



Universidade de Aveiro Departamento de Geociências
Ano 2017

**RITA SANTOS
BERNARDINO**

**Marcadores mineralógicos como indicadores de
metamorfismo de baixo grau**



**RITA SANTOS
BERNARDINO**

Marcadores mineralógicos como indicadores de metamorfismo de baixo grau

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, ramo de Recursos Geológicos, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha (Professor Catedrático) do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina (Professor Auxiliar) do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

À minha mãe.

o júri

presidente

Professor Doutor Manuel João Senos Matias

Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha

Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Helder Gil Iglésias de Oliveira Chaminé

Professor Coordenador do Departamento de Engenharia Geotécnica do Instituto Superior de Engenharia do Porto

agradecimentos

Quero agradecer ao Professor Doutor Jorge Medina e ao Professor Doutor Fernando Rocha pela oportunidade, disponibilidade e orientação ao longo deste trabalho.

À mestre Denise Terroso e à mestre Cristina Sequeira pelo apoio na realização de ensaios laboratoriais.

À Sara, por todas conversas.

À Cris, por todos os conselhos e inspiração.

À Ângela, pela amizade e motivação, apoio e paciência.

À Nádía, por não deixar sentir a distância.

Ao Marco, por todo o amor e amizade dos últimos anos.

À minha mãe, por tudo.

palavras-chave

Minerais argilosos, marcadores mineralógicos, cristalinidade da illite, metamorfismo baixo grau.

resumo

A presente dissertação tem como principal objetivo o estudo de marcadores mineralógicos como indicadores de metamorfismo de baixo grau. Foram selecionadas amostras de modo a formarem 2 perfis, em que fosse possível determinar a evolução diagenética das mesmas e o seu comportamento ao longo dos perfis.

Os métodos utilizados para a caracterização das amostras foram a análise mineralógica por difração de raios X (agregados orientados e não orientados) e análise química (elementos maiores e menores) por fluorescência de raios X. Procedeu-se ao estudo da cristalinidade dos minerais argilosos, nomeadamente da illite e da clorite, através do índice de Kubler e o índice de Esquevin, de modo a determinar o grau de metamorfismo a que as amostras foram sujeitas. Estudou-se também a evolução de vários parâmetros químicos por forma a determinar a evolução diagenética das amostras.

keywords

Clay minerals, mineralogical markers, illite crystallinity, low grade metamorphism.

abstract

The present work aims to study mineralogical markers as indicators of low grade metamorphism. Several samples were selected to form 2 profiles, in which it was possible to determine the diagenetic evolution of the samples and behaviour along the profiles.

The methods used for the characterization of the samples were mineralogical analysis by diffractions of X rays (oriented aggregates and in non-oriented aggregates) and chemical analysis (major and minor elements) by X ray fluorescence.

The crystallinity of the clay minerals, specifically illite and chlorite, was studied through the Kubler index and the Schevin index in order to determine the degree of metamorphism to which the samples were subjected. It was also studied the evolution of several chemical parameters in order to determine the diagenetic evolution of the samples.

Índice

Capítulo I – Introdução	1
1.1. Objetivos do trabalho	1
1.2. Estrutura do trabalho	1
Capítulo II – Revisão bibliográfica	3
2.1. Minerais argilosos	3
2.2. Principais grupos de minerais argilosos	6
2.2.1. Grupo da caulinite	6
2.2.2. Grupo da illite	6
2.2.3. Grupo da clorite	7
2.3. Indicadores de diagénese	7
2.4. Cristalinidade da illite	8
2.5. Cristalinidade da clorite	9
2.6. Metamorfismo de baixo grau	9
Capítulo III – Enquadramento geológico e geográfico	11
3.1. Enquadramento geológico e geográfico geral	11
3.2. Enquadramento no maciço Ibérico	12
3.2.1. Zona Centro Ibérica	14
3.3. Complexo Xisto-Grauváquico	16
3.4. Mapa geológico da área de estudo	17
3.4.1. Amostras selecionadas	19
3.4.2. <i>Layout</i> do mapa geológico	21
Capítulo IV – Materiais utilizados e métodos de ensaio	23
4.1. Amostragem	23
4.2. Preparação das amostras	26
4.3. Análise mineralógica e química	29
4.3.1. Difração de raios X (DRX)	29
4.3.1.1. Análise dos agregados não orientados	30
4.3.1.2. Análise dos agregados orientados	31
4.3.2. Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	35
4.3.3. Determinação do pH	37

Capítulo V – Resultados e discussão	39
5.1. Análise DRX	39
5.1.1. Análise dos agregados não orientados (fração <63 μm)	39
5.1.2. Análise dos agregados não orientados (fração <2 μm)	43
5.1.3. Análise agregados orientados (fração <2 μm)	47
5.2. Análise FRX	50
5.2.1. Elementos maiores	50
5.2.2. Elementos menores	54
5.3. Análise pH	58
5.4. Marcadores mineralógicos e químicos	59
Capítulo VI – Conclusões	63
Referências Bibliográficas	65
Anexos	69

Índice de figuras

Figura 1 - Representação da estrutura dos filossilicatos. (Carvalho, 2005)	4
Figura 2 - Representação esquemática dos grupos de minerais argilosos com base na estrutura cristalina. (Carvalho, 2005)	5
Figura 3 - Diagrama de Esquevin (1969) - Retirado de Rocha, 1993.	9
Figura 4 - Situação geográfica e geológica da área em estudo	11
Figura 5 - Esquema geral da cadeia Varisca, segundo Franke (1989). Extraído de Pérez-Estaún et al. (2004).	12
Figura 6 - Subdivisão do maciço Ibérico em Zonas Geotectónicas, segundo Julivert et al. (1974)	13
Figura 7 - Subdivisão do Maciço Ibérico, indicando a posição da Zona Galiza – Trás-os-Montes proposta por Farias et al. (1987) in Vera (2004).	14
Figura 8 - CXG em Portugal, com a distribuição geográfica dos Grupos do Douro e das Beiras segundo a Carta Geológica de Portugal na escala 1/500 000 (1992) (Retirado de Medina (1996))	17
Figura 9 - Foto de campo, representativa da área em estudo	20
Figura 10 - Foto de um afloramento representativo das áreas de amostragem	20
Figura 11 - Mapa geológico da área de estudo com base na carta Geológica 1/500 000 (1992) com as amostras georreferenciadas	21
Figura 12 - Amostras 1º perfil	24
Figura 13 - Amostras 2º perfil	25
Figura 14 - Equipamento para cortar as taliscas e estufa em que foram colocadas as amostras para secar a 50°C durante 24 horas	26
Figura 15 - Processo de desagregação a amostra	27
Figura 16 - Moinho de argolas/anéis de ágata	28
Figura 17 - Etapas da separação granulométrica por sedimentação. a) Preparação das amostras, com agitação da mistura através de ultrassons, b) Provetes com suspensão em repouso c) Volume retirado da coluna de suspensão após 16 horas	33
Figura 18 - Etapas da realização das lâminas para análise difratométrica	34
Figura 19 - Difratogramas 1º perfil dos agregados não orientados	40
Figura 20 - Difratogramas 2º perfil dos agregados não orientados	40
Figura 21 - Exemplo da análise mineralógica de uma amostra com clorite - Amostra 2	41
Figura 22 - Exemplo da análise mineralógica de uma amostra com caulinite -Amostra 4	41
Figura 23 - Difratogramas do 1º perfil dos agregados orientados	45
Figura 24 - Difratogramas do 2º perfil dos agregados orientados	45

Figura 25 - Mapa geológico da área em estudo com as amostras assinaladas a vermelho em que se verifica maior grau de diagénese/metamorfismo. 62

Índice de tabelas

Tabela 1 - Relação entre as zonas metapelíticas e cristalinidade da ilite	10
Tabela 2 - 1º perfil	19
Tabela 3 - 2º perfil	19
Tabela 4 - Comportamento dos minerais de argila presentes nas amostras em estudo	34
Tabela 5 - Análise qualitativa da mineralogia das amostras em estudo da fração <63µm	42
Tabela 6 - Análise qualitativa da mineralogia das amostras em estudo da fração <2 µm.	46
Tabela 7 - Pico (0 6 0)	46
Tabela 8 - Identificação dos minerais argilosos – 1º perfil	47
Tabela 9 - Identificação minerais argilosos - 2º perfil	48
Tabela 10 - Evoluções dos elementos com o incremento da evolução da diagénese avançada.	51
Tabela 11 - Análise química dos elementos maiores 1º perfil	52
Tabela 12 - Análise química dos elementos maiores do 2º perfil	53
Tabela 13 - Limites máximos (ppm) para elementos potencialmente tóxicos	54
Tabela 14 - Análise química dos elementos menores do 1º perfil	56
Tabela 15 - Análise química dos elementos menores do 2º perfil	57
Tabela 16 – Marcadores mineralógicos (amarelo) e químicos (verde) do 1º perfil	61
Tabela 17 – Marcadores mineralógicos (amarelo) e químicos (verde) do 2º perfil	61

Índice de gráficos

Gráfico 1 – Semi-quantificação dos agregados orientados 1º perfil	49
Gráfico 2 – Semi-quantificação dos agregados orientados 2º perfil	49
Gráfico 3 - pH das amostras do 1º e 2º perfil, respetivamente.	58
Gráfico 4 - Índice de Kubler versus índice de Esquevin das ilites do 1º perfil	60
Gráfico 5 - Índice de Kubler versus índice de Esquevin das ilites do 2º perfil	60

Capítulo I – Introdução

1.1. Objetivos do trabalho

Este trabalho foi desenvolvido no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, sob a orientação científica do Professor Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha e do Professor Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina, no âmbito da unidade curricular Dissertação/Projeto/Estágio para conclusão do Mestrado 2º Ciclo em Engenharia Geológica da Universidade de Aveiro.

A presente dissertação tem como principal objetivo o estudo de marcadores mineralógicos e químicos como indicadores de metamorfismo de baixo grau. Foram selecionadas amostras da área geográfica correspondente à dissertação de doutoramento do Professor Jorge Medina, intitulada “Contribuição para o conhecimento da geologia do Grupo das Beiras (CXG) na região do Caramulo-Buçaco (Portugal Central)”, de modo a formarem 2 perfis com orientação aproximada Oeste-Este, em que fosse possível determinar a evolução diagenética das mesmas e o seu comportamento ao longo dos perfis.

Para tal realizaram-se análises mineralógicas por difração de raios X (DRX), das frações finas e argilosas, bem como a análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) dos elementos maiores e menores. Procedeu-se ao estudo da cristalinidade dos minerais argilosos, através do estabelecimento de diversos índices de cristalinidade, nomeadamente o índice de Kubler e analisou-se a evolução de parâmetros químicos de modo a determinar qual o grau de metamorfismo que afetou a área em estudo.

1.2. Estrutura do trabalho

O presente trabalho é constituído por 6 capítulos, mais um para referências bibliográficas, que se encontram organizados da seguinte forma:

Capítulo 1 – Introdução. Este capítulo inclui os principais motivos e objetivos que levaram à realização desta dissertação e a organização da mesma.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica. Este capítulo inclui todos os conceitos essenciais, obtidos através de pesquisa bibliográfica, por forma a entender os temas a tratar e posteriormente interpretar os dados obtidos.

Capítulo 3 – Enquadramento geológico e geográfico. Este capítulo é dedicado à descrição da geografia e geologia da área de estudo.

Capítulo 4 – Materiais utilizados e métodos de ensaio. Este capítulo inclui os materiais utilizados na realização da componente prática da dissertação bem como as metodologias usadas para a caracterização das amostras.

Capítulo 5 – Resultados e discussão. Este capítulo apresenta os resultados obtidos através dos métodos descritos no capítulo 4, assim como análise dos mesmos.

Capítulo 6 – Conclusões. Este capítulo resume as conclusões obtidas resultantes da componente prática desta tese assim como sugestões para possíveis trabalhos futuros, de modo a aprofundar este estudo.

Capítulo II – Revisão bibliográfica

2.1. Minerais argilosos

Os minerais argilosos são essencialmente silicatos de alumínio hidratados que pertencem ao grupo dos filossilicatos e são os principais componentes da argila, pelo que são responsáveis por propriedades específicas deste produto geológico, cuja ocorrência é relativamente comum, tais como: plasticidade, endurecimento após secagem e cozedura, capacidade de troca iónica, capacidade de adsorção e absorção de elementos/compostos inorgânicos e orgânicos, e carga elétrica globalmente negativa (Gomes, 2002; Velde, 1992).

Os minerais argilosos podem conter outros catiões por troca (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Na^+ , entre outros) que se encontram estruturados em camadas paralelas ao plano basal, numa repetição equidistante de um dado motivo (caraterístico de cada espécie) ao longo do eixo vertical. É devido a este tipo de organização da estrutura cristalina que se designam como filossilicatos ou silicatos em folha. Como em todos silicatos, a unidade estrutural base é o tetraedro SiO_4^{4-} , ou seja, um ião de sílica (Si^{4+}) rodeado por quatro iões de oxigénio (O^{2-}), situados nos vértices de um tetraedro. Estes tetraedros agrupam-se, constituindo redes planares de malha hexagonal, nas quais se verifica a relação $\text{Si}:\text{O}=2:5$, pelo que Si_2O_5 é comum a todos os filossilicatos. A outra unidade estrutural comum aos filossilicatos é o “octaedro de gibbsite”, teoricamente representado por um ião central de alumínio (Al^{3+}) rodeado de seis iões de oxigénio, ocupando os respetivos vértices. Para alguns minerais, esta unidade octaédrica está centrada não por um Al^{3+} , mas sim por um Mg^{2+} , sendo denominado por “octaedro de brucite”. Os octaedros constituem outras redes, igualmente planares, suscetíveis de se unirem às anteriores.

Um mineral argiloso diz-se que tem estrutura dioctaédrica, quando $2/3$ das unidades octaédricas estão centradas por catiões trivalentes, como o Al^{3+} , e trioctaédrica, quando essas unidades estão todas coordenadas por catiões bivalentes, como o Mg^{2+} .

As unidades tetraédricas e as octaédricas constituem folhas estruturais, paralelas entre si, dispostas no plano 001, formando camadas estruturais,

características dos diferentes grupos que integram os filossilicatos, que se repetem ao longo do plano 100, intervaladas por um espaço intercalar, denominadas por intercamadas, no qual se podem alojar grandes iões, como o K^+ , iões hidratados e moléculas de água. Por unidade estrutural entende-se o conjunto de uma camada estrutural e do espaço intercalar que a separa da camada contígua, constituindo um motivo caracterizado por um dado parâmetro C_0 , expresso em angstroms, que corresponde à equidistância basal (d_{001}). É este o motivo que, repetindo-se paralelamente a si próprio, dá corpo ao cristal de um qualquer filossilicato.

Resumidamente, a estrutura dos filossilicatos é formada com base na combinação de apenas duas unidades estruturais simples – os tetraedros de sílica e os octaedros de alumínio ou de magnésio (figura 1).

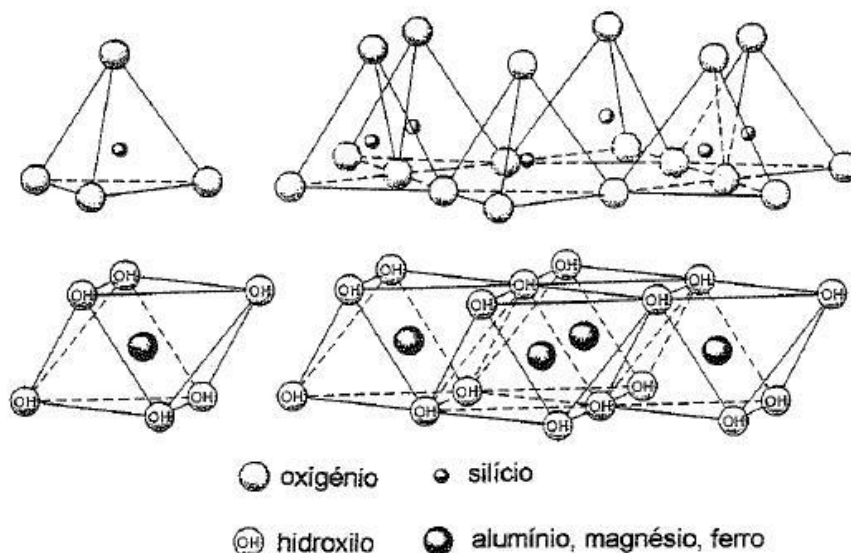


Figura 1 - Representação da estrutura dos filossilicatos. (Carvalho, 2005)

O modo como os átomos se ligam nas unidades tetraédricas e octaédricas, o arranjo das folhas em camadas e a organização das camadas e dos espaços intercamadas, determinam a existência de diferentes grupos de minerais argilosos. A repartição dos minerais argilosos por grupos, com base na estrutura cristalina, mostra-se conveniente, uma vez que os membros de um mesmo grupo apresentam propriedades físicas e reológicas semelhantes (figura 2).

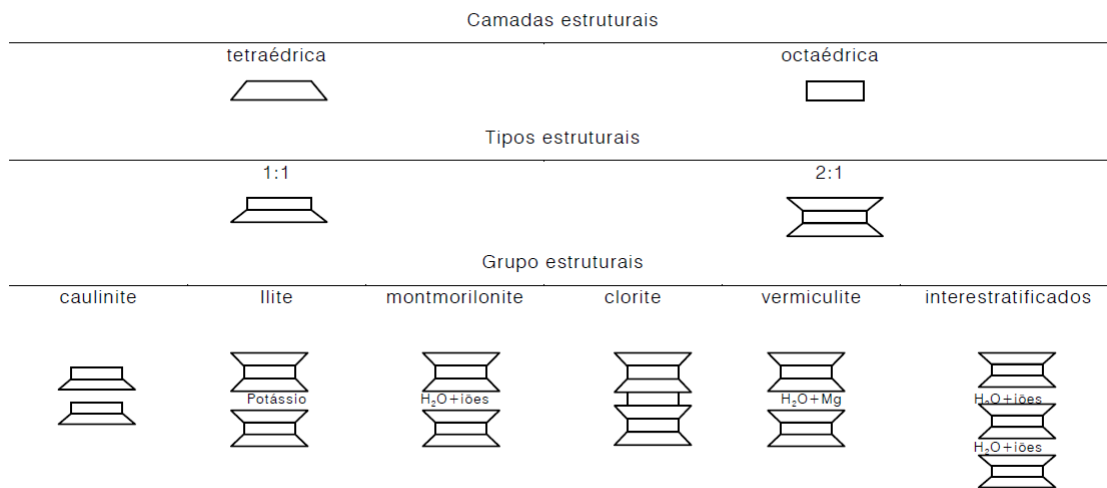


Figura 2 - Representação esquemática dos grupos de minerais argilosos com base na estrutura cristalina. (Carvalho, 2005)

Estas combinações permitem então definir grupos estruturais, cada um deles reunindo diversos minerais argilosos e não argilosos entre espécies e variedades que resultam de substituições iónicas. Entre outras as substituições podem ser de silício por alumínio ou, eventualmente, crómio ou ferro férrico (Fe^{3+}), e de alumínio por magnésio, cálcio ou ferro ferroso (Fe^{2+}), mais raramente zinco, níquel ou manganês. A maioria destas trocas provoca desequilíbrios na estrutura cristalina, que podem ser compensados por outras trocas. Se um Al^{3+} substituir Si^{4+} num tetraedro, perde-se uma carga positiva que pode ser compensada pela entrada de um K^+ ou pela substituição de um Na^+ por Ca^{2+} , ou de um Mg^{2+} por um Fe^{3+} , entre outros.

Estas trocas só são possíveis graças à semelhança de raios iónicos e de cargas eléctricas dos respetivos iões, cargas que não devem diferir de mais de uma unidade, condições necessárias às substituições isomórficas. Das múltiplas combinações entre folhas estruturais e das permutas catiónicas resultam as diferentes espécies e variedades de argilominerais (Carvalho, 2005).

2.2. Principais grupos de minerais argilosos

2.2.1. Grupo da caulinite

A caulinite forma-se por alteração química (hidrólise) dos feldspatos e das micas das rochas normalmente ricas em SiO_2 e Al_2O_3 , tais como granitos, pegmatitos, pórfiros, anortositos, gnaisses ou arcoses, por ação hidrotermal e/ou meteórica. A passagem do feldspato (tectossilicato ou alumino-silicato tridimensional) a caulinite (filossilicato ou alumino-silicato lamelar) processa-se com um enriquecimento relativo de Al por remoção de Si. Este processo é facilitado pela presença de K e Na, que tendem a manter o Si em solução. Contrariamente, a presença de Ca e Mg tendem a flocular o Si, dificultando a sua remoção. Assim, a formação direta de caulinite a partir das rochas ácidas, como o granito, que são ricas em K e Na, torna-se mais fácil do que a partir de rochas básicas, como os basaltos e os anortositos, mais ricas em Ca e Mg.

A unidade estrutural dos minerais do grupo da caulinite é do tipo 1:1, isto é, a camada estrutural compreende uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica. A união entre camadas adjacentes é feita por ligações de hidrogénio, entre H dos grupos O e O dioctaédrica.

2.2.2. Grupo da illite

Os minerais do grupo da illite são os mais frequentes nas argilas. A illite pode formar-se pela alteração e/ou transformação de outros filossilicatos (micas, clorites, montmorilonites ou caulinites) ou de minerais não filossilicatos (feldspatos, piroxenas, anfíbolas, entre outros). A illite pode também ser herdada de micas pré-existentes (por exemplo, a moscovite) ou originada por transformação diagenética. Neste caso a transformação implica a fixação de K^+ na estrutura de outros minerais argilosos (caulinite + $\text{K}^+ \rightarrow$ illite; montmorilonite + $\text{K}^+ \rightarrow$ illite).

O modelo estrutural do grupo compreende duas folhas tetraédricas de sílica que cobrem superior e inferiormente uma folha octaédrica. Iões K^+ e/ou Na^+ encontram-se entre folhas tetraédricas de camadas adjacentes, asseguram o equilíbrio elétrico e fazem a ligação electrostática entre camadas. As illites são

minerais argilosos muito frequentes, derivam, normalmente, das micas macroscópicas, por divisão física e alteração química.

A alta estabilidade da illite é responsável pela sua relativa abundância e persistência nos solos.

2.2.3. Grupo da clorite

A clorite argilosa que mais frequentemente ocorre nos solos resulta da divisão mecânica de clorites pré-existentes em rochas ígneas (micas cloritizadas) ou em rochas metamórficas (xistos cloríticos). Pode também resultar da transformação diagenética de outros minerais argilosos com estruturas expansivas (montmorilonites e vermiculites), mais raramente a clorite argilosa é neoformada. A estrutura da clorite caracteriza-se pela existência de uma folha octaédrica entre as camadas estruturais de folhas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica.

Na clorite as camadas estruturais consecutivas estão fortemente ligadas por iões hidratados de Mg, de Al ou de Fe. (Gomes, 1988)

2.3. Indicadores de diagénese

Os processos de diagénese são controlados por fatores químicos (como o pH) e físicos (como a temperatura) que provocam compactação dos sedimentos e resulta na perda de água. É possível analisar os processos diagenéticos através do estudo da mudança de parâmetros cristaloquímicos, como a cristalinidade da illite ou da clorite.

Alguns dos índices que possibilitam o estudo da evolução do processo diagenético são:

- desaparecimento da caulinite, com substituição por illite/clorite;
- desenvolvimento de interestratificados de illite-esmectite e illite-vermiculite;
- transformação de esmectite em illite;
- modificação do polítipo de clorite, caulinite e illite
- aumento progressivo da cristalinidade da illite

A determinação da cristalinidade da ilite é um dos principais métodos de avaliação da evolução diagenética, visto que a cristalinidade aumenta consoante o maior grau de diagénese.

2.4. Cristalinidade da ilite

Um dos índices que foi desenvolvido para estudar a cristalinidade da ilite é o de Kubler (1968). Este método consiste na medida (angular) da largura, a meia altura, da reflexão a 10 \AA (001) em difratogramas de raios X de agregados orientados secos à temperatura ambiente (análise dos difratogramas das lâminas ao natural). O índice obtido é inversamente proporcional à cristalinidade, pelo que quanto menor o valor da largura, maior a cristalinidade.

O aumento da diagénese implica alterações na composição química das ilites (evolução de ilite biotítica a ilite moscovítica). Esta alteração pode ser estudada pelo índice de Esquevin (1969), que consiste na razão das intensidades das reflexões a 5 \AA (002) e a 10 \AA (001), ou seja, $I(002)/I(001)$, também determinadas através dos difratogramas de raios X de agregados orientados secos à temperatura ambiente.

Foi criado um diagrama por Esquevin através do índice de Kubler para determinar o grau de diagénese (figura 3).

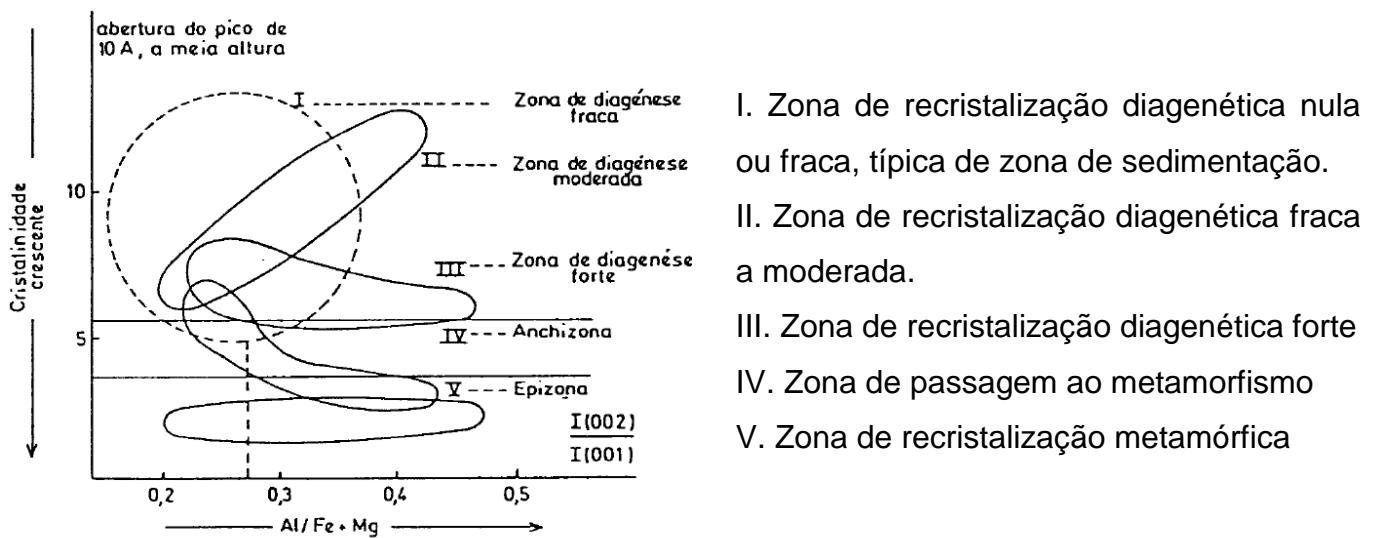


Figura 3 - Diagrama de Esquevin (1969) - Retirado de Rocha, 1993.

2.5. Cristalinidade da clorite

Embora a clorite, juntamente com a ilite/moscovite, ocorra frequentemente em metapelitos, a sua cristalinidade não é tão utilizada como a da ilite no estudo da evolução diagenética. Árkai (1991) comparou as medições da largura a meio da altura de reflexões da clorite - 7 Å (002) e a 14 Å (001) – com a cristalinidade da ilite e encontrou uma correlação linear positiva entre as duas. Contudo, a cristalinidade da clorite aparenta ser um indicador de diagênese menos fiável do que a ilite, devido ao crescimento dos cristais de clorite ser mais propenso a ser afetado por tensões do que a ilite/moscovite.

2.6. Metamorfismo de baixo grau

O metamorfismo inclui o conjunto de processos de transformações mineralógicas, texturais e estruturais que ocorrem nas rochas, segundo condições físicas e químicas diferentes daquelas nas quais a rocha original se formou. Todas essas transformações ocorrem no estado sólido, ou seja, a rocha não passa por uma fase de fusão. Pressão e calor são as principais causas do metamorfismo; as mudanças resultantes, geralmente com desenvolvimento de novos minerais. O

grau metamórfico indica o grau a que uma rocha metamórfica mudou em relação à rocha original. (Frey, 1999)

A transição do metamorfismo de muito baixo grau para metamorfismo de baixo grau pode ser definida através do índice de Kubler, nomeadamente em sequências metapelíticas.

Utilizando a cristalinidade da ilite define-se que o metamorfismo de muito baixo grau está compreendido entre os valores de 0,30 a 0,42 enquanto que o metamorfismo de baixo grau está compreendido entre os valores de 0,25 a 0,30. Para valores inferiores a 0,25 considera-se que as rochas se encontram na epizona, como se pode verificar através da tabela 1, adaptada de Frey, 1999.

Tabela 1 - Relação entre as zonas metapelíticas e cristalinidade da ilite

Zona metapelítica	Cristalinidade da ilite
Diagénesse precoce	Aproximadamente 1.00
Diagénesse avançada	De 0.42 a 1.00
Metamorfismo muito baixo grau	De 0.30 a 0.42
Metamorfismo baixo grau	De 0.25 a 0.30
Epizona	Abaixo de 0.25

Capítulo III – Enquadramento geológico e geográfico

3.1. Enquadramento geológico e geográfico geral

Como referido anteriormente, este trabalho utiliza amostras da dissertação de doutoramento do Professor Jorge Medina (1996), cujo objetivo foi o estudo do Complexo Xisto-Grauváquico Ante-Ordovícico (Grupo das Beiras) sob os pontos de vista estratigráfico, sedimentológico, petrológico, estrutural e geocronológico.

A área de estudo localiza-se geograficamente na zona centro de Portugal (a sul do paralelo Águeda-Caramulo, a norte do paralelo de Penacova, a este de Águeda-Luso-Penacova e a oeste de Santa Comba Dão (figura 4).

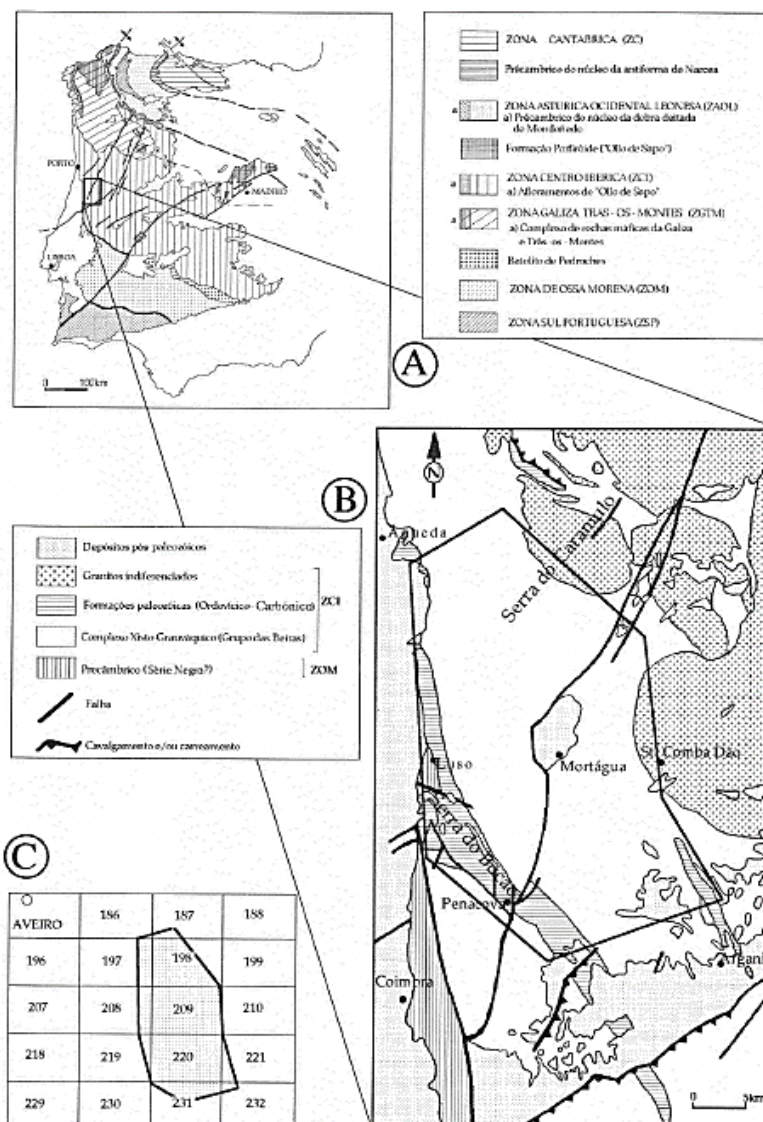


Figura 4 - Situação geográfica e geológica da área em estudo

A: Divisão em Zonas do Maciço Ibérico segundo Julivert et al. (1972).

B: Mapa geológico simplificado representando o sector estudado (modificado da Carta Geológica de Portugal, escala 1:500 000, 1992).

C: Números das Cartas Militares de Portugal à escala 1:25 000, editadas pelo Serviço Cartográfico do Exército, abrangidas pela área estudada.

(Retirado de Medina, J. (1996))

3.2. Enquadramento no maciço Ibérico

O maciço Ibérico é uma grande unidade geológica que aflora, essencialmente, na parte ocidental da península Ibérica e é constituída por rochas do Pre-câmbrico e do Paleozóico, deformadas e em grande parte metamorfizadas durante a orogenia Varisca. Corresponde ao afloramento mais ocidental e mais completo da Orogeno Varisco Europeu: uma grande cordilheira que se formou no final do Paleozóico em resultado da convergência e colisão de dois grandes continentes – Laurussia e Gondwana – e o fecho de algumas bacias oceânicas entre as quais existiam massas continentais (Avalonia, Armorica) de menor tamanho (Matte & Ribeiro, 1975; Brun & Burg, 1982; Matte 1986, 2001 in Pérez-Estaún *et al.*, 2004 (figura 5).

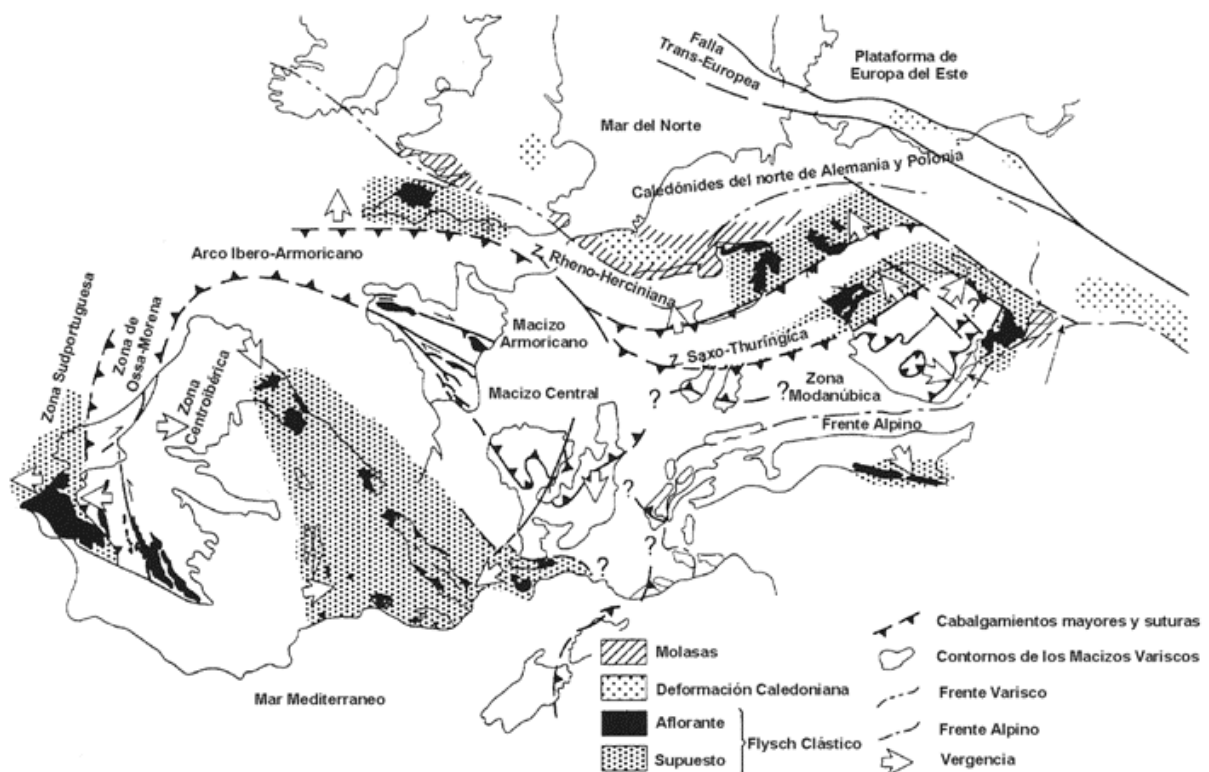


Figura 5 - Esquema geral da cadeia Varisca, segundo Franke (1989). Extraído de Pérez-Estaún *et al.* (2004).

Baseado em critérios estratigráficos, metamórficos, estruturais e magmáticos Lotze (1945) reconheceu no maciço Ibérico a existência de uma zonalidade definindo seis zonas designadas, de nordeste para sudoeste, de: Zona Cantábrica; Zona Oeste-Astúrico-Leonesa; Zona Galaico-Castelhana; Zona Lusitana Oriental-Alcudiana; Zona de Ossa-Morena e Zona Sul-Portuguesa.

As principais modificações a esta divisão seriam introduzidas por Julivert *et al.* (1974), considerando a unificação das Zonas Galaico-Castelhana e Lusitana Oriental-Alcudiana numa nova zona: a Zona Centro-Ibérica (figura 6).



Figura 6 - Subdivisão do maciço Ibérico em Zonas Geotectónicas, segundo Julivert *et al.* (1974)

Posteriormente, Farias *et al.* (1987) identificaram na Zona Centro-Ibérica uma nova zona: a Zona da Galiza – Trás-os-Montes (figura 7). Tendo em atenção a vergência das estruturas, a cadeia varisca do maciço Ibérico foi subdividida em dois ramos: o Setentrional (que inclui as Zonas Cantábrica, Oeste-Astúrico-Leonesa, Centro-Ibérica e Galiza – Trás-os-Montes) e o ramo Meridional (que abrange as Zonas de Ossa-Morena e Sul-Portuguesa) (Julivert & Martínez, 1983 *in* Pérez-Estaún *et al.*, 2004).

Com exceção das Zonas Cantábrica e Sul-Portuguesa, cuja abundância de sedimentos sinorogénicos e deformação superficial são típicas das zonas externas do Orogénio, todas as restantes zonas são interpretadas como tendo domínios

internos do Orogeno dada a importância da deformação, do metamorfismo e do magmatismo (Pérez Estaún *et al.*, 2004).

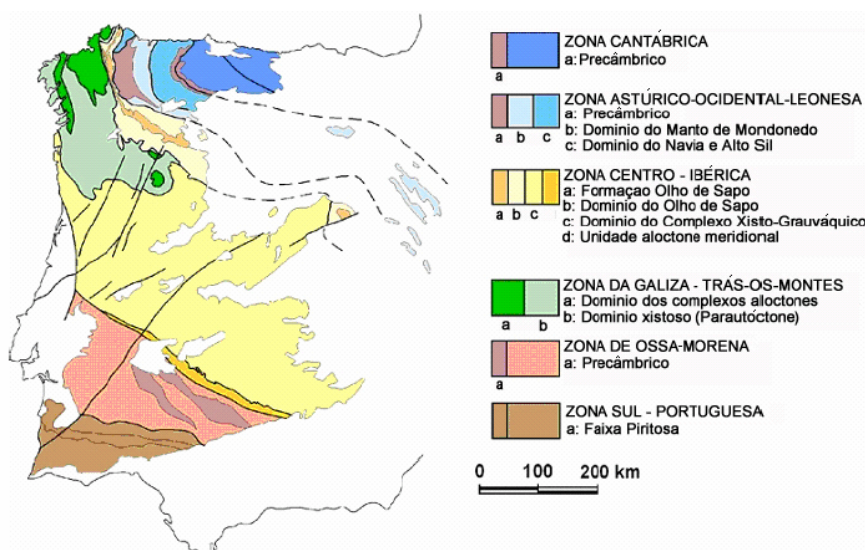


Figura 7 - Subdivisão do Maciço Ibérico, indicando a posição da Zona Galiza – Trás-os-Montes proposta por Farias *et al.* (1987) in Vera (2004).

Uma vez que a zona em estudo se localiza na Zona Centro-Ibérica (ZCI), neste trabalho apenas serão descritos os traços gerais desta unidade geotectónica.

3.2.1. Zona Centro Ibérica

A Zona Centro-Ibérica é delimitada por dois importantes acidentes tectónicos: a sul pela zona de cisalhamento de Tomar-Badajoz-Córdoba, com uma orientação WNW-ESSE a NW-SE, e, a oeste, pela zona de cisalhamento Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo, com orientação NNW-SSE. Trata-se do segmento da cadeia varisca europeia onde as rochas graníticas afloram em maior extensão e apresentam uma maior diversidade tipológica (Azevedo & Valle Aguado, 2006).

A Zona Centro-Ibérica caracteriza-se, do ponto de vista estratigráfico, pelo predomínio dos metassedimentos ante-ordovícicos, pertencentes ao Complexo-Xisto-Grauváquico, relativamente às restantes formações Paleozóicas, apresentando o Ordovícico inferior um carácter transgressivo e discordante sobre os terrenos ante-ordovícicos (Ribeiro *et al.*, 1979). Outra característica da ZCI é a importante presença de rochas granitoides variscas, relacionadas com o

magmatismo orogénico abundante e com idades de implantação distintas (Ferreira et al., 1987).

A estruturação da ZCI resultou essencialmente da deformação associada à Orogenia Varisca, estando fracamente representadas as estruturas relacionadas com episódios de deformação mais antigos. A deformação varisca é polifásica, sendo reconhecidas três fases principais de deformação dúctil, designadas por D1, D2 e D3 (Ribeiro et al., 1979, Díez Balda et al., 1990).

A primeira fase (D1) deu lugar à formação de dobras com expressão quilométrica e xistosidade de plano axial associada (S1), com direção geral NW-SE. A primeira fase afetou toda a sequência sedimentar pré-carbónica, encontrando-se as suas estruturas bem representadas em toda a ZCI. As estruturas devidas às 2ª e 3ª fases de deformação (D2 e D3) apresentam uma distribuição mais localizada. A D2 afeta principalmente sequências metamórficas de grau médio a alto e está geralmente associada a zonas de cisalhamento subhorizontais que geram xistosidade (S2) com pouca inclinação. A D3 relaciona-se com o desenvolvimento de zonas de cisalhamento dúctil verticais, produz dobras de plano axial vertical, por vezes com xistosidade associada (S3), que redobram as estruturas anteriores. Finalmente, durante os últimos estádios da orogenia desenvolveram-se fraturas segundo dois sistemas conjugados: um sistema direito com direção NNW-SSE a NW-SE e um sistema esquerdo, mais desenvolvido, com direção NNE-SSW a ENE-WSW (Ribeiro et al., 1979).

Nos setores mais internos do maciço Ibérico, as antiformas de 3ª fase coincidem, em geral, com áreas de alto grau metamórfico. Estas áreas formam faixas paralelas às principais estruturas variscas e apresentam uma distribuição mais ou menos simétrica das isógradas de metamorfismo regional em torno de um eixo térmico, marcado com frequência pela presença de granitos variscos de duas micas (Martínez et al., 1988).

A instalação da maior parte dos granitos variscos da ZCI teve lugar em estreita associação com a 3ª fase de deformação. Tendo em conta as relações temporais com a D3, distinguem duas categorias principais de granitóides: os granitóides sin-D3 e os granitóides tardi-pós-D3. Na categoria dos granitóides sin-D3 predominam os granitos peraluminosos de duas micas, havendo também alguns

corpos de granodioritos e granitos biotíticos. Em linhas gerais, ocorrem em maciços alongados, concordantes com as estruturas regionais e estão instalados em níveis relativamente profundos da crosta (mesozona), ocupando, geralmente, os núcleos das antiformas da 3ª fase de deformação. A sua idade de instalação está compreendida entre os 320 e os 305 Ma. Por outro lado, o grupo dos granitóides tardi-pós-D3 inclui complexos intrusivos que se instalaram no final ou posteriormente a essa fase de deformação, aproximadamente entre os 300 Ma e os 270 Ma. Neste grupo, predominam os monzogranitos/granodioritos essencialmente biotíticos, por vezes associados a rochas básicas e intermédias, mas ocorrem também leucogranitos de duas micas metaluminosos a peraluminosos. Alguns destes granitóides formam maciços circunscritos, discordantes com as estruturas regionais, instalados em níveis superficiais da crosta onde ocorrem envolvidos por auréolas de metamorfismo de contacto (Ferreira et al., 1987, Pinto et al., 1987, Dias, 2001, Azevedo & Valle Aguado, 2006).

3.3. Complexo Xisto-Grauváquico

O Completo Xisto-Grauváquico (CXG) é o termo utilizado para designar o conjunto de materiais com composição predominantemente xistosa e metagrauváquica, que se situa discordantemente sobre o Ordovícico. O CXG foi a designação utilizada por Carrington da Costa em 1950 e em Portugal divide-se em Grupo do Douro e Grupo das Beiras. Num modo geral, o Grupo do Douro aflora na metade norte de Portugal, enquanto que o Grupo das Beiras na metade sul, contudo não existe consenso em relação aos seus limites. (Sousa, 1982).

Neste trabalho foi utilizado como base para a construção do mapa geológico com a localização das amostras selecionadas a Carta Geológica de Portugal à escala 1/500 000 (1992), na qual os autores optaram por separar os dois grupos ao longo do bordo NE do sinclinal de Sátão (figura 8).

Na área em estudo apenas está representado o grupo das “Beiras”, que é formado por uma espessa camada alternada de metapelitos e metagrauvaques quartzosos que é interpretada como uma sequência turbidítica depositada numa bacia que teve lugar na zona Centro Ibérica durante o Proterozóico superior.

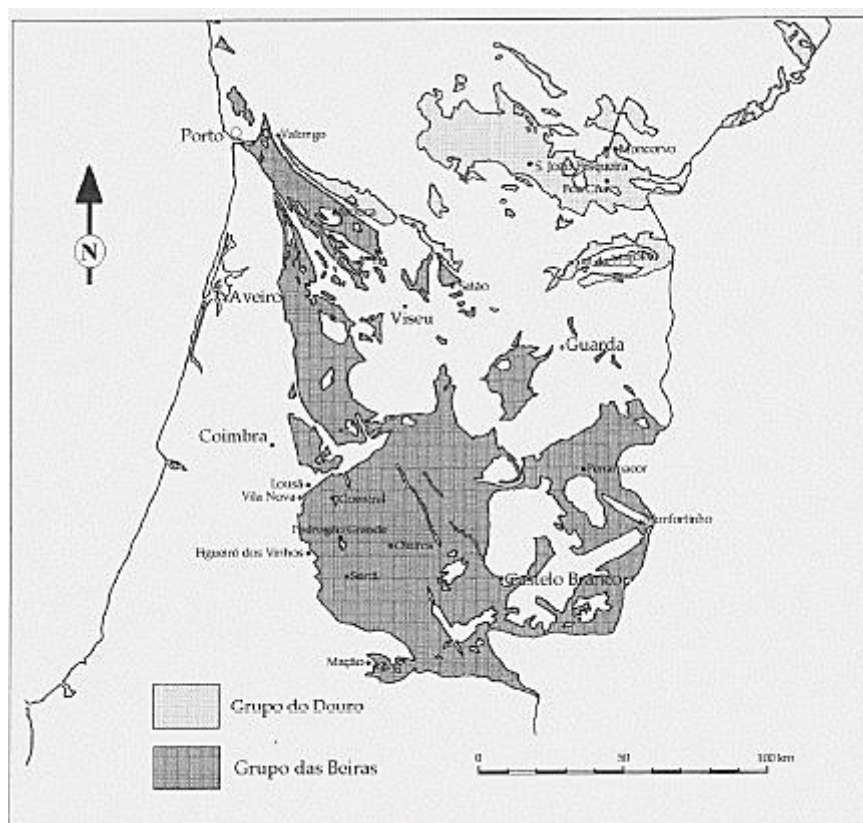


Figura 8 - CXG em Portugal, com a distribuição geográfica dos Grupos do Douro e das Beiras segundo a Carta Geológica de Portugal na escala 1/500 000 (1992) (Retirado de Medina (1996))

3.4. Mapa geológico da área de estudo

O presente trabalho trata do estudo de marcadores mineralógicos e químicos como indicadores de metamorfismo de baixo grau a partir de amostras selecionadas do trabalho anteriormente realizado pelo Professor Jorge Medina para o estudo do Complexo Xisto-Grauváquico Ante-Ordovícico (Grupo das Beiras) na região do Caramulo-Buçaco (centro de Portugal). Em termos geológicos, a área de estudo encontra-se na ZCI, sendo limitada a norte pelo granito do Caramulo, a sul pela bacia meso-cenozóica de Arganil, a oeste pelo sinclinal paleozóico do Buçaco e pela bacia meso-cenozóica ocidental portuguesa e a este pelo sinclinal paleozoico de Arganil e pelo plutonito granítico de Tábua-Santa Comba Dão, existindo ainda no centro da área estudada a bacia meso-cenozóica de Mortágua.

O CXG na área estudada é constituído por um conjunto litológico homogéneo de predominância pelítica. As rochas estudadas foram afetadas por deformação e metamorfismo regional que não ultrapassa a fácies dos xistos verdes (metamorfismo baixo grau).

Com base na Carta Geológica de Portugal na escala 1/500 000 (1992) foi criado um mapa geológico através do software ArcGis 10.2. (figura 11), em que foi possível georreferenciar as amostras selecionadas para o estudo. Verificou-se assim que todas as amostras se encontram numa única litologia, a Formação de Rosmaninhal (C_{BR}), que é principalmente constituída por turbiditos finos e conglomerados. Pertence ao Grupo das Beiras, do CXG, sendo a sua idade do Câmbrio Médio. Esta formação é caracterizada por uma possante sequência pelítica, onde se encontram intercalados diversos níveis de microconglomerados, conglomerados e bancadas métricas de grauvaque. Apresenta uma espessura superior a 1000 metros (Romão e Ribeiro, 1992).

Foram selecionadas 25 amostras (tabelas 2 e 3) representativas da área em estudo (figuras 9 e 10) de modo a formar 2 perfis, com o objetivo de estudar marcadores mineralógicos e químicos como indicadores de metamorfismo de baixo grau.

Estas amostras encontram-se ordenadas oeste para este para que, com os resultados obtidos através de ensaios laboratoriais, fosse possível determinar se existe algum tipo de tendência na evolução diagenética das mesmas e o grau de metamorfismo a que foram sujeitas.

3.4.1. Amostras selecionadas

Tabela 2 - 1º perfil

Nº da amostra	Referência	Descrição	X WGS 84	Y WGS 84
1	9209111	Metapelito laminado cinza escuro	553303	4483110
2	9209112	Metapelito massivo cinza	554778	4482685
3	9302223	Metapelito massivo cinza	554778	4482685
4	920717	Metasiltito laminado cinza claro	556828	4482635
5	9209113	Metapelito laminado cinza	558078	4482185
6	9209114	Metagrauvaque cinza	558078	4482185
7	9405043	Metaquartzovaque cinza	560578	4484685
8	9307154	Metapelito laminado cinza	562703	4482660
9	930714	Metapelito bandado cinza claro	563778	4483885
10	9307131	Metarenito quartzoso cinza	564153	4483760
11	930709	Metapelito laminado cinza	567478	4482810
12	9904231	Metagrauvaque de grão fino bege	567328	4483985
13	9904232	Metagrauvaque de grão fino cinza	567303	4484235

Tabela 3 - 2º perfil

Nº da amostra	Referência	Descrição	X WGS 84	Y WGS 84
14	9204291	Metagrauvaque de grão médio cinza	560628	4463685
15	9109032	Metagrauvaque de grão fino bege	562528	4466535
16	9203201	Metapelito laminado cinza	563378	4460585
17	910604	Metapelito massivo cinza escuro	565528	4461835
18	9203211	Metapelito laminado cinza	568353	4467435
19	900216	Metapelito bandado cinza	568528	4465710
20	9012072	Metapelito avermelhado	569103	4464410
21	9109242	Metagrauvaque de grão médio cinza	570953	4468635
22	910917	Metagrauvaque quartzoso grão fino cinza claro	573478	4465385
23	9009293	Metapelito laminado cinza	574616	4462004
24	920318	Metagrauvaque quartzoso grão fino avermelhado	577216	4459330
25	9804031	Metarenito quartzoso grão médio cinza claro	580494	4458962



Figura 9 - Foto de campo, representativa da área em estudo



Figura 10 - Foto de um afloramento representativo das áreas de amostragem

3.4.2. Layout do mapa geológico

Utilizando como base a carta geológica de Portugal 1/500 000 de 1992 obteve-se o seguinte mapa geológico, no qual se georreferenciaram as amostras. A norte da área de estudo está representado o 1º perfil, enquanto que a sul está representado o 2º perfil.

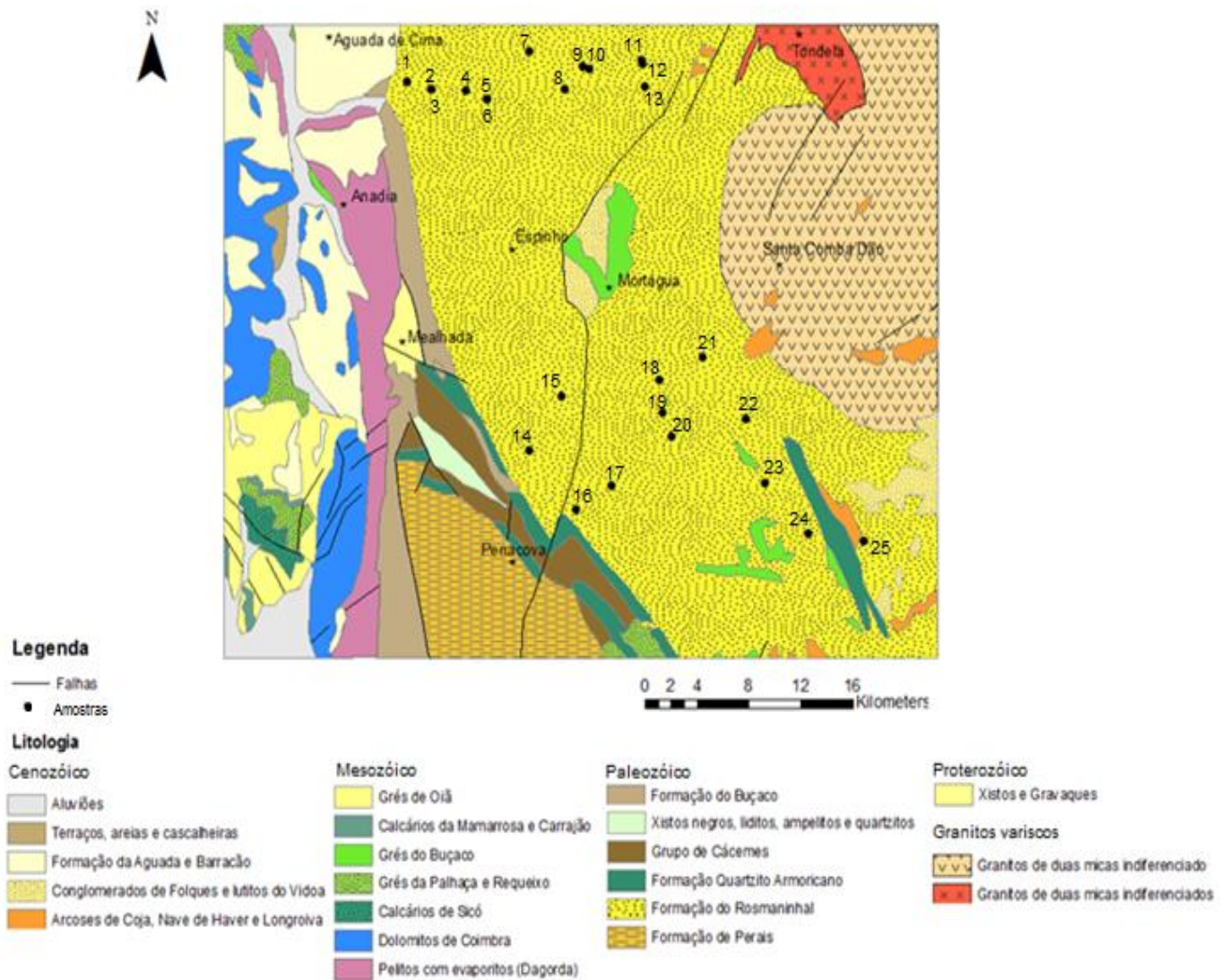


Figura 11 - Mapa geológico da área de estudo com base na carta Geológica 1/500 000 (1992) com as amostras georreferenciadas

Capítulo IV – Materiais utilizados e métodos de ensaio

4.1. Amostragem

Como referido anteriormente, as amostras foram selecionadas de modo a formar 2 perfis com o objetivo de estudar marcadores mineralógicos e químicos como indicadores de metamorfismo de baixo grau.

Foram selecionadas 25 amostras (figuras 12 e 13) que fossem representativas da área de estudo e ordenadas de oeste para este para que, com os resultados obtidos através de ensaios laboratoriais, fosse possível determinar se existe algum tipo de tendência na evolução diagenética das mesmas e o grau de metamorfismo a que foram sujeitas.

A localização dos perfis encontra-se representada na figura 11. O 1º perfil encontra-se a norte enquanto que o 2º perfil se encontra mais a sul na área selecionada para o estudo. Inicialmente pretendia-se que o espaçamento das amostras fosse mais regular, o que não foi possível visto que se encontravam mais dispersas do que esperado.

Embora estas possuam uma distribuição horizontal semelhante (de oeste para este), a distribuição vertical (de norte para sul) do 2º perfil é significativamente maior que a do 1º perfil, visto que no 1º perfil foi possível uma distribuição quase linear.

1º perfil

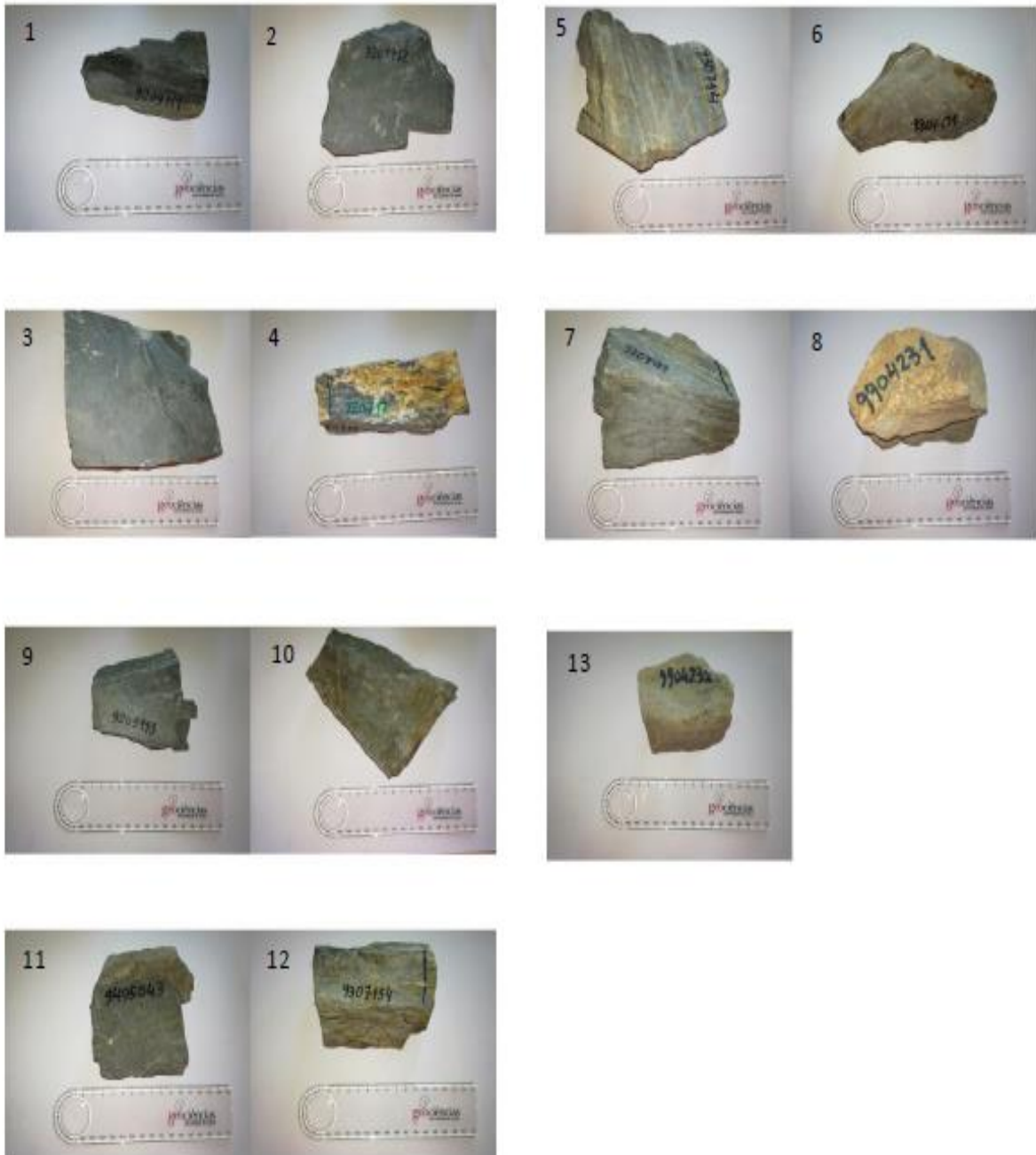


Figura 12 - Amostras 1º perfil

2º perfil



Figura 13 - Amostras 2º perfil

4.2. Preparação das amostras

Após a seleção foi necessário desagregar a amostra, visto que estas se encontravam em dimensões demasiado grandes para prosseguir com a moagem no moinho de argolas. Inicialmente, as amostras foram cortadas em taliscas com uma serra elétrica, pelo que foi necessário a utilização de água para evitar o sobreaquecimento da mesma e alteração do estado das amostras. Posteriormente, foram colocadas a secar na estufa a 50°C, durante 24 horas (figura 14).



Figura 14 - Equipamento para cortar as taliscas e estufa em que foram colocadas as amostras para secar a 50°C durante 24 horas

Após a secagem foi necessário desagregar a amostra com um martelo, visto que embora já se encontrassem em pedaços menores, estes ainda seriam demasiado grandes e duros para colocar no moinho de argolas.

Colocaram-se pedaços de amostra em sacos de plástico e com o martelo foi possível diminuir o tamanho das taliscas, para de seguida moer no moinho de

argolas. Repetiu-se o processo para todas as amostras, em que entre as mesmas foi limpo todo o material utilizando o ar comprimido. (figura 15).



Figura 15 - Processo de desagregação a amostra

De seguida moeram-se as amostras utilizando o moinho de argolas/anéis de ágata. Os moinhos de ágata utilizam-se quando se pretendem moer pequenas porções de amostra até granulometrias muito finas. São do tipo manual ou mecânico. Para que a moagem seja eficaz, sobretudo nos mecânicos, a amostra deve já estar reduzida a partículas relativamente finas.

O procedimento é simples, pelo que basta colocar amostra em ambos os anéis, confirmando que não há amostra na parte superior dos mesmos, ligar o moinho a 700 rotações durante 3 minutos. Após os 3 minutos, verificar se já se encontra na granulometria desejada. Algumas das amostras apresentaram resistência à moagem, pelo que foi necessário repetir o processo, com pouca quantidade de cada vez, de modo a que não esteja demasiado tempo no moinho (pretende-se que a amostra não seja aquecida, para que o seu estado se mantenha inalterado).

Os moinhos de anéis devem ser limpos antes de cada amostra, lavados com água e secos com papel embebido em álcool e ar comprimido. Caso este procedimento não seja suficiente para retirar todos os resíduos da amostra, utiliza-se areia quartzosa, que ao ser moída elimina as contaminações existentes (figura 16)



Figura 16 - Moinho de argolas/anéis de ágata

4.3. Análise mineralógica e química

4.3.1. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é o método analítico mais utilizado na quantificação dos minerais argilosos. É uma técnica que fornece informações detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes na argila (Gomes, 1988).

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão W. K. Roentgen. Tratam-se de radiações eletromagnéticas cujos comprimentos de onda são cerca de 1000 vezes menores que os comprimentos de onda correspondentes à luz do visível e daí resultam grandes diferenças nas propriedades dos dois tipos de radiações (Terroso, 2005). As redes cristalinas atuam como redes de difração de raios X, dado que os comprimentos de onda destes raios X são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas. Como cada espécie mineral corresponde a uma estrutura cristalina específica, cada espécie mineral tem um modelo de difração específico. (Gomes, 1979).

Numa substância, os átomos dispõem-se regularmente numa rede tridimensional. Dado que as distâncias reticuladas são da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação X, um cristal atua como uma rede de difração de raios X. Em determinadas condições, os elétrons de cada átomo difundem a radiação de modo coerente dando origem a que, em certas direções, as ondas difundidas estejam em fase simultaneamente. Em resultado da difração originam-se diagramas que diferem de mineral para mineral, dependendo as suas características da equidistância dos planos cristalinos do material. Todos os planos reticulares dos cristais são revelados nos diagramas, no entanto, são os planos basais os de maior interesse para a identificação das espécies minerais argilosas em virtude de se conhecer rigorosamente o seu espaçamento.

Neste método utiliza-se um detetor muito sensível aos raios X para receber a radiação difratada. Os difratogramas traduzem diretamente a intensidade das riscas de difração, os picos, em função do ângulo de difração 2θ . Nos programas de medida, feitos pelo utilizador, são definidos os parâmetros instrumentais e condições de medida, tais como, o ângulo 2θ inicial e o final do varrimento, o

comprimento de onda da radiação, a seleção da altura de impulsos, o tipo de varrimento (contínuo ou passo a passo), a velocidade de varrimento, a constante de tempo, a escala de registo e a velocidade do papel de registo (Terroso, 2005).

O método analítico utilizado nos estudos realizados foi o método das poeiras cristalinas, sendo o gráfico o modo de registo (técnica de difratometria de pós).

Para a obtenção dos difratogramas dos agregados não orientados e orientados foi utilizada a radiação $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), com as seguintes condições operacionais: 30 mA, 50 kV e velocidade de rotação do goniómetro de $0.02^\circ (2\theta) \text{ s}^{-1}$. Os difratogramas obtidos foram interpretados com base nos ficheiros do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) que contém dados estruturais retirados de difratogramas de mais de 2000 espécies minerais padrão. Entre esses dados constam os valores de d_{hkl} correspondentes às diversas difrações ou reflexões, dispostos por ordem decrescente de valor, bem como as intensidades correspondentes às difrações, para além de outros dados informativos (Gomes, 1988). Foram também utilizadas as tabelas do livro editado por Brindley e Brown (1980) para identificação complementar dos difratogramas. Neste tipo de tratamento são realizados dois tipos de análise (análise dos agregados não orientados e agregados orientados) descritos em seguida.

4.3.1.1. Análise dos agregados não orientados

Os agregados dizem-se não orientados (fração $<63 \text{ \mu m}$) pois não apresentam organização preferencial dos cristais, uma vez que são analisados a seco, e portanto, as partículas não têm tempo nem meio para se orientarem, contrariamente aos agregados orientados.

Para esta análise, é separada uma pequena porção da amostra (cerca de 1g) previamente desagregada num material resistente à desagregação, ou seja, que não contamine a amostra, como é o caso do moinho de ágata. A amostra é então, de seguida, colocada no porta-amostras “standard” de alumínio, de base móvel, do difratómetro de raios X comprimido levemente em pó para não ser conferida uma orientação preferencial aos cristais.

4.3.1.2. Análise dos agregados orientados

A análise dos agregados orientados deu-se através da elaboração de lâminas e pó para análise, pelo que se trabalha com fração <2 µm isto é, com minerais argilosos. Dizem-se orientados porque recorre-se a meio líquido e o tempo que demora a secar vai permitir às partículas que se assentem segundo a sua orientação preferencial.

Para a obtenção da fração argilosa (<2 µm) utilizou-se a separação granulométrica por sedimentação em meio húmido de acordo com a Lei de Stokes, segundo a qual uma esfera caindo livremente sob a influência da gravidade através de um meio viscoso atinge uma velocidade constante:

$$V \text{ (cm/s)} = \frac{g \times D^2 \times (ds - dm)}{18 \eta}$$

em que,

g – constante da gravidade (em unidades cgs);

D – diâmetro da esfera (em cm);

ds – peso específico da substância que constitui a esfera (em g/cm³);

dm – peso específico do meio dispersante (em g/cm³);

η – viscosidade do meio dispersante (em poises).

Usando água destilada como meio dispersante, com viscosidade constante para temperatura fixa (a 20°C, η=1cp), conhecendo a diferença entre o peso específico da argila e o peso específico da água e conhecendo o valor da constante g, a velocidade V, é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro das partículas argilosas. Com esta relação é possível determinar a profundidade atingida, quando decorridos certos intervalos de tempo, por partículas com determinado diâmetro esférico que caem numa suspensão sob efeito da gravidade (Gomes, 1988)

À dispersão da argila em água destilada, deve adicionar-se desfloculante, (normalmente hexametáfosfato de sódio), na quantidade adequada para que ela

resulte perfeitamente desfloculada (neste caso, entre 3 a 5 gotas). A concentração de sólidos da suspensão não deve ser superior a 1-2% em peso/volume. A queda das partículas argilosas não obedece perfeitamente à Lei de Stokes porque as partículas não são esféricas, estas possuem cargas elétricas e a queda não é perfeitamente livre.

O fracionamento do sedimento permite eliminar ou reduzir significativamente a abundância de alguns minerais (feldspato, moscovite, quartzo, entre outros) frequentemente associados aos minerais argilosos, cuja presença dificulta a análise dos dados de DRX.

Procedimento experimental:

- 1) Pesar 20 g de amostra < 63 μm (previamente desagregada no moinho de ágata) em copos de polietileno de 1 litro;
- 2) Adicionar água destilada até perfazer 700 ml;
- 3) Adicionar 4 gotas de hexametáfosfato de sódio ($\text{Na}(\text{PO}_4)_6$) a 1%;
- 4) Agitar a mistura num aparelho de ultrassom durante 1 minuto (figura 17a);
- 5) Colocar a referida suspensão numa proveta de 1000 ml, onde foi assinalada a altura de queda de 20 cm (com uma marca aos 1000 ml e outra 20 cm abaixo);
- 6) Adicionar água destilada até perfazer o volume de 1000 ml (figura 17b);
- 7) Agitar a suspensão e deixar em repouso;
- 8) Esperar o número de horas necessárias para que qualquer partícula com dimensão 2 μm (existente no topo da coluna de suspensão no início da sedimentação) possa cair 20 cm (16 horas) ou possa cair 10 cm (8 horas);
- 9) Retirar o volume correspondente aos 20 cm ou 10 cm (dependendo das horas de espera) de queda para um copo devidamente referenciado (figura 17c);
- 11) Colocar os copos na estufa a 50 °C, até que se completasse evaporação da água, repetindo os passos 6 a 8 até perfazer a quantidade necessária para a análise com DRX.

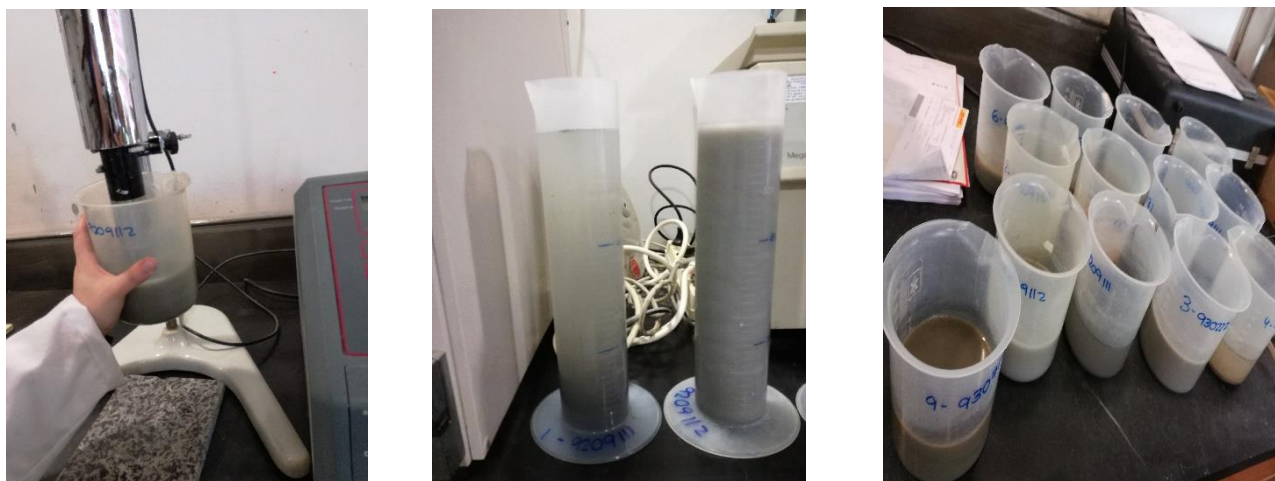


Figura 17 - Etapas da separação granulométrica por sedimentação. a) Preparação das amostras, com agitação da mistura através de ultrassons, b) Provetes com suspensão em repouso c) Volume retirado da coluna de suspensão após 16 horas

Para a execução das lâminas aproveita-se a coluna de suspensão retirada e realiza-se o seguinte procedimento:

- 1) Pipetar uma porção superficial da coluna ($<2 \mu\text{m}$) e coloca-se cuidadosamente, gota a gota, sobre uma lâmina de vidro colocada em local adequado para não sofrer perturbações e identificar;
- 2) Secar à temperatura ambiente, cerca de 24 horas (figura 18).



Figura 18 - Etapas da realização das lâminas para análise difratométrica

Nas lâminas, a identificação dos minerais por difratometria de raios X é auxiliada por meio de certos tratamentos, como a adição de líquidos orgânicos (glicerol) e aquecimento a temperaturas determinadas (neste caso a 500 °C). Os diferentes comportamentos dos vários minerais a estes tratamentos vão refletir-se nos difratogramas (tabela 4).

Tabela 4 - Comportamento dos minerais de argila presentes nas amostras em estudo

Mineral	Poder refletor	Natural	Glicerol	500 °
Illite	0,5	10 Å	Não expande	Não colapsa
Clorite	0,75	14 Å	Não expande	Não colapsa
Caulinite	1	7 Å	Não expande	Colapsa

4.3.2. Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica utilizada para a análise quantitativa dos elementos químicos maiores, menores e traço, que possuam número atômico $Z > 9$ em concentrações compreendidas entre os 100 % e poucos ppm. Devido à sua simplicidade, rapidez e precisão, a FRX tem vindo a ser cada vez mais utilizada na análise química de argilas e minerais argilosos (Gomes, 1988).

O princípio teórico desta técnica é o efeito da absorção fotoelétrica, em que todos os elementos químicos presentes num espécime são excitados por um feixe policromático de raios X primários com determinadas energias, emitindo radiações secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores de modo que as radiações secundárias dos elementos possam ser resolvidas e depois captadas por detetores dos tipos proporcionais e cintilações (Gomes, 1988). Por fim, é necessário estabelecer a correlação das intensidades medidas com os teores dos elementos químicos presentes (Andrade, 1990).

Segundo Andrade (1990), a FRX permite a obtenção de informação sobre a composição química qualitativa e quantitativa de um material. A análise de um espécime através deste método necessita de uma grande homogeneização no que respeita à distribuição das espécies químicas. Assim o espécime deve ser finamente moído (granularidade em média $< 63 \mu\text{m}$) e prensado o pó obtido – pastilha prensada ou fundido o pó com o auxílio de fundente adequado – disco fundido. No final é feita a comparação entre a informação retirada do espécime-problema e a informação retirada de espécimes de referência, tendo em conta:

$$\frac{I_{sp}}{I_{sr}} = K \times \frac{C_{sp}}{C_{sr}}$$

onde:

I_{sp} - intensidade da risca do espectro do espécime-problema, característica de determinada espécie química;

I_{sr} - intensidade da risca do espectro do espécime-referência, característica da mesma espécie química;

K - constante;

C_{sp} - concentração da espécie química no espécime-problema;

C_{sr} - concentração da mesma espécie química no espécime-referência.

A partir da fração <63 μm utilizada para esta análise foram, determinados os teores dos elementos maiores (SiO_2 , Al_2O_3 , ferro total sob a forma de Fe_2O_3 , CaO , MgO , MnO , TiO_2 e SO_3) em discos prensados das amostras e dos padrões. A pastilha prensada permitiu determinar a concentração dos elementos menores (de menores λ) tais como o Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, entre outros que podem ser consultados no capítulo seguinte, referente aos resultados obtidos.

O procedimento experimental para a execução de uma pastilha prensada e, conseqüentemente, a determinação da concentração dos elementos menores foi o adotado por Terroso (2005). De forma resumida, pesaram-se 10 g de amostra para um recipiente de plástico e adicionou-se 5 a 8 gotas de álcool polivinílico Moviol a 2 % (aglutinante); homogeneizou-se e colocou-se no molde standardizado da prensa, no qual sofreu uma compressão de até 15 t de força, durante 30 s. Após se ter retirado a pastilha esta foi analisada por FRX.

A FRX não é um método analítico absoluto, sendo a concentração de um elemento determinada comparando a intensidade da radiação emitida por esse elemento na amostra problema com a intensidade da radiação emitida pelo mesmo elemento, existente em quantidade conhecida numa amostra padrão. As curvas de calibração no método do padrão interno, foram obtidas elaborando um gráfico onde, em abcissas foi colocada a relação intensidade do elemento na amostra problema/intensidade do elemento na amostra padrão e, em ordenadas, a quantidade conhecida do elemento na amostra padrão (Gomes, 1988).

4.3.3. Determinação do pH

A determinação do pH foi efetuada com um aparelho Crison-Hanna (HI 8014) calibrado

com as soluções-padrão de valores de pH 4,0 e 7,2.

A determinação do pH em laboratório nas amostras foi efetuada na proporção 1:2.5, como a seguir se descreve:

- 1) Pesar 10 g de amostra e adicionar 25 ml de água destilada, passando durante 1 minuto no ultrassons;
- 2) Deixar em contacto durante uma hora, agitando várias vezes com vareta de vidro;
- 3) Agitar a suspensão solo-amostra antes de mergulhar o elétrodo do aparelho de leitura;
- 4) Registrar o valor depois de estabilizar.

Capítulo V – Resultados e discussão

5.1. Análise DRX

Com o objetivo de conhecer a composição mineralógica das amostras em estudo, procedeu-se à análise dos DRX dos agregados não orientados e dos agregados orientados. Esta análise permitiu efetuar uma caracterização qualitativa em que se identificaram as espécies minerais presentes em cada amostra.

Os agregados dizem-se não orientados (fração <63 μm) pois não apresentam organização preferencial dos cristais, uma vez que são analisados a seco e representam a amostra total. Estudou-se também agregados não orientados da fração <2 μm . Para os agregados orientados, trabalha-se com fração <2 μm , isto é, com minerais argilosos. Dizem-se orientados porque recorre-se a meio líquido e o tempo que demora a secar vai permitir às partículas que se assentem segundo a sua orientação preferencial. Para análise dos agregados orientados utilizaram-se as lâminas, como descrito no capítulo anterior.

5.1.1. Análise dos agregados não orientados (fração <63 μm)

Os difratogramas obtidos podem-se considerar semelhantes, visto que a mineralogia é praticamente comum a todos. Verifica-se que algumas das amostras possuem caulinite enquanto que as restantes possuem clorite, para além da mineralogia base comum a todas, em ambos os perfis. A mineralogia base comum a todas as amostras é constituída essencialmente por quartzo, filossilicatos, feldspatos e traços de siderite, para além de caulinite ou clorite (tabela 5).

No 1º perfil as amostras que possuem caulinite são a 1, a 4 e a 9, pelo que as restantes possuem clorite. No 2º perfil as amostras que possuem caulinite são a 19, a 20, a 21, a 22 e a 24, pelo que as restantes possuem clorite.

Nas figuras 19 e 20 apresentam-se todos os difratogramas das frações <63 μm por perfil de modo a comparar visualmente as diferentes fases minerais e salientar a semelhança entre amostras. Deve-se referir que a escala vertical foi ajustada de modo a incorporar todas as amostras por perfil, o que torna impercetível

a presença dos minerais menos abundantes. Nas figuras 21 e 22 apresentam-se exemplos de análises mineralógicas para as amostras com clorite e com caulinite.

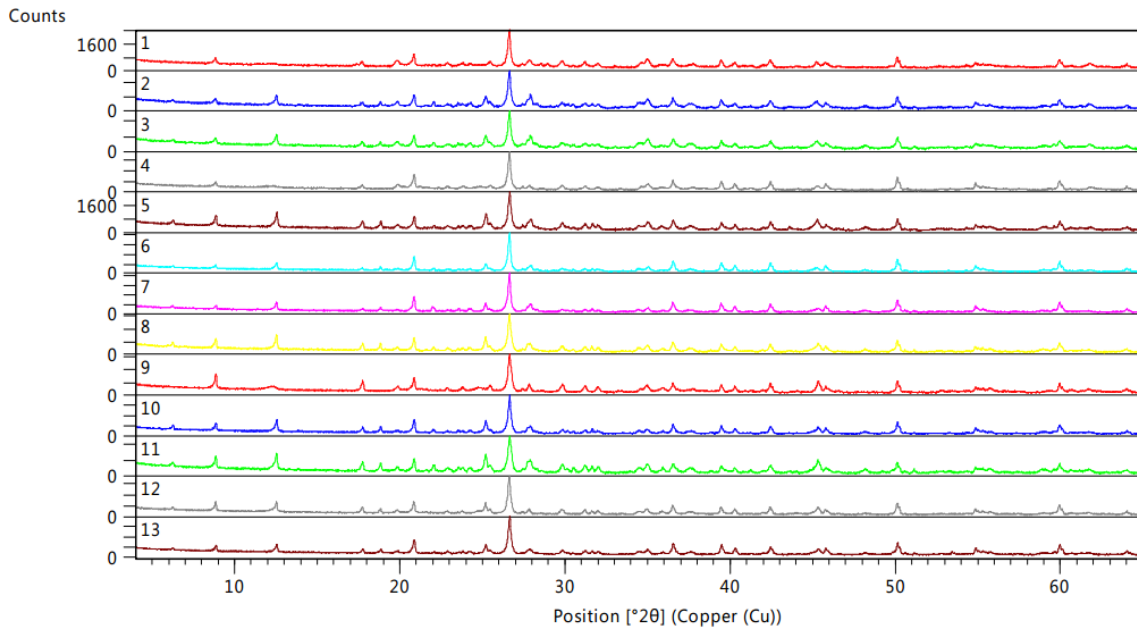


Figura 19 - Difratogramas 1º perfil dos agregados não orientados

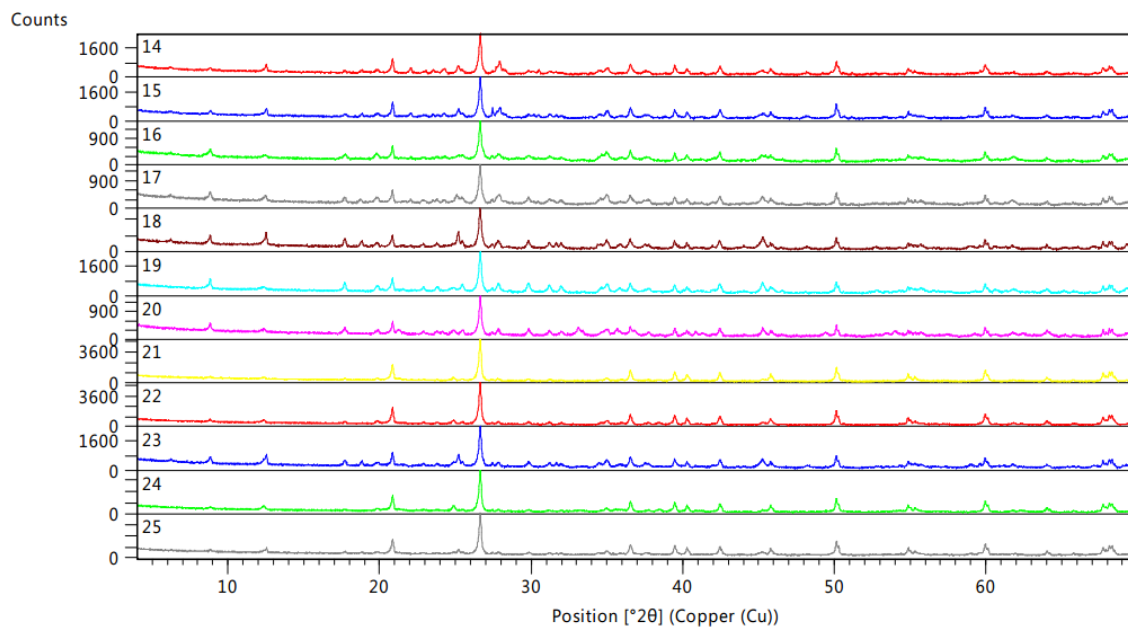


Figura 20 - Difratogramas 2º perfil dos agregados não orientados

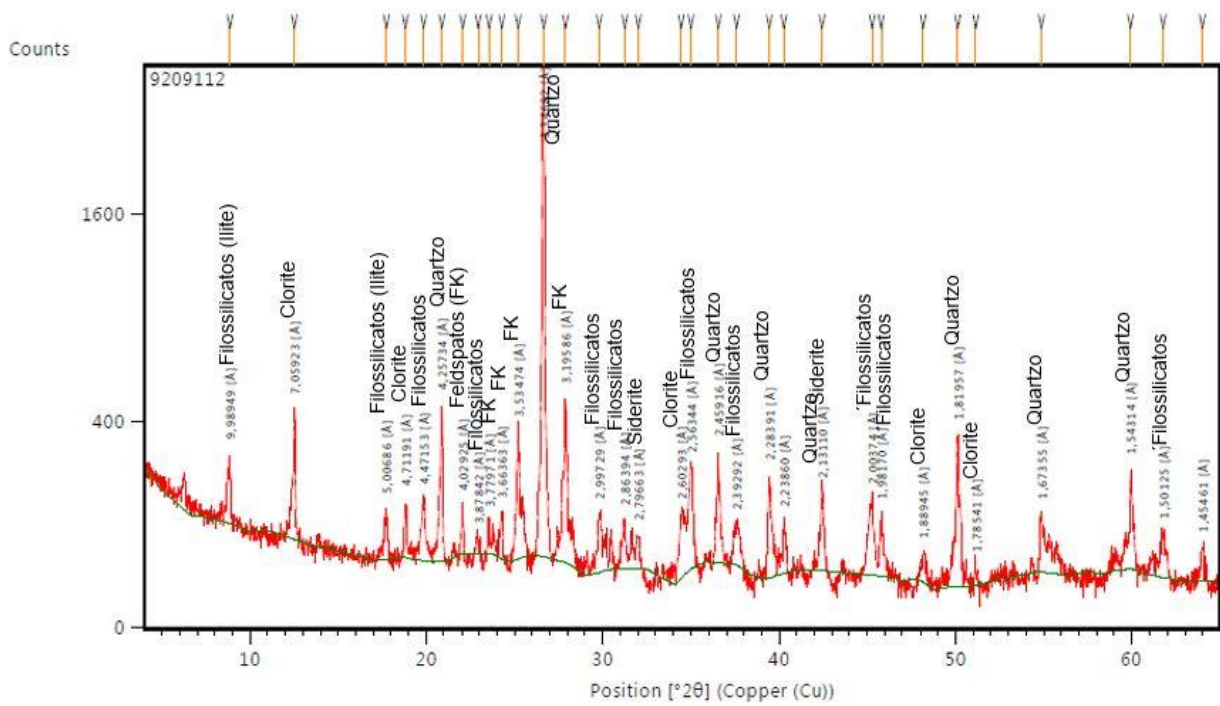


Figura 31 - Exemplo da análise mineralógica de uma amostra com clorite - Amostra 2

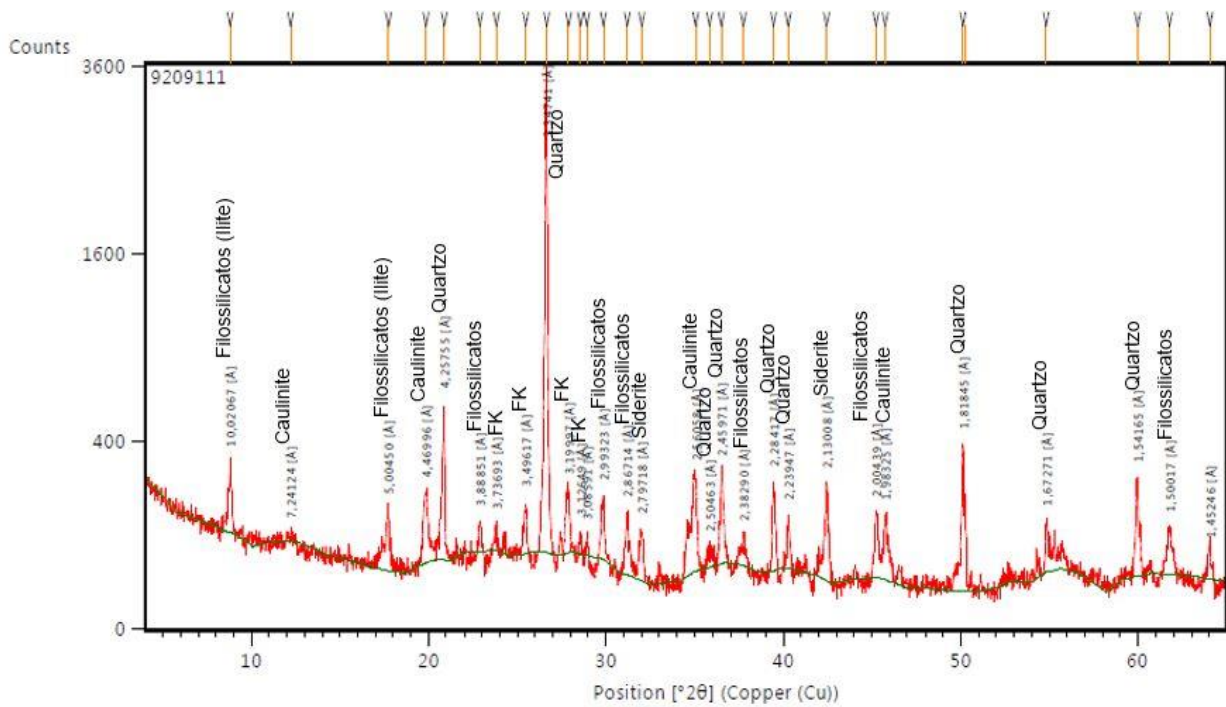


Figura 22 - Exemplo da análise mineralógica de uma amostra com caulinite - Amostra 4

Tabela 5 - Análise qualitativa da mineralogia das amostras em estudo da fração <63µm.

1º perfil	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Quartzo	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx
Filossilicatos	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx
Feldspatos	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Clorite		xx	xx		xx	xx	xx	xx		xx	xx	xx	xx
Caulinite	xx			xx					xx				
Siderite	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2º perfil	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
Quartzo	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	
Filossilicatos	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	
Feldspatos	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	
Clorite	xx	xx	xx	xx	xx					xx		xx	
Caulinite						xx	xx	xx	xx		xx		
Siderite	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	

5.1.2. Análise dos agregados não orientados (fração <2 µm)

Contrariamente ao esperado, os difratogramas obtidos através do pó da fração <2 µm são muito semelhantes aos da fração <63 µm a nível mineralógico. Com a utilização da Lei de Stokes previa-se que os minerais mais grosseiros fossem eliminados, ficando apenas os mais finos, o que não aconteceu totalmente, visto que minerais como o quartzo e os feldspatos ainda se encontram presentes nestes difratogramas. Apenas a amostra 9 mostrou um difratograma conforme o esperado, apresentando maior nível de ruído e aumento da presença de filossilicatos do que os difratogramas da fração <63 µm.

Tal como na fração <63 µm a mineralogia base comum a todas as amostras é constituída por quartzo, filossilicatos, feldspatos e siderite, para além de caulinite e clorite (tabela 6). No 1º perfil as amostras que possuem caulinite são a 1, a 4 e a 9, pelo que as restantes apresentam clorite. No 2º perfil as amostras que possuem caulinite são a 19, a 20, a 21, a 22 e a 24, pelo que as restantes possuem clorite. Nas figuras 23 e 24 apresentam-se os difratogramas das frações <2 µm por perfil de modo a salientar a semelhanças entre amostras, tal como na fração <63 µm.

Foi repetida a Lei de Stokes para as amostras 3 (1º perfil) e 15 (2º perfil) por forma a determinar se teria ocorrido alguma incongruência na execução da mesma, visto que, como referido anteriormente, não seria suposto o aparecimento de minerais como o quartzo e feldspatos. Verificou-se com a repetição que os resultados se mantiveram inalterados.

Assim como a maioria das técnicas analíticas instrumentais, a análise por DRX está suscetível a sofrer interferências que mascaram os resultados e geram erros nas análises. Estas interferências podem estar relacionadas com fatores instrumentais, intrínsecos ao material ou à preparação das amostras, podendo influenciar na intensidade, na posição angular e na forma dos picos no difratograma.

Os principais fatores interferentes instrumentais estão relacionados com o desalinhamento do equipamento e o uso de fendas e comprimentos de onda inadequados. Os fatores intrínsecos às amostras devem-se à orientação preferencial de alguns minerais, que corresponde à tendência dos cristais de um mineral moído se orientarem em determinadas direções, o que pode levar a um

aumento nas intensidades dos picos. A quantidade de material amorfo também pode aumentar o background dos difratogramas.

A preparação das amostras pode ser considerada como a maior fonte de erros, pelo que a granulometria e o tempo de moagem podem influenciar o resultado dos difratogramas. O objetivo da amostra ser analisada sob a forma de pó é garantir que todos os planos cristalinos sejam expostos e que ocorram todas as reflexões possíveis. Amostras que sejam moídas em excesso podem gerar alterações das dimensões cristalográficas dos cristais, alargando os picos.

Tendo em conta que os índices de Kubler e Esquevin serão calculados através de medições efetuadas nos difratogramas deve-se admitir que estes podem ter erros, bem como as ilações obtidas através dos mesmos, o que neste caso pode influenciar o posicionamento das zonas de metamorfismo em que as amostras se encontram.

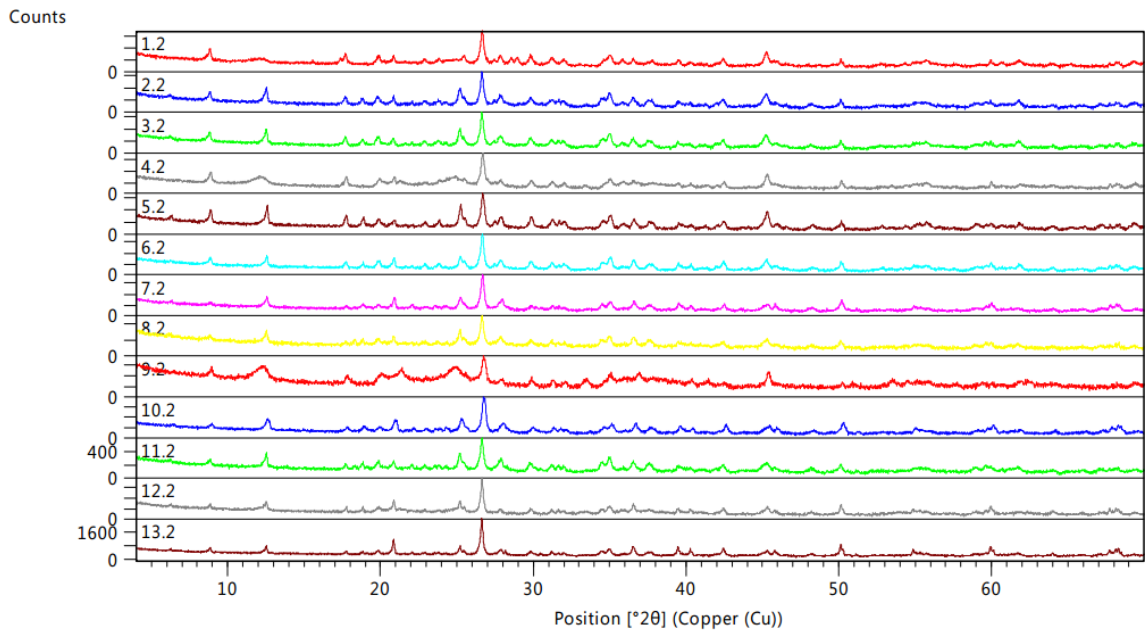


Figura 23 - Difratomogramas do 1º perfil dos agregados orientados

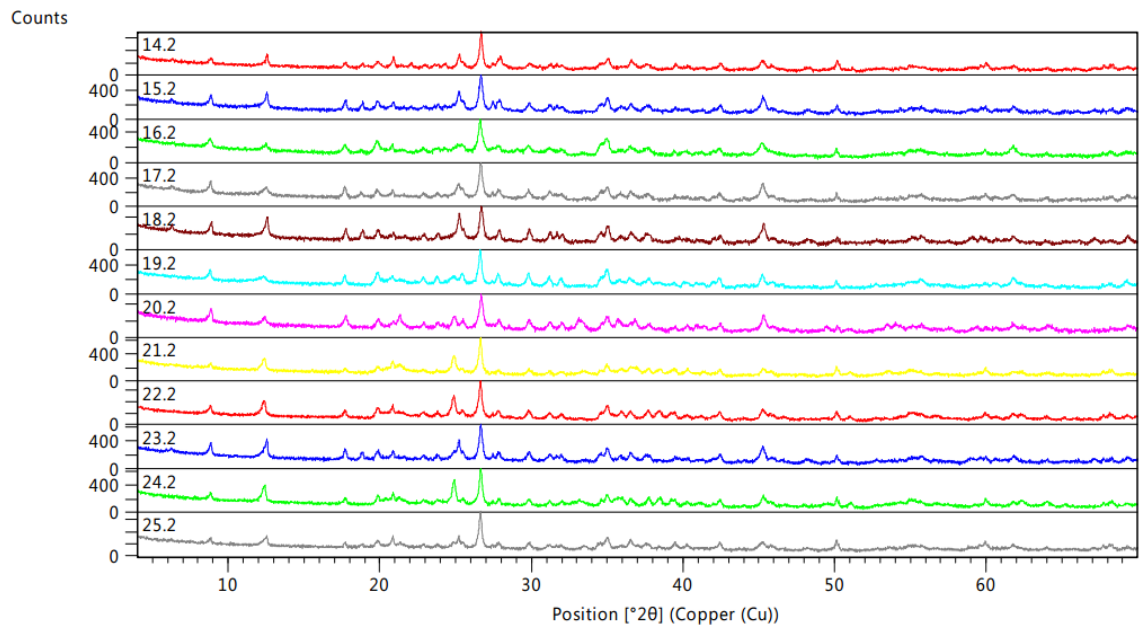


Figura 24 - Difratomogramas do 2º perfil dos agregados orientados

Nesta fração determinou-se o tipo de filossilicatos e clorites presentes nas amostras, pelo que se conclui que os filossilicatos seriam illite e moscovite e a clorite seria berthierine e a respetiva análise qualitativa.

Tabela 6 - Análise qualitativa da mineralogia das amostras em estudo da fração <2 µm.

1º perfil	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Quartzo	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx
Moscovite	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx
Ilite	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx
Feldspatos	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Berthierine		xx	xx		xx	xx	xx	xx		xx	xx	xx	xx
Caulinite	xx			xx					xx				
Siderite	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

2º perfil	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Quartzo	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx
Moscovite	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx
Ilite	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Feldspatos	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Berthierine	xx	xx	xx	xx	xx					xx		xx
Caulinite						xx	xx	xx	xx		xx	
Siderite	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Foi também possível calcular o pico (0 6 0) [h k l] nas micas, de modo a determinar se estas seriam dioctaédricas ou trioctaédricas.

Tabela 7 - Pico (0 6 0)

	Dioctaédricas	Trioctaédricas
Ilite	1,495	1,53

Verifica-se através desta análise que todas as illites são dioctaédricas.

5.1.3. Análise agregados orientados (fração <2 µm)

Tabela 8 - Identificação dos minerais argilosos – 1º perfil

		Clorite (14)	Ilite (10)	Clorite (7)	Caulinite (7)	Ilite (5)	Clorite (4,7)
1	Nat		X		X	X	
	Gly		X		X	X	
	500		X			X	
2	Nat	X	X	X		X	X
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
3	Nat	X	X	X		X	X
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
4	Nat		X		X	X	
	Gly		X		X	X	
	500		X			X	
5	Nat	X	X	X		X	X
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
6	Nat	X	X	X		X	X
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
7	Nat	X	X	X		X	
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
8	Nat	X	X	X		X	
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
9	Nat		X		X	X	
	Gly		X		X	X	
	500		X			X	
10	Nat	X	X	X		X	X
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
11	Nat	X	X	X		X	X
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
12	Nat	X	X	X		X	
	Gly	X	X	X		X	X
	500	X	X	X		X	
13	Nat		X	X		X	
	Gly		X	X		X	
	500	X	X	X		X	

Tabela 9 - Identificação minerais argilosos - 2º perfil

		Clorite (14)	Ilite (10)	Clorite (7)	Caulinite (7)	Ilite (5)	Clorite (4,7)
14	Nat	X	X	X		X	X
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
15	Nat	X	X	X		X	X
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
16	Nat	X	X	X		X	X
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
17	Nat	X	X	X		X	X
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X			X	
18	Nat	X	X	X		X	X
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
19	Nat		X		X	X	
	Gly		X		X	X	
	500		X			X	
20	Nat		X		X	X	
	Gly		X		X	X	
	500		X			X	
21	Nat		X		X	X	
	Gly		X		X	X	
	500		X			X	
22	Nat		X		X	X	
	Gly		X		X	X	
	500		X			X	
23	Nat	X	X	X		X	X
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	
24	Nat		X			X	
	Gly		X			X	
	500		X			X	
25	Nat	X	X	X		X	
	Gly	X	X	X		X	
	500	X	X	X		X	

Semi-quantificação dos agregados orientados (lâminas)

A semi-quantificação dos agregados orientados consistiu na medição das áreas dos picos registados nos difratogramas, valores que foram depois divididos pelos respetivos poderes refletoras, tendo em conta a radiação X usada. Os quocientes obtidos para cada mineral foram convertidos em percentagens relativas. Os poderes refletoras dos minerais utilizados correspondem aos valores expressos na tabela 4. Verifica-se através desta análise que o mineral comum a todas as amostras trata-se da illite. As amostras 1, 4, 9, 19, 20, 21, 22 e 24 possuem caulinite enquanto que as restantes possuem clorite (gráficos 1 e 2).

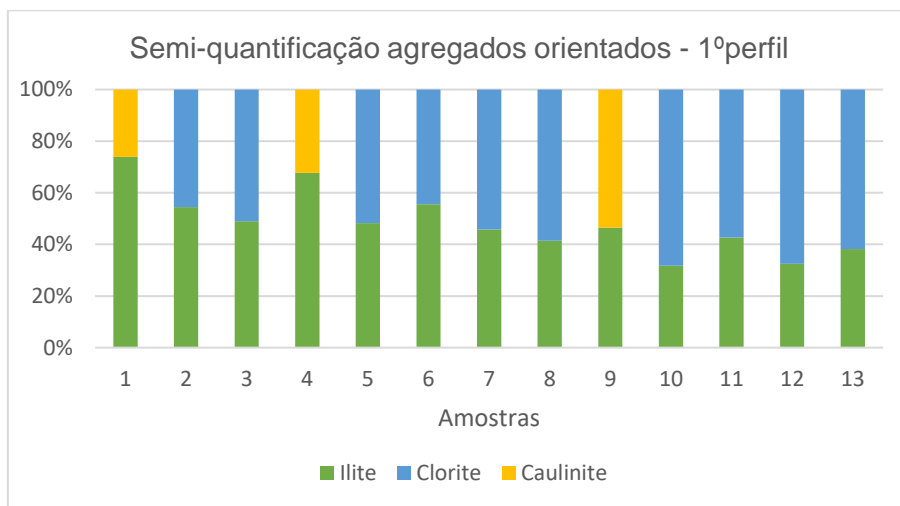


Gráfico 1 – Semi-quantificação dos agregados orientados 1º perfil

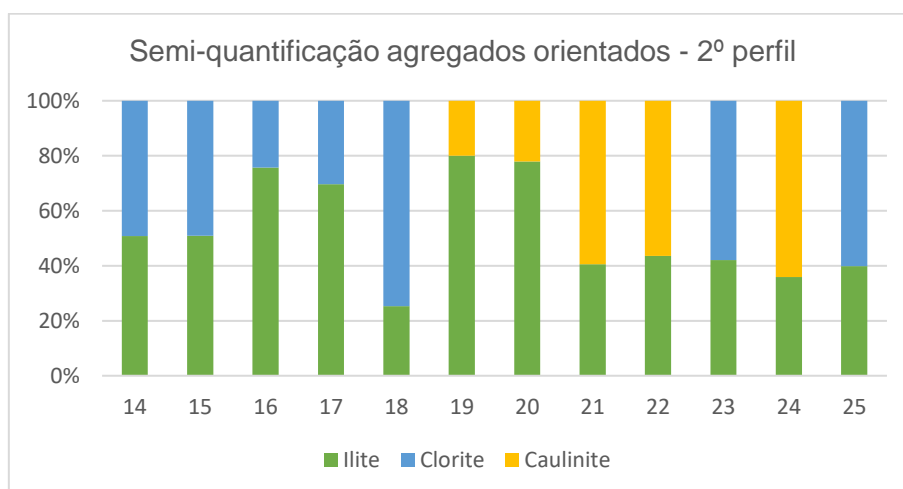


Gráfico 2 – Semi-quantificação dos agregados orientados 2º perfil

5.2. Análise FRX

5.2.1. Elementos maiores

Com base nos resultados da análise química dos elementos maiores (tabelas 11 e 12), revela-se que os teores em óxidos dos principais elementos constituintes destas amostras estão diretamente correlacionados com as características mineralógicas descritas anteriormente. Com efeito, todas as amostras analisadas apresentam conteúdos em sílica (SiO_2) bastante altos e valores da razão sílica/alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) também elevados, o que estará relacionado com a presença de quantidades significativas de quartzo, feldspatos e filossilicatos nas suas associações mineralógicas.

Todavia, o quartzo deve a sua grande abundância ao facto de ser muito resistente, tanto do ponto de vista mecânico como químico. Por outro lado, as suas elevadas concentrações em Al_2O_3 e K_2O refletem a dominância de filossilicatos hidratados com maior destaque para illite, clorite e caulinite; os teores elevados em potássio e alumínio devem estar diretamente associados à alteração avançada (hidrólise) de feldspato potássico.

Verifica-se através desta análise que as amostras que possuem caulinite apresentam valores de potássio mais elevados, enquanto que as amostras que possuem clorite apresentam valores mais elevados de magnésio, alumínio e ferro do que as anteriores.

É de sublinhar ainda que as amostras estudadas apresentam uma grande uniformidade de composições em elementos maiores, o que demonstra um reduzido grau de diferenciação mineralógica e geoquímica.

Com os elementos maiores estudaram-se a evolução dos parâmetros químicos de certos elementos com o incremento da evolução diagénesse avançada, entre as quais a evolução decrescente da razão $\text{Fe}/\text{Fe}+\text{Mg}$, a evolução crescente de K_2O , a evolução crescente da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e a evolução dos elementos crescente V, Cr e N, cujos resultados são apresentados na tabela 10.

Através destas evoluções e comparando com os índices de Kubler e de Esquevin é possível determinar se existem tendências ao longo dos perfis (tabelas 16 e 17)

Tabela 10 - Evoluções dos elementos com o incremento da evolução da diagénese avançada.

1.º perfil	Fe/Fe+Mg	K2O	Al2O3/SiO2	V	Cr	Ni
1	0,86	4,53	0,35	0,017	0,014	23,0
2	0,75	4,10	0,34	0,015	0,016	43,6
3	0,75	4,48	0,37	0,017	0,019	44,3
4	0,86	2,56	0,31	0,011	QMenores	12,6
5	0,76	3,74	0,35	0,016	0,019	43,2
6	0,75	1,95	0,15	0,007	QMenores	24,3
7	1,00	1,15	0,15	0,006	QMenores	14,0
8	0,70	2,51	0,35	0,014	0,012	19,5
9	0,87	5,05	0,45	0,016	0,020	8,0
10	0,72	2,54	0,24	0,010	QMenores	25,1
11	0,73	4,61	0,39	0,018	0,020	18,0
12	0,72	2,60	0,34	0,012	0,012	18,2
13	0,71	0,08	0,28	0,012	QMenores	49,0
2.º perfil	Fe/Fe+Mg	K2O	Al2O3/SiO2	V	Cr	Ni
14	0,78	2,54	0,24	0,000	0,000	34,3
15	0,76	2,98	0,30	0,000	0,000	29,7
16	0,74	5,36	0,38	0,022	0,018	26,7
17	0,79	4,57	0,36	0,017	0,017	42,9
18	0,79	4,43	0,36	0,017	0,021	31,9
19	0,77	5,49	0,39	0,023	0,019	8,7
20	0,97	3,59	0,34	0,013	0,000	9,8
21	0,92	1,39	0,12	0,000	0,000	4,4
22	0,72	2,32	0,18	0,000	0,000	2,8
23	0,78	3,66	0,32	0,014	0,000	39,0
24	0,94	1,56	0,18	0,000	0,000	13,2
25	0,81	1,77	0,14	0,000	0,000	15,7

Foram selecionados os 5 menores valores da razão Fe/Fe+Mg, visto que a evolução é decrescente, ou seja, quanto menor a razão, maior o grau de diagénese/metamorfismo. Nos restantes parâmetros foram selecionados 5 maiores valores, visto que a evolução é crescente, ou seja, quanto maior o valor, maior o grau de diagénese/metamorfismo.

Tabela 11 - Análise química dos elementos maiores 1º perfil

	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	Cl	K2O	CaO	TiO2
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	0.512	0.535	21.291	60.130	0.067	2.993	0.006	4.533	0.033	1.013
2	1.288	2.411	20.324	59.250	0.160	0.331	0.007	4.097	0.151	0.965
3	1.373	2.307	21.159	57.903	0.164	0.345	nd	4.483	0.155	0.985
4	0.235	0.347	17.879	56.789	0.022	0.043	0.007	2.563	0.008	0.668
5	1.033	2.192	19.539	55.954	0.135	0.014	0.007	3.736	0.033	0.976
6	0.793	1.629	11.423	75.097	0.126	0.120	nd	1.948	0.115	0.604
7	1.261	nd	9.306	61.771	0.251	0.028	0.005	1.145	0.081	0.392
8	0.722	2.201	16.374	46.289	0.325	0.047	0.007	2.513	0.031	0.578
9	0.198	0.674	25.580	56.841	0.058	0.046	0.011	5.045	0.013	0.991
10	0.968	2.369	15.614	65.026	0.112	0.023	nd	2.539	0.037	0.654
11	1.486	2.723	22.047	56.101	0.137	0.014	nd	4.605	0.050	0.988
12	0.162	1.608	16.869	49.828	0.041	0.015	0.005	2.598	0.015	0.575
13	0.957	5.532	12.985	46.488	0.133	0.027	0.016	0.082	0.983	4.324

	Cr	Fe2O3	Zn	Rb	Sr	Zr	Ba	F	MnO	V	LOI
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)
1	0.014	3.324	QMenores	0.016	QMenores	0.025	0.051	nd	QMenores	0.017	5.410
2	0.016	7.294	0.013	0.017	QMenores	0.027	0.040	nd	0.024	0.015	3.540
3	0.019	7.084	QMenores	0.016	QMenores	0.024	0.050	nd	0.021	0.017	3.860
4	QMenores	2.146	QMenores	QMenores	QMenores	0.024	0.022	nd	nd	0.011	19.190
5	0.019	6.793	0.013	0.013	QMenores	0.025	0.046	0.043	QMenores	0.016	9.390
6	QMenores	4.978	QMenores	QMenores	QMenores	0.046	0.024	nd	QMenores	0.007	3.020
7	QMenores	3.668	QMenores	QMenores	QMenores	0.022	0.014	nd	0.016	0.006	22.000
8	0.012	5.106	QMenores	QMenores	QMenores	0.020	0.032	nd	0.027	0.014	25.670
9	0.020	4.509	QMenores	0.018	QMenores	0.023	0.055	nd	QMenores	0.016	5.850
10	QMenores	6.132	QMenores	QMenores	QMenores	0.028	0.030	nd	0.026	0.010	6.370
11	0.020	7.434	QMenores	0.017	QMenores	0.026	0.055	nd	0.028	0.018	4.170
12	0.012	4.125	QMenores	QMenores	QMenores	0.021	0.028	nd	0.013	0.012	24.030
13	QMenores	13.242	0.012	QMenores	0.015	0.043	QMenores	nd	0.082	0.012	15.020

Tabela 12 - Análise química dos elementos maiores do 2º perfil

	F	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	Cl	K2O	CaO
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
14	nd	2.003	1.957	15.857	66.872	0.180	0.028	0.008	2.544	0.101
15	nd	1.401	1.799	18.974	63.652	0.062	0.025	0.006	2.975	0.027
16	nd	0.374	1.677	22.417	59.164	0.056	0.033	0.006	5.357	0.051
17	nd	0.830	2.103	20.579	57.489	0.146	0.030	0.006	4.572	0.053
18	0.031	0.352	2.037	21.127	58.154	0.145	0.016	0.013	4.429	0.016
19	nd	0.285	0.667	23.711	61.508	0.050	0.022	0.007	5.487	0.036
20	nd	0.264	0.558	17.615	52.127	0.010	0.293	0.009	3.588	0.021
21	nd	0.073	0.257	9.734	82.718	0.266	0.079	0.009	1.390	0.016
22	nd	0.106	0.301	13.979	79.743	0.047	0.072		2.321	0.020
23	nd	0.121	2.094	19.418	61.240	0.097	0.262	0.008	3.655	0.014
24	nd	0.060	0.293	14.003	75.810	0.054	0.053	0.006	1.560	0.009
25	nd	0.094	1.081	10.702	78.766	0.176	0.026		1.774	0.029

	TiO2	MnO	Fe2O3	Rb	Rb	Zr	Pb	Ba	Cr	V	LOI
	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
14	0.746	0.061	6.821	QMenores	67.6	0.025	QMenores	0.032	QMenores	QMenores	2.670
15	0.896	QMenores	5.752	QMenores	75.0	0.030	QMenores	0.038	QMenores	QMenores	4.290
16	0.983	QMenores	4.839	0.019	QMaiores	0.025	QMenores	0.063	0.018	0.022	4.830
17	0.935	0.018	8.121	0.018	QMaiores	0.022	QMenores	0.053	0.017	0.017	4.940
18	0.971	0.027	7.666	0.016	QMaiores	0.025	QMenores	0.055	0.021	0.017	4.710
19	1.075	QMenores	2.250	0.020	QMaiores	0.027	QMenores	0.055	0.019	0.023	4.700
20	0.737	QMenores	19.704	0.012	QMaiores	0.016	QMenores	0.042	QMenores	0.013	4.890
21	0.341	QMenores	3.052	QMenores	27.8	0.017	0.038	0.014	QMenores	QMenores	1.960
22	0.569	QMenores	0.786	QMenores	48.7	0.036	QMenores	0.018	QMenores	QMenores	1.950
23	0.879	0.013	7.461	0.013	QMaiores	0.025	QMenores	0.041	QMenores	0.014	4.570
24	0.529	QMenores	4.896	QMenores	35.7	0.023	QMenores	0.017	QMenores	QMenores	2.640
25	0.434	QMenores	4.673	QMenores	44.1	0.026	QMenores	0.021	QMenores	QMenores	2.090

5.2.2. Elementos menores

Para a análise dos elementos menores por espectrometria de fluorescência de raios X deu-se prioridade ao estudo dos elementos químicos tóxicos como o arsénio (As), cádmio (Cd), crómio (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), molibdénio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimónio (Sb), vanádio (V) e zinco (Zn), cujos limites máximos são os estabelecidos pela Health, Canada (2009) e European Medicines Agency (2008) (tabela 13).

Tabela 13 - Limites máximos (ppm) para elementos potencialmente tóxicos

Elemento	Limites máximos (ppm)
As	3
Cd	3
Cr	25
Cu	250
Mn	250
Mo	25
Ni	25
Pb	10
Sb	5
V	25
Zn	1300

Através das tabelas 14 e 15, verifica-se então que os valores de arsénio em ambos os perfis se encontram elevados; que os valores de cádmio nas amostras que foi possível definir também são superiores aos limites máximos (apenas amostra 15); que os valores de crómio em ambos os perfis se encontram elevados; que os valores de manganês nas amostras 2, 3, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 18 e 23 se encontram em quantidades maiores, contudo não definindo se superior a 250 ppm; que os valores de níquel se encontram elevados nas amostras 2, 3, 5, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18 e 23; os valores de chumbo apenas se encontram dentro dos limites nas amostras 8, 9 e 13; os valores de antimónio não foram detetáveis na maioria das amostras, sendo que as que foi possível detetar apenas a amostra 25 se encontra nos limites; os valores de vanádio são superiores aos limites em todas as amostras; enquanto que os restantes elementos supra referidos encontram-se todos dentro dos limites estabelecidos.

É possível então afirmar que a maioria das amostras possuem alguns elementos potencialmente tóxicos.

Os elementos menores não formam de modo geral os próprios minerais, ocorrendo sobretudo a substituir os elementos maiores na estrutura dos principais constituintes minerais.

Com base na análise dos elementos menores verifica-se que a maioria das amostras possuem tendência a incorporar valores mais elevados de Ba, Rb e Cs, cujos valores elevados sugerem a presença de illite, o que se verifica através da análise mineralógica efetuada através dos difratogramas.

Na maioria das amostras também mostram aptência a incorporar minerais de alumínio pelo que os elementos Co, Ni, Cu, Zn, Rb e Pb se mostram elevados.

Tabela 14 - Análise química dos elementos menores do 1º perfil

	Sc	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Rb
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
1	13.5	QMaiores	10.6	10.4	23.0	45.9	8.4	23.0	ND	50.1	2.1	4.9	QMaiores
2	12.3	QMaiores	QMaiores	6.5	43.6	38.3	QMaiores	21.1	ND	4.9	ND	3.1	QMaiores
3	14.4	QMaiores	QMaiores	11.9	44.3	23.7	85.7	22.8	ND	6.0	ND	3.0	QMaiores
4	9.8	90.9	ND	ND	12.6	35.7	7.9	17.1	ND	27.1	ND	4.5	90.1
5	13.4	QMaiores	72.8	ND	43.2	18.2	QMaiores	22.8	ND	10.0	ND	4.2	QMaiores
6	5.3	74.0	95.1	8.2	24.3	21.3	60.5	10.6	ND	8.3	ND	3.9	52.9
7	5.1	73.1	QMaiores	ND	14.0	7.2	64.1	9.0	ND	9.0	ND	5.6	38.1
8	11.4	QMaiores	QMaiores	4.7	19.5	15.7	84.5	19.3	ND	21.7	ND	16.7	97.5
9	15.3	QMaiores	16.4	ND	8.0	36.7	19.3	22.6	ND	ND	ND	6.9	QMaiores
10	8.7	81.0	QMaiores	ND	25.1	43.0	80.2	14.8	ND	6.5	ND	3.6	68.5
11	14.5	QMaiores	QMaiores	ND	18.0	16.2	93.1	24.1	ND	ND	ND	2.7	QMaiores
12	10.9	QMaiores	QMaiores	ND	18.2	24.7	85.8	16.1	ND	6.2	ND	3.2	89.3
13	4.5	14.8	QMaiores	13.7	49.0	55.7	QMaiores	19.6	ND	ND	ND	55.6	7.6

	Sr	Y	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba	La
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
1	49.3	31.4	13.4	3.4	ND	ND	6.7	15.4	ND	ND	8.0	QMaiores	37.6
2	47.4	28.7	13.3	0.9	ND	ND	4.1	ND	ND	ND	7.7	QMaiores	33.8
3	53.5	29.8	12.8	ND	ND	ND	6.8	ND	ND	ND	6.6	QMaiores	32.3
4	37.6	25.7	11.6	1.1	ND	ND	5.0	7.6	ND	ND	7.5	QMaiores	24.6
5	49.3	34.4	14.1	ND	ND	ND	4.3	ND	ND	ND	12.0	QMaiores	31.2
6	31.4	20.1	8.2	ND	ND	ND	3.5	ND	ND	ND	5.6	QMaiores	16.5
7	35.1	16.8	6.9	ND	ND	ND	4.8	ND	ND	ND	9.2	QMaiores	13.7
8	43.5	25.1	9.6	ND	ND	ND	4.3	ND	ND	ND	9.9	QMaiores	24.4
9	42.4	29.7	13.2	0.9	ND	ND	5.2	ND	ND	ND	9.8	QMaiores	20.2
10	34.5	18.0	12.8	ND	ND	ND	4.3	ND	ND	ND	6.9	QMaiores	10.6
11	60.3	32.0	13.7	ND	ND	ND	5.2	ND	ND	ND	7.6	QMaiores	34.3
12	27.9	25.1	11.2	ND	ND	ND	4.3	ND	ND	ND	11.1	QMaiores	15.3
13	QMaiores	9.1	83.0	1.6	ND	ND	3.8	ND	ND	ND	ND	30.1	19.8

	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
1	70.8	36.7	8.1	ND	ND	ND	ND	ND	46.9	ND	11.9	3.9
2	61.7	34.1	6.7	ND	ND	ND	ND	ND	11.0	ND	10.8	3.4
3	78.6	33.3	7.1	ND	ND	ND	ND	ND	18.3	ND	11.1	4.3
4	58.2	22.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	17.8	ND	9.6	3.1
5	51.9	28.5	ND	ND	5.2	ND	ND	ND	20.0	ND	11.5	3.4
6	38.7	18.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	11.2	ND	7.0	2.5
7	24.8	12.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19.1	ND	5.9	1.8
8	52.7	24.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.2	ND	9.8	3.2
9	51.9	21.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.2	ND	10.9	3.3
10	22.4	11.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	11.8	ND	6.6	2.5
11	79.0	36.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	44.9	ND	12.0	4.0
12	33.1	17.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	50.1	ND	9.0	3.4
13	93.1	22.5	ND	ND	6.2	7.0	ND	ND	4.0	ND	5.5	2.3

Tabela 15 - Análise química dos elementos menores do 2º perfil

	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
14	7.3	90.7	67.4	QMaiores	7.1	34.3	26.1	76.3	13.6	ND	6.7	ND	ND
15	9.2	99.5	83.4	44.1	10.1	29.7	21.2	74.6	15.9	ND	ND	ND	ND
16	14.2	QMaiores	QMaiores	32.9	ND	26.7	37.5	38.9	24.1	ND	11.2	ND	ND
17	15.3	QMaiores	QMaiores	QMaiores	ND	42.9	47.1	105.1	23.9	ND	12.1	ND	ND
18	13.9	QMaiores	QMaiores	QMaiores	5.7	31.9	47.3	99.0	23.7	ND	19.1	ND	1.1
19	14.9	QMaiores	QMaiores	22.7	7.6	8.7	24.7	17.1	25.3	ND	12.7	ND	ND
20	11.8	QMaiores	95.6	13.6	ND	9.8	30.6	86.7	20.0	ND	14.9	1.0	ND
21	3.4	46.6	47.4	6.4	ND	4.4	12.7	22.8	6.2	ND	37.8	1.0	1.0
22	4.3	60.5	61.6	9.3	ND	2.8	8.1	10.4	7.9	ND	6.5	ND	ND
23	11.0	QMaiores	98.7	QMaiores	6.4	39.0	29.4	73.1	20.0	ND	6.4	ND	ND
24	3.8	61.1	62.4	38.4	ND	13.2	16.0	26.7	7.7	ND	7.7	ND	ND
25	4.9	59.3	57.0	73.6	ND	15.7	14.9	35.3	8.1	ND	ND	ND	ND

	Rb	Sr	Y	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	I	Cs	La
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
14	67.6	47.8	24.0	7.9	0.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.2	25.5
15	75.0	38.5	27.2	10.2	ND	ND	3.9	4.3	ND	ND	ND	7.3	25.2
16	QMaiores	63.6	28.7	14.0	1.1	ND	ND	5.1	ND	ND	ND	7.8	40.5
17	QMaiores	30.4	30.4	13.2	1.2	ND	ND	3.9	ND	ND	ND	7.7	21.2
18	QMaiores	72.1	31.3	13.7	1.8	ND	ND	4.8	ND	ND	ND	6.9	36.4
19	QMaiores	62.2	33.1	14.6	0.8	ND	ND	4.4	ND	ND	ND	8.7	28.0
20	QMaiores	30.5	26.0	11.0	1.4	ND	ND	4.8	8.1	ND	ND	11.1	20.9
21	27.8	10.0	14.6	3.9	ND	ND	ND	3.7	ND	ND	ND	7.8	13.8
22	48.7	14.7	14.4	6.2	ND	ND	ND	3.5	5.5	ND	ND	4.8	16.5
23	QMaiores	33.8	28.1	12.4	ND	ND	ND	6.1	ND	ND	ND	6.5	28.3
24	35.7	17.3	14.4	6.1	1.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.9	11.5
25	44.1	16.6	14.6	5.5	ND	ND	ND	3.9	4.4	ND	ND	6.4	12.9

	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
14	41.4	20.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19.3	ND	7.2	3.1
15	47.3	26.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	16.4	ND	8.4	3.5
16	81.2	34.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20.6	ND	12.6	4.3
17	46.2	23.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	28.5	ND	12.6	4.1
18	86.2	48.9	7.7	ND	ND	ND	ND	ND	26.8	ND	12.5	4.5
19	61.6	30.0	8.4	ND	ND	ND	ND	ND	16.0	ND	13.2	5.0
20	38.2	24.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	75.8	ND	9.4	4.5
21	21.6	12.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	QMaiores	ND	3.5	5.9
22	35.0	15.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	13.0	ND	5.1	1.9
23	54.1	26.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19.5	ND	9.8	3.7
24	33.2	15.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	12.7	ND	5.7	2.5
25	29.3	15.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14.2	ND	4.7	1.8

5.3. Análise pH

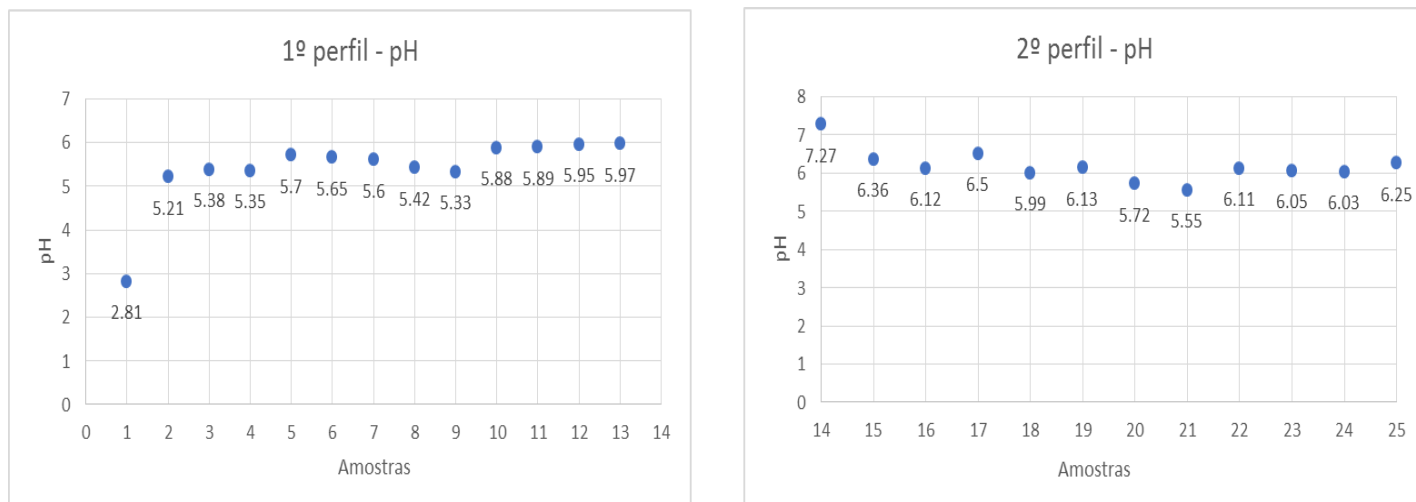


Gráfico 3 - pH das amostras do 1º e 2º perfil, respectivamente.

Através da análise do pH das amostras do 1º perfil verifica-se que as amostras podem ser consideradas como ácidas, pelo que a amostra 1 é a única que apresenta um pH ainda mais baixo que as restantes. Esta amostra foi a que demorou mais tempo a estabilizar durante a realização da Lei de Stokes, pelo que foi necessário retirar mais vezes a coluna de água e adicionar mais algumas gotas de desfloculante em cada lavagem.

As amostras do 2º perfil também mostram uma tendência ácida, embora com valores de pH mais elevados que do 1º perfil, excetuando a amostra 14 que apresenta um valor mais elevado que as restantes, sendo ainda assim possível considerar como neutra.

Embora as análises químicas e mineralógicas sejam concordantes entre si, não existe justificação aparente para que o pH das amostras 1 e 14 seja tão diferente das restantes, principalmente o da amostra 1, visto que tanto a nível da difração e espectrometria de raios X os valores para as várias amostras não possuem grande variação.

5.4. Marcadores mineralógicos e químicos

Além das evoluções dos elementos previamente descritos e apresentados na tabela 10, foi ainda analisado o índice de cristalinidade dos minerais argilosos.

Um dos índices que foi desenvolvido para estudar a cristalinidade da ilite é o de Kubler (1968). Este método consiste na medida (angular) da largura, a meia altura, da reflexão a 10 \AA (001) em difratogramas de raios X de agregados orientados secos à temperatura ambiente (análise dos difratogramas das lâminas ao natural). O índice obtido é inversamente proporcional à cristalinidade, pelo que quanto menor o valor da largura, maior a cristalinidade.

Verifica-se assim uma discreta tendência para o aumento nos valores de cristalinidade da ilite ao longo dos perfis, em que os valores do índice de Kubler são menores tanto no centro como no final - terminação Este (tabelas 16 e 17).

O aumento da diagénese implica alterações na composição química das ilites (evolução de ilite biotítica a ilite moscovítica). Esta alteração pode ser estudada pelo índice de Esquevin (1969), que consiste na razão das intensidades das reflexões a 5 \AA (002) e a 10 \AA (001), ou seja, $I(002)/I(001)$, também determinadas através dos difratogramas de raios X de agregados orientados secos à temperatura ambiente.

Para determinar o comportamento da ilite com a evolução das transformações diagenéticas e metamórficas utilizou-se o diagrama dos gráficos 4 e 5. Estes diagramas apresentam a relação entre os índices de Kubler e de Esquevin nas amostras em estudo.

A análise deste diagrama evidencia que todas das amostras em ambos os perfis se encontram compreendidas entre a zona de metamorfismo de muito baixo grau e a epizona, em que já ocorre recristalização metamórfica.

Contudo, se apenas se considerar o valor da cristalinidade da ilite, verifica-se novamente a tendência de valores maiores de cristalinidade tanto no centro como no final de cada perfil. Tendo em conta que quanto maior a cristalinidade da ilite maior a evolução diagenética, confirma-se assim que as amostras no centro e final de cada perfil já se encontram na zona de metamorfismo de baixo grau (0,25 – 0,30) ou na epizona (abaixo de 0,25).

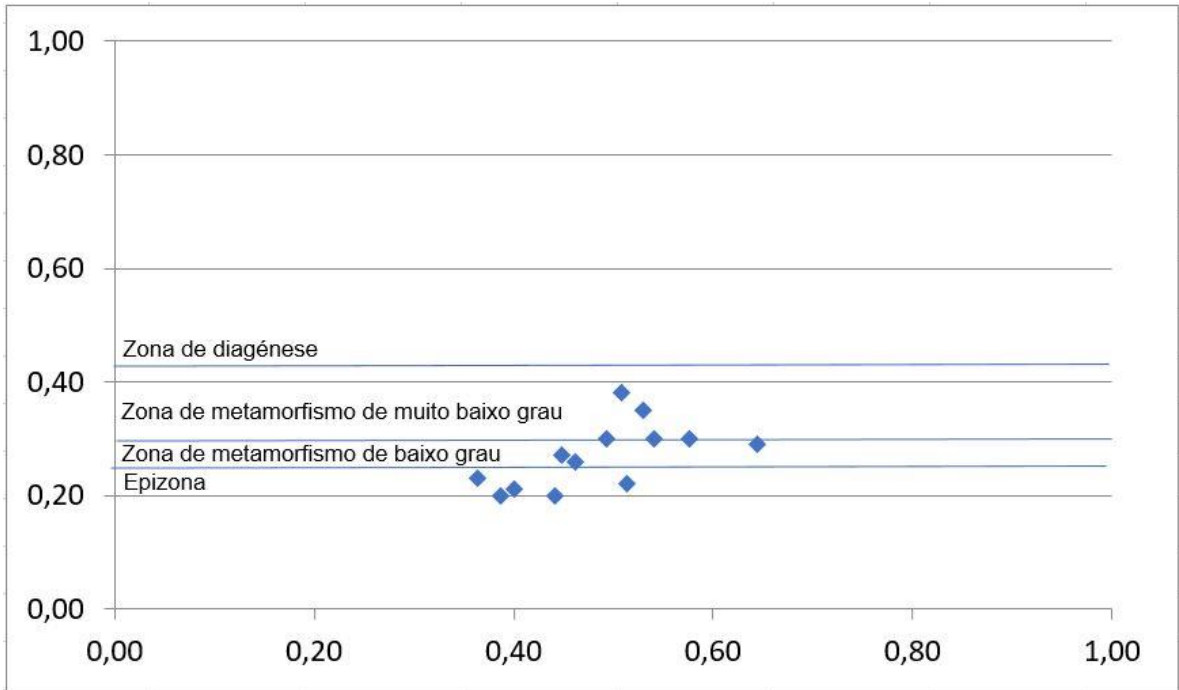


Gráfico 4 - Índice de Kubler *versus* índice de Esquevin das ilites do 1º perfil

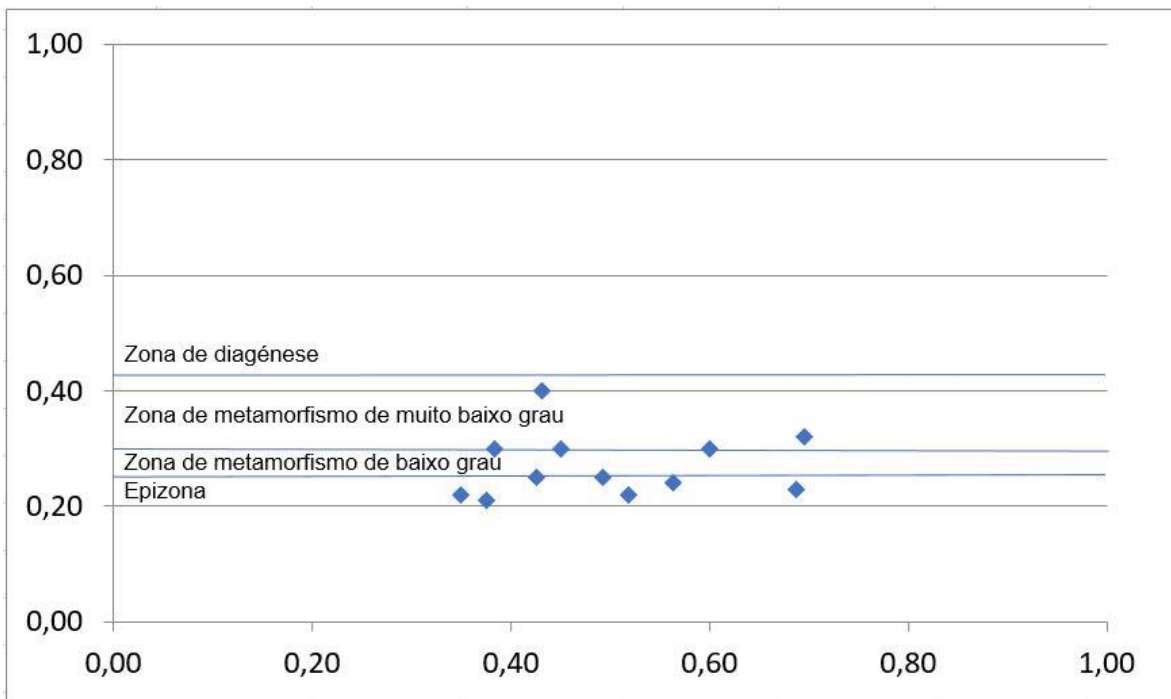


Gráfico 5 - Índice de Kubler *versus* índice de Esquevin das ilites do 2º perfil

Tabela 16 – Marcadores mineralógicos (amarelo) e químicos (verde) do 1º perfil

1º perfil	IC Clorite	IC Illite (Kubler)	Esquevin	Fe/Fe+Mg	K2O	Al2O3/SiO2	V	Cr	Ni
1		0,30	0,49	0,86	4,53	0,35	0,017	0,014	23,0
2	0,32	0,38	0,51	0,75	4,10	0,34	0,015	0,016	43,6
3	0,32	0,35	0,53	0,75	4,48	0,37	0,017	0,019	44,3
4		0,30	0,58	0,86	2,56	0,31	0,011	QMenores	12,6
5	0,27	0,27	0,45	0,76	3,74	0,35	0,016	0,019	43,2
6	0,20	0,22	0,51	0,75	1,95	0,15	0,007	QMenores	24,3
7	0,28	0,21	0,40	1,00	1,15	0,15	0,006	QMenores	14,0
8	0,30	0,23	0,36	0,70	2,51	0,35	0,014	0,012	19,5
9		0,29	0,64	0,87	5,05	0,45	0,016	0,020	8,0
10	0,28	0,26	0,46	0,72	2,54	0,24	0,010	QMenores	25,1
11	0,30	0,20	0,44	0,73	4,61	0,39	0,018	0,020	18,0
12	0,23	0,20	0,39	0,72	2,60	0,34	0,012	0,012	18,2
13	0,30	0,30	0,54	0,71	0,08	0,28	0,012	QMenores	49,0

Tabela 17 – Marcadores mineralógicos (amarelo) e químicos (verde) do 2º perfil

2º perfil	IC Clorite	IC Illite (Kubler)	Esquevin	Fe/Fe+Mg	K2O	Al2O3/SiO2	V	Cr	Ni
14	0,30	0,30	0,38	0,78	2,54	0,24	0,000	0,000	34,3
15	0,28	0,25	0,49	0,76	2,98	0,30	0,000	0,000	29,7
16	0,45	0,40	0,43	0,74	5,36	0,38	0,022	0,018	26,7
17	0,75	0,32	0,70	0,79	4,57	0,36	0,017	0,017	42,9
18	0,22	0,23	0,69	0,79	4,43	0,36	0,017	0,021	31,9
19		0,22	0,52	0,77	5,49	0,39	0,023	0,019	8,7
20		0,30	0,45	0,97	3,59	0,34	0,013	0,000	9,8
21		0,21	0,38	0,92	1,39	0,12	0,000	0,000	4,4
22		0,25	0,43	0,72	2,32	0,18	0,000	0,000	2,8
23	0,31	0,24	0,56	0,78	3,66	0,32	0,014	0,000	39,0
24		0,30	0,60	0,94	1,56	0,18	0,000	0,000	13,2
25	0,48	0,22	0,35	0,81	1,77	0,14	0,000	0,000	15,7

Analisando todos os marcadores mineralógicos e químicos de cada amostra, verifica-se que no 1º perfil as amostras 8 e 11 (do centro e final do perfil, respetivamente) são as amostras que apresentam valores indicadores de diagénese/metamorfismo mais elevado (figura 25). No 2º perfil verifica-se que as amostras 18, 19 e 23 (também correspondentes ao centro e final do perfil) são as amostras que apresentam valores indicadores de diagénese/metamorfismo mais elevado (figura 25).

Confirma-se assim nestas amostras a relação entre os valores da cristalinidade da illite como marcador mineralógico e os parâmetros químicos como indicadores de metamorfismo de baixo grau.

Estes resultados estão de acordo com a geologia regional, já que os maciços graníticos variscos se desenvolvem para Este, que são também resultado da tectónica responsável pelo metamorfismo regional. As observações realizadas ao microscópio petrográfico (Medina, 1996) indiciam também um ligeiro aumento do grau metamórfico de Oeste para Este.

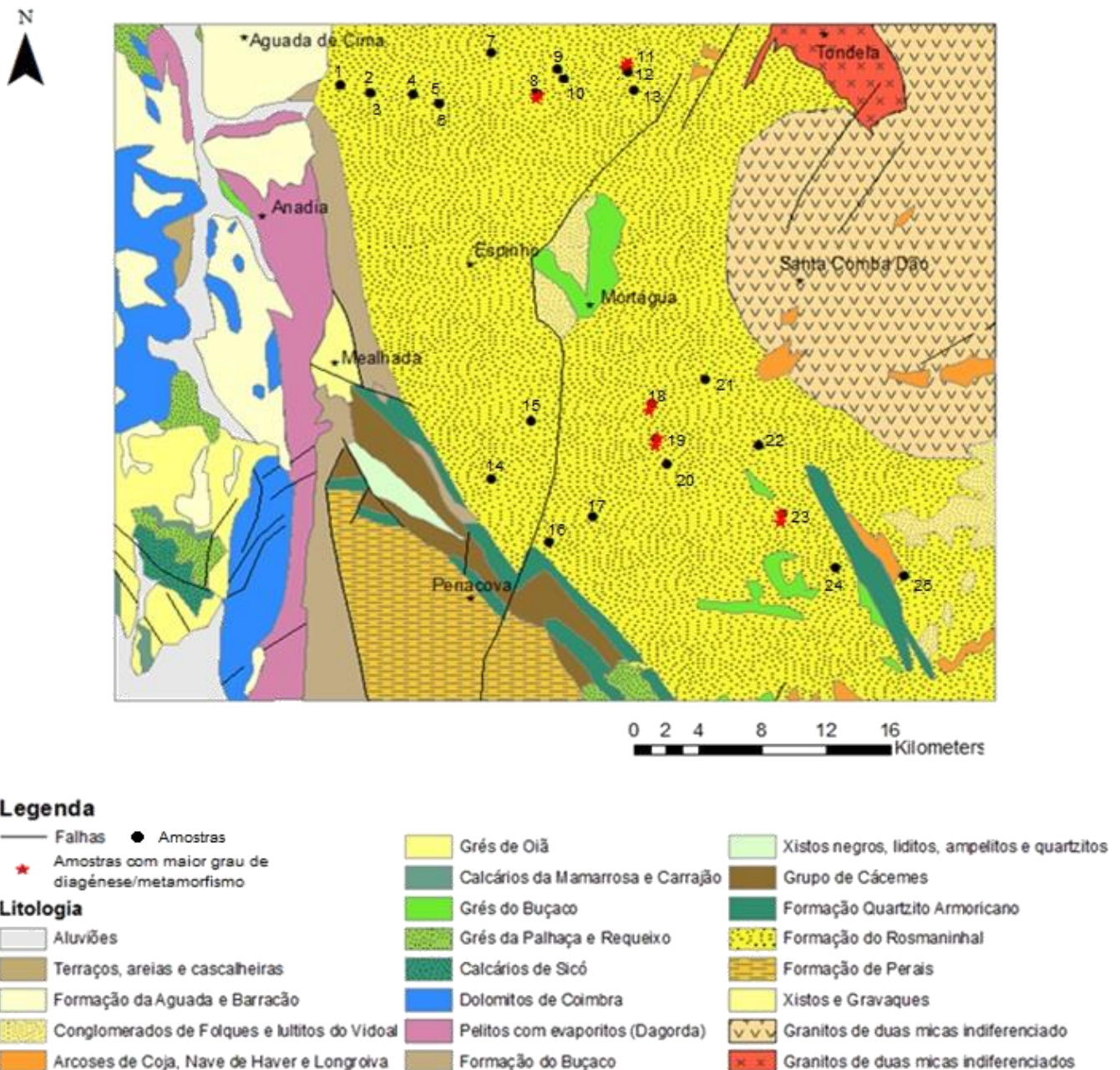


Figura 25 - Mapa geológico da área em estudo com as amostras assinaladas a vermelho em que se verifica maior grau de diagénese/metamorfismo.

Capítulo VI – Conclusões

O trabalho desenvolvido teve como objetivo o estudo de marcadores mineralógicos e químicos como indicadores de diagênese e metamorfismo de baixo grau.

As amostras estudadas apresentam uma grande uniformidade de composições, o que demonstra um reduzido grau de diferenciação mineralógica e geoquímica.

Através das análises mineralógicas por DRX para a fração <63 μm verificou-se que as fases presentes nas amostras em estudo correspondem essencialmente a quartzo, filossilicatos, feldspatos e traços de siderite. A diferenciação entre a mineralogia das amostras de ambos os perfis é apenas dada pelos valores de clorite e caulinite, pelo que estas fases minerais não ocorrem em simultâneo.

Para a análise mineralógica por DRX da fração <2 μm realizou-se a lei de Stokes, cujo resultado foi estudado através de agregados não orientados e orientados. Embora o resultado dos difratogramas dos agregados não orientados da fração <2 μm não fosse o esperado, visto que os minerais mais grosseiros não foram totalmente eliminados, verificou-se assim que as fases minerais presentes nesta fração são em tudo iguais às da fração <63 μm . Através da análise dos difratogramas dos agregados orientados em lâminas procedeu-se à semi-quantificação dos minerais argilosos, pelo que a ilite é predominante, seguida da clorite e da caulinite.

Para determinar o comportamento da ilite, com a evolução das transformações diagenéticas e metamórficas, utilizaram-se diagramas que representassem a relação entre os índices de Kubler e de Esquevin nas amostras em estudo. A análise deste diagrama evidencia que todas as amostras de ambos os perfis se encontram compreendidas entre a zona de metamorfismo de muito baixo grau e a epizona, em que já ocorre recristalização metamórfica.

No entanto, se apenas se considerar o valor da cristalinidade da ilite, verifica-se novamente a tendência de valores maiores de cristalinidade tanto no centro como no final de cada perfil (terminação Este). Tendo em conta que quanto maior a cristalinidade da ilite, maior a evolução diagenética, mais uma vez se confirma

que as amostras já se encontram na zona de metamorfismo de baixo grau (0,25 – 0,30) ou na epizona (abaixo de 0,25).

Através da análise por FRX estudaram-se a evolução dos parâmetros químicos de certos elementos com o incremento da evolução diagénese avançada, entre as quais a evolução decrescente da razão Fe/Fe+Mg (quanto menor a razão, maior o grau de diagénese/metamorfismo), a evolução crescente de K₂O, da razão Al₂O₃/SiO₂ e dos elementos V, Cr e N (quanto maior o valor, maior o grau de diagénese/metamorfismo).

Em simultâneo com os índices de Kubler e Esquevin, determinaram-se as tendências das amostras ao longos dos perfis, pelo que se verifica que no 1º perfil as amostras 8 e 11 e no 2º perfil as amostras 18, 19 e 23 são as que apresentam valores indicadores de diagénese/metamorfismo mais elevado. Conclui-se assim que na zona central e final de cada um dos perfis (terminação Este), os valores indicadores de diagénese/metamorfismo são mais elevados.

Estes resultados estão de acordo com a geologia regional, já que os maciços graníticos variscos se desenvolvem para Este, que são também resultado da tectónica responsável pelo metamorfismo regional. As observações realizadas ao microscópio petrográfico (Medina, 1996) indiciam também um ligeiro aumento do grau metamórfico de Oeste para Este.

Confirmou-se também nestas amostras a relação entre os valores da cristalinidade da ilite como marcador mineralógico e os parâmetros químicos como indicadores de metamorfismo de baixo grau.

De modo a completar os resultados já obtidos através dos ensaios realizados, como trabalho futuro dever-se-á realizar microscopia eletrónica de varrimento (SEM – Scanning Electron Miscroscopy), para avaliação das propriedades das superfícies morfológicas e determinação da composição química das partículas das amostras.

Referências Bibliográficas

- Andrade, A. (1990) – Aspectos práticos da determinação quantitativa dos elementos maiores em rochas, por espectrometria de fluorescência de raios X. *Geociências, Revista da Universidade de Aveiro*, 5 (2), pág. 91 – 118.
- Árkai, P. (1991) - Chlorite crystallinity as an indicator of metamorphic grade of low-temperature meta-igneous rocks: a case study from the Bukk Mountains. *Clay Minerals* 32, 205-222
- Azevedo, M. & Valle Aguado, B. (2006) – Origem e instalação de granitóides variscos na Zona Centro-Ibérica. In: *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria* (Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P. e Kullberg, C. Editores). Univ. de Évora (ISBN: 972-778-094-6): 107-121;
- Brindley G. & Brown G. (1980) – *Crystal Structures of Clay Minerals and their X– Ray Identification*. Mineralogical Society, Monograph no.5, London, 485 p
- Brun, J. & Burg, J (1982). Combined thrusting and wrenching in the Ibero- Armorican arc: a corner effect during continental collision. *Earth and Planetary Science Letters*, 61, 319-332.
- Carta Geológica de Portugal, escala 1/500 000 (1992) – Serviços Geológicos de Portugal (5ª edição), Lisboa.
- Carvalho, A.. (2005). *Geologia Sedimentar: Sedimentologia* (1.a ed., Vol. 2). Lisboa: Âncora Editora.
- Dias, G. (2001) - Fontes de Granitóides Hercínicos da Zona Centro-Ibérica (Norte de Portugal): evidências isotópicas (Sr, Nd). *Memórias da Academia das Ciências de Lisboa*. Tomo XXXIX: 121-143;
- Díez Balda, M., Vegas, R. & Gonzalez Lodeiro, F. (1990) - Central Iberian Zone: Structure. In: *Pré-Mesozoic Geology of Iberian Peninsula*, Dallmeyer, R. D. and Martinez Garcia, E. (Eds). Springer Verlag, Berlín: 172-188;

- Dunoyer de Senomzag, G. (1969) – Les minéraux argileux dans la diagénese. Passage au métamorphisme. Mém. 29. Sev. Carte Géol. Als. Lorr. 320 pp.

- European Medicines Agency, (2008). Guideline on the Specification Limits for Residual Metal Catalysts for Metal Reagents. Disponível em: http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/09/WC500003586.pdf

- Esquevin, J. (1969) – Influence de la composition chimique des argiles sur la cristallinité. Bull. Centre Rech. Pau-S.N.P.A. 3 pp. 75-86

- Farias, P., Gallastegui, G., González Lodeiro, F., Marquínez, J., Martín Parra, L., Martínez Catalán, J., Pablo de Maciá, J.. & Rodríguez Fernández, L. (1987). Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia. Memórias do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade do Porto, 1, 411-431.

- Ferreira, N., Iglesias, M., Noronha, F., Pereira, E., Ribeiro, A., Ribeiro, L., (1987) Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu Enquadramento Geodinâmico. In: Geologia de los Granitoides y Rocas associadas del Macizo Hesperico. Libro Homenaje a L. C. Garcia de Figuerola. Editorial Rueda, Grafur S. A., Madrid;

- Frey, M. (1999) – Low-grade metamorphism. Blackwell Science Ltd. 311 pp

- Gomes, C. (1979) – Raios X no estudo de minerais. Universidade de Aveiro, 216 p.

- Gomes, C. (1988). Argilas: O que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian

- Gomes, C. (2002). Argilas, aplicações na indústria. Aveiro: O Liberal, Empresa de Artes Gráficas, Lda.

- Health, Canada. (2009). Draft Guidance on Heavy Metal Impurities and Cosmetics. Disponível em: http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/indust/heavy_metals-metaux_lourds/index-eng.php

- Julivert, M.; Fontboté, J.M.; Ribeiro, A & Conde, L. Nabais (1972) – Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares, escala 1/1 000 000. Memoria Explicativa (1974). Inst. Geol. Min. Esp.: 113p

- Julivert, M., Fontboté, J. M., Ribeiro, A. & Conde, L. (1974). Memoria explicativa del Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 113 pp.

- Julivert, M. & Martínez, F. J. (1983). Estructura de conjunto y visión global de la Cordillera Herciniana. In: Comba, J. A. (Coord.) – Libro Jubilar de J. M. Rios. Tomo I. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 612-630.

- Kubler, B. (1968) – Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. Bull. Centre Rech. Pau-S.N.P.A. 2 pp. 385-397

- Lotze, F. (1945). Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. Geotektonische Forschungen, 6, 78-92. (Tradução para castelhano de J. M. Rios).

- Martínez, F., Julivert, M., Sebastian, A., Arboleya, M. & Gilibarguchi, J. (1988) - Structural and thermal evolution of high grade areas in the northwestern parts of the Iberian Massif. Am. J. Sci., 288: 969-996;

- Matte, Ph. & Ribeiro, A. (1975). Forme et orientation de l'ellipsoïde de déformation dans la virgation hercynienne de Galice. Relations avec le plissement et hypothèses sur la genèse de l'Arc Ibero-Armoricain. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, 280, 2825-2828.

- Matte, Ph. (1986b). Tectonics and plate tectonics model for the Variscan Belt of Europe. Tectonophysics, 126, 329-374.

- Medina, J. (1996) Contribuição para o conhecimento da geologia do Grupo das Beiras (CXG) na região do Caramulo-Buçaco (Portugal Central). Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro.

- Pérez Estaún, A., Bea, F., Bastida, F., Marcos, A., Martínez Catalán, J. R., Martínez Poyatos, D., Arenas, R., Díaz García, F., Azor, A., Simancas, J. F. & González Lodeiro, F. (2004). La Cordillera Varisca Europea: el Macizo Ibérico. In: Vera, J. A. (Ed.) – Geología de España. Sociedad Geológica de España, IGME, Madrid, 21-25.

- Pinto, M., Casquet, C., Ibarrola, E., Corretgé, L. & Ferreira, M. (1987) - Síntese Geocronológica dos Granitóides do Maciço Hespérico. In: Bea, F.; Carnicero, A.; Gonzalo, J. C.; López Plaza, M. & Rodríguez Alonso, M. D., eds). Geologia de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hesperico (Libro Homenaje a L. C. Garcia de Figuerola), Editorial Rueda, Madrid: 69-86;

- Ribeiro, A., Antunes, M., Ferreira, M., Rocha, R., Soares, A., Zbyszewski, G., Almeida, F., Carvalho, D. & Monteiro, J., (1979) – Introduction à la Géologie Générale du Portugal. Serviços Geológicos de Portugal da Direcção-Geral de Geologia e Minas, Lisboa;

- Rocha, F. (1993). Argilas Aplicadas a Estudos Litoestratigráficos e Paleoambientais na Bacia Sedimentar de Aveiro. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro.

- Romão, J & Oliveira, J. (1992). Thrust tectonics of Sardinian age on the Rosmaninhal area (Beira Baixa, Central Portugal). *Comum. Serv. Geol. Portugal*, t.78, fasc.2: 87-95.

- Sousa, B. (1982). Litoestratigrafia e estrutura do “Complexo Xisto-Grauváquico Anteoordovícico” (Nordeste de Portugal) Universidade de Coimbra. (Tese de Doutoramento).

- Terroso, D. (2005). Argilas/Lamas e Águas Termais das Furnas (Açores): Avaliação das propriedades Físicas e Químicas relevantes para a utilização em Peloterapia. Universidade de Aveiro. (Tese de Mestrado).

- Velde, B. (1992). Introduction to clay minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance (1.a ed.). London: Chapman & Hall.

- Vera, J. (2004). Geología de España. SGE-IGME, Madrid: 890pp. ISBN: 84-7840-546-1

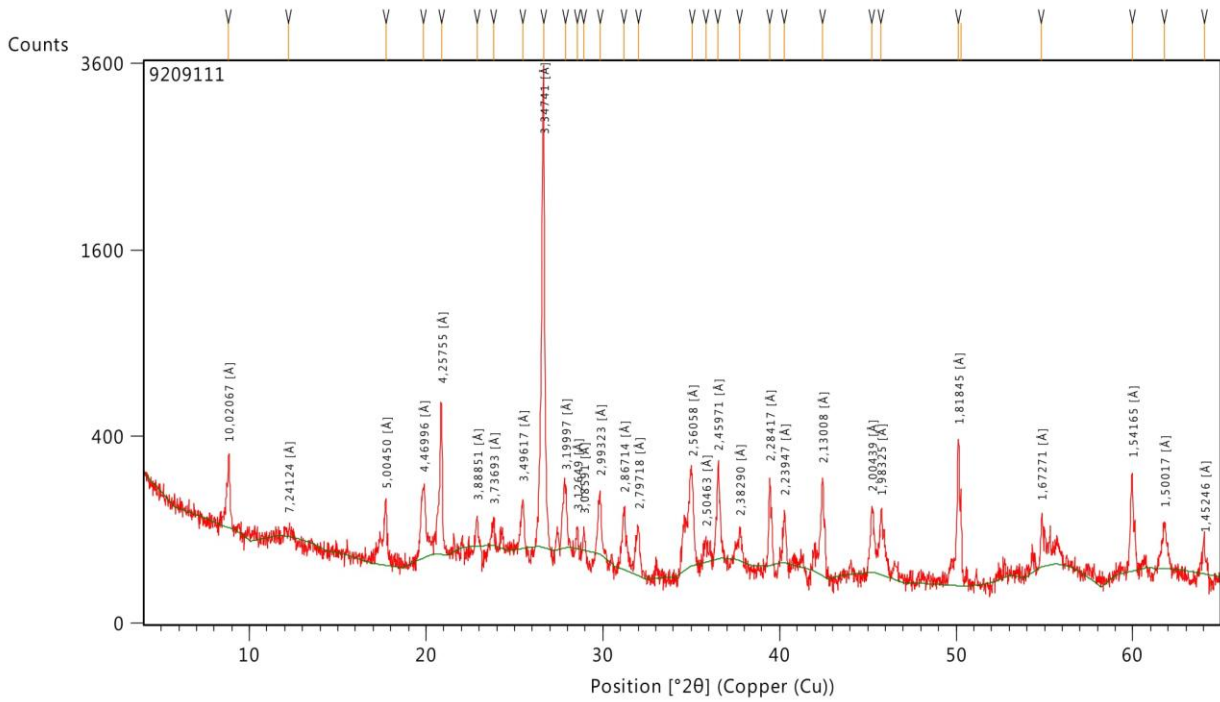
Anexos

Análise DRX dos agregados não orientados (<63µm)

Date: 12-01-2017 Time: 14:50:15

File: 9209111

User: laraterroso

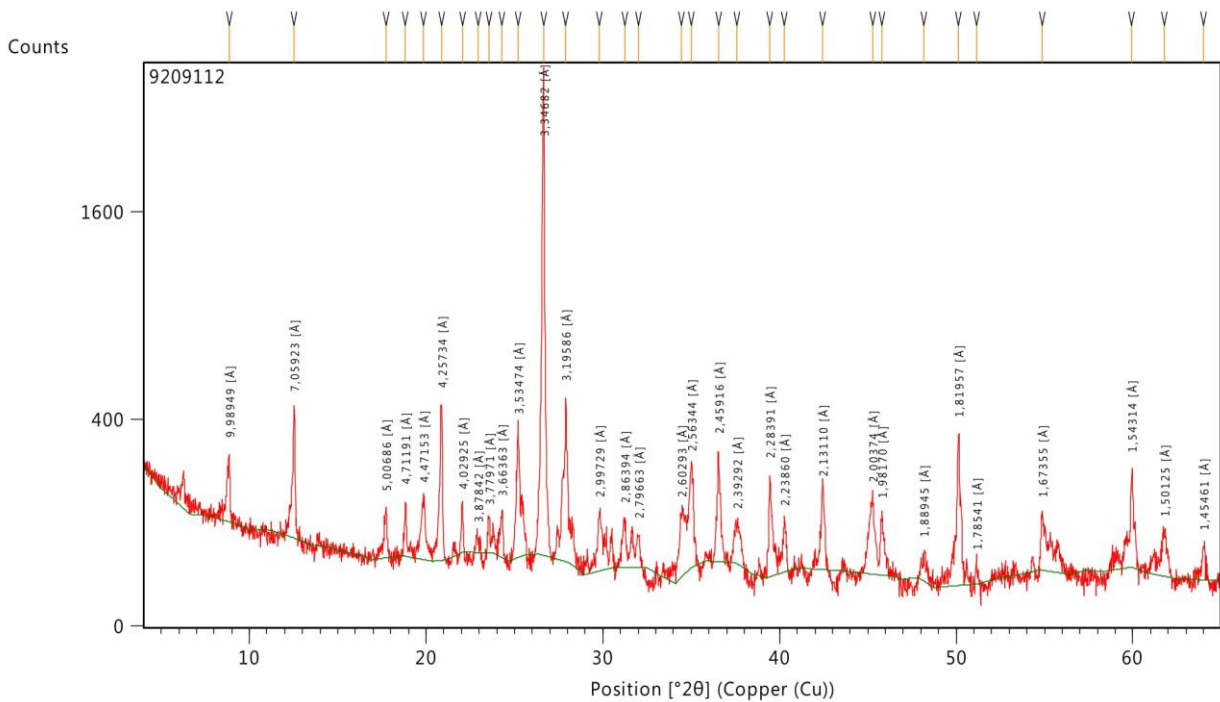


Page: 1 of 1

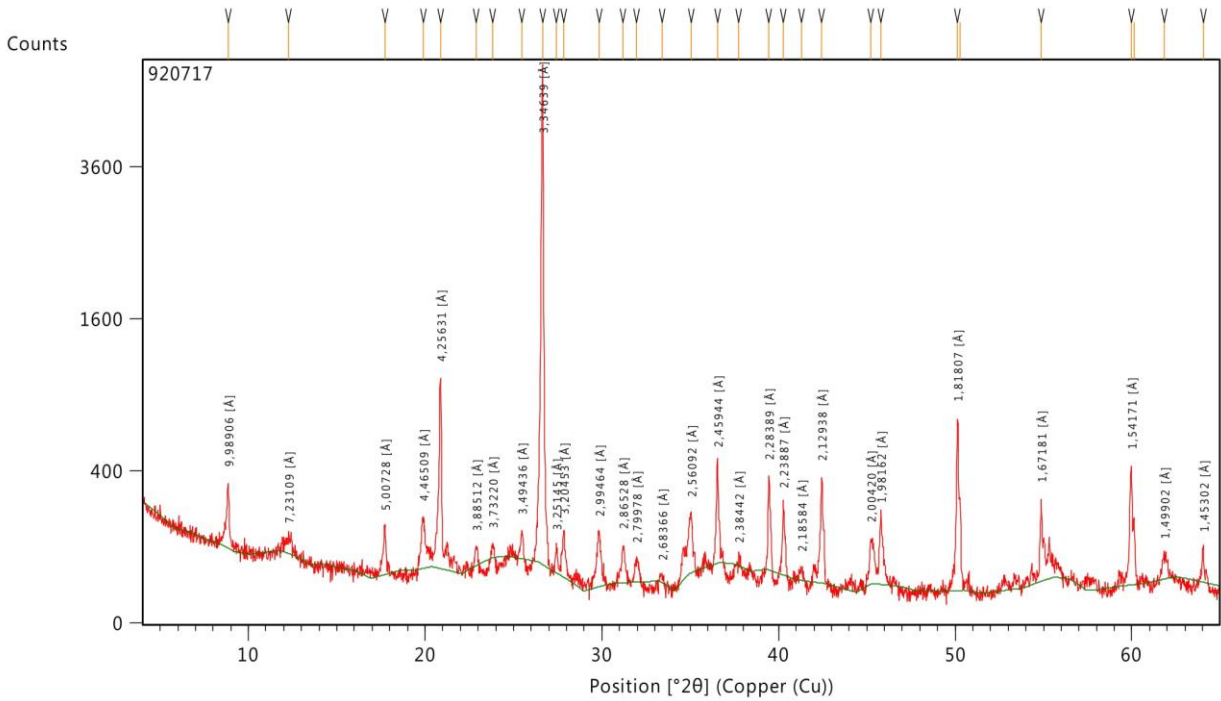
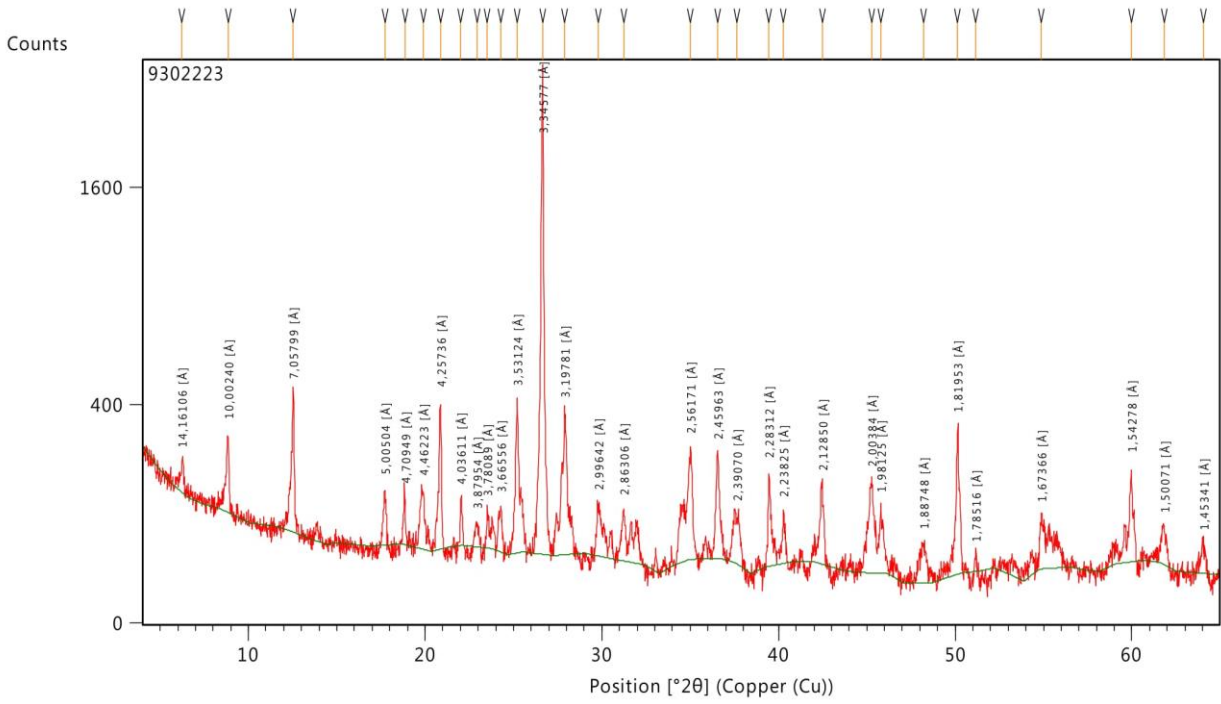
Date: 12-01-2017 Time: 14:51:17

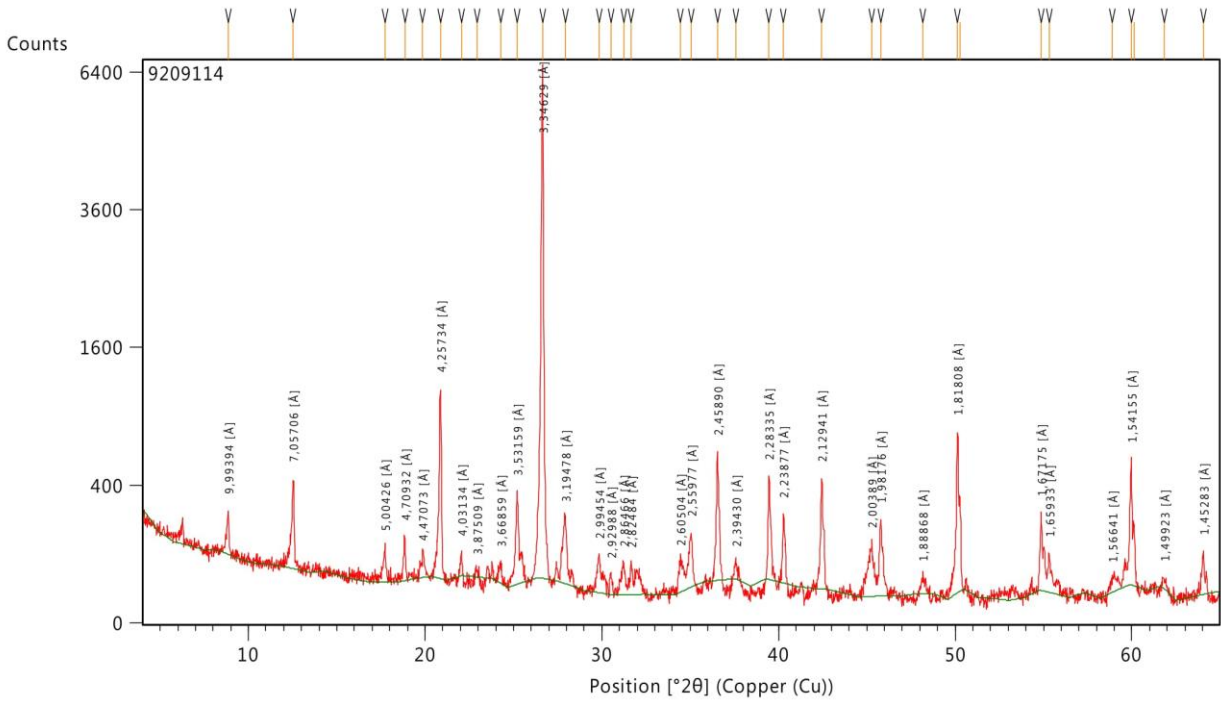
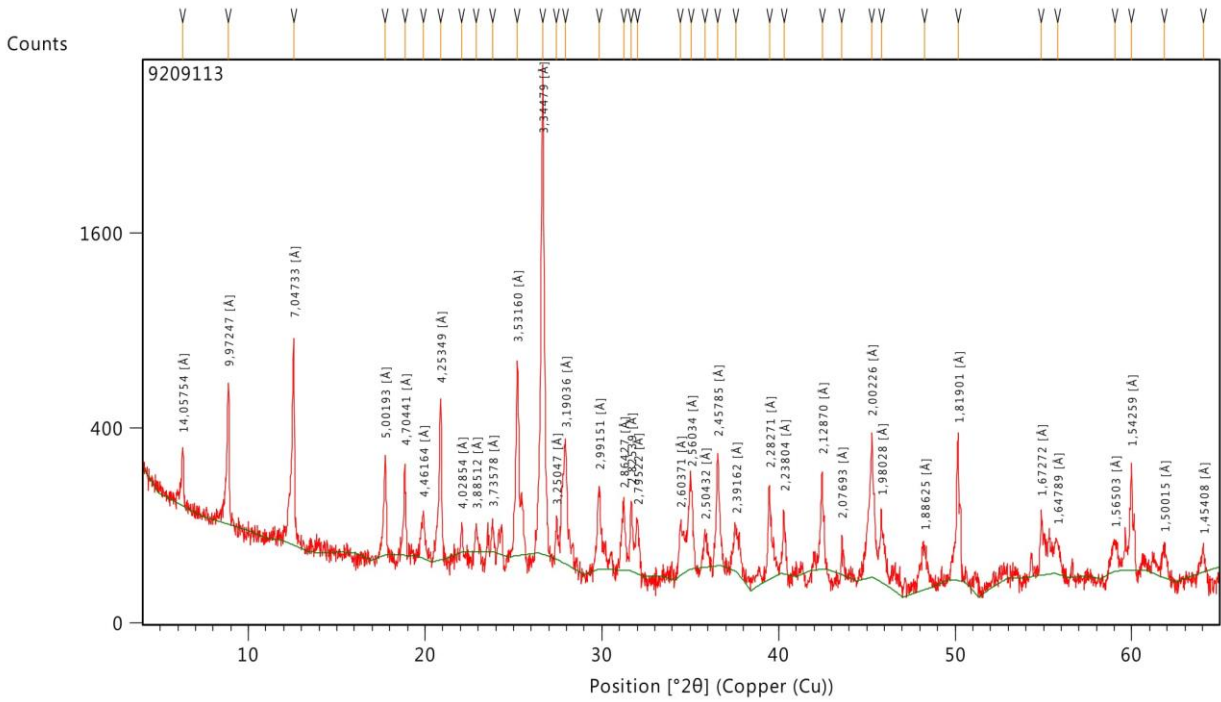
File: 9209112

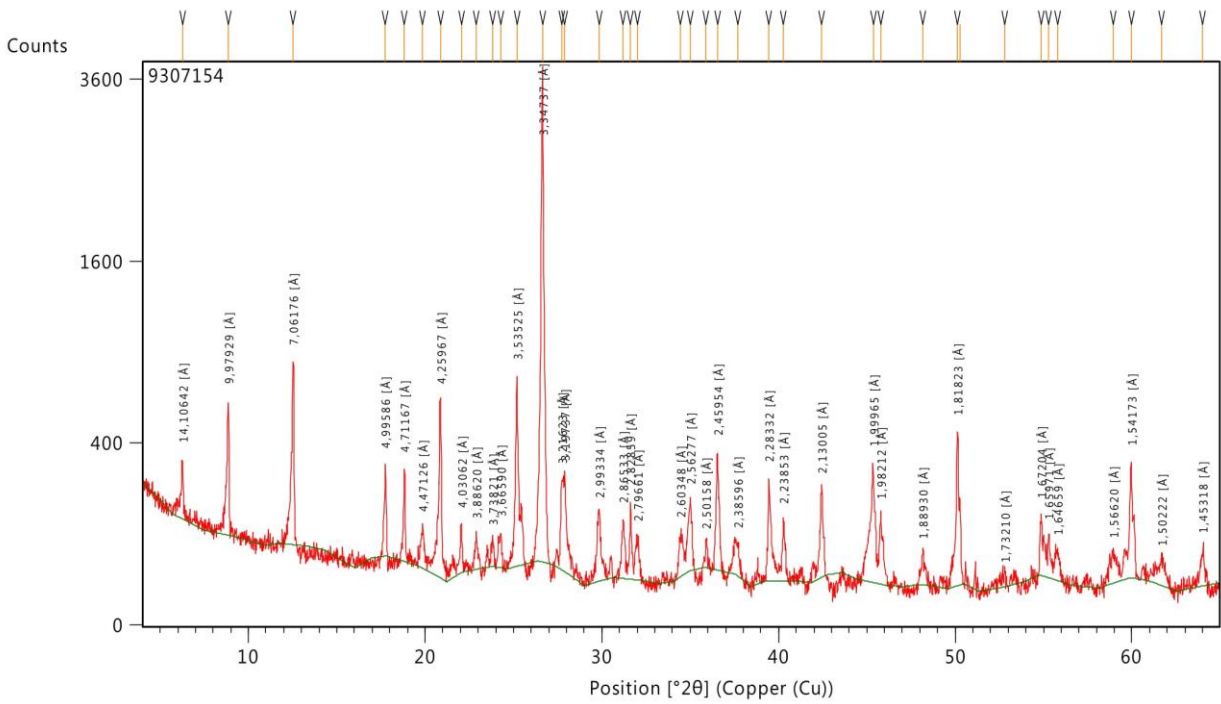
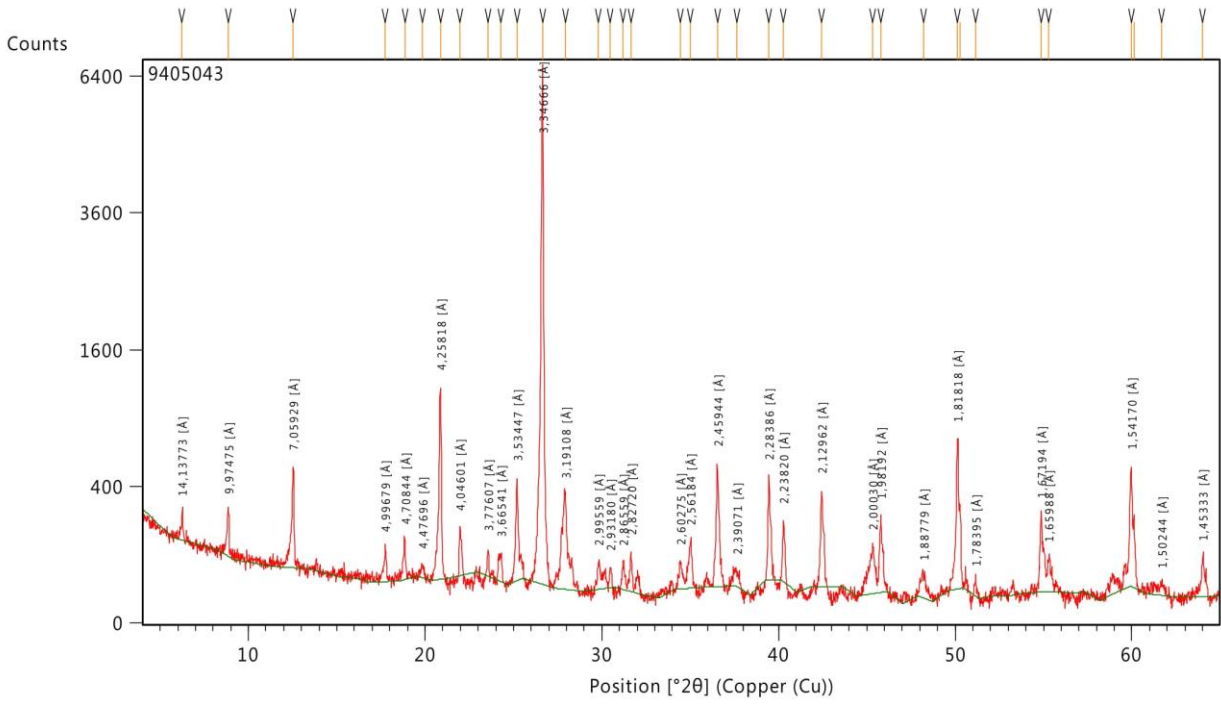
User: laraterroso

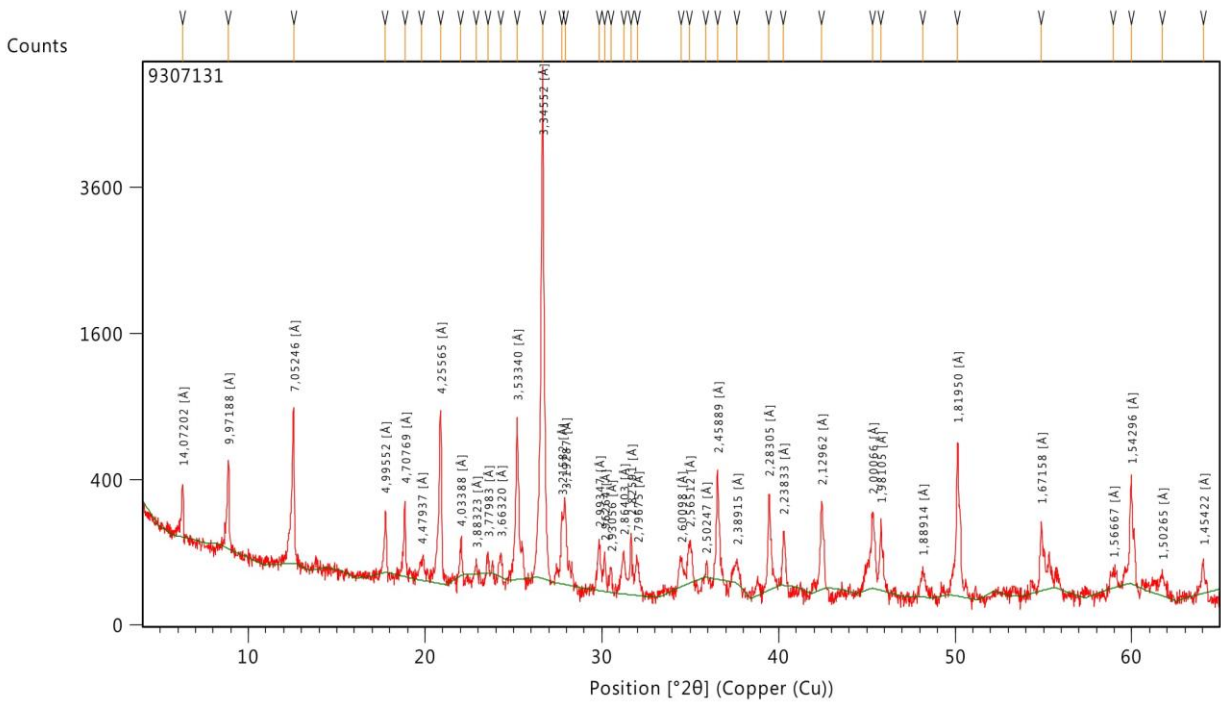
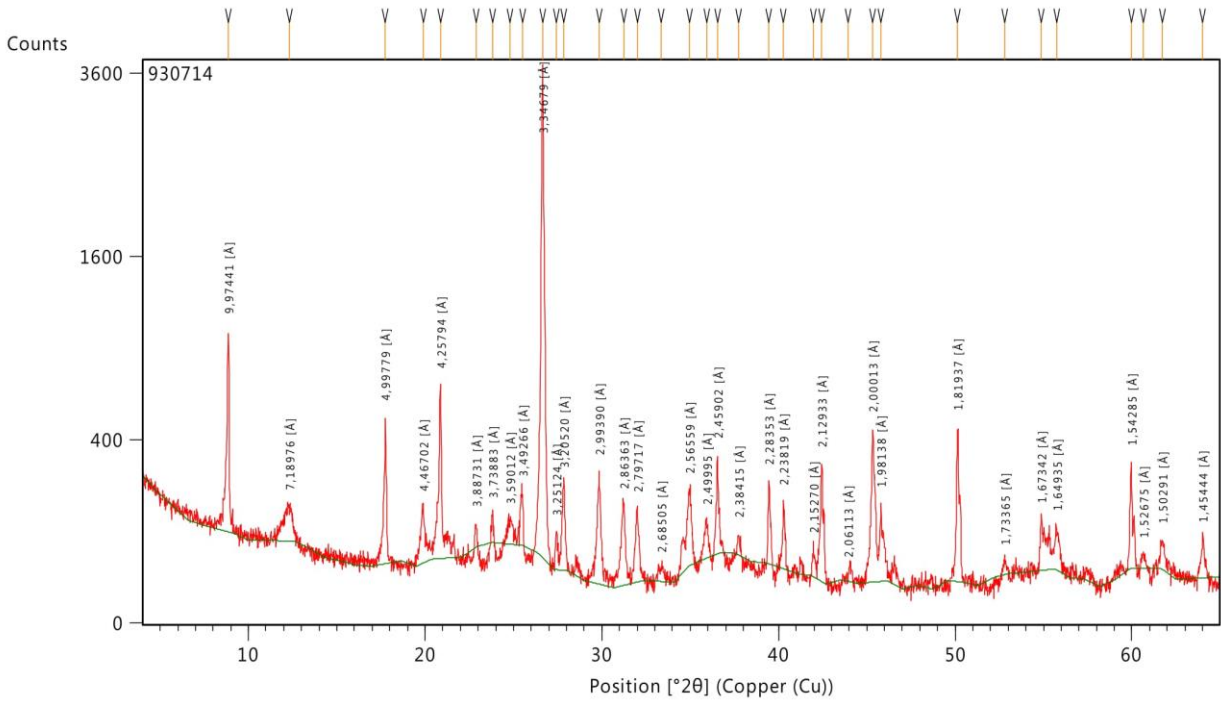


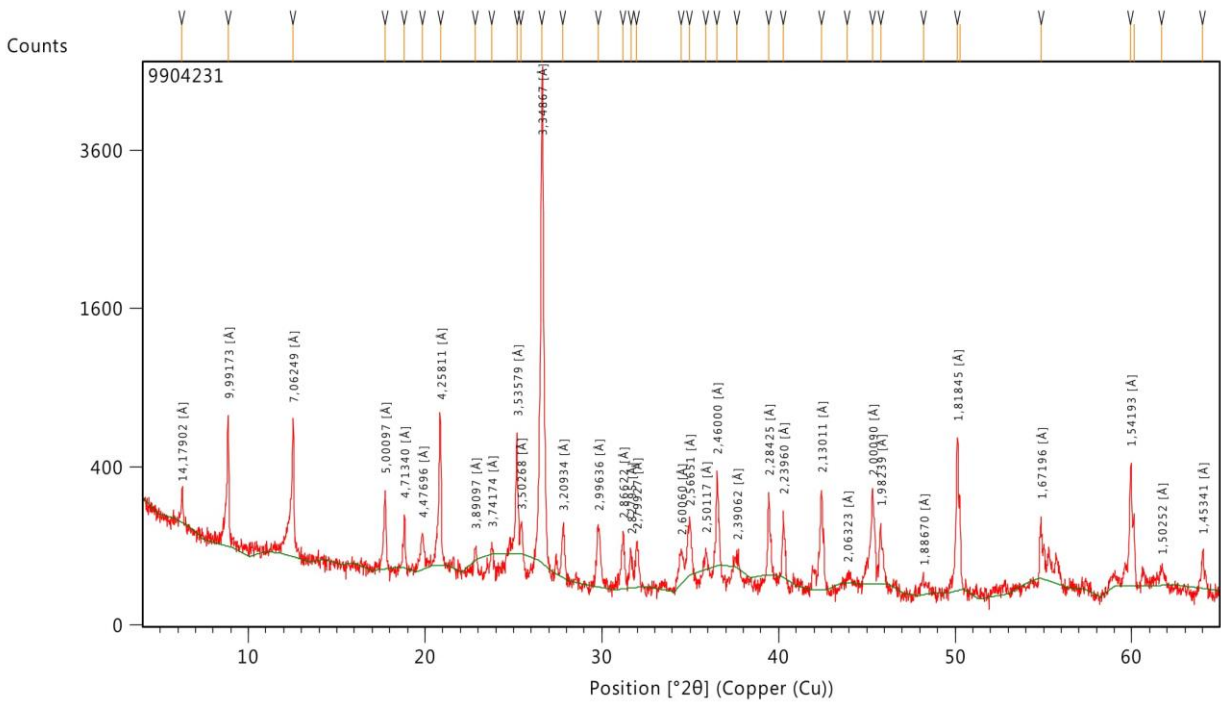
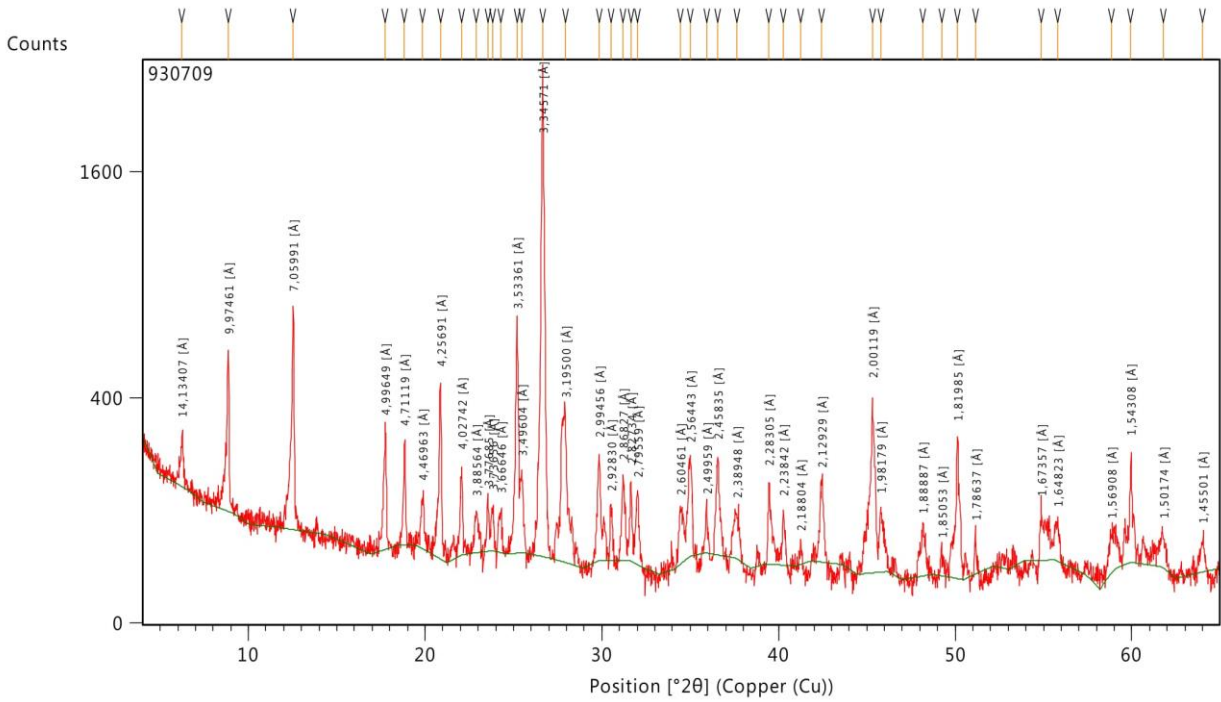
Page: 1 of 1

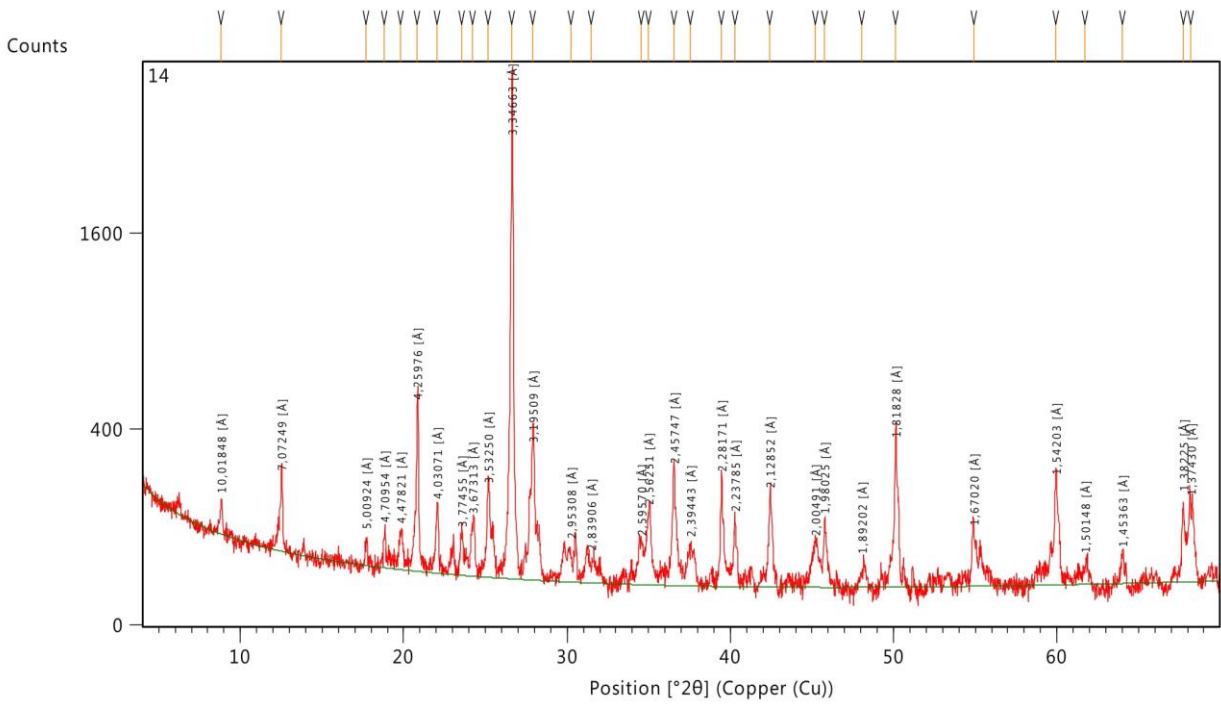
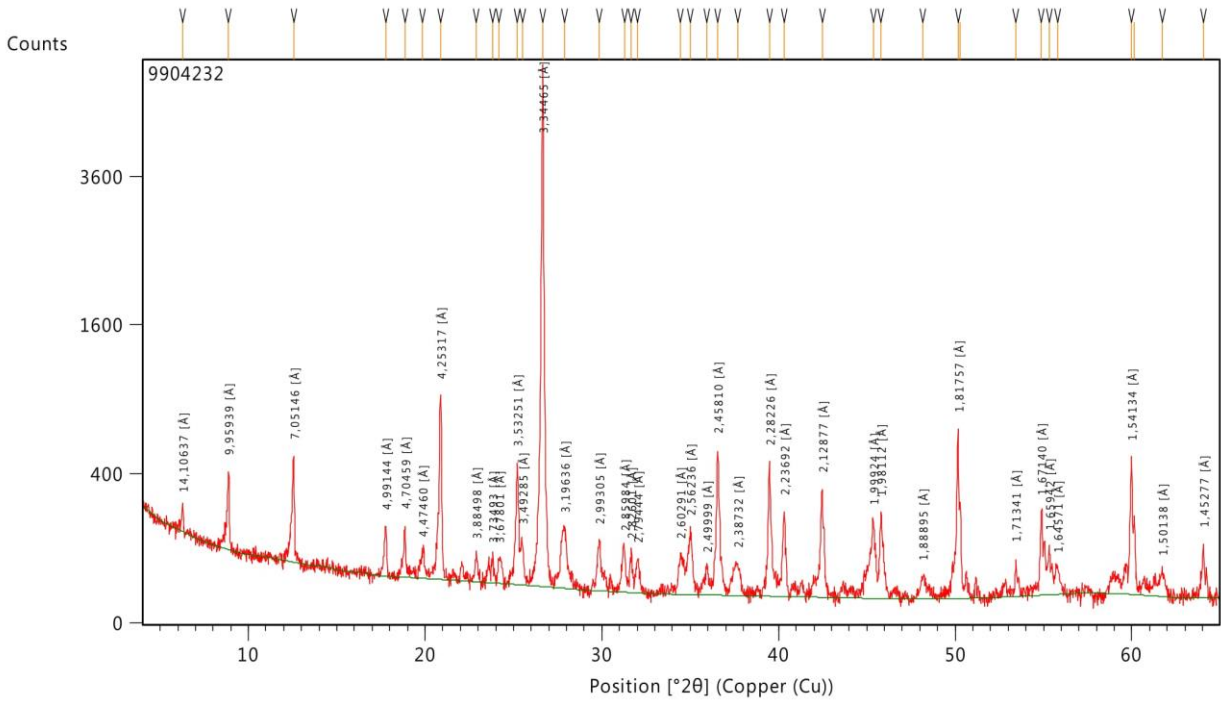


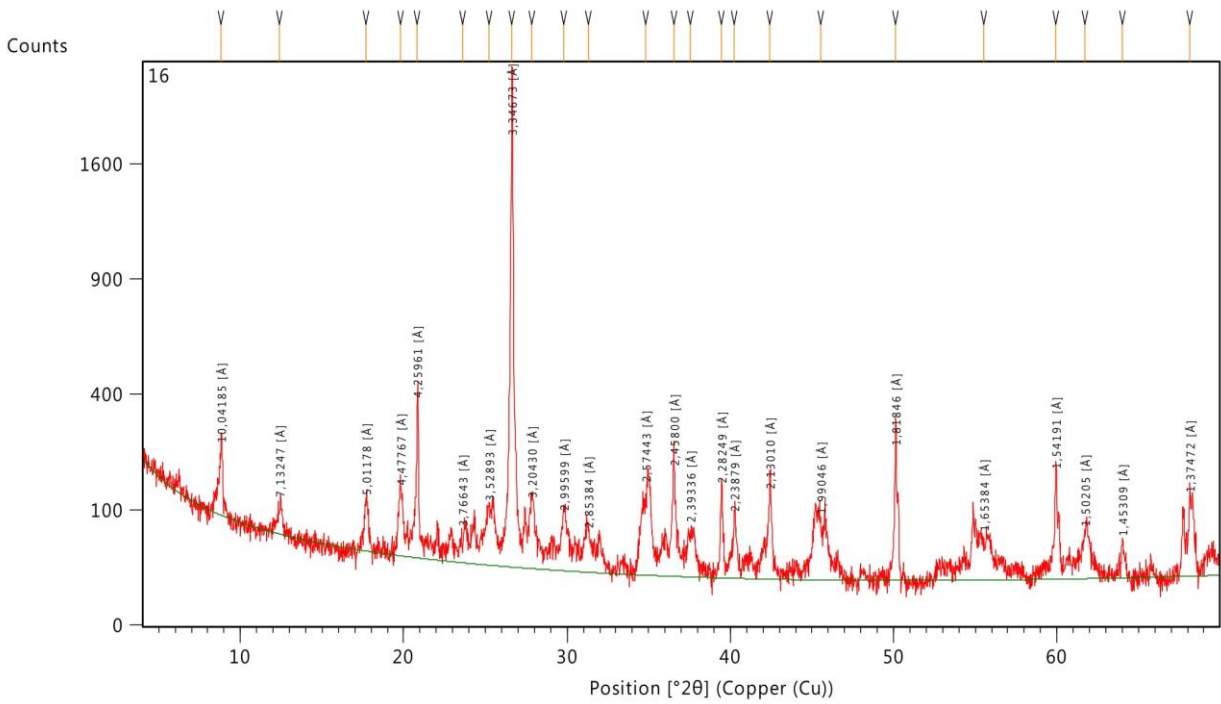
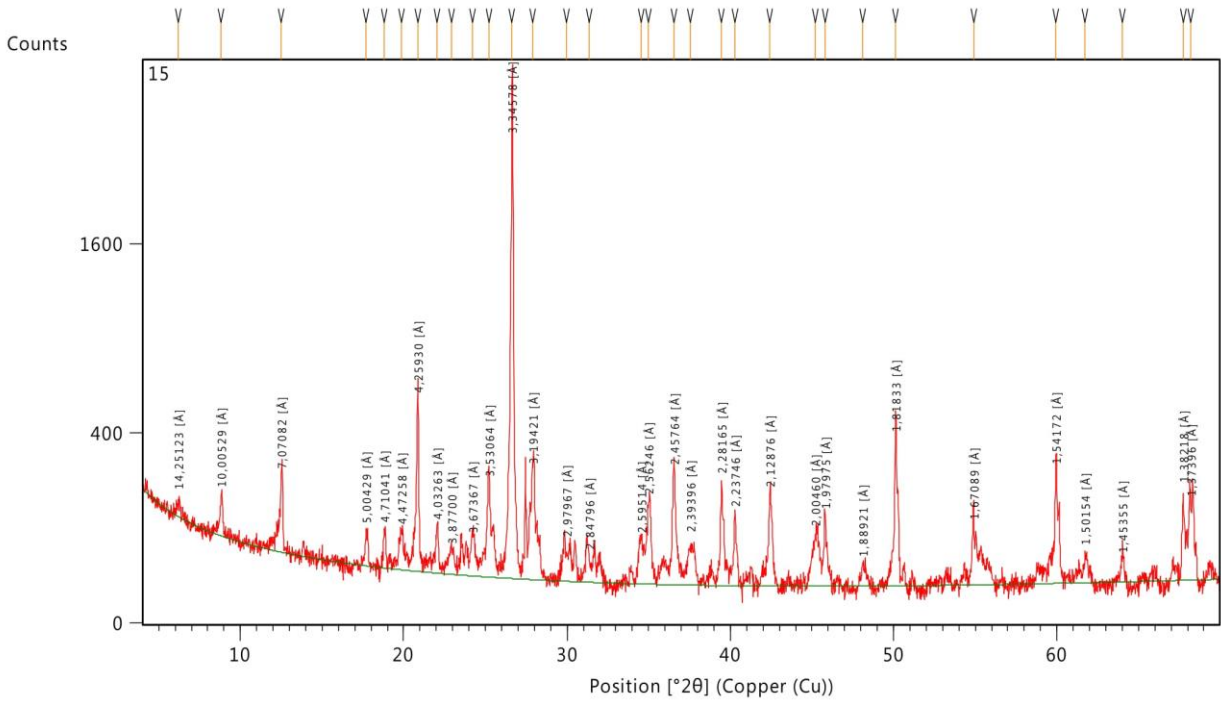


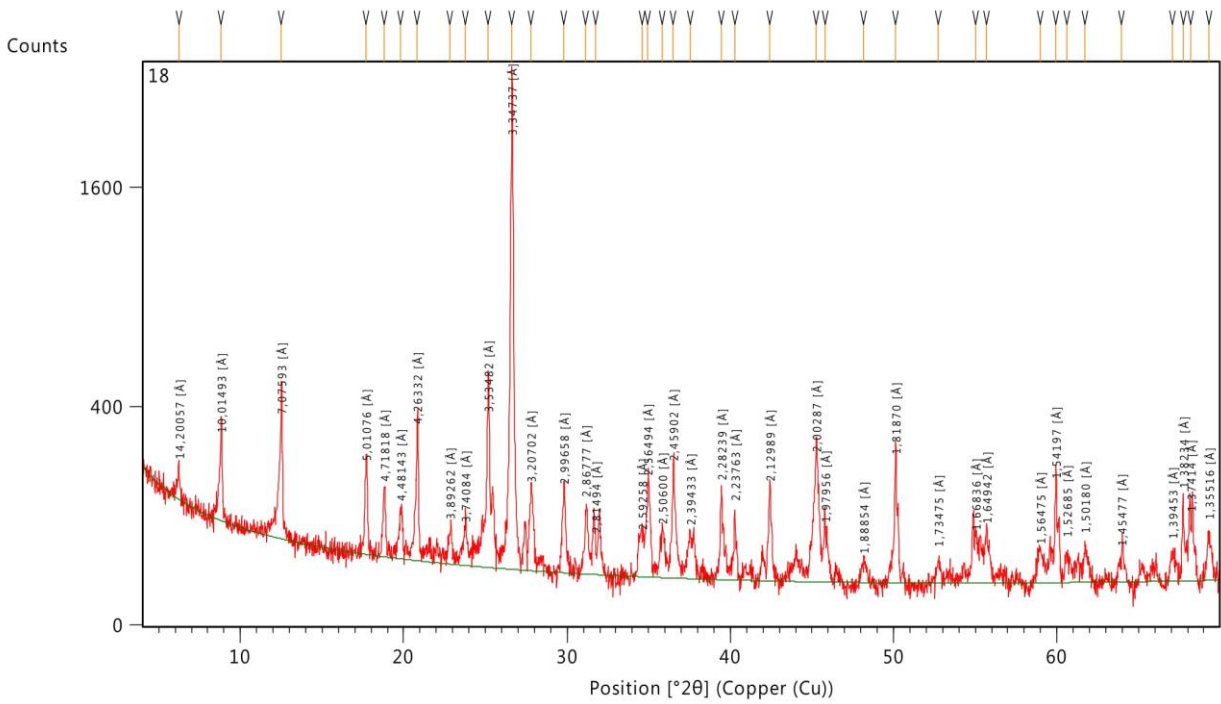
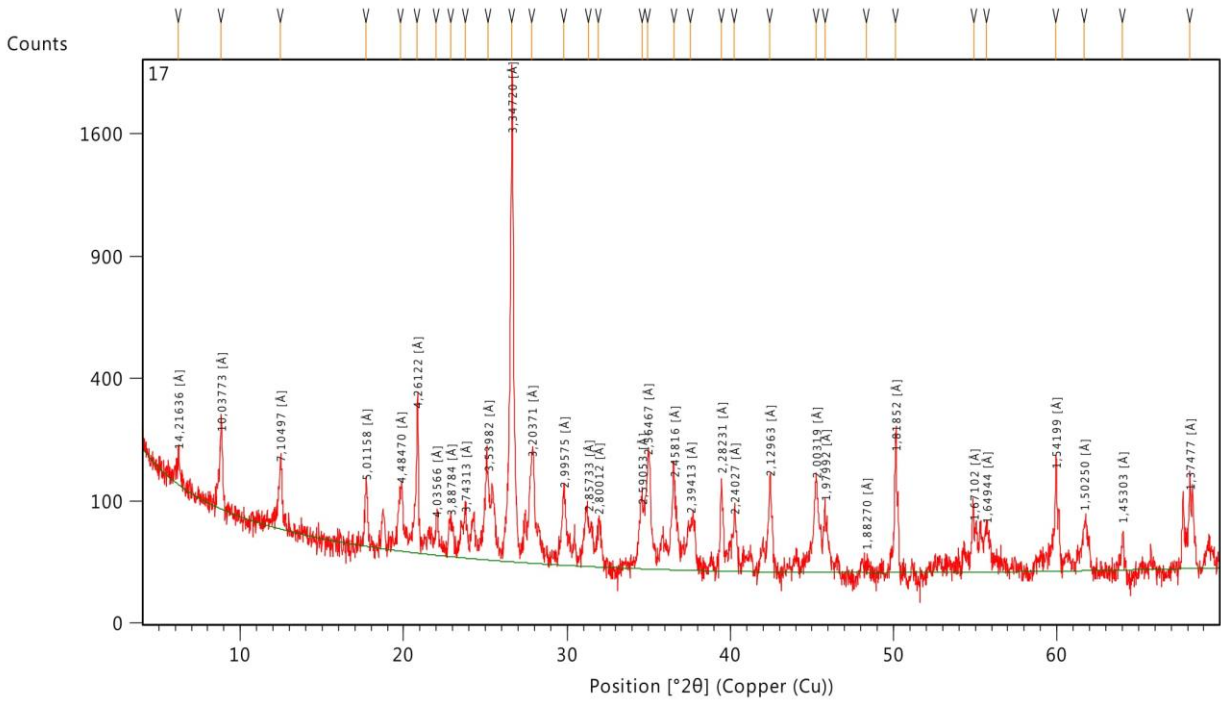


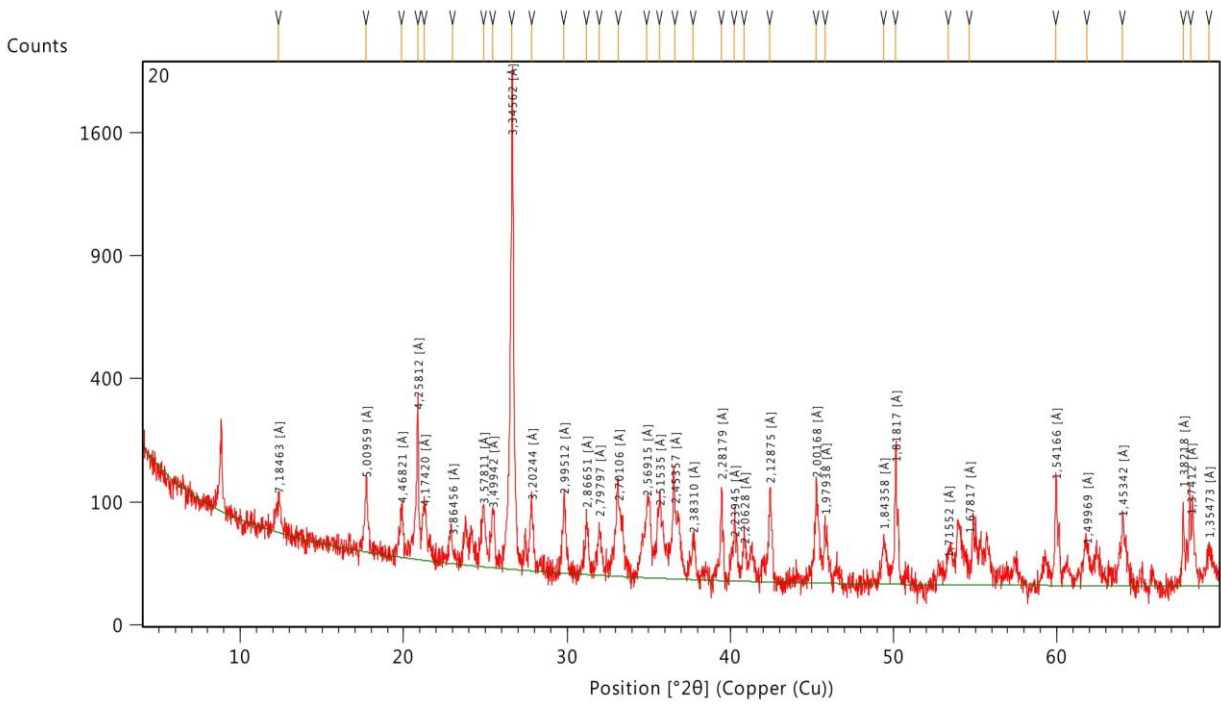
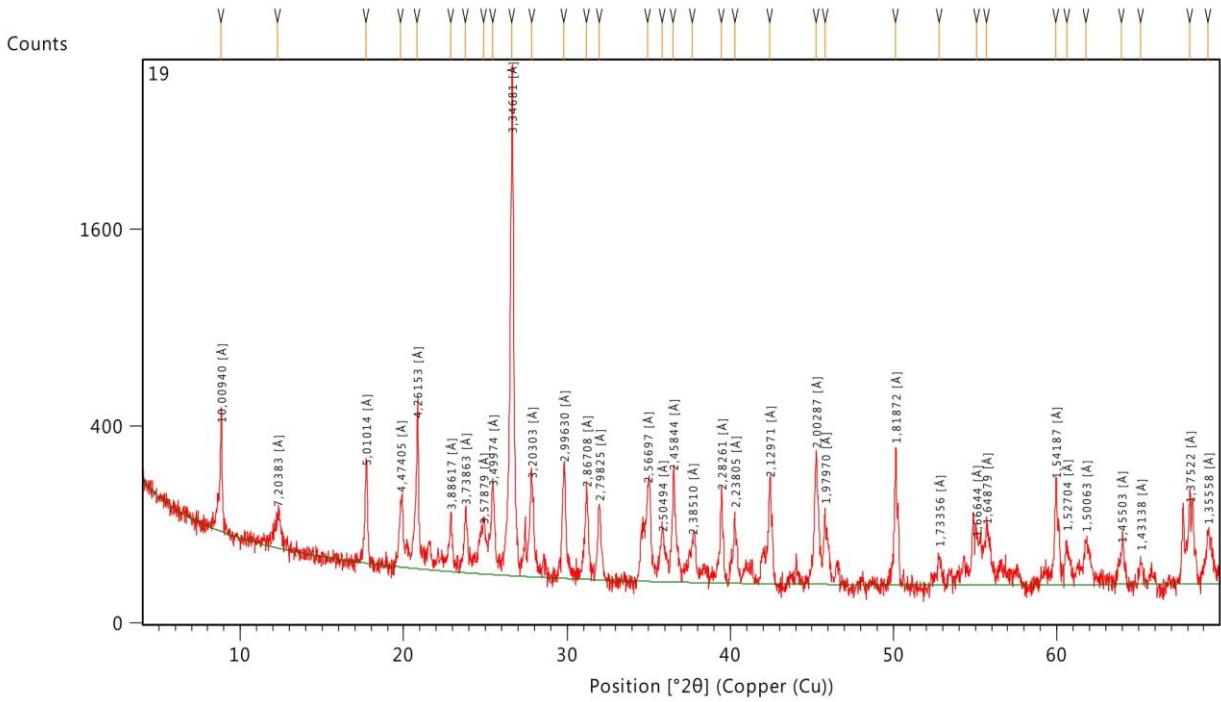


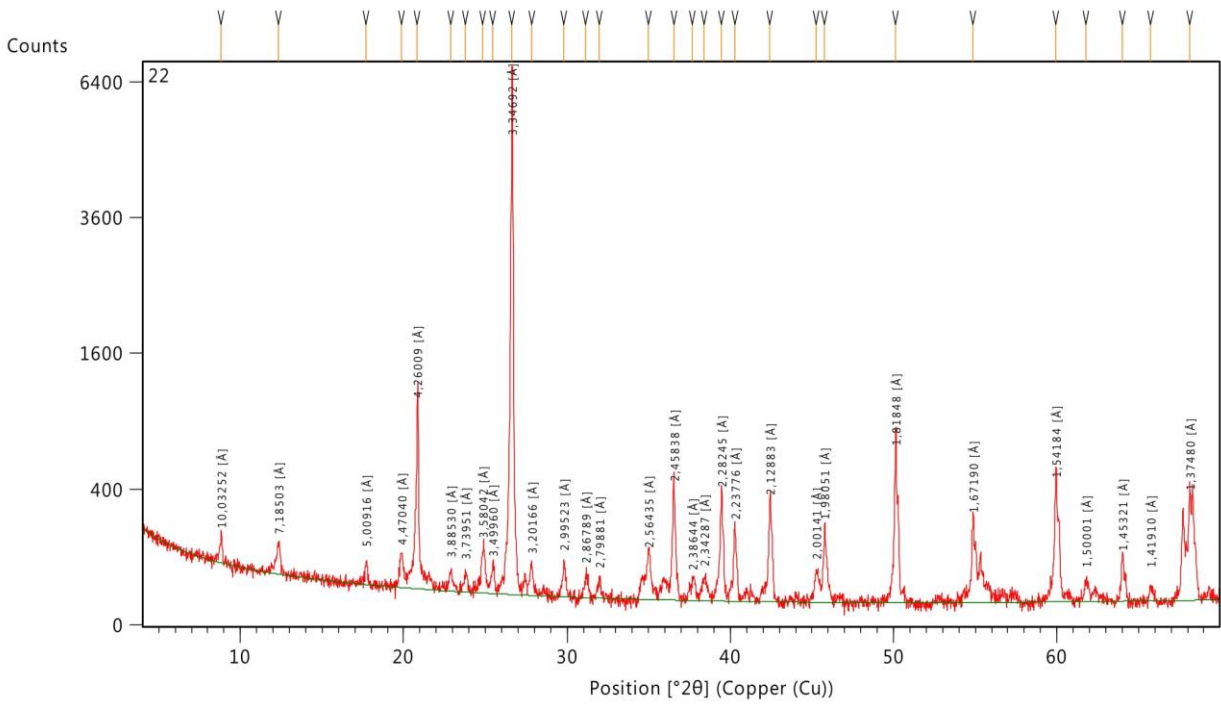
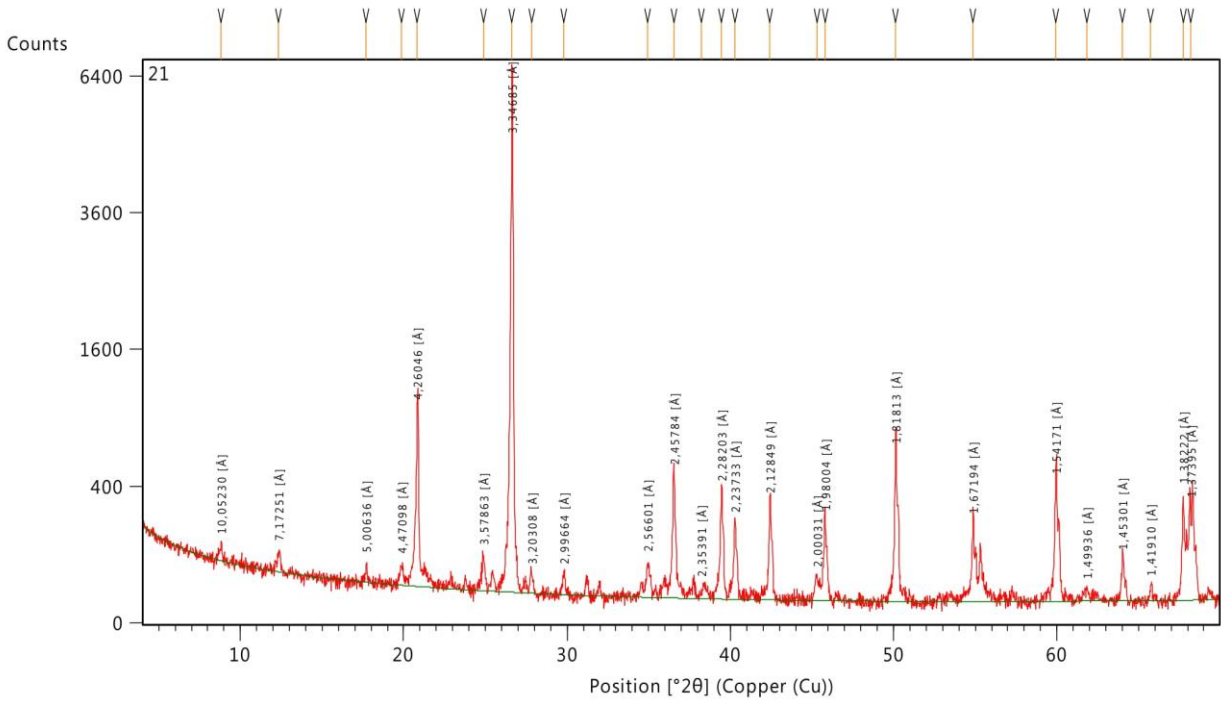


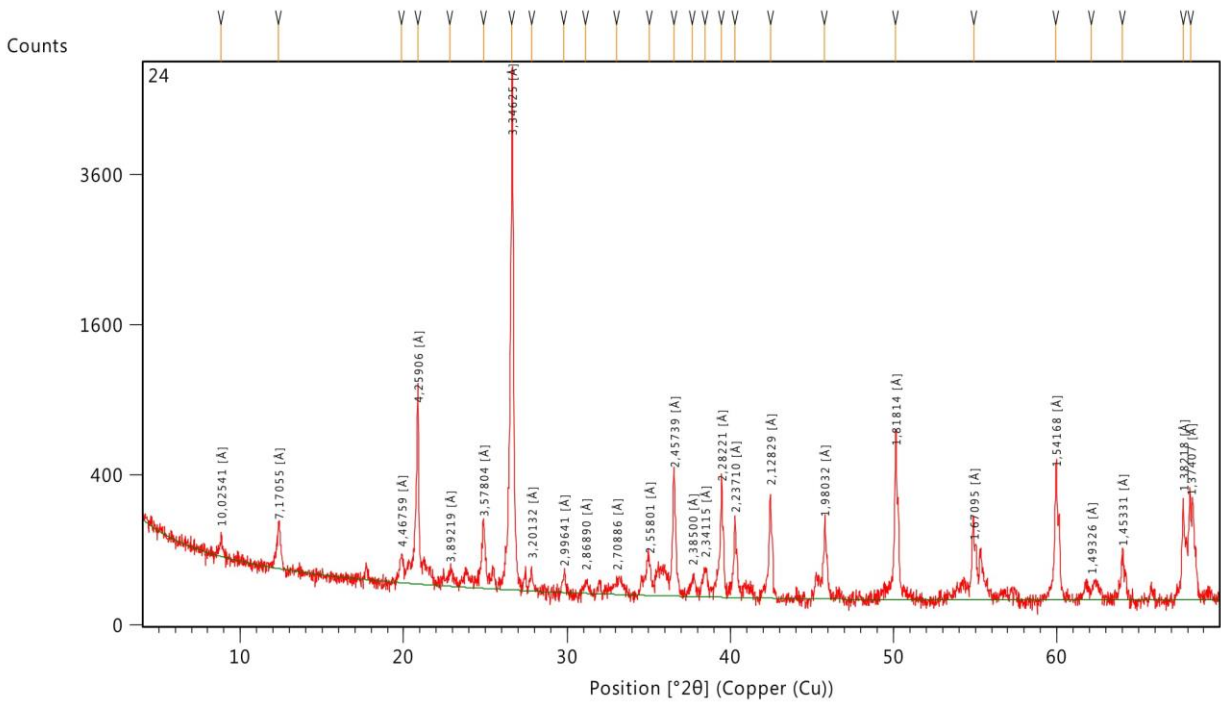
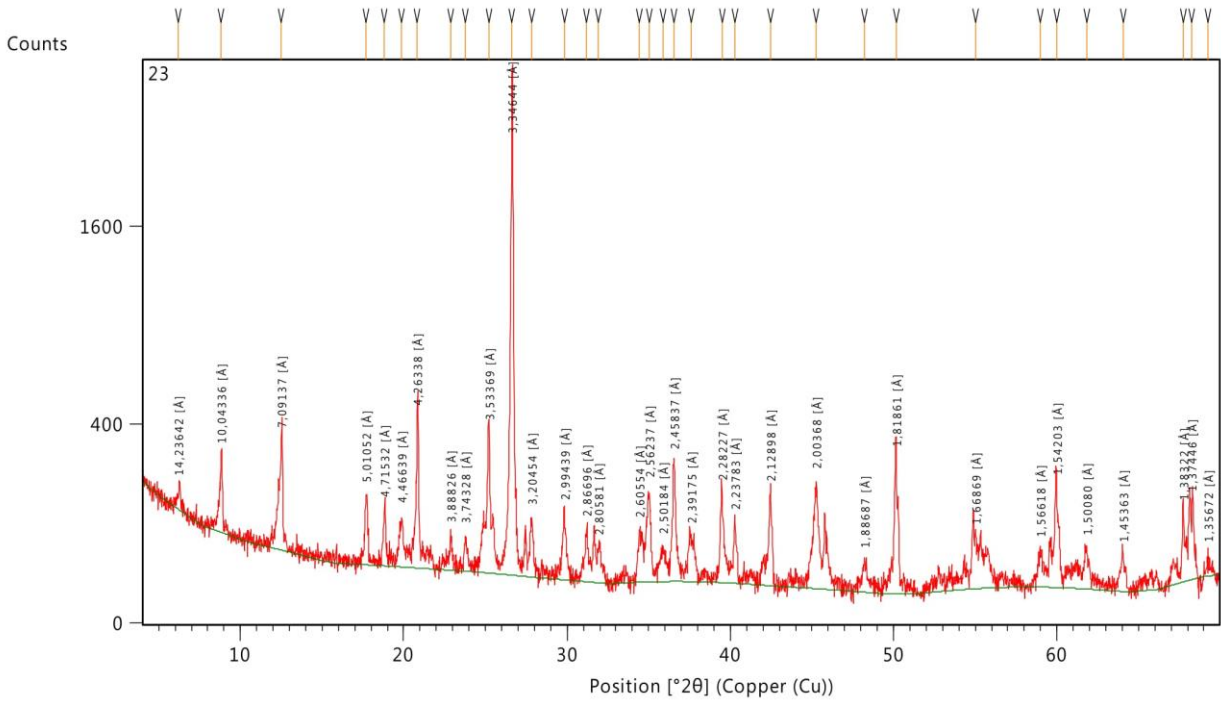


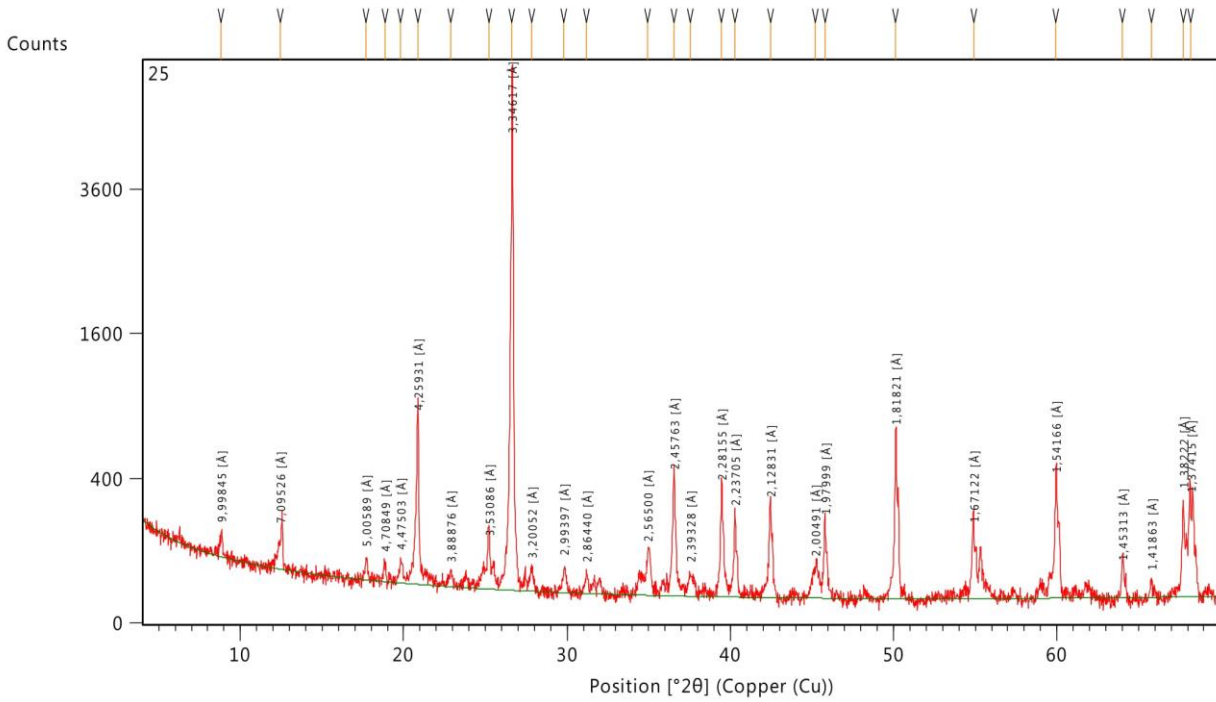




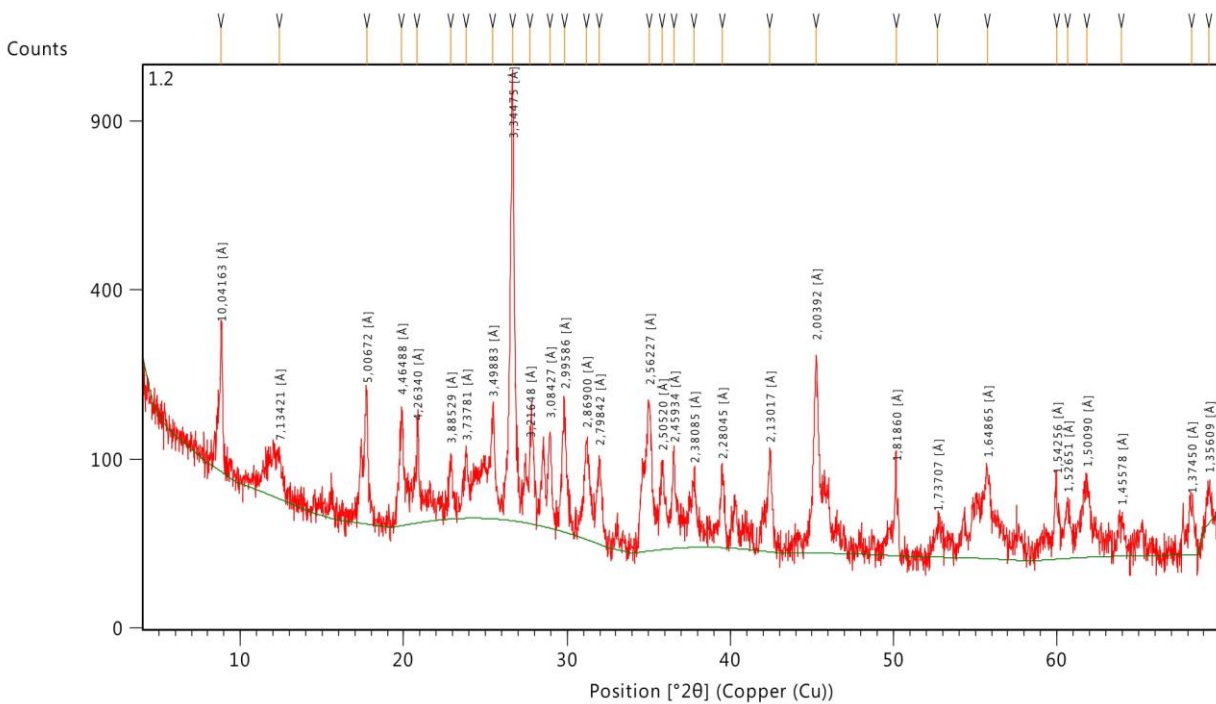


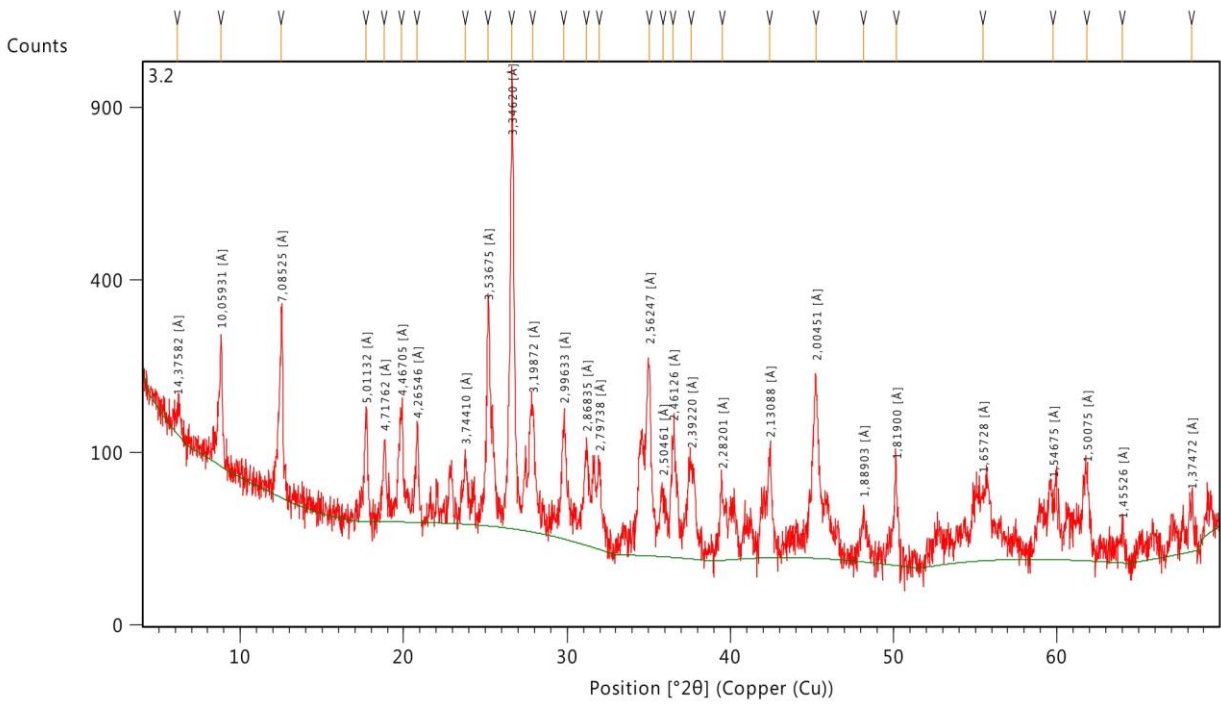
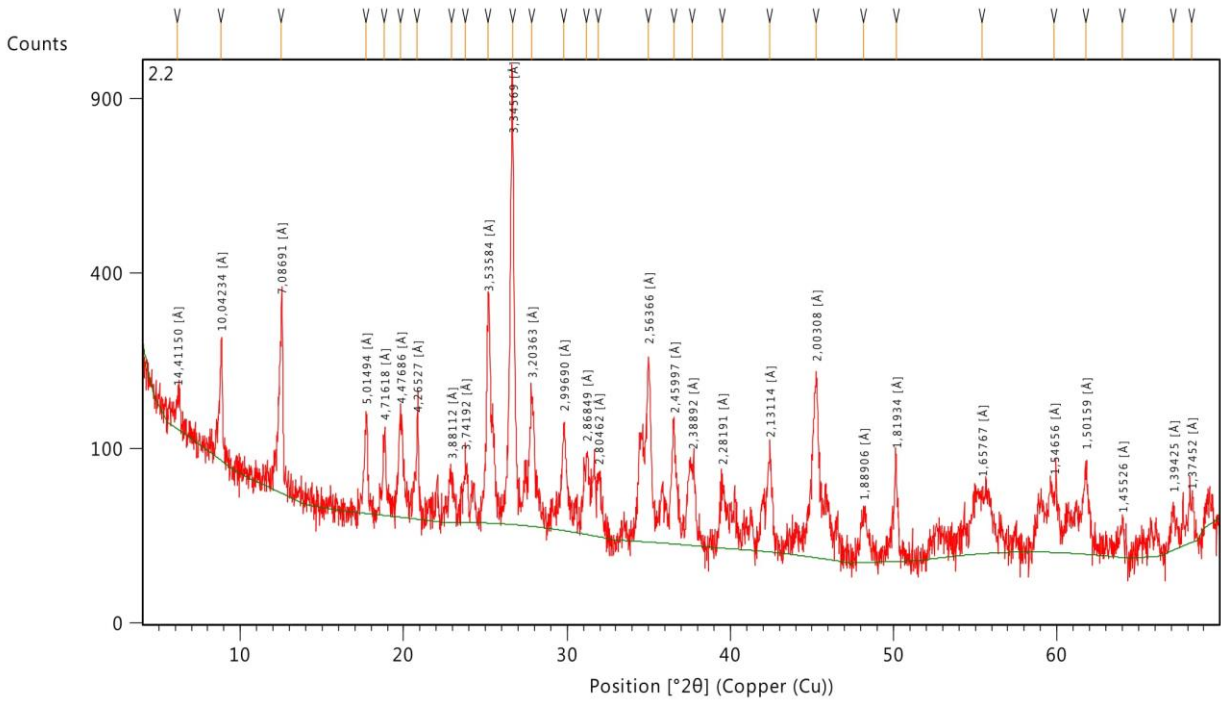


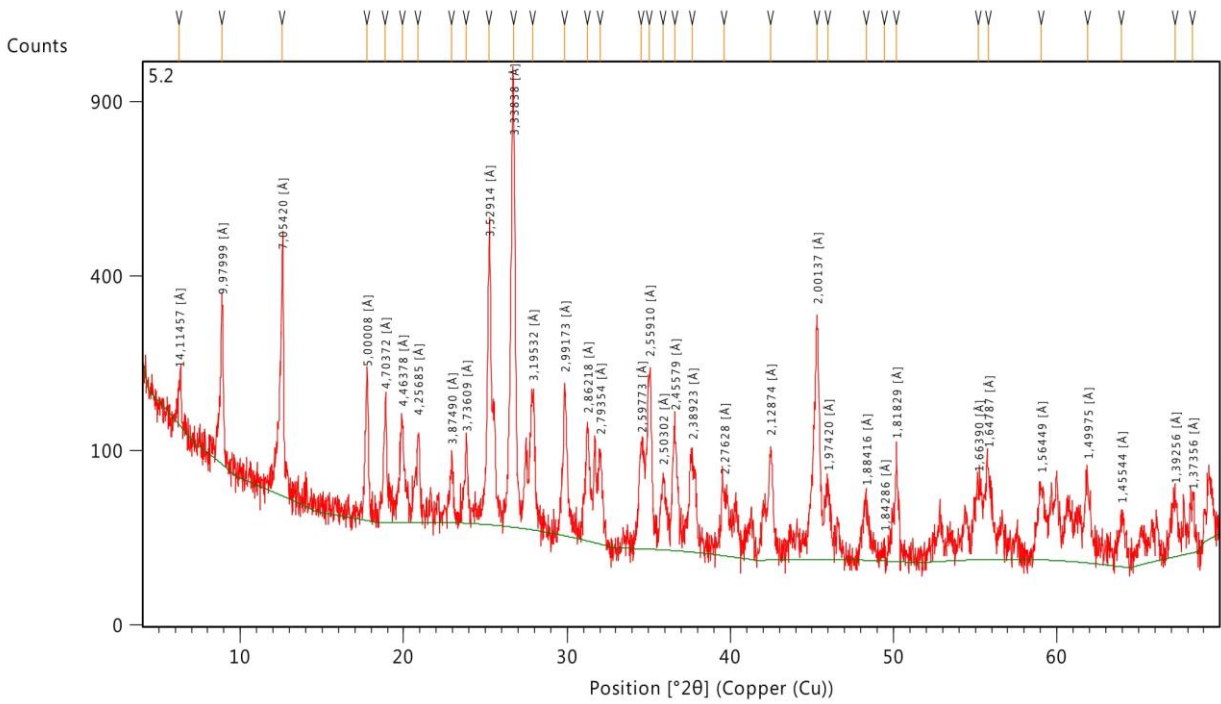
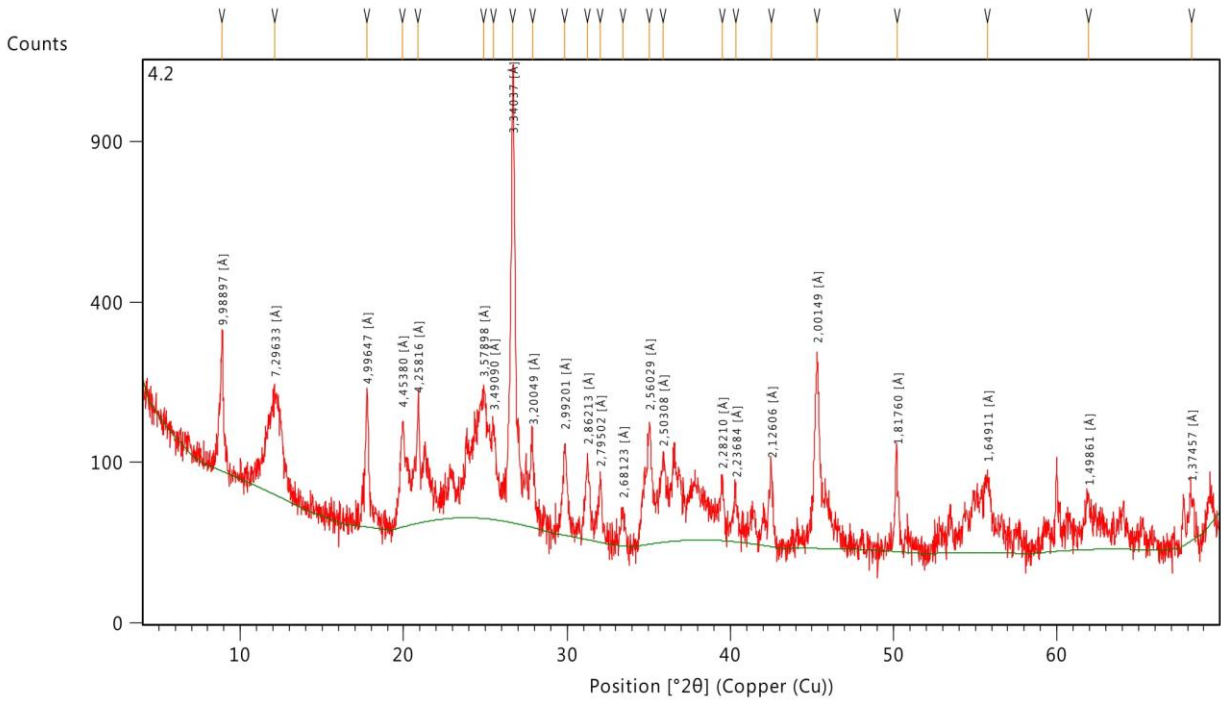


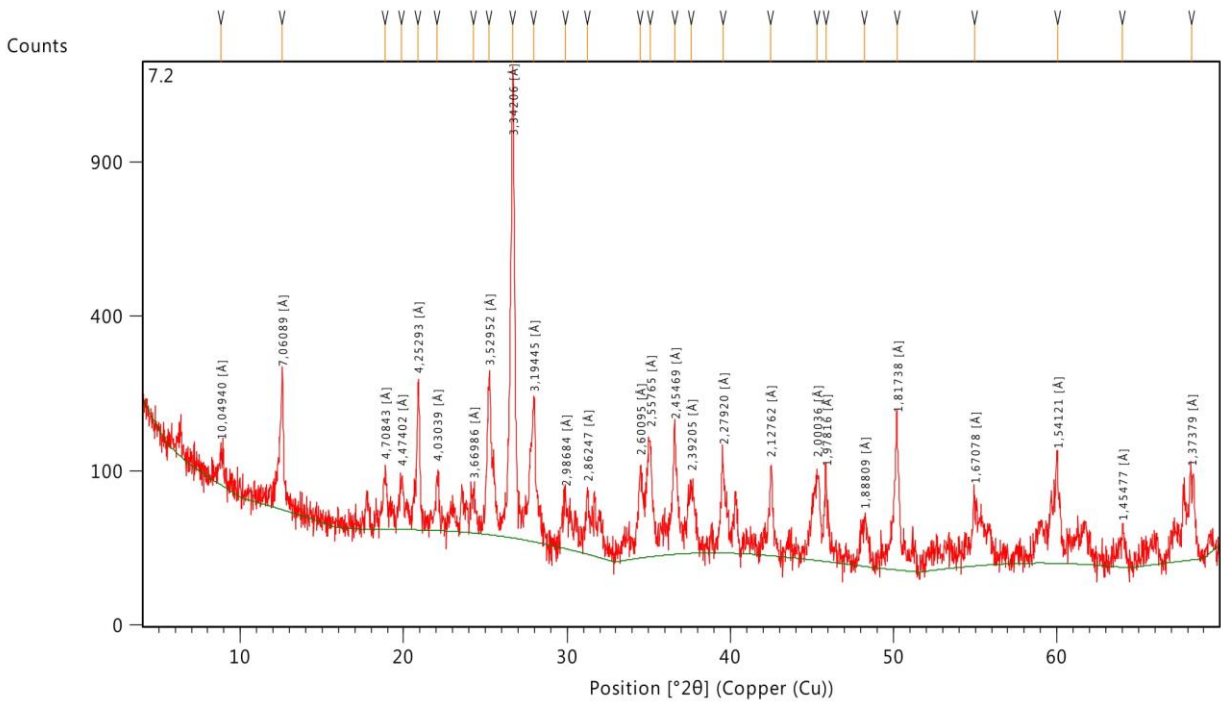
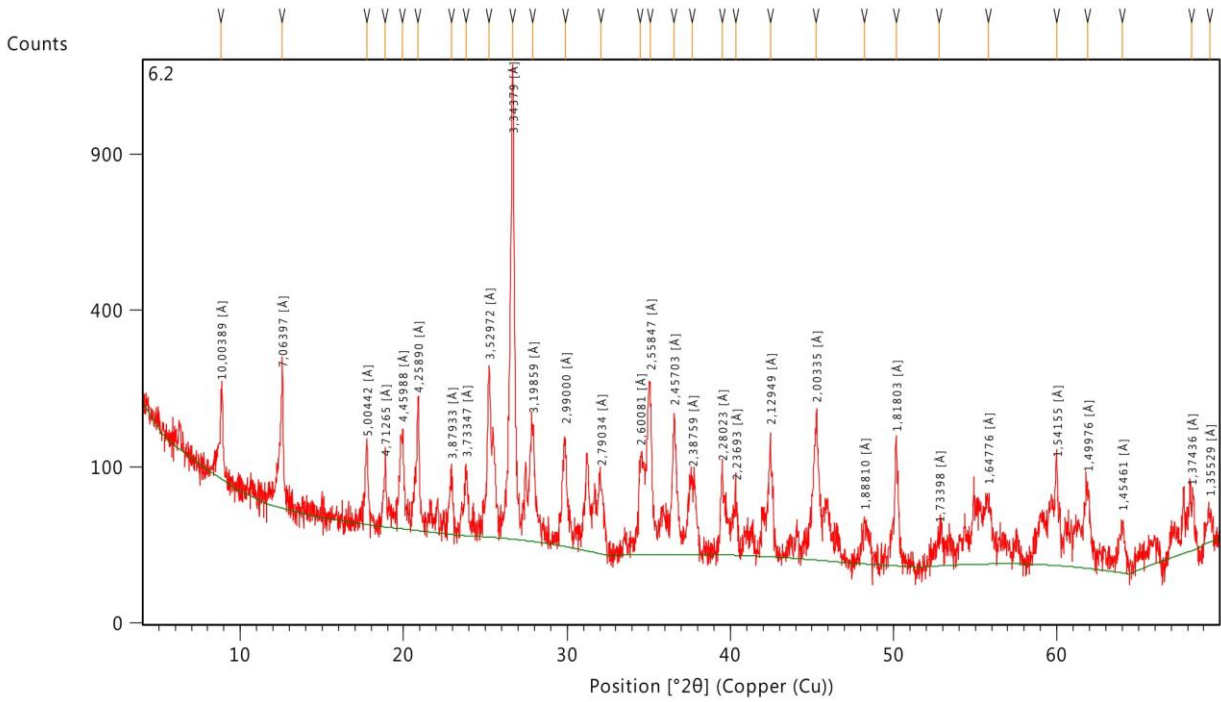


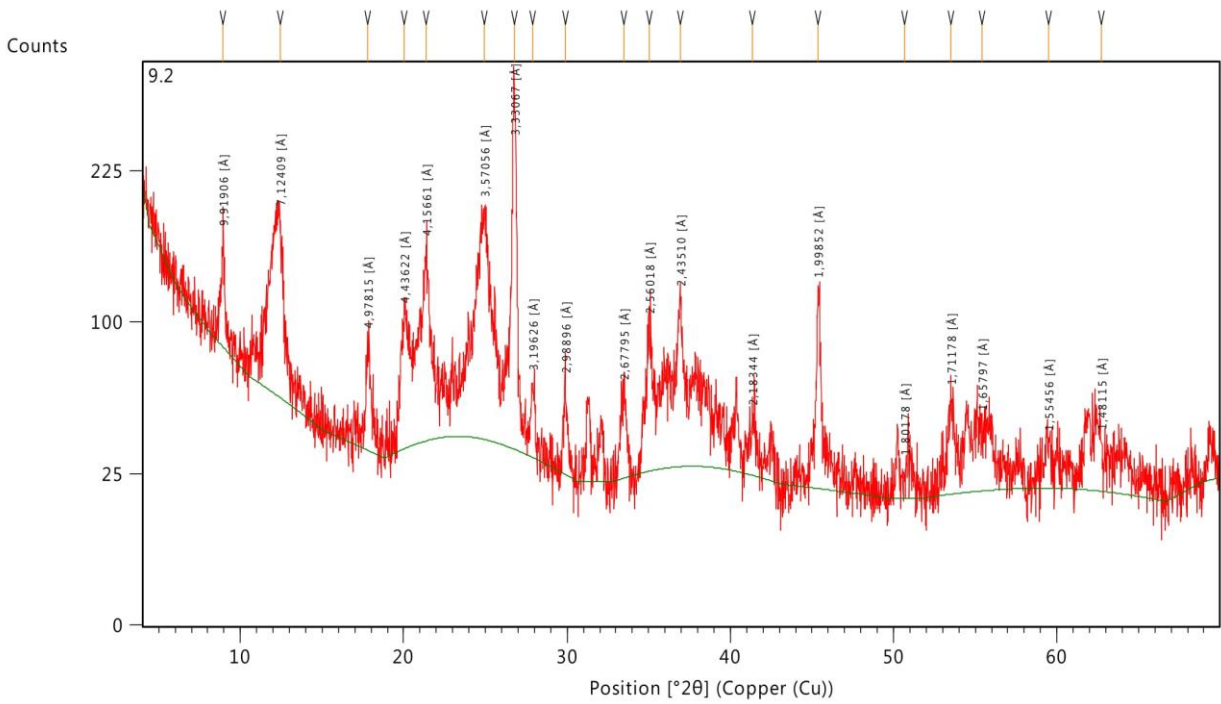
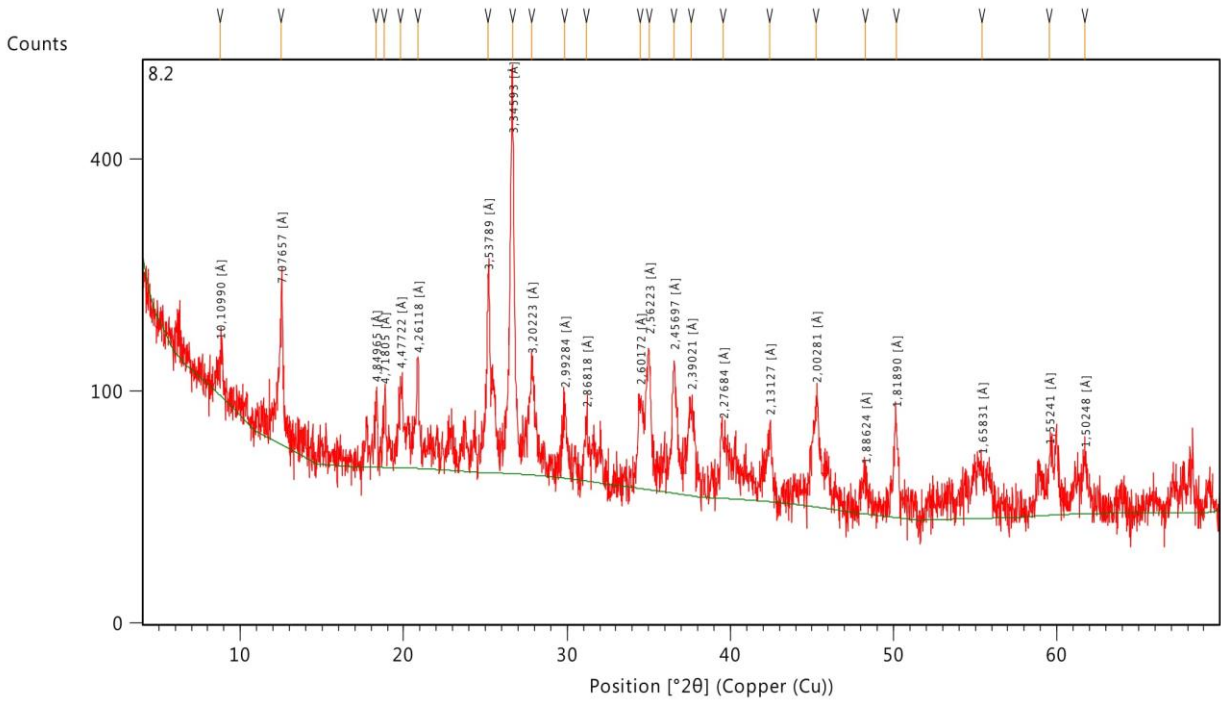
Análise DRX dos agregados não orientados (<2µm)

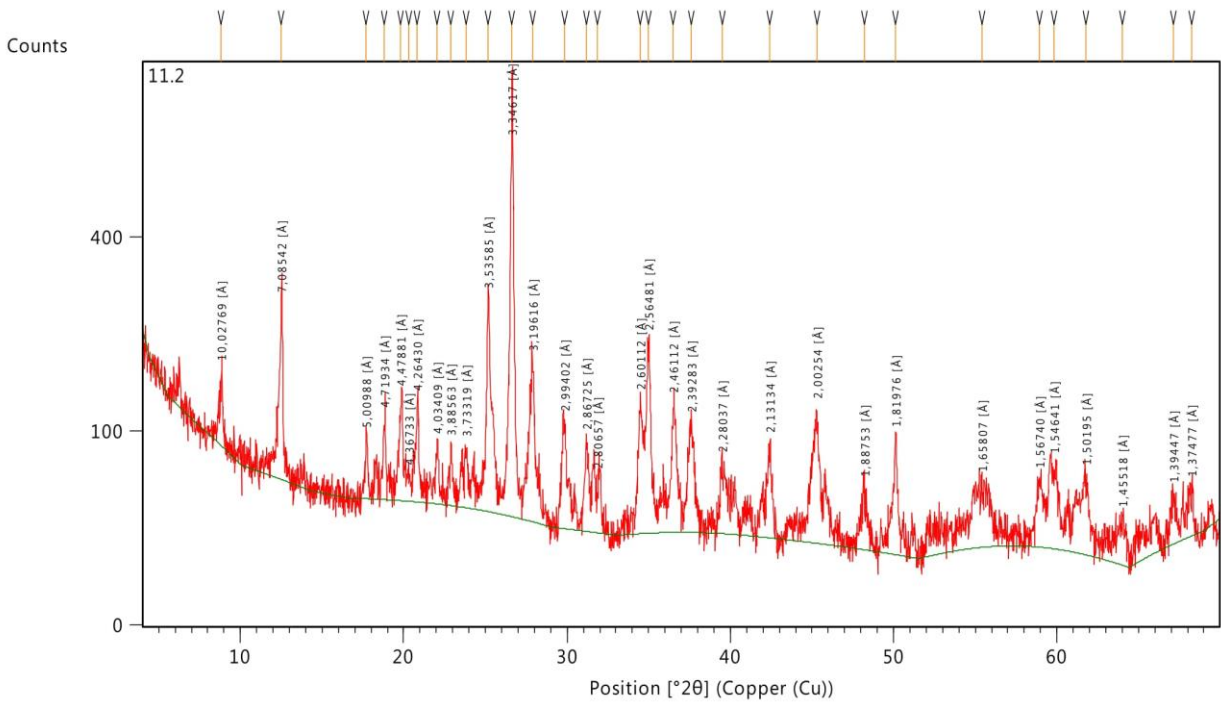
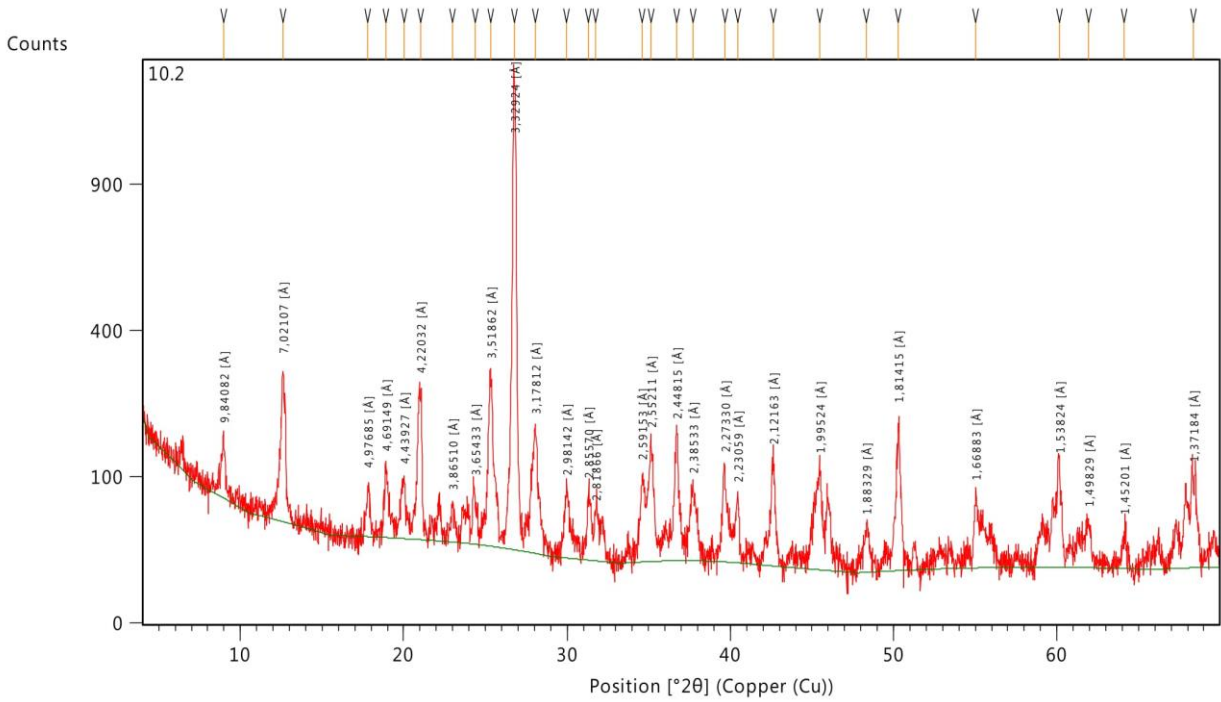


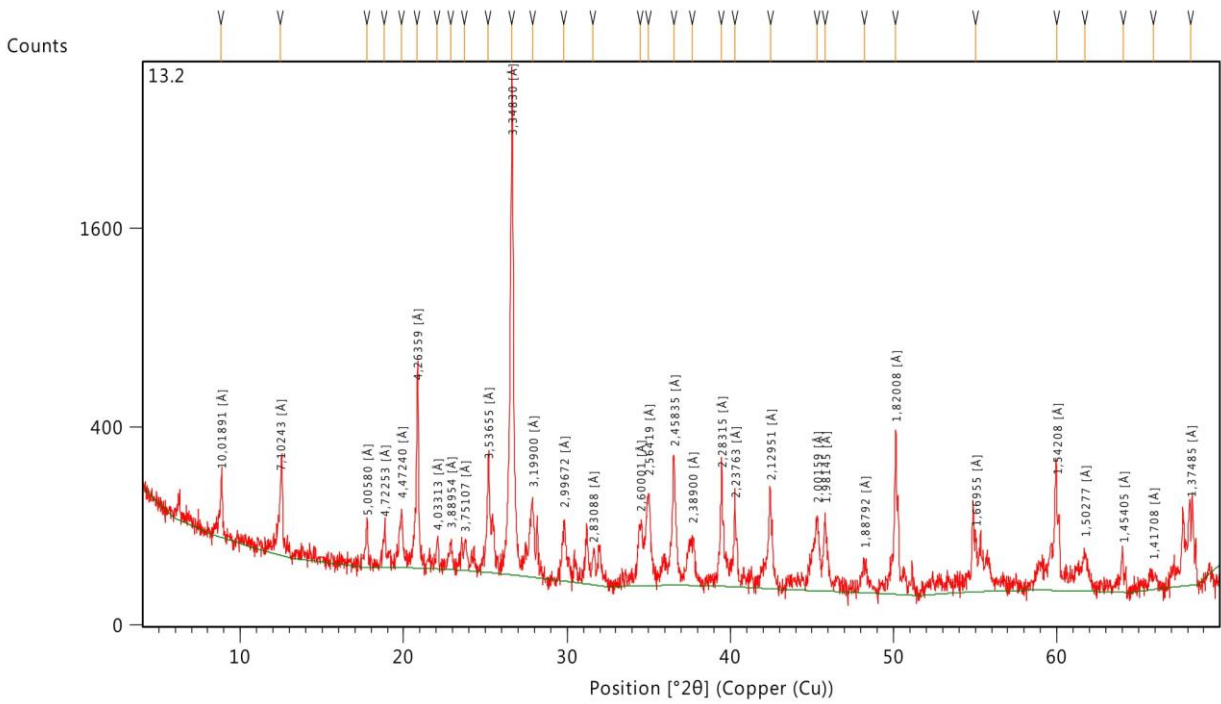
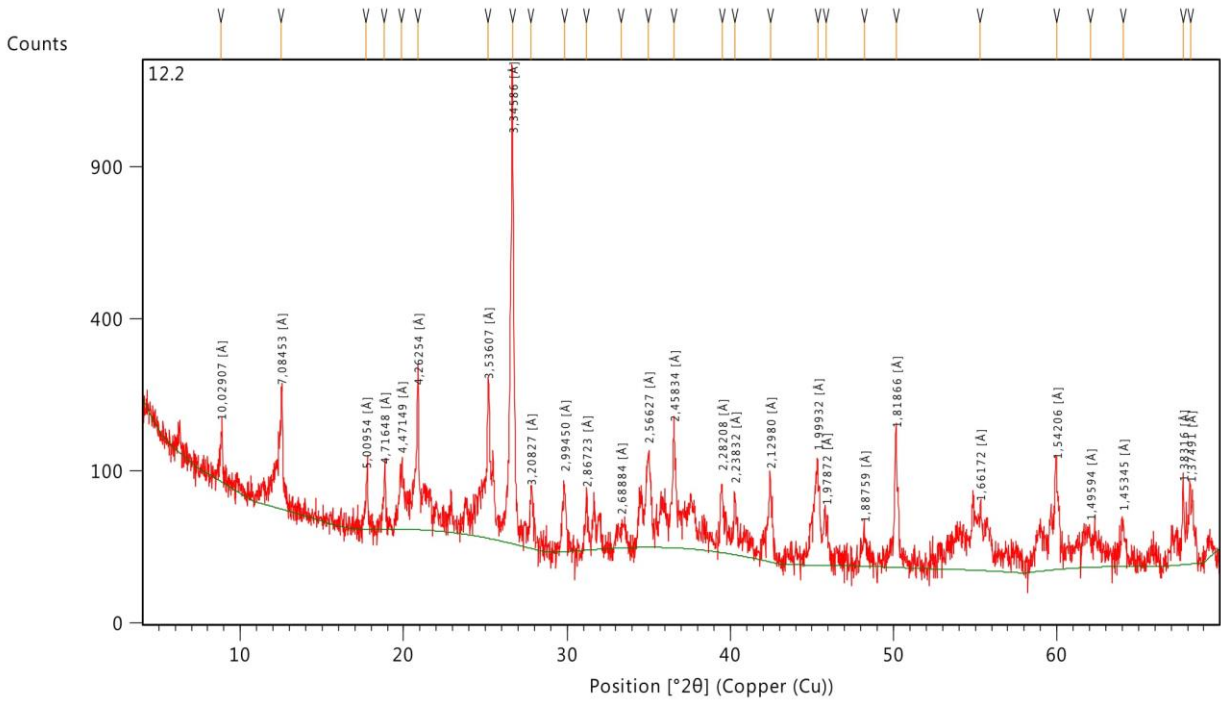


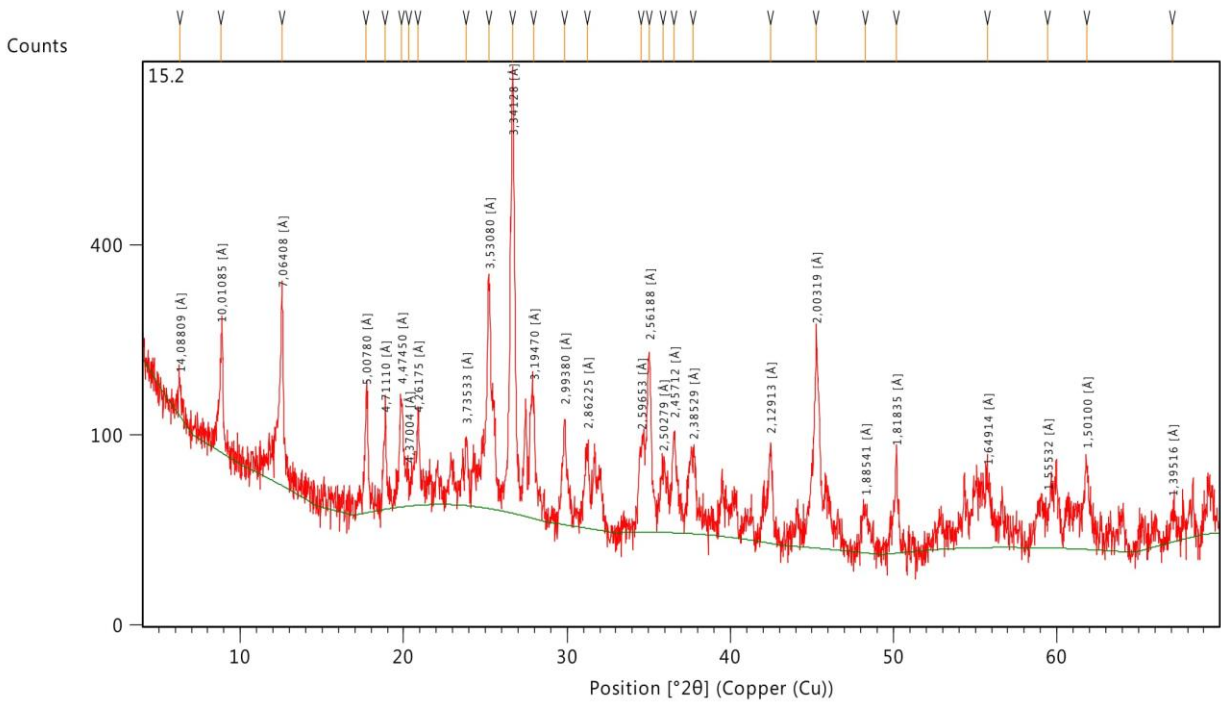
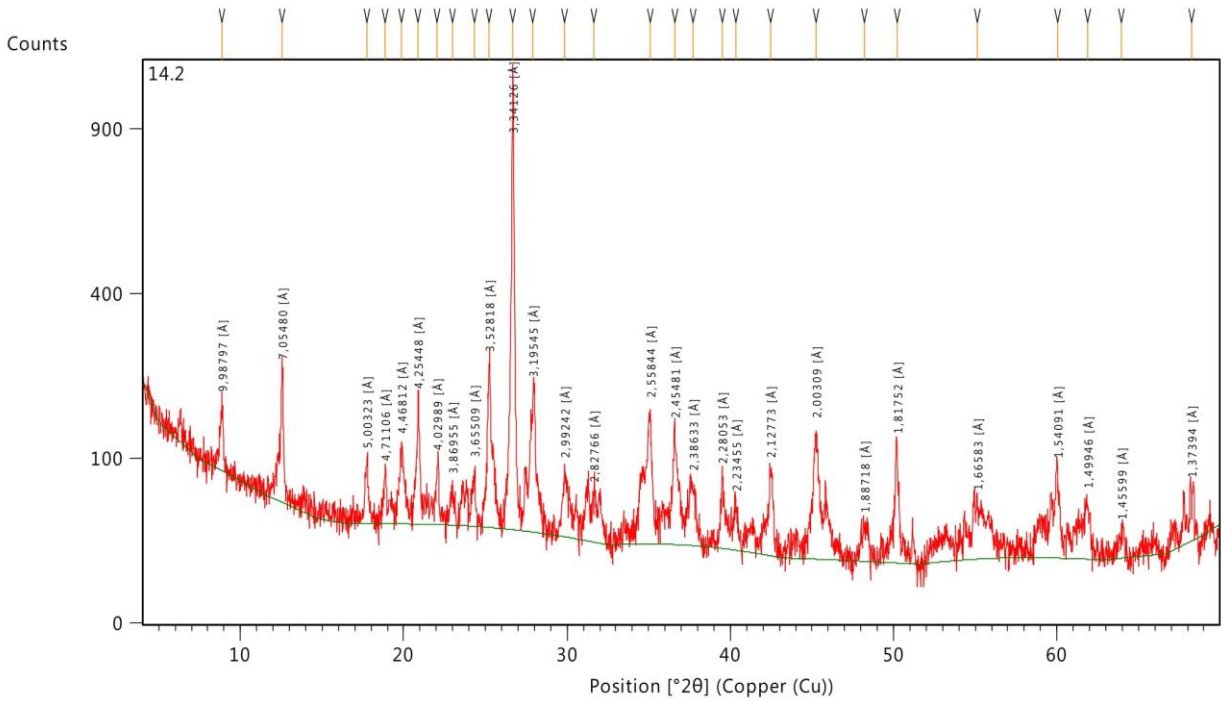


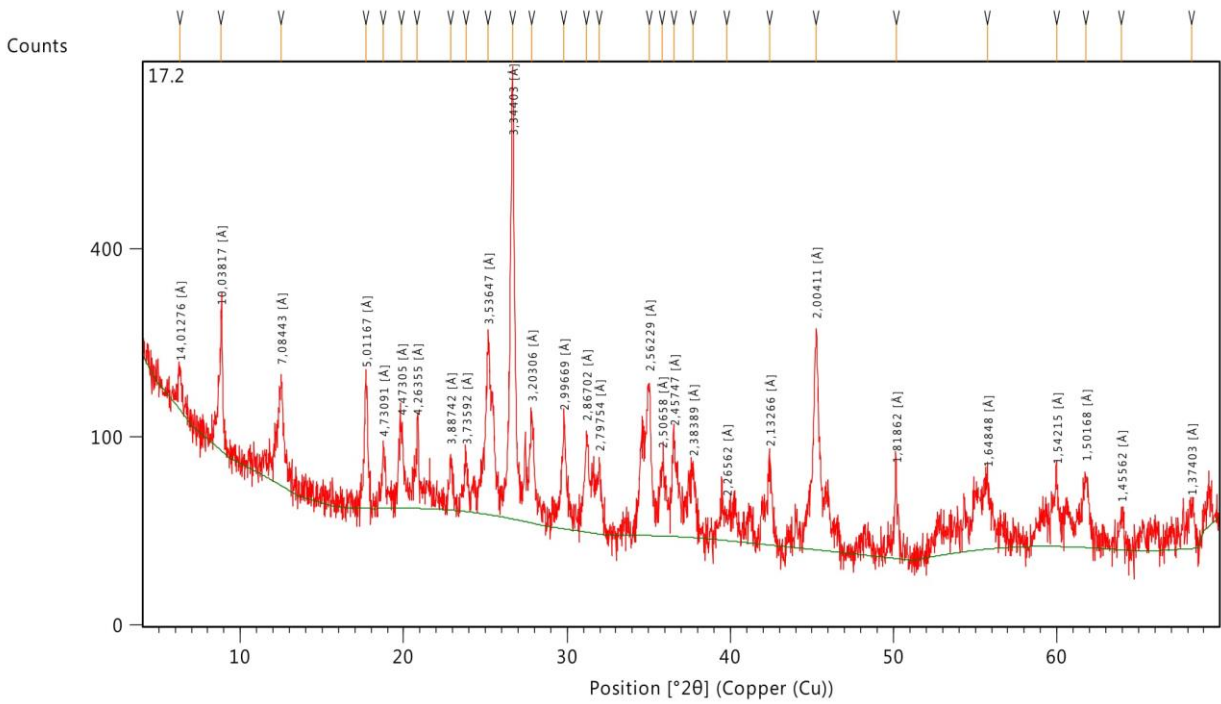
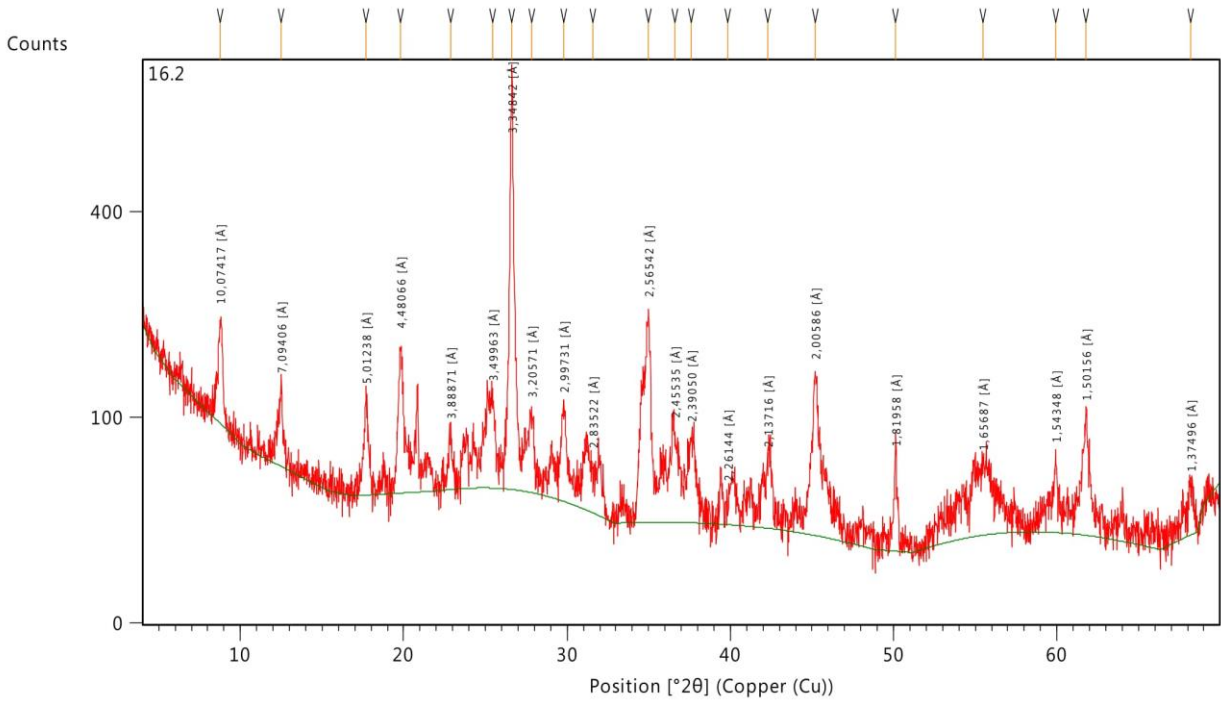


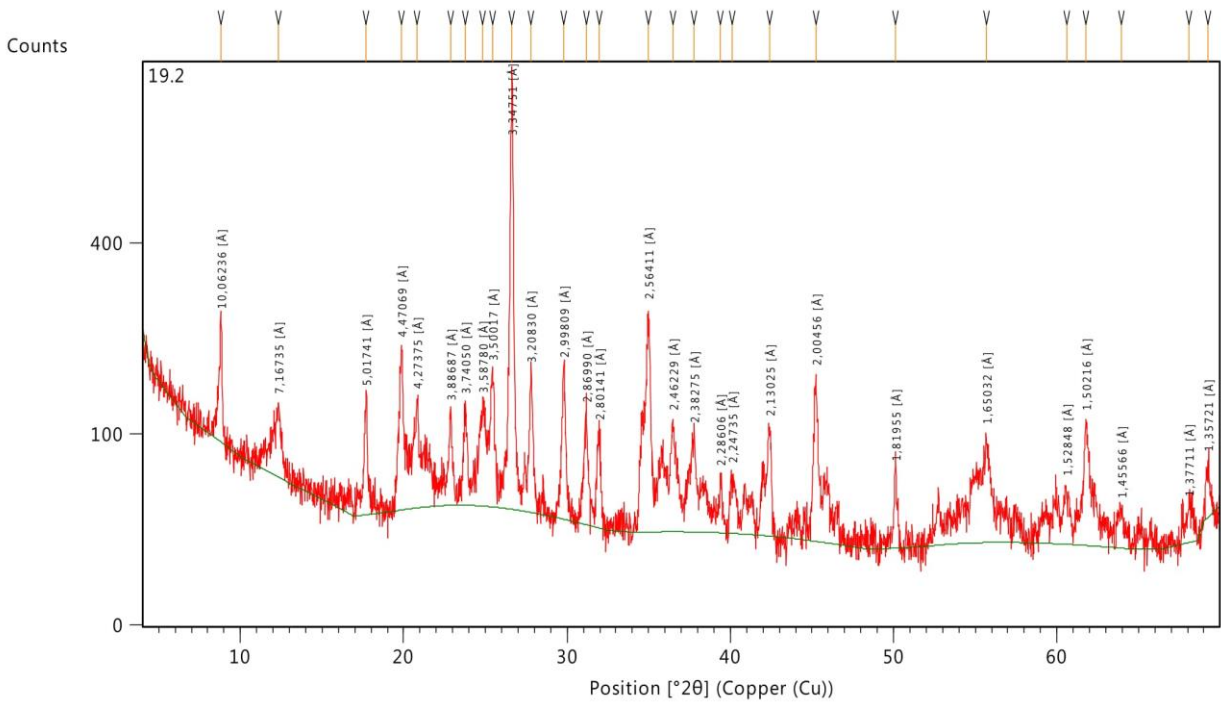
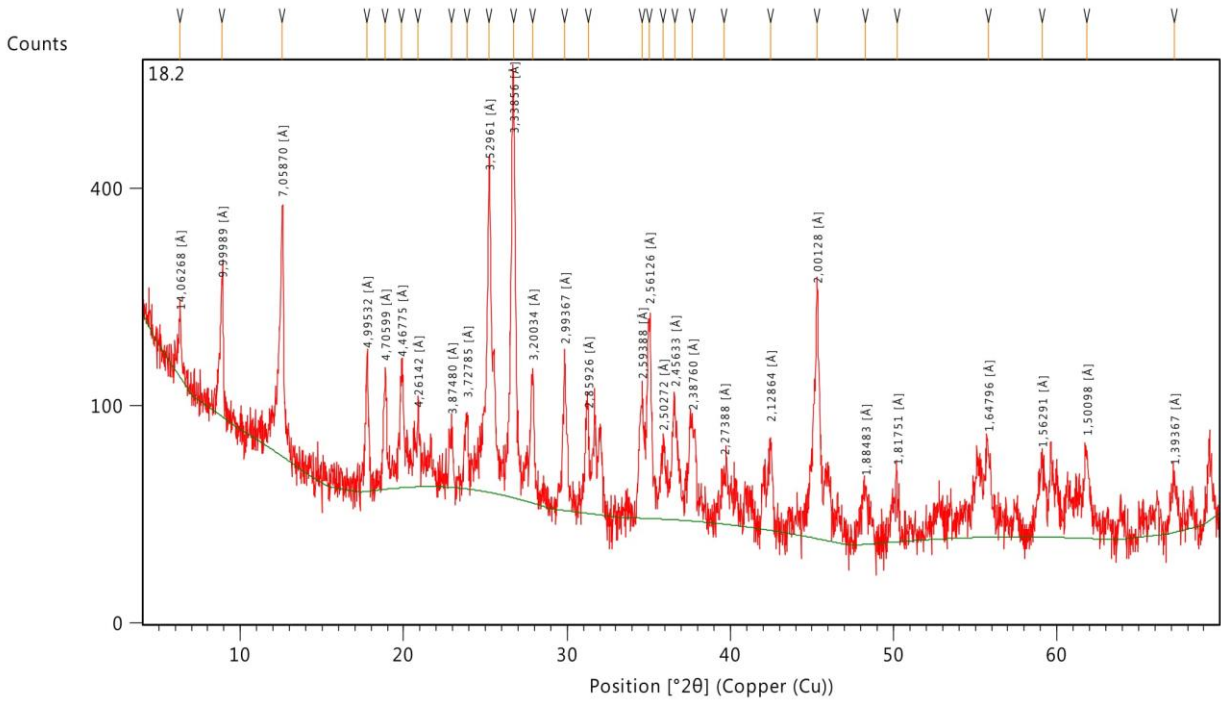


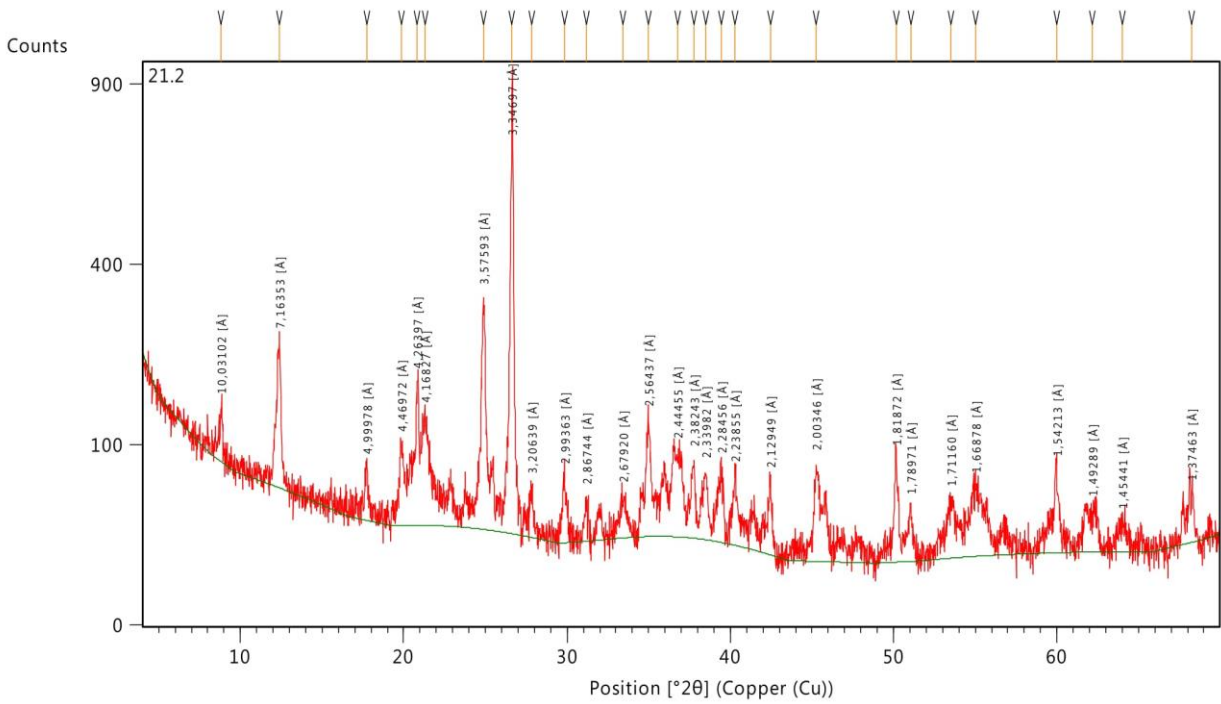
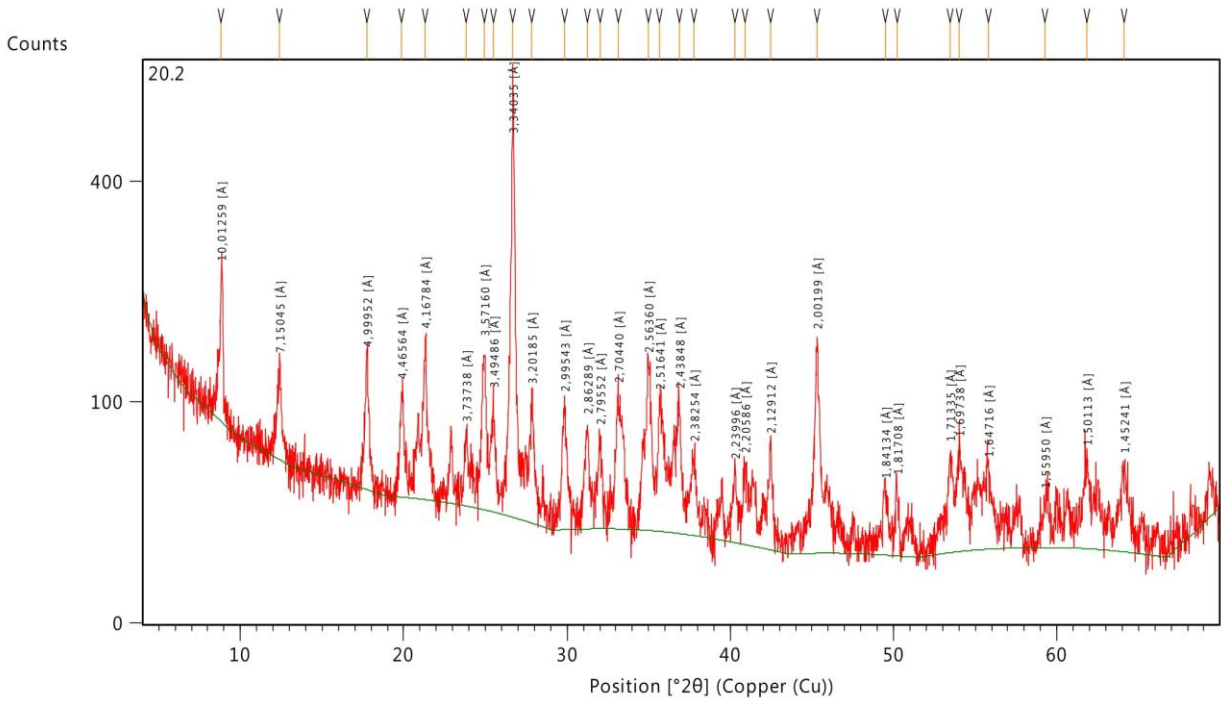


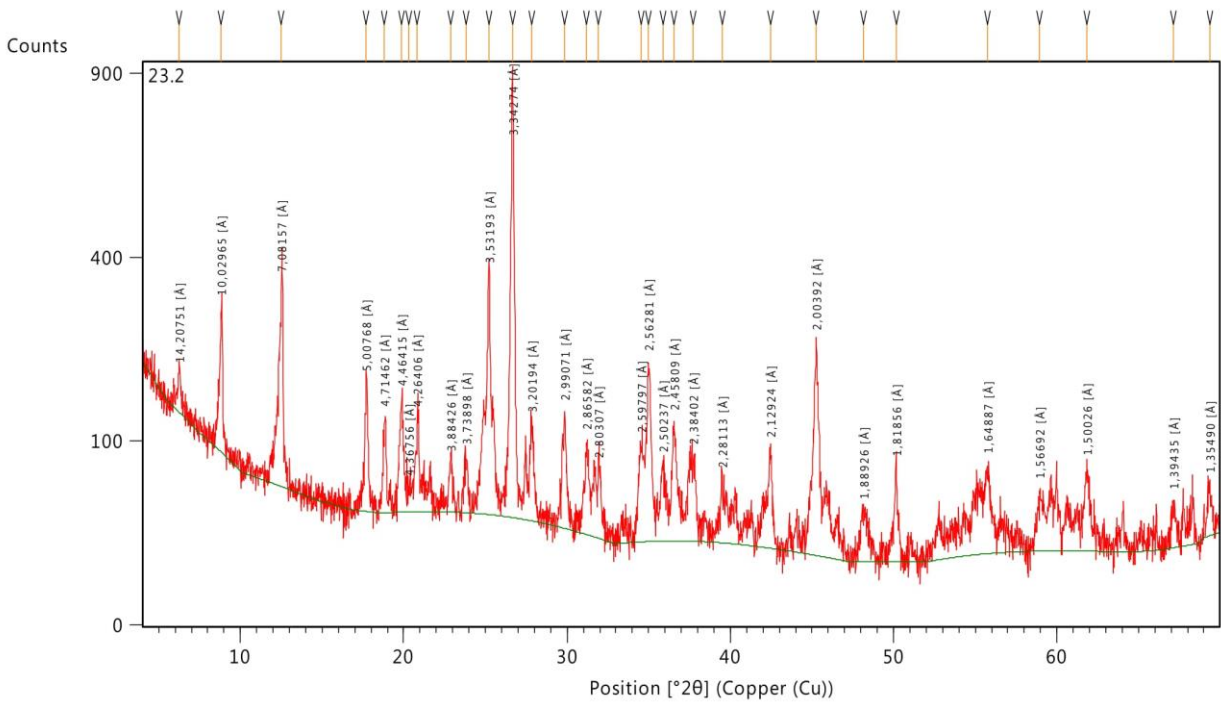
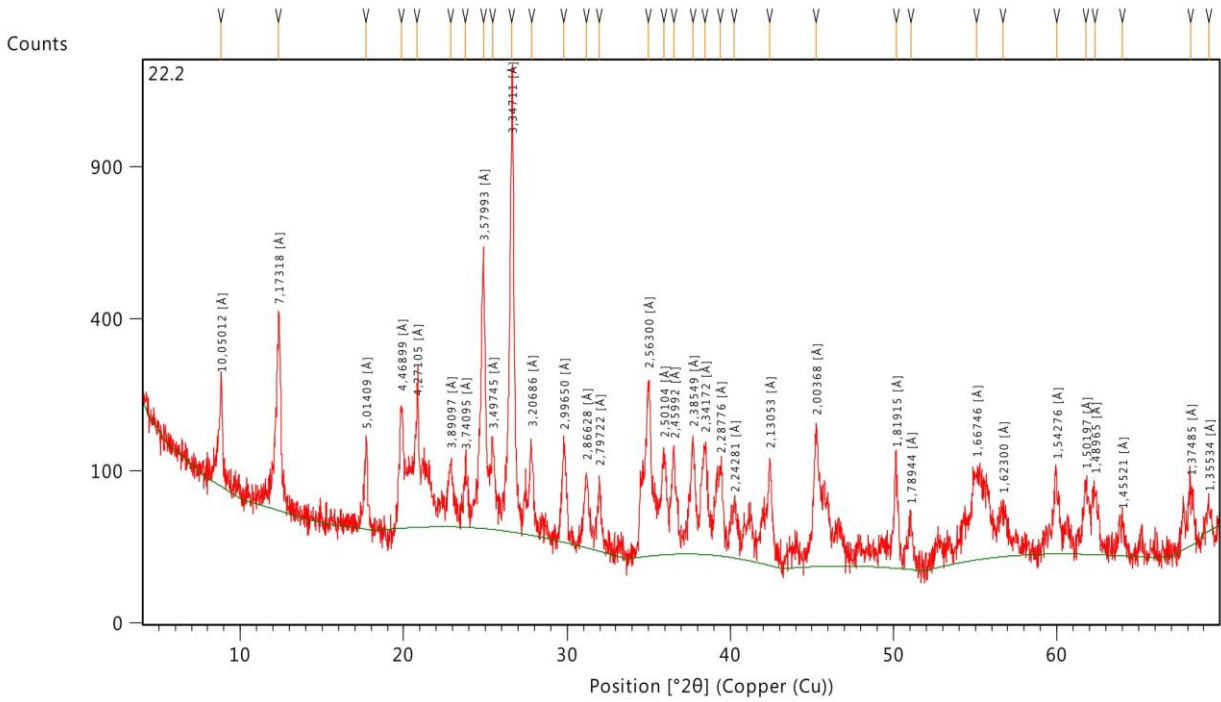


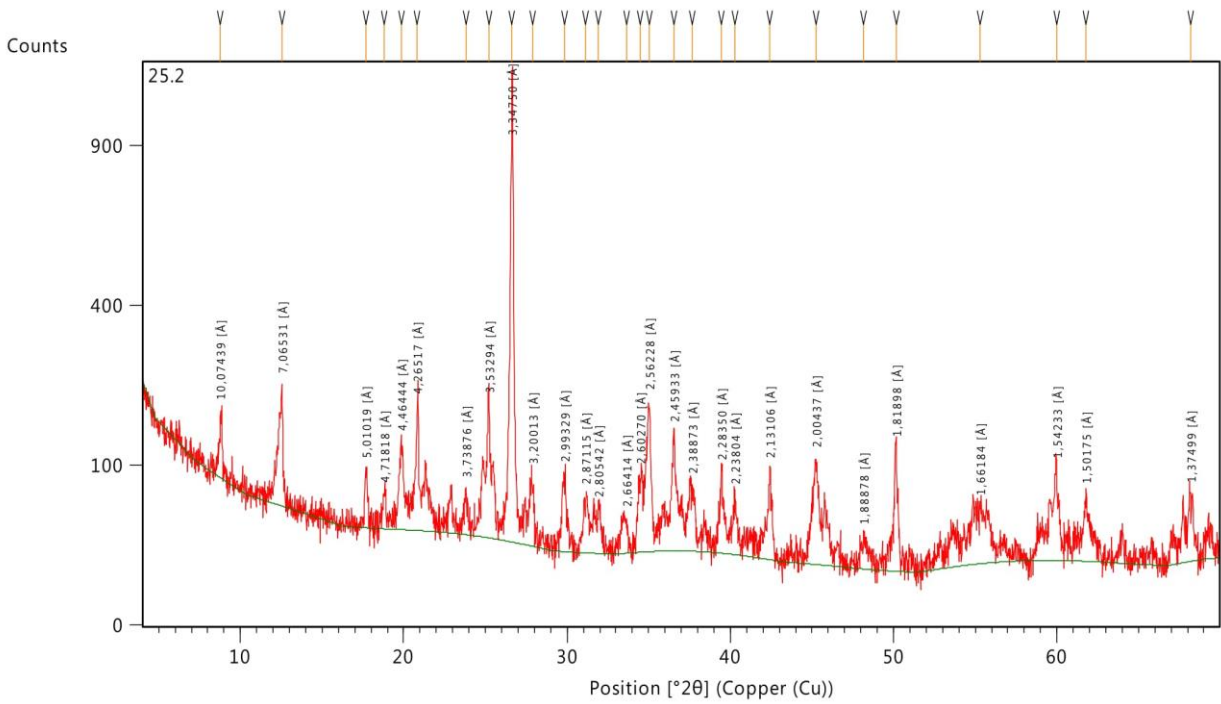
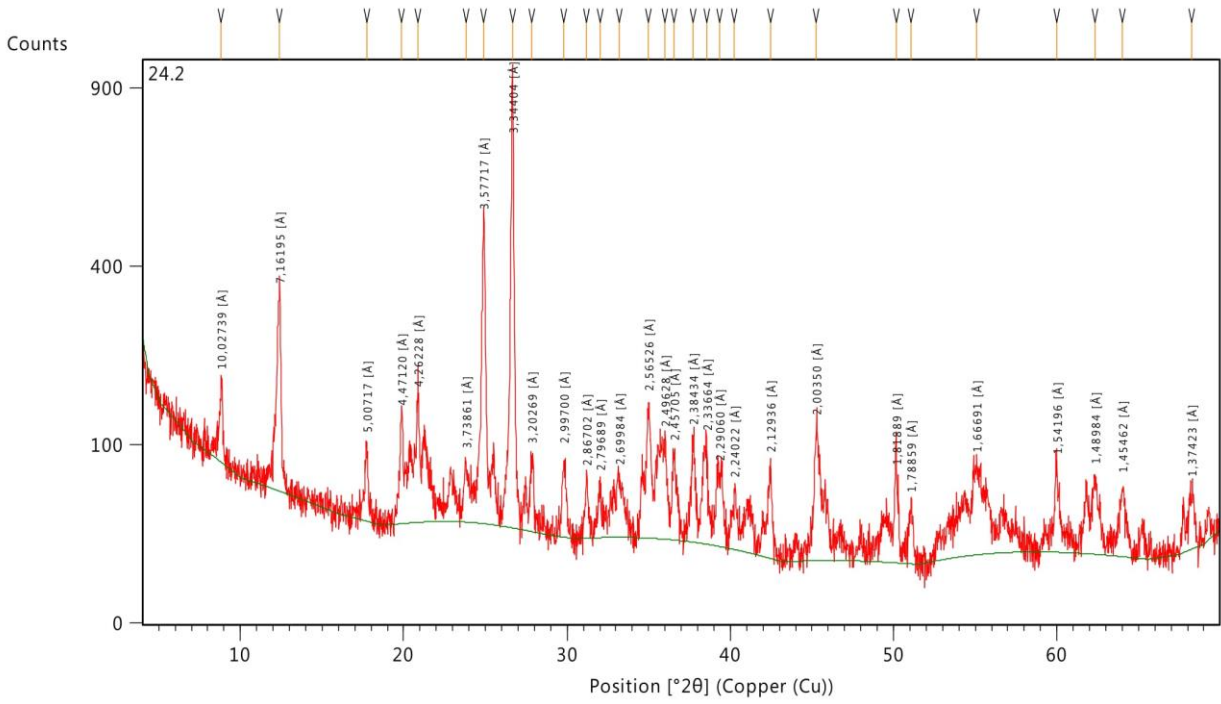










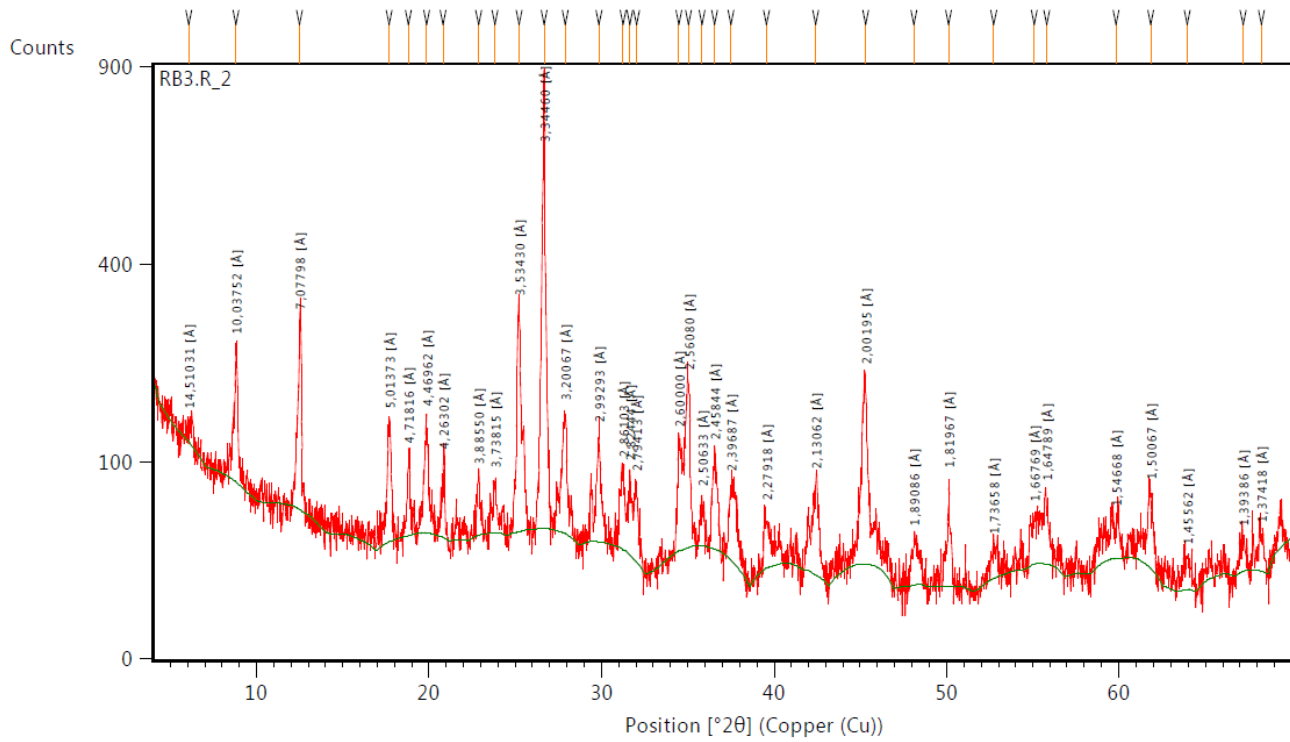


Repetição da análise de agregados não orientados (<2μm)

Date: 05-07-2017 Time: 10:27:23

File: RB3.R_2

User: Iaraterroso

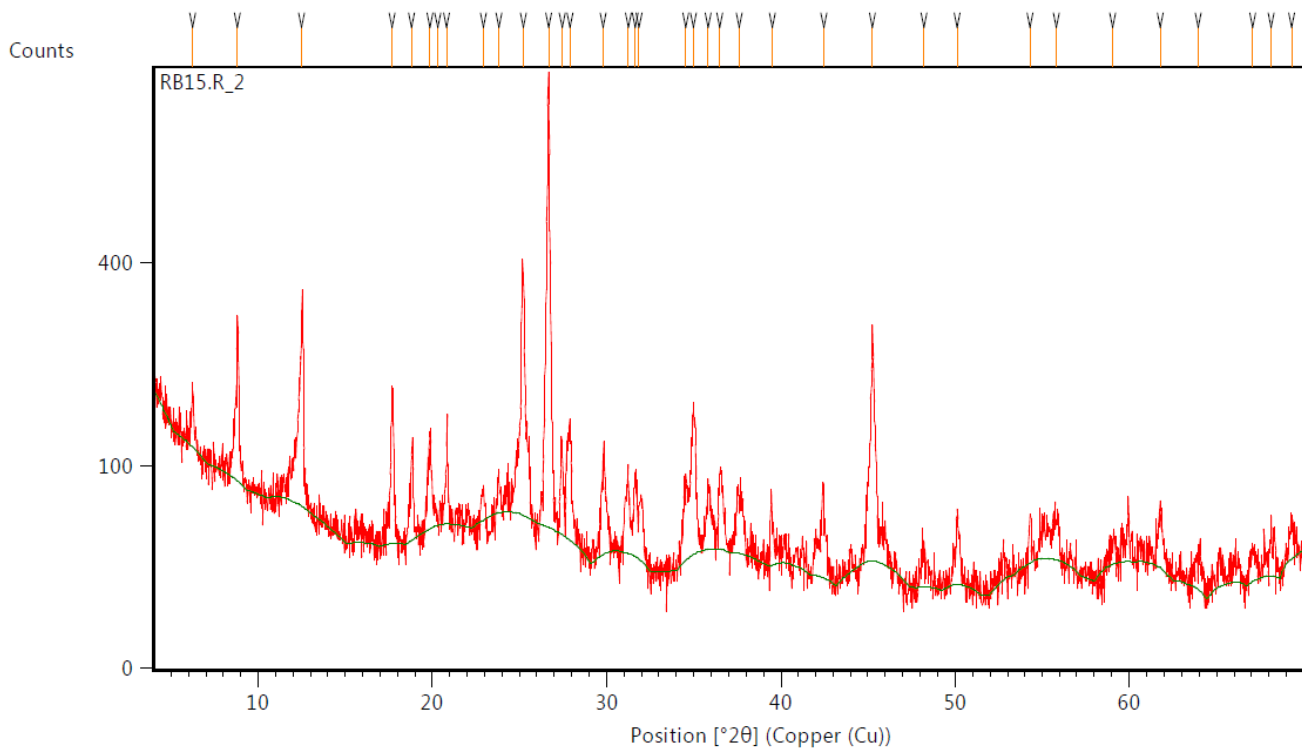


Page: 1 of 1

Date: 05-07-2017 Time: 10:29:51

File: RB15.R_2

User: Iaraterroso



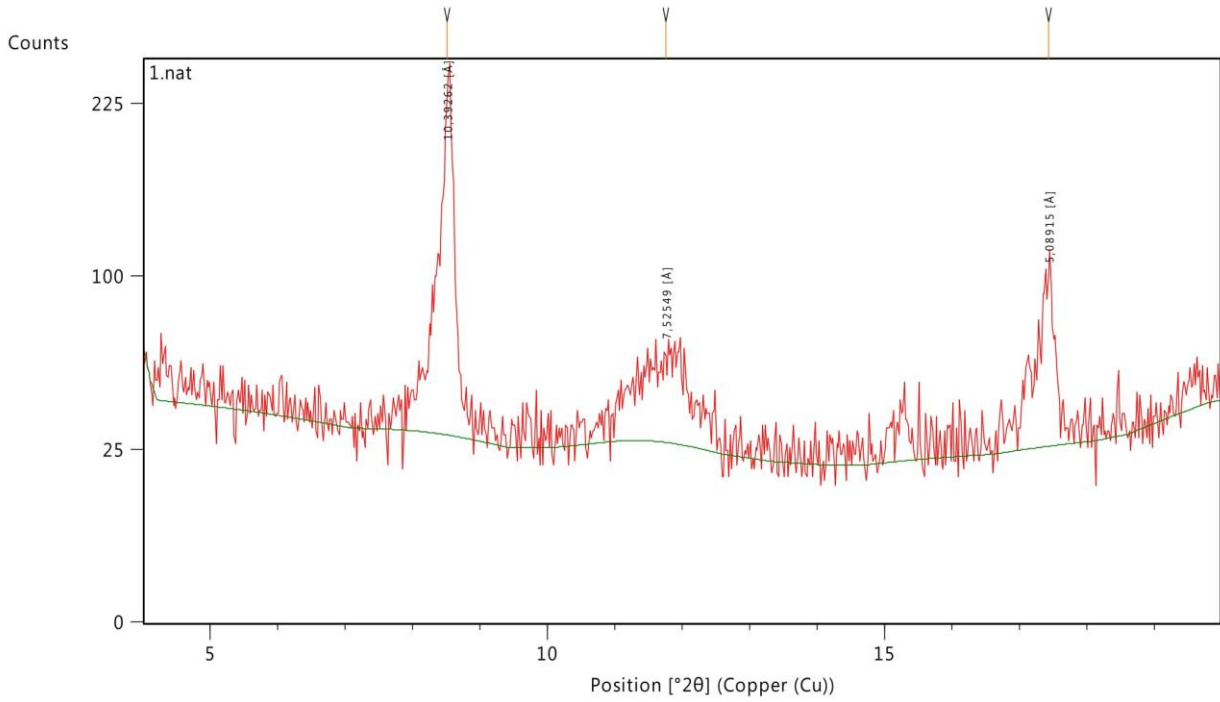
Page: 1 of 1

Análise DRX dos agregados orientados (< 2µm)

Date: 03-04-2017 Time: 11:59:15

File: 1.nat

User: Iaraterroso

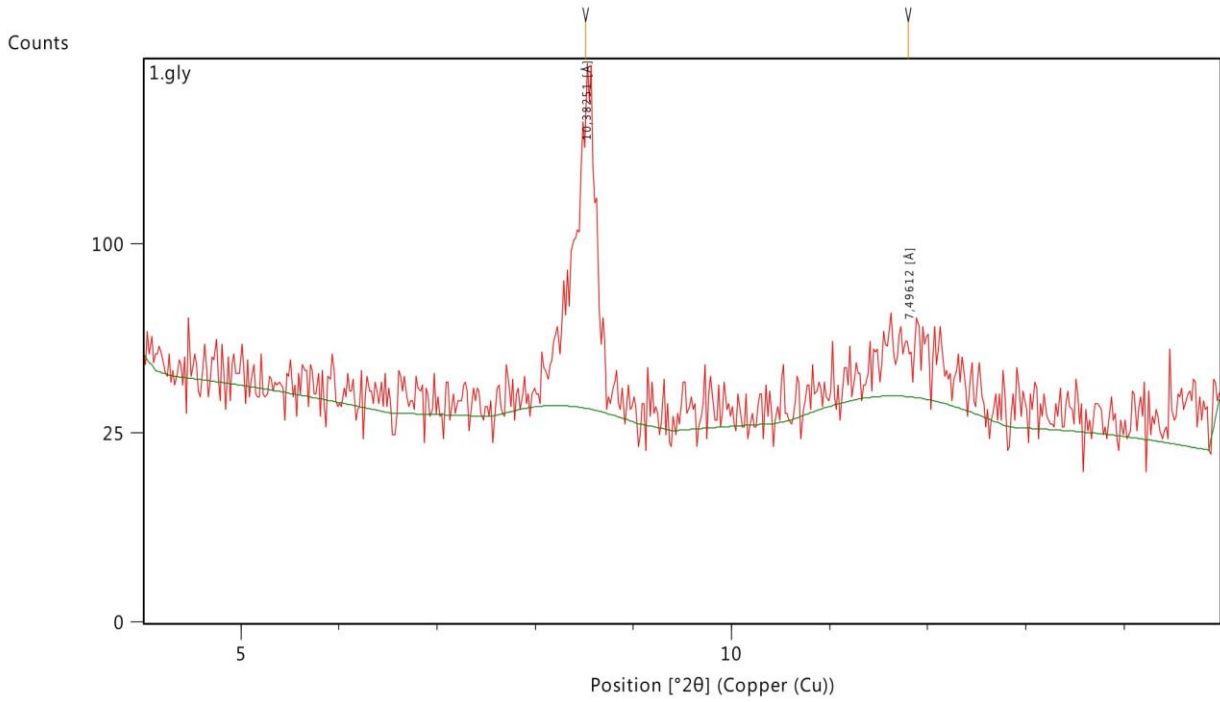


Page: 1 of 1

Date: 03-04-2017 Time: 11:59:01

File: 1.gly

User: Iaraterroso



Page: 1 of 1

