

Caracterização mineralógica do jazigo de ferro de Vila Cova (Marão)

Mineralogical characterization of the Vila Cova (Marão) iron deposit

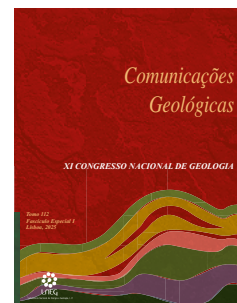
J. M. Dias^{1*}, R. Vianez¹, H. Sant’Ovaia^{1,2}, A. Guedes^{1,2}, C. Cruz^{1,2}, J. Ferreira^{1,2}, F. Noronha^{1,2}

DOI: <https://doi.org/10.34637/jryp-ez79>

Recebido em 01/10/2023 / Aceite em 08/03/2024

Publicado online em abril de 2025

© 2025 LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia IP



Artigo original
Original article

Resumo: A caracterização mineralógica de amostras do jazigo de Vila Cova, situado no norte de Portugal, foi realizada a partir do estudo petrográfico, metalográfico, de catodoluminescência e de microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia por dispersão de energias. Assim, foram identificados minerais como quartzo, clorite, magnetite, pirite, arsenopirite, calcopirite, galena, tetradymite, rútilo, zircão, albita, anortite, hialofane, apatite e fluorapatite, esta última por vezes com inclusões de minerais contendo elementos de terras raras (xenótimo e monazite). Esta caracterização será crucial na avaliação da qualidade do minério. A presença de minerais com elementos de terras raras tem particular importância, visto que pode aumentar a relevância deste depósito.

Palavras-chave: minério de ferro, magnetite, petrografia, catodoluminescência, MEV/EDE.

Abstract: The mineralogical characterization of samples from the Vila Cova deposit, located in northern Portugal, was carried out through petrographic, metallographic, cathodoluminescence, and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy studies. Thus, minerals such as quartz, chlorite, magnetite, pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, galena, tetradymite, rutile, zircon, albite, anorthite, hyalophane, apatite, and fluorapatite were identified, this latter sometimes with inclusions of minerals containing rare earth elements (xenotime and monazite). This characterization is crucial in assessing the ore quality. The presence of minerals with rare earth elements is particularly important as it may increase the significance of this deposit.

Keywords: iron ore, magnetite, petrography, cathodoluminescence, SEM/EDS.

¹ Departamento de Geociências Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre s/n, 4169-007 Porto, Portugal.

² Instituto de Ciências da Terra, Pólo-Porto, Rua do Campo Alegre s/n, 4169-007 Porto, Portugal

* Autor correspondente / Corresponding author: joana.dias@fc.up.pt

1. Introdução

A obtenção de energia verde é cada vez mais uma preocupação a nível mundial. No entanto, continuam a ser necessários recursos não renováveis para o fabrico dos materiais que levam à produção dessa energia. É o caso, por exemplo, do hidrogénio obtido através da eletrólise da água, processo onde se utilizam geralmente metais como

o irídio e a platina no fabrico dos eléctrodos que separam o hidrogénio do oxigénio. No entanto, o ferro surge como uma possível alternativa mais acessível e de baixo custo a outros elementos para a produção desses eléctrodos.

Por este motivo, é importante conhecer pormenorizadamente os recursos minerais nacionais. Assim, este estudo foca-se em caracterizar com diferentes técnicas microscópicas os níveis mineralizados e não mineralizados do jazigo de ferro de Vila Cova. Este jazigo, do tipo ironstone, localiza-se na Serra do Marão, norte de Portugal, abrangendo os concelhos de Vila Real e Mondim de Basto (Figura 1). O jazigo contém seis minas inativas de onde se extraía o minério de ferro.

2. Enquadramento Geológico

O Maciço Ibérico, parte mais ocidental da “Cadeia Varisca Europeia”, foi subdividido por Lotze (1945), Julivert *et al.* (1974) e Farias *et al.* (1987) em diferentes zonas geotectónicas.

O jazigo de ferro de Vila Cova localiza-se na Zona Centro-Ibérica, que corresponde às rochas autóctones do antigo supercontinente Gondwana, perto da Zona Galiza-Trás-os-Montes (Figura 1).

A área mineira (Figura 1) abrange as seguintes formações e litologias, categorizadas do topo para a base (Pereira, 1987), como:

1. Formação de Pardelhas (Pa) do Ordovícico Médio, composta por xistos, filitos e metassiltitos;
2. Formação do Marão (Qa – Quartzito Armoricano) do Ordovícico Inferior a Médio (Sá *et al.*, 2005), caracteriza-se por camadas alternadas de quartzitos, metassiltitos e filitos cinza-pretos intercalados com níveis ricos em ferro, cuja espessura varia entre 3 e 35 cm (Cotelo Neiva, 1946).
3. Quartzitos intercalados com conglomerados de matriz metarenítica do Ordovícico Inferior (Q1);
4. Formação de Desejosa (De), do Câmbrico Médio ao Superior, compreende camadas alternadas de filitos, metassiltitos e metagrauvaques.
5. Conglomerado de Lapedro e Alto da Cota (La), do Câmbrico Médio ao Superior, é conhecido pela dimensão do grão fino a grosseiro com uma matriz filítica.

Os níveis mineralizados de ferro ocorrem na formação Qa. Este tem origem sedimentar, formando-se em águas rasas transgressivas ao longo da margem continental, típico de um jazigo do tipo ironstone. O enriquecimento de ferro, ocorrendo de forma intermitente terá tido origem num proto-minério (Robb, 2005).

Posteriormente, a intrusão do granito de Vila Real (Figura 1) terá provocado metamorfismo de contacto na região. A presença de filões de quartzo e filões aplito pegmatíticos hidrotermais mineralizados com cassiterite, volframite ou sulfuretos, terá ainda causado metassomatismo pneumatolítico hidrotermal (Cotelo Neiva, 1946; Pereira, 1987).

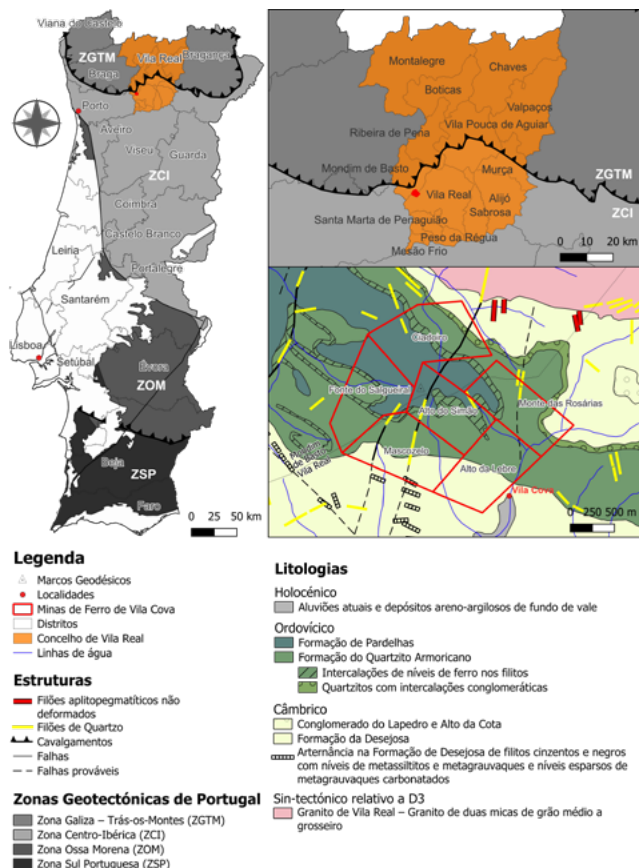


Figura 1. Enquadramento geográfico, geológico e geotectónico do jazigo de ferro de Vila Cova (retirado de Dias *et al.* (2023a)).

Figure 1. Geographic, geological and geotectonic setting of the Vila Cova iron deposit (after Dias *et al.* (2023a)).

3. Metodologias

De uma amostra com níveis de ferro (níveis mineralizados) intercalados com a rocha encaixante (níveis não mineralizados) (Figura 2), foram efetuadas três lâminas delgadas polidas: uma do nível mineralizado (VC-M), outra da rocha encaixante (VC-E) e outra que apresenta o contacto entre o nível mineralizado e o seu encaixante (VC-ME). Foram ainda estudadas três lâminas delgadas (VC1, VC2 e VC3) e quatro blocos polidos (CV1, VC_Marão, VC2015_1 e VC2015_2) do minério deste jazigo.

3.1. Estudo Petrográfico e Metalográfico

O estudo petrográfico e metalográfico foi realizado no Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (DGAOT-FCUP), com recurso a um microscópio petrográfico Leica DM 2500 P. Na obtenção de imagens foi utilizado o software Leica Application Suite (LAS X 5.0.2).

3.2. Estudo de Catodoluminescência

O estudo de catodoluminescência foi desenvolvido no DGAOT-FCUP com um microscópio de catodoluminescência com uma bomba de eletrões frios CitlMk 4, acoplado a um microscópio ótico de polarização Nikon OPTIPHOT POL.

3.3. Estudo de Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espetroscopia de Dispersão de Energias (MEV/EDE)

O estudo de MEV/EDE foi realizado no Centro de Materiais da Universidade do Porto, através do Microscópio Eletrónico de Varrimento ambiental de alta resolução Schottky Quanta 400 FEG ESEM EDAX Genesis X 4 M. Este estudo incidiu apenas sobre os níveis mineralizados, tendo sido observados em alto vácuo três blocos polidos que foram previamente cobertos, por vaporização, com um filme fino de carbono.

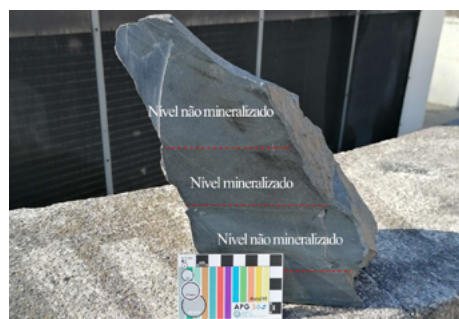


Figura 2. Amostra de Vila Cova em que se podem observar níveis de ferro intercalados com a rocha encaixante.

Figure 2. Sample from Vila Cova where can be seen iron levels interstratified with the host rock.

4. Resultados

4.1. Petrografia e Metalografia

A petrografia dos níveis mineralizados mostrou que estes são maioritariamente constituídos por quartzo, magnetite e clorite. Nestes níveis encontram-se cristais de magnetite com tamanho variável entre $\sim 10 \mu\text{m}$ e $\sim 844 \mu\text{m}$, sendo que a média reside em $\sim 400 \mu\text{m}$ (Figura 3a). Nos níveis não mineralizados a magnetite é menos frequente e com dimensões reduzidas entre $\sim 161 \mu\text{m}$ e $\sim 2 \mu\text{m}$ e média de $80 \mu\text{m}$. Apesar da sua forma variar entre subédrica e anédrica, tanto nos níveis mineralizados como nos não mineralizados, esta aparece maioritariamente euédrica na rocha encaixante (Figura 3b).

A textura de ambos os níveis é granolepidoblástica, uma vez que existe uma intercalação de grãos de quartzo não orientados com clorites alinhadas. No entanto, no contacto entre os dois níveis, a textura é granoblástica heterogranular (Figura 3c).

O quartzo apresenta-se recristalizado, anédrico a subédrico, com fraca extinção ondulante.

A clorite aparenta ter duas gerações: Ch11 e Ch12 (Figura 3d). A Ch11 resulta, provavelmente, da alteração da biotite. Aparece sob a forma de palhetas alongadas, algumas vezes formando agregados de grãos subédricos com padrão entrecruzado (Figura 3c). Alguns cristais apresentam arqueamento das clivagens, o que demonstra que a amostra sofreu deformação. A Ch12 apresenta uma forma concêntrica e uma cor de pleocroísmo verde mais intensa, podendo resultar da recristalização da Ch11.

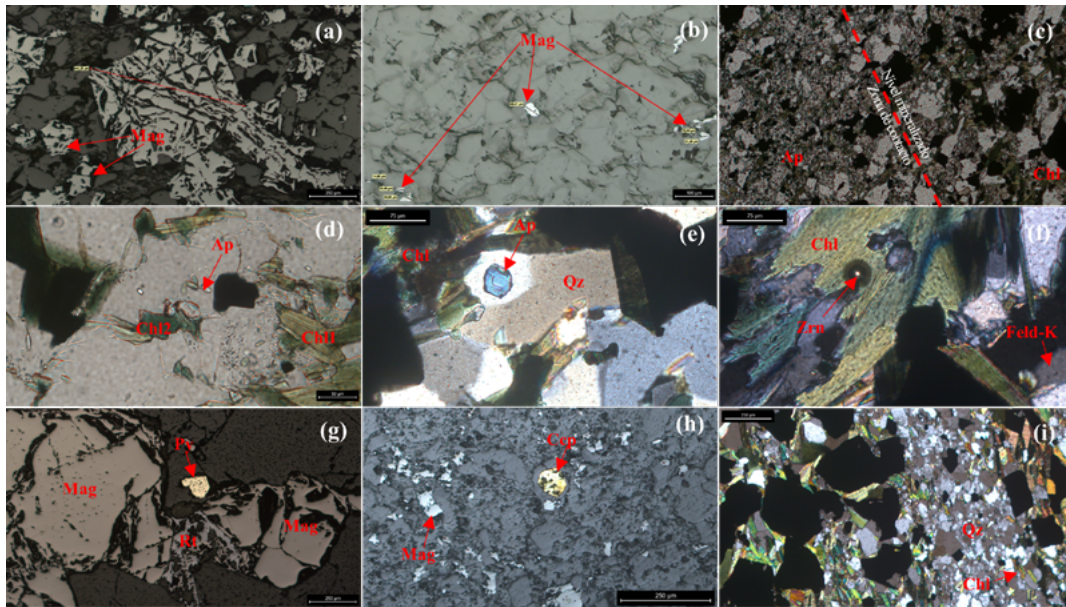


Figura 3. Microfotografias de: (a) e (b) cristais de magnetite (Mag) em luz refletida presentes no minério e encaixante, respetivamente; (c) contacto entre minério e encaixante observado em luz transmitida e nicóis paralelos ($//n$), onde se observa à esquerda, na zona de contacto, a apatite (Ap) com alguns grãos de quartzo (Qz) e à direita, no minério, os grãos de minerais opacos, de Qz, e de clorite (Chl) alinhada; (d) duas gerações de Chl observadas em luz transmitida e $//n$, sendo que a Chl1 corresponde à Chl formada por alteração da biotite e Chl2 corresponde à Chl recristalizada; (e) cristal de Ap euédrica incluído no Qz observado em luz transmitida e nicóis cruzados (nx); (f) zircão (Zrn) incluído na Chl, observado em luz transmitida e nx; (g) cristal de pirite (Py) observado em luz refletida e $//n$; (h) calcopirite (Ccp) observada em luz refletida e $//n$; (i) veio de Qz observado em luz transmitida e nx.

Figure 3. Microphotographs of: (a) and (b) magnetite (Mag) crystals present in ore and host rock, respectively and observed in reflected light; (c) contact between ore and host rock observed in transmitted light with parallel nicols ($//n$), where on the left, in the contact zone, apatite (Ap) with some quartz (Qz) grains can be seen, and on the right, in the ore, grains of opaque minerals, of Qz and aligned chlorite (Chl); (d) two generations of Chl observed in transmitted light with $//n$, where Chl1 corresponds to Chl formed by alteration of biotite, and Chl2 corresponds to recrystallized Chl; (e) euhedral Ap crystal included in Qz observed in transmitted light with crossed nicols (nx); (f) zircon (Zrn) included in Chl, observed in transmitted light with crossed nicols (nx); (g) pyrite (Py) crystal observed in reflected light and $//n$; (h) chalcopyrite (Ccp) observed in reflected light and $//n$; (i) Qz vein in transmitted light and nx.

Os fosfatos são os minerais acessórios mais frequentes, ocorrendo principalmente no encaixante e podem ser euédricos a anédricos. A apatite aparece euédrica a subédrica, muitas vezes isolada ou incluída no quartzo (Figura 3e).

O zircão ocorre raramente e pode aparecer isolado ou incluído na clorite. Os feldspatos são raros (Figura 3f).

A pirite aparece euédrica a subédrica (Figura 3g). É encontrada com dimensão variável entre $\sim 50 \mu\text{m}$ e $\sim 300 \mu\text{m}$ e aparece associada ao quartzo e à arsenopirite.

O rútilo também aparece com alguma frequência e com forma acicular. Ocorre associado ao quartzo (Figura 3g).

A calcopirite é rara. Aparece subédrica, com dimensões entre $\sim 5 \mu\text{m}$ e $\sim 100 \mu\text{m}$ e associada ao quartzo (Figura 3h).

Aparecem ainda alguns veios constituídos por quartzo e pequenos grãos dos minerais envolventes (Figura 3).

4.2. Catodoluminescência

Através do estudo de catodoluminescência (Figura 4) foi possível obter uma análise mais detalhada da zona de contacto entre o nível mineralizado e não mineralizado e observar com pormenor a ocorrência da apatite nestes dois níveis.

Assim, verificou-se que apesar de a apatite ser um mineral comum do jazigo, na zona de contacto entre os níveis este é o mineral predominante. A fluorescência amarela da apatite indica uma assinatura magmática, sendo mais fraca e de cor castanha quando possui manganês e ferro (Wise e Brown, 2019).

Também foi possível observar a presença de fluorapatites, uma vez que estas apresentam uma luminescência azul forte (Decré

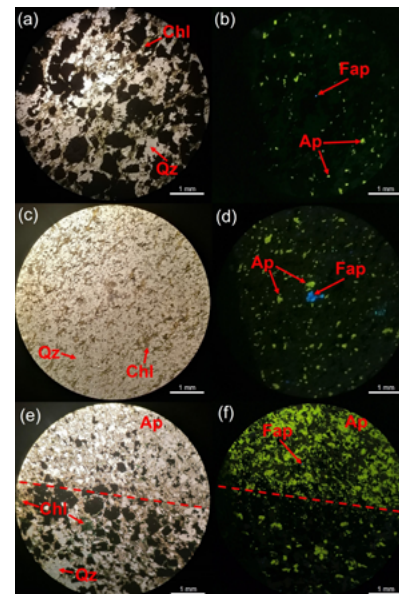


Figura 4. (a) Microfotografias em microscópio de catodoluminescência com nicóis paralelos à esquerda e catodoluminescência à direita dos: (a) e (b) níveis mineralizados, (c) e (f) do encaixante e (e) e (f) do contacto. Nas imagens identificam-se: quartzo (Qz), clorite (Chl), apatite (Ap) e fluorapatite (Fap) (retirado de Dias *et al.* (2023b)).

Figure 4. (a) Cathodoluminescence microphotographs with parallel nicols on the left and cathodoluminescence on the right. (a) and (b) are from mineralized levels, (c) and (f) from the host rock, and (e) and (f) from the contact. In the images, one can observe: quartz (Qz), chlorite (Chl), apatite (Ap), and fluorapatite (Fap) (after Dias *et al.* (2023b)).

et al., 2016). A sua forma é anédrica, tanto no minério como no encaixante. A sua ocorrência é rara e apresentam dimensões inferiores no minério.

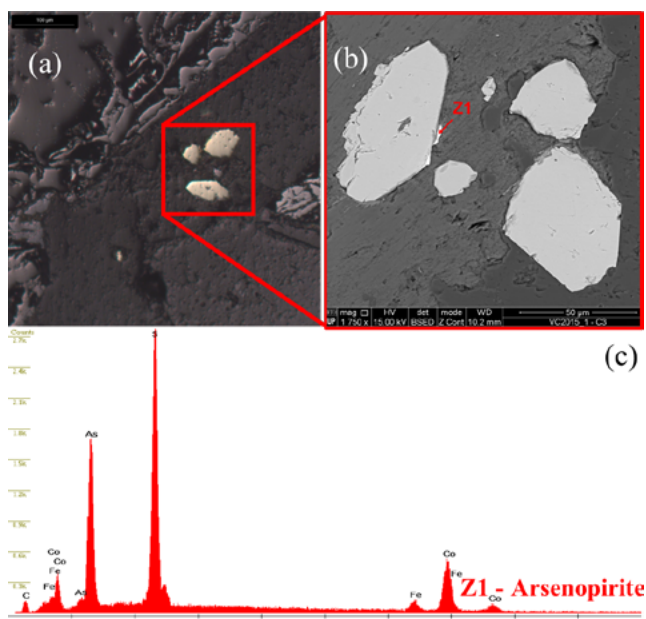


Figura 5. (a) Imagens do bloco polido VC2015_1 obtidas através do microscópio petrográfico e por (b) MEV/EDE no modo de elétrons retrodifundidos com ponto marcado para EDE; (c) espectro correspondente à arsenopirite (adaptado de Dias (2023)).

Figure 5. (a) Images of polished block VC2015_1 obtained through the petrographic microscope and (b) SEM/EDS, backscattered electron mode with a point marked for EDS; (c) spectrum correspondent to arsenopirite (adapted from Dias (2023)).

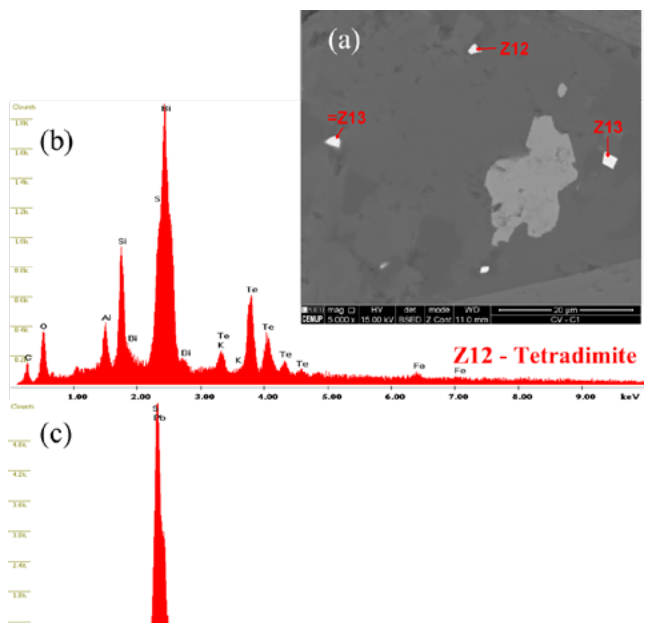


Figura 6. (a) Imagem do bloco polido CV1 obtida por MEV/EDE no modo de elétrons retrodifundidos com pontos para EDE marcados de Z12 a Z13 e respetivos espectros correspondentes à: (b) Z12 – tetradimite; (c) Z13 – galena (adaptado de Dias (2023)).

Figure 6. (a) Image of polished block CV1 obtained by SEM/EDS, backscattered electron mode with EDS points marked from Z12 to Z13 and their respective spectra correspondent to: (b) Z12 - tetradimite; (c) Z13 - galena (adapted from Dias (2023)).

4.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento com Espectroscopia de Dispersão de Energias (MEV/EDE)

Através da MEV/EDE foi possível identificar minerais de pequenas dimensões como a arsenopirite, a galena e a tetradimite (Figura 5 e 6). A arsenopirite aparece associada à pirite. A tetradimite aparece euédrica e associada ao quartzo. A galena, euédrica a subédrica, ocorre também associada ao quartzo.

A partir do MEV/EDE também se identificaram diferentes feldspatos, sendo eles a albite, a anortite e a hialofane (Figura 7).

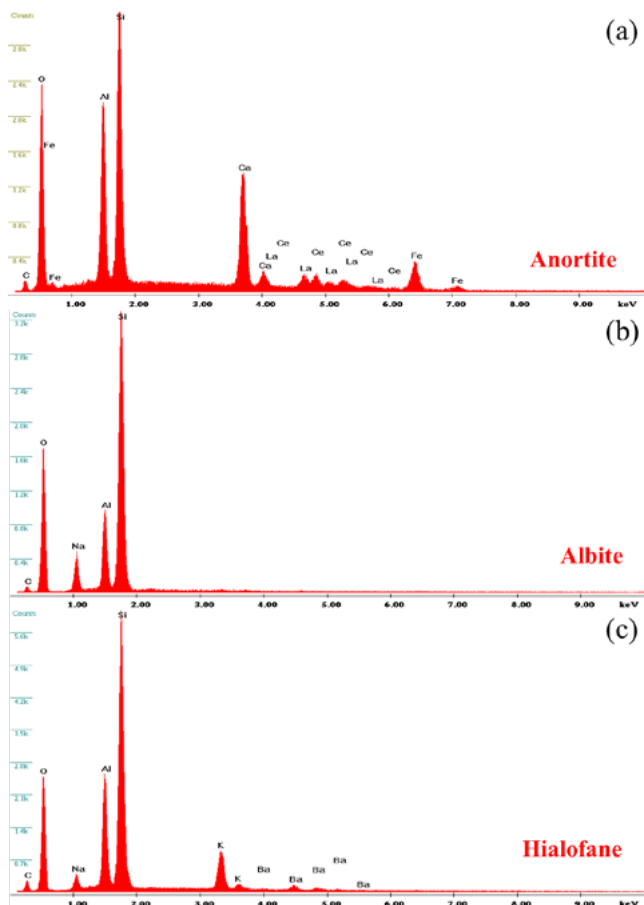


Figura 7. Espectros EDE de: (a) anortite, (b) albite e (c) hialofane (adaptado de Dias (2023)).

Figure 7 – EDS spectra of: (a) anorthite, (b) albite, and (c) hyalophane (adapted from Dias (2023)).

Este método também permitiu identificar minerais ricos em elementos terras raras (ETR) como a monazite e o xenótimo e verificar que estes podem aparecer isolados ou inclusos nas fluorapatites (Figura 8). A monazite pode conter ETR como cério, neodímio, lantânio, gadolínio e disprósio, apresentando maior concentração de cério. O xenótimo pode apresentar ítrio, disprósio, itérbio, érbio e gadolínio como ETR, sendo o ítrio o elemento com maior concentração.

5. Discussão e Conclusão

Com este estudo verificou-se que o quartzo, a magnetite e a clorite são os minerais essenciais dos níveis designados como mineralizados. No

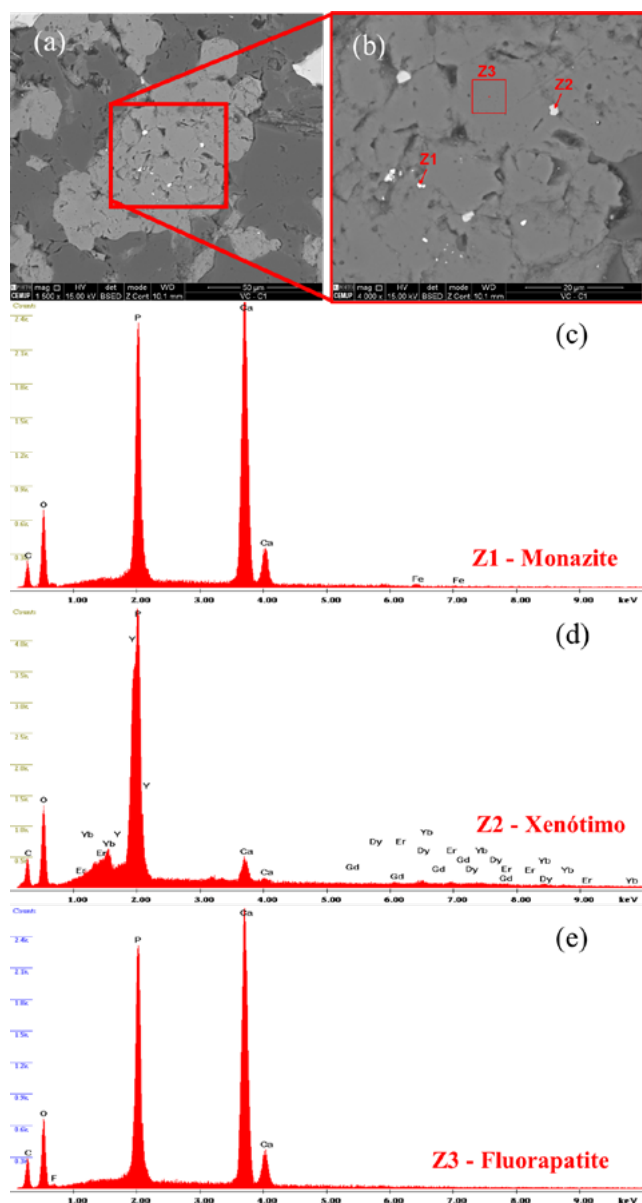


Figura 8. (a) Imagem do bloco polido VC obtidas por MEV/EDE no modo de eletrões retrodifundidos com pontos para EDE marcados de Z1 a Z3 e respetivos espectros correspondentes a: (b) Z1 – monazite; (c) Z2 – xenótimo; (d) Z3 – fluorapatite (adaptado de Dias, 2023).

Figure 8. (a) Image of the polished block VC obtained by SEM/EDS, backscattered electron mode with EDS points marked from Z1 to Z3 and their respective spectra correspondent to: (b) Z1 – monazite; (c) Z2 – xenotime; (d) Z3 – fluorapatite (adapted from Dias, 2023).

entanto, a magnetite é um mineral acessório na rocha encaixante. Ambos os níveis apresentam uma textura granolepidoblástica, sendo possível que devido à origem sedimentar da rocha exista uma acumulação de apatite no contacto observado entre os níveis. Nesta zona a percentagem de clorite diminui e os minerais já não se apresentam orientados, o que leva a uma mudança para uma textura granoblástica.

A presença de clorite e a sua fraca deformação são indicadores do metamorfismo de baixo grau que a rocha atingiu.

Em relação aos restantes minerais acessórios, foram encontrados esporadicamente pirite, rútilo, apatite, fluorapatite, monazite e xenótimo. Também se observou, embora raramente, arsenopirite, calcopirite, galena, tetradimite, zircão, albite, anortite e hialofane. Os fosfatos são os minerais mais frequentes nas rochas não mineralizadas e o oposto acontece com os minerais metálicos.

O ferro ocorre por toda a amostra, e ainda como impureza em minerais como a apatite, fluorapatite, monazite, anortite, hialofane, galena, rútilo e tetradimite.

A existência de minerais com ETR, também pode vir a beneficiar o jazigo de Vila Cova, tal como aconteceu noutros jazigos de ferro (ex.: mina de Kiruna, Suécia), uma vez que estes são tão necessários para a transição energética.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado pelo projeto “Development of Sustainable Materials for Water Splitting: an integrated study from cradle to grave” com referência NORTE-01-0145-FEDER-000076 e por fundos nacionais através da FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito dos projetos com Ref’s UIDB/04683/2020 e UIDP/04683/2020. C. Cruz é investigadora contratada no projeto UIDP/04683/2020 (FCT- Portugal).

Os autores agradecem ao revisor A. Rocha e ao revisor anónimo cujos comentários ajudaram na melhoria do manuscrito.

Referências

- Cotelo Neiva, J. M., 1946. Características e Génesis do Minério Magnético de Vila Cova (Serra do Marão). Estudos, Notas e Trabalhos, II(3/4): 19-42.
- Decrée, S., Boulvais, P., André, L., Baele, J.-M., 2016. Fluorapatite in carbonatite-related phosphate deposits: the case of the Matongo carbonatite (Burundi). *Mineralium Deposita*, 51: 453–466. <https://doi.org/10.1007/s00126-015-0620-1>.
- Farias, P., Gallastegui, G., Francisco, G., Marquínez, J., Martín-Parra, L., Catalán, J. R., Maciá, J. G., Rodríguez-Fernández, L., 1987. Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central. In: IX Reunión sobre a Geologia do Oeste Peninsular. Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, & Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, Porto, 411-431.
- Julivert, M., Fontboté, J. M., Ribeiro, A., Conde, L., 1974. Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Escala 1: 1,000,000. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Lotze, F., 1945. Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotekt. Forsch*, 6: 78-92.
- Pereira, E., 1987. Folha 10-A - Celorico de Basto da carta geológica de Portugal. 1:50,000. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Robb, L., 2005. *Introduction to Ore-Forming Processes*. Blackwell Publishing, Malden.
- Sá, A. A., Meireles, C., Coke, C., Gutiérrez-Marco, J. C., 2005. Unidades litoestratigráficas do Ordovícico da região de Trás-os-Montes (Zona Centro-Ibérica, Portugal). *Comunicações Geológicas*, 92: 31-74.
- Wise, M. A., Brown, C. D., 2019. Cathodoluminescence (CL) microscopy – A technique for understanding the dynamics of pegmatite crystallization. *The Canadian Mineralogist*, 57: 821-823.