótese genética, mas apenas a mais plausível da interpretação realizada de acordo com o observado nas amostras):

1. O primeiro grupo [XJM] representa o principal encaixante da mineralização manganésifera, existindo a possibilidade de a génese dos jaspes estar dependente do enriquecimento em Si das rochas xistosas e/ou que estes sejam produtos de processos puramente quimiogénicos. A primeira parece confirmar-se, dada a aparente coexistência entre domínios de xisto hematítico e de jaspe em algumas amostras deste primeiro conjunto; faltando evidências para comprovar taxativamente a segunda hipótese, sabe-se que jaspes quimiogénicos são comuns na região da FPI (Godinho, 2015) e, por isso, os dois processos genéticos poderão (e deverão) ter coexistido. Para além das bolsadas, é de salientar a abundância de veios e de uma intensa brechificação nestes espécimes;
2. É em associação com estes jaspes que parecem surgir os minerais primários de Mn, em bolsadas, nomeadamente a rodonite e rodocrosite, com pelo menos, duas gerações, e minerais acessórios (e.g. quartzo, barite), reunidos fundamentalmente nas amostras de SRM;
3. Estas litologias são, por sua vez, afectadas pelo metamorfismo regional, retrabalhadas e enriquecidas em Mn, substituindo-se as fases primárias e fazendo precipitar, entre outros, espessartinas e braunite – em evidência nos exemplares de MMM.
4. Segue-se a substituição das massas de braunite por, pelo menos, dois (hidr)óxidos de Mn principais (pirolusite e MnO?), com particular expressão nas amostras de MNS e que se pode associar a processos de enriquecimento supergénico, típicos de zonas de fracturação, neste caso com xistos e jaspes como encaixantes;
5. Por fim, a albitização intensa afecta todos os domínios, com maior ou menor intensidade, deixando ocasionalmente relíquias de fases minerais primárias (e.g. rodonite), com ocasionais veios tardios, principalmente de quartzo, num dos quais se observaram grãos de ardennite, sendo o primeiro reporte conhecido deste mineral no contexto da FPI.

Podem estabelecer-se várias semelhanças e diferenças em relação a outras mineralizações manganésíferas da Faixa Piritosa Ibérica, bem como com trabalhos anteriores realizados na região de Albernoa e até no CMA, apesar da escassez de informação e bibliografia específica, nomeadamente de dados de química mineral e difracção de raios-X. Nas semelhanças podem identificar-se, por exemplo, o estilo de mineralização, em bolsada, semelhante a grande parte dos jazigos de Mn na região; a paragéneses primária (rodonite + rodocrosite ± barite) semelhante à descrita por vários autores para outras mineralizações manganésíferas da FPI (e.g. Strauss, 1970; Schermerhorn, 1982; Jorge, 2000); e a presença de espessartinas no interior da massa de braunite, tal como identificado por Luz, F. *et al* (2017) no primeiro contacto com amostras deste local. Em oposição, a aparente pouca variedade mineral no que respeita a (hidr)óxidos de Mn, o pico metamórfico local que levou à génese de espessartinas, a albitização pervasiva e transversal a todas as amostras estudadas – feldspatização parcialmente reconhecida por Malheiro (1867) -, e a presença de fases minerais exóticas, algumas delas não descritas

para a região (*e.g.* ardenite), tornam a mineralização da Herdade da Corte Carrasco, com o conhecimento disponível à data, uma mineralização única no contexto dos jazigos manganésíferos da FPI. Afiguram-se necessários trabalhos subsequentes para melhor conhecimento da mineralização, identificando com precisão o seu controlo estratigráfico e cartográfico.

Importa ainda salientar a existência de várias problemáticas, intrínsecas e extrínsecas ao projecto. Para além da já identificada no processo de amostragem, uma das principais prende-se com a heterogeneidade das amostras, prejudicando o tratamento das mesmas, nomeadamente no processo de colagem e polimento das lâminas, o que dificultou sobejamente os trabalhos de identificação e análise de minerais, seja com recurso ao microscópio óptico, seja no trabalho com MSE. A própria MSE encerra em si algumas limitações, nomeadamente no estudo de fases minerais com presença de elementos críticos para estas mineralizações como o H, neste caso tornando ininteligíveis as análises realizadas aos (hidr)óxidos de Mn, obrigando assim à sua identificação principalmente por via óptica, obviamente menos expedita e decisória. Tal deficiência de método compromete o estudo de pormenor das fases (hidr)óxidas de Mn e a sua integração na análise geoquímica e geotermométrica da mineralização sita na Herdade da Corte Carrasco, bem como a interpretação e quantificação de processos de alteração e/ou enriquecimento supergénico.

São poucos os minerais que se encontram em mais do que um grupo de amostras, dificultando a comparação directa das suas análises químicas pontuais nos diferentes contextos mineralógicos. Uma das raras excepções é a barite, que surge associada aos veios mineralizados nos XJM e disseminada, de maior dimensão, nos SRM. Apesar de não ser um mineral de estrutura complexa, pode observar-se um enriquecimento em Sr nas barites analisadas no segundo conjunto, embora as concentrações medidas sejam realmente diminutas. A albite está representada em todos os grupos de amostras seleccionadas, fruto do processo de albitização sobreimposta a todas as litologias identificadas no local, no entanto a variabilidade química destes feldspatos é praticamente inexistente nos vários contextos analisados. Para além destas, só mesmo as fases (hidr)óxidas de Mn se encontram em mais do que um conjunto de amostras (XJM, MMM e MNS), no entanto, como já referido, os dados geoquímicos obtidos para este grupo mineral não são fidedignos por limitações intrínsecas ao próprio método analítico.

Ficam ainda por identificar várias análises pontuais a minerais raros e com pouco significado aparente para o objectivo deste relatório, mas mesmo assim importantes de referir, até porque representam fases minerais não identificadas anteriormente e com potencial interesse mineralógico. É o caso de fases minerais com As e Y (chernovite-(Y)?), fosfatos com TR (apatite?), cristais de um possível filossilicato cloretado de Mn (mcgillite/pirosmalite(-Mn)?), de um hidróxido de Mn com Ba e Pb e outro apenas com Ba (hollandite/romanèchite?) e ainda de um possível arsenato fluoretado de Mg e Ca (tilasite?) – à excepção da pirosmalite-(Mn)/mcgillite, identificadas nas amostras 17a e 18b, todos estes cristais surgem em domínios relativamente circunscritos de apenas uma lâmina/superfície polida, pelo que a sua estatística e representatividade se tornam irrelevantes. Ainda assim, é de destacar a presença de As, formando ocasionalmente fases minerais próprias como algumas das citadas, bem como a quantidade assinalável de TR, presentes em arsenatos e fosfato, e ainda a inclusão de Ba e Pb em alguns (hidr)óxidos de Mn, factores que permitem também individualizar a mineralização em estudo no grupo de jazigos de Mn da região, embora, reforçe-se, a bibliografia seja bastante escassa e o enriquecimento nestes elementos e/ou minerais secundários possa ser relativamente comum nesta tipologia de mineralização e no contexto global da FPI. De registar ainda a ausência de sulfuretos das amostras estudadas, o que se compreende facilmente dado o estado de oxidação destes materiais geológicos.

Por fim, e no que respeita à geotermometria, não foi possível definir limites exactos de temperatura para a mineralização em estudo. Tal deve-se a vários factores, como sejam: 1) a inexistência/ineficácia dos

geotermómetros disponíveis à data para fases minerais identificadas nas amostras em estudo; 2) a complexidade geoquímica das fases manganésíferas, sejam estas silicatadas ou (hidr)óxidas; 3) a parca existência de fases minerais em equilíbrio, fruto dos vários e complexos processos geológicos que concorreram para a génese desta mineralização. A fórmula empírica de Creighton (2009) poderia ser uma solução para esta problemática, no entanto os valores de actividade pirópica e espessartítica estão fora da gama aceitável para este cálculo. Sobre, portanto, recorrer às temperaturas de estabilidade da paragénese mineral identificada, analisada e comprovada com sucesso. Torna-se, por isso, absolutamente vital a presença de espessartinas, cuja génese só é possível num ambiente com temperaturas superiores a 400°C. A presença de rodonite, cuja estabilidade é reconhecida a partir de temperaturas próximas às das espessartinas, reforça a definição de, pelo menos, um limite inferior coerente para a temperatura vigente durante parte do processo genético dos minerais que compõem a mineralização da Herdade da Corte Carrasco. Pode assim definir-se um limite mínimo de temperatura de 400° C, muito provavelmente coincidente com o pico metamórfico local e, de acordo com o observado nas lâminas polidas, também com a formação de braunite.

Perante as adversidades e desafios encontrados no decorrer do desenvolvimento desta metodologia e já enumeradas neste relatório, importa ainda relevar a importância da necessidade de conhecer ainda melhor a mineralização da Herdade da Corte Carrasco, um caso singular no sector norte da FPI. Sugere-se, por isso, alguns caminhos alternativos a seguir, nomeadamente com o objectivo de: 1) melhor investigar o cortejo de fases (hidr)óxidos da Mn com recurso, por exemplo a espectroscopia Raman, permitindo identificar a valência do Mn na estrutura dos mesmos (*e.g.* Post, 2021) e/ou a espectroscopia de infravermelhos (FTIR), técnica muito utilizada para identificar óxidos de Mn contornando problemas como o pouco desenvolvimento cristalino e ambiguidades como as causadas pela componente de Si (Potter and Rossman, 1979) – particularmente útil neste contexto mineralógico - ou ainda recorrendo a um feixe de raios-X mais estreito, com equipamentos de microdifracção; 2) precisar os cálculos realizados para a temperatura de formação desta particular mineralização, nomeadamente estudando eventuais inclusões fluidas nos cristais de rodonite e/ou quartzo ou mesmo com recurso a estudos isotópicos como o de Zheng (1991), aplicado ao par pirolusite-quartzo e utilizado, por exemplo, por Conly *et al.* (2006). Sendo o Mn um dos principais elementos empregues no fabrico de baterias (do tipo NMC) e noutras tecnologias afins, explorações antigas como a estudada neste manuscrito podem ter uma importância acrescida, seja na possibilidade de reavaliar o seu potencial económico ou apenas como guia de prospecção para jazigos de Mn em qualquer parte do mundo.

9. Conclusão

Localizada no sector norte da Faixa Piritosa Ibérica, a mineralização da Herdade da Corte Carrasco foi alvo de intensa exploração, a céu aberto e em profundidade, durante mais de um século. Sita na localidade de Albernoa, no campo mineiro com o mesmo nome, encerra vários minerais de Mn, desde silicatos a (hidr)óxidos, que se associam intimamente a jaspes e metassedimentos do CVS, formando bolsadas e, mais raramente, veios mineralizados, outrora economicamente viáveis e com produção de milhares de toneladas.

As amostras, colhidas na escombreira da extinta exploração mineira, agruparam-se em 4 grupos principais - XJM, MMM, SRM e MNS -, de acordo com o seu conteúdo mineralógico e arranjo textural e ordenados de acordo com a mais provável sequência genética deste jazigo. Associados aos jaspes - formação a partir de enriquecimentos em Si das rochas metassedimentares adjacentes e/ou estritamente por processos quimiogénicos - surgem os minerais primários de Mn, mais concretamente o par rodonite-rodocrosite, em pelo menos duas gerações e com claro predomínio da fase silicatada [SRM]. Estes são posteriormente afectados por um pico metamórfico local, que será responsável pelo surgimento de espessartinas, no seio de massas brauníticas – dando a ideia de que a geração de braunite está necessariamente associada ao metamorfismo imposto às fases primárias. De seguida ocorre a substituição da braunite por, principalmente, duas fases (hidr)óxidas de Mn, uma delas facilmente identificável como pirolusite, processo provavelmente associado a fenómenos de enriquecimento supergénico. A albitização de todas as fácies geológicas identificadas é o ponto final na génese desta mineralização, possivelmente associada a episódios vulcânicos de natureza félsica, que inclui ainda veios tardios de Qz, sendo que no interior de um deles se identificou uma fase mineral nunca antes descrita para a FPI, a variante rica em As (embora com algum V presente) de ardennite.

Para além dos minerais principais, identificados e corroborados por dados estruturais e químicos inultrapassáveis, identificaram-se fases exóticas. Destaca-se uma fase mineral quase exclusivamente de As e Y (chernovite-(Y)?), a presença de fosfatos com TR e com aparente estrutura de apatite, cristais de um possível silicato cloretado de Mn (mcgillite/pirosmalite(-Mn)?), de hidróxidos de Mn com Ba e Pb, ou apenas com Ba (hollandite/romanèchite?) e ainda de um possível arsenato fluoretado de Mg e Ca (tilasite?). Estas foram observações realizadas apenas em lâminas individuais, à excepção da pirosmalite-(Mn)/mcgillite (?) que parece estar presente nas amostras 17a e 18b. É assinalável o aparente enriquecimento em As, possivelmente formando fases próprias; em TR, relativamente comuns neste tipo de mineralização, e a presença de Ba e Pb em alguns dos (hidr)óxidos de Mn analisados (com elevada incerteza) nas amostras. Registe-se também a inexistência, pelo menos aparente, de quaisquer sulfuretos.

A inexistência de geotermómetros apropriados para mineralizações de manganês deste tipo, tornou inexequíveis os cálculos para determinar a gama de temperaturas em vigência durante a génese deste depósito manganésífero. A complexidade geológica, mineralógica e textural compromete a utilização de alguns desses termómetros; sendo que o de Creighton (2009) poderia ser uma opção, os valores de actividade espessartítica e pirópica não se encontram na gama de valores aceites para o seu modelo matemático. A presença de espessartina no grupo de amostras do MMM permite inferir um limite inferior de referência próximo dos 400°C, muito provavelmente coincidente com o pico metamórfico local e que distingue este jazigo dos muitos que se encontram pela FPI.

Apesar dos contributos que esta investigação poderá trazer para o melhor conhecimento dos jazigos de Mn da FPI, este relatório encerra em si algumas problemáticas, como sejam: 1) a amostragem exclusivamente na escombreira, por falta de acesso às galerias e carência de afloramentos relevantes para o estudo desta mineralização em particular; 2) a heterogeneidade das amostras estudadas – jaspe em contacto com óxidos de Mn -, que prejudicou o trabalho de preparação das amostras e,

possivelmente, o de análises químicas pontuais; 3) a limitação analítica da MSE para elementos como o H inviabiliza o estudo detalhado das fases (hidr)óxidas de Mn, que poderiam ter um papel crucial para o desenvolvimento de um possível modelo genético pormenorizado, nomeadamente no que diz respeito ao enriquecimento supergénico e a processos de alteração.

Por terem sido identificados alguns destes desafios, importa ter em conta a utilização de outras abordagens à mineralização da Herdade da Corte Carrasco. Estudos com recurso a espectroscopia Raman ou espectroscopia de infravermelhos, por exemplo, poderiam auxiliar na identificação precisa das fases (hidr)óxidas críticas, completando um quadro paragenético que parece ser mais rico do que o que ficou provado neste trabalho. Também a aplicação de técnicas como a análise de inclusões fluidas, em minerais como Qz e até rodonite, ou mesmo a utilização de métodos isotópicos permitiriam circunscrever as temperaturas de formação dos minerais de Mn presentes de um modo bastante mais preciso e absoluto.

10. Referências bibliográficas

- 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.
- 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.
- Barresi, A. A., Orlandi, P., & Pasero, M. (2007). History of ardennite and the new mineral ardennite-(V). *European Journal of Mineralogy*, 19(4), 581-587.
- 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., & Kerrich, R. (1984). Extreme 180-enriched and 180-evolved marine water, Aljustrel, Iberian Pyrite Belt: transition from high to low Rayleigh number convective regimes. *Geochim Cosmochim. Acta* 48, 1021-1031.
- 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., Ribeiro, A. (1997). Introduction to the Iberian Pyrite belt. *Geology and VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt*, 27, 1-20.
- Barros Moreira, Bruno & Figueiras, Jorge & Mateus, António & Rodrigues, Pedro & Santos Jorge, Raul & Gonçalves, Luís. (2015). A new manganese mineralisation type in the Iberian Pyrite Belt?
- Bermanec, M., Chukanov, N. V., Boev, I., Šturman, B. D., Zebec, V., & Bermanec, V. (2021). Ardennite-bearing mineral association related to sulfide-free ores with chalcophile metals at Nežilovo, Pelagonian Massif, North Macedonia. *European Journal of Mineralogy*, 33(4), 433-445.
- Bragg, W. L., Thomson, J. J., & Friedrich, H. (1914). Mr Bragg, Diffraction of Short Electromagnetic Waves, etc. 43. In *Proceedings* (Vol. 17, p. 43). University Press.
- Brusnitsyn, A. I. (2007). Associations of Mn-bearing minerals as indicators of oxygen fugacity during the metamorphism of metalliferous deposits. *Geochemistry International*, 45(4), 345-363.
- 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. (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. (1979) - Geologia, metalogenia e metodologia da investigação de sulfuretos polimetálicos do Sul de Portugal. *Comun. Serv. Geol. de Portugal*, 65: 169-191.
- Carvalho, D., Barriga, F., & Munhá, J. (1999). Bimodal siliciclastic systems: the case of the Iberian Pyrite Belt. *Reviews in Economic Geology* 8, 375– 408.
- Conly, A. G., Beaudoin, G., & Scott, S. D. (2006). Isotopic constraints on fluid evolution and precipitation mechanisms for the Boléo Cu–Co–Zn district, Mexico. *Mineralium Deposita*, 41, 127-151.

- Coombs, D. S., Kawachi, Y., & Reay, A. (1993). An occurrence of ardenite in quartz veins in piemontite schist, Western Otago, New Zealand. *Mineralogy and petrology*, 48, 295-308.
- Creighton, S. (2009). A semi-empirical manganese-in-garnet single crystal thermometer. *Lithos*, 112, 177-182.
- Deer, W.A., Howie, R.A., & Zussman, J. (1992). *Minerais constituintes das rochas – uma introdução*. Tradução de C. A. R. Macedo. Fundação Calouste Gulbenkian, 727 pp.
- Diogo R. N. Rosa, Carlos M. C. Inverno, Vítor M. J. Oliveira & Carlos J. P. Rosa (2004) Geochemistry of Volcanic Rocks, Alverno Area, Iberian Pyrite Belt, Portugal, *International Geology Review*, 46:4, 366-383.
- Documentos relativos à Mina da Herdade do Corte Carrasco (João Rodrigues de Brito Júnior; António Maria de Mendonça; Pedro Gimenes; José Eduardo Rosa; Diogo da Silva Pereira e Cunha; 1905)
- Dong, G., Morrison, G., & Jaireth, S. (1995). Quartz textures in epithermal veins, Queensland; classification, origin and implication. *Economic Geology*, 90(6), 1841-1856.
- Dos Santos, F. H., da Silva Amaral, W., Konhauser, K., Martins, D. T., de Castro, M. P., Queiroga, G. N., & Andersen, M. B. (2021). Unraveling sedimentary precursors and metal enrichment of high-grade metamorphosed manganese-rich rocks from the Borborema Province, northeastern Brazil. *Ore Geology Reviews*, 137, 104283.
- Godinho, E. et al. (2015) Características mineralógicas e geoquímicas de exalitos siliciosos inclusos nas sequências vulcano-sedimentares de Ervidel-Roxo e Figueirinha-Alverno (Faixa Piritosa Ibérica); seu significado na prospecção de sulfuretos maciços polimetálicos.
- Godinho, E., Figueiras, J., Mateus, A., Rodrigues, P., Gonçalves, L., 2015. Mineralogical and Geochemical Alteration Patterns in Metajaspers and Metacherts: New Exploration Guides for Polymetallic Massive Sulphides in the Iberian Pyrite Belt.
- Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., Yokochi, A. F. T., Quirós, M., Lutterotti, L., ... & Le Bail, A. (2009). Crystallography Open Database—an open-access collection of crystal structures. *Journal of applied crystallography*, 42(4), 726-729.
- Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quiros, M., ... & Le Bail, A. (2012). Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic acids research*, 40(D1), D420-D427.
- Hsu, L. C. (1968). Selected phase relationships in the system Al-Mn-Fe-Si-OH: A model for garnet equilibria. *Journal of Petrology*, 9(1), 40-83.
- Jorge, R. C., Barriga, F. J., & Relvas, J. M. (1998). Soloviejo manganese deposit: Mineralogy and Geochemistry, progress report. *Comunicções do Instituto Geológico e Mineiro*, 84, B103-B106.
- Jorge, R. C. G. S. (2000). Estudo mineralógico e metalogenético do depósito manganífero de Soloviejo, Huelva, Espanha. Unpublished Master Thesis, University Lisboa.
- 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.
- Jorge, R. C. G. S., Pinto, A. M. M., Tassinari, C. C. G., Relvas, J. M. R. S., Munhá, J., & Andrew, C. J. (2007). VHMS metal sources in the Iberian Pyrite Belt: new insights from Pb isotope data. In *Proceedings of the 9th Biennial SGA Meeting* (pp. 1097-1100).
- Jorge, R. C. G. S. (2009). *Caracterização petrográfica, geoquímica e isotópica dos reservatórios metalíferos crustais, dos processos de extração de metais e dos fluidos hidrotermais envolvidos em sistemas mineralizantes híbridos na Faixa Piritosa Ibérica*. Teses Doutorado, Repositório FCUL.
- 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. *Mineral Deposita* 33, 2-30.
- Leitão, J. (1998). Geologia dos depósitos de sulfuretos maciços de Aljustrel. *Liv.-Guia V Cong. Nac. Geologia, IGM*, 91-100.
- Lofgren, G. (1971). Spherulitic textures in glassy and crystalline rocks. *Journal of Geophysical Research*, 76(23), 5635-5648.
- Luz, F. *et al.* (2017) *Prospecção mineral no “Polígono Albernoa” (Faixa Piritosa Ibérica, Portugal); Caracterização detalhada de três sondagens mecânicas (ALB01, ALB02 e ALB03); Estudos mineralógicos e geoquímicos. (Relatório Final apresentado à Empresa Portuguesa de Obras Subterrâneas S.A., FFCUL, Lisboa: 56 pp.)*
- Ma, C., Carbone, C., & Belmonte, D. (2023). Cortesognoite, $\text{CaV}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a New Mineral from the Molinello Manganese Mine, Graveglia Valley, Italy. *Crystals*, 13(9), 1295.
- Malheiro, L. A. P. (1867). *Relatório sobre a Mina de Mn sita na Herdade da Corte Carrasco, freguesia de Albernoa, concelho de Beja*.
- Marcoux, E. (1998). Lead isotope systematics of the giant massive sulfide deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 33, 45-58.
- Maresch, W. V., & Mottana, A. (1976). The pyroxmangite-rhodonite transformation for the MnSiO_3 composition. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 55(1), 69-79
- Mateus, A., Figueiras, J., Monteiro Santos, F., Luz, F., Khalil, M., Codeço, M., Gonçalves, S., Godinho, E., Farzamian, M., Moreira, B., Rodrigues, P., Jorge, R.C.G.S., Henriques, C., 2015. *Prospecção mineral no “Polígono Albernoa” (Faixa Piritosa Ibérica, Portugal); avaliação integrada de três áreas prioritárias recorrendo a dados multidisciplinares e follow up. Relatório final apresentado à Empresa Portuguesa de Obras Subterrâneas S.A. FFCUL, 291 pp, Lisboa*.
- Mathur, R., Ruiz, J. R., & Munizaga, F. M. (2001). Insights into Andean metallogenesis from the perspective of Re-Os analyses of sulfides.
- 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*, 21, 10, 1-4.

- 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.
- Mitjavila, J., Marti, J., & Soriano, C. (1997). Magmatic evolution and tectonic setting of the Iberian Pyrite Belt volcanism. *Journal of Petrology*, v. 38, n. 6, 727-755.
- McQueen, K. G. (2005). Ore deposit types and their primary expressions. *Regolith expression of Australian ore systems*, 12, 1-14.
- Munhá, J., & Kerrich, R. (1980). Sea water basalt interaction in spilites from the Iberian Pyrite Belt. *Contrib Mineral Petrol*, 73, 191-200.
- Munhá, J., Fyfe, W. S., & Kerrich, R. (1980). Adularia, the characteristic mineral of felsic spilites. *Contrib Mineral Petrol*, 75, 15-19.
- Munhá, J. (1983a). Hercynian magmatism in the Iberian pyrite belt. *Comunicacões dos Servicos Geológicos de Portugal*, (29), 39-81.
- Munhá, J. (1983b). Low grade regional metamorphism in the Iberian Pyrite Belt. *Comunic. Serv. Geol. Portugal. Lisboa*. T. 69 (1), 3-35.
- Munhá, J., Barriga, F., & Kerrich, R. (1986). High 18 O ore-forming fluids in volcanic-hosted base metal massive sulfide deposits; geologic, 18 O/16 O, and D/H evidence from the Iberian pyrite belt; Crandon, Wisconsin; and Blue Hill, Maine. *Economic Geology*, 81(3), 530-552.
- Munhá, J. (1990). Metamorphic evolution of the south Portuguese/Pulo do Lobo zone. In *Pre-mesozoic geology of Iberia*. Springer, Berlin, Heidelberg, 363-368.
- 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.
- Nagashima, M., & Armbruster, T. (2010). Ardenite, tiragalloite and medaite: structural control of (As⁵⁺, V⁵⁺, Si⁴⁺) O₄ tetrahedra in silicates. *Mineralogical Magazine*, 74(1), 55-71.
- Nishio-Hamane, D., Nagashima, M., Ogawa, N., & Minakawa, T. (2018). Kannanite, a new mineral from Kannan Mountain, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 113(5), 245-250.
- De Oliveira, D. P. S., Matos, J. X., Rosa, C. J. P., Rosa, D. R. N., Figueiredo, M. O., Silva, T. P., ... & Reiser, F. K. M. (2011). The Lagoa Salgada orebody, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Economic Geology*, 106(7), 1111-1128.
- Oliveira, J. T. (1983). The marine carboniferous of South Portugal: a stratigraphic and sedimentological approach. In: Lemos de Sousa, M.J., Oliveira, J.T. (Eds.), *The Carboniferous of Portugal*, *Serviços Geológicos de Portugal*, 29, 3-38.
- 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., Relvas, J., Pereira, Z., Matos, J X, Rosa, C J, Rosa, D., Munhá, J., Jorge, R., Pinto, A., (2006). O Complexo Vulcano-Sedimentar da Faixa Piritosa: Estratigrafia, Vulcanismo, Mineralizações

Associadas e Evolução Tectono-Estratigráfica no Contexto da Zona Sul Portuguesa. *Geologia de Portugal no Contexto da Ibéria*, 207-244

Oliveira, J. T., Relvas, J. M. R. S., Pereira, Z., Munhá, J., Rosa, C., Rosa, D., ... & Pinto, Á. (2013). *Geologia Sul Portuguesa, com ênfase na estratigrafia, vulcanologia física, geoquímica e mineralizações da faixa piritosa. Geologia Pré-mesozóica de Portugal*, 1, 673-765

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., Matos, J. X., Fernandes, P., & Oliveira, J. T. (2007). Devonian and Carboniferous palynostratigraphy of the South Portuguese Zone, Portugal: an overview.

Pereira, Z., Matos, J. X., Fernandes, P., & Oliveira, J. T. (2008a). New data on the late Famennian miospore assemblage of the Cercal Anticline, westernmost Iberian Pyrite Belt area, Portugal. In 12th International Palynological Congress, IPC-XII 2009, 8th International Organisation of Palaeobotany Conference, IOPC-VIII 2008.

Pereira, Z., Matos, J. X., Fernandes, P., & Oliveira, J.T. (2008b). 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., 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.

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.

Post, J. E., McKeown, D. A., & Heaney, P. J. (2021). Raman spectroscopy study of manganese oxides.

Potter, R. M., & Rossman, G. R. (1979). Mineralogy of manganese dendrites and coatings. *American mineralogist*, 64(11-12), 1219-1226.

Pracejus, B. (2015). *The ore minerals under the microscope: an optical guide*. Elsevier.

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.

Relvas, J. (1991). *Estudo Geológico e Metalogenético da Área de Gavião, Baixo Alentejo*: Unpublished MSc. thesis, Portugal, University of Lisbon, 1-248.

Relvas, J. (2000). *Geology and metallogenesis at the Neves-Corvo deposits, Portugal*. Tese de Doutoramento, Unidade de Lisboa, 335.

Relvas J.M.R.S., Tassinari, C.C.G., & Barriga, F.J.A.S. (2001). Multiple sources for oreforming fluids in the Neves-Corvo VHMS deposit on the Iberian Pyrite Belt (Portugal): strontium, neodymium and lead isotope evidence. *Mineralium Deposita*, Vol. 36, pp. 416-427.

Relvas, J. M., Barriga, F. J., Pinto, Á., Ferreira, A., Pacheco, N., Noiva, P., & Richard, W. H. (2002). The Neves-Corvo deposit, Iberian pyrite belt, Portugal: Impacts and future, 25 years after the discovery.

- Relvas J.M.R.S., Barriga, F.J.A.S., Ferreira, A., Noiva, P.C., Pacheco, N., & Barriga, G. (2006). Hydrothermal alteration and mineralization in the Neves-Corvo volcanic-hosted massive sulfide deposit, Portugal: I. Geology, Mineralogy, and Geochemistry. *Economic Geology*, 101-4: 753-790.
- 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.
- Rosa, C., Oliveira, V., Matos, J., Martins, L., & Oliveira, J. (2001). Mapa metalogenético do Sul de Portugal, esc. 1/500000. IGM.
- Rosa, C., McPhie, J., & Relvas, J. M. R. S. (2004). Architecture of the felsic volcanic succession hosting massive sulfide deposits in the Iberian Pyrite Belt, Portugal. In McPhie, J., McGoldrick, P., (Eds.), *Dynamic earth: Past, present and future*. 17th Australian Geological Convention, Hobart, Tasmania, Australia, abstracts (Vol. 73, pp. 1-288).
- Rosa, C., 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, C., McPhie, J., & Relvas, J. (2010). Type of volcanoes hosting the massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 194, 107-126.
- Roy, S. (1981). *Manganese deposits*. Academic press.
- Roy, S. (1988). Manganese metallogenesis: A review. *Ore Geology Reviews*, 4(1-2), 155-170.
- Roy, S. (1992). Environments and processes of manganese deposition: *Econ. Geology*, v. 87, p. 1218-1236.
- 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 volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34(5-6), 549-570.
- Sanchez-Espana, J., Velasco, F., Boyce, A. J., & Fallick, A. E. (2003). Source and evolution of ore-forming 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.
- Schermerhorn, L. (1971). An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero* 82 (3-4), 239-268.
- Schermerhorn, L. J. G. (1982). Framework and evolution of Hercynian mineralization in the Iberian Meseta. *Leidse Geologische Mededelingen*, 52(1), 23-56.
- Shchipalkina, N. V., Pekov, I. V., Chukanov, N. V., Biagioni, C., & Pasero, M. (2019). Crystal chemistry and nomenclature of rhodonite-group minerals. *Mineralogical Magazine*, 83(6), 829–835.
- SFM (autor e ano desconhecido). Região de Castro Verde e região de Albernoa
- Silva, J. B., Oliveira, J. T., & Ribeiro, A. (1990). Structural outline. In *Pre-mesozoic geology of Iberia* (pp. 348-362). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Silva, F. J. (ano desconhecido). Considerações acerca da prospecção, pesquisa e reconhecimento dos jazigos de manganês do Baixo Alentejo.

Silva, F. (1956). Géologie et genèse des gisements de manganèse du “Baixo Alentejo”. Portugal: Est. Not. Trab. Serv. Fomento Mineiro, v. XI, 146-183.

Sinisi, R., Mongelli, G., Perri, F., & Rizzo, G. (2018). The braunite ($3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$)-rich mineralization in the metasedimentary succession from southern Apennines (Italy): Genesis constraints. *Ore Geology Reviews*, 94, 1-11.

Solomon, M., & Quesada, C. (2003). Zn-Pb-Cu massive sulfide deposits: Brine-pool types occur in collisional orogens, black smoker types occur in backarc and/or arc basins. *Geology*, 31(12), 1029-1032.

Spry, P. G., & Gedlinske, B. L. (1987). Tables for the determination of common opaque minerals (p. 52). *Economic Geology Pub.*

Strauss, G. K. (1970). Sobre la geologia de la provincia piritifera del Suroeste de la Peninsula Iberica y de sus yacimientos, en especial sobre la mina de Lousal (Portugal). *Mem. Inst. Geol. Min. Esp., Torno*, 77: 266 pp.

Tornos, F., Spiro, B., & Stanley, C. (1999). The genesis of shale-hosted massive sulphides in the Iberian Pyrite Belt. *Mineral deposits: processes to processing*. Balkema, Rotterdam, 605-608.

Tornos, F. (2006). Environment of formation and Styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, 28, 259-307.

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.

Velilla, N., & Jiménez-Millán, J. (2003). Origin and metamorphic evolution of rocks with braunite and pyrophanite from the Iberian Massif (SW Spain). *Mineralogy and petrology*, 78, 73-91.

Volokhin, Y. G., Karabtsov, A. A., & Ustinov, A. Y. (2019). Manganese mineralization in the Mesozoic siliceous deposits of the Central Sikhote-Alin and Nadanhada-Alin. *Russian Journal of Pacific Geology*, 13, 29-50.

Whitney, D. L., & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American mineralogist* 95(1), 185-187

Yong-fei, Z. (1991). Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(8), 2299-2307.

Zbyszewski, G., da Veiga Ferreira, O., & e Carvalhosa, A. B. (1965). Carta geológica de Portugal na escala de 1: 50 000: notícia explicativa da folha 46-A: Castro Verde.

Zheng Y-F (1991) Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides. *Geochim Cosmochim Acta* 55:2299–2307.

11. Anexos

11.1 Difração de Raios-X

11.1.1 ALBE 5c

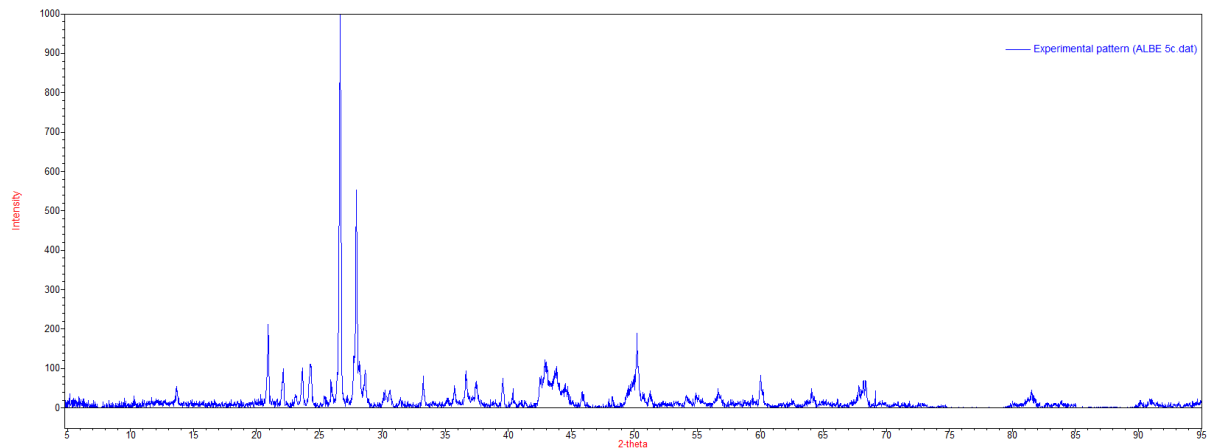


Figura 11.1 – Difractograma da amostra ALBE 5c – Minerais Identificados: pirolusite, quartzo e albite.

11.1.2 ALBE 9b

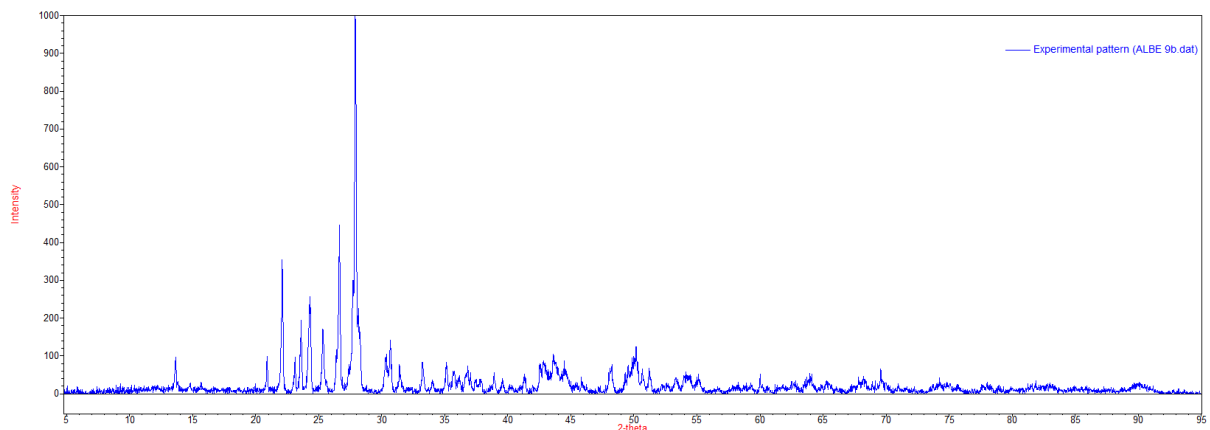


Figura 11.2 – Difractograma da amostra ALBE 9b – Minerais Identificados: quartzo e albite.

11.1.3 ALBE 10b

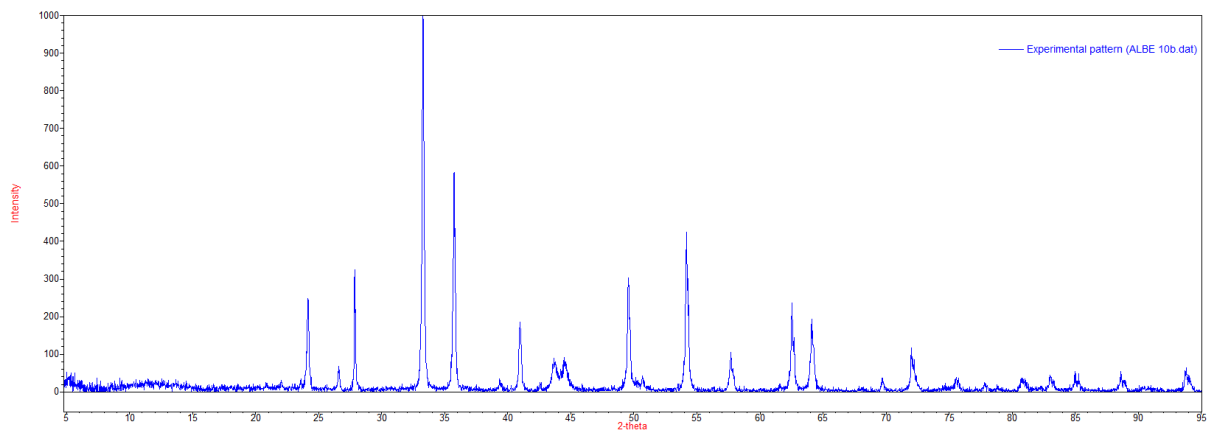


Figura 11.3 – Difractograma da amostra ALBE 10b – Minerais Identificados: hematite.

11.1.4 ALBE 10b II

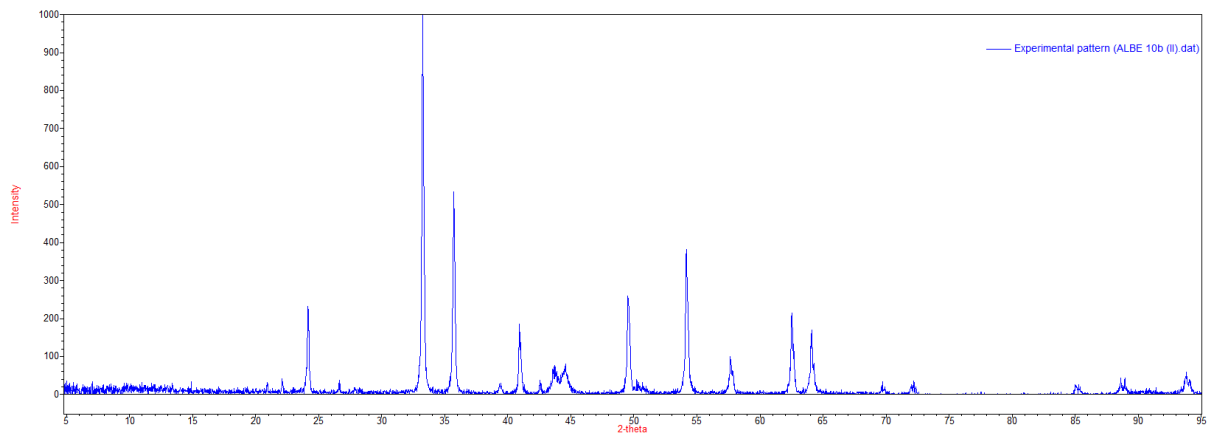


Figura 11.4 – Difractograma da amostra ALBE 10b II – Minerais Identificados: hematite

11.1.5 ALBE 11a

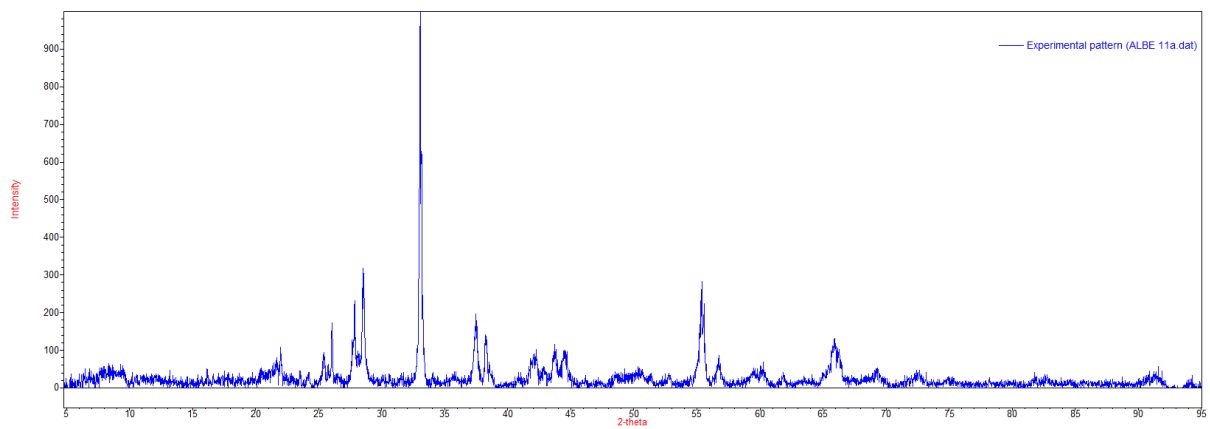


Figura 11.5 – Difractograma da amostra ALBE 11a – Minerais Identificados: pirolusite, braunite, albite (?).

11.1.6 ALBE 17a

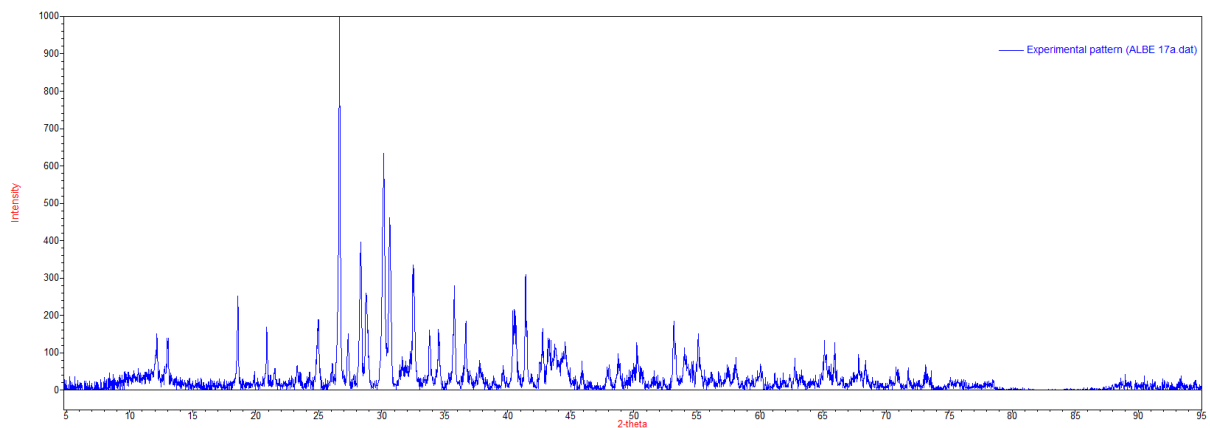


Figura 11.6 – Difractograma da amostra ALBE 17a – Minerais Identificados: rodonite e quartzo.

11.1.7 ALBE 17a II

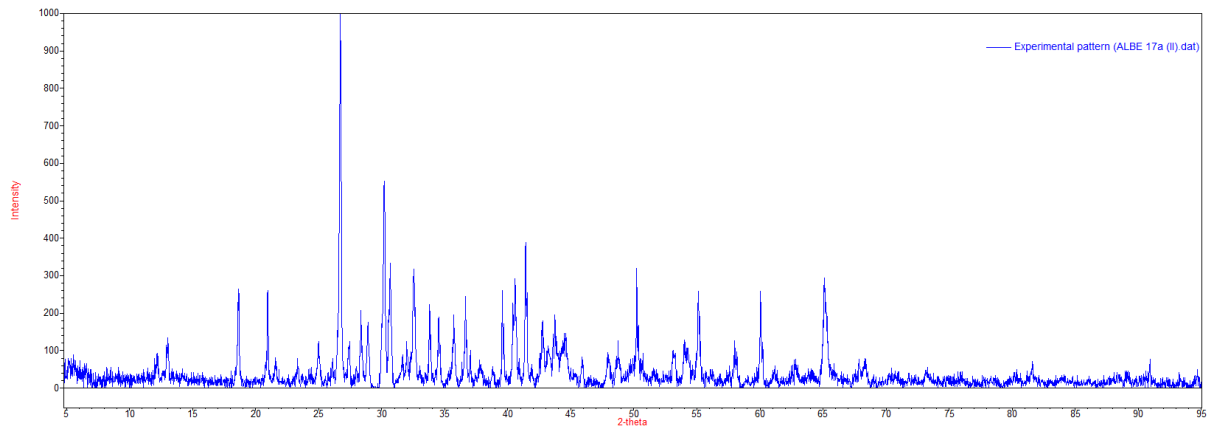


Figura 11.7 – Difratograma da amostra ALBE 17a II – Minerais Identificados: rodonite, quartzo e albite (?).

11.1.8 ALBE 17c

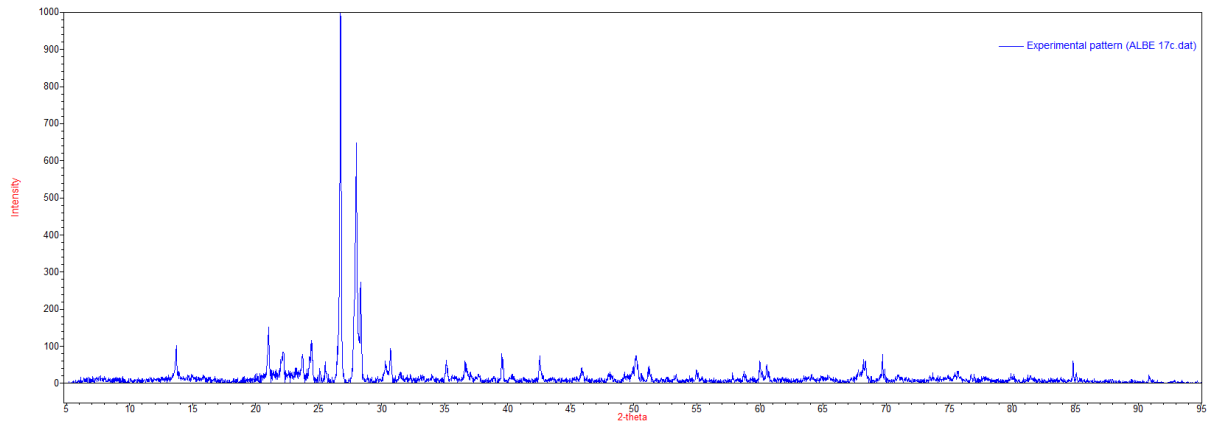


Figura 11.8 – Difratograma da amostra ALBE 17c – Minerais Identificados: quartzo e albite.

11.1.9 ALBE MNS I

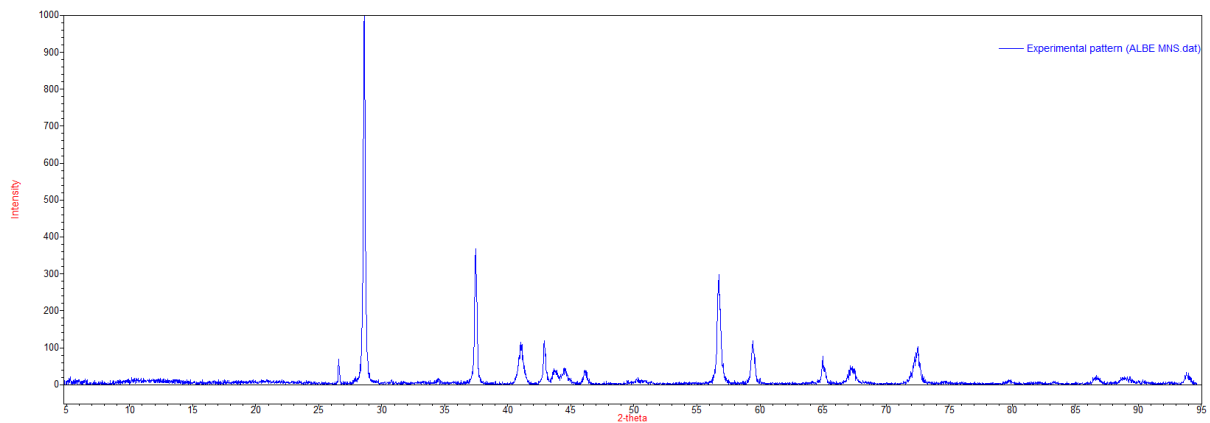


Figura 11.9 – Difratograma da amostra ALBE MNS I – Minerais Identificados: pirolusite.

11.2 Química Mineral

11.2.1 Padrões Analíticos e Limites de Detecção (Microsonda Electrónica)

Tabela 11.1 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de barite.

Elemento	Padrões Analíticos	Limite de Detecção (ppm)
Al	Plagioclase	177
Ba	Barite	932
Ca	Apatite	289
Cu	Cuprite	1098
Fe	Pyrite	406
Mg	Pyrope	185
Pb	Galena	1081
S	Sphalerite	385
Si	Almandine	345
Sr	Celestite	391
Th	Monazite	2053
Ti	Rutile	500

Tabela 11.2 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de carbonatos.

Elemento	Padrões Analíticos	Limite de Detecção (ppm)
Ba	Barite	370
C	Calcite	868
Ca	Calcite	124
Ce	Monazite	434
Fe	Magnetite	170
La	Monazite	408
Mg	Almandina	95
Mn	Bustamite	467
Na	Jadaite	90
Sr	Celestite	174
Ti	Rutile	203
Zn	Sphalerite	347

Tabela 11.3 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de feldspatos.

Elemento	Padrões Analíticos	Limite de Detecção (ppm)
Al	Pyrope	187
Ba	Benitoite	573
Ca	Diopside	170
Fe	Almandine	237
K	Sanidine	89
Mg	Olivine	139
Mn	Bustamite	340
Na	Tugtupite	219
Si	Sanidine	179
Sr	Celestite	766
Ti	Rutile	306

Tabela 11.4 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de fosfatos.

Elemento	Padrões Analíticos	Limite de Detecção (ppm)
Ca	76	Diopside
Ce	926	Monazite
Cl	93	Tugtupite
F	612	Apatite
Fe	181	Almandine
La	349	Monazite
Mg	86	Pyrope
Mn	243	Bustamite
Na	114	Jadeite
Nd	400	REE 6
P	114	Apatite
Sr	528	Celestite

Tabela 11.5 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de granadas.

Elemento	Padrões Analíticos	Limite de Detecção (ppm)
Al	Pyrope	115
Ca	Bustamite	127
Cr	Chromium Oxide	186
Fe	Almandine	182
Mg	Pyrope	101
Mn	Bustamite	245
Si	Almandine	111
Ti	Rutile	195

Tabela 11.6 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de óxidos.

Elemento	Padrões Analíticos	Limite de Detecção (ppm)
Ag	Ag	264
Al	Plagioclase	93
As	Galium Arsenide	339
Au	Au	222
Ba	Benitoite	441
Bi	Bismuth Selenide	625
Ca	Diopside	152
Co	Skutterudite	307
Cr	Chromium Oxide	216
Cu	Cuprite	316
Fe	Almandine	210
K	Sanidine	133
Mg	Pyrope	79
Mn	Rhodonite	485
Na	Jadeite	94
Nb	Metallic Nb	305
Ni	Nickel Silicide	252
P	Apatite	248
Pb	Galena	458
S	Stibnite	216
Si	Diopside	128
Sn	Cassiterite	337
Ta	LiTaO3	1204
Ti	Rutile	243
V	V	189
W	Metallic W	1149

Zn	Willemite	629
Zr	Zirconia	268

Tabela 11.7 - Padrões analíticos e limites de detecção (ppm) para as análises de rodonite.

Elemento	Padrões Analíticos	Limite de Detecção (ppm)
Al	Almandine	102
Ca	Diopside	111
Cr	Chromium Oxide	170
Fe	Almandine	168
K	Sanidine	101
Mg	Olivine	94
Mn	Bustamite	222
Na	Jadeite	105
Ni	Nickel Silicide	188
Si	Olivine	101
Ti	Rutile	190

11.2.2 Análises Quantitativas, Estatística e Fórmulas Estruturais

Tabela 11.8 - Análises pontuais representativas, estatística descritiva e fórmula estrutural dos cristais de ardennite.

7b											Média	Mediana	DP	Máximo	Mínimo		
Ce2O3	0.000	1.195	0.612	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.381	0.000	0.219	0.000	0.306	1.195	0.000	V	0.178
F	0.000	0.000	0.000	0.000	0.178	0.000	0.000	0.567	0.000	0.000	0.075	0.000	0.119	0.567	0.000	As	0.362
Nb2O5	0.684	0.598	1.115	0.085	0.000	0.258	0.601	0.000	0.000	0.000	0.334	0.172	0.332	1.115	0.000	Si	5.432
V2O3	1.239	1.663	1.569	2.133	1.756	1.707	1.022	1.090	1.910	2.206	1.630	1.685	0.320	2.206	1.022	Al	0.024
Nd2O3	0.000	1.477	0.363	0.090	0.182	0.229	0.459	1.170	0.000	0.181	0.415	0.206	0.372	1.477	0.000	Total T (4+)	5.996
Na2O	0.149	0.078	0.067	0.186	0.084	0.100	0.000	0.136	0.169	0.000	0.097	0.092	0.051	0.186	0.000	Mg	0.779
SO3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.072	0.396	0.000	0.000	0.362	0.086	0.000	0.117	0.396	0.000	Al	4.473
PbO	0.177	0.022	0.040	0.109	0.000	0.000	0.126	0.150	0.081	0.000	0.071	0.061	0.058	0.177	0.000	V	0.049
Gd2O3	0.000	0.235	0.000	0.114	0.000	0.324	0.000	0.131	0.000	0.000	0.080	0.000	0.096	0.324	0.000	Mn	0.216
MgO	3.352	2.668	3.119	2.539	2.814	2.663	3.460	3.224	3.477	2.866	3.018	2.993	0.308	3.477	2.539	As	0.032
Cl	0.120	0.000	0.013	0.035	0.000	0.086	0.000	0.000	0.000	0.021	0.028	0.007	0.032	0.120	0.000	Fe	0.207
Pr2O3	0.000	0.092	0.000	0.000	0.000	0.000	0.132	0.406	0.000	0.507	0.114	0.000	0.141	0.507	0.000	Total M (3+)	5.756
Dy2O3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.734	0.972	0.000	0.000	0.773	0.000	0.248	0.000	0.347	0.972	0.000	Ca	0.577
As2O5	5.480	4.635	3.956	3.656	3.285	3.456	5.279	6.100	3.552	4.264	4.366	4.110	0.806	6.100	3.285	Mn	3.383
PaO2	0.153	0.101	0.051	0.000	0.102	0.000	0.000	0.253	0.154	0.000	0.081	0.076	0.071	0.253	0.000	Total A (2+)	3.960
Sm2O3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.104	0.245	0.000	0.000	0.000	0.000	0.035	0.000	0.056	0.245	0.000		
Yb2O3	0.000	0.232	0.000	0.000	0.237	0.158	0.000	0.388	0.079	0.000	0.109	0.040	0.115	0.388	0.000		
Al2O3	23.148	23.214	22.195	20.900	21.897	21.574	22.277	22.061	21.696	21.415	22.038	21.979	0.541	23.214	20.900		
CaO	3.060	2.992	2.576	2.923	3.248	3.483	3.510	4.077	2.515	2.713	3.110	3.026	0.376	4.077	2.515		
Eu2O3	0.208	0.164	0.273	0.335	0.098	0.000	0.421	0.373	0.017	0.044	0.193	0.186	0.129	0.421	0.000		
Lu2O3	0.649	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.166	0.082	0.000	0.130	0.649	0.000		
SiO2	31.257	32.066	31.211	35.642	30.704	31.348	30.666	30.701	30.401	30.076	31.407	30.958	0.979	35.642	30.076		

BaO	0.000	0.000	0.000	0.256	0.215	0.000	0.000	0.043	0.388	0.000	0.090	0.000	0.118	0.388	0.000
ThO2	0.000	0.092	0.023	0.000	0.000	0.128	0.128	0.000	0.047	0.000	0.042	0.012	0.046	0.128	0.000
Ho2O3	0.000	0.000	0.127	0.000	0.000	0.255	0.000	0.000	0.000	0.000	0.038	0.000	0.061	0.255	0.000
SrO	0.025	0.260	0.000	0.070	0.167	0.000	0.157	0.215	0.198	0.158	0.125	0.158	0.081	0.260	0.000
TiO2	0.000	0.000	0.000	0.364	0.100	0.000	0.000	0.208	0.426	0.005	0.110	0.003	0.133	0.426	0.000
UO2	0.000	0.013	0.088	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.016	0.088	0.000
Ta2O5	1.067	0.000	0.527	0.295	0.000	0.804	0.000	0.479	0.000	0.000	0.317	0.148	0.322	1.067	0.000
Y2O3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
La2O3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.033	0.012	0.000	0.114	0.370	0.053	0.000	0.076	0.370	0.000
K2O	0.055	0.000	0.000	0.032	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.012	0.000	0.016	0.055	0.000
Tb2O3	0.397	0.892	0.000	0.116	0.000	0.000	0.593	0.021	0.000	0.664	0.268	0.069	0.295	0.892	0.000
P2O5	0.000	0.000	0.032	0.000	0.007	0.023	0.111	0.000	0.120	0.111	0.040	0.015	0.044	0.120	0.000
MnO	24.307	24.288	24.779	24.778	24.882	23.947	23.905	23.419	24.811	26.249	24.537	24.543	0.563	26.249	23.419
FeO	1.297	1.092	0.976	1.459	1.735	1.540	1.012	1.384	1.656	2.149	1.430	1.422	0.278	2.149	0.976
HfO2	0.000	0.000	0.172	0.086	0.947	0.602	0.000	0.929	0.000	0.000	0.274	0.043	0.331	0.947	0.000
ZrO2	0.000	0.000	0.000	0.014	0.078	0.169	0.204	0.000	0.256	0.113	0.083	0.046	0.082	0.256	0.000
Tm2O3	0.158	0.179	0.491	0.011	0.771	0.000	0.000	0.136	0.000	0.257	0.200	0.147	0.184	0.771	0.000
Er2O3	0.000	0.218	0.380	0.190	0.032	0.169	0.095	0.114	0.170	0.000	0.137	0.142	0.089	0.380	0.000
H2O	3.045	1.530	5.248	3.586	5.690	5.674	5.434	2.435	6.609	5.107	4.436	5.178	1.429	6.609	1.530
Total	100.027	99.996	100.003	100.004	100.076	100.019	100.000	100.240	100.000	100.004	100.037	100.004	0.048	100.240	99.996

Tabela 11.9 – Análises pontuais representativas, estatística descritiva e fórmula estrutural dos cristais de barite

	8a	17a	17b	18a	Média	Mediana	DP	Máximo	Mínimo		
ThO2	0.180	0.021	0.022	0.056	0.070	0.056	0.055	0.428	0.000		
MgO	0.004	0.034	0.017	0.031	0.021	0.021	0.011	0.123	0.000		
SiO2	0.045	0.164	0.232	0.575	0.254	0.232	0.161	1.704	0.000		
BaO	62.933	59.149	62.612	59.128	60.956	60.956	1.817	63.360	56.427		
CaO	0.045	0.065	0.095	0.147	0.088	0.088	0.033	0.343	0.000		
Al2O3	0.028	0.030	0.025	0.026	0.027	0.027	0.002	0.063	0.000		
PbO	0.000	0.005	0.033	0.025	0.016	0.016	0.013	0.132	0.000		
SO3	34.361	35.023	35.316	34.964	34.916	34.964	0.278	35.877	33.448		Ba 0.909
TiO2	0.395	0.424	0.437	0.367	0.406	0.406	0.025	0.511	0.314		Sr 0.060
SrO	0.489	3.576	1.773	3.492	2.333	2.333	1.202	5.700	0.238		Total M 0.969
CuO	0.025	0.051	0.033	0.027	0.034	0.033	0.009	0.164	0.000		S 1.007
FeO	0.034	0.011	0.017	0.018	0.020	0.018	0.007	0.053	0.000		Total X 1.007
H2O	1.462	1.447	0.051	1.146	1.026	1.146	0.488	3.251	0.000		
Total	100.001	100.001	100.661	100.000	100.165	100.001	0.248	101.506	99.999		

Tabela 11.10 – Análises pontuais representativas, estatística descritiva e fórmula estrutural dos cristais de espessartina

13a																					Média	Mediana	DP	Máximo	Mínimo	
CaO	4.116	3.725	3.925	3.276	3.996	7.197	4.932	5.606	4.643	4.653	5.309	6.003	5.192	5.872	3.120	4.735	4.564	5.049	4.011	5.776	4.949	4.793	4.735	0.758	7.197	3.120
MgO	0.019	0.006	0.017	0.036	0.004	0.066	0.011	0.044	0.018	0.009	0.082	0.012	0.050	0.016	0.018	0.023	0.015	0.030	0.034	0.026	0.017	0.026	0.018	0.015	0.082	0.004
TiO2	0.181	0.189	0.009	0.231	0.196	0.376	0.252	0.195	0.216	0.223	0.274	0.225	0.099	0.203	0.075	0.161	0.192	0.285	0.006	0.083	0.146	0.182	0.195	0.066	0.376	0.006
SiO2	35.108	34.169	35.248	35.561	34.761	33.750	34.645	34.907	35.219	35.418	32.445	34.958	33.724	34.471	34.997	35.124	34.815	34.694	35.676	35.054	34.816	34.741	34.907	0.504	35.676	32.445
Cr2O3	0.070	0.087	0.050	0.039	0.014	0.047	0.082	0.135	0.049	0.096	0.071	0.052	0.070	0.064	0.055	0.025	0.029	0.078	0.047	0.043	0.062	0.060	0.055	0.020	0.135	0.014
Al2O3	19.623	18.660	20.478	20.359	19.402	19.203	18.476	19.975	19.391	19.161	18.938	19.487	20.392	18.926	20.335	19.153	19.041	17.638	21.005	21.261	18.637	19.502	19.391	0.706	21.261	17.638
MnO	37.740	39.475	38.609	38.780	38.350	35.346	36.643	36.278	37.357	37.367	37.333	34.865	37.443	35.480	39.208	36.285	38.036	38.547	38.060	36.487	36.935	37.363	37.367	1.012	39.475	34.865
FeO	2.024	2.394	0.581	0.967	1.440	1.538	3.358	1.510	2.216	2.421	2.087	2.317	0.430	2.590	0.670	2.131	1.877	2.738	0.342	0.330	3.388	1.779	2.024	0.781	3.388	0.330
Total	98.881	98.705	98.917	99.249	98.163	97.523	98.399	98.650	99.109	99.348	96.539	97.919	97.400	97.622	98.478	97.637	98.569	99.059	99.181	99.060	98.950	98.446	98.650	0.606	99.348	96.539

Ca	0.425
Mn	2.629
Fe	0.129
Total X	3.202
Total Al	1.907
Total Si	2.891

Tabela 11.11 – Análises pontuais representativas, estatística descritiva e fórmula estrutural dos cristais de rodonite

	17a	17b	18a	18b	Média	Mediana	DP	Máximo	Mínimo			
CaO	5.704	5.335	5.863	5.825	5.681	5.764	0.173	6.235	4.207		Mn	0.999
F	0.013	0.033	0.015	0.000	0.015	0.014	0.009	0.099	0.000		Total M1	0.999
SiO2	47.397	47.867	47.230	47.752	47.561	47.574	0.248	48.073	46.611		Mn	1.000
Rb2O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		Total M2	1.000
TiO2	0.002	0.004	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.012	0.000		Mn	1.000
Na2O	0.035	0.042	0.018	0.013	0.027	0.026	0.012	0.104	0.000		Total M3	1.000
Cl	0.007	0.000	0.005	0.055	0.017	0.006	0.019	0.103	0.000		Mg	0.065
K2O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		Mn	0.797
Cr2O3	0.073	0.062	0.070	0.040	0.061	0.066	0.011	0.103	0.039		Si	0.103
MgO	0.408	0.334	0.383	0.599	0.431	0.396	0.084	0.646	0.122		Fe	0.017
Cs2O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		Total M4	0.982
BaO	0.039	0.241	0.010	0.003	0.073	0.025	0.084	0.525	0.000		Ca	0.658
MnO	45.038	46.640	45.313	45.174	45.541	45.243	0.550	47.019	44.603		Mn	0.342
Al2O3	0.027	0.001	0.001	0.016	0.011	0.008	0.010	0.129	0.000		Total M5	1.000
NiO	0.024	0.031	0.023	0.031	0.027	0.027	0.004	0.072	0.000		Si	5.000
FeO	0.163	0.112	0.258	0.184	0.179	0.173	0.042	0.749	0.080		Total Si	5.000
SnO2	0.017	0.024	0.040	0.027	0.027	0.025	0.006	0.065	0.000			
H2O	1.062	0.000	0.802	0.296	0.540	0.549	0.392	1.911	0.000			
Total	100.006	100.725	100.028	100.012	100.193	100.020	0.266	100.802	99.998			

Tabela 11.12 – Análises representativas, estatística descritiva e fórmula estrutural dos cristais de rodocrosite

18b			Média	Mediana	DP	Máximo	Mínimo		
CaO	8.815	8.072	8.825	8.571	8.815	0.332	8.825	8.072	
CO2	25.705	26.947	23.457	25.370	25.705	1.275	26.947	23.457	
La2O3	0.000	0.006	0.047	0.018	0.006	0.020	0.047	0.000	
SrO	0.094	0.057	0.087	0.079	0.087	0.015	0.094	0.057	
BaO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Na2O	0.000	0.010	0.016	0.009	0.010	0.006	0.016	0.000	Ca 0.208
Ce2O3	0.016	0.060	0.000	0.025	0.016	0.023	0.060	0.000	Mg 0.029
FeO	0.107	0.100	0.104	0.104	0.104	0.002	0.107	0.100	Mn 0.977
TiO2	0.000	0.010	0.000	0.003	0.000	0.004	0.010	0.000	Total M 1.217
MgO	0.814	0.816	0.916	0.849	0.816	0.045	0.916	0.814	C 0.783
MnO	51.110	50.615	51.148	50.958	51.110	0.228	51.148	50.615	Total X 0.783
ZnO	0.018	0.000	0.000	0.006	0.000	0.008	0.018	0.000	
H2O	13.320	13.306	15.400	14.009	13.320	0.928	15.400	13.306	
Total	99.999	99.999	100.000	99.999	99.999	0.000	100.000	99.999	

Tabela 11.13 – Análises pontuais representativas, estatística descritiva e fórmula estrutural dos cristais de pirosmalite(-Mn)/mcgillite (?)

	17a					18b					Média	Mediana	DP	Máximo	Mínimo		
P2O5	0.000	0.000	0.000	0.002	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.003	0.016	0.000			
Na2O	0.072	0.073	0.043	0.038	0.011	0.009	0.000	0.012	0.010	0.030	0.012	0.024	0.073	0.000			
SO3	0.022	0.000	0.004	0.000	0.023	0.018	0.032	0.000	0.002	0.011	0.004	0.011	0.032	0.000			
BaO	0.248	0.103	0.039	0.000	0.000	0.038	0.071	0.000	0.049	0.061	0.039	0.053	0.248	0.000			
Bi2O3	0.032	0.000	0.000	0.071	0.012	0.147	0.072	0.000	0.020	0.039	0.020	0.038	0.147	0.000			
MgO	0.279	0.331	0.613	0.540	0.607	0.246	0.783	0.455	0.648	0.500	0.540	0.153	0.783	0.246			
PbO	0.000	0.043	0.041	0.000	0.019	0.000	0.000	0.048	0.001	0.017	0.001	0.019	0.048	0.000			
V2O3	0.001	0.005	0.000	0.022	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.005	0.022	0.000			
Ag2O	0.000	0.006	0.032	0.000	0.000	0.016	0.005	0.000	0.002	0.007	0.002	0.008	0.032	0.000	Si	6.000	
As2O5	0.013	0.000	0.022	0.015	0.043	0.030	0.064	0.000	0.038	0.025	0.022	0.017	0.064	0.000	Total T	6.000	
K2O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	Si	0.153	
Cr2O3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.028	0.001	0.000	0.000	0.017	0.005	0.000	0.008	0.028	0.000	Mg	0.134	
CaO	0.024	0.031	0.098	0.124	0.085	0.073	0.103	0.081	0.113	0.081	0.085	0.026	0.124	0.024	Mn	7.585	
Al2O3	0.015	0.000	0.172	0.110	0.132	0.092	0.149	0.138	0.072	0.098	0.110	0.047	0.172	0.000	Al	0.021	
SnO2	0.000	0.031	0.000	0.009	0.002	0.000	0.049	0.000	0.000	0.010	0.000	0.013	0.049	0.000	Fe	0.037	
FeO	0.128	0.130	0.301	0.229	0.329	0.148	0.365	0.295	0.303	0.248	0.295	0.079	0.365	0.128	Total Z	7.929	
ZnO	0.154	0.000	0.027	0.000	0.008	0.000	0.066	0.032	0.099	0.043	0.027	0.042	0.154	0.000	Cl	0.999	
SiO2	33.970	34.604	34.715	34.508	34.250	33.286	31.371	36.760	34.616	34.231	34.508	0.904	36.760	31.371	Total W	1.000	
TiO2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.011	0.000			
NiO	0.015	0.012	0.000	0.031	0.046	0.003	0.025	0.029	0.035	0.022	0.025	0.013	0.046	0.000			
Ta2O5	0.000	0.000	0.000	0.073	0.000	0.059	0.031	0.000	0.111	0.030	0.000	0.034	0.111	0.000			
ZrO2	0.032	0.000	0.006	0.014	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.009	0.000	0.011	0.032	0.000			

MnO	49.993	50.575	49.916	50.152	50.056	50.511	49.628	48.434	50.449	49.968	50.056	0.428	50.575	48.434
CuO	0.029	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.007	0.029	0.000
CoO	0.028	0.031	0.073	0.006	0.029	0.027	0.049	0.092	0.005	0.038	0.029	0.022	0.092	0.005
Nb2O5	0.348	0.442	0.391	0.412	0.384	0.317	0.352	0.385	0.482	0.390	0.385	0.037	0.482	0.317
WO3	0.000	0.000	0.086	0.000	0.000	0.024	0.170	0.216	0.110	0.067	0.024	0.069	0.216	0.000
Sb2O5	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.004	0.000	0.006	0.019	0.000
F	-	-	0.000	0.014	0.000	0.000	0.081	0.000	0.000	0.014	0.000	0.019	0.081	0.000
Cl	5.453	5.126	4.601	4.818	4.541	5.484	4.034	4.829	4.985	4.875	4.829	0.344	5.484	4.034
Au2O	0.000	0.002	0.006	0.012	0.000	0.000	0.001	0.013	0.040	0.008	0.002	0.009	0.040	0.000
H2O	10.375	9.601	9.829	9.895	10.393	10.711	13.397	9.273	8.899	10.264	9.895	0.849	13.397	8.899
Total	101.231	101.157	101.034	101.095	101.022	101.240	100.939	101.092	101.123	101.078	101.092	0.068	101.240	100.939