

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**Caracterização estrutural, mineralógica  
e geoquímica da brecha magnetítica  
de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

Filipe Luís Miranda Ribeiro

**Mestrado em Geologia Económica**

Especialização em Prospeção Mineral

Relatório de Estágio orientado por:

Professor Doutor António Manuel Nunes Mateus

Professora Doutora Ana Cristina Costa Neves dos Santos Azerêdo







UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**Caracterização estrutural, mineralógica  
e geoquímica da brecha magnetítica  
de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

Filipe Luís Miranda Ribeiro

**Mestrado em Geologia Económica**

Especialização em Prospecção Mineral

Relatório de Estágio orientado por:

Professor Doutor António Manuel Nunes Mateus

Professora Doutora Ana Cristina Costa Neves dos Santos Azerêdo



Ao Toninho, Rosa e tia Neves





## **Agradecimentos**

Ao longo dos últimos dois anos as minhas atenções e esforços estiveram em grande medida concentrados em fazer esta tese e as pessoas que mencionarei neste pequeno texto tiveram, de um modo ou outro um impacto positivo em mim e consequentemente no meu trabalho.

Em primeiro lugar deixo um grande agradecimento ao professor António Mateus, que ao longo dos últimos três anos teve que me aturar como aluno de licenciatura, de mestrado e orientando na tese, tendo deixado uma marca profunda na minha percepção do que é e o que faz um geólogo, será sempre uma referência como profissional e agradeço toda a paciência e ensinamentos que me deu, e à professora Ana Azerêdo não só pela orientação ao longo da tese, essencial na parte da estratigrafia e sedimentologia que não são a minha praia, mas também pelo apoio e simpatia com que sempre me tratou. Deixo também uma palavra de gratidão aos professores com que mais lidei ao longo do mestrado e tese: ao professor Jorge Figueiras, professor Mário Gonçalves, professor Gaspar, e professora Isabel Costa e, ao Dr, Pedro Rodrigues e Dra. Cyntia Mourão pela ajuda e ensinamentos sobre as maquinas do andar 1 e 0.

Os últimos dois anos teriam sido um valente tédio se não fossem os amigos que me acompanharam nesta jornada. Um agradecimento especial aos meus colegas de mestrado, Ivo, Zé, André, Marcelo, Rita Ferraz, Fred, Barros, Miguel, Hugo e Velez por todos os trabalhos em grupo, noitadas na FCUL e momentos de descontração. Tenho que deixar umas palavras extra aos que mais tempo passaram comigo: ao André, por todas as discussões sobre todos os temas imagináveis, por todas as viagens para casa que não fiz sozinho e por todas as vezes que comi as suas bolachas ou chocolates, ao Ivo, por manter um nível mínimo de entropia e alegria no famigerado corredor do quarto piso, por todas as parvoíces que fizemos nesse mesmo corredor e por todas as idas ao Campo Grande sem razão absolutamente nenhuma (pogo), ao Zé, por todas as magnificas discussões geológicas e restantes parvoíces na sala 66 e por todos os almoços, jantares e cervejas e ao Marcelo, por todas as vezes que me aturou (não foi fácil de certeza) e por todos os momentos da melhor comédia que proporcionaste por seres um autêntico cromo! Ainda na FCUL e no tal corredor tenho que agradecer à chefe Filipa Luz, por toda a ajuda e momentos de descontração, às madames da bicharada, Cristiana e Sofia por todos os almoços e cafés bem passados a falar de temas importantíssimos para a humanidade. Fora da FCUL tenho que agradecer aos que me foram mais próximos e ajudaram sempre que puderam, principalmente a esquecer a tese e recarregar baterias: Paulo (team contraste), João Reis, Joana Duarte, Joana Araújo, Pambu e Soares. Deixo um último agradecimento muito especial à Rita Pereira, por todos os momentos partilhados, por ser a melhor companhia que poderia querer e por todo o bem que me faz.

O último agradecimento é também o maior. Vai para os meus pais, Toninho e Rosa, que ao longo dos anos me proporcionaram uma vida feliz e me apoiaram incondicionalmente, e à minha tia Neves que durante os últimos seis anos foi uma segunda mãe, fazendo tudo o que podia e não podia para que pudesse concentrar-me exclusivamente nos estudos.

## Resumo

A Bacia Lusitânica inclui uma sequência sedimentar largamente estudada do ponto de vista tectónico, sedimentar e estratigráfico dada a sua importância no registo da fragmentação do super-contidente Pangeia. A sequência sedimentar da bacia pode-se considerar típica de uma bacia de *rifting*, não obstante esta nunca ter sofrido oceanização, incluindo formações de sedimentos terrígenos oxidados e formações argilo-evaporíticas na base, às quais se seguem espessas sequências de rochas carbonatadas. Neste trabalho realizou-se uma primeira abordagem a dois afloramentos de brechas tectónicas mineralizadas em óxidos de ferro e sulfuretos. Os domínios mineralizados encontram-se em dispositivos estruturais compressivos e distensivos associados a uma zona de falha composta por quatro segmentos com direcção variável (WNW-ESE a NE-SW) e escalonamento irregular criando uma geometria complexa. Os cimentos das brechas são compostos por proporções variáveis de magnetite, hematite, calcite e clorite com quantidades acessórias de pirite, calcopirite e flogopite que exibem texturas tipicamente hidrotermais, incluindo crescimentos rítmicos e substituições. Composicionalmente verifica-se variabilidade notória nos filossilicatos contrariamente a óxidos, sulfuretos e carbonatos que apenas incluem conjuntos diversos de metais em quantidades traço. Os clastos são de natureza calcária, pontualmente preservando relíquias de texturas sedimentares, e silicatada, estes últimos em menor proporção e fortemente carbonatizados. Composicionalmente as brechas encontram-se enriquecidos numa gama muito variada de elementos relativamente aos protólitos carbonatados, onde se destacam os enriquecimentos significativos em Fe, Cu, Si, Al, Mg, K, Mn, Ti, Cr, V, Co, Zn, Ba e REE. Paralelamente à zona de falha que inclui as brechas desenvolve-se um halo metassomático que provoca o endurecimento e escurecimento dos calcários encaixantes para além de se verificarem disseminações de pirite, hematite, magnetite e pirrotite e uma recristalização pouco acentuada da matriz calcítica destes. O sistema hidrotermal que dá origem a estas ocorrências é induzido pelo gradiente geotérmico intermitentemente elevado da BL que leva à circulação e interacção química de fluidos intrabaciais com as unidades sedimentares, onde se destacam o Grupo de Silves e *Fm.* de Dagorda pela importância que têm no fornecimento de metais e ligandos, respectivamente. As brechas mineralizadas desenvolvem-se no decurso do escoamento destes fluidos aquando de eventos sísmicos da zona de falha associados a campos de tensão transientes com trajectória de compressão máxima NE-SW. Estas características exibem semelhanças com modelos metalogénicos do tipo IOCG.

Palavras-chave: Bacia Lusitânica; mineralização hidrotermal de baixa temperatura; brechas tectónicas; óxidos de ferro e sulfuretos.

## **Abstract**

The tectonic, sedimentary and stratigraphic properties of the sedimentary sequence of the Lusitanian Basin has been largely studied due to its importance in recording the fragmentation of the Pangea super-continent. The sedimentary sequence can be considered a typical rift basin sequence, although it never developed ocean floor, comprising oxidized redbeds and shale-evaporite formations at the base, followed by a thick sequence of prevalent carbonate rocks. This work provides a first approach to two sets of outcropping iron-oxide and sulphide mineralised tectonic breccias. Mineralised domains are restricted to releasing and restraining bends developed in a complex fault zone comprising four fault segments with variable direction (WNW-ESE to NE-SW) and irregular stepping. Breccia cements are comprised of variable proportions of magnetite, haematite, calcite and mixed-layered phyllosilicates with minor amounts of pyrite, chalcopyrite and phlogopite with typical hydrothermal textures, including rhythmic growth and replacement features. Phyllosilicate composition is variable but oxides, sulphides and carbonates have close to ideal composition, only including various trace metals. Rock fragments included in breccias comprise moderately to strongly metasomatized limestones, sometimes preserving relics of primary sedimentary textures, and less frequently, intensely carbonatised silicate rocks. Relatively to carbonate host rocks, breccias are enriched in a vast set of elements where Fe, Cu, Si, Al, Mg, K, Mn, Ti, Cr, V, Co, Zn, Ba and REE display evident enrichments. A metasomatic alteration halo develops throughout carbonate rocks along the fault zone strike direction. This halo is characterised by darkening and hardening of limestones, dissemination of pyrite, haematite, magnetite and pyrrhotite and incipient recrystallization of the calcite matrix. The hydrothermal system that generates these occurrences is driven by intermittently high geothermal gradients of the basin, leading to the circulation of basin fluids and consequent leaching of sedimentary rocks. Redbeds and shale-evaporite units at the base of the sedimentary sequence are probable sources for metals and metal ligands respectively. The mineralized breccias are formed by fluid flow and depressurization during seismic events experienced by the fault zone as a response to the transient NE-SW tectonic compression. These characteristics display broad similarities with IOCG like metallogenic models.

**Keywords:** Lusitanian Basin; low temperature hydrothermal mineralization; tectonic breccias; iron-oxides and sulphides.

## Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract .....	iii
Índice.....	iv
Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas.....	xii
Lista de abreviaturas .....	xiii
I. Introdução .....	1
II. Enquadramento geológico .....	2
II.1 Evolução tectono-sedimentar .....	3
II.1.1 Primeiro episódio de Rifting.....	4
II.1.2 Segundo episódio de Rifting.....	4
II.1.3 Terceiro episódio de Rifting .....	5
II.1.4 Quarto episódio de Rifting .....	5
II.2 Magmatismo .....	6
II.3 Evolução pós-rift .....	6
II.4 Maciço Calcário Estremenho.....	7
II.4.1 Litostratigrafia .....	8
III. Metodologias.....	11
III.1 Levantamento geológico de detalhe 1:1800.....	11
III.2 Amostragem .....	11
III.3 Processamento Laboratorial .....	12
III.3.1 Produção de lâminas para estudos petrográficos e análise em MSE.....	12
III.3.2 Produção de pastilhas de pó de rocha para análise em FRX .....	13
III.4 Petrografia e caracterização mineralógica detalhada .....	13
III.5 Análise com microsonda electrónica .....	14
III.6 Litogeoquímica – Fluorescência de Raios-X .....	14
IV. Geologia.....	15
IV.1 Sequência estratigráfica .....	15
IV.2 Características de natureza estrutural.....	18
IV.3 Domínios mineralizados .....	23
IV.3.1 Litologias .....	23
IV.3.2 Cartografia de detalhe dos domínios mineralizados .....	26
IV.4 Halo de alteração.....	33
V. Petrografia .....	39
V.1 Calcários.....	39

V.2 Calcários metassomatizados .....	39
V.3 Doleritos .....	40
V.4 Brecha Laranja .....	40
V.5 Brechas mineralizadas com óxidos de ferro .....	42
VI. Química Mineral .....	52
VI.1 Fosfatos e Sulfatos .....	52
VI.2 Sulfuretos .....	52
VI.3 Carbonatos .....	53
VI.4 Filossilicatos .....	53
VI.4.1 Flogopites.....	54
VI.4.2 Clorites e interestratificados clorite-mica e clorite-mica-esmectite .....	55
VI.5 Óxidos de ferro .....	59
VII. Litogeoquímica.....	62
VIII. Discussão.....	71
IX. Conclusão.....	76
X. Bibliografia.....	77
XI. Anexos .....	82
Anexo 1 – Tabela com limites de detecção da FRX. ....	82
Anexo 2 – Limites de detecção da MSE (ppm).....	83
Anexo 3 – Tabela com as características ópticas distintivas das principais fases e gerações minerais identificadas petrograficamente.....	84
Anexo 4 – Fotomicrografias da amostra VEL1-22Ex.....	85
Anexo 5 – Imagem de electrões retrodifundidos e mapas composicionais (Si, Al, Ca, C) documentando a presença de silicatos anédricos na matriz carbonatada da amostra VWB1-16. .....	85
Anexo 6 – Diagrama triangular com projecção das análises dos vários carbonatos identificados petrograficamente (linha a tracejado traduz 90% calcite) .....	87
Anexo 7 – Tabelas com análises representativas de estatística descritiva das fases minerais analisadas em MSE. ....	88

## Índice de Figuras

Figura I.1 - Enquadramento geográfico e tectónico da Bacia Lusitânica de outras bacias da MOI. Setores definidos por Rocha & Soares (1984). FA – Falha de Aveiro; FPT- Falha de Porto-Tomar; FN – Falha da Nazaré; FArf – Falha do Arrife; FTVM – Falha de Torres Vedras – Montejunto; FVIT – Falha do Vale Inferior do Tejo; FSPN – Falha de Setúbal-Pinhal Novo; FAr – Falha da Arrábida; HB – Horst das Berlengas. Adaptado de Kullberg <i>et al.</i> , 2013. ....	2
Figura I.2 - Enquadramento geológico do Maciço Calcário Estremenho. (Adaptado de Carvalho, 2013) .....	8
Figura I.3 - Quadro litostratigráfico sintético do MCE. (Azerêdo, 2007).....	10

- Figura IV.1 – Enquadramento da área de estudo na cartografia 1:50000 (Manuppella, 1999; Manuppella et al. 2006), destacando-se a abundância de estruturas frágeis com direcção NW-SE a WNW-ESSE associadas a filões doleríticos e à falha da Mendiga (NNE-SSW). De referir que a falha de Rio Maior – Porto de Mós se encontra cerca de 1km a W.....15
- Figura IV.2 – Foto 1: Aspecto geral das fácies calcárias micríticas de base de cor creme e estruturas de bioturbação preenchidas por fácies calcárias granulares. – Foto 2: Aspecto geral das fácies calcárias micríticas de topo de cor creme. – Foto 3: Aspecto geral da fácies calcárias calciclásticas, sendo visíveis os vários elementos figurados que tipificam esta litologia, numa matriz granular homogénea. – Foto 4: Aspecto geral da “Brecha Laranja”, com cimento de calcite e óxidos de ferro e porosidade primária preenchida por calcite e/ou magnetite. .... 18
- Figura IV.3 – Foto 1: Afloramento típico de calcários micríticos na área de estudo, com atitude aproximada N22°E, 37°E. – Foto 2: Afloramento exibindo planos de falha correspondentes a cada uma das famílias de falha cartografadas – Foto 3: Plano de falha NNW-SSE com crescimento mineral estriado que se encontra em pormenor à direita, preservando estrias sub-horizontais (até 30°) para S. .... 21
- Figura IV.4 – Foto 1: Afloramento exibindo fendas de tracção WNW-ESE cortadas por planos de falha ENE-WSW paralelas ao segmento de falha 3, evidenciando ainda planos de rutura subsidiários que também deslocam as fendas de tracção anteriormente referidas e têm orientação NE-SW, correlacionável com a direcção das fendas de tracção mais comuns na área de estudo. – Foto 2: Zona de esmagamento do segmento de falha 1, possivelmente estruturado em C-S e indiciando cinemática esquerda. – Foto 3: Afloramento do dispositivo estrutural compressivo entre os segmentos de falha 2 e 3, demonstrando evidências de reactivação cinemática das superfícies de estratificação. .... 22
- Figura IV.5 – Foto 1: Aspecto geral das Brechas Cloríticas com cimento de cor verde, clastos carbonatados variavelmente cominuídos, com cores que variam entre o branco, cinzento e verde (Amostra VWB1-16. – Foto 2: Aspecto geral das Brechas Hematítica com cimento de cor vermelha intensa, grande variedade de clastos carbonatados com cominuição e alteração metassomática variável (Amostra VEB2-3. – Foto 3: Aspecto geral das Brechas Magnetíticas com cimento de magnetite maciça e clastos correlacionáveis com os que se observam nas brechas verdes – com cor branca, cinzenta ou verde, metassomatismo e cominuição variáveis (VWB1-11). .... 25
- Figura IV.6 – Foto 1: Parede W do afloramento B1, exibindo vários planos de falha NNW-SSE, verticais (assinalados a branco translúcido) e falhas E-W, ~40°S. – Pormenor foto 1: Ampliação do plano de falha assinalado a vermelho na foto 1, exibindo estrias de movimento com pendores atingindo 25°S. - Foto 2: Pormenor de uma estrutura filoniana de magnetite maciça a cortar brecha magnetítica e vermelha anterior. - Foto 3: Sulfuretos euédricos de dimensão milimétrica ocorrendo em Brecha Clorítica com razão clastos/cimento elevada. .... 28
- Figura IV.7 – Foto 1: Impregnações de magnetite e sulfuretos em “Brecha Hematítica”, com direcção WNW-ESE, com pormenor da amostra VWB1-10 que exhibe as mesmas impregnações. – Foto 2: Pormenor de agregados de pirite milimétrica em cimento calcítico fino. Foto 3: Pormenor de estruturas NE-SW a cortar e deslocar um bloco dolerítico de grandes dimensões, com este a exhibir uma geometria sigmóide. .... 29
- Figura IV.8 – Foto 1: Pormenor de dolerito fortemente carbonatizado, materializando uma superfície de falha. O dolerito exhibe também injecções de magnetite e capas de óxidos de ferro.

– Foto 2: Pormenor de uma impregnação de magnetite que substitui cimento de “Brecha Hematítica” segundo a direcção NE-SW. ....	30
Figura IV.9 – Foto 1: Pormenor de veio de magnetite maciça a cortar “Brecha Hematítica”.O veio tem direcção aproximada N-S e não contém clastos, sulfuretos ou calcite no cimento -Foto 2: Afloramento de “Brecha Magnetítica” maciça no centro de B5.....	31
Figura IV.10 – Foto 1: Filão de “Brecha Magnetítica” com atitude N-S, 90°. O cimento é dominado largamente por magnetite permitindo identificar o contacto discreto entre brecha e calcário metassomatizado encaixante. Foto 2 – Limite N do afloramento B5 onde se observa novamente um filão de “Brecha Magnetítica” a cortar calcários metassomatizados, ocupando as superfícies de estratificação pontualmente. Observa-se ainda um conjunto de fraturas N-S, 60°E pontualmente preenchidas por magnetite maciça.....	32
Figura IV.11 – Foto 1: Pormenor de um calcário metassomatizado (VEL1-25) onde se observa grande abundância de elementos figurados, textura correlacionável com os calcários sparíticos. – Foto 2 Pormenor de um calcário micrítico metassomatiado (VEL1-21) de matriz cinzenta escura e pirite disseminada. – Foto 3. Afloramento típico de calcários micríticos metassomatizados, apresentando uma capa externa branca. A cor original destas rochas está destacada pelo quadrado vermelho que exhibe uma face de rocha fresca. Foto 4: Pormenor de calcário intensamente metassomatizado (VWL2-12) de cor branca sem evidências de texturas sedimentares e disseminações de óxidos e sulfuretos oxidados. Foto 5: Afloramento típico dos calcários sacaroides.....	34
Figura IV.12 – Mapa de afloramentos e amostragem. Os afloramentos de brecha estão ordenados de W para E: B1, B2, B3, B4, B5. Legenda da amostragem: A- VWB1-7, VWB1-11, VWL2-12, VWB1-13, VWB2-14, VWD1-15*, VWB1-16; B- VWB1-8; VWB1-9; VWB1-10; VWD1-15*; VWB1-17; C- VWL1-21; D- VEL1-29; E- VEL1-20; F- VEL1-26; G- VEL1-19; H- VEL1-25; I- VEL1-27; J- VEB1-28; K- VEB2-1, VED2-2, VEB2-3; L- VEB2-6; M- VEB1-23; N- VEB1-23, VED1-24; O- VEB2-4; Q- VEL1-22N, VEL1-22Ex. ....	35
Figura IV.13 – Mapa estrutural da área estudada, observando-se a zona de falha que alberga os dispositivos estruturais mineralizados e as falhas de menor expressão, seguindo direcções ENE-WSW e NNW-SSE. As atitudes de superfícies de estratificação evidenciam a estruturação dominante em toda a Depressão da Mendiga, observando-se predomínio de direcções NNE-SSW com pendores geralmente inferiores a 40°.....	35
Figura IV.14 – Mapa geológico da área estudada. A zona de falha que enquadra os domínios mineralizados prolonga-se ao longo de quatro segmentos irregularmente escalonados. Paralelamente a esta ocorre halo metassomático e várias falhas de pequena dimensão segundo NNW-SSE e ENE-WSW. Estratificação geralmente encontra-se próxima das direcções NNE-SSW a NE-SW com pendores até 67°E. Coordenadas dos vértices do mapa: NW - 39°28,54’N, 8°52,62’W; SW - 39°28,13’N, 8°52,62’W; NE - 39°28,54’N, 8°51,80’W; SE - 39°28,13’N, 8°51,80’W.....	36
Figura IV.15 – Mapa interpretativo do padrão de afloramento do dispositivo estrutural ocidental. Áreas a cinzento não apresentam afloramentos.....	37
Figura IV.16 – Mapa geológico de detalhe do afloramento B1, no extremo ocidental do dispositivo estrutural em causa. Destaca-se a abundância de Brecha Clorítica com domínios enriquecidos em sulfuretos e Brecha Hematítica associada a domínios com abundantes	

estruturas frágeis. Contactos geológicos entre Brecha Clorítica e Brecha Magnetítica são graduais. ....	37
Figura IV.17 – Cortes esquemáticos do afloramento B1. Contactos geológicos são graduais, não obstante a associação das Brechas Hematítica a domínios com intensa re-brechificação assistida por falhas. ....	37
Figura IV.18 – Mapa geológico de detalhe do afloramento B2. Denota-se novamente a ocorrência de Brechas Hematíticas e domínios rebrechificados e a ausência de corpos maciços de Brecha Magnetítica que apenas ocorre como impregnações sobre Brecha Hematíticas. Brecha Verde exhibe novamente domínios com abundantes sulfuretos disseminados e um corpo ígneo intensamente carbonatizado. ....	37
Figura IV.19 – Corte esquemático do afloramento B2. No domínio setentrional os contactos entre Brecha Hematítica e Brecha Clorítica são tectónicos. Corpo ígneo aparenta preservar alguma da estruturação filoniana primária mas encontra-se fortemente tectonizado. ....	37
Figura IV.20 – Mapa interpretativo do padrão de afloramento do dispositivo estrutural oriental. Áreas a cinzento não apresentam afloramentos. Brechas Hematíticas aparentam encontrar-se restritas ao domínio meridional do dispositivo estrutural. ....	38
Figura IV.21 – Mapa de detalhe do afloramento B3. Brecha Hematíticas é ubíqua, denotando-se apenas algumas impregnações orientadas de Brecha Magnetítica. Falhas são extremamente abundantes, direcção NW-SE é mais expressiva e condiciona fortemente o afloramento, direcção NE-SW é mais abundante mas menos expressiva. ....	38
Figura IV.22 – Mapa de detalhe do afloramento B4, exibindo traços semelhantes aos de B3, com Brecha Hematíticas ubíqua, falha de direcção NW-SE expressiva e estruturante, falhas menores de direcção NE-SW mais abundante mas menos expressivas. ....	38
Figura IV.23 – Corte interpretativo do afloramento B3 segundo a direcção NW-SE. ....	38
Figura IV.24 – Corte interpretativo do afloramento B4 segundo a direcção NW-SE. ....	38
Figura IV.25 – Mapa de detalhe do afloramento B5. Brecha Hematíticas apenas ocorre no domínio meridional do afloramento. Brecha Magnetítica é frequente, ocorrendo dois domínios de brecha maciça com filões de magnetite periféricos, com direcções tendencialmente próximas de N-S. Falhas NE-SW são mais expressivas, mas observa-se abundantes estruturas menores pouco expressivas. ....	38
Figura IV.26 – Corte interpretativo do afloramento B5 segundo NW-SE. Contacto entre corpo maciço de Brecha Magnetítica e Brecha Hematítica é tectónico. Domínio rico em sulfuretos disseminados encontra-se nos calcários metassomatizados brechificados e num corpo brechóide. ....	38
Figura V.1 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Amostra VEL1-20. Aspecto geral do calcário micrítico de base, com a matriz micrítica, dominante, na porção inferior à direita e uma estrutura de bioturbação preenchida com uma fácies de calcários de cimento sparítico correlacionável com o calcário calciclástico à esquerda. – Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz: //): Amostra VEL1-22N. Aspecto geral do calcário micrítico de topo, incluindo oogónios de carófitas e ostracodos (carapaças e fragmentos destas). ....	40
Figura V.2 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Amostra VEL1-19. Aspecto geral do calcário calciclástico. - Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Amostra VEL1-25. Aspecto geral do calcário	



calciclástico metassomatizado, com a matriz e fósseis recristalizados. - Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Amostra VEL1-21. Aspecto geral dos calcários micrítico metassomatizados, com a matriz recristalizada (micrite → microsparite) e pirite e calcopirite disseminadas e associadas a fraturas (domínio com granularidade superior). – Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida //): Amostra VEL1-21. Pormenor dos grãos de pirite e calcopirite, esta associada a domínios de maior granularidade da matriz de calcite. – Fotomicrografia 5 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 6 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida X): Amostra VEL2-18. Aspecto geral de dolerito com textura porfiroide, evidenciando plagioclases e piroxenas primárias com alteração. .... 41

Figura V.3 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida X): Aspecto característico de “Brecha clorítica” sendo observável o cimento constituído por calcite e clorite I, neste caso, exibindo um bandado alternado que confere um aspecto orientado ao cimento. Observam-se ainda mineraloclastos silicatados com texturas de carbonatização intensa, e mineraloclastos de calcite exibindo substituições parciais por magnetite. - Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de uma magnetite III com zonamentos rítmicos muito frequentes com calcite. - Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida //): Pormenor de flogopite I com duas “bandas” de clorite interestratificadas (cor verde). - Fotomicrografia 5 (ampliação: 10x ocular, 40x objectiva; luz transmitida //): Pormenor de uma secção quasi-basal de clorite II. O ângulo de corte permite observar camadas de cor verde escura de composição clorítica em alternância com camadas de cor verde pálida de composição desconhecida (esmectite?), indicando que se trata muito possivelmente de um interestratificado. - Fotomicrografia 6 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de pirite II e calcopirite II com granularidade superior à norma para estas fases sulfuretadas e texturas de dissolução/reprecipitação. .... 43

Figura V.4 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida X): Clastos de silicatos carbonatizados e calcite cimentados por calcite e magnetite num domínio rebrechificado de Brecha Clorítica. Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de mineraloclasto carbonatado com substituições por magnetite III, clorite II e flogopite I. A magnetite III é a mais frequente destas, exibindo vários grãos com zonamentos frequentes e rítmicos com calcite e outros parcialmente dissolvidos e reprecipitados também com calcite. A clorite II e flogopite crescem sobre o clasto. .... 44

Figura V.5 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida X): Pormenor de agregado de dolomite, exibindo a granularidade contrastante com a restante matriz calcítica e os núcleos “sujos”. – Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Aspecto geral do cimento de uma “Brecha Hematítica” com componente carbonatada dominante. – Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 40x objectiva; luz transmitida //): Pormenor do cimento de brecha apresentado na fotomicrografia 3 com uma ampliação 4 vezes superior de forma a colocar em evidência a disseminação abundante de hematite extremamente fina por entre grãos de calcite. – Fotomicrografia 5 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz reflectida //): Pormenor do bordo de um agregado de magnetite III evidenciando núcleos de magnetite II martitizados e martitização da superfície exterior dos agregados de magnetite III. –

Fotomicrografia 6 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de palhetas de hematite com crescimento epitáxico de magnetite III. .... 46

Figura V.6 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 40x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de magnetite III exibindo um núcleo contínuo com zonamentos composicionais discretos, em bandas de tons de cinzento e bordo zonado com bandas finas de calcite. - Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 40x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de agregado de magnetite II em que se observam bordos martitizados em todos os grãos de magnetite. – Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de hematite II tabular, fortemente muschketovitizada e envolvida por um manto de magnetite III epitaxial. – Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida //): Pormenor clorite III com tintas de interferência de primeira ordem, preenchendo espaços entre magnetite III. – Fotomicrografia 5 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 6 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida X): Pormenor de agregado denso de flogopite II, de granularidade média e com tintas de interferência de terceira ordem. .... 48

Figura V.7 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Pormenor de clastos de calcário incluso em Brecha Magnetítica preservando relíquias de elementos figurados numa matriz de calcite fina recristalizada. - Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida //): Pormenor de clasto de Brecha Clorítica, incluindo cimento com abundante clorite, em Brecha Vermelha. - Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 40x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de calcopirite com bordos de fases minerais do grupo calcocite-digenite. Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 40x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de calcopirite com lamelas de exsolução de bornite. - Fotomicrografia 5 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz reflectida //) Fotomicrografia 6 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz reflectida //): Aspecto geral de cimento de Brecha Magnetítica com abundante magnetite e quantidades acessórias de hematite, ambas sobre calcite, ..... 49

Figura V.8 – Quadro sumário da sequência de deposição registada para as brechas mineralizadas, a qual inclui três etapas mineralizantes principais. A primeira etapa contém os episódios de deposição mais significativos de filossilicatos e sulfuretos. A segunda etapa é dominada pela deposição de magnetite III que volumetricamente é a fase óxida predominantes. A terceira etapa de deposição inclui a oxidação de sulfuretos e magnetite III e apenas uma fase neoformada – clorite III. .... 51

Figura VI.1 – Projecção proposta por Velde (1965) que relaciona conteúdos em Al, catiões divalentes na posição de coordenação octaédrica e catiões monovalentes e divalentes na posição de coordenação dodecaédrica de filossilicatos de forma a classificar estes. A projecção tem a vantagem notória de permitir colocar em evidência a possibilidade de existirem interestratificados com base nas distribuições de pontos referentes a análises de química mineral. No caso observam-se quatro grupos: (1) ambas gerações de flogopite num agregado em torno das composições biotíticas; (2) clorites III projectadas sobre o eixo basal; (3) alinhamentos de clorite I entre clinocloro e biotites ou esmectites (montmorilonite); (4) alinhamento de clorite II entre clinocloro e esmectite (montmorilonite). Phg: Fengite  $[K(MgFe^{3+}_{0,5}Al_{0,6})Si_4O_{10}(OH)_2]$ ; Gnt: Ganterite  $[(Ba,Na,K)(Al,Mg)(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ ; Ms: Moscovite  $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ ; Sap: Saponite  $[(Ca_{0,16}Mg_{0,05}Na_{0,04}K_{0,03})(Mg_{2,37}Fe^{2+}_{0,32}Fe^{3+}_{0,21}Al_{0,1})(Si_{3,16}Al_{0,84})O_{10}(OH)_2 \cdot 0,98H_2O]$ ; Corr: Corrensite  $[SiO_2 = 37,2; TiO_2 = 0,4; Al_2O_3 = 15,5; Fe_2O_3^* = 6,7; MnO = 0,01; MgO = 18,9; CaO = 1; K_2O = 1,4; Na_2O = 0,2; H_2O = 18,4; Ntn: Nantronite$

[Ca <sub>0,43</sub> (Fe <sup>3+</sup> <sub>1,93</sub> Mg <sub>0,07</sub> Al <sub>0,06</sub> )(Si <sub>3,5</sub> Al <sub>0,5</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O];	Mont:	Montmorilonite
[(Ca <sub>0,14</sub> Na <sub>0,02</sub> )(Al <sub>1,68</sub> Mg <sub>0,36</sub> Fe <sub>0,04</sub> )(Si <sub>3,9</sub> Al <sub>0,1</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .1,02H <sub>2</sub> O;	Stv:	Stevensite
[(Na <sub>0,09</sub> Ca <sub>0,06</sub> K <sub>0,02</sub> )(Mg <sub>2,77</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0,08</sub> )Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ;	Prl:	Pirofilite [Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ];
[Mg <sub>2</sub> Al(AlSiO <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> ;	Ame:	Amesite
[Fe <sup>2+</sup> <sub>1,65</sub> Al <sub>0,66</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0,23</sub> Mg <sub>0,35</sub> )(Si <sub>1,53</sub> Al <sub>0,48</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ];	Ber:	Bertierine
[Mg <sub>5</sub> Al(AlSi <sub>3</sub> O)(OH) <sub>8</sub> ;	Lz:	Lizardite [Mg <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> ;
[KMg <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH)].	Biotite:	Biotite
		54

Figura VI.2 – A: Discriminação de micas trioctaédricas de Tischendorf *et al.* (2007), ilustrando as composições flogopíticas das micas estudadas. – B: Carácter dioctaédrico ou trioctaédrico de micas, evidenciando que as flogopites são trioctaédricas. – C: Projecção dos conteúdos em elementos trivalentes e Ti contra divalentes e silício de forma a evidenciar a existência da substituição Tschermak. – D: Projecção binária de K<sup>xii</sup> + Si<sup>iv</sup> contra Ba<sup>xii</sup> + Al<sup>iv</sup> documentando a substituição emparelhada de K por Ba e Si por Al..... 55

Figura VI.3-A: Projecção da recta TK (Tschermak) evidenciando os desvios pouco significativos para as clorites II e III, documentando a prevalência desta substituição. 3-B: Projecção dos divalentes e silício contra o alumínio total, documentando igualmente a existência da substituição Tschermak. .... 57

Figura VI.4: Projecção clássica de Wiéwora & Weiss (1990) que permite classificar filossilicatos e assinalar os seus desvios composicionais..... 58

Figura VI.5-A: Projecção binária de Mg + Co + Mn contra Fe<sup>2+</sup>, assinalando a substituição direta que ocorre entre estes através de uma recta de co-variação negativa. -B: Projecção binária de Al + Si contra Fe<sup>3+</sup> de forma a documentar através de uma recta de co-variação negativa a substituição do ferro férrico. Por alumínio e silício em proporções assinaláveis..... 60

Figura VI.6: Projecção proposta por Beaudoin & Dupuis (2011) revista por Nadoll *et al.* (2014) que discrimina a origem de magnetites. O essencial das magnetites estudadas projecta-se no domínio Skarn, com quatro análises no domínio referente a magnetites de IOCG. A esmagadora maioria das magnetites analisadas distribuem-se no campo composicional com temperaturas de formação entre 200 e 300°C. A curva tracejada que divide o campo apenas em Skarn e Pórfiros corresponde a um ajuste ao limite proposto em Nadoll *et al.* (2014)..... 61

Figura VI.7: Projecção das concentrações de elementos traço discriminantes na magnetite divididos pela concentração dos mesmos elementos na crosta continental (Bulk continental crust de Rudnick & Gao (2003). Abordagem proposta por Dare *et al.*, (2014) e retomada em Knipping *et al.*, (2015) que pretende relacionar os valores elementares normalizados com tipos de depósitos. As magnetites de Valverde (representadas a cinzento escuro) apresentam variações distintas dos campos propostos pelos autores acima mencionados, denotando-se semelhanças pontuais com magnetites hidrotermais de alta e baixa temperatura. .... 61

Figura VII.1 -A: Projecção de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs CaO, assinalando os processos metassomáticos que actuam sobre protólitos carbonatados - dissolução de calcite e reprecipitação de calcite + óxidos de ferro, e sobre protólitos silicatados – carbonatização intensa da matriz silicatada. – B: Projecção de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs CaO assinalando os mesmos processos descritos para a figura A, com maior ênfase para a carbonatização de protólitos silicatados. .... 63

Figura VII.2 -A: Projecção de Rb + Sr vs CaO, demonstrando a incorporação de Rb e Sr na calcite dependendo da disponibilidade destes catiões. -B: Projecção de Cr + V + Ni vs. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> assinalando a incorporação destes metais de transição na estrutura dos óxidos de ferro. .... 64

Figura VII.3 -A: Projecção de Cu + Zn + Pb vs S, demonstrando a incorporação destes metais em calcopirite ou pirite. -B: Projecção de Ba vs. SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> assinalando a incorporação de Ba em micas triocatédricas magnesianas e em barite. ....	65
Figura VII.4: Projecção de TiO <sub>2</sub> vs. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , exibindo uma recta com boa correlação e contendo a origem do referencial, indicando o comportamento imóvel dos elementos em causa (MacLean, 1990). ....	66
Figura VII.5: Diagrama do tipo “Spider” demonstrando as razões multi-elementares normalizadas com as concentrações de Sc. São visíveis as progressões metassomáticas de protólitos carbonatados até brechas de domínios mineralizados e os valores normalizados para a amostra de “Dolerito” e “Brecha Laranja”.....	66
Figura VII.6: Balanços de massa entre calcários micríticos incólumes (VEL1-20 e VEL1-22N) e calcários metassomatizados (VEL1-29; VWB1-16CV; VEL1-27; VEL1-21; VWL2-12).....	68
Figura VII.7: Balanços de massa entre calcário granular incólume e metassomatizado.....	69
Figura VII.8: Projecção conjunta do Índice de Mineralização e Índice de Protólito demonstrando linhas de mistura de protólitos e alinhamentos de rochas mineralizadas. ....	70
Figura VIII.1: Bloco diagrama esquemático da Depressão da Mendiga. O corte frontal está baseado na interpretação da linha sísmica 81-3 apresentada em Carvalho (2011). O corte lateral inclui o filão dolerítico amostrado (VED2-18) e o mapa de superfície inclui as falhas de Rio Maior – Porto de Mós com extrusão de evaporitos da Fm. de Dagorda, e da Mendiga. De notar que as falhas de Rio Maior – Porto de Mós e Mendiga distam cerca de 3 km e a espessura sedimentar não ultrapassa 2 km. Os cortes esquemáticos (b) traduzem dois episódios distintos na evolução dos domínios mineralizados. No primeiro apresenta-se uma zona de falha escalonada em profundidade, enraizada no soco Varisco que promove a circulação focalizada de fluidos intrabaciais provenientes da sequência carbonatada, dos argilitos e evaporitos da Fm. de Dagorda e das unidades do Grupo de Silves, com possíveis contribuições ou episódios de circulação destes fluidos no soco Varisco. No segundo esquema destaca-se a formação de brechas tectónicas mineralizadas nos dispositivos estruturais entre segmentos de falha, promovendo o coalescimento destes. Paralelamente à zona de falha desenvolve-se o halo metassomático aflorante e em profundidade um halo metassomático que traduz a lixiviação dos vários componentes focalizados para os domínios de brecha. ....	75
Figura XI.1 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida X): Aspecto geral da “Brecha Laranja” dominada por um cimento de calcite, hematite e hidróxidos de ferro, apresentando vários mineraloclastos silicatados fortemente corroídos e fracturados. - Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida X): Pormenor das palhetas de hematite com crescimento rítmico com calcite orientada, formando leques. - Fotomicrografia 5 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida //) e Fotomicrografia 6 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Pormenor de magnetite desenvolvida sobre calcite, subeuédrica, fortemente fracturada e corroída, dando origem a preenchimentos de fraturas tardios com hidróxidos de ferro. ....	85

### Índice de Tabelas

Tabela III.1 - Síntese do plano de amostragem. De referir que a amostra VED2-18 foi colhida fora da área estudada com o intuito de representar litologias magmáticas longe do dispositivo estrutural mineralizado. A nomenclatura segue a seguinte organização: V- Valverde; E/W:

Este/Oeste; B/L/D: Breccia/Limestone/Dolerite; 1 para amostras colhidas em afloramento e 2 para amostras colhidas em escombreira. .... 12

Tabela III.2 – Lista das lâminas delgadas polidas e respectivas amostras de que derivam. A sequência alfabética no fim da referência é indicativa de que se produziram várias lâminas a partir da amostra em causa. .... 13

Tabela VI.1 – Parâmetros estatísticos das clorites II e III, demonstrando a sua homogeneidade composicional. As distribuições de valores são assimétricas, sendo a mediana a medida de tendência central que melhor descreve as distribuições de concentração obtidas para os diferentes óxidos elementares. .... 56

Tabela VI.3: Resultados da aplicação dos geotermómetros empíricos de Kranidiotis & MacLean (1987) – K & M; e Zang & Fyfe (1995) – Z & F. Dados encontram-se em graus Celsius. .... 59

### **Lista de abreviaturas**

#### **Indiferenciados**

*Et al.* – *et alia* (e outros)

*e.g.* – *exempli gratia* (por exemplo)

*i.e.* – *id est* (isto é)

#### **Geologia**

MOI – Margem Oeste Ibérica

BL – Bacia Lusitânica

MCE – Maciço Calcário Estremenho

IOA – Iron-Oxide & Apatite

IOCG – Iron-Oxide Copper Gold

Ma – Milhões de anos

#### **Grandezas**

apfu – átomos por fórmula unitária

ppm – partes por milhão

% wt – peso percentual

#### **Métodos analíticos**

FRX – Fluorescência de Raios-X

MSE – Microsonda Electrónica

#### **Petrografia**

// - Luz polarizada

X – Luz duplamente polarizada

## **I. Introdução**

Os recursos minerais são um dos pilares fundamentais das sociedades modernas, sendo incontornáveis em praticamente todos os aspectos tangíveis da vida humana. O crescimento demográfico e desenvolvimento das chamadas nações em desenvolvimento exercem uma crescente pressão sobre a disponibilidade destes recursos. Não obstante a reciclagem desempenhar um papel importante na gestão sustentável destes recursos, o ponto fulcral do ciclo dos recursos minerais corresponde à descoberta de novos depósitos através do investimento em prospecção e pesquisa. A progressiva exaustão de depósitos minerais de alto teor/tonelagem encontrados à (sub-)superfície leva a que, por norma, as campanhas de prospecção e pesquisa com maior probabilidade de sucesso ocorram em terrenos geológicos nunca antes explorados ou procurem aplicar modelos geológicos inovadores/não-habituais em terrenos geológicos conhecidos.

Do ponto de vista geológico, Portugal continental inclui cinco terrenos tectónicos distintos: A Zona Centro Ibérica, ocupando uma porção significativa do centro e norte do país; a Zona de Ossa Morena, restrita a uma faixa do Alto Alentejo; a Zona Sul Portuguesa que ocupa a maior porção do sul do país; e as bacias mesozóicas, a Bacia Lusitânica e Bacia do Algarve. Do ponto de vista metalogenético a Zona Centro Ibérica e a Zona Sul Portuguesa são ambas conhecidas pelos abundantes recursos minerais, muitos deles suportando várias minas ao longo dos tempos, algumas das quais ainda em actividade. A Zona de Ossa Morena inclui também numerosos recursos minerais, vários dos quais sujeitos a exploração no passado; no entanto, a maioria destes recursos são de baixa tonelagem e têm potencial económico limitado. Por contraste, as bacias mesozóicas são associadas essencialmente à exploração de rochas ornamentais e industriais, sendo usualmente consideradas desprovidas de mineralizações de minerais metálicos. A Bacia Lusitânica em particular é uma das mais estudadas bacias de *rifting* a nível mundial (e.g. Montenat *et al.*, 1988; Wilson, 1988; Rasmussen *et al.*, 1998; Pena dos Reis *et al.*, 2000; Alves *et al.*, 2002; Kullberg *et al.*, 2013) por apresentar excelentes condições de exposição da sequência sedimentar que decorre da abertura do oceano Atlântico. No conjunto alargado de trabalhos mencionados, para além das potencialidades para a existência de hidrocarbonetos, não se reconhecem estudos dedicados à avaliação do potencial metalogenético da bacia, não obstante esta apresentar condições propícias para hospedar várias tipologias de mineralização dado o contexto tectónico em que ocorre e a evolução geodinâmica a que esteve sujeita.

O limite meridional da Depressão da Mendiga é constituído por formações calcárias do Jurássico Médio e Superior cortadas por zonas de falha com geometria irregular e cinemática polifásica e por filões máficos de natureza moderadamente alcalina. A oeste da localidade de Valverde encontra-se uma zona de falha de traçado irregular, formando dispositivos estruturais que albergam brechas tectónicas polifásicas cimentadas por óxidos de ferro – dominando a magnetite – e calcite em proporções variáveis, para além de conteúdos acessórios em sulfuretos (pirite e calcopirite, sobretudo). A literatura é parca em relação a mineralizações de óxidos de ferro e sulfuretos inseridas em contexto carbonatado pelo que a caracterização destas ocorrências procura estabelecer um modelo metalogenético para as mesmas, discutindo possíveis critérios de prospecção, assim como o provável potencial metalogenético da bacia e de bacias similares para este tipo de ocorrências. Pretende-se, adicionalmente, detalhar o conhecimento do percurso evolutivo da Bacia Lusitânica com particular incidência nos regimes térmicos locais impostos pela instalação de diques e soleiras na transição Jurássico-Cretácico e no Cretácico Superior, e correspondente influência dos mesmos na mobilização de fluidos retidos na bacia.

## II. Enquadramento geológico

A Bacia Lusitânica inclui uma sequência litostratigráfica de idade Mesozóica que documenta parte significativa do processo de fragmentação do supercontinente Pangeia relacionado com a abertura do oceano Atlântico Norte. A bacia ocupa aproximadamente 20 000 km<sup>2</sup> da porção central da Margem Oeste Ibérica (MOI) e cerca de 2/3 desta área aflora na porção emersa da MOI, entre Coimbra e Setúbal (Figura I.1).

Devido ao contexto tectónico e sedimentar em que se desenvolve e à extensa exposição superficial, a Bacia Lusitânica tem sido objeto de numerosos estudos, maioritariamente incidindo sobre aspetos de natureza estratigráfica, sedimentológica (incluindo condicionantes paleogeográficas) e geodinâmica (e.g. Ribeiro *et al.*, 1979; Montenat *et al.*, 1988; Wilson, 1988; Azerêdo, 1998; Rasmussen *et al.*, 1998; Pena dos Reis *et al.*, 2000; Boillot & Froitzheim, 2001; Azerêdo *et al.*, 2002; Azerêdo *et al.*, 2003; Manatschal, 2004; Azerêdo, 2007; Vissers & Meijer, 2012; Kullberg *et al.*, 2013; Rowan, 2014; Pereira *et al.*, 2016).

O controlo tectónico e estrutural da BL é exercido pelos períodos de *rifting* relacionados com a abertura do Atlântico que, frequentemente, retomam várias zonas de falha antigas, as quais estruturam o soco subjacente à bacia. A interacção entre o regime distensivo imposto pelo ciclo de abertura do oceano Atlântico Norte e a estruturação do soco varisco provoca forte compartimentação da bacia, gerando condições para o desenvolvimento de fortes assimetrias sedimentares e paleogeográficas, para além de facilitar a instalação de vários corpos magmáticos.

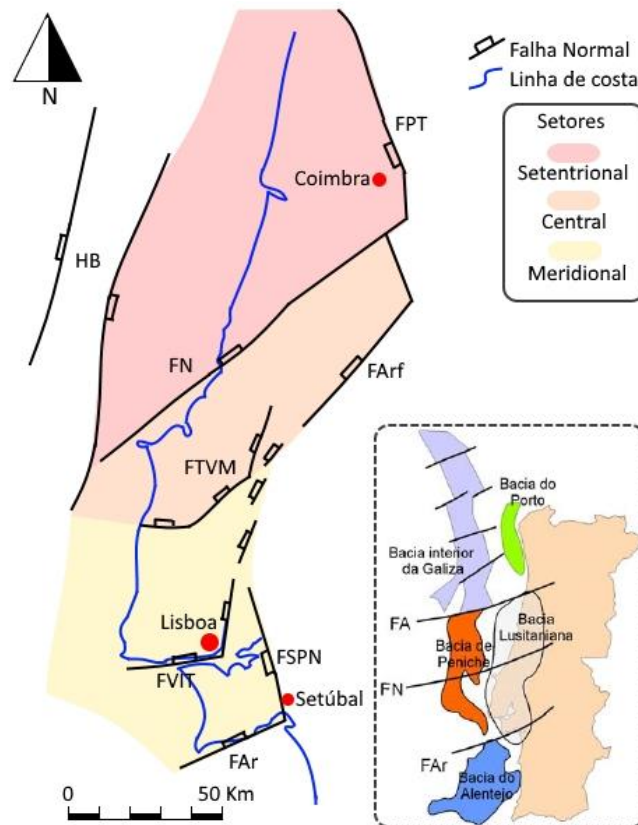


Figura I.1 - Enquadramento geográfico e tectónico da Bacia Lusitânica e de outras bacias da MOI. Setores definidos por Rocha & Soares (1984). FA – Falha de Aveiro; FPT- Falha de Porto-Tomar; FN – Falha da Nazaré; FArf – Falha do Arrife; FTVM – Falha de Torres Vedras – Montejunto; FVIT – Falha do Vale Inferior do Tejo; FSPN – Falha de Setúbal-Pinhal Novo; FAr – Falha da Arrábida; HB – Horst das Berlengas. Adaptado de Kullberg *et al.*, 2013.

## **Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Mação Calcário Estremenho)**

Os limites da bacia são invariavelmente marcados por zonas de falha com grande expressão cartográfica (Figura I.1; Ribeiro *et al.*, 2007; Kullberg *et al.*, 2013, nomeadamente: Falha Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo (FPTFA; NNW-SSE); Falha do Arrife (NE-SW); Falha Sétubal-Pinhal Novo (NNW-SSE); Falha da Arrábida (ENE-WSW); e o *Horst* das Berlengas.

A origem da Zona de Falha Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo é controversa, estabelecendo-se uma dicotomia entre autores que consideram esta como uma sutura Varisca (*e.g.* Kullberg *et al.*, 2013) ou uma paleo-transformante Cadomiana (ou mesmo ante-Cadomiana) reactivada durante a orogenia Varisca (*e.g.* Ribeiro *et al.*, 2007). De acordo com Kullberg *et al.* 2013, é uma estrutura vertical, sendo a distensão induzida pela abertura do oceano Atlântico Norte acomodada por uma faixa de falhas lítricas paralelas à mesma. As zonas de falha do Arrife e de Setúbal-Pinhal Novo ligam-se através de um conjunto de estruturas subsidiárias com disposição escalonada (Figura I.1) podendo acomodar directamente as tensões impostas pelo regime extensional. O limite ocidental da BL corresponde às zonas de falha que limitam o *horst* das Berlengas (NNE-SSW) (Figura I.1). O arquipélago composto por Berlengas, Farilhões e Estelas é essencialmente constituído por rochas paleozóicas, pelo que representam um bordo levantado do soco sobre o qual a BL se desenvolveu. O limite setentrional da BL é marcado pela zona de falha de Aveiro (WSW-ENE), separando-a da Bacia do Porto que apenas se desenvolve sobre plataforma continental (Figura I.1). O limite meridional da BL corresponde à zona de falha da Arrábida (WSW-ENE) (Figura I.1) que assinala também variação forte da espessura de sedimentos entre a porção da BL (3000m) e a Bacia do Alentejo (1000m).

De mencionar ainda a zona de falha da Nazaré que, apesar de não materializar um limite da BL (Figura I.1), representa uma das estruturas tectónicas mais importantes durante toda a sua evolução (*e.g.* Ribeiro *et al.*, 2007; Kullberg *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2016). Esta estrutura, com orientação geral NE-SW, prolonga-se por mais de 250 km entre terrenos emersos e a plataforma continental, estabelecendo uma fronteira interna da bacia: a N da zona de falha, os valores de estiramento crustal são tendencialmente superiores, as séries sedimentares integrando fácies características de maiores profundidades apresentam espessuras maiores e não se encontram rochas magmáticas, contrariamente ao que se verifica a S (*e.g.* Alves, 2010; Kullberg *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2016). A zona de falha é crucial na acomodação de tensões transcorrentes durante o *rifting* continental e posterior inversão Alpina.

Apesar da forte compartimentação da bacia, Rocha & Soares (1984) procederam a uma divisão desta em três setores, grosso modo orientados WSW-ENE e apresentando variações de fácies das unidades litostratigráficas do Jurássico Inferior se bem que registando espessuras semelhantes:

- a) Setor Setentrional, entre as zonas de falha de Aveiro a norte, e da Nazaré a sul;
- b) Setor Central, limitado a N pela zona de falha da Nazaré, e pelo sistema de falhas de Arrife-Torres Vedras-Montejunto a S e;
- c) Setor Meridional, limitado a N pelo sistema de falhas de Arrife-Torres Vedras-Montejunto e, a S, pela zona de falha da Arrábida.

### **II.1 Evolução tectono-sedimentar**

A evolução tectono-sedimentar mesozóica da BL pode ser conceptualizada como uma sucessão de episódios de *rifting*. Neste trabalho optou-se por seguir os trabalhos de Rasmussen *et al.* (1998), Alves *et al.* (2002) e Kullberg *et al.* (2013) que referem 4 episódios de *rifting*, sem



## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)

atingir condições de rotura total da crosta continental e consequente formação de crosta oceânica. Este processo ocorre apenas a ocidente do *horst* das Berlengas pelo que a BL é considerada uma bacia interna e peri-continental embora contendo uma sequência de deposição típica de *rifting*. Descrevem-se de seguida as principais fases evolutivas da bacia consideradas pelos autores acima mencionados, referenciadas cronostatigraficamente de acordo com a versão actualizada da tabela cronostatigráfica da ICS (Cohen *et al.* 2013).

### II.1.1 Primeiro episódio de *Rifting*

O primeiro episódio de *rifting* ocorreu entre o Carniano(?) (Triásico Superior [~237 Ma]) e o Sinemuriano (Jurássico Inferior [~190,8 Ma]), segundo um eixo de tração NE-SW que reativou falhas herdadas e formou *grabens* e *hemi-grabens* que retiveram massas de água provenientes de inundações marinhas esporádicas e/ou da escorrência a partir dos máçios circundantes não estirados e de grandes quantidades de sedimentos continentais e evaporíticos (*e.g.* Soares *et al.*, 1993; Kullberg *et al.* 2013). Esta evolução dá origem às rochas que constituem o Grupo de Silves que cobre todo soco varisco e é composta essencialmente por sedimentos terrígenos, e à Formação (*Fm.*) de Dagorda, constituída por evaporitos e pelitos com intercalações calcodolomíticas (perdendo espessura para E) que no setor central da bacia são de idade hetangiana (Jurássico Inferior) e é diacrónica relativamente às formações do Grupo de Silves (*e.g.* Soares *et al.*, 1993; Kullberg *et al.* 2013). Sobre estas formações deposita-se o Grupo de Coimbra, constituído pelos dolomitos e pelito-argilitos da *Fm.* de Coimbra, em contacto diacrónico com a Formação de S. Miguel (Dimuccio *et al.*, 2016) essencialmente composta por calcários e revelando um ambiente de deposição marinho de rampa carbonatada. O diacronismo e variação da natureza dos sedimentos entre as formações do Grupo de Silves e do Grupo de Coimbra devem-se sobretudo à configuração da bacia (*e.g.* Soares *et al.*, 1993; Kullberg *et al.* 2013): as depressões tectónicas axiais que registaram maior subsidência incluem litologias com menor afinidade continental (*Fm.* de Dagorda e *Fm.* de São Miguel) comparando com as unidades mais próximas aos relevos que bordejavam a bacia e estariam sob forte influência de sistemas fluvio-aluviais, dando origem a uma sedimentação dominada por componentes de filiação continental e peri-litoral (Grupo de Silves e *Fm.* de Coimbra).

### II.1.2 Segundo episódio de *Rifting*

O segundo episódio de *rifting* ocorreu entre o Pliensbaquiano (Jurássico Inferior [~190,8 Ma]) e o Caloviano (Jurássico Superior [~163,5 Ma]; Rasmussen *et al.* 1998) ou Oxfordiano (Kullberg *et al.* 2013; Jurássico Superior [~157,3 Ma]), assinalando uma mudança notória na orientação da trajectória de compressão mínima, registando esta uma rotação de 30° no sentido horário, pelo que durante este episódio a sua orientação é longitudinal (E-W); ou seja, a bacia passa a evoluir como um *hemi-graben* basculado para W, sendo a subsidência acomodada principalmente por estruturas de direcção sub-meridional (Kullberg *et al.* 2013). Por outro lado, as estruturas ENE-WSW a E-W pré-existentes ficam convenientemente orientadas para actuar como falhas de transferência de movimento, acomodando diferentes taxas de extensão e criando compartimentos intra-bacia subsequentemente preenchidos com fácies e espessuras de sedimentos contrastantes (dando origem aos três setores já referidos da BL). Esta compartimentação sobrepõe-se à configuração geral da bacia (rampa homoclinal basculada para W; (Soares *et al.*, 1993; Azerêdo, 1998; Azerêdo *et al.*, 2002, 2003; Duarte *et al.*, 2010) pois permite maior acumulação de sedimentos no sentido setentrional, criando um basculamento efetivo da bacia para NW (Kullberg *et al.* 2013). As rochas sedimentares depositadas durante este episódio de *rifting* registam uma evolução que expressa o desenvolvimento gradual de

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

ambientes cada vez mais marinhos (e.g. Azerêdo *et al.*, 2003; Duarte *et al.*, 2010; Kullberg *et al.*, 2013).

Entre o Caloviano Superior e Oxfordiano Inferior originou-se ainda a descontinuidade sedimentar/tectónica mais importante da bacia que resultou da emersão, possivelmente total, desta devido a fenómenos geodinâmicos de larga escala relacionados com um episódio de inversão transiente (e.g. Kullberg *et al.*, 2013). Na sequência deste evento, regista-se clara mudança dos ambientes sedimentares que adquirem afinidades margino-marinhas a continentais quando anteriormente eram francamente marinhos (Azerêdo *et al.*, 2002).

### II.1.3 Terceiro episódio de *Rifting*

O terceiro episódio de *rifting* ocorreu entre o Kimmeridgiano (Jurássico Superior [~157,3 Ma] e o Berriasiano Inferior (Cretácico Inferior) e denuncia uma mudança marcada na bacia desencadeada por aceleração da distensão E-W (Kullberg *et al.*, 2013). Esta distensão continuou a proporcionar condições de tensão favoráveis à retoma de zonas falhas ativas durante os episódios de *rifting* anteriores, mas também permitiu acomodar deformação em zonas de falha que até então não evidenciavam atividade considerável, como é o caso da FPT (Kullberg *et al.*, 2013). Assim, a bacia terá retornado a uma configuração geométrica axial, com um *graben* central e vários *hemi-grabens* periféricos, gerando relevos significativos na bordadura E (soco varisco) e W (Berlengas) o que levou à eventual exposição do soco e, conseqüentemente, a um acarreo intenso de sedimentos siliciclásticos em sistemas fluvio-deltaicos, derivados da erosão deste (e.g. Wilson 1988; Kullberg *et al.*, 2013). De notar que a ativação de novas estruturas frágeis e geração de relevos conduziu à redução da área de captura de sedimentos e promoveu uma compartimentação mais localizada da bacia, especialmente evidente no setor central desta com a individualização das sub-bacias do Bombarral, Turcifal e Arruda, as quais detêm as maiores taxas de subsidência registadas para a BL (e.g. Wilson, 1988; Pena dos Reis *et al.* 2000; Kullberg *et al.*, 2013).

Neste contexto, a evolução da BL prosseguiu no sentido da sua colmatação, de N para S, a qual é atingida (para o setor central) no Jurássico Superior, marcada pelos ambientes fluviais subcontinentais (e.g. Wilson, 1988; Kullberg *et al.*, 2013). Assim, a região Sintra-Cascais-Arrábida terá sido a única a manter-se parcialmente imersa, correspondendo a um golfo inclinado para S com raras comunicações com o domínio externo posicionado a ocidente.

### II.1.4 Quarto episódio de *Rifting*

O quarto e último episódio de *rifting* ocorreu durante o Cretácico Inferior, entre o Berriasiano superior e o Aptiano superior [112 Ma]. Com a colmatação da bacia nos setores setentrional e central, o registo sedimentar acabou por confinar-se aos domínios a sul e nas imediações de Torres Vedras (e.g. Wilson 1988; Kullberg *et al.*, 2013). Esta rotura processou-se em três impulsos que progridem de N para S, acentuando a inclinação da bacia para sul. Tal evolução promoveu o acarreo de sedimentos siliciclásticos provenientes do Maciço Hespérico e das Berlengas em regime aluvial a fluvial, para o setor meridiano da bacia (e.g. Kullberg *et al.*, 2013). Os arenitos do “Belasiano” (Aptiano superior, ~112Ma) formam uma unidade siliciclástica que trunca e sela um grande número de estruturas tectónicas, para além de uma grande variedade de unidades litológicas da bacia, pelo que constituem o melhor marcador geológico do fim da subsidência experimentada pela BL e, assim, a derradeira etapa da sua evolução no contexto de uma tectónica extensional, ao fim de mais de 100 Ma (Kullberg *et al.*, 2013).

## **II.2 Magmatismo**

Ao longo da evolução tectono-sedimentar registada pela BL ocorrem três ciclos magmáticos que documentam aspectos associados ao regime tectónico e térmico a que a bacia foi sujeita (*e.g.* Kullberg *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2016). Estes ciclos distinguem-se pela idade, natureza e distribuição geográfica:

1º ciclo magmático: ocorre na transição Triásico-Jurássico (203-198 Ma) e é materializada por diques e lavas de natureza sub-alcalina toleítica que se enquadram na Província Magmática do Atlântico Central (*e.g.* Martins *et al.*, 2008; Kullberg *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2016) associada ao início da fragmentação do super-contidente Pangeia. De acordo com Martins *et al.* (2008) os magmas envolvidos neste ciclo derivam do manto sub-litosférico continental, enriquecido em  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . Estes magmas terão ainda experimentado uma etapa de acumulação e diferenciação na transição crosta-manto, precedendo a sua intrusão e extrusão. De notar que este ciclo magmático apenas encontra expressão na Bacia do Algarve.

2º ciclo magmático: confinado ao intervalo de tempo 148-140 Ma, durante um período de estiramento crustal significativo na MOI. Expressa-se por um conjunto numeroso de diques e soleiras de natureza geoquímica transicional que se encontram no setor central da BL, instalados em falhas de crescimento N-S a NW-SE associadas a diapiros salinos (*e.g.* Pereira *et al.* 2016). Os magmas provêm do topo da zona da granada (Alves *et al.*, 2010; Mata *et al.*, 2015) e os correspondentes diques e soleiros tendem a distribuir-se por um alinhamento ocidental com assinatura geoquímica mais primitiva e um alinhamento oriental que manifesta maior diferenciação e, pontualmente, alteração hidrotermal (Alves *et al.*, 2010).

Como mencionado anteriormente, o primeiro e segundo ciclo magmático desenvolvem-se durante os períodos de *rifting* da BL e terão resultado de descompressão adiabática induzida pelo estiramento crustal do soco Varisco. A acumulação de magmas sob a placa litosférica estirada permite ainda explicar a ausência de subsidência térmica durante o Cretácico e fraca intensidade do quarto episódio de *rifting* (Kullberg *et al.*, 2013).

3º ciclo magmático: ocorre posteriormente às fases de *rifting* da BL, entre os 94-72 Ma, e inclui o Complexo Vulcânico de Lisboa, os Complexos Ígneos de Sintra, Sines e Monchique, apresentando natureza alcalina. Por oposição aos magmas dos ciclos *sin-rift*, a fonte dos magmas do terceiro ciclo corresponde ao manto sub-litosférico empobrecido em  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  e a fusão parcial terá sido induzida pela ascensão de uma pluma mantélica (Pereira *et al.*, 2016).

Tendo em conta a distribuição espacial, temporal e assinatura geoquímica/isotópica distintas, Pereira *et al.*, (2016) atribuem o registo magmático da bacia à arquitetura complexa da crosta MOI e à reactivação meso-cenozóica de zonas de falha herdadas as quais criam um sistema de condutas preferenciais para a ascensão e intrusão dos magmas do primeiro e segundo ciclo.

## **II.3 Evolução pós-rift**

Posteriormente à fase de estiramento crustal que culmina com o início da abertura do oceano Atlântico e deposição das sequências *sin-rift* da BL, inicia-se uma nova etapa da evolução geodinâmica em toda a Ibéria - o ciclo orogénico Alpino que irá determinar a inversão tectónica

## **Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

da bacia. Neste novo quadro tectónico compressivo, muitas das estruturas que permitiram acomodar o esforço tectónico distensivo aquando da abertura do Atlântico serão reativadas como falhas inversas e/ou desligamentos, dependendo da sua orientação relativamente ao campo de tensões vigente.

A Península Ibérica como um todo regista em particular dois eventos compressivos maiores durante a orogenia Alpina: a compressão Pirenaica (trajectória de compressão máxima N-S a NNE-SSW) durante o Cretácico-Paleogénico, e a compressão Bética (trajectória de compressão máxima NNW-SSE) no decurso do Miocénico, testemunhando a aproximação entre as placas Euroasiática e Africana (*e.g.* Kullberg *et al.*, 2013). Sendo consideravelmente mais recente e intensa, a compressão Bética sobrepõe-se à Pirenaica, dissimulando os efeitos desta, considerando-se, portanto, que a compressão Bética é efetivamente responsável pelas inversões mais evidentes da BL.

Devido à orientação dos eixos de compressão máxima das fases Alpinas referidas (N-S a NNE-SSW para a fase Pirenaica e NNW-SSE para a fase Bética), as estruturas aproximadamente E-W são reativadas como falhas inversas em regime *thin-skinned* com envolvimento dos evaporitos da *Fm.* de Dagorda. As zonas de falha da Nazaré e da Arrábida desenvolvem um *pop-up* de segunda ordem: a primeira zona de falha, reactivada como cavalgamento com vergência para NW, marca o limite setentrional do *pop-up* e determina o soerguimento do Maciço Calcário Estremenho (MCE) em relação aos terrenos circundantes; a segunda zona de falha, reactivada como falha inversa com vergência para SE, materializa o limite meridional do *pop-up* (*e.g.* Kullberg *et al.* 2013).

Do ponto de vista sedimentar, desenvolvem-se na porção emersa do território nacional um conjunto alargado de formações essencialmente detríticas e siliciclásticas com algumas diferenciações carbonatadas (*e.g.* Kullberg *et al.*, 2013). Na porção imersa, a sedimentação ocorre nas bacias cenozoicas da costa ocidental da Ibéria, a Bacia do Interior da Galiza, Bacia do Porto, Bacia de Peniche e Bacia do Alentejo (Figura I.1).

Quanto aos principais dobramentos, destacam-se os anticlinais de São Mamede, da Serra dos Candeeiros e da Serra de Aire. O anticlinal de São Mamede desenvolve-se como um *roll-over* associado à movimentação, no Jurássico Superior, das falhas de Alvados-Minde, enquanto os anticlinais da Serra dos Candeeiros e da Serra de Aire estarão provavelmente associados a domas de sal; todos estes dobramentos manifestam grandes raios de curvatura (*e.g.* Carvalho, 2013).

### **II.4 Maciço Calcário Estremenho**

Como referido anteriormente, o MCE é parte integrante da BL e constitui cerca de metade da área emersa do setor central desta (Fig. 2). O maciço cobre cerca de 900 km<sup>2</sup> entre as cidades Leiria, Tomar, Rio Maior e Alcobaça (Azerêdo, 2007) (Figura I.2). A forma aproximadamente rômbrica com alongamento NE-SW segue a orientação das zonas de falha que delimitam o setor central da BL: a falha da Nazaré (NE-SW), a norte, e a falha do Arrife (NE-SW), esta última constituindo também o limite SE do MCE. O limite setentrional do maciço é marcado pelo início dos afloramentos cretácicos e paleogénicos que se prolongam para N a partir do paralelo que une as cidades de Leiria e Ourém (Carvalho, 2013).

O MCE destaca-se dos terrenos circundantes pela sua elevação e paisagem cársica. Do ponto de vista geológico salienta-se sobretudo pelas excelentes condições de exposição das sequências *sin-rift* que se desenvolveram durante o segundo episódio de *rifting* da BL. Como já foi

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

mencionado, este episódio é marcado pela predominância de formações carbonatadas e o MCE reflete isso mesmo: apesar de ocorrerem unidades litostratigráficas que abrangem a quase totalidade do intervalo de tempo entre o Hetangiano e Pliocénico, o Jurássico Médio domina largamente a área aflorante deste maciço e as litologias do Jurássico Superior são as que se lhe seguem em representatividade cartográfica, tendo igualmente uma larga margem de diferença para as formações rochosas de outras idades (*e.g.* Manuppella, 1998, 1999; Manuppella *et al.*, 2006; Azerêdo, 2007; Carvalho, 2013).

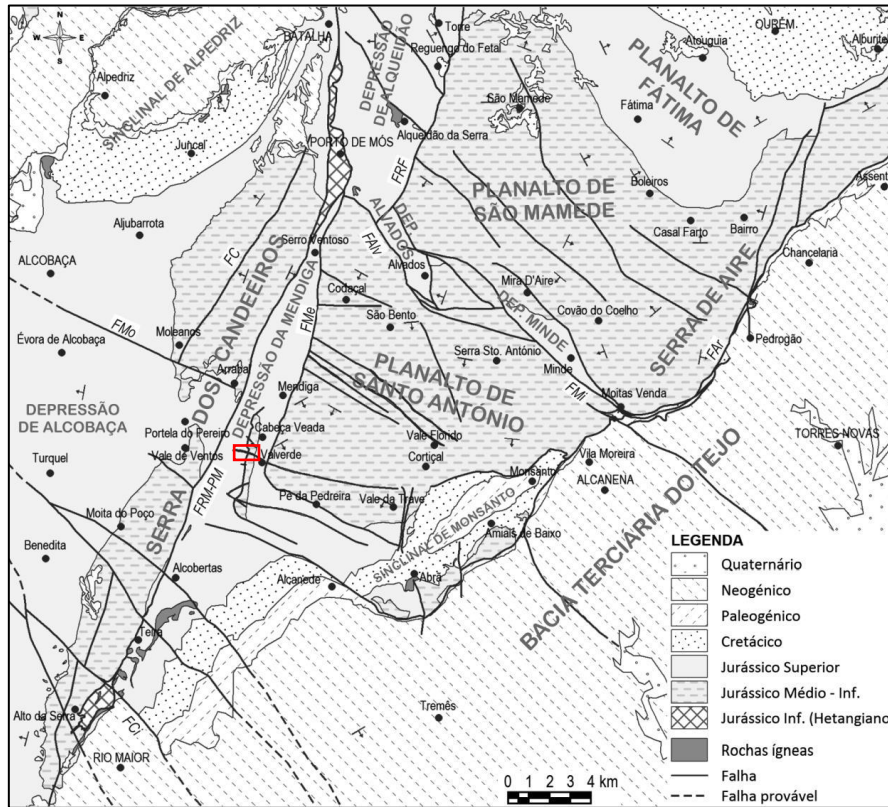


Figura I.2 - Enquadramento geológico do Maciço Calcário Estremenho (Adaptado de Carvalho, 2013). A área de estudo encontra-se assinalada com contorno vermelho.

### II.4.1 Litostratigrafia

A *Fm.* de Dagorda (Hetangiano – Sinemuriano?), aflorante ao longo da falha de Rio Maior – Porto de Mós e consequentemente contactando com as formações do Jurássico Inferior, Médio e Superior através de contactos tectónicos, constitui o conjunto estratigráfico mais antigo encontrado na área. A sequência litostratigráfica, no sentido estrito, inicia-se no Jurássico Inferior com a deposição da *Fm.* da Fórnea (Sinemuriano?- Aaleniano inferior) e da *Fm.* do Barranco do Zambujal no Jurássico Médio (Aaleniano – Bajociano inferior) ambas com 220-250 m de espessura em margas, calcários margosos e calcários micríticos (argilosos no caso da *Fm.* do Barranco do Zambujal) que geralmente apresentam conteúdo variado e numeroso de fósseis e estruturas de bioturbação. É notório o desaparecimento das unidades margosas para o topo de cada uma das formações, o que denota decréscimo da coluna de água. Segue-se a *Fm.* de Chão das Pias (Bajociano inferior – Bajociano Superior) com 50-60m de espessura média mas incrementando (>80m ?) e mudando de fácies para E o que justificou a individualização de dois membros: os Calcários de Vale da Serra, levemente argilosos ou margosos, mais puros para o topo do membro, transitando para calcários dolomíticos calciclásticos, igualmente mais

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

comuns no topo do membro; e os Dolomitos do Furadouro compostos por dolomitos maciços com níveis intercalares de dolomitos calcários e de calcários dolomíticos (Azerêdo, 2007).

Ainda no Jurássico Médio, a *Fm.* de Serra de Aire (Batoniano inferior– Batoniano superior) deposita-se sobre a *Fm.* de Chão das Pais em continuidade sedimentar, e é diferenciada em três sucessões com características distintas. A base, com cerca de 50m de espessura, é constituída por sequências cíclicas de: (i) calcários e calcários dolomíticos micríticos em camadas decimétricas; (ii) dolomicrites laminares em níveis milimétricos a centimétricos e, localmente; (iii) níveis pedogénicos centimétricos a decimétricos e raras paleo-superfícies de carsificação incipientes (Azerêdo, 2007). A sucessão subsequente (> 150 m) é composta por sequências geralmente cíclicas de calcários micríticos compactos, fenestrados ou oncolíticos de cores claras. Ocasionalmente ocorrem ainda intercalações de calcários oolíticos/ bioclásticos/ calciclásticos, de cor geralmente branca e leitos microconglomeráticos com clastos escuros de espessura centimétrica e lateralmente descontínuos com intraclastos e clastos ferruginosos e/ou negros, que se encontram imbricados e com gradação positiva imperfeita. Os clastos escuros ocorrem ainda em bolsadas irregulares no seio de níveis micríticos. É notória a organização sequencial em ciclotemas peritidais ao longo dos pacotes acima descritos (Azerêdo, 2007). A última sucessão da *Fm.* de Serra de Aire (>150m) é dominada por litofácies lagunares, destacando-se os calcários micríticosossilíferos com oncóides e nódulos algais, sendo característica a presença de grãos e laivos ferruginosos. De notar que, formalmente, estas sucessões não correspondem a membros individualizados da *Fm.* de Serra de Aire por não se encontrarem ainda individualizadas cartograficamente (Azerêdo, 2007).

Diacronicamente à *Fm.* de Serra de Aire encontra-se a *Fm.* de Santo António-Candeeiros (Batoniano inferior– Caloviano superior), composta por uma espessa sucessão (> 500 m) de calcários com características que denotam o predomínio de condições de deposição de elevado hidrodinamismo: calcários oolíticos e bioclásticos com estratificação oblíqua, calcários intra/lito/bioclásticos maciços ou gradados, calcários intrapelóidicos, biostromas de coraliários e algas (Azerêdo, 2007). De forma geral, trata-se de corpos arenosos empilhados, reconhecendo-se alguns ciclotemas subtidais e episódios esporádicos de sedimentação descontínua. A *Fm.* de Santo António-Candeeiros está formalmente dividida em três membros que se diferenciam pelas litofácies que lhes são características, a saber: (i) o Membro do Codaçal, com 50-80 m, constituído por calcários bioclásticos e oobioclásticos, esporadicamente dolomitizados e, em menor proporção, biostromas de coraliários interdigitados com as litofácies dominantes; (ii) o Membro de Pé da Pedreira, unidade com espessura superior a 150 m constituída por calcários bio/lito/intraclásticos em camadas métricas, ocasionalmente intercalados com níveis descontínuos menos espessos de calcários micríticos; e, por fim (iii) o Membro de Moleanos com espessura variável entre 150 a 200 m, composto por calcários clásticos de cor geralmente clara, com intercalações de calcários muito fossilíferos e de calcários pelmicríticos com bioturbação e amonóides (Azerêdo, 2007).

Ao conjunto diacrónico da *Fm.* de Serra de Aire e *Fm.* de Santo António-Candeeiros segue-se a *Fm.* de Cabaços (Oxfordiano médio) que se deposita posteriormente à lacuna de registo estratigráfico correspondente ao Caloviano superior – Oxfordiano inferior, localmente abrangendo todo o Caloviano (vide capítulo I). No MCE, a *Fm.* de Cabaços integra calcários micríticos ricos em ostracodos e oogónios de carófitas que tipicamente indicam condições margino-marinhas a continentais contrastantes com as litofácies de rampa carbonatada preservadas nas formações anteriores (Azerêdo *et al.*, 2002; Azerêdo, 2007). À *Fm.* de Cabaços segue-se a *Fm.* de Montejunto (Oxfordiano médio– Oxfordiano superior) que volta a exibir um

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

caráter mais marinho (e.g. Azerêdo, 2007), incluindo calcários micríticos, calcários margosos e, ocasionalmente, calcários oolíticos/oncolíticos (e.g. Manuppella *et al.*, 2006; Kullberg *et al.*, 2013).

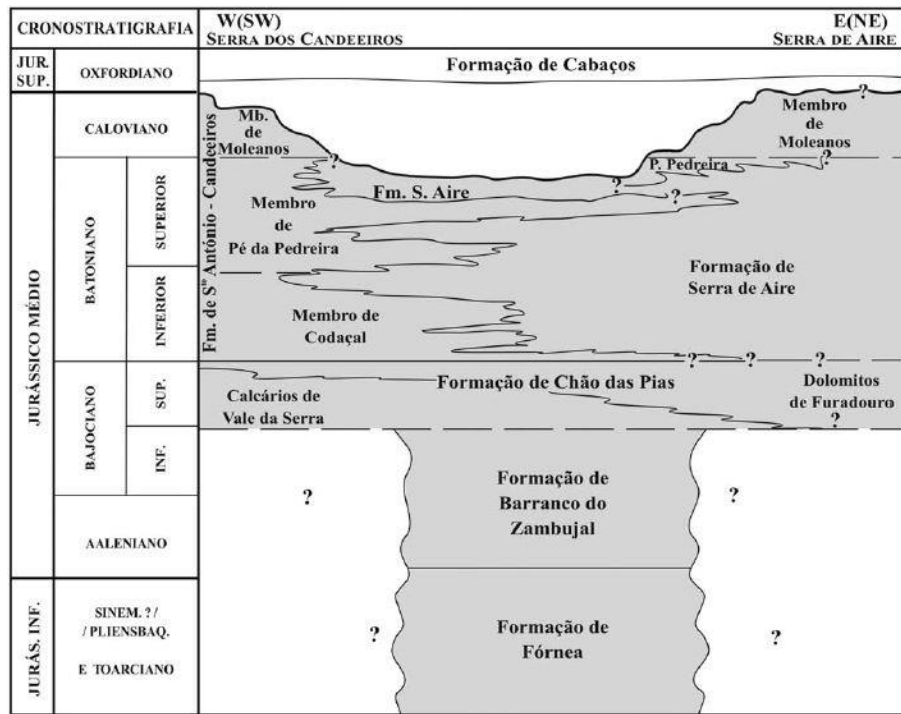


Figura I.3 - Quadro litostratigráfico sintético do MCE. (Azerêdo, 2007).

### **III. Metodologias**

O presente capítulo visa a descrição das metodologias aplicadas durante a realização das várias tarefas que deram origem aos dados inovadores que suportam este trabalho.

#### **III.1 Levantamento geológico de detalhe 1:1800**

O levantamento geológico foi realizado entre os meses de Maio e Julho de 2016, num total de 21 dias de trabalho. Com os dados obtidos durante as várias campanhas de campo produziram-se os mapas geológico, estrutural e de afloramentos, bem como as secções geológicas interpretativas.

O trabalho de campo foi elaborado sobre duas secções contíguas de ortofotografias segundo a direcção E-W da Cobertura Regular de Ortofotografia Aérea de 50 cm do ano de 2012 (CROA50\_2012), à escala 1:1800, disponível na Direcção Geral do Território. No decurso dos levantamentos de campo estabeleceram-se critérios que permitiram a distinção de unidades litostratigráficas, assim como a descrição/identificação de domínios mineralizados e/ou afetados por alteração hidrotermal/metassomática, para além dos que possibilitaram a identificação dos principais dispositivos estruturais.

As litofácies foram definidas tendo em conta os critérios de referência estabelecidos por Folk (1959 e 1962) e Dunham (1962); entenda-se, quais os elementos figurados presentes na matriz carbonatada e a sua proporção, para além da natureza do cimento. Para os domínios carbonatados afetados por alteração hidrotermal ou metassomatismo foi necessário estabelecer um conjunto de critérios assentes na comparação destes domínios com as rochas carbonatadas incólumes, nomeadamente, a cor, a resistência mecânica, o odor e a presença de elementos mineralógicos exóticos. Os trabalhos de Quartau (1999) e Carvalho *et al.* (2014) foram utilizados como apoio à delimitação das manchas litológicas encontradas no campo por coincidirem parcialmente com a área cartografada.

Nos domínios mineralizados procedeu-se à distinção de sub-tipologias de brecha com base na mineralogia do cimento e na natureza e origem dos clastos inclusos nestas rochas de falha. Destacaram-se ainda os sub-domínios onde a proporção de magnetite e/ou sulfuretos era particularmente elevada.

Procedeu-se à construção de mapas e secções geológicas interpretativas a diferentes escalas com base na informação do levantamento geológico. À escala da área estudada pretendeu-se mostrar a disposição geral da sequência estratigráfica e a sua relação com as estruturas, domínios mineralizados e halo de alteração hidrotermal/metassomático. Os mapas e secções interpretativas de detalhe recaem somente sobre os afloramentos que dizem respeito a domínios mineralizados. Todo o trabalho de representação dos dados sob formato digital foi efetuado com recurso ao *software* PAINT.net e Corel DRAW e as coordenadas foram obtidas em *Google Earth Pro* v.7.3.0.3892.

#### **III.2 Amostragem**

Com o objetivo de aprofundar a informação obtida com base no levantamento de campo, amostraram-se as várias litologias aflorantes para estudos de petrografia, química mineral (análises pontuais com Microsonda Electrónica [MSE]) e análises de rocha total (com Fluorescência de Raios-X [FRX]). Os critérios usados na campanha de amostragem tiveram em consideração a variabilidade dos aspectos mineralógicos e texturais apresentados pelas várias litologias mineralizadas, metassomatizadas e encaixantes, dando primazia às primeiras. Devido



## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Mação Calcário Estremenho)

à escassez de exposições de rochas mineralizada e à dificuldade em percutir alguns dos afloramentos, várias amostras foram obtidas em escombrelras; tal foi particularmente relevante na obtenção de amostras ricas em magnetite e/ou sulfuretos. As coordenadas onde se procedeu à colheita de amostras encontram-se na tabela III.1 e representadas cartograficamente na Figura IV.12.

*Tabela III.1 - Síntese do plano de amostragem. De referir que a amostra VED2-18 foi colhida fora da área estudada com o intuito de representar litologias magmáticas longe do dispositivo estrutural mineralizado. A nomenclatura segue a seguinte organização: V- Valverde; E/W: Este/Oeste; B/L/D: Breccia/Limestone/Dolerite; 1 para amostras colhidas em afloramento e 2 para amostras colhidas em escombrelra. Dois conjuntos de coordenadas referem-se a amostras compósitas.*

Referência	Latitude	Longitude	Referência	Latitude	Longitude
VEB2-1	39°28,34'N	8°52,00'W	VWB1-16	39°28,34'N	8°52,37'W
VED2-2	39°28,34'N	8°52,00'W	VWB1-17	39°28,36'N	8°52,37'W
VEB2-3	39°28,34'N	8°52,00'W	VED2-18	39°27,86'N	8°50,55'W
VEB2-4	39°28,29'N	8°51,95'W	VEL1-19	39°28,20'N	8°52,08'W
VEB2-5	39°28,32'N	8°52,02'W	VEL1-20	39°28,20'N	8°52,17'W
VEB2-6	39°28,29'N	8°51,99'W	VEL1-21	39°28,41'N	8°52,27'W
VWB1-7	39°28,34'N	8°52,39'W	VEL1-22N	39°28,20'N	8°51,87'W
VWB1-8	39°28,36'N	8°52,37'W	VEL1-22EX	39°28,23'N	8°51,89'W
VWB1-9	39°28,36'N	8°52,37'W	VEB1-23	39°28,33'N	8°51,97'W
VWB1-10	39°28,36'N	8°52,37'W		39°28,34'N	8°51,99'W
VWB1-11	39°28,34'N	8°52,37'W	VED1-24	39°28,33'N	8°51,87'W
VWL2-12	39°28,34'N	8°52,37'W	VEL1-25	39°28,33'N	8°52,07'W
VWB1-13	39°28,34'N	8°52,37'W	VEL1-26	39°28,33'N	8°52,09'W
VWB2-14	39°28,34'N	8°52,37'W	VEL1-27	39°28,40'N	8°52,06'W
VWD1-15	39°28,34'N	8°52,37'W	VEB1-28	39°28,34'N	8°52,02'W
	39°28,36'N	8°52,37'W	VEL1-29	39°28,30'N	8°52,24'W

### III.3 Processamento Laboratorial

As 30 amostras colhidas foram sujeitas a dois processamentos laboratoriais diferentes com o objectivo de: (i) preparar os materiais necessários à produção de lâminas delgadas polidas para observação microscópica e análises pontuais em MSE; e (ii) preparar o pó de rocha para análise geoquímica multi-elementar. As duas metodologias seguidas para produzir as lâminas delgadas polidas e pastilhas de pó de rocha serão descritas abaixo.

#### III.3.1 Produção de lâminas para estudos petrográficos e análise em MSE

- i) Corte das amostras com serra diamantada para obter fatias de rocha com superfícies lisas;
- ii) Análise macroscópica das superfícies lisas para identificar aspetos texturais e/ou mineralógicos relevantes;
- iii) Corte das fatias em paralelepípedos centimétricos (taliscas) em que uma das faces contenha os aspetos relevantes para posterior estudo;
- iv) Colagem das taliscas a vidros despolidos pela face que contém os aspetos de interesse;
- v) Corte do excesso de rocha da talisca com serra diamantada, deixando uma espessura de aproximadamente 0,5mm colada ao vidro;

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

vi) Polimento com pasta diamantada devidamente calibrada de modo a que a rocha colada ao vidro apresenta uma espessura de 0,003mm.

### III.3.2 Produção de pastilhas de pó de rocha para análise em FRX

- i) Corte das amostras com serra diamantada obtendo paralelepípedos alongados;
- ii) Secagem total dos paralelepípedos em estufa (60°C);
- iii) Fragmentação dos paralelepípedos com isogranulador até obter uma areia de granularidade fina. O isogranulador é um moinho de rolos de aço, o que pode gerar contaminações mensuráveis em crómio e ferro;
- iv) Pulverização com moinho de argolas de ágata até obter um pó com extremamente fino;
- v) Mistura de 12 a 15g do pó obtido com quantidade de elvacite necessária de para garantir a aglutinação de todas as partículas;
- vi) Prensagem da mistura em recipiente próprio, com 10 kN de força durante cerca de 10 minutos, obtendo pastilha de superfície lisa e de cor homogênea.

### III.4 Petrografia e caracterização mineralógica detalhada

O estudo petrográfico foi realizado com microscópios óticos de luz transmitida e refletida, tendo por base 55 lâminas delgadas polidas (Tabela III.2). A petrografia pretendeu caracterizar mineralógica e texturalmente as amostras tidas como representativas de várias litologias mineralizadas e restantes unidades cartográficas.

*Tabela III.2 – Lista das lâminas delgadas polidas e respectivas amostras de que derivam. A sequência alfabética no fim da referência é indicativa de que se produziram várias lâminas a partir da amostra em causa.*

#	Referência	Litologia	#	Referência	Litologia
1	VEB2-1A	Brecha magnetítica	29	VWB1-16A	Brecha clorítica
2	VEB2-1B	Brecha magnetítica	30	VWB1-16B	Brecha clorítica
3	VEB2-1C	Brecha magnetítica	31	VWB1-16C	Brecha clorítica
4	VEB2-1D	Brecha magnetítica	32	VWB1-16D	Brecha clorítica
5	VED2-2	Dolerito carbonatizado	33	VWB1-16E	Brecha clorítica
6	VEB2-3A	Brecha hematítica	34	VWB1-17A	Brecha hematítica
7	VEB2-3B	Brecha hematítica	35	VWB1-17B	Brecha hematítica
8	VEB2-3C	Brecha hematítica	36	VWB1-17C	Brecha hematítica
9	VEB2-3D	Brecha hematítica	37	VED2-18	Dolerito
10	VEB2-4A	Brecha magnetítica	38	VEL1-19	Calcário sparítico
11	VEB2-4B	Brecha magnetítica	39	VEL1-20	Calcário micrítico
12	VEB2-4C	Brecha magnetítica	40	VEL1-21	Calcário metassomatizado
13	VEB2-6A	Brecha magnetítica	41	VEL1-22A	Calcário micrítico
14	VEB2-6B	Brecha magnetítica	42	VEL1-22B	Brecha laranja
15	VEB2-6C	Brecha magnetítica	43	VEB1-23A	Brecha magnetítica
16	VEB2-7A	Brecha magnetítica	44	VEB1-23B	Brecha magnetítica
17	VEB2-7B	Brecha magnetítica	45	VEB1-23C	Brecha magnetítica
18	VWB1-10	Brecha mineralizada	46	VEB1-23D	Brecha magnetítica
19	VWB1-11A	Brecha magnetítica	47	VEB1-23E	Brecha magnetítica
20	VWB1-11B	Brecha magnetítica	48	VED1-24A	Dolerito metassomatizado
21	VWB1-11C	Brecha magnetítica	49	VED1-24B	Dolerito metassomatizado
22	VWB1-11D	Brecha magnetítica	50	VEL1-25	Calcário metassomatizado
23	VWL2-12	Calcário metassomatizado	51	VEL1-26	Calcário metassomatizado
24	VWB2-14	Brecha mineralizada	52	VEL1-27	Calcário metassomatizado
25	VWD1-15A	Brecha mineralizada	53	VEB1-28A	Brecha mineralizada
26	VWD1-15B	Brecha mineralizada	54	VEB1-28B	Brecha mineralizada
27	VWD1-15C	Brecha mineralizada	55	VEL1-29	Calcário metassomatizado
28	VWD1-15D	Brecha mineralizada			

### **III.5 Análise com microsonda electrónica**

O estudo de química mineral foi realizado com o intuito de: (i) confirmar as fases minerais cujas propriedades óticas ou dimensão do grão não permitiam uma classificação indubitável; (ii) identificar e caracterizar fases minerais acessórias e/ou texturas particulares, algumas destas apenas identificáveis em condições de grande ampliação/resolução; e (iii) caracterizar a variação composicional das principais fases minerais, dando particular atenção aos elementos menores e traço nelas contidas. As análises foram efetuadas na MSE JEOL JXA 8200 que se encontra nas instalações do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Este equipamento contém quatro espectrómetros de dispersão de ondas (WDS) e um espectrómetro de dispersão de energia (EDS), um detetor de eletrões secundários, um detetor de eletrões retrodifundidos e seis cristais analisadores (LIF, LIFH, PET, PETH, TAP, LDE2). As análises pontuais foram realizadas com: (i) 5 $\mu$ m, 2,5x10<sup>-9</sup> A de intensidade de corrente, 15 kV de potencial de aceleração para carbonatos; (ii) 9 $\mu$ m, 3x10<sup>-9</sup> A de intensidade de corrente, 15 kV de potencial de aceleração para barite; (iii) 7 $\mu$ m, 2,5x10<sup>-8</sup> A de intensidade de corrente, 15 kV de potencial de aceleração para apatite e; (iv) 5 $\mu$ m, 2,5x10<sup>-8</sup> A de intensidade de corrente, 15 kV de potencial de aceleração para as restantes fases minerais. De notar que a qualidade dos dados obtidos depende da qualidade da preparação das amostras, da natureza das amostras e do acesso a padrões adequados à calibração para os elementos a analisar. Tabelas com análises representativas e estatísticas descritivas de cada fase e geração mineral, assim como os limites de detecção para cada fase mineral encontram-se no Anexo 2.

### **III.6 Litogeoquímica – Fluorescência de Raios-X**

As análises químicas de rocha total foram realizadas nas instalações da Universidade de Aveiro (Departamento de Geologia), com o equipamento *AXIOS PANALYTICAL*. Os limites de detecção para elementos menores e traço estão reportados no Anexo 1. A análise de fluorescência de Raios-X foi efectuada com o intuito de caracterizar do ponto de vista geoquímico as várias litologias amostradas.

#### IV. Geologia

Como mencionado anteriormente, o levantamento geológico realizado na área de estudo utilizou como referência os trabalhos de Quartau (1999) e Carvalho (2014), em particular os mapas geológicos e, em parte, as colunas litostratigráficas apresentados por estes autores. Os dados do levantamento foram registados sobre duas secções contíguas segundo a direcção E-W da Cobertura Regular de Ortofotografia Aérea de 50 cm do ano de 2012 (CROA50\_2012). O objectivo maior do levantamento geológico consistiu na caracterização da organização interna dos domínios mineralizados e seu contexto litológico-estrutural. A caracterização das rochas encaixantes não foi realizada com o mesmo detalhe, tendo-se apoiado nos trabalhos de Quartau (1999) e Carvalho (2014). De notar que as unidades litostratigráficas mencionadas de ora em diante se referem às unidades formalizadas em Azerêdo (2007). Como resultado deste trabalho produziu-se o mapa geológico apresentado na Figura IV.14 – Mapa geológico à escala 1:1800. Na figura IV.1 observa-se o contexto geológico mais abrangente das mineralizações, inseridas na Depressão da Mendiga, alongada segundo NNE-SSW, acompanhando o traçado das Falhas da Mendiga e Rio Maior – Porto de Mós que estruturam a própria depressão. De assinalar ainda que na cartografia 1:50000 (Manuppella 1999; Manuppella *et al.* 2006) se observa um conjunto de filões doleríticos que, no caso dos filões 1 e 2, assinalados na figura IV.1, correspondem a calcários metassomatizados e às brechas mineralizadas. O filão 3 tem expressão geomorfológica pronunciada e foi amostrado (VED2-18) e encontra-se no alinhamento do filão 2 que marca grosseiramente a estrutura que alberga os domínios mineralizados e halo metassomático associado às mineralizações.

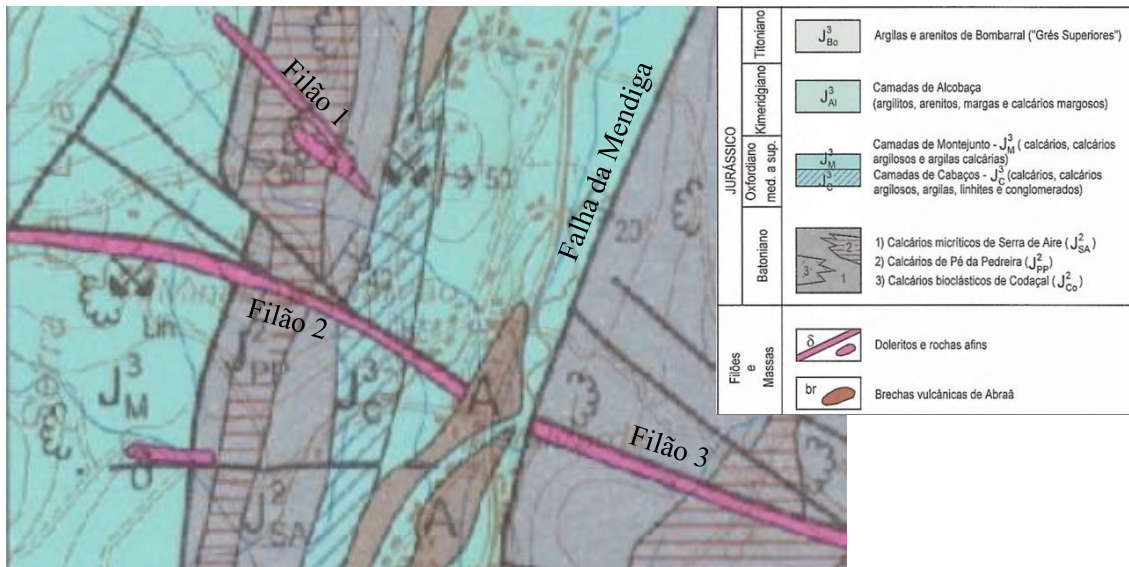


Figura IV.1 – Enquadramento da área de estudo na cartografia 1:50000 (Manuppella, 1999; Manuppella *et al.* 2006), destacando-se a abundância de estruturas frágeis com direcção NW-SE a WNW-ESSE associadas a filões doleríticos e à falha da Mendiga (NNE-SSW). De referir que a falha de Rio Maior – Porto de Mós se encontra cerca de 1km a W.

#### **IV.1 Sequência estratigráfica**

Para o levantamento geológico estabeleceu-se uma coluna litostratigráfica local que é parcialmente correlacionável com as colunas apresentadas em Quartau (1999) e em Carvalho (2014). Esta coluna é composta por três conjuntos sedimentares carbonatados que, da base para o topo, correspondem aos: “Calcários micríticos de base”, “Calcários calciclásticos” e “Calcários micríticos de topo” (Figura IV.14 – Mapa geológico à escala 1:1800).

Os “Calcários micríticos de base” são compostos por bancadas decimétricas a métricas de calcários com matriz e cimento micríticos e proporção muito baixa (<10%) de elementos figurados, geralmente oncóides e/ou bioclastos (Figura IV.2 – Foto 1); localmente também se identificam raros *fenestrae*. As bancadas denotam algumas diferenças notórias nos setores setentrional e meridional. No setor setentrional os calcários apresentam invariavelmente cores mais claras (*e.g.* creme claro) e, em intercalações com os calcários, ocorrem dolomitos, estratiformes e lateralmente descontínuos. No setor meridional os calcários apresentam cores mais escuras (*e.g.* creme escuro/acastanhado a castanho franco) e apenas se identificam raros veios ou manchas com cores rosadas, o que pode ser atribuível a processos incipientes de dolomitização. A transição para os calcários calciclásticos é marcada pela ocorrência intermitente de bancadas progressivamente mais ricas em oncóides nos 5 metros superiores do conjunto. Localmente o contacto encontra-se tectonizado, não sendo observáveis as bancadas do topo do conjunto anteriormente referidas. De referir também que em certos pontos este conjunto transita diretamente para o conjunto sedimentar a muro dos calcários calciclásticos sem que sejam evidentes acidentes tectónicos neste contacto. Recorrendo à classificação de Dunham (1959, 1962) e Folk (1962), o conjunto é classificado como calcários oncomicríticos *mudstone*, sendo de referir a ocorrência pontual de camadas de calcário oncomicrítico *wackestone* ou *packstone*, estes últimos a marcar a já referida transição para o conjunto sedimentar a tecto.

Os “Calcários calciclásticos” desenvolvem uma unidade maciça, sem bancadas discerníveis, de calcários caracterizados por conteúdos muito elevados de elementos figurados, particularmente intraclastos arredondados seguidos de bioclastos e, em quantidades menores, oóides, suportados por um cimento sparítico (Figura IV.2 – Foto 3); localmente encontram-se também estruturas de coraliários. De referir que a norte da área de estudo estes calcários são explorados para fins ornamentais e nas frentes de pedreira é possível verificar a existência de uma pseudoestratificação marcada por lenticulas ricas em cimento sparítico muito granular e, em menor abundância, bioclastos, com atitude aproximada N50°E, 34°SE. Estes calcários apresentam cor creme muito clara. A transição para a sucessão sedimentar suprajacente é discreta, sendo possível seguir o contacto entre fácies calcárias marcadamente granulares e calcários micríticos. Localmente, a unidade como um todo evidencia biselamento lateral. De acordo com a classificação petrográfica formal, esta unidade maciça corresponde a calcários intrabio-oosparite *grainstone*.

Por fim, os “Calcários micríticos de topo” que marcam o topo da coluna litostratigráfica local e formam uma sucessão de bancadas decimétricas de calcários de matriz e cimento micrítico, com raros elementos figurados, geralmente, bioclastos (Figura IV.2 – Foto 2). Estes calcários apresentam um conjunto de cores que varia entre creme, castanho claro e vários tons de cinzento. Formalmente são denominados calcários micríticos *mudstone*.

Nos trabalhos de Quartau (1999) e Carvalho (2014) os calcários micríticos de base e os calcários calciclásticos são denominadas de acordo com terminologia comercial “Vidraços de Base” e “Calcários Ornamentais”, respetivamente, e apresentam características correlacionáveis

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)

com as que foram apresentadas. Para estes autores, os calcários micríticos de base e de topo deverão representar uma porção do topo da *Fm.* de Serra d’Aire, enquanto os calcários sparíticos deverão pertencer ao Membro de Pé da Pedreira, por sua vez parte da *Fm.* de Santo António – Candeeiros, síncrona da *Fm.* de Serra de Aire e com a qual se relaciona por interdigitações sedimentares. De notar que de acordo com os dados deste trabalho (vide capítulo V. Petrografia), parte do que se considerou calcários micríticos de topo pertencem à *Fm.* de Cabaços (Jurássico Superior). De acordo com a cartografia geológica da área à escala 1:50000 (Manuppella, 1999, Manuppella *et al.* 2006) entre a *Fm.* de Cabaços e o topo dos “calcários calciclásticos” encontra-se uma estreita faixa de calcários pertencentes ao Jurássico Médio, sendo também de notar que o contacto entre Jurássico Médio e Superior é irregular (Azerêdo *et al.* 2002; Manuppella *et al.*, 2006). Estes são os “Vidraços de topo” mencionados em Quartau (1999) e Carvalho (2014) que neste trabalho não foram amostrados; assim, os “calcários micríticos de topo” mencionados neste trabalho não são integralmente correlacionáveis com os “Vidraços de topo” de Quartau (1999) e Carvalho (2014).

Manuppella (1999), Manuppella *et al.* (2006) (Fig. IV.1), Quartau (1999), Carvalho (2014) referem ainda a existência de: (i) uma quarta unidade sedimentar carbonatada pertencente ao Jurássico Superior e em contacto tectónico com os calcários micríticos de base, denominada pelos dois últimos autores “Vidraços Escuros”; (ii) rochas ígneas sob a forma de diques. Neste trabalho, os “Vidraços Escuros” são interpretados como expressão de um processo metassomático que modifica as unidades carbonatadas acima descritas. Estes aspetos serão referidos na secção 4 deste capítulo (IV.4 Halo de alteração). Rochas ígneas somente foram identificadas nos domínios mineralizados, não tendo expressão cartográfica.

Para além das faciés calcárias, identificou-se uma litologia brechóide no seio da unidade de calcários micríticos de topo. Esta não apresenta relação espacial, genética ou textural discernível com as brechas de domínios mineralizados. Esta litologia, denominada “Brecha Laranja” ocorre num único afloramento de dimensão reduzida. O cimento destas brechas é constituído por calcite, hidróxidos de ferro(?) e hematite, e apenas contém fragmentos de dimensões milimétricas a centimétricas. A cor laranja que caracteriza esta litologia é dada pela ubiquidade de hidróxidos de ferro que cobrem o cimento primário, essencialmente calcítico. O cimento tem uma porosidade primária preenchida por calcite granular, euédrica, calcite e hidróxidos de ferro muito finos e magnetite maciça e calcite. A calcite granular evidencia texturas de dissolução/reprecipitação com substituição por hidróxidos de ferro, ocorrendo pontualmente uma cimentação tardia deste conjunto por magnetite maciça e calcite (Figura IV.2 – Foto 4).

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Mação Calcário Estremenho)

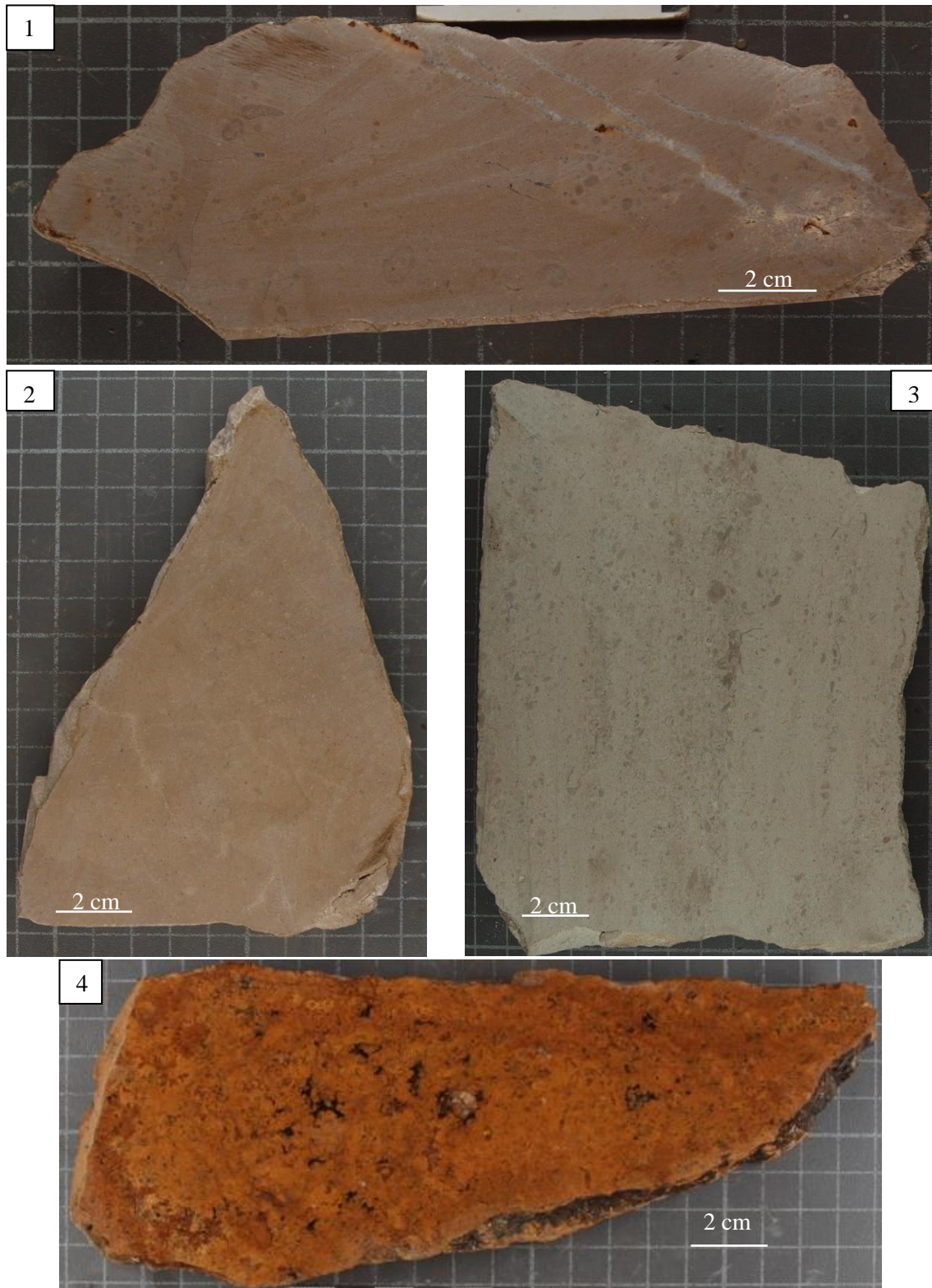


Figura IV.2 – Foto 1: Aspecto geral das fácies calcárias micríticas de base de cor creme e estruturas de bioturbação preenchidas por fácies calcárias granulares. – Foto 2: Aspecto geral das fácies calcárias micríticas de topo de cor creme. – Foto 3: Aspecto geral da fácies calcárias calciclásticas, sendo visíveis os vários elementos figurados que tipificam esta litologia, numa matriz granular homogénea. – Foto 4: Aspecto geral da “Brecha Laranja”, com cimento de calcite e óxidos de ferro e porosidade primária preenchida por calcite e/ou magnetite.

## **IV.2 Características de natureza estrutural**

Um dos aspetos fulcrais do trabalho desenvolvido consiste na contextualização estrutural dos domínios mineralizados. Nesse sentido deu-se especial atenção à medição de estratificações ( $S_0$ ), planos de falha e fendas de tração. De notar que a fracturação intensa e generalizada dos calcários presentes na área de estudo obrigou a uma avaliação cuidadosa do que se interpretou como plano de falha. Assim, apenas se consideraram planos de falha com rejeitos visíveis e indubitáveis, crescimento mineral (com ou sem estrias) e/ou fendas de tração associadas. Apenas se identificaram dobramentos associados a planos de falha (dobras de arraste) pelo que não se procedeu à medição sistemática dos eixos destas; como referido anteriormente, a área em estudo localiza-se na Depressão da Mendiga, enquadrada a oeste pela Falha de Rio Maior – Porto de Mós e a este pela Falha da Mendiga.

A medição sistemática de  $S_0$  revela forte regularidade. Cerca de 64% das medições apresentam orientações que se encontram no octante N-S a NE-SW com inclinação mediana de 37°E (Figura IV.3 – Foto 1). As medições que se afastam destes valores estão invariavelmente perturbadas por deslocamentos (de magnitude diversa) associados a planos de falha com expressão cartográfica que provocam rotações de  $S_0$ . Em muitas destas situações observa-se sobretudo uma acentuação marcada da inclinação no sentido da verticalização e rotações de baixo ângulo associadas à orientação.

No que diz respeito a zonas de falha identificaram-se duas famílias de envergadura métrica (Figura IV.3 – Foto 2) e uma zona de falha de expressão quilométrica. As primeiras incluem: (i) descontinuidades NNW-SSE (variando entre N6°W e N30°W) inclinando 44° a 73° para WSW, geralmente preenchidas por calcite que ocasionalmente evidencia fibras de crescimento e/ou estrias de movimento; (ii) descontinuidades (menos frequentes) ENE-WSW (variando entre N81°E e N86°E) inclinando 63° a 90°, em geral, para S, também seladas por precipitados calcíticos. Ambas as famílias de falha apresentam estruturas subsidiárias do tipo *riedel* e *anti-riedel*, para além das neofomações minerais estriadas. As estrias (Figura IV.3 – Foto 3) apresentam pendores sub-horizontais e só pontualmente permitem retirar informação cinemática sobre os planos de movimento, em particular, movimentação esquerda para a família NNW-SSE e movimentação direita para a família ENE-WSW. De referir ainda que estas estruturas frágeis são particularmente frequentes na unidade “Calcários micríticos de base”; esta conclusão carece, contudo, de confirmação por via independente pois poderá apenas reflectir as condições de afloramento desta unidade na área cartografada, apresentando várias pequenas frentes de desmonte exploratório. A descontinuidade de exposição poderá ainda influenciar a apreciação quanto à importância relativa destas estruturas já que estas raramente são cartografáveis para além das frentes de pedraira.

A zona de falha de maior expressão cartográfica prolonga-se por toda a área de estudo, ao longo de quatro segmentos *en-écheleon*, com direcções variáveis e escalonamento irregular que conferem uma geometria arqueada a esta estrutura que, como um todo, segue uma direcção WNW-ESE. De oriente para ocidente, os segmentos de falha têm direcção: 1) WNW-ESE; 2) WNW-ESE a E-W; 3) NW-SE e; 4) ENE-WSW e todos apresentam pendores próximos da vertical. No plano de falha do segmento cartografado no extremo oriental (segmento 1) da área de estudo identificaram-se estrias sub-horizontais (sem possibilidade de retirar informação cinemática) sobre o plano de falha e, ao longo de cerca de 5 metros do traçado deste segmento, este encontra-se materializado por uma zona de esmagamento intensa de calcários com uma estruturação interna que sugere movimentação esquerda (Figura IV.4 – Foto 2). O segmento central (2) não apresenta afloramentos significativos por ocorrer essencialmente sobre áreas de



## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)

cultivo agrícola mas é possível inferir o seu traçado tendo em conta alguns afloramentos de brecha tectónica na proximidade de calcários metassomatizados. O segmento que se segue a W (segmento 3) aflora continuamente ao longo de uma frente de desmonte exploratório, estando materializado por um conjunto de planos de falha paralelos, com afastamentos decimétricos e preenchimentos de calcite + clorite (Figura IV.4 – Foto 1). O segmento de falha do extremo ocidental constitui uma escarpa de aproximadamente 5 metros de altura que marca o contacto entre brecha mineralizada e calcário metassomatizado. É de notar ainda que o escalonamento dos segmentos de falha se dá de forma irregular: entre os segmentos 1-2 e 2-3 o escalonamento faz-se para norte, enquanto entre os segmentos 3-4 se verifica um escalonamento para sul.

As fendas de tracção são estruturas formadas por abertura segundo direcção perpendicular à trajectória de compressão máxima e com alongamento paralelo a esta. Na área de estudo estas estruturas são frequentes e geralmente ocorrem como filonetes de calcite granular escalonados. Durante o levantamento de campo as direcções destas estruturas foram alvo de medição sistemática, identificando-se uma família de fendas de tracção com direcção aproximada N50°E que ocorrem geralmente em alinhamentos escalonados e numerosos (Figura IV.4 – Foto 1), cortando uma segunda família de fendas de tracção com direcção próxima de N75°W, menos numerosa. As fendas de tração que não se encontram incluídas nestes grupos são consideravelmente menos abundantes, ocorrendo individualmente. Tomando em conta a direcção da família de fendas dominante e a orientação dos segmentos de falha anteriormente referidos, admite-se que a zona de falha terá movimentação esquerda dominante. Devido ao arranjo espacial particular dos segmentos de falha, desenvolve-se um dispositivo estrutural compressivo (*restraining bend*) entre os segmentos 1-2 e 2-3 e um dispositivo estrutural tractivo (*releasing bend*) entre os segmentos 3-4.

As brechas mineralizadas associam-se ao *restraining bend* posicionado entre os segmentos 1 e 2 e ao *releasing bend*. O primeiro tem configuração sigmoideal alongada segundo NW-SE que se deve ao afastamento entre as extremidades dos segmentos 1 e 2 que seguem a mesma direcção. Os contactos entre brechas mineralizadas e calcários metassomatizados são tectónicos e discretos (*i.e.* planos de falha), sendo notório que uma parte significativa do contacto norte deste dispositivo estrutural se encontra materializado por uma zona de cisalhamento com estruturas secundárias do tipo C-S documentando cinemática esquerda, corroborando assim a interpretação realizada com base nas direcções das fendas de tracção. Entre os afloramentos de brechas mineralizadas e nas imediações destes observam-se localmente filonetes preenchidos com óxi-hidroxidos de ferro, apresentando direcções geralmente próximas de E-W e pendor subvertical.

O dispositivo estrutural compressivo entre os segmentos de falha 2 e 3 não inclui brechas mineralizadas, mas os calcários metassomatizados que se encontram nesta área apresentam quantidades elevadas de pirite disseminada e associada a microfraturas quando comparados com os restantes afloramentos onde ocorrem calcários metassomatizados. É de notar que este dispositivo estrutural tem dimensão muito reduzida, com elevada sobreposição lateral das extremidades dos segmentos de falha. Neste afloramento ocorre ainda um conjunto denso de fendas de tracção subparalelas à superfície de estratificação (Figura IV.4 - Foto 3) que documentam reactivação tectónica desta descontinuidade planar.

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnética de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**



Figura IV.3 – Foto 1: Afloramento típico de calcários micríticos na área de estudo, com atitude aproximada N22°E, 37°E. – Foto 2: Afloramento exibindo planos de falha correspondentes a cada uma das famílias de falha cartografadas – Foto 3: Plano de falha NNW-SSE com crescimento mineral estriado que se encontra em pormenor à direita, preservando estrias sub-horizontais (até 30°) para S.



Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

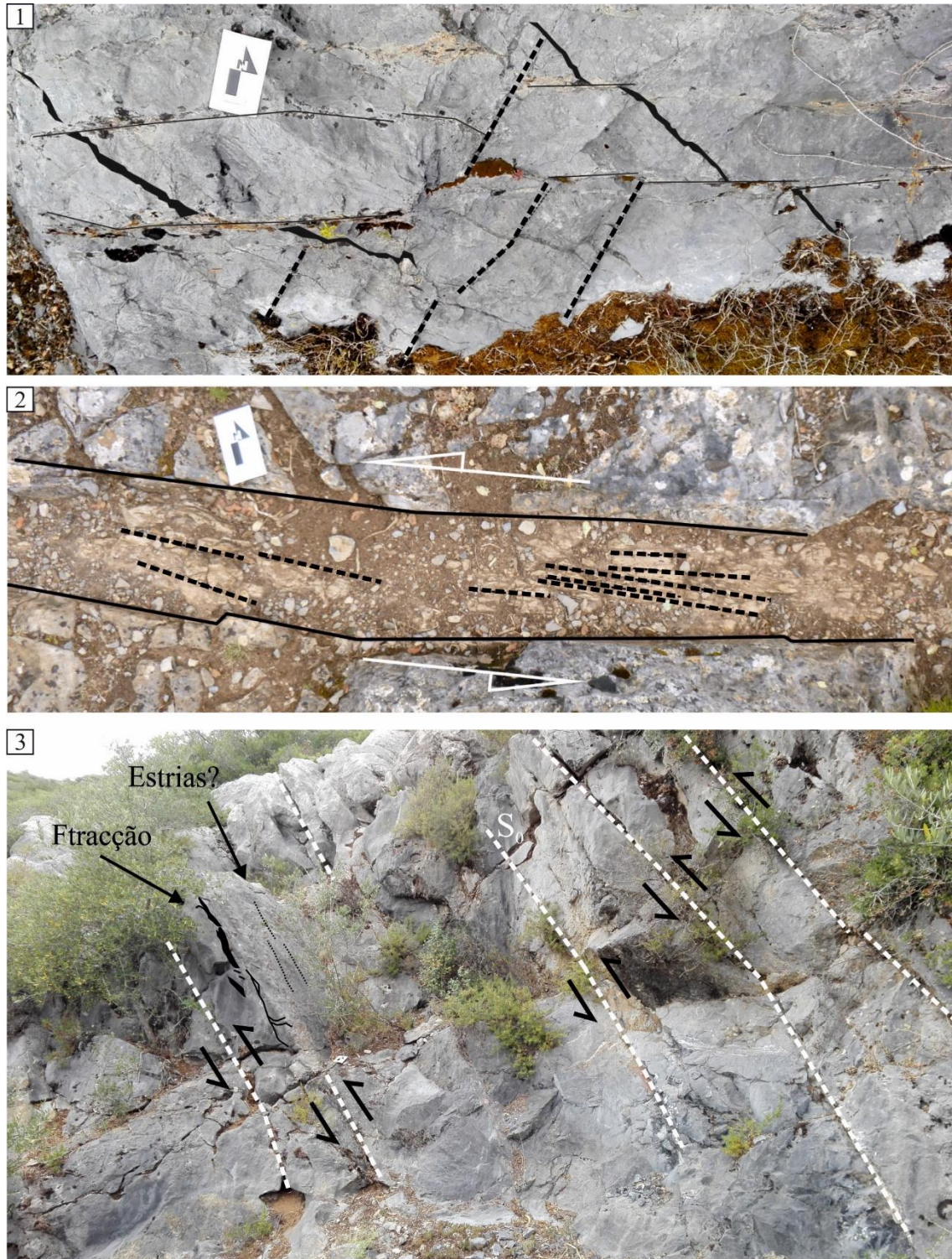


Figura IV.4 – Foto 1: Afloramento exibindo fendas de tracção WNW-ESE cortadas por planos de falha ENE-WSW paralelas ao segmento de falha 3, evidenciando ainda planos de rutura subsidiários que também deslocam as fendas de tracção anteriormente referidas e têm orientação NE-SW, correlacionável com a direcção das fendas de tracção mais comuns na área de estudo. – Foto 2: Zona de esmagamento do segmento de falha 1, possivelmente estruturado em C-S e indiciando cinemática esquerda. – Foto 3: Afloramento do dispositivo estrutural compressivo entre os segmentos de falha 2 e 3, demonstrando evidências de reactivação cinemática das superfícies de estratificação.

### **IV.3 Domínios mineralizados**

Os domínios mineralizados são o foco deste trabalho e serão de ora em diante caracterizadas quanto à mineralogia e estrutura.

#### **IV.3.1 Litologias**

O levantamento geológico de detalhe (aproximadamente 1:300) que se realizou nos afloramentos de domínios mineralizados levaram à identificação de três litologias brechóides mineralizadas. A distinção macroscópica entre estas é feita com base na cor do seu cimento que é uma consequência direta da presença/abundância de certas fases minerais, conforme posteriormente confirmado em exame petrográfico. Definiram-se assim três litologias brechóides nos domínios mineralizados; “Brechas Clorítica”, “Brechas Hematítica”, “Brechas Magnetíticas”.

As “Brechas Cloríticas” são caracterizadas por apresentar cimento muito fino, constituído por proporções variáveis de calcite e filossilicatos verdes (clorite e flogopite), com a primeira, tendencialmente, a dominar. Esta mistura entre calcite, clorite e flogopite confere a cor verde clara mais comum do cimento, apesar de se observarem porções de cimento com cor branca, indicativa da ausência de filossilicatos misturados com a calcite, ou verde escura, indicando o predomínio de filossilicatos, particularmente clorite, sobre calcite. Os clastos inclusos nesta brecha são heterométricos (geralmente variando entre alguns milímetros a decímetros) e apresentam características semelhantes às do cimento no que respeita à mineralogia e coloração. São, na sua esmagadora maioria, de natureza carbonatada, angulosos e alongados, com bordos pouco irregulares, apresentando uma gama de cores que varia entre o branco e verde-claro. Os clastos brancos em particular, apresentam textura sacaróide e, pontualmente, indícios de dissolução/reprecipitação e de indentação entre clastos. Estes clastos representam rocha calcária recristalizada variavelmente afectada por cominuição tectónica (cataclase). Uma pequena fração de clastos (de maior dimensão média relativa) apresenta cor verde escura e textura preservada do(s) fluxo(s) cataclástico onde é possível observar conjuntos de fraturas alinhadas e preenchidas por carbonatos. Sobre todos os elementos de brecha verifica-se, ocasionalmente, a ocorrência de pirite euédrica (cubos ou piritoedros) e de granularidade fina a grosseira; é possível que este sulfureto comum se faça acompanhar por calcopirite bastante fina, dado que este aspecto é comum em calcários metassomatizados. Como corolário, o termo “Brecha Clorítica” refere-se a uma brecha tectónica polimítica cimentada por calcite e quantidades variáveis de clorite e, em menor proporção, flogopite (Figura IV.5 - Foto 1).

As “Brechas Hematíticas” apresentam cimento constituído por calcite e hematite de granularidade muito fina, esta última conferindo uma coloração vermelha homogénea à litologia. Pontualmente este cimento inclui pirite euédrica (cubos) de dimensões milimétricas. Os clastos inclusos neste cimento são de natureza carbonatada mas exibem um vasto leque de cores que incluem branco, verde-claro, múltiplas tonalidades de cinzento, vermelha, amarelo, laranja, castanho, cor-de-rosa e misturas entre todas estas que traduzem efeitos variáveis de alterações metassomáticas e/ou protólitos carbonatados distintos. Os laivos de cores avermelhadas derivam da disseminação de hematite em clastos. São invariavelmente angulosos, moderadamente alongados, heterométricos, abrangendo dimensões milimétricas a decimétricas, bordos com poucas irregularidades; salientam-se, novamente, alguns clastos verde escuros consideravelmente mais volumosos e com texturas de substituição, para além dos clastos brancos com textura sacaróide. Verifica-se com frequência que os clastos com cores quentes

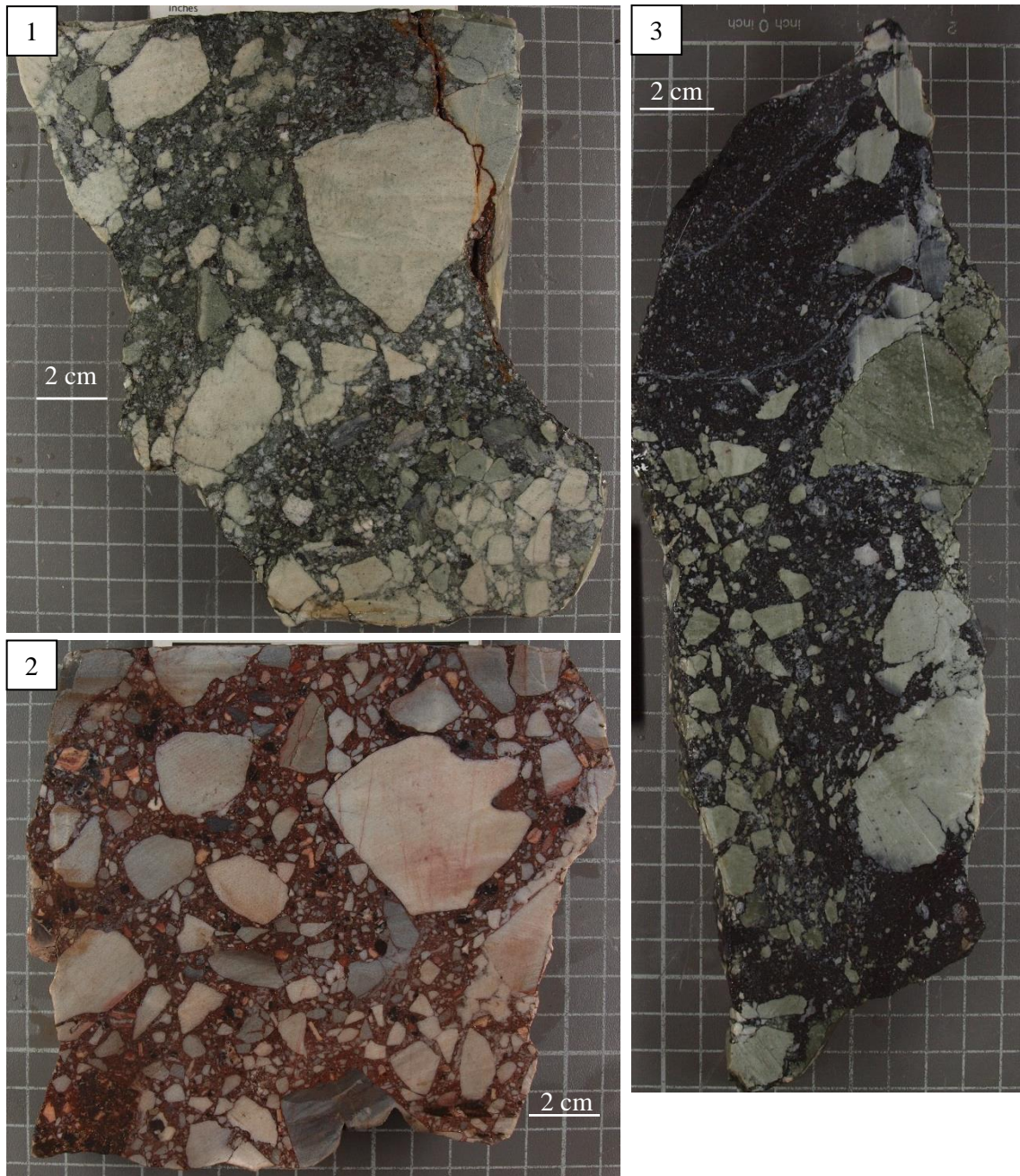
### **Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

(amarelo, laranja/acastanhado, vermelho) exibem zonamentos e/ou texturas que traduzem o avanço de frentes reactivas (metassomáticas e/ou de alteração) (Figura IV.5 - Foto 2).

As “Brechas Magnetíticas” apresentam cimento constituído essencialmente por magnetite (de granularidade média a grosseira), tendo calcite, filossilicatos e sulfuretos como fases acessórias. O cimento suporta clastos com características em tudo semelhantes ao descrito para as “Brechas Verdes”. De acordo com os dados de campo disponíveis, é possível distinguir três modos de ocorrência diferentes: (i) brechas magnetíticas maciças em que se verifica predomínio muito acentuado de magnetite relativamente as restantes fases (que podem estar presentes no cimento e nos clastos, com a particularidade de incluir fragmentos milimétricos de calcite) (Figura IV.5 -Foto 3); (ii) impregnações difusas de magnetite e sulfuretos (pirite e calcopirite) que se sobrepõem à “Brecha Verde” (situação mais comum) ou “Brecha Vermelha”; e (iii) veios de espessura centimétrica a decimétrica de magnetite e sulfuretos. É de salientar que quando os subtipos (ii) e (iii) se sobrepõem a uma das restantes tipologias de brecha, a proporção de sulfuretos tende a aumentar.

Como um todo, as brechas acima descritas apresentam cimentos hidrotermais constituídos essencialmente por calcite, óxidos de ferro (magnetite >> hematite), conteúdos variáveis, por vezes muito significativos volumetricamente, em filossilicatos e quantidades acessórias de sulfuretos (pirite >> calcopirite). Considerando a classificação descritiva apresentada em Jébrak (2006), os clastos são polimíticos, incluindo sobretudo litologias carbonatadas diversas (ver “Brechas Vermelhas”) e poucos fragmentos de natureza silicatada (ver “Brechas Verdes” e “Brechas Magnetíticas”), fortemente heterométricos, angulosos e pouco alongados, com bordos regulares, distribuição espacial errática (zonas com densidade elevada e zonas de cimento maciço), pontualmente apresentando *fabric* espacial.

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**



*Figura IV.5 – Foto 1: Aspecto geral das Brechas Clorítica com cimento de cor verde, clastos carbonatados variavelmente cominuídos, com cores que variam entre o branco, cinzento e verde (Amostra VWB1-16. – Foto 2: Aspecto geral das Brechas Hematítica com cimento de cor vermelha intensa, grande variedade de clastos carbonatados com cominuição e alteração metassomática variável (Amostra VEB2-3. – Foto 3: Aspecto geral das Brechas Magnetíticas com cimento de magnetite maciça e clastos correlacionáveis com os que se observam nas brechas verdes – com cor branca, cinzenta ou verde, metassomatismo e cominuição variáveis (VWB1-11).*

#### IV.3.2 Cartografia de detalhe dos domínios mineralizados

Os afloramentos de domínios mineralizados encontram-se em dois dispositivos estruturais associados à zona de falha principal (ver secção 2 deste capítulo), mais precisamente entre os segmentos de falha do extremo oriental e ocidental desta. Os domínios mineralizados foram cartografados ao longo de cinco afloramentos, B1 e B2 no dispositivo estrutural ocidental (Figura IV.15) e B3, B4 e B5 no dispositivo estrutural oriental (Figura IV.20).

O afloramento B1 (Figura IV.16 e 17) marca o bordo W do domínio mineralizado ocidental e nele se observam três litologias brechóides: (i) “Brechas Vermelhas” nos setores W e SW do afloramento; (ii) “Brechas Magnetíticas”, compondo o setor central do afloramento; e (iii) “Brechas Verdes” no setor N do afloramento. As “Brechas Vermelhas” associam-se a zonas com elevada densidade de falhas NNW-SSE a NW-SE e ENE-WSW a E-W. As descontinuidades NNW-SSE são particularmente expressivas (Figura IV.5 – Foto 1) e estruturam todo o setor ocidental do afloramento; observam-se estrias de falha com inclinações que variam entre 21°S e 14°N, em planos de falha N10°W, 90° a N30°W, 90° (Figura IV.6 – Pormenor foto 1). O afloramento diminuto que se encontra a S é delimitado por uma falha ENE-WSW que marca o limite meridional do domínio mineralizado e dispositivo estrutural em que se encontra. A “Brecha Magnetítica” apresenta variações marcadas na proporção entre cimento e clastos, sendo notória que a quantidade de sulfuretos é proporcional à quantidade de clastos. Identificou-se ainda uma estrutura filoniana de magnetite maciça a cortar brecha magnetítica anterior (Figura IV.6 – Foto 2). Por fim, a “Brecha Verde” preservada apresenta quantidade muito reduzida de cimento, contendo abundantes sulfuretos, observando-se inclusivamente pirites cúbicas milimétricas (Figura IV.6 – Foto 3). A mancha de “Brecha Verde” é atravessada por uma estrutura NE-SW que rejeita também um bloco métrico de calcários metassomatizados que preserva a superfície de estratificação original.

O afloramento B2 (Figura IV.18 e 19) encontra-se escassos metros a ENE de B1 e é constituído essencialmente por “Brechas Vermelhas” e “Brechas Verdes”. As primeiras são cortadas por estruturas WNW-ESE a E-W que marcam o contacto com as “Brechas Verdes”. Observam-se várias impregnações de magnetite ± sulfuretos que formam um conjunto de corredores WNW-ESE (Figura IV.7 – Foto 1); para além destes alinhamentos observam-se impregnações difusas e dispersas de magnetite. A “Brecha Verde” exhibe características em tudo idênticas às que apresentava no afloramento B1: predomínio de clastos relativamente a cimento, este último apresentando quantidades apreciáveis de sulfuretos, em particular pirite, formando com frequência agregados de cubos milimétricos (Figura IV.7 – Foto 2). As “Brechas Verdes” são cortadas por um conjunto numeroso e anastomosado de estruturas frágeis que, como um todo, se alinham segundo NE-SW. Tomando cada estrutura isoladamente verificam-se orientações que variam entre E-W e NNE-SSW, com pendores elevados para S. Este conjunto de falhas corta e desloca blocos métricos de dolerito (Figura IV.7 – Foto 3).

Os afloramentos B3 e B4 (Figura IV.21 e 23; Figura IV.22 e 24) localizados no domínio mineralizado oriental partilham várias características, nomeadamente o predomínio de “Brecha Vermelha”, para além de vasto conjunto de falhas com orientação NW-SE e NE-SW e impregnações alongadas de magnetite ± sulfuretos. O afloramento B3 é fortemente estruturado por quatro falhas de orientação NE-SW no seu setor SW e uma falha NW-SE que estrutura todo o limite E do afloramento. Esta última intersecta um fragmento de dolerito carbonatizado de dimensões métricas e exhibe finas capas de oxi-hidróxidos de ferro sobre os planos de falha (Figura IV.8 – Foto 1). Os clastos da brecha apresentam-se frequentemente com alongamento verticalizado e o cimento é novamente cortado por impregnações de magnetite ± sulfuretos de

### Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

orientação variada (NW-SW, NNE-SSW, NE-SW, ENE-WSW) (Figura IV.8 – Foto 2). O afloramento B4 corresponde grosso modo a um plano de falha NW-SE, cortado e deslocado por estruturas frágeis marcadamente menores com orientação ENE-WSW a NE-SW. O segmento N do plano de falha NW-SE exhibe estrias com orientação  $76^{\circ}\text{NE}$ ,  $\text{N}^{\circ}40\text{W}$ . À falha ENE-WSW associa-se uma impregnação de magnetite  $\pm$  sulfuretos. No extremo S do afloramento encontra-se um veio de calcite maciça.

O afloramento B5 (Figura IV.25 e 26) marca o limite oriental do *restraining bend* que também inclui os afloramentos B3 e B4. O afloramento permite observar um conjunto alargado de falhas de onde se destacam duas estruturas mais expressivas ENE-WSW e um conjunto numeroso de descontinuidades NNW-SSE ou NNE-SSW de menor dimensão. No setor SE encontram-se “Brechas Vermelhas” cortadas por veios de magnetite  $\pm$  sulfuretos (Figura IV.9 – Foto 1) e o conjunto é por sua vez intersectado por dois veios de calcite maciça ( $\text{N}19^{\circ}\text{E}, 90^{\circ}$  e  $\text{N}59^{\circ}\text{E}, 90^{\circ}$ ). Os setores central e setentrional são dominados por calcários fortemente metassomatizados e “Brechas Magnetíticas” maciças (Figura IV.9 – Foto 2). Os calcários metassomatizados encontram-se pontualmente brechificados e apresentam impregnações pouco expressivas de magnetite  $\pm$  sulfuretos. As “Brechas Magnetíticas” do setor central ocorrem como filões muito expressivos com quantidades diminutas de clastos e um cimento pobre em calcite e sulfuretos (Figura IV.10 – Foto 1). A NE verifica-se o contrário: os clastos dominam a rocha, com o cimento a apresentar uma componente carbonatada abundante e sulfuretos com frequência, verificando-se inclusivamente disseminações de pirite pelos calcários metassomatizados circundantes. Este setor do afloramento é particularmente relevante: observam-se calcários metassomatizados com filonetes de calcite + filossilicatos a marcar os planos de estratificação. O conjunto é cortado por um filão de “Brecha Magnetítica” N-S sub-vertical de traçado irregular e vários filonetes de magnetite maciça N-S,  $57^{\circ}\text{E}$ . De referir ainda que o filão de “Brecha Magnetítica” também transpõe e desenvolve-se ao longo de superfícies de estratificação (Figura IV.10 – Foto 2).



Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Mação Calcário Estremenho)

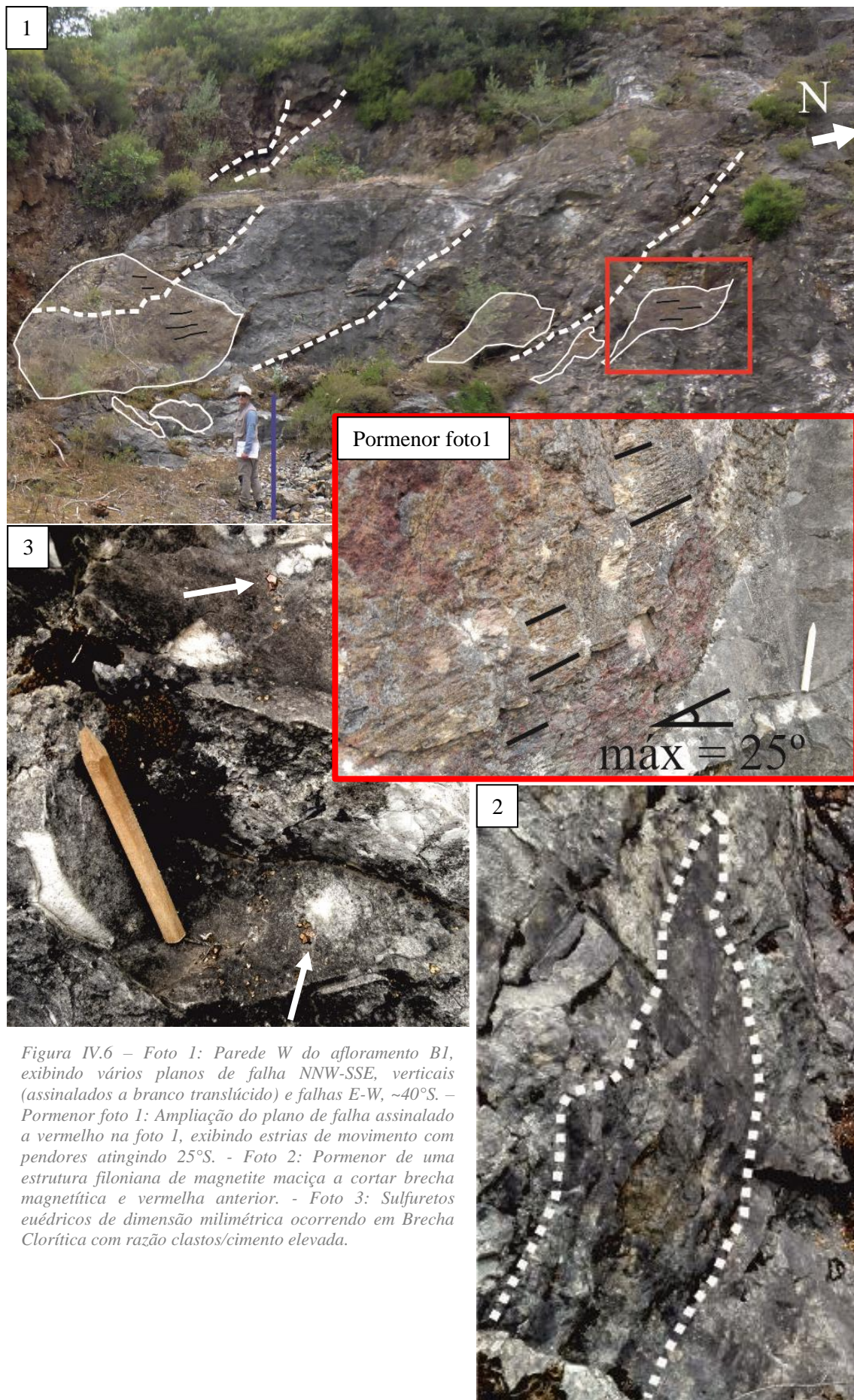


Figura IV.6 – Foto 1: Parede W do afloramento B1, exibindo vários planos de falha NNW-SSE, verticais (assinalados a branco translúcido) e falhas E-W, ~40°S. – Pormenor foto 1: Ampliação do plano de falha assinalado a vermelho na foto 1, exibindo estrias de movimento com pendores atingindo 25°S. - Foto 2: Pormenor de uma estrutura filoniana de magnetite maciça a cortar brecha magnetítica e vermelha anterior. - Foto 3: Sulfuretos euédricos de dimensão milimétrica ocorrendo em Brecha Clorítica com razão clastos/cimento elevada.

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

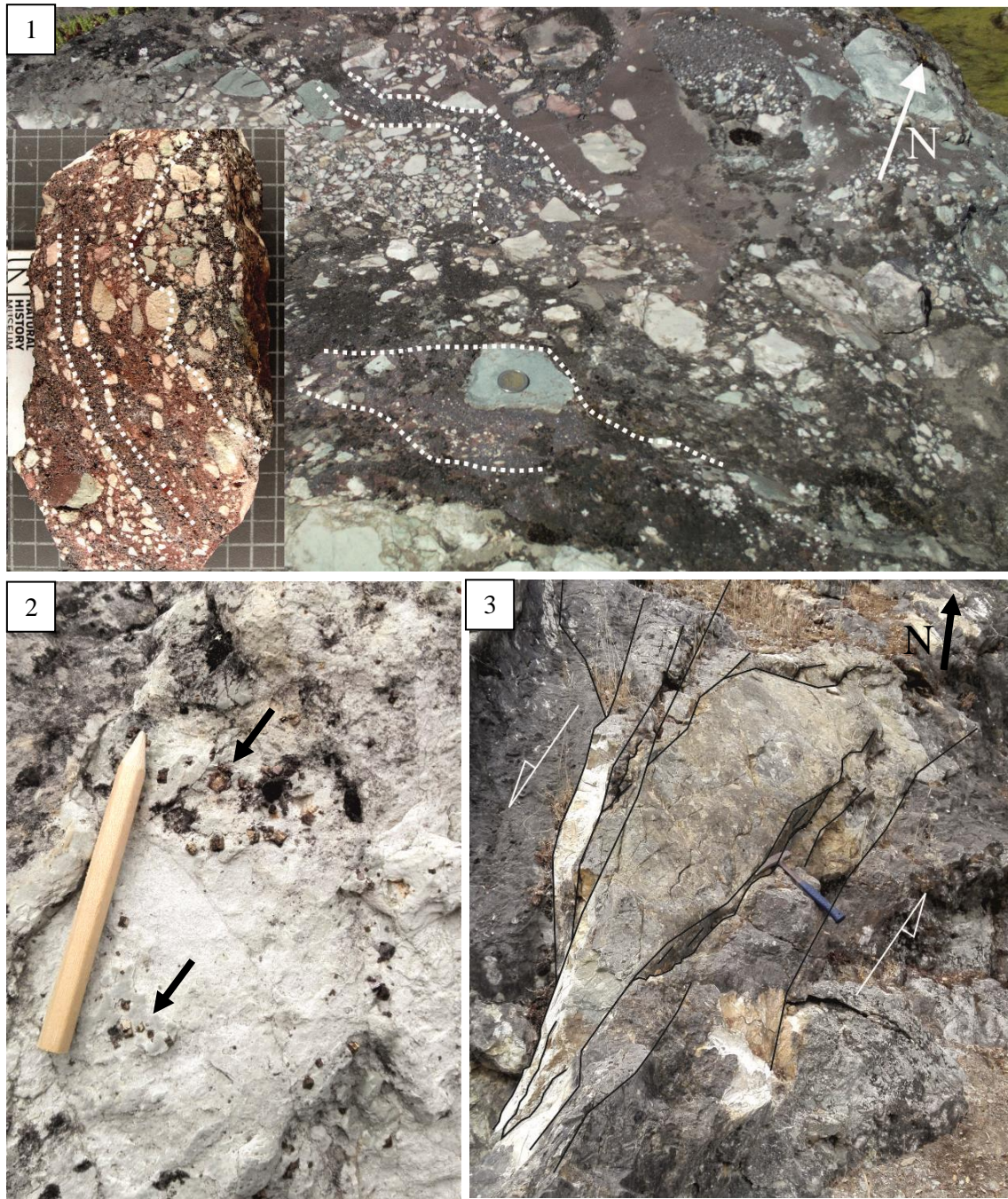


Figura IV.7 – Foto 1: Impregnações de magnetite e sulfuretos em “Brecha Hematítica”, com direcção WNW-ESE, com pormenor da amostra VWB1-10 que exhibe as mesmas impregnações. – Foto 2: Pormenor de agregados de pirite milimétrica em cimento calcítico fino. Foto 3: Pormenor de estruturas NE-SW a cortar e deslocar um bloco dolerítico de grandes dimensões, com este a exhibir uma geometria sigmóide.

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

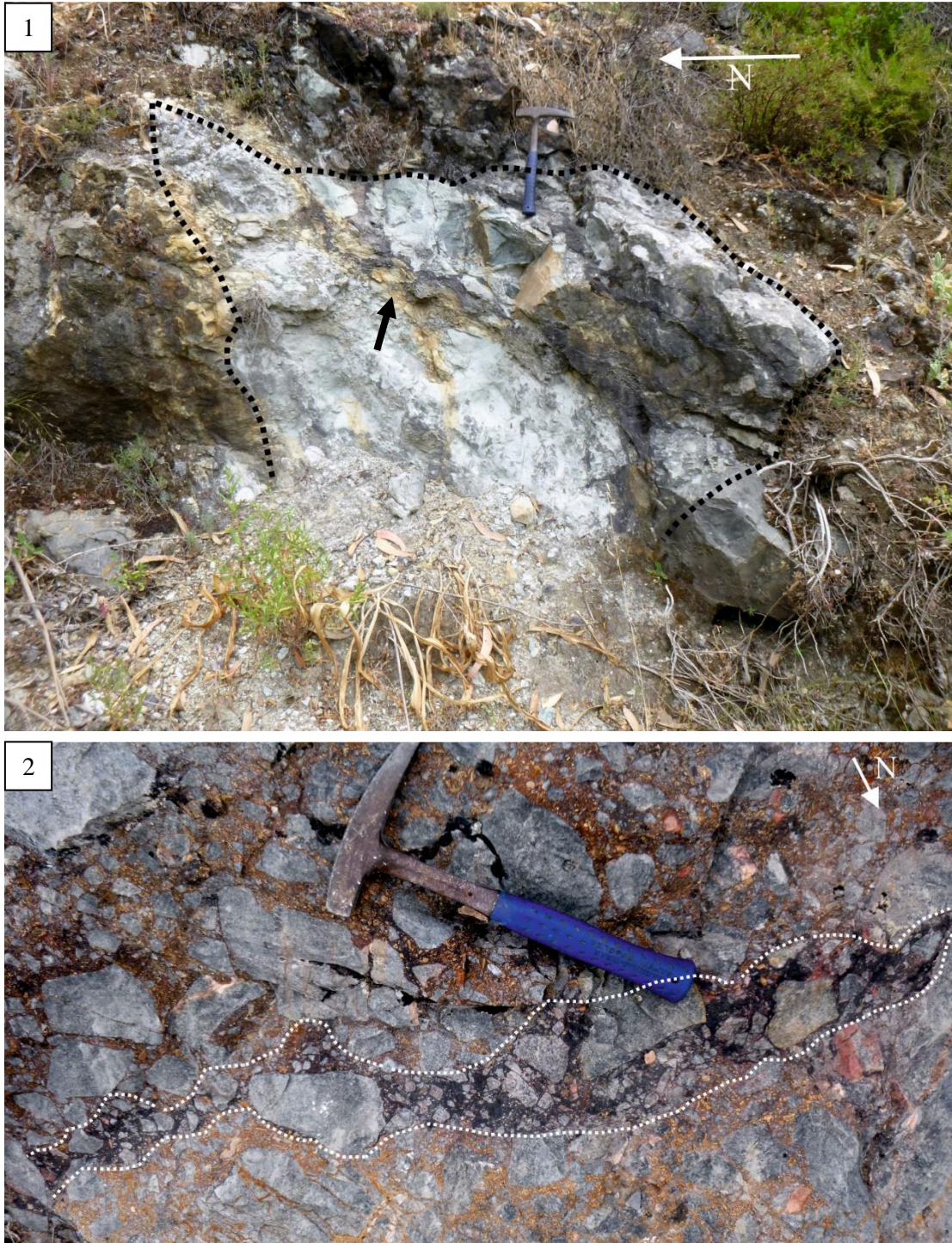


Figura IV.8 – Foto 1: Pormenor de dolerito fortemente carbonatizado, materializando uma superfície de falha. O dolerito exhibe também injeções de magnetite e capas de óxidos de ferro. – Foto 2: Pormenor de uma impregnação de magnetite que substitui cimento de “Brecha Hematítica” segundo a direcção NE-SW.

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**



*Figura IV.9 – Foto 1: Pormenor de veio de magnetite maciça a cortar “Brecha Hematítica”. O veio tem direcção aproximada N-S e não contém clastos, sulfuretos ou calcite no cimento -Foto 2: Afloramento de “Brecha Magnetítica” maciça no centro de B5.*

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)



Figura IV.10 – Foto 1: Filão de “Brecha Magnetítica” com atitude N-S, 90°. O cimento é dominado largamente por magnetite permitindo identificar o contacto discreto entre brecha e calcário metassomatizado encaixante. Foto 2 – Limite N do afloramento B5 onde se observa novamente um filão de “Brecha Magnetítica” a cortar calcários metassomatizados, ocupando as superfícies de estratificação pontualmente. Observa-se ainda um conjunto de fraturas N-S, 60°E pontualmente preenchidas por magnetite maciça.

#### **IV.4 Halo de alteração**

A circulação de fluidos na crosta leva à troca de elementos químicos entre fluidos e rocha. Com frequência, esta interação conduz à transformação textural e mineralógica das rochas em causa, definindo halos de alteração na rocha. Considerando uma interação rocha-fluido envolvendo advecção de calor e massa, geralmente sob razões água/rocha elevadas, ocorrem com frequência neofomações minerais – halos desenvolvidos sob estas condições denominam-se halos de alteração hidrotermal. No caso oposto, em que existe essencialmente condução de calor, sob razões água/rocha geralmente diminutas, os halos de alteração desenvolvem-se sem adições significativas de massa (*i.e.* alteração isoquímica), denominando-se halos de alteração metassomática.

Na área em estudo é notório o desenvolvimento de um halo metassomático paralelo à zona de falha principal. Este afeta todas as unidades carbonatadas da coluna litoestratigráfica apresentada no capítulo IV - Geologia e é caracterizada por um escurecimento, endurecimento e ocorrência de pirite e óxidos de ferro nestas litologias. De referir ainda que os calcários metassomatizados emitem odor sulfúreo distintivo quando quebrados. A mudança na coloração dos calcários é o aspeto mais relevante do halo metassomático. As unidades calcárias micríticas afetadas pelo metassomatismo apresentam coloração cinzenta escura a negra, mais raramente castanha escura, criando um contraste forte com as cores claras que exibem quando não estão afetadas pela alteração metassomática. Na unidade de calcários *sparíticos* o contraste é igualmente forte, sendo possível observar um escurecimento progressivo dos calcários com a proximidade à zona de falha principal denotando-se a preservação da textura original do protólito (Figura IV.11 – Foto 1). O endurecimento dos calcários também é particularmente evidente na unidade de calcários *sparíticos*, mas generalizada. Pelo contrário, a ocorrência de pirite, hematite e, raramente, magnetite, é mais frequente em calcários micríticos (Figura IV.11 – Foto 2). A pirite tem a distribuição mais ampla, ocorrendo com maior expressão no *restraining bend* não mineralizado, associada a fraturas e/ou ocorrendo de forma disseminada. A hematite é evidente sobretudo nos calcários *sparíticos* metassomatizados sendo particularmente visível em núcleos rosados de elementos figurados destes. A dispersão do halo é errática, muito provavelmente controlada por variações de porosidade, permeabilidade, reatividade e granularidade dos calcários, sendo possível identificar variações de coloração notáveis em poucos metros. É notória ainda a maior dispersão cartográfica do halo metassomático entre os dispositivos estruturais que contêm brechas mineralizadas e a sua restrição lateral associada ao segmento de falha 1. Para além disto, a cartografia da extensão do halo metassomático não foi simples; com efeito, as variações de cor são graduais e, na esmagadora maioria dos casos, ocorre numa escala de cinzentos dificilmente discerníveis entre si. Para além deste factor, os calcários metassomatizados apresentam geralmente uma capa exterior de cor clara (Figura IV.11 – Foto 3) que também dificulta a cartografia detalhada deste halo. Na proximidade dos afloramentos de brechas mineralizadas ocorrem também calcários intensamente metassomatizados, de cor branca e textura sacaroide, com disseminações finas de óxidos e pirite (+calcopirite?) correlacionáveis com os clastos brancos encontrados em brechas mineralizadas (Figura IV.11 – Foto 4 e 5).

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

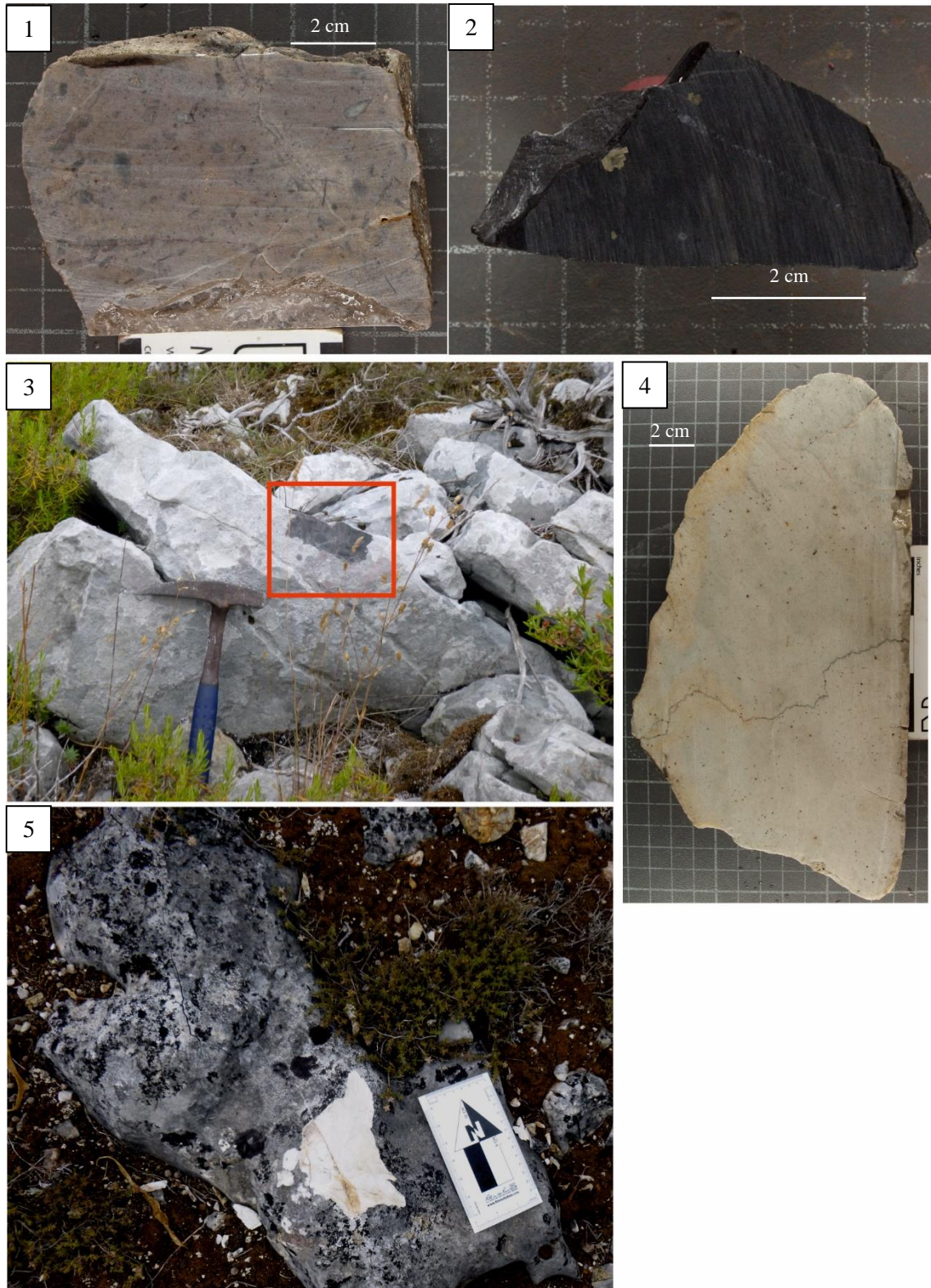


Figura IV.11 – Foto 1: Pormenor de um calcário metassomatizado (VELI-25) onde se observa grande abundância de elementos figurados, textura correlacionável com os calcários sparíticos. – Foto 2 Pormenor de um calcário micrítico metassomatizado (VELI-21) de matriz cinzenta escura e pirite disseminada. – Foto 3. Afloramento típico de calcários micríticos metassomatizados, apresentando uma capa externa branca. A cor original destas rochas está destacada pelo quadrado vermelho que exhibe uma face de rocha fresca. Foto 4: Pormenor de calcário intensamente metassomatizado (VWL2-12) de cor branca sem evidências de texturas sedimentares e disseminações de óxidos e sulfuretos oxidados. Foto 5: Afloramento típico dos calcários sacaroides.

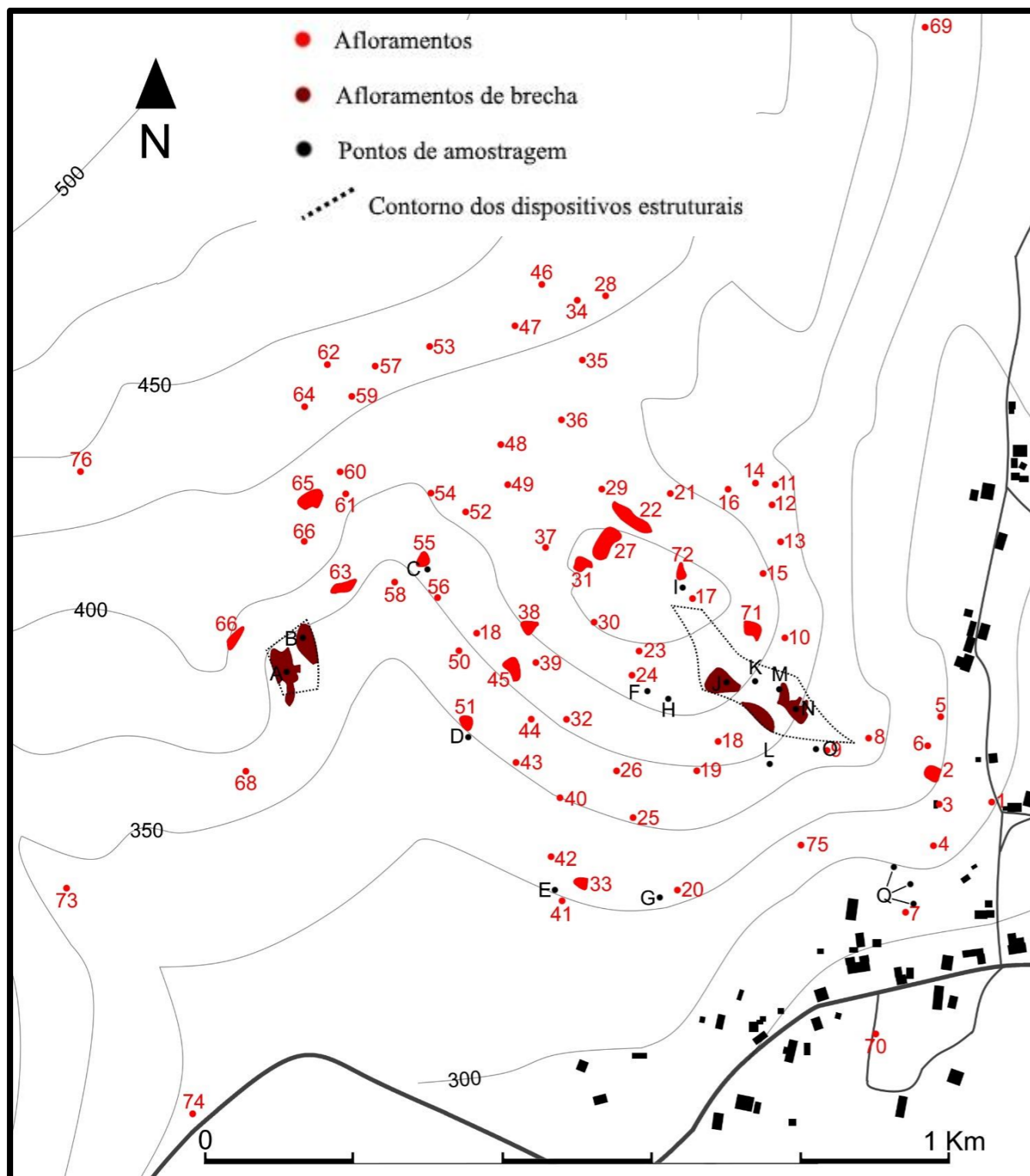


Figura IV.12 – Mapa de afloramentos e amostragem. Os afloramentos de brecha estão ordenados de W para E: B1, B2, B3, B4, B5. Legenda da amostragem: A- VWB1-7, VWB1-11, VWL2-12, VWB1-13, VWB2-14, VWD1-15\*, VWB1-16; B- VWB1-8; VWB1-9; VWB1-10; VWD1-15\*; VWB1-17; C- VWL1-21; D- VEL1-29; E- VEL1-20; F- VEL1-26; G- VEL1-19; H- VEL1-25; I- VEL1-27; J- VEB1-28; K- VEB2-1, VED2-2, VEB2-3; L- VEB2-6; M- VEB1-23; N- VEB1-23, VED1-24; O- VEB2-4; Q- VEL1-22N, VEL1-22Ex.

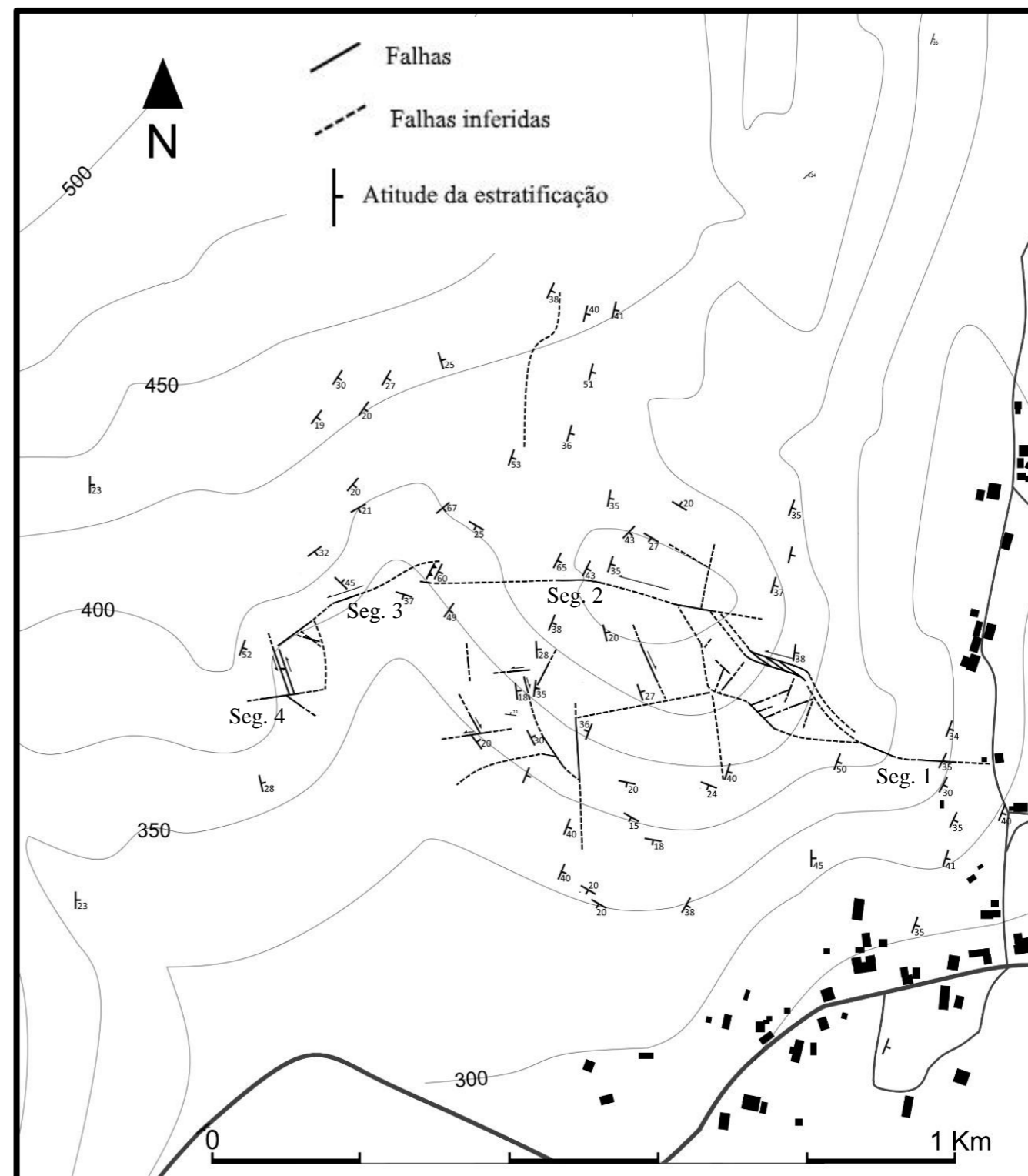


Figura IV.13 – Mapa estrutural da área estudada, observando-se a zona de falha que alberga os dispositivos estruturais mineralizados e as falhas de menor expressão, seguindo direções ENE-WSW e NNW-SSE. As atitudes de superfícies de estratificação evidenciam a estruturação dominante em toda a Depressão da Mendiga, observando-se predomínio de direcções NNE-SSW com pendores geralmente inferiores a 40°.



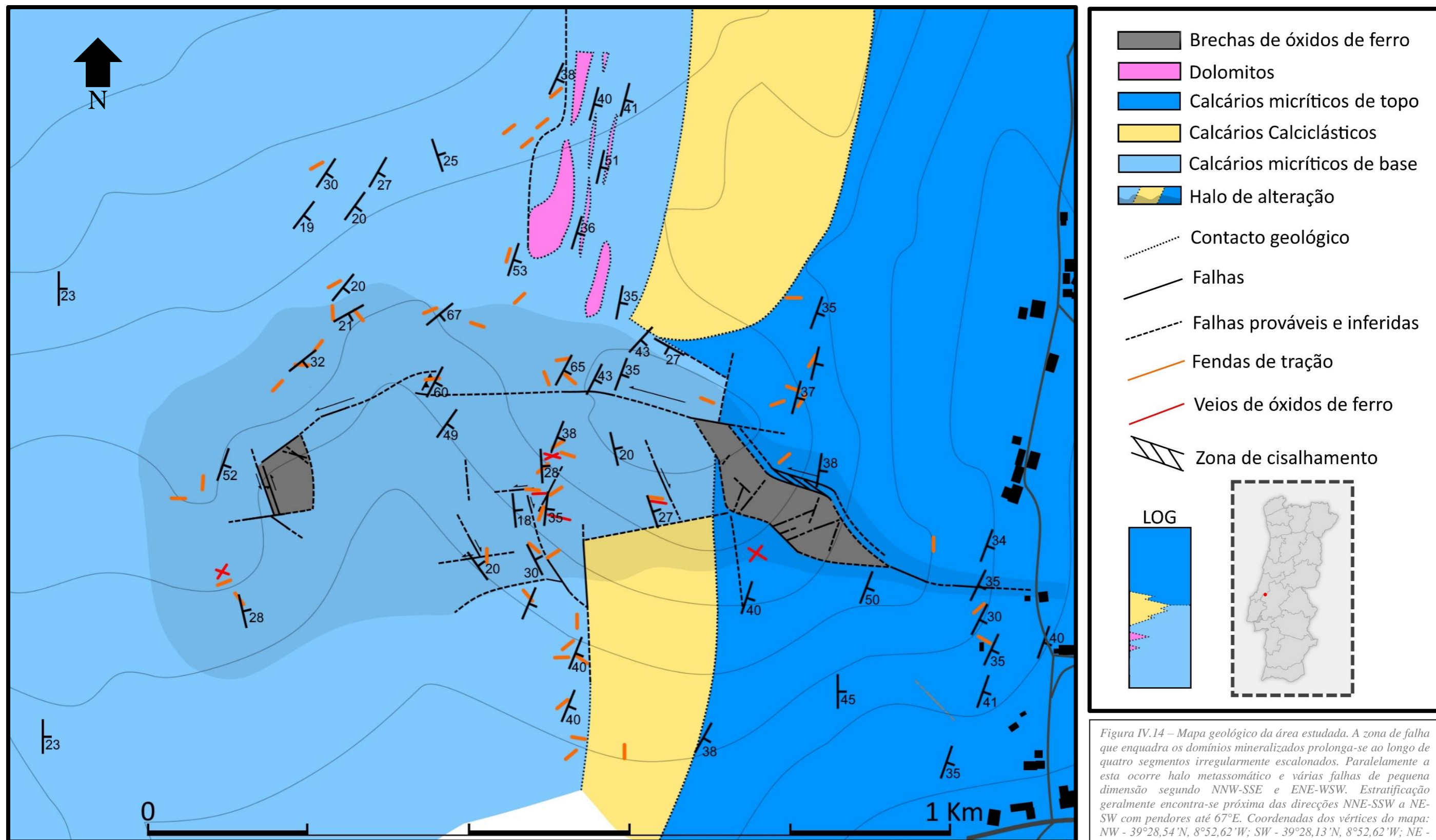


Figura IV.14 – Mapa geológico da área estudada. A zona de falha que enquadra os domínios mineralizados prolonga-se ao longo de quatro segmentos irregularmente escalonados. Paralelamente a esta ocorre halo metassomático e várias falhas de pequena dimensão segundo NNW-SSE e ENE-WSW. Estratificação geralmente encontra-se próxima das direcções NNE-SSW a NE-SW com pendores até 67°E. Coordenadas dos vértices do mapa: NW - 39°28,54'N, 8°52,62'W; SW - 39°28,13'N, 8°52,62'W; NE - 39°28,54'N, 8°51,80'W; SE - 39°28,13'N, 8°51,80'W.

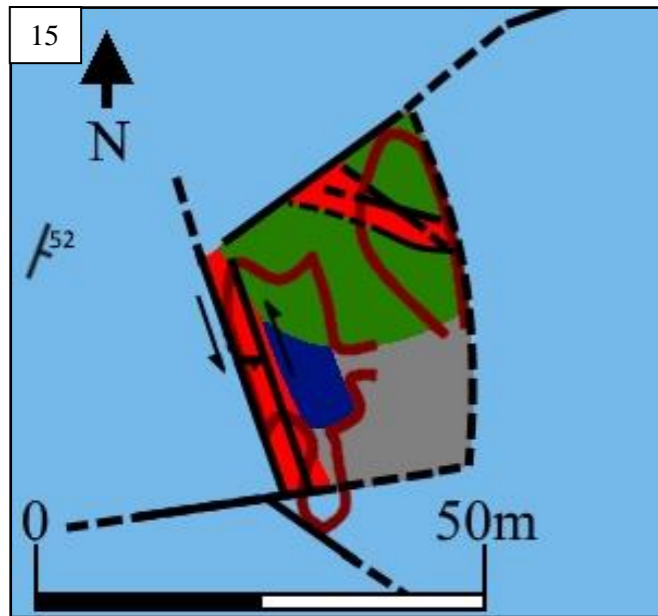


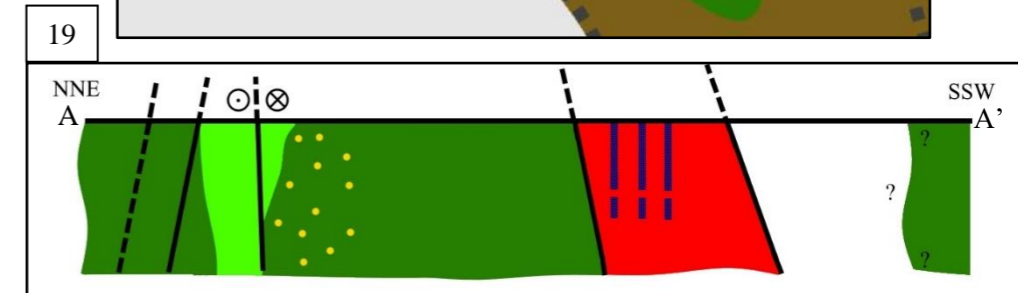
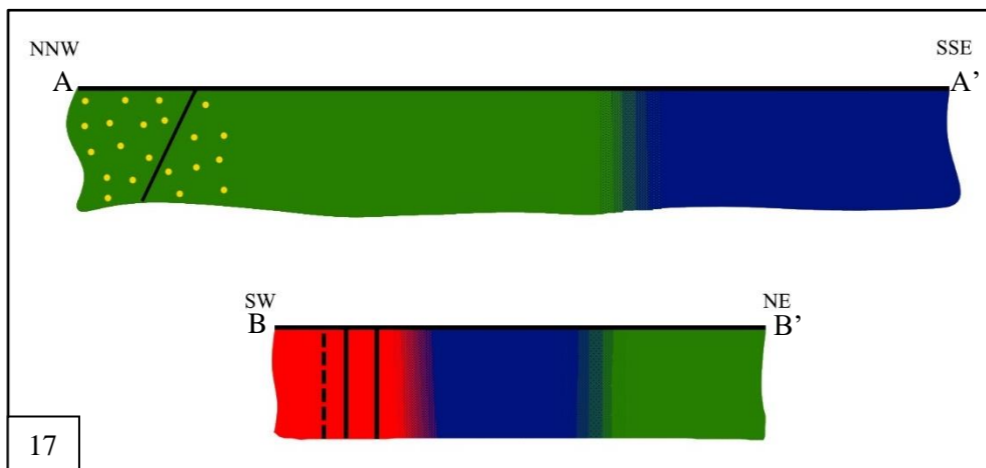
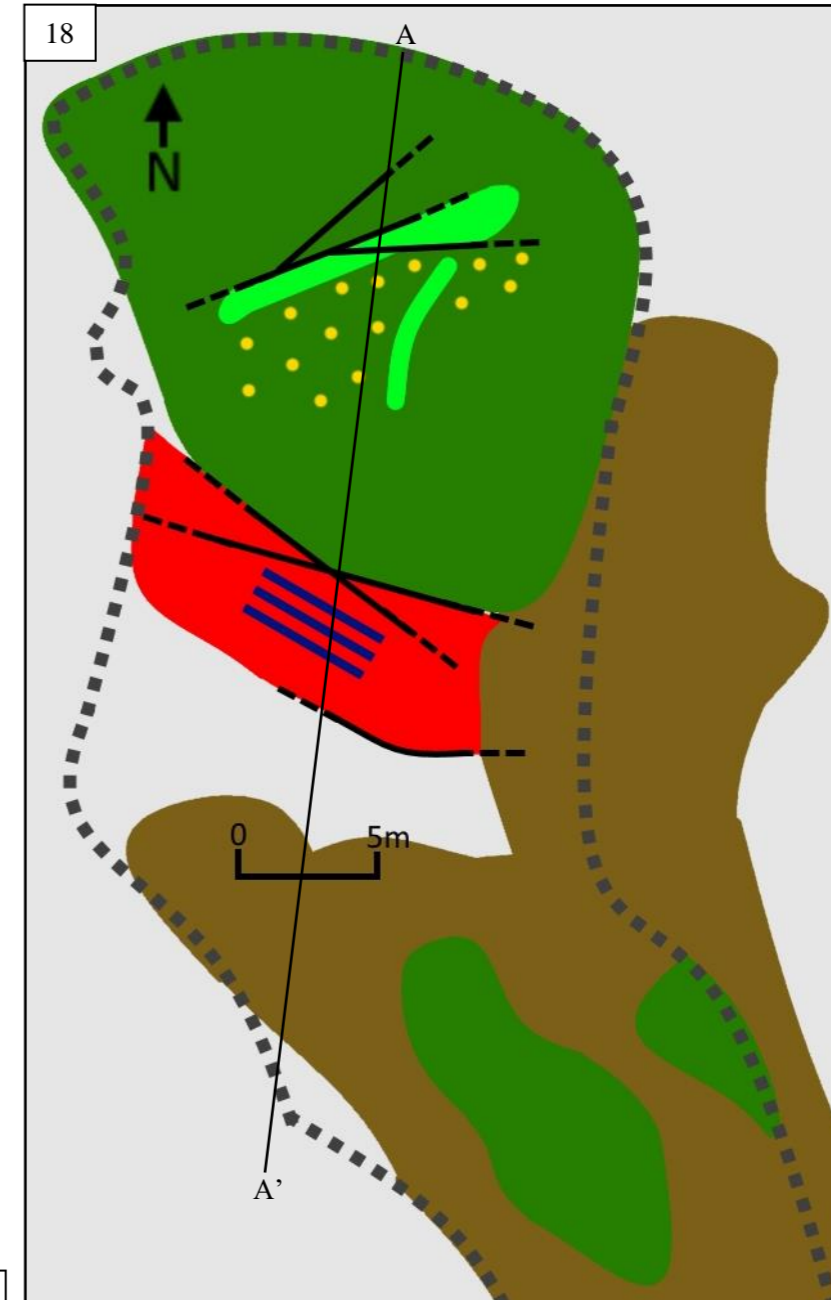
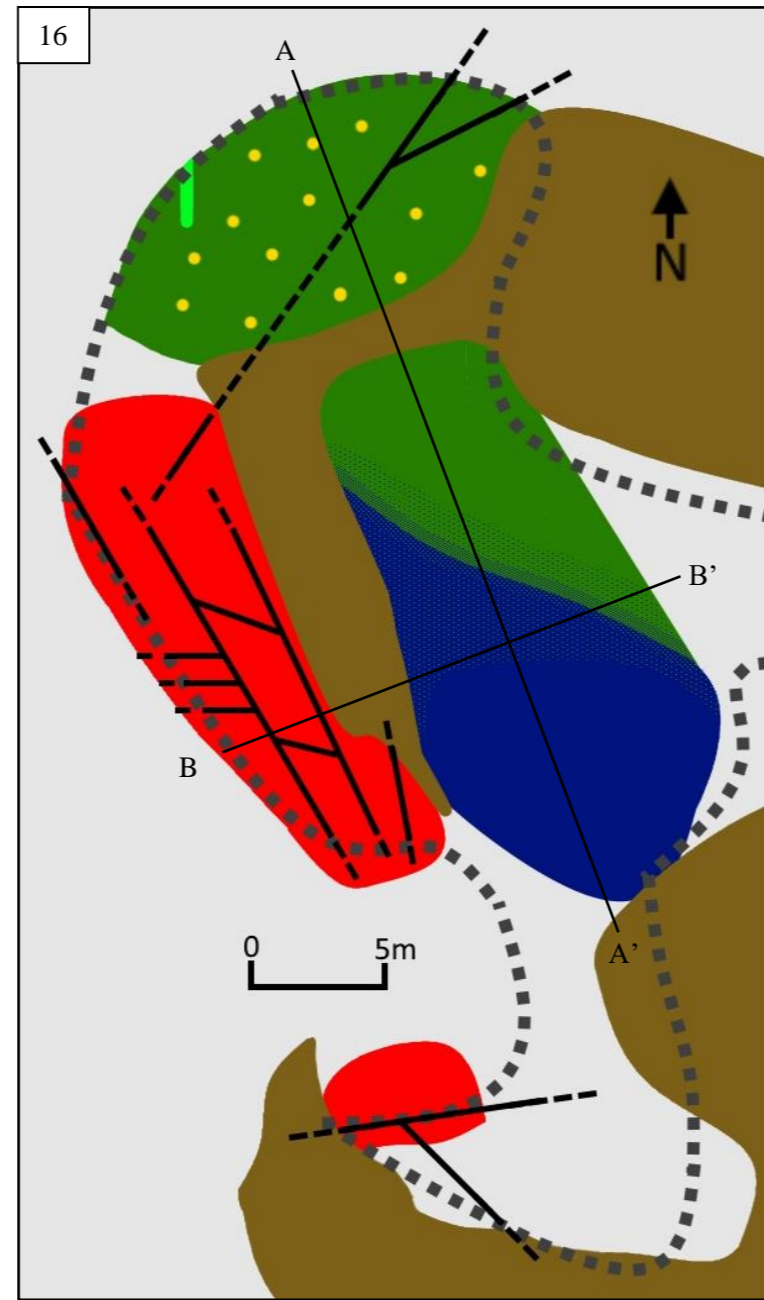
Figura IV.15 – Mapa interpretativo do padrão de afloramento do dispositivo estrutural ocidental. Áreas a cinzento não apresentam afloramentos.

Figura IV.16 – Mapa geológico de detalhe do afloramento B1, no extremo ocidental do dispositivo estrutural em causa. Destaca-se a abundância de Brecha Clorítica com domínios enriquecidos em sulfuretos e Brecha Hematítica associada a domínios com abundantes estruturas frágeis. Contactos geológicos entre Brecha Clorítica e Brecha Magnetítica são graduais.

Figura IV.17 – Cortes esquemáticos do afloramento B1. Contactos geológicos são graduais, não obstante a associação das Brechas Hematítica a domínios com intensa re-brechificação assistida por falhas.

Figura IV.18 – Mapa geológico de detalhe do afloramento B2. Denota-se novamente a ocorrência de Brechas Hematítica a domínios rebrechificados e a ausência de corpos maciços de Brecha Magnetítica que apenas ocorre como impregnações sobre Brecha vermelha. Brecha Clorítica exhibe novamente domínios com abundantes sulfuretos disseminados e um corpo ígneo intensamente carbonatizado.

Figura IV.19 – Corte esquemático do afloramento B2. No domínio setentrional os contactos entre Brecha Hematítica e Brecha Clorítica são tectónicos. Corpo ígneo aparenta preservar alguma da estruturação filoniana primária mas encontra-se fortemente tectonizado.



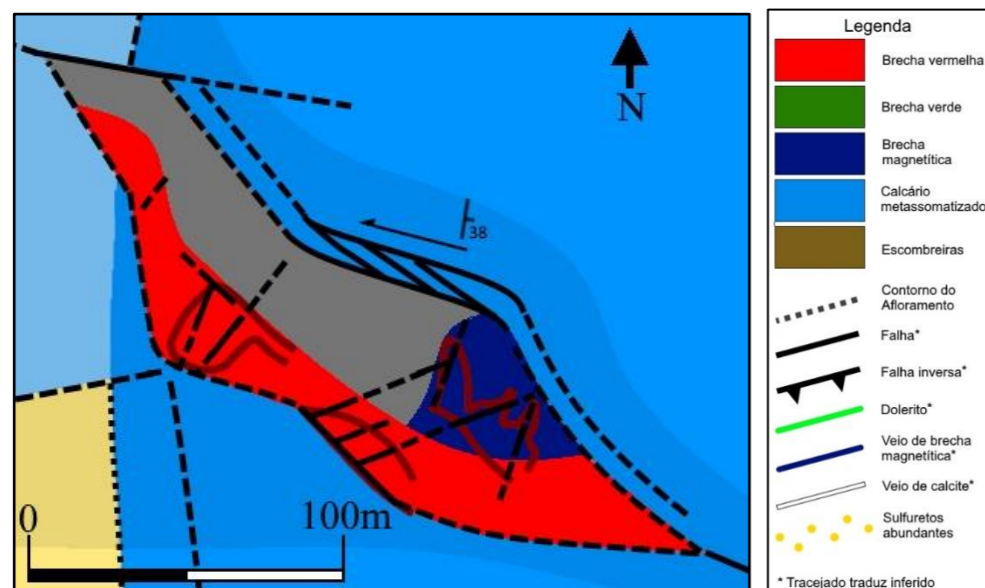


Figura IV.20 – Mapa interpretativo do padrão de afloramento do dispositivo estrutural oriental. Áreas a cinzento não apresentam afloramentos. Brechas Hematíticas aparentam encontrar-se restritas ao domínio meridional do dispositivo estrutural.

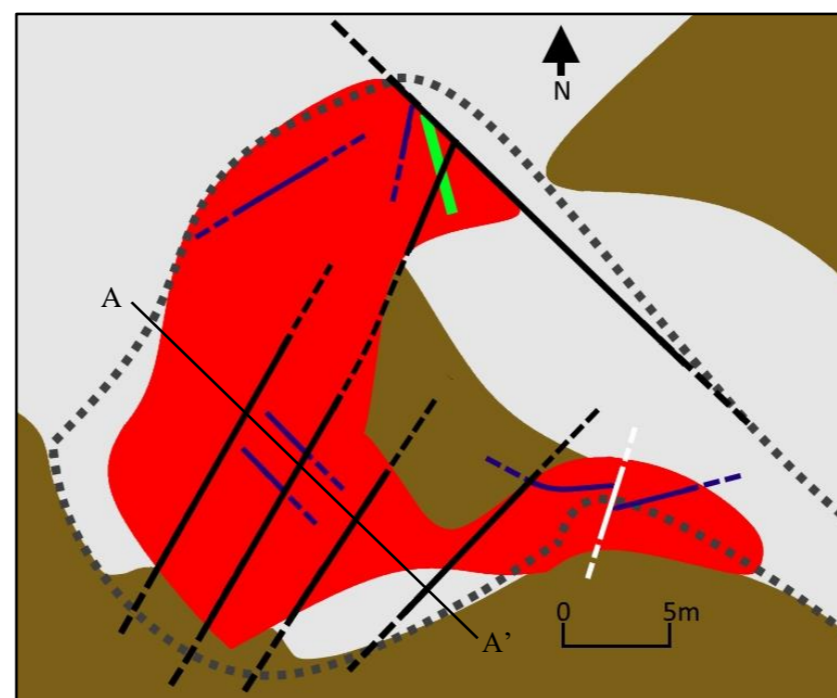


Figura IV.21 – Mapa de detalhe do afloramento B3. Brecha Hematítica é ubíqua, denotando-se apenas algumas impregnações orientadas de Brecha Magnetítica. Falhas são extremamente abundantes, direção NW-SE é mais expressiva e condiciona fortemente o afloramento, direção NE-SW é mais abundante mas menos expressiva.

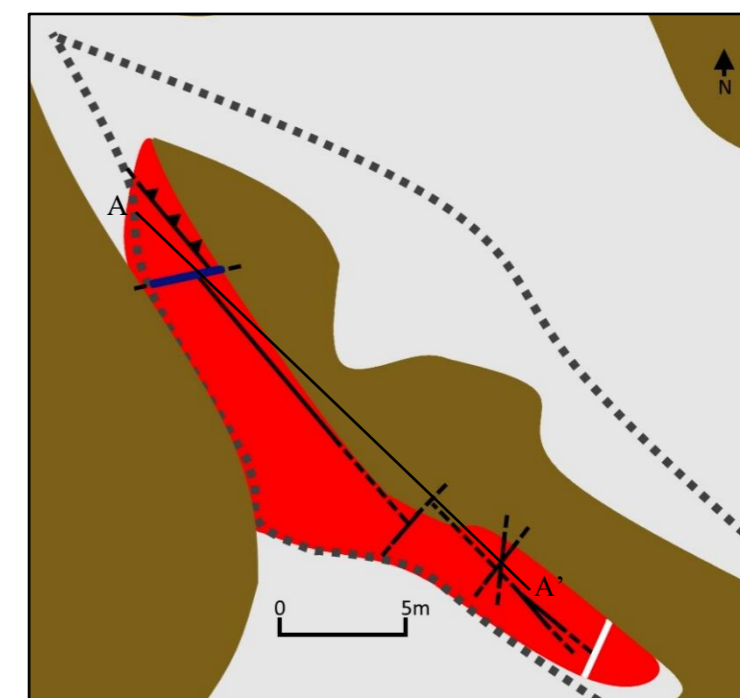


Figura IV.22 – Mapa de detalhe do afloramento B4, exibindo traços semelhantes aos de B3, com Brecha Hematítica ubíqua, falha de direção NW-SE expressiva e estruturante, falhas menores de direção NE-SW mais abundante mas menos expressivas.

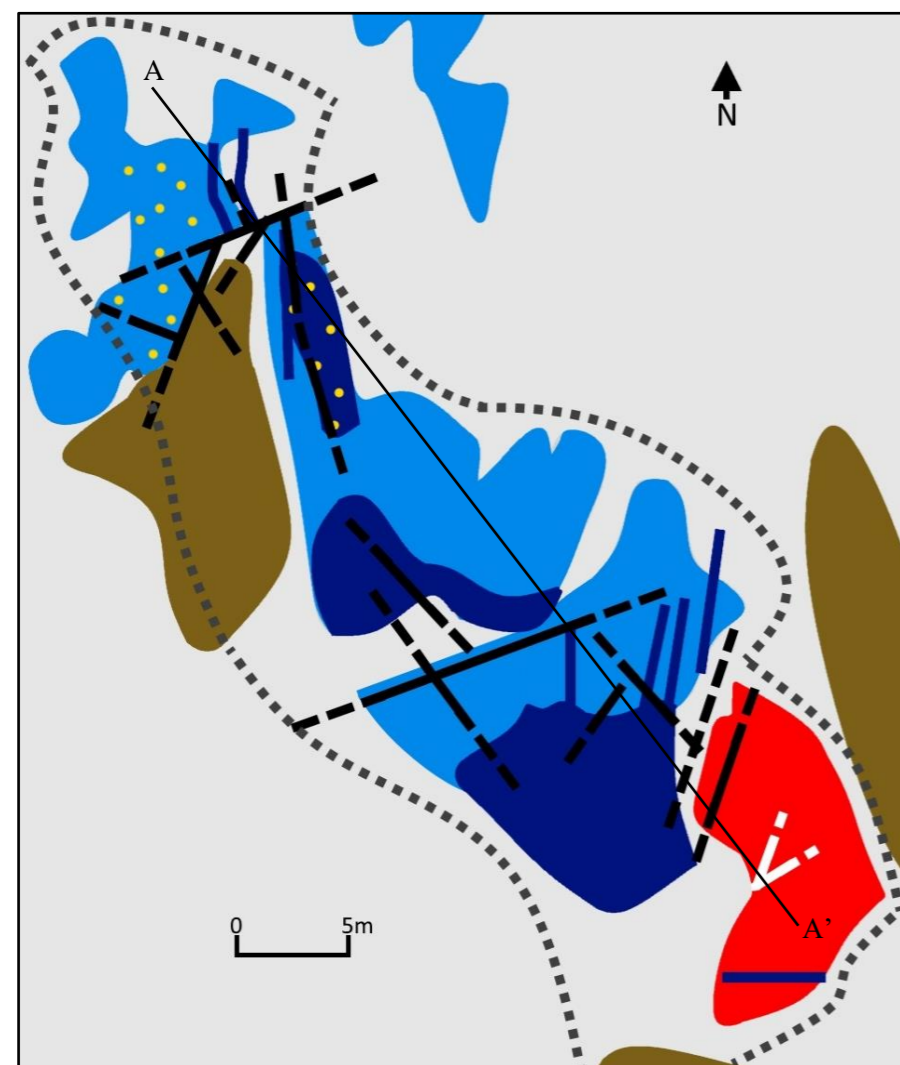


Figura IV.25 – Mapa de detalhe do afloramento B5. Brecha Hematítica apenas ocorre no domínio meridional do afloramento. Brecha Magnetítica é frequente, ocorrendo dois domínios de brecha maciça com filões de magnetite periféricos, com direções tendencialmente próximas de N-S. Falhas NE-SW são mais expressivas, mas observa-se abundantes estruturas menores pouco expressivas.



Figura IV.23 – Corte interpretativo do afloramento B3 segundo a direção NW-SE.



Figura IV.24 – Corte interpretativo do afloramento B4 segundo a direção NW-SE.



Figura IV.26 – Corte interpretativo do afloramento B5 segundo NW-SE. Contacto entre corpo maciço de Brecha Magnetítica e Brecha Hematítica é tectónico. Domínio rico em sulfuretos disseminados encontra-se nos calcários metassomatizados brechificados e num corpo brechóide.

## **V. Petrografia**

Este capítulo aborda a descrição textural e mineralógica das litologias carbonatadas e brechóides amostradas durante a cartografia geológica. Neste sentido, examinaram-se 55 lâminas delgadas polidas, com o intuito de cumprir os objetivos propostos no capítulo III. Metodologias.

### **V.1 Calcários**

Três lâminas delgadas polidas são referentes aos calcários da sequência litoestratigráfica apresentada no capítulo IV. Geologia e outras seis lâminas delgadas polidas representam calcários metassomatizados.

De modo geral, o estudo petrográfico das amostras que representam os calcários que compõem a coluna litoestratigráfica corroboram as ilações realizadas com base na análise macroscópica. A unidade de “Calcários micríticos de base” é constituída por calcários de fase de ligação essencialmente micrítica, com ocorrência pontual de *sparite*, com oncólitos, intraclastos e bioclastos pouco abundantes, com arranjos texturais variáveis entre *mudstone* a *wackestone*; ocorrem também intercalações de calcários de texturas intraoosparítica e estruturas de bioturbação preenchidas por litofácies idêntica, ambas correlacionáveis com o que se observa para a amostra VEL1-19 (Figura V.1 – Fotomicrografia 1). Do ponto de vista formal trata-se de uma unidade composta por calcários oncomicrite *mudstone/wackestone*. Localmente observam-se fraturas preenchidas com matéria betuminosa/asfáltica, observando-se ainda disseminações pouco abundantes de hematite (goethite?) e de pirite ± calcopirite (amostra VEL1-20).

A unidade sobrejacente (calcários *sparíticos*) é caracterizada pelo cimento grosseiro (*sparítico*) e abundância de elementos figurados (Figura V.2 – Fotomicrografia 1). Entre estes destacam-se, por ordem de abundância, intraclastos arredondados, oóides, foraminíferos, fragmentos algais e de conchas de moluscos e, mais raramente, espículas de equinodermes e estruturas de bioturbação. Formalmente, estes calcários são classificáveis como intraobiosparite *grainstone*. Denota-se ainda ocorrência esporádica de matéria orgânica betuminosa/asfáltica (amostra VEL1-19).

Os “Calcários micríticos de topo” apresentam fase de ligação micrítica e baixa abundância de elementos figurados, desenvolvendo texturas tipo *mudstone* a *wackestone* (Figura V.1 – Fotomicrografia 2). Na base desta unidade ocorrem calcários micríticos *wackestone* ricos em ostracodos e oogónios de carófitas que assinalam ambientes de deposição de água doce a salobra. Observam-se ainda fraturas preenchidas com matéria betuminosa/asfáltica ou quartzo e disseminações finas e pouco frequentes de hematite (amostra VEL1-22N).

### **V.2 Calcários metassomatizados**

O halo de metassomatismo descrito no capítulo IV. Geologia atua de forma semelhante sobre todas as unidades calcárias já descritas e caracterizadas petrograficamente. Do ponto de vista textural, os calcários metassomatizados apresentam matriz recristalizada onde é possível individualizar cristais de calcite (equiparável a uma micro-sparite) de granularidade muito fina a fina, poligonizados (Figura V.2 – Fotomicrografia 3 e 4) e com tintas de birrefringência atípicas. Os elementos figurados, quando presentes e particularmente nas fácies *sparíticas*, apresentam-se igualmente recristalizados (Figura V.2 – Fotomicrografia 2). Ocorrem disseminações finas e ubíquas de hematite e pirite(±calcopirite); com menor frequência ocorrem também disseminações finas de magnetite e pirrotite. Pontualmente, a pirite tem inclusões de calcite e, mais raramente, óxidos de ferro. Salienta-se igualmente a relação entre as calcites de maior granularidade (incluindo veios de calcite) e a maior abundância de minerais opacos (Figura V.2 – Fotomicrografia 3 e 4), indicando recorrência de processos de dissolução e re-

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

precipitação da calcite; a ocorrência pontual de dolomite (VEL1-26) recristalizada e subsequente substituição por agregados de calcite sugere progressão do mesmo tipo de processos. Por vezes há quartzo a preencher a porosidade primária ou fraturas destes calcários (amostras VEL1-21, VEL1-25, VEL1-26, VEL1-27, VEL1-29).

### V.3 Doleritos

Como foi referido no capítulo IV - Geologia, na área estudada apenas se identificaram litologias ígneas inclusas nas brechas, mas procedeu-se também à amostragem de um dolerito aflorante a E, no núcleo de pedreiras de Pé da Pedreira (vide III.2 Amostragem).

A análise petrográfica dos fragmentos doleríticos amostrados no contexto das brechas demonstrou que estes se encontram fortemente metassomatizados, sendo constituídos por agregados de calcite que substituem os silicatos primários; pontualmente verifica-se a presença de texturas relíquia destes silicatos. Esta calcite compõem a maioria destes fragmentos coexistindo com alguns sulfuretos (pirite, calcopirite e pirrotite). O dolerito de Pé da Pedreira, por contraste, exhibe texturas e mineralogia características de rocha magmática (Figura V.2 – Fotomicrografia 5 e 6). É constituída essencialmente por uma matriz de plagioclase de granularidade fina a média, fenocristais de (clino)piroxena com orlas metassomatizadas para anfíbola e quantidades acessórias de micas, sendo a moscovite prevalente sobre a biotite, quartzo intersticial, óxidos (ilmenite e magnetite) e sulfuretos (pirite, pirrotite, calcopirite e esfalerite). Do ponto de vista formal é um gabro com textura microporfiróide (amostras VED2-18).

### V.4 Brecha Laranja

O exame petrográfico da lâmina delgada polida obtida da amostra VEL1-22Ex revelou uma litologia marcadamente diferente de calcários, incólumes ou metassomatizados e brechas encontradas em domínios mineralizados. A rocha é dominada por calcite e hematite e quantidades acessórias de magnetite fortemente alterada. A calcite perfaz a matriz da rocha e, pontualmente, desenvolve *fabric*, o qual é reforçado pela orientação das palhetas matriciais de hematite (Anexo 4 – Fotomicrografia 3 e 4). A hematite é ubíqua, ocorrendo como disseminações finas em conjunto com hidróxidos de ferro, conferindo a cor laranja à rocha, formando também ocasionais agregados de palhetas que exibem texturas de crescimento em espaço aberto (Anexo 4 – Fotomicrografia 3 e 4). A rocha apresenta textura brechóide, incluindo raros (mineralo)clastos silicatados fortemente corroídos e fracturados (Anexo 4 – Fotomicrografia 1 e 2). A magnetite substitui a matriz carbonatada, ocorrendo como cristais subeuédricos grosseiros (Anexo 4 – Fotomicrografia 5 e 6).

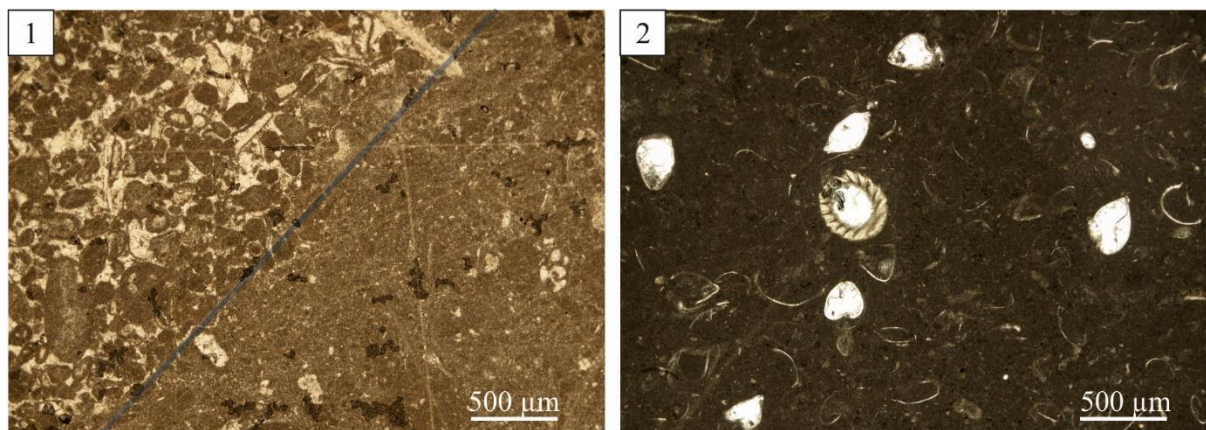


Figura V.1 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Amostra VEL1-20. Aspecto geral do calcário micrítico de base, com a matriz micrítica, dominante, na porção inferior à direita e uma estrutura de bioturbação preenchida com uma fácies de calcários de cimento sparítico correlacionável com o calcário calciclástico à esquerda. – Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz: //): Amostra VEL1-22N. Aspecto geral do calcário micrítico de topo, incluindo oögonios de carófitas e ostracodos (carapaças e fragmentos destas).

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

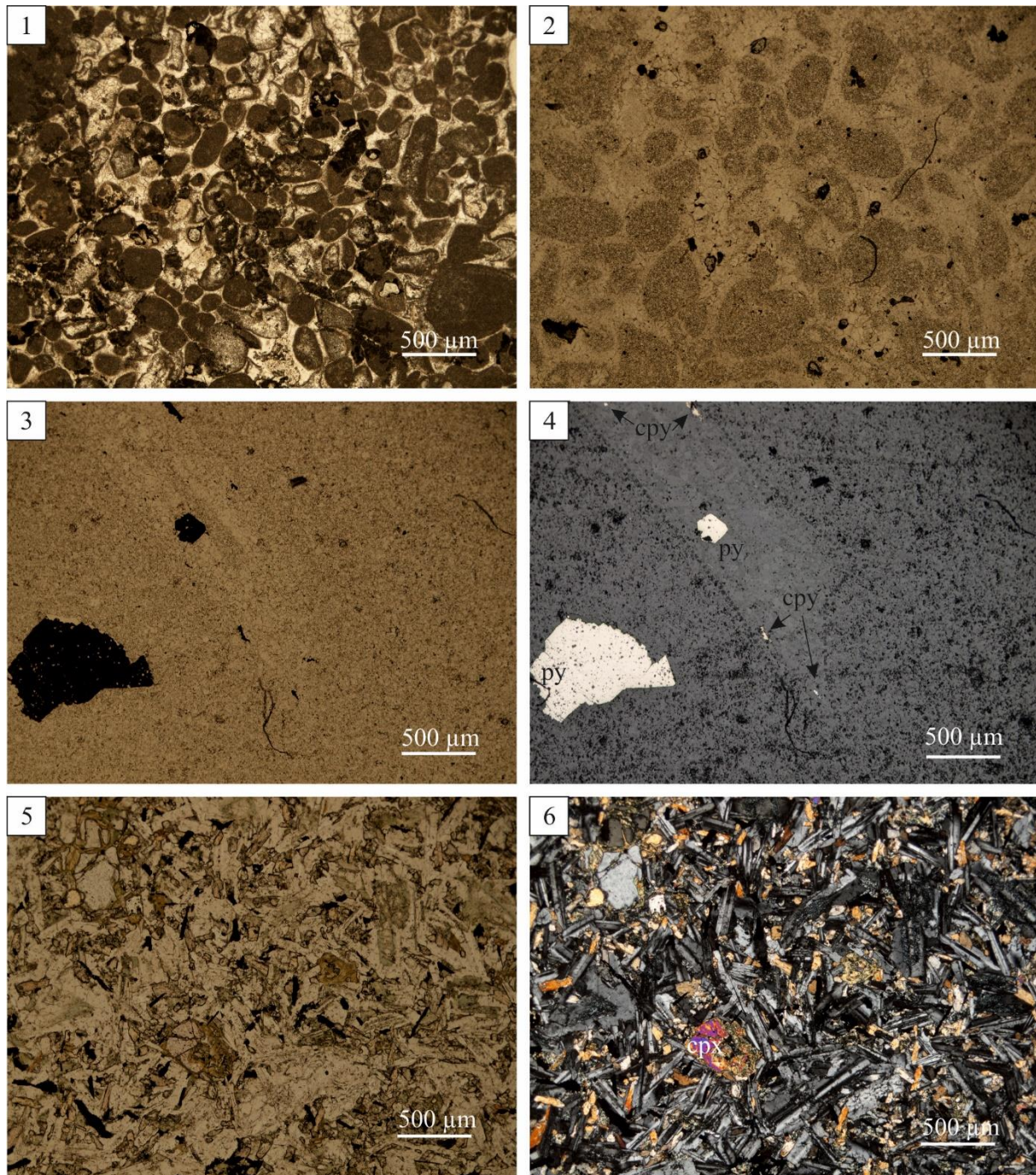


Figura V.2 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Amostra VELI-19. Aspecto geral do calcário calciclástico. - Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Amostra VELI-25. Aspecto geral do calcário calciclástico metassomatizado, com a matriz e fósseis recrystalizados. - Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Amostra VELI-21. Aspecto geral dos calcários micrítico metassomatizados, com a matriz recrystalizada (micrite → microsparite) e pirite e calcopirite disseminadas e associadas a fraturas (domínio com granularidade superior). – Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida //): Amostra VELI-21. Pormenor dos grãos de pirite e calcopirite, esta associada a domínios de maior granularidade da matriz de calcite. – Fotomicrografia 5 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 6 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida X): Amostra VEL2-18. Aspecto geral de dolerito com textura porfiroide, evidenciando plagioclases e piroxenas primárias com alteração.

### **V.5 Brechas mineralizadas com óxidos de ferro**

As várias amostras de brechas cimentadas por óxidos de ferro deram origem a 40 lâminas delgadas polidas e a análise petrográfica destas revelou uma associação mineral pouco diversa, composta por calcite, magnetite, hematite, pirite, calcopirite, flogopite e clorite. Ao nível das texturas identificadas, destacam-se as texturas de crescimento em espaço aberto, multi-episódicas e de dissolução-reprecipitação. No Anexo 3 encontra-se resumo das características óticas distintivas das fases minerais e dos diversos modos de ocorrência destas.

O cimento das “Brechas Cloríticas” é composto essencialmente pelo par calcite e clorite I. A calcite é ubíqua no cimento, contrariamente à clorite I que, apesar de ocorrer disseminada por entre grãos de calcite, tem maior expressão em agregados densos, por vezes orientados (Figura V.3 – Fotomicrografia 1 e 2). Sobre este conjunto ocorre magnetite III, de granularidade média a grosseira, sendo notória a maior abundância de magnetites de granularidade média com zonamentos rítmicos muito frequentes (Figura V.3 – Fotomicrografia 3). Com menor frequência ocorrem agregados, geralmente pouco expressivos de magnetite II que, pontualmente, se encontra inclusa ou parcialmente envolvida por magnetite III. Estes agregados apresentam alguma martitização e, para além desta, apenas se verifica a presença de escassa hematite II, geralmente inclusa em magnetite III. O cimento desta tipologia de brecha exhibe as maiores abundâncias de flogopite I e clorite II, que ocorrem disseminadas pelo cimento, em equilíbrio com as magnetites acima referidas, exibindo relações de corte mútuas. Esporadicamente, a flogopite I tem lamelas com características óticas semelhantes à clorite (Figura V.3 – Fotomicrografia 4). A clorite II forma grãos geralmente euédricos e desenvolvidos com texturas e características óticas que sugerem a existência de inter-estratificações com outro filossilicato (esmectite?) (Figura V.3 – Fotomicrografia 5). A pirite II é o sulfureto mais abundante, frequentemente acompanhada por calcopirite II, ocorrendo no cimento e/ou sob a forma de inclusões em magnetite III; também se verifica pirite III a envolver grãos de pirite II ou magnetite II e III. Pontualmente existem agregados de pirite II e calcopirite II notoriamente grosseiros com texturas de dissolução/re-precipitação entre ambas (Figura V.3 – Fotomicrografia 6). Observam-se clastos e mineraloclastos de natureza silicatada intensamente carbonatizados, preservando texturas de corrosão referentes à substituição da estrutura silicatada e clastos e mineraloclastos de calcite cimentados por calcite neoformada, evidenciando rebrechificação (Figura V.4 – Fotomicrografia 1 e 2); e clastos e mineraloclastos de natureza carbonatada com matriz recristalizada. De notar que ambos exibem evidências de dissolução e re-precipitação com magnetite III e substituições por clorite II e flogopite I (Figura V.4 – Fotomicrografia 3 e 4). (VWB1-16)

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)**

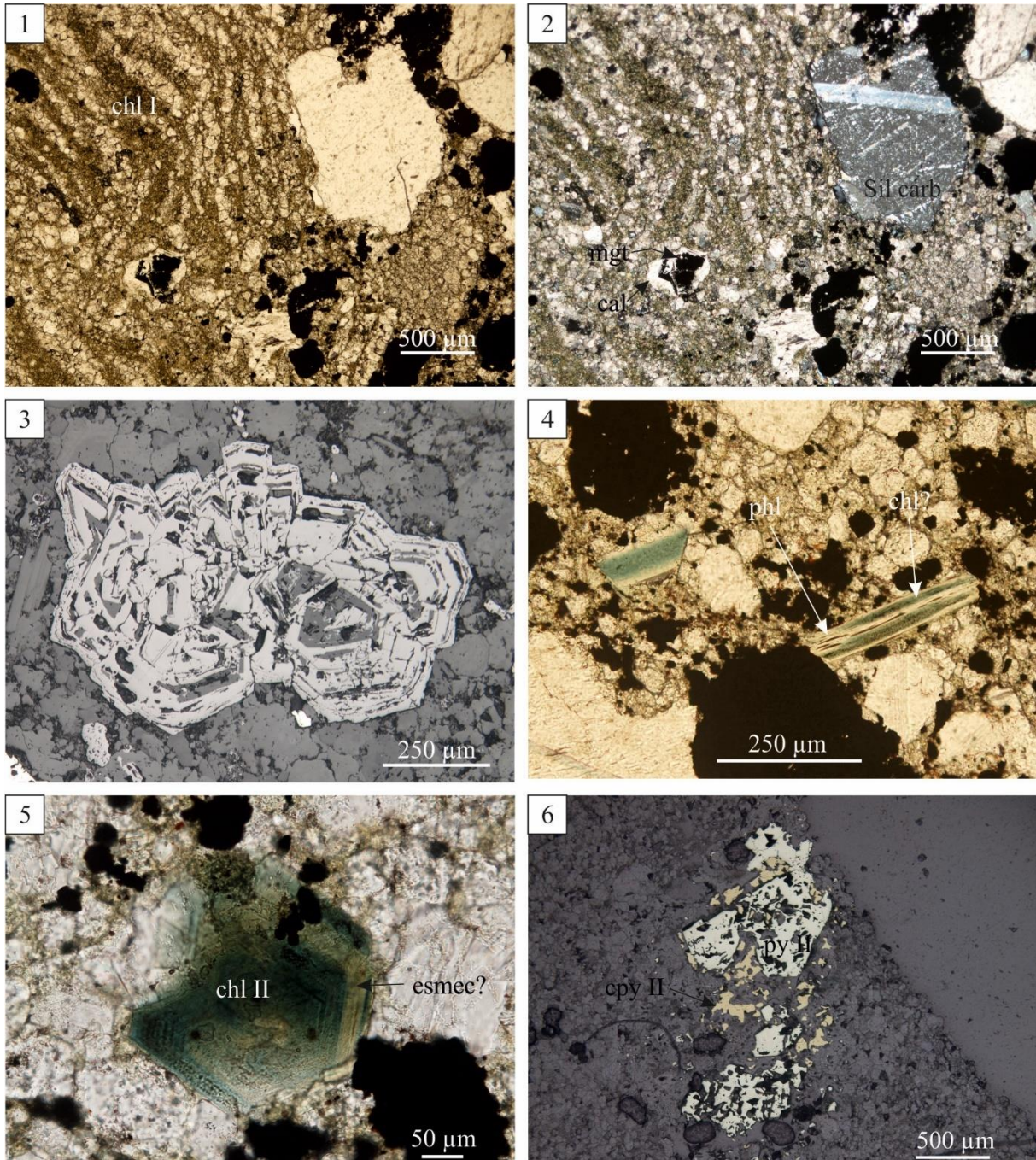


Figura V.3 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida X): Aspecto característico de “Brecha Clorítica” sendo observável o cimento constituído por calcite e clorite I, neste caso, exibindo um bandado alternado que confere um aspecto orientado ao cimento. Observam-se ainda mineraloclastos silicatados com texturas de carbonatização intensa, e mineraloclastos de calcite exibindo substituições parciais por magnetite. - Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de uma magnetite III com zonamentos rítmicos muito frequentes com calcite. - Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida //): Pormenor de flogopite I com duas “bandas” de clorite interestratificadas (cor verde). - Fotomicrografia 5 (ampliação: 10x ocular, 40x objectiva; luz transmitida //): Pormenor de uma secção quasi-basal de clorite II. O ângulo de corte permite observar camadas de cor verde escura de composição clorítica em alternância com camadas de cor verde pálida de composição desconhecida (esmectite?), indicando que se trata muito possivelmente de um interestratificado. - Fotomicrografia 6 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de pirite II e calcopirite II com granularidade superior à norma para estas fases sulfuretadas e texturas de dissolução/reprecipitação.



**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

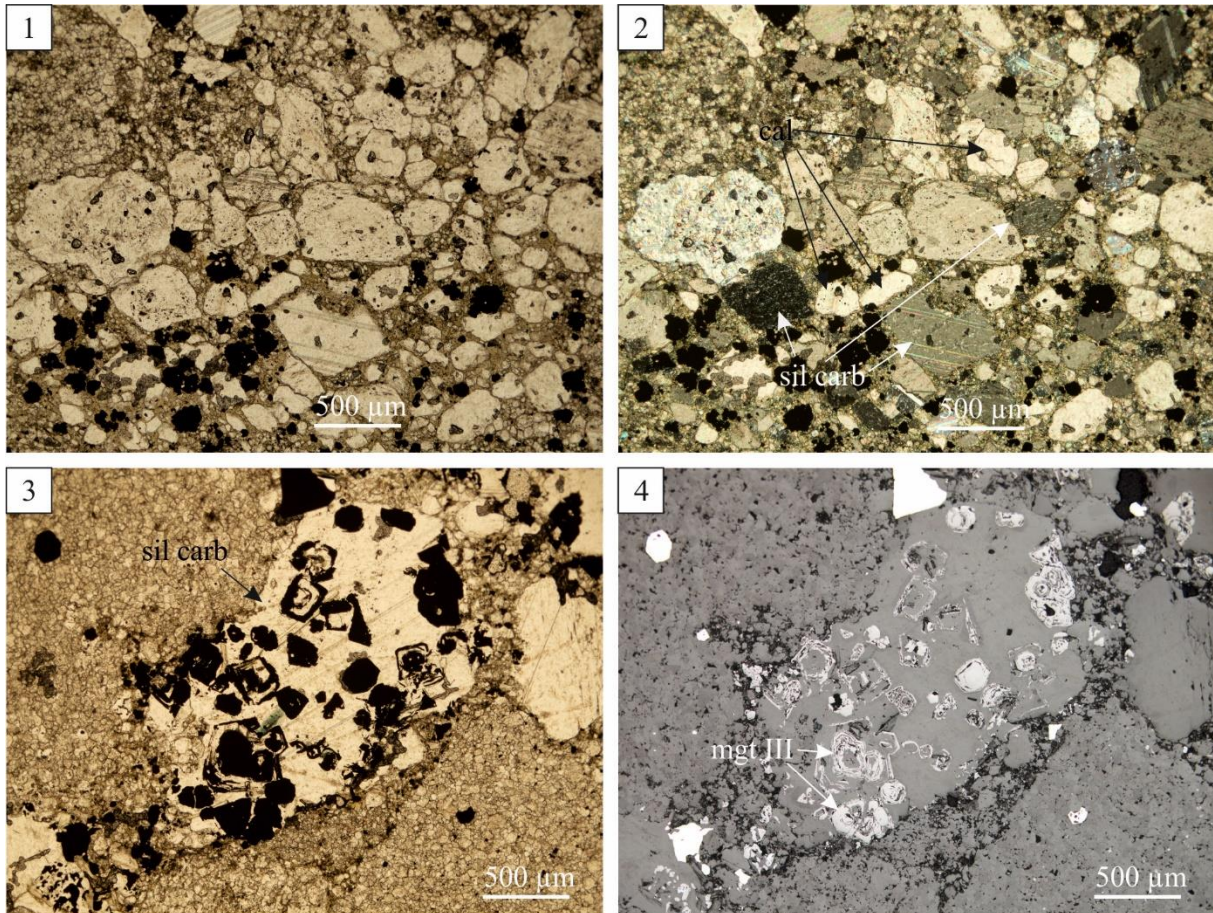


Figura V.4 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida X): Clastos de silicatos carbonatizados e calcite cimentados por calcite e magnetite num domínio rebrechificado de Brecha Clorítica. Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de mineraloclasto carbonatado com substituições por magnetite III, clorite II e flogopite I. A magnetite III é a mais frequente destas, exibindo vários grãos com zonamentos frequentes e rítmicos com calcite e outros parcialmente dissolvidos e reprecipitados também com calcite. A clorite II e flogopite crescem sobre o clasto.

## **Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

As “Brechas Hematíticas” apresentam cimento dominado por calcite, dolomite e hematite I extremamente fina, e conteúdos menores em magnetite II e III, hematite, pirite II e III, para além de escassos grãos de calcopirite II. A calcite apresenta granularidade superior ao que se verifica nas “Brechas Verdes” e está acompanhada por dolomite de granularidade fina a grosseira, com núcleos “sujos”, que localmente desenvolve agregados densos (Figura V.5 – Fotomicrografia 1 e 2). Por entre este conjunto encontram-se micro-lamelas de hematite disseminadas e muito abundantes, que conferem a cor vermelha/rosada à rocha (Figura V.5 – Fotomicrografia 3 e 4). Os conteúdos em óxidos e sulfuretos são os mais diminutos de todas as brechas de domínios mineralizados, observando-se sobretudo magnetite III disseminada, com granularidade fina a média e zonamentos pouco frequentes ou agregados densos de magnetite III e pirite II e III que substituem o cimento da brecha. Neste último caso as magnetites III contêm núcleos martitizados de magnetite II e finas capas exteriores de martite (Figura V.6 – Fotomicrografia 5). Para além da hematite extremamente fina identificaram-se palhetas de hematite (Brecha Laranja?) com crescimentos epitáxicos de magnetite III (Figura V.5 – Fotomicrografia 6). A magnetite II é pouco frequente, encontrando-se inclusivamente em clastos. A pirite II é moderadamente frequente, observando-se essencialmente grãos de dimensão média disseminados pelo cimento; com menor frequência, encontra-se pirite III. A calcopirite é muito escassa, apresentando também granularidade muito finas. Os clastos cimentados pelo conjunto anteriormente descrito são de natureza carbonatada. (VEB2-3, VWB1-10)

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

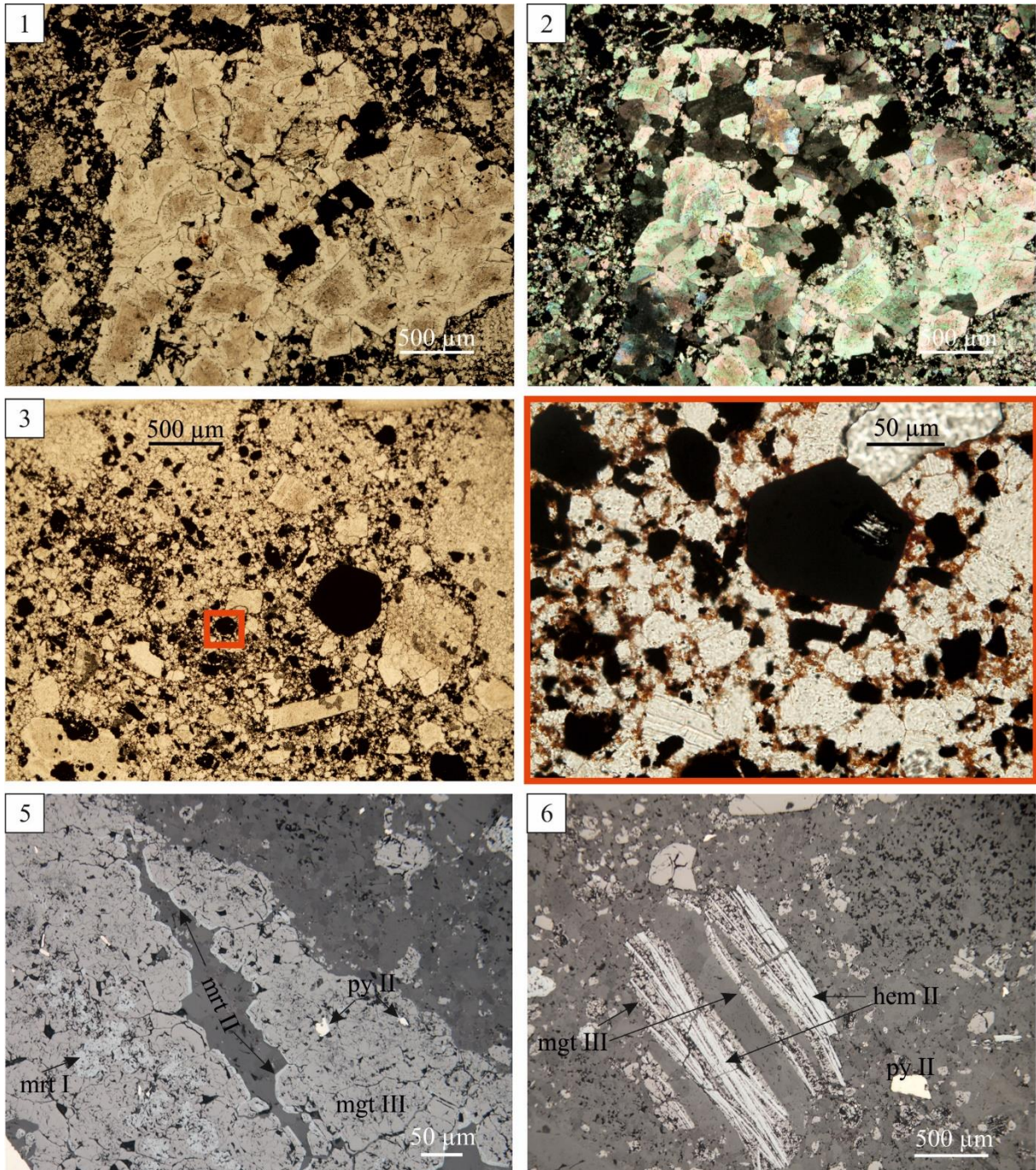


Figura V.5 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida X): Pormenor de agregado de dolomite, exibindo a granularidade contrastante com a restante matriz calcítica e os núcleos “sujos”. – Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Aspecto geral do cimento de uma “Brecha Hematítica” com componente carbonatada dominante. – Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 40x objectiva; luz transmitida //): Pormenor do cimento de brecha apresentado na fotomicrografia 3 com uma ampliação 4 vezes superior de forma a colocar em evidência a disseminação abundante de hematite extremamente fina por entre grãos de calcite. – Fotomicrografia 5 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz reflectida //): Pormenor do bordo de um agregado de magnetite III evidenciando núcleos de magnetite II martitizados e martitização da superfície exterior dos agregados de magnetite III. – Fotomicrografia 6 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de palhetas de hematite com crescimento epitáxico de magnetite III.

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

As “Brechas Magnetíticas” evidenciam muito maior variabilidade textural. De forma genérica, o cimento contém calcite, magnetite II e magnetite III como fases minerais predominantes, registando-se a presença de brechas dominadas pelo par grosseiro, pelo par de granularidade mais fina ou por proporções variáveis de termos mistos. Apesar da diferença de granularidade e de proporção entre os termos dominantes do cimento, as características texturais e mineralógicas são transversais e serão de ora em diante explanadas. A magnetite III encontra-se particularmente desenvolvida, formando com frequência grãos milimétricos, com zonamentos crípticos e rítmicos (com calcite, clorite II ou flogopite) muito frequentes e pronunciados, especialmente nos bordos dos cristais (Figura V.6 – Fotomicrografia 1). A magnetite II ocorre como agregados parcialmente martitizados (Figura V.6 – Fotomicrografia 2) ou; exibe texturas semelhantes às observadas nas “Brechas Cloríticas” e “Brechas Hematíticas”, *i.e.*, inclusa em magnetite III, em particular nos núcleos desta, com martitização de intensidade variável sendo estes observados com moderada frequência. A hematite II é moderadamente frequente, ocorrendo disseminada no cimento e inclusa em magnetite III; pontualmente, encontra-se variavelmente pseudomorfizada para magnetite (mushletovite; VEB2-4), casos nos quais se encontra frequentemente envolta por mantos de magnetite III (Figura V.6 – Fotomicrografia 3). A clorite II ocorre em quantidades variáveis, disseminada no cimento e em equilíbrio com as fases óxidas e sulfuretadas ou, mais raramente, em clastos. Regista-se ainda clorite III a ocupar espaços, geralmente entre magnetite III, em domínios de brecha muito ricos em magnetite (Figura V.6 – Fotomicrografia 4). A flogopite II é abundante, desenvolvendo grãos euédricos de granularidade fina a grosseira e, localmente, formando agregados densos (Figura V.6 – Fotomicrografia 5 e 6); é também frequente observar orlas composicionais nestas flogopites, correlacionáveis com o que se observa nas “Brechas Cloríticas”. A pirite II é também relativamente abundante e, esporadicamente, ocorre sob a forma de inclusões na magnetite III; são comuns as texturas de crescimento de pirite III sobre pirite II, hematite II e/ou magnetite II e III. Associada a pirite II encontra-se calcopirite II que, nestas brechas, revela ocasionais exsoluções de bornite (Figura V.7 – Fotomicrografia 4) ou bordos com sulfuretos comparativamente enriquecidos em cobre (minerais do grupo da calcocite) (Figura V.7 – Fotomicrografia 3). Encontram-se novamente clastos de natureza carbonatada, alguns dos quais apresentam estruturas correlacionáveis com fósseis recristalizados (Figura V.7 – Fotomicrografia 1); clastos correlacionáveis com silicatos fortemente carbonatizados como nas “Brechas Cloríticas”; e clastos de “Brecha Clorítica” (Figura V.7 – Fotomicrografia 2). As fotomicrografias 5 e 6 da Figura V.7 apresentam cimentos particularmente ricos em magnetite onde também se podem observar algumas das texturas anteriormente descritas, a escala mais abrangente.

A MSE permitiu identificar barite, flúor-apatite em “Brecha Magnetítica” e em “Brecha Verde” e uma fase silicatada ainda não identificada que, devido às propriedades óticas pouco distintivas ou granularidade, não foram reconhecidas no microscópio ótico. A barite ocorre sobretudo sob forma de grãos subeuédricos intercrescidos com o carbonato do cimento das brechas, mas também se detectaram micro-inclusões deste sulfato em magnetite III. A flúor-apatite, extremamente escassa, desenvolve grãos subeuédricos incorporados nas porções carbonatadas dos cimentos de brecha. As fases silicatadas são extremamente escassas, ocorrendo disseminadas pelo cimento sobre a forma de grãos anédricos (Anexo 5).

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

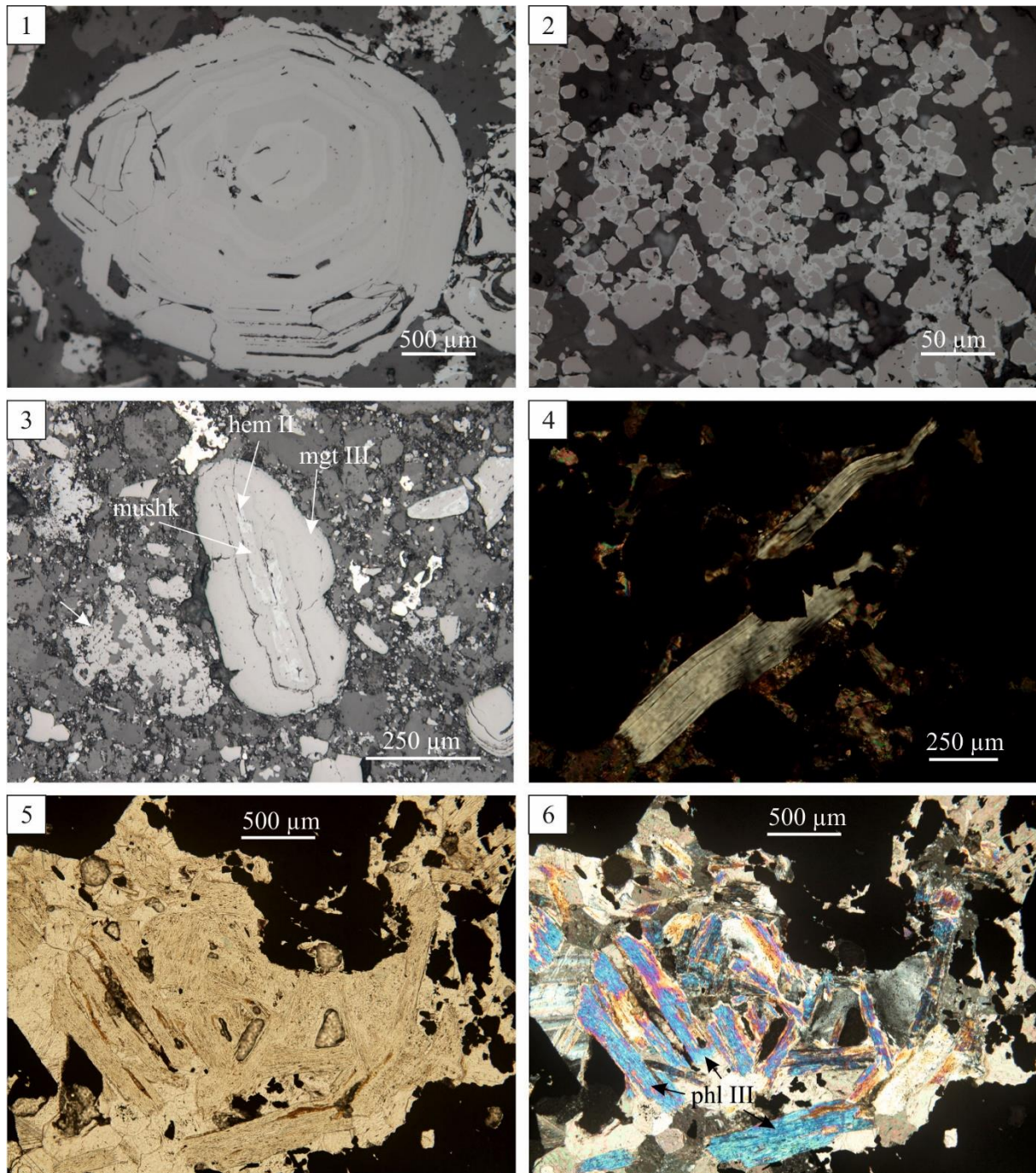


Figura V.6 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 40x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de magnetite III exibindo um núcleo contínuo com zonamentos composicionais discretos, em bandas de tons de cinzento e bordo zonado com bandas finas de calcite. - Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 40x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de agregado de magnetite II em que se observam bordos maritizados em todos os grãos de magnetite. – Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de hematite II tabular, fortemente muschketovitzada e envolvida por um manto de magnetite III epitaxial. – Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida //): Pormenor clorite III com tintas de interferência de primeira ordem, preenchendo espaços entre magnetite III. – Fotomicrografia 5 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 6 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida X): Pormenor de agregado denso de flogopite II, de granularidade média e com tintas de interferência de terceira ordem.

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

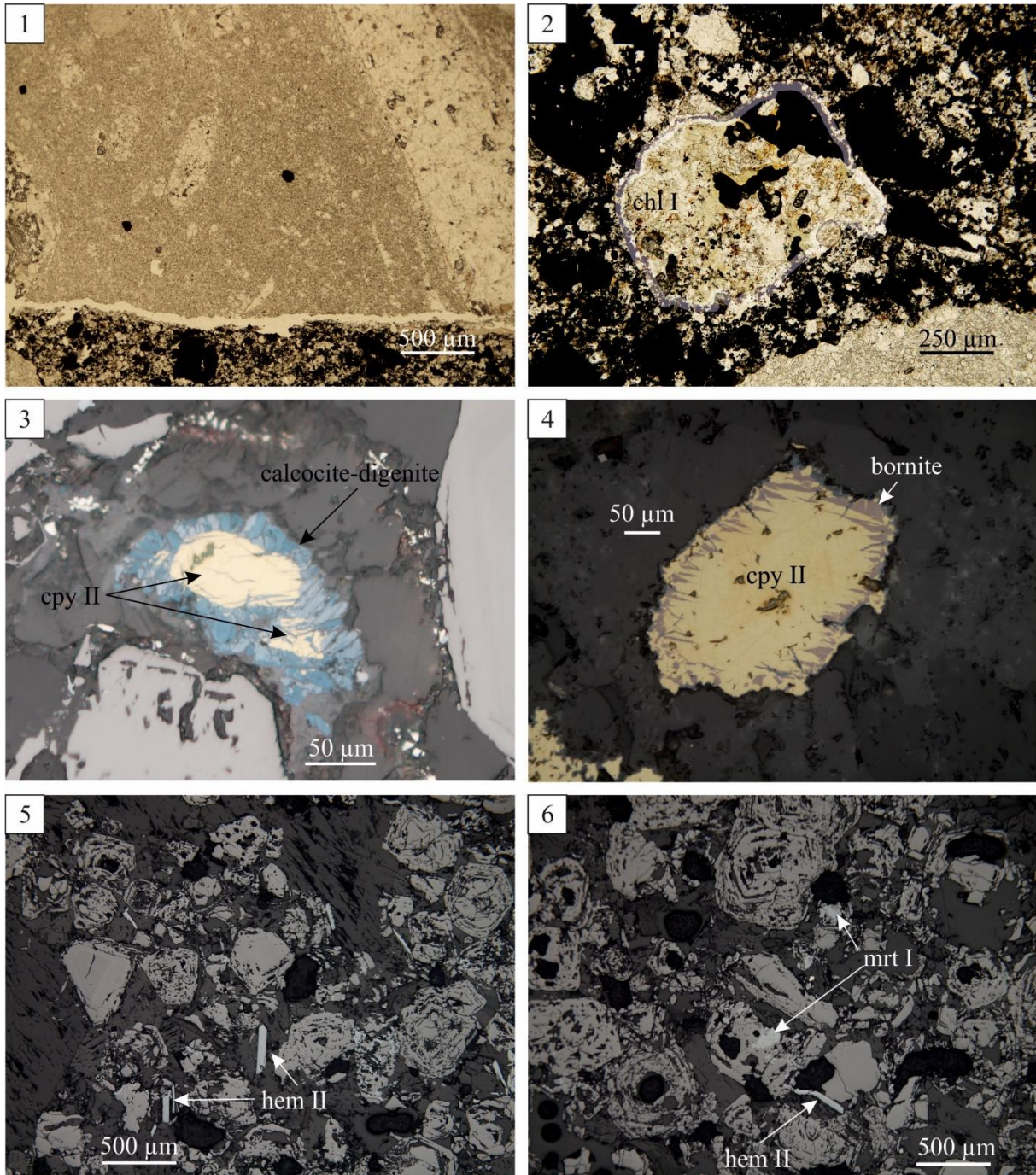


Figura V.7 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Pormenor de clastos de calcário incluído em Brecha Magnetítica preservando relíquias de elementos figurados numa matriz de calcite fina recrystalizada. - Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz transmitida //): Pormenor de clasto de Brecha Clorítica, incluindo cimento com abundante clorite, em Brecha Vermelha. - Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 40x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de calcopirite com bordos de fases minerais do grupo calcocite-digenite. Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 40x objectiva; luz reflectida //): Pormenor de calcopirite com lamelas de exsolução de bornite. - Fotomicrografia 5 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz reflectida //) Fotomicrografia 6 (ampliação: 10x ocular, 10x objectiva; luz reflectida //): Aspecto geral de cimento de Brecha Magnetítica com abundante magnetite e quantidades acessórias de hematite, ambas sobre calcite.

## **Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

As relações texturais observadas entre as várias fases minerais permitem estabelecer uma ordem cronológica relativa de deposição, passível de correlação com a variação de algumas condições físico-químicas do sistema ao longo da sua evolução. Esta cronologia relativa está dividida em etapas de deposição que incluem a recorrência das fases minerais que dominam as rochas estudadas – calcite, magnetite, flogopite, clorite, pirite e calcopirite – o que traduz necessariamente uma repetição das condições físico-químicas do sistema, com particular foco na disponibilidade de elementos como o Fe, Ba e Cu que, geralmente, são relativamente escassos em meio carbonatado.

A progressão das reacções metassomáticas que conduzem à génese do halo de alteração, caracterizado pela presença de pirite I, pirrotite, calcopirite I, hematite I e magnetite I em calcários metassomatizados e clastos de brecha. A deposição destas fases minerais é necessariamente acompanhada de dissolução-reprecipitação local e recristalização leve dos cimentos micríticos e *sparíticos* dos calcários.

A presença de clastos microscópicos de “Brecha Clorítica” em cimentos de “Brecha Hematítica” e “Brecha Magnetítica” indica que o desenvolvimento das “Brechas Clorítica” antecede as restantes, possivelmente assinalando o primeiro episódio de brechificação/mineralização (etapa de deposição I). Como foi referido, o cimento desta litologia é dominado pelo conjunto calcite, clorite I e flogopite I, pelo que se infere que estas fases marcam o início desta etapa de deposição. De modo geral a magnetite II desenvolve-se sobre o conjunto anteriormente referido; no entanto, é possível observar agregados de magnetite II a exibir relações de corte mútuas com flogopite I, pelo que se infere que a precipitação desta magnetite se inicia num estágio intermédio da génese dos componentes preponderantes do cimento de “Brecha Clorítica”. Nas “Brechas Hematíticas” a magnetite II é correlativa do cimento constituído por calcite e hematite, corroborando a inferência anterior. O estágio final desta etapa de deposição é marcada por oxidação significativa do sistema que leva à pseudomorfose parcial ou total dos agregados de magnetite II para hematite (martite) e, posteriormente, à deposição de hematite, barite e flúor-apatite (disseminadas no cimento), sendo de notar que a barite e flúor-apatite são escassas e apenas se encontram em “Brecha Clorítica” e “Brecha Magnetítica”. A terceira etapa de deposição inicia-se com a deposição das segundas gerações de pirite e calcopirite que são coevas, observando-se texturas de dissolução e reprecipitação entre ambas. As exsoluções lamelares de bornite em grãos de calcopirite são necessariamente tardias relativamente à calcopirite. A segunda geração de flogopite precipita posteriormente a estes sulfuretos, envolvendo-os parcialmente. Contemporaneamente, desenvolvem-se pseudomorfoses de hematite para magnetite (mushketovite) que com frequência se encontram completamente envolvidos pela terceira geração de magnetite, podendo inclusivamente tratar-se de um processo contínuo em que a pseudomorfose de hematite antecede a precipitação desta última geração de magnetite. De referir ainda que a magnetite III é, por larga margem, o óxido mais abundante na maioria das rochas estudadas e exibe uma larga gama de texturas de cronologia relativa para com as restantes fases minerais, todas indicando a deposição relativamente tardia desta, observando-se inclusões de pirite, calcopirite hematite, barite II, agregados de magnetite II, flogopite I e II e clorite II. No caso dos filossilicatos mencionados e da calcite verificam-se também zonamentos rítmicos entre estes e a magnetite III pelo que estes são coevos dos estágios finais da deposição desta. A segunda geração de clorite é transversal às duas primeiras etapas de deposição, exibindo uma vasta gama de texturas de corte mútuas com a hematite, magnetite II e III, pirite II e calcopirite II. Numa notória exceção, observa-se uma última geração de pirite (III) que envolve, entre outros, magnetite III. Com o fim desta etapa de deposição verifica-se também um cessar de pulsos mineralizantes do sistema, registando-se apenas uma etapa tardia/final (3) na qual apenas se dá a precipitação de clorite III que ocupa espaços vazios, geralmente entre óxidos, e a formação de capas de oxidação pouco expressivas sobre sulfuretos – formando pontualmente capas de fases da família djurleite-calcocite sobre calcopirite - e magnetite II e III. De referir que, por opção

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

não se incluiu a hematite mais abundante das “Brechas Hematíticas”; mercê da sua granularidade extremamente fina e modo de ocorrência não é possível estabelecer qualquer tipo de critério cronológico fidedigno relativamente às restantes fases minerais. A calcite é ubíqua em todas as litologias brechóides indicando que o sistema se encontra invariavelmente saturado em Ca e carbonato. Isto leva a que esta fase mineral esteja em constante mudança, com múltiplos episódios de dissolução e reprecipitação pelo que se considera que, cronologicamente, a calcite é transversal a toda a evolução do sistema. Como importante exceção regista-se o desenvolvimento de veios de calcite mais grosseira que a calcite que compõe o essencial dos cimentos das brechas, e ainda mineraloclastos de calcite euédrica e grosseira, que necessariamente são anteriores a estes mesmos cimentos mas que, pontualmente, mostram texturas de digestão parcial com a magnetite de terceira geração. A Figura V.8 resume a informação acima apresentada. De salientar que neste quadro sumário não se encontram representadas as fases minerais precipitadas no halo metassomático (pirite I, calcopirite I, pirrotite, magnetite I e hematite I) dada a dificuldade em discernir a cronologia relativa entre brechas mineralizadas e desenvolvimento do halo metassomático, não obstante a denominação atribuída a este grupo de minerais (I).

Etapas deposicionais	1	2	3
Calcite	-----		
Magnetite	<u>II</u>	<u>III</u>	
Martite	-- <u>I</u> --		<u>II</u>
Hematite	-- <u>II</u> --		
Mushketovite		--  --	
Pirite		<u>II</u>	<u>III</u>
Calcopirite		<u>II</u>	
Flogopite	-- <u>I</u> --	-- <u>II</u> --	
Clorite	<u>I</u> --  --	-- <u>II</u> --	<u>III</u>
Barite		<u>I</u>	<u>II</u>
Bornite		--	
Grupo da Calcocite			--
Pirrotite			
Flúorapatite	--		

Figura V.8 – Quadro sumário da sequência de deposição registada para as brechas mineralizadas, a qual inclui três etapas mineralizantes principais. A primeira etapa contém os episódios de deposição mais significativos de filossilicatos e sulfuretos. A segunda etapa é dominada pela deposição de magnetite III que volumetricamente é a fase óxida predominantes. A terceira etapa de deposição inclui a oxidação de sulfuretos e magnetite III e apenas uma fase neoformada – clorite III.



## VI. Química Mineral

O presente capítulo apresenta os resultados analíticos obtidos com MSE em 7 lâminas delgadas polidas representativas das principais litologias mineralizadas e alteradas em causa, de forma a caracterizar a variabilidade composicional dos principais constituintes destas rochas e também identificar fases minerais de caracterização ótica imprecisa. As análises recaíram sobre sulfuretos, óxidos, silicatos, carbonatos, fosfatos e sulfatos.

### VI.1 Fosfatos e Sulfatos

Os fosfatos e sulfatos são fases minerais com pouca expressão nas litologias estudadas, ocorrendo como fases acessórias da componente carbonatada dos cimentos de brecha, ou a bordejar sulfuretos de Cu. A barite e flúor-apatite somente foram identificadas com MSE devido às características óticas pouco contrastantes para com a matriz carbonatada que domina os cimentos, granularidade reduzida e baixa abundância que impediram a sua identificação durante a análise petrográfica. Dos sulfatos que bordejavam calcopirite não se obtiveram análises conclusivas devido à sua espessura reduzida que impediu a leitura destas fases sem “contaminações” dos minerais envolventes.

A barite tem composição próxima da ideal  $[\text{Ba}_{0,93}\text{S}_{0,99}\text{O}_4; n=5]$ . A posição catiónica tem concentrações relevantes em Sr ( $\bar{X}= 0,031$  a.p.f.u) e Ti  $\bar{X}= 0,019$  a.p.f.u, com os restantes elementos analisados (Th, Si, Al, Pb, Cu, Fe, Ca e Mg) a não perfazer mais que 0,0201 a.p.f.u.. A flúor-apatite apresenta composição média  $[\text{Ca}_{4,92}(\text{P}_{2,99}\text{O}_{12})(\text{F}_{0,55},\text{Cl}_{0,065},\text{OH}_{0,38}); n=2]$ . Na posição catiónica verificam-se concentrações relevantes de  $\text{Fe}_{(i)}$   $\bar{X}= 0,041$  a.p.f.u. e Na  $\bar{X}= 0,19$  a.p.f.u., com os restantes elementos analisados (Nd, Ce, La, Mn, Mg e Na) a perfazer  $\leq 0,044$  a.p.f.u.

### VI.2 Sulfuretos

Como ficou patente nos capítulos anteriores, os sulfuretos constituem uma parte importante do sistema considerado, associando-se não só às rochas mineralizadas mas também ao halo metassomático. Desta forma, este conjunto de minerais foi dividido em 3 grupos que procuram refletir a sua ordem de deposição (Capítulo V - Petrografia). O primeiro grupo é composto pelos eventos precoces de deposição de pirite I, pirrotite e calcopirite I associados ao desenvolvimento do halo metassomático; o segundo grupo integra a pirite II e calcopirite II; e o último grupo inclui a pirite III. A granularidade muito fina da calcopirite I impediu a obtenção de qualquer análise precisa desta fase mineral, verificando-se o mesmo problema para a pirrotite, da qual se obteve apenas uma análise precisa.

Como foi referido no capítulo V - Petrografia, a pirite é o sulfureto mais comum, por larga margem e, apesar de se distinguirem três gerações cronologicamente distintas, as análises com MSE revelaram sempre composições bastante uniformes e muito próximas da proporção ideal (*i.e.*  $\text{Fe}_{0,99}\text{S}_2; n=75$ ); ainda assim, a posição catiónica contém alguns metais em quantidades, necessariamente, diminutas. A pirite I apresenta quantidades traço mensuráveis de Co ( $\bar{X}= 0,07$  a.p.f.u.); a pirite II contém  $\leq 0,03$  a.p.f.u. de Pb + Sn + Zn + Cu + Ni + Co + Mn + Ag; e a pirite III, Co ( $\leq 0,065$  a.p.f.u.), Cu ( $\leq 0,016$  a.p.f.u.) e Ni ( $\leq 0,011$  a.p.f.u.), para além de um somatório  $\leq 0,007$  a.p.f.u. para o conjunto In, Pb, Cd, Zn, Mn e Ag.

Considerando os restantes sulfuretos: (i) da análise bem-sucedida de pirrotite obteve-se a composição  $[\text{Fe}_{0,85}\text{S}_2; n=1]$ , com quantidades reduzidas de Co ( $\bar{X}= 0,002$  a.p.f.u.), que apesar de extremamente diminuta e com pouca representatividade, demonstra tendência geoquímica

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

similar à da pirite I; (ii) a calcopirite II revela também composição homogénea e muito próxima da ideal ( $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{0,99}\text{S}_2$ ;  $n=32$ ) com conteúdos traço ( $\leq 0,01$  a.p.f.u) de outros metais, em particular Mo + Ga + Pb + Zn + Ni + Co + Ag. De referir a única análise quantitativa aceitável de bornite, representando uma exsolução lamelar em calcopirite, a qual se traduz em  $\text{Cu}_{4,76}\text{Fe}_{1,11}\text{S}_{4,13}$ .

### VI.3 Carbonatos

Os carbonatos são o grupo de minerais volumetricamente mais abundantes na área de estudo. Analisaram-se seis grupos de carbonatos diferenciados, a saber: (i) carbonatos dos calcários sparíticos; (ii) carbonatos dos calcários sparíticos metassomatizados; (iii) carbonatos grosseiros do cimento de brechas; (iv) carbonatos finos do cimento de brechas; (v) mineraloclastos carbonatados das brechas; e (vi) carbonatos resultantes da carbonatização de silicatos.

Relativamente aos calcários *sparíticos* (VEL1-19) e calcários *sparíticos* metassomatizados (VEL1-25), obtiveram-se composições medianas próximas da composição que tipifica a calcite, respectivamente,  $[\text{Ca}_{0,992}\text{Mg}_{0,06}\text{CO}_3]$  e  $[\text{Ca}_{0,994}\text{Mg}_{0,003}\text{Fe}_{0,002}\text{CO}_3]$ . Nos calcários sparíticos destacam-se ainda concentrações traço em P, Na, Dy, Gd, Nd, Pr ( $\bar{X}=0,001$  a.p.f.u.), Para os calcários sparíticos metassomatizados salientam-se conteúdos relevantes em P, Si, Lu, Ce, Na, Cl ( $\bar{X}=0,001$  a.p.f.u.) e, F e Nd ( $\bar{X}=0,002$  a.p.f.u.).

A componente carbonatada dos cimentos de brecha também apresentam composição muito próxima da ideal para a calcite, nomeadamente,  $[\text{Ca}_{0,991}\text{Mg}_{0,003}\text{Fe}_{0,001}\text{Mn}_{0,001}\text{CO}_3]$  para os cimentos finos e  $[\text{Ca}_{0,975}\text{Fe}_{0,011}\text{Mg}_{0,008}\text{Mn}_{0,003}\text{CO}_3]$  para os cimentos grosseiros. Para além destes constituintes dominantes, verificam-se concentrações traço significativas em P e Si ( $\bar{X}=0,001$  a.p.f.u.) nos cimentos finos e, Ta, P e Dy ( $\bar{X}=0,001$  a.p.f.u.) nos cimentos grosseiros.

Por fim, consideraram-se os mineraloclastos carbonatados inclusos nas brechas. Estes exibem novamente uma composição muito próxima da que caracteriza a calcite e  $[\text{Ca}_{0,994}\text{Mg}_{0,003}\text{Fe}_{0,001}\text{Mn}_{0,001}\text{CO}_3]$  e semelhante à composição obtida para as componentes carbonatadas finas, dos cimentos de brecha. No que se refere aos elementos traço, salientam-se os conteúdos em P e Nd ( $\bar{X}=0,001$  a.p.f.u.).

### VI.4 Filossilicatos

Como foi referido no capítulo V. Petrografia distinguiram-se dois grupos de filossilicatos: (i) duas gerações de micas potássicas trioctaédricas magnesianas (flogopite) e; (ii) 3 gerações de clorite e/ou interestratificados de clorite com outros filossilicatos. A projecção dos valores de  $[\text{Al}_{\text{tot}} - (\text{R}^+ + 2\text{R}^{2+})^{\text{xii}}]/2 - (\text{R}^+ + 2\text{R}^{2+})^{\text{xii}} - (\text{R}^{2+})^{\text{vi}}/3$  coloca as análises relativas ambas gerações de flogopite em torno das composições atribuíveis a micas biotíticas; por outro lado, evidencia uma variação considerável no que diz respeito à composição das várias gerações de clorite: (i) as análises relativas à primeira geração de clorites ( $n=10$ ) dispersam-se segundo um alinhamento que une as composições cloríticas e as composições atribuíveis a micas; (ii) as análises relativas à segunda geração de clorites ( $n=32$ ) distribuem-se por dois alinhamentos que unem as composições cloríticas às composições micáceas ou esmectíticas; e (iii) as análises relativas a clorites III ( $n=19$ ) que se agregam no campo de composição correspondente às clorites. Os alinhamentos referidos em (i) e (ii) sugerem, respectivamente, a existência de interestratificados entre clorite e mica e entre clorites, mica e esmectites.

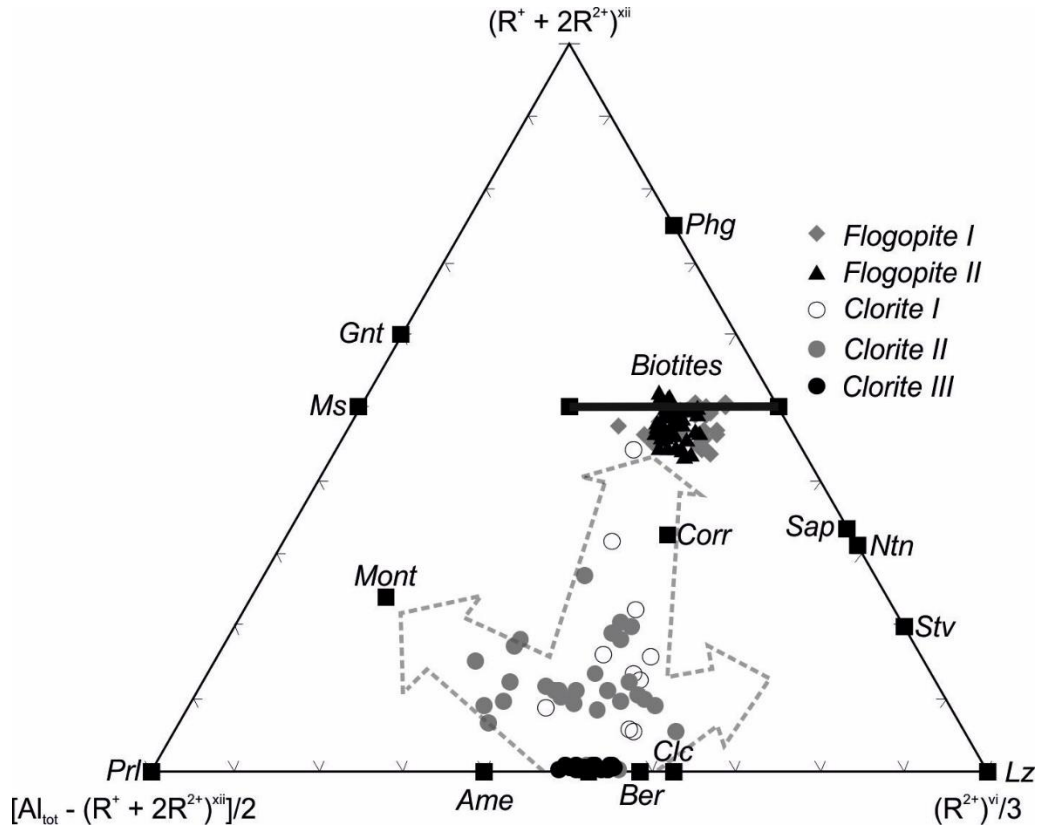


Figura VI.1 – Projecção proposta por Velde (1965) que relaciona conteúdos em Al, cátions divalentes na posição de coordenação octaédrica e cátions monovalentes e divalentes na posição de coordenação dodecaédrica de filossilicatos de forma a classificar estes. A projecção tem a vantagem notória de permitir colocar em evidência a possibilidade de existirem interestratificados com base nas distribuições de pontos referentes a análises de química mineral. No caso observam-se quatro grupos: (1) ambas gerações de flogopite num agregado em torno das composições biotíticas; (2) clorites III projectadas sobre o eixo basal; (3) alinhamentos de clorite I entre clinocloro e biotites ou esmectites (montmorilonite); (4) alinhamento de clorite II entre clinocloro e esmectite (montmorilonite). Phg: Flogopite  $[K(MgFe^{3+}_{0,5}Al_{0,6})Si_4O_{10}(OH)_2]$ ; Gnt: Ganterite  $[(Ba,Na,K)(Al,Mg)(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ ; Ms: Moscovite  $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ ; Sap: Saponite  $[(Ca_{0,16}Mg_{0,05}Na_{0,04}K_{0,03})(Mg_{2,37}Fe^{2+}_{0,32}Fe^{3+}_{0,21}Al_{0,1})(Si_{3,16}Al_{0,84})O_{10}(OH)_{2,0,98}H_2O]$ ; Corr: Corrensite  $[SiO_2 = 37,2; TiO_2 = 0,4; Al_2O_3 = 15,5; Fe_2O_3^* = 6,7; MnO = 0,01; MgO = 18,9; CaO = 1; K_2O = 1,4; Na_2O = 0,2; H_2O = 18,4; Ntn: Nantronite  $[Ca_{0,43}(Fe^{3+}_{1,93}Mg_{0,07}Al_{0,06})(Si_{3,5}Al_{0,5})O_{10}(OH)_2.nH_2O]$ ; Mont: Montmorilonite  $[(Ca_{0,14}Na_{0,02})(Al_{1,68}Mg_{0,36}Fe_{0,04})(Si_{3,9}Al_{0,1})O_{10}(OH)_2.1,02H_2O]$ ; Stv: Stevensite  $[(Na_{0,09}Ca_{0,06}K_{0,02})(Mg_{2,77}Fe^{3+}_{0,08})Si_4O_{10}(OH)_2]$ ; Prl: Pirofilita  $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$ ; Ame: Amesite  $[Mg_2Al(AlSi_3O_5)(OH)_4]$ ; Ber: Bertierine  $[(Fe^{2+}_{1,65}Al_{0,66}Fe^{3+}_{0,23}Mg_{0,35})(Si_{1,53}Al_{0,48}O_5)(OH)_4]$ ; Clc: Clinocloro  $[Mg_5Al(AlSi_3O)_{10}(OH)_8]$ ; Lz: Lizardite  $[Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4]$ ; Biotite:  $[KMg_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)]$ .$

#### VI.4.1 Flogopites

As micas analisadas são filossilicatos com fórmula geral  $X_1Y_3Z_4O_{10}(OH,F)_2$  em que: (i) as posições de coordenação dodecaédrica (X) são ocupadas por cátions monovalentes (K, Na) ou divalentes (Ba, Ca); e (ii) as posições de coordenação octaédrica (Y) contêm essencialmente íons divalentes (Mg,  $Fe^{2+}$ ) (Deer *et al.* 2000). A projecção dos parâmetros  $\Sigma R^{3+}$  (a.p.f.u.) –  $Fe^{2+} + Mg + Mn + Ti - (Si - 3)$  (a.p.f.u.) mostra que se tratam de micas trioctaédricas (Figura VI.2-B) e a abordagem de Tischendorf *et al.* (1997, 1999, 2007), que permite classificar micas de acordo com as concentrações de Mg, Li, Al, Fe, Mn e Ti, documenta bem que estas são micas potássicas magnesianas (flogopite) com conteúdos significativos em Al (Figura VI.2-A).

Geralmente as micas incorporam um espectro alargado de elementos na sua estrutura e as flogopites analisadas não são excepção. A posição de coordenação dodecaédrica é ocupada sobretudo por K mas contém Ba em concentrações significativas. A presença deste cátion

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)**

divalente e, em menor proporção de Ca, nesta posição obriga a uma substituição emparelhada de Si por Al na posição de coordenação tetraédrica, como se pode verificar na figura VI.2-D. As flogopites II têm assim uma componente kinoshitalítica maior (Ba com mediana 0,081 *a.p.f.u.* e máximo 0,219 *a.p.f.u.* para a flogopites II e mediana 0,003 *a.p.f.u.* e máximo 0,127 *a.p.f.u.* para flogopites I). Do mesmo modo, a incorporação de Al na posição de coordenação octaédrica nas

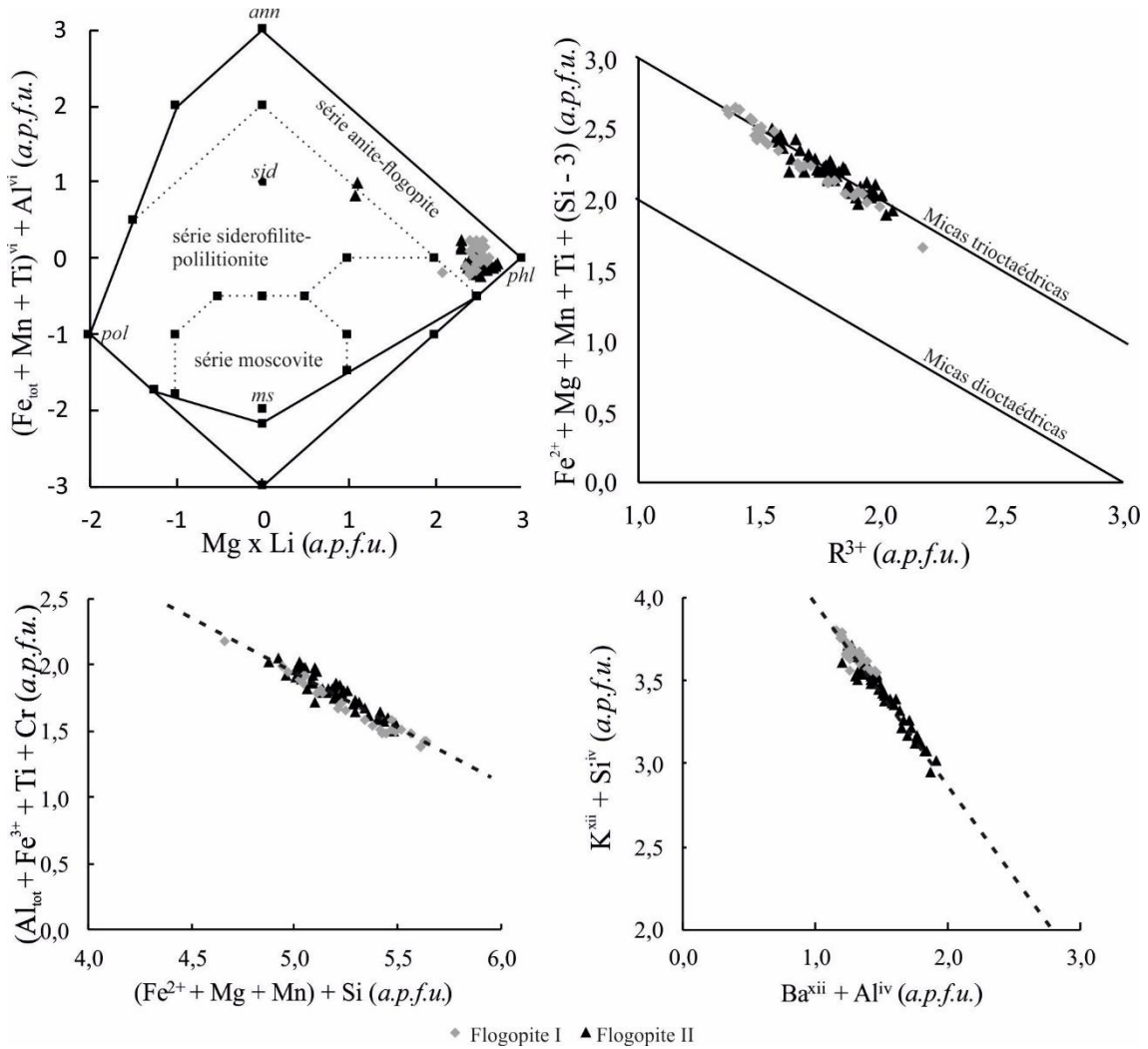


Figura VI.2 – A: Discriminação de micas trioctaédricas de Tischendorf et al. (2007), ilustrando as composições flogopíticas das micas estudadas. – B: Carácter dioctaédrico ou trioctaédrico de micas, evidenciando que as flogopites são trioctaédricas. – C: Projecção dos conteúdos em elementos trivalentes e Ti contra divalentes e silício de forma a evidenciar a existência da substituição Tschermak. – D: Projecção binária de  $K^{xii} + Si^{iv}$  contra  $Ba^{xii} + Al^{iv}$  documentando a substituição emparelhada de K por Ba e Si por Al.

posições de Fe e Mg (substituição de Tschermak) é balanceada pela mesma substituição emparelhada, como se pode observar na figura VI.2-C. Assim, definem-se os vetores de substituição  $(Ba^{2+})^{xii}Al^{iv}(K^{+})^{xii}_{-1}Si_{-1}$  e  $Al^{vi}Al^{iv}(Fe, Mg)^{vi}_{-1}Si_{-1}$ .

**VI.4.2 Clorites e interestratificados clorite-mica e clorite-mica-esmectite**

A estrutura do grupo de filossilicatos denominado clorite consiste em alternâncias regulares de conjuntos de duas camadas do tipo talco  $[Y_6Z_8O_{20}(OH)_4]$  e uma camada intermédia do tipo brucite  $[Y_6(OH)_{12}]$ . Existe uma gama variada de formas polimorfas e o empilhamento das camadas é frequentemente desordenado. A variabilidade composicional destes filossilicatos pode ser resumida à fórmula geral  $(R_u^{2+} + R_y^{3+} + [ ]_z)^{vi} (Si_{4-x}R_x^{3+})^{iv} O_{10+w}(OH)_{8-w}$  em que

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

$u + y + z = 6$ ;  $z = (y - w - x)/2$ ;  $R^{2+} = \text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Mn, Zn}$ ;  $R^{3+} = \text{Al, Fe}^{3+}, \text{Cr, Ti}^{4+}$ ; e  $[\ ] =$  vazios estruturais (Deer *et al.*, 2000).

As análises de MSE confirmaram o que se depreendeu das observações petrográficas e da Figura VI.1, as clorites de primeira (n=10) e segunda (n=32) geração representam muito possivelmente interestratificados, contendo, à excepção de quatro análises de clorite II, concentrações superiores a 0,5 %wt de elementos alcalinos. A análise de MSE não permite descrever correctamente os interestratificados pelo que apenas serão abordados os dados relativos às clorites de terceira geração e às escassas análises de clorite II que respeitam estritamente a estequiometria deste grupo de filossilicatos.

As quatro análises anteriormente mencionadas de clorite II ocorrem simultaneamente à principal fase de deposição de minérios ferríferos que inclui magnetite II, magnetite III, hematite I, pirite I e calcopirite II. As clorites III ocorrem posteriormente aos estágios de deposição que incluem óxidos de ferro, geralmente ocupando vazios existentes entre estes. A variabilidade composicional de ambas gerações de clorite é baixa: (i) não se verificam oscilações expressivas em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  ou  $\text{FeO}$ ; (ii)  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  apresentam concentrações baixas mas significativas e reflectem contaminações da matriz carbonatada envolvente e/ou presença de interestratificados; e (iii)  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  e  $\text{MnO}$  apresentam concentrações diminutas, mas são os elementos traço mais significativos.

Tabela VI.1 – Parâmetros estatísticos das clorites II e III, demonstrando a sua homogeneidade composicional. As distribuições de valores são assimétricas, sendo a mediana a medida de tendência central que melhor descreve as distribuições de concentração obtidas para os diferentes óxidos elementares.

	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Mediana</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	26,940	0,983	26,476	26,395	28,413
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	25,022	1,651	25,578	22,609	26,324
<b>FeO</b>	2,548	0,109	2,586	2,389	2,632
<b>MnO</b>	0,058	0,023	0,051	0,041	0,089
<b>MgO</b>	31,552	0,657	31,339	31,03	32,499
<b>CaO</b>	0,070	0,052	0,073	0,011	0,122
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,014	0,007	0,014	0,007	0,021
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,017	0,012	0,019	0,000	0,028
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,011	0,015	0,006	0,000	0,031
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,057	0,011	0,056	0,044	0,071
<b>BaO</b>	0,021	0,039	0,002	0,000	0,079
	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Mediana</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	27,974	1,124	27,471	26,377	29,755
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	25,580	1,722	25,808	22,813	28,066
<b>FeO</b>	2,768	0,428	2,714	2,292	3,475
<b>MnO</b>	0,042	0,026	0,050	0,000	0,08
<b>MgO</b>	31,318	0,792	31,514	30,317	32,507
<b>CaO</b>	0,070	0,035	0,060	0,024	0,143
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,006	0,007	0,006	0,000	0,021
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,012	0,007	0,014	0,000	0,029
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,012	0,013	0,010	0,000	0,048
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,049	0,024	0,050	0,007	0,079
<b>BaO</b>	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001

A comparação das duas fases de clorite mostra que estas apresentam composições muito semelhantes, com as maiores diferenças encontradas na primeira casa decimal dos conteúdos em

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeO. As clorites II apresentam concentrações medianas e médias superiores em FeO, enquanto as concentrações medianas e médias em SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são inferiores. Esta variação composicional é consistente com as observações petrográficas referidas anteriormente (*i.e.*, a clorite II é contemporânea dos óxidos de ferro).

Zane *et al.*, (1998) resume o essencial da variação composicional da clorite sob a forma de três substituições catiónicas: (i) substituição Tschermak (TK), dada por Al<sup>iv</sup>Al<sup>vi</sup>(Fe, Mg)<sub>-1</sub>Si<sup>iv</sup><sub>-1</sub>, Al<sup>iv</sup>Ti<sup>vi</sup>(Fe, Mg)<sub>-1</sub>Si<sup>iv</sup><sub>-1</sub>, Al<sup>iv</sup>Cr<sup>vi</sup>(Fe, Mg)<sub>-1</sub>Si<sup>iv</sup><sub>-1</sub>, sendo a primeira reacção a preponderante na maioria dos casos; (ii) substituição dioctaédrica dada por Al<sup>iv</sup>Al<sup>vi</sup>[ ]<sup>vi</sup>(Fe, Mg)<sub>-1</sub> que gera vazios estruturais na posição de coordenação octaédrica; e (iii) substituição simples entre Fe e Mg dada por FeMg<sub>-1</sub>. As variações composicionais apresentadas pelas clorites II e III em causa são essencialmente descritas pela substituição Tschermak podendo observar-se uma excelente covariação entre os parâmetros Al<sub>tot</sub> – (Fe + Mg + Si) (Figura VI.3-B) além da projecção de Al<sup>iv</sup> contra Al<sup>iv</sup> + 2Ti + Cr (Zane *et al.*, 1998) da Figura VI.3-A em que as clorites III se projetam sobre a recta TK, com desvios pouco significativos.

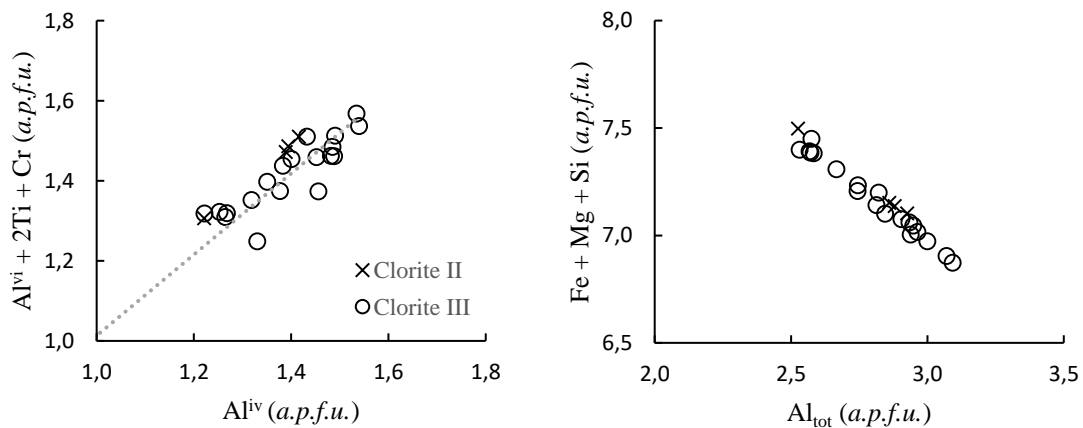


Figura VI.3-A: Projecção da recta TK (Tschermak) evidenciando os desvios pouco significativos para as clorites II e III, documentando a prevalência desta substituição. 3-B: Projecção dos divalentes e silício contra o alumínio total, documentando igualmente a existência da substituição Tschermak.

A projecção de (R<sup>2+</sup>)<sup>vi</sup> – Si, em que R<sup>2+</sup> = Σ (Mg, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn) coloca as análises de clorite II e III entre os termos finais da solução sólida clinocloro/chamosite-amesite, com predominância da componente clinoclórica/chamosítica. A prevalência marcada de MgO em relação a FeO (Tabela VI.1) permite inferir que a componente clinoclórica (Mg<sub>5</sub>Al)(Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub> é consideravelmente superior à componente chamosítica (Fe<sup>2+</sup><sub>5</sub>Al)(Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub> e, na projecção (R<sup>2+</sup>)<sup>vi</sup> – Si, o relativo afastamento ao ponto que traduz a composição ideal do clinocloro/chamosite ocorre na dependência da substituição Tschermak que reduz a componente (R<sup>2+</sup>)<sup>vi</sup> e Si por incorporação de Al nas respectivas posições de coordenação, incrementando efectivamente a componente amesítica (Fe,Mg)<sub>2</sub>Al(Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub>. Algumas das análises de clorite III projectam-se no exterior das linhas que marcam os constrangimentos cristalográficos impostos à projecção (R<sup>2+</sup>)<sup>vi</sup> – Si o que poderá indicar alguma imprecisão das análises. Este aspecto verifica-se para todas as análises de clorite II. Neste sentido, verifica-se que as análises apresentam algum conteúdo em elementos alcalinos, nomeadamente, K, Na, Ca, Cs e Ba que se devem à matriz envolvente que inclui Ba-flogopite, calcite e barite.

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)

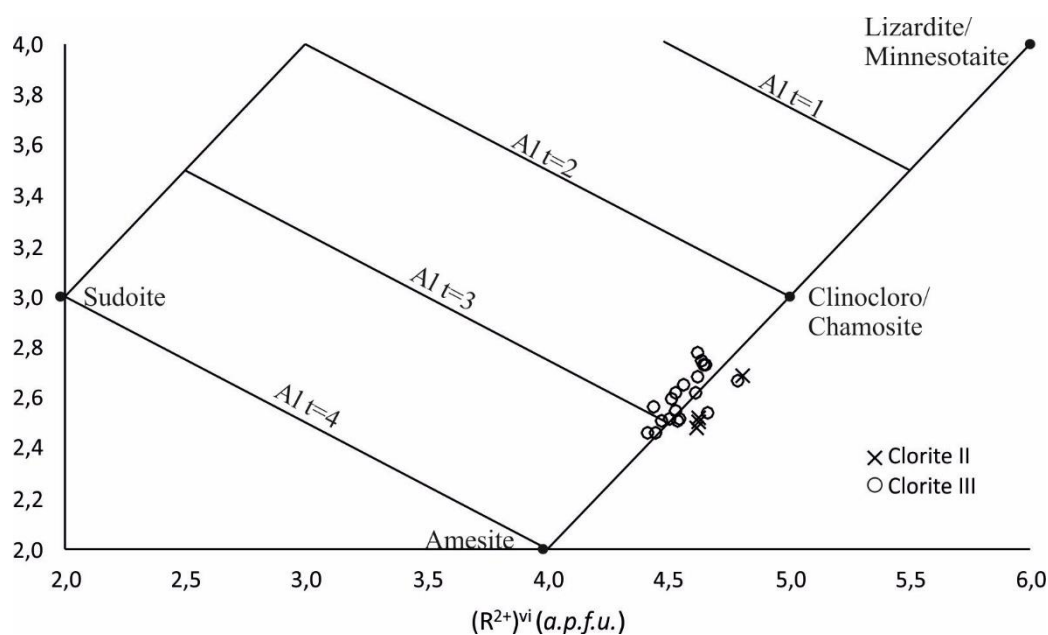


Figura VI.4: Projecção clássica de Wiéwora & Weiss (1990) que permite classificar filossilicatos e assinalar os seus desvios composicionais.

As clorites ocorrem com grande frequência em rochas diagenéticas e metamórficas (temperatura baixa  $<350^{\circ}$ ) e a sua composição depende da composição da rocha de que faz parte, da associação mineral em equilíbrio com a clorite, das condições redox, da composição do fluido envolvido na sua génese, da pressão e temperatura. A junção destas características permitiu o desenvolvimento de um leque alargado de geotermómetros empíricos, semi-empíricos e termodinâmicos que têm por base a composição das clorites. Os geotermómetros empíricos correlacionam diretamente a composição da clorite, geralmente a quantidade de Al a ocupar posições de coordenação tetraédrica (e conseqüente variação de Si na mesma posição), com a temperatura. Estes apresentam várias fragilidades, sobretudo por não incorporarem o efeito combinado das três substituições catiónicas que ditam a variabilidade composicional das clorites (Tschermak, dioctaédrica e  $\text{FeMg}_{-1}$ ). Os geotermómetros de base termodinâmica permitem criar modelos de cálculo que consideram um conjunto vasto de condições associadas à ocorrência das clorites, incluindo as substituições catiónicas, pelo que são consideravelmente mais confiáveis, mas requerem algum poder computacional e um entendimento aprofundado das condições de ocorrência das clorites. Alguns autores (Inoue *et al.*, 2009; Bourdelle *et al.*, 2013; Lanari *et al.*, 2014) propõem ainda a utilização de geotermómetros semi-empíricos, que contornam alguns requerimentos dos geotermómetros termodinâmicos no sentido de facilitar a obtenção de resultados confiáveis. De referir que um dos problemas enfrentados pela generalidade dos geotermómetros de clorite se relaciona com o estado de oxidação do Fe. A presença de  $\text{Fe}^{3+}$  não é detectada por análise pontual em MSE mas pode desempenhar um papel fundamental nos resultados dos geotermómetros, substituindo Al em posições de coordenação octaédricas e/ou tetraédricas.

Tendo em conta o enquadramento exótico das clorites estudadas, nomeadamente: (i) o facto da composição de rocha total ser dominada por calcite e óxidos de ferro ao contrário do que é usual (*i.e.* rochas sobressaturadas em  $\text{SiO}_2$ ) e considerado ideal para a aplicação de qualquer geotermómetro; (ii) não haver evidências que permitem afirmar que as clorites analisadas estejam em equilíbrio com quartzo; (iii) ser claro a existência de alguma imprecisão analítica (Tabelas VI.1A e B); e (iv) não ser possível excluir a possibilidade das clorites analisadas conterem  $\text{Fe}^{3+}$  atendendo ao ambiente geoquímico em que se desenvolveram (*i.e.* em equilíbrio

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

com hematite e magnetite); verifica-se que as clorites analisadas não se projectam nos campos composicionais onde os geotermómetros semi-empíricos são fiáveis. Ou seja, os resultados da aplicação das análises existentes aos geotermómetros semi-empíricos e de base termodinâmicos conduziu a valores não verosímeis – temperaturas elevadas que implicariam a recristalização das matrizes carbonatadas até estas atingirem granularidade comparáveis a calcites em mármore - , pelo que apenas se aplicaram os geotermómetros empíricos de Kranidiotis & Maclean (1987) (Tabela VI.2) e Zang & Fyfe (1995) (Tabela VI.2) a partir dos quais se obteve resultados plausíveis, não obstante as limitações já mencionadas. Os modos de ocorrência e tempos de deposição de ambas gerações de clorite são marcadamente diferentes (contemporâneo da mineralização para as clorites II e pós-mineralização para as clorites III) pelo que se aplicou os geotermómetros a cada uma das gerações de clorite de forma diferenciada com o intuito de se verificar se existem variações de temperatura.

Tabela VI.2: Resultados da aplicação dos geotermómetros empíricos de Kranidiotis & MacLean (1987) – K & M; e Zang & Fyfe (1995) – Z & F. Dados encontram-se em graus Celsius.

	Clorite II		Clorite III	
	K & M	Z & F	K & M	Z & F
Mediana	178	202	169	194
Média	174	199	170	193
Desvio Padrão	10	10	11	11
Mínimo	160	184	151	174
Máximo	181	206	186	208
n	4		19	

Os dados obtidos demonstram um ligeiro decréscimo da temperatura de formação das clorites II para as clorites III. No entanto a diferença encontra-se dentro da amplitude de variação normal dos dados (*i.e.* dentro do desvio padrão), não sendo possível afirmar de forma definitiva que o sistema registou qualquer decréscimo de temperatura entre o estágio mineralizante e o estágio pós-mineralização, não obstante esta interpretação ser apoiada por observações petrográficas.

### VI.5 Óxidos de ferro

Como já foi mencionado, as hematites de primeira geração e as hematites que, a par da calcite, formam a parcela mais significativa dos cimentos das “Brechas Vermelhas”, têm granularidades extremamente finas que não permitiram a obtenção de análises químicas rigorosas.

De um total de 84 análises pontuais efetuadas sobre fases óxidas, 63 correspondem a magnetite e 21 a hematite. Ambas exibem composições homogéneas e próximas das que se consideram ideais para cada uma das fases. As hematites de segunda geração apresentam uma mediana de composição muito próxima da ideal ( $\text{Fe}_{1,972}\text{Al}_{0,007}\text{Co}_{0,003}\text{Si}_{0,001}\text{Nb}_{0,001}\text{O}_3$  *a.p.f.u.*); ocasionalmente, estas hematites exibem também valores de dentro do terceiro quartil em W, Ta, Mn, V, Zn, Cu, Na e Mg, com este último a apresentar 0,002 *a.p.f.u.* enquanto os restantes elementos atingem 0,001 *a.p.f.u.* As três gerações de magnetite analisadas seguem tendência idêntica à observada para a hematite, com composições próximas da ideal e conteúdos traço diminutos, nomeadamente: (i) a magnetite I (n = 8) apresenta composição mediana  $\text{Fe}^{2+}_{0,929}\text{Mg}_{0,056}\text{Mn}_{0,005}\text{Co}_{0,004}\text{Zn}_{0,002}\text{Pb}_{0,001}\text{Fe}^{3+}_{1,969}\text{Al}_{0,017}\text{Si}_{0,004}\text{Ti}_{0,001}$  *a.p.f.u.*; (ii) a magnetite II (n = 22) tem composição mediana  $\text{Fe}^{2+}_{0,968}\text{Mg}_{0,021}\text{Mn}_{0,003}\text{Co}_{0,003}\text{Fe}^{3+}_{1,957}\text{Al}_{0,019}\text{Si}_{0,006}\text{Ti}_{0,001}$  *a.p.f.u.* com valores no terceiro quartil em Cr, V, Ba, Zn, As, Au, K e Na; e (iii) a magnetite III (n = 33) tem composição mediana  $\text{Fe}^{2+}_{0,935}\text{Mg}_{0,052}\text{Co}_{0,004}\text{Mn}_{0,001}\text{Zn}_{0,001}\text{Fe}^{3+}_{1,978}\text{Al}_{0,015}\text{Si}_{0,004}$  *a.p.f.u.* com



## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

conteúdos no terceiro quartil em V, Pb, Ba, As, Zr e K. Os valores reportados para o terceiro quartil das análises têm valor aproximado de 0,001 *a.p.f.u.* Verificam-se várias semelhanças ao nível dos conteúdos em elementos traço entre todos os óxidos de ferro, com particular incidência nas semelhanças entre as várias fases de magnetite. Um dos aspectos mais importantes a considerar é a escassez pronunciada de Ti, V e Cr, elementos que geralmente se associam a magnetites magmáticas. Os sinais de Ca ( $\pm$ K, Na) nestas fases óxidas denunciam a incorporação de nano-inclusões da matriz carbonatada destas rochas. A incorporação de Mg, Co

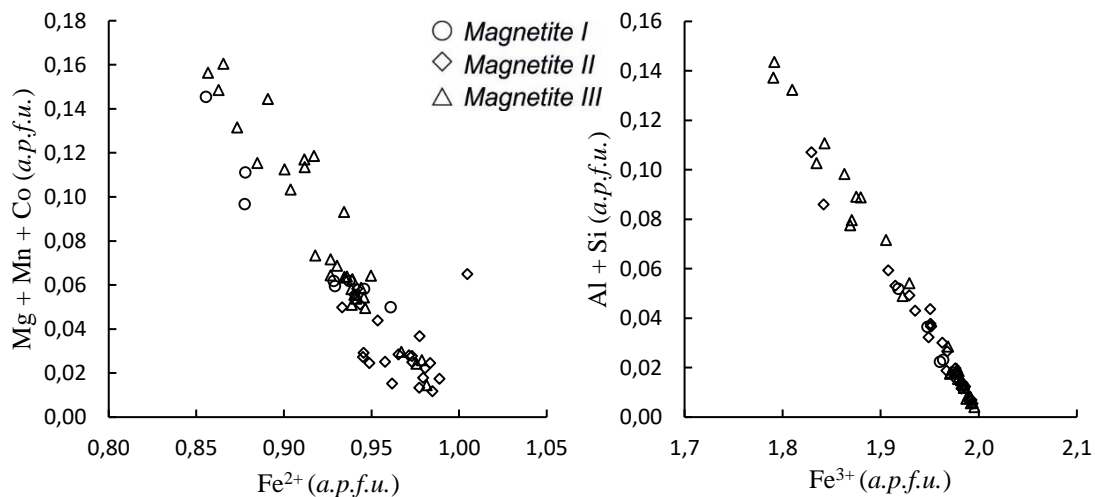


Figura VI.5-A: Projecção binária de Mg + Co + Mn contra Fe<sup>2+</sup>, assinalando a substituição direta que ocorre entre estes através de uma recta de co-variação negativa. -B: Projecção binária de Al + Si contra Fe<sup>3+</sup> de forma a documentar através de uma recta de co-variação negativa a substituição do ferro férrico. Por alumínio e silício em proporções assinaláveis.

e Mn traduz progressão de permutas cationicas com o Fe<sup>2+</sup> (Figura VI.5A) enquanto Al e Si substituem o Fe<sup>3+</sup> (Figura VI.5B). A magnetite tem ganho relevância como indicador petrogenético; os diagramas discriminantes propostos por Dupuis & Beaudoin (2011), e a re-apreciação destes em Nadoll *et al.*, (2014), partem do pressuposto de que as concentrações em Ti, V, Al e Mn permitem atribuir a magnetite a uma tipologia de depósitos, podendo consequentemente inferir as condições de formação gerais da magnetite e das mineralizações em que esta se insere. À parte de 4 análises que se inserem no campo das magnetites características de depósitos do tipo *Iron-oxide Copper Gold*, as análises encontram-se dispersas pelo campo correspondente a magnetites geradas em *skarns* (*i.e.* de origem metassomática hidrotermal) (Figura VI.6). Numa abordagem distinta consideram-se os valores normalizados pela crosta continental de um leque de elementos traço presentes na magnetite com o intuito de discriminar o tipo de fluido que precipita esta (Dare *et al.*, 2014; Knipping *et al.*, 2015). Para as magnetites em causa observam-se padrões multielementares que não se enquadram nas amplitudes estabelecidas para magnetites ígneas, hidrotermais de baixa ou alta temperatura ou magnetites de depósitos do tipo IOA, não obstante verificarem-se secções do padrão coincidentes com as variações de magnetites hidrotermais de baixa temperatura (Si, Ca, V, Ni, Cr) e de alta temperatura (Si, Ca, Zn) (Figura VI.7). Estas evidências geoquímicas corroboram as observações petrográficas e de campo que sugerem uma origem hidrotermal para as rochas mineralizadas e para a magnetite. O desfasamento aparente entre os resultados analíticos da magnetite e as projecções discriminantes acima mencionadas resulta dos diferentes protólitos em causa, os diagramas discriminantes são construídos para magnetites e depósitos gerados em ambientes geralmente sobressaturado em SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que não se verifica nas rochas estudadas, as quais se encontram sobressaturadas em Ca e carbonato.

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)

Nadoll *et al.*, (2014) apresentam ainda as temperaturas de formação correspondentes às magnetites que permitiram o estabelecimento das áreas discriminantes anteriormente apresentadas, estabelecendo um geotermómetro empírico. Segundo este, as magnetites analisadas nesta tese têm, em geral, temperaturas de formação entre os 200 e 300° C. Encontra-se uma excepção que se inserem no campo correspondente a magnetites formadas a temperaturas entre 300 e 500° C.

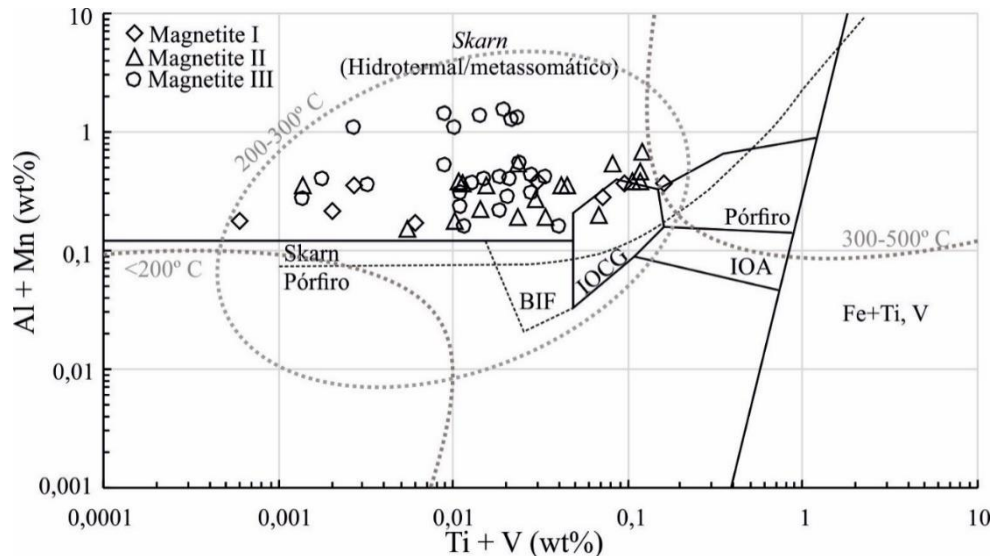


Figura VI.6: Projecção proposta por Beaudoin & Dupuis (2011) revista por Nadoll *et al.* (2014) que discrimina a origem de magnetites. O essencial das magnetites estudadas projecta-se no domínio Skarn, com quatro análises no domínio referente a magnetites de IOCG. A esmagadora maioria das magnetites analisadas distribuem-se no campo composicional com temperaturas de formação entre 200 e 300° C. A curva tracejada que divide o campo apenas em Skarn e Pórfiros corresponde a um ajuste ao limite proposto em Nadoll *et al.* (2014).

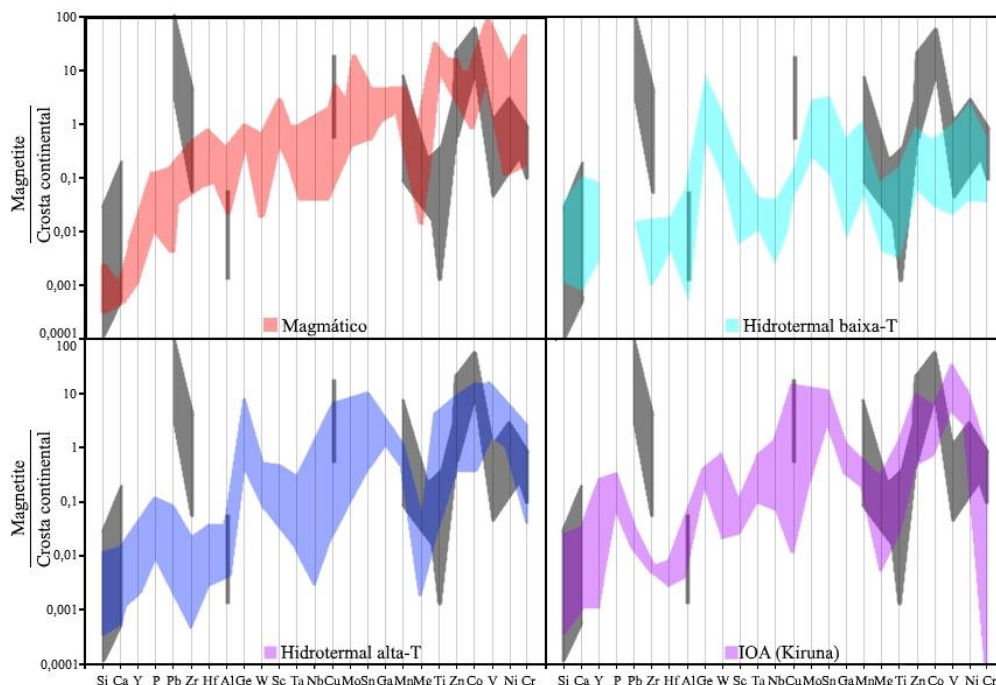


Figura VI.7: Projecção das concentrações de elementos traço discriminantes na magnetite divididos pela concentração dos mesmos elementos na crosta continental (Bulk continental crust de Rudnick & Gao (2003). Abordagem proposta por Dare *et al.*, (2014) e retomada em Knipping *et al.*, (2015) que pretende relacionar os valores elementares normalizados com tipos de depósitos. As magnetites de Valverde (representadas a cinzento escuro) apresentam variações distintas dos campos propostos pelos autores acima mencionados, denotando-se semelhanças pontuais com magnetites hidrotermais de alta e baixa temperatura.

## **VII. Litogeoquímica**

As análises multi-elementares obtidas com FRX incidiram sobre 31 amostras de calcários (3), calcários metassomatizados (6), brechas mineralizadas (17), dolerito (1) e dolerito metassomatizado (4), com o intuito de discernir as variações geoquímicas que caracterizam as litologias anteriormente mencionadas.

O processamento dos dados envolveu: (i) eliminação de elementos com concentrações sistematicamente inferiores aos limites de detecção; (ii) normalização dos dados com elementos imóveis e/ou razões com significado petrogenético; (iii) estabelecimento de fatores de enriquecimento protólito-minério; e (iv) projecção dos dados incólumes e normalizados em gráficos que permitem retirar informação relativa a protólitos, em termos de contributos químicos e inclusão de clastos e estabelecer percursos metassomáticos e hidrotermais protólitos e rochas mineralizadas.

A eliminação de elementos com concentrações inferiores aos limites de detecção evidencia as fortes diferenças litológicas: metais como Co, Ni, Ga, As, Zr, Nb, Sn, W, Ba encontram-se abaixo dos limites de detecção em calcários e calcários metassomatizados, enquanto se encontram acima dos limites de detecção nas brechas mineralizadas (Sn e W apenas em brechas magnetíticas) e de natureza dolerítica. Ge, Sb, Te, Sm, Yb, Hf, Ta, Bi estão sistematicamente abaixo dos respectivos limites de detecção em todas as análises. Os limites de detecção podem ser consultados no Anexo 1.

A análise e processamento da composição obtida por FRX dos calcários incólumes revela que estes apresentam as características geoquímicas usuais para calcários formados em margens peri-continentais passivas reportadas por Zhang *et al.* (2017), nomeadamente, conteúdos em óxidos de elementos maiores não CaO-LOI inferior a 10 % wt e co-variações positivas entre os óxidos de elementos maiores à exceção do CaO que apresenta co-variações negativas com todos. Considerando as brechas mineralizadas em óxidos de ferro verificam-se amplitudes de variação consideráveis em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fruto das também notórias variações da proporção clastos/cimento e proporção óxidos de ferro/calcite dos próprios cimentos, destacando-se a amostra VEB2-6, com 77,682 % wt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Considerando a totalidade do banco de dados obtido, verifica-se a seguinte divisão elementar: (i) CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são elementos maiores (> 1wt% óxido); (ii) apenas K é elemento menor (1 > % wt óxido > 0,1); e (iii) os restantes elementos analisados com concentrações superiores aos respectivos limites de detecção são elementos traço (<0,1 % wt). Neste último grupo figuram Na, Ti, Mn, P, elementos que usualmente são maiores e portanto serão levados em conta em % wt, para além de S, Cl, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Sr, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Nd, Sm, W, Tl, Pb, Bi, Th e U, apresentados em ppm.

Como seria de esperar, tendo em conta os capítulos anteriores, a generalidade das rochas estudadas é dominada por CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com o primeiro destes óxidos a ser preponderante e ubíquo, enquanto o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta variações expressivas determinadas pela quantidade de magnetite e contribuições menos expressivas de hematite e pirite. A projecção num gráfico XY destes dois óxidos (Figura VII.1-A) permite o estabelecimento de três grupos de análises: (i) agrupamento das análises referentes a litologias carbonatadas incólumes e metassomatizadas, com concentrações elevadas em CaO e reduzidas em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, destacando-se maior dispersão dos dados relativos a calcários metassomatizados no sentido

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)

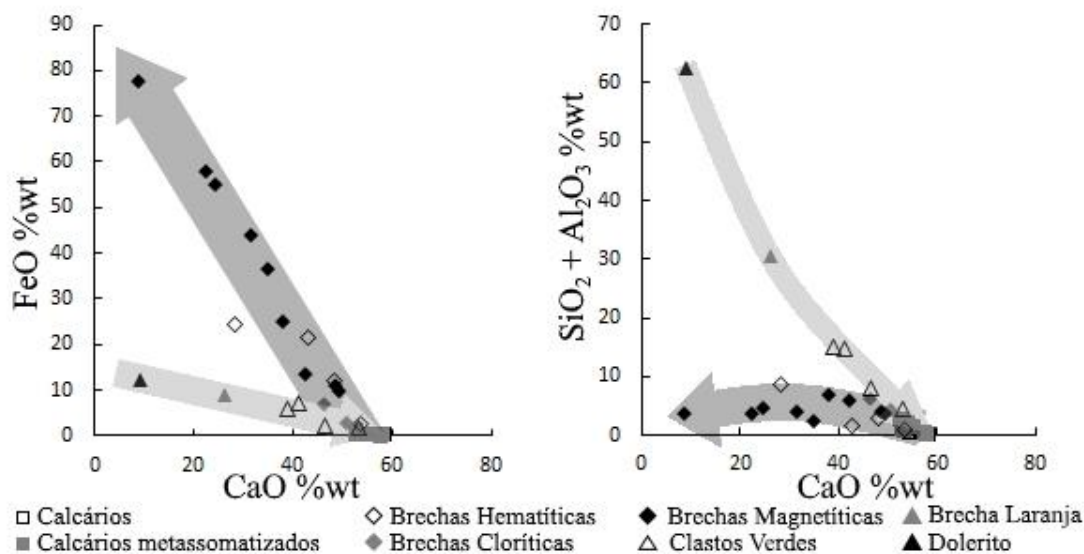


Figura VII.1 -A: Projecção de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs CaO, assinalando os processos metassomáticos que actuam sobre protólitos carbonatados - dissolução de calcite e reprecipitação de calcite + óxidos de ferro, e sobre protólitos silicatados - carbonatização intensa da matriz silicatada. - B: Projecção de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs CaO assinalando os mesmos processos descritos para a figura A, com maior ênfase para a carbonatização de protólitos silicatados.

da diminuição em CaO; (ii) alinhamento de análises correspondentes sobretudo a “Brechas Magnetíticas” e “Brechas Vermelhas”; e (iii) alinhamento de análises correspondentes a “Dolerito”, “Clastos Verdes” e “Brecha Laranja” que exibem co-variação negativa ligeira entre os óxidos em questão. Os alinhamentos referidos em (ii) e (iii) incluem invariavelmente análises muito próximas do grupo (i). No caso do alinhamento (ii) o aspecto anteriormente referido documenta a evolução do processo de dissolução de calcite proveniente de protólitos calcários com posterior reprecipitação desta calcite a par de quantidade variáveis de óxidos de ferro que, volumetricamente, traduz uma perda de CaO proporcional a um ganho em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O alinhamento (iii), que une, através das análises de “Clastos Verdes” e “Brecha Laranja”, um protólito ígneo – “Dolerito” – e um protólito carbonatado – calcários incólumes e metassomatizados – traduz o processo de carbonatização da matriz silicatada ígnea que contém pirite e magnetite/ilmenite, justificando a perda ligeira de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A projecção de CaO %wt vs. SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %wt revela os mesmos três grupos de análises anteriormente mencionadas, com configurações diferentes: (i) análises de calcários incólumes de metassomatizados com teor elevado em CaO e relativamente baixo em SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verificando-se concentrações superiores neste último para os calcários metassomatizados; (ii) alinhamento das análises de “Brecha Magnetítica”, “Brecha Hematítica” e “Brecha Clorítica” com variações assinaláveis em CaO quasi-independentes dos conteúdos em SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; e (iii) alinhamento das análises de “Clastos Verdes”, “Brecha Laranja” e “Dolerito” com co-variação negativa entre os dois parâmetros considerados. As diferentes configurações apontadas resultam do peso relativo da componente silicatada em cada grupo de amostras: o alinhamento expresso em (iii) traduz o avanço dos processos de carbonatização de uma matriz silicatada, enquanto para as brechas de domínios mineralizados não se observam variações significativas em SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porque os filossilicatos (flogopite e clorite) são uma componente pouco expressiva destas litologias quando comparadas com óxidos de ferro e calcite.

Os elementos traço são menos claros na distinção de grupos litológicos em parte pelas limitações impostas pelos limites de detecção do equipamento usado que reduzem consideravelmente o número de elementos utilizáveis para estabelecer comparações. A projecção do somatório Rb + Sr vs. CaO (Figura VII.2A) mostra uma co-variação positiva para

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)

a generalidade dos dados, colocando em evidência a incorporação de Sr e Rb na estrutura da calcite. A dispersão elevada que os dados apresentam é atribuível a variações de abundância de Rb e Sr. A análise relativa ao “Dolerito” destaca-se desta tendência, com conteúdos superiores em Sr + Rb e inferiores em CaO devido à sua natureza magmática.

A projecção de metais com afinidade elevada para rochas magmáticas básicas (Cr, Ni e

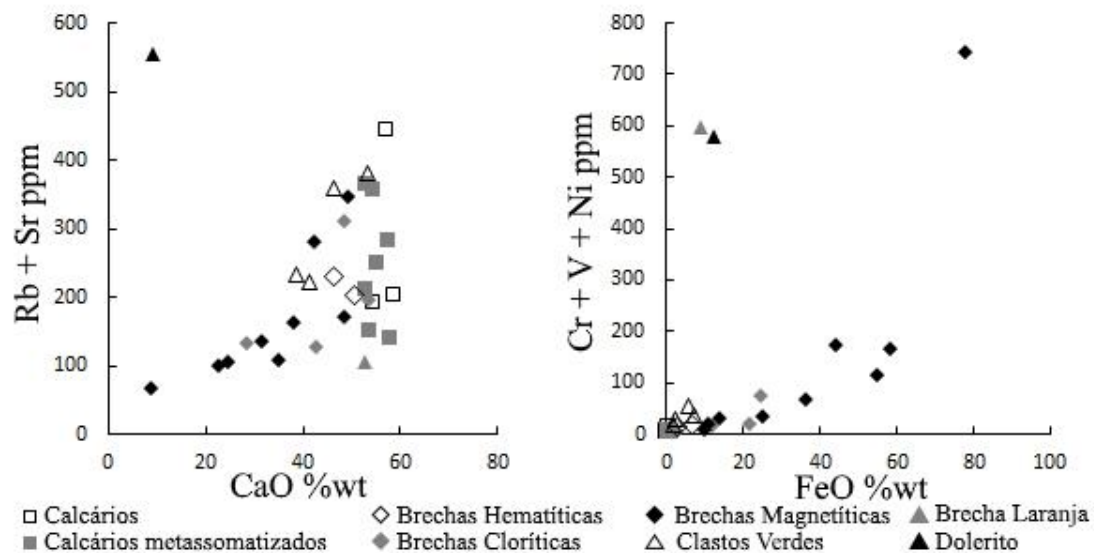


Figura VII.2 -A: Projecção de Rb + Sr vs CaO, demonstrando a incorporação de Rb e Sr na calcite dependendo da disponibilidade destes catiões. -B: Projecção de Cr + V + Ni vs. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> assinalando a incorporação destes metais de transição na estrutura dos óxidos de ferro.

V) vs. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura VII.2B) permite discernir três grupos de análises que partilham algumas similaridades com os grupos referidos para elementos maiores: (i) rochas carbonatadas indiferenciadas com conteúdos reduzidos em ambas as variáveis; (ii) um alinhamento que inclui as litologias brechóides dos domínios mineralizados (“Brecha Clorítica”, “Brecha Hematítica”, “Brecha Magnetítica”) e “clastos verdes”, ilustrando co-variação positiva entre as variáveis, interpretado como resultado da incorporação destes metais nos óxidos de ferro das litologias mencionadas; e (iii) as análises referentes a “Brecha Laranja” e “Dolerito” destacadas dos dois grupos anteriores, apresentando concentrações consideravelmente mais elevadas no parâmetro Cr + V + Ni sem que Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varie de forma semelhante ao que se verificou no grupo de análises (ii), documentando a natureza ígnea ou de afinidade ígnea das amostras em questão.

Como seria de esperar, a projecção do somatório de metais base (Cu, Zn, Pb) vs. S (Figura VII.3A) resulta numa separação gráfica de rochas carbonatadas indiferenciadas, com concentrações reduzidas em ambas as variáveis, e as restantes litologias, que apresentam um alinhamento com co-variação positiva pouco acentuada, refletindo o domínio da pirite em termos de mineralogia de sulfuretos, não obstante documentar também a ocorrência de calcopirite. Destaca-se ainda a análise da amostra “Brecha Laranja” que apresenta concentrações aproximadamente 10x superiores às restantes em Cu + Zn + Pb, sem que o S seja expressivo, indicando que, nesta litologia, os metais base poderão não ocorrer sobre a forma de sulfuretos o que, considerando que a amostra é dominada por hematite e calcite, traduzindo condições de oxidação elevada, é plausível. Outro aspecto de destaque prende-se com a análise relativa à “Brecha Magnetítica” VWB1-8 que apresenta concentrações 2x superiores em S sem um incremento correspondente em metais base, indicando que se trata de uma amostra particularmente rica em pirite, como de resto foi observado em petrografia e exame macroscópico. A projecção de Ba vs. SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura VII.3B) permite, como a

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

generalidade das representações gráficas apresentada: (i) isolar um agrupamento relativamente denso de análises pertencentes a litologias carbonatadas que apresentam concentrações muito reduzidas nas variáveis em questão; (ii) individualizar a análise referente a “Dolerito” que, como seria de esperar, apresenta concentrações elevadas em  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  e concentrações em Ba similares a litologias brechóides; (iii) colocar em evidência a co-variação positiva para as análises referentes a brechas e clastos inclusos nestas, documentando a incorporação de Ba nas micas tricotaédricas magnesianas dos cimentos de brecha; e (iv) delimitar um conjunto de três análises de “Brecha Magnetítica” (VEB2-6, VWB1-7, VWB1-13) com concentrações mais elevadas em Ba que traduzem a ocorrência deste elemento sobre a forma de barite, conforme verificado anteriormente.

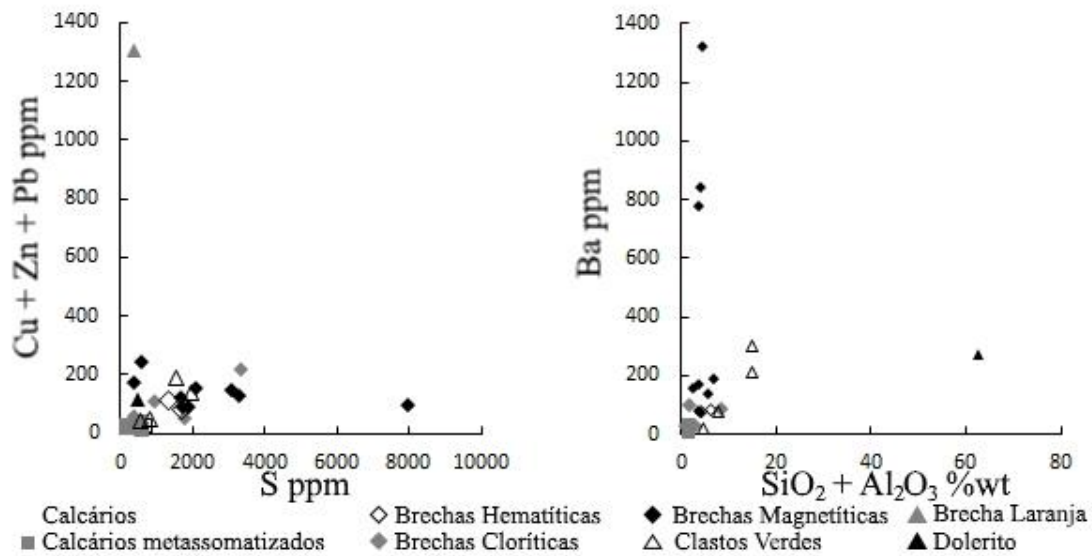


Figura VII.3 -A: Projecção de Cu + Zn + Pb vs S, demonstrando a incorporação destes metais em calcopirite ou pirite. -B: Projecção de Ba vs.  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  assinalando a incorporação de Ba em micas tricotaédricas magnesianas e em barite.

A normalização de dados de litogeoquímica permite reduzir os efeitos de medidas relativas e legitimar a comparação entre elementos. Geralmente envolve a divisão dos dados originais por elementos imóveis ou unidades geológicas de composição conhecida e tomada como referência.

O carácter imóvel remete para elementos que apresentam comportamentos geoquímicos tais que durante processos de alteração metassomática/hidrotermal estes são diluídos se houver ganhos de massa, ou concentrados se houver perda de massa (Maclean, 1990). Um método simples de testar a “imobilidade” de determinados elementos propõe a projecção destes num gráfico bivariado, sendo os elementos em causa tendencialmente imóveis se formarem uma recta que inclua a origem do referencial e correlação elevada (Maclean, 1990). Para a base de dados em causa verificou-se que, não obstante existirem contrastes litológicos profundos, o Al e Ti são, aparentemente imóveis (Figura VII.4), tendo em conta a definição anterior. No entanto, e como se verá adiante, tanto Al como Ti são elementos que caracterizam a alteração que origina o halo metassomático. De forma a obviar esta aparente contradição, utilizou-se o Sc como elemento imóvel dado que este tem comportamento geoquímico simpatético para com Al e Ti.

Os resultados das análises multi-elementares foram projectadas em diagramas do tipo “Spider”, normalizados ao Sc de forma a representar graficamente as mudanças químicas que caracterizam as litologias e processos metassomáticos e considerando a composição média da crosta superior, com o intuito de caracterizar as rochas estudadas num contexto abrangente.

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Mação Calcário Estremenho)**

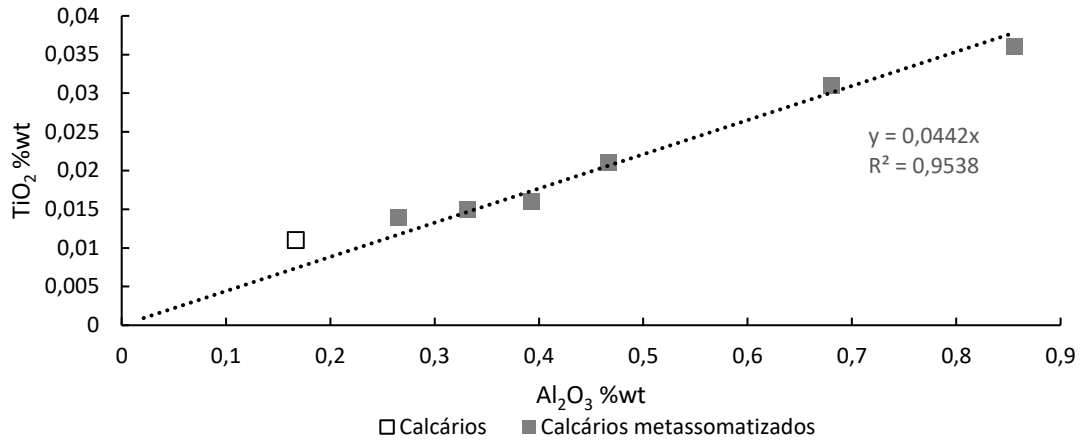


Figura VII.4: Projecção de  $TiO_2$  vs.  $Al_2O_3$ , exibindo uma recta com boa correlação e contendo a origem do referencial, indicando o comportamento imóvel dos elementos em causa (MacLean, 1990).

O padrão de variação multi-elementar normalizado com os valores de Sc (Figura VII.5) apresenta os valores medianos para calcários incólumes, calcários metassomatizados, brechas pertencentes a domínios mineralizados, “brecha laranja” e “dolerito”. Como ficou patente nas descrições petrográficas, as brechas presentes em domínios mineralizados apresentam diferenças a nível textural e mineralógico, mas do ponto de vista da assinatura geoquímica verificam-se apenas ligeiras variações de intensidade dos sinais, sendo estes idênticos, legitimando a apresentação conjunta dos dados referentes a estas litologias sobre a forma de mediana. De referir que só se encontram projectados elementos com mediana normalizada  $> 0$ . Os padrões multi-elementares normalizados documentam o avanço dos processos hidrotermais/metassomáticos sobre protólitos carbonatados, mas também a forte afinidade existente entre o dolerito e a brecha laranja, e o contraste existente entre os dois grupos. Relativamente às rochas com predomínio carbonatado salienta-se a sobreposição transversal dos sinais geoquímicos, variando somente a intensidade do sinal que tendencialmente se mostra mais pronunciado nas brechas.

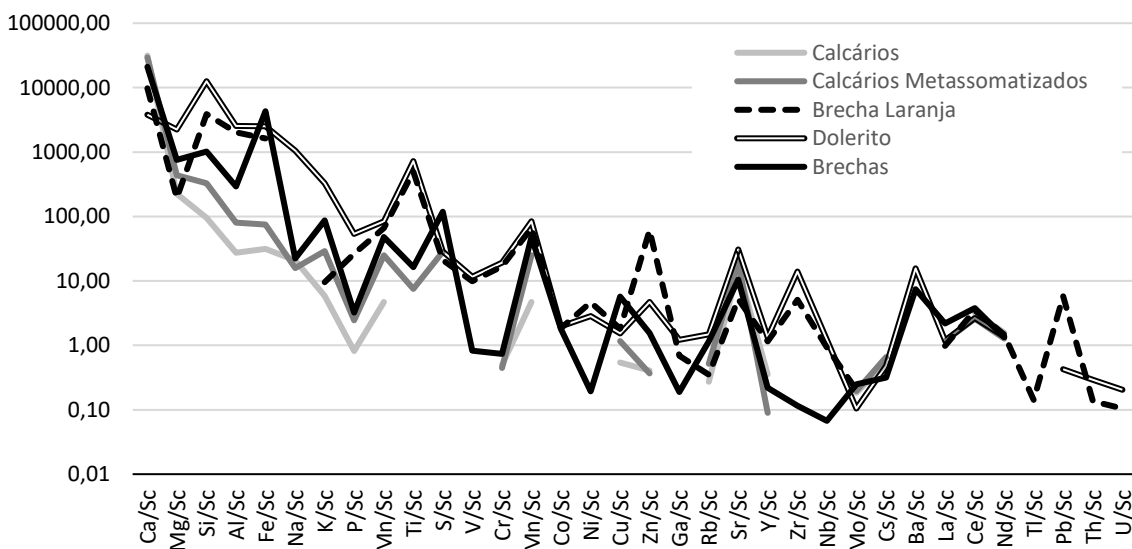


Figura VII.5: Diagrama do tipo “Spider” demonstrando as razões multi-elementares normalizadas com as concentrações de Sc. São visíveis as progressões metassomáticas de protólitos carbonatados até brechas de domínios mineralizados e os valores normalizados para a amostra de “Dolerito” e “Brecha Laranja”.

De forma geral, as reacções metassomáticas associam-se a ganhos em Mg, Fe, Si, Al, K, P, Mn, Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Nb, Mo, Ba, La, Ce e Nd e perdas em Ca, Br, Y e Cs. É de

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)

notar que alguns elementos apresentam evoluções erráticas: o Sr e Cs apresentam ligeiro enriquecimento quando se considera o processo metassomático que altera calcários para calcários metassomatizados, mas empobrecimento relativo em brechas mineralizadas. Característica semelhante exibe o Zn, com empobrecimento na etapa de alteração de calcários, mas um enriquecimento pronunciado no processo metassomático que origina brechas. Estes aspectos poderão estar relacionados com problemas de sub-amostragem das litologias carbonatadas. A “Brecha Laranja” e “Dolerito” exibem padrões multi-elementares marcadamente contrastantes, com várias características geoquímicas antitéticas às das brechas de domínios mineralizados e calcários, em particular, valores normalizados superiores em Si, Al, Na, K, P, V, Cr, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Ba, Tl, Pb, Th e U. Verifica-se ainda que, tendencialmente, a “Brecha Laranja” apresenta valores ligeiramente inferiores aos apresentados pelo “Dolerito”, enquanto o Ca é marcadamente superior, indicando novamente que tem um protólito silicatado e ígneo que é submetido a intensa carbonatização. Ni, Cu, Zn, Mo, Ce, Tl e Pb também se encontram enriquecidos na “Brecha Laranja” relativamente ao “dolerito”, inferindo-se que a incorporação destes elementos poderá ser correlativa da carbonatização.

O cálculo de balanços de massa constitui um mecanismo de avaliação da variação de massa associado a um processo de alteração. Este procedimento foi estabelecido por diversos autores (*e.g.*, MacLean, 1990) e tem como base a utilização das concentrações de elementos imóveis em rochas alteradas e nos seus protólitos de forma a quantificar a variação de massa imposta pelo processo de alteração hidrotermal/metassomático. De forma simples, a averiguação da variação de concentração de determinado elemento (j) de protólito para rocha alterada ( $\Delta_j$ ) é calculado tendo em conta a concentração elementar na rocha alterada ( $C_j$ ) multiplicada pelo fator de volume, obtido através da razão de concentração de um elemento imóvel no protólito sobre a concentração do mesmo na rocha alterada, e subtraindo a concentração do elemento j no protólito.

Aplicou-se este procedimento considerando as amostras VEL1-20 (calcários micríticos de base) e VEL1-22N (calcários micríticos de topo) como protólitos de calcários micríticos, e as amostras VWL2-12, VWB1-16CV, VEL1-21, VEL1-27 e VEL1-29 como respectivos produtos de alteração metassomática. De referir que a amostra VWB1-16CV difere consideravelmente das restantes por representar clastos de calcário metassomatizado inclusos em brecha magnetítica. Entre as amostras VEL1-19 e VEL1-25 estabeleceu-se o balanço de massa relativo às fácies carbonatadas granulares. Estes grupos foram formados na dependência de critérios estratigráficos e petrográficos, com os últimos a serem preponderantes, em particular a correlação textural entre protólito e rocha alterada. De notar que o leque de amostras considerado é manifestamente limitado, pelo que os resultados devem ser considerados indicativos e carecem de validação estatística.

Considerando a amostra VEL1-20 como protólito (Figura VII.6) verificam-se ganhos de massa médios para FeO (0,3g/100g), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,2g/100g), SiO<sub>2</sub> (0,4g/100g) e MgO (0,4g/100g). Geralmente estes ganhos são pouco expressivos – até 0,8g/100g, sendo notório que os ganhos de massa mais significativos estão relacionados com a amostra VWB1-16CV. O CaO apresenta tendências contrastantes: para as amostras VWL2-12, VEL1-21 e VEL1-29 exibe perdas significativas em CaO (> 2g/100g), enquanto para as amostras VEL1-27 e VWB1-16CV apresenta ganhos de massa de 2,75g/100g e 1,1g/100g respectivamente. Relativamente aos constituintes menores e traço verificam-se variações muito pouco expressivas, destacando-se adições médias de 0,1g/100g em K e 153g/10<sup>6</sup>g em Mn. Por fim, o conjunto Na, P, Ti, S, Sr



**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

apresenta ganhos de massa médios de algumas dezenas de g/10<sup>6</sup>g. As perdas de massa em elementos traço são muito pouco expressivas (médias < 5g/10<sup>6</sup>g em Cr, Ni, Y, Nd, Tl e U).

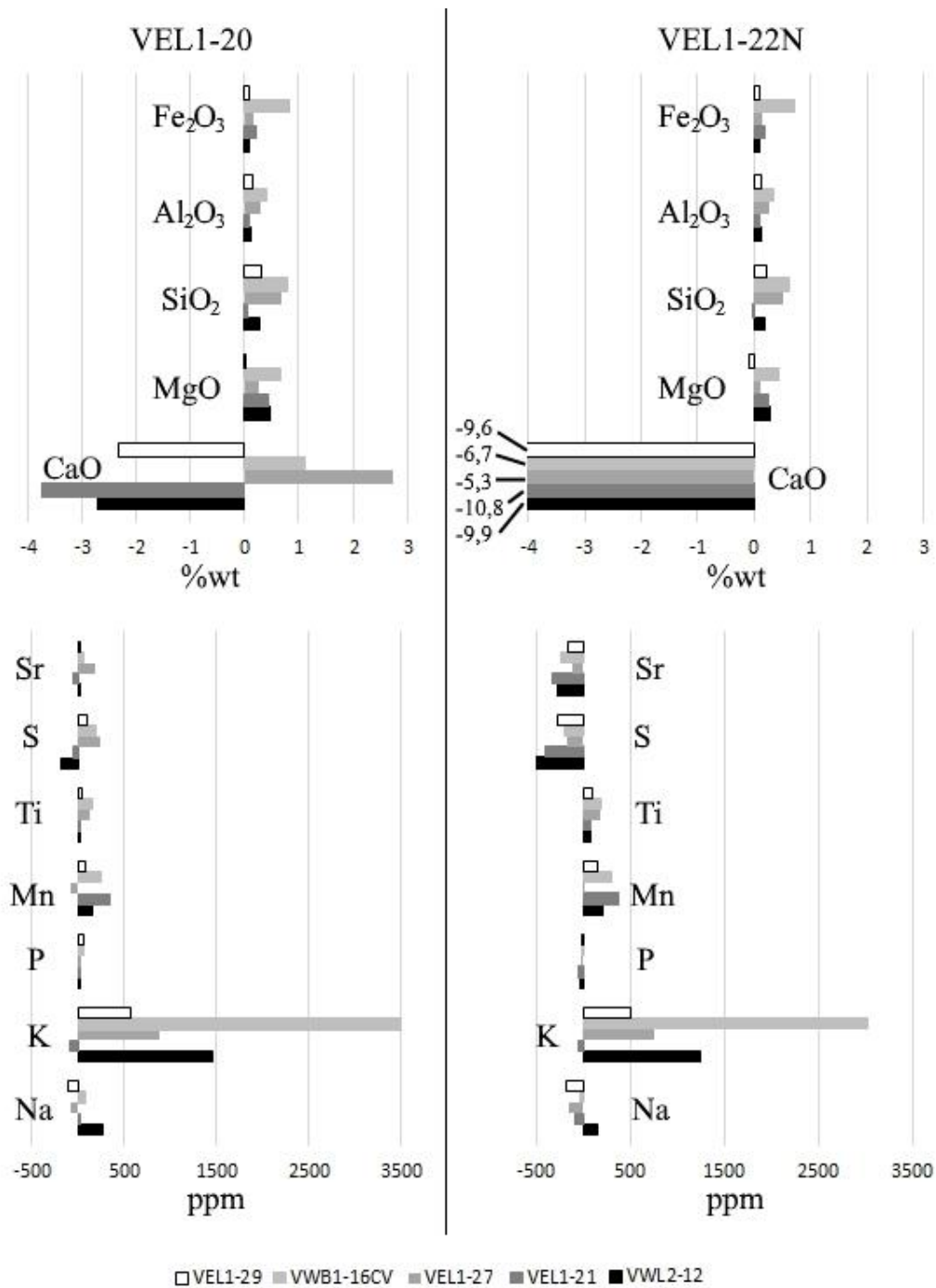


Figura VII.6: Balanças de massa entre calcários micríticos incólumes (VEL1-20 e VEL1-22N) e calcários metassomatizados (VEL1-29; VWB1-16CV; VEL1-27; VEL1-21; VWL2-12).

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)

Tomando a amostra VEL1-22N como protólito (Figura VII.6) observa-se maior coincidência entre os balanços de massa para cada amostra de calcário micrítico metassomatizado. São notórias as perdas em CaO (entre 5,3 e 10,8g/100g) e ganhos de massa modestos para os restantes elementos maiores: valores médios de 0,3g/100g para FeO, 0,2g/100g para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3 para SiO<sub>2</sub> e 0,2g/100g para MgO. De notar que a amostra VWB1-16CV exibe novamente os ganhos de massa mais expressivos para os elementos anteriormente mencionados. Por sua vez, nos elementos menores e traço, destacam-se uma vez mais ganhos em K (0,1g/100g) e Mn (211g/10<sup>6</sup>g) e ainda em Ti (123g/10<sup>6</sup>g). Para além destes apenas se observam ganhos de massa muito ligeiros (< 8 g/10<sup>6</sup>g) em Zn, Y, I, Cs, Ba e Pb. As perdas ocorrem sobretudo associadas a S (313g/10<sup>6</sup>g) e Sr (221g/10<sup>6</sup>g) com contributos menos significativos de Na (64g/10<sup>6</sup>g) e P (29g/10<sup>6</sup>g). Ainda se verificam perdas ligeiras (<10g/10<sup>6</sup>g) em Ce, Nd, Th e U.

O balanço de massa realizado entre as amostras VEL1-19 e VEL1-25 (Figura VII.7) exibe tendência geralmente coincidente com os balanços de massa de calcários de granularidade fina. Ao nível de elementos maiores o CaO volta a destacar-se por apresentar perdas (3,3g/100g), enquanto FeO tem ganhos de 0,2g/100g e SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO exibem perdas muito ligeiras (<0,1g/100g), aspecto que contrasta com o que se verificou nas fácies micríticas. Os elementos menores e traço exibem novamente algumas diferenças notórias como a perda de K (10g/10<sup>6</sup>g). Para além deste, as perdas estão concentradas entre Na (71g/10<sup>6</sup>g), P (10g/10<sup>6</sup>g), S (147g/10<sup>6</sup>g), Sr (70g/10<sup>6</sup>g) e contribuições abaixo de 6g/10<sup>6</sup>g em Ce, Rb, Zn e Cr. Os ganhos de massa ocorrem em Mn (305g/10<sup>6</sup>g), Cu (11g/10<sup>6</sup>g) e As (6g/10<sup>6</sup>g).

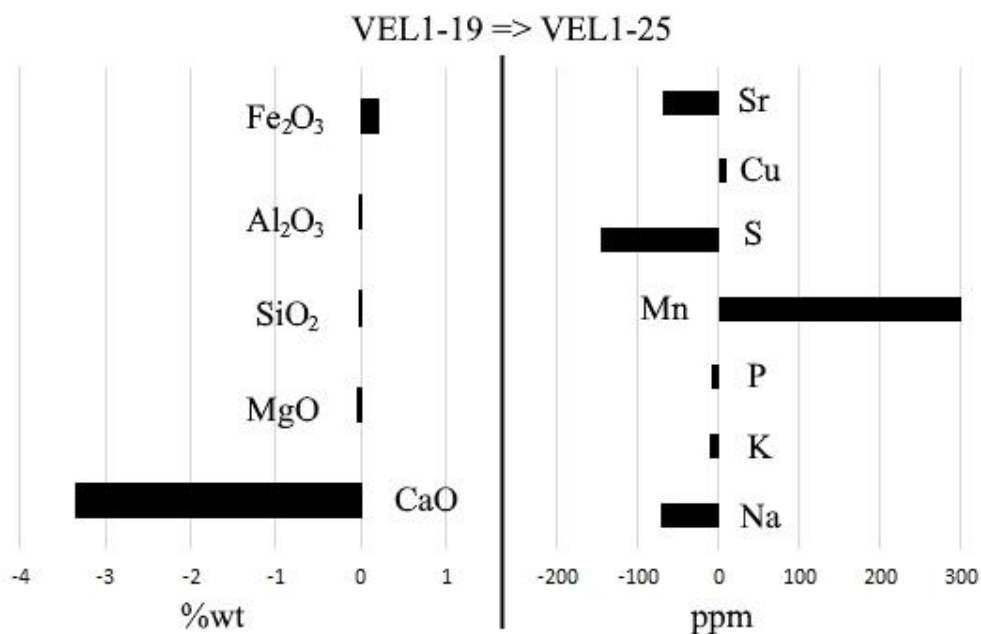


Figura VII.7: Balanços de massa entre calcário granular incólume e metassomatizado.

Em suma, os balanços de massa revelam que o processo de alteração que origina os calcários metassomatizados é caracterizado por: (i) perdas de massa de até aproximadamente 20% provocadas essencialmente por dissolução e remoção de calcite, justificando as perdas em CaO, Na, Sr e S ; e (ii) ganhos de massa em SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, FeO, K, Ti e, em menor grau, em P, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb e Pb que podem ser explicados pela neoformação de quantidades diminutas de micas, clorite, apatite (não foi identificada em calcários metassomatizados), óxidos de ferro e pirrite nas matrizes carbonatadas.

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcáριο Estremenho)**

O exame detalhado dos dados de litogeoquímica multi-elementar explorados neste capítulo levaram à elaboração de dois índices discriminativos: (i) o índice de mineralização (IM), baseado essencialmente nos resultados obtidos através dos balanços de massa, expõe a magnitude relativa de alteração e/ou mineralização das amostras através do somatório de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO e K<sub>2</sub>O, balançados pelos conteúdos em CaO, principal diluente e indicador da composição do protólito. [Não se consideram os conteúdos em SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO porque estes elementos apesar de estarem associados à alteração metassomática e figurarem na composição da magnetite, óxido dominante, também têm afinidade ígnea]; e (ii) o índice de discriminação de protólitos (IP), suportado pelo padrão de variação multi-elementar normalizado com Sc, que mede os contributos silicatados, através dos conteúdos em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, elementos maiores que caracterizam o protólito dolerítico, e/ou carbonatados (CaO) presentes nas amostras.

$$(IM) = \frac{Fe_2O_3 + MnO + K_2O}{Fe_2O_3 + MnO + K_2O + CaO}, \quad (IP) = \frac{Al_2O_3 + TiO_2}{Al_2O_3 + TiO_2 + CaO}$$

A projecção binária de ambos índices (Figura VII.8) coloca em evidência duas tendências: (i) a evolução de protólitos calcários para calcários metassomatizados e brechas mineralizadas, tendência caracterizada por variações expressivas no índice IM (0 a 0,90) e variações reduzidas no índice IP (0 a 0,16); e (ii) alinhamento de calcários, clastos verdes, “Brecha Laranja” e dolerito que traduz uma linha de mistura entre calcários e dolerito. Clastos verdes estão consideravelmente mais próximos dos calcários do que do dolerito mas não acompanham o percurso metassomático dos calcários metassomatizados.

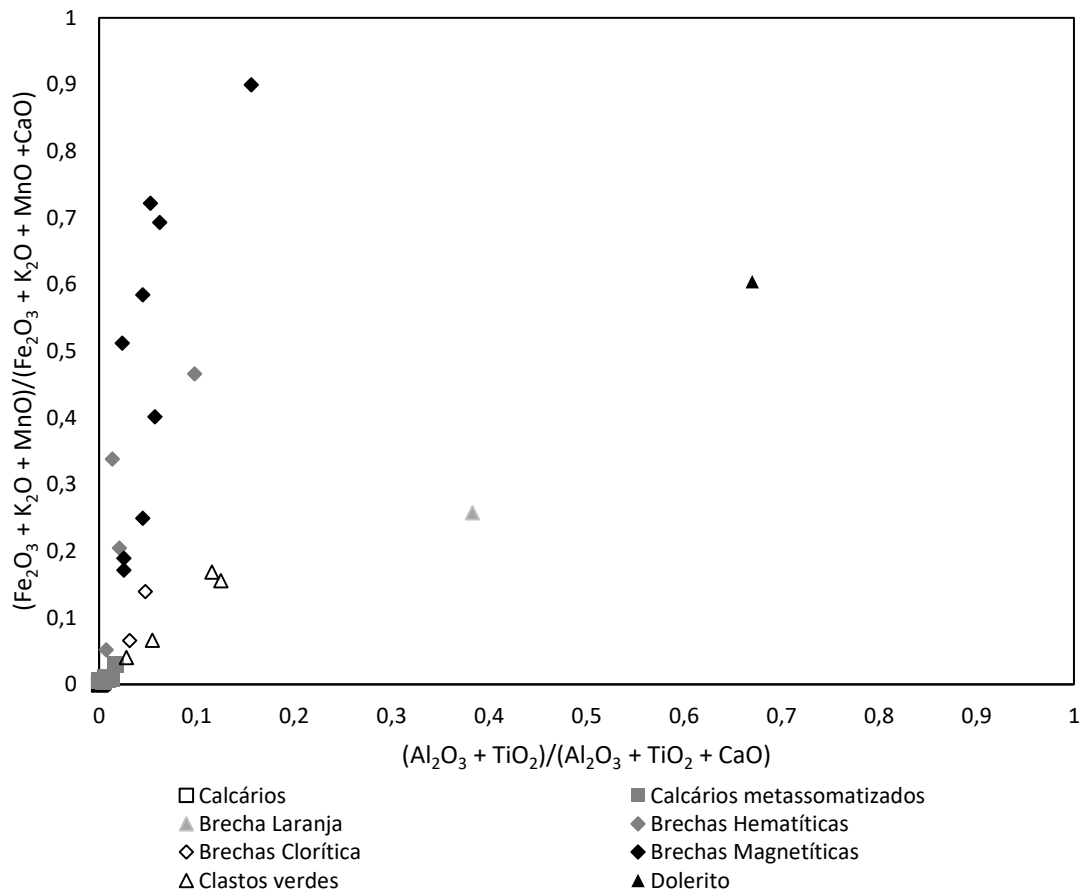


Figura VII.8: Projecção conjunta do Índice de Mineralização e Índice de Protólito demonstrando linhas de mistura de protólitos e alinhamentos de rochas mineralizadas.

## VIII. Discussão

O presente capítulo abordará a informação apresentada nos capítulos anteriores de forma integrada com o intuito de estabelecer um modelo metalogenético para as brechas magnetíticas, tecendo considerações sobre a origem do fluido hidrotermal mineralizante, origem dos metais concentrados, enquadrando as ocorrências no contexto do desenvolvimento da Bacia Lusitânica.

As características texturais particulares da amostra VEL1-22N, *i.e.* em que os elementos figurados são carapaças de ostracodos, fragmentos destas e oogónios de carófitas, permitem atribuir os calcários micríticos de topo à *Fm.* de Cabaços (Jurássico Superior), enquadrando conseqüentemente toda a área de estudo, tendo em conta as características litoestratigráficas e geomorfológicas apresentadas em Azerêdo (2007). Ou seja, os calcários micríticos de topo marcam o muro do Jurássico Superior; a transição entre calcários micríticos de topo e calcários micríticos de base ou calcários calciclásticos é marcada por uma descontinuidade que ocorre na dependência de um evento tectónico maior (*e.g.* Kullberg *et al.*, 2013); os calcários micríticos de base apresentam características texturais correlacionáveis com a segunda sucessão da *Fm.* de Serra de Aire (ver capítulo II - Enquadramento); e, por fim, os calcários calciclásticos pertencem necessariamente a uma interdigitação da *Fm.* de Santo António – Candeeiros, apresentando litofácies atribuíveis ao Membro de Pé da Pedreira.

A zona de falha que enquadra os domínios mineralizados é constituída por quatro segmentos de falha com orientações tendencialmente latitudinais (WNW-ESE a NW-SE), com escalonamento irregular que permite a formação de dispositivos estruturais compressivos (*restraining bends*) e distensivos (*releasing bend*) e confere uma geometria arqueada à zona de falha. Tomada como um todo exibe uma atitude próxima de WNW-ESE com pendur elevado (> 65°) para S, tem escassos afloramentos e a cinemática em desligamento esquerdo é inferida a partir da prevalência de fendas de tracção com direcção próxima de N50°E. A génese e desenvolvimento desta zona de falha é de interpretação complexa. A geometria arqueada é um indicador de um desenvolvimento prolongado, decorrente de sucessivos episódios sísmicos que conduzem ao coalescimento de descontinuidades diversas, formando os vários segmentos de falha. A contextualização geométrica desta estrutura na evolução da BL é compaginável com as restantes estruturas frágeis com orientação NW-SE a WNW-ESE frequentes em toda a bacia, tendo expressão maior no sistema de falhas escalonadas de Alvados – Minde, condicionando ainda frequentemente a instalação de filões máficos, como é o caso do filão dolerítico (amostra VED2-18) amostrado e estudado nos capítulos anteriores. Tal como as restantes direcções estruturais dominantes da BL (NNE-SSW e NE-SW), resultam da estruturação do soco Varisco que se propaga para a sequência sedimentar mesozóica. A zona de falha estudada exibe semelhanças notórias com o sistema de falhas escalonadas de Alvados – Minde: (i) direcção geral entre NW-SE e WNW-ESE; (ii) escalonamento irregular; (iii) segmentos de falha com direcções variáveis. Do ponto de vista cinemático verifica-se maior complexidade: como mencionado anteriormente, as fendas de tracção indicam uma cinemática em desligamento esquerdo, implicando a actuação de um campo de tensões com a direcção de compressão principal aproximadamente NE-SW. Campos de tensão com estas características apenas se verificam durante a transição Jurássico Médio – Jurássico Superior por intermédio da inversão transiente da BL, e Eocénico - Oligocénico por intermédio da interferência entre o *ridge-push* do Atlântico (E-W a WNW-ESE) e a colisão N-S entre a placa Euroasiática e Núbia. Esta interpretação é corroborada em Carvalho (2011), o autor reporta a prevalência de

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

diaclasses NE-SW e planos estilolíticos NW-SE no setor da Depressão da Mendiga, ambos indicando a existência de compressão segundo NE-SW.

As mineralizações são precedidas e, pelo menos em parte, correlativas do desenvolvimento do halo de alteração metassomática paralelo à zona de falha que hospeda/controla as mineralizações. No campo este é discernível essencialmente por provocar um escurecimento e endurecimento dos calcários que afecta, e também pela disseminação de pirite e, em menor quantidade hematite. O trabalho de petrografia permitiu ainda verificar que o halo metassomático está associado a uma recristalização leve de todas as fácies calcárias que afecta e observar, para além das já mencionadas pirite e hematite, quantidades reduzidas de magnetite sob a forma de micro-glóbulos, pirrotite e calcopirite. Carvalho (2011) descreve de forma sucinta o mesmo tipo de alteração metassomática nos calcários calciclásticos do núcleo de Cabeça Veada que se encontra a N das mineralizações, referindo a ocorrência de “...*escurecimento e vitrificação*...” em torno de diáclases ENE-WSW. Infere-se que o halo metassomático se desenvolve por interacção entre um fluido hidrotermal de baixa temperatura que afecta pervasivamente as formações carbonatadas, não obstante a sua circulação estar condicionada pela permeabilidade criada ao longo de eventos sísmicos relacionados com o desenvolvimento polifásico da zona de falha. Para além das fases minerais que se encontram disseminadas, os balanços de massa indicam que o processo metassomático ocorre essencialmente na dependência de dissolução de calcite, com posterior redeposição desta nos domínios mineralizados, e enriquecimentos em Fe, Mg, Si, Al, K e Mn.

As brechas mineralizadas são dominadas pelo par magnetite e calcite, com conteúdos variáveis de hematite, pirite, calcopirite, clorite e flogopite, apresentando texturas tipicamente hidrotermais (*i.e.* dissolução/re-precipitação, substituição/pseudomorfose, zonamentos rítmicos e crescimento em espaço aberto. Estas rochas de falha revelam anomalias geoquímicas significativas nos elementos que também tipificam os enriquecimentos observados no halo metassomático (Fe, Mg, Si, Al, K e Mn) com a notória diferença de estas se encontrarem sobre a forma de fases minerais próprias, em particular flogopite e clorite. Verificam-se ainda anomalias em metais de transição (Mn, Ti, Cr, Co, Ni, Zn) que ocorrem em concentrações traço na estrutura da calcite (Mn), magnetite (Ti, Cr, Co, Ni, Zn) e pirite (Co, Ni). Relativamente ao protólito calcário denotam-se ainda anomalias menos expressivas em Na e P. A sequência de deposição e as assinaturas geoquímicas são relativamente monótonas e recorrentes, indicando que o polifasismo do sistema depende essencialmente da criação de permeabilidade no decorrer de episódios sísmicos. A presença simultânea de óxidos e sulfuretos de ferro é indicadora de mudanças significativas no quimismo do fluido mineralizante. Os sulfuretos são fases acessórias dos cimentos e ocorrem posteriormente aos principais episódios de precipitação de óxidos, indicando que a sua precipitação é controlada pela modificação do fluido hidrotermal por interacção com a rocha calcária encaixante, altamente reactiva e/ou pela precipitação volumetricamente significativa de óxidos e carbonatos, diminuindo a fugacidade de oxigénio ou por reacção com um fluido meteórico-derivado relativamente enriquecido em S que conduz à sua precipitação. Os dados de geotermometria levados a cabo em clorite II e III indicam temperaturas de formação relativamente baixas para ambas, centrando-se em torno 200°C com uma possível descida de temperatura na clorite III. Os dados empíricos apresentados em Nadoll *et al.*, (2010) para temperatura de formação de magnetite colocam as magnetites presentes nos cimentos de brecha das ocorrências de Valverde entre os 200 e 300°C, corroborando os dados relativos à temperatura de formação da clorite, conferindo também robustez à inferência de que o sistema hidrotermal em causa é de baixa temperatura, considerando a recristalização leve que os calcários metassomatizados desenvolvem. A

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

magnetite é a fase metálica preponderante nos cimentos de brecha e a sua composição é extremamente sensível à composição do fluido a partir do qual precipita (Nadoll *et al.*, 2014). Conteúdos em Na, Ca, Mg e Mn nas magnetites derivam muito provavelmente da tamponização exercida pelos carbonatos abundantes na sequência sedimentar da BL e mesmo pela matriz carbonatada que a magnetite substitui nos cimentos de brecha, podendo incorporar nano-inclusões de calcite. Os restantes elementos em causa (Co, Zn, Pb, Al e Si) refletem a composição de uma fonte siliciosa, podendo invocar-se como fonte as rochas da *Fm.* de Dagorda ou os termos mais margosos e argilosos das sequências carbonatadas basais da BL. O Zn apenas é incorporado nas magnetites I e III, indicando um possível período de quiescência do fluido por selagem da permeabilidade sísmicamente induzida aquando da precipitação da magnetite II, justificando o seu modo de ocorrência e avanço de martitização por interacção com um fluido hidrotermal ácido a baixa temperatura (Otake *et al.*, 2010).

A concepção de um sistema hidrotermal que origina mineralizações com as características referidas está dependente de uma fonte *a priori* enriquecida em Fe. No contexto da sequência sedimentar da BL apenas as formações constituintes do Grupo de Silves contêm quantidades significativas de Fe, sobre a forma de ferro férrico disseminada no cimento diagenético destas. Não obstante não existirem na literatura dados de geoquímica de rocha total para as rochas do Grupo de Silves, a características cor vermelha destas e volumetria considerável reconhecida é compatível com a hipótese apresentada. Zaghoul *et al.*, (2010), Perri *et al.*, (2013) apresentam dados de geoquímica de rocha total de formações muito semelhantes – sedimentos terrígenos oxidados na base de uma sucessão mesozóica de *rifting* sobre soco Varisco – onde transparecem conteúdos significativos em SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, Rb e Ba correlacionáveis com a composição genérica das brechas mineralizadas estudadas. Estes elementos encontram-se predominantemente sobre a forma de argilas (ilite), quartzo e hematite. A presença de quantidades traço de Zn em magnetite I e II poderá também evidenciar contributos de unidades com componente argilosa significativa (calcários margosos frequentes nas formações carbonatadas mais próximas da base da sequência sedimentar da BL e *Fm.* de Dagorda) O último componente deste sistema hidrotermal é o fluido envolvido na lixiviação, transporte e deposição dos elementos que caracterizam as brechas mineralizadas. As brechas mineralizadas apresentam várias características que permitem retirar algumas ilações sobre as características deste fluido mineralizante. Como foi mencionado, nas formações de Grupo de Silves o Fe encontra-se sobre a forma de hematite disseminada no cimento (Zaghoul *et al.*, 2010; Perri *et al.*, 2013), pelo que a solubilização e transporte do ferro obriga a que o fluido mineralizante tenha carácter tendencialmente ácido e redutor, o que pode ser uma característica geral do fluido ou um atributo adquirido localmente. Nas condições redox adequadas à solubilização/transporte do ferro a generalidade dos metais de transição presentes nas brechas mineralizadas também são solúveis. A relativa acidez do fluido é corroborada pelo metassomatismo dos calcários encaixantes que progride essencialmente pela dissolução de calcite. Em contexto hidrotermal o Cl tende a ser o ligando mais abundante e importante no transporte de metais solubilizados e no caso em questão este parece um cenário provável, sendo concebível a libertação de um fluido relativamente ácido e enriquecido em Cl a partir das unidades argilo-evaporíticas da *Fm.* de Dagorda. As unidades carbonatadas e as formações detríticas do Grupo de Silves contribuem também com fluidos intersticiais. De referir que a ausência de siderite exclui a possibilidade de o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> representarem ligandos significativos no transporte de Fe e outros metais, não obstante serem aniões potencialmente abundantes no fluido devido à dissolução parcial dos calcários envolventes à mineralização. O

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Máçio Calcário Estremenho)

calor necessário para induzir a circulação deste fluido que atinge temperaturas de 300°C decorre do grau geotérmico relativamente elevado a que a BL está sujeita devido ao estiramento crustal.

A intervenção de um fluido relativamente ácido conforme referido no parágrafo anterior é, no entanto, discutível atendendo à predominância de rochas calcárias na sequência sedimentar. De facto, estas rochas tendem a tamponizar rapidamente o pH do fluido, tornando-o alcalino, o que pode ser em boa parte contrariado se os processos redox envolverem também mecanismos biogénicos. Assim, a redução do Fe (e outros metais) bem como do S poderá ser também atribuída a reacções que poderão ter ocorrido predominantemente nas interfaces entre os calcários e os níveis de argilitos negros que são comuns na sequência do Jurássico Inferior.

De forma sucinta, as brechas mineralizadas são formadas por um sistema hidrotermal despoletado pelo gradiente geotérmico elevado a que a BL está sujeita, induzindo a libertação e circulação de fluidos bacinais a partir de toda a sequência sedimentar da BL, com particular ênfase nos constituintes da *Fm.* de Dagorda que contribuem com o essencial do Cl. Este fluido dissolve parte dos constituintes sedimentares das unidades do Grupo de Silves e calcários encaixantes, enriquecendo o fluido em metais (sobretudo Fe) SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os eventos mineralizantes estão relacionados com eventos sísmicos que levam à circulação sobre pressão do fluido hidrotermal e brechificação do encaixante, com a deposição dos cimentos mineralizados aquando da depressurização do fluido. A circulação dos fluidos produz ainda o halo metassomático envolvente às brechas mineralizadas.

O modelo metalogenético proposto e as características estruturais, morfológicas, mineralógicas e geoquímicas das brechas mineralizadas de Valverde permitem atribuir estas ocorrências à tipologia de depósitos IOCG. A abundante literatura científica abordando os modelos metalogenéticos desta tipologia de depósitos minerais não é consensual sendo a origem do fluido mineralizante o principal ponto de discórdia. Não obstante esta controvérsia, muitos autores (*e.g.* Hitzman *et al.*, 1992; Barton & Johnson, 1996; Barton & Johnson, 2000; Haynes 2000; Hitzman 2000; Barton & Johnson 2004; Williams *et al.*, 2005; Groves *et al.*, 2010; Barton, 2014) referem um conjunto de características que são transversais à generalidade dos depósitos IOCG no sentido mais estrito e que também se verificam nas brechas de Valverde, em particular: (i) a mineralogia dominada por óxidos de ferro com razão Fe/Ti superior ao que se verifica para rochas ígneas e crosta, com quantidades acessórias de sulfuretos, principalmente pirite e calcopirite; (ii) forte controlo estrutural, ocorrendo geralmente em dispositivos estruturais de geometria complexa associada a falhas com enraizamento profundo; (iii) génese em contextos tectónicos distensivos; (iv) assinatura geoquímica diversa, no caso com anomalias em Fe, Cu, Ba, Co e REE; (v) génese hidrotermal, ocorrendo sobre a forma de brechas e substituições da rocha encaixante; (vi) associação espacial e temporal com eventos magmáticos significativos, no caso, o magmatismo da transição Jurássico Médio – Jurássico Superior da BL; (vii) desenvolvimento de halo metassomáticos expressivos caracterizados pela disseminação de óxidos e sulfuretos de Fe. Não obstante se verificarem estas semelhanças, depósitos do tipo IOCG estão normalmente associados a terrenos dominados por rochas ígneas silicatadas, resultando em notórias diferenças na mineralogia acessória existente nos domínios mineralizados e no halo metassomático. Os IOCG tendem a exibir halos metassomáticos distais e/ou profundos caracterizados por enriquecimentos em Na(±Ca), gerando albita neoformada, e halos proximais com enriquecimentos proximais em K gerando feldspato potássico, sendo que localmente apenas se observa uma disseminação de óxidos e sulfuretos de Fe quando se desenvolvem em unidades carbonatadas. Nas ocorrências de Valverde observa-se a disseminação de óxidos e sulfuretos de Fe e enriquecimentos em K e Na, tendo o último,

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Mação Calcário Estremenho)

expressão essencialmente no sinal geoquímico dos calcários metassomatizados. Este aspecto é da maior importância para a prospecção e pesquisa, considerando a extensão lateral considerável do halo metassomático das ocorrências de Valverde. Haynes (2000) propõe a utilização das razões Na/K e Cl/Br como vectores de aproximação a depósitos IOCG, apoiando-se na premissa indicada em Barton & Johnson (1996) quanto ao modelo de formação de depósitos de óxidos de Fe-(REE-Cu-Au-U) envolvendo evaporitos como fonte de Cl para transporte de metais, intrusões magmáticas coevas ou posteriores aos evaporitos como fonte de calor para induzir a circulação dos fluidos e um forte controlo da litologia hospedeira sobre a mineralogia neoformada, paralelizável com o modelo de formação das brechas mineralizadas de Valverde.

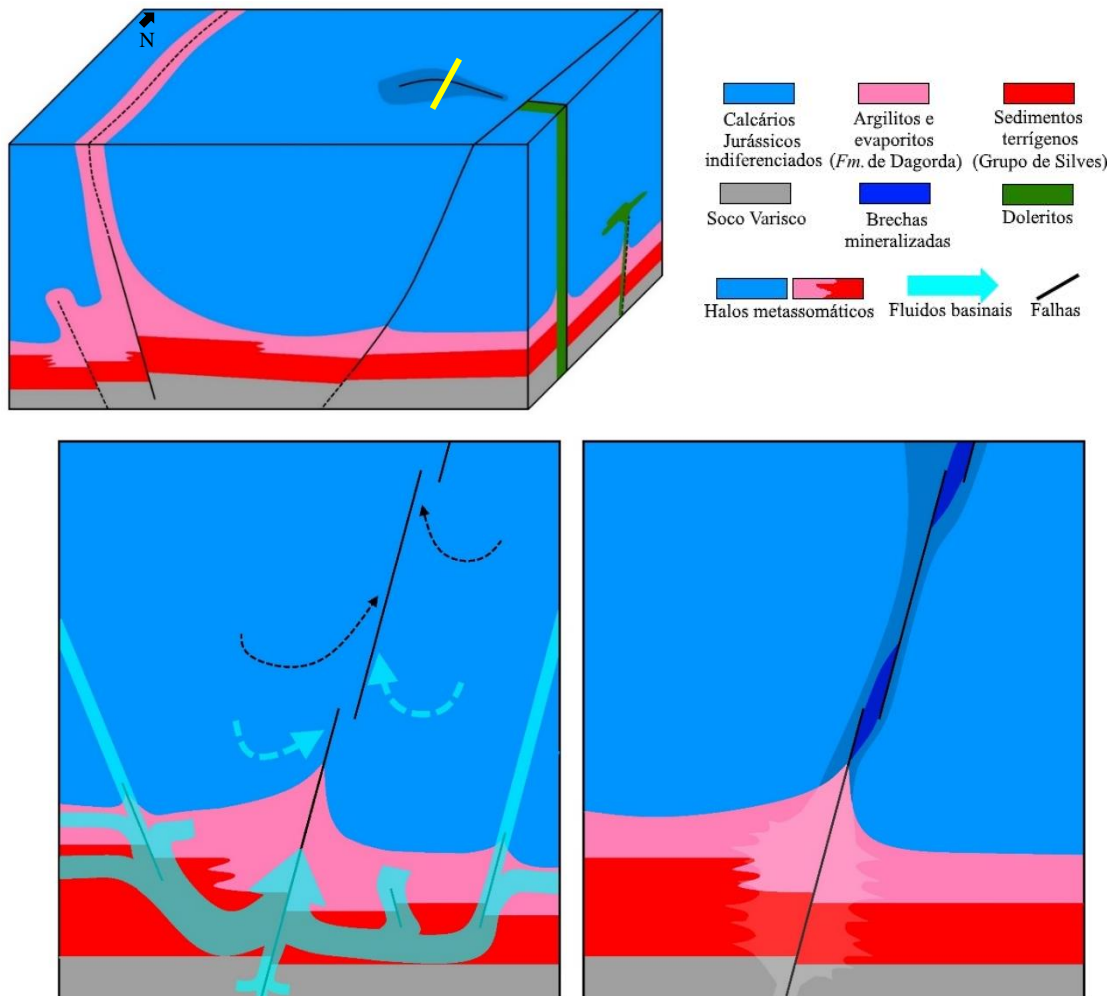


Figura VIII.1: Bloco diagrama esquemático da Depressão da Mendiga. O corte frontal está baseado na interpretação da linha sísmica 81-3 apresentada em Carvalho (2013). O corte lateral inclui o filão dolerítico amostrado (VED2-18) e o mapa de superfície inclui as falhas de Rio Maior – Porto de Mós com extrusão de evaporitos da Fm. de Dagorda, e da Mendiga. De notar que as falhas de Rio Maior – Porto de Mós e Mendiga distam cerca de 3 km e a espessura sedimentar não ultrapassa 2 km. Os cortes esquemáticos (b), assinalado no bloco diagrama pela linha amarela, traduzem dois episódios distintos na evolução dos domínios mineralizados. No primeiro apresenta-se uma zona de falha escalonada em profundidade, enraizada no soco Varisco que promove a circulação focalizada de fluidos intrabacinais provenientes da sequência carbonatada, dos argilitos e evaporitos da Fm. de Dagorda e das unidades do Grupo de Silves, com possíveis contribuições ou episódios de circulação destes fluidos no soco Varisco. No segundo esquema destaca-se a formação de brechas tectónicas mineralizadas nos dispositivos estruturais entre segmentos de falha, promovendo o coalescimento destes. Paralelamente à zona de falha desenvolve-se o halo metassomático aflorante e em profundidade um halo metassomático que traduz a lixiviação dos vários componentes focalizados para os domínios de brecha.



## **IX. Conclusão**

As brechas mineralizadas de Valverde encontram-se no limite meridional da Depressão da Mendiga, enquadrada pelas falhas da Mendiga e Rio Maior – Porto de Mós, ambas estruturas herdadas do soco Varisco com direcção NNE-SSW. A área de estudo engloba três unidades sedimentares distintas, da base para o topo: calcários oncomicrite *mudstone/wackestone*, calcários intrabio-oosparite *grainstone* e calcários biomicrite *mudstone/wackestone*. Estas unidades têm direcção semelhantes ao alinhamento geral da Depressão da Mendiga, variando entre N3°W e N80°E, inclinando até 67°, geralmente para E ou S. A estruturação sedimentar interna da unidade de calcários intrabiooosparite *grainstone* é distinta, apresentando pseudo-estratificações com atitude N50°E, 34°SE. Os domínios mineralizados encontram-se associados a dispositivos estruturais compressivos e distensivos de uma zona de falha escalonada e de arquitectura complexa, desenvolvida por coalescimento de fracturas/falhas ao longo de episódios sísmicos recorrentes. Para além desta zona de falha de grande envergadura ocorrem duas famílias de falhas com direcções ENE-WSW e NNW-SSE com cinemática esquerda e direita, respectivamente.

Os domínios mineralizados são dominados por brechas tectónicas de origem hidrotermal com clastos carbonatados, fortemente metassomatizados e uma fracção volumetricamente diminuta de clastos de protólitos silicatados, fortemente carbonatizados. Os cimentos de brechas são dominados pelo par calcite e magnetite, distinguindo-se três subtipos de brecha: (i) “Brechas Cloríticas” com cimentos de calcite, interestratificados de clorite-mica-esmectite e magnetite, com flogopite, pirite e calcopirite acessórios; (ii) “Brechas Hematíticas” com cimentos essencialmente constituídos por calcite com hematite finamente disseminada e conteúdos variáveis de magnetite e sulfuretos tardios; e (iii) “Brechas Magnetíticas” com cimentos predominantemente constituídos por magnetite, calcite e flogopite. Os três subtipos de brecha são produto do mesmo processo e dos mesmos eventos mineralizantes, apresentando as mesmas texturas e mineralogia relativamente monótona, sendo a distinção feita na dependência das proporções entre magnetite, hematite e interestratificados de filossilicatos. Não obstante se verificar uma mineralogia pouco diversa, o sinal geoquímico das brechas é variável, incluindo anomalias em Fe, Mg, Si, Al, K, Mn, Ti, Co, Cu, Zn, Ba, Rb e REE e inclui texturas tipicamente hidrotermais – crescimentos rítmicos entre magnetite, clorite, flogopite e calcite, dissolução e reprecipitação de calcite, pirite e magnetite. Paralelamente à zona de falha que inclui os domínios mineralizados e na dependência do mesmo processo hidrotermal desenvolve-se um halo metassomático que provoca a recristalização pouco acentuada dos calcários e uma disseminação fina de magnetite, hematite e pirite. O sinal geoquímico deste halo é correlacionável com o das brechas mineralizadas, apresentando enriquecimentos em Fe, Mg, Si, Al, K e Mn. As características das ocorrências mineralizadas de Valverde e o modelo metalogenético proposto para as explicar manifestam semelhanças notórias com sistemas do tipo IOCG.

Os resultados e interpretações expostas ao longo deste trabalho levaram à compilação de recomendações para trabalhos futuros. Numa perspectiva local, as ocorrências de Valverde requerem estudos de geofísica e sondagens no sentido de avaliar a extensão das mineralizações e a sua possível continuidade em profundidade. Uma amostragem extensa e representativa permitiria caracterizar detalhadamente as litologias neste trabalho diferenciadas, ponto particularmente crítico relativamente ao halo de alteração que, em regra, para IOCG é da maior importância na criação de vectores de aproximação ao minério. Num contexto regional recomenda-se a reapreciação dos lineamentos WNW-ESE associados a diques ígneos.

## **X. Bibliografia**

- Alves, C., 2010. *Estudo Petrológico e Geoquímico do Magmatismo Transicional da Bacia Lusitânica*. Dissertação de Mestrado. Universidade de Lisboa. 127 pp.
- Alves, T.M., Gawthorpe, R.L., Hunt, D.W., Monteiro, J.H., 2002. Jurassic tectono-sedimentary evolution of the Northern Lusitanian Basin (offshore Portugal). *Marine and Petroleum Geology*, 19(6), pp.727–754.
- Azerêdo, A.C., 1998. Geometry and facies dynamics of Middle Jurassic carbonate ramp sandbodies, West-Central Portugal. *Geological Society*, 149, pp.281–314.
- Azerêdo, A.C., 2007. Formalização da litostratigrafia do Jurássico Inferior e Médio do Maciço Calcário Estremenho (Bacia Lusitânica). *Comunicações Geológicas*, pp.29–51.
- Azerêdo, A.C., Wright, V.P. & Ramalho, M.M., 2002. The Middle – Late Jurassic forced regression and disconformity in central Portugal : eustatic , tectonic and climatic effects on a carbonate ramp system. *Sedimentology*, pp.1339–1370.
- Azerêdo, A. C., Duarte, L. V., Henriques, M. H., Manuppella, G., 2003. Da dinâmica continental no Triásico aos Mares do Jurássico Inferior e Médio. *Cadernos de Geologia de Portugal*, Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, 43 pp., 7 ests.
- Barton, M. & Johnson, D., 2004. Footprints of Fe-oxide (-Cu-Au) systems. *Predictive Mineral Discovery Under Cover*, (Spec. Pub. 33), pp.112–116. Disponível em: [http://www.geo.arizona.edu/geo6xx/geo646a/646A\\_PW/Papers/Terrestrial\\_Hydrothermal\\_Papers/Barton\[04\\_IOCGfootprints\\_SEG\].pdf](http://www.geo.arizona.edu/geo6xx/geo646a/646A_PW/Papers/Terrestrial_Hydrothermal_Papers/Barton[04_IOCGfootprints_SEG].pdf).
- Barton, M.D., 2014. *Iron Oxide(-Cu-Au-REE-P-Ag-U-Co) Systems* 2nd ed., Elsevier Ltd. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080959757011232>.
- Barton, M.D. & Johnson, D.A., 1996. Evaporitic-source model for igneous-related Fe oxide-(REE-Cu-Au-U) mineralization. *Geology*, 24(3), pp.259–262.
- Barton, M.D. & Johnson, D.A., 2000. Alternative brine sources for Fe-oxide (Cu-Au) systems: Implications for hydrothermal alteration and metals. *Australian Mineral Foundation*, pp.43–46. Disponível em: [http://www.geo.arizona.edu/~mdbarton/MDB\\_papers\\_pdf/Barton00\\_BrineSourcesIOCGd\\_eps\\_AMF.pdf](http://www.geo.arizona.edu/~mdbarton/MDB_papers_pdf/Barton00_BrineSourcesIOCGd_eps_AMF.pdf).
- Boillot, G. & Froitzheim, N., 2001. Non-volcanic rifted margins, continental break-up and the onset of sea-floor spreading: some outstanding questions. *Geological Society, London, Special Publications*, 187(1), pp.9–30.
- Bourdelle, F., Parra, T., Chopin, C., Beyssac, O., 2013. A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, pp.723–735.
- Carvalho, J.M.F., 2013. *Tectónica e caracterização da fraturação do Maciço Calcário Estremenho, Bacia Lusitânica. Contributo para a prospeção de rochas ornamentais e ordenamento da atividade extrativa*. Dissertação de doutoramento, Universidade de Lisboa, 442 pp.
- Carvalho, J.M.F., Sampaio, J., Machado, S., Midões, C., Prazeres, C., Sardinha, R., 2014. Caracterização e valorização da área de intervenção específica de Cabeça Veada. Relatório Cluster da Pedra Natural, pp. 113.
- Cohen, K.M., Finney, S.C., Gibbard, P.L., Fan, J.-X. 2013 (atualizado em 2017). The ICS International Chronostratigraphic Chart. Episodes 36: 199-204. Disponível em: <http://www.stratigraphy.org/ICSchart/ChronostratChart2017-02.pdf>

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

- Dare, S. Barnes, S., Beaudoin, G., Méric, J., Boutroy, E., Potvin-Doucet, C., 2014. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Mineralium Deposita*, 49(7), pp.785–796.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J., 2008. *Minerais constituintes das rochas - uma introdução*. Tradução de C.A.R. Macedo, Fundação Calouste Gulbenkian. 727 pp.
- Dimuccio, L. A., Duarte, L. V., Cunha, L. (2016 *online, in press*). Definição litostratigráfica da sucessão calco-dolomítica do Jurássico Inferior da região de Coimbra-Penela (Bacia Lusitânica, Portugal). *Comunicações Geológicas*, 103.
- Duarte, L.V., Silva, R.L., Oliveira, L.C.V., Comas-Rengifo, M.J., Silva, F. (2010). Organic-rich facies in the Sinemurian and Pliensbachian of the Lusitanian Basin, Portugal: Total Organic Carbon distribution and relation to transgressive-regressive facies cycles. *Geologica Acta*, 8(3), 325–340.
- Dunham, R.J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional textures. *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, p. 108-121.
- Dupuis, C. & Beaudoin, G., 2011. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Mineralium Deposita*, 46(4), pp.319–335.
- Folk, R.L., 1959. Practical petrographic classification of limestones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. v. 43/1, p. 1-38.
- Folk, R.L., 1962. Spectral subdivision of limestone types. *American Association of Petroleum Geologists Memoir* 1, p. 62-84.
- Groves, D., Bierlein, F., Meinert, L., Hitzman, M.W., 2010. Iron oxide copper-gold (IOCG) deposits through earth history: Implications for origin, lithospheric setting, and distinction from other epigenetic iron oxide deposits. *Economic Geology*, 105(3), pp.641–654.
- Haynes, D.W., 2000. Iron Oxide Copper (-Gold) Deposits: Their Position in the Ore Deposit Spectrum and Modes of Origin. In *Hydrothermal Iron Oxide Copper-Gold & Related Deposits: A Global Perspective*. Adelaide: PGC Publishing, pp. 71–90.
- Hitzman, M.W., 2000. Iron oxide-Cu-Au deposits: what, where, when and why. In *General Papers*. Adelaide: PGC Publishing, pp. 9–25.
- Hitzman, M.W., Oreskes, N. & Einaudi, M.T., 1992. Geological characteristics and tectonic setting of proterozoic iron oxide (Cu-U-Au-REE) deposits. *Precambrian Research*, 58(1–4), pp.241–287.
- Inoue, A. Meunier, A., Patrier-Mas, P., Rigault, C., Beaufort, D., Vieillard, P., 2009. Application of chemical geothermometry to low-temperature trioctahedral chlorites. *Clays and Clay Minerals*, 57(3), pp.371–382.
- Jébrak, M., 2006. Use of breccias in IOCG(U) exploration. Comunicação Universidade do Quebec.
- Knipping, J.L. Bilenker, L.D., Simon, A.C., Reich, M., Barra, F., Deditius, A.P., Wälle, M., Heinrich, C.A., Holtz, F., Munizaga, R., 2015. Trace elements in magnetite from massive iron oxide-apatite deposits indicate a combined formation by igneous and magmatic-hydrothermal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 171, pp.15–38.
- Kranidiotis, P. & Maclean, W.H., 1987. Systematics of Chlorite Alteration at the Phelps Dodge Massive Sulfide Deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82, pp.1898–1911.

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Mação Calcário Estremenho)

- Kullberg, J.C., Rocha, R.B., Soares, A.F., Rey, J., Terrinha, P., Azerêdo, A.C., Callapez, P., Duarte, L.V., Kullberg, M.C., Martins, L., Miranda, J.R., Alves, C., Mata, J., Madeira, J., Mateus, O., Moreira, M., 2013. A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In: R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, J.C. Kullberg, (Eds). *Geologia de Portugal*. Vol. II – Geologia Meso-cenozóica de Portugal. Livraria Escolar Editora, 317-368.
- Lanari, P., Wagner, T. & Vidal, O., 2014. A thermodynamic model for di-trioctahedral chlorite from experimental and natural data in the system MgO – FeO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O : applications to P – T sections and geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, pp.1–19.
- MacLean, W.H., 1990. Mass change calculations in altered rock series. *Mineralium Deposita*, 49, pp.44–49.
- Manatschal, G., 2004. New models for evolution of magma-poor rifted margins based on a review of data and concepts from West Iberia and the Alps. *International Journal of Earth Sciences*, 93(3), pp.432–466.
- Manuppella, G., 1998. Folha 27-A, Vila Nova de Ourém, da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000. *Inst. Geol. Mineiro*, Lisboa.
- Manuppella, G., 1999. Folha 27-C, Torres Novas, da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000. *Inst. Geol. Mineiro*, Lisboa.
- Manuppella, G., Antunes, A.T., Almeida C.A.C., Azerêdo, A.C., Barbosa, B., Cardoso, J.L., Crispim, J.A., Duarte, L.V., Henriques, M.H., Martins, L.T., Ramalho, M.M., Santos, V., Terrinha, P., 2000. Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000. Notícia explicativa da folha 27-A (Vila Nova de Ourém) 2ª edição. *Inst. Geol. Mineiro*, Lisboa, 156 pp..
- Manuppella, G., Barbosa, B., Antunes, Azerêdo, A.C., Carvalho, J., Crispim, J., Machado, S., Sampaio, J., 2006. Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000. Notícia explicativa da folha 27-C (Torres Novas) 2ª edição. *Departamento de Geologia do Inst. Nacional Eng., Tecnol., Inovação*, Lisboa, 79 pp.
- Martins, L.T. Madeira, J., Youbi, N., Munhá, J., Mata, J., Kerrich, R., 2008. Rift-related magmatism of the Central Atlantic magmatic province in Algarve, Southern Portugal. *Lithos*, 101(1–2), pp.102–124.
- Mata, J. Alves, C., Martins, L., Miranda, R., Pimentel, N., Martins, S., Azevedo, M.R., Youbi, N., De Min, A., Almeida, I.M., Bensalah, M.K., Terrinha, P., 2015. 40Ar/39Ar ages and petrogenesis of the West Iberian Margin onshore magmatism at the Jurassic-Cretaceous transition: geodynamic implications and assessment of open-system processes involving saline materials. *Lithos*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2015.09.001>.
- Montenat, C. Guery, F., Jamet, M., Berthou, P.Y., 1988. Mesozoic evolution of the lusitanian basin: comparison with the adjacent margin. *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, 103.
- Nadoll, P. Angerer, T., Mauk, J.L., French, D., Walshe, J., 2014. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore Geology Reviews*, 61, pp.1–32. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.12.013>.
- Otake, T. Wesolowski, D.J., Anovitz, L.M., Allard, L.F., Ohmoto, H., 2010. Mechanisms of iron oxide transformations in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(21), pp.6141–6156. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.07.024>.
- Pena dos Reis, R.P.B. Proença Cunha, P., Dinis, J.L., Trincão, P.R., 2000. Geologic Evolution of th Lusitaninan Basin (Portugal) during the Late Jurassic. *Georesearch Forum*, 6, pp.345–356.

## Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

- Pereira, R., Alves, T.M. & Mata, J., 2016. Alternating crustal architecture in West Iberia: a review of its significance in the context of NE Atlantic rifting. *Journal of the Geological Society*, 174, pp. 522-540. Disponível em: <https://doi.org/10.1144/jgs2016-050>
- Perri, F. Critelli, S., Martín-Algarra, A., Martín-Martín, M., Perrone, V., Mongelli, G., Zattin M., 2013. Triassic redbeds in the Malaguide Complex (Betic Cordillera - Spain): Petrography, geochemistry and geodynamic implications. *Earth-Science Reviews*, 117, pp.1–28. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.11.002>.
- Quartau, R., 1999. Calcários Ornamentais da área de Cabeça Veada (Maciço Calcário Estremenho) - A variedade “Semi-Rijo.”.
- Rasmussen, E.S. Lomholt, S., Andersen, C., Vejrbæk, O.V., 1998. Aspects of the structural evolution of the Lusitanian Basin in Portugal and the shelf and slope area offshore Portugal. *Tectonophysics*, 300(1–4), pp.199–225.
- Ribeiro, A. Munhá, J., Dias, R., Pereira, E., Mateus, A., Ribeiro, L., Fonseca, P., Araújo, A., Oliveira, T., Romão, T., Chaminé, H., Coke, C., Pedro, J., 2007. Geodynamic evolution of the SW Europe Variscides. *Tectonics*, 26(Figure 1), pp.1–24.
- Ribeiro, A. Antunes, M.T., Ferreira, M.P., Rocha, R.B., Soares, A.F., Zbyszewski, G., Moitinho de Almeida, F., De Carvalho, D., Monteiro, J.H., 1979. Introduction à la géologie générale du Portugal. *26e Congr. internat. Géol., 1980*, p.45.
- Rocha, R. B. e Soares, A. F., 1984. Algumas reflexões sobre a sedimentação jurássica na orla meso-cenozoica ocidental de Portugal. *Mem. Noticias, Univ. Coimbra* 97, 133-142.
- Rowan, M.G., 2014. Passive-margin salt basins: Hyperextension, evaporite deposition, and salt tectonics. *Basin Research*, 26(1), pp.154–182.
- Soares, A. F., Rocha, R. B.; Elmi, S., Henriques, M. H., Mouterde, R., Almeras, Y., Ruget, C.; Marques, J., Duarte, L.; Carapito, C., Kullberg, J. C. (1993) - Le sous-bassin nord-lusitanien (Portugal) du Trias au Jurassique moyen: histoire d’un “rift avorté”. *C. R. Acad. Sci. Paris, Paris*, 317, série II, pp. 1659-1666.
- Tischendorf, G. Gottesmann, B., Forster, H.J., Trumbull, R.B., 1997. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation. *Mineralogical Magazine*, (December 1997).
- Tischendorf, G. Forster, H.J., Gottesmann, B., Rieder, M., 2007. True and brittle micas: composition and solid-solution series. *Mineralogical Magazine*, 71(May 2007), pp.285–320.
- Tischendorf, G., Forster, H.J. & Gottesmann, B., 1999. The correlation between lithium and magnesium in trioctahedral micas: Improved equations for Li<sub>2</sub>O estimation from MgO data. *Mineralogical Magazine*, (February 1999).
- Velde, B., 1965. Phengite micas: synthesis, stability and natural occurrences. *American Journal of Sciences*. 2: 439-451.
- Vissers, R.L.M. & Meijer, P.T., 2012. Earth-Science Reviews Mesozoic rotation of Iberia: Subduction in the Pyrenees? *Earth Science Reviews*, 110(1–4), pp.93–110. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.11.001>.
- Williams, P.J., Barton, M.D., Johnson, D.A., Fontboté, L., de Haller, A., Mark, G., Oliver, N.H.S., Marschik, R., 2005. Iron Oxide Copper-Gold Deposits: Geology, Space-Time Distribution, and Possible Modes of Origin. *Economic Geology 100th Anniversary*, 371–406, pp.371–405.

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

- Wilson, R.C.L., 1988. Mesozoic Development of the Lusitanian Basin, Portugal. *Rev. Soc. Geol. Espanha*, I(3-4), pp.394-407.
- Zaghloul, M.N. Critelli, S., Perri, F., Mongelli, G., Perrone, V., Sonnino, M., Tucker, M., Aiello, M., Ventimiglia, C., 2010. Depositional systems, composition and geochemistry of Triassic rifted-continental margin redbeds of the Internal Rif Chain, Morocco. *Sedimentology*, 57(2), pp.312-350.
- Zane, A., Sassi, R. & Guidotti, C.V., 1998. New data on metamorphic chlorite as a petrogenetic indicator mineral, with special regard to greenschist-facies rocks. *The Canadian Mineralogist*, 36, pp.713-726.
- Zang, W. & Fyfe, W.S., 1995. Chloritization of the hydrothermally altered bedrock Igarape Bahia gold deposit, Carajas, Brazil. *Mineral. Deposita*, 30, pp.30-38.
- Zhang, K., Li, Q., Yan, L., Zeng, L., Lu, L., Zhang, Y., Hui, J., Jin, X., Tang, X., 2017. Geochemistry of limestones deposited in various plate tectonic settings. *Earth Science Reviews*, 167, pp.27-46.

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

**XI. Anexos**

**Anexo 1 – Tabela com limites de detecção da FRX.**

Limites de detecção FRX					
CaO	0,001	% wt	Y	0,9	ppm
MgO	0,001	% wt	Zr	0,8	ppm
SiO <sub>2</sub>	0,001	% wt	Nb	0,8	ppm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	% wt	Mo	0,8	ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	% wt	Ag	5	ppm
Na <sub>2</sub> O	0,001	% wt	Cd	3,9	ppm
K <sub>2</sub> O	0,001	% wt	Sn	3	ppm
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,001	% wt	Sb	4,2	ppm
MnO	0,001	% wt	Te	6,3	ppm
TiO <sub>2</sub>	0,001	% wt	I	6,6	ppm
Sc	3	ppm	Cs	4,8	ppm
V	2,8	ppm	Ba	6,9	ppm
Cr	2	ppm	La	10,1	ppm
Mn	5,6	ppm	Ce	10,9	ppm
Co	4,5	ppm	Nd	6	ppm
Ni	2	ppm	Sm	6,4	ppm
Cu	2,8	ppm	Yb	5,5	ppm
Zn	1,3	ppm	Hf	4,1	ppm
Ga	0,9	ppm	Ta	3,9	ppm
Ge	1	ppm	W	3,7	ppm
As	4,1	ppm	Tl	2,1	ppm
Se	0,8	ppm	Pb	1,7	ppm
Br	0,8	ppm	Bi	1,5	ppm
Rb	0,6	ppm	Th	2,5	ppm
Sr	0,7	ppm	U	1,2	ppm

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Mação Calcário Estremenho)**

**Anexo 2 – Limites de detecção da MSE (ppm)**

	Carbonatos	Apatite	Barite	Clorite	Flogopite	Magnetite	Hematite	Pirite	Calcopirite
F	200	10		300	30				
Na	150	15	30	70	20	400	100		
Mg	100	2	400	1	1	10	150		
Al	300		200	1	1	10	20		
Si	250		120	1	1	20	40		
P	150	1	120			700	500		
S			1			800	300	1	1
Cl	100	5			100				
K	150		100	50	1	100	300		
Ca	1	1	10	15	15	10	40		
Ti	200		4	200	100	150	200		
V			100			450	100		
Cr			100	30	40	250	500		
Mn	200	100	100	100	100	70	100	250	100
Fe	450	2	15	2	2	1	1	1	1
Co			120			80	40	30	50
Ni			130	500	100	200	200	150	100
Cu			450			200	100	100	0,5
Zn			100	150		600	100	150	100
Ga								400	300
Ge								250	100
As			250			700	500	150	100
Se								200	150
Rb					100				
Sr	450	100							
Y	500								
Zr	350		100			400	100		
Nb	350		20			20	60		
Mo								4	5
Ag			200			100	600	350	150
Cd								100	100
In								350	200
Sn			100			500	100	600	250
Sb								300	150
Te								300	
Cs					100				
Ba	400		1	300	50	250	300		
Ta	100		100			400	100		
W			150			300	100		
La	300	100							
Ce	700	250		200					
Pr	220								
Nd	400	100							
Sm	500								
Eu	300								
Gd	1200								
Dy	400								
Yb	300								
Lu	320								
Au			100			100	400	450	150
Pb	1000		150			150	500	200	150
Bi			50			100	150	100	100
Th	400								
Pa	100								
U	150								



**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Mação Calcário Estremenho)**

**Anexo 3 – Tabela com as características ópticas distintivas das principais fases e gerações minerais identificadas petrograficamente**

Grupo Mineral	Fase Mineral	Características óticas
Óxidos	Magnetite I	Granularidade muito fina, anédrica (glóbulos)
	Magnetite II	Granularidade fina a média, euédrica e formando agregados numerosos com martitização variável
	Magnetite III	Granularidade fina a grosseira (geralmente grosseira), euédrica, com zonamentos crípticos e/ou zonamentos rítmicos com calcite, flogopite e clorite
	Hematite I	Granularidade muito fina, subeuédrica
	Hematite II	Granularidade fina a média, euédrica (tabular)
Sulfuretos	Pirite I	Granularidade muito fina a média, anédrica a euédrica (piritoedros), com inclusões de magnetite I e calcite
	Pirite II	Granularidade fina a média, subeuédrica a euédrica
	Pirite III	Granularidade média, anédrica, a envolver magnetite II e III e pirite II
	Calcopirite I	Granularidade muito fina, anédrica, associada a pirite I
	Calcopirite II	Granularidade muito fina a média, anédrica, associada a pirite II
Silicatos	Flogopite I	Incolor, granularidade muito fina a fina, euédrica, tintas de birrefringência amarelas (3ª ordem)
	Flogopite II	Incolor, granularidade fina a grosseira, euédrica, tintas de birrefringência azuis/roxas (3ª ordem)
	Clorite I	Verde clara, granularidade muito fina, formando agregados muito densos
	Clorite II	Verde escura, granularidade muito fina a fina, euédrica, tintas de interferência anómalas
	Clorite III	Incolor, granularidade fina a média, euédrica, tintas de birrefringência 1ª ordem (cinzento)

Anexo 4 – Fotomicrografias da amostra VEL1-22Ex

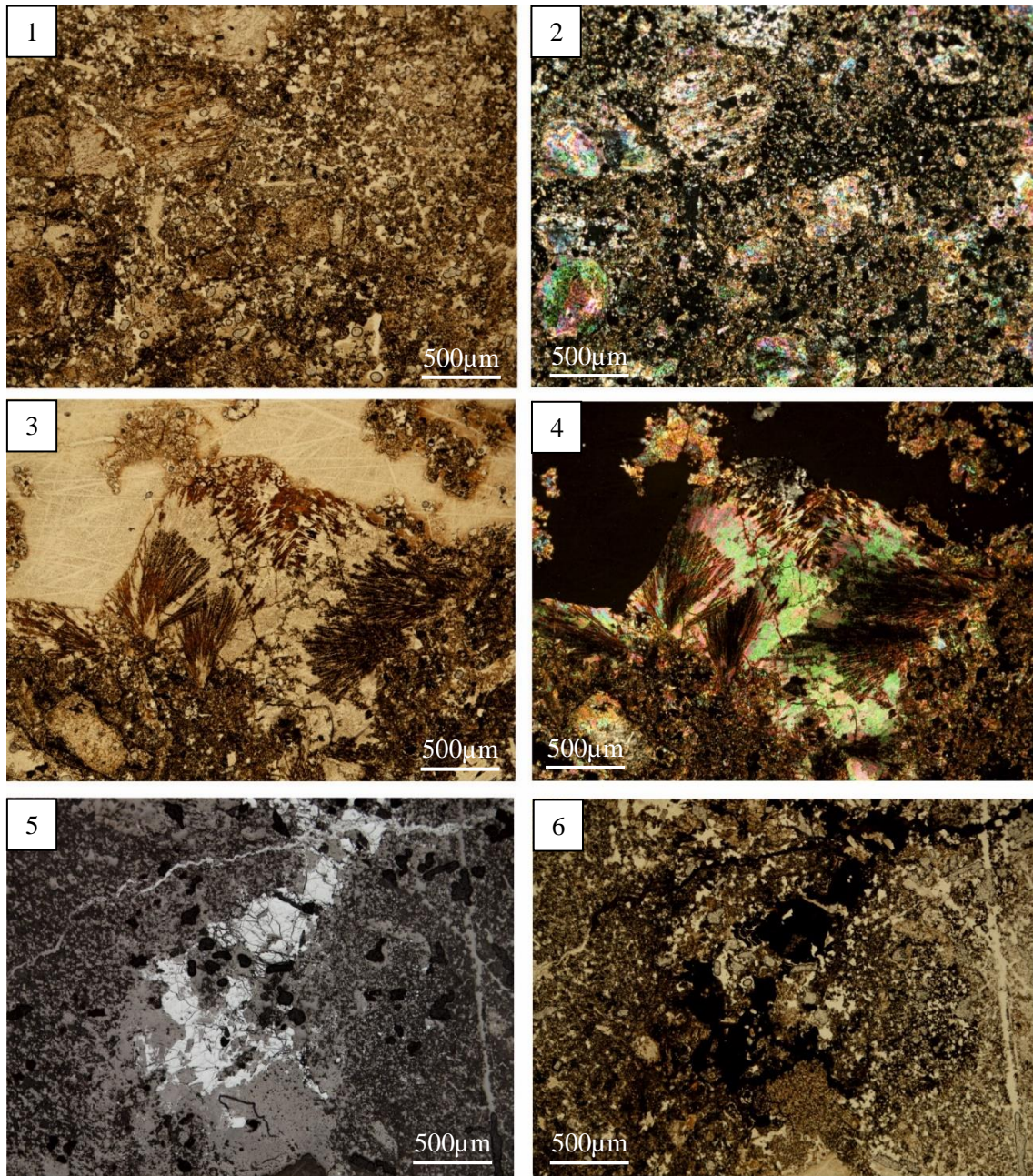
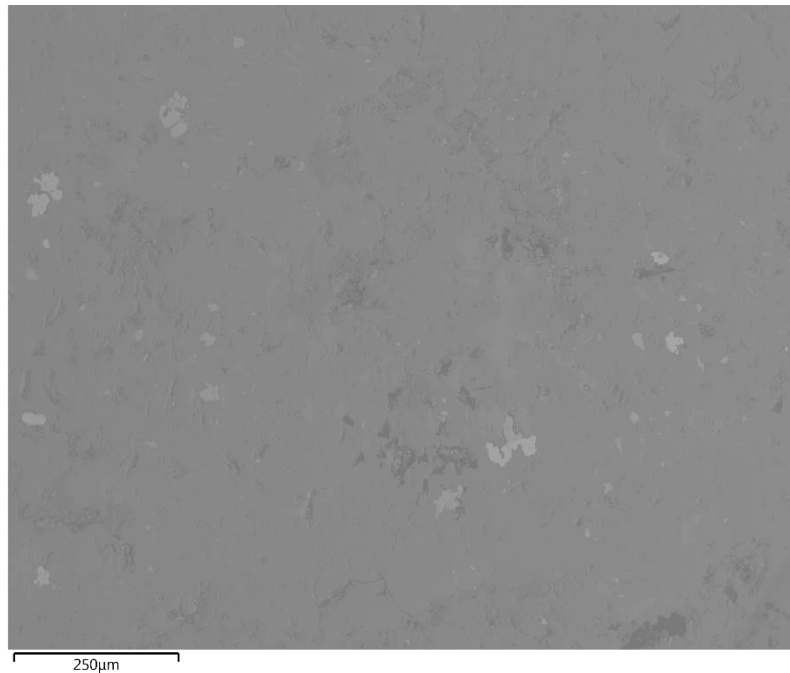


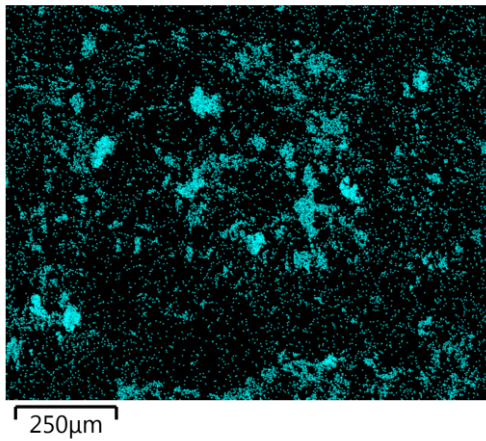
Figura XI.1 – Fotomicrografia 1 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 2 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida X): Aspecto geral da “Brecha Laranja” dominada por um cimento de calcite, hematite e hidróxidos de ferro, apresentando vários mineraloclastos silicatados fortemente corroídos e fracturados. - Fotomicrografia 3 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //) e Fotomicrografia 4 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida X): Pormenor das palhetas de hematite com crescimento rítmico com calcite orientada, formando leques. - Fotomicrografia 5 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz reflectida //) e Fotomicrografia 6 (ampliação: 10x ocular, 5x objectiva; luz transmitida //): Pormenor de magnetite desenvolvida sobre calcite, subeuédrica, fortemente fracturada e corroída, dando origem a preenchimentos de fraturas tardios com hidróxidos de ferro.

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

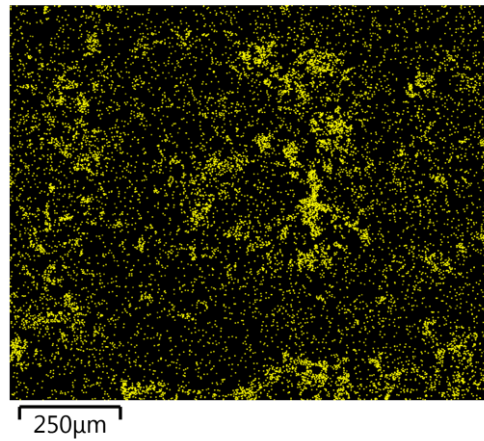
**Anexo 5 – Imagem de electrões retrodifundidos e mapas composicionais (Si, Al, Ca, C) documentando a presença de silicatos anédricos na matriz carbonatada da amostra VWB1-16.**



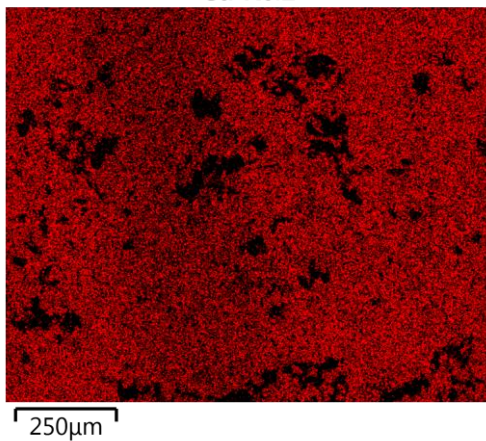
**Si K $\alpha$ 1**



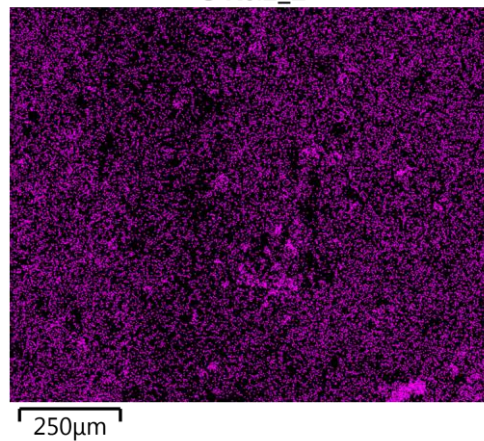
**Al K $\alpha$ 1**



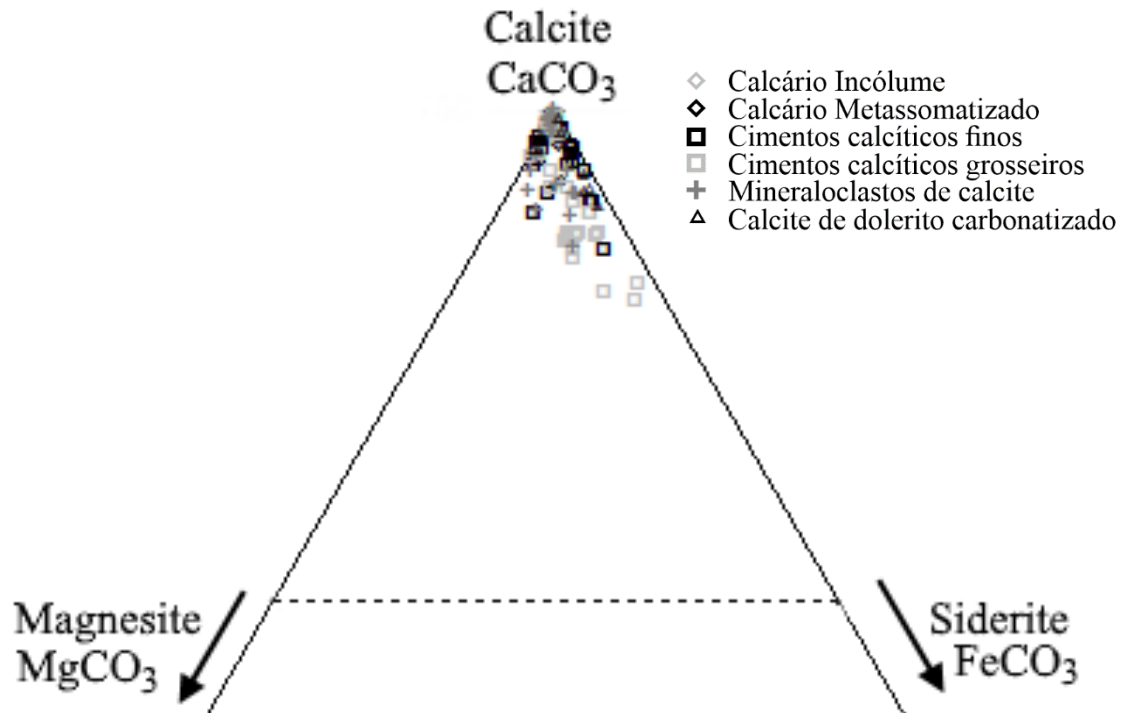
**Ca K $\alpha$ 1**



**C K $\alpha$ 1\_2**



Anexo 6 – Diagrama triangular com projecção das análises dos vários carbonatos identificados petrograficamente (linha a tracejado traduz 90% calcite)



Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

Anexo 7 – Tabelas com análises representativas de estatística descritiva das fases minerais analisadas em MSE.

Análises representativas e amplitude de variação (n = 8) Magnetite I								Distribuição catiónica na base 4 oxigénios. Ferro ferrosos e férrico na proporção 1:2		
wt% (óxido)								apfu		
	LP8_mgtI	LP8_mgtI	Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo		LP8_mgtI	LP8_mgtI
								<b>Grupo T</b>		
SO <sub>3</sub>	0,017	0,016	0,021	0,016	0,017	0,002	0,046	Ti	0,000	0,008
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,000	0,000	0,021	0,028	0,004	0,000	0,064	Si	0,008	0,001
ZrO <sub>2</sub>	0,024	0,027	0,012	0,014	0,005	0,000	0,034	Bi	0,000	0,000
TiO <sub>2</sub>	0,001	0,264	0,070	0,095	0,030	0,000	0,264	Fe	1,975	1,961
SiO <sub>2</sub>	0,197	0,029	0,208	0,238	0,100	0,029	0,709	Cr	0,000	0,001
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,002	0,003	0,000	0,000	0,007	V	0,000	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,592	68,001	68,065	0,818	68,233	66,203	68,833	Al	0,010	0,021
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,024	0,009	0,010	0,004	0,000	0,024	Total	1,992	1,991
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,002	0,006	0,014	0,001	0,000	0,040	<b>Grupo D</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,230	0,470	0,370	0,120	0,381	0,216	0,537	Pb	0,000	0,000
PbO	0,039	0,000	0,048	0,042	0,049	0,000	0,115	Ba	0,001	0,001
BaO	0,069	0,059	0,031	0,030	0,027	0,000	0,069	Zn	0,004	0,001
ZnO	0,132	0,024	0,054	0,044	0,055	0,000	0,132	Cu	0,000	0,000
CuO	0,000	0,000	0,004	0,007	0,000	0,000	0,020	Ni	0,000	0,000
NiO	0,000	0,004	0,001	0,001	0,000	0,000	0,004	Co	0,005	0,003
CoO	0,150	0,105	0,128	0,038	0,128	0,071	0,171	Fe	0,878	0,946
FeO	27,434	29,519	28,520	1,078	28,877	26,935	29,847	Mn	0,002	0,005
MnO	0,075	0,156	0,122	0,042	0,140	0,069	0,174	Ca	0,028	0,003
CaO	0,686	0,076	0,308	0,188	0,303	0,076	0,686	Mg	0,090	0,050
MgO	1,571	0,872	1,273	0,599	0,970	0,701	2,428	Ag	0,000	0,000
Au <sub>2</sub> O	0,000	0,013	0,020	0,016	0,019	0,000	0,048	Total	1,008	1,009
Ag <sub>2</sub> O	0,000	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000	0,006	<b>Grupo I</b>		
K <sub>2</sub> O	0,003	0,048	0,039	0,060	0,019	0,000	0,179	S	0,000	0,002
Na <sub>2</sub> O	0,025	0,025	0,024	0,017	0,025	0,000	0,052	As	0,001	0,001
Total	99,371	99,957						Zr	0,000	0,000
								Au	0,000	0,000
								Ag	0,000	0,000
								K	0,000	0,000
								Na	0,001	0,001
								Total	0,003	0,003

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

Análises representativas e amplitude de variação (n = 22)								Distribuição catiónica na base 4 oxigénios. Ferro ferrosos e férrico na proporção 1:2		
Magnetite II wt% (óxido)								apfu		
	LP17_1_mgt2	LP36_2_mgt2	Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo	Amostra:	LP17_1_mgt2	LP36_2_mgt2
								Grupo T		
SO <sub>3</sub>	0,000	0,039	0,023	0,034	0,016	0,000	0,160	Ti	0,001	0,003
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,001	0,024	0,022	0,031	0,015	0,000	0,145	Si	0,004	0,008
ZrO <sub>2</sub>	0,000	0,042	0,005	0,011	0,000	0,000	0,042	Bi	0,000	0,000
TiO <sub>2</sub>	0,010	0,107	0,053	0,062	0,019	0,000	0,197	Fe	1,976	1,967
SiO <sub>2</sub>	0,011	0,196	0,331	0,457	0,147	0,008	1,862	Cr	0,001	0,000
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,004	0,013	0,000	0,000	0,047	V	0,000	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67,849	67,066	66,953	1,391	67,282	63,381	68,864	Al	0,013	0,011
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,011	0,000	0,008	0,009	0,007	0,000	0,026	Total	1,995	1,989
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,012	0,006	0,013	0,015	0,006	0,000	0,045	Grupo D		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,260	0,244	0,478	0,280	0,424	0,112	1,215	Pb	0,000	0,000
PbO	0,066	0,000	0,027	0,030	0,023	0,000	0,105	Ba	0,000	0,000
BaO	0,078	0,025	0,021	0,026	0,013	0,000	0,085	Zn	0,002	0,000
ZnO	0,000	0,000	0,015	0,025	0,000	0,000	0,079	Cu	0,000	0,000
CuO	0,000	0,000	0,005	0,014	0,000	0,000	0,059	Ni	0,000	0,000
NiO	0,000	0,000	0,002	0,006	0,000	0,000	0,023	Co	0,003	0,003
CoO	0,061	0,095	0,093	0,038	0,090	0,034	0,170	Fe	0,942	0,983
FeO	30,110	30,168	29,828	0,539	29,863	29,088	31,208	Mn	0,009	0,003
MnO	0,108	0,094	0,101	0,074	0,095	0,009	0,277	Ca	0,003	0,003
CaO	0,039	0,061	0,386	0,354	0,233	0,031	1,155	Mg	0,046	0,018
MgO	0,212	0,317	0,444	0,237	0,369	0,117	0,977	Ag	0,000	0,000
Au <sub>2</sub> O	0,027	0,000	0,021	0,019	0,026	0,000	0,048	Total	1,005	1,011
Ag <sub>2</sub> O	0,000	0,000	0,008	0,013	0,000	0,000	0,040	Grupo I		
K <sub>2</sub> O	0,005	0,027	0,020	0,028	0,008	0,000	0,111	S	0,000	0,001
Na <sub>2</sub> O	0,027	0,008	0,024	0,027	0,010	0,000	0,100	As	0,000	0,001
Total	99,451	98,665						Zr	0,000	0,001
								Au	0,000	0,000
								Ag	0,000	0,000
								K	0,000	0,001
								Na	0,002	0,001
								Total	0,002	0,004

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Mação Calcário Estremenho)

Análises representativas e amplitude de variação (n = 33)								Distribuição catiónica na base 4 oxigénios. Ferro ferrosos e férrico na proporção 1:2		
Magnetite III wt% (óxido)								apfu		
	LP27_6_mgtIII	LP36_8_mgt3	Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo		LP27_6_mgtIII	LP36_8_mgt3
	2	1							2	1
								Grupo T		
SO <sub>3</sub>	0,023	0,017	0,010	0,013	0,002	0,000	0,044	Ti	0,000	0,001
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,018	0,000	0,016	0,020	0,001	0,000	0,061	Si	0,011	0,002
ZrO <sub>2</sub>	0,077	0,029	0,017	0,023	0,005	0,000	0,077	Bi	0,000	0,000
TiO <sub>2</sub>	0,000	0,047	0,006	0,015	0,000	0,000	0,067	Fe	1,971	1,979
SiO <sub>2</sub>	0,272	0,050	0,498	0,612	0,098	0,000	1,879	Cr	0,000	0,001
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,007	0,024	0,000	0,000	0,098	V	0,000	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67,947	67,909	67,059	1,778	67,947	63,194	68,990	Al	0,008	0,014
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005	0,035	0,007	0,009	0,000	0,000	0,035	Total	1,990	1,997
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,013	0,014	0,004	0,000	0,050	Grupo D		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,166	0,295	0,587	0,534	0,332	0,046	1,809	Pb	0,000	0,001
PbO	0,012	0,046	0,048	0,043	0,043	0,000	0,161	Ba	0,000	0,000
BaO	0,029	0,011	0,024	0,024	0,020	0,000	0,072	Zn	0,000	0,000
ZnO	0,013	0,000	0,049	0,058	0,021	0,000	0,199	Cu	0,000	0,001
CuO	0,000	0,031	0,006	0,011	0,000	0,000	0,042	Ni	0,000	0,000
NiO	0,000	0,000	0,004	0,006	0,000	0,000	0,020	Co	0,004	0,002
CoO	0,133	0,051	0,117	0,042	0,118	0,036	0,210	Fe	0,979	0,967
FeO	30,356	29,862	28,866	0,772	29,045	27,220	30,356	Mn	0,003	0,006
MnO	0,105	0,187	0,376	0,212	0,305	0,057	0,803	Ca	0,005	0,005
CaO	0,116	0,118	0,257	0,265	0,184	0,000	0,895	Mg	0,018	0,022
MgO	0,321	0,380	1,131	0,605	0,904	0,178	2,412	Ag	0,000	0,000
Au <sub>2</sub> O	0,025	0,040	0,021	0,022	0,019	0,000	0,072	Total	1,011	1,003
Ag <sub>2</sub> O	0,000	0,003	0,009	0,015	0,000	0,000	0,051	Grupo I		
K <sub>2</sub> O	0,014	0,009	0,011	0,018	0,003	0,000	0,061	S	0,001	0,001
Na <sub>2</sub> O	0,014	0,000	0,033	0,039	0,016	0,000	0,128	As	0,000	0,000
Total	99,825	99,517						Zr	0,001	0,001
								Au	0,000	0,000
								Ag	0,000	0,000
								K	0,001	0,001
								Na	0,001	0,001
								Total	0,005	0,005

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

Análises representativas e amplitude de variação (n = 21) Hematite II wt% (óxido)								Distribuição catiónica na base de 3 oxigénios		
	LP36_10_hemati	LP3_3_hematite	Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo	apfu	LP36_10_hemati	LP3_3_hematite
	2	1							2,000	1,000
WO <sub>3</sub>	0,174	0,000	0,073	0,103	0,028	0,000	0,389	W	0,001	0,000
SO <sub>3</sub>	0,000	0,008	0,011	0,012	0,009	0,000	0,033	S	0,000	0,000
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,337	0,014	0,067	0,088	0,014	0,000	0,337	Ta	0,002	0,000
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,156	0,082	0,116	0,048	0,094	0,037	0,197	Nb	0,002	0,001
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,000	0,017	0,013	0,020	0,000	0,000	0,066	As	0,000	0,000
ZrO <sub>2</sub>	0,000	0,046	0,012	0,016	0,001	0,000	0,046	Zr	0,000	0,001
TiO <sub>2</sub>	0,000	0,106	0,008	0,023	0,000	0,000	0,106	Ti	0,000	0,002
SiO <sub>2</sub>	0,026	0,235	0,041	0,062	0,024	0,002	0,235	Si	0,001	0,006
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,005	0,014	0,000	0,000	0,044	Bi	0,000	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,757	98,401	98,966	0,491	98,988	98,140	100,000	Fe	1,966	1,972
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,012	0,071	0,032	0,068	0,000	0,000	0,307	Mn	0,000	0,001
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,008	0,000	0,009	0,011	0,001	0,000	0,033	Cr	0,000	0,000
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,024	0,030	0,019	0,018	0,019	0,000	0,069	V	0,001	0,001
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,214	0,124	0,303	0,271	0,214	0,033	0,877	Al	0,007	0,004
PbO	0,130	0,000	0,028	0,035	0,013	0,000	0,130	Pb	0,001	0,000
BaO	0,000	0,013	0,016	0,018	0,010	0,000	0,056	Ba	0,000	0,000
SnO	0,005	0,000	0,020	0,022	0,015	0,000	0,081	Sn	0,000	0,000
ZnO	0,082	0,006	0,026	0,045	0,000	0,000	0,143	Zn	0,002	0,000
CuO	0,000	0,061	0,013	0,018	0,000	0,000	0,061	Cu	0,000	0,001
NiO	0,000	0,000	0,003	0,007	0,000	0,000	0,021	Ni	0,000	0,000
CoO	0,164	0,137	0,111	0,036	0,120	0,029	0,164	Co	0,004	0,003
FeO	0,000	0,000	0,019	0,055	0,000	0,000	0,238	Fe	0,000	0,000
MnO	0,000	0,004	0,001	0,003	0,000	0,000	0,014	Mn	0,000	0,000
CaO	0,596	0,034	0,252	0,249	0,140	0,018	0,789	Ca	0,017	0,001
MgO	0,016	0,159	0,062	0,145	0,006	0,000	0,643	Mg	0,001	0,006
Au <sub>2</sub> O	0,000	0,000	0,011	0,016	0,001	0,000	0,052	Au	0,000	0,000
Ag <sub>2</sub> O	0,014	0,000	0,005	0,010	0,000	0,000	0,037	Ag	0,000	0,000
K <sub>2</sub> O	0,005	0,005	0,005	0,006	0,003	0,000	0,017	K	0,000	0,000
Na <sub>2</sub> O	0,035	0,000	0,008	0,013	0,000	0,000	0,038	Na	0,002	0,000
Total	100,758	99,567						Total	2,005	2,000



Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

Análises representativas e amplitude de variação (n = 10)									Distribuição catiónica na base de 23 oxigénios		
Clorite I									apfu		
wt% (óxido)			Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo		LP36_5_ChII	LP5_1_chII	
LP36_5_ChII	LP5_1_chII								2	3	
2	3								2	3	
TiO <sub>2</sub>	0,164	0,149	0,208	0,068	0,210	0,071	0,306	<b>Grupo T</b>			
SiO <sub>2</sub>	37,196	30,398	31,003	2,834	30,358	27,818	37,196	Si	3,633	2,989	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,449	5,400	8,797	6,973	8,803	0,000	22,053	Al	0,367	1,011	
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,065	0,000	0,021	0,037	0,000	0,000	0,112	B	0,000	0,000	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,027	0,049	0,075	0,030	0,086	0,027	0,113	Total	4,000	4,000	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,168	18,478	18,106	0,976	18,355	15,772	19,282	<b>Grupo A</b>			
BaO	0,116	0,083	0,057	0,048	0,053	0,000	0,157	Ti	0,012	0,011	
ZnO	0,114	0,000	0,086	0,052	0,101	0,000	0,165	Fe	0,695	0,400	
NiO	0,000	0,000	0,011	0,019	0,000	0,000	0,057	Mn	0,005	0,000	
FeO	0,000	11,305	10,394	10,540	8,513	0,000	29,699	Cr	0,002	0,004	
MnO	0,000	0,065	0,043	0,033	0,048	0,000	0,095	Al	1,724	1,130	
CaO	0,216	0,304	0,367	0,159	0,353	0,183	0,724	Ba	0,004	0,003	
MgO	17,955	21,054	17,589	3,501	17,699	11,489	21,431	Zn	0,008	0,000	
Cs <sub>2</sub> O	0,000	0,000	0,002	0,007	0,000	0,000	0,024	Ni	0,000	0,000	
K <sub>2</sub> O	8,178	1,955	2,683	2,480	1,813	0,120	8,178	Fe	0,000	0,930	
Na <sub>2</sub> O	0,072	0,040	0,056	0,028	0,056	0,014	0,108	Mn	0,000	0,005	
Cl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	Ca	0,023	0,032	
F	0,320	0,473	0,334	0,126	0,325	0,187	0,584	Mg	2,614	3,086	
H <sub>2</sub> O	10,148	11,973	11,557	0,657	11,624	10,148	12,447	Cs	0,000	0,000	
Total	102,187	101,726						K	1,019	0,245	
								Na	0,014	0,008	
								Total	6,120	5,854	
								<b>Grupo Z</b>			
								OH	6,611	7,853	
								Cl	0,000	0,000	
								F	0,099	0,147	
								Total	6,710	8,000	

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

Análises representativas e amplitude de variação (n = 32)								Distribuição catiónica na base de 23 cargas			
Clorite II											
wt% (óxido)									apfu		
	LP36_1_ChII	LP5_1_chII		Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo		LP36_1_ChII	LP5_1_chII
	3	2								3	2
TiO <sub>2</sub>	0,013	0,071		0,061	0,081	0,022	0,000	0,278	<b>Grupo T</b>		
SiO <sub>2</sub>	32,230	33,576		31,612	2,707	31,308	26,395	37,784	Si	3,150	3,204
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,733	17,888		17,308	5,876	18,858	0,000	26,261	Al	0,850	0,796
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,063	0,045		0,036	0,055	0,028	0,000	0,286	B	0,000	0,000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,049	0,051		0,057	0,016	0,056	0,030	0,088	Total	4,000	4,000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,385	18,271		18,494	3,024	17,568	15,385	26,324	<b>Grupo A</b>		
BaO	0,064	0,012		0,033	0,038	0,021	0,000	0,170	Ti	0,001	0,005
ZnO	0,147	0,044		0,067	0,060	0,043	0,000	0,202	Fe	1,893	1,284
NiO	0,047	0,053		0,017	0,022	0,007	0,000	0,070	Mn	0,005	0,003
FeO	0,000	0,000		2,192	4,849	0,000	0,000	19,870	Cr	0,004	0,004
MnO	0,000	0,000		0,024	0,047	0,000	0,000	0,203	Al	1,153	1,258
CaO	1,352	0,493		0,696	0,368	0,672	0,011	1,423	Ba	0,003	0,000
MgO	12,531	18,722		19,683	5,319	18,737	12,407	32,499	Zn	0,011	0,003
Cs <sub>2</sub> O	0,000	0,000		0,002	0,005	0,000	0,000	0,020	Ni	0,004	0,004
K <sub>2</sub> O	0,062	0,777		0,617	0,951	0,169	0,000	3,638	Fe	0,000	0,000
Na <sub>2</sub> O	0,055	0,041		0,054	0,032	0,051	0,007	0,124	Mn	0,000	0,000
Cl	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	Ca	0,142	0,050
F	0,472	0,617		0,328	0,164	0,326	0,022	0,709	Mg	1,826	2,663
H <sub>2</sub> O	11,584	11,621		11,815	0,468	11,798	10,761	12,698	Cs	0,000	0,000
Total	101,787	102,282							K	0,008	0,095
									Na	0,010	0,008
									Total	5,057	5,378
									<b>Grupo Z</b>		
									OH	7,552	7,396
									Cl	0,000	0,000
									F	0,146	0,186
									Total	7,698	7,583

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

Análises representativas e amplitude de variação (n = 19)									Distribuição catiónica na base 23		
Clorite III									cargas		
wt% (óxido)									apfu		
	LP36_2_filoI	LP3_3_filoI		Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo		LP36_2_filoI	LP3_3_filoI
	1	1								1	1
TiO <sub>2</sub>	0,000	0,014		0,012	0,013	0,010	0,000	0,048	<b>Grupo T</b>		
SiO <sub>2</sub>	27,955	27,116		27,974	1,063	27,955	26,363	29,755	Si	2,617	2,549
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	Al	1,383	1,452
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	B	0,000	0,000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,092	0,042		0,049	0,025	0,051	0,007	0,092	Total	4,000	4,000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,504	26,229		25,580	1,629	25,808	22,813	28,066	<b>Grupo A</b>		
BaO	0,062	0,000		0,018	0,021	0,015	0,000	0,080	Ti	0,000	0,001
ZnO	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	Fe	0,000	0,000
NiO	0,000	0,000		0,016	0,019	0,000	0,000	0,055	Mn	0,000	0,000
FeO	3,209	3,475		2,768	0,418	2,714	2,257	3,713	Cr	0,007	0,003
MnO	0,032	0,074		0,042	0,025	0,050	0,000	0,080	Al	1,431	1,454
CaO	0,055	0,044		0,070	0,034	0,060	0,024	0,143	Ba	0,002	0,000
MgO	30,615	30,362		31,318	0,768	31,514	29,854	32,507	Zn	0,000	0,000
Cs <sub>2</sub> O	0,015	0,000		0,009	0,013	0,000	0,000	0,040	Ni	0,000	0,000
K <sub>2</sub> O	0,003	0,009		0,012	0,007	0,013	0,000	0,029	Fe	0,251	0,273
Na <sub>2</sub> O	0,000	0,006		0,006	0,007	0,006	0,000	0,021	Mn	0,003	0,006
Cl	0,017	0,000		0,009	0,009	0,008	0,000	0,031	Ca	0,006	0,004
F	0,046	0,047		0,065	0,061	0,057	0,000	0,224	Mg	4,273	4,254
H <sub>2</sub> O	12,785	12,739		12,850	0,114	12,865	12,622	13,019	Cs	0,001	0,000
Total	100,390	100,157							K	0,000	0,001
									Na	0,000	0,001
									Total	5,973	5,997
									<b>Grupo Z</b>		
									OH	7,984	7,986
									Cl	0,003	0,000
									F	0,014	0,014
									Total	8,000	8,000

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

Análises representativas e amplitude de variação (n = 29)									Distribuição catiónica na base 21 cargas		
Flogopite I											
wt% (óxido)									apfu		
	LP17_10_esc	LP17_12_mica		Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo		LP17_10_esc	LP17_12_mica
	2	2								2	2
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,07		0,05	0,04	0,04	0,00	0,19	<b>Grupo T</b>		
SiO <sub>2</sub>	34,01	35,63		35,51	2,09	35,76	30,85	39,26	Si	2,47	2,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,71	0,11		1,54	1,43	1,79	0,00	4,53	Al	1,53	1,44
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,00		0,01	0,02	0,00	0,00	0,09	Total	4,00	4,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,02		0,02	0,02	0,01	0,00	0,08	<b>Grupo M</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,22	20,97		20,45	1,14	20,76	17,40	22,59	Ti	0,00	0,00
BaO	6,41	2,96		3,49	2,22	2,86	0,45	7,56	Fe	0,20	0,01
FeO	0,00	2,96		1,30	1,35	0,82	0,00	3,89	Mn	0,00	0,00
MnO	0,00	0,04		0,02	0,02	0,00	0,00	0,11	Cr	0,00	0,00
CaO	0,17	0,12		0,20	0,17	0,14	0,00	0,71	Al	0,29	0,33
MgO	22,19	23,31		23,73	0,63	23,73	22,19	25,20	Fe	0,00	0,18
Cs <sub>2</sub> O	0,01	0,00		0,01	0,01	0,00	0,00	0,05	Mn	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	8,40	9,44		9,12	1,14	9,38	6,38	10,84	Mg	2,40	2,49
Na <sub>2</sub> O	0,32	0,19		0,23	0,11	0,20	0,09	0,65	Total	2,90	3,01
Cl	0,09	0,04		0,05	0,04	0,04	0,00	0,12	<b>Grupo I</b>		
F	0,49	0,49		0,38	0,17	0,41	0,00	0,66	Ba	0,18	0,08
H <sub>2</sub> O	3,87	3,94		3,98	0,10	4,00	3,77	4,17	Ca	0,01	0,01
Total	101,01	100,26							Cs	0,00	0,00
									K	0,78	0,86
									Na	0,05	0,03
									Total	1,02	0,98
									<b>Grupo A</b>		
									OH	1,88	1,89
									Cl	0,01	0,00
									F	0,11	0,11
									O	0,00	0,00
									Total	2,00	2,00

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

Análises representativas e amplitude de variação (n = 50)									Distribuição catiónica na base 21 cargas		
Flogopite II											
wt% (óxido)									apfu		
	LP3_6_mica	LP27_8_mica		Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo		LP3_6_mica	LP27_8_mica
	1	2								1	2
TiO <sub>2</sub>	0,18	2,15		0,22	0,43	0,09	0,00	2,15	<b>Grupo T</b>		
SiO <sub>2</sub>	39,89	34,73		38,11	1,35	38,06	34,73	40,59	Si	2,80	2,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,65	0,00		2,35	2,02	2,93	0,00	6,05	Al	1,20	1,34
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00		0,03	0,04	0,00	0,00	0,13	Total	4,00	4,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,13		0,06	0,04	0,06	0,02	0,27	<b>Grupo M</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,26	18,62		18,23	1,95	17,67	15,12	23,14	Ti	0,01	0,12
BaO	0,11	0,05		0,14	0,07	0,12	0,03	0,34	Fe	0,19	0,00
FeO	1,01	18,55		3,15	4,52	0,72	0,00	18,55	Mn	0,00	0,00
MnO	0,00	0,23		0,05	0,06	0,03	0,00	0,23	Cr	0,00	0,01
CaO	0,08	0,65		0,19	0,19	0,11	0,01	0,73	Al	0,14	0,34
MgO	24,07	10,56		22,56	3,15	23,49	10,46	25,23	Fe	0,06	1,19
Cs <sub>2</sub> O	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	Mn	0,00	0,01
K <sub>2</sub> O	10,83	8,97		10,40	0,82	10,75	8,35	11,31	Mg	2,52	1,20
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,14		0,14	0,09	0,11	0,05	0,46	Total	2,92	2,87
Cl	0,03	0,07		0,02	0,02	0,02	0,00	0,07	<b>Grupo I</b>		
F	0,76	0,18		0,52	0,22	0,57	0,03	0,97	Ba	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	3,91	3,82		3,97	0,11	3,96	3,80	4,15	Ca	0,01	0,05
Total#	100,88	98,87							Cs	0,00	0,00
									K	0,97	0,88
									Na	0,01	0,02
									Total	0,99	0,95
									<b>Grupo A</b>		
									OH	1,83	1,95
									Cl	0,00	0,01
									F	0,17	0,04
									O	0,00	0,00
									Total	2,00	2,00

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnética de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

Análises representativas e amplitude de variação (n = 32)									Distribuição catiónica na base 2 catiões		
Pirite I											
wt%	LP27_4_pyI	LP27_6_pyI	Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo		apfu	LP27_4_pyI	LP27_6_pyI
	1	1								1	1
Mo	0,000	0,000	0,003	0,008	0,000	0,000	0,033		<b>Grupo S</b>		
S	52,977	52,926	52,973	0,317	52,967	51,757	53,434		S	1,991	2,016
As	0,087	0,000	0,033	0,063	0,007	0,000	0,315		As	0,001	0,000
Se	0,000	0,000	0,004	0,005	0,000	0,000	0,018		Se	0,000	0,000
Ge	0,000	0,000	0,002	0,005	0,000	0,000	0,020		Bi	0,000	0,000
Bi	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,006		Sb	0,000	0,000
Sb	0,000	0,000	0,005	0,013	0,000	0,000	0,060		Total	1,992	2,016
In	0,000	0,007	0,010	0,011	0,004	0,000	0,034		<b>Grupo M</b>		
Fe	42,906	44,920	45,112	1,407	45,608	41,071	46,380		Mo	0,000	0,000
Pb	0,062	0,054	0,047	0,041	0,040	0,000	0,132		Ge	0,000	0,000
Sn	0,000	0,000	0,011	0,016	0,000	0,000	0,046		In	0,000	0,000
Cd	0,028	0,003	0,009	0,016	0,000	0,000	0,064		Fe	0,926	0,982
Zn	0,000	0,009	0,019	0,034	0,000	0,000	0,138		Pb	0,000	0,000
Cu	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		Sn	0,000	0,000
Ni	0,002	0,000	0,033	0,047	0,015	0,000	0,182		Cd	0,000	0,000
Co	3,963	0,075	0,946	1,478	0,337	0,010	4,733		Zn	0,000	0,000
Mn	0,007	0,000	0,006	0,011	0,000	0,000	0,049		Cu	0,000	0,000
Au	0,026	0,000	0,012	0,018	0,001	0,000	0,058		Ni	0,000	0,000
Ag	0,000	0,000							Co	0,081	0,002
Total	100,090	98,023							Mn	0,000	0,000
									Au	0,000	0,000
									Ag	0,000	0,000
									Total	1,008	0,984

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

Análises representativas e amplitude de variação (n = 16) Pirite II									Distribuição catiónica na base 2 catiões		
wt%	LP27_5_pyII	LP3_10_py2		Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo	apfu	LP27_5_pyII	LP3_10_py2
	1	1								1	1
Mo	0,000	0,000		0,002	0,004	0,000	0,000	0,012	<b>Grupo S</b>		
S	53,381	53,175		53,047	0,349	53,158	52,188	53,381	S	2,004	1,999
As	0,000	0,000		0,077	0,182	0,009	0,000	0,613	As	0,000	0,000
Se	0,024	0,004		0,007	0,011	0,000	0,000	0,030	Se	0,000	0,000
Ge	0,000	0,000		0,000	0,002	0,000	0,000	0,007	Bi	0,000	0,000
Bi	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	Sb	0,000	0,001
Sb	0,016	0,053		0,020	0,026	0,007	0,000	0,078	Total	2,005	2,000
In	0,017	0,021		0,006	0,008	0,001	0,000	0,021	<b>Grupo M</b>		
Fe	45,856	46,238		46,101	0,333	46,151	45,362	46,677	Mo	0,000	0,000
Pb	0,000	0,103		0,071	0,057	0,082	0,000	0,195	Ge	0,000	0,000
Sn	0,000	0,000		0,004	0,013	0,000	0,000	0,051	In	0,000	0,000
Cd	0,000	0,000		0,003	0,007	0,000	0,000	0,026	Fe	0,989	0,998
Zn	0,006	0,000		0,016	0,038	0,000	0,000	0,147	Pb	0,000	0,001
Cu	0,000	0,000		0,094	0,238	0,000	0,000	0,909	Sn	0,000	0,000
Ni	0,000	0,004		0,015	0,017	0,005	0,000	0,049	Cd	0,000	0,000
Co	0,287	0,044		0,073	0,086	0,044	0,000	0,287	Zn	0,000	0,000
Mn	0,018	0,011		0,007	0,008	0,000	0,000	0,023	Cu	0,000	0,000
Au	0,007	0,000		0,007	0,012	0,000	0,000	0,043	Ni	0,000	0,000
Ag	0,026	0,000							Co	0,006	0,001
Total	99,700	99,655							Mn	0,000	0,000
									Au	0,000	0,000
									Ag	0,000	0,000
									Total	0,995	1,000

Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnética de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

Análises representativas e amplitude de variação (n = 27)									Distribuição catiónica na base 2 catiões		
Pirite III											
wt%	LP17_4_py3	LP36_8_py3		Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo	apfu	LP17_4_py3	LP36_8_py3
	1	1								1	1
Mo	0,000	0,004		0,007	0,011	0,000	0,000	0,031	<b>Grupo S</b>		
S	53,325	52,339		53,136	0,290	53,200	52,339	53,562	S	1,999	1,982
As	0,000	0,000		0,012	0,015	0,002	0,000	0,042	As	0,000	0,000
Se	0,000	0,021		0,005	0,009	0,000	0,000	0,029	Se	0,000	0,000
Ge	0,000	0,000		0,002	0,006	0,000	0,000	0,027	Bi	0,000	0,000
Bi	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	Sb	0,000	0,000
Sb	0,000	0,000		0,008	0,013	0,000	0,000	0,047	Total	1,999	1,983
In	0,017	0,021		0,013	0,016	0,005	0,000	0,056	<b>Grupo M</b>		
Fe	46,244	46,634		45,870	0,785	46,014	42,921	46,634	Mo	0,000	0,000
Pb	0,064	0,000		0,055	0,044	0,057	0,000	0,128	Ge	0,000	0,000
Sn	0,008	0,026		0,008	0,013	0,000	0,000	0,043	In	0,000	0,000
Cd	0,000	0,000		0,007	0,014	0,000	0,000	0,051	Fe	0,995	1,014
Zn	0,000	0,084		0,018	0,030	0,000	0,000	0,100	Pb	0,000	0,000
Cu	0,000	0,000		0,033	0,163	0,000	0,000	0,847	Sn	0,000	0,000
Ni	0,012	0,000		0,051	0,109	0,018	0,000	0,530	Cd	0,000	0,000
Co	0,258	0,003		0,364	0,688	0,055	0,000	3,168	Zn	0,000	0,002
Mn	0,000	0,036		0,007	0,016	0,000	0,000	0,062	Cu	0,000	0,000
Au	0,000	0,052		0,009	0,015	0,000	0,000	0,056	Ni	0,000	0,000
Ag	0,000	0,012		0,014	0,018	0,008	0,000	0,060	Co	0,005	0,000
Total	99,963	99,232							Mn	0,000	0,001
									Au	0,000	0,000
									Ag	0,000	0,000
									Total	1,001	1,018



Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)

Análises representativas e amplitude de variação (n = 23) Calcopirite II									Distribuição catiónica na base 2 catiões		
wt%	LP17_12_cpy	LP36_6_cpy		Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo	apfu	LP17_12_cpy	LP36_6_cpy
	2	1								2	1
Mo	0,051	0,000		0,035	0,020	0,032	0,000	0,075	<b>Grupo A</b>		
S	34,745	34,889		34,738	0,176	34,745	34,367	35,070	Mo	0,001	0,000
As	0,000	0,039		0,007	0,013	0,000	0,000	0,039	Ga	0,000	0,001
Se	0,002	0,000		0,006	0,013	0,000	0,000	0,043	Pb	0,000	0,000
Ge	0,007	0,003		0,003	0,006	0,000	0,000	0,026	Zn	0,002	0,001
Sb	0,026	0,000		0,007	0,011	0,000	0,000	0,033	Cu	0,989	0,988
In	0,021	0,035		0,013	0,019	0,004	0,000	0,073	Ni	0,001	0,000
Ga	0,000	0,034		0,010	0,012	0,007	0,000	0,038	Co	0,000	0,000
Fe	30,359	29,968		30,029	0,350	29,976	29,468	30,900	Au	0,000	0,000
Pb	0,000	0,000		0,045	0,037	0,040	0,000	0,104	Ag	0,000	0,000
Sn	0,019	0,003		0,015	0,017	0,012	0,000	0,048	Total	0,994	0,991
Cd	0,000	0,000		0,006	0,013	0,000	0,000	0,042	<b>Grupo D</b>		
Zn	0,067	0,040		0,052	0,046	0,043	0,000	0,133	As	0,000	0,001
Cu	34,021	33,916		34,030	0,201	34,021	33,701	34,351	Ge	0,000	0,000
Ni	0,038	0,000		0,006	0,012	0,000	0,000	0,040	Sb	0,000	0,000
Co	0,011	0,012		0,011	0,012	0,009	0,000	0,039	In	0,000	0,001
Mn	0,000	0,000		0,005	0,009	0,000	0,000	0,034	Ga	0,000	0,001
Au	0,034	0,000		0,013	0,016	0,000	0,000	0,044	Fe	1,004	0,993
Ag	0,000	0,011		0,012	0,018	0,000	0,000	0,051	Sn	0,000	0,000
Total	99,401	98,950							Cd	0,000	0,000
									Mn	0,000	0,000
									Total	1,005	0,996
									<b>Grupo X</b>		
									S	2,001	2,014
									Se	0,000	0,000
									Total	2,001	2,014

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnética de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

Análises representativas e amplitude de variação (n = 5)									Distribuição catiónica na base 1 catião		
Barite											
wt% (óxido)									apfu		
	LP17_11_barite	LP3_3_barite		Média	Desvio Padrão	Mediana	Mínimo	Máximo		LP17_11_barite	LP3_3_barite
	1	2								1	2
SO <sub>3</sub>	34,858	34,333		34,644	0,407	34,858	34,096	35,045	<b>Grupo S</b>		
ThO <sub>2</sub>	0	0,029		0,075	0,100	0,029	0	0,232	S	0,9941	0,9891
TiO <sub>2</sub>	0,777	0,755		0,697	0,069	0,677	0,607	0,777	Total	0,9941	0,9891
SiO <sub>2</sub>	0	0,086		0,061	0,057	0,086	0	0,123			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0		0,012	0,018	0	0	0,04	<b>Grupo M</b>		
PbO	0,18	0		0,049	0,079	0	0	0,18	Th	0	0,0003
BaO	62,615	63,854		62,333	1,097	62,479	60,857	63,854	Ti	0,0222	0,0218
SrO	1,4	0,389		1,254	1,030	1,4	0,145	2,706	Si	0	0,0033
CuO	0	0,038		0,061	0,083	0,038	0	0,202	Al	0	0
FeO	0	0,314		0,313	0,379	0,246	0	0,949	Pb	0,0018	0
CaO	0,202	0,01		0,181	0,181	0,187	0,01	0,466	Ba	0,9324	0,9606
MgO	0	0,021		0,008	0,011	0	0	0,021	Sr	0,0308	0,0087
Total	100,055	99,992							Cu	0	0,0011
									Fe	0	0,0101
									Ca	0,0082	0,0004
									Mg	0	0,0012
									Total	0,9956	1,0074

**Caracterização estrutural, mineralógica e geoquímica da brecha magnetítica de Valverde (Maciço Calcário Estremenho)**

Análises representativas e amplitude de variação (n = 2) Apatite							
wt% (óxido)				Distribuição catiónica na base 10 cargas			
				apfu			
	LP17_12_apatit	LP17_12_apatit			LP17_12_apatit	LP17_12_apatit	
	3	4			3	4	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	41,731	41,341		<b>Grupo P</b>			
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,078	0,038		P	3,0002	2,988	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,181	0,671		Total	3,0002	2,988	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,135	0,271					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1433	0,3265		<b>Grupo M</b>			
FeO	0,469	0,2482		Nd	0,0024	0,0012	
MnO	0,041	0,042		Ce	0,0056	0,021	
CaO	54,059	53,822		La	0,0042	0,0085	
MgO	0,012	0,006		Fe	0,0092	0,021	
Na <sub>2</sub> O	0,133	0,094		Fe	0,0333	0,0177	
Cl	0,433	0,464		Mn	0,0029	0,003	
F	2,175	1,928		Ca	4,9188	4,9233	
H <sub>2</sub> O	0,6241	0,724		Mg	0,0015	0,0008	
Total	100,2145	99,9757		Na	0,0219	0,0156	
				Total	4,9998	5,012	
				<b>Grupo W</b>			
				OH	0,3535	0,4123	
				Cl	0,0623	0,0671	
				F	0,5841	0,5206	
				Total	1	1	