



**Rosa Maria Salgueiro  
Marques**

**Geoquímica e mineralogia de argilas do Cretácico de  
Taveiro e Aveiro, Portugal.**



**Rosa Maria Salgueiro  
Marques**

**Geoquímica e mineralogia de argilas do Cretácico de  
Taveiro e Aveiro, Portugal.**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Minerais e Rochas Industriais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Fernando Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e da Doutora Maria Isabel Dias, Investigadora Auxiliar do Instituto Tecnológico e Nuclear

## **o júri**

Presidente

**Prof. Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Doutora Maria Isabel Garrido Prudêncio**  
Investigadora Principal com Agregação do Instituto Tecnológico e Nuclear

**Prof. Doutor Paulo Carmo Sá Caetano**  
Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

**Doutora Maria Isabel Marques Dias**  
Investigadora Auxiliar do Instituto Tecnológico e Nuclear

## **agradecimentos**

No âmbito deste estudo contei com o apoio directo ou indirecto de diversas pessoas e instituições, às quais devo expressar os meus sinceros agradecimentos.

À Doutora Maria Isabel Dias, pela orientação e permanente apoio, que muito ajudaram na concretização desta dissertação, e acima de tudo pela sua disponibilidade, incentivo e amizade.

Ao Professor Doutor Fernando Tavares Rocha, pela co-orientação, apoio e disponibilidade para a execução deste trabalho.

À Doutora Maria Isabel Prudêncio, por toda a orientação científica e ensinamentos, leitura crítica deste trabalho e em especial pela amizade demonstrada ao longo destes anos.

Ao Instituto Tecnológico e Nuclear o meu reconhecimento por me ter facultado as condições necessárias à execução deste trabalho, bem como ao RPI pelas irradiações efectuadas. Devo ainda agradecer ao colega Luís Fernandes, por todo o apoio e amizade.

À Eng. Ângela Gouveia pelos conhecimentos transmitidos, nomeadamente na análise por activação com neutrões, e por toda a paciência e amizade que tem tido para mim.

À Universidade de Aveiro, pelos apoios cedidos na saída de campo, assim como na execução de análises granulométricas e químicas. Neste ponto não posso esquecer o auxílio da Cristina Sequeira e da Denise.

Aos AMIGOS e colegas do Instituto Tecnológico e Nuclear que me auxiliaram na execução de algumas das práticas laboratoriais, e acima de tudo pela amizade e “pachorra” que tiveram comigo no decorrer de todo este trabalho, em particular a Durcinas, Pedro, João, Raquel G., Gui, Dina, M. José, Catarina, Paula, Raquel, M. João e Zé.

Para finalizar, um agradecimento especial, aos meus Pais e ao Zé que tanto apoio, carinho e amor me dão sempre.

**palavras-chave**

Argilas, sedimentos, minerais argilosos, mineralogia, geoquímica, rocha total, fracções granulométricas, terras raras, elementos traço, elementos maiores

**resumo**

Neste trabalho realiza-se um estudo mineralógico e geoquímico detalhado de níveis argilosos do Cretácico Superior da região de Taveiro (Reveles e S. Pedro) e de Aveiro (Bustos). Realizaram-se análises granulométricas, e recorreu-se à DRX para a caracterização mineralógica, e aos métodos FRX e AAN para a caracterização química. O estudo realiza-se quer na rocha total, quer em diferentes fracções granulométricas (fracção  $\geq 125 \mu\text{m}$ , 63-125  $\mu\text{m}$ , 20-63  $\mu\text{m}$ , 2-20  $\mu\text{m}$  e fracção  $<2 \mu\text{m}$ ). Os objectivos gerais são: (i) aprofundar os conhecimentos sobre a mineralogia e a geoquímica de níveis argilosos da bacia Lusitaniana e (ii) um melhor conhecimento da geoquímica de elementos traço, em especial as terras raras, em depósitos sedimentares e a sua correlação com a mineralogia, em particular os minerais argilosos. Os níveis argilosos de Reveles são constituídos essencialmente por quartzo, feldspatos alcalinos e filossilicatos estando estes em maior quantidade na amostra com maior percentagem de finos. Ainda na região de Taveiro, São Pedro distingue-se por ter menor quantidade de feldspatos alcalinos e pela presença de hematite. Em Bustos, os níveis estudados apresentam granulometria muito mais fina que as amostras de Taveiro, sendo maioritariamente constituídos por filossilicatos, a que se associam quartzo, feldspatos alcalinos, e calcite numa das amostras. As variações na composição mineralógica são reflectidas na composição química da rocha total no que se refere aos elementos maiores e menores, sendo Bustos o depósito com os teores de  $\text{SiO}_2$  mais baixos e maiores teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . No que se refere aos minerais argilosos, o depósito de Reveles é constituído por esmectites, ilite e caulinite, enquanto o depósito de São Pedro se distingue por apresentar apenas caulinite e ilite. Em Bustos, a ilite aparece como mineral dominante, seguida da caulinite e do interestratificado ilite/esmectite. A concentração e distribuição das terras raras (TR) e de outros elementos traço na fracção argilosa dependem da natureza dos minerais argilosos presentes, sugerindo a sua incorporação, quer a substituir os elementos maiores, quer por absorção/adsorção. Quando a caulinite é dominante, acompanhada pela ilite (caso de São Pedro), as TR estão concentradas na fracção argilosa, sugerindo a sua incorporação essencialmente na caulinite. Quando a esmectite é dominante, observa-se um enriquecimento nos elementos da 1ª série de transição, em particular o Zn. Uma quantidade elevada de ilite aparece associada a uma concentração de Cs na fracção argilosa, pelo que este elemento deve estar essencialmente incorporado neste mineral argiloso. A geoquímica de elementos traço, juntamente com os elementos maiores e menores, permite uma melhor diferenciação dos níveis estudados, bem como uma correlação mais completa com a mineralogia da rocha total e das diferentes fracções granulométricas. Na rocha total, após a normalização ao Sc fica bem realçado um enriquecimento de Cs e W em Bustos. Na região de Taveiro, os níveis de Reveles estão enriquecidos em Ti, Zn, Zr, Hf, Ba, TR e Th, enquanto em São Pedro se regista um enriquecimento em Sb.

**keywords**

Clays, sediments, clay minerals, mineralogy, geochemistry, whole rock, granulometric fractions, rare earth elements, trace elements, major elements

**abstract**

Clay rich deposits occurring in Upper Cretaceous levels of the Lusitanian basin in Taveiro (Reveles and S. Pedro) and Aveiro (Bustos) regions, western Portugal, were selected for a detailed geochemical and mineralogical study, contributing for a more complete characterization of industrial exploited clay resources. Besides granulometric analysis, mineralogical (XRD) and chemical characterization (XRF and INAA) was applied to whole rock and different size fractions ( $\Phi \geq 125 \mu\text{m}$ , 63-125  $\mu\text{m}$ , 20-63  $\mu\text{m}$ , 2-20  $\mu\text{m}$  and  $\Phi < 2 \mu\text{m}$ ). The main goals of this study are: (i) better understanding the mineralogy and geochemistry of clayey levels, and (ii) a more detailed knowledge of trace elements geochemistry, namely rare earth elements (REE), in sediments and their correlation with mineralogy, particularly the clay minerals.

Reveles clayey levels present, besides quartz, alkali feldspars and phyllosilicates, these more concentrated in the finer sample. São Pedro, also in Taveiro region, is differentiated by a lower content of alkali feldspars and the presence of hematite. In Bustos, the clay levels studied are finer compared to Taveiro, and mainly composed of phyllosilicates, and also quartz, alkali feldspars, and calcite in one sample. Chemical composition of whole rock, major and minor elements, reflect the different mineralogical associations. Bustos presents the lowest amount of  $\text{SiO}_2$  and the higher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{K}_2\text{O}$  contents.

As far as the clay minerals are concerned, smectite, illite and kaolinite occur in Reveles, while only kaolinite and illite are found in São Pedro. Illite dominates in the Aveiro outcrop (Bustos), along with kaolinite and mixed layer illite/smectite.

REE patterns and concentrations, as well as other trace elements, in the clay fraction depend on the clay minerals present, suggesting their incorporation by absorption/adsorption and/or substituting major elements. When kaolinite dominates, followed by illite (São Pedro), REE are concentrated in the clay fraction, pointing to their incorporation mainly in kaolinite, while in the presence of smectite as dominant mineral, an enrichment of 1<sup>st</sup> transition elements is observed, particularly Zn. A higher content of illite appears associated with a Cs enrichment in the clay fraction, indicating its incorporation in this clay mineral.

Trace elements geochemistry, together with major and minor elements, allows a better differentiation of the studied Upper Cretaceous levels, as well as a more complete correlation with the mineralogical associations of the whole rock and different size fractions. In the whole rock, when normalized to Sc, different enrichments are observed: (a) Cs and W in Bustos; (b) Ti, Zn, Zr, Hf, Ba, TR and Th in Reveles; and (c) Sb in São Pedro.

## Índice Geral

	Pag.
Índice	i
Resumo	iii
Astract	v
Lista de tabelas	vii
Lista de figuras	ix
<b>I. Introdução</b>	
I.1. Argilas e minerais argilosos – conceitos básicos	4
I.1.1. Minerais argilosos: caulinite, illite, esmectite – propriedades	6
I.2. Terras raras (TR) – distribuição e representação gráfica	8
<b>II. Enquadramento geográfico e geológico</b>	
II.1. Aspectos gerais	13
II.2. Geologia de Taveiro e de Aveiro	14
<b>III. Materiais e métodos</b>	
III.1. Trabalho de campo	19
III.2. Trabalho de laboratório	23
III.2.1. Preparação de amostras	24
III.2.2. Caracterização granulométrica	24
III.2.3. Caracterização mineralógica	26
III.2.4. Caracterização química	28
III.2.4.1. Espectrometria de fluorescência de raios X	29
III.2.4.2. Análise por activação com neutrões	30
III.2.5. Análise estatística multivariada	33
<b>IV. Resultados e discussão</b>	
IV.1. Distribuição granulométrica	37
IV.2. Composição mineralógica	41
IV.3. Composição química	50
IV.3.1. Rocha total	50
IV.3.2. Rocha total e respectivas fracções granulométricas	62
IV.3.2.1. Terras raras	62
IV.3.2.1.1. Fracção < 2 µm e rocha total	62
IV.3.2.1.2. Fracções granulométricas e rocha total	68
IV.3.2.2. Outros elementos traço	79
IV.4. Discussão de resultados	88

<b>V. Conclusões</b>	97
<b>VI. Referências bibliográficas</b>	101
<b>Trabalhos realizados no âmbito desta tese</b>	107
<b>Anexo I</b>	a
<b>Anexo II</b>	I

*Handwritten signature or mark*



## Lista de Tabelas

		Pag.
Tabela 1	Fracções granulométricas: classificação de partículas e respectivos intervalos de dimensão.	26
Tabela 2	Abreviaturas, picos diagnose e poderes reflectores utilizados para a semi-quantificação dos minerais por DRX.	28
Tabela 3	Elementos, radionuclidos, tempos de espera, energias dos raios $\gamma$ e detectores utilizados na análise por activação com neutrões.	32
Tabela 4	Composição granulométrica das amostras estudadas.	37
Tabela 5	Composição mineralógica da rocha total para as amostras de Reveles, São Pedro e Bustos (valores em %).	41
Tabela 6	Resultados obtidos da análise semi-quantitativa dos minerais argilosos na fracção < 2 $\mu$ m das amostras de Reveles, São Pedro e Bustos (valores em %).	45
Tabela 7	Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra RVL-50.	46
Tabela 8	Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra RVL-51.	46
Tabela 9	Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra RVL-52.	47
Tabela 10	Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra SP-50.	47
Tabela 11	Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra SP-51.	47
Tabela 12	Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra BST-51.	48
Tabela 13	Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra BST-52.	48
Tabela 14	Projecção dos vectores nas três primeiras componentes principais (variáveis – valores absolutos).	58
Tabela 15	Projecção dos vectores nas três primeiras componentes principais (variáveis – teores normalizados ao Sc).	61
Tabela I	Teores de terras raras referentes aos meteoritos condriticos (Haskin et al., 1968) e ao PAAS (McLennan, 1989).	c
Tabela II	Resultados obtidos por FRX de elementos maiores (expressos em % de óxidos) para a rocha total das diferentes amostras estudadas.	c

Tabela III	Resultados obtidos por AAN para a amostra RVL-50 – rocha total e diferentes fracções granulométricas ( $\mu\text{g/g}$ ).	d
Tabela IV	Resultados obtidos por AAN para a amostra RVL-51 – rocha total e diferentes fracções granulométricas ( $\mu\text{g/g}$ ).	e
Tabela V	Resultados obtidos por AAN para a amostra RVL-52 – rocha total e diferentes fracções granulométricas ( $\mu\text{g/g}$ ).	f
Tabela VI	Resultados obtidos por AAN para a amostra SP-50 – rocha total e diferentes fracções granulométricas ( $\mu\text{g/g}$ ).	g
Tabela VII	Resultados obtidos por AAN para a amostra SP-51 – rocha total e diferentes fracções granulométricas ( $\mu\text{g/g}$ ).	h
Tabela VIII	Resultados obtidos por AAN para a amostra BST-51 – rocha total e diferentes fracções granulométricas ( $\mu\text{g/g}$ ).	i
Tabela IX	Resultados obtidos por AAN para a amostra BST-52 – rocha total e diferentes fracções granulométricas ( $\mu\text{g/g}$ ).	j

## Lista de Figuras

	<b>Pag.</b>
Fig.1 Modelo estrutural de minerais argilosos: a) argilas do tipo 1:1 (T:O); b) argilas do tipo 2:1 (T:O:T) (adaptado de Gomes, 2002).	6
Fig. 2 Locais de amostragem na região de Taveiro e de Aveiro. (Adaptado de Carta Geológica de Portugal de Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, escala 1:500 000, 1972).	13
Fig. 3 Localização dos pontos de amostragem na região de Taveiro – Reveles e São Pedro (Adaptado de Carta Geológica de Portugal de Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos 19-C, escala 1:50 000, 1981).	20
Fig. 4 Localização dos pontos de amostragem na região de Aveiro – Bustos (Adaptado de Carta Geológica de Portugal de Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos 16-C, escala 1:50 000, 1981).	20
Fig.5 Corte amostrado em Reveles com indicação dos níveis estudados.	21
Fig.6 A – Nível do corte de Reveles onde se colheu a amostra RVL-50; B - pormenor da amostra RVL-50 (argila de cor cinzenta).	21
Fig.7 Pormenor do topo do corte de Reveles. Pormenor do local de amostragem de RVL-51 (argila mais esbranquiçada) e RVL-52 (argila de cor mais avermelhada).	22
Fig.8 Vista geral do depósito argiloso na zona de São Pedro.	22
Fig.9 Pormenor dos locais amostrados no corte de São Pedro. A - amostra SP-50 recolhida no nível inferior (avermelhada). B - amostra SP-51 recolhida no nível mais acima (esbranquiçada com laivos avermelhados).	22
Fig.10 Vista geral do barreiro de Bustos em plena actividade de extracção. Localização dos pontos de amostragem BST-51 e BST-52.	23
Fig.11 Amostra BST-51 (avermelhada), recolhida em Bustos no 3º patamar visível na figura 10.	23
Fig.12 Amostra BST-52 (esverdeada) recolhida em Bustos no 5º patamar visível na figura 10.	23
Fig.13 Montagem do dispositivo utilizado para irradiações longas de amostras e padrões no RPI.	31
Fig.14 Representação de proporções das fracções a) areia, silte e argila b) silte e argila, das amostras de Reveles, São Pedro e Bustos.	38
Fig.15 Curvas granulométricas da fracção < 63 µm das amostras de Reveles, S. Pedro e Bustos.	39
Fig.16 Curvas granulométricas da fracção < 63 µm das amostras de Reveles e S. Pedro.	39

Fig.17	Curvas granulométricas da fracção < 63 µm das amostras de Bustos.	40
Fig.18	Proporções em percentagem dos minerais na rocha total dos depósitos de Taveiro e Aveiro.	41
Fig.19	Difractogramas da fracção < 2 µm das amostras de Reveles, em agregado O.N., glicoladas e aquecidas.	43
Fig.20	Difractogramas da fracção < 2 µm das amostras de São Pedro em agregado O.N., glicoladas e aquecidas.	44
Fig.21	Difractogramas da fracção < 2 µm das amostras de Bustos em agregado O.N., glicoladas e aquecidas.	44
Fig.22	Proporções dos minerais argilosos (%) presentes na fracção < 2 µm das amostras de Taveiro e Aveiro.	45
Fig.23	Concentração dos elementos maiores e menores determinados por FRX na rocha total dos depósitos de Reveles, São Pedro e Bustos.	51
Fig.24	Representação SiO <sub>2</sub> vs Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para a rocha total.	52
Fig.25	Variação do teor de Sc na rocha total nos depósitos estudados com a indicação das percentagens de filossilicatos e da fracção < 63 µm.	53
Fig.26	Representação de análise grupal pelo método de K-means usando as concentrações (valor absoluto) como variáveis, onde se vê a sua contribuição para a diferenciação dos grupos.	53
Fig.27	Representação de análise grupal pelo método de K-means usando os teores (normalizadas ao Sc) como variáveis, onde se vê a sua contribuição para a diferenciação dos grupos.	54
Fig.28	Projecção dos pontos representativos das amostras de rocha total e dos vectores das variáveis (valores absolutos) no plano CP1 X CP2, resultante da ACP.	56
Fig.29	Projecção dos pontos representativos das amostras de rocha total e dos vectores das variáveis (valores absolutos) no plano CP1 X CP3, resultante da ACP.	57
Fig.30	Análise em componentes principais (valores normalizados ao Sc). Projecção dos pontos representativos das amostras de rocha total e dos vectores das variáveis (valores normalizados ao Sc) no plano CP1 X CP2, resultante da ACP.	59
Fig.31	Análise em componentes principais (valores normalizados ao Sc). Projecção dos pontos representativos das amostras de rocha total e dos vectores das variáveis (valores normalizados ao Sc) no plano CP1 X CP3, resultante da ACP.	60
Fig.32	Curvas de distribuição de TR da rocha total e fracção < 2 µm para as diferentes amostras recolhidas em Reveles, normalizadas para os meteoritos condriticos e para PAAS.	63

Fig.33	Curvas de distribuição de TR da rocha total e fracção < 2 µm para as diferentes amostras recolhidas em São Pedro, normalizadas para os meteoritos condríticos e para PAAS.	64
Fig.34	Curvas de distribuição de TR da rocha total e fracção < 2 µm para as diferentes amostras recolhidas em Bustos, normalizadas para os meteoritos condríticos e para a PAAS.	66
Fig.35	Perfis das TR na rocha total, normalizada ao PAAS, de Reveles, São Pedro e Bustos.	67
Fig.36	Perfis de TR na fracção < 2 µm relativamente à rocha total, das diferentes amostras em estudo.	68
Fig.37	Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de RVL-50, normalizadas para os meteoritos condríticos e para PAAS.	69
Fig.38	Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de RVL-51, normalizadas para os meteoritos condríticos e para PAAS.	70
Fig.39	Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de RVL-52, normalizadas para os meteoritos condríticos e para PAAS.	71
Fig.40	Curvas de distribuição das TR nas fracções granulométricas relativamente à rocha total para as amostras de Reveles.	72
Fig.41	Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de SP-50, normalizadas para os meteoritos condríticos e para PAAS.	73
Fig.42	Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de SP-51, normalizadas para os meteoritos condríticos e para PAAS.	74
Fig.43	Curvas de distribuição das TR nas fracções granulométricas relativamente à rocha total para as amostras de São Pedro.	75
Fig.44	Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de BST-51, normalizadas para os meteoritos condríticos e para PAAS.	76
Fig.45	Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de BST-52, normalizadas para os meteoritos condríticos e para PAAS.	77
Fig.46	Curvas de distribuição das TR nas fracções granulométricas relativamente à rocha total para as amostras de Bustos.	78
Fig.47	Teores de elementos traço na rocha total para as amostras de Reveles, São Pedro e Bustos (valores absolutos).	80
Fig.48	Teores de elementos traço na fracção argilosa para as amostras de Reveles,	80

São Pedro e Bustos (valores absolutos).

Fig.49	Distribuição de elementos traço na fracção < 2 µm relativamente à rocha total.	81
Fig.50	Distribuição dos elementos traço nas fracções granulométricas relativamente à rocha total, das amostras de Reveles.	84
Fig.51	Distribuição dos elementos traço nas fracções granulométricas relativamente à rocha total, das amostras de São Pedro.	85
Fig.52	Distribuição dos elementos traço nas fracções granulométricas relativamente à rocha total, das amostras de Bustos.	86
Fig.53	Dendograma resultante da análise grupal das amostras de rocha total, usando os teores dos elementos maiores e menores como variáveis.	90
Fig.54	K-means (nº de grupos = 3) aplicado às amostras de rocha total, usando os teores dos elementos maiores e menores como variáveis.	90
Fig.55	Dendograma resultante da análise grupal das amostras de rocha total, usando os teores dos elementos maiores, menores e traço como variáveis.	91
Fig.A	Difractogramas de rocha total e diferentes fracções granulométricas (>125 µm; 63-125 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra RVL-50.	m
Fig.B	Difractogramas de rocha total e diferentes fracções granulométricas (>125 µm; 63-125 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra RVL-51.	q
Fig.C	Difractogramas de rocha total e diferentes fracções granulométricas (>125 µm; 63-125 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra RVL-52.	u
Fig.D	Difractogramas de rocha total e diferentes fracções granulométricas (>125 µm; 63-125 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra SP-50.	y
Fig.E	Difractogramas de rocha total e diferentes fracções granulométricas (>125 µm; 63-125 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra SP-51.	cc
Fig.F	Difractogramas de rocha total e diferentes fracções granulométricas (>125 µm; 63-125 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra BST-51.	gg
Fig.G	Difractogramas de rocha total e diferentes fracções granulométricas (>125 µm; 63-125 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra BST-52.	jj

# I. Introdução





## I. Introdução

As argilas de vários depósitos do Cretácico Superior da bacia Lusitaniana têm sido alvo de diversos estudos, mineralógicos, químicos e tecnológicos com vista a aplicação destes materiais em diferentes áreas tais como a indústria cerâmica (actual e antiga) e a impermeabilização de solos para aterros sanitários (Prudêncio *et al.* 1989; Santos 1998; Coroado 2000).

Propriedades específicas das argilas, bem como a quantidade e tipo de minerais argilosos presentes condicionam a sua aplicação. No caso de utilização das argilas como barreiras naturais a contaminações de solos e aquíferos, a baixa permeabilidade e elevada capacidade de troca iónica das argilas são características de primordial importância. Estudos anteriores apontam as argilas de Taveiro, nomeadamente Reveles, assim como as argilas de Aveiro (Bustos), como potenciais materiais a utilizar no confinamento de resíduos (Santos 1998).

Estudos de caracterização textural, composicional e de aptidão cerâmica foram efectuados no barreiro de Bustos, depósito de argila em lavra activa e amplamente procurada devido ao seu carácter plástico para a indústria cerâmica regional e nacional (Coroado 2000).

No que se refere à estratigrafia, a evolução dos minerais argilosos, e/ou das suas associações, obtidas através do seu estudo mineralógico e geoquímico pode contribuir para a sua reconstrução e definição. No entanto, para interpretar correctamente o significado das associações de minerais argilosos numa sequência estratigráfica importa ter em conta certos factores, nomeadamente a distinção entre minerais herdados e autógenos e a influência da diagénese, tal como foi largamente apresentado e discutido por Rocha (1993).

A aplicação de diferentes técnicas analíticas, nomeadamente a análise instrumental por activação com neutrões (AAN), associada à fluorescência de raio X (FRX) na caracterização química e à difracção de raio X (DRX) na caracterização mineralógica, tanto à rocha total como a diferentes fracções granulométricas ( $\Phi \geq 125 \mu\text{m}$ , 63-125  $\mu\text{m}$ , 20-63  $\mu\text{m}$ , 2-20  $\mu\text{m}$ ,  $\Phi < 2 \mu\text{m}$ ) de alguns níveis argilosos da bacia Lusitaniana, surge neste trabalho como um complemento aos dados já existentes, contribuindo para um conhecimento mais vasto destas formações.

Deste modo, este trabalho constitui uma contribuição para uma caracterização mineralógica e geoquímica detalhada de argilas de Taveiro e Aveiro, de níveis do Cretácico Superior, em particular no que se refere à geoquímica de elementos maiores,

menores e traço (metais pesados, terras raras e outros) nas diferentes fracções granulométricas e a sua correlação com os minerais argilosos. Como objectivo geral, pretende-se um enriquecimento dos conhecimentos sobre estas formações, em particular de materiais argilosos, que se torna muito importante tendo em vista a avaliação das exigências específicas das várias funções industriais que possam ter, quer na indústria cerâmica ou outra. Para além das aplicações industriais, o estudo detalhado da distribuição dos elementos traço nestes depósitos, bem como nas respectivas fracções granulométricas, visa um melhor conhecimento da geoquímica destes elementos em depósitos sedimentares e a sua correlação com a mineralogia, em particular os minerais argilosos.

A avaliação da abordagem metodológica adoptada, em particular a caracterização geoquímica e mineralógica detalhada, para a reconstrução e definição estratigráfica de depósitos sedimentares, é ainda um dos objectivos deste estudo.

Deste modo, neste trabalho dá-se ênfase ao estudo detalhado dos minerais argilosos e das terras raras (TR) nas amostras da região Taveiro – Aveiro, em particular na fracção argilosa, pelo que segue uma breve introdução sobre estes temas.

### **I.1. Argilas e minerais argilosos – conceitos básicos**

O conceito de argilas é variável em função da sua génese, das suas propriedades bem como das suas aplicações. Num sentido lato, tal como é referido por Gomes (1988), a argila é um material natural, que apresenta comportamento plástico, constituído por partículas de granulometria muito fina, principalmente filossilicatos hidratados, os minerais argilosos. Para além destes minerais podem ocorrer associados, minerais não argilosos, como o quartzo, feldspatos, micas, calcite, hematite, etc, e ainda compostos orgânicos e inorgânicos.

A diversidade de utilização das argilas, bem como a sua importância deve-se a características específicas destes materiais de onde se destacam:

- elevado teor de partículas com diâmetro específico equivalente (d.e.e.) < 2  $\mu\text{m}$ ;

- elevada plasticidade quando misturada com quantidade adequada de água;
- elevada consistência e dureza quando seca (a 1000°C revela elevada dureza)

A argila, e os minerais argilosos responsáveis pelas suas propriedades úteis, ocorrem particularmente na superfície da crosta terrestre e diminuem em profundidade, como resultado do ciclo de formação das rochas (Gomes 1988; Rocha 1993; Gomes 2002). O aparecimento dos minerais argilosos dá-se por efeito da meteorização, podendo ser transformados noutros aquando da sedimentação e recristalizando ou desaparecendo na fase de diagénese das rochas (Gomes 1988).

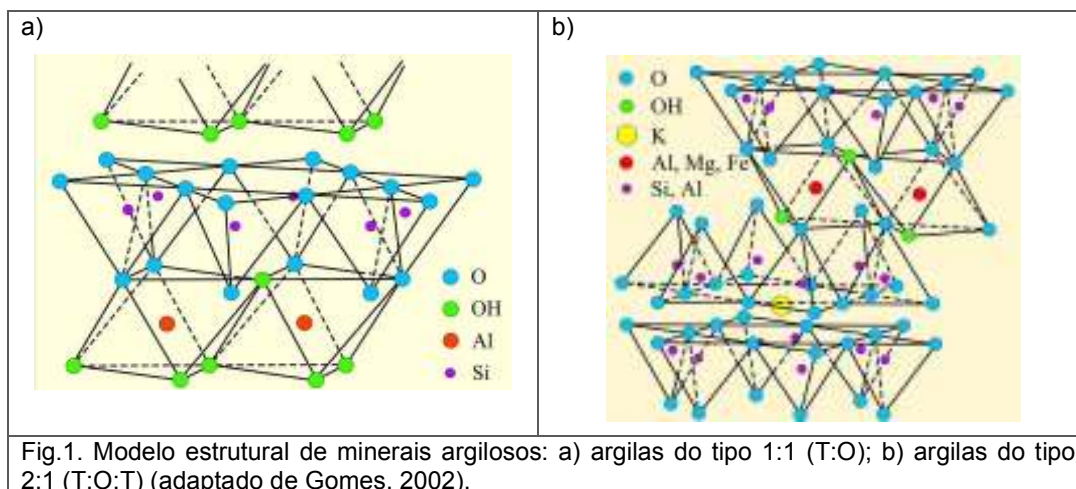
A complexidade na classificação das argilas reside no facto de existir uma enorme variedade de minerais na sua constituição, argilosos ou não, na distribuição granulométrica apresentada e nas suas características estruturais. Em Gomes (1988) é também apresentada a classificação das argilas tendo em conta o seu modo de formação. Assim, do ponto de vista de génese as argilas podem ser:

- Residuais ou primárias, quando ocorrem no lugar de formação;
- Sedimentares ou secundárias, no caso de sofrerem transporte para distâncias maiores ou menores do local da rocha mãe.

No estudo das argilas é fundamental compreender a sua estrutura molecular, bem como dos minerais argilosos que as constituem. A maioria dos minerais argilosos, são compostos por tetraedros de sílica e octaedros de alumínio, magnésio ou ferro e encontram-se organizados em folhas ou camadas, daí serem designados de filossilicatos. As estruturas tetraédricas de sílica são constituídas por um átomo de silício e quatro de oxigénio, organizadas hexagonalmente e que se repetem no plano de base dos tetraedros. Por outro lado, os octaedros possuem um átomo coordenado, que pode ser o Al, Mg ou Fe, e seis iões hidroxilo (OH<sup>-</sup>) organizados numa estrutura planar.

Segundo a disposição estrutural das folhas octaédricas (O) e tetraédricas (T), são determinados os três tipos básicos de minerais argilosos: tipo 1:1 ou T:O (grupo da caulino-serpentina), o tipo 2:1 ou T:O:T (grupo da esmectite e micas/ilites) e o tipo 2:1:1 ou T:O:T:O (grupo das clorites) (Fig.1). Existem ainda os minerais argilosos

interestratificados, onde diferentes tipos de camadas ocorrem num mesmo cristal, como sejam caulinite-esmectite, ilite-esmectite ou ilite-vermiculite (Gomes, 2002).



A maioria dos minerais argilosos apresenta uma boa organização atômica ou ordem estrutural, dando origem a difractogramas de raio X nítidos e específicos de cada grupo. Deste modo, o espaçamento basal característico de uma estrutura do tipo 1:1 é de aproximadamente 7 Å, o de uma estrutura 2:1 é de 10 Å e para uma estrutura 2:1:1 o espaçamento é ligeiramente superior a 14 Å (Gomes 2002).

Sendo os depósitos estudados neste trabalho maioritariamente formados pelos minerais argilosos caulinite, ilite e esmectite (havendo ainda registo de interestratificados ilite-esmectite no barreiro de Bustos), serão abordadas algumas das características específicas destes minerais.

### 1.1.1. Minerais argilosos: caulinite, ilite, esmectite – propriedades

A caulinite é um mineral de estrutura dioctaédrica do grupo do caulino - serpentina, nomenclatura revista em Guggenheim *et al.* (2006). Neste grupo são compreendidos dois subgrupos, o que reúne as espécies dioctaédricas (caulino), mais abundantes na natureza, e o que reúne as espécies trioctaédricas (serpentina).

A caulinite é um mineral argiloso do tipo 1:1 (Fig.1) constituído pela associação de uma folha tetraédrica de sílica com uma folha octaédrica de composição semelhante à gibbsite (onde o ião coordenado é o alumínio), e os seus cristais apresentam uma

estrutura lamelar ou tabular de dimensão média entre os 0,5 e 1  $\mu\text{m}$  (Gomes 1988). As lamelas podem associar-se em grupos ou empilhamentos, compartilhando as superfícies basais, denominados livros.

Nos minerais do grupo do caulino - serpentina, a ligação que se estabelece entre as camadas estruturais adjacentes é relativamente forte, por ligações de hidrogénio estabelecidas entre os iões  $\text{O}^{2-}$  e grupos de  $\text{OH}^-$ , de modo que só quando se atingem temperaturas de 500-700°C os grupos hidroxilo são eliminados. Para além disso, como apenas 2/3 das posições catiónicas coordenadas da folha octaédrica estão preenchidas por alumínio, as espécies pertencentes ao grupo do caulino são dioctaédricas.

A ilite, mineral argiloso mais abundante na crosta terrestre, continental e marinha pertence ao grupo com o mesmo nome, ou grupo das micas argilosas. A sua estrutura é do tipo 2:1 (T:O:T), formada pela associação de duas folhas tetraédricas de sílica que ensanduicham uma folha octaédrica que pode ser de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , apresentando os seus cristais uma estrutura lamelar alongada, com diâmetro aproximado de 0,1 a 2  $\mu\text{m}$ . Nos espaços entre as folhas tetraédricas de diferentes camadas estruturais existem iões de potássio ou sódio, ou mais raramente  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .

Os minerais pertencentes ao grupo da ilite são os mais frequentes nas argilas, sendo vulgar a ocorrência de cristais mistos ou interestratificados constituídos principalmente por ilite associada a esmectite, vermiculite e clorite (Gomes 2002).

A esmectite, mineral argiloso pertencente a um grupo com o mesmo nome, em substituição do termo antigo de montmorilonite - saponite (Guggenheim, Adams et al. 2006), apresenta o mesmo tipo de estrutura da ilite, sendo ambas minerais argilosos do tipo 2:1.

Os cristais de esmectite apresentam dimensões muito reduzidas (0,15  $\mu\text{m}$ ) e espessura bastante mais fina que a ilite ou caulinite. Entre as folhas tetraédricas adjacentes, a esmectite exhibe catiões solvatados. Na folha octaédrica, os catiões coordenados são normalmente o  $\text{Al}^{3+}$  ou o  $\text{Mg}^{2+}$ . As substituições atómicas podem ocorrer quer nas folhas tetraédricas ( $\text{Si}^{4+}$  substituído por  $\text{Al}^{3+}$ ) quer nas octaédricas ( $\text{Al}^{3+}$  substituído por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Li}^+$ ).

Outra propriedade que distingue as esmectites dos demais minerais argilosos é a sua expansibilidade, que consiste na alteração do seu volume devido à absorção de água na sua estrutura cristalina. Também o glicerol ou etilenoglicol são utilizados para promoverem esta modificação e permitir a identificação destes minerais (Velde 1992).

No grupo das esmectites existem dois subgrupos: (i) o dos minerais trioctaédricos (saponite, hectorite, stevensite,...) onde todas as posições octaédricas podem estar preenchidas e (ii) os dioctaédricos (montmorillonite, beidelite, nontronite) com apenas dois terços das posições preenchidas.

Este grupo inclui uma variedade mineralógica que traduz a diversidade de origens que lhes podem ser atribuídas:

- ✓ No caso do grupo de esmectites trioctaédricas, magnesianas, a sua formação dá-se em ambientes ricos em Mg, o que pode incluir alterações hidrotermais de basaltos em meios continentais ou marinhos. A maior parte das esmectites magnesianas forma-se em meios lagunares evaporíticos, onde Mg e Si estão concentrados durante a evaporação e o pH é relativamente elevado.
- ✓ A montmorillonite e a beidelite formam-se a partir de diversos materiais (vidro vulcânico, mica, feldspato, hornblenda, etc...), em distintas condições ambientais (marinhas, lacustres, solos), sendo essencial que a meteorização química não seja excessivamente agressiva. A nontronite forma-se a partir de materiais basálticos, em condições de alteração lagunares ou de baixas temperaturas hidrotermais, que facilitam a lixiviação do Fe a partir do basalto (Dias 1998).

## **I.2. Terras raras (TR) – distribuição e representação gráfica**

As terras raras (TR) são um grupo de 15 elementos químicos, que vão desde o lantânio (La) ao lutécio (Lu), com números atômicos compreendidos entre o 57 e 71. As TR são usualmente divididas em TR leves (TRL), com os elementos de menor número atômico (La-Nd) e em TR pesadas (TRP), compreendendo os de maior número atômico (Er-Lu). Por vezes é também considerado um grupo de TR intermédias (TRI) que inclui os elementos do Pm ao Ho.

Uma das características inerentes às TR reside nas propriedades químicas e físicas serem bastante semelhantes e no pequeno decréscimo do seu raio iónico, com o aumento de número atômico. Em ambientes naturais na Terra, as TR ocorrem em geral como iões trivalentes estáveis. No entanto, o Ce e o Eu podem também existir num estado de oxidação diferente em condições naturais, passando o  $Ce^{3+}$  a  $Ce^{4+}$  em ambientes oxidantes e o  $Eu^{3+}$  a  $Eu^{2+}$  em condições redutoras (Rollinson 1996; Henderson 1984). Consequentemente os raios iónicos destes elementos sofrerão alteração de tamanho, diminuindo o do Ce e aumentando o do Eu (Shannon 1976).

As semelhanças e as dissemelhanças na distribuição e comportamento das TR, tais como as concentrações absolutas e relativas, a diferenciação entre TRL e TRP e a existência de anomalias de Ce e de Eu fornecem indicações da génese e modificações a que os materiais geológicos estiveram sujeitos, pelo que este grupo de elementos pode conter excelentes indicadores em estudos de geoquímica.

Os teores de TR são normalmente apresentados em diagramas de concentração versus número atómico. No entanto, e tal como acontece para quaisquer outros elementos, a curva seria em zig-zag causada pelo facto dos elementos de número atómico par terem uma maior estabilidade nuclear, sendo assim mais abundantes do que os de número atómico ímpar (efeito de Oddo-Harkins) (Rollinson 1996). A fim de eliminar este efeito, procede-se, de uma forma geral, à normalização da concentração das TR na amostra em estudo, usando-se uma amostra de referência, que pode ser uma amostra seleccionada dentro do próprio conjunto de amostras em estudo ou uma referência externa. Neste último caso, são normalmente utilizados os meteoritos condríticos, que se pensa representarem a composição da massa inicial que deu origem ao sistema solar (Haskin et al. 1968) e ainda, no caso de as amostras em estudo serem de natureza sedimentar, o Post-Archaean average Australian sedimentary rock-PAAS (McLennan 1989). Os teores de TR referentes aos meteoritos condríticos bem como ao PAAS encontram-se na tabela I (Anexo I).

Deste modo, a normalização dos teores das TR tem duas funções principais. Por um lado elimina as variações de abundância entre os elementos de número atómico par e ímpar e, além disso, permite identificar qualquer variação de concentração de um dos elementos das TR relativamente à amostra de referência.

As curvas de distribuição das TR são apresentadas em gráficos binários colocando em abcissas o número atómico dos elementos e em ordenadas a razão entre a concentração de cada elemento na amostra em estudo e na amostra de referência. Esta razão é apresentada em escala logarítmica, visualizando-se melhor as variações dos elementos presentes em menor concentração, em particular as TRI e TRP, e facilitando a comparação de teores em amostras de diferente natureza. Estes diagramas designam-se de gráficos de Masuda-Coryell, por serem estes os primeiros proponentes deste procedimento (Rollinson 1996).





## **II. Enquadramento geográfico e geológico**



## II. Enquadramento geográfico e geológico

### II.1. Aspectos gerais

As regiões em estudo pertencem à Bacia Lusitaniana (Fig.2), localizada a ocidente da placa Ibérica. Esta bacia é definida por um alinhamento Meso-Cenozóico para Norte, possui cerca de 4 km de espessura máxima de sedimentos e estende-se por 180 km de largo (E-W) e 320 km de comprimento (N-S)(Cunha 1992).



Fig. 2. Locais de amostragem na região de Taveiro e de Aveiro. (Adaptado de Carta Geológica de Portugal de Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, escala 1:500 000, 1972)

A sedimentação da bacia Lusitaniana, durante o Mesozóico, caracterizou-se por depressões individualizadas em umbrais controlados por subsidência e basculamento de blocos ao longo de falhas (Pena dos Reis 1983). Durante a evolução destas depressões, e segundo o mesmo autor, houve alternância entre períodos de subsidência com instalação de dispositivos sedimentares, com períodos de reactivação de acidentes hercínicos. Estas alternâncias permitem, conjuntamente com as discontinuidades existentes, destacar 4 etapas de enchimento, que estão relacionadas com o “rifting” do Atlântico Norte, e que são designadas: Triássico Superior – Caloviano; Oxfordiano - Berriasiano; Valangiano Inferior – Aptiano; e Aptiano Superior – Campaniano. Existe ainda uma etapa que reflecte o estabelecimento da inversão tectónica, com fragmentação em diversas bacias e diferenciadas evoluções a partir do Cenozóico, e que se denomina de Campaniano Superior – Maastrichtiano.

No período Triássico Superior, ocorre a 1ª fase distensiva com aparecimento das primeiras fossas tectónicas; os depósitos são predominantemente sedimentos clásticos aluviais, que contactam lateralmente com depósitos margosos e evaporíticos. No

Jurássico Inferior e Médio a deposição ocorreu numa plataforma carbonatada e a actividade diapírica toma uma importância crescente.

No Jurássico Superior regista-se a 2ª fase do “rifting” com inundação da bacia e predomínio de sedimentação carbonatada. Durante o Oxfordiano até ao Kimeridgiano superior, a sedimentação siliciclástica substitui a carbonatada. No Cretácico Inferior (Kimeridgiano superior, Titoniano e Berriasiano) ocorre uma oscilação do nível do mar com enchimento significativo da bacia e um período de subsidência térmica.

Durante a época Valangiano Inferior – Aptiano (Cretácico Inferior) a bacia é marginada por semi-grabens e os depósitos são carbonatos marinhos de plataforma que passam a sedimentos siliciclásticos de sistemas de transição e continentais.

No início do Cretácico Superior a placa Ibérica sofre uma rotação anti-horária devido à criação da crosta oceânica a ocidente. A Norte inicia-se a sedimentação fluvial que se prolonga até ao Cenomaniano.

A partir do Campaniano Superior (Maastrichtiano) iniciou-se uma actividade ígnea, tectónica e diapírica devido à compressão que passou a ser de NNW-SSE. Os primeiros sinais de inversão tectónica da bacia seriam estes que atingiriam o seu máximo no Miocénico Superior (Pena dos Reis 1983).

## **II.2. Geologia de Taveiro e de Aveiro**

Os locais de amostragem seleccionados para este trabalho enquadram-se no distrito de Coimbra, na área de Taveiro (Fig.3), e no distrito de Aveiro, na área de Bustos (Fig.4). Estas regiões são caracterizadas por uma densidade populacional elevada onde a indústria e a agricultura assumem um papel de grande relevância.

### Área de Taveiro

A formação sedimentar dos “Arenitos e argilas de Taveiro”, está localizada na Orla Ocidental Meso-Cenozóica, a sul do rio Mondego e atinge os 170m de espessura. Nesta zona verifica-se o confronto de terrenos Mesozóicos sobranceiros com planícies aluvionares de depósitos Cenozóicos do Baixo Mondego.

Segundo Pena dos Reis (1983), e de acordo com elementos paleontológicos recolhidos na área, esta formação é caracterizada por uma deposição continental que assenta sobre sedimentos do Cretácico Superior (nível C<sup>5</sup>), constituindo uma formação

sedimentológica com idade compatível com o Campaniano Superior – Maastrichtiano. Este facto leva à correlação desta formação com as formações argilosas da zona de Aveiro, sendo a contemporaneidade destas formações sugerida em Soares *et al.* (1982).

Estruturalmente, a deposição dos arenitos e argilas de Taveiro dever-se-á a uma influência de um soco a Este e de um ventre diapírico a Oeste, e apresenta variações laterais de fácies, especialmente de N para S (Rocha, Manuppella *et al.* 1981).

De acordo com os mesmos autores, nesta região podem distinguir-se duas unidades estruturais: um nível inferior argiloso avermelhado, intercalado com arenitos esbranquiçados com um conglomerado rico em restos de vertebrados, e um nível superior assente no anterior, constituído por areias caulíferas.

A definição de limite dos arenitos e argilas de Taveiro é ainda efectuada em Rocha, Manuppella *et al.* (1981), nota explicativa relativa à folha 19-C dos serviços geológicos, onde é escolhido como limite superior o arenito grosseiro argilo-conglomerático, por vezes bastante consolidado e silicificado, e o limite inferior é marcado pelo aumento de granulometria com diminuição de micas.

### Área de Aveiro

A região de Aveiro é essencialmente plana, com cobertura arenosa resultante de acção eólica, marinha ou fluvial. Nesta zona as formações Cretácicas são formadas maioritariamente por arenitos, argilas e alguns calcários, dispondo-se em camadas inclinadas para NW (Teixeira e Zbyszewski 1976). Segundo os mesmos autores, na região ocorrem camadas alternadas de argilas e arenitos margosos. Estas afloram essencialmente ao longo de linhas de água. Ocorrem também barreiros onde é efectuada a extracção, geralmente associada à indústria cerâmica como é o caso da zona de Bustos, onde foi realizada a amostragem para este trabalho.

De acordo com Rocha (1993) e Barbosa (1981), os depósitos argilosos desta região seriam resultantes da deposição de sedimentos numa zona plana, irrigada de água doce, pouco profunda, e de clima quente e húmido. Estas formações argilosas, denominadas “Argilas de Aveiro”, surgem, tal como referido anteriormente, associadas ao Cretácico Superior (nível C<sup>5</sup>), Santoniano (?) – Maastrichtiano, e constituídas por uma sucessão de argilas vermelhas e cinzentas esverdeadas (com espessuras que variam entre 0,30 m e 1,5 m), por vezes arenosas, alternando com margas acinzentadas e com intercalações de calcários margosos, maioritariamente dolomíticos (Barbosa 1981).

Mineralogicamente a área em estudo apresenta, segundo trabalhos previamente realizados (Rocha 1993; Coroado 2000), uma predominância de ilite-esmectite na fracção argilosa, sendo a ilite o mineral mais abundante. No topo da unidade litoestratigráfica, a esmectite cálcica aparece, por vezes, como mineral dominante.

## **III. Materiais e métodos**





### **III. Materiais e métodos**

#### **III.1. Trabalho de campo**

O trabalho de campo e selecção das amostras teve em consideração a informação disponível de trabalhos prévios sobre a zona a estudar (Rocha, Manuppella et al. 1981; Rocha 1993; Santos 1998; Coroado 2000), bem como a cartografia da região, nomeadamente as Cartas Geológicas de Portugal de Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, escala 1:50 000, 1981, folhas 16-C (Vagos) e 19-C (Figueira da Foz).

Tendo em consideração trabalhos anteriormente desenvolvidos nas regiões em questão, procedeu-se a uma campanha de amostragem de níveis potencialmente ricos em argilas. Deste modo, na região de Coimbra (Taveiro) foram seleccionados dois locais para amostragem nas proximidades das localidades de Reveles (coordenadas militares para o meridiano e paralelo de 168,06 km e 357,45 km) e de São Pedro (coordenadas militares para o meridiano e paralelo de 168,125 km e 356,100 km), da Carta Militar do Exército Folha 241. Na área de Aveiro recolheram-se amostras para estudo apenas na zona de Bustos (coordenadas militares para o meridiano e paralelo de 157,682 km e 394,000km), da Carta Militar do Exército Folha 196. Os locais de amostragem estão representados nos mapas das figuras 3 e 4 adaptados das Cartas Geológicas 19-C e 16-C, respectivamente.

Recolheram-se no total sete amostras correspondentes aos níveis mais argilosos dos três depósitos já referidos. As amostras de argila foram referenciadas, utilizando uma nomenclatura alusiva à sua localização. Assim, serão designadas por RVL as amostras colhidas em Reveles, SP as amostras de São Pedro e BST as amostras da zona de Bustos. A estas referências associa-se um número que se refere ao nível de amostragem do depósito (crescente da base para o topo do perfil).

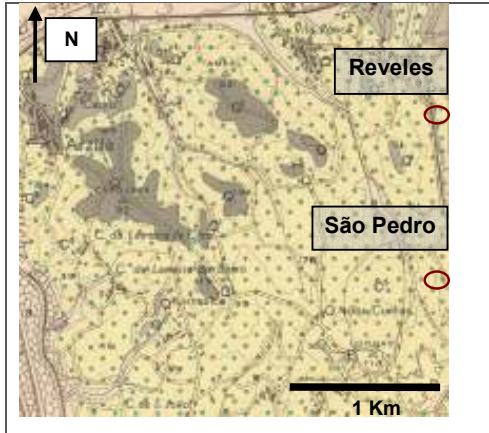


Fig. 3. Localização dos pontos de amostragem na região de Taveiro – Reveles e São Pedro (Adaptado de Carta Geológica de Portugal de Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos 19-C, escala 1:50 000, 1981)

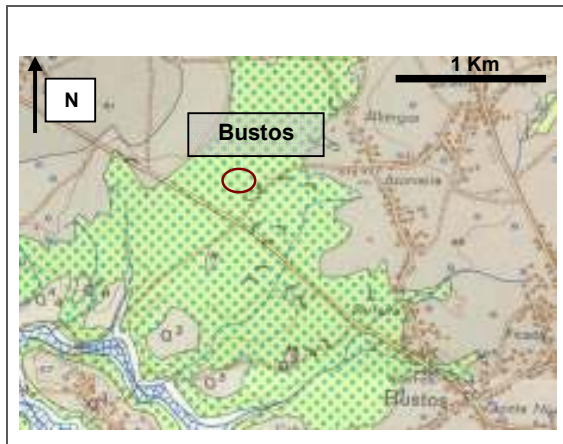
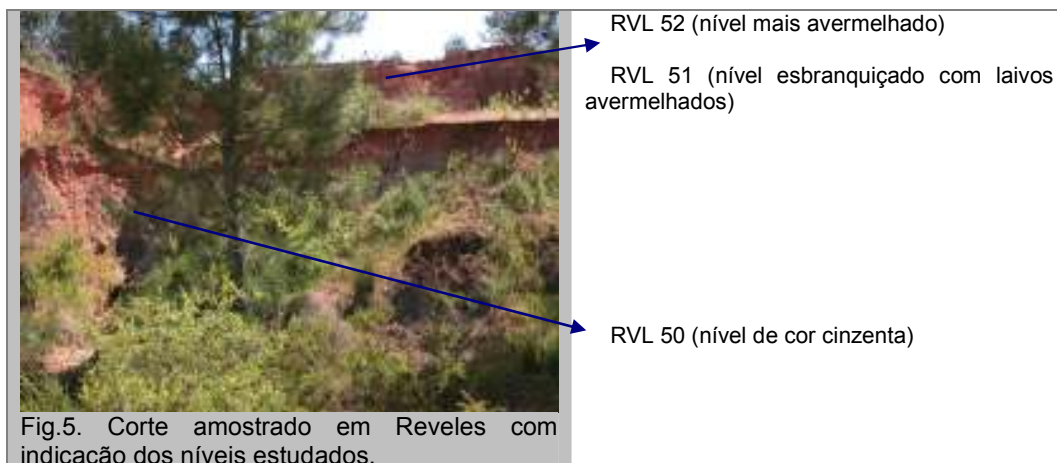


Fig. 4. Localização dos pontos de amostragem na região de Aveiro – Bustos (Adaptado de Carta Geológica de Portugal de Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos 16-C, escala 1:50 000, 1981)

### Amostragem:

#### 1) Área de Taveiro

Na zona de Reveles, foram amostrados três níveis argilosos diferentes, de um corte de um barreiro explorado para uma fábrica de cerâmica, já desactivada e localizada perto deste. Este corte apresenta variações verticais de granulometria e de cor (nível cinzento na base e níveis superiores com alternância de vermelho e branco). Recolheram-se três amostras dos níveis mais argilosos – uma na base e duas no topo (ver Fig.5).



a) Base do corte:

A amostra recolhida na base do corte apresenta cor cinzenta (RVL-50) e textura um pouco arenosa (esboroadá) (Fig.6).

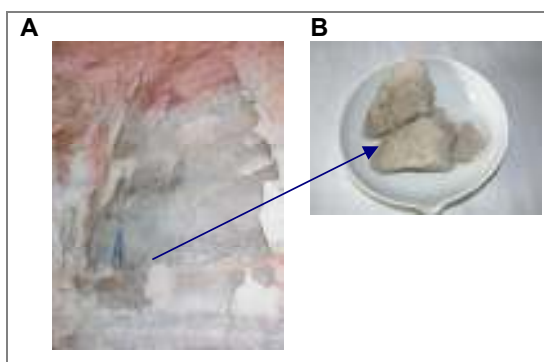


Fig.6. **A** – Nível do corte de Reveles onde se colheu a amostra RVL-50; **B** - pormenor da amostra RVL-50 (argila de cor cinzenta).

b) Topo do corte:

Na figura 7 mostra-se a parte superior do corte, onde se podem diferenciar três níveis. Da base para o topo encontra-se uma camada esbranquiçada a avermelhada com cerca de 1,5 m de espessura onde foi recolhida a amostra RVL-51. Segue-se um nível de 20-30 cm de espessura de cor vermelha escura, com aspecto ferruginoso. Acima deste ocorre um nível com cerca de 1 m de espessura de cor avermelhada, com aspecto mais compacto do que a anterior, de onde se recolheu a amostra RVL-52 (ver pormenor na Fig.7).

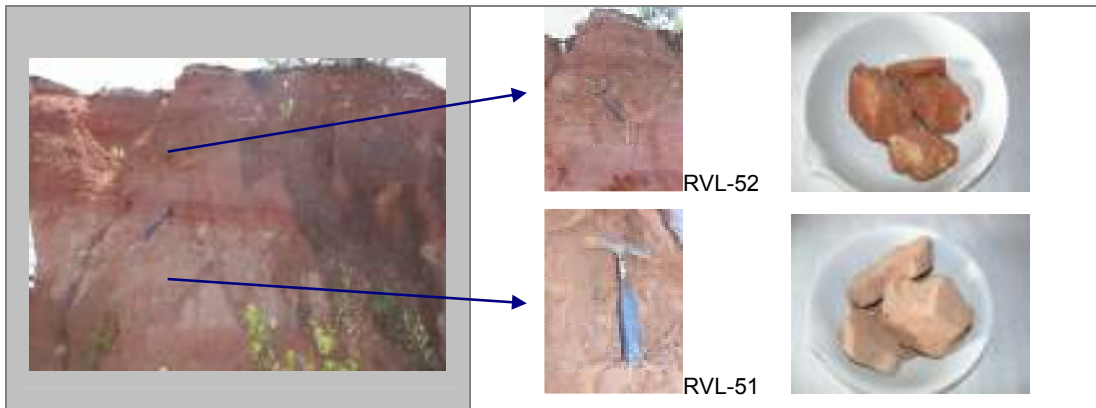


Fig.7. Pormenor do topo do corte de Reveles. Pormenor do local de amostragem de RVL-51 (argila mais esbranquiçada) e RVL-52 (argila de cor mais avermelhada).

Junto à localidade de São Pedro (Fig.3) foram colhidas duas amostras, num corte com cerca de 3 m de espessura (Fig.8) junto a uma fábrica de cerâmica em plena actividade. Recolheram-se amostras apenas nos níveis mais argilosos: uma de cor avermelhada (SP-50), e uma argila esbranquiçada com laivos avermelhados (SP-51), de um nível superior, tendo esta camada uma espessura de cerca de 60 cm (Fig.9).



Fig.8. Vista geral do depósito argiloso na zona de São Pedro.

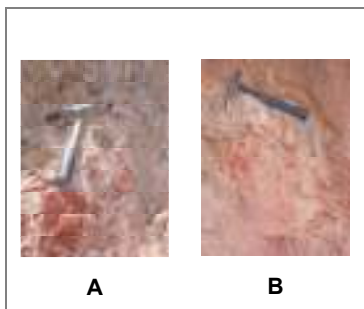


Fig.9. Pormenor dos locais amostrados no corte de São Pedro. **A** - amostra SP-50 recolhida no nível inferior (avermelhada). **B** - amostra SP-51 recolhida no nível mais acima (esbranquiçada com laivos avermelhados).

## 2) Área de Aveiro

Na zona de Bustos (Fig.4), numa mina a céu aberto activa, com características típicas de exploração em larga escala, foram recolhidas duas amostras em diferentes patamares da exploração, correspondentes aos dois níveis mais argilosos e potencialmente mais esmectíticos, tendo como base trabalhos anteriores. A localização dos pontos de amostragem está ilustrada na figura 10. A amostra de referência BST-51 é de cor avermelhada (Fig.11), sendo muito friável e a amostra BST-52 apresenta uma cor esverdeada e é de cariz mais argiloso (Fig.12).



Fig.10. Vista geral do barreiro de Bustos em plena actividade de extracção. Localização dos pontos de amostragem BST-51 e BST-52.

	
Fig.11. Amostra BST-51 (avermelhada), recolhida em Bustos no 3º patamar visível na figura 10.	Fig.12. Amostra BST-52 (esverdeada) recolhida em Bustos no 5º patamar visível na figura 10.

### III.2. Trabalho de laboratório

Tendo em consideração os objectivos do trabalho a realizar, após a campanha de amostragem, as amostras foram submetidas a diversas análises, químicas e mineralógicas, de forma a realizar uma caracterização exaustiva tanto da rocha total,

como de diversas fracções granulométricas ( $\Phi \geq 125 \mu\text{m}$ ,  $63\text{-}125 \mu\text{m}$ ,  $20\text{-}63 \mu\text{m}$ ,  $2\text{-}20 \mu\text{m}$ ), e em particular a fracção  $< 2 \mu\text{m}$ .

A caracterização do material recolhido incidirá sobre propriedades físicas, mineralógicas e químicas, e os diversos procedimentos laboratoriais a que as amostras foram sujeitas serão descritos neste trabalho.

### **III.2.1. Preparação de amostras**

As amostras foram secas em estufa a  $30^\circ\text{C}$ , para evitar possíveis alterações composicionais dos minerais argilosos provocadas pela temperatura. Após secagem, foi feita a homogeneização e quarteamento das amostras. Foram separadas diversas tomas das amostras, destinadas aos diferentes ensaios a realizar, tendo sido a restante guardada como testemunho.

Uma porção da rocha total destinou-se à desagregação e moagem em moinho de anéis de ágata. Após moagem, e homogeneização, tomaram-se alíquotas para estudo da composição mineralógica por difracção de raios X (DRX) em agregado não orientado, e para as análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), e análise instrumental por activação com neutrões (AAN).

Procedeu-se ainda à separação de diferentes fracções granulométricas, por crivagem e sedimentação, para análise química e mineralógica.

### **III.2.2. Caracterização granulométrica**

A granularidade das amostras apresenta-se como um parâmetro de extrema importância no estudo dos minerais argilosos, reflectindo muitas das suas propriedades e características, e condicionando algumas das propriedades das argilas, nomeadamente a viscosidade, plasticidade e permeabilidade (Gomes 2002). Permite ainda deduzir indicações sobre a proveniência, sobre o transporte e sobre os ambientes deposicionais.

Para a realização da análise granulométrica de finos e grosseiros, retiraram-se aproximadamente 100 gramas de rocha total, que foi sujeita a crivagem, em peneiro de  $125 \mu\text{m}$ , a seco. A fracção  $< 125 \mu\text{m}$  foi posteriormente crivada, por via húmida, utilizando um peneiro ASTM (American Standards for Testing Materials) com malha de  $63 \mu\text{m}$ .

Da fracção < 63 µm foram retirados, aproximadamente 3,5 g de amostra para a granulometria de finos utilizando o analisador de tamanho de partículas Sedigraph 5100 (ensaio realizado na Universidade de Aveiro), que permite grande precisão e rapidez na obtenção dos resultados, com pequenas quantidades de amostra. O analisador tem por base de funcionamento o método de sedimentação (de acordo com a Lei de Stokes), utilizando um feixe raios X de baixa energia e um detector para determinar a distribuição dos tamanhos e a velocidade de queda das partículas numa célula que contém o desfloculante (hexametáfosfato de sódio a 1%). O tamanho das partículas é registado como um diâmetro esférico equivalente (d.e.e.), ou seja o diâmetro de uma esfera que circunscreve a partícula argilosa. O princípio de sedimentação em meio húmido assenta na lei de Stokes, segundo a qual uma esfera caindo livremente sob a influência da gravidade através de um meio viscoso atinge uma velocidade constante, função da viscosidade do fluído, do diâmetro e densidade da esfera. No caso das partículas argilosas, a sedimentação não obedece perfeitamente à Lei de Stokes porque as partículas não são esféricas, mas lamelares ou fibrosas, possuem cargas eléctricas e a queda não é perfeitamente livre (Gomes 2002).

Para além deste ensaio, e com vista a uma melhor caracterização química e mineralógica das amostras em estudo, foram ainda separadas outras fracções em laboratório, por crivagem ( $\Phi \geq 125 \mu\text{m}$  e  $63 \mu\text{m} \leq \Phi < 125 \mu\text{m}$ ) e por sedimentação ( $\Phi < 2 \mu\text{m}$ ;  $2 \mu\text{m} \leq \Phi < 20 \mu\text{m}$  e  $20 \mu\text{m} \leq \Phi < 63 \mu\text{m}$ ). A obtenção da fracção 2-20 µm, por sedimentação, foi efectuada de acordo com as indicações de Moore e Reynolds (1997).

Considerou-se importante, dado os objectivos deste trabalho, proceder ao estudo detalhado da fracção siltosa, pelo que se optou por a estudar em duas sub-fracções (20-63 µm e 2-20 µm).

As fracções granulométricas obtidas, bem como a respectiva classificação de acordo com o intervalo de dimensões das partículas encontram-se na tabela 1.

Tabela 1. Fracções granulométricas: classificação de partículas e respectivos intervalos de dimensão.

<b>Dimensão das partículas</b>	<b>Classificação</b>
$\Phi \geq 125 \mu\text{m}$	<b>Areia</b>
$63 \mu\text{m} \leq \Phi < 125 \mu\text{m}$	<b>Areia fina</b>
$20 \mu\text{m} \leq \Phi < 63 \mu\text{m}$	<b>Silte</b>
$2 \mu\text{m} \leq \Phi < 20 \mu\text{m}$	<b>Silte</b>
$\Phi < 2 \mu\text{m}$	<b>Argila</b>

### III.2.3. Caracterização mineralógica

Para a identificação e semi-quantificação das fases minerais presentes nas amostras estudadas, recorreu-se à difracção de raios X. A identificação dos minerais na rocha total e nas restantes fracções foi feita tendo por base os picos de difracção referenciados em diferente bibliografia existente para este efeito (Thorez 1976; Brindley e Brown 1980; Moore e Reynolds 1997).

A difracção de raios X é particularmente útil na caracterização dos minerais argilosos. Com efeito, os átomos nos diferentes minerais argilosos estão dispostos numa rede tridimensional, com distâncias reticulares da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação X, o que permite que um cristal funcione como uma rede de difracção de raios X.

Um feixe monocromático de raios X incidindo sobre os planos reticulares dos cristais sofre difracção sempre que se verifique a equação de Bragg:

$$2 d_{hkl} \text{ sen } \theta = n \lambda$$

onde:

$d_{hkl}$  - afastamento entre dois planos do cristal;

$\theta$  - ângulo formado entre os raios do feixe incidente e os planos atómicos (hkl) reflectores do cristal;

$\lambda$  - comprimento de onda dos raios X;

$n$  - ordem dos raios X difractados.



Como resultado da difracção resultam difractogramas característicos para cada mineral, sendo as distâncias dos planos cristalinos as responsáveis pelas diferenças. Apesar de todos os planos reticulares dos cristais serem revelados nos difractogramas, os planos basais revelam-se os mais decisivos na identificação dos minerais, visto ser rigorosamente conhecido o seu espaçamento.

Para o estudo mineralógico da rocha total, foi retirada uma pequena porção da amostra que, depois de moída, homogeneizada e seca a 30°C, foi colocada num porta amostras de vidro, sendo comprimida para evitar a orientação preferencial dos cristais preparando-se, deste modo, agregados não orientados.

Foi ainda realizada a DRX em agregados não orientados das restantes fracções granulométricas separadas.

No caso da fracção argilosa, foi realizada a DRX da amostra em agregado orientado ao natural (ON), glicolada (em ambiente de etilenoglicol) e aquecida a 550°C (por um período de duas horas), com vista à determinação dos diferentes minerais argilosos constituintes da amostra. As lâminas foram preparadas por dissolução de 0,1 g de amostra em 10 ml de água destilada, com agitação para maior eficiência do processo. Após dissolução total do material, e com o auxílio de uma pipeta de 2 ml, foi depositada a suspensão em lâmina de vidro e seca à temperatura ambiente.

O tratamento com etilenoglicol, e tal como descrito em Moore e Reynolds (1997), consistiu na colocação de lâminas com depósito de fracção argilosa num excicador, em ambiente de etilenoglicol, numa estufa a 80°C por um período de 6 horas, sendo medidas assim que retiradas da estufa, uma vez que a capacidade de expansão dos minerais argilosos pode ser afectada pela rápida evaporação do etilenoglicol.

Sempre que se verificou a presença de esmectites, procedeu-se à difracção de raios X da fracção argilosa em agregado não orientado de pós, visando a determinação da equidistância dos planos 060, para distinção entre dioctaédricas e trioctaédricas.

Os difractogramas de raios X das diferentes fracções foram realizados no Instituto Tecnológico e Nuclear e obtidos num equipamento Philips, Pro Analytical, sendo usada a radiação  $K_{\alpha}$  Cu a 45 Kv de tensão e 40 mA de corrente, e velocidade de goniómetro de 1° por minuto e com as seguintes condições operacionais:

- rocha total e restantes fracções granulométricas - área explorada de 2° a 70° de  $2\theta$ ;

- agregados orientados ao natural e glicolados - área explorada de 2° a 30° de 2θ;
- aquecida a 550°C - área explorada de 2° a 20° de 2 θ;
- planos 060 - área explorada de 58° a 64° de 2 θ.

Os difractogramas obtidos da rocha total bem como das diferentes fracções granulométricas separadas, em agregados não orientados, para os diversos depósitos estudados encontram-se no Anexo II.

A análise semi-quantitativa das fases minerais presentes nas amostras foi realizada com base na determinação de áreas de picos seleccionados fazendo uso dos poderes reflectores relativos a cada mineral (Schultz 1964; Rocha 1993).

Na tabela 2 encontram-se registadas as abreviaturas que serão utilizadas, referentes aos minerais, bem como os respectivos picos diagnose e poder reflector.

Tabela 2. Abreviaturas, picos diagnose e poderes reflectores utilizados para a semi-quantificação dos minerais por DRX.

Mineral	Abreviatura	Pico diagnose (Å)	Poder reflector
Filossilicatos	Fil	4.45	0.2
Goethite	Goet	4.18	1.3
Quartzo	Qz	3.34	2
Feldspato alcalino	F.alc	3.24	1
Plagioclase	Plag	3.18	1
Calcite	Calc	3.03	1
Hematite	Hem	2.68	1.3
Ilite/esmectite	I/esm	20-28	3
Esmectite	Esm	17 (glicerol)	4
Ilite	I	10	0.5
Caulinite	Caul	7	1

### III.2.4. Caracterização química

Com o propósito de proceder a uma caracterização química detalhada das argilas de Taveiro e Aveiro, foram utilizadas duas técnicas de análise química. Para a determinação da concentração de elementos maiores e menores na rocha total, recorreu-se à espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), enquanto na determinação da

concentração de terras raras e de outros elementos traço, na rocha total e em diversas fracções granulométricas, foi utilizada a análise instrumental por activação com neutrões (AAN).

#### **III.2.4.1. Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)**

Com o intuito de determinar os teores dos elementos maiores e menores foi utilizada a espectrometria de fluorescência de raios X. O processo denominado de fluorescência de raios X ou emissão consiste em excitar os elementos da amostra, por absorção de um feixe primário, sendo depois emitidos por estes os seus raios X característicos.

A FRX é uma técnica rápida, que permite a identificação multielementar de elementos com número atómico superior a 9, e que pode ser não destrutiva, sendo por isso aplicada em diversas áreas desde os materiais geológicos, museológicos, arqueológicos, pinturas, ourivesaria e outras, sem, de um modo geral, danificar as amostras (Skoog e Leary 1992).

Na análise por FRX é necessário excitar os elementos constituintes da amostra, incidindo um feixe de fotões, electrões ou protões de elevada energia, para haver emissão de radiação característica. Posteriormente, há que identificar e seleccionar as riscas características dos elementos em questão e proceder à medida da sua intensidade através de detecção dos fotões emitidos. Por fim, converte-se a intensidade das riscas de emissão em concentração elementar através de um processo de calibração.

Para a análise quantitativa de um dado elemento é suficiente medir uma risca de emissão e relacionar a sua intensidade com a concentração, sendo esta relação linear num intervalo limitado de concentração, uma vez que a intensidade da risca não depende apenas da concentração do elemento mas sofre influências de outros elementos presentes na amostra. Estes efeitos de matriz são previsíveis e determinados, e podem ser corrigidos por um processo de calibração. Outro factor a ter em consideração é o poder pouco penetrante dos raios X (1-1000  $\mu\text{m}$ ), pelo que a amostra deve ser plana e homogénea em toda a sua espessura (Jenkins, Gould *et al.* 1981).

Neste trabalho utilizou-se um espectrómetro Phillips PW 1410/00 da Universidade de Aveiro. Tal como referido anteriormente, a preparação das amostras consistiu na secagem a 30 °C e posterior moagem e homogeneização. As amostras foram analisadas

de acordo com o protocolo descrito por Terroso (2005) para preparação de pastilhas prensadas e fundidas.

### **III.2.4.2. Análise por activação com neutrões (AAN)**

A análise instrumental por activação com neutrões é uma técnica de análise bastante sensível, permitindo a obtenção precisa e rigorosa de numerosos elementos químicos, independentemente da sua concentração, podendo-se obter os teores de elementos traço presentes em quantidades da ordem da parte por milhão (ppm) ou parte por bilião (ppb). Além disso, permite o estudo de amostras em quantidades muito reduzidas (200-300 mg).

Este método baseia-se na medição de taxas de contagem de núclidos radioactivos, produzidos a partir dos elementos através de reacções nucleares promovidas pelo bombardeamento com um feixe de neutrões. As irradiações das amostras e padrões foram realizadas no Reactor Português de Investigação (RPI), em Sacavém. As medidas das taxas de contagem foram efectuadas por espectrometria gama, de acordo com Prudêncio *et al.* (1986) e Gouveia *et al.* (1992). Por comparação com padrões (método comparativo) determinou-se, de uma forma precisa e exacta, a concentração dos seguintes elementos químicos: Sc, Cr, Co, Zn, Ga, As, Br, Rb, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Th e U.

A preparação das amostras para análise por activação com neutrões consistiu, no caso da amostra total, na sua moagem em moinho de anéis de ágata e homogeneização. Depois de moídas, as amostras foram secas a 110 °C por um período de 24 horas. Por fim, foram pesados rigorosamente entre 200 a 300 mg de cada amostra em *cans* de polietileno de alta pureza. Para as restantes fracções, e após separação, as diversas amostras foram também secas a 110 °C e pesadas rigorosamente.

A análise instrumental por activação com neutrões, envolve a utilização de vários padrões que são seleccionados em função da natureza das amostras e dos elementos a dosear. Usualmente, o mesmo elemento é doseado por comparação com diversos padrões, aumentando deste modo a exactidão dos resultados.

Como padrões, foram utilizados o GSS-4 e o GSS-5, padrões constituídos por sedimentos, do Institute of Geophysical and Geochemical Exploration da República Popular da China (Govindaraju 1994). Os padrões foram também secos a 110°C, durante

24 horas, e pesados (quantidades de 200 a 300 mg) em *cans* idênticos aos das amostras.

Os *cans* contendo as amostras e os padrões foram introduzidos num dispositivo de plástico para irradiação, juntamente com monitores de fluxo de neutrões destinados a efectuar as correcções necessárias de fluxo (Fig.13). Note-se que no método comparativo em análise por activação com neutrões é indispensável que as amostras e os padrões recebam exactamente o mesmo fluxo neutrónico para que as suas actividades específicas sejam comparadas correctamente. Como nem sempre é possível garantir que amostras e padrões tenham recebido o mesmo fluxo neutrónico durante a irradiação, é necessário controlar este processo recorrendo à utilização de monitores durante a activação das amostras. No caso de irradiações longas, os monitores normalmente utilizados são constituídos por pequenos discos de ferro.



As irradiações das amostras e padrões foram realizadas no RPI, sendo o fluxo médio de neutrões térmicos de  $3.589 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $\Phi_{\text{epi}}/\Phi_{\text{ter}} = 1.4\%$ ,  $\Phi_{\text{ter}}/\Phi_{\text{rap}} = 14.14$  e estando o reactor a operar a 1 MW de potência. As amostras foram sujeitas a uma irradiação longa, por um período de 6 horas, na piscina do reactor. Note-se que o tempo de irradiação foi calculado de modo a permitir a obtenção de actividade suficiente para determinar os teores dos elementos com a precisão e exactidão desejadas.

As medidas das taxas de contagem efectuaram-se recorrendo a um espectrómetro de raios gama associado a dois detectores de germânio hiperpuro, um de baixas (Low Energy Photon Detector – LEPD) e outro de altas energias. Na tabela 3 apresentam-se para os diferentes elementos os radionúclidos, os tempos de espera, a energia de raios  $\gamma$  e os detectores utilizados na AAN.

Tabela 3. Elementos, radionúclidos, tempos de espera, energias dos raios  $\gamma$  e detectores utilizados na análise por activação com neutrões.

Elemento	Radionuclido	Tempo de espera (d)	Energia de raios $\gamma$ (keV)	Detector Coaxial Ge(Li)	LEPD
Sc	<sup>46</sup> Sc	27	889	x	
Cr	<sup>51</sup> Cr	27	319	x	
Co	<sup>60</sup> Co	27	1332	x	
Zn	<sup>65</sup> Zn	27	1115	x	
Ga	<sup>72</sup> Ga	3	834	x	
As	<sup>76</sup> As	3	559	x	
Br	<sup>82</sup> Br	3	776	x	
Rb	<sup>86</sup> Rb	27	1077	x	
Zr	<sup>95</sup> Zr	27	756	x	
Sb	<sup>124</sup> Sb	27	1690	x	
Cs	<sup>134</sup> Cs	27	796	x	
Ba	<sup>131</sup> Ba	27	496	x	
La	<sup>140</sup> La	3	1596	x	
Ce	<sup>141</sup> Ce	27	145		x
Nd	<sup>147</sup> Nd	27	91; 531	x	x
Sm	<sup>153</sup> Sm	3	103		x
Eu	<sup>152</sup> Eu	27	1408		
Tb	<sup>160</sup> Tb	27	1178		
Yb	<sup>169</sup> Yb	27	177; 198	x	x
Lu	<sup>177</sup> Lu	27	208	x	x
Hf	<sup>181</sup> Hf	27	482		
Ta	<sup>182</sup> Ta	27	1222		
W	<sup>187</sup> W	3	479; 686	x	
Th	<sup>233</sup> Th	27	300; 312	x	x
U	<sup>239</sup> Np	3	106; 228	x	x

Realizaram-se para cada amostra e padrão quatro medidas de taxas de contagem, atendendo aos períodos de semi-desintegração dos radionúclidos utilizados para o doseamento dos elementos e a energia dos raios gama seleccionada.

Deste modo, os elementos foram doseados a partir de contagens realizadas da seguinte forma:

(1) Primeiros espectros: Ga, As, Br, La, Sm, W e U. Estas medições realizaram-se 3 a 4 dias após a irradiação. As amostras foram medidas 30 minutos no detector de altas energias e 60 minutos no detector de baixas energias.

(2) Segundos espectros: Sc, Cr, Co, Zn, Rb, Sb, Cs, Ba, Zr, Ce, Nd, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta e Th. Estas medições foram realizadas cerca de quatro semanas após a irradiação. O tempo de medida é no mínimo de 2 horas e 30 minutos nos dois detectores.

Na determinação das concentrações dos diferentes elementos foram utilizados os valores de referência obtidos dos dados tabulados por Govindaraju (1994). Foram ainda corrigidas interferências espectrais, bem como as contribuições dos produtos de fissão do U na determinação das concentrações do bário, terras raras (Ce, Nd) e zircónio, de acordo com os procedimentos anteriormente divulgados (Gouveia, Prudêncio *et al.* 1987; Martinho, Gouveia *et al.* 1991).

Os resultados foram obtidos com precisão e exactidão em geral < 5%.

### **III.2.5. Análise estatística multivariada**

As técnicas de análise estatística multivariada utilizadas no tratamento de dados foram a análise grupal e a análise em componentes principais.

No caso dos métodos de análise grupal, os fundamentos baseiam-se em princípios matemáticos de classificação de dados com pesquisa e formação de agrupamentos, mais ou menos homogéneos, de quaisquer variáveis, tendo por base as semelhanças ou dissemelhanças relativas. Deste modo, a formação de grupos ou “clusters” deverá permitir que as características em cada grupo sejam semelhantes entre si e, que cada grupo seja diferente dos outros grupos formados, para as mesmas características estudadas, permitindo a diferenciação entre diferentes grupos estudados.

A análise grupal fez-se aplicando o método não-hierárquico partitivo *k-means* e o método hierárquico aglomerativo UPGMA (Unweighted pair-group average).

Outro dos métodos de análise estatística utilizado foi a análise em componentes principais (ACP). Este método de ordenação pertence à família dos métodos factoriais de análise de dados. Com esta análise visou-se a obtenção de uma imagem da distribuição dos pontos representativos das amostras no espaço de *n* dimensões. Com este método substitui-se o sistema inicial de eixos (variáveis) por outro, tal que um dos eixos (primeira componente principal) tenha a direcção em que se verifica a maior dispersão daqueles pontos, outro (segunda componente principal) uma direcção ortogonal à primeira em que se verifica a maior dispersão dos mesmos pontos, e assim sucessivamente. O resultado é apresentado normalmente em gráficos bidimensionais, onde são projectadas as propriedades definidas por um pequeno número de eixos.

A análise estatística realizada neste trabalho fez-se recorrendo ao programa de análise estatística (Statsoft 2003). Antes de se aplicarem os métodos, os dados de cada

variável foram estandardizados, substituindo cada valor original pela razão entre o seu desvio relativamente à média e o desvio padrão, dando assim peso igual a todas as variáveis na análise estatística.



## **IV. Resultados e discussão**



## IV. Resultados e discussão

### IV.1. Distribuição granulométrica

A análise granulométrica foi realizada procedendo à separação por crivagem em meio seco e húmido, ou sedimentação consoante as dimensões de partículas a separar, conforme procedimento explicado no capítulo III. Foi ainda determinada a granulometria de finos. Estes ensaios permitiram determinar a granulometria das amostras e estabelecer algumas diferenças entre os vários depósitos analisados. Note-se que em todas as amostras estudadas não se registou a presença de fracção cascalho (> 2 mm).

Na tabela 4 apresentam-se as percentagens relativas das diferentes fracções granulométricas separadas por crivagem e sedimentação para cada amostra. Através de crivagem, verifica-se que as amostras de Bustos são as mais finas com a maior quantidade de fracção < 63  $\mu\text{m}$  ( $\approx 97\%$ ), a que se seguem as de São Pedro ( $\approx 88\%$ ) e a amostra colhida no topo do corte de Reveles ( $\approx 79\%$ ). As outras amostras deste depósito possuem uma menor quantidade de fracção < 63  $\mu\text{m}$  ( $\approx 34\%$ ) e uma quantidade de partículas com  $\Phi \geq 125 \mu\text{m}$  significativamente superior às restantes. Refira-se que os valores percentuais das fracções de silte (20-63  $\mu\text{m}$  e 2-20  $\mu\text{m}$ ) e de argila (< 2  $\mu\text{m}$ ) aqui apresentados correspondem aos já aferidos à percentagem de fracção < 63  $\mu\text{m}$ .

Tabela 4. Composição granulométrica das amostras estudadas.

	Crivagem			Sedimentação		
	% $\geq 125 \mu\text{m}$	% 63 - 125 $\mu\text{m}$	% < 63 $\mu\text{m}$	% 20-63 $\mu\text{m}$	% 2-20 $\mu\text{m}$	% < 2 $\mu\text{m}$
RVL - 50	35	29	36	5	15	16
RVL - 51	25	43	32	7	13	12
RVL - 52	4	17	79	17	34	28
SP - 50	3	8	89	14	35	40
SP - 51	5	9	86	15	38	33
BST - 51	0	2	98	1	22	75
BST - 52	0	1	99	3	22	74

A representação gráfica das proporções de fracções granulométricas na figura 14, evidencia as diferenças que ocorrem nos três depósitos. Refira-se que a amostra do topo

do perfil de Reveles (RVL-52) apresenta granulometria semelhante às amostras provenientes do depósito de São Pedro.

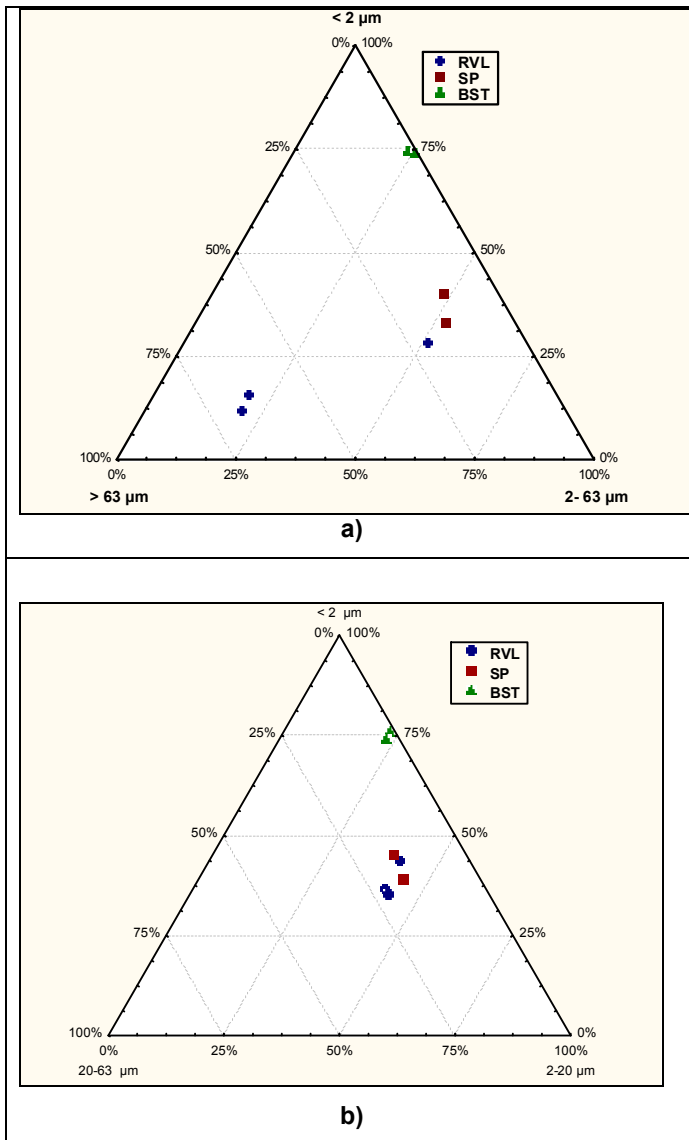


Fig.14. Representação de proporções das fracções **a)** areia, silte e argila **b)** silte e argila, das amostras de Reveles, São Pedro e Bustos.

No que se refere à granulometria de finos, para as amostras da região de Aveiro existe uma predominância evidente de fracção argilosa relativamente às amostras de Taveiro (Fig.15), sendo superior a 70% a percentagem de partículas com d.e.e. inferior a 2  $\mu\text{m}$ .

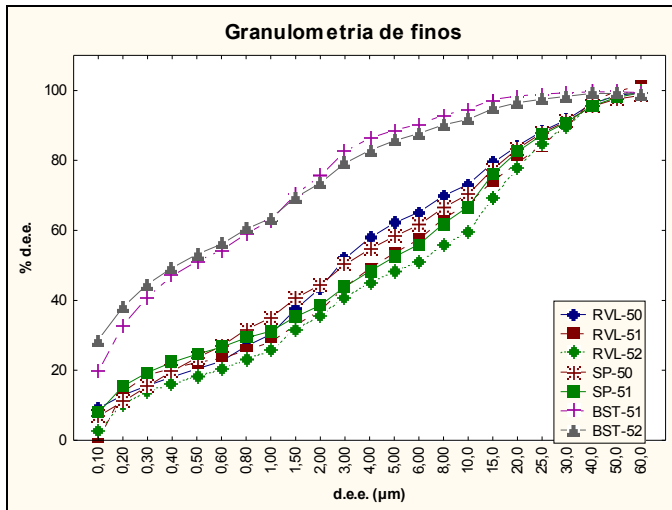


Fig.15. Curvas granulométricas da fracção < 63 µm das amostras de Reveles, S. Pedro e Bustos.

Particularizando, no que se refere às amostras da zona de Taveiro, e de acordo com a figura 16, verifica-se que as amostras de Reveles apresentam curvas semelhantes havendo uma maior diferenciação das amostras na fracção 2-20 µm, existindo uma maior quantidade de partículas desta dimensão na base do corte de amostragem. Também nos diagramas relativos às duas amostras provenientes de São Pedro (Fig.16) se verifica uma ligeira diferença na quantidade de grão com diâmetro entre 2-20 µm.

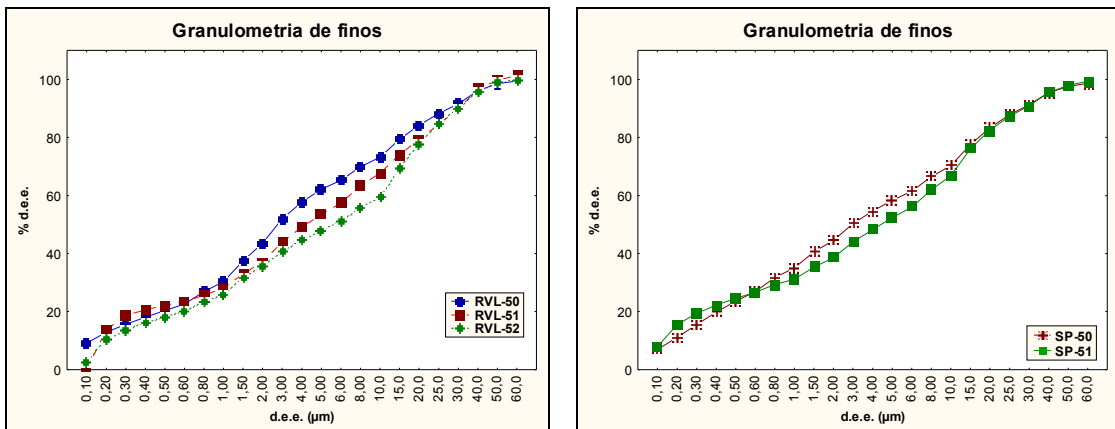


Fig.16. Curvas granulométricas da fracção < 63 µm das amostras de Reveles e S. Pedro.

No caso das amostras de Bustos a amostra do nível inferior do perfil (BST-51) apresenta uma quantidade superior de grãos na fracção silte de 2-20  $\mu\text{m}$ . Verifica-se que a proporção de fracção argilosa neste depósito é semelhante, sendo ligeiramente superior na amostra BST-52 (nível superior) (Fig.17).

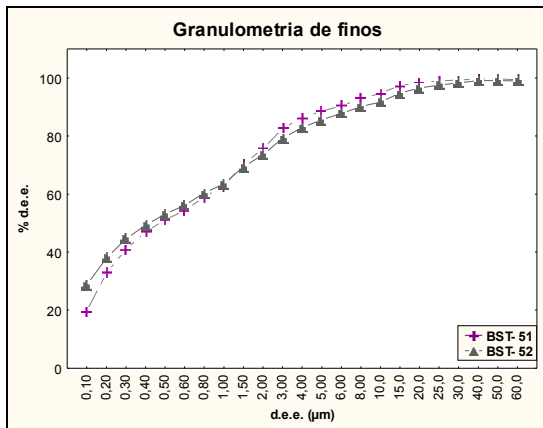


Fig.17. Curvas granulométricas da fracção <math>< 63 \mu\text{m}</math> das amostras de Bustos.

## IV.2. Composição mineralógica

As proporções de minerais encontrados na rocha total dos diversos depósitos estudados apresentam-se na tabela 5 e estão representados graficamente na figura 18. A análise por DRX revelou que a quantidade de filossilicatos é particularmente superior em Bustos, facto que a análise granulométrica já evidenciava.

Tabela 5. Composição mineralógica da rocha total para as amostras de Reveles, São Pedro e Bustos (valores em %).

	Quartzo	Filossilicatos	Feldspatos K	Calcite	Hematite
RVL-50	58	20	22		
RVL-51	50	23	27		
RVL-52	49	48	3		
SP-50	79	19	1		1
SP-51	66	33			1
BST-51	22	77	1		
BST-52	17	78	3	2	

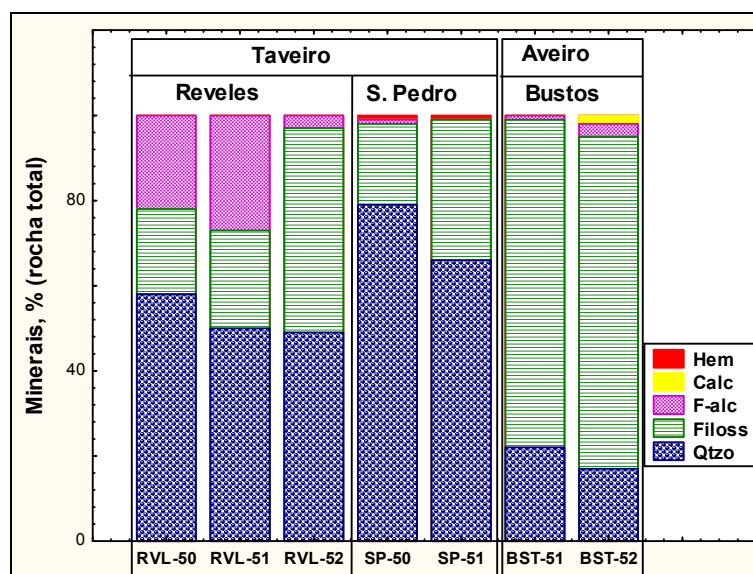


Fig.18. Proporções em percentagem dos minerais na rocha total dos depósitos de Taveiro e Aveiro.

As amostras provenientes dos depósitos da região de Taveiro apresentam na sua composição uma elevada percentagem de quartzo. Os feldspatos alcalinos assim como os filossilicatos, embora com menor representação, também estão presentes na maioria

das amostras. Refira-se que no caso particular de Reveles, a amostra do topo do perfil apresenta um teor de filossilicatos superior às restantes amostras do mesmo depósito.

Nas amostras de São Pedro está presente a hematite, apesar de ser em quantidade vestigial (1%).

No caso do depósito de Bustos o teor de filossilicatos é bastante mais significativo do que em Taveiro, o que seria de prever tendo por base a componente argilosa destas amostras. Ocorre ainda quartzo associado a vestígios de feldspatos alcalinos e calcite.

No que se refere à fracção argilosa, apresentam-se nas figuras 19 e 20 os difractogramas obtidos para esta fracção em agregado orientado ao natural, glicoladas e aquecidas, das amostras de Reveles e São Pedro, respectivamente.

A identificação dos diversos minerais argilosos presentes foi efectuada de acordo com Brindley e Brown (1980), Thorez (1976) e Moore e Reynolds (1997).

Os minerais argilosos existentes nas amostras pertencentes a estes depósitos são a esmectite, caulinite e ilite. A diferenciação das argilas pertencentes à região de Taveiro é estabelecida pela presença de esmectites nas amostras de Reveles, enquanto nas de São Pedro apenas estão presentes caulinite e ilite.

Em Reveles, as esmectite presentes nas amostras caracterizam-se por um pico intenso e bem definido a aproximadamente 14,5 Å, que expande para os 18 Å após tratamento com etilenoglicol e que se desloca para os 10 Å após aquecimento a 550°C. A determinação das equidistâncias do plano 060 (Anexo II) nas amostras de Reveles mostrou que as esmectites presentes são trioctaédricas (valores de  $d(060) \approx 1,54 \text{ \AA}$ ), de acordo com os valores apresentados em Brindley e Brown (1980). Este mineral argiloso é dominante nas amostras da base do corte (tab.6).

A caulinite presente nos depósitos de Taveiro caracteriza-se por apresentar o pico principal (7 Å) bem definido, que não sofre expansão e é suprimido quando a amostra sofre o aquecimento a 550°C. No caso da ilite, o pico dos 10 Å mantém a sua posição inalterada após o tratamento com etilenoglicol e aquecimento a 550°C.

Nas amostras recolhidas na zona de São Pedro, a caulinite aparece como mineral dominante seguida pela ilite.



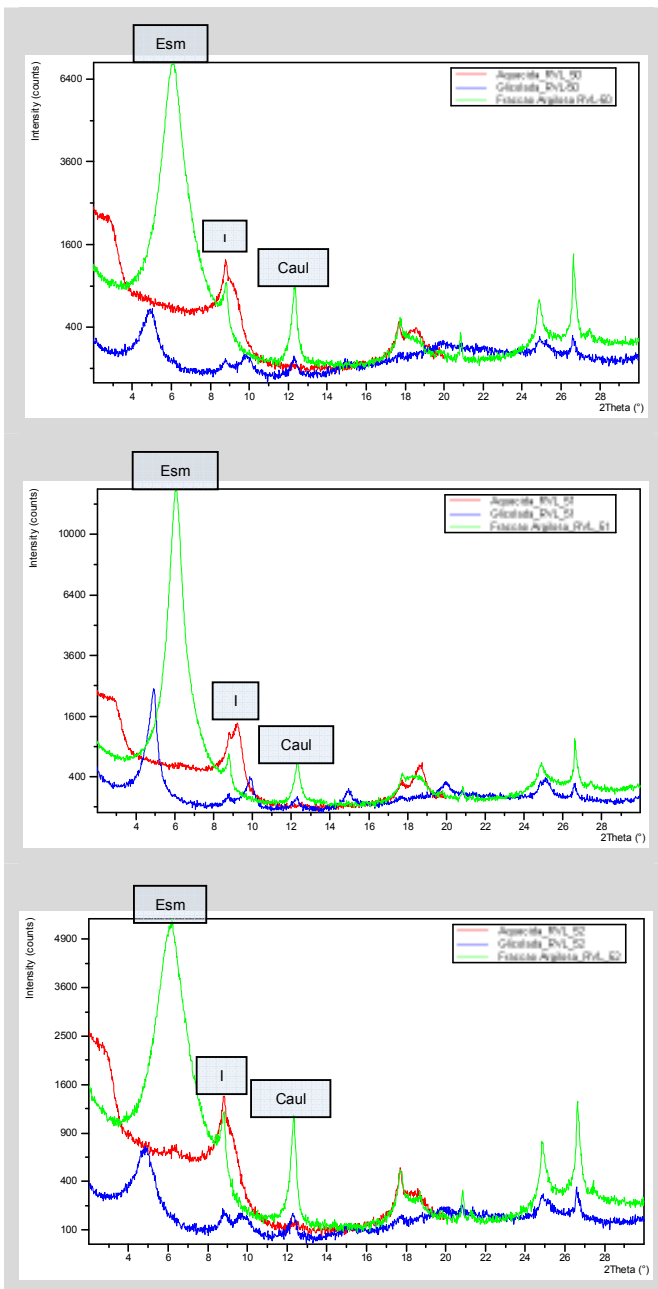


Fig.19. Difractogramas da fração < 2  $\mu$ m das amostras de Reveles, em agregado O.N., glicolada e aquecidas.

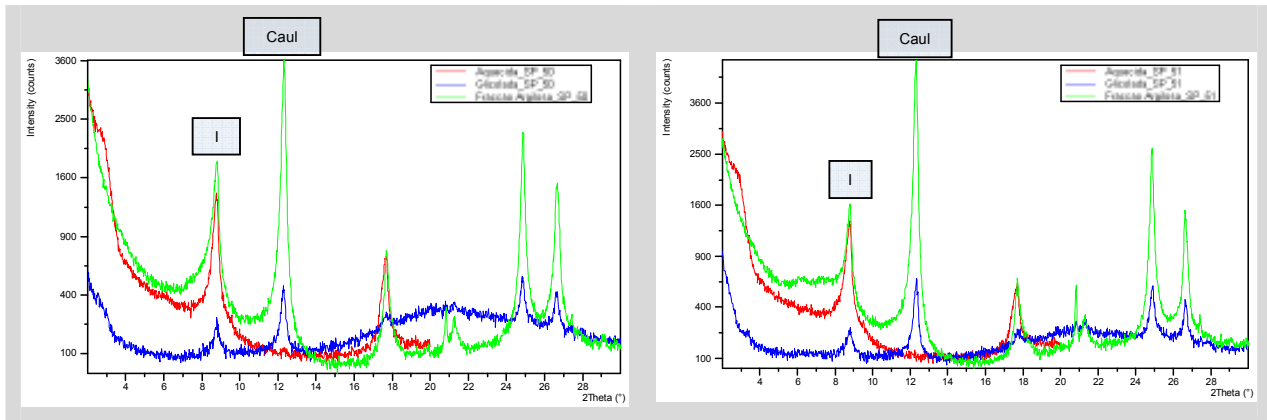


Fig.20. Difractogramas da fracção < 2 µm das amostras de São Pedro em agregado O.N., glicolada e aquecida.

As amostras do depósito de Bustos são constituídas essencialmente por ilite, caulinite e interestratificado ilite/esmectite, ainda que este esteja presente em pequena quantidade (Fig.21). Note-se que apesar de as amostras recolhidas para este trabalho poderem ser de níveis estratigráficos diferentes, foram obtidos resultados semelhantes em trabalhos anteriores desenvolvidos nestas regiões (Rocha 1993; Santos 1998).

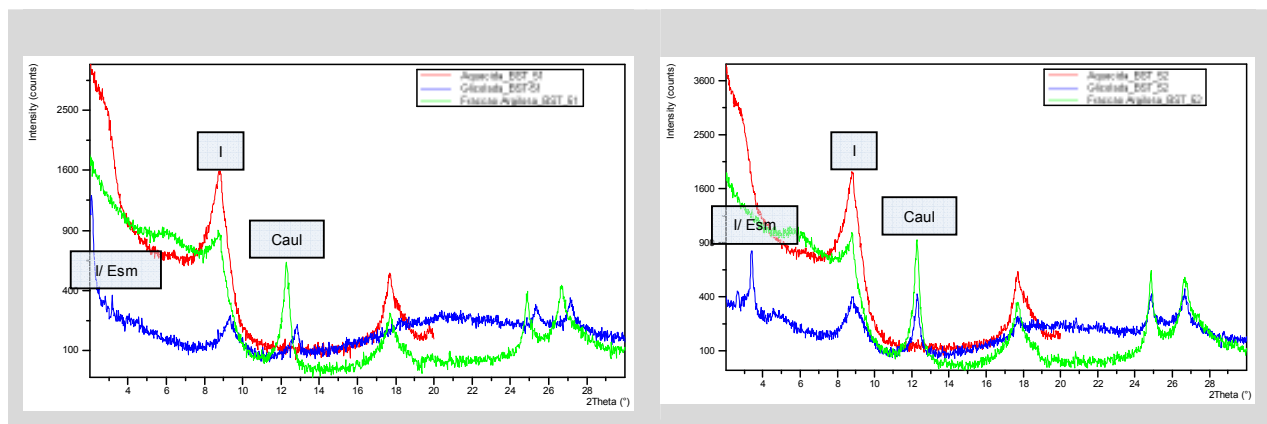


Fig.21. Difractogramas da fracção < 2 µm das amostras de Bustos em agregado O.N., glicolada e aquecida.

Na tabela 6 estão registadas as proporções dos minerais argilosos presentes na fracção < 2 µm e estão representadas graficamente na figura 22.

Tabela 6. Resultados obtidos da análise semi-quantitativa dos minerais argilosos na fracção < 2 µm das amostras de Reveles, São Pedro e Bustos (valores em %).

	Esmeectite	Ilite	Caulinite	Ilite/esmeectite
RVL-50	49	34	17	
RVL-51	71	21	8	
RVL-52	29	48	23	
SP-50		45	55	
SP-51		36	64	
BST-51		78	19	3
BST-52		50	33	17

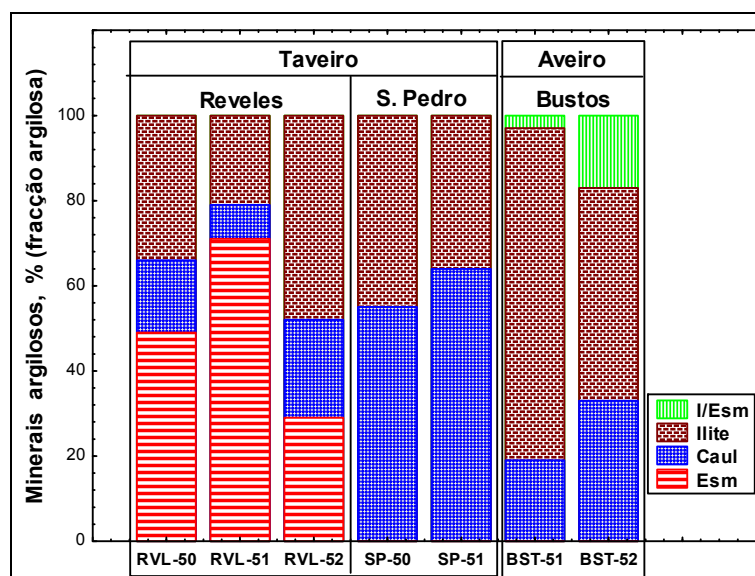


Fig.22. Proporções dos minerais argilosos (%) presentes na fracção < 2 µm das amostras de Taveiro e Aveiro.

Tal como referido anteriormente, verifica-se a presença de ilite e caulinite em todas as amostras estudadas, sendo os únicos minerais argilosos presentes nas amostras de São Pedro. Refira-se que a proporção de caulinite é significativamente superior no barreiro de São Pedro (≈60%) enquanto a quantidade de ilite é mais significativa em Bustos, chegando a registarem-se valores de 78%. Para além destes minerais, nas amostras de Reveles encontra-se ainda a esmeectite com percentagens entre 29 e 71%, enquanto em Bustos se encontra o interestratificado ilite/esmeectite (3 e 17%).

Para além deste ensaio mineralógico, foi ainda realizada a DRX a agregados não orientados de pós da fracção argilosa, bem como de todas as outras fracções

granulométricas separadas, com o intuito de identificar outros minerais presentes nas amostras, encontrando-se os respectivos difractogramas no Anexo II. Os detalhes deste estudo serão descritos de seguida, mas registre-se que, no que se refere às fracções argilosas, para além da presença de quartzo em todas as amostras, destaca-se a presença de plagioclase na amostra do topo de Reveles e de hematite e goethite nas amostras recolhidas em São Pedro.

### Área de Taveiro

#### Reveles

Nas tabelas 7, 8 e 9 apresentam-se as associações mineralógicas das diversas fracções granulométricas estudadas e da rocha total. Note-se que as proporções de minerais na rocha total foram baseadas na semi-quantificação já apresentada na tabela 5 e que os minerais argilosos da fracção < 2 µm foram identificados e semi-quantificados em agregados orientados e apresentados na tabela 6. Optou-se por denominar de filossilicatos o conjunto de minerais argilosos e micas presentes nas fracções granulométricas com  $\Phi \geq 2 \mu\text{m}$ , correspondentes ao pico soma 4.45.

Tabela 7. Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra RVL-50.

RVL-50	Associação mineralógica
< 2 µm	[Esm > I > Caul] > Qz
2 - 20 µm	Qz >> Fil > F.alc >> Plag
20 - 63 µm	Qz > F.alc >> Fil
63 - 125 µm	Qz > F.alc
≥ 125 µm	Qz > F.alc
Rocha total	Qz > F.alc > Fil

Tabela 8. Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra RVL-51.

RVL-51	Associação mineralógica
< 2 µm	[Esm >> I > Caul] > Qz
2 - 20 µm	Fil > Qz
20 - 63 µm	Qz > Fil > F.alc
63 - 125 µm	Qz > F.alc >> Fil (vest)
≥ 125 µm	Qz > F.alc >> Fil (vest)
Rocha total	Qz > F.alc > Fil

Tabela 9. Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra RVL-52.

RVL-52	Associação mineralógica
< 2 µm	[I > Esm > Caul] > Qz > Plag
2 - 20 µm	Qz > Fil >> F.alc (vest)
20 - 63 µm	Qz > F.alc > Fil
63 - 125 µm	Qz > F.alc >> Fil (vest)
≥ 125 µm	Qz > F.alc >> Fil (vest)
Rocha total	Qz ≈ Fil >> F.alc

As associações mineralógicas do depósito de Reveles não apresentam grandes variações, estando o quartzo presente em todas as fracções incluindo a argilosa. Além disso, o quartzo é o mineral predominante nas várias fracções granulométricas com  $\Phi > 2$  µm, excepto na fracção silte (2-20 µm) da amostra RVL-51 em que a proporção de filossilicatos é maior. Tal como seria de esperar nas fracções mais grosseiras o teor de feldspatos alcalinos é superior ao de filossilicatos. Verifica-se a presença de plagioclases na fracção 2-20 µm da amostra RVL-50 e na fracção argilosa da RVL-52.

### São Pedro

As associações mineralógicas das amostras de São Pedro, referentes às diferentes fracções granulométricas apresentam-se nas tabelas 10 e 11.

Tabela 10. Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra SP-50.

SP-50	Associação mineralógica
< 2 µm	[Caul > I] > Qz > Goet > Hem
2 - 20 µm	Qz >> Fil > F.alc (vest)
20 - 63 µm	Qz >> F.alc > Fil (vest)
63 - 125 µm	Qz >>> Fil (vest)
≥ 125 µm	Qz >> F.alc
Rocha total	Qz >> Fil >> F.alc ≈ Hem (vest)

Tabela 11. Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra SP-51.

SP-51	Associação mineralógica
< 2 µm	[Caul > I] > Qz > Goet > Hem
2 - 20 µm	Qz > Fil > F.alc (vest)
20 - 63 µm	Qz >> F.alc (vest) > Fil (vest)
63 - 125 µm	Qz >>> F.alc (vest) > Fil (vest)
≥ 125 µm	Qz >> Fil (vest)
Rocha total	Qz >> Fil >> Hem (vest) > F.alc (vest)

As amostras de São Pedro apresentam associações mineralógicas semelhantes quando comparadas as diversas fracções granulométricas. O quartzo é o mineral dominante em todas as fracções  $\Phi \geq 2 \mu\text{m}$ , encontrando-se ainda filossilicatos e feldspatos alcalinos em diferentes proporções.

Note-se que a fracção mais grosseira da SP-50 para além do quartzo apresenta feldspatos alcalinos enquanto na SP-51 apenas ocorrem vestígios de filossilicatos associados ao quartzo. Na fracção argilosa, para além dos minerais argilosos também ocorre o quartzo e óxidos de ferro (goethite e hematite).

### Área de Aveiro

#### Bustos

As tabelas 12 e 13 representam as associações mineralógicas de Bustos das diferentes fracções granulométricas e da rocha total.

Tabela 12. Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra BST-51.

BST-51	Associação mineralógica
< 2 $\mu\text{m}$	[I >> Caul >> I / Esm] > Qz
2 – 20 $\mu\text{m}$	Qz > Fil > F.alc
20 - 63 $\mu\text{m}$	Qz >> F.alc $\approx$ Fil (vest)
$\geq 63 \mu\text{m}$	Qz >> F.alc >> Fil (vest)
Rocha total	Fil >> Qz >> F.alc

Tabela 13. Associação mineralógica das fracções granulométricas da amostra BST-52.

BST-52	Associação mineralógica
< 2 $\mu\text{m}$	[I > Caul > I / Esm] > Qz
2 – 20 $\mu\text{m}$	Qz > Fil > Calc > F.alc
20 - 63 $\mu\text{m}$	Qz > F.alc > Plag > Calc > Fil
$\geq 63 \mu\text{m}$	Qz > F.alc >> Calc > Fil
Rocha total	Fil >> Qz >> F.alc $\approx$ Calc

As amostras de Bustos (Aveiro) apresentam associações mineralógicas idênticas, sendo no entanto de destacar na amostra do nível superior a presença de plagioclases na fracção 20-63  $\mu\text{m}$ , e calcite tanto na rocha total como nas restantes fracções granulométricas, excepto na fracção argilosa.

Para além das diferenças já referidas para a rocha total e para os minerais argilosos na fracção < 2 µm, os depósitos estudados podem ainda diferenciar-se por:

- presença de óxidos e hidróxidos de ferro (hematite e goethite) na fracção argilosa das amostras de São Pedro;
- ocorrência de plagioclases na amostra RVL-52 na fracção argilosa (não detectada nas restantes amostras deste depósito, mas que parece estar presente em proporções vestigiais em algumas fracções de São Pedro e Bustos (Anexo II));
- nas fracções > 2 µm o quartzo é sempre o mineral principal excepto na fracção entre 2-20 µm da amostra RVL-51 em que está subordinado aos filossilicatos;
- a plagioclase foi detectada em algumas fracções das amostras de Reveles e de Bustos;
- existência de calcite nas fracções > 2 µm e rocha total da amostra BST-52 (ainda que em proporções vestigiais).

### **IV.3. Composição química**

Os resultados obtidos pela análise química recorrendo aos métodos de FRX e AAN para a rocha total e fracções granulométricas são apresentados nas tabelas II a IX no Anexo I. Os elementos maiores e menores apresentam-se em percentagem de óxidos e os elementos traço em ppm ou  $\mu\text{g/g}$ .

A composição química das diferentes amostras estudadas será apresentada separadamente para a rocha total (elementos maiores e menores determinados por FRX, e elementos traço obtidos fazendo uso da AAN) e para as restantes fracções granulométricas (elementos traço).

Faz-se um estudo detalhado sobre a composição química da rocha total e da distribuição dos elementos químicos pelas fracções granulométricas, dando-se especial atenção às terras raras.

#### **IV.3.1. Rocha total**

As concentrações dos elementos maiores e menores da rocha total, representam-se no gráfico da figura 23, onde se podem comparar os três depósitos estudados.

No que se refere à região de Taveiro, as três amostras de Reveles apresentam algumas diferenças entre si, sendo as mais significativas apresentarem teores mais elevados de MnO e de MgO no caso da amostra RVL-50 e teor mais elevado de  $\text{P}_2\text{O}_5$  na amostra RVL-51. As amostras de Reveles possuem teores mais elevados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  do que as de São Pedro. As duas amostras deste depósito caracterizam-se por terem uma composição semelhante para a maioria destes elementos, excepto o  $\text{Na}_2\text{O}$ . Com efeito, a amostra SP-50 possui um teor em sódio idêntico ao encontrado nas amostras de Bustos.

As amostras de Aveiro diferenciam-se claramente das de Taveiro por terem teores mais baixos de  $\text{SiO}_2$  e teores mais elevados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO e  $\text{K}_2\text{O}$ . As duas amostras têm teores semelhantes, excepto no caso do cálcio que está significativamente mais concentrado na BST-52 e do ferro na amostra BST- 51.



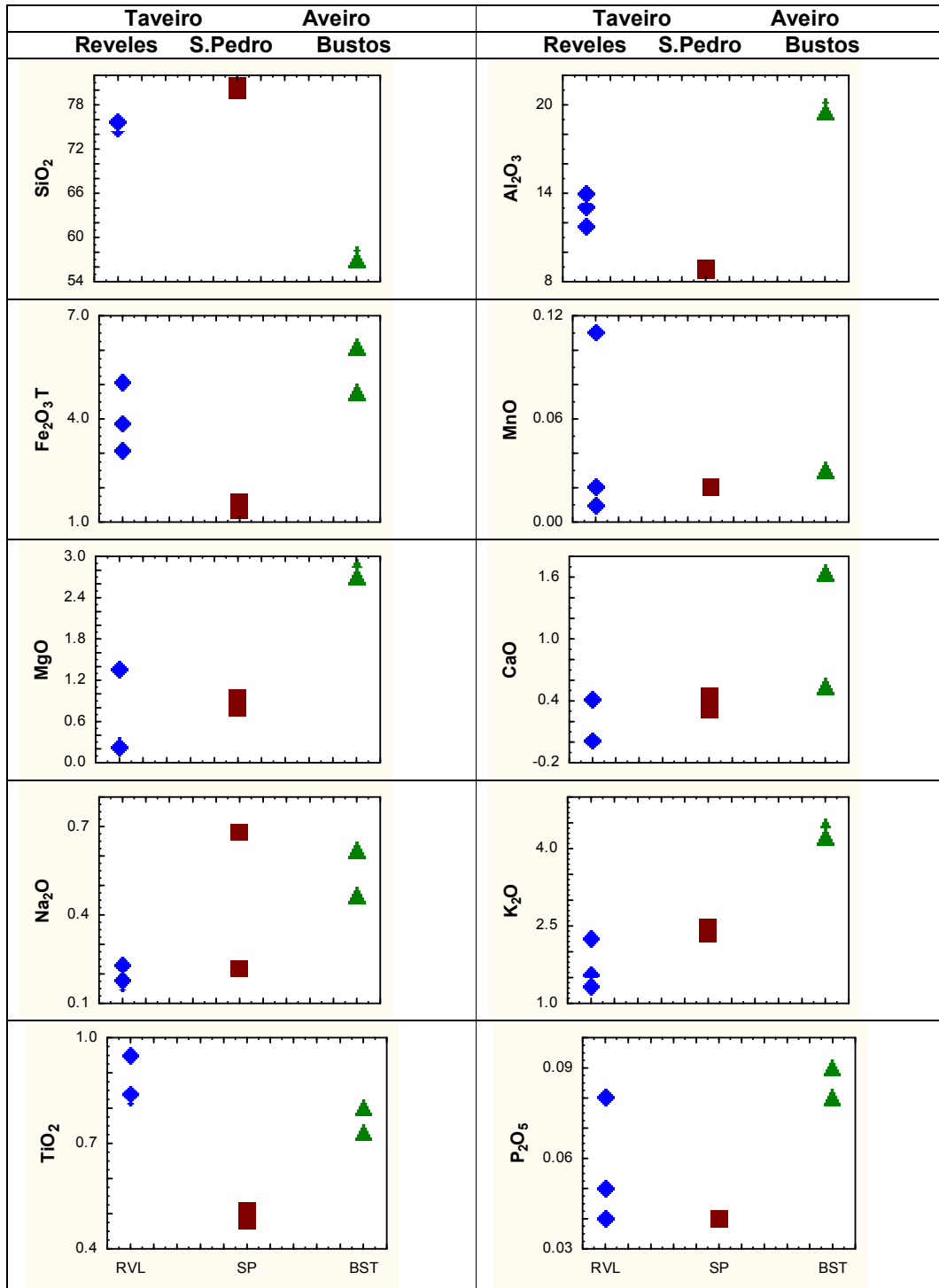


Fig.23. Concentração dos elementos maiores e menores determinados por FRX na rocha total dos depósitos de Reveles, São Pedro e Bustos.

De uma maneira geral, as amostras provenientes de região de Aveiro são mais ricas na maioria dos elementos determinados comparativamente com as de Taveiro, com excepção do  $\text{SiO}_2$ . Os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são também indicadores da granulometria das amostras, sendo mais elevados nas amostras de granulometria mais fina (Fig.24).

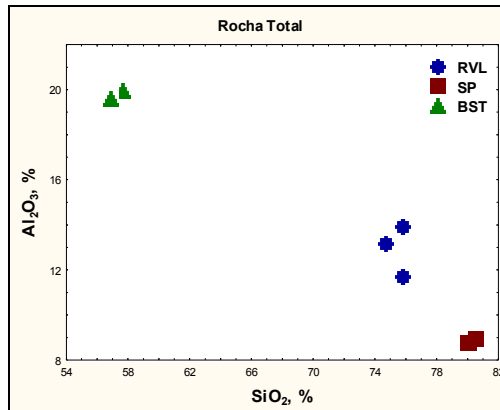


Fig.24. Representação  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para a rocha total.

As concentrações dos elementos estudados na rocha total, bem como os valores dos teores normalizados ao Sc (elemento/Sc) foram usados como variáveis numa análise estatística multivariada, incluindo a análise grupal e a análise em componentes principais. A normalização ao Sc (elemento conservativo) teve como objectivo diminuir efeitos resultantes de variações granulométricas/mineralógico dado o seu comportamento litológico e o seu carácter conservativo na natureza, tal como já foi referido em trabalhos anteriores (Prudêncio *et al.* 2006, Dias e Prudêncio (in press)).

Na figura 25 mostra-se a variação do teor de Sc e a sua correlação com a percentagem de filossilicatos e de fracção < 63  $\mu\text{m}$ , onde se pode observar o aumento do teor de Sc com a percentagem de finos e o aumento de filossilicatos.

Este tratamento estatístico, apesar do número reduzido de amostras efectuou-se, pois o número de variáveis era ainda considerável e permitiu contribuir para uma melhor caracterização e diferenciação dos depósitos.

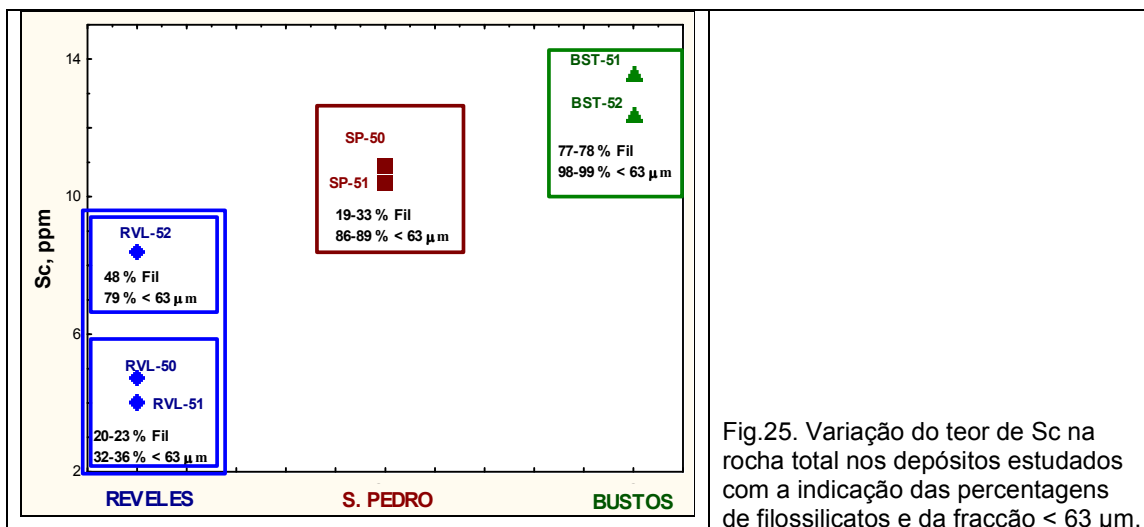


Fig.25. Variação do teor de Sc na rocha total nos depósitos estudados com a indicação das percentagens de filossilicatos e da fracção < 63 μm.

A aplicação da análise grupal pelo método K-means (nº de grupos=3) permite diferenciar claramente as amostras de Bustos (Aveiro) das de Reveles e São Pedro (Taveiro). Com base nas concentrações dos elementos (valores absolutos) (fig.26), verifica-se que Bustos se distingue essencialmente por ter concentrações mais elevadas de Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, P, Sc, Cr, Co, Zn, Ga, As, Rb, Cs, Ta, W, Th e U, e teores mais baixos de Si, Zr, Ba e Hf. No que se refere à região de Taveiro, a amostra RVL-52 agrupa-se às amostras de São Pedro. Entre os elementos estudados Sb, TR, Ta, W, Th e U são dos que contribuem mais para a diferenciação entre os 2 grupos de Taveiro.

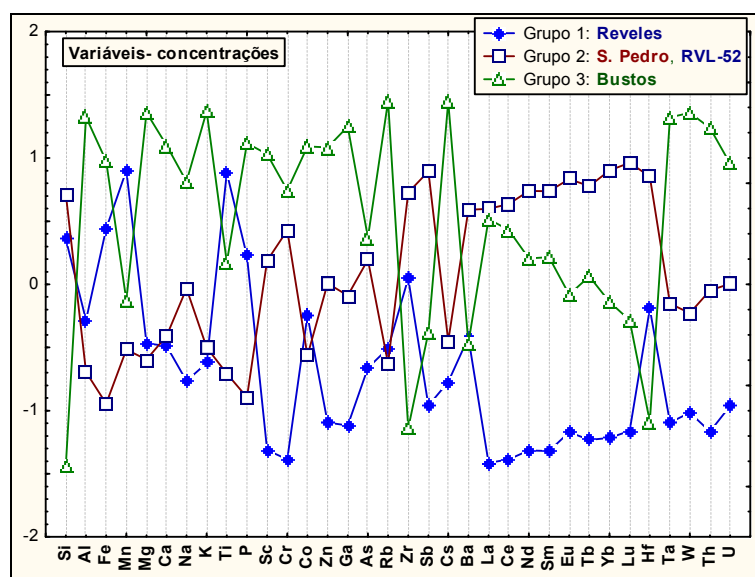


Fig.26. Representação de análise grupal pelo método de K-means usando as concentrações (valor absoluto) como variáveis, onde se vê a sua contribuição para a diferenciação dos grupos.

Após normalização ao Sc os grupos que se formam são semelhantes, mas são estabelecidos alguns pontos de diferenciação nos diversos depósitos estudados, nomeadamente tendo em consideração a granulometria das amostras. De facto, as amostras mais finas (Bustos), que em valores absolutos de concentração pareciam estar mais enriquecidas na maioria dos elementos traço, depois de normalizadas ao Sc apresentam um enriquecimento apenas em Mg, Ca, Ga, e particularmente em Cs e W, relativamente aos grupos formados para as amostras de Taveiro (Fig.27).

No que se refere a Taveiro, as amostras de São Pedro juntamente com RVL-52 diferenciam-se das restantes de Reveles por estarem mais empobrecidas em todos os elementos estudados com excepção do Sb. Para além disso, no caso de Reveles e após normalização ao Sc, verifica-se que existe um enriquecimento em TR nestas amostras.

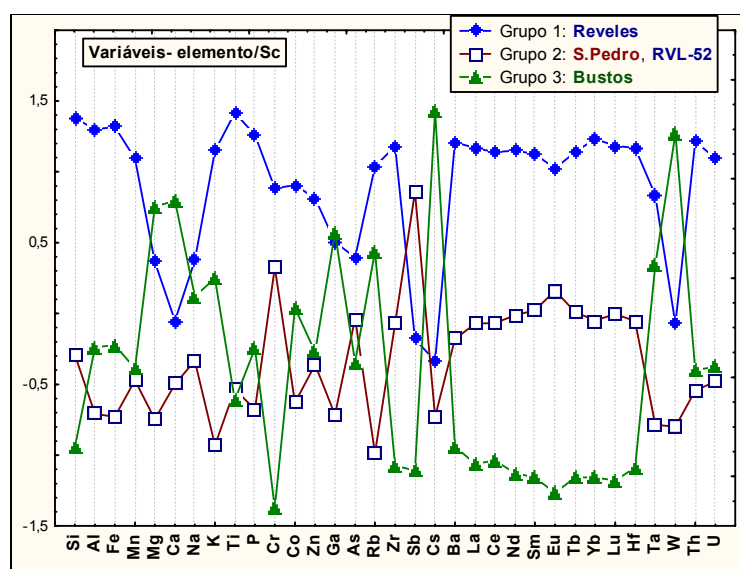


Fig.27. Representação de análise grupal pelo método de K-means usando os teores (normalizados ao Sc) como variáveis, onde se vê a sua contribuição para a diferenciação dos grupos.

A diferenciação dos diferentes grupos também se pode ver pelos resultados obtidos aplicando o método de ordenação de análise em componentes principais (CP). Nas figuras 28 a 31 apresentam-se as projecções das amostras e das variáveis (valores absolutos e teores normalizados ao Sc) nos planos CP1 x CP2 e CP1 x CP3, onde se podem visualizar os elementos que mais contribuem para a diferenciação entre os depósitos. Nas tabelas 14 e 15 apresenta-se a contribuição relativa das variáveis originais nas três primeiras componentes principais.

Tomando como base os valores absolutos das concentrações elementares, extraíram-se as três primeiras componentes que cobrem 88,9% da variância total. Destaca-se desde já a semelhança da amostra RVL-52 com as duas amostras de São Pedro, na projecção CP1 x CP2. As variáveis que contribuem mais para esta semelhança são as TR, Sb e P. O factor 3 distingue a amostra RVL-52 das amostras de São Pedro, para o que contribui essencialmente o Ba. Tal como tinha sido verificado na análise grupal, os teores de Si, Zr e Hf permitem distinguir as amostras de Bustos das amostras de Taveiro, onde se encontram mais concentrados. Para além destes elementos também os teores mais elevados de Al, Fe, Mg, Ca, K, P, Co, Rb e Cs, nas amostras de Bustos contribuem nesta diferenciação.

Usando os teores normalizados ao Sc, as três primeiras componentes explicam 90% da variância total do sistema. Neste caso, a projecção CP1 x CP2 permite diferenciar os três locais de amostragem, continuando no entanto, a serem realçadas as diferenças entre os três níveis estudados de Reveles.

Reveles é essencialmente distinguido dos outros depósitos por as amostras estarem enriquecidas em Ti, Zn, Zr, Ba, TR, Hf, Th, Si e Al. No entanto, este método de análise mostra-nos claramente que as três amostras de Reveles têm diferenças significativas entre si no que se refere à composição química, para o que contribuem essencialmente o Mn, Mg, Ca, K, Co, As, Ta e U.

Os elementos que mais contribuem para a diferenciação das amostras de Bustos dos outros depósitos são o Cs e W com maiores enriquecimentos e Cr e Eu com maiores empobrecimentos. São Pedro caracteriza-se por estar mais enriquecido em Sb e mais empobrecido em Al, Co, Zn, Rb e Ta.

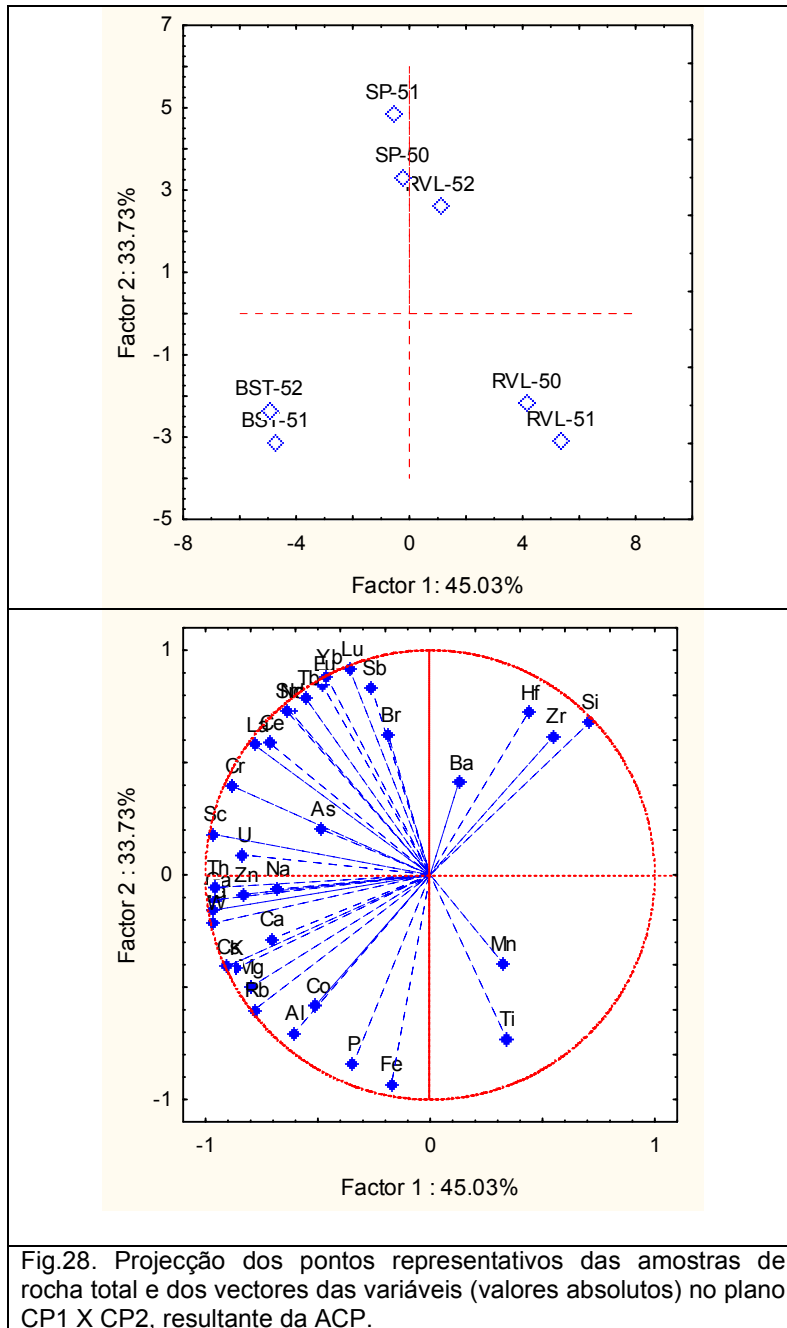


Fig.28. Projecção dos pontos representativos das amostras de rocha total e dos vetores das variáveis (valores absolutos) no plano CP1 X CP2, resultante da ACP.

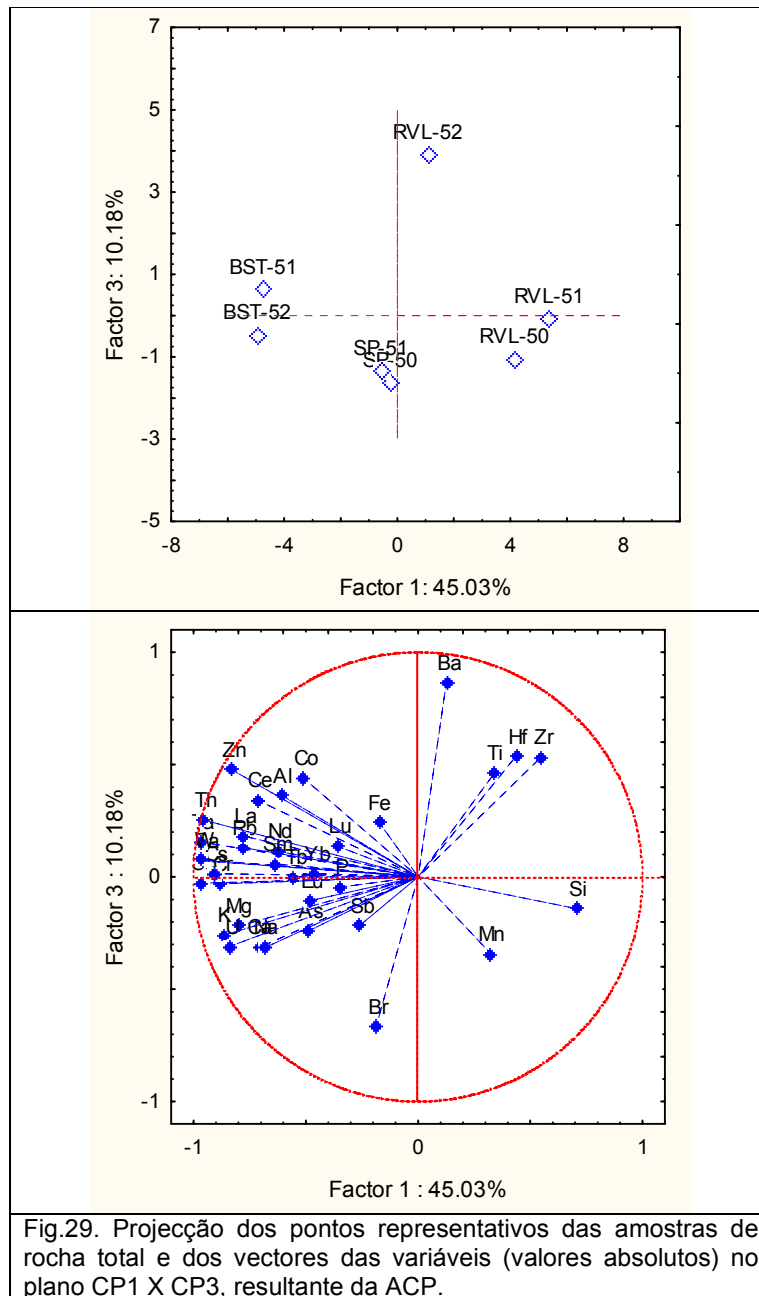


Fig.29. Projecção dos pontos representativos das amostras de rocha total e dos vectores das variáveis (valores absolutos) no plano CP1 X CP3, resultante da ACP.

Tabela 14. Projecção dos vectores nas três primeiras componentes principais (variáveis – valores absolutos)

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.7103	0.6801	-0.1419
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-0.6040	-0.7037	0.3611
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>T</b>	-0.1729	-0.9307	0.2427
<b>MnO</b>	0.3257	-0.3947	-0.3431
<b>MgO</b>	-0.7980	-0.4981	-0.2166
<b>CaO</b>	-0.7049	-0.2850	-0.3131
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-0.6779	-0.0636	-0.3123
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-0.8635	-0.4161	-0.2591
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.3420	-0.7325	0.4633
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-0.3428	-0.8425	-0.0442
<b>Sc</b>	-0.9691	0.1824	-0.0279
<b>Cr</b>	-0.8808	0.3949	-0.0311
<b>Co</b>	-0.5115	-0.5823	0.4407
<b>Zn</b>	-0.8308	-0.0860	0.4777
<b>Ga</b>	-0.9563	-0.1105	0.0711
<b>As</b>	-0.4870	0.2046	-0.2398
<b>Br</b>	-0.1870	0.6234	-0.6692
<b>Rb</b>	-0.7850	-0.6026	0.1318
<b>Zr</b>	0.5493	0.6191	0.5344
<b>Sb</b>	-0.2610	0.8330	-0.2166
<b>Cs</b>	-0.9095	-0.4095	0.0153
<b>Ba</b>	0.1264	0.4110	0.8649
<b>La</b>	-0.7811	0.5776	0.1829
<b>Ce</b>	-0.7170	0.5885	0.3429
<b>Nd</b>	-0.6270	0.7324	0.1146
<b>Sm</b>	-0.6408	0.7328	0.0587
<b>Eu</b>	-0.4837	0.8513	-0.1056
<b>Tb</b>	-0.5537	0.7876	0.0000
<b>Yb</b>	-0.4604	0.8817	0.0157
<b>Lu</b>	-0.3592	0.9170	0.1373
<b>Hf</b>	0.4353	0.7213	0.5365
<b>Ta</b>	-0.9700	-0.1573	0.1552
<b>W</b>	-0.9656	-0.2142	0.0780
<b>Th</b>	-0.9575	-0.0568	0.2539
<b>U</b>	-0.8417	0.0913	-0.3100



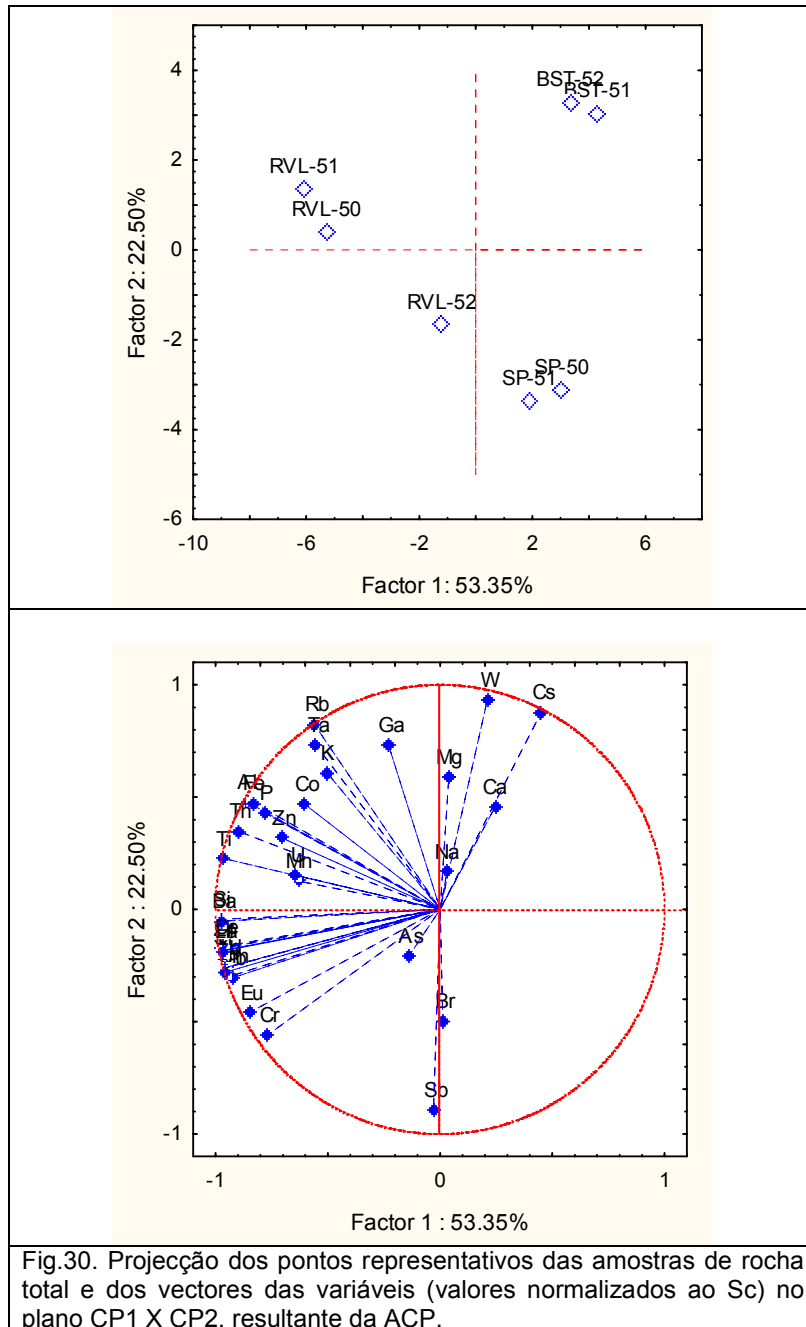


Fig.30. Projecção dos pontos representativos das amostras de rocha total e dos vectores das variáveis (valores normalizados ao Sc) no plano CP1 X CP2, resultante da ACP.

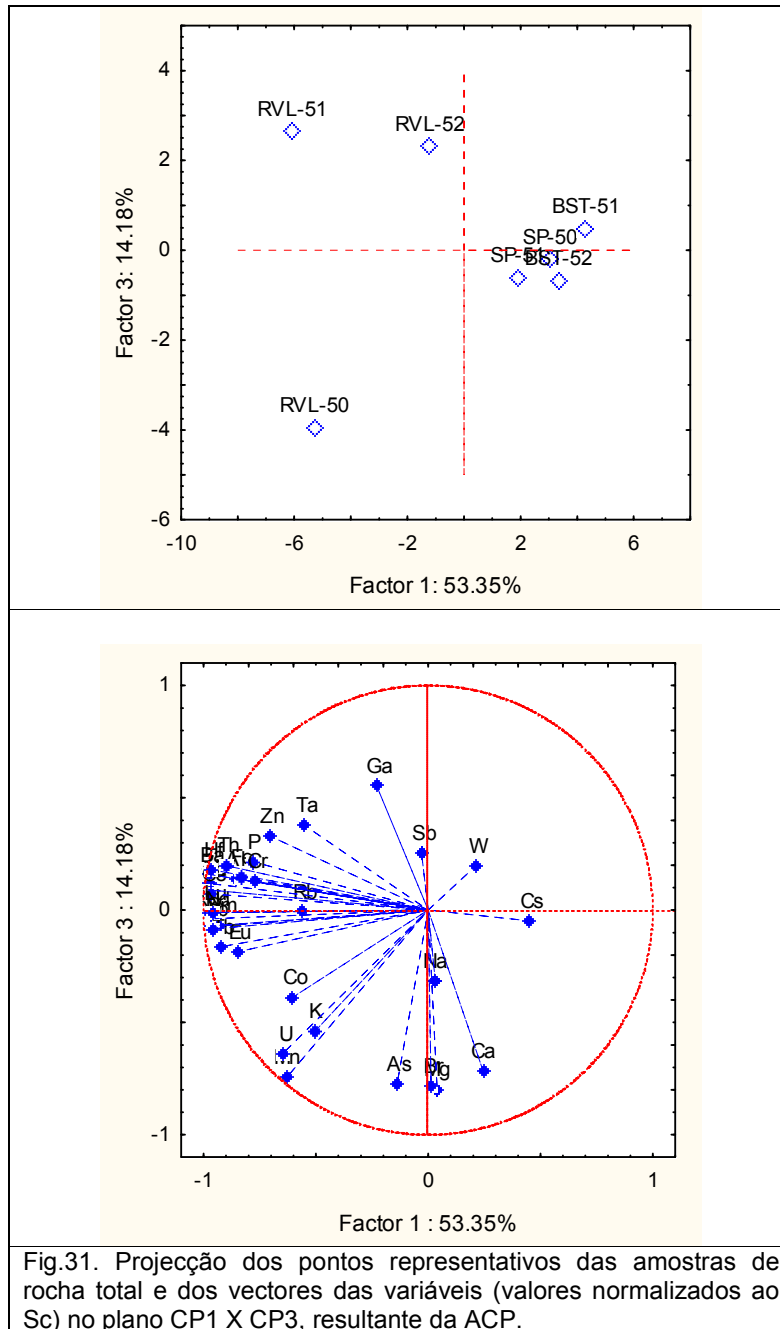


Fig.31. Projecção dos pontos representativos das amostras de rocha total e dos vectores das variáveis (valores normalizados ao Sc) no plano CP1 X CP3, resultante da ACP.

Tabela 15. Projecção dos vectores nas três primeiras componentes principais (variáveis – teores normalizados ao Sc)

	<b>Factor 1</b>	<b>Factor 2</b>	<b>Factor 3</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	-0.9738	-0.0437	-0.0112
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-0.8605	0.4787	0.1405
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>T</b>	-0.8296	0.4766	0.1464
<b>MnO</b>	-0.6278	0.1258	-0.7426
<b>MgO</b>	0.0395	0.5904	-0.7971
<b>CaO</b>	0.2440	0.4557	-0.7130
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.0308	0.1678	-0.3126
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-0.5020	0.6076	-0.5368
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-0.9639	0.2268	-0.0732
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-0.7788	0.4290	0.2158
<b>Cr</b>	-0.7700	-0.5600	0.1291
<b>Co</b>	-0.6038	0.4692	-0.3878
<b>Zn</b>	-0.7072	0.3194	0.3314
<b>Ga</b>	-0.2295	0.7305	0.5527
<b>As</b>	-0.1386	-0.2080	-0.7721
<b>Br</b>	0.0124	-0.4939	-0.7804
<b>Rb</b>	-0.5606	0.8254	-0.0061
<b>Zr</b>	-0.9743	-0.1731	0.1194
<b>Sb</b>	-0.0296	-0.8922	0.2574
<b>Cs</b>	0.4516	0.8780	-0.0475
<b>Ba</b>	-0.9732	-0.0514	0.1590
<b>La</b>	-0.9654	-0.1822	0.0899
<b>Ce</b>	-0.9653	-0.1652	0.0723
<b>Nd</b>	-0.9497	-0.2575	-0.0372
<b>Sm</b>	-0.9346	-0.2973	-0.0670
<b>Eu</b>	-0.8504	-0.4591	-0.1858
<b>Tb</b>	-0.9245	-0.3044	-0.1641
<b>Yb</b>	-0.9602	-0.2619	-0.0840
<b>Lu</b>	-0.9590	-0.2803	-0.0104
<b>Hf</b>	-0.9650	-0.1852	0.1807
<b>Ta</b>	-0.5518	0.7309	0.3789
<b>W</b>	0.2104	0.9316	0.1956
<b>Th</b>	-0.9020	0.3495	0.1994
<b>U</b>	-0.6490	0.1546	-0.6387

### **IV.3.2. Rocha total e respectivas fracções granulométricas**

As concentrações dos elementos traço foram ainda determinadas por AAN nas diferentes fracções granulométricas -  $\Phi \geq 125 \mu\text{m}$ ,  $63\text{-}125 \mu\text{m}$ ,  $20\text{-}63 \mu\text{m}$ ,  $2\text{-}20 \mu\text{m}$  e  $\Phi < 2 \mu\text{m}$  - (tabela III a tabela IX do Anexo I), fazendo-se um estudo mais pormenorizado da distribuição das terras raras nas várias fracções, em particular na fracção argilosa, e apresentando-se de seguida os resultados obtidos para outros elementos traço.

#### **IV.3.2.1. Terras raras**

O estudo do comportamento e distribuição das TR nas amostras recolhidas na zona de Taveiro (Reveles e São Pedro) bem como na região de Aveiro (Bustos) fez-se por comparação de diferentes níveis estratigráficos analisados, na rocha total e nas diferentes fracções granulométricas estudadas.

O grau das anomalias de Ce e Eu foi determinado pelas razões  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  e  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  respectivamente, em que se divide o valor real da concentração do elemento pelo valor extrapolado unido no gráfico de Masuda-Coryell os pontos representativos do La e Nd (para o Ce) e de Sm e Tb (para o Eu). Determinou-se também o somatório de TR ( $\Sigma \text{TR}$ ). Avaliou-se ainda o grau de diferenciação entre TRL e TRP através da razão entre os valores normalizados aos condritos do La e do Yb ( $(\text{La}/\text{Yb})_C$ ) (Haskin et al., 1968). Todos estes parâmetros foram igualmente determinados usando como referência os valores do PAAS (McLennan, 1989). Os valores dos parâmetros referidos e calculados relativamente aos condritos (C) e ao Post-Archaean average Australian sedimentary rock (PAAS) apresentam-se nas tabelas em anexo (tabelas III a IX).

##### **IV.3.2.1.1. Fracção $< 2 \mu\text{m}$ e rocha total**

###### **Área de Taveiro**

###### **Reveles**

As curvas de distribuição das TR das amostras de Reveles (rocha total e fracção  $< 2 \mu\text{m}$ ) relativas aos condritos e aos PAAS apresentam-se na figura 32.

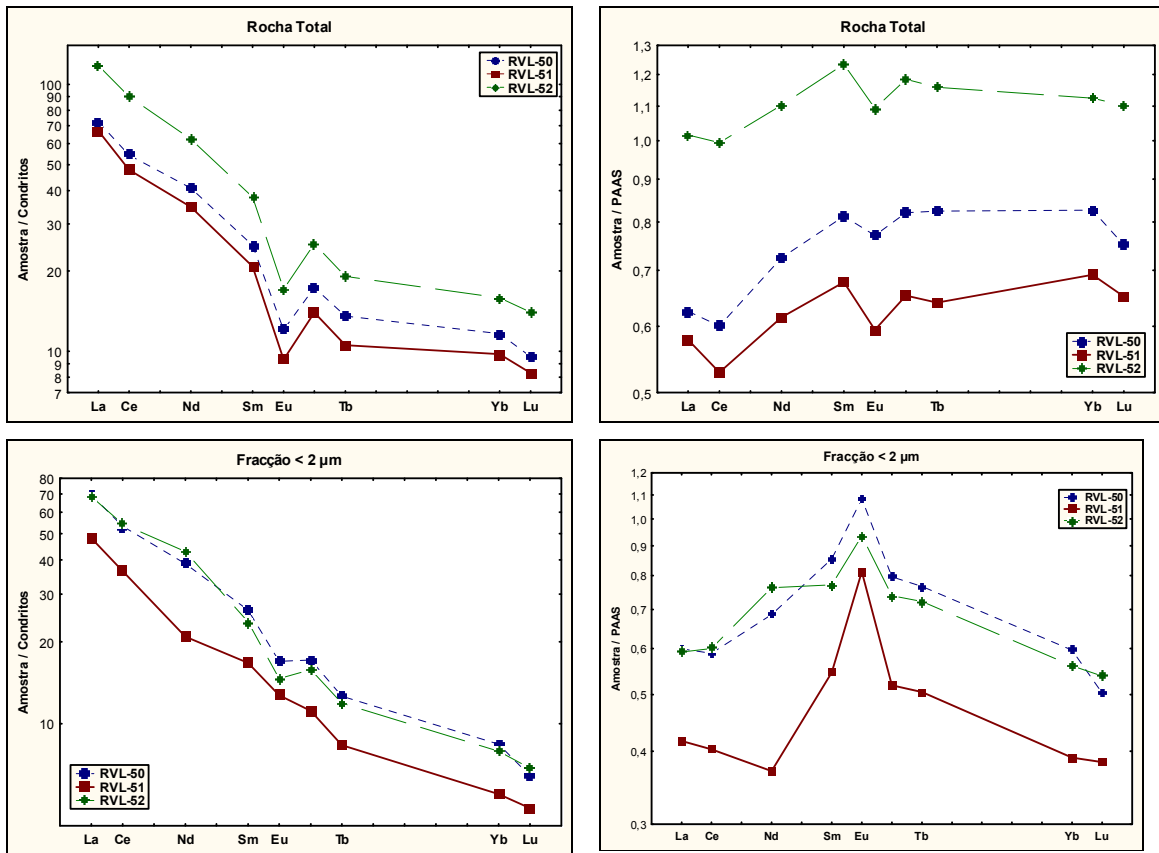


Fig.32. Curvas de distribuição de TR da rocha total e fracção <math>< 2 \mu\text{m}</math> para as diferentes amostras recolhidas em Reveles, normalizadas para os meteoritos condritos e para PAAS.

Os perfis das TR da rocha total relativa aos condritos caracterizam-se por uma diferenciação entre TR leves (TRL) e TR pesadas (TRP)  $((\text{La}/\text{Yb})_{\text{C}} = 6.22 - 7.42)$  e anomalias negativas de Eu significativas  $((\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{C}} = 0.54 - 0.57)$ . No que se refere ao Ce, apenas se observam pequenas anomalias negativas para as amostras dos níveis inferiores. A amostra superior distingue-se por possuir concentrações mais elevadas de TR.

Comparativamente com o PAAS, verifica-se na rocha total a existência de anomalias negativas de Eu, que são mais acentuadas nas amostras RVL-51 e RVL-52. Observam-se ainda anomalias negativas de Ce, e um empobrecimento das TRL relativamente às TRI e TRP  $((\text{La}/\text{Yb})_{\text{PAAS}} = 0.76 - 0.90)$ .

No que se refere às fracções <math>< 2 \mu\text{m}</math> das três amostras recolhidas em Reveles, verifica-se que relativamente aos meteoritos condritos existe uma variação entre TRL e TRP superior à existente na amostra total  $((\text{La}/\text{Yb})_{\text{C}} = 8.26 - 8.76)$ . A amostra RVL-51 diferencia-se das restantes, por possuir concentrações inferiores de TR, e não ter

anomalia de Eu. Relativamente às amostras RVL-50 e RVL-52, as suas curvas de distribuição são semelhantes, registando-se apenas algumas variações para as TRI. Refira-se ainda que nestas duas amostras existem anomalias negativas de Eu, sendo um pouco mais acentuada na RVL-52.

Quando comparadas ao PAAS, estas amostras encontram-se mais empobrecidas em TRL e TRP do que as TRI, em particular no que se refere ao Eu, dando origem a anomalias positivas muito significativas de Eu em todas as amostras recolhidas ( $(Eu/Eu^*)_{PAAS}=1.24-1.53$ ). No caso do Ce, e apesar de não serem muito patentes, registam-se ligeiras anomalias negativas nas amostras RVL-50 e RVL-52.

### São Pedro

Na figura 33 estão representados os perfis de TR das amostras SP-50 e SP-51 relativamente aos condritos e ao PAAS.

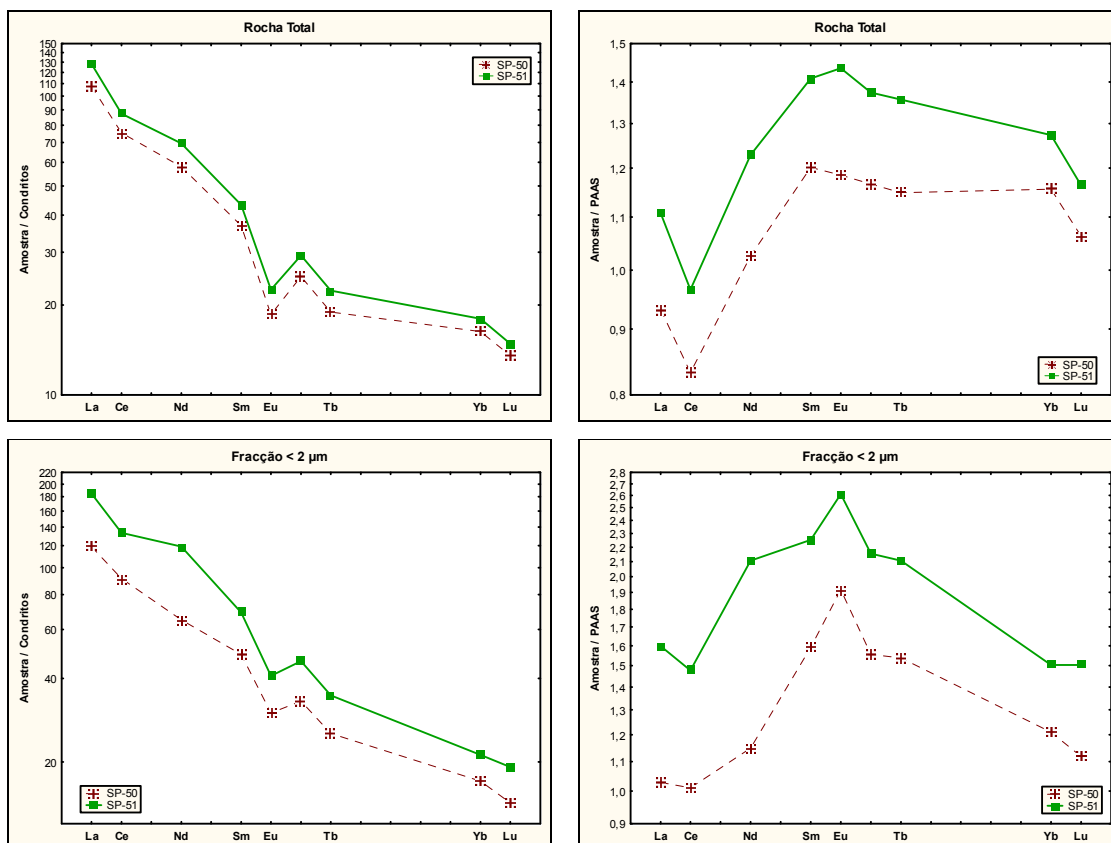


Fig.33. Curvas de distribuição de TR da rocha total e fracção < 2 µm para as diferentes amostras recolhidas em São Pedro, normalizadas para os meteoritos condriticos e para PAAS.

Os perfis de distribuição de TR da rocha total relativos aos condritos são semelhantes, havendo em ambos os casos uma acentuada anomalia negativa para o Eu ( $(Eu/Eu^*)_C = 0.60$  e  $0.62$ ) e, uma pequena anomalia negativa de Ce, em particular na amostra SP-51 ( $(Ce/Ce^*)_C = 0.80$ ). Esta amostra, colhida no nível superior, é a que apresenta ainda maiores teores de TR, e uma maior diferenciação entre TRL e TRP ( $(La/Yb)_C = 7.14$ ).

Os teores de TR nestas amostras estão em geral concentrados comparativamente ao PAAS, em especial as TRI e TRP. Observa-se uma anomalia negativa de Ce muito acentuada nos dois casos ( $(Ce/Ce^*)_{PAAS} = 0.86$  e  $0.84$ ). No caso do Eu, a amostra do nível superior apresenta uma ligeira anomalia positiva.

No que se refere à fracção argilosa destas amostras, e relativamente aos condritos, as curvas de distribuição apresentam-se suaves, com anomalias negativas de Eu e de Ce. A amostra do nível superior apresenta maiores valores de TR, nomeadamente as leves relativamente às pesadas, pelo que a diferenciação entre TRL e TRP é mais acentuada ( $(La/Yb)_C = 8.72$ ). Tal como na rocha total, a SP-51 apresenta uma anomalia negativa de Ce mais acentuada.

Quando se comparam os teores das TR na fracção argilosa com o PAAS, verifica-se que há um enriquecimento relativo das TR, em particular das TRI. Os perfis da fracção argilosa apresentam anomalias positivas significativas de Eu ( $(Eu/Eu^*)_{PAAS} = 1.22$  e  $1.18$ ) e anomalias negativas de Ce, sendo mais evidente essa anomalia na amostra do nível superior ( $(Ce/Ce^*)_{PAAS} = 0.84$ ).

### Bustos

No depósito de Bustos colheram-se duas amostras cujos perfis de TR da amostra total e fracção argilosa se apresentam na figura 34, relativamente aos condritos e ao PAAS.

As curvas de distribuição de TR, normalizadas aos condritos, tanto para a rocha total como para a fracção argilosa, são semelhantes, mas com anomalias negativas de Eu mais pronunciadas na rocha total ( $(Eu/Eu^*)_C = 0.54$  e  $0.52$ ) do que na fracção argilosa ( $(Eu/Eu^*)_C = 0.57$  e  $0.56$ ). Refira-se também a existência de uma pequena anomalia negativa de Ce, quer na rocha total quer na fracção argilosa. A amostra recolhida no nível superior (BST-52) apresenta teores de TR mais elevados, em particular no que se refere às TRI, quer na rocha total quer na fracção argilosa.

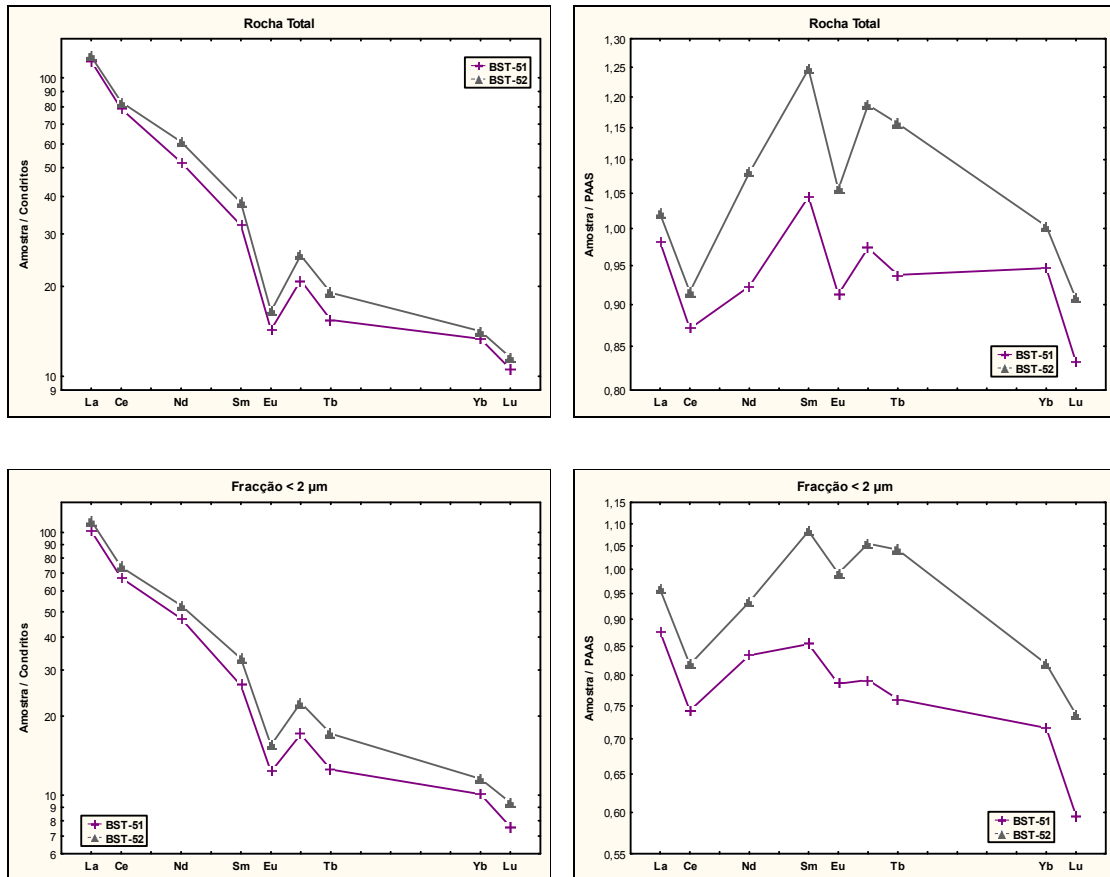


Fig.34. Curvas de distribuição de TR da rocha total e fracção < 2 µm para as diferentes amostras recolhidas em Bustos, normalizadas para os meteoritos condriticos e para a PAAS.

Quando se normalizam as TR ao PAAS, as curvas de distribuição referentes à rocha total revelam uma elevada diferenciação nos teores de TR, nomeadamente no que diz respeito às TRI. Registam-se também anomalias negativas de Eu e Ce, sendo mais pronunciadas na amostra BST-52. Na fracção argilosa das referidas amostras, apesar de serem notórias anomalias negativas de Eu e Ce, estas são mais acentuadas para o Ce sendo o valor de  $(Ce/Ce^*)_{PAAS}$  idêntico para as duas amostras (0.86). Tal como na rocha total, é na amostra recolhida no nível superior do depósito que se verificam os maiores teores de TR.

De uma forma resumida, e de acordo com tudo o que foi descrito anteriormente para cada sítio, pode-se fazer uma análise comparativa dos três depósitos - Reveles, São Pedro e Bustos - retirando algumas conclusões prévias. Utiliza-se neste caso a normalização ao PAAS.



No que se refere à rocha total (Fig. 35) e relativo ao PAAS, verifica-se que, para cada local, as amostras recolhidas nos níveis superiores apresentam teores mais elevados de TR, sendo as amostras do sítio de São Pedro as mais ricas nestes elementos.

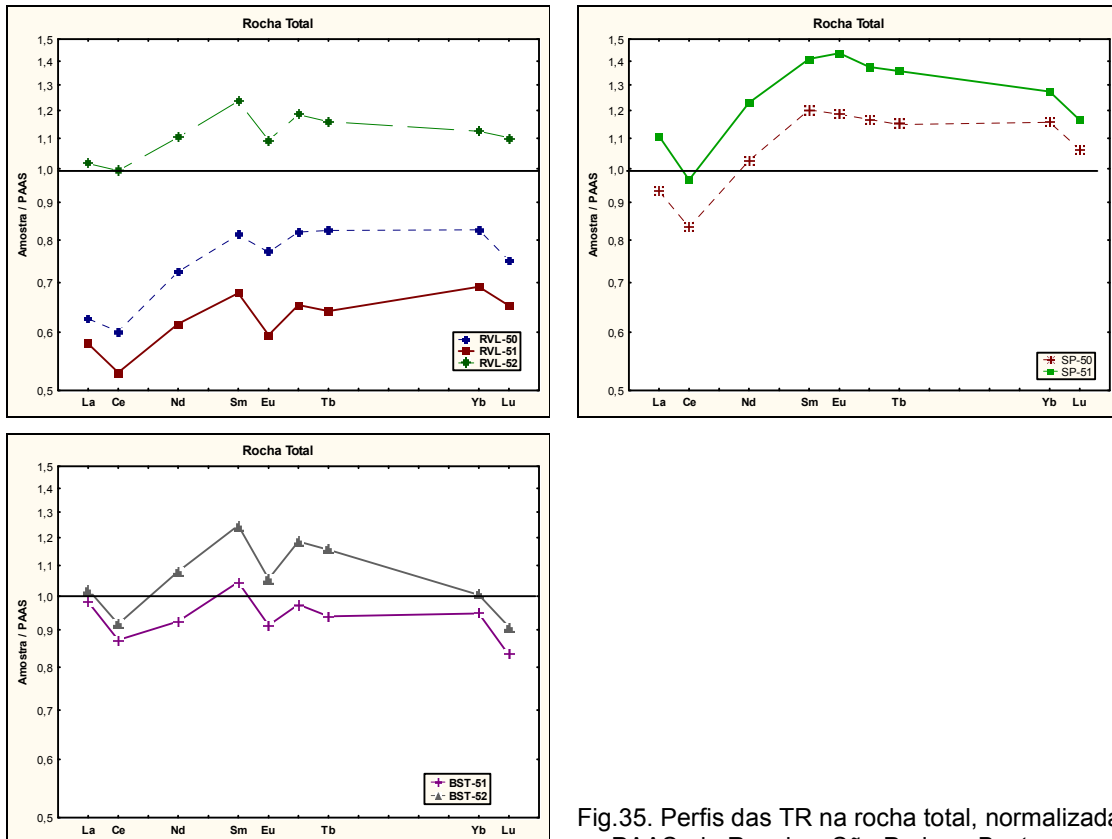


Fig.35. Perfis das TR na rocha total, normalizada ao PAAS, de Reveles, São Pedro e Bustos.

Os perfis das TR são semelhantes com: (a) diferenciação entre TRL e TRP essencialmente devida a um empobrecimento relativo de TRL e (b) anomalias negativas de Ce. No que se refere ao Eu, verifica-se a existência de anomalias negativas de Eu, com excepção de São Pedro. Com efeito, neste local não se observa anomalia de Eu na amostra inferior, e no caso da amostra colhida num nível superior existe uma pequena anomalia positiva.

Na figura 36 apresentam-se os perfis das TR na fracção argilosa relativamente à respectiva rocha total. As amostras de São Pedro destacam-se por uma maior concentração das TR na fracção argilosa, relativamente às restantes amostras, nas quais

os teores são em geral inferiores aos encontrados na rocha total. No caso do Eu, de referir que ocorre um enriquecimento relativo deste elemento ou um maior empobrecimento das TR vizinhas ou mesmo de todas as TR na fracção argilosa de todas as amostras dando origem a uma anomalia positiva, em particular em Reveles. As amostras de Bustos são as que apresentam menor variação relativamente à rocha total. De registar ainda o facto das TRP se encontrarem, em geral, empobrecidas na fracção argilosa relativamente às TRL.

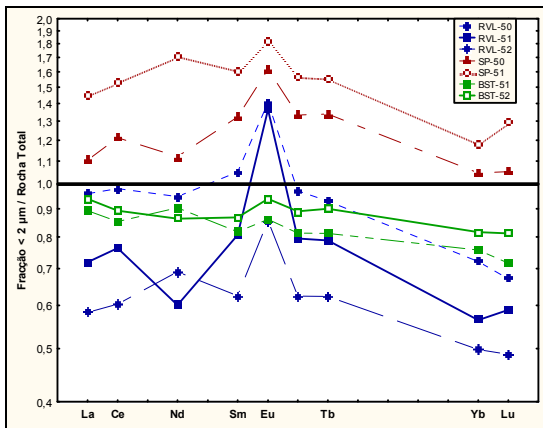


Fig.36. Perfis de TR na fracção < 2 µm relativamente à rocha total, das diferentes amostras em estudo.

#### IV.3.2.1.2. Fracções granulométricas e rocha total

Os resultados obtidos para as TR nas diferentes fracções granulométricas são apresentados para as amostras estudadas dos três depósitos. As curvas de distribuição das TR para as diferentes fracções obtiveram-se após normalização aos condritos e ao PAAS. Representam-se de novo os perfis da rocha total e fracção < 2 µm para uma melhor visualização. Fez-se ainda um estudo da distribuição das TR nas diferentes fracções granulométricas relativamente à rocha total, ou seja utilizaram-se os teores da rocha total para a normalização.

## Área de Taveiro

### Reveles

#### a) RVL-50

Na figura 37 estão representadas as curvas de distribuição de TR relativas ao ponto de amostragem RVL-50, amostra recolhida no nível inferior do perfil de Reveles, para as diferentes fracções estudadas, bem como a rocha total.

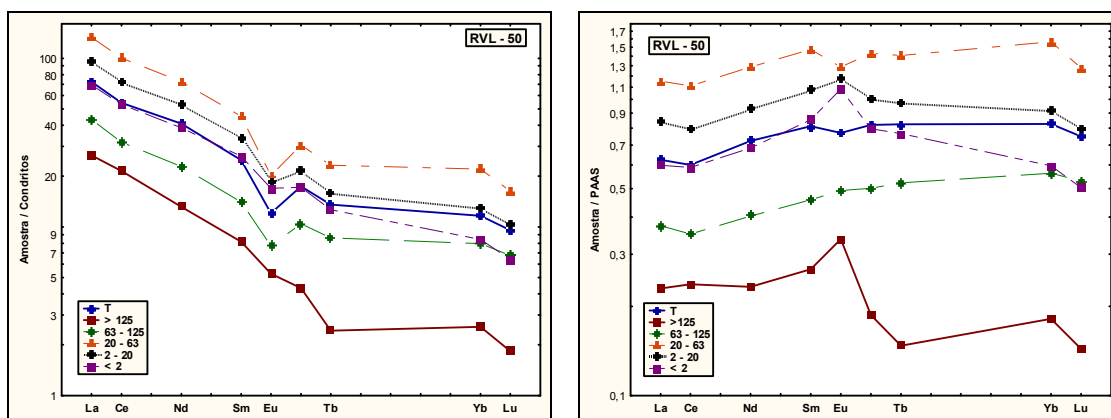


Fig.37. Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de RVL-50, normalizadas para os meteoritos condritos e para PAAS.

Os perfis de TR para a rocha total e diferentes fracções granulométricas com normalização aos meteoritos condriticos mostram uma concentração nos teores de TR para as fracções de granulometria mais fina, nomeadamente as de granulometria < 63 µm (20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm). Excepção a esta tendência geral observa-se para o Eu, que se encontra relativamente mais concentrado em particular nas fracções silte (2-20 µm) e argilosa, como se pode observar pelas menores anomalias negativas de Eu. Na fracção mais grosseira também não se observa uma anomalia de Eu significativa. É de referir que se observam em geral ligeiras anomalias negativas de Ce, sendo mais pronunciadas para o Eu. Note-se ainda que a diferenciação entre TRL e TRP é semelhante para todas as fracções e rocha total, com enriquecimento das TRL relativamente a TRP, sendo esta diferença mais acentuada para a fracção  $\geq 125$  µm ( $(La/Yb)_C = 10.4$ ).

No que diz respeito à normalização ao PAAS, as curvas de distribuição de TR evidenciam comportamentos distintos para as diferentes fracções analisadas, sendo

estas diferenças incontestáveis no que se refere às anomalias de Eu. Para a rocha total e fracção 20-63 µm verificam-se anomalias negativas deste elemento, contrariamente ao que sucede nas restantes fracções, existindo acentuadas anomalias positivas. No que se refere ao Ce, registam-se pequenas anomalias negativas para todas as fracções analisadas, excepto no caso da fracção grosseira ( $\Phi \geq 125 \mu\text{m}$ ) em que se verifica uma anomalia positiva de Ce ( $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{PAAS}}=1.03$ ). Observa-se um enriquecimento relativo das TRI e TRP comparativamente com o PAAS, excepto na fracção mais grosseira.

### b) RVL-51

As curvas de distribuição de TR da amostra RVL-51, rocha total e respectivas fracções granulométricas (amostra correspondente a um nível intermédio do corte), são apresentadas na figura 38.

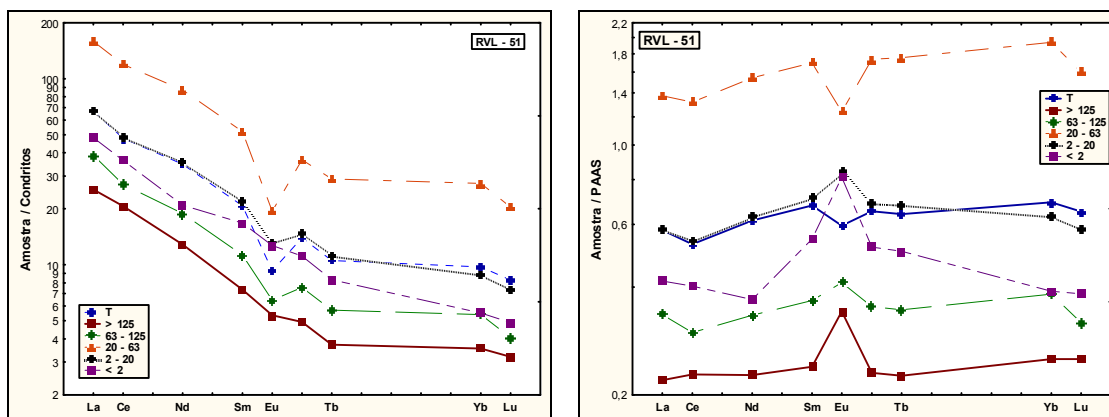


Fig.38. Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de RVL-51, normalizadas para os meteoritos condriticos e para PAAS.

Os perfis mostram um teor elevado em TR ( $\Sigma \text{TR} = 228$ ) da fracção 20-63 µm, contrariamente à fracção mais grosseira onde se registam as menores concentrações em TR ( $\Sigma \text{TR} = 36.9$ ).

Refira-se ainda que todas as fracções analisadas apresentam anomalias negativas de Ce e Eu relativamente aos condritos, registando-se a anomalia mais significativa de Eu na fracção 20-63 µm ( $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{C}} = 0.44$ ). Note-se ainda que a razão entre TRL e TRP é menor nesta fracção ( $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{C}} = 5.82$ ).

Na normalização ao PAAS, os perfis de TR apresentam diferenças evidentes, sendo de destacar a concentração de TR na fracção 20-63  $\mu\text{m}$  e ainda as anomalias positivas significativas de Eu que se registam na maioria das fracções analisadas, existindo apenas anomalias negativas na rocha total e na fracção 20-63  $\mu\text{m}$ . Também no que diz respeito ao Ce, existem diferenças, sendo de destacar uma ligeira anomalia positiva deste elemento na fracção grosseira ( $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{PAAS}}=1.03$ ). Nas restantes fracções analisadas registam-se ligeiras anomalias negativas de Ce, excepto na fracção argilosa.

Relativamente à diferenciação entre TRL e TRP, verifica-se que na fracção 20-63  $\mu\text{m}$  ocorre um enriquecimento das pesadas relativamente às leves ( $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{PAAS}}=0.71$ ).

### c) RVL-52

Para a amostra recolhida em Reveles no nível superior do corte (RVL-52), apresentam-se na figura 39 os perfis de TR das fracções separadas, bem como da rocha total.

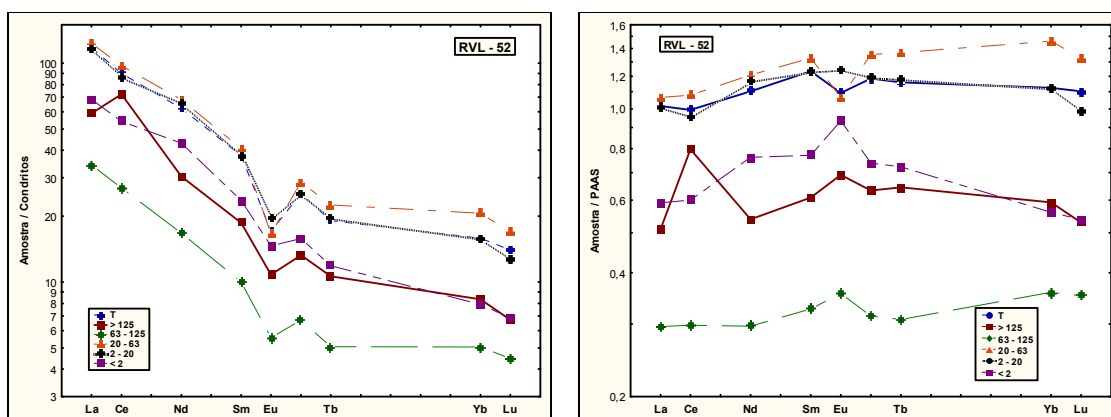


Fig.39. Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de RVL-52, normalizadas para os meteoritos condritos e para PAAS.

Os perfis de TR da figura 39 evidenciam o enriquecimento em TR existente nas fracções mais finas da amostra RVL-52, relativamente às grosseiras, em particular a fracção 63-125  $\mu\text{m}$  onde os teores são mais baixos.

Quando normalizada aos condritos, a amostra RVL-52 apresenta um acentuado empobrecimento relativo em Eu tanto na rocha total como nas diversas fracções. Relativamente ao Ce, verifica-se uma ligeira anomalia negativa deste elemento na rocha total e na maioria das fracções analisadas, existindo apenas na fracção mais grosseira ( $\Phi \geq 125 \mu\text{m}$ ), uma acentuada anomalia positiva de Ce ( $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{C}}=1.46$ ). A diferenciação

entre TRL e TRP manifesta um enriquecimento das leves relativamente às pesadas, sendo mais evidente na fracção argilosa ((La/Yb)<sub>C</sub>= 8.67).

Normalizadas ao PAAS, as diversas fracções da amostra RVL-52 revelam comportamentos bastante distintos, sendo o teor de Eu e Ce os maiores indicadores dessas discrepâncias. Relativamente ao Eu, refira-se um enriquecimento relativo deste elemento na maioria das amostras analisadas, sendo de registar anomalias negativas de Eu apenas na rocha total e na fracção 20-63 µm. No caso do Ce, é de referir a acentuada anomalia positiva deste elemento na fracção mais grosseira (Φ > 125 µm) ((Ce/Ce\*)<sub>PAAS</sub>= 1.53).

Refira-se ainda a maior concentração de TRP relativamente a TRL com excepção da fracção argilosa, onde são as TRI que estão mais concentradas. As TR estão mais concentradas nas fracções 2-20 µm e 20-63 µm, sendo nesta última de destacar um maior enriquecimento de TRP relativamente às restantes TR.

De forma sucinta é ainda importante realçar a distribuição da TR em cada uma das fracções relativamente à rocha total (Fig.40).

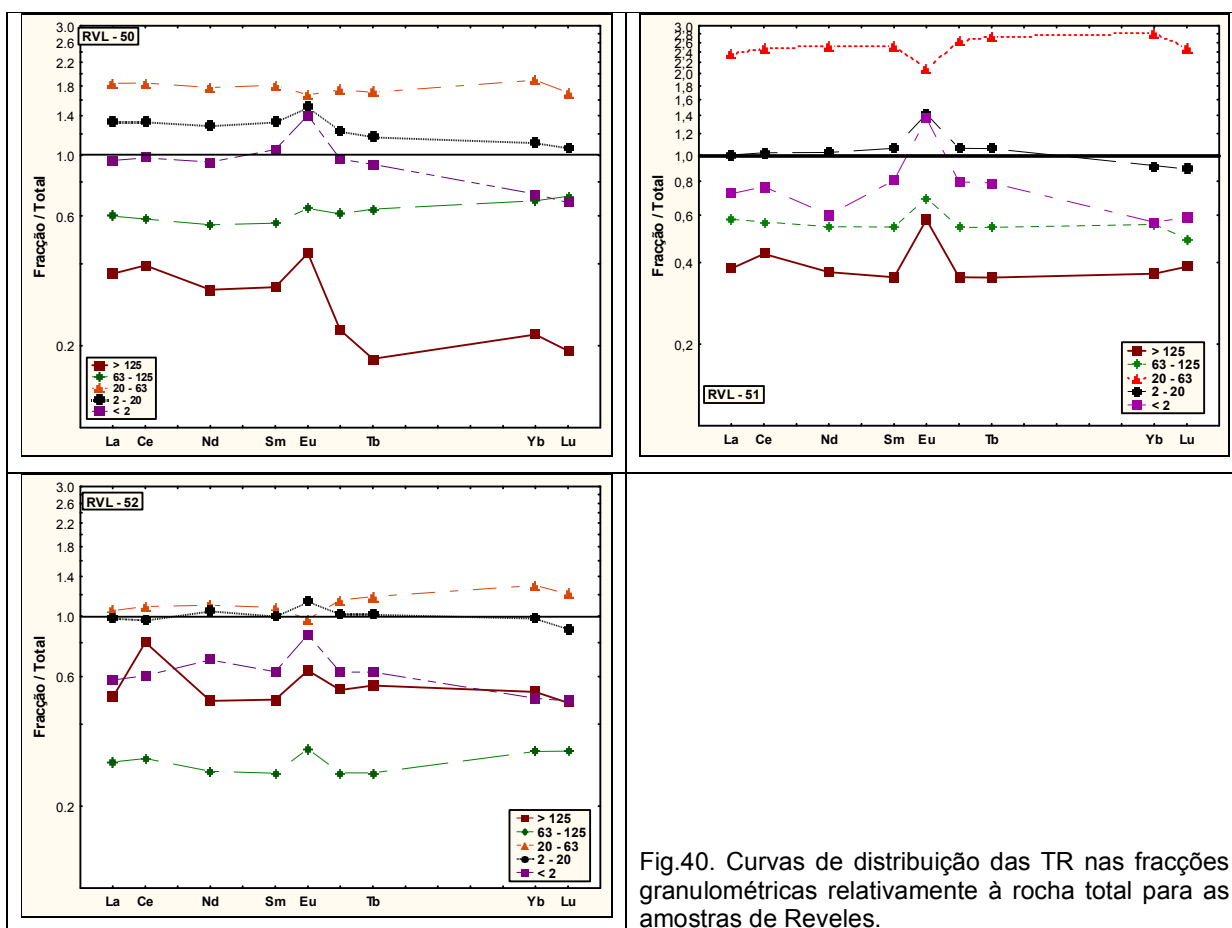


Fig.40. Curvas de distribuição das TR nas fracções granulométricas relativamente à rocha total para as amostras de Reveles.

As amostras de Reveles apresentam concentração de TR nas fracções silte (20-63  $\mu\text{m}$  e 2-20  $\mu\text{m}$ ), relativamente à rocha total. De referir que nas duas amostras dos níveis inferiores do perfil existe um teor de Eu mais elevado na fracção argilosa relativamente à rocha total. Tanto as fracções arenosas como a fracção argilosa apresentam empobrecimento em todas as TR relativamente à rocha total, excepto no caso do Eu nas RVL-50 e RVL-51.

A amostra RVL-52 diferencia-se por apresentar os teores de TR mais baixos na fracção 63-125  $\mu\text{m}$ , enquanto nas outras duas amostras, é na fracção mais grosseira que as TR estão menos concentradas.

Em todas as amostras o Eu está menos concentrado na fracção 20-63  $\mu\text{m}$  apresentando anomalias negativas enquanto que em todas as restantes fracções se observam anomalias positivas com diferentes graus. Observam-se anomalias positivas de Ce na fracção  $\geq 125 \mu\text{m}$ , em particular na amostra RVL-52.

## São Pedro

### a) SP-50

Os perfis de TR da rocha total da amostra SP-50, e de diferentes fracções granulométricas separadas revelam o elevado teor em TR que as fracções finas ( $\Phi < 63 \mu\text{m}$ ) apresentam relativamente às fracções mais grosseiras (Fig.41).

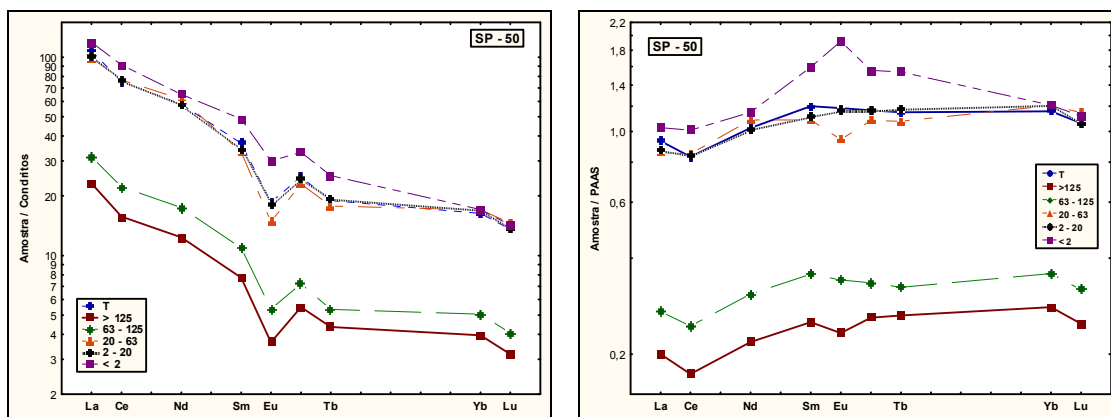


Fig.41. Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de SP-50, normalizadas para os meteoritos condriticos e para PAAS.

Comparativamente aos condritos, as curvas de distribuição de TR das fracções mais grosseiras são semelhantes, estando em geral mais concentradas na fracção 63-

125 µm, registando-se uma maior concentração de TRL relativamente às TRP ( $(La/Yb)_C = 6.24$ ) do que na fracção mais grosseira onde a razão  $(La/Yb)_C = 5.85$ . Ocorrem pequenas anomalias negativas de Ce, em particular na fracção mais grosseira ( $(Ce/Ce^*)_C = 0.80$ ). A fracção entre 2-20 µm e 20-63 µm são semelhantes, com excepção da anomalia de Eu que é um pouco mais acentuada na fracção 20-63 µm ( $(Eu/Eu^*)_C = 0.53$ ). Além disso, esta fracção apresenta um enriquecimento de TRL e TRP relativamente às TRI.

A fracção argilosa distingue-se por possuir maiores teores de TRL e em particular TRI do que as fracções entre 2-63 µm, para teores de TRP idênticos.

Quando comparados ao PAAS, os perfis de TR apresentam um enriquecimento destes elementos nas fracções granulométricas finas, especialmente no que se refere às TRI. Refira-se ainda que todas as fracções apresentam anomalias negativas de Ce, maiores na fracção mais grosseira ( $(Ce/Ce^*)_{PAAS} = 0.84$ ) e com menos expressão na fracção argilosa ( $(Ce/Ce^*)_{PAAS} = 0.94$ ). No que se refere ao Eu, verificam-se ligeiras anomalias negativas deste elemento nas fracções grosseiras e uma acentuada anomalia positiva para a fracção argilosa ( $(Eu/Eu^*)_{PAAS} = 1.22$ ). Registe-se ainda o predomínio de TRP relativamente a TRL, essencialmente nas fracções mais finas, com excepção da fracção argilosa onde são as TRI que estão mais enriquecidas.

### b) SP-51

Na figura 42 estão representadas as curvas de distribuição de TR para a amostra SP-51, recolhida no nível superior de São Pedro, relativas aos condritos e ao PAAS.

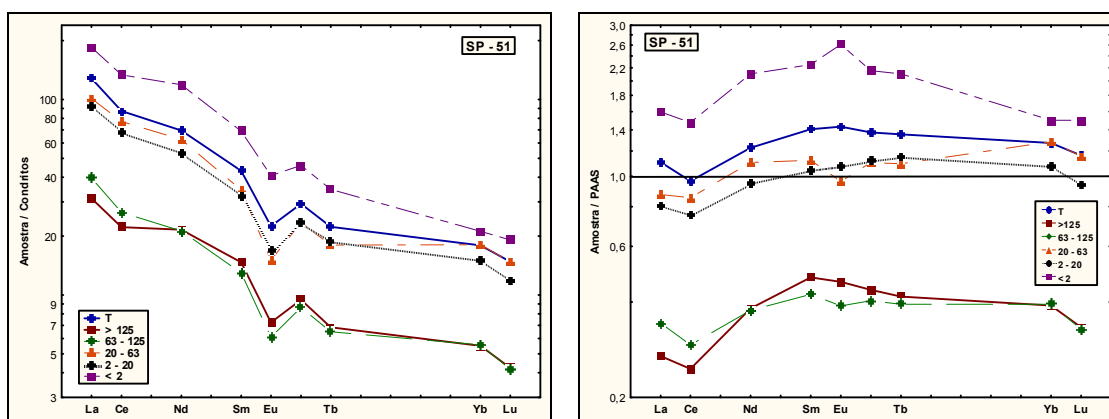


Fig.42. Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de SP-51, normalizadas para os meteoritos condritos e para PAAS.



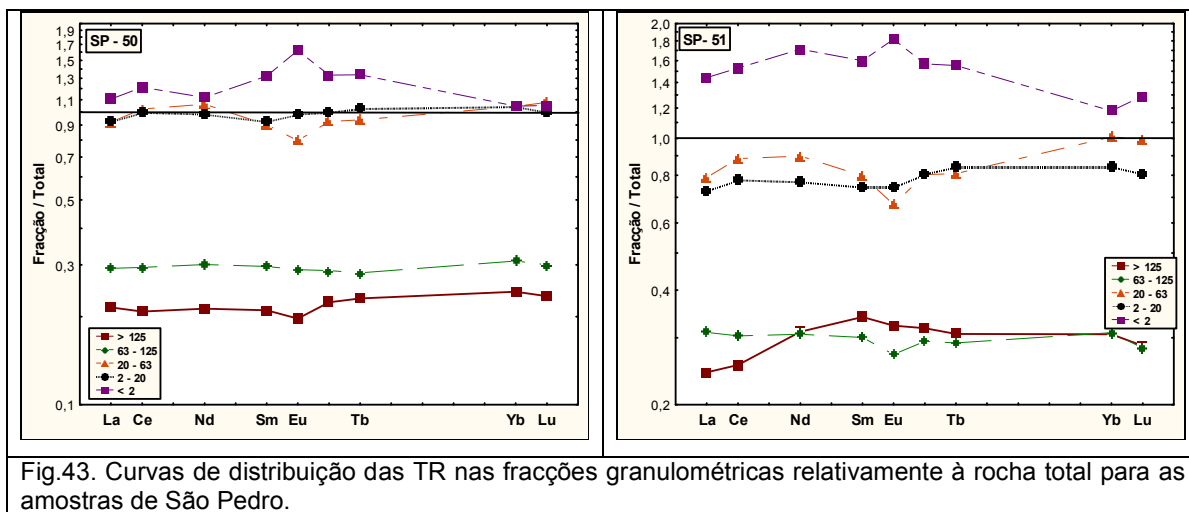
A comparação dos valores de TR com meteoritos condríticos revela, uma concentração destes elementos na fracção argilosa, relativamente à rocha total, bem como a todas as outras fracções separadas.

Os perfis de TR sugerem um comportamento semelhante em todas as amostras, sendo de referir anomalias negativas de Ce ( $(Ce/Ce^*)_C = 0.79-0.88$ ) e, mais pronunciadas, de Eu ( $(Eu/Eu^*)_C = 0.52-0.71$ ) para todas as amostras analisadas.

No que se refere à diferenciação entre TRL e TRP, as curvas de distribuição mostram um enriquecimento de TRL relativamente às TRP, especialmente na fracção argilosa ( $(La/Yb)_C = 8.72$ ).

Relativamente ao PAAS, verifica-se que as fracções mais finas da amostra SP-51, bem como a rocha total, apresentam uma concentração em TR, especialmente no que se refere a TRI e TRP. Regista-se ainda uma anomalia positiva de Eu, significativa para a fracção argilosa ( $(Eu/Eu^*)_{PAAS} = 1.18$ ). Refira-se ainda que em todas as fracções analisadas se regista uma anomalia negativa de Ce ( $(Ce/Ce^*)_{PAAS} = 0.80-0.90$ ).

A distribuição de TR nas diferentes fracções granulométricas relativamente à rocha total nas amostras de São Pedro (Fig.43), evidencia determinadas diferenças:



- a fracção argilosa em ambas as amostras é a mais rica em todas as TR relativamente à rocha total, em particular as TRL e TRI e a única a apresentar anomalia positiva de Eu;

- as fracções arenosas estão empobrecidas em TR comparativamente com a rocha total;

- as fracções silte e argila apresentam ligeiras anomalias positivas de Ce;
- a amostra SP-51 distingue-se por ser a que tem as TR mais concentradas na fracção argilosa, para além disso observam-se variações nas proporções TRL/TRI/TRP nas duas fracções siltosas e nas fracções arenosas;
- na amostra SP-50 as duas fracções de silte possuem teores semelhantes aos encontrados na rocha total.

## **Bustos**

### **a) BST-51**

As curvas de distribuição de TR relativas à amostra recolhida no nível inferior de Bustos (BST-51) encontram-se representadas na figura 44. Recorda-se que esta amostra não possui partículas com  $\Phi \geq 125\mu\text{m}$ .

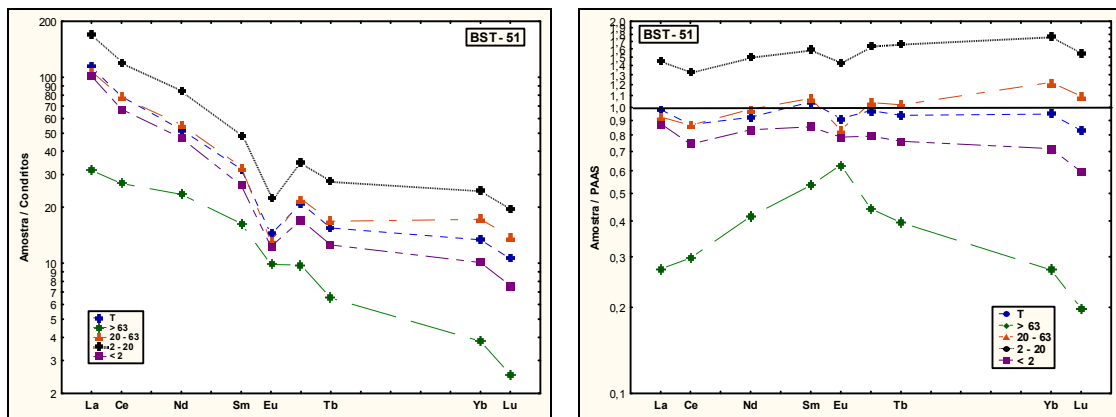


Fig.44. Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de BST-51, normalizadas para os meteoritos condriticos e para PAAS.

A normalização aos condritos das diversas fracções analisadas revela uma concentração de TR na fracção 2-20  $\mu\text{m}$ , e um menor teor destes elementos na fracção mais grosseira, em particular das TRL e das TRP.

É de referir que todas as curvas de distribuição de TR apresentam ligeiras anomalias negativas de Ce ( $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{C}} = 0.81-0.93$ ). Relativamente ao Eu, todas as fracções apresentam acentuadas anomalias negativas ( $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{C}} = 0.47-0.75$ ). Refira-se ainda que, apesar de os perfis de TR indicarem um comportamento semelhante para todas as fracções analisadas, com uma diferenciação entre TRL e TRP, a fracção  $\geq 63$

µm se distingue por apresentar um enriquecimento de TRI relativamente às TRL e TRP. É também nesta fracção que se observa a anomalia negativa de Eu menos acentuada.

Comparativamente com o PAAS, os perfis de distribuição de TR revelam uma concentração destes elementos nas fracções silte (2-20 µm e 20-63 µm), no que se refere a TRP, e para todas as TR na fracção argilosa com um aumento progressivo das TRL para as TRP.

As curvas de distribuição de TR reflectem diferentes comportamentos das amostras, nomeadamente nas anomalias de Eu, que são negativas para todas as fracções, excepto para a mais grosseira onde se verifica uma anomalia positiva ((Eu/Eu\*)<sub>PAAS</sub> = 1.29). Esta fracção distingue-se claramente das restantes com um maior empobrecimento das TRL e TRP do que das TRI. Relativamente ao Ce, todas as fracções analisadas apresentam ligeiras anomalias negativas.

Na diferenciação de TRL e TRP verifica-se um pequeno enriquecimento das leves relativamente às pesadas, nomeadamente para a fracção argilosa ((La/Yb)<sub>PAAS</sub> = 1.22).

## b) BST-52

A figura 45 representa as curvas de distribuição de TR na amostra recolhida no nível superior de Bustos.

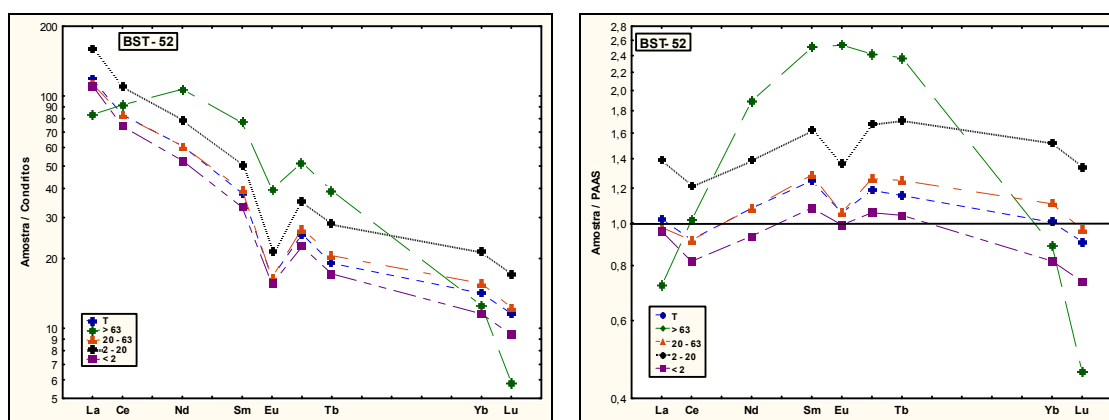


Fig.45. Curvas de distribuição das TR na rocha total e diferentes fracções granulométricas de BST-52, normalizadas para os meteoritos condriticos e para PAAS.

A normalização das diversas fracções da amostra BST-52 aos condritos revela perfis de distribuição de TR semelhantes, excepção feita à fracção mais grosseira que se

destaca por conter teores mais elevados destes elementos, nomeadamente TRI. Contrariamente, é na fracção argilosa que se registam os menores teores de TR.

No que se refere ao grau de anomalia em Eu e Ce, em todas as fracções registam-se anomalias negativas destes elementos, com especial incidência para o Eu, onde as anomalias são mais pronunciadas ( $(Eu/Eu^*)_C = 0.50-0.62$ ).

Quando comparadas ao PAAS, a fracção  $\geq 63 \mu\text{m}$  destaca-se por um enriquecimento acentuado em TRI relativamente às TRL e TRP que estão empobrecidas, em particular La, Yb e Lu. Além disso, regista-se um enriquecimento em TR em todas as fracções, nomeadamente no que se refere a TRI, excepto na fracção argilosa onde só as TRI estão ligeiramente enriquecidas. Refira-se ainda que em todas as fracções analisadas se observam negativas de Ce e Eu, excepto para a fracção grosseira que, como já foi referido, evidencia um comportamento totalmente díspar de todas as outras.

A diferenciação entre TRL e TRP é semelhante para todas as fracções com um pequeno enriquecimento de TRP relativamente a TRL ( $(La/Yb)_{PAAS} = 0.81-0.91$ ), excepto para a fracção argilosa ( $(La/Yb)_{PAAS} = 1.17$ ).

Comparativamente à rocha total, as diferentes fracções granulométricas do depósito de Aveiro apresentam comportamentos bastante diferentes (Fig.46), destacando-se:

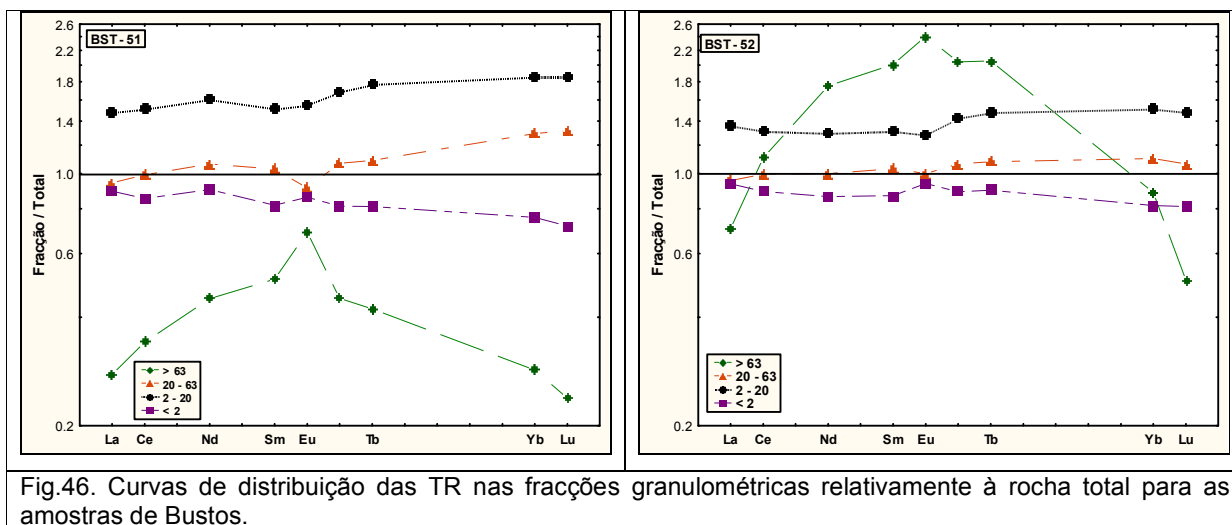


Fig.46. Curvas de distribuição das TR nas fracções granulométricas relativamente à rocha total para as amostras de Bustos.

- na amostra colhida num nível estratigráfico inferior (BST-51) apenas as fracções siltosas (2-20  $\mu\text{m}$  e 20-63  $\mu\text{m}$ ) apresentam enriquecimento de TR relativamente à rocha total, em particular as TRI e as TRP;

- na amostra colhida acima (BST-52) todas as fracções, à excepção da fracção argilosa, registam concentrações de TR superiores à rocha total, com excepção do La, Yb e Lu na fracção  $\geq 63 \mu\text{m}$ ;

- a fracção mais grosseira ( $\Phi \geq 63 \mu\text{m}$ ), que apesar de ter curvas semelhantes nas duas amostras estudadas, no caso da amostra BST-51 verifica-se uma diminuição de concentração de TR relativamente à rocha total enquanto na amostra BST-52 há um enriquecimento em TR, nomeadamente as intermédias;

- as duas amostras deste depósito exibem anomalias negativas de Eu nas fracções  $< 63 \mu\text{m}$  e anomalias positivas deste elemento para a fracção argilosa e fracção mais grosseira.

#### **IV.3.2.2. Outros elementos traço**

Para além das terras raras determinaram-se os teores de outros elementos traço por AAN, tanto para a rocha total como para as fracções granulométricas. Os valores de concentração dos elementos químicos apresentam-se nas tabelas III a IX (Anexo I), expressos em  $\mu\text{g/g}$ .

##### ***Fracção $< 2 \mu\text{m}$ e rocha total***

A distribuição dos elementos traço, quer na rocha total quer na fracção argilosa aponta para algumas diferenças entre os diversos depósitos estudados.

Na figura 47 ilustram-se as variações de outros elementos traço determinados na rocha total dos três depósitos estudados.

Nas amostras da região de Taveiro verifica-se que em Reveles a amostra RVL-52 se aproxima das amostras de São Pedro, tal como se tinha observado na análise estatística efectuada anteriormente. Registam-se neste depósito os teores mais baixos de Sc, Cr, Cs, Ta, W e U.

No caso de Aveiro, as amostras de Bustos destacam-se essencialmente por serem mais ricas em Rb e Cs, tal como se tinha observado para o K, bem como em Ta, W e Th.

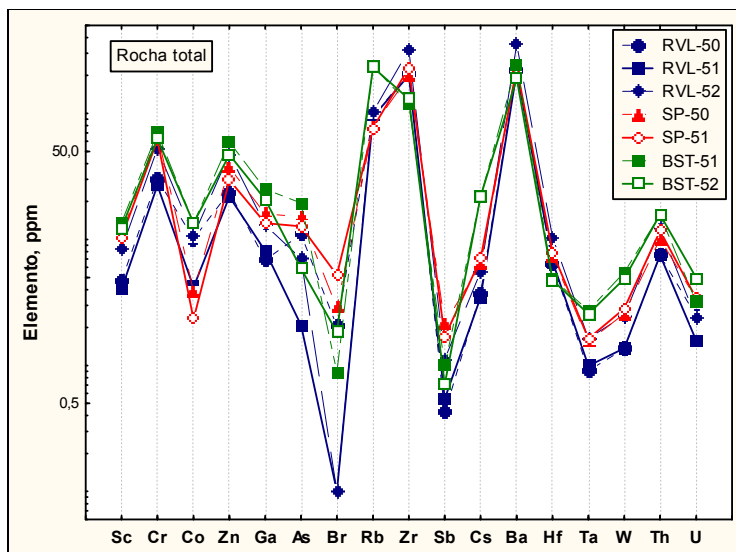


Fig.47. Teores de elementos traço na rocha total para as amostras de Reveles, São Pedro e Bustos (valores absolutos).

No que se refere à fracção argilosa (Fig.48) destaca-se para as amostras de São Pedro a maior concentração em Sc, Cr, As, Zr, Sb, Ba, Hf e U, relativamente aos outros depósitos. Em Reveles é importante salientar os teores mais baixos que estas amostras apresentam para a maioria destes elementos.

Para as amostras da zona de Aveiro, destacam-se os teores mais elevados de Rb, Ta e W.

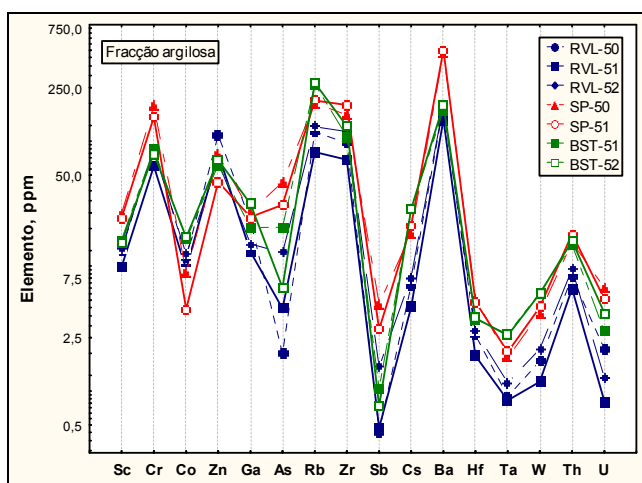


Fig.48. Teores de elementos traço na fracção argilosa para as amostras de Reveles, São Pedro e Bustos (valores absolutos).

De uma forma geral, e considerando novamente as TR para uma melhor visualização da sua correlação com outros elementos, apresentam-se na figura 49 as curvas de distribuição dos elementos traço estudados na fracção argilosa relativamente à rocha total. Note-se que, várias diferenças nos depósitos estudados devem ser consideradas:

- Reveles apresenta um enriquecimento dos elementos da 1ª série de transição e um empobrecimento em Zr, Hf, Ta, Th, U e TR na fracção argilosa;
- Em São Pedro, todos os elementos determinados se encontram concentrados na fracção < 2 µm, excepto o Zr e Hf;
- As duas amostras de Bustos apresentam uma distribuição semelhante para a maioria dos elementos, com excepção do Zn, Ga e do Br, evidenciando-se empobrecimento deste último elemento na fracção argilosa.

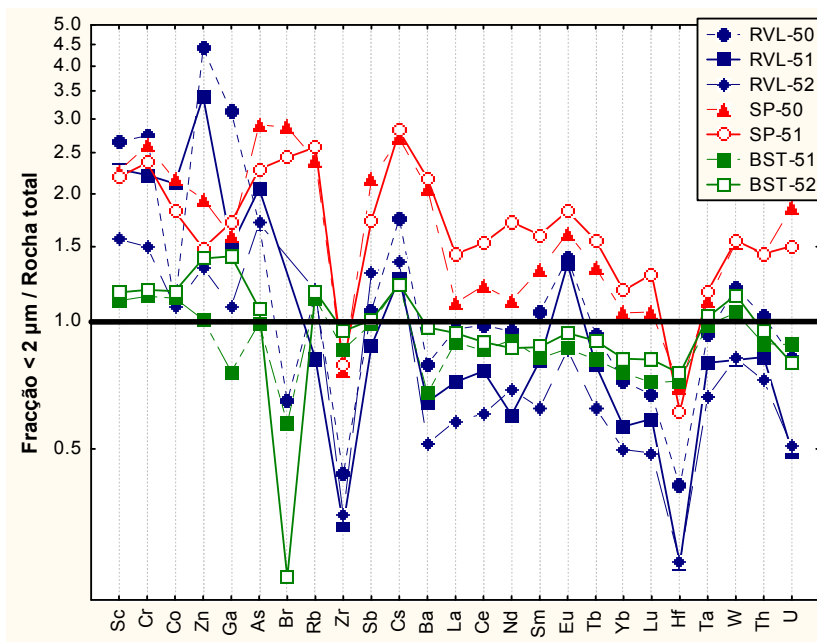


Fig.49. Distribuição de elementos traço na fracção < 2 µm relativamente à rocha total.

Verifica-se que as fracções argilosas das amostras estudadas dos três depósitos estão empobrecidas em Zr e Hf (em especial as de Reveles), e enriquecidas em Cs (particularmente as de S. Pedro). Apesar de se observarem algumas diferenças, também

os elementos da 1ª série de transição estão em geral enriquecidos relativamente à rocha total. O Br também apresenta diferenças significativas entre as amostra estudadas. Note-se, no entanto, que o teor deste elemento não foi possível de determinar em duas amostras de rocha total de Reveles e que, para além disso, podem ter ocorrido modificações no seu teor, durante o procedimento em meio aquoso de separação da fracção para análise química, nomeadamente perdas.

A fracção argilosa das amostras de São Pedro estão significativamente mais enriquecidas em Rb, Sb, Cs, Ba, as TR (referidas anteriormente), W, Th e U relativamente à rocha total, do que as de Reveles e Bustos.

Apesar do número de amostras por depósito ser reduzido, podemos dizer que é em Reveles que se encontram maiores variações da composição da fracção argilosa relativamente à rocha total, no que se refere aos elementos traço estudados.



## ***Fracções granulométricas e rocha total***

A distribuição dos elementos traço pelas diferentes fracções granulométricas encontram-se ilustradas nas figuras 50 a 52.

Algumas diferenças são evidentes e, tal como anteriormente, serão apresentados os resultados obtidos para os diferentes depósitos de forma a possibilitar uma melhor caracterização e diferenciação dos mesmos.

### **Área de Taveiro**

#### **Reveles**

Note-se que na amostra RVL-50, onde foi possível determinar o teor de Br na rocha total, todas as fracções se encontram empobrecidas neste elemento, o que levanta a questão sobre o seu comportamento durante o processo de separação das fracções (Fig. 50). Deste modo, as variações deste elemento não serão discutidas.

No que se refere aos restantes elementos, as fracções silte e argila ( $\Phi < 63\mu\text{m}$ ) são as que apresentam em geral maiores teores comparativamente com a rocha total, havendo uma diminuição na concentração desses elementos da base para o topo do perfil. Entre estes elementos destaca-se a correlação positiva entre o comportamento das TR, Ta, W, Th e U e o do Hf e Zr, estando todos estes elementos mais enriquecidos na fracção 20-63  $\mu\text{m}$ , em particular nas amostras inferiores no perfil (RVL-50 e RVL-51). Note-se que a fracção 2-20  $\mu\text{m}$ , que se caracteriza por ser a segunda mais rica em TR, não apresenta a mesma tendência para o Hf e o Zr, estando estes elementos empobrecidos. A diminuição da concentração dos elementos na amostra colhida mais para o topo do corte (RVL-52) é mais evidente nos elementos da 1ª série de transição, estando mesmo empobrecidos.

Tal como acontece para as TR, a fracção mais grosseira ( $\Phi \geq 125 \mu\text{m}$ ) é a que possui a menor concentração da maioria dos elementos traço estudados nas amostras RVL-50 e RVL-51, com excepção do Co e em particular o Rb e o Ba. Na amostra RVL-52 é na fracção 63-125  $\mu\text{m}$  que se encontram os teores mais baixos, com excepção do Rb e Ba.

O Cs tem um comportamento singular, estando mais concentrado nas fracções  $< 20 \mu\text{m}$ . De destacar também a concentração de Zn nas fracções mais finas em todas as amostras.

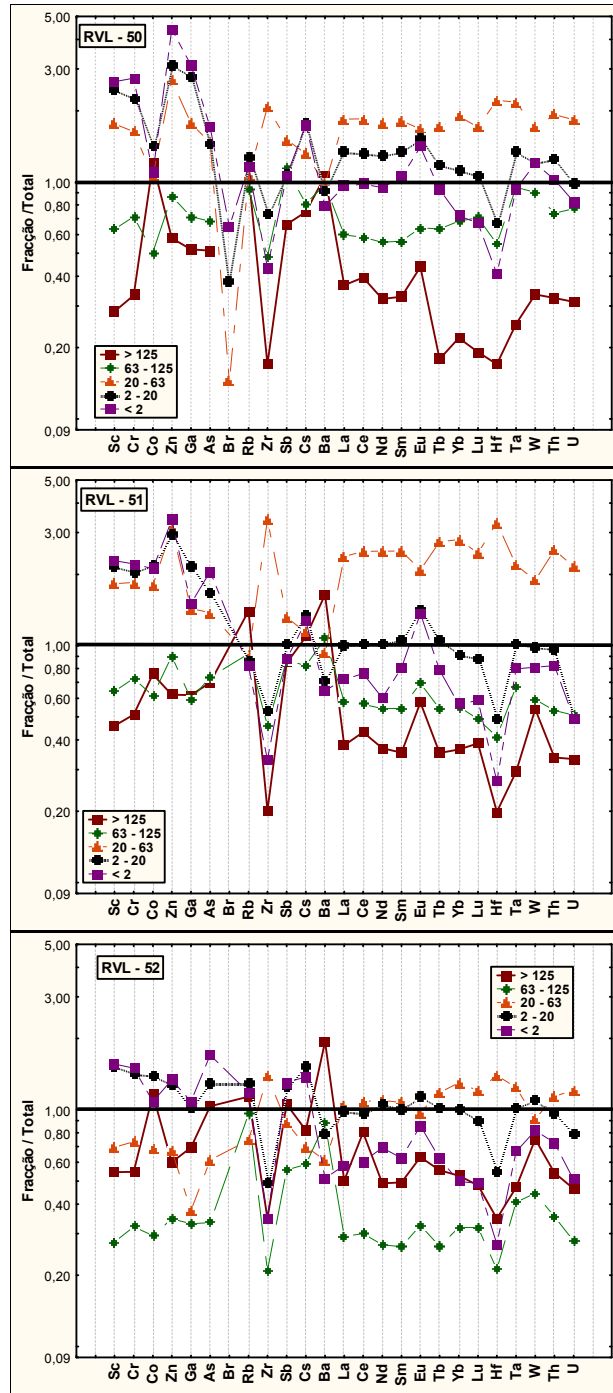


Fig.50. Distribuição dos elementos traço nas frações granulométricas relativamente à rocha total, das amostras de Reveles.

## São Pedro

No que se refere às amostras do depósito de São Pedro (Fig. 51), apenas a fracção < 2 µm apresenta maior concentração de elementos traço, relativamente à rocha total, nas duas amostras estudadas, com excepção do Hf e do Zr. Estes elementos estão enriquecidos na fracção silte (20-63 µm). As fracções mais grosseiras ( $\Phi \geq 63 \mu\text{m}$ ) são as que apresentam menores concentrações na grande maioria dos elementos estudados.

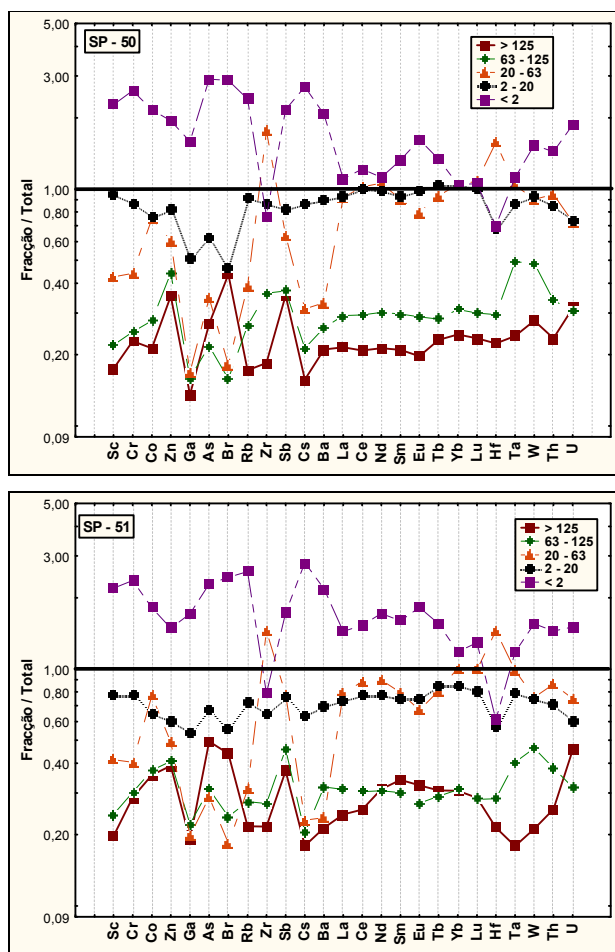


Fig.51. Distribuição dos elementos traço nas fracções granulométricas relativamente à rocha total, das amostras de São Pedro.

## Área de Aveiro

### Bustos

As amostras de Bustos, muito provavelmente devido à sua fina granulometria, não apresentam diferenças significativas de comportamento das fracções mais finas relativamente à rocha total (Fig.52), sendo de referir algumas variações no comportamento da TR, como foi largamente discutido anteriormente. Recorde-se que estas amostras se caracterizam por terem uma granulometria fina, sendo a fracção  $\geq 63 \mu\text{m}$  bastante diminuta (1-2%).

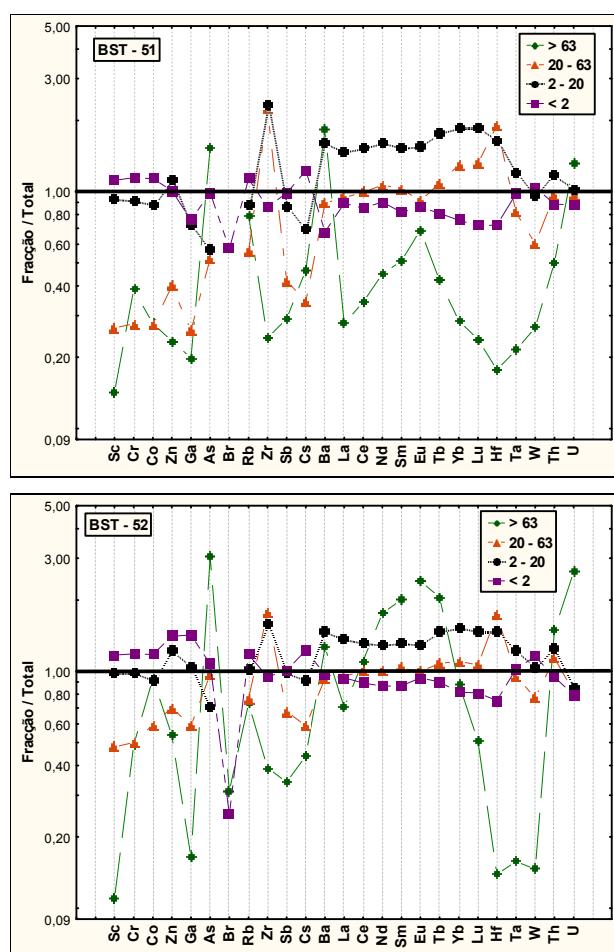


Fig.52. Distribuição dos elementos traço nas fracções granulométricas relativamente à rocha total, das amostras de Bustos.

Verifica-se que na amostra BST-51, as fracções onde as TR se encontram mais concentradas, em particular as TRP, também ocorre concentração de Hf e Zr (2-20 e 20-63  $\mu\text{m}$ ). No entanto, esta correlação não se observa nas fracções  $\Phi \geq 63 \mu\text{m}$  das duas

amostras de Bustos. Com efeito, ocorre nestas amostras um enriquecimento relativo de TRI, em particular na BST-52, que não é acompanhado por um enriquecimento em Hf e Zr. Pelo contrário, nesta fracção é onde estes elementos estão menos concentrados relativamente à rocha total.

As fracções mais grosseiras, arenosas, são as que apresentam um comportamento menos uniforme, com curvas de distribuição mais irregulares com formas em “zig-zag” (Fig.52), havendo mesmo um enriquecimento em As, Ba, e U na fracção  $\geq 63 \mu\text{m}$ .

Para além dos baixos teores de Hf e Zr na fracção  $\geq 63 \mu\text{m}$ , registe-se ainda um empobrecimento significativo em Sc, Ga, Sb, Ta e W nas duas amostras estudadas.

#### IV.4. Discussão de resultados

A análise granulométrica permitiu diferenciar os níveis estudados para cada local amostrado, mas também evidenciar algumas diferenças dentro de cada depósito, em particular no caso de Reveles. Com efeito, neste depósito a amostra colhida na parte superior do corte distingue-se das outras duas por ser mais fina, apresentando apenas  $\approx 4\%$  de fracção  $\geq 125 \mu\text{m}$ , enquanto que nas amostras recolhidas a níveis inferiores esta fracção está presente entre 25-35 %. Para além disso, a amostra do topo de Reveles assemelha-se às de São Pedro, mas difere destas essencialmente por ter uma maior quantidade de fracção 63-125  $\mu\text{m}$  à custa de uma menor proporção da fracção argilosa. As amostras de São Pedro são essencialmente siltosas e argilosas.

Na zona de Aveiro (Bustos) as amostras são ambas completamente distintas da zona de Taveiro, sendo de referir que não existe a fracção  $\geq 125 \mu\text{m}$  e registando-se a maior percentagem de fracção  $< 63 \mu\text{m}$  ( $\approx 97\%$ ), que é essencialmente constituída pela fracção argilosa ( $\approx 74\%$ ) e siltosa ( $\approx 25\%$ ). Dentro da fracção siltosa, a fracção entre 2 e 20  $\mu\text{m}$  é maioritária ( $\approx 22\%$ ).

No que se refere à mineralogia das várias amostras, esta permitiu diferenciar os vários depósitos, quer no que diz respeito à composição mineralógica da rocha total, quer aos minerais argilosos e não argilosos encontrados na fracção  $< 2 \mu\text{m}$  e nas restantes fracções estudadas. Deste modo, nas amostras de Reveles, nomeadamente na rocha total, a amostra do topo do corte (RVL-52), e que apresenta uma granulometria mais fina, também se diferencia das outras duas por ter maior teor de filossilicatos ( $\approx 48\%$ ) e menor teor de feldspatos alcalinos. No que se refere aos minerais argilosos, a esmectite, a caulinite e a ilite ocorrem nas três amostras, sendo na RVL-52 a ilite o mineral predominante, enquanto nas outras duas é a esmectite. Regista-se ainda a ocorrência de plagioclases na fracção argilosa da amostra RVL-52, não encontrada nas fracções argilosas das restantes amostras de Taveiro e Aveiro.

No que diz respeito ao depósito de São Pedro, foi nestas amostras que se encontraram as maiores proporções de quartzo na rocha total. Note-se que apesar destas amostras serem finas ( $< 2 \mu\text{m}$  e 2-20  $\mu\text{m}$ ), como acontecia na amostra RVL-52, a quantidade de filossilicatos é menor em São Pedro e os minerais argilosos são a caulinite e ilite. Salienta-se a presença de hematite, ainda que vestigial, na rocha total deste depósito, que surge como elemento diferenciador das restantes amostras de Taveiro. A

análise mineralógica das várias fracções mostrou que a hematite, detectada na rocha total, ocorre juntamente com a goethite apenas na fracção argilosa.

Dos três depósitos, Bustos é o que apresenta maior teor de filossilicatos na rocha total (78%), o que está de acordo com as maiores percentagens das fracções silte e particularmente argila (74%) presentes nestas amostras. O quartzo, os feldspatos alcalinos e a calcite na amostra do nível superior (BST-52), foram identificados na rocha total, bem como em todas as fracções granulométricas, excepto na argilosa. A illite é o mineral argiloso dominante, seguido da caulinite, e do interestratificado illite/esmectite que apenas foi encontrado neste depósito.

O quartzo é sempre o mineral dominante nas fracções > 2 µm, excepto na fracção 2-20 µm da amostra RVL-51 onde os filossilicatos predominam. É também o mineral dominante na rocha total da região de Taveiro (Reveles e São Pedro), enquanto que em Bustos (Aveiro) são os filossilicatos que estão em maior quantidade.

No que se refere à composição química da rocha total, e relativamente aos elementos maiores e menores, as amostras de Reveles, na região de Taveiro diferem das de São Pedro por possuírem teores mais elevados de  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$ . As amostras de Aveiro distinguem-se das de Taveiro por terem teores mais baixos de  $SiO_2$  e teores mais elevados, principalmente de  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  e  $K_2O$  (Fig 23).

O teor em sílica correlaciona-se com a quantidade de quartzo presente nas amostras. Com efeito, as amostras de Taveiro que apresentam maiores teores de sílica são também as que possuem as maiores proporções de quartzo, em particular São Pedro (ver Fig. 18 e 23). A elevada proporção de filossilicatos nas amostras de Bustos explica os teores elevados em  $Al_2O_3$ , que estas apresentam relativamente aos outros depósitos. É também nestes filossilicatos que poderão estar presentes elementos como o potássio, o magnésio e outros metais mais concentrados em Bustos.

As duas amostras de Bustos apresentam teores de elementos maiores e menores semelhantes, com excepção do cálcio que está significativamente mais concentrado na BST- 52, o que se deve muito provavelmente à presença de calcite. Note-se aliás que este mineral só foi encontrado nesta amostra.

As amostras do depósito de São Pedro são as que apresentam os menores teores de ferro, mas foi apenas nestas amostras onde se identificaram óxidos de ferro com a DRX, e apenas com dimensões  $\Phi < 2$  µm. Note-se que estas amostras foram colhidas perto da superfície, pelo que estas fases minerais poderão resultar de processos

pedodiagenéticos, o que é também sugerido pelas variações de cor observadas no corte (Fig.8 e 9).

Com base na composição química da rocha total, elementos maiores e menores, distinguem-se os três depósitos estudados, o que é realçado com uma análise grupal das amostras, usando as concentrações destes como variáveis, o coeficiente de correlação de Pearson como coeficiente de semelhança e o método de aglomeração UPGMA, e cujo dendograma resultante se mostra na figura 53, bem com o método de K-means (Fig. 54).

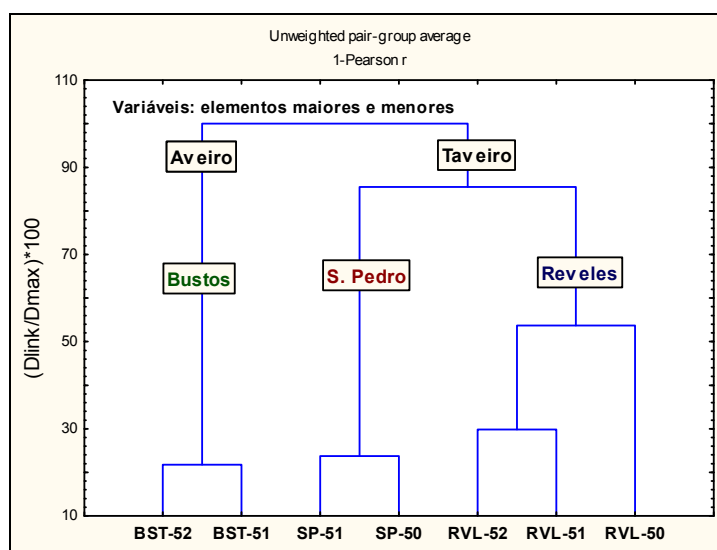


Fig. 53. Dendograma resultante da análise grupal das amostras de rocha total, usando os teores dos elementos maiores e menores como variáveis.

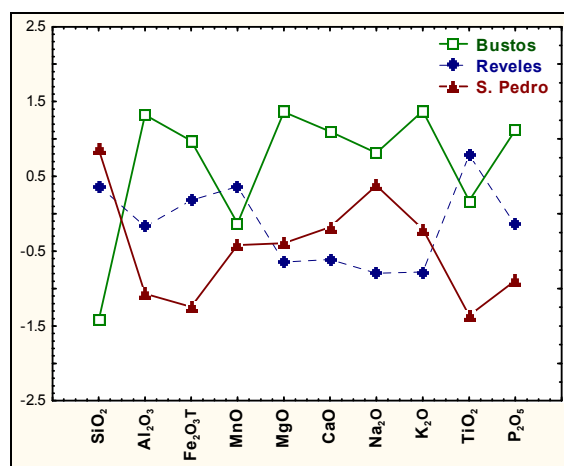


Fig. 54. K-means (nº de grupos = 3) aplicado às amostras de rocha total, usando os teores dos elementos maiores e menores como variáveis.



No entanto, fazendo uma caracterização química mais completa, incluindo elementos traço, encontram-se algumas diferenças significativas entre as amostras, indicadoras de fases minerais onde os elementos traço se encontram a substituir os elementos maiores, ou aprisionados nos defeitos das estruturas cristalinas, ou ainda incorporados/fixados em fases cristalinas e/ou em fases amorfas ou mal cristalizadas. Com efeito, os resultados obtidos através de uma análise estatística quer baseada nas concentrações dos elementos, quer ainda nos teores normalizados ao Sc (elemento conservativo), permitem diferenciar os três depósitos, mas também revelam algumas diferenças dentro deles, destacando-se o comportamento de alguns elementos traço (Fig. 26-31).

A amostra recolhida no topo do corte de Reveles é o exemplo mais evidente, como se mostra no dendrograma da figura 55. A amostra RVL-52 assemelha-se às amostras de São Pedro pelos seus elevados teores de terras raras, antimónio e fósforo. Apesar desta aparente semelhança, há a registar diferenças significativas, em particular no que se refere ao bário. De referir ainda que as amostras de Taveiro apresentam teores mais elevados de háfnio, zircónio e silício, elementos indicadores da presença de maiores quantidades de zircão (não detectado por DRX). As amostras de Bustos destacam-se por possuir teores mais elevados de Co, Rb e Cs, para além dos já referidos Al, Fe, Mg, Ca, K e P. O Rb e o Cs poderão estar presentes nas ilites em substituição do K, enquanto o Co poderá estar incorporado na calcite presente neste depósito (Xu *et al.* 1996).

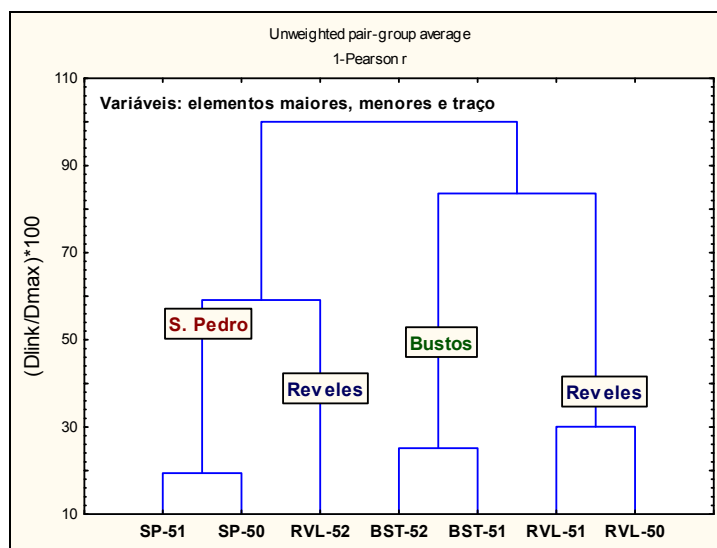


Fig.55. Dendrograma resultante da análise grupal das amostras de rocha total, usando os teores dos elementos maiores, menores e traço como variáveis.

A normalização ao Sc das amostras de rocha total mostra que Bustos se diferencia por um enriquecimento em Cs e W, e um empobrecimento em Cr e Eu. No que se refere à região de Taveiro, as amostras de São Pedro estão mais enriquecidas em Sb e empobrecidas em Al, Co, Zn, Rb e Ta. Os três níveis de Reveles estão enriquecidos em Ti, Zn, Zr e Hf, Ba, TR, Th, bem como em Si e Al.

Os perfis de TR da rocha total dos três depósitos relativos ao PAAS (Fig.35) apresentam algumas diferenças significativas. As amostras de São Pedro são particularmente enriquecidas em TRI e TRP relativamente às TRL, anomalias negativas acentuadas de Ce e não possuem anomalia de Eu. Dos três níveis de Reveles, apenas a RVL-52 apresenta um enriquecimento em TRI e TRP relativamente ao PAAS, tal como em São Pedro, diferindo destas por apresentar uma anomalia negativa de Eu. As amostras de Reveles dos níveis inferiores têm um perfil semelhante à RVL-52, mas teores mais baixos de todas as TR, em particular das TRL.

Em Bustos, as variações de TR na rocha total relativamente ao PAAS não são tão acentuadas como nos outros depósitos, mas ocorre um enriquecimento de TRI na amostra BST-52 e existem anomalias negativas de Ce e Eu nas duas amostras.

No que se refere às TR na fracção argilosa relativamente à rocha total (Fig.36), destaca-se:

- a) As amostras de São Pedro são as mais enriquecidas em todas as TR. Os minerais argilosos presentes são caulinite e ilite. Na amostra SP-51, onde se registam os teores mais elevados de TRL existe uma maior quantidade de caulinite. Uma maior concentração de TR em fracções argilosas ricas em caulinite foi já encontrada em trabalhos anteriores na zona de Taveiro (Prudêncio *et al.* 1989). Estes teores elevados podem explicar-se pela incorporação de TR na caulinite após a alteração da estrutura de minerais primários portadores de TR como a apatite e monazite, e ainda o colapso de fosfatos secundários como a crandalite. Entre as TR, as leves e as intermédias parecem ser as mais enriquecidas nas caulinites, tal como foi também referido por Prudêncio *et al.* (1989) e Papoulis *et al.* (2004). Esta incorporação nas caulinites pode ocorrer na área fonte durante a meteorização das rochas, ou nos sedimentos por processos diagenéticos que conduzam à alteração de minerais portadores destes elementos. O enriquecimento das TR na fracção argilosa das amostras de São Pedro pode também dever-se à sua

incorporação nos óxidos de ferro tal como referido num estudo de comportamento de TR realizado por Compton *et al.*, 2003.

- b) Na fracção argilosa dos níveis de Reveles, onde as esmectites ocorrem acompanhadas por caulinite e illite, as TR estão em geral empobrecidas relativamente à rocha total, excepto o Eu, elemento mais enriquecido originando anomalias positivas significativas. Esta anomalia pode ser explicada pela incorporação preferencial do Eu nas esmectites em substituição de metais como o Mg e em especial o Ca. Com efeito, os resultados obtidos para as esmectites apontam neste sentido. Para além disso, é de salientar que em Reveles se detectou a presença de plagioclases, o que poderá explicar em parte a maior concentração de Eu comparativamente com as restantes TR.
- c) As fracções argilosas de Bustos apresentam pequenas variações de concentração de TR relativamente à rocha total. No entanto, é visível um ligeiro empobrecimento de TRI e TRP relativamente às TRL principalmente na BST-51. Note-se que a amostra BST-52 onde ocorre calcite está mais enriquecida em TRI e TRP do que a BST-51. Este enriquecimento pode ser explicado pela incorporação de TRP nos carbonatos, tal como sugerido por Prudêncio (1993) e Compton *et al.* (2003), ou pela sua incorporação na illite ou no interestratificado illite/esmectite, uma vez que as análises mineralógica e química revelaram que estas amostras são constituídas essencialmente por filossilicatos e ricas em Mg e Ca.

Quanto aos restantes elementos traço estudados na fracção argilosa relativamente à rocha total, salienta-se que (Fig. 49):

- a) em todas as amostras estudadas, independentemente da associação de minerais argilosos, não parece haver uma correlação positiva entre as TR e o Hf e Zr na fracção argilosa relativamente à rocha total, o que sugere que as TR estão presentes essencialmente nos filossilicatos ou em óxidos de ferro e não em zircão;
- b) em Reveles há um enriquecimento dos elementos da 1ª série de transição, em particular de Zn, nas amostras onde as esmectites ocorrem em maior quantidade (RVL-50 e RVL-51) podendo incorporar estes elementos traço;
- c) São Pedro distingue-se por um enriquecimento em todos os elementos estudados com excepção do Zr e Hf. O maior enriquecimento em Cs apresentado nestas amostras pode estar correlacionado com a presença

deste elemento nas ilites, onde estes filossilicatos estão presentes em quantidade elevada (36-45%) na fracção argilosa e são, entre todas as amostras estudadas, os que apresentam maior quantidade. A absorção/adsorção de Cs<sup>+</sup> em micas tem sido, aliás, objecto de estudo, incluindo a sua aplicação para retenção de radioisótopos de Cs em sedimentos ricos em micas (Zachara *et al.* 2002);

- d) as amostras de Bustos tal como para as TR, apresentam para os outros elementos, teores não muito diferentes da rocha total, devido à sua granulometria fina. Destaca-se contudo, que na amostra BST-52 onde ocorre maior quantidade do interestratificado de ilite/esmectite também se encontra uma concentração em Zn, devida muito provavelmente à sua incorporação preferencial na esmectite.

Os resultados obtidos para os elementos traço nas várias fracções granulométricas estudadas relativamente à rocha total (Fig. 50-52), mostram que:

- a) na fracção 20-63 µm dos três depósitos estudados, há uma correlação positiva entre as TR, em particular as TRP, e o Hf e Zr, indicador da presença das TR no zircão. Contudo, e em particular para Taveiro, na fracção entre 2-20 µm o comportamento destes elementos assemelha-se mais ao encontrado na fracção argilosa pelo que os teores das TR nesta fracção siltosa mais fina serão, muito provavelmente, mais controlados pelos minerais argilosos do que pelo zircão ou outros minerais pesados.
- b) na região de Taveiro, as TR estão concentradas nas fracções siltosas de Reveles, em particular entre 20-63 µm, e em São Pedro na fracção argilosa;
- c) em Bustos, as TR, em particular as TRP, estão concentradas nas fracções siltosas, especialmente entre 2-20 µm. A amostra BST-52 apresenta uma concentração elevada de TR com excepção do La, Yb e Lu na fracção ≥ 63 µm, que podem dever-se à presença de calcite nesta amostra. Note-se que este enriquecimento em TRI relativamente às TRL e TRP também se observa na amostra BST-51, ainda que as TR estejam empobrecidas na fracção arenosa relativamente à rocha total. Esta distribuição semelhante das TR para as duas amostras ainda que com diferenças na sua concentração sugere uma distribuição nos minerais semelhante. Nesta fracção observa-se ainda uma concentração de As e de U, elementos que podem estar incorporados também na calcite (Carlisle 1983; Prudêncio *et al.* 2007).

Recorde-se que na rocha total as amostras de Bustos se diferenciam claramente das de Reveles e São Pedro por estarem enriquecidas em Cs e W, em particular após normalização ao Sc. A análise das diferentes fracções granulométricas mostrou que estes elementos estão mais concentrados na fracção argilosa das amostras de Bustos, podendo estar correlacionados com a illite. O enriquecimento observado para estes elementos em Bustos, em particular o W, poderá ter origem na área fonte destes depósitos sedimentares.



## **V. Conclusões**





## V. Conclusões

Os níveis argilosos do Cretácico Superior da bacia Lusitaniana estudados em Reveles e São Pedro (Taveiro) e em Bustos (Aveiro), são claramente diferenciados do ponto de vista granulométrico, mineralógico e geoquímico.

As amostras de Reveles são constituídas essencialmente por quartzo, feldspatos alcalinos e filossilicatos estando estes em maior quantidade no nível com maior percentagem de finos. Ainda na região de Taveiro, São Pedro distingue-se por ser constituído essencialmente por quartzo, filossilicatos e feldspatos alcalinos em menor quantidade, registando-se ainda a presença de hematite. As amostras estudadas de Bustos, com granulometria muito mais fina que as amostras de Taveiro, são maioritariamente constituídas por filossilicatos acompanhados por quartzo, e pequenas quantidades de feldspatos alcalinos e de calcite numa das amostras.

No que se refere aos minerais argilosos, na região de Taveiro o depósito de Reveles é constituído por esmectites, por vezes como mineral dominante, illite e caulinite, enquanto no depósito de São Pedro encontra-se apenas caulinite e illite. Na região de Aveiro, Bustos, a illite aparece como mineral dominante, seguida da caulinite e do interestratificado illite/esmectite.

A composição química da rocha total varia substancialmente entre os depósitos de Aveiro e Taveiro, no que se refere aos elementos maiores. Em Bustos o teor em  $\text{SiO}_2$  é muito inferior, traduzindo a menor quantidade de quartzo e particularmente a elevada quantidade de filossilicatos. Também os elementos traço, em particular depois de se normalizarem ao Sc (elemento conservativo), diferenciam os três depósitos, havendo em Reveles uma maior heterogeneidade.

Os resultados obtidos para a concentração e distribuição dos elementos traço na fracção argilosa relativamente à rocha total sugerem que as TR estão presentes essencialmente nos filossilicatos ou em óxidos de ferro, em particular nas amostras ricas em caulinite. Quando a esmectite está presente, mesmo na forma de interestratificado, há um enriquecimento dos elementos da 1ª série de transição, em particular de Zn, indicando uma incorporação destes elementos nestes minerais. Existe um enriquecimento em Cs em amostras onde a illite domina, podendo ser devido à absorção/adsorção deste elemento neste mineral argiloso.

Deste modo, e no que se refere aos minerais argilosos, destaca-se uma correlação positiva entre: (a) a caulinite e as terras raras; (b) as esmectites e os elementos da 1ª série de transição, em particular o Zn; e (c) a illite e o Cs.

Por fim, podemos dizer que este estudo detalhado da mineralogia e da geoquímica sobre a rocha total e diferentes fracções granulométricas, em particular a fracção < 2  $\mu\text{m}$ , de níveis argilosos sedimentares vem contribuir não só para a sua caracterização, como ainda para um melhor conhecimento da geoquímica de elementos traço em rochas sedimentares e a sua distribuição pelos filossilicatos de diferente natureza.

Os resultados obtidos neste estudo permitem ainda definir diferentes linhas de desenvolvimento de trabalho futuro, tais como: (1) a aplicação da metodologia adoptada para a contribuição de uma definição estratigráfica fina da bacia Lusitânica ou outros depósitos sedimentares, alargando a área agora investigada; (2) aprofundamento de estudos da concentração e distribuição de elementos químicos em filossilicatos de diferente natureza; e (3) adequabilidade destas argilas, ou de outros potenciais depósitos, para futuras aplicações, nomeadamente no que se refere à utilização de minerais argilosos na fixação/retenção de elementos químicos ou, mais especificamente de radioisótopos.

## **VI. Referências bibliográficas**



## VI. Referências bibliográficas

- Barbosa, B.P. (1981). Nota explicativa da folha 16-C – Vagos. Direcção geral de geologia e minas. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa.
- Brindley, G.W. e Brown G. (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Londres, Mineral. Soc.
- Carlisle, D. (1983). Concentration of uranium and vanadium in calcretes and gypcretes. Residual deposits: Surface related weathering processes and materials. R. C. L. Wilson. London: 258.
- Carta Geológica de Portugal de Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, escala 1:500 000, 1972.
- Cartas Geológicas de Portugal de Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, escala 1:50 000, folha 16-C (Vagos), 1981.
- Cartas Geológicas de Portugal de Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, escala 1:50 000, folha 19-C (Figueira da Foz), 1981.
- Carta Militar de Portugal na escala 1/25 000, Folha 241 – Coimbra – Sul, Série M 888, Edição 2- S.C.E., 1984.
- Carta Militar de Portugal na escala 1/25 000, Folha 196 – Vagos, Série M 888, Edição 4- S.C.E., 1992.
- Compton, J.S., White, R.A., Smith, M. (2003). Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chemical Geology*, 201, pp.239-255.
- Coroado, J.P.P.F. (2000). Propriedades cerâmicas das argilas das unidades litoestratigráficas "Argilas de Aveiro" e "Argilas de Tomar". Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Doutor em Geociências, Departamento de Geociências, Univ. de Aveiro, exemplar policopiado.
- Cunha, P.P. (1992). Estratigrafia e sedimentologia dos depósitos do Cretácico Superior e Terciário de Portugal Central, a Leste de Coimbra. Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para a obtenção de grau de Doutor, Centro de Geociências da Univ. de Coimbra (INIC), exemplar policopiado.
- Dias, M. I. (1998). Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Argilas Especiais de Bacias Terciárias Portuguesas. Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para obtenção do grau de Doutor em Geologia, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, exemplar policopiado.
- Dias, M.I. e Prudêncio, M.I. (in press). Of the importance of using scandium to normalize geochemical data preceding multivariate analyses applied to archaeometry pottery studies, *Microchemical Journal*, issue CMA4CH06.

- Gomes, C. (1988). Argilas. O que são e para que servem. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457p.
- Gomes, C. (2002). Argilas - Aplicações na Indústria. Aveiro, O liberal empresa de artes gráficas, 336p.
- Gouveia, M.A., Prudêncio, M.I., Freitas, M.C., Martinho, E., Cabral, J.M.P. (1987). Interference from uranium fission products in the determination of rare earths, zirconium and ruthenium by instrumental neutron activation analysis in rocks and minerals." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2 (Articles 14), p. 309-318.
- Gouveia, M.A., Prudêncio, M.I., Morgado, I., Cabral, J.M.P., 1992. New data on the GSJ reference rocks JB-1a and JG-1a by instrumental neutron activation analysis. *J. Rad. Nuc. Chem.*, 158, p.115-120.
- Govindaraju, K. (1994). Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter* vol. 18.
- Guggenheim, S., Adams, J. M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formosso, M.L.L., Galán, E., Kogure, T., Stanjek, H. (2006). Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the association internationale pour l'etude des argilles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. *Clay and Clay Minerals*. 54, p. 761-772.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A., Wilderman, T.R. (1968). Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: L.H. Ahrens, ed., *Origin and distribution of the elements*, 1, Pergamon, Oxford, p.889-911.
- Henderson, P. (1984). Rare earth element geochemistry. Department of Mineralogy, British Museum (Natural History), vol. 2, London
- Jenkins, R., Gould, R.W., Gedcke, D. (1981). Quantitative X-ray Spectrometry.
- Martinho, M. A., Gouveia, M.A., Prudêncio, M.I., Reis, M.F., Cabral, J.M.P. (1991). Factor for correcting the ruthenium interference in instrumental neutron activation analysis of barium in uraniumiferous samples. *Applied Radiations and Isotopes*, 42, p. 1067-1071.
- McLennan, S.M. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In *Geochemistry and Mineralogy of the Rare Earth Elements*, I.R. Lipin & G.A. McKay, eds., Reviews in Mineralogy, 21, p. 169-200
- Moore, Duane M., Reynolds, Robert C. (1997). X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press. 2nd edition. 378p.
- Papoulis, D., Tsolis-Katagas, P., Katagas, C. (2004). Monazite alteration mechanisms and depletion measurements in kaolins. *Applied Clay Science*. 24. P. 271-285.
- Pena dos Reis, R. P. B. (1983). A sedimentologia de depósitos continentais - dois exemplos do Cretácico Superior - Miocénico de Portugal. Dissertação para obtenção do grau de Doutor. Museu e Lab. Mineiro da Universidade de Coimbra.

- Prudêncio, M.I., Gouveia, M.A., Cabral, J.M.P., 1986. Instrumental neutron activation analysis of two French geochemical reference samples – basalt BR and biotite Mica-Fe. *Geostand. Newsl.*, X, p.29-31.
- Prudêncio, M. I., M. O. Figueiredo, Cabral, J.M.P. (1989). Rare earth distribution and its correlation with clay mineralogy in the clay-sized fraction of Cretaceous and Pliocene sediments (central Portugal). *Clay Minerals*, 24, p. 67-74.
- Prudêncio, M.I. (1993). Geoquímica de superfície em rochas basálticas continentais (Portugal). Comportamento de terras raras. Dissertação apresentada à Universidade do Minho para a obtenção do grau de Doutor em Geologia, na especialidade de Mineralogia e Petrologia, Univ. do Minho, exemplar policopiado.
- Prudêncio, M.I., Sequeira Braga, M.A., Oliveira, F., Dias, M.I., Delgado, M., Martins, M. (2006). Raw material sources for the Roman Bracarense ceramic (NW Iberian Peninsula). *Clays and Clay Minerals*, Vol.54, No. 5, p.639-651.
- Prudêncio, M. I., Gonzalez, M. I., Dias, M.I., Galan, E., Ruiz, F. (2007). Geochemistry of sediments from El Melah lagoon (NE Tunisia): A contribution for the evaluation of anthropogenic inputs. *Journal of Arid Environments*, 69, p. 285-298.
- Rocha, F. T. (1993). Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e paleoambientais na bacia sedimentar de Aveiro. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Doutor em Geociências, Departamento de Geociências, Univ. de Aveiro, exemplar policopiado.
- Rocha, R., Manuppella, G., Mouterde, R., Ruget, C., Zbyszewski, G. (1981). Notícia explicativa da folha 19-C - Figueira da Foz. Lisboa, Serviços Geológicos de Portugal.
- Rollinson, H. (1996). Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Singapore, Longman.
- Santos, M. H. (1998). Potencialidades de argilas portuguesas para o uso como materiais de selagem em sistemas geoambientais de confinamento de resíduos. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Mestre em Minerais e Rochas Industriais, Departamento de Geociências, Univ. de Aveiro, exemplar policopiado.
- Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *Geol. Survey*. 391 p.
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 32(Sect. A): p. 751-767.
- Skoog, D.A., Leary, J.J. (1992). Principles of instrumental analysis. Saunders College Publishing. 4<sup>th</sup> edition. Fort Worth, TX. 700 p.
- Soares, A.F., Barbosa, B.P., Pena dos Reis, R.P.B. (1982). Esboço de enquadramento cronostratigráfico das unidades líticas pós-Jurássicas da Orla Meso-Cenozóica Ocidental entre os paralelos de Pombal e Aveiro. *Memórias e Notícias*. p. 77-91.

- Statsoft, Inc. (2003). Statistica (data analysis software system), version 6.  
www.statsoft.com
- Teixeira, C., Zbyszewski, G. (1976). Carta Geológica de Portugal - Notícia Explicativa da Folha 16-A - Aveiro. Direcção geral de Geologia e Minas. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa
- Thorez, J. (1976). Practical Identification of clay minerals. Dison (Belgique), G.Lelotte.
- Velde, B. (1992). Introduction to Clay Minerals - Chemistry, origins, uses and environmental significance. London.
- Xu, N., Hochella M.F., Brown, G.E., Parks, G.A. (1996). Co(II) sorption at the calcite-water interface. 1. X-ray photoelectron spectroscopic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol 60, n15, p.2801-2815.
- Zachara, J.M., Smith, S.C., Liu, C., Mckinley, P., Serne, R.J., Gassman, P.L. (2002). Sorption of Cs<sup>+</sup> to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.66, n2, p.193-211.



## **Trabalhos realizados no âmbito desta tese**



R. Marques, M. Isabel Dias, M. Isabel Prudêncio, Fernando Rocha. "Clayey levels of Upper Cretaceous in western Portugal: a detailed geochemical and mineralogical study." EUROCLAY'07 conference. Aveiro. 22-27 Julho de 2007.



# ANEXO I



Tabela I – Teores de terras raras referentes aos meteoritos condríticos (Haskin *et al.*, 1968) e ao PAAS (McLennan, 1989).

	Meteoritos Condríticos	PAAS
<b>La</b>	0.33	38.2
<b>Ce</b>	0.88	79.6
<b>Nd</b>	0.6	33.9
<b>Sm</b>	0.18	5.55
<b>Eu</b>	0.069	1.08
<b>Tb</b>	0.047	0.774
<b>Yb</b>	0.2	2.82
<b>Lu</b>	0.034	0.433

Tabela II - Resultados obtidos por FRX de elementos maiores (expressos em % de óxidos) para a rocha total das diferentes amostras estudadas.

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Taveiro</b>	<b>RVL - 50</b>	75.78	11.68	3.86	0.11	1.36	0.42	0.23	2.26	0.95	0.05
	<b>RVL - 51</b>	74.69	13.14	5.09	0.02	0.24	0.01	0.17	1.54	0.83	0.08
	<b>RVL - 52</b>	75.75	13.95	3.06	0.01	0.22	0.01	0.18	1.34	0.84	0.04
	<b>SP - 50</b>	80.59	8.94	1.32	0.02	0.81	0.32	0.68	2.47	0.51	0.04
	<b>SP - 51</b>	80.07	8.77	1.56	0.02	0.95	0.45	0.22	2.35	0.48	0.04
<b>Aveiro</b>	<b>BST - 51</b>	57.61	19.89	6.08	0.03	2.83	0.54	0.62	4.42	0.80	0.08
	<b>BST - 52</b>	56.89	19.55	4.79	0.03	2.70	1.64	0.47	4.22	0.73	0.09

### Amostras de Taveiro

- **Reveles**

Tabela III - Resultados obtidos por AAN para a amostra RVL-50 – rocha total e diferentes fracções granulométricas (µg/g).

	RVL-50 T	RVL-50 > 125 µm	RVL-50 63-125 µm	RVL-50 20-63 µm	RVL-50 2-20 µm	RVL-50 <2 µm
<b>Sc</b>	4.71	1.34	2.98	8.28	11.5	12.5
<b>Cr</b>	30.1	10	21.5	49.1	67.7	82.6
<b>Co</b>	10.1	12.1	5.10	10.7	14.4	11.0
<b>Zn</b>	23.8	13.8	20.7	63.9	73.4	105
<b>Ga</b>	6.89	3.58	4.92	12.2	19.2	21.5
<b>As</b>	1.10	0.565	0.752	1.61	1.60	1.87
<b>Br</b>	2.04	n.d.	n.d.	0.293	0.778	1.32
<b>Rb</b>	95.7	103	89.7	101	121	111
<b>Zr</b>	208	35.4	101	430	152	90.5
<b>Sb</b>	0.42	0.278	0.477	0.634	0.453	0.445
<b>Cs</b>	3.74	2.8	3.03	4.93	6.56	6.54
<b>Ba</b>	223	236	217	218	205	176
<b>La</b>	23.9	8.78	14.3	44.0	32	22.9
<b>Ce</b>	47.8	18.9	28.0	88.4	63.3	46.8
<b>Nd</b>	24.6	7.89	13.7	43.6	31.7	23.3
<b>Sm</b>	4.51	1.48	2.54	8.18	6.01	4.74
<b>Eu</b>	0.832	0.364	0.532	1.39	1.27	1.17
<b>Tb</b>	0.638	0.114	0.405	1.09	0.755	0.593
<b>Yb</b>	2.33	0.512	1.59	4.41	2.61	1.68
<b>Lu</b>	0.325	0.0623	0.230	0.553	0.346	0.218
<b>Hf</b>	6.41	1.09	3.51	14.2	4.28	2.62
<b>Ta</b>	0.912	0.23	0.867	1.98	1.22	0.849
<b>W</b>	1.35	0.453	1.22	2.28	1.61	1.62
<b>Th</b>	7.49	2.43	5.54	14.4	9.28	7.68
<b>U</b>	2.46	0.768	1.90	4.5	2.42	2.03
<b>∑ TR</b>	104.9	38.1	61.3	191.6	138	101.4
<b>(La/Yb)<sub>C</sub></b>	6.22	10.4	5.45	6.05	7.43	8.26
<b>(Ce/Ce*)<sub>C</sub></b>	0.88	0.97	0.87	0.89	0.88	0.90
<b>(Eu/Eu*)<sub>C</sub></b>	0.57	0.84	0.63	0.53	0.67	0.78
<b>(La/Yb)<sub>PAAS</sub></b>	0.76	1.27	0.66	0.74	0.91	1.01
<b>(Ce/Ce*)<sub>PAAS</sub></b>	0.91	1.03	0.92	0.93	0.91	0.94
<b>(Eu/Eu*)<sub>PAAS</sub></b>	0.94	1.49	1.03	0.89	1.12	1.31

n.d. – não detectado



Tabela IV - Resultados obtidos por AAN para a amostra RVL-51 – rocha total e diferentes fracções granulométricas (µg/g).

	RVL-51 T	RVL-51 >125 µm	RVL-51 63-125 µm	RVL-51 20-63 µm	RVL-51 2-20 µm	RVL-51 <2 µm
<b>Sc</b>	4.03	1.85	2.59	7.36	8.76	9.21
<b>Cr</b>	26.8	13.7	19.5	49.5	54.3	59.3
<b>Co</b>	4.18	3.17	2.57	7.52	9.15	8.83
<b>Zn</b>	21.9	13.6	19.8	68.3	64.1	74.2
<b>Ga</b>	8.11	5.01	4.82	11.6	17.6	12.2
<b>As</b>	2.09	1.46	1.54	2.88	3.5	4.29
<b>Br</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.372	1.73
<b>Rb</b>	94.1	132	86.8	84.7	81.6	76.8
<b>Zr</b>	201	40.3	92.2	684	105	66.3
<b>Sb</b>	0.544	0.459	0.472	0.716	0.555	0.476
<b>Cs</b>	3.47	3.78	2.86	3.95	4.63	4.39
<b>Ba</b>	216	354	232	200	153	139
<b>La</b>	22.1	8.4	12.8	52.5	22.1	15.9
<b>Ce</b>	42.1	18.2	23.8	105	42.9	32.1
<b>Nd</b>	20.9	7.7	11.3	52.3	21.3	12.5
<b>Sm</b>	3.76	1.33	2.04	9.43	3.98	3.03
<b>Eu</b>	0.642	0.37	0.445	1.34	0.91	0.877
<b>Tb</b>	0.496	0.175	0.268	1.36	0.524	0.391
<b>Yb</b>	1.95	0.71	1.08	5.47	1.78	1.10
<b>Lu</b>	0.282	0.109	0.138	0.694	0.250	0.166
<b>Hf</b>	6.69	1.33	2.76	22.1	3.28	1.79
<b>Ta</b>	0.99	0.29	0.664	2.16	1.01	0.79
<b>W</b>	1.37	0.739	0.811	2.59	1.35	1.11
<b>Th</b>	7.52	2.54	4.01	19.0	7.31	6.19
<b>U</b>	1.57	0.521	0.797	3.39	0.776	0.776
<b>∑ TR</b>	92.2	36.9	51.9	228.1	93.8	66.1
<b>(La/Yb)<sub>C</sub></b>	6.87	7.17	7.18	5.82	7.52	8.76
<b>(Ce/Ce*)<sub>C</sub></b>	0.85	0.97	0.84	0.88	0.86	0.93
<b>(Eu/Eu*)<sub>C</sub></b>	0.54	0.87	0.69	0.44	0.72	0.91
<b>(La/Yb)<sub>PAAS</sub></b>	0.84	0.87	0.87	0.71	0.92	1.07
<b>(Ce/Ce*)<sub>PAAS</sub></b>	0.89	1.03	0.89	0.92	0.90	1.01
<b>(Eu/Eu*)<sub>PAAS</sub></b>	0.89	1.46	1.14	0.72	1.20	1.53

n.d.- não detectado

Tabela V - Resultados obtidos por AAN para a amostra RVL-52 – rocha total e diferentes fracções granulométricas (µg/g).

	RVL-52 T	RVL-52 > 125 µm	RVL-52 63-125µm	RVL-52 20-63 µm	RVL-52 2-20 µm	RVL-52 <2 µm
<b>Sc</b>	8.39	4.57	2.32	5.83	12.8	13.1
<b>Cr</b>	52.7	28.8	16.9	38.6	74.6	79.0
<b>Co</b>	10.7	12.4	3.15	7.28	14.8	11.6
<b>Zn</b>	47.7	28.6	16.5	32.2	61.1	63.8
<b>Ga</b>	13.0	9.02	4.29	4.88	13.2	14.1
<b>As</b>	7.04	7.29	2.35	4.32	9.19	12.0
<b>Br</b>	n.d.	0.204	n.d.	0.263	0.303	0.800
<b>Rb</b>	103	117	99.0	76.6	133	122
<b>Zr</b>	321	112	67.1	444	157	112
<b>Sb</b>	1.12	1.18	0.624	0.988	1.39	1.46
<b>Cs</b>	5.53	4.54	3.25	3.87	8.38	7.63
<b>Ba</b>	354	686	311	216	280	182
<b>La</b>	38.8	19.5	11.3	40.7	38.3	22.6
<b>Ce</b>	79.2	63.5	23.7	85.9	76.4	47.8
<b>Nd</b>	37.4	18.3	10.1	41.0	39.4	25.8
<b>Sm</b>	6.85	3.38	1.81	7.37	6.83	4.28
<b>Eu</b>	1.18	0.746	0.384	1.15	1.34	1.01
<b>Tb</b>	0.897	0.499	0.238	1.06	0.914	0.559
<b>Yb</b>	3.17	1.67	1.01	4.12	3.15	1.58
<b>Lu</b>	0.477	0.229	0.152	0.575	0.428	0.233
<b>Hf</b>	10.4	3.61	2.20	14.5	5.70	2.82
<b>Ta</b>	1.64	0.771	0.667	2.04	1.68	1.09
<b>W</b>	2.48	1.86	1.10	2.27	2.74	2.03
<b>Th</b>	12.2	6.62	4.32	13.9	11.9	8.85
<b>U</b>	2.37	1.10	0.661	2.87	1.87	1.20
<b>∑ TR</b>	167.9	107.8	48.7	181.9	166.7	103.9
<b>(La/Yb)<sub>C</sub></b>	7.42	7.08	6.78	5.99	7.37	8.67
<b>(Ce/Ce*)<sub>C</sub></b>	0.91	1.46	0.95	0.93	0.87	0.90
<b>(Eu/Eu*)<sub>C</sub></b>	0.54	0.68	0.67	0.48	0.61	0.74
<b>(La/Yb)<sub>PAAS</sub></b>	0.90	0.86	0.83	0.73	0.90	1.06
<b>(Ce/Ce*)<sub>PAAS</sub></b>	0.95	1.53	1.01	0.97	0.91	0.93
<b>(Eu/Eu*)<sub>PAAS</sub></b>	0.90	1.11	1.11	0.79	1.02	1.24

n.d.- não detectado

- **São Pedro**

Tabela VI - Resultados obtidos por AAN para a amostra SP-50 – rocha total e diferentes fracções granulométricas (µg/g).

	SP-50 T	SP-50 > 125 µm	SP-50 63-125 µm	SP-50 20-63 µm	SP-50 2-20 µm	SP-50 < 2 µm
<b>Sc</b>	10.9	1.9	2.39	4.65	10.4	24.7
<b>Cr</b>	68.9	15.7	17.2	30.4	60.1	179
<b>Co</b>	3.85	0.819	1.07	2.89	2.91	8.30
<b>Zn</b>	37.3	13.2	16.5	22.6	30.4	72.5
<b>Ga</b>	16.0	2.17	2.55	2.7	8.12	25.4
<b>As</b>	15.1	4.07	3.28	5.24	9.37	43.9
<b>Br</b>	2.86	1.25	0.451	0.518	1.33	8.21
<b>Rb</b>	78.7	13.5	20.9	30.6	71.5	189
<b>Zr</b>	198	36.5	71.8	348	170	151
<b>Sb</b>	2.16	0.767	0.803	1.38	1.77	4.67
<b>Cs</b>	6.3	0.988	1.34	1.97	5.47	17.0
<b>Ba</b>	233	48.9	60.6	77.1	209	481
<b>La</b>	35.6	7.65	10.4	32.8	33.3	39.3
<b>Ce</b>	66.3	13.8	19.5	67.7	66.7	80.4
<b>Nd</b>	34.8	7.41	10.5	36.9	34.5	38.9
<b>Sm</b>	6.67	1.40	1.98	6.03	6.18	8.83
<b>Eu</b>	1.28	0.252	0.370	1.02	1.26	2.07
<b>Tb</b>	0.889	0.205	0.251	0.834	0.918	1.19
<b>Yb</b>	3.26	0.793	1.01	3.40	3.42	3.41
<b>Lu</b>	0.46	0.108	0.138	0.496	0.46	0.484
<b>Hf</b>	7.39	1.65	2.18	11.6	5.03	5.17
<b>Ta</b>	1.55	0.371	0.764	1.61	1.35	1.73
<b>W</b>	2.57	0.715	1.25	2.32	2.38	3.94
<b>Th</b>	10.1	2.37	3.43	9.59	8.66	14.5
<b>U</b>	3.37	1.06	1.03	2.45	2.46	6.28
<b>∑ TR</b>	149.2	31.6	44.1	149.1	146.7	174.6
<b>(La/Yb)<sub>C</sub></b>	6.62	5.85	6.24	5.85	5.90	6.98
<b>(Ce/Ce*)<sub>C</sub></b>	0.83	0.80	0.83	0.89	0.88	0.90
<b>(Eu/Eu*)<sub>C</sub></b>	0.60	0.55	0.59	0.53	0.62	0.73
<b>(La/Yb)<sub>PAAS</sub></b>	0.81	0.71	0.76	0.71	0.72	0.85
<b>(Ce/Ce*)<sub>PAAS</sub></b>	0.86	0.84	0.86	0.91	0.91	0.94
<b>(Eu/Eu*)<sub>PAAS</sub></b>	1.00	0.91	0.99	0.87	1.03	1.22

Tabela VII- Resultados obtidos por AAN para a amostra SP-51 – rocha total e diferentes fracções granulométricas (µg/g).

	SP-51 T	SP-51 > 125 µm	SP-51 63-125 µm	SP-51 20-63 µm	SP-51 2-20 µm	SP-51 < 2 µm
<b>Sc</b>	10.4	2.05	2.53	4.31	8.01	22.8
<b>Cr</b>	61.7	17.7	18.6	24.9	47.7	146
<b>Co</b>	2.33	0.832	0.87	1.8	1.51	4.23
<b>Zn</b>	29.7	11.6	12.1	14.6	17.8	44.2
<b>Ga</b>	13.5	2.57	2.99	2.67	7.25	23.1
<b>As</b>	12.7	6.28	3.95	3.66	8.58	29.0
<b>Br</b>	5.21	2.29	1.24	0.958	2.89	12.7
<b>Rb</b>	76.9	16.7	21.2	23.8	55.8	198
<b>Zr</b>	231	50.0	62.5	336	150	182
<b>Sb</b>	1.69	0.627	0.776	1.32	1.30	2.92
<b>Cs</b>	7.01	1.26	1.43	1.61	4.44	19.7
<b>Ba</b>	231	49.2	73.4	54.4	162	502
<b>La</b>	42.3	10.3	13.1	33.4	30.9	61.0
<b>Ce</b>	76.9	19.6	23.3	68.0	59.8	118
<b>Nd</b>	41.7	13.0	12.8	37.4	32.2	71.4
<b>Sm</b>	7.82	2.66	2.35	6.23	5.83	12.5
<b>Eu</b>	1.55	0.500	0.420	1.04	1.16	2.82
<b>Tb</b>	1.05	0.322	0.305	0.848	0.886	1.63
<b>Yb</b>	3.59	1.10	1.11	3.62	3.04	4.24
<b>Lu</b>	0.504	0.144	0.142	0.501	0.406	0.651
<b>Hf</b>	7.93	1.70	2.25	11.5	4.48	4.85
<b>Ta</b>	1.63	0.292	0.658	1.61	1.29	1.92
<b>W</b>	2.83	0.599	1.31	2.15	2.11	4.39
<b>Th</b>	11.7	2.99	4.47	10.1	8.27	16.9
<b>U</b>	3.41	1.55	1.08	2.56	2.05	5.13
<b>∑ TR</b>	175.3	47.6	53.5	151.1	134.2	271.8
<b>(La/Yb)<sub>C</sub></b>	7.14	5.67	7.15	5.59	6.16	8.72
<b>(Ce/Ce*)<sub>C</sub></b>	0.80	0.79	0.79	0.88	0.85	0.82
<b>(Eu/Eu*)<sub>C</sub></b>	0.62	0.60	0.56	0.52	0.61	0.71
<b>(La/Yb)<sub>PAAS</sub></b>	0.87	0.69	0.87	0.68	0.75	1.06
<b>(Ce/Ce*)<sub>PAAS</sub></b>	0.84	0.80	0.83	0.90	0.88	0.84
<b>(Eu/Eu*)<sub>PAAS</sub></b>	1.03	1.01	0.94	0.86	0.99	1.18

## Amostras de Aveiro

- **Bustos**

Tabela VIII - Resultados obtidos por AAN para a amostra BST-51 – rocha total e diferentes fracções granulométricas ( $\mu\text{g/g}$ ).

	BST-51 T	BST-51 > 63 $\mu\text{m}$	BST-51 20-63 $\mu\text{m}$	BST-51 2-20 $\mu\text{m}$	BST-51 < 2 $\mu\text{m}$
Sc	13.6	1.94	3.62	12.7	15.2
Cr	70.5	27.2	19.5	65.0	80.7
Co	13.5	3.74	3.67	12.0	15.3
Zn	59.6	14.0	23.8	67.0	60.2
Ga	25.0	4.97	6.49	18.2	19.0
As	19.4	29.7	10.1	11.1	19.2
Br	0.884	n.d.	n.d.	n.d.	0.508
Rb	236	188	131	209	267
Zr	119	28.7	264	274	102
Sb	0.994	0.289	0.418	0.861	0.980
Cs	21.8	10.2	7.49	15.3	26.7
Ba	245	447	219	391	165
La	37.5	10.4	35.4	55.5	33.5
Ce	69.3	23.6	68.9	105	59.1
Nd	31.3	14.1	33.3	50.7	28.3
Sm	5.8	2.96	5.97	8.83	4.74
Eu	0.986	0.679	0.900	1.54	0.849
Tb	0.726	0.306	0.790	1.29	0.589
Yb	2.67	0.762	3.45	4.97	2.02
Lu	0.36	0.086	0.474	0.667	0.258
Hf	4.89	0.868	9.29	7.97	3.53
Ta	2.72	0.583	2.22	3.3	2.67
W	5.47	1.46	3.30	5.26	5.72
Th	15.7	7.89	15.2	18.4	13.9
U	3.18	4.20	3.05	3.26	2.80
$\Sigma$ TR	148.7	52.9	149.2	228.6	129.4
(La/Yb) <sub>C</sub>	8.51	8.27	6.21	6.77	10.1
(Ce/Ce*) <sub>C</sub>	0.85	0.93	0.87	0.85	0.81
(Eu/Eu*) <sub>C</sub>	0.54	0.75	0.47	0.54	0.57
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	1.04	1.01	0.76	0.82	1.22
(Ce/Ce*) <sub>PAAS</sub>	0.91	0.93	0.91	0.90	0.86
(Eu/Eu*) <sub>PAAS</sub>	0.90	1.29	0.79	0.88	0.96

n.d. – não detectado

Tabela IX - Resultados obtidos por AAN para a amostra BST-52 – rocha total e diferentes fracções granulométricas (µg/g).

	BST-52 T	BST-52 > 63 µm	BST-52 20-63 µm	BST-52 2-20 µm	BST-52 < 2 µm
<b>Sc</b>	12.4	1.36	5.94	12.3	14.5
<b>Cr</b>	63.1	30.8	31.6	61.9	74.8
<b>Co</b>	13.5	12.6	8.01	12.4	15.9
<b>Zn</b>	46.9	25.2	32.9	57.4	66.0
<b>Ga</b>	20.7	3.39	12.2	21.4	29.5
<b>As</b>	5.88	17.9	5.72	4.19	6.30
<b>Br</b>	1.83	0.573	n.d.	n.d.	0.455
<b>Rb</b>	232	170	178	235	273
<b>Zr</b>	130	51.0	230	207	123
<b>Sb</b>	0.707	0.241	0.478	0.697	0.712
<b>Cs</b>	21.9	9.61	12.9	20.0	26.8
<b>Ba</b>	189	238	177	277	183
<b>La</b>	39	27.5	37.3	53	36.6
<b>Ce</b>	72.9	80.7	72.7	96.4	65.1
<b>Nd</b>	36.6	64.2	36.6	47.5	31.6
<b>Sm</b>	6.92	13.9	7.14	9.07	6.01
<b>Eu</b>	1.14	2.74	1.14	1.47	1.07
<b>Tb</b>	0.895	1.84	0.967	1.32	0.806
<b>Yb</b>	2.83	2.51	3.12	4.30	2.31
<b>Lu</b>	0.393	0.199	0.418	0.579	0.319
<b>Hf</b>	4.75	0.66	8.26	6.94	3.58
<b>Ta</b>	2.55	0.401	2.44	3.10	2.61
<b>W</b>	4.88	0.714	3.76	5.11	5.63
<b>Th</b>	15.8	23.5	18.0	19.8	14.9
<b>U</b>	4.95	13.0	4.05	4.18	3.94
<b>∑ TR</b>	160.7	193.6	159.4	213.6	143.9
<b>(La/Yb)<sub>C</sub></b>	8.35	6.64	7.24	7.47	9.60
<b>(Ce/Ce*)<sub>C</sub></b>	0.84	1.01	0.86	0.82	0.81
<b>(Eu/Eu*)<sub>C</sub></b>	0.52	0.62	0.50	0.50	0.56
<b>(La/Yb)<sub>PAAS</sub></b>	1.02	0.81	0.88	0.91	1.17
<b>(Ce/Ce*)<sub>PAAS</sub></b>	0.88	0.91	0.90	0.87	0.86
<b>(Eu/Eu*)<sub>PAAS</sub></b>	0.87	1.03	0.83	0.82	0.93

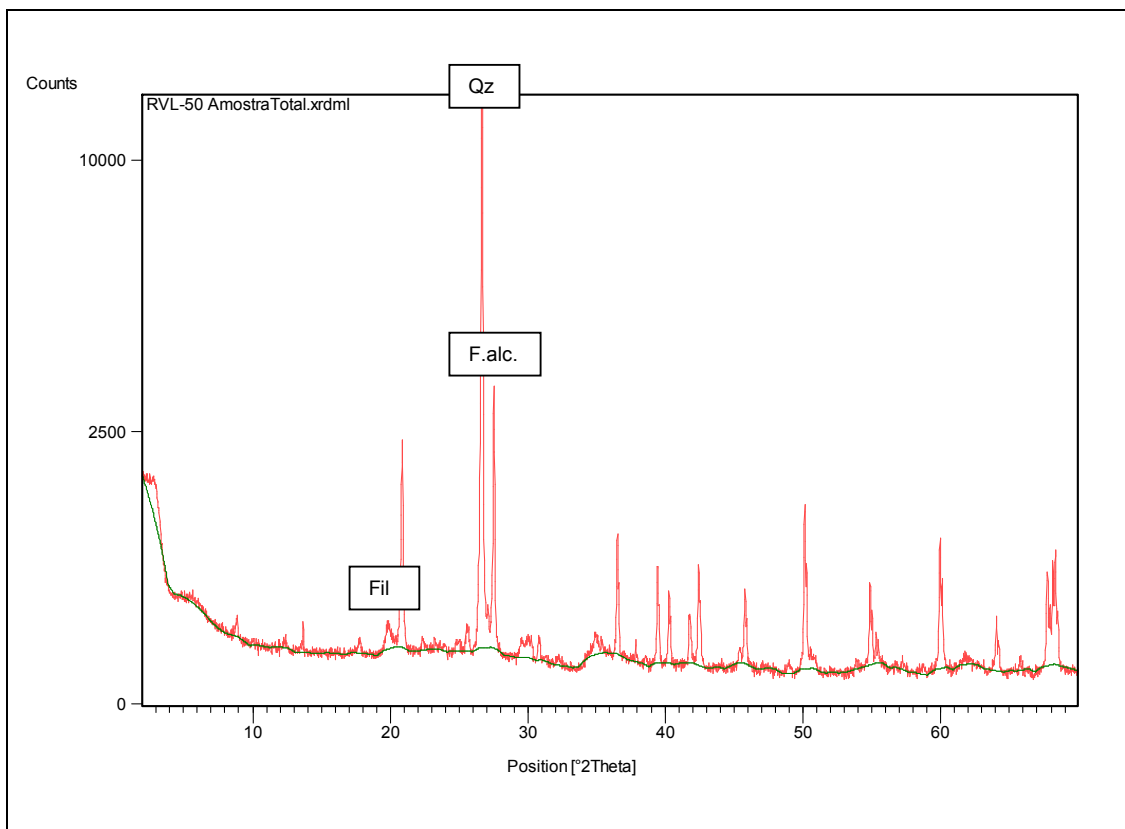
n.d. – não detectado

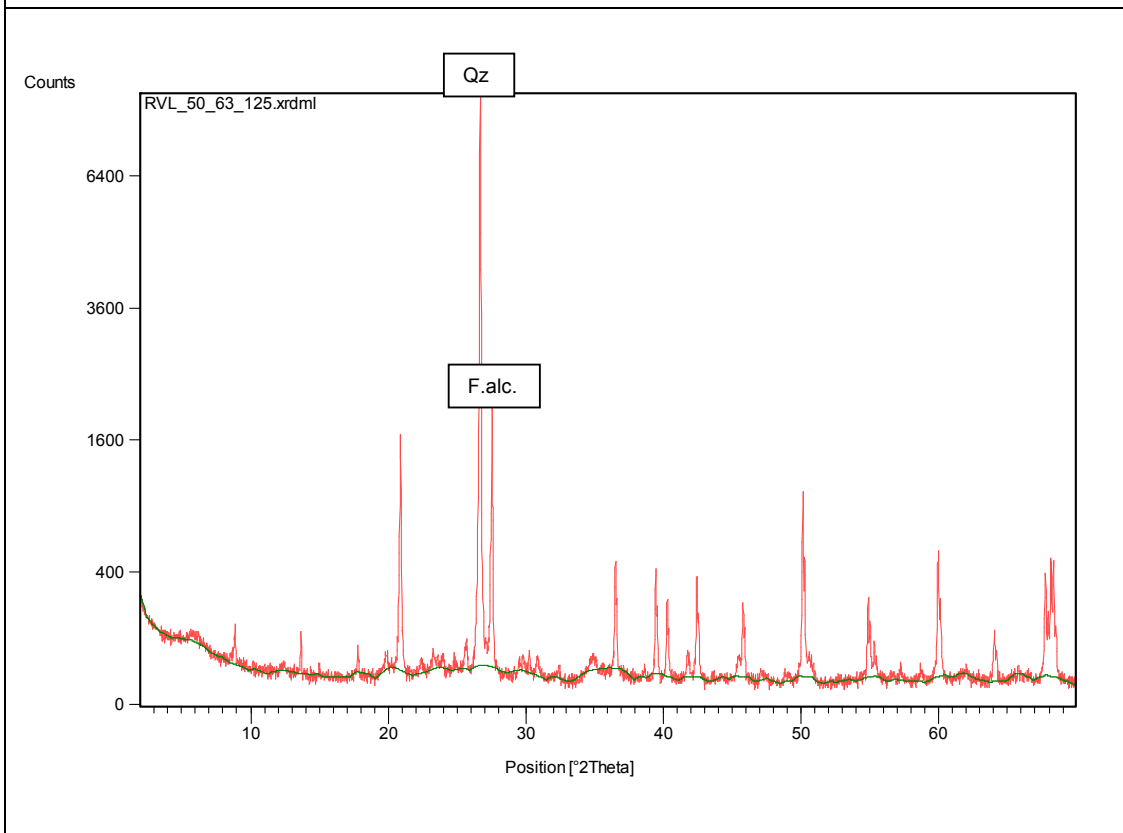
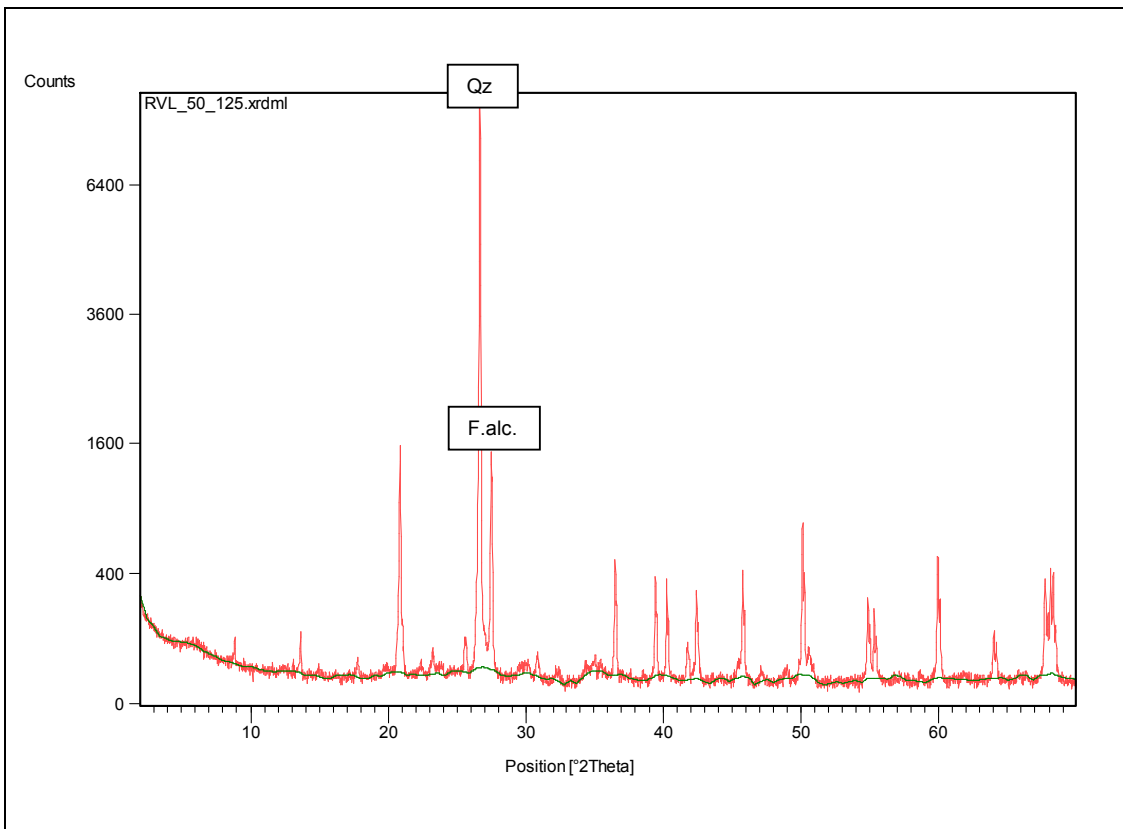
# ANEXO II

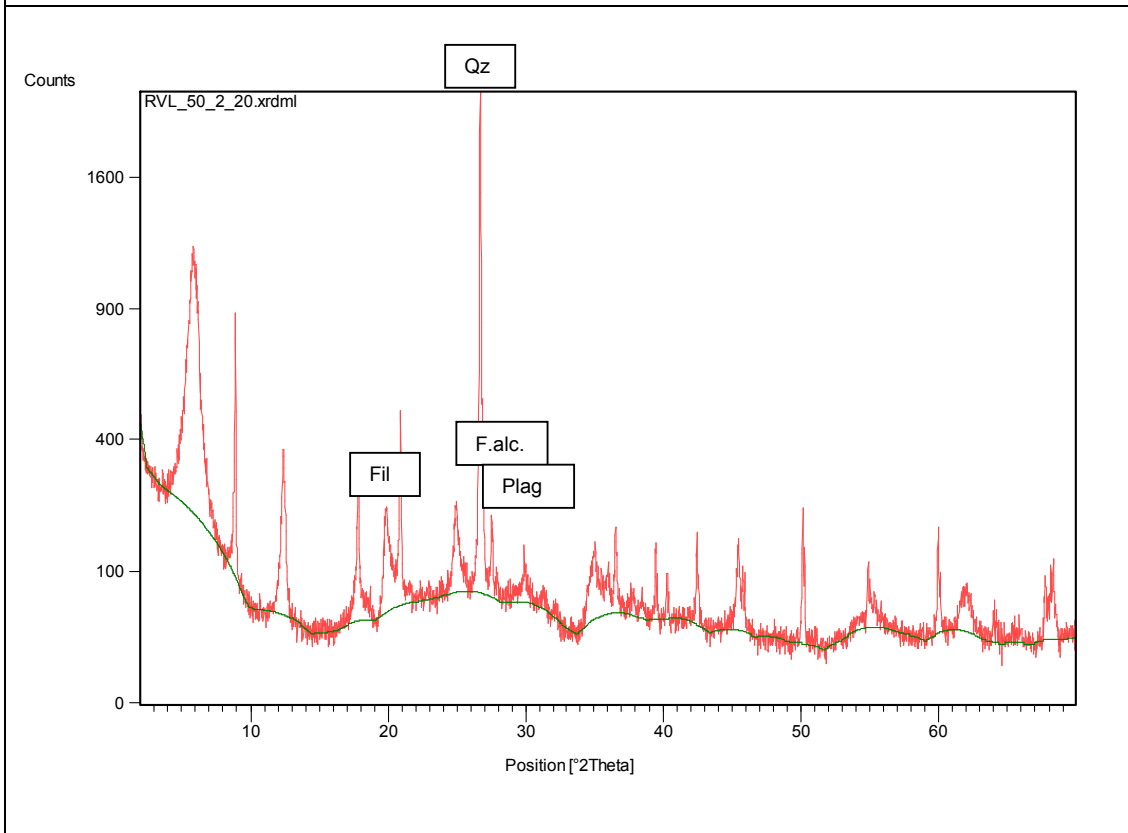
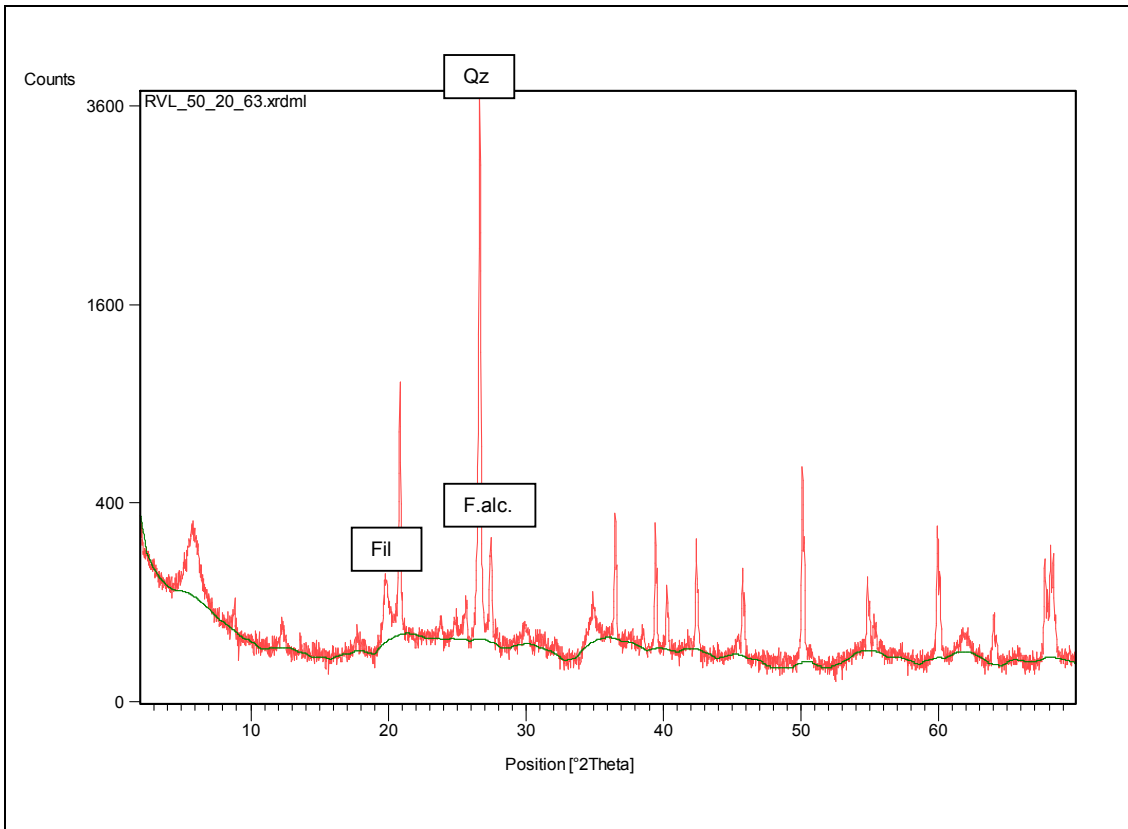


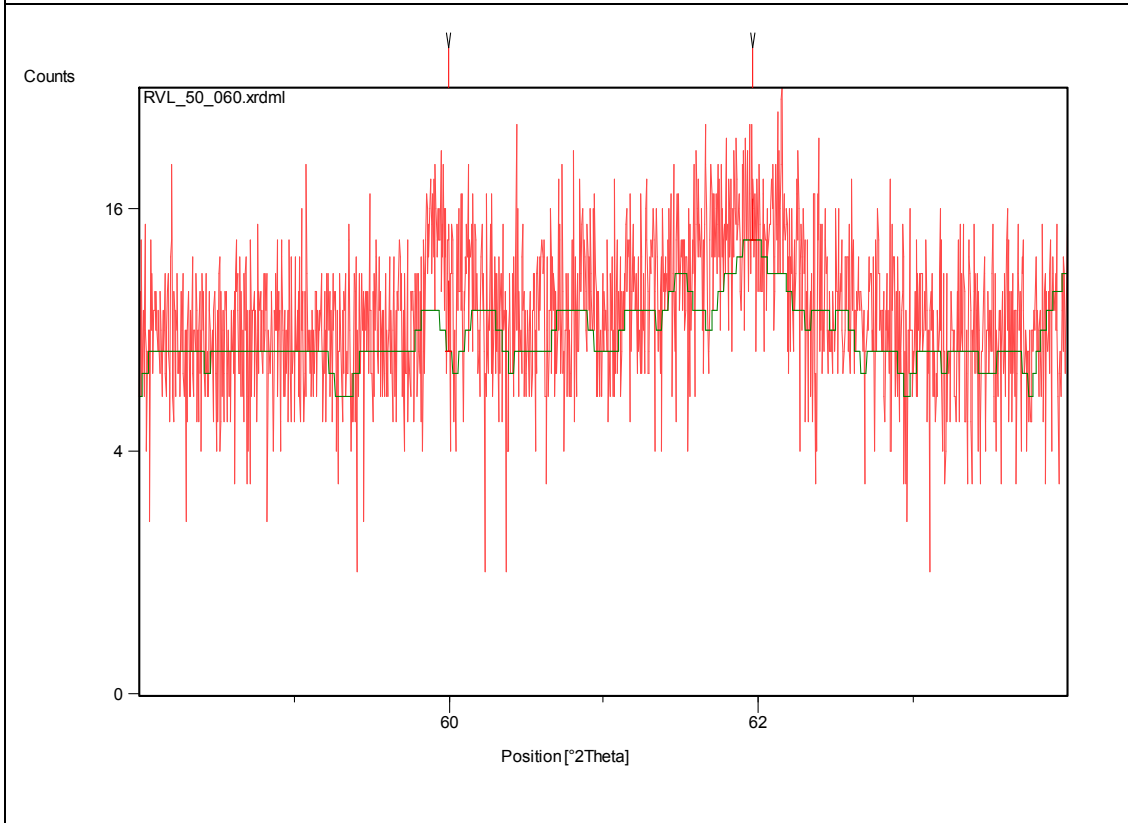
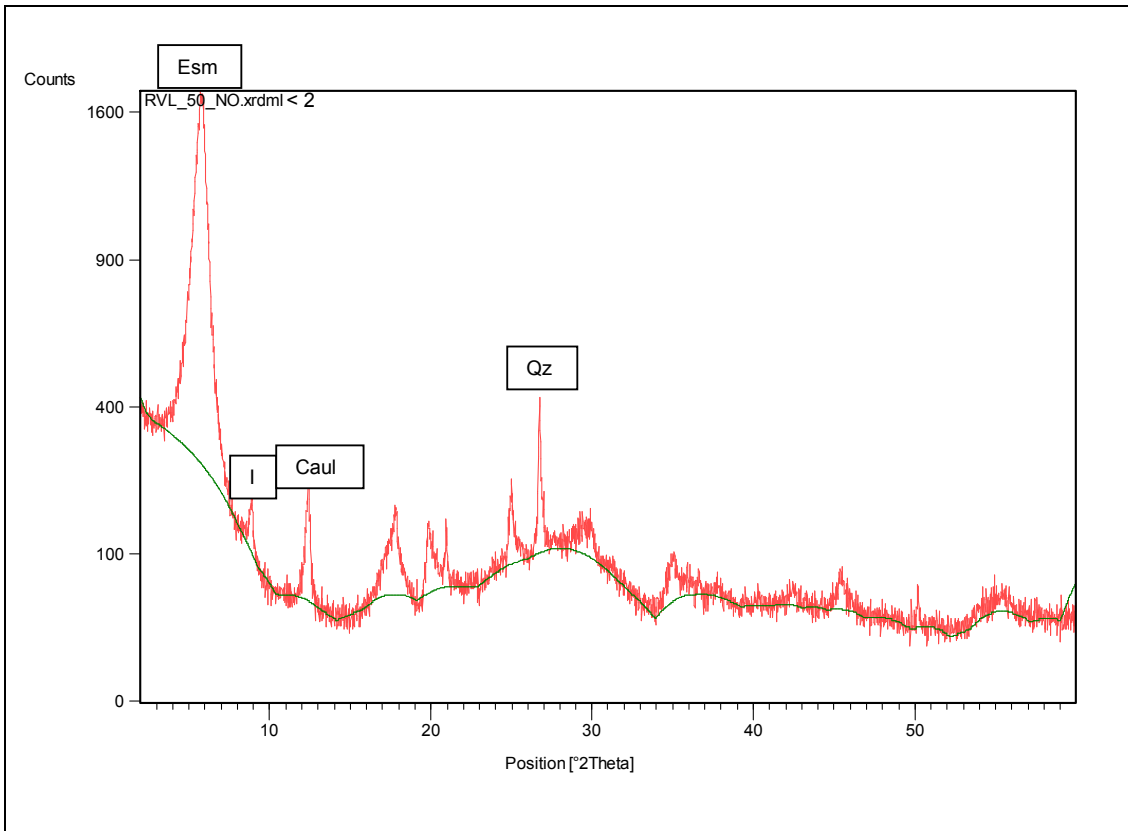


**Fig.A. Diffractogramas de rocha total e diferentes frações granulométricas (>125 µm; 63-125 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra RVL-50.**

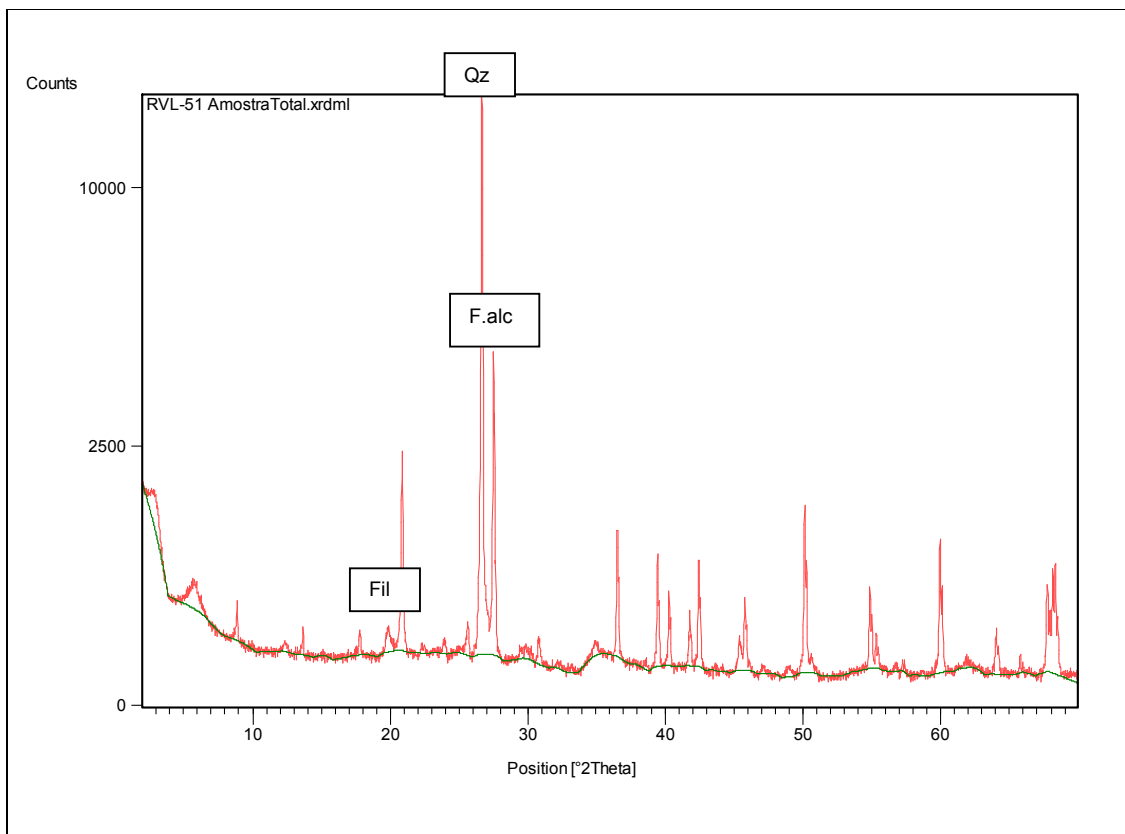


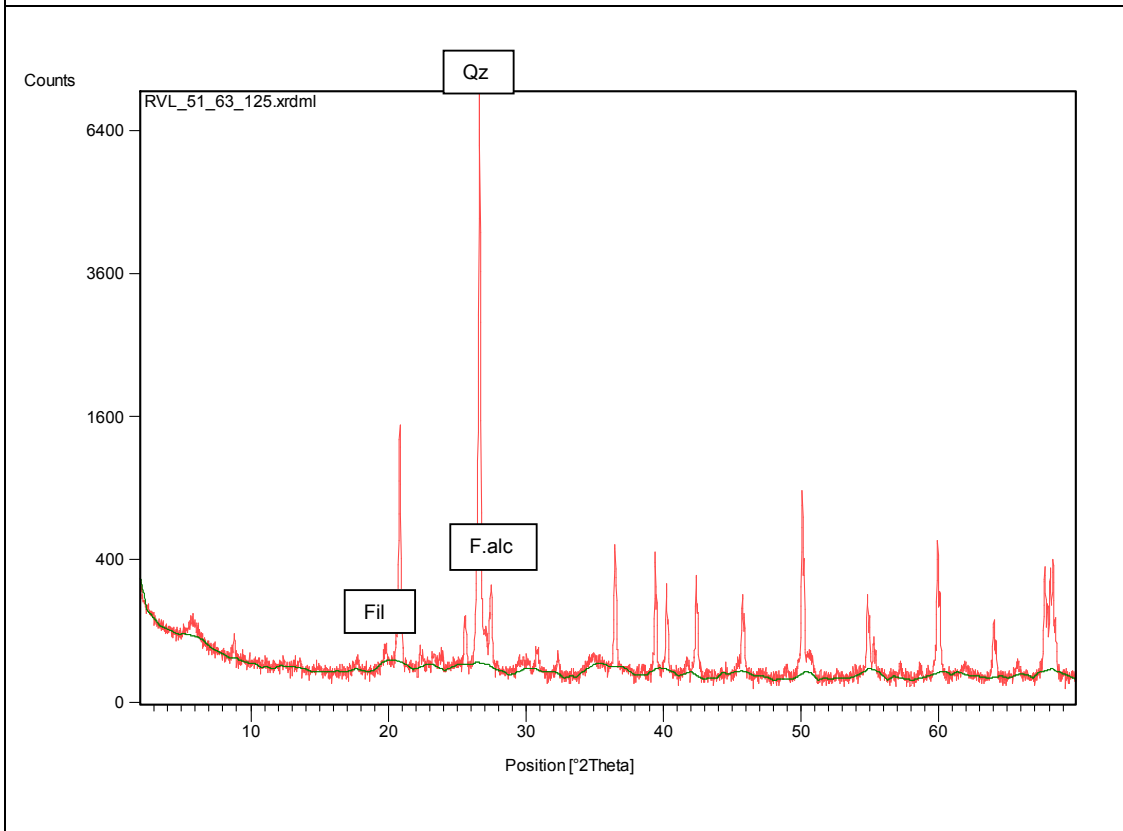
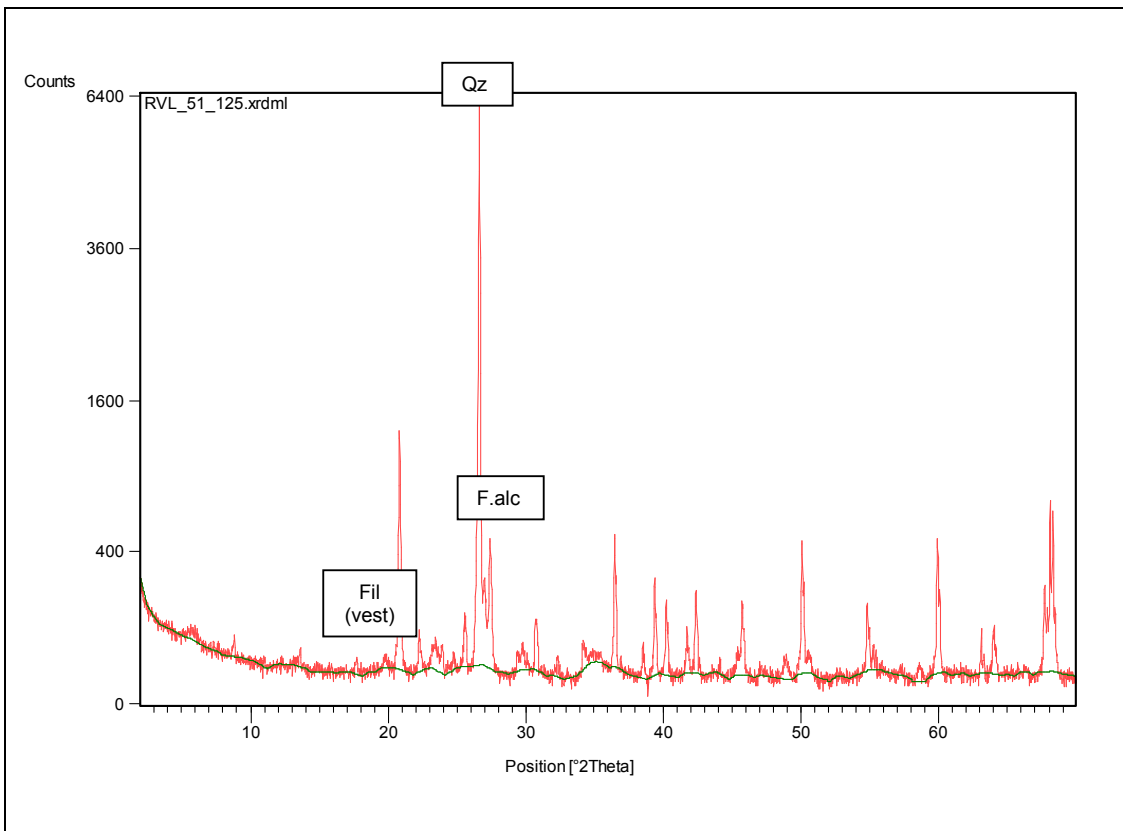


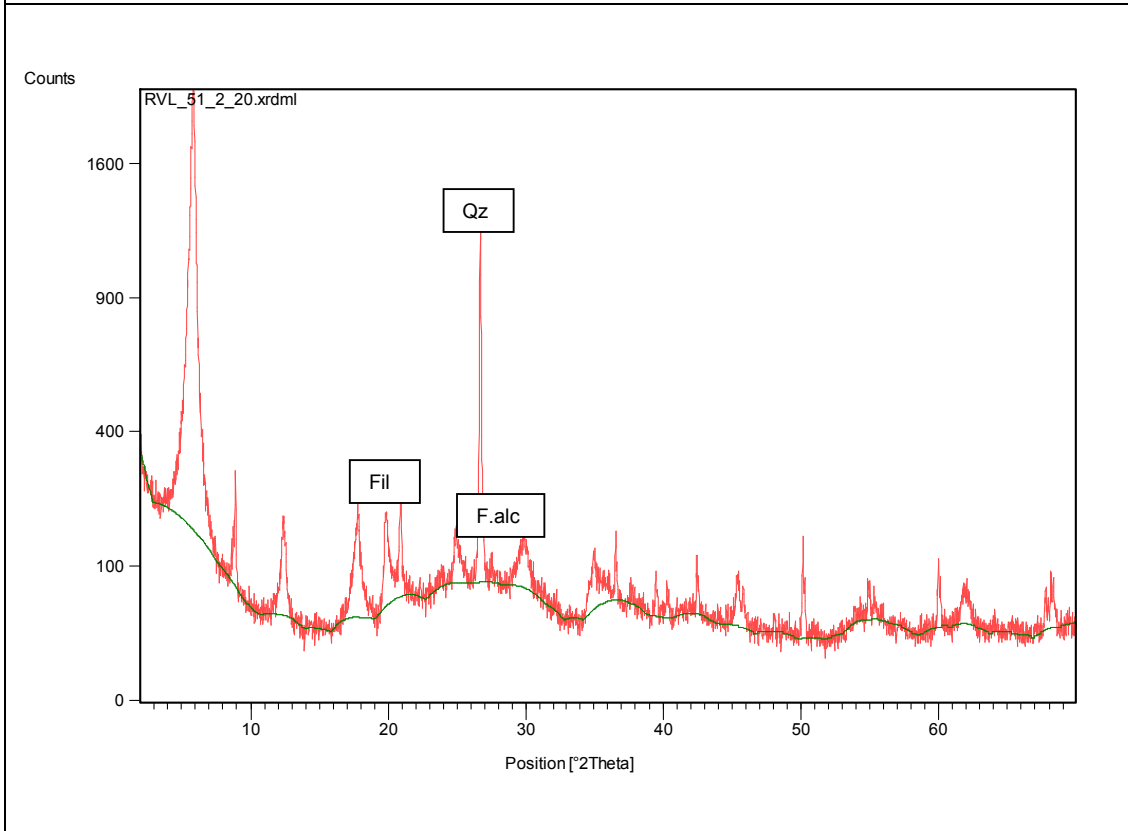
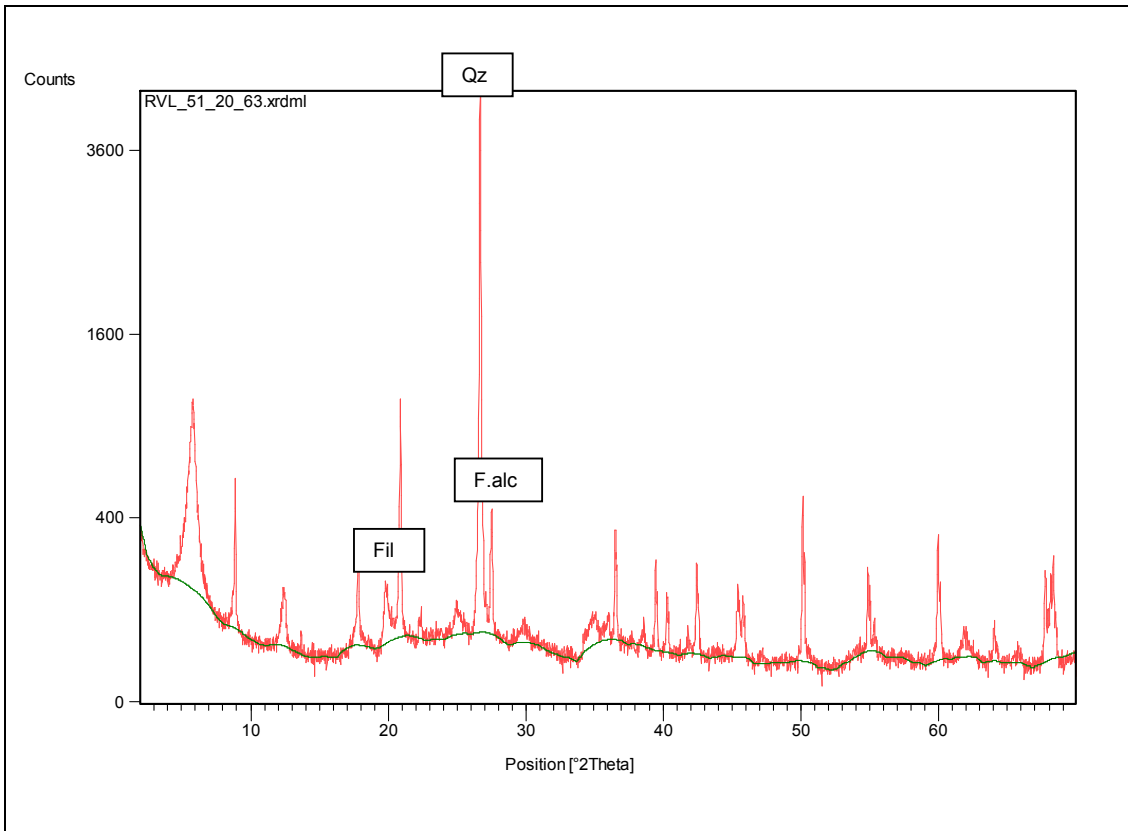


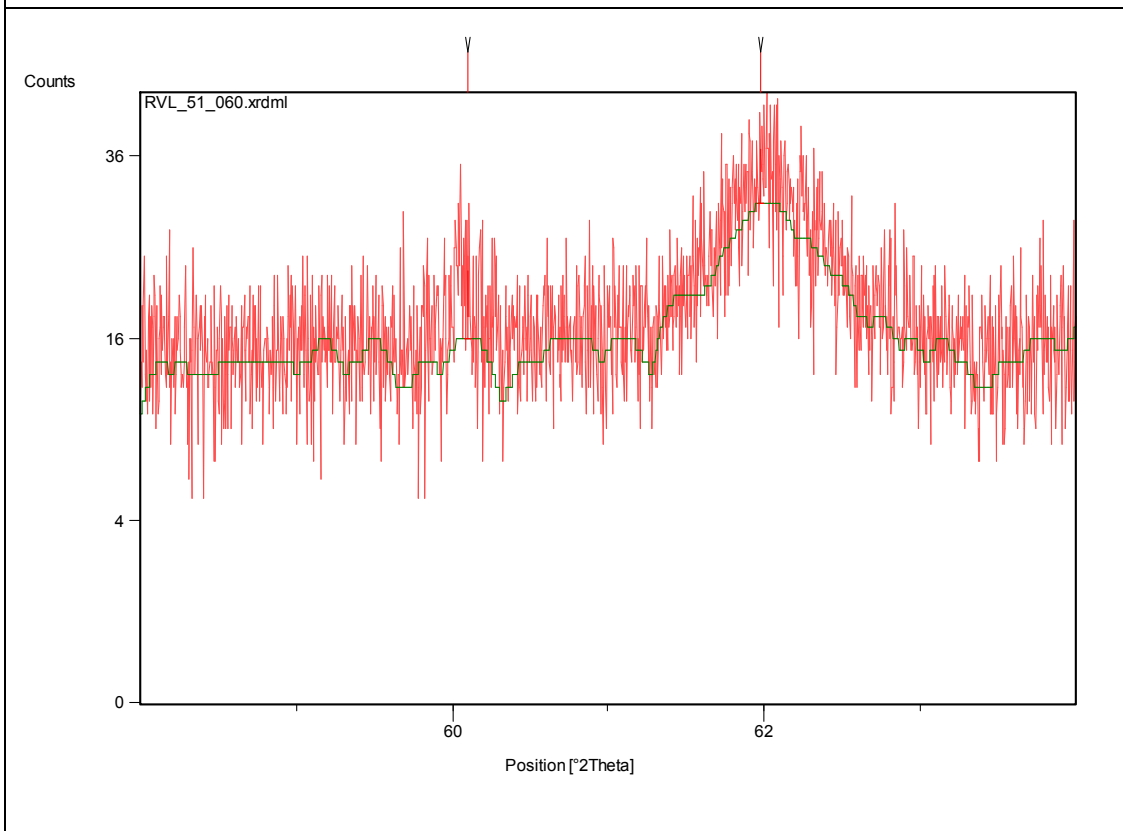
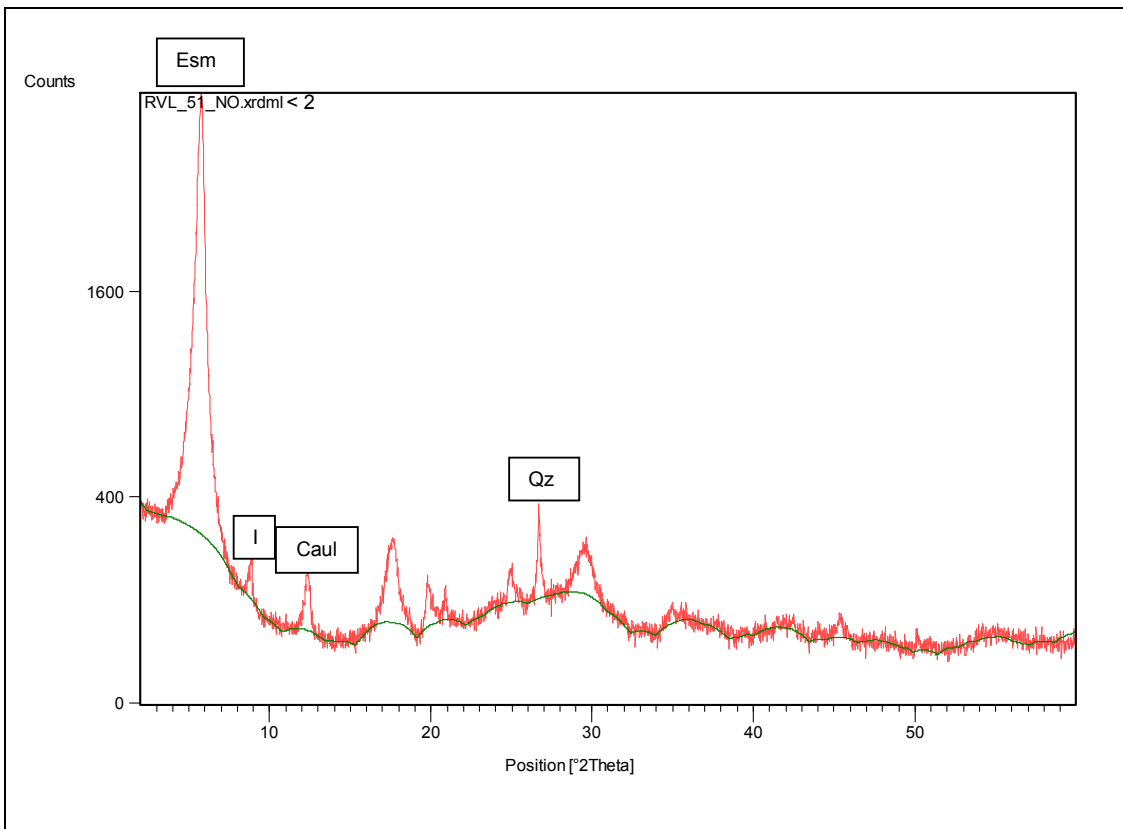


**Fig.B. Diffractogramas de rocha total e diferentes frações granulométricas (>125 µm; 63-125 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra RVL-51.**



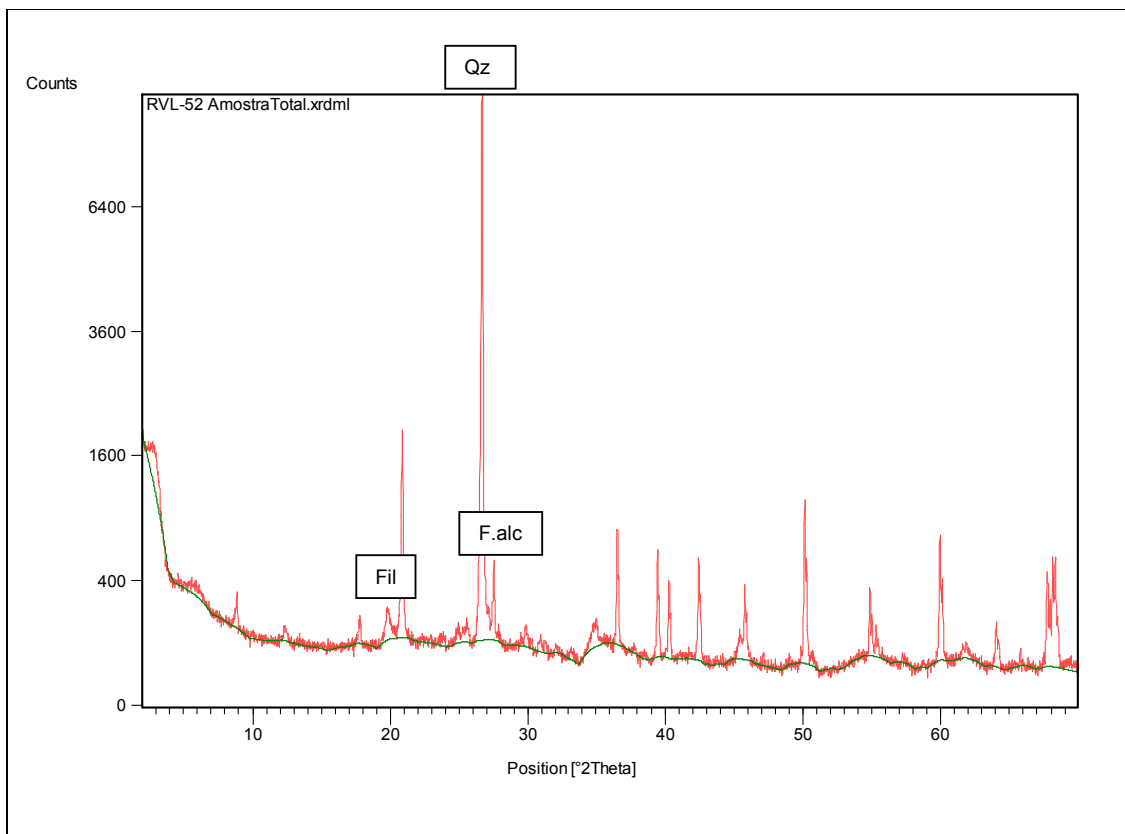


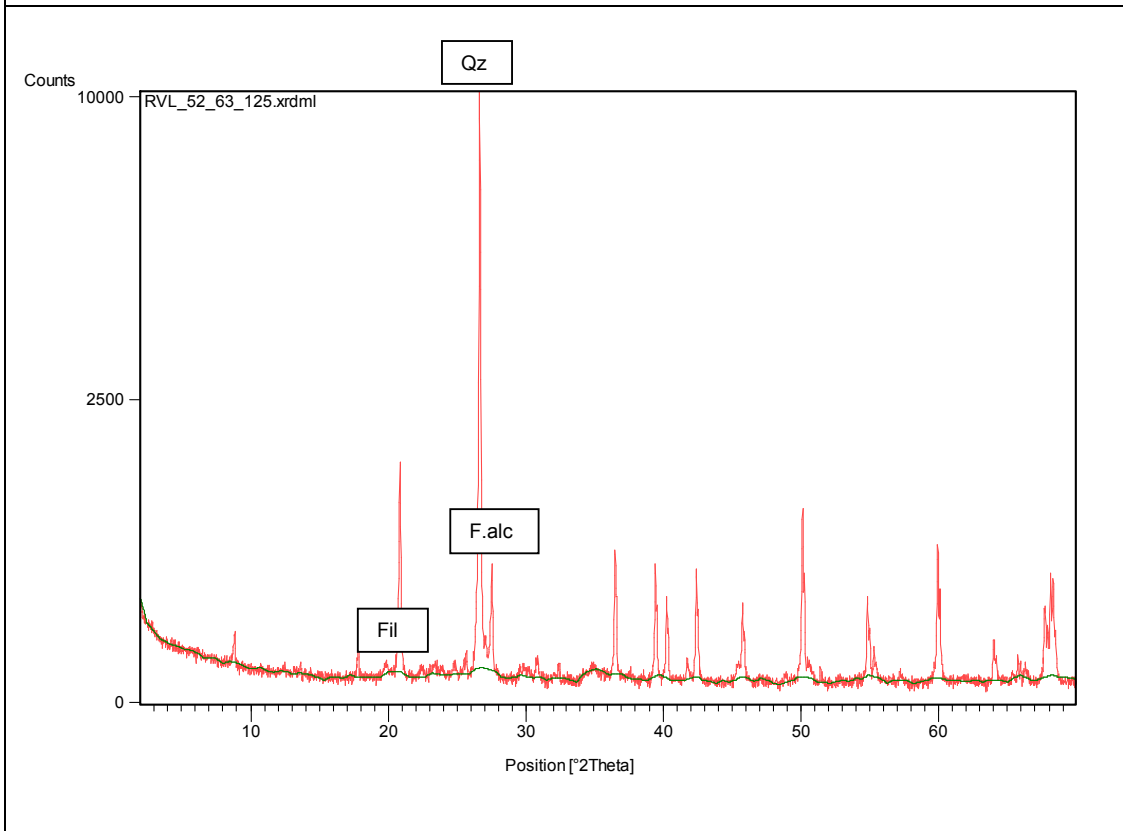
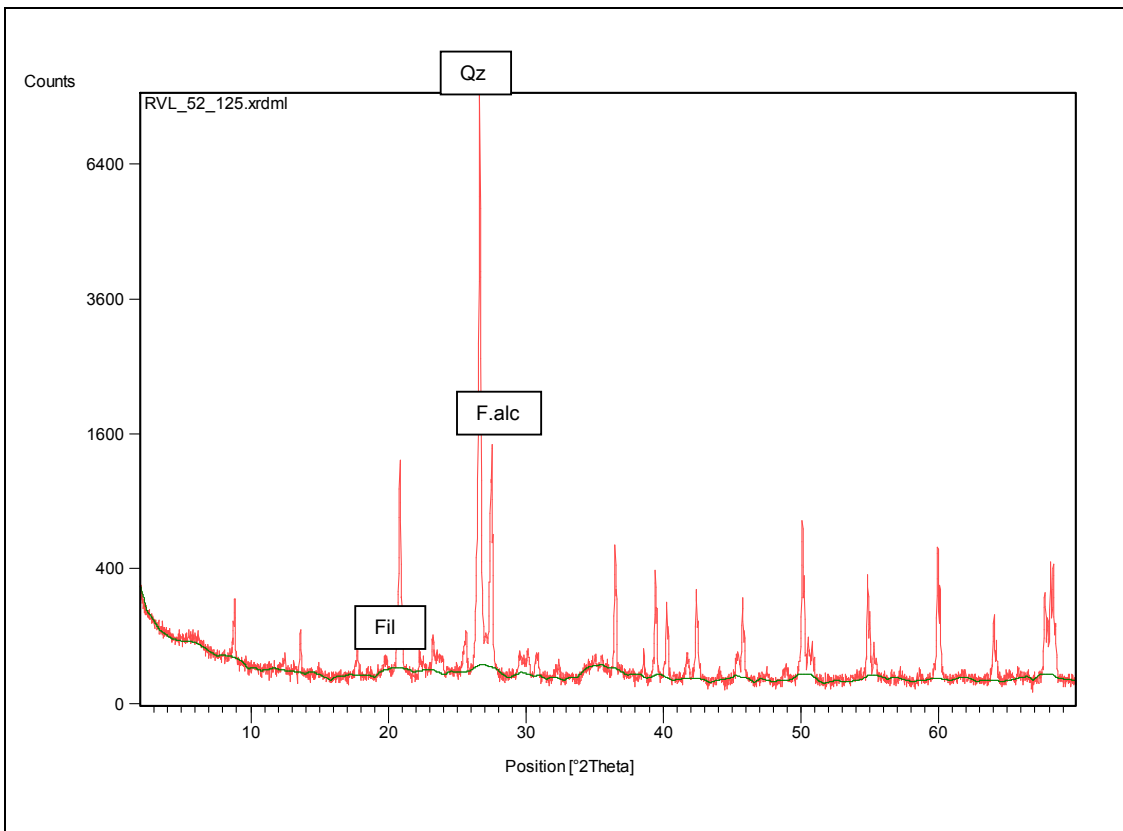


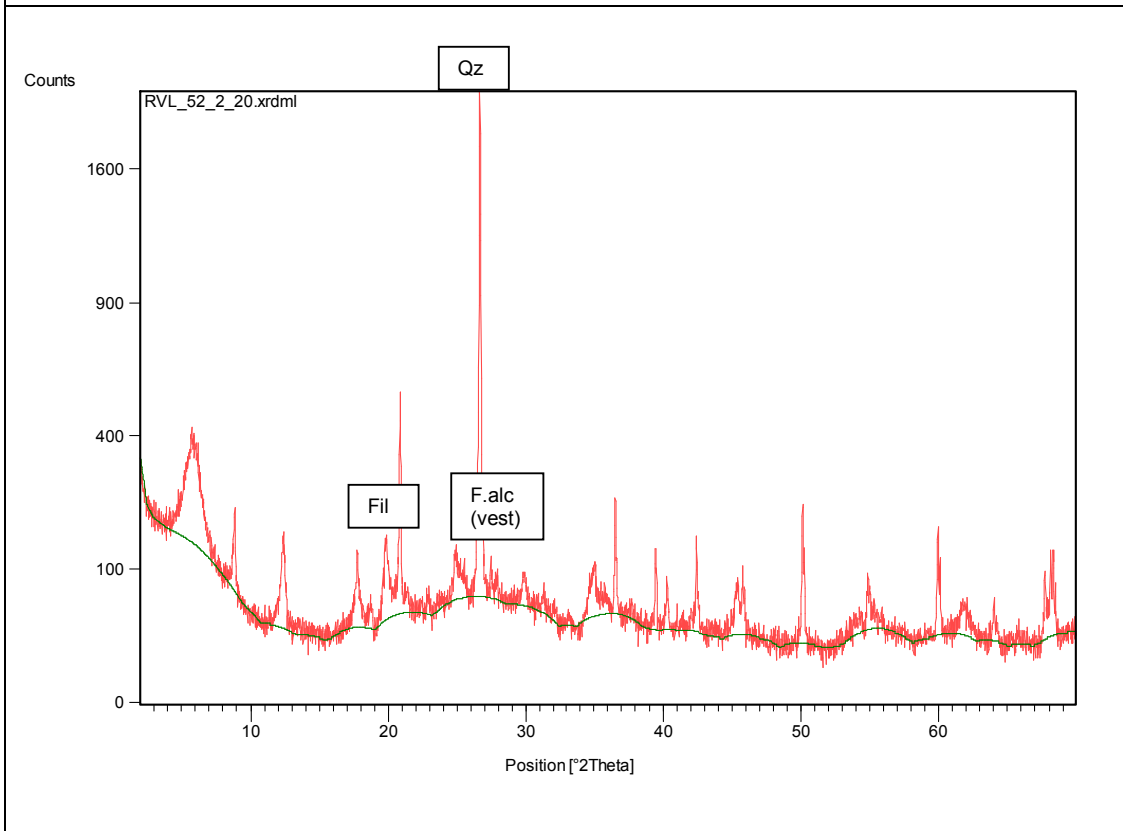
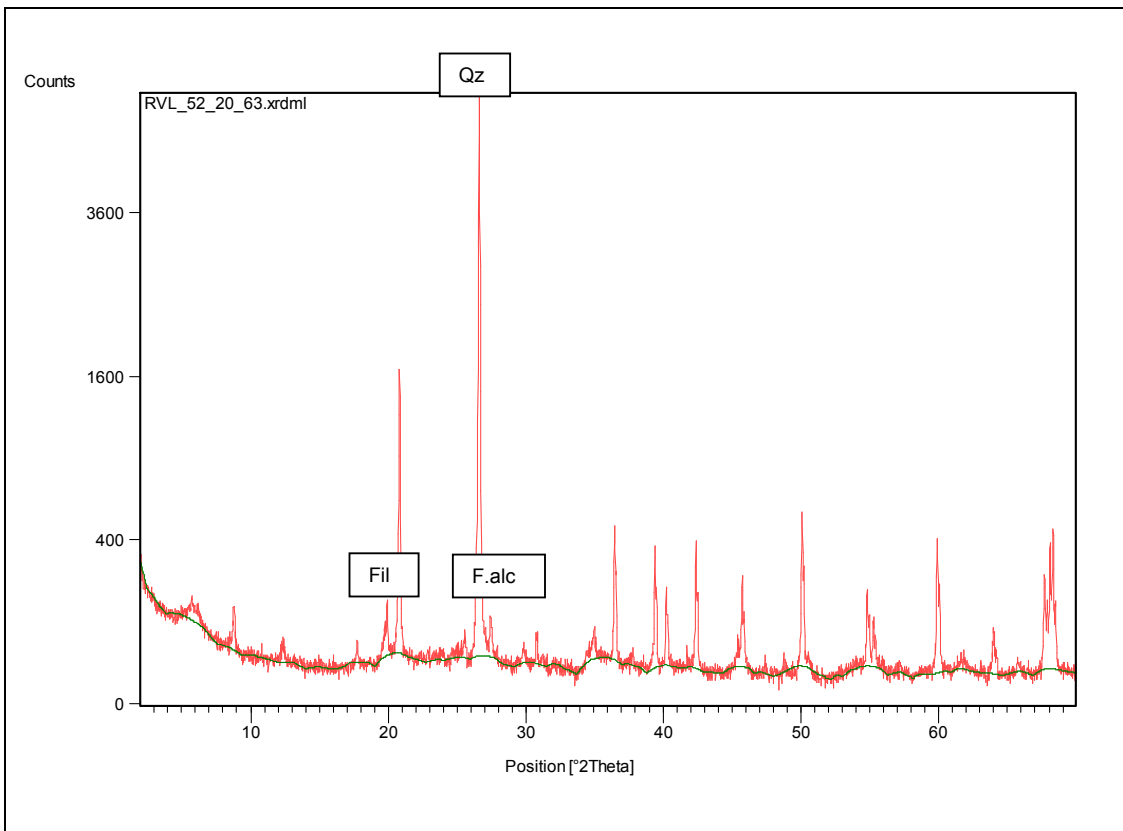


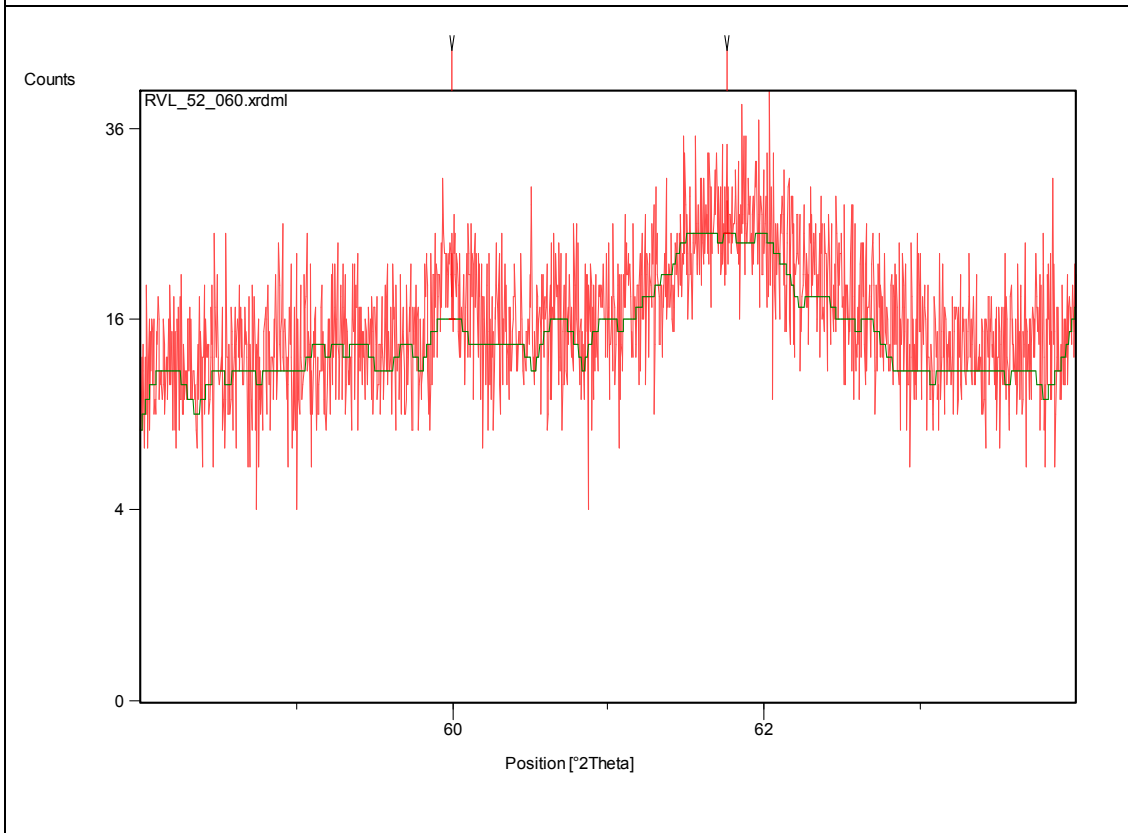
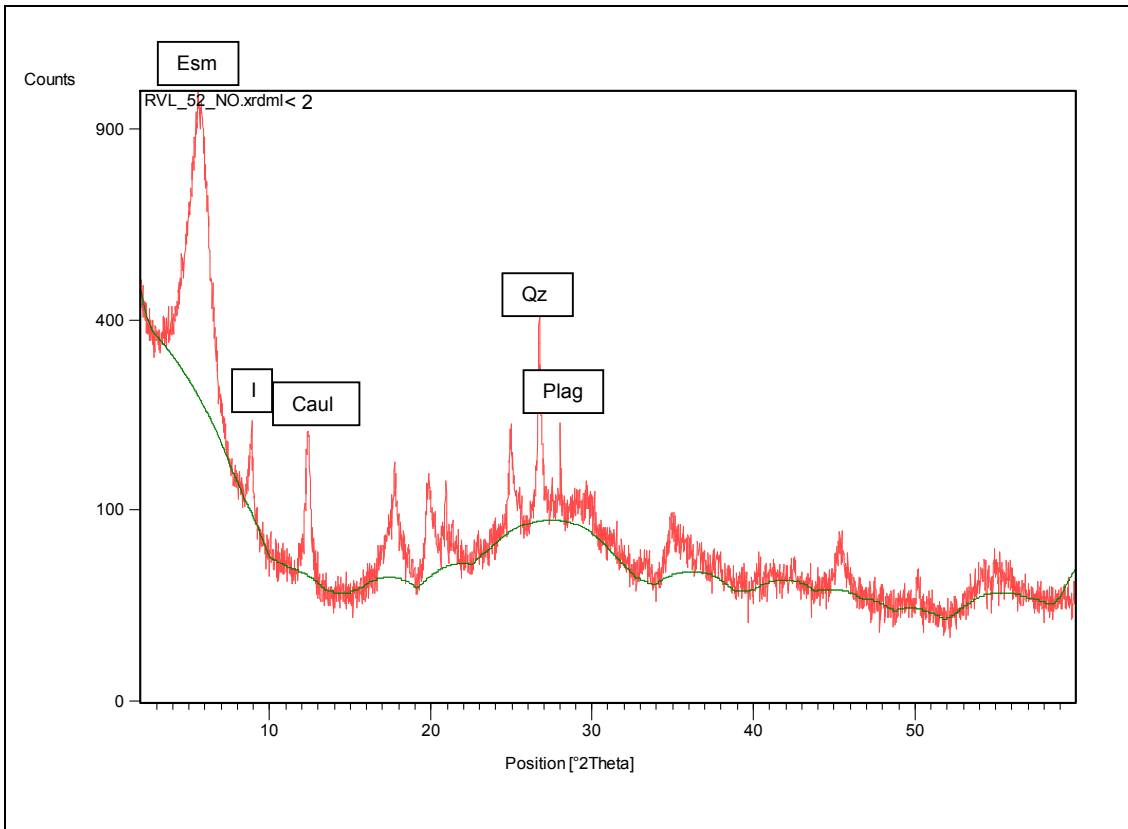


**Fig.C. Difractogramas de rocha total e diferentes frações granulométricas (>125 µm; 63-125 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra RVL-52.**

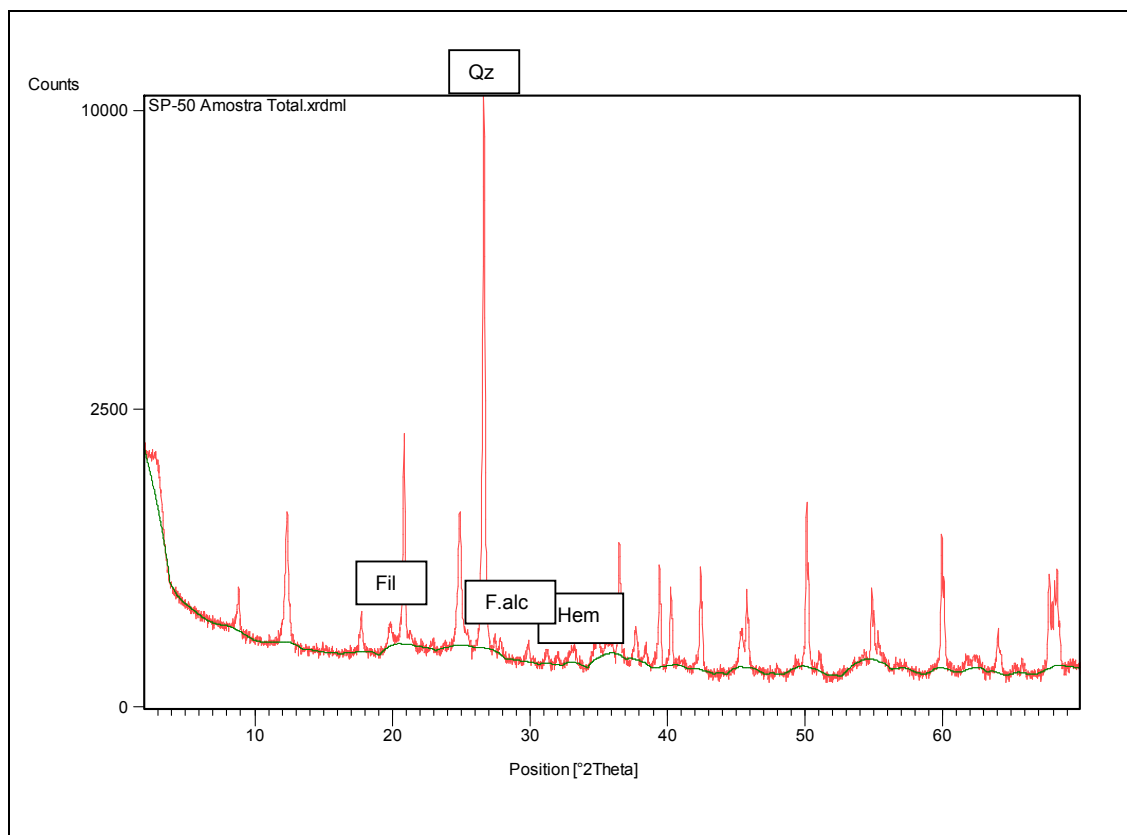


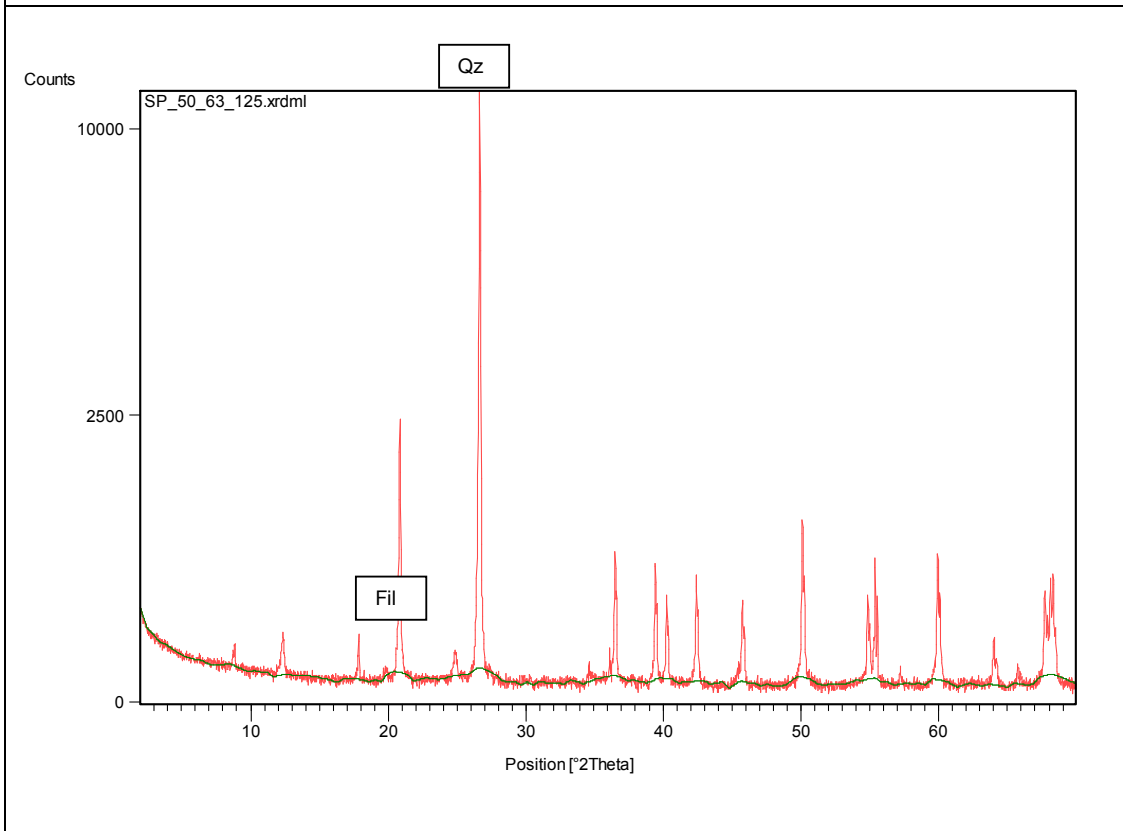
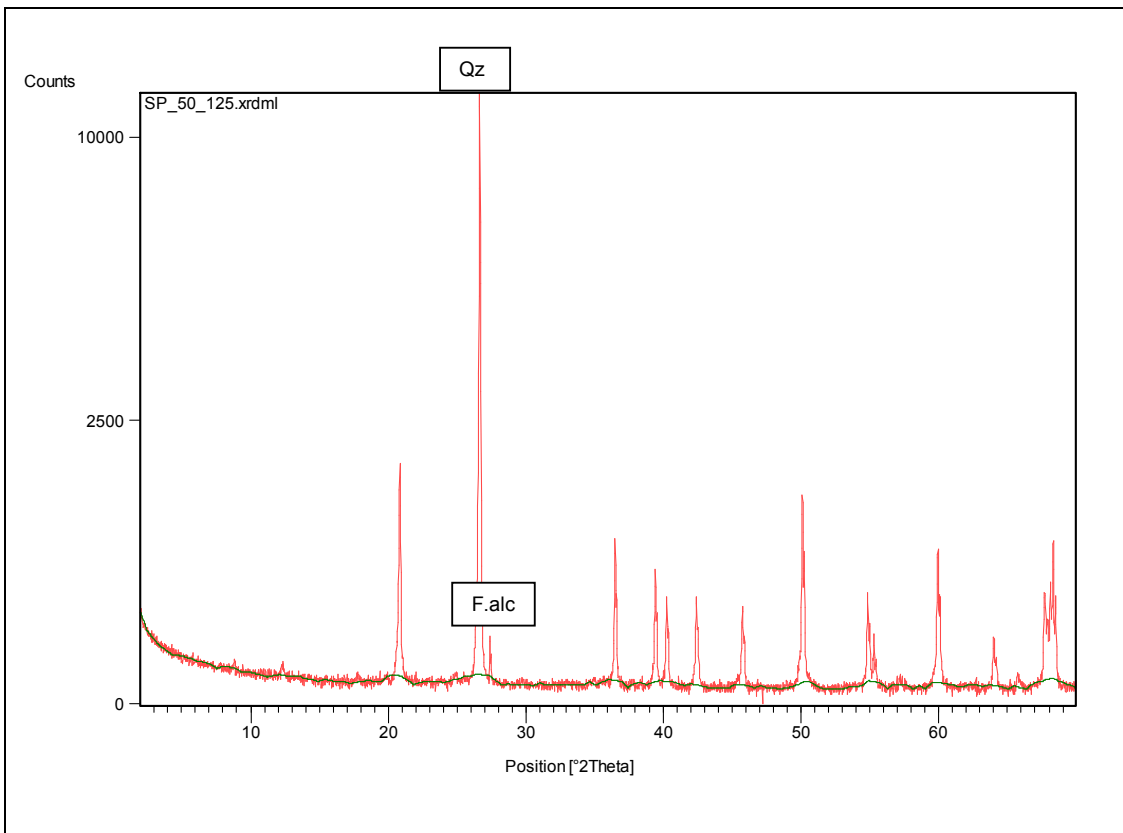


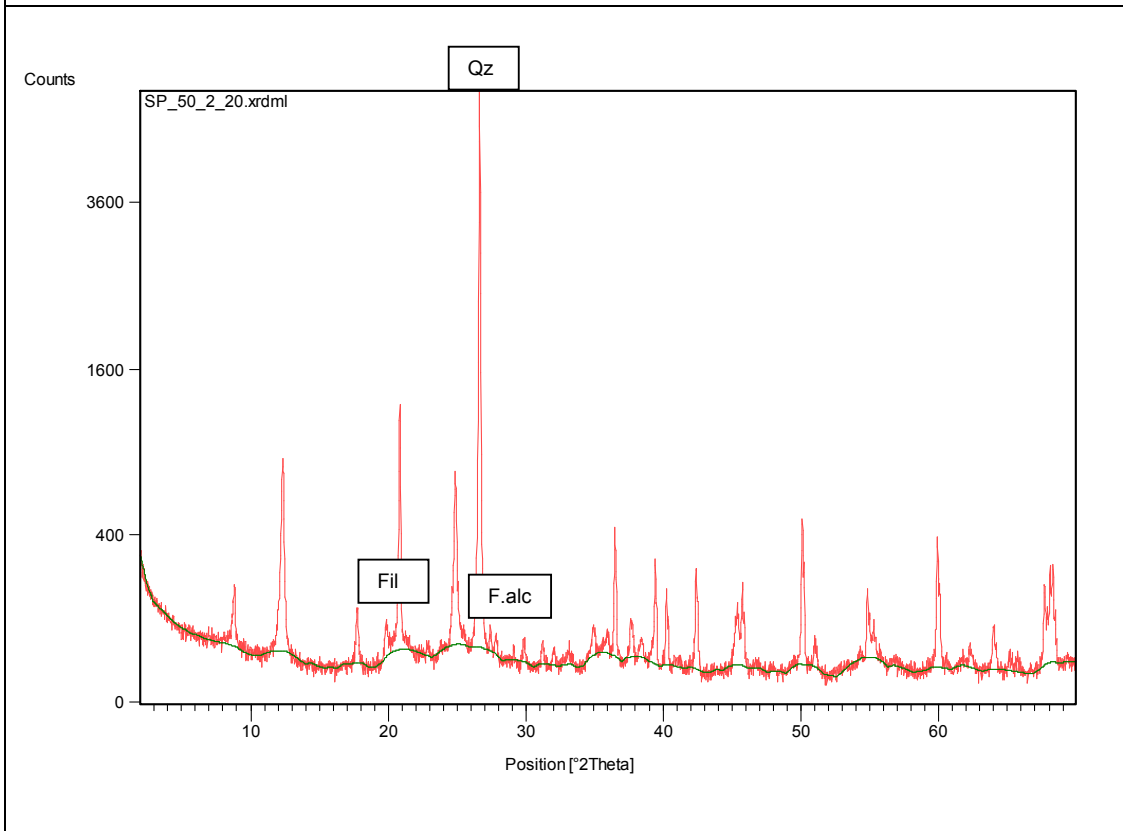
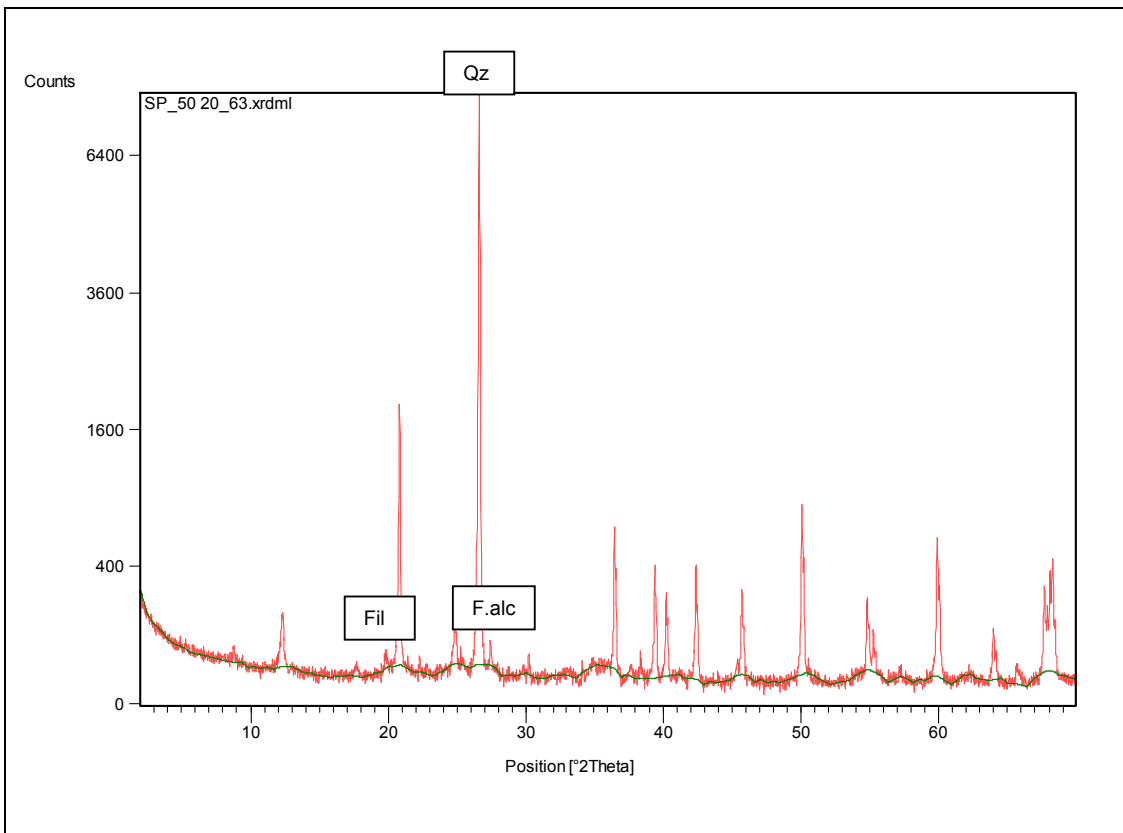


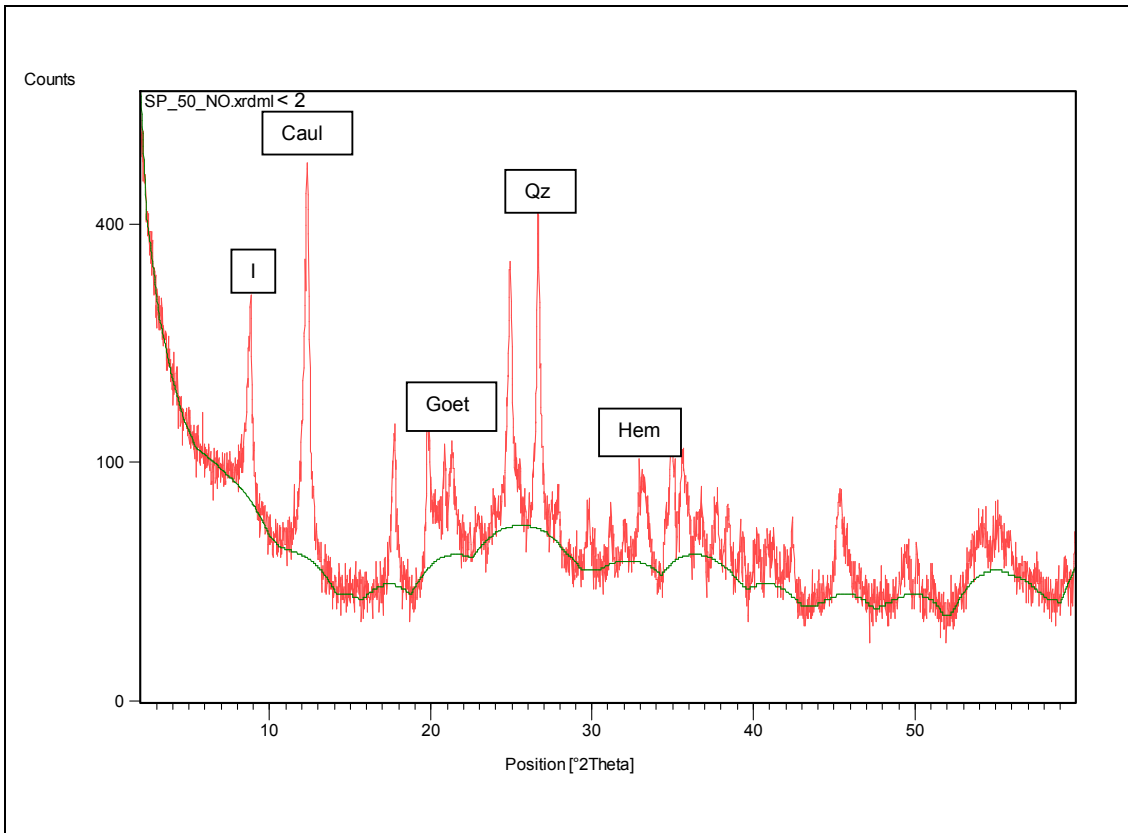


**Fig.D. Diffractogramas de rocha total e diferentes frações granulométricas (>125 µm; 63-125 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra SP-50.**



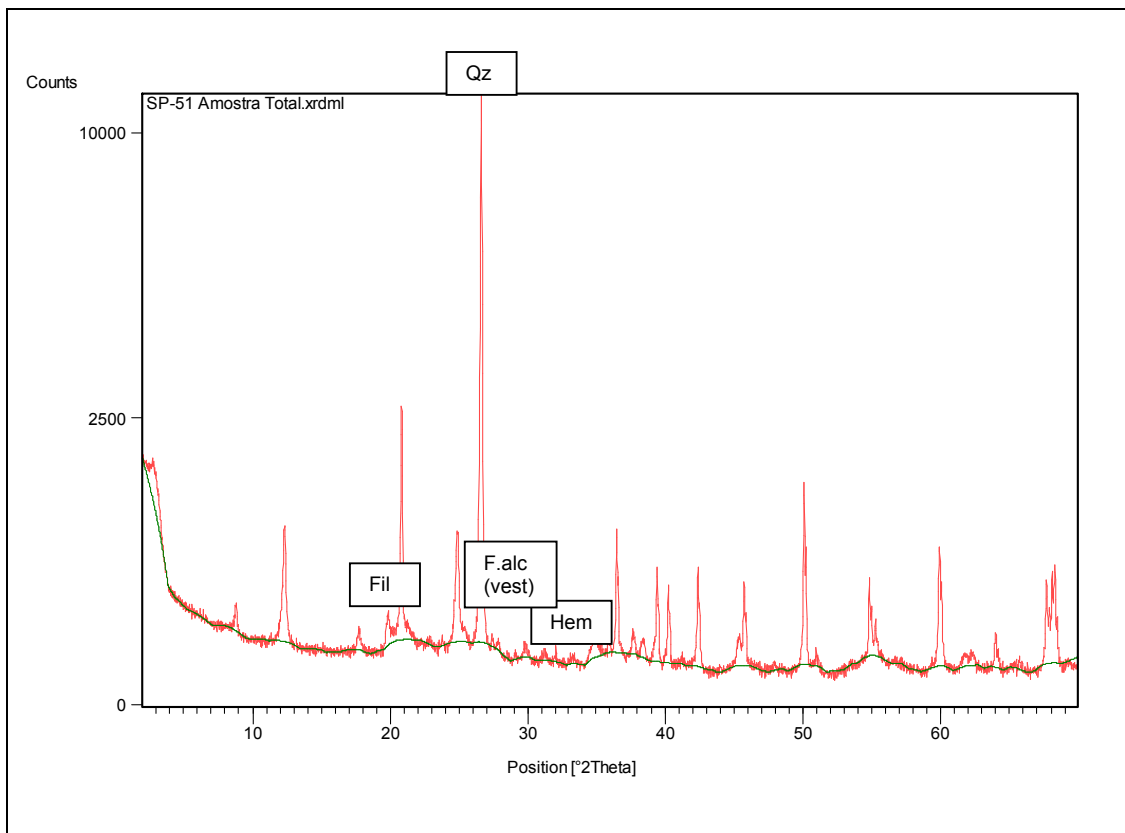


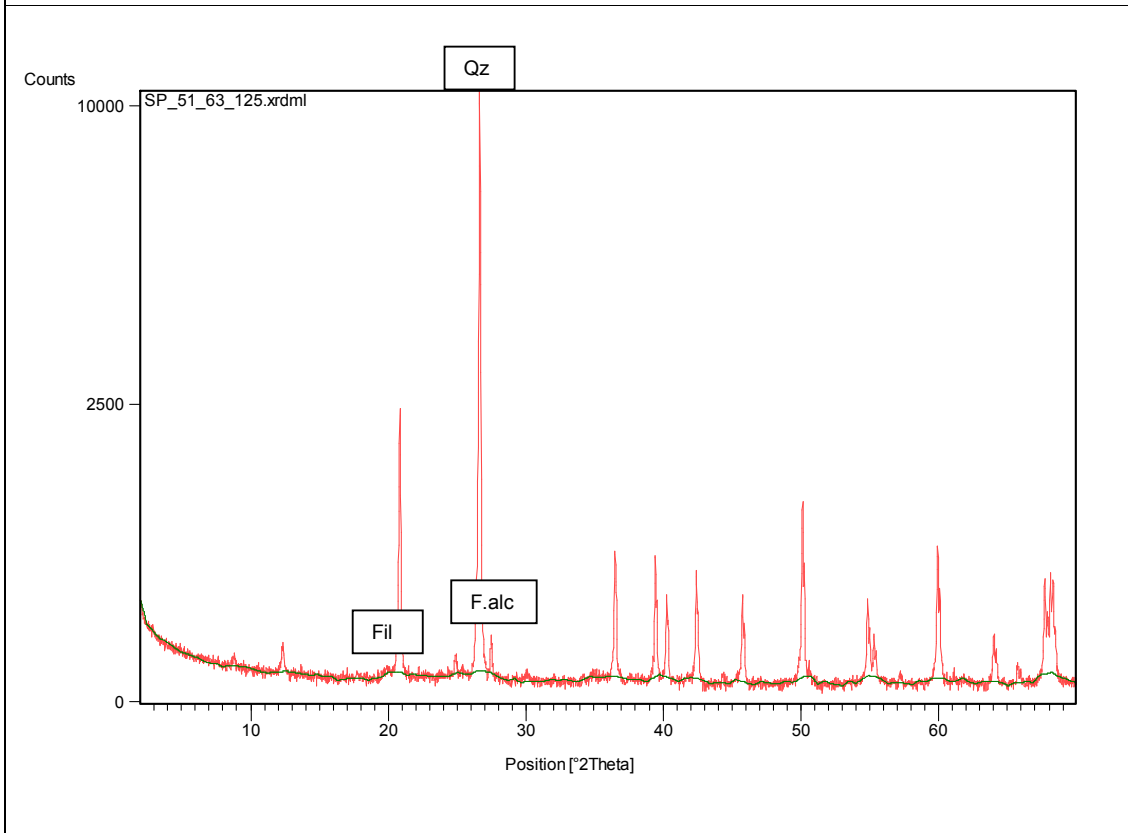
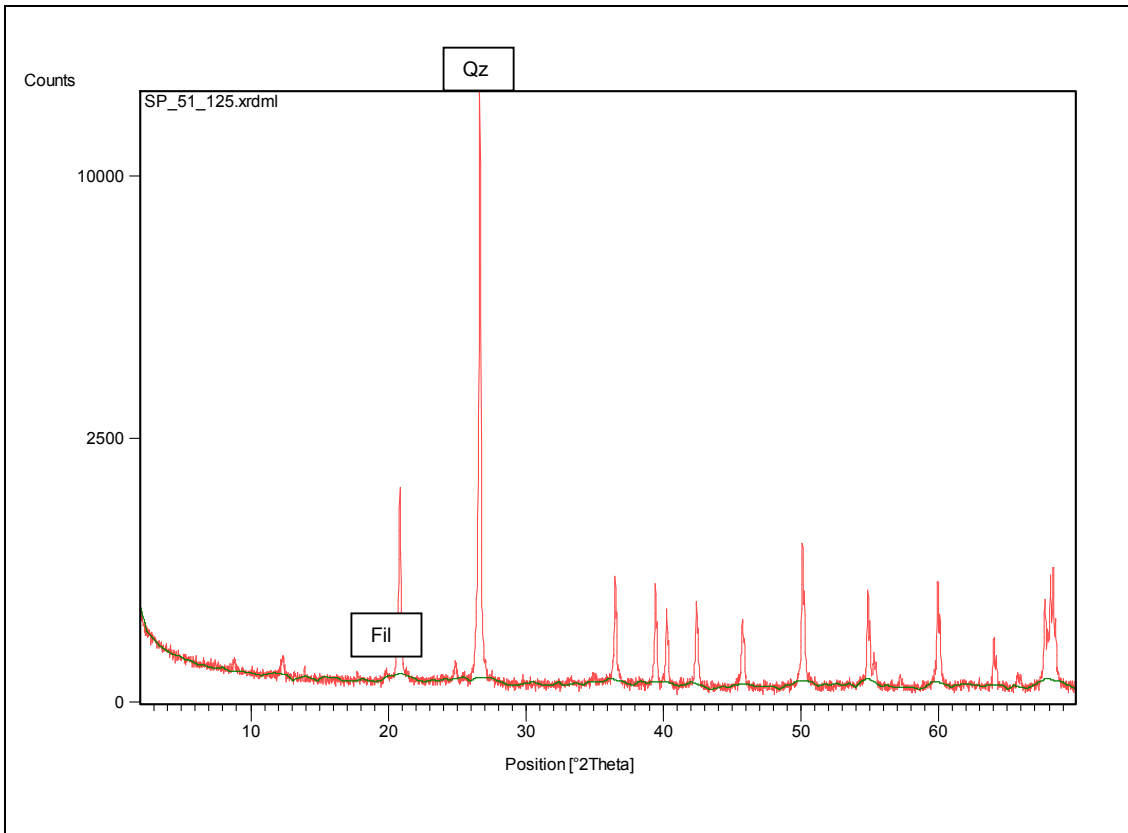




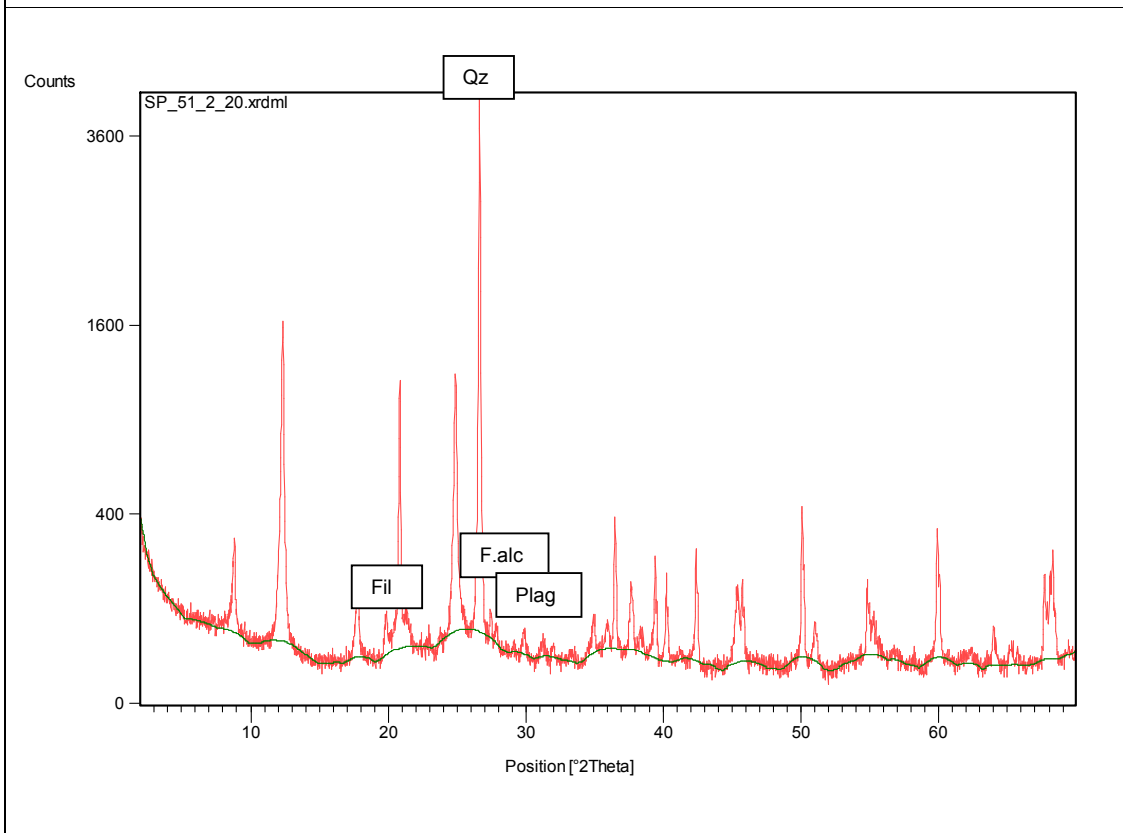
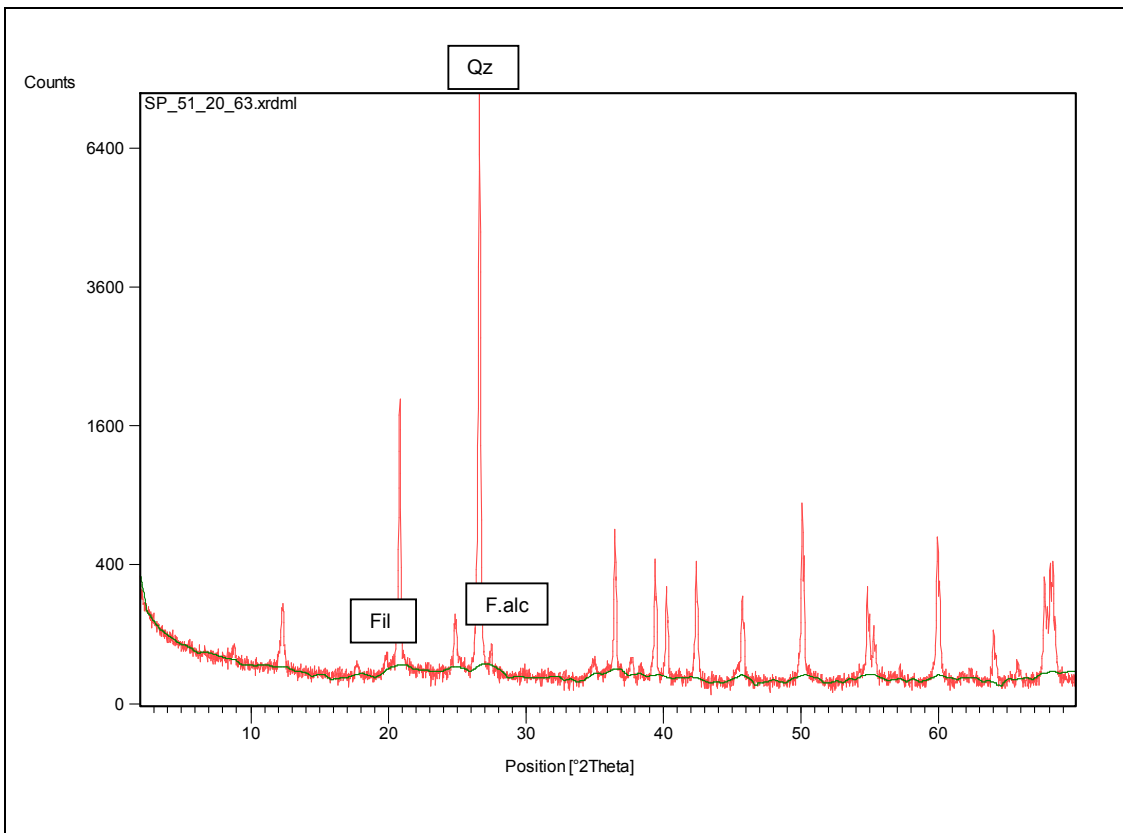


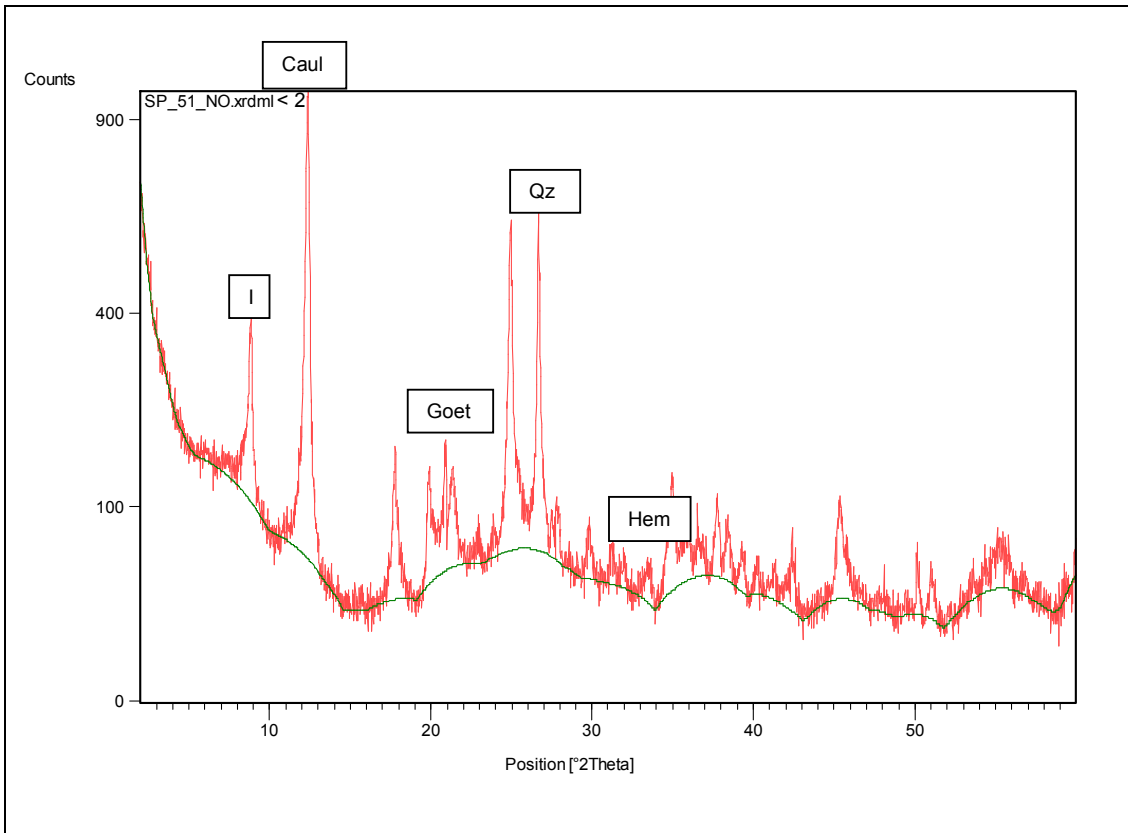
**Fig.E. Difractogramas de rocha total e diferentes frações granulométricas (>125 µm; 63-125 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra SP-51.**



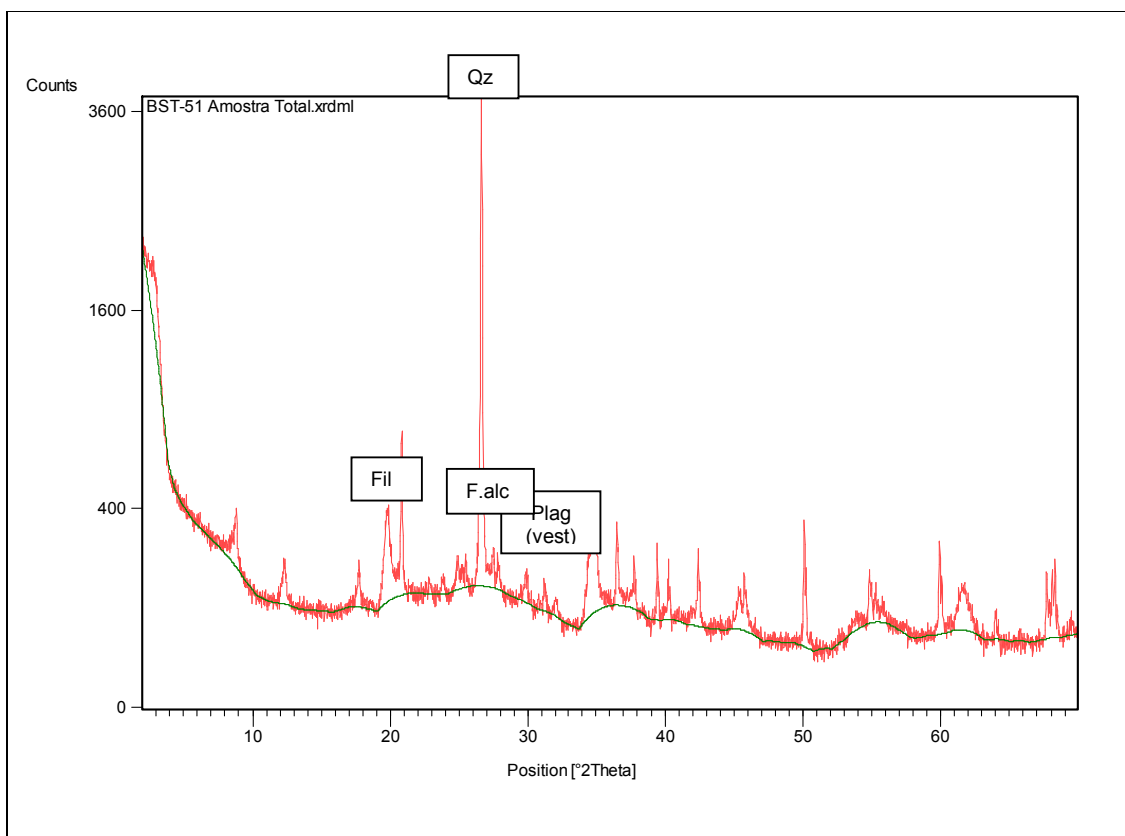


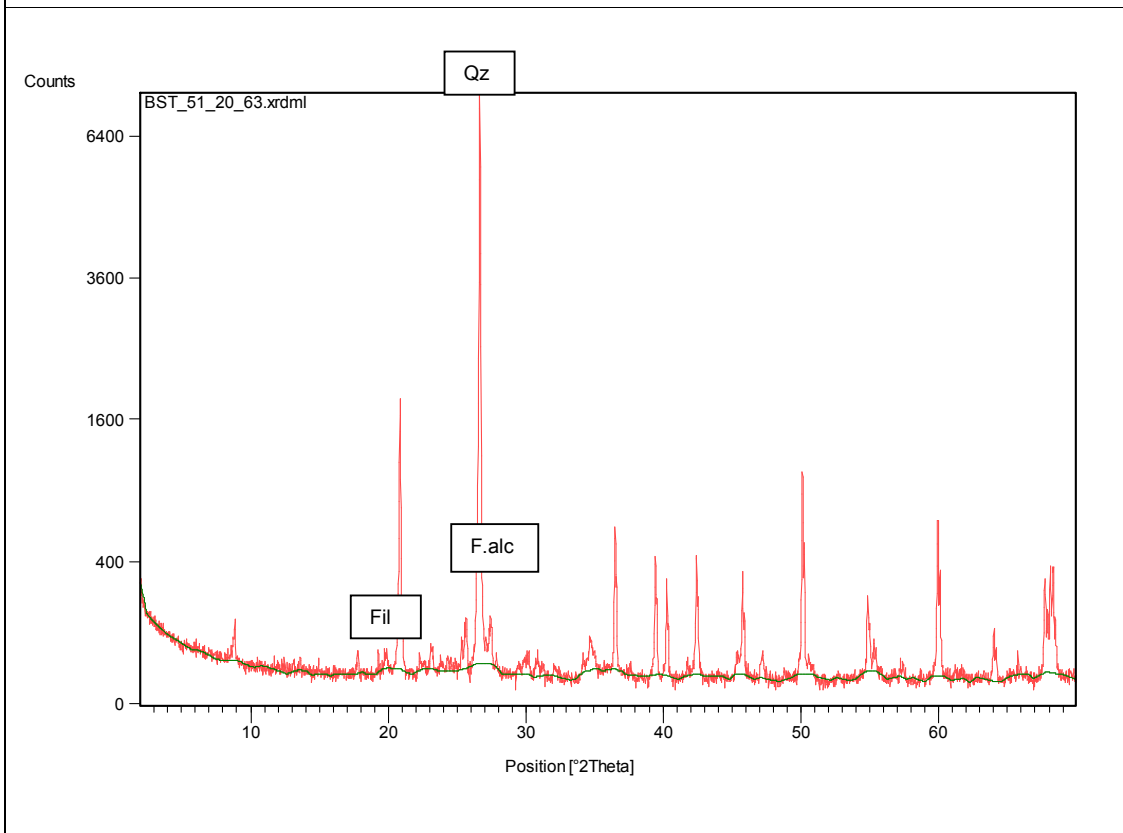
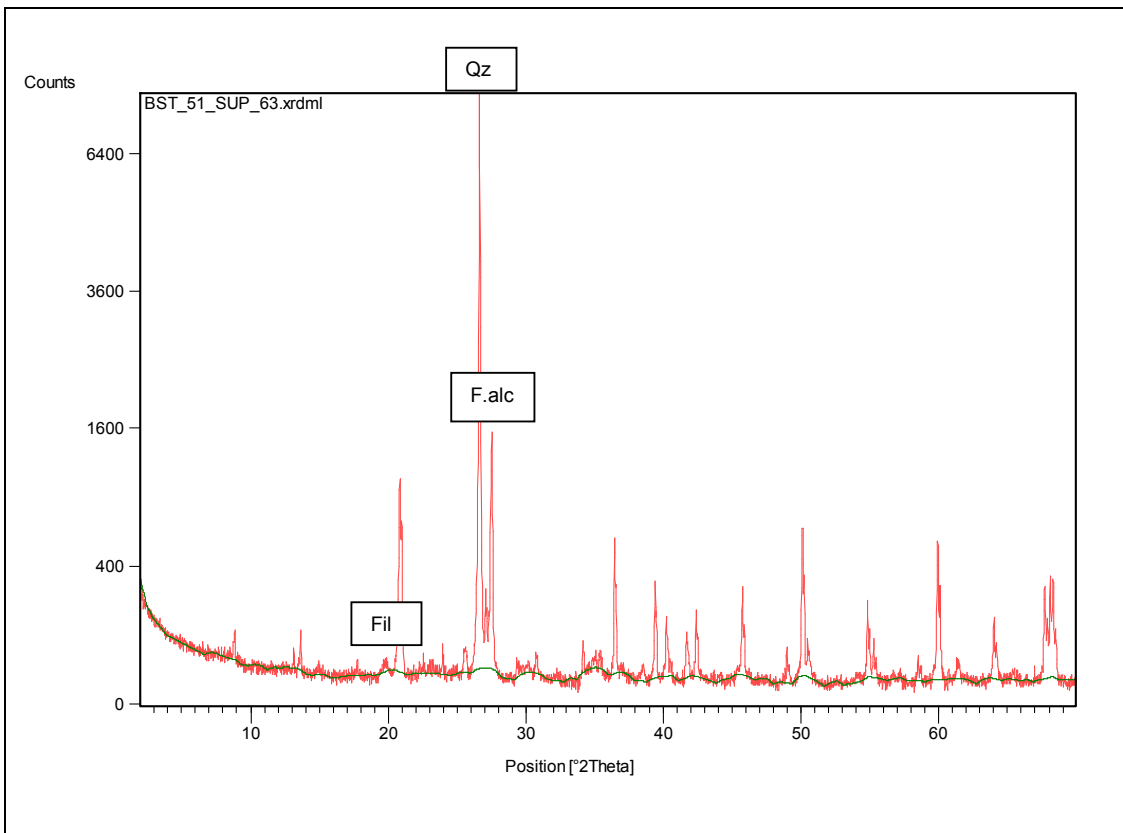
dd

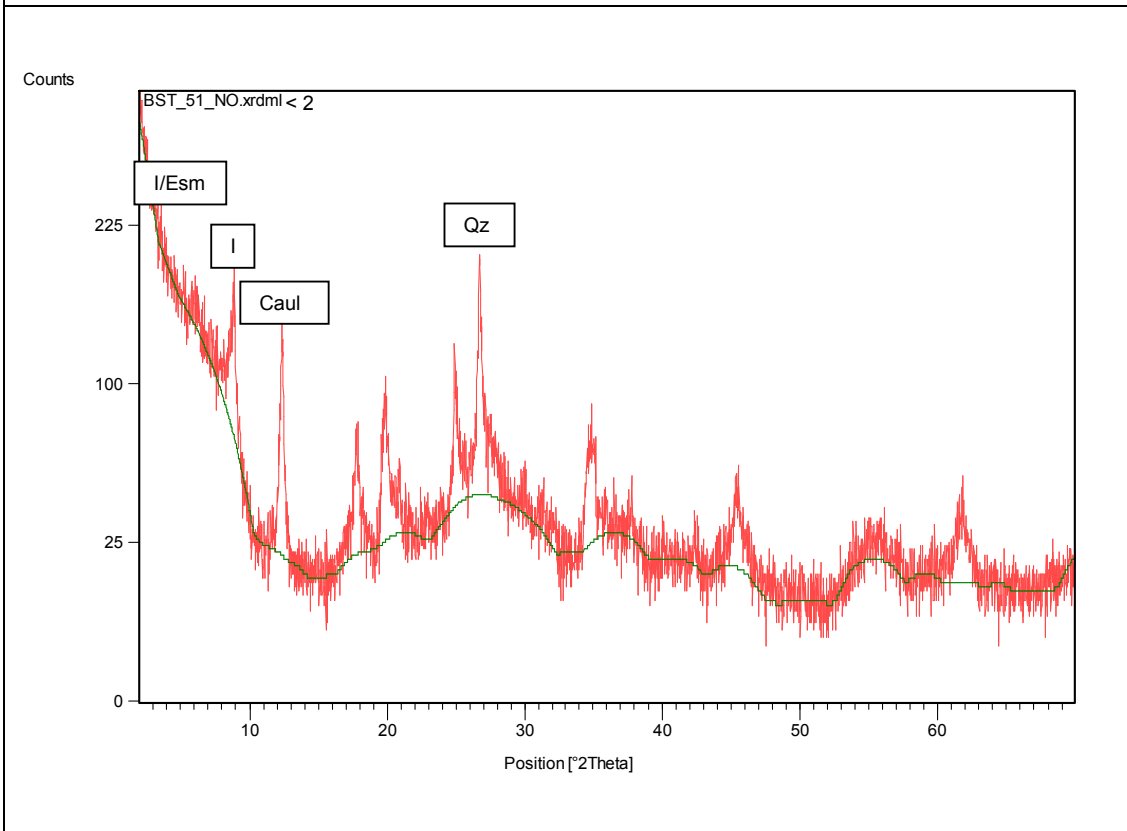
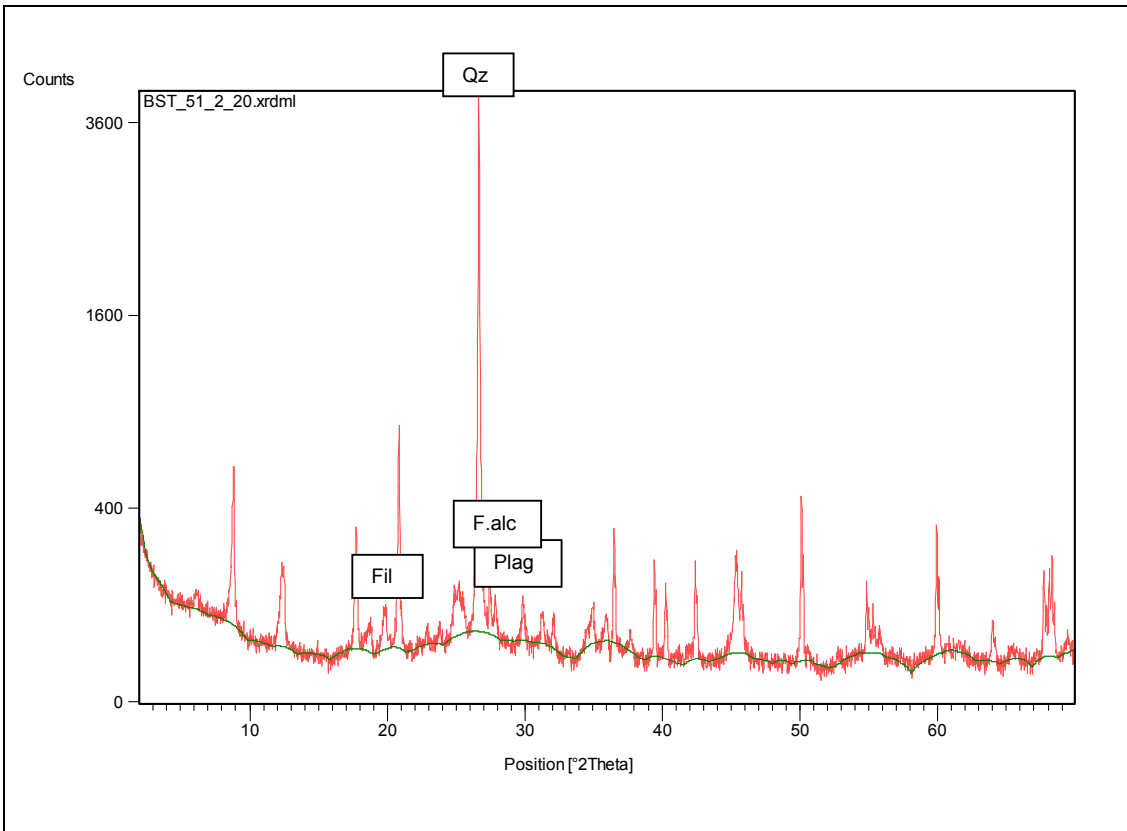




**Fig.F. Difractogramas de rocha total e diferentes fracções granulométricas (>63 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra BST-51.**







**Fig.G. Difractogramas de rocha total e diferentes fracções granulométricas (>63 µm; 20-63 µm; 2-20 µm e < 2 µm) em agregado não orientado, para a amostra BST-52.**

